



HAL
open science

Étude des milieux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds pour une valorisation des métaux critiques à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques

Benoît Villemejeanne

► To cite this version:

Benoît Villemejeanne. Étude des milieux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds pour une valorisation des métaux critiques à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques. Matériaux. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0010 . tel-03768939

HAL Id: tel-03768939

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03768939v1>

Submitted on 5 Sep 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie

Présentée par : **Benoît VILLEMEJEANNE**

Etude des milieux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds pour une valorisation des métaux critiques à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques.

Soutenance prévue à Metz le 15 mars 2022 devant le jury composé de :

Isabelle BILLARD

Directrice de recherche / HDR
CNRS, Grenoble, France - Rapporteur

Philippe MOISY

Directeur de recherche / HDR
CEA DES-ISEC, Bagnols-sur-Cèze, France - Rapporteur

Alexandre CHAGNES

Professeur des universités / HDR
Géoressources, Université de Lorraine, Vandoeuvre les Nancy, France – Président du Jury

Eric MEUX

Maître de Conférences / HDR
IJL, Université de Lorraine, Metz, France - Directeur de thèse

Sophie LEGEAI

Maître de Conférences
IJL, Université de Lorraine, Metz, France - Co-directrice de thèse

Emmanuel BILLY

Docteur
CEA Liten, Grenoble, France - Co-directeur de thèse

Sandrine DOURDAIN

Docteur / HDR
ICSM, Bagnols-sur-Cèze, France - Invité

Hakima MENDIL-JAKANI

Docteur / HDR
IRIG, Grenoble, France - Invité

Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz

CEA DRT – LITEN – DTNM - LVME – 17 avenue des martyrs – 38000 Grenoble

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe recyclage du LVME au CEA Liten à Grenoble ainsi qu'au sein de l'équipe 208 de l'institut Jean Lamour à Metz. Il va de soi que deux pages sont largement insuffisantes pour remercier comme il se doit l'ensemble des personnes qui m'ont aidé à venir à bout de ce travail.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Isabelle Billard, Philippe Moisy et Alexandre Chagnes d'avoir accepté de juger de la qualité de mon travail.

Je tiens ensuite à remercier mes encadrants CEA ; Hakima Mendil-Jakani, Sandrine Dourdain et Emmanuel Billy pour leur support, leurs conseils et les connaissances scientifiques qu'ils m'ont apportés tout au long de ce doctorat.

Je remercie également Eric Meux d'avoir accepté de prendre la direction de cette thèse, mais également pour son soutien et son accueil en Lorraine.

Enfin, je remercie tout particulièrement ma co-directrice de thèse Sophie Legeai pour son temps et sa bienveillance. Il y a fort à parier que je n'écrirais pas ces lignes sans toi, alors merci beaucoup.

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues de travail ainsi que toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide au cours de ce travail que ce soit au CEA Grenoble et à l'IJL à Metz. Je ne pourrai malheureusement pas tous vous citer mais je vous remercie de m'avoir permis à votre manière de surmonter les nombreuses épreuves personnelles ou professionnelles affrontées durant ce doctorat.

Merci à mes deux co-bureau Mathilde et Sakina pour les longues discussions et « coups de gueule » que l'on aura eu durant nos « colocations ».

Merci à Romain pour ton franc-parler, ton soutien et tes conseils scientifiques précieux que tu m'auras transmis durant la seconde partie de ma thèse. Je m'excuse pour toutes les fois où je t'ai laissé lancer le café car j'avais la flemme...

Merci à Pierre, bien évidemment pour tes performances sur le boulodrome, mais également pour m'avoir bien fait rire tout au long de la thèse. Score final à Grenoble 12-8. Prochaine rencontre à Limoges Centre ou sur le canal de l'Ourcq ?

Merci à Hélène pour les nombreuses fois où tu m'as donné des coups de mains que ce soit pour le MEB, l'électrochimie ou ma glycémie. Merci également pour tes « sessions râlage » qui m'ont étrangement détendu au cours de la thèse.

Merci à toute l'équipe recyclage ; Sandrine, Séverine, Marine, Marion, Charly, Xavier, Vitalys et toutes les personnes que j'ai vues passer durant ces trois ans ; pour les bons moments passés au laboratoire ou en dehors ! Merci également à toute l'équipe 208 qui m'a parfaitement accueilli lors de mes divers séjours dans le Grand Est.

J'en profite également pour remercier cette bonne vieille équipe AS-CEA-ST7 avec qui on aura réalisé quelques prestations légendaires notamment dans les seconds et cinquièmes sets.

Je vais ensuite remercier tous mes amis qui m'ont permis de rendre ces trois années un plus agréables. J'ai grandi à vos côtés et je vais maintenant pouvoir prendre un nouvel envol. Merci pour les moments forts et moins glorieux partagés avec vous ainsi que pour la force que vous m'avez donnée non seulement pour ce travail mais également dans la vie de tous les jours.

Je remercie également mon colocataire Anthonin. Merci pour tous les bons moments passés à tes côtés durant ces deux années et demi. Merci pour les fois où nous nous sommes « motivés » à aller au travail. Un grand merci pour le temps que tu as passé à corriger ce manuscrit, pour tes créations culinaires et surtout pour m'avoir supporté si longtemps. Je te souhaite un bon courage pour la fin de la thèse et te promets que le roi des pirates, ce sera toi.

Venons-en à la famille. J'ai la chance, que je mesure aujourd'hui, d'avoir une famille unie. Je remercie tous mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines et bien évidemment mes grands-parents. Vous m'avez apporté beaucoup de joie et de réconfort quand j'en ai eu le plus besoin. Bien évidemment, je veux dire merci à mes parents pour votre support perpétuel et indéfectible ainsi que pour l'éducation et les principes que vous m'avez inculqués. Je vais également dire un Grand Merci à ma sœur. Tu as toujours été là pour moi et surtout toujours été une oreille attentive à mes problèmes et mes états d'âme.

Enfin je remercie Giulia qui est à mes côtés depuis quelques temps maintenant et pour j'espère encore de nombreuses années. Merci de me supporter quand je n'y arrive pas moi-même. Merci pour ta gentillesse infinie et pour tout ce que tu es !

Pour clôturer ces remerciements, je tiens à dédier ce manuscrit à deux personnes.

La première est Bastien, le guerrier des Cévennes. L'an dernier, tu m'as fait prendre conscience de beaucoup de choses à commencer par arrêter de s'en faire pour des futilités et de profiter tous les jours de ce que l'on nous donne à vivre. Ta force et ta détermination ont été une source d'inspiration et de motivation importante pour écrire ce manuscrit.

La seconde personne à qui je dédie ce travail est évidemment mon grand-père André qui n'est plus là pour lire ces lignes. Tout ce que je pourrais écrire sera insuffisant pour te dire combien tu as influencé ma vie et te remercier pour cela. J'espère que tu serais fier de moi aujourd'hui.

À Baste...

et à Papi André.

Sommaire

Introduction générale :.....	1
CHAPITRE I : Le recyclage des métaux précieux contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques – état des lieux ; pratiques industrielles et voies alternatives.....	3
1. Les déchets d'équipements électriques et électroniques : état des lieux	4
a) Définitions	4
b) Flux des DEEE dans le monde	4
c) Intérêt du recyclage des métaux de la mine urbaine.....	5
2. La carte électronique, composant incontournable des DEEE	10
a) Les éléments et composants majoritaires de la mine urbaine	10
b) Les cartes électroniques : fabrication et utilisation	13
c) Composition globale d'une carte électronique.....	15
3. L'or et le palladium dans l'industrie	17
a) Généralités	17
b) Production de l'or et du palladium à partir de ressources primaires et secondaires.....	18
c) Voies alternatives d'extraction de l'or et du palladium	22
d) De l'hydrométallurgie à la solvométallurgie et l'ionométallurgie.....	29
4. Choix des liquides ioniques pour la dissolution électrochimique de Au et Pd.....	31
a) Historique et définition [97], [98].....	31
b) Propriétés des solvants ioniques : similarités et différences [113].....	33
c) Etat de l'art du comportement électrochimique de Au et Pd dans les solvants ioniques	35
d) Choix des solvants d'étude.....	39
Conclusion et objectifs de la thèse.....	41
Annexe.....	43
Bibliographie.....	49
CHAPITRE II : étude des solvants ioniques pour la dissolution anodique de l'or et du palladium et leur récupération électrochimique	57
Introduction.....	57
1. Matériels et méthodes	58
a) Electrochimie :.....	58
b) Mesure de la teneur en eau	68
c) Spectroscopies RMN, UV-visible et Raman [8].....	69
d) Diffusion des rayons X aux petits et grands angles [10].....	70
2. Comportement à l'oxydation de Au et Pd dans les solvants ioniques	72
a) Mélanges de liquides ioniques : Influence de l'anion	72

b)	Mélanges de liquides ioniques : Influence du cation	79
c)	Les solvants eutectiques profonds	79
d)	Influence de l'eau sur la dissolution anodique de Au et Pd	82
e)	Lixiviation chimique ou électrochimique ?	83
3.	Spéciation des complexes dans les solvants ioniques sélectionnés.....	85
a)	Spéciation : spectroscopies UV et Raman	85
b)	Confirmation de la formation des complexes par spectroscopie RMN	88
c)	Analyse à l'échelle mésoscopique : SWAXS	89
d)	Stabilité de Au(I) dans <i>ChCl:EG 1:2</i>	91
4.	Comportement électrochimique global des métaux	92
a)	Cas des liquides ioniques « halogénés »	92
b)	Cas du milieu thiocyanate	98
c)	Cas de <i>ChCl:EG 1:2</i>	98
d)	Contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques.....	100
e)	Concept du procédé d'électrolixiviation-électrodéposition direct (EL-ECD)	101
	Conclusion	103
	Annexes	105
	Bibliographie.....	129
CHAPITRE III : Transport de matière dans les solvants ioniques.....		133
	Introduction.....	133
1.	Considérations théoriques et expérimentales	135
a)	La masse volumique	135
b)	La viscosité [9], [10]	136
c)	La conductivité ionique	138
d)	L'ionicité [30]	143
e)	Implications de ces propriétés en électrochimie	147
2.	Influence de la nature des espèces sur les propriétés de transport des solvants ioniques....	149
a)	Validation des mesures et modélisation	149
b)	Influence de la nature des ions sur les propriétés de transport des liquides ioniques.....	150
c)	Justification des mélanges de liquides ioniques.....	153
d)	Influence de la composition des DES sur leurs propriétés de transport [15], [53]	155
e)	Trois systèmes d'intérêt	156
3.	Ionicité, diffusion des ions et impact sur le procédé EL-ECD	157
a)	Le graphique de Walden : outil d'estimation des propriétés de transport.....	157
b)	Ionicité expérimentale : comparaison avec l'ionicité empirique de Walden.....	161

c) Extrapolation des coefficients de diffusion des anions complexants : impact sur la réaction de dissolution électrochimique des métaux précieux.....	162
d) Mesure des coefficients de diffusion des complexes d'or et de palladium : impact sur la réaction d'électrodéposition des métaux précieux	165
e) Limitation par la diffusion du procédé EL-ECD.....	167
4. Modulation des propriétés de transport d'un électrolyte par l'ajout d'un additif.....	170
a) Principe.....	170
b) Modulation des propriétés de transport de <i>ChCl:EG 1:2</i> par ajout d'éthylène glycol	171
c) L'eau : agent fluidifiant majeur des liquides ioniques.....	173
d) Mécanisme fluidifiant lors de l'ajout d'eau.....	176
Conclusion	178
Annexes	180
Bibliographie.....	199
CHAPITRE IV : Etude du procédé EL-ECD dans les mélanges <i>ChCl:EG</i>	205
Introduction.....	205
1. Etude du procédé EL-ECD : cas de l'or.....	205
a) Rendement et vitesse du procédé	205
b) Morphologie des dépôts : nucléation et aspect.....	210
2. Etude du procédé EL-ECD : cas du palladium.....	215
a) Rendement et vitesse du procédé	215
b) Essai à forte concentration en palladium.....	218
c) Morphologie des dépôts : nucléation et aspect.....	219
3. Comportement des autres métaux présents dans les boues anodiques.....	225
a) Comportement électrochimique des métaux secondaires dans <i>ChCl:EG 1:2</i>	225
b) Dissolution anodique d'un alliage Ag-Au	227
c) Electrodéposition sélective de l'or vis-à-vis du palladium	230
4. Considérations économiques et environnementales	232
a) Productivité : comparaison avec les vitesses industrielles de raffinage	232
b) Prix des électrolytes	233
c) Considérations économique et énergétique du procédé	235
d) Toxicité et impact environnemental de l'électrolyte	237
Conclusion	241
Annexe.....	243
Bibliographie.....	253
Conclusion générale :	255

Glossaire

Chapitre 1 :

DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques

Ressource primaire : ressource que l'on trouve à l'état brut dans la nature (ex : minéral)

Ressource secondaire : ressource contenue dans un produit manufacturé en fin de vie

PCB : *Printed Circuit Board* / carte électronique

EGP : Éléments du Groupe Platine ou platinoïdes

Black copper : Cuivre non pur issu des usines pyrométallurgiques

Scories : résidus des procédés pyrométallurgiques

Boues anodiques : résidus anodique récupérés lors de l'électroraffinage du *black copper*

Procédé Mc Arthur-Forrest : procédé de dissolution de l'or en milieu cyanuré

Procédé Merrill-Crowe : récupération de l'or en solution par cémentation au zinc

Procédé Wohlwill : procédé d'électroraffinage de l'or

Procédé Moebius : procédé d'électroraffinage de l'argent

Solvoméallurgie : ensemble des procédés et des techniques d'extraction des métaux contenus dans un matériau brut ou concentré par dissolution dans une phase liquide non-aqueuse

LI : liquides ioniques

DES : *deep eutectic solvents* ou solvants eutectiques profonds

Ionoméallurgie : ensemble des procédés solvométallurgiques basés sur l'utilisation de LI ou DES

HDB : *hydrogen bond donor* – donneur de liaisons hydrogène

HBA : *hydrogen bond acceptor* – accepteur de liaisons hydrogène

Solvants ioniques : (terme impropre) famille regroupant les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds

EL-ECD : ElectroLixiviation-EleCtrodeposition Directe - Procédé de dissolution (électrolixiviation) et de récupération simultanée (électrodéposition) de métaux par voie électrochimique

Chapitre 2 :

Bulk : cœur de la solution

Loi de Faraday : loi reliant la vitesse moyenne v d'une réaction électrochimique à l'intensité du courant $v = \frac{I}{nF}$

E_{eq} : potentiel d'équilibre thermodynamique déterminé par l'équation de Nernst

E^0 : potentiel standard

$E_{j=0}$: potentiel d'électrode pour lequel la densité de courant j est nulle

E_{corr} : potentiel de corrosion d'un métal. Ce potentiel est égal au potentiel $E_{j=0}$.

E_{pic} : potentiel de pic

R_e : résistance de l'électrolyte

Représentation de Tafel : courbe $\log |j| = f(E)$

Vitesse de balayage v_b : vitesse de variation du potentiel en $mV \cdot s^{-1}$ lors des voltampérométries

Contrôle par le transfert de charge : régime de réaction électrochimique pour lequel le transfert de charge est lent devant le transfert de matière

Contrôle diffusionnel : régime de réaction électrochimique pour lequel le transfert de matière est lent devant le transfert de charge

Contrôle mixte : régime de réaction électrochimique pour lequel le transfert de matière et le transfert de charge se déroulent à des vitesses proches

Couche de diffusion : zone de la solution entre l'interface et le *bulk* au sein de laquelle le mouvement d'une espèce non impliquée dans la migration ionique est contrôlé par sa diffusion

Courant limite : courant maximal associé à une réaction sous contrôle diffusionnel sans apport de la migration et de la convection $I_{lim} = nFS \frac{C^0 D}{\delta}$

Working electrode (WE) : Electrode de travail

CE : contre-électrode ou électrode auxiliaire

Reference electrode (RE) : électrode de référence

Glossaire

Dismutation : réaction électrochimique de transformation de plusieurs atomes de degré d'oxydation intermédiaire en atomes de degrés d'oxydation supérieurs et inférieurs

Sur-tension : différence entre le potentiel de l'électrode à l'abandon et le potentiel appliqué à l'électrode – apport énergétique nécessaire pour réaliser une réaction électrochimique

GC : *glassy carbon* ou carbone vitreux

Chapitre 3 :

Propriétés de transport : viscosité η et conductivité ionique σ ou molaire Λ d'un électrolyte

Equations d'Arrhenius : équations utilisées pour modéliser les propriétés de transport

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{E_a}{RT}} / \sigma = \sigma_{\infty} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Equations VFT ou Vogel-Fulcher-Tamman : équations utilisées pour modéliser les propriétés de transport

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{B}{(T-T_0)}} / \sigma = \sigma_{\infty} e^{-\frac{B}{(T-T_0)}}$$

Loi de Stokes-Einstein : lien entre le coefficient de diffusion et la viscosité

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$

Rayon hydrodynamique R_H : rayon de la sphère occupée par l'espèce lors de sa diffusion dans le liquide

Loi de Nernst-Einstein : lien entre la conductivité molaire ionique et les coefficients de diffusion

$$\Lambda_{NE} = \frac{F^2}{RT} (D_+ + D_-)$$

Mécanisme de Grotthuss : transfert d'un proton en "excès" ou en défaut à travers les liaisons H par la formation ou la rupture de liaisons covalentes

Transport véhiculaire : transport de la charge en solution par le mouvement des ions

Transport structural : transport de la charge en solution par un transfert de charge intermoléculaire

Représentation de Walden : représentation graphique de $\log(\Lambda_{NE}) = f(\log(\frac{1}{\eta}))$

Ionicté : mesure du degré de dissociation ionique d'un solvant ionique

Ionicté de Walden : obtenue à partir de la représentation de Angell-Walden $I = 10^{-\Delta W}$

Ionicté RMN : obtenue à partir des coefficients de diffusion (spectroscopie RMN) et de la conductivité expérimentale (spectroscopie d'impédance) $I = \frac{\Lambda_{IMP}}{\Lambda_{NE}}$

Superionique : électrolyte dont la conductivité ionique est supérieure à celle attendue par la loi de Nernst-Einstein

Chapitre 4 :

Vitesse du procédé EL-ECD : vitesse de la réaction limitante – dans notre cas, l'électrodéposition

Nucléation : formation, dans un milieu de structure et composition définies, de germes (*nuclei*) constituant des centres de développement d'une nouvelle structure physique ou chimique.

- Instantanée : conversion instantanée de tous les sites de l'électrode
- Progressive : conversion aléatoire des sites de germination sur la surface de l'électrode

Cellule de Hull : dispositif électrochimique permettant d'évaluer la morphologie de dépôt en fonction de la densité de courant appliquée

Taux de recyclage T_H : quantité d'électrolyte réutilisée après un cycle arbitraire (une heure, un kilogramme de métal produit)

Perte P_{rt} d'électrolyte : perte d'électrolyte en litre par kilogramme de métal produit

Rentabilité R_{tb} : différence entre le revenu prévu (vente du métal récupéré) et les ressources employées pour l'obtenir (énergie, consommation d'électrolyte)

Impact environnemental : ensemble des modifications de l'environnement engendrées par un produit, un service ou un procédé de sa conception à sa fin de vie

Intrant : flux de matière/d'énergie entrant dans un procédé

Extrant : flux de matière/d'énergie sortant d'un procédé

Introduction générale :

La production de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) est en croissance dans toutes les régions du globe. Ceci est la conséquence de l'augmentation de la population mondiale, de l'accroissement du pouvoir d'achat des habitants des pays en développement et de la durée de vie limitée de ces appareils. Les DEEE, et en particulier les petits équipements électroniques (téléphones, ordinateurs...), contiennent de nombreux métaux rares (Sb, Sn), précieux (Au, Ag) ou critiques (Pd, In). L'énorme gisement de déchets électroniques apparaît donc comme une « mine urbaine » dont l'exploitation revêt des intérêts sociaux, économiques, écologiques ou encore stratégiques.

Depuis une trentaine d'années, le recyclage de ces déchets, et en particulier du cuivre, de l'or et des platinoïdes qu'ils contiennent, est réalisé à l'échelle industrielle. Cependant, à l'instar de l'exploitation des minerais (ressources primaires), le traitement des ressources secondaires que constituent les produits en fin de vie, met en œuvre des procédés pyrométallurgiques et des procédés hydrométallurgiques centenaires (dissolution de l'or par les cyanures, attaque à l'eau régale). Malgré leur maturité technologique, ces procédés présentent des risques pour les travailleurs et l'environnement. Depuis des décennies, de nombreuses alternatives plus respectueuses des douze principes de la chimie verte ont été proposées (thiourée, thiosulfate). Elles n'ont cependant pas été appliquées industriellement, faute de compétitivité économique.

En rupture avec l'hydrométallurgie conventionnelle, **l'objectif de cette thèse est de proposer une voie alternative de récupération des métaux précieux, basée sur l'utilisation des liquides ioniques (LI) et solvants eutectiques profonds (DES) : une solution ionométallurgique.** En effet, ces solvants étudiés dans divers secteurs d'application depuis les années 2000, présentent un intérêt majeur dans le champ de la métallurgie extractive. Ils sont extrêmement stables thermiquement ou chimiquement ce qui permet d'envisager des procédés de dissolution et de récupération sans dégradation ou perte de solvant, limitant par conséquent les effluents produits. Ils sont nettement moins volatils que les solutions aqueuses et les solvants organiques, limitant ainsi l'exposition des travailleurs et le risque incendie dans les installations. Enfin, leur stabilité électrochimique importante les rend particulièrement intéressants pour des applications électrochimiques.

Cette thèse porte sur l'étude d'un procédé **d'électrodissolution-électrodéposition directe (EL-ECD)** en milieu liquide ionique ou solvant eutectique profond qui permet, en une seule étape, de solubiliser le métal cible à l'anode et de réaliser son électrodéposition simultanément à la cathode. Grâce à la stabilité des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds, ce type de procédé permet d'envisager une utilisation en cycle fermé sans perte d'électrolyte au cours du procédé.

Cependant, ces solvants possèdent trois limites principales. Premièrement, ils sont relativement chers ce qui impose leur utilisation pour des procédés à haute valeur ajoutée (recyclage de l'or et du palladium). Ensuite, ils possèdent des performances souvent limitées du fait de leurs faibles propriétés de transport (faible conductivité ionique et viscosité élevée par rapport aux solutions aqueuses). Enfin, la connaissance de ces solvants est encore en construction, notamment au sujet de la thermodynamique des équilibres chimiques, des mécanismes de conduction ionique ou des hétérogénéités structurales.

Le premier chapitre présente l'état des lieux du recyclage de l'or et du palladium contenus dans les DEEE et explique le choix des LI et DES pour le procédé. Le second chapitre permet de sélectionner les milieux dans lesquels ces métaux peuvent être dissous par voie électrochimique à bas potentiel et en quantité suffisante (électrolyte complexant). Pour cela, les comportements électrochimiques de l'or et

du palladium ont été étudiés en milieu mono-élémentaire par voltampérométrie, chronoampérométrie ou chronopotentiométrie. La spéciation des complexes métalliques mis en solution a également été déterminée via des techniques spectroscopiques (RMN, UV, RAMAN). Enfin, l'impact de l'ajout des complexes métalliques sur la structure de l'électrolyte a été étudié par diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SWAXS).

Le troisième chapitre s'intéresse aux propriétés de transport des électrolytes sélectionnés, telles que la viscosité et la conductivité. En effet, une faible viscosité du solvant favorise la vitesse de la réaction électrochimique tandis qu'une grande conductivité diminue la perte énergétique par effet Joule dans la cellule. Ces propriétés ont été étudiées en fonction de la température ou en présence d'additifs divers. Les coefficients de diffusion des espèces électro-actives lors de l'électrodissolution et de l'électrodéposition du métal ont été déterminés dans ces solvants par des techniques d'électrochimie analytique. Ces coefficients de diffusion permettent d'estimer théoriquement les vitesses limites du procédé. Une discussion autour des forces interioniques (interaction coulombienne, liaison hydrogène) présentes au sein de ces électrolytes est conduite, notamment avec l'étude de leur ionicité, c'est-à-dire, de leur degré de dissociation ionique. Cette étude est basée sur des expériences de diffusion RMN (PGF-SE).

Grâce aux connaissances et résultats obtenus dans les chapitres précédents, le dernier chapitre étudie les performances du procédé EL-ECD (rendement et vitesse des réactions aux électrodes) ainsi que les morphologies de dépôt obtenues et la notion de sélectivité en présence de plusieurs métaux. Enfin, les aspects économiques et environnementaux de ce procédé sont discutés.

L'ensemble de ce travail permettra de donner des éléments de réponse à la question suivante : l'utilisation d'un procédé EL-ECD de récupération de l'or ou du palladium dans un milieu liquide ionique ou solvant eutectique profond est-elle pertinente vis-à-vis des procédés existants en solution aqueuse ?

CHAPITRE I : Le recyclage des métaux précieux contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques – état des lieux ; pratiques industrielles et voies alternatives

A la fin du XIX^{ème} siècle, les foyers new-yorkais furent les premiers à s'équiper de l'électricité et du premier appareil électrique : l'ampoule¹. Au cours du siècle qui suivit, les ménages se sont dotés d'autres outils électriques pour faciliter leur vie comme le réfrigérateur, le lave-linge ou encore la télévision. Depuis quelques années maintenant, le développement de l'électronique a conduit à augmenter drastiquement le nombre d'objets électriques et électroniques présents dans les habitations partout dans le monde. Aujourd'hui, l'ensemble de ces appareils électriques et électroniques possède un impact environnemental fort (Figure I-1) que ce soit lors de leur confection, de leur utilisation ou de leur fin de vie. Une des manières de réduire cet impact consiste à recycler les matières qui les composent. Partant de ce constat, ce chapitre s'attache à répondre aux questions suivantes :

- Pourquoi mettre en place des filières de recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques ?
- Quels sont les différents composants d'intérêt contenus dans les déchets d'équipements électriques et électroniques ?
- Comment sont recyclés les métaux actuellement ?
- Comment l'association liquide ionique-solvant eutectique profond / électrochimie peut-elle constituer une voie de recyclage alternative ?

Ce chapitre s'ouvre sur la présentation des objectifs de la thèse définis à partir des réponses aux questions précédentes.



Figure I-1 - Décharge de déchets clandestine en Côte d'Ivoire (Crédits : DR. La tribune 19 décembre 2019)

¹ <https://immobilier.lefigaro.fr/article/il-y-a-135-ans-l-electricite-arrivait-dans-les-maisons>

1. Les déchets d'équipements électriques et électroniques : état des lieux

a) Définitions

Les équipements électriques et électroniques (EEE) sont « *les équipements fonctionnant grâce à des courants électriques ou à des champs électromagnétiques, ainsi que les équipements de production, de transfert et de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas 1 000 volts en courant alternatif et 1 500 volts en courant continu*¹ » [1]. Lorsque ces équipements arrivent en fin de vie, ils prennent le nom de **déchets d'équipements électriques et électroniques** (DEEE). En France, ils sont répartis dans les catégories suivantes [2] :

- Catégorie 1 : équipements d'échange thermique
- Catégorie 2 : écrans et équipements comprenant des écrans (surface supérieure à 100 cm²)
- Catégorie 3 : lampes
- Catégorie 4 : gros équipements (certaines dimensions extérieures supérieures à 50 cm)
- Catégorie 5 : petits équipements (dimensions extérieures inférieures ou égales à 50 cm)
- Catégorie 6 : petits équipements informatiques et de télécommunications (dimensions extérieures inférieures ou égales à 50 cm)
- Catégorie 7² : panneaux photovoltaïques

La directive DEEE II [1] qui encadre leur gestion comprend des obligations légales pour l'industrie du recyclage. Elle impose la séparation de certains composants des DEEE comme les liquides frigorifiques, les tubes cathodiques, les composants contenant du mercure (lampes, interrupteurs), les piles et accumulateurs ou les circuits imprimés d'une surface supérieure à 10 cm². Ces pièces possèdent un système de collecte spécialisé et des contraintes de retraitement spécifiques qui induisent un coût de prise en charge élevé.

b) Flux des DEEE dans le monde

En 2015, le foyer européen moyen (UE28+2³) contenait 205 équipements électriques et électroniques dont plus de 7 écrans et 21 « *small IT* » (catégorie 6) [3]. Cette consommation élevée fait de l'Europe un des principaux producteurs de DEEE (28 % de la quantité mondiale en 2017) comme présenté sur la Figure I-2 qui présente le nombre de DEEE générés par habitant dans le monde [4].

La production de ces déchets a augmenté de 32 % entre 2010 et 2016 [5]. La quantité totale de DEEE générés par habitant est également en augmentation [4]. Plusieurs phénomènes sous-jacents expliquent ces tendances :

- l'augmentation globale de la population qui conduit à une production accrue de déchets ;
- l'accessibilité aux EEE (augmentation de la richesse des populations, diminution des prix). Awasthi *et al.* ont en effet montré une corrélation entre le produit national brut par habitant des pays européens et leur quantité de DEEE générés [6] ;
- la durée de vie en diminution de ces divers équipements (obsolescence ou renouvellement d'appareil fonctionnel). La plupart des déchets de la catégorie 6 ont ainsi des durées de vie inférieures à 5 ans [4], [7], [8] ;
- le changement des comportements face à ces appareils (utilisation intensive du cloud, possession de multiples appareils) [4].

¹ Au-delà de cette tension, ces déchets sont considérés comme des déchets industriels

² Catégorie française issue du décret 2014-928. Cette catégorie est également présente en Espagne.

³ Les 28 pays de l'Union Européenne plus la Norvège et la Suisse

La majorité de ces déchets n'est pas collectée. En France, le taux de collecte est de 45,1 % [9]. Le reste de ces déchets n'est pas répertorié et une majeure partie se retrouve sur le marché noir et est dirigée vers des pays en développement (Ouest Africain, Asie du Sud-Est, Europe de l'Est) [10]. Le traitement illégal de ces déchets se fait généralement sans équipements de protection. Les foyers de combustion ouverts utilisés contribuent à la pollution de zones fortement peuplées comme dans le cas de la décharge de Guiyu dans le sud de la Chine [10]. En effet, les plastiques des DEEE contiennent des retardateurs de flamme bromés ou chlorés (Polychlorophényles PCB, Polybromophényles PBB ou Polybromodiphényléther PBDE) dont la combustion conduit à la formation de dioxines [11], [12]. Les DEEE contiennent également des métaux lourds (Cd, Hg, Pb) et des métalloïdes toxiques (As, Sb) [13] responsables de maladies diverses comme le saturnisme ou le cancer par contamination directe ou indirecte (bioaccumulation dans les produits de la pêche) [10].

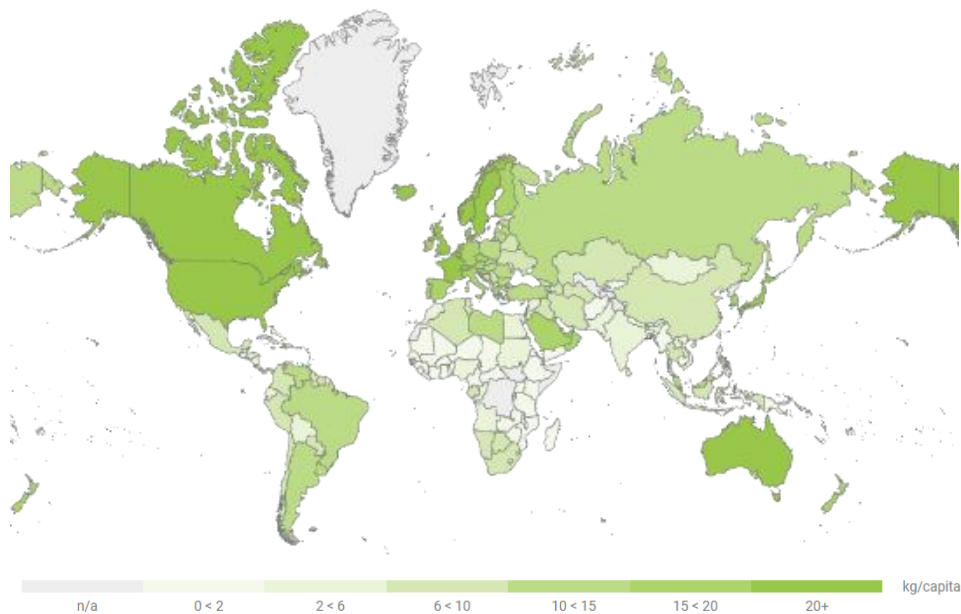


Figure I-2 - Nombre de DEEE générés par personne en 2019 (<https://globalewaste.org/map/>)

Ainsi, l'augmentation notable de la quantité de déchets générés conduit à une problématique globale en matière de gestion et de traitement de ces déchets. Cette problématique peut cependant être vue comme une opportunité car ces déchets contiennent des matières précieuses ou stratégiques à exploiter et constituent une « **mine urbaine** » pour les Etats ne disposant pas de ressources minières particulières. Dans la suite, ce travail se focalise sur la mine urbaine européenne en limitant cette appellation aux DEEE et non aux véhicules hors d'usage ou aux batteries en fin de vie.

c) Intérêt du recyclage des métaux de la mine urbaine

Un EEE contient une quantité importante d'acier, d'aluminium, de matériaux minéraux (verre, céramique) et de plastiques, ainsi que de nombreux composants électroniques. Une quarantaine d'éléments chimiques sont présents dans ces appareils incluant des terres rares et des métaux précieux (Au, Ag et platinoïdes). La Figure I-3 schématise les matériaux contenus dans les DEEE [14].

La suite de ce travail s'intéresse uniquement à la partie métallique de ces déchets car elle représente la majorité de leur valeur [15]. Cette fraction comporte trois métaux majoritaires qui représentent 93 % de son poids :

- l'acier (4 700 kt¹), généralement sous forme d'Inox (185 kt⁵ de chrome et 79 kt⁵ de nickel) ;
- l'aluminium (540 kt⁵) utilisé pour alléger le poids des appareils ;
- le cuivre (345 kt⁵) utilisé pour ses propriétés conductrices (6 % de la fraction).

Les métaux précieux et les terres rares représentent moins de 1 % de la fraction massique des métaux contenus dans la mine urbaine.

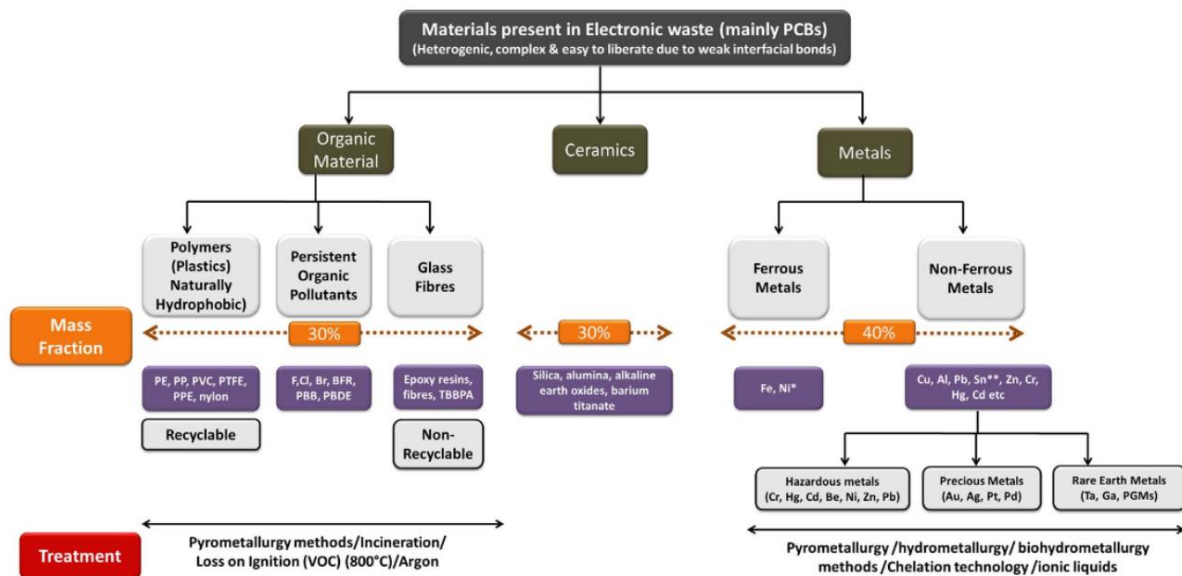


Figure I-3 - Composition et fractions massiques des matériaux organiques, céramiques et métaux contenus dans les DEEE [14]

La suite de cette partie détaille les divers intérêts liés à la récupération des métaux de cette fraction.

Aspect légal

La loi française fixe une obligation de collecte et de traitement. Hormis certains produits spécifiques, pour lesquels il y a obligation de traitement (lampe à mercure, fluides frigorifiques), les objectifs sont massiques (compris entre 75 et 85 %) et souvent facilement atteints. Par exemple, un panneau solaire contient environ 80 % de verre et 15 % d'aluminium. La récupération de ces deux matériaux permet de valoriser 95 % de l'objet (l'objectif actuel est de 85 %). Aucune contrainte légale n'impose un recyclage des cellules photovoltaïques et des métaux (Ag, In...) qu'elles contiennent [9]. La récupération de ces matériaux d'intérêt nécessite souvent la mise en place de nouveaux procédés, et donc, des coûts d'investissement importants. Leur recyclage n'est donc pas dicté par l'aspect légal, ce sont les intérêts écologiques, stratégiques ou économiques qui prennent le relai.

Aspect social

La gestion des DEEE revêt un caractère social important. La conservation des déchets sur le territoire européen conduit à la limitation du trafic illégal et diminue ainsi l'impact environnemental et humain du recyclage clandestin. Dans l'optique d'un développement durable, les pays concernés par l'exploitation illégale de ces DEEE doivent mettre en place des filières encadrées [16]. Ce secteur est une source importante d'emplois d'insertion (personnes en situation de handicap ou peu qualifiées) et

¹ Chiffres de la mine urbaine européenne (UE + 2) estimés pour 2020 : <http://www.urbanmineplatform.eu/composition/eee/elements>

non délocalisables dans l'optique d'une économie circulaire. Le projet Remetox¹ visant au recyclage de 10 000 tonnes de cartes électroniques dans les Hauts-de-France s'inscrit dans cette vision locale du traitement avec la création de 80 emplois.

Aspect environnemental

Le recyclage des métaux est généralement bénéfique pour l'environnement. En effet, celui-ci a un impact direct en diminuant la quantité de déchets à incinérer ou à mettre en décharge mais aussi en diminuant la toxicité de ces produits (retrait de plomb, mercure). Il a également un impact environnemental indirect en diminuant le besoin d'extraction de matières premières à partir de ressources primaires comme les minerais.

De manière générale, le recyclage d'un métal nécessite moins d'eau et d'énergie que son extraction et sa purification (Figure I-4) [17]. De plus, la plupart des métaux ont une concentration supérieure dans certains composants des DEEE que dans les minerais. Par exemple dans le cas de l'or, l'industrie minière s'intéresse généralement aux minerais contenant de 1 à 10 ppm [17] d'or alors que les concentrations d'or dans les circuits imprimés peuvent atteindre de 80 à 250 ppm [19], [20].

L'impact environnemental de l'extraction dépend fortement du métal. En effet, l'extraction d'un kilogramme d'or émet 17 tonnes de CO₂, soit près d'un million de fois plus de gaz à effet de serre que l'extraction de la même quantité de manganèse [14].

Metal	Energy use		Water use	
	(MJ per kg of metal extracted)		(m ³ per tonne of metal extracted)	
	Scrap	Ores	Scrap	Ores
Magnesium	10	165-230	2	2-15
Cobalt	20-140	140-2100	30-100	40-2000
PGM	1400-3400	18,860-254,860	3000-6000	100,000-1200,000
Rare Earths	1000-5000	5500-7200	250-1250	1275-1800

Figure I-4 - Consommation en eau et en énergie lors de l'extraction des métaux issus des minerais (ores) ou des déchets (scrap) [17]

Le recyclage reste cependant inégal selon le métal [21]. Certains métaux comme l'argent ou le plomb possèdent de bons taux de recyclage, mais la plupart des métaux sont faiblement (Pd, Al) voire non recyclés (In, Ga) en Europe car leur recyclage n'est pas économiquement viable (concentrations faibles, production minière importante). Enfin, il faut prendre en compte la notion de raréfaction. En effet, notre consommation grandissante épuise les réserves de métaux disponibles à la surface du globe ce qui pousse l'industrie minière à extraire les minerais profondément pour obtenir des concentrations métalliques acceptables. Cela conduit à une augmentation globale de l'impact environnemental de l'industrie minière [22], [23]. L'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a résumé les « durées de vie » des divers métaux dans la croûte terrestre en considérant ou non une augmentation de la consommation mondiale. D'après cette étude, les platinoïdes et les terres rares ne sont pas menacés par la raréfaction contrairement à l'antimoine, l'or ou l'étain dont les réserves sont estimées à moins de 20 ans².

¹ <https://www.brgm.fr/publication-presse/recyclage-metaux-remetox-laureat-2eme-phase-concours-mondial-innovation-2030>

² <https://librairie.ademe.fr/dechets-economie-circulaire/1889-epuisement-des-metaux-et-mineraux-faut-il-s-inquieter-.html>

Cependant, estimer la raréfaction d'un métal nécessite de considérer l'évolution de sa consommation, le taux de réserves exploitables actuellement et dans l'avenir (découverte de nouveaux gisements, augmentation des compétences techniques pour les exploiter). Il faut également considérer le taux de recyclage du métal. Les travaux de Henckens *et al.* [24] prennent en compte ces aspects moyennant de nombreuses hypothèses. Ils sont plus optimistes que ceux de l'ADEME notamment pour l'étain, le plomb et l'argent. Ils estiment que la disparition de ces métaux ne devrait pas avoir lieu avant 150 ans grâce à l'apport croissant du recyclage de ces métaux dans la demande mondiale.

Cette notion de raréfaction des métaux met en lumière un autre intérêt : le recyclage permet de s'affranchir, au moins partiellement, des ressources primaires.

Aspect stratégique

Pour l'UE, certaines matières premières présentent un risque élevé de pénurie d'approvisionnement et une grande importance économique. L'accès aisé à ces matières est une des priorités de l'UE. Une liste publiée en 2020 présente les 30 matières dites critiques [25] (Figure I-5). Le problème d'approvisionnement de ces matières relève plus de la géopolitique que de l'état des réserves géologiques. Le risque est élevé lorsqu'un pays contrôle une grande partie de la production ou du raffinage d'un élément (la Chine pour les terres rares ou le bismuth; la Turquie pour le bore). Les pays de l'UE doivent ainsi trouver des alternatives pour obtenir ces métaux. Concernant les terres rares, l'indium ou encore les platinoïdes, l'Europe ne possède pas de mines conventionnelles. L'exploitation des ressources secondaires issues de la mine urbaine formée par les DEEE (mais aussi les véhicules hors d'usages et les batteries) est donc d'une importance stratégique pour garantir l'indépendance de l'UE et assurer le maintien de ses fonctions industrielles vitales (aéronautique, défense).

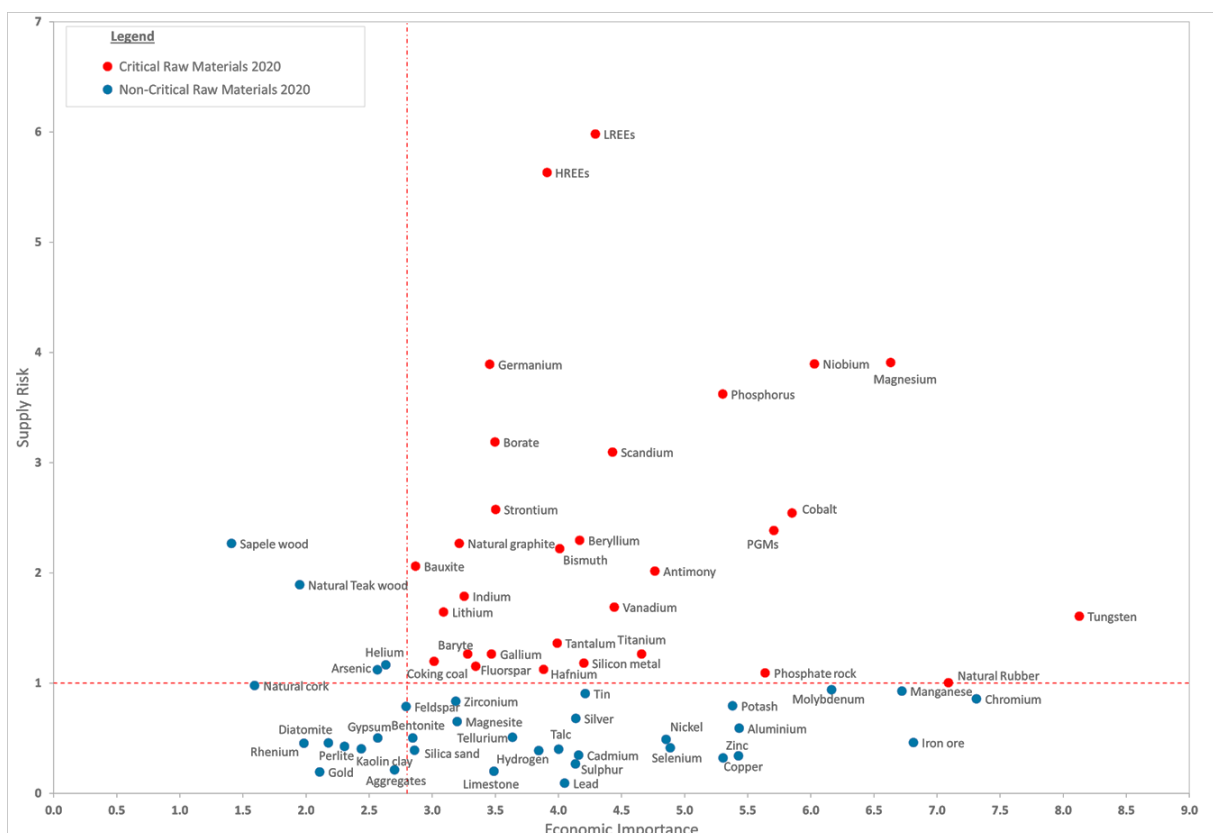


Figure I-5 - Résultats 2020 de l'analyse des matériaux critiques : importance économique et risque d'approvisionnement [25]

Aspect économique

Les déchets d'équipements électriques et électroniques ont une valeur économique importante. En 2016, l'Université des Nations Unies (UNU) estimait que l'ensemble des matériaux contenus dans les DEEE représentait 55 milliards de dollars [4]. Les métaux constituent la majeure partie de cette valeur économique. La valeur économique des principaux métaux de la mine est donnée sur la Figure I-6. Cette valeur est calculée sur la base des quantités de métaux et leur cours¹ au 31/12/2019, l'évolution du prix du métal n'est pas prise en compte.

En omettant l'acier, l'acier inox (Fe, Ni, Cr) et l'aluminium facilement récupérables par séparation physique, **le cuivre, l'or et le palladium sont les métaux possédant la plus forte valeur économique** au sein de la mine. La quantité de cuivre dans la mine a tendance à augmenter contrairement à celle de plomb ou d'antimoine. Ces diminutions sont dues à la mise en place de la directive *Restriction of Hazardous Substances* (RoHS) [26] limitant les substances dangereuses mais aussi à la substitution des téléviseurs à tube cathodique par des écrans plats. Il est cependant difficile de réaliser une analyse de rentabilité d'une filière de recyclage de DEEE car le prix des métaux et la composition globale des DEEE (substitutions de métaux, diminution des quantités) sont variables dans le temps.

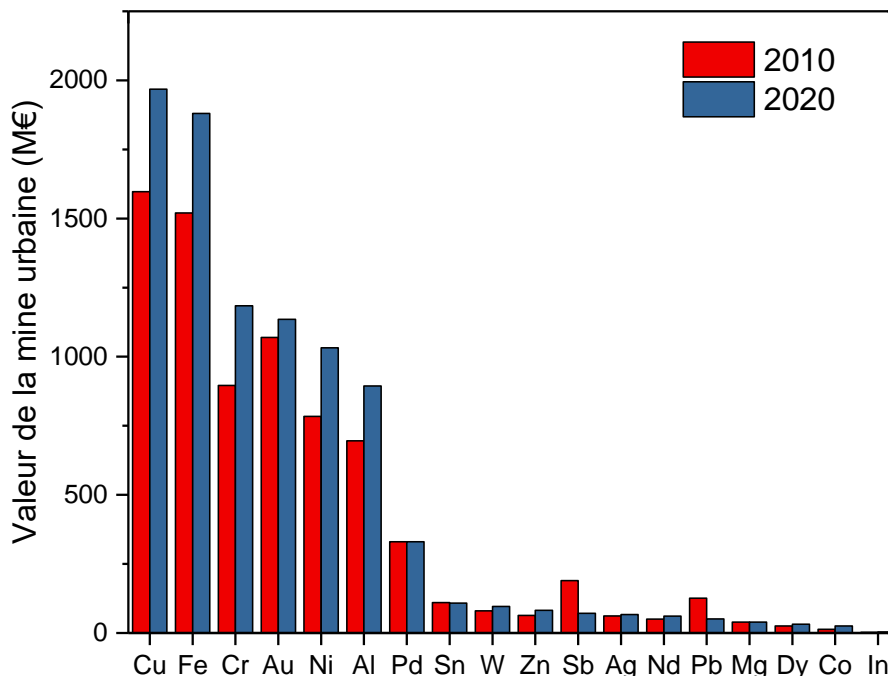


Figure I-6 - Evolution de la quantité des divers métaux de la mine urbaine européenne entre 2010 et 2020 ramenée à sa valeur économique (Source : ProSum)

Ainsi, l'augmentation de la population et l'accessibilité accrue aux nouvelles technologies entraînent une croissance de la génération de nouveaux déchets électroniques. Ce phénomène pousse les états à encadrer leur gestion et leur recyclage. **Outre l'aspect environnemental de ce recyclage, cette nouvelle mine de déchets présente une importance économique mais également stratégique.** La composition de cette mine urbaine européenne est décrite dans la partie suivante.

¹ Cours des métaux au 31/12/19 : <https://investir.lesechos.fr/marches/matieres-premieres/metaux.html>
<https://www.cookson-clal.com/cours/> (métaux précieux Au, Pd, Ag, Rh)

2. La carte électronique, composant incontournable des DEEE

Une des différences majeures entre la mine et la « mine urbaine » est la diversité des minerais. En effet, la « mine urbaine » est constituée d'une multitude de déchets différents qui ne présentent pas les mêmes compositions. Tout comme pour les minerais, les gisements sont considérés comme riches ou pauvres en fonction de leur concentration et leur valeur. La mise en place d'une filière de récupération des déchets passe par un état des lieux des composants de la mine urbaine que ce soit en termes de composition ou de présence dans les flux de déchets.

a) Les éléments et composants majoritaires de la mine urbaine

Après la collecte, les DEEE sont démantelés pour récupérer leurs constituants et les diriger vers la filière de valorisation appropriée. Dans le cas du téléphone portable, l'équipement numérique le plus utilisé par les français¹, cinq composants sont séparés comme le montre la Figure I-7 [8].

La dalle et l'afficheur peuvent être dirigés vers les flux d'écrans plats pour valoriser le verre et l'oxyde d'indium-étain tandis que la carte électronique rejoindra le flux des circuits imprimés avec pour objectif la valorisation de multiples métaux. En pratique, les téléphones portables sont assez peu collectés. En 2015, 3,75 millions de téléphones portables ont été collectés (15 % du gisement français) ce qui représente près de 600 tonnes de déchets [9].

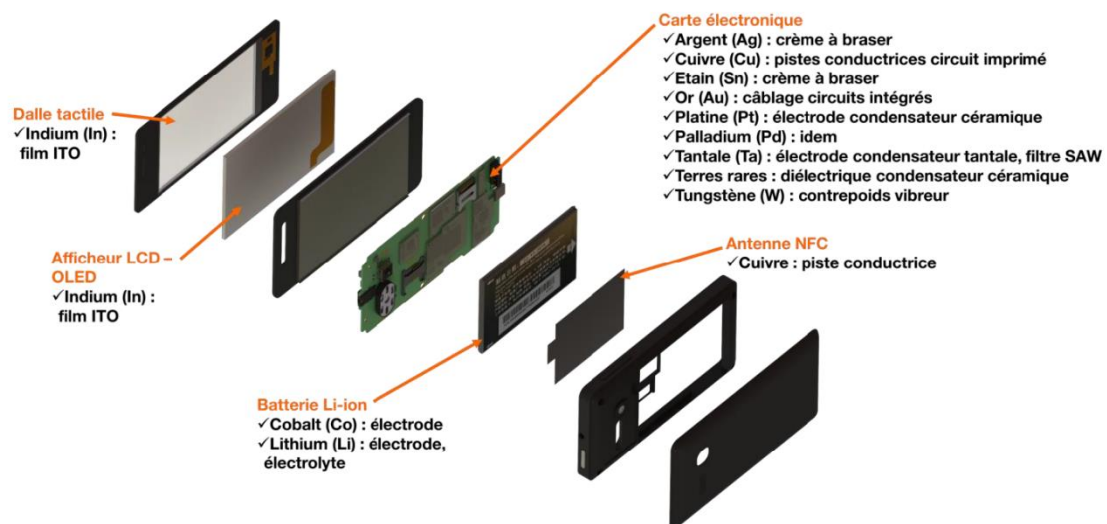


Figure I-7 - Les principaux composants d'un téléphone portable et leur composition élémentaire - Source : Orange

Après le démantèlement des divers appareils, les composants retrouvés majoritairement dans les flux de déchets européens sont les téléviseurs à tubes cathodiques² (560 kt), les câbles¹⁰ (225 kt), les circuits imprimés¹⁰ (180 kt) et les haut-parleurs¹⁰ (150 kt) [3]. La masse globale de circuits imprimés est en diminution (50 % en 20 ans). Cependant, le nombre de ces composants collectés est en légère augmentation en Europe sur ces mêmes années. Ces tendances mettent en lumière deux phénomènes selon l'ADEME :

- la miniaturisation des composants électroniques et des appareils en général ;
- la substitution des matériaux lourds comme l'acier par des plastiques ou de l'aluminium.

¹ <https://telephone-portable.ecosystem.eco/>

² Chiffres Prosum UE28+2 enregistrés en 2015

Les principaux métaux exploitables contenus dans les divers composants des DEEE sont résumés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 - Teneur en métaux de divers produits en fin de vie et composants électroniques. Teneur en pourcentage sauf pour les métaux précieux* (partie par million) – Na : Non analysé

Electroménager / Métaux	Cu	Fe	Al	Pb	Ni	Sn	Ag*	Au*	Pd*
Réfrigérateur [27]	17	21	1,6	2	Na	8	42	44	-
Machine à laver [27]	7	9,5	0,1	0,2	Na	0,9	51	17	-
Imprimante [27]	14	1,7	18	1	Na	1,6	70	38	21
Electronique / Métaux	Cu	Fe	Al	Pb	Ni	Sn	Ag*	Au*	Pd*
Téléviseur (carte électronique) [27], [28]	10	28	10	1	0,3	2	280	20	10
Téléphone portable [28]	13	5	1	0,3	0,1	-	1380	350	210
Lecteur audio portable [28]	21	23	1	0,14	0,03	-	150	10	4
Lecteur DVD [28]	5	62	2	0,3	0,05	-	115	15	4
Vidéocassette [27]	16	3,8	3,5	2	Na	1,8	210	23	50
Caméscope digital [27]	27	3	2,4	1,7	Na	3,9	3200	780	200
Carte mère 1 [28]	14,3	4,5	2,8	2,2	1,1	-	639	566	124
Carte mère 2 [28]	20	7	5	1,5	1	-	1000	250	110
Ordinateur portable [29]	8	9	34	1,5	0,2	-	90	10	4
Processeur [29]	8	9	34	1,5	0,9	-	3800	1900	0
Clavier [29]	13	3	18	0,3	0,2	-	500	50	2
Déchets de circuits imprimés [27], [28]	16	5	5	2	1	3	1000	250	100
	26,8	5,3	1,9	-	0,47	-	3300	80	26,8
Catalyseur/Métaux	Pt*	Pd*	Rh*	Al	Mg	Mo	Ni	Co	V
Pot catalytique [27]	800	50	120	25	8	-	-	-	-
Pétrochimie [29]	-	-	-	-	-	7	2,8	3	6,5
Aimants/Métaux	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Co			
Aimant NdFeB [29]	19	4	-	56	-	1			
Mélange d'aimants [29]	23	6	2	64	1	3			
Lampes/Métaux	La	Ce	Eu	Gd	Tb	Y			
Poudre fluorescente (CRT) [29]	-	-	0,88	-	0,01	14			
Lampe au phosphore [29]	8	0,6	0,49	0,46	0,26	8			

Généralement, plus le déchet est issu d'un petit objet (carte PC, processeur, téléphone portable), plus il est concentré en métaux précieux comme l'or et le palladium. Des disparités importantes de composition apparaissent entre les composants :

- les aimants et lampes au phosphore sont riches en terre rares [30] ;
- les câbles sont riches en cuivre [31], [32] ;
- les catalyseurs de pot d'échappement sont riches en platinoïdes [33] ;
- les catalyseurs de la pétrochimie sont riches en vanadium et molybdène.

Sun *et al.* ont classé, en 2014, divers déchets selon la valeur économique des métaux qu'ils contiennent (Figure I-8) [27]. Les aimants, les circuits imprimés ou les catalyseurs (automobile ou pétrochimique)

sont les déchets qui possèdent la plus haute valeur marchande. Cependant, depuis cette publication, le prix du platine a diminué (- 30 %¹) tandis que ceux du palladium et du rhodium ont fortement augmenté. Ces évolutions conduisent les producteurs à modifier leur technologie en substituant les métaux coûteux par d'autres plus abordables. Ces modifications de prix conduisent à une sous-évaluation des prix des catalyseurs automobiles et des circuits imprimés riches en palladium.

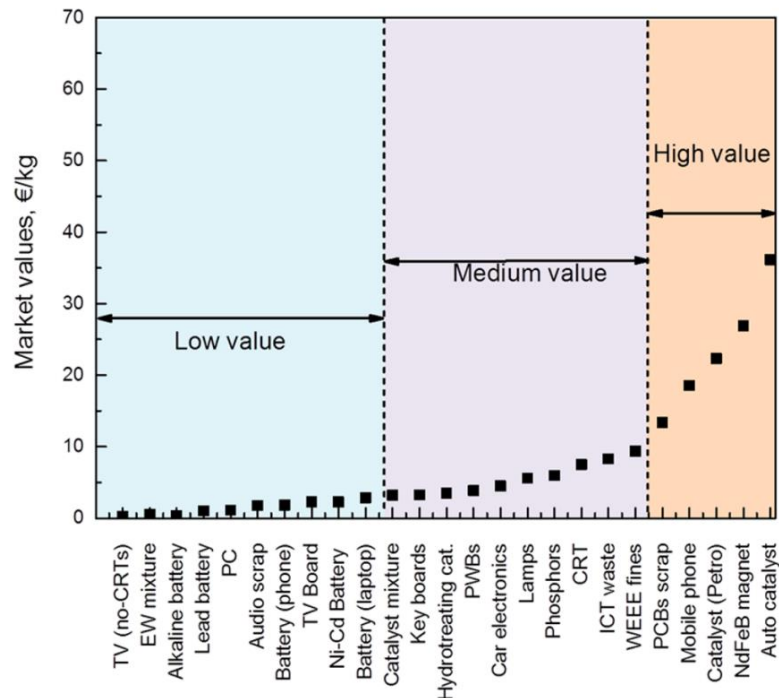


Figure I-8 - Valeur en euro par kilogramme de divers composants de DEEE (Prix au 01/04/2014) [27]

Il faut également considérer l'évolution des flux pour mettre en place une filière viable économiquement. Cucchiella *et al.* montraient en 2015 que certaines technologies risquaient de reculer fortement [34]. C'est le cas des disques durs (HDD : *hard disk drive*) progressivement remplacés par des disques à mémoire flash (SSD : *solid-state drive*) ou encore des téléviseurs à tube cathodique remplacés par des écrans plats. L'absence de ces déchets dans les futurs flux diminue l'attractivité du recyclage des terres rares contenus dans les DEEE. Le recyclage des câbles va également devoir évoluer en passant du recyclage du cuivre à celui des fibres optiques [7]. Cuchiella *et al.* pointaient également du doigt le faible intérêt économique du recyclage des panneaux solaires dont les cellules contiennent des traces d'argent. Pour ces déchets, le recyclage est principalement motivé par des obligations légales. Il ressort de leur étude que le recyclage des téléphones portables est le plus intéressant économiquement car ils possèdent un taux de renouvellement important [34].

Les déchets électroniques présents dans le flux global ainsi que les métaux précieux qu'ils contiennent font **de la carte électronique un composant intéressant du point de vue de la valorisation**. La viabilité économique de son recyclage repose principalement sur la valeur de l'or très stable depuis des années contrairement à celle des platinoïdes des pots catalytiques ou des terres rares des aimants. La suite de cette partie s'intéresse donc à ce composant en déclinant sa fabrication, son utilisation et sa composition globale.

¹ www.cookson-clal.com/cours/

b) Les cartes électroniques : fabrication et utilisation

Les cartes électroniques sont des outils permettant de répondre à une fonction donnée (la carte graphique d'un ordinateur permet l'affichage d'une image sur un écran). Ce sont les organes vitaux de tout appareil électronique, présents donc dans une grande variété de DEEE (téléphones, téléviseurs...). Elles représentent **environ 3 % du poids** des DEEE mondiaux [5], [15], [35]. Elles sont constituées d'un circuit imprimé sur lequel de nombreux composants électroniques (diodes, condensateurs, processeurs) sont soudés. La composition globale de ces cartes est disponible sur la Figure I-9 [19].

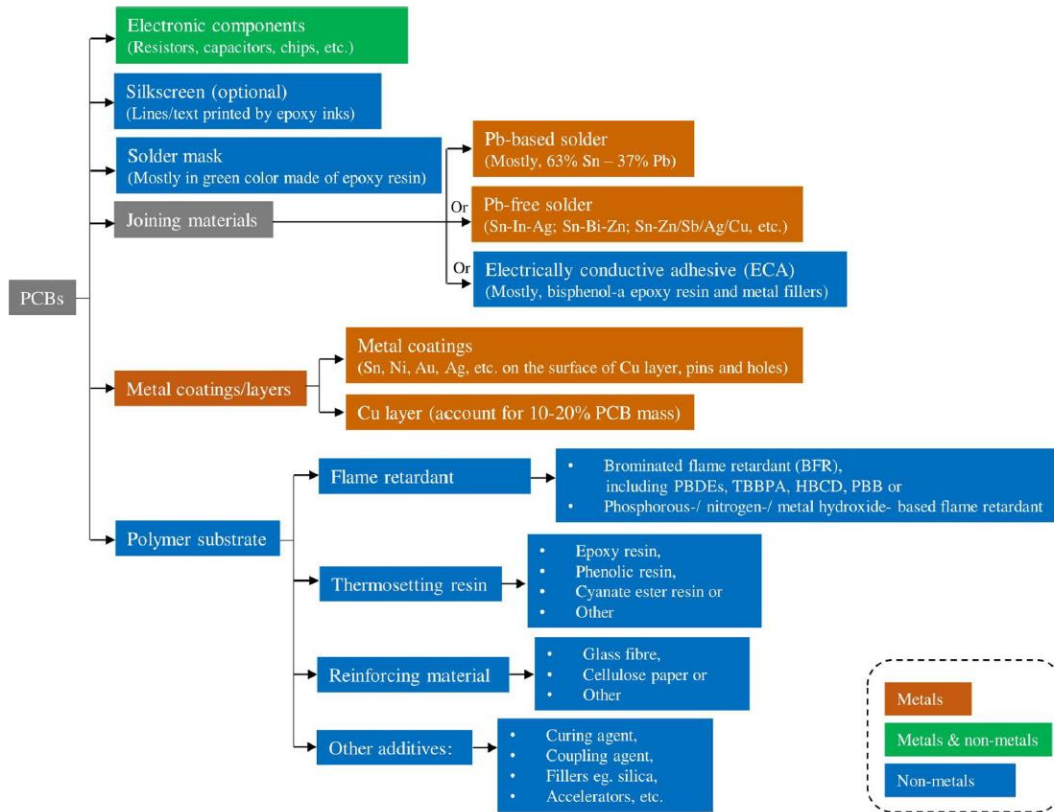


Figure I-9 - Composition globale d'une carte électronique [19]

Les composants électroniques, eux-mêmes composés de plastiques et de nombreux métaux, sont la source principale des métaux précieux et stratégiques contenus dans les cartes électroniques. Leur teneur en métaux précieux est donnée sur la Figure I-10 [36].

Electronic Parts of PCB	Weight/Piece (g)	Ag (g/Kg)	Au (g/Kg)	Pd (g/Kg)	Pt (g/Kg)	Cu (g/Kg)	Al (g/Kg)
Aluminum capacitor	5.551	0	0.001	0.0001	0.001	7.4	670
Tantalum capacitor	0.27	0	0.14	0	0	0.22	1.3
Ceramic capacitor	0.218	0.06	0.036	0	0	510	0.25
Smallest capacitor	0.006	100	0.008	35	5	2.4	1.3
Electronic resistance	1.625	57.602	3.601	2.509	0	380.4	34.94
Plastic IC chip	9.913	12.2	15.398	0.083	0.264	901	4.879
Central processing units (without metal film)	6.02	0.055	0.517	0.075	0	500	0
Integrated Graphics Processor (IGP)	4.13	0.032	0.501	0.041	0	171	0
Integrated Drive Electronics Connector	0.681	0.016	0.37	0.007	0	770	8.8
Small Computer System Interface Connector	0.882	0.002	0.7	0	0.052	0.21	110

Figure I-10 - Composition métallique de certains composants électroniques d'ordinateurs [36]

Les résistances, les petits condensateurs et les puces et processeurs sont les composants contenant les plus fortes concentrations en métaux précieux. Du tantale est également présent dans certains condensateurs ainsi que du germanium et du gallium dans les semi-conducteurs. Ces métaux sont considérés comme critiques pour l'Union Européenne (UE) ; leur recyclage revêt donc un caractère stratégique. Actuellement, ils sont peu récupérés lors du traitement de produits en fin de vie.

Les composants électroniques sont reliés au circuit imprimé par des soudures. Initialement ces soudures étaient des alliages plomb-étain mais elles commencent à être substituées par des soudures polymères ou sans plomb [37].

Dans les flux de déchets, 80 % des circuits imprimés sont dit « peuplés » c'est-à-dire qu'ils comportent des composants électroniques. Les 20 % restants sont dit « nus » (chutes de manufacture) [5]. Le circuit imprimé en tant que tel est composé de trois matériaux principaux :

- le support qui est généralement composé d'une résine polymère (époxy, phénolique) renforcée par des matériaux légers et bon marché comme la cellulose ou la fibre de verre. Ce support plastique contient de nombreux polluants organiques comme des retardateurs de flamme bromés ou des agents réticulants (bisphénols) ;
- une couche d'un conducteur métallique déposée sur ce substrat polymère qui permet la circulation du courant à travers la carte et les divers composants électroniques. Une carte électronique peut compter une ou plusieurs couches. Dans ce dernier cas, des trous métallisés appelés *vias* assurent le contact électrique entre les différentes couches ;
- une résine époxy généralement verte qui sert de protection aux soudures.

Ces cartes sont reliées entre elles via des connecteurs de divers types. Ces connections sont généralement fortement chargées en métaux précieux comme l'or ou l'argent et sont parfois flexibles. L'architecture générale d'un circuit imprimé est donnée Figure I-11.

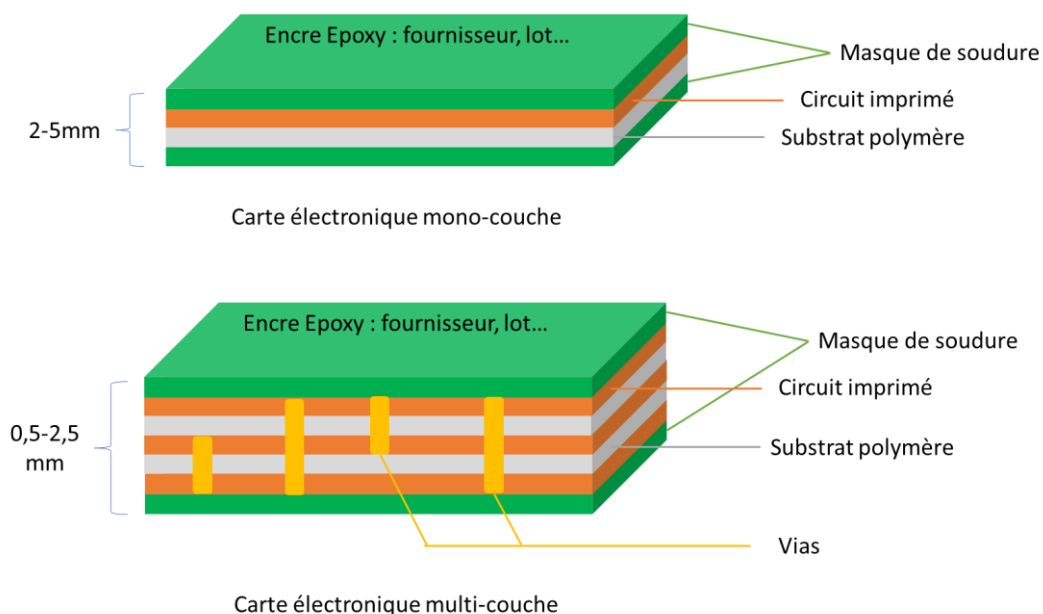


Figure I-11 - Structure simplifiée des cartes électroniques mono-couche et multi-couches

Les circuits imprimés peuvent donc être monocouche (FR-2) ou multicouches (FR-4). Ces deux types sont reconnaissables grâce au masque de soudure : il est généralement en résine époxy et de couleur verte ou bleue pour les FR-4 et en résine phénolique jaune ou brune pour les FR-2.

c) Composition globale d'une carte électronique

Les teneurs métalliques des cartes électroniques sont très variables. Zhang *et al.* ont compilé certaines compositions disponibles dans la littérature dans le Tableau I-2 [20].

Tableau I-2 - Pourcentage massique de divers métaux dans des échantillons de cartes électroniques (*ppm) [20]

Echantillon	Cu	Fe	Al	Pb	Ni	Sn	Ag*	Au*	Pd*
1	23,73	7,47	4,7	4,48	3,32	3,65	800	800	210
2	23,47	1,22	1,33	0,99	2,35	1,54	3301	570	294
3	20	7	5	1,5	1	-	1000	250	110
4	20	8	2	2	2	4	2000	1000	50
5	26,8	5,3	1,9	-	0,47	1,0	3300	80	-
6	10	12	7	1,2	0,85	-	110	280	-
7	15,6	1,4	-	1,35	0,28	3,24	1240	420	10
8	22	3,6	-	1,55	0,32	2,6	-	350	-
9	17,85	2,0	4,78	4,19	1,63	5,28	1300	350	250
Moyenne	20	5	4	2	2	3,4	1600	460	150
Ecart moyen	3,6	2,9	1,8	1,1	0,9	0,9	926,7	223,0	97,3

Le cuivre est le métal majoritaire des cartes électroniques avec près de 20 % de la masse totale. Vient ensuite le fer, l'aluminium, le plomb, le nickel, l'étain, le zinc (absent du tableau) et les métaux précieux. La teneur en métaux précieux dépend fortement de la carte considérée. En effet, la revue de Chancerel *et al.* publiée en 2009 montre que les métaux précieux sont plus concentrés dans les téléphones mobiles que dans les téléviseurs [38]. L'intérêt économique du recyclage est donc lié au produit initial dont est issue la carte électronique.

Hagelüken a proposé en 2006 de classer les cartes électroniques en trois grandes familles en fonction de leur teneur en or [39], [40] :

- **Les cartes pauvres** (Au < 100 ppm) qui correspondent à la technologie FR-2. Elles sont utilisées dans les réfrigérateurs, imprimantes ou calculatrices ;
- **Les cartes intermédiaires** (100 < Au < 400 ppm) sont des cartes contenues dans les téléviseurs à cristaux liquides, les ordinateurs de bureau ou encore les lecteurs DVD ;
- **Les cartes riches** (Au > 400 ppm), correspondant à la technologie FR-4, qui sont utilisées dans les produits high-tech comme les smartphones, les caméscopes ou les tablettes.

Ce système de classement a été adopté par les acteurs du tri pour estimer le prix de vente de leurs déchets. Partant de cette définition, D'Adamo *et al.* ont estimé la part de chaque métal dans la valeur totale d'une carte électronique déchet (Figure I-12) [41].

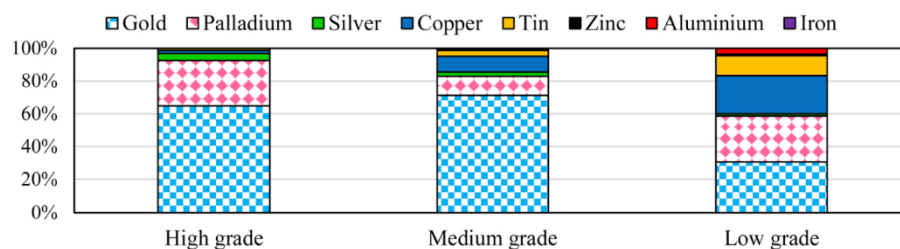


Figure I-12 - Part de la valeur de chaque métal dans la valeur totale d'une carte électronique [41]

Ainsi, malgré leurs faibles concentrations, l'or et le palladium représentent la majeure partie de la valeur d'une carte électronique. Pour les cartes pauvres, le cuivre et l'étain constituent également une

part importante de la valeur. Les auteurs ont ensuite voulu évaluer la viabilité économique d'une installation de récupération des métaux issus de divers déchets. Ils ont choisi comme condition d'étude une unité d'hydrométallurgie, amortie sur 10 ans, traitant environ 500 tonnes de déchets par an avec un retour sur investissement de 5 % (« baseline scénario »). Dans ces conditions, la récupération des métaux précieux est déficitaire pour les cartes pauvres. Le traitement de 500 tonnes de cartes riches génère en moyenne 63 millions d'euros. L'ensemble du retour sur investissement (NPV pour *net present value*) en fonction du type de carte est présenté Figure I-13 [41].

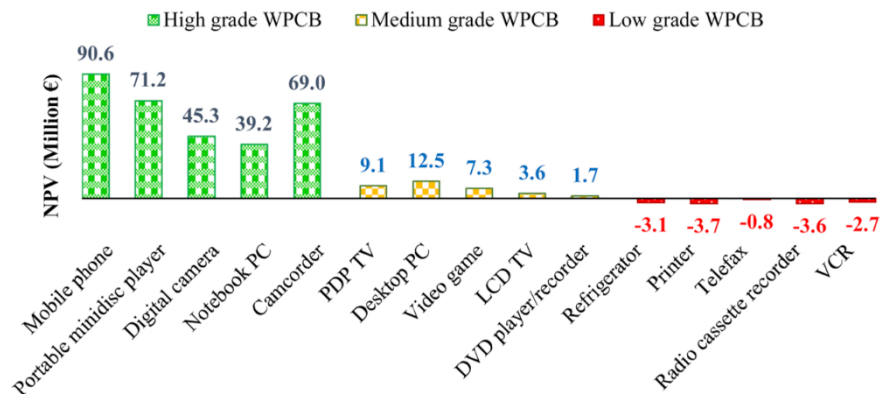


Figure I-13 - Analyse de profitabilité pour le "Baseline Scénario" [41]

Un autre aspect à prendre en compte est l'évolution des concentrations. En effet, souvent, pour des causes d'envolée des prix et parfois dans un souci d'éco-design, les concentrations métalliques ont tendance à diminuer dans les appareils électroniques [42]. Cependant, ces diminutions ont pour l'instant peu d'impact sur la valeur générale des cartes électroniques car l'or représente sa majeure partie et son prix est stable depuis plusieurs années.

Enfin, Le Hoang *et al.* ont analysé l'impact environnemental du recyclage des cartes électroniques via leur indicateur MEMRECS (*Model for Evaluating Metal Recycling Efficiency from Complex Scraps*) [43] qui prend en compte le taux de recyclabilité du métal, sa raréfaction, sa concentration et la réduction de l'impact environnemental lié à sa récupération. Il classe les métaux en fonction de l'impact bénéfique de leur recyclage sur l'environnement. Il ressort de cette étude que l'or doit être récupéré en priorité pour les cartes riches. Pour les cartes pauvres et intermédiaires, il est recommandé de récupérer le cuivre (aspect concentration) et l'étain (aspect raréfaction) également (Figure I-14 [43]).

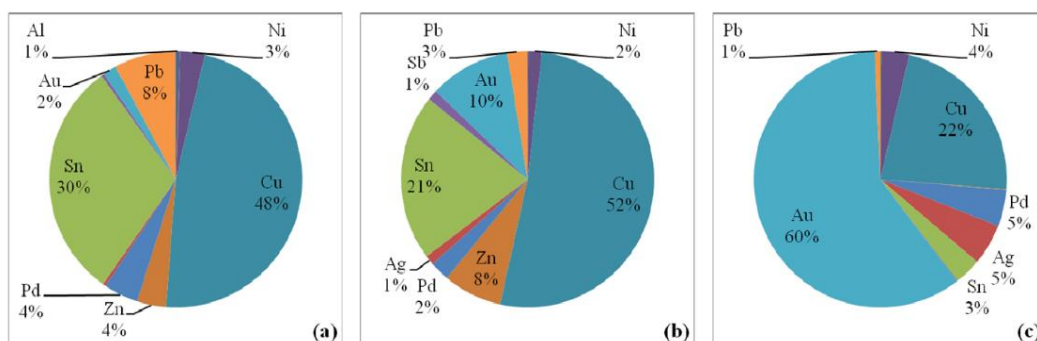


Figure I-14 - Score MEMRECS pour des cartes électroniques issues de téléviseurs CRT (a), d'ordinateurs (b) et de téléphones (c) [43]

L'ensemble de cette partie permet de montrer l'importance des cartes électroniques dans les flux de DEEE et les multiples intérêts de leur recyclage. Cependant, la mise en place d'une filière de retraitement de ce composant **viable économiquement et bénéfique du point de vue environnemental repose surtout sur la récupération de l'or et du palladium qu'il contient**. Dans la partie suivante, une présentation de ces métaux et de leurs voies de production et de recyclage usuelles est réalisée.

3. L'or et le palladium dans l'industrie

L'or et le palladium sont des métaux nobles c'est-à-dire qu'ils résistent à la corrosion et l'oxydation par l'oxygène de l'air. Ils font partie des métaux les plus chers du monde. Cette partie traite de généralités concernant leur marché ainsi que des méthodes mises en œuvre pour les produire à partir des ressources primaires et secondaires. Les données mises en avant sont principalement tirées des rapports sur la criticité des métaux publiés par l'Union Européenne [18], [21].

a) Généralités

Cas de l'or

Plus d'un tiers de la demande en or concerne des applications monétaires (fabrication de lingots et de pièces). Le reste de la demande concerne la joaillerie, l'électronique (7 %) et diverses autres applications (implants dentaires, aérospatiale). Concernant l'électronique, l'or est utilisé comme conducteur inoxydable (interrupteurs, processeurs, contacts, résistances). La consommation mondiale pour cette application était d'environ 260 tonnes en 2016.

L'or s'extrait à partir de minerais de métaux précieux (électrum) ou comme coproduit de la production de cuivre. L'or est présent partout sur le globe mais en faible quantité (90 pays producteurs en 2016). Les réserves mondiales d'or étaient estimées à 56 000 tonnes en 2016 soit une durée d'exploitation **d'environ 17 ans** au taux de production minière actuel. **Cette raréfaction de l'or pousse fortement à son recyclage**. Selon l'UE, 20 % de la demande mondiale est satisfaite par le recyclage. Cependant 90 % de l'or recyclé provient de la joaillerie ou des pièces de monnaie : le recyclage de l'or issu de produits électroniques **reste marginal**. En Europe, la plateforme Prosum estime la quantité annuelle d'or contenu dans la mine urbaine de UE+28 à moins de 30 tonnes¹. Cela représente moins de 1 % de la production minière mondiale. Hagelüken *et al.* ont montré que le recyclage des téléphones et des ordinateurs portables ne pourrait pas satisfaire plus de 4 % de la demande mondiale [44]. L'or s'échange autour de 50 k€.kg⁻¹ actuellement. Le cours a connu un pic en 2011 (61,5 k€.kg⁻¹) et n'est depuis jamais redescendu en dessous de 39 k€.kg⁻¹, sa valeur de 2010².

Cas du palladium

Le palladium est un platinoïde qui possède des propriétés catalytiques importantes. En 2015, la fabrication de pots catalytiques représentait 72 % de la demande en palladium (290 tonnes). Vient ensuite l'électronique (soudures inoxydables, condensateurs) avec près de 10 % de la demande. Environ 80 % de la production de palladium est réalisée en Russie ou en Afrique du Sud. Trois entreprises (Norilsk Nickel, Amplats et Implats) se partagent les trois quarts du marché. Le palladium est toujours extrait avec d'autres platinoïdes [45]. En 2012, les réserves de palladium étaient estimées à 6 100 tonnes. Cependant, le risque de pénurie en Europe est élevé car son approvisionnement dépend de peu de pays (métal critique). **Ce risque lié à l'approvisionnement pousse en faveur du recyclage du palladium en Europe**. En 2012, la production de palladium à partir de ressources secondaires, majoritairement à partir de pots catalytiques, couvrait 23 % de la demande mondiale avec 71 tonnes produites. Près de 6 tonnes de palladium¹² se retrouvent chaque année dans les déchets électroniques européens. Actuellement, son cours est très volatil. Il est resté autour de 20 k€.kg⁻¹ dans les années 2010 avant d'augmenter fortement à la fin de l'année 2018. Après un pic à 80 k€.kg⁻¹, le cours est actuellement redescendu autour de 50 k€.kg⁻¹.

¹ <http://www.urbanmineplatform.eu/homepage>

² <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/aperçu-global-marche-lor-monde>

b) Production de l'or et du palladium à partir de ressources primaires et secondaires

La majorité des métaux sont produits via la métallurgie primaire ou extractive. Elle est définie comme l'ensemble des techniques utilisées pour extraire et isoler un métal à partir de ressources primaires ou secondaires. **La pyrométallurgie et l'hydrométallurgie** sont les deux voies principales utilisées en métallurgie extractive. La pyrométallurgie repose sur des procédés thermiques à haute température. Les opérations unitaires de ce type de métallurgie sont la calcination, le grillage (minerais sulfurés) ou la réduction, réalisées dans des fours qui nécessitent un apport de matière et d'énergie important.

L'hydrométallurgie repose quant à elle **sur des réactions chimiques de mise en solution aqueuse**. Tout procédé hydrométallurgique compte au moins une phase de lixiviation (mise en solution des espèces cibles) et de récupération. Elle est pratiquée dans des réacteurs chimiques conventionnels ce qui permet des dimensionnements d'installations de petites tailles, adaptées au besoin. Cette voie est plus sélective que la voie pyrométallurgique et moins énergivore mais elle génère également des déchets (volume important d'effluents) et est peu adaptée aux grandes quantités et à la diversité de matière entrante. De plus, l'hydrométallurgie conventionnelle des métaux précieux repose sur des réactifs toxiques ou corrosifs. Le Tableau I-3 résume les points notables de chacune de ces technologies.

Tableau I-3 - Comparatif des voies pyrométallurgique et hydrométallurgique

	<i>Pyrométallurgie</i>	<i>Hydrométallurgie</i>
<i>Réactions</i>	Physico-chimiques	Chimiques (Dissolution)
<i>Consommation énergétique</i>	Très forte	Faible
<i>Taille des installations</i>	Grande	Petite à moyenne
<i>Impact environnemental</i>	Rejet de fumées toxiques	Rejets d'effluents Utilisation de réactifs dangereux
<i>Sélectivité</i>	Faible	Moyenne à forte
<i>Rendement d'extraction</i>	Nul à moyen	Faible à fort
<i>Adapté au traitement de ressources hétérogènes</i>	Oui	Non
<i>Prétraitement nécessaire</i>	Faible	Fort

La production de l'or et du palladium à partir de ressources secondaires présente des similarités avec la production minière conventionnelle (Figure I-15 [29]). Dans les deux cas, à la suite d'une phase de collecte, une étape de prétraitement concentre les métaux et élimine les matériaux indésirables. Ces concentrés sont traités par une étape de fusion-raffinage mettant en œuvre des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. Les disparités sont liées à la composition du minerai de base. Comme vu précédemment, **les DEEE contiennent généralement des concentrations en métaux précieux supérieures aux minerais**. De plus, ils ne contiennent pas de sulfures ce qui permet d'extraire la plupart des métaux par des étapes pyrométallurgiques. Cependant, ces déchets sont plus hétérogènes que les minerais ce qui conduit à la mise en place de procédés complexes. Ils contiennent une fraction organique importante (polymère, cellulose...) et des espèces toxiques comme les retardateurs de flamme. La combustion de ces matières doit être gérée avec attention car elle génère des dioxines et autres polluants atmosphériques. La présence de fibres de verre ou d'aluminium dans les cartes électroniques engendre également des problèmes de gestion des scories (déchets pyrométallurgiques) qui deviennent plus visqueuses. De manière générale, les fours utilisés dans l'industrie (Annexe I-1) acceptent moins de 15 % de cartes électroniques en intrant de procédé.

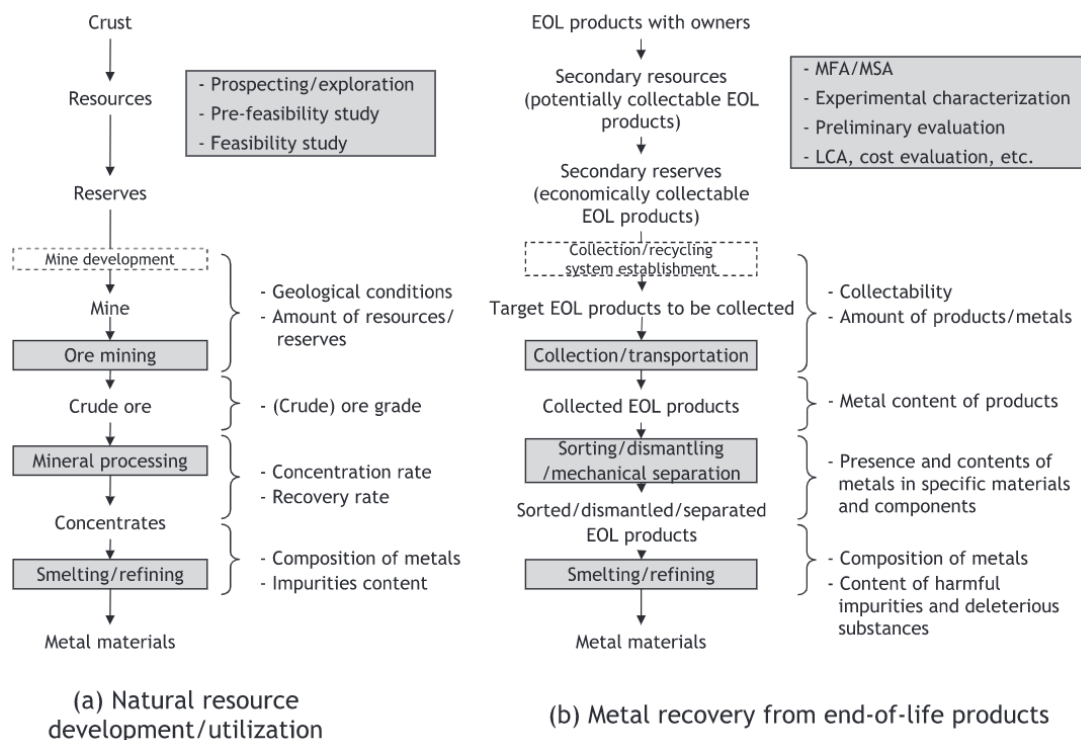
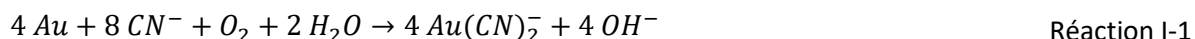


Figure I-15 - Analogies entre la production de métaux à partir de ressources naturelles et de produits en fin de vie [29]

Exploitation des ressources primaires

Cas de l'or

Avant toute étape d'extraction, le minerai est prétraité pour l'enrichir en or et éliminer les phases réfractaires. Ce prétraitement comprend des procédés physiques (gravimétrie, flottation) ou biochimiques (procédé Biox [46]). La quasi-totalité de l'industrie minière utilise le procédé au cyanure pour extraire l'or. Ce procédé connu sous le nom de **procédé Mc Arthur-Forrest**, a été breveté en 1887 et est exploité depuis 1890 [47], [48]. Le minerai d'or est plongé dans un bain alcalin contenant des cyanures libres. La réaction de dissolution de l'or dans ces conditions est donnée en Réaction I-1.



Des solutions diluées de NaCN sont suffisantes pour permettre la lixiviation de l'or, l'espèce limitant la dissolution étant l'oxygène dissous dans l'eau. Cette réaction se déroule à des pH supérieurs à 10 pour éviter la formation du gaz toxique HCN [49]. La force motrice de la réaction est la production du complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ dont la constante de formation est de $10^{38,3}$ [28]. La cinétique de dissolution est lente car elle est limitée par l'apport d'oxygène à la surface de l'or mais le procédé est sélectif. Woods *et al.*[50] ont montré en 1991 que l'ordre de réactivité dans une solution de cyanure était le suivant $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pt}$. Ce procédé présente de nombreux avantages : il est maîtrisé à l'échelle industrielle, il est sélectif de l'or vis-à-vis des autres métaux nobles et peu coûteux. Cependant, il présente des **risques majeurs pour l'homme et l'environnement** dus à l'utilisation de cyanures. La présence de soufre ou d'autres métaux (cuivre, zinc) limite son utilisation (surconsommation de cyanures) [51]. La phase de récupération de l'or met en œuvre le **procédé Merrill-Crowe** [52] (cémentation au zinc), l'adsorption (charbon actif ou résine), la précipitation du sel $\text{K}(\text{AuCN}_2)$ ou encore l'extraction liquide-liquide selon les cas. Le raffinage se fait par électrolyse (**procédé Wohlwill** [53]) ou par le **procédé Miller** (séparation des impuretés par le dichlore) [54]. Une dernière phase comprend la détoxification des eaux usées par oxydation des cyanures en cyanates moins toxiques (NaClO , peroxydes ou UV) [54].

Cas du palladium [55]

Comme pour l'or des étapes de broyage et de flottation sont nécessaires pour libérer les éléments du groupe platine (EGP) des minerais. Pour certains minerais comme les sulfures, des étapes de pyrométallurgie peuvent également être utilisées. Les platinoïdes sont ensuite extraits par hydrométallurgie. La dissolution peut être réalisée dans l'eau régale, avec des halogènes (Cl_2 dans HCl) ou par autoclavage ($\text{NaCl} - 220\text{ }^\circ\text{C} - 7\text{ bar de O}_2$). La séparation des platinoïdes est difficile car ils possèdent des comportements chimiques proches. Dans les solutions chlorées, les hexachlorocomplexes de platinoïdes (Pd^{IV} , Pt^{IV} , Ir^{IV} , Rh^{IV}) peuvent être récupérés via une cristallisation fractionnée par le chlorure d'ammonium. Dans le cas du palladium, cette étape permet de récupérer $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ [45], [55]. L'osmium et le ruthénium peuvent être récupérés sous la forme d'oxydes par distillation [45]. Cette méthode de récupération nécessite beaucoup d'étapes de purification et depuis les années 70, la séparation membranaire ou l'extraction liquide-liquide ont ainsi été privilégiées. Les procédés OPNIM, INCO et MRR sont les procédés les plus courants basés sur ces techniques [56], [57]. Les molécules utilisées pour extraire le palladium sont respectivement le dihexylsulfure, le dioctylsulfure et LIX64N (ketoxime) [57]. Le raffinage des platinoïdes est généralement basé sur la cristallisation. Le schéma Figure I-16 [45] montre les étapes successives nécessaires pour obtenir les divers platinoïdes purs à partir de minerais concentrés.

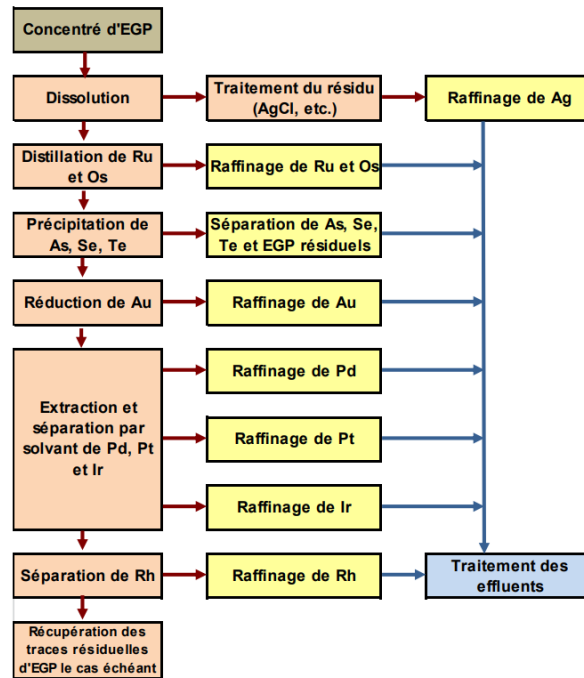


Figure I-16 - Schéma simplifié des étapes de séparation des éléments du groupe platine (EGP) proposé par le BRGM et adapté de www.halwachs.de

Procédés industriels de récupération de l'or et du palladium à partir de circuits imprimés

Comme pour l'extraction minière, la production de métaux à partir de sources secondaires se base majoritairement sur des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. Les procédés pyrométallurgiques sont parfaitement adaptés à la récupération du cuivre, de l'étain ou du plomb [28]. Dans l'industrie du recyclage, les DEEE subissent une étape de fusion (*smelting*) dans des fours en présence d'un réducteur (coke en général) qui conduit à la formation d'un cuivre noir (cuivre qui contient de nombreuses impuretés). Cette étape est parfois précédée d'une étape de grillage (*roasting*) qui permet de déshydrater et éliminer le carbone contenu dans les matériaux à traiter. Le procédé *Alkali Smelting* est parfois utilisé. Dans ce dernier, l'ajout de NaOH ou KOH permet de former un sel fondu qui solubilise les espèces indésirables comme le plomb, l'étain, les céramiques et même les plastiques.

Les procédés pyrométallurgiques sont les plus adaptés pour traiter de grandes quantités de matières premières mais ils possèdent de nombreuses limites :

- les DEEE contiennent des quantités notables d'aluminium qui ne sont pas récupérables par pyrométallurgie. Ces métaux se retrouvent dans les scories ce qui complique leur valorisation. La présence de verre ou de céramique est problématique car elle augmente la quantité de **scories** et diminue le rendement de récupération des métaux précieux [28]. De plus, la combustion des matières organiques génère de nombreux polluants à capter ;
- la quantité d'énergie utilisée pour produire 1 kg de métal est élevée même si des voies pour valoriser l'énergie ou pour utiliser les déchets comme combustibles sont en cours de développement. La taille des usines doit être considérable pour rentabiliser le procédé ce qui nécessite des investissements importants [58] ;
- ces procédés génèrent beaucoup de gaz et fumées. Si la plupart des installations industrielles valorisent une partie de ces rejets en acides sulfurique ou nitrique, la présence de retardateurs de flamme bromés dans les plastiques entraîne la formation de dioxines nécessitant des installations d'épuration coûteuses. Dans les pays sans encadrement du recyclage comme la Chine [59], ces pollutions ont un impact considérable sur la santé humaine et l'environnement.

Suite à la phase de pyrométallurgie, une étape d'affinage est nécessaire pour obtenir des métaux purs. Cet affinage est réalisé par des procédés hydrométallurgiques. Le **black copper** formé lors des étapes pyrométallurgiques est dissous par électrolyse en milieu sulfurique ce qui permet de solubiliser le cuivre et de concentrer les métaux précieux dans le solide appelé **boue anodique** [33]. Par **électrodéposition**, le cuivre est récupéré à la cathode et la boue anodique contenant les métaux précieux est traitée par les voies conventionnelles de l'industrie minière (cyanuration pour l'or et l'oxydation au chlore ou à l'eau régale pour les platinoïdes). Liu *et al.* ont compilé les compositions de ces boues anodiques issues de l'industrie d'affinage du cuivre (Figure I-17 [60]). Elles sont dépendantes du site industriel considéré. Concernant les boues anodiques de procédé de traitement spécifique aux DEEE, il n'y a pas d'informations disponibles à ma connaissance.

Material	Refineries	Au	Ag	Pt*	Pd*	Cu	Ni	As	Te	Se	Sb	Pb	Bi	Sn	References
a	Toyama, Japan	0.4237	7.92	18	90	26.67	/	/	2.08	13.25	/	9.44	/	/	(Sanuki et al., 2007)
a	Toyama, Japan	1.04	17	20	200	0.23	/	0.41	0.93	11.2	1.73	35.1	/	/	(Sanuki et al., 2007)
a	Changsha, china	0.13	9.68	/	/	13.33	2.57	4.13	0.95	4.05	3.4	13.23	/	/	(Liu et al., 2014)
a	Alexandria, Egypt	/	0.46	/	/	18.57	0.94	0.94	/	/	1.3	15.3	/	9.8	(Amer, 2003)
a	Shenyang, China	0.21	9.94	/	/	16.35	1.67	4.6	1.69	8.08	4.46	13.74	/	/	(Yang et al., 2013)
a	Jiangxi, China	0.353	8.75	/	/	11.63	/	4.13	2.58	5.26	4.69	7.24	/	/	(He et al., 2014)
a	Yunnan, China	0.37	22.25	/	/	17.81	0.97	6.8	3.17	8.9	8.52	18.56	2.55	0.81	(Wang et al., 2017)
a	Shenyang, China	0.016	2.62	27.6	95.5	11.68	45.78	0.77	0.5	3.93	/	/	/	/	(Lu et al., 2015)
a	Jinchuan Group Ltd., China	0.31	8.38	/	/	13.06	/	/	/	3.4	/	13.25	/	/	(Li et al., 2017b)
a	Sarkusan, Turkey	0.23	2.8	/	/	25.8	0.29	3.93	0.9	4.68	0.99	12.93	0.15	8.1	(Kilic et al., 2013)
a	Daye Nonferrous Metal, China	0.21	10.45	300	/	11.91	/	4.1	0.58	5.22	5.09	16.16	/	1.01	(Li et al., 2015a)
a	Er-balir copper plant, Turkey	0.002	0.22	/	/	23.1	0.82	/	0.008	0.041	0.24	15.42	0.11	0.24	(Rüsen and Topçu, 2017)
a	Tehran, Iran	0.08	7.07	/	/	7.0	0.03	0.42	/	13.66	0.1	4.42	0.08	/	(Khanlarian et al., 2019)
a	Jiangxi, China	0.208	4.81	/	/	18.36	/	0.64	/	10	/	5.94	/	/	(Xiao et al., 2018)
a	CCR, Noranda	0.18	19.5	/	/	18.7	0.67	1.14	1.2	10	1.68	8	0.77	/	(Cooper, 1990)
a	Beijing, China	0.12	3.03	/	/	26.57	/	/	/	/	4.30	5.28	/	4.30	(Wang et al., 2014)
a	Changsha, China	0.32	16.85	/	/	16.02	0.69	/	1.30	0.15	12.62	10.72	1.76	/	(Li et al., 2016)
a	ER&S, Australia	0.1	9	/	900	13	2	1.2	0.2	5.8	3	31	0.3	5	(Cooper, 1990)
a	IMI, UK	0.07	5.5	40	80	14	9	3.5	0.6	2	3.5	22	0.5	5	(Cooper, 1990)
a	Inco	0.12	6.37	/	/	21	17	0.5	1.8	8.4	0.09	1.7	0.14	/	(Cooper, 1990)
a	Kidd Creek	0.15	12.7	/	/	26	0.03	0.45	0.05	19.5	0.09	22	0.28	/	(Cooper, 1990)
a	Palabora	0.33	7.8	500	700	53.4	4.5	0.15	2.2	3.6	/	/	0.01	/	(Cooper, 1990)
a	Phelps Dodge, El Paso	0.12	12.2	7	60	27.1	0.64	1.7	3.1	8.8	0.66	4.65	/	/	(Cooper, 1990)
a	Rabak, Turkey	0.11	4.8	5	20	24.7	0.05	2.3	3	7.9	/	/	0.5	/	(Cooper, 1990)
a	Sakuyusan, Turkey	0.1	4.73	/	/	26.7	0.82	3.6	2.5	7.6	1.3	1.7	/	/	(Cooper, 1990)
a	Southwire, Georgia	0.02	4.1	800	3500	10	8.4	1.4	/	0.6	9.4	13.1	0.5	5.3	(Cooper, 1990)
a	Chilean, refinery	0.1	0.32	/	/	17.1	/	3.4	/	/	0.49	2.6	/	/	(Melo et al., 2016)
b	Changsha, china	0.011	0.442	/	95.3	0.93	1.52	0.22	/	/	7.24	10.59	/	46.2	(Xu et al., 2016a)
b	Southern of China	0.099	2.22	/	/	/	/	/	/	/	10.81	19.52	/	26.55	(Ding et al., 2017)
b	Mhangura, Zimbabwe	1.0	62	500	100	2	0.3	0.16	1	10	0.07	1.8	0.13	0.15	(Cooper, 1990)
b	Yunnan, China	0.003	0.17	/	/	0.21	/	/	3.42	0.41	15.39	28.24	3.9	/	(Zha et al., 2019)
b	Yunnan, China	0.007	0.35	/	/	0.37	/	/	3.82	0.22	25.43	49.70	7.94	/	(Zha et al., 2019)
b	Jinchuan Group Ltd., China	0.55	14.81	/	/	2.43	/	/	/	6.1	/	23.31	/	/	(Li et al., 2017b)
b	Chilean refinery	0.23	0.49	/	/	0.97	/	0.92	/	/	1.1	1.1	/	/	(Melo et al., 2016)
b	Erzurum, Turkey	0.13	2.05	/	/	0.33	/	0.93	/	/	17.16	29	/	15.95	(Tokkan et al., 2012)

Figure I-17 - Composition des boues anodiques de différentes raffineries de cuivre (% massique). a : boues cuivrées – b : boues prétraitées pour la récupération du cuivre - * : unité en ppm - / : absence de données [60]

Les unités hydrométallurgiques de traitement des DEEE sont moins imposantes, moins énergivores et nécessitent un apport de matière moindre en comparaison des fours [61]. Cependant, elles génèrent également des effluents toxiques et utilisent des réactifs corrosifs ou toxiques. Elles sont adaptées à des intrants relativement homogènes c'est-à-dire contenant peu de métaux différents. Par conséquent, les voies de traitement purement hydrométallurgiques sont peu développées.

La Figure I-18 reprend les étapes essentielles des procédés de récupération des métaux des DEEE. Le détail de quelques procédés industriels du secteur est disponible en Annexe I-1.

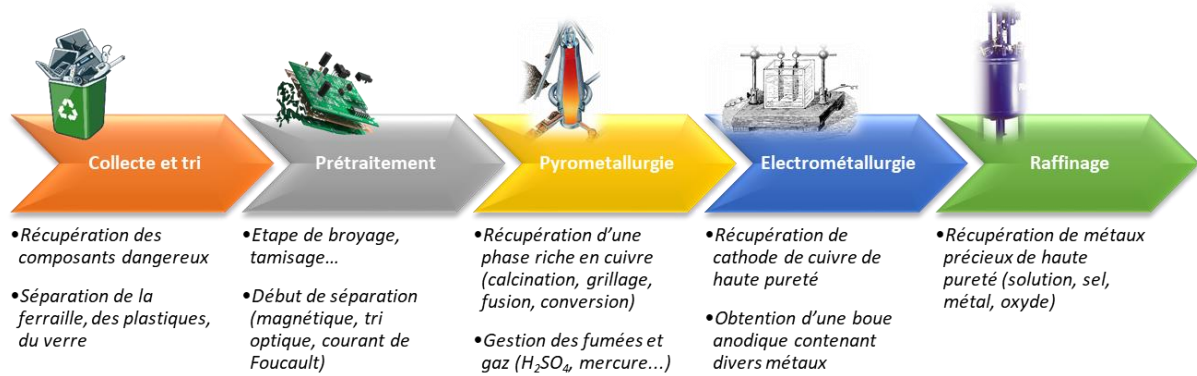


Figure I-18 - Procédé général de récupération des métaux contenus dans les DEEE

c) Voies alternatives d'extraction de l'or et du palladium

La métallurgie de l'or et du palladium repose donc sur des procédés de dissolution utilisant des acides forts (eau régale) ou des réactifs toxiques (cyanures). Ces procédés sont matures, basés sur des technologies brevetées il y a plus de 100 ans, mais ils présentent des risques pour l'environnement et pour les opérateurs qu'il est nécessaire de prévenir en amont (mesures de prévention importantes) et en aval (traitement des effluents). L'ensemble de ces mesures représente un coût important. Au cours du XX^{ème} siècle, **des voies de lixiviation alternatives** ont été testées pour réduire la dangerosité des procédés actuels. La Figure I-19 présente les principales techniques utilisées en hydrométallurgie. Ces techniques sont présentées succinctement dans la suite de ce chapitre.

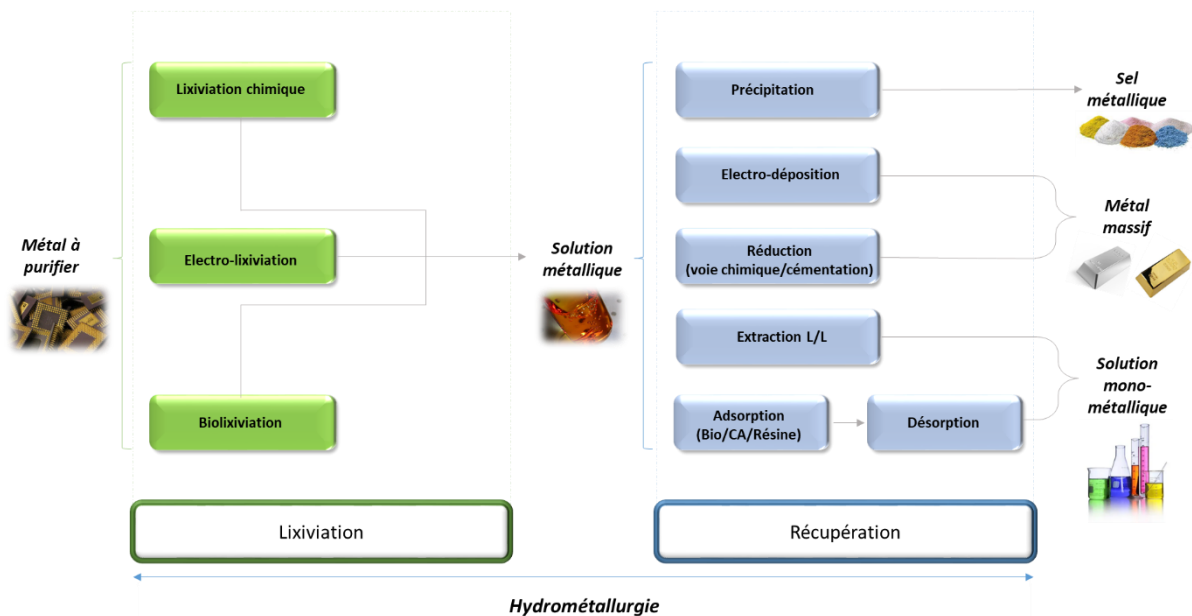


Figure I-19 - Les principales techniques d'un procédé hydrométallurgique pour la récupération de l'or ou du palladium

Phase de lixiviation

Lixiviation chimique

La dissolution des métaux nobles par voie chimique repose sur l'association d'un oxydant et d'une espèce complexante. C'est la voie la plus utilisée à l'échelle industrielle avec les procédés d'oxydation au chlore (oxydant Cl_2 /complexant Cl^-) ou de cyanuration (oxydant O_2 /complexant CN^-) décrits dans la partie précédente. De nombreux autres systèmes oxydant/complexant ont été considérés pour dépasser les limitations de ces « systèmes conventionnels ». La plupart des systèmes aqueux ou organiques testés sont résumés dans le Tableau I-4 [28].

Tableau I-4 - Alternatives à la lixiviation cyanurée de l'or relevées par Cui et Zhang [28]

Reagent type	Concentration range	pH range	Basic chemistry	Research level	Extent of commercialization
Ammonia	High	8–10	Simple	Low	Pilot tests + 100 °C
Ammonia/cyanide	Low	9–11	Simple	Extensive	Applied to Cu/Au ores
Ammonium thiosulfate	High	8.5–9.5	Complex	Extensive	Semi-commercial
Slurry CN-electrolysis	Low	9–11	Simple	Historical	Limited historical
Sodium sulfide	High	8–10	Simple	Low	Geological interest only
Alpha-hydroxynitriles	Moderate	7–8	Fairly simple	Fairly popular	None
Malononitrile	Moderate	8–9	Fairly complex	Low	None
Alkali cyanoform	Poorly defined	~9	Poorly defined	Low	None
Calcium cyanide	Poorly defined	~9	Poorly defined	Low	None
Alkaline polysulfides	High	8–9	Poorly defined	Low	None
Hypochlorite/chloride	High chloride	6–6.5	Well defined	Extensive	Historical and modern
Bromocyanide	High	6–7	Poorly defined	Historical	Historical
Iodine	High	3–10	Poorly defined	Low	None
Bisulfate/sulfur dioxide	High	4–5	Fairly simple	Low	None
Bacteria	High	7–10	Fairly complex	Low, growing	None
Natural organic acids	High	5–6	Fairly complex	Low	None
DMSO, DMF	Poorly defined	7	Poorly defined	Very low	None
Bromine/bromide	High	1–3	Well defined	Low	Historical
Thiourea	High	1–2	Well defined	Fairly popular	Some concentrates
Thiocyanate	Low	1–3	Well defined	Low	None
Aqua regia	High	Below 1	Well defined	Low	Analytical and refining
Acid ferric chloride	High	Below 1	Well defined	Low	Electrolytic Cu slimes
Ethylene thiourea	High	1–2	Poorly defined	Very low	None
Haber process	Poorly defined		Proprietary	One entity	None
“Bio-D leachant”	Poorly defined		Proprietary	One entity	None
High temperature chlorination	High	6–7	Simple	Historical	Historical

En 2018, Marra *et al.* [62] ont résumé les principaux travaux concernant les voies de lixiviation chimique des métaux précieux contenus dans les DEEE (Tableau I-5). Tous les systèmes alternatifs de dissolution de l'or (thiourée, thiosulfate) reposent sur la formation d'un complexe de métal stable en présence d'un oxydant usuel. Cependant, ils présentent tous des limitations importantes (génération de boues importante, surconsommation du réactif) ne permettant pas leur industrialisation à un

Tableau I-5 - Etude des différents systèmes lixivants des métaux précieux à partir des DEEE [62]

Leaching agent	Metal extracted (efficiency)	Operating conditions (pH, T, S/L, chemical concentration, stirring rate, leaching time)	References
Cyanide	Au (95%)	pH >10, 25 °C	Quinet <i>et al.</i> (2005)
Cyanide	Au (60-70%)	pH 12.5, 25 °C, 5% w/v, potassium cyanide at 6-8%, 2-4 h	Petter <i>et al.</i> (2014)
Thiourea	Ag (94%) Au (97%)	pH 1, ambient temperature, 12.5% w/v, 10 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 500 rpm, 2 h	Ficeriová <i>et al.</i> (2008)
Thiourea	Ag (50%) Au (90%)	pH 1, 25 °C, 24 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 2 h	Jing-ying <i>et al.</i> (2012)
Thiourea	Au (69%)	pH 1.4, ambient temperature, 10% w/v, 20 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 600 rpm, 3.5 h	Birloaga <i>et al.</i> (2013)
Thiourea	Au (3.2 mg/g)	45 °C, 0.3% w/v, 0.5 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 150 rpm, 2 h	Gurung <i>et al.</i> (2013)
Thiourea	Ag (6.8 mg/g)	60 °C, 2% w/v, 0.5 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 150 rpm, 2 h	Gurung <i>et al.</i> (2013)
(Ammonium) Thiosulfate	Ag (100%) Au (95%)	pH 10, 40 °C, 0.5% w/v, 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 250 rpm, 24 h (Ag) - 48 h (Au)	Oh <i>et al.</i> (2003)
(Ammonium) Thiosulfate	Au (98%)	pH 10, 25 °C, 0.12 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 200 rpm, 2 h	Ha <i>et al.</i> (2010)
(Ammonium) Thiosulfate	Au (90%)	pH 10, 25 °C, 0.12 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 200 rpm, 10 h	Ha <i>et al.</i> (2010)
(Ammonium) Thiosulfate	Ag (93%) Au (98%)	pH 9, 40 °C, 9% w/v, 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 500 rpm, 48 h	Ficeriová <i>et al.</i> (2011)
(Sodium) Thiosulfate	Ag (3%) Au (15%)	pH 9, 25 °C, 5% w/v, 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 4 h	Petter <i>et al.</i> (2014)
Aqua regia	Au (100%) Ag (7.2%)	90 °C, 50% w/v, 0.5 h	Sheng and Etsell (2007)
Aqua regia	Au (100%) Pd (7.8%)	20 °C, 2.5% w/v, 3 h	Park and Fray (2009)

niveau compétitif avec la dissolution aux cyanures pour l'or. Le monde académique s'intéresse dorénavant aux voies électrochimiques et biochimiques de dissolution. Cependant, leurs performances **restent également inférieures** au procédé actuel d'un point de vue économique. Concernant les platinoïdes, les alternatives à l'oxydation au chlore sont rares et reposent généralement sur l'utilisation d'autres halogénures comme les iodures ou les bromures [33], [45], [55].

Electrolixiviation

L'électrolixiviation peut être directe ou indirecte. Lors d'une dissolution électrochimique indirecte, l'oxydant est généré électrochimiquement à l'anode. Kim *et al.* [63] ont utilisé un procédé de ce type pour dissoudre l'or contenu dans des cartes électroniques en générant du dichlore à partir d'une solution d'acide chlorhydrique. Lister *et al.* [64] ont utilisé un procédé similaire pour dissoudre et récupérer Cu et Ag et concentrer Pd et Au à partir d'un déchet électronique.

Lorsque le déchet peut être relié à l'anode, la dissolution électrochimique directe peut avoir lieu. Plusieurs travaux ont été menés sur des électrodes métalliques (cuivre [65], or [66], [67] ou palladium [68]) confirmant la faisabilité de ce genre de procédé. La dissolution électrochimique sélective des soudures Pb-Sn par rapport au circuit imprimé cuivré de cartes électroniques a également été réalisée dans NaOH 1 M [69]. Hormis ce travail, peu d'études de ce type de procédé sur des déchets réels sont rapportées.

Les avantages de ces procédés sont multiples. Tout d'abord, il y a peu de gestion de réactifs nécessaire. Ensuite, l'utilisation d'un réacteur unique réalisant en une étape la dissolution et la récupération permet une optimisation importante de l'énergie ainsi qu'une diminution des pertes entre chaque étape. Cependant, cette voie possède des limites importantes. Tout d'abord, la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau est restreinte (1,23V) ce qui limite les potentiels applicables et conduit à des rendements de récupération faibles des métaux précieux. De plus, la présence d'eau est parfois rédhibitoire à l'électrodéposition de certains métaux formant facilement des oxydes comme le palladium. Enfin, cette voie nécessite un apport énergétique supplémentaire (électricité) par rapport à la voie chimique.

Voie biologique

La voie biologique consiste à lixivier des métaux par l'action de micro-organismes. Elle a été fortement étudiée ces dernières années [14], [62]. Cette métallurgie a fait l'objet en 2006 d'un projet européen (BioMine) visant à intégrer des opérations biochimiques lors de l'extraction de métaux de ressources primaires ou secondaires pour en augmenter le rendement [70]. Dans l'industrie minière elle est utilisée pour la lixiviation de matériaux sulfurés. La bactérie *Thiobacillus ferrooxidans* est par exemple utilisée pour dissoudre la pyrite [71].

Récemment, Marra *et al.* [62] ont effectué la revue des microorganismes utilisés pour la lixiviation des métaux contenus dans les DEEE. Dans le cas de l'or, les souches *P. putida* [72], [73] et *C. violaceum* [74] sont celles qui présentent les meilleurs taux d'extraction. A ma connaissance, aucune solution biochimique n'a été développée pour la lixiviation du palladium. La voie biologique est facile à mettre en œuvre, très flexible et peu coûteuse. Elle présente cependant des taux d'extraction faibles, ce qui induit une perte importante de métal, ainsi qu'une cinétique lente (les études rapportées dans le cas de l'or sont conduites sur deux à sept jours). Elle n'est également pas adaptée à tous les métaux et induit des risques bactériologiques importants [75].

Lixiviation : synthèse

Le Tableau I-6 dresse un comparatif des différents systèmes chimiques et voies de dissolution présentées.

Tableau I-6 - Synthèse comparative des diverses voies d'extraction des métaux précieux en milieu aqueux

Voie d'extraction	Maturité technologique	Avantages	Inconvénients
Chimique	Industrielle	Rapide	Utilisation de réactifs dangereux Consommation de réactifs
Electrolixiviation	Industrielle	Faible consommation de réactifs Nombre d'étapes réduit	Energivore Inadapté à certains métaux
Biolixiviation	R&D	Faible coût économique Facilité de mise en œuvre Sélectivité	Faible vitesse de lixiviation Risques biologiques

Phase de récupération post-lixiviation

La seconde étape d'un procédé hydrométallurgique est la phase de récupération des métaux. L'opération de récupération est fortement dépendante de l'étape de lixiviation choisie mais également de la forme sous laquelle on souhaite récupérer le métal ciblé. Cette partie résume les principales voies de récupération hydrométallurgiques utilisées pour isoler l'or et le palladium.

Précipitation

La précipitation permet de récupérer un sel de métal insoluble à partir de la solution de lixiviation. Concernant les métaux de base contenus dans les cartes électroniques, la précipitation est généralement menée par ajustement de pH de la solution acide lixiviante. Ainsi Sn, Fe, Cu, et Zn peuvent être précipités sélectivement sous forme d'hydroxydes en ajustant le pH à la soude [76]. Le plomb est généralement précipité en sulfate de plomb ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$ [77]) en ajustant la concentration en sulfates tandis que l'argent est précipité sous la forme de AgCl en ajustant la concentration de chlorures ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$ [77]). Les espèces Na_2S ou NaHS peuvent être également utilisées pour précipiter des sulfures de métaux insolubles.

Elle est également adaptée à la récupération des métaux nobles. Comme présenté précédemment (p.20), les platinoïdes contenus dans les lixiviats halogénés peuvent être récupérés sélectivement par cristallisation fractionnée au chlorure d'ammonium tandis que la lixiviation aux cyanures de l'or conduit à la formation du précipité blanc $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Electrodéposition

L'électrodéposition permet de récupérer, au sein d'une cellule électrochimique, un métal présent en solution sur une cathode moyennant l'application d'un potentiel ou d'un courant. Cette méthode de récupération est la méthode la plus économique et respectueuse de l'environnement [19]. Cependant, son inconvénient majeur est sa **faible sélectivité**. En mélange, les métaux ont tendance à co-déposer ou former des alliages ce qui induit des étapes hydrométallurgiques successives pour obtenir un métal pur. Dans le cas d'un déchet électronique multi-élémentaire, l'électrodéposition pour la récupération des métaux nobles (Au, Pd) ne pourra se faire qu'en aval du procédé de récupération, c'est-à-dire, dans

des solutions sans traces de métaux de base (Cu, Fe). Malgré cela, Lekka *et al.* [78] ont montré la possibilité de réaliser l'électrodéposition sélective de l'or vis-à-vis du cuivre dans une solution d'eau régale. Concernant le palladium, Pilone et Kelsall [79] ont montré la faible efficacité de l'électrodéposition de Pd et Au à partir d'un lixiviat de circuits imprimés contenant de multiples métaux. Ils observent un co-dépôt Au-Pd. Ils proposent d'augmenter la sélectivité du procédé en dissolvant les métaux de base lors d'une étape préalable à la lixiviation des métaux précieux.

Réduction chimique

La réduction chimique est une voie utilisant un réactif en solution pour récupérer les éléments cibles sous forme métallique. Par exemple, NaBH₄ a été utilisé pour récupérer Au et Pd à partir d'une solution lixivante chlorée [80]. Les auteurs obtiennent un rendement de récupération de 100 % pour ces métaux en seulement 15 minutes. Cette technique est également réalisable à partir de solutions de thiourée, thiosulfate ou thiocyanate [81].

La cémentation, procédé très utilisé dans le champ de la mine, est un cas particulier de la réduction chimique dans lequel le réducteur est un métal. La cémentation est un **phénomène redox** : le métal le plus noble est récupéré à la surface du métal réducteur tandis que le métal réducteur est dissous. Le procédé Merrill-Crowe utilisant le zinc est le plus répandu (Réaction I-2). Il permet de récupérer les métaux nobles contenus dans les solutions cyanurées de lixiviation depuis 1890 [28].



Ce procédé est facile à mettre en œuvre mais il est limité en plusieurs points [19], [28] :

- il implique une forte consommation de zinc car une partie de ce dernier se passive, bloquant la réaction. En milieu acide, c'est-à-dire non cyanuré, d'autres techniques de récupération sont préférables car la dissolution du zinc induit la formation de H₂ ;
- cette technique n'est pas adaptée aux solutions multi-métalliques. La présence de métaux de base dans la solution lixivante induit une surconsommation de zinc et une mauvaise qualité du dépôt des métaux précieux car la cémentation n'est pas sélective. Mpinga *et al.* ont montré en 2014 que ce procédé était inefficace pour séparer Pd, Au et Pt [82] ;
- le produit récupéré contient le métal cible et le zinc. Il est nécessaire de retraiter ce résidu pour obtenir un métal de haute pureté.

Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer un soluté d'une phase A vers une phase B puis à séparer ces deux phases. Les deux phases doivent être peu miscibles entre elles. Cette technique est utilisée particulièrement depuis la seconde guerre mondiale (extraction de l'uranium) dans le champ de la métallurgie extractive. En pratique, la solution lixiviée aqueuse contenant les métaux est mise en contact avec un solvant organique contenant une molécule extractante sélective du métal cible. Des amines (LIX79), des molécules organophosphorées (CYANEX 921) ou des thiols sont généralement utilisés pour extraire l'or [28] tandis que les sulfures et les amines sont utilisés pour extraire le palladium [56].

Cette technique est extrêmement sélective et présente des rendements d'extraction élevés. Cependant c'est une technique de purification : elle nécessite une des techniques présentées dans cette partie pour récupérer les métaux sous leur forme non dissoute. L'utilisation de solvants organiques volatils est un inconvénient vis-à-vis de la toxicité et de la consommation de réactifs. Elle est également plus coûteuse que les voies classiquement utilisées comme la précipitation.

Adsorption

L'adsorption consiste à capter les ions métalliques en solution sur un support solide (adsorbant ou résine). Le charbon actif (CA) est un des matériaux les plus utilisés à cet effet. Très commune dans le domaine de la dépollution d'effluents [83], [84], l'adsorption sur charbon actif remplace progressivement le procédé Merrill-Crowe dans la métallurgie de l'or [28]. Ce procédé est rapide et présente des taux d'extraction importants mais il est assez peu sélectif de l'or. Les métaux de base doivent être retirés du lixiviat au préalable pour éviter une surconsommation d'adsorbant.

L'adsorption sur résine, quant à elle, présente des taux de charge et des sélectivités importantes tout en limitant les effets d'abrasion liés au charbon actif et permet généralement de désorber l'or dans des conditions plus douces. Une fois les métaux chargés sur la résine, une élution est réalisée pour les séparer. Cette technique est donc adaptée à tous les métaux. Elle est cependant plus coûteuse que l'adsorption sur charbon actif. De nombreuses résines commerciales ont été testées sur l'or (Dowex G51, Dowek 21K ou Amberlite IRA-410) [85] ou les platinoïdes (Superlig® 2 ou 133) [86].

Enfin, de nombreux matériaux biosourcés sont utilisables pour adsorber de l'or ou du palladium. Nakano *et al.* ont utilisé un gel de tannin pour adsorber les ions Au^{3+} et Pd^{2+} contenus dans un lixiviat [87], [88]. Des résidus d'aubergines [89] ou encore des dérivés de chitosan ont également été considérés pour capter des métaux précieux présents dans les solutions lixiviantes [90], [91]. Tout comme l'extraction liquide-liquide, une seconde opération unitaire (désorption) est nécessaire pour récupérer les métaux.

Enfin, la biosorption peut être considérée comme une technique d'adsorption biologique. Elle repose sur le mécanisme de bioaccumulation de métaux dans les organismes comme les levures ou les plantes. C'est une méthode d'adsorption **biochimique**. De nombreuses bactéries ont été utilisées pour capter l'or et le palladium [28]. Vargas *et al.* ont ainsi réussi à adsorber 1,2 mmol de Pd^{2+} par gramme de bactérie *Desulfovibrio desulfuricans* [92] tandis que Kuyucak et Volesky ont atteint des charges de 0,15 mmol.g⁻¹ à 2,1 mmol.g⁻¹ d' Au^{3+} dans divers champignons et algues [93].

Cette méthode est favorable aux solutions lixiviantes acides. Elle est peu coûteuse, facile à mettre en place et respectueuse de l'environnement. Cependant, elle est assez peu sélective et par conséquent convient peu aux solutions multi-métalliques. Comme pour la biolixiviation, cette technique présente des taux de récupération assez faibles et des risques bactériologiques.

Phase de récupération : synthèse

De nombreuses techniques ont été utilisées pour récupérer les métaux précieux à partir des lixiviats. Le choix de la technique de récupération repose sur la voie de lixiviation choisie et sur la forme souhaitée du métal. De manière générale, la forme métallique est privilégiée car elle présente la plus forte valeur marchande. Le Tableau I-7 compare ces différentes techniques de récupération.

Tableau I-7 - Synthèse comparative des diverses voies de récupération des métaux précieux en milieu aqueux

Voie de récupération	Maturité technologique	Avantages	Inconvénients	Forme du métal
Précipitation	Industrielle	Coût Facilité de mise en œuvre	Sélectivité (-) Utilisation de réactifs Volume d'effluents	Sel
Electrodéposition	Industrielle	Coût Peu de réactifs	Sélectivité (-)	Massif ou oxyde
Réduction (cémentation-chimique)	Industrielle	Facilité de mise en œuvre	Sélectivité (--) Utilisation de réactifs	Massif
Extraction L/L	Industrielle	Taux d'extraction Sélectivité	Utilisation de solvants organiques Dés extraction Volume d'effluents	Solution
Adsorption (CA)	Industrielle	Coût Vitesse du procédé	Sélectivité Dés extraction	Solution
Adsorption (Résine)	R&D	Sélectivité Vitesse du procédé	Coût Dés extraction	Solution
Biosorption	R&D	Coût Facilité de mise en œuvre	Vitesse du procédé Risques biologiques Dés extraction	Solution

Synthèse générale

Les limites environnementales et de sécurité liées aux procédés conventionnels de dissolution-récupération de l'or et du palladium poussent la communauté scientifique à trouver des procédés alternatifs plus respectueux des principes de la **chimie verte** définis par Paul T. Anatas et John C. Warner et présentés en Figure I-20 [94].

Du point de vue de la lixiviation, les voies biochimiques et électrochimiques sont plus respectueuses de ces derniers que la voie chimique car elles nécessitent des apports de réactifs moindres et permettent une économie d'atome (principe 2) ainsi que la mise en place d'une chimie plus sûre (principes 3 et 12).

Du point de vue de la récupération, les voies d'adsorption ou d'extraction liquide-liquide nécessitent au moins trois étapes de procédé ce qui peut induire une production d'effluents aqueux supplémentaire (principes 1, 2, 8). La précipitation ou les voies de réduction chimique comportent quant à elles un intrant de réactifs. **Seule l'électrodéposition permet de récupérer le métal à partir de la solution de lixiviation avec un ajout modéré de réactifs et sans génération d'effluents aqueux supplémentaires.** Ainsi, l'association **Electrolixiviation-Electrodéposition** apparaît comme une solution d'intérêt pour mettre en œuvre un procédé alternatif de récupération des métaux précieux. Elle permet, à partir d'un déchet conducteur, d'obtenir un métal massif en une seule étape, avec des

intrants faibles de réactifs et sans dégradation de l'électrolyte (prévention des déchets, maîtrise énergétique, chimie plus sûre, économie d'atomes) moyennant un apport électrique.



Figure I-20 - Les douze principes de la chimie verte

Cependant, pour l'étape d'électrolixiviation ou d'électrodéposition, la fenêtre électrochimique restreinte de l'eau complique le traitement de nombreux métaux. Dans le cas des métaux précieux, la dissolution est généralement menée à potentiel élevé. La dissolution du métal ($E^0_{\text{Au(III)/Au}} = 1,53 \text{ V}$ et $E^0_{\text{Pd(II)/Pd}} = 0,99 \text{ V vs. ESH}$ [77]) est donc en compétition avec l'oxydation de l'eau Réaction I-3.



Par ailleurs, la solubilité des métaux précieux est faible en absence d'espèces complexantes. **Les chlorures** peuvent être ajoutés à la solution lixivante pour augmenter la solubilité et diminuer le potentiel d'oxydation du métal : $E^0(\text{AuCl}_4^-/\text{Au}) = 0,93 \text{ V}$ et $E^0(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}) = 0,62 \text{ V vs. ESH}$ [95]. En présence de protons, l'électrodéposition du métal va, quant à elle, être en compétition avec la réaction de génération d'hydrogène Réaction I-4 et celle de réduction de l'oxygène dissous Réaction I-5.



La formation d'oxygène à l'anode ou d'hydrogène à la cathode engendre une perte importante de l'efficacité énergétique du procédé, voire une inefficacité selon le métal. Cela entraîne également des contraintes en cas de génération importante de gaz. Une des alternatives disponibles consiste alors à remplacer l'eau par un autre électrolyte, à remplacer l'hydrométallurgie par la **solvométallurgie**.

d) De l'hydrométallurgie à la solvométallurgie et l'ionométallurgie

Le terme solvométallurgie peut être défini comme « l'ensemble des procédés et des techniques d'extraction des métaux contenus dans un matériau brut ou concentré, par dissolution dans une phase liquide non-aqueuse ». Ce terme a été introduit en 2017 par Koen Binnemans et Peter Jones [96].

Les avantages de la solvométallurgie vis-à-vis de l'hydrométallurgie avancés par ces auteurs sont une diminution des eaux usées issues des procédés, une diminution du nombre d'étapes (lixiviation et récupération pouvant être menées dans le même solvant) ainsi qu'une meilleure sélectivité de la phase de lixiviation limitant la consommation de réactifs. Cependant, le coût ou encore la toxicité des divers solvants non-aqueux par rapport à l'eau sont souvent limitants pour l'utilisation de ces technologies à l'échelle industrielle (TRL 3-4). Le Tableau I-8 suivant compare les divers solvants utilisés en solvométallurgie. Les sels fondus sont exclus de ce champ de la métallurgie car ils nécessitent une température de procédé très élevée.

Tableau I-8 - Comparaison entre les grandes familles de solvants – Nd : Non défini

Propriétés	Hydrométallurgie	Solvométallurgie			
	Eau liquide	Solvants moléculaires organiques	Liquides ioniques	Solvants eutectiques profonds	Fluides supercritiques (CO ₂ , H ₂ O)
Prix	++	+	--	+	+
Toxicité	++	+/-	-	+	++
Synthèse du solvant	++	-	--	-	++
Stabilité thermique	+	-	++	+	++
Fenêtre électrochimique	--	+	++	+	Nd
Tension de vapeur	+	--	++	++	Nd
Viscosité	++	++	--	-	++
Conductivité ionique	Non conducteur	Non conducteur	Faible	Forte	Non conducteur

Il faut cependant apporter de la nuance sur l'aspect toxicité et synthèse. En effet, pour dissoudre des métaux précieux, il est nécessaire d'ajouter des réactifs chimiques (complexants et oxydants) généralement toxiques. Ainsi, les solutions aqueuses ou les fluides supercritiques utilisés pour le **recyclage des métaux précieux** présentent une toxicité élevée (solution cyanurée, acide nitrique).

Parmi les solvants utilisables en solvométallurgie, ce sont les solvants moléculaires organiques, les **liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds**, qui présentent les fenêtres électrochimiques les plus importantes. Toujours dans une optique d'économie circulaire, ce sont donc les solvants les plus intéressants pour mettre en place un procédé électrochimique sans dégradation de l'électrolyte. De plus, la majorité des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds possèdent deux grands avantages par rapport aux solvants moléculaires :

- ce sont des conducteurs ioniques. L'utilisation de solvants moléculaires nécessite l'addition d'un électrolyte support pour être utilisés en électrochimie ;
- ils sont très peu volatils ce qui limite l'évaporation du solvant.

Ces caractéristiques rendent ces solvants intéressants pour mettre en place un procédé électrochimique de dissolution/récupération des métaux précieux **ne générant pas de vapeurs toxiques et limitant les effluents à retraiter**. Dans la prochaine partie, leur composition, leurs propriétés et les études de comportement électrochimique de l'or et du palladium réalisées dans ces solvants sont détaillées. L'ionométallurgie définira « l'ensemble des techniques solvométallurgiques dans les liquides ioniques ou solvants eutectiques profonds ».

4. Choix des liquides ioniques pour la dissolution électrochimique de Au et Pd

a) Historique et définition [97], [98]

Liquides ioniques [97], [98]

Un « liquide ionique » est un sel ionique, c'est-à-dire un composé **pur**, qui possède une température de fusion « basse ». Cette définition reste approximative : certains auteurs considèrent une température de fusion inférieure à 100 °C tandis que d'autres considèrent que le sel doit être liquide à température ambiante.

Le premier liquide ionique décrit est le nitrate d'éthylammonium (EAN) dont la découverte est attribuée à Paul Walden en 1914 [99]. Cependant, les liquides ioniques sont restés peu étudiés jusqu'à la fin des années 1990 où le nombre de publications a commencé à croître fortement. En effet, jusqu'en 1980, la majorité des liquides ioniques utilisés sont des mélanges entre des sels ioniques de type halogénures d'alkylpyridinium et $AlCl_3$ comme $C_2Py Br:AlCl_3 1:2$. Ils ont été utilisés dès 1951 pour l'électrodéposition de métaux [100]. Cependant, malgré leur potentiel pour diverses applications, ces solvants (liquides ioniques de première génération) ne sont pas stables à l'air. L'arrivée des cations imidazolium en 1982 [101] (liquides ioniques de seconde génération) puis de nouveaux anions comme BF_4^- [102] ou NTf_2^- [103] a donné naissance à des **liquides ioniques stables à l'air** (liquides ioniques de troisième génération) et ouvert ce champ de recherche à de nouvelles applications (chimie organique, dissolution de la cellulose, capture du CO_2 [97], [104]). Il existe dorénavant de nombreuses sous-familles de liquides ioniques comme les TSILS (*Task Specific Ionic Liquids*), les PILS (*Protic Ionic Liquids*) composés d'un acide et d'une base de Brønsted, les RTILS (*Room Temperature Ionic Liquids*) ou les SILS (*Solvate Ionic Liquids*). Depuis quelques années, le pic de publications dans le domaine (autour de 6 000 articles annuels) semble être atteint.

La faible température de fusion de ces sels est généralement imputable à la **diminution des interactions cations-anions**. Dans le cas présenté en Figure I-21, l'augmentation de la taille du cation, la délocalisation de sa charge et la présence d'interactions hydrogène participent à la diminution de l'interaction coulombienne $C^+ Cl^-$, ce qui explique que $C_4C_1Im Cl$ soit liquide à moins de 100 °C contrairement au chlorure de sodium ou au chlorure d'ammonium.

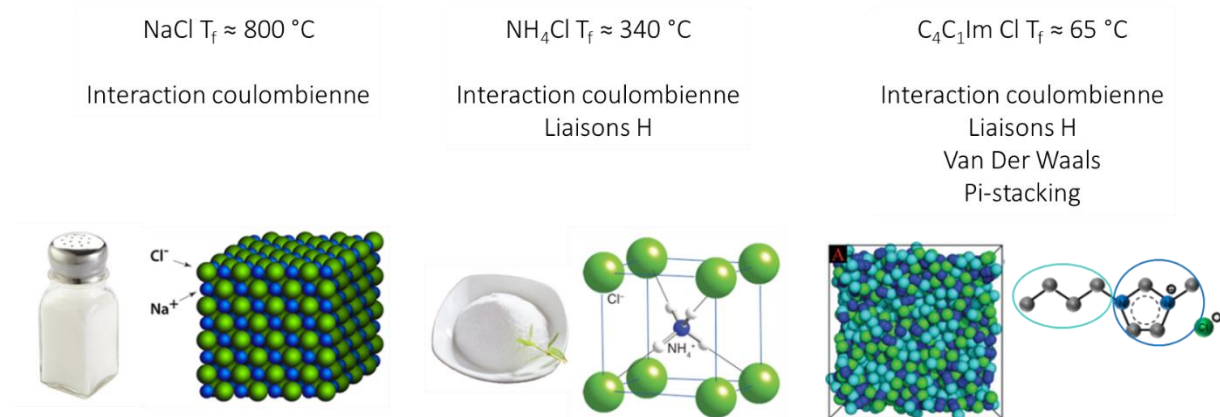


Figure I-21 - Température de fusion de différents sels de chlorure

Dans le cas de NaCl ou KCl liquide, on parle de **sels fondus ou molten salts**. Si l'amalgame entre *ionic liquids* et *room temperature molten salts* [103], [105] a été courant au cours du siècle dernier, il convient de distinguer ces deux familles car leurs propriétés physico-chimiques sont différentes [98]. Le terme **liquide ionique** et son abréviation **LI** est utilisée dans ce mémoire pour qualifier des sels

ioniques liquides à moins de 100 °C. La nomenclature et la structure des liquides ioniques utilisés et cités dans ce mémoire est disponible en Annexe I-2.

Solvants eutectiques profonds ou Deep Eutectic Solvents [106], [107]

Un **eutectique** (« qui fond aisément ») est un **mélange** de corps purs qui se comporte comme un corps pur vis-à-vis de la fusion. Le point eutectique correspond à la composition du mélange pour laquelle la **température de fusion est la plus faible**. Le terme eutectique a été introduit dès 1884 [108]. Le terme **deep eutectic solvent (DES) ou solvant eutectique profond**, est quant à lui, beaucoup plus récent. Il a été introduit par Abbott *et al.* en 2003 pour qualifier le mélange *ChCl:Urée 1:2* pour lequel « le point de fusion est considérablement plus faible que le point de fusion de chaque composant et permet au mélange d'être liquide à la température ambiante » [109]. Depuis, ces nouveaux solvants ont fait l'objet d'une recherche soutenue avec près de 6 000 références sur Scopus depuis 2003. Comme pour les LI, il existe aujourd'hui de nombreuses sous-familles de DES : les NADES [110], composés de produits naturels, les HDES, ou DES hydrophobes [111] ou encore les SUPRADES, composés de supramolécules comme les cyclodextrines. A partir de 2007, un souci de normalisation a poussé la communauté scientifique à classer les différents DES en 4 puis 5 familles (Figure I-22).

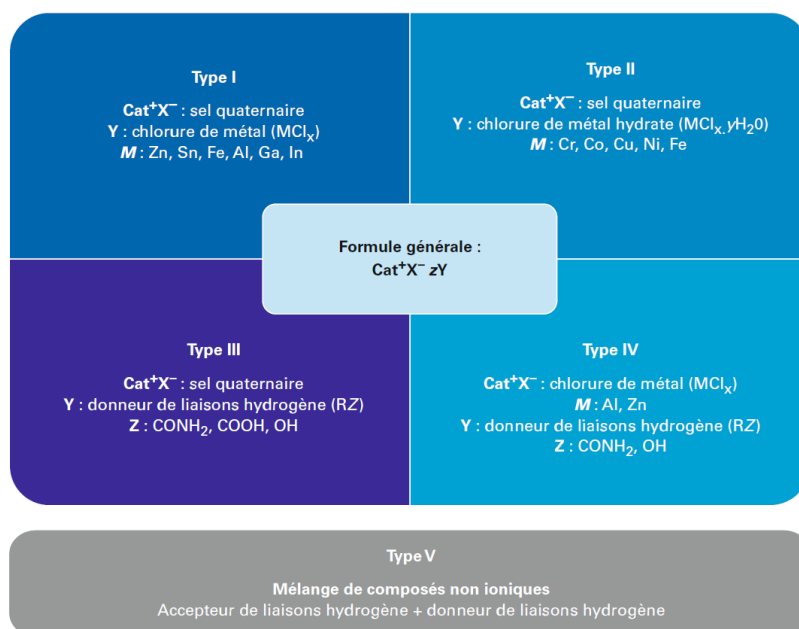


Figure I-22 - Classement des différents solvants eutectiques profonds [107]

Les liquides ioniques de première génération, décrits ci-dessus et fortement utilisés entre 1950 et le début des années 2000, sont en réalité des solvants eutectiques profonds de type I d'après cette classification. Les DES de type III et type IV sont les plus étudiés. Ils contiennent un **donneur d'hydrogène HBD (Hydrogen Bond Donnor)** généralement neutre et un **accepteur d'hydrogène HBA (Hydrogen Bond Acceptor)** qui est généralement un sel ionique (chlorure de choline, chlorure de zinc).

De nombreuses définitions ont été proposées pour délimiter la famille des DES. La plus récente est celle proposée par Martins *et al.* en 2019 [106] et traduite de l'anglais par Moufawad *et al.* [107] : un DES « est un mélange de deux ou plusieurs composés purs pour lequel la température du point eutectique est inférieure à celle d'un mélange liquide idéal, présentant des écarts négatifs importants par rapport à l'idéalité. La dépression de température doit être telle que le mélange soit liquide à la température de fonctionnement pour une certaine plage de compositions ».

En effet, pour un mélange idéal, il est possible de tracer le diagramme solide-liquide théorique. Les DES possèdent par définition un écart important entre ce diagramme théorique et le diagramme expérimental (Figure I-23). Il est cependant difficile de tracer le diagramme solide-liquide idéal des différents DES, ce qui est paradoxal car c'est cela qui permet de les définir. La déviation négative à l'idéalité pour les DES est généralement attribuée à la présence d'un **réseau de liaison H** diminuant les interactions cations-anions du sel organique ou métallique. Cependant, ce point reste insuffisant pour décrire l'écart à l'idéalité car le mélange éthanol-eau possède un réseau de liaison H important et un eutectique avec une déviation positive à l'idéalité [106].

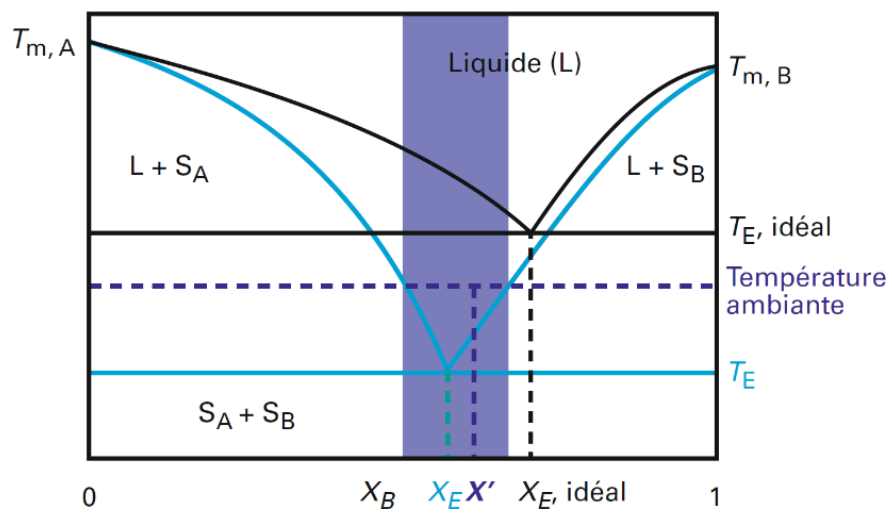


Figure I-23 - Représentation schématique d'un diagramme de phase solide-liquide en projection T-x d'un mélange idéal (ligne noire) et d'un mélange réel (ligne bleue) [107]

D'un point de vue pratique cependant, cet abaissement drastique du point de fusion est observable. En effet, le chlorure de choline (ChCl) est un solide qui se décompose à une température de 302 °C tandis que l'urée a une température de fusion de 134 °C. Pourtant, *ChCl:Urée 1:2* décrite par Abbott, a une température de fusion de 12 °C [112] : **le mélange de ces deux solides conduit donc à un liquide à température ambiante.**

De manière générale, le terme **solvants eutectiques profonds** est utilisé dans ce mémoire ainsi que l'abréviation anglaise **DES**. Des termes impropres comme *Ethaline* (ChCl:EG 1:2) et *Reline* (ChCl:U 1:2) sont utilisés dans la littérature pour définir certaines compositions. La nomenclature et la structure des solvants eutectiques profonds utilisés et cités dans ce mémoire est disponible en Annexe I-2. Le terme **solvants ioniques** est utilisé de manière impropre pour désigner à la fois les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds.

b) Propriétés des solvants ioniques : similarités et différences [113]

Les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds sont donc fondamentalement différents du point de vue conceptuel. Cependant, ils possèdent de nombreuses similarités.

Premièrement, ils sont **liquides sur une large gamme de températures** ce qui est primordial pour un solvant. De plus, contrairement à la plupart des solvants organiques, les DES et les liquides ioniques possèdent **une pression de vapeur saturante très faible voire négligeable** [114], [115]. Ce point-là est un avantage car il permet d'éviter la perte de solvant par évaporation et limite le risque d'inhalation de composés volatils toxiques par les opérateurs ainsi que le **risque incendie**. Cela permet de considérer les solvants ioniques comme des solvants **plus sûrs** que les solvants organiques. Cependant, cette faible volatilité induit une problématique importante : les liquides ioniques sont difficiles à purifier car ils ne **sont pas distillables**. Ils peuvent ainsi contenir des **impuretés** comme **l'eau** ou des

ions halogénure potentiellement préoccupants pour des utilisations électrochimiques, car ces espèces sont généralement électroactives dans le domaine de stabilité électrochimique des solvants ioniques. Les solvants ioniques peuvent contenir des quantités d'eau non négligeables. Certains DES sont considérés comme très hydrophiles (voire totalement miscibles avec l'eau) mais il est possible de trouver de nombreux DES [111], [116] ou LI hydrophobes [103], [117] utiles notamment dans le champ de l'extraction liquide-liquide.

Ces solvants peuvent généralement être utilisés à haute température autour de 100 °C pour les DES ou de 200 °C pour les LI sans **décomposition**. Cependant, l'évaporation de l'espèce la plus volatile des DES induit une modification de composition pouvant induire une solidification du mélange.

Ils sont également **stables électrochimiquement** en comparaison avec les milieux aqueux conventionnels. Les liquides ioniques possèdent des fenêtres électrochimiques allant de 2 à 6 V, ce qui leur vaut un intérêt particulier pour des applications électrochimiques [118], [119]. Les DES possèdent des fenêtres électrochimiques plus restreintes que celles des liquides ioniques (de 1 à 3 V) [119].

Ensuite, les solvants ioniques sont capables de **dissoudre** non seulement des espèces inorganiques comme les oxydes ou les sulfures de métaux [120], [121] mais également des espèces organiques comme la cellulose [122].

Enfin, ces deux familles sont **modifiables à façon**. Il est en effet possible d'imaginer de nombreuses combinaisons cations-anions ou HBA-HBD qui soient liquides à basse température. Ce dernier point a permis de développer le concept de Liquides Ioniques à Tâche Spécifique (TSILs) pour lequel à chaque application correspond un liquide ionique [123].

Le grand nombre de solvants ioniques donne naissance à une diversité importante de propriétés au sein de cette famille. A 25 °C, les viscosités des solvants ioniques vont généralement de la dizaine à la dizaine de milliers de centipoises [107], [124]. La conductivité de ces milieux est généralement comprise entre 0,1 et 10 mS.cm⁻¹ à cette même température. Cela est donc très éloigné des acides minéraux dilués dans l'eau utilisés classiquement en hydrométallurgie (H₂SO₄, HCl, HNO₃) ayant des viscosités de l'ordre du centipoise et des conductivités de plusieurs centaines de mS.cm⁻¹ [118].

De manière générale, les DES sont **moins chers que les LI** [112]. Dans le cas des NADES, ils peuvent être bio-sourcés [125]. Ils sont également considérés comme plus facilement biodégradables [126] et moins toxiques [127], [128] même si ce point ne fait pas consensus, puisque *ChCl:EG 1:2* n'est pas forcément biodégradable [129] et certaines compositions présentent une écotoxicité non négligeable [130], [131]. Les études comparant les LI et les DES à ce sujet sont rares.

Leur étiquette de « solvant vert » repose sur leur stabilité (thermique, chimique, électrochimique) et leur faible volatilité qui permet d'envisager **des procédés sans perte de solvant** et donc sans génération d'eau usée comme dans les procédés hydrométallurgiques. Cependant, très peu d'études **d'analyse de cycle de vie globale** des solvants ioniques sont disponibles car les données de synthèse sont généralement inconnues [132]. Il est impératif de comparer les **impacts environnementaux** de ces solvants vis-à-vis des solvants usuels pour déterminer si le remplacement de l'hydrométallurgie conventionnelle par des procédés basés sur l'utilisation de solvants ioniques (procédé **ionométallurgique**) a réellement **un intérêt environnemental**.

Hormis les aspects toxicologiques, écotoxicologiques et économiques, deux propriétés peuvent s'avérer rédhibitoires pour l'utilisation des solvants ioniques pour un procédé électrochimique : **leurs faibles propriétés de transport** (faible conductivité, forte viscosité) et leur caractère **hygroscopique**. Les propriétés de transport sont traitées plus en détail dans le Chapitre III.

c) Etat de l'art du comportement électrochimique de Au et Pd dans les solvants ioniques

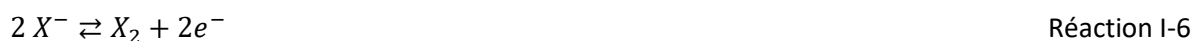
L'électrolyte utilisé pour le procédé d'électrolxiviation/électrodéposition doit impérativement **permettre la dissolution anodique des métaux cibles à savoir l'or et le palladium**. Ensuite, il doit permettre de récupérer le métal électrochimiquement sans dégrader le solvant. Cette partie aborde l'état de l'art du comportement électrochimique de l'or et du palladium dans les solvants ioniques.

Stabilité électrochimique des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds [133]

La fenêtre électrochimique ou d'électro-inactivité d'un électrolyte est définie comme **la gamme de potentiels dans laquelle le solvant ne subit pas de réaction redox**. La limite anodique est le potentiel à partir duquel l'oxydation du solvant débute tandis que la limite cathodique est le potentiel en dessous duquel la réduction du solvant a lieu. Etant donnée la grande concentration molaire du solvant (de 3 M à 5 M pour des liquides ioniques et 55 M pour de l'eau pure), l'intensité absolue de dégradation croît rapidement au-delà de ces limites. De manière pratique, les fenêtres de stabilité sont mesurées par voltampérométrie. Les limites de stabilité sont obtenues par méthode graphique (tangentes) ou en définissant une densité de courant de coupure arbitraire comme 1 ou 5 mA.cm⁻².

La stabilité cathodique d'un liquide ionique est généralement **associée à la réduction de son cation**. Kroon *et al.* ont détaillé les mécanismes possibles de réduction pour les cations imidazolium et pyrrolidinium. La réduction induit généralement la formation d'un radical qui se recombine en formant des gaz à partir des motifs alkyles (méthane, butane), et pouvant conduire à des ouvertures de cycle pour les pyrrolidiniums ou des dimères pour les imidazoliums [134].

Les cations les plus stables sont les phosphoniums ou les ammoniums quaternaires car les réactions radicalaires sont plus difficiles à initier sur ces espèces. Les imidazoliums sont les moins stables des cations, généralement utilisés avec une limite cathodique autour de -2 V vs. ESH. Cependant, Howlett *et al.* [135] ont proposé une réduction cathodique de l'anion du liquide ionique C₃C₁Pyrr⁺NTf₂⁻ précédant la réduction du cation. De manière générale, **la dégradation des anions intervient plutôt dans la limite anodique d'utilisation du solvant**. Les liquides ioniques halogénés possèdent les fenêtres électrochimiques les plus faibles : l'oxydation des halogénures intervient à potentiel relativement bas selon les Réaction I-6 et I-7 [136]–[139].



Les potentiels standard en milieux aqueux des couples X₂/X⁻ sont en effet égaux à 1,36 ; 1,09 et 0,62 V vs. ESH pour X = Cl, Br et I [77]. Expérimentalement, deux pics d'oxydation sont observables pour les bromures et les iodures sur platine tandis qu'un seul pic est observable pour les chlorures. Les deux réactions se déroulent donc au même potentiel ou bien une des deux réactions n'a pas lieu. L'anion NTf₂⁻ quant à lui s'oxyde plutôt à partir de 2,5 V vs. ESH [135].

Dans le cas des DES, **la limite anodique est généralement associée à l'oxydation de l'anion de l'HBA**. Dans le cas du chlorure de choline, l'oxydation des anions chlorure constitue la limite anodique de dégradation du solvant autour de 1,2 V vs. ESH. L'absence d'un pic retour significatif dans *ChCl:EG 1:2* est généralement associée à la faible solubilité du dichlore dans ce solvant [140], [141]. Selon les conditions, l'oxydation de l'ion cholinium peut avoir lieu pour former l'ion bêtaïinium associé.

La limite cathodique est plus sujette à caution. Pour les DES synthétisés à partir d'acide carboxylique, elle est proche de 0 V vs. ESH. **La réduction du proton acide** (Réaction I-4 p.29) semble être le mécanisme cathodique principal dans ces solvants. En absence d'acide carboxylique comme dans le *ChCl:EG 1:2* ou *ChCl:U 1:2*, la réduction de l'eau n'a pas été clairement identifiée sur les

voltampérogrammes et la dégradation cathodique a lieu généralement au-delà de -1 V vs. ESH. Elle est associée à **la dégradation du cation ammonium** [141], [142] qui peut conduire à la formation de triméthylamine (volatil) ou de formaldéhyde.

Les valeurs des fenêtres électrochimiques rapportées dans la littérature sont cependant difficilement comparables notamment en raison de l'utilisation d'électrodes de quasi-référence mais également par les conditions expérimentales très diverses utilisées. En effet, **le matériau d'électrode utilisé à une influence importante sur les limites anodique et cathodique** [143]. L'eau a également un impact fort sur les fenêtres électrochimiques du solvant. En effet, l'ajout d'eau diminue les fenêtres électrochimiques de par sa faible stabilité. Elle peut également donner naissance à de nouvelles réactions de dégradation anodique et cathodique du solvant ionique [142], [144]. A haute concentration en eau, le liquide ionique tend vers une solution aqueuse et les limites de stabilité électrochimique sont celles de l'eau [145], [146]. Dans le cas où l'eau est considérée comme une impureté, sa réduction constitue une réaction parasite importante pour l'électrodéposition des métaux en particulier dans les DES très hydrophiles.

Les limites cathodique et anodique d'utilisation des solvants ioniques ont été mesurées sur Au et Pd dans cette étude car, suite à une première phase transitoire d'électrodéposition pour recouvrir la cathode du métal cible, les réactions anodique et cathodique se déroulent sur le métal en question.

Comportement électrochimique de l'or dans les solvants ioniques

L'or peut être dissous et complexé en milieu aqueux en présence de nombreuses espèces décrites précédemment. Ses principaux degrés d'oxydation sont **Au(I) et Au(III)**. Cependant, Au(I) est **instable** en milieu aqueux et se décompose via la Réaction I-8 de **dismutation**.



Depuis 2000, de nombreux travaux de dissolution chimique et électrochimique de ce métal en milieu solvant ionique ont été entrepris. Tout d'abord, le groupe de Whitehead a travaillé sur des combinaisons entre le liquide ionique $C_4C_1Im HSO_4$ et des oxydants (chlorure ferrique, HSO_5^-) et complexants (thiols, thiourée) conventionnels qui permettent de dissoudre l'or contenu dans des minerais comme la chalcopirite [147]–[149]. En 2012, la thèse de E. Billy combine cette dissolution chimique dans les liquides ioniques (lixiviation d'or à $40 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 80°C) à la récupération électrochimique avec régénération du milieu [150]. Plus récemment, les liquides ioniques trihalogénés comme $C_6C_1Im Br_2I$ ont été utilisés pour dissoudre l'or à des vitesses allant de 3 à $8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ [151].

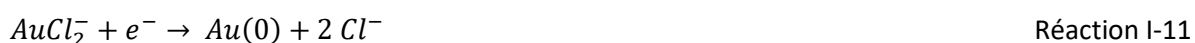
Du côté des solvants eutectiques profonds, un système électro-catalytique **de dissolution de l'or dans $ChCl:EG 1:2$ en présence de I_2** , similaire à celui de E. Billy, a été proposé en 2015 par le groupe d'Abbott [140]. I_2 est fortement soluble dans cet électrolyte et permet de dissoudre l'or sous la forme Au(I) via la Réaction I-9.



Les iodures générés sont oxydés pour poursuivre la dissolution. Ce procédé a été appliqué à des minerais et des alliages semi-conducteurs. **Il a été utilisé pour des boues anodiques par Popescu et al. en 2020** [152]. Ces voies chimiques ou électrochimique-chimiques sont intéressantes car elles permettent de traiter des déchets **non conducteurs** comme de la poudre ou des minerais.

Les premières études du comportement électrochimique de l'or dans les liquides ioniques datent du début des années 1990. Hussey *et al.* [153] ont utilisé le chloroaluminate basique $C_2C_1Im Cl:AlCl_3 0,44:0,56$ pour déposer électrochimiquement de l'or à partir de $AuCl_3$. Ce sont les premiers à mettre en évidence **la présence de Au(I)** par UV dans les milieux liquides ioniques. Cependant, ils notent que

la stabilité de Au(I) est liée à une cinétique lente de la dismutation de Au(I) car celle-ci reste favorable thermodynamiquement. Ils proposent une réduction de Au(III) en deux étapes :



Dans les liquides ioniques de type $\text{C}^+ \text{NTf}_2^-$ ou $\text{C}^+ \text{BF}_4^-$, **aucune dissolution anodique de l'or n'est observée** au sein de la fenêtre électrochimique du solvant. Comme pour le milieu aqueux, la dissolution de l'or en milieu liquide ionique est réalisable en présence d'halogénures. Cependant, les liquides ioniques halogénés sont très visqueux (voire solides) à température ambiante, ce qui conduit à leur manipulation à haute température (> 70 °C). Pour résoudre ce problème, **des mélanges de liquides ioniques** contenant un **liquide ionique diluant** (faible viscosité, grande stabilité, hydrophobie) et un **liquide ionique complexant** favorisant la dissolution de l'or ont été utilisés à partir de 2006 par Aldous *et al.* ($\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2/\text{Cl}$ [154]), Oyama *et al.* ($\text{C}_4\text{C}_1\text{Im BF}_4/\text{Cl}$ [155]) et Billy *et al.* ($\text{C}_4\text{C}_1\text{Im MeSO}_3/\text{Cl}$ [156]). Ces trois groupes observent la dissolution de leur électrode d'or qu'ils attribuent à divers mécanismes (électrochimique-chimique pour le groupe d'Aldous et électrochimique directe pour les deux autres). Le point important mis en lumière par ces travaux est la contribution mineure de l'anion diluant (BF_4^- , MeSO_3^- et NTf_2^-) au comportement de l'or. Concernant l'anion complexant, des essais ont été menés avec les ions bromure [157], iodure [158], acétate [159] et dicyanamide [160]. La dissolution est observée en milieu bromé et en milieu iodé mais pas en présence d'acétate ou de dicyanamide. Le profil des voltampérogrammes cycliques est identique pour les bromures et les chlorures (trois pics anodiques et deux pics cathodiques). Cependant, Katayama *et al.* [157] ont montré que le couple $\text{AuBr}_4^-/\text{Au}$ a un potentiel supérieur à celui de $\text{AuBr}_2^-/\text{Au}$ ce qui conduit à la **stabilité thermodynamique de Au(I)** mais également à la possibilité de dissoudre l'or via la Réaction I-12 de **médiamutation**.



Concernant les DES, le groupe d'Abbott [161], a étudié le comportement anodique de 9 métaux dont l'or dans *ChCl:EG 1:2* et dans le liquide ionique $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Cl}$. Il en ressort qu'un phénomène de passivation de l'or a lieu, lié à l'apparition d'un film insoluble inconnu à la surface du métal, dans le DES. Ce film est partiellement dissous avec la température. Aucun phénomène de passivation n'est observé à 70 °C dans le LI mais le courant est plus faible que dans *ChCl:EG 1:2* (différence de viscosité entre les deux électrolytes). Enfin, *ChCl:Urée 1:2* a été utilisée pour déposer de l'or mais aucun pic de dissolution anodique n'a été observé dans ce solvant lors de ces études [162], [163].

Comportement électrochimique du palladium dans les solvants ioniques

En milieu aqueux, le palladium se trouve au degré d'oxydation II ou IV selon le pH et le potentiel. Pd(II) forme un complexe plan carré de type PdX_4^{2-} ou bipyramidal quand il est solvato $\text{PdX}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ [95], [164]. Comme pour l'or, la dissolution du palladium a été réalisée dans les liquides ioniques trihalogénés (appliquée à des déchets de catalyseurs automobiles) [165], mais seulement deux publications concernant la dissolution anodique d'électrodes métalliques dans les solvants ioniques ont été rapportées [150], [166]. En revanche, depuis 1989, de nombreux groupes se sont intéressés à l'électrodéposition de ce métal dans les chloroaluminates [167], les liquides ioniques de troisième génération [168]–[170] ou les solvants eutectiques profonds *ChCl:EG 1:2* et *ChCl:U 1:2* [166], [171]–[173]. La majorité des essais ont été conduits dans des électrolytes contenant des chlorures ou des bromures et un sel du type PdX_2 . Des mélanges similaires à ceux présentés dans le cas de l'or ont été utilisés par le groupe de Katayama [168], [174].

Au niveau de l'électrodéposition, la réaction présente souvent deux étapes qui révèlent la présence de plusieurs complexes [175] ou d'une adsorption de surface du complexe majoritaire PdX_4^{2-} précédant

le dépôt [176]. Une oxydation attribuée à la dissolution du dépôt de palladium est parfois observée sur les courbes voltampérométriques [95], [176].

Comme pour l'or, il y a peu de discussions concernant le rôle du cation dans le comportement électrochimique du palladium. Seul les cations imidazolium, pyrrolidinium et betainium [177] ont été testés. L'influence de la longueur de chaîne alkyle a également été étudiée pour l'électrolyte $C_nC_1Pyrro NTf_2 + 0,02 M C_nC_1Pyrro Br$ ($n = 4, 6, 10$). Katayama *et al.* [168] ont montré que la position des pics d'oxydation dépend de la longueur de chaîne sans le discuter en profondeur.

Comparaison entre les études dans les solvants ioniques et les procédés conventionnels

La métallurgie de l'or et du palladium dans les solvants ioniques se développe depuis les années 2000. La majorité des publications rapportant la dissolution anodique ou chimique de l'or et du palladium dans ces milieux mettent en jeu des halogénures et des réactifs de l'hydrométallurgie conventionnelle. Le Tableau I-9 regroupe quelques études d'ionométallurgie des métaux précieux et compare leur vitesse à celles des procédés conventionnels en milieu aqueux de placage ou d'électroraffinage des métaux précieux et du cuivre. Il apparaît que les vitesses de dissolution (voie chimique) ou de récupération (électrodéposition ou EL-ECD) sont plus faibles que celles en milieu aqueux. En solvant ionique, les vitesses sont comprises entre **1 et 40 $mg.h^{-1}.cm^{-2}$ ou 10 à 400 $g.h^{-1}.m^{-2}$** .

Tableau I-9 - Ionométallurgie et électrométallurgie des métaux précieux : vitesses et conditions *estimée à partir de la densité de courant mesurée ou appliquée

Chimie - Oxydants	Métal	Solution	T (°C)	Vitesse de dissolution ($mg.h^{-1}.cm^{-2}$)	Ref.
O_2	Au	Cyanures	25	1,9	[178]
$Fe(III), HSO_5^-$	Au	LI - Chlorure	25 - 50	-	[148]
$Fe(III), Ox_1L_y$	Au	LI - Chlorure	80	4 - 40	[150]
Polyhalogène X_3^-	Pd	LI - Trihalogénure	22 - 80	-	[165]
Polyhalogène Br_2I^-	Au	LI - Trihalogénure	40	3 - 8	[151]
Electrochimie	Métal	Electrolyte	T (°C)	Vitesse de dépôt ($mg.h^{-1}.cm^{-2}$)	Ref.
Electrodéposition	Pd	DES - $ChCl:U 1:2$	70 - 100	0,1- 0,5*	[166]
Electrodéposition	Pd	LI - Chlorure	70 - 100	1 - 2*	[170]
EL-ECD	Pt	LI - Chlorure	100	5 - 10*	[179]
Electrocatalytique	Au	DES - $ChCl:EG 1:2$	25	20 - 30*	[140]
EL-ECD (placage)	Au	Citrates /Sulfites	50 - 70	20 - 60	[180]
EL-ECD (placage)	Pd	Ammoniaque	20 - 55	7 - 70	[180]
EL-ECD (placage)	Ag	Cyanures / Carbonates	18 - 35	20 - 100	[180]
EL-ECD (Wohlwill)	Au	HCl 3-4 M	60 - 75	25 - 300	[181]
EL-ECD (Moebius)	Ag	HNO_3 0,1 M	-	80 - 160	[181]
Electroraffinage	Cu	H_2SO_4 2M	65	23 - 26	[181]

La Figure I-24 regroupe les densités de courant utilisées pour les procédés et études électrochimiques du Tableau I-9 ainsi que celles utilisées pour les électrolyses grand volume (aluminium, chlore-soude, chlorate de sodium ou hydrogène) [182]–[184]. **Entre une et deux décades de densité de courant sont observables entre les procédés conventionnels de la métallurgie et ceux proposés en milieu solvant ionique.** Dans la suite du manuscrit, les procédés d'électroraffinage (Moebius, Wohlwill et cuivre) sont cités régulièrement à titre comparatif.

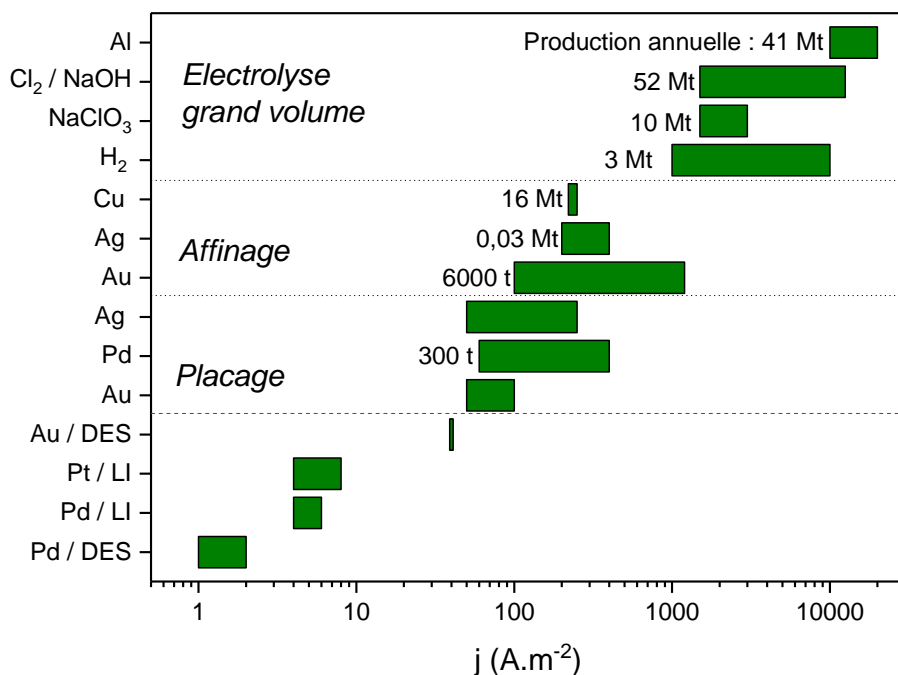


Figure I-24 - Comparaison des densités de courant utilisées dans les procédés industriels d'électrolyse, d'électroraffinage et de placage et des densités de courant rapportées pour quelques essais de récupération des métaux en solvant ionique
Références en Tableau I-9

d) Choix des solvants d'étude

Comme présenté à la fin de la partie précédente, la mise en place d'un procédé innovant de traitement des métaux précieux semble reposer sur l'utilisation de nouveaux solvants. De plus, le développement **d'un procédé d'électrolixiviation-électrodéposition direct nommé EL-ECD** pour la récupération de métaux est intéressant dans l'optique d'utiliser le moins de réactifs et de générer le moins de déchets possible.

Ce procédé doit respecter le **cahier des charges** suivant :

- comporter une seule étape incluant une dissolution du métal à traiter à l'anode et une électrodéposition simultanée à la cathode ;
- atteindre des rendements anodique et cathodique de 100 % de manière à éviter toute dégradation de l'électrolyte. Cela permettra de diminuer le prix du procédé et de supprimer la production de déchets des procédés hydrométallurgiques classiques.

Les solvants ioniques présentent une synergie particulière avec ce genre de procédé grâce à leur large fenêtre électrochimique et leur faible tension de vapeur. Dans ce manuscrit, une preuve du concept EL-ECD en milieu solvant ionique pour la récupération de l'or et du palladium est présentée. Ce type de procédé EL-ECD a été étudié en milieu liquide ionique pour la récupération du cuivre [185], du platine [186] ou de l'or [187], [188]. Aucun procédé de ce type n'a été proposé pour le palladium. Les déchets ciblés pour ce procédé sont les boues anodiques chargées en métaux précieux obtenues en aval des procédés pyrométallurgiques de traitement des cartes électroniques. Aucun essai sur déchet réel n'a été mené au cours de la thèse. Les expériences ont été conduites sur des fils et des plaques de métaux purs.

Concernant les liquides ioniques, le concept de **mélanges de liquides ioniques** a été sélectionné car il a été précédemment utilisé pour étudier le comportement électrochimique de l'or [154], du palladium [168] ou même du platine [189] dans les liquides ioniques. Cela permet d'utiliser des liquides ioniques halogénés dilués à basse température : les liquides ioniques purs C₄C₁Im Cl (T_f = 65 °C)¹⁴ ou C₄C₁Im Br

($T_f = 81\text{ °C}$)¹ sont solides à température ambiante. Le liquide ionique de référence de cette étude est le mélange **C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03}**. Il a été choisi pour diverses raisons. Tout d'abord ce mélange a été décrit pour la dissolution de l'or [154] et il possède une viscosité relativement faible pour un liquide ionique (environ 30 cP à 25 °C). De plus, son liquide ionique diluant C₄C₁Im NTf₂ est très stable à l'air et ne s'hydrolyse pas contrairement à C₄C₁Im BF₄.

L'étude de l'**anion complexant** a été menée sur les mélanges C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}X_{0,03} (X⁻ : Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, DCA⁻, DMP⁻, OAc⁻, OTf⁻, MeSO₃⁻, NO₃⁻). Ces mélanges correspondent à une concentration de 0,1 M de X⁻ dans C₄C₁Im NTf₂. A travers cette série, le comportement de Au et Pd vis à vis des halogénures (complexants usuels des métaux nobles) mais aussi des anions fortement (OAc⁻, DMP⁻) et faiblement basiques (OTf⁻, MeSO₃⁻) a été étudié. La stabilité anodique de ces mélanges est liée à l'oxydation de l'anion complexant X⁻ qui intervient à un potentiel inférieur à celui de l'anion diluant NTf₂⁻.

La fraction molaire de C₄C₁Im Cl dans C₄C₁Im NTf₂ a également été modulée de **x = 0,01 à 0,22**. Les mélanges ayant une fraction de 0,37 et 0,5 cristallisent à température ambiante.

L'étude du **cœur cationique et de la longueur de chaîne alkyle** repose sur les mélanges C⁺ NTf₂⁻ + 0,1 M C⁺ Cl (C⁺ : C₂C₁Im⁺, C₄C₁Im⁺, C₈C₁Im⁺, C₄C₁C₁Im⁺, C₄C₁Pyrro⁺, C₄C₁Pip⁺ et P₆₆₆₁₄⁺) qui possèdent des acidités de Lewis et des viscosités différentes [190]–[192].

Concernant les DES, le choix des **DES de type III** est naturel, pour éviter la présence indésirable de métaux comme le zinc en solution et l'électrodéposition d'alliages. **ChCl:EG 1:2** est la référence choisie car elle est décrite dans la littérature pour la dissolution de l'or et possède de bonnes propriétés de transport pour une utilisation en électrochimie. **Le chlorure de choline** a été choisi comme HBA pour son faible prix et la présence des anions chlorure. L'étude des DES a porté uniquement sur le donneur de liaisons H (éthylène glycol, urée, acide malonique et thiourée). L'urée et la thiourée ont été sélectionnées car ce sont des espèces utilisées en hydrométallurgie comme complexants.

L'ensemble des électrolytes testés est regroupé dans le Tableau I-10. La nomenclature des solvants ioniques est disponible en Annexe I-2.

Tableau I-10 - Résumé des électrolytes étudiés pour le comportement anodique de l'or et du palladium

Paramètre étudié	Type d'électrolyte	Variable
Anion complexant	C ₄ C ₁ Im (NTf ₂) _{0,97} X _{0,03}	X ⁻ : Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , DCA ⁻ , DMP ⁻ , OAc ⁻ , OTf ⁻ , MeSO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻
Concentration de l'anion complexant	C ₄ C ₁ Im NTf ₂ ⁻ + xM C ⁺ Cl ⁻	x = 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1
Cation	C ⁺ NTf ₂ ⁻ + 0,1 M C ⁺ Cl ⁻	C ⁺ = C ₄ C ₁ Im ⁺ , C ₄ C ₁ C ₁ Im ⁺ , C ₄ C ₁ Pyrro ⁺ , C ₄ C ₁ Pip ⁺ et P ₆₆₆₁₄ ⁺
Longueur de chaîne alkyle	C _n C ₁ Im ⁺ NTf ₂ ⁻ + 0,1 M C _n C ₁ Im ⁺ Cl ⁻	n = 2, 4, 8
DES	ChCl – HDB (composition variable)	HDB = thiourée, urée, éthylène glycol, acide malonique

¹ https://iolitec.de/en/products/ionic_liquids

Conclusion et objectifs de la thèse

- Pourquoi mettre en place des filières de recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques ?

La gestion des déchets électroniques générés dans le monde est un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle. Leur nombre croissant depuis des années et leur composition riche en métaux ont donné naissance au terme « Mine urbaine » pour qualifier ce gisement de ressources secondaires. La récupération des métaux contenus dans ces déchets constitue une opportunité majeure pour diminuer le bilan environnemental de l'extraction minière des métaux tout en permettant à des nations au sol géologiquement pauvre de disposer de ressources secondaires importantes. De plus, cette exploitation de ressources secondaires peut avoir un fort intérêt économique car ces dernières contiennent des concentrations d'or ou de palladium nettement plus grandes que les gisements actuellement exploités.

- Quels sont les différents composants d'intérêt des déchets d'équipements électriques et électroniques ?

La mine urbaine contient des objets très divers en nombre et en composition allant du réfrigérateur à la tablette en passant par le téléphone portable. La carte électronique est l'élément commun à tous ces appareils. Elle contient différentes proportions de métaux selon son utilisation. Les cartes issues des produits high-tech comme les tablettes, ordinateurs ou téléphone sont appelées cartes riches car elles contiennent des quantités importantes de métaux précieux comme l'or et le palladium.

- Comment sont recyclés ces métaux actuellement ?

La récupération de ces métaux précieux repose principalement sur une métallurgie associant procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques très matures technologiquement. Cependant, les voies hydrométallurgiques conventionnellement utilisées pour raffiner l'or ou le palladium (cyanuration, oxydation au chlore) présentent de nombreuses limites environnementales et de sécurité (toxicité, corrosion). Malgré une recherche intensive sur le sujet, l'hydrométallurgie conventionnelle peine à remplacer ces procédés historiques de la métallurgie de l'or et des platinoïdes pour des raisons majoritairement économiques.

- Comment l'association liquide ionique-solvant eutectique profond / électrochimie peut-elle constituer une voie de recyclage alternative ?

Depuis quelques dizaines d'années, l'utilisation des solvants ioniques en métallurgie extractive marque une rupture avec les voies hydrométallurgiques conventionnelles. Leurs propriétés spécifiques, en particulier leur grande stabilité et leur faible volatilité/corrosivité, associées à un procédé électrochimique d'électrolxiviation-électrodéposition directe (EL-ECD) comportant une seule étape est prometteur pour permettre de diminuer les rejets d'effluents et l'utilisation de réactifs dangereux.

Pour ce type de procédé, l'électrolyte doit posséder certaines caractéristiques :

- il doit être liquide sur une large gamme de températures et le moins visqueux possible pour faciliter le **transport de matière** au sein de l'électrolyseur et ainsi augmenter les performances de l'électrolyte (vitesse, énergie) ;
- il doit évidemment permettre **d'oxyder à bas potentiel** le métal cible mais également de le **solubiliser** et enfin de le **déposer** ;
- il doit être stable **à l'air** (ne pas subir d'hydrolyse ou d'oxydation à l'air), **thermiquement** (pas de décomposition ou d'évaporation à la température de travail) et **électrochimiquement** (pas de dégradation sur une large gamme de potentiels) dans l'optique d'être **recyclé**.

Les liquides ioniques ainsi que les solvants eutectiques profonds **répondent en grande partie à ce cahier des charges**. Ils ont en effet été testés pour diverses applications électrochimiques [118], [193].

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'influence de la nature des liquides ioniques ou solvants eutectiques profonds présélectionnés (Figure I-25) sur le **comportement électrochimique de l'or et du palladium** (Chapitre II) mais également sur les **propriétés de transport macroscopiques** (conductivité, viscosité) de ces solvants (Chapitre III). Basée sur ces résultats, **une évaluation du procédé EL-ECD** de récupération de l'or et du palladium dans les solvants ioniques est réalisée dans le Chapitre IV.

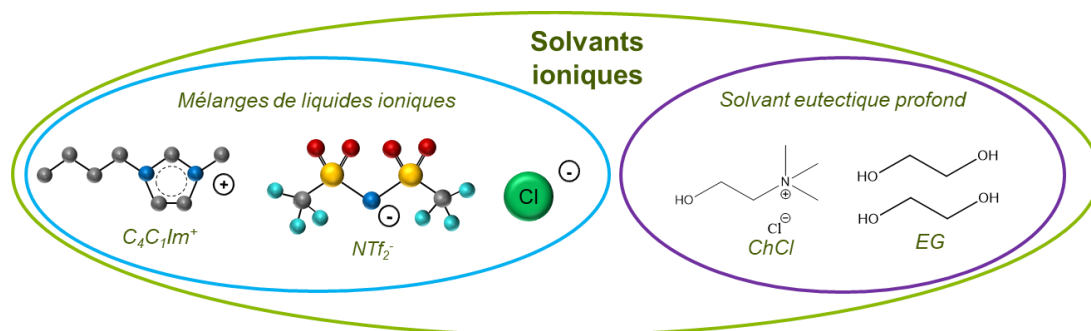


Figure I-25 - Les solvants ioniques utilisés : les mélanges de liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds

Annexe

Annexe I-1 : procédé industriel de recyclage des métaux contenus dans les DEEE

Glencore : Procédé Noranda

La fonderie Glencore à Noranda au Québec est un des sites majeurs du recyclage des DEEE. Le procédé Noranda, décrit en 1994 [194] et mis en place en 1997, permet de traiter 740 000 tonnes de concentré de cuivre et autres matériaux [195] dans des fours miniers.

Les matériaux sont conduits dans un premier réacteur chauffé à 1200 °C avant d'être envoyés vers le convertisseur Noranda. A la sortie de ces deux étapes, la pureté du cuivre est de 98 %. Un concentrateur permet de séparer physiquement les impuretés (broyage, flottation). Les convertisseurs permettent ensuite de purifier à nouveau le cuivre et enfin les fours à anode éliminent l'excès d'oxygène ce qui produit des anodes de cuivre à 99,1 %. Ces dernières sont envoyées vers l'usine CCR de Glencore pour affinage. Les rejets de SO_x de l'usine sont valorisés à 96 % pour fabriquer de l'acide sulfurique.

L'usine CCR [196] utilise un procédé d'électroraffinage. Les anodes de cuivre d'une pureté de 99 % sont dissoutes dans un électrolyte (H₂SO₄) et le cuivre est récupéré avec une pureté de 99,99 % à la cathode. Ce procédé entraîne la formation d'une boue anodique concentrée en métaux précieux qui est convertie en un matériau appelé « Doré », coulé en anodes via un convertisseur rotatif.

Ces anodes sont dissoutes dans l'acide nitrique et l'argent qu'elles contiennent est récupéré par électrodéposition (**procédé Moebius** [181]).

La nouvelle boue anodique récupérée est purifiée par des procédés hydrométallurgiques non décrits pour obtenir des lingots d'or (99,99 %) et une poudre de platinoïdes.

L'usine permet de récupérer Cu, Ag, Au, Ni, Te, Se et des platinoïdes à partir de déchets miniers et électroniques. Le schéma général du procédé est donné en Figure I-26.

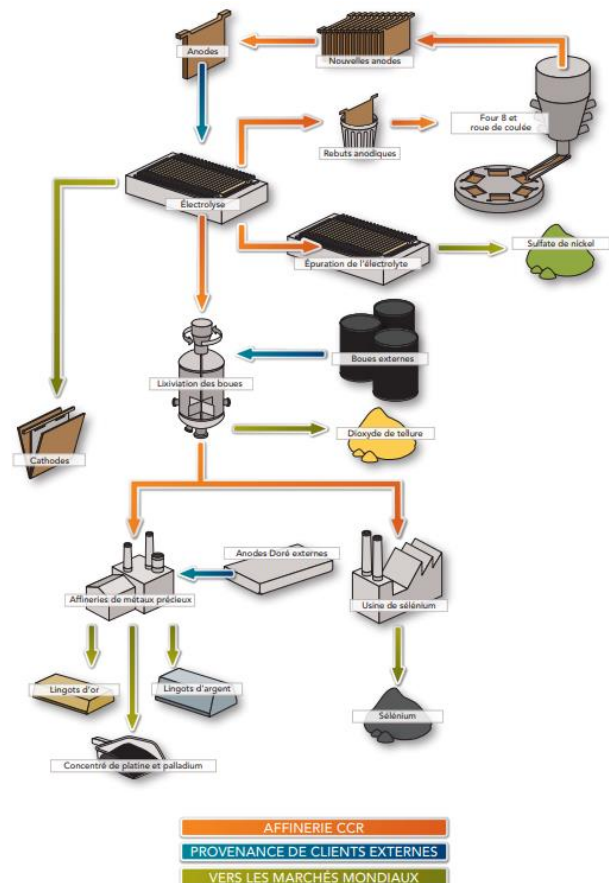


Figure I-26 - Affinage des métaux à l'usine CCR de Glencore [197]

Procédé UMICORE :

Le site de Hoboken en Belgique est le plus grand site de traitement de DEEE au monde. 17 métaux, dont l'or et l'argent, sont récupérés à partir de téléphones mobiles, d'ordinateurs portables, de catalyseurs automobiles ou de rebuts de production. Le principe est similaire à celui de Noranda, mais les boues du premier étage sont envoyées vers une seconde installation (four à plomb) utilisant le procédé Harris pour la récupération des métaux dits spéciaux comme Se, In et Te. De plus, les matériaux sont introduits directement après le broyage, sans tri. Les plastiques jouent ainsi le rôle de combustible et d'agents réducteurs. L'usine produit la totalité des platinoïdes sous forme de poudre et toutes les opérations d'affinage s'effectuent sur le site. Umicore fabrique chaque année près de 7 % de la demande mondiale en palladium [5], [197]. Le schéma du procédé est donné en Figure I-27.

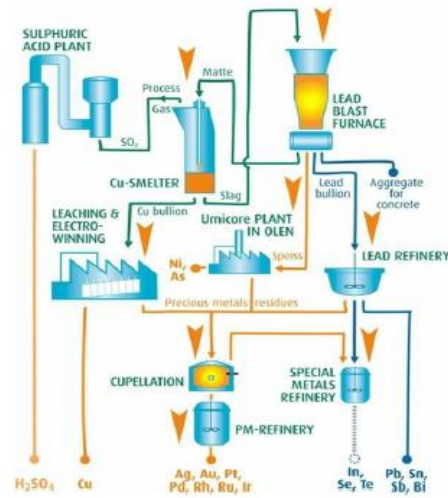


Figure I-27 - Schéma du procédé de récupération des métaux Umicore Hoboken [5]

Aurubis : Kayser recycling system

Aurubis est une entreprise allemande, leader mondial de la fabrication de cuivre à partir de sources primaires ou secondaires [198]. Quatre de ses sites sont spécialisés dans le recyclage de déchets électroniques : Hamburg et Lünen en Allemagne, Olen en Belgique et Pirdop en Bulgarie [198]. Le procédé utilisé est le Kayser recycling system (Figure I-28). Il est composé d'une première phase pyrométallurgique en four à lance qui permet d'obtenir le « Cuivre noir » à partir d'une phase appauvrie en aluminium et plastique. Le cuivre impur est placé dans un convertisseur où il est enrichi à 95 % et séparé de l'étain et du plomb. Il est ensuite fondu dans un four à anode pour atteindre une pureté de 99 %. La phase anodique est raffinée pour obtenir de l'or et de l'argent.

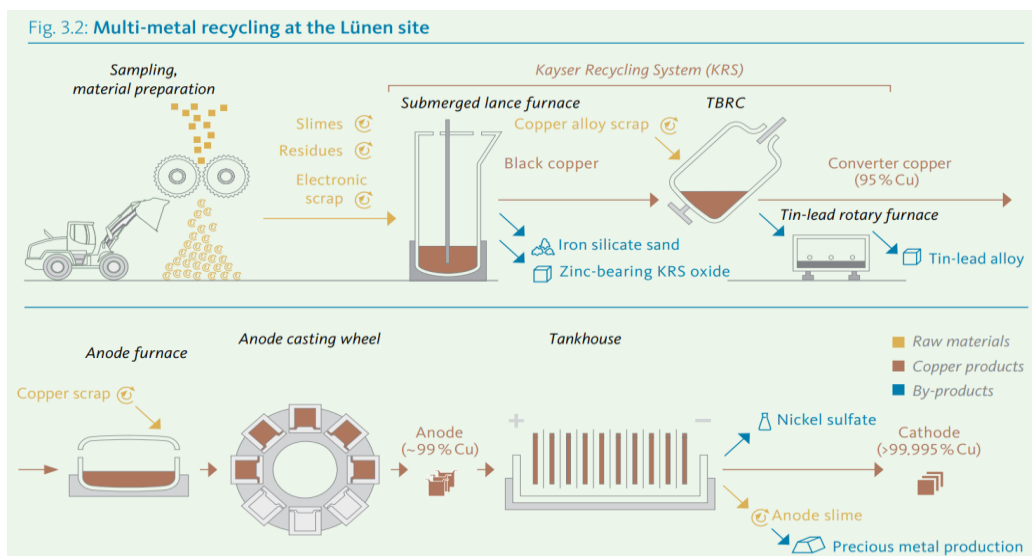


Figure I-28 - Procédé basé sur le Kayser Recycling System-Aurubis [200]

Autres acteurs industriels :

En Europe, d'autres acteurs de moindre taille valorisent les métaux contenus dans les DEEE :

- en suisse, Metalor, qui gère des sources métalliques primaires et secondaires. Cette entreprise est détenue par la compagnie japonaise Tanaka Kikinzoku.
- en Italie, Safimet, qui s'intéresse uniquement aux métaux précieux Ag, Au, Rh, Pd et Ru.

Enfin en France, les usines Morphosis¹ (Normandie) et WEEE Metallica² (Haut-de-France) sont les principales structures gérant le traitement de circuits imprimés et cartes électroniques. Ces entreprises adaptent leur procédé au déchet à traiter. Cette flexibilité est possible grâce à un flux de matière faible en comparaison des grands groupes du secteur.

Enfin, la société Terra Nova Développement basée dans la région Haut de France est à la frontière entre industrie et R&D. Elle travaille actuellement sur le projet Remetox en partenariat avec le CNRS et le BRGM. Il devrait conduire à l'installation d'une unité traitant plus de 10 000 tonnes de cartes électroniques par an dans les Ardennes (projet Sanou Koura). Cette unité deviendra la première productrice de tantale en Europe³.

Tableau I-11 - Caractéristiques des industriels majeurs du recyclage des cartes électroniques – NC : non communiqué

Entreprise	Pays	Procédé	Matière première	Métaux produits (t/an)	Autres produits (t/an)
Glencore [194]	Canada (Noranda)	Noranda	E-waste : 120 000 t/an	Ag, Au, Pd, Pt : NC	H ₂ SO ₄ , Cu, Ni, Se, Te
Boliden [58], [199]	Finlande (Rönnskär)	Fonderie Kaldo	E-waste : 120 000 t/an	Ag : 524 Au : 14 Pt, Rh, Pd : NC	H ₂ SO ₄ , As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn
Umicore [39], [40]	Belgique (Hoboken)	-	E-waste / ressources secondaires : 350 000 t/an	Ag : 2 400 Au : 100 Pd : 25 Pt : 25 Rh : 5	As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ru
Aurubis [198]	Allemagne (Hamburg/Lünen)	Kayser recycling system	E-waste / ressources secondaires : 300 000 t/an	Ag, Au : NC	FeSiO ₂ NiSO ₄ Cu, Pb, Sn, Zn
Kowa [5]	Japon (Kosaka)	Procédé Rose [200]	DEEE Résidus miniers du zinc	Ag, Au : NC	Bi, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Te

¹ <https://www.morphosis.fr/page/accueil.html>

² <https://www.weemetallica.com/notre-solution>

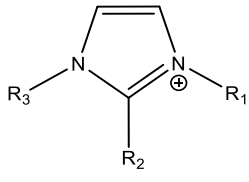
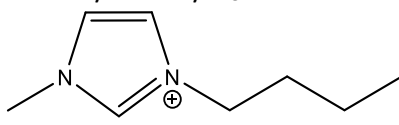
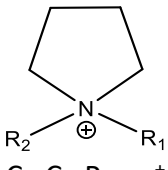
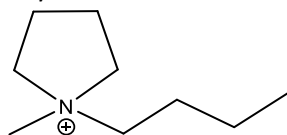
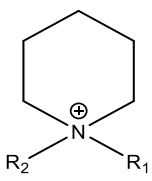
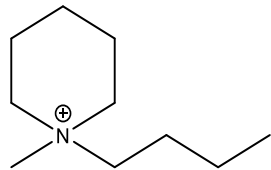
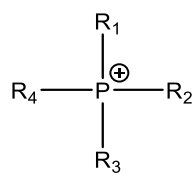
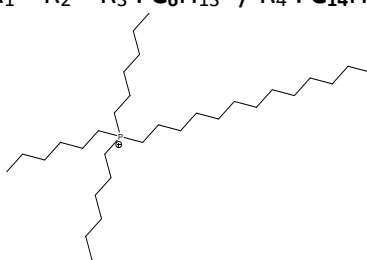
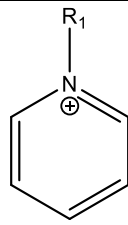
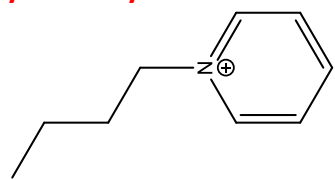
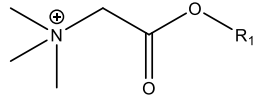
³ <https://www.brgm.fr/publication-presse/recyclage-metaux-remetox-laureat-2eme-phase-concours-mondial-innovation-2030>

Annexe I-2 : Glossaire

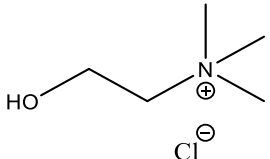
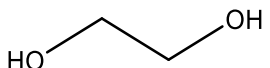
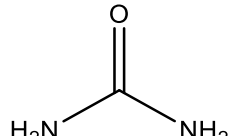
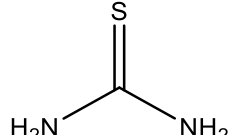
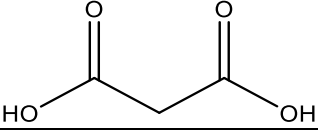
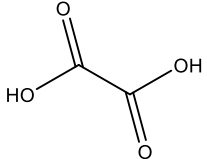
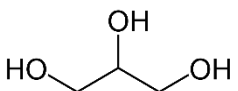
Anions :

Nom	Abréviation	Structure
Chlorure	Cl ⁻	
Bromure	Br ⁻	
Iodure	I ⁻	
Thiocyanate	SCN ⁻	
Dicyanamide	DCA ⁻	
Nitrate	NO ₃ ⁻	
Acétate	OAc ⁻	
Diméthylphosphate	DMP ⁻	
Sulfonate de méthyle	MeSO ₃ ⁻	
Triflate	OTf ⁻	
Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	NTf ₂ ⁻	
Trifluoroacétate	TFA ⁻	
Tétrafluoroborate	BF ₄ ⁻	

Cations :

Nom	Abréviation	Structure	Exemples
Imidazolium	Im ⁺	 $C_{R_1}C_{R_2}C_{R_3}Im^+$	BMIm⁺ ou C₄C₁Im⁺ R ₁ : Bu / R ₂ : H / R ₃ : Me  C₆C₁Im⁺ R ₁ : C ₆ H ₁₃ / R ₂ : H / R ₃ : Me BMMIm⁺ ou C₄C₂C₁Im⁺ R ₁ : Bu / R ₂ : Me / R ₃ : Me
Pyrrolidinium	Pyro ⁺	 $C_{R_1}C_{R_2}Pyro^+$	BMPyro⁺ ou C₄C₁Pyro⁺ R ₁ : Bu / R ₂ : Me 
Pipéridinium	Pip ⁺	 $C_{R_1}C_{R_2}Pip^+$	BMPip⁺ ou C₄C₁Pip⁺ R ₁ : Bu / R ₂ : Me 
Phosphonium	P ⁺	 $P_{R_1R_2R_3R_4}^+$	P₆₆₆₁₄⁺ R ₁ = R ₂ = R ₃ : C ₆ H ₁₃ / R ₄ : C ₁₄ H ₂₉ 
Pyridinium	Py ⁺	 $C_{R_1}Py^+$	BPy⁺ ou C₄Py⁺ 
Betainium	Bet ⁺		

Deep eutectic solvents (DES) :

Monomère	Abréviation	Structure
Chlorure de choline	ChCl	
Ethylène glycol	EG	
Urée	U	
Thiourée	Thio	
Acide malonique	Mal	
Acide oxalique	Ox	
Glycérol	Gly	

Ethaline	ChCl:EG (1:2)
Reline	ChCl:U (1:2)
Maline	ChCl:Mal (1:1)
Pioline	ChCl:EG:Thio (1:1:1)
Glyceline	ChCl:Gly (1:2)

Bibliographie

- [1] Directive 2012/19/UE du Parlement européen et du Conseil du 4 juillet 2012 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), vol. OJ L, n° 32012L0019. 2012. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj/fra>
- [2] Décret n° 2014-928 du 19 août 2014 relatif aux déchets d'équipements électriques et électroniques et aux équipements électriques et électroniques usagés. 2014.
- [3] Jaco Huisman, Pascal Leroy, François Tertre, Maria Ljunggren Söderman, Perrine Chancerel, Daniel Cassard, Amund N., Løvik, Patrick Wäger, Duncan Kushnir, Vera Susanne Rotter, Paul Mähltz, Lucía Herrerías, Johanna Emmerich, Anders, et Hallberg, Hina Habib, Michelle Wagner, Sarah Downes, « Prospecting Secondary Raw Materials in the Urban Mine and mining wastes (ProSUM) - Final Report », 2017.
- [4] C. P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, et P. Stegmann, « The Global-E-waste Monitor », United Nations University (UNU), Bonn/Geneva/Vienna, 2017.
- [5] M. Kaya, *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-26593-9.
- [6] A. K. Awasthi et al., « Modelling the correlations of e-waste quantity with economic increase », *Sci. Total Environ.*, vol. 613-614, p. 46-53, févr. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.288.
- [7] B. H. Robinson, « E-waste: An assessment of global production and environmental impacts », *Sci. Total Environ.*, vol. 408, n° 2, p. 183-191, 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.044.
- [8] M.-C. Blandin, « Rapport du Sénat : L'inventaire et le devenir des matériaux et composants des téléphones mobiles », Sénat, 850, 2016.
- [9] Alice Deprouw, Marion Jover, Sarah Chouvinc, Alexandra Pensec, Erwann Fangeat, « Rapport Annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques », Deloitte Développement durable - ADEME, 2017.
- [10] A. Cesaro et al., « A relative risk assessment of the open burning of WEEE », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, févr. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04282-3.
- [11] N. Ortuño, J. A. Conesa, J. Moltó, et R. Font, « Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal », *Sci. Total Environ.*, vol. 499, p. 27-35, nov. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.039.
- [12] H. Duan, J. Li, Y. Liu, N. Yamazaki, et W. Jiang, « Characterizing the emission of chlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and furans from low-temperature thermal processing of waste printed circuit board », *Environ. Pollut.*, vol. 161, p. 185-191, févr. 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.033.
- [13] K. Koliás, J. N. Hahladakis, et E. Gidarakos, « Assessment of toxic metals in waste personal computers », *Waste Manag.*, vol. 34, n° 8, p. 1480-1487, août 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.04.020.
- [14] G. Chauhan, P. R. Jadhao, K. K. Pant, et K. D. P. Nigam, « Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities – A review », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 1, p. 1288-1304, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.01.032.
- [15] B. Ghosh, M. K. Ghosh, P. Parhi, P. S. Mukherjee, et B. K. Mishra, « Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status », *J. Clean. Prod.*, vol. 94, p. 5-19, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.024.
- [16] F. O. Ongondo, I. D. Williams, et T. J. Cherrett, « How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes », *Waste Manag.*, vol. 31, n° 4, p. 714-730, avr. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.023.
- [17] M. Gislef et M. Grohol, « Report on critical raw material and the circular economy », Commission européenne, 2018.
- [18] Commission européenne, « Study on the review of the list of Critical Raw Materials », 2017.
- [19] H. Li, J. Eksteen, et E. Oraby, « Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 139, p. 122-139, déc. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.08.007.
- [20] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng, et J. Li, « Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards », *Procedia Environ. Sci.*, vol. 16, p. 560-568, 2012, doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.077.
- [21] « Study on the review of the list of Critical Raw Materials Non-critical Raw Materials Factsheets », Commission européenne, 2017.
- [22] UNEP, Éd., *Metal recycling: opportunities, limits, infrastructure: this is report 2b of the Global Metal Flows Working Group of the International Resource Panel of UNEP*. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2013.
- [23] U. N. E. Programme, *Environmental risks and challenges of anthropogenic metals flows and cycles*. nUNEP, 2013. [En ligne]. Disponible sur : <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/8451>
- [24] M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, et E. Worrell, « Metal scarcity and sustainability, analyzing the necessity to reduce the extraction of scarce metals », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 93, p. 1-8, déc. 2014, doi: 10.1016/j.resconrec.2014.09.012.
- [25] Gian Andrea Blengini, Cynthia EL Latunussa, Umberto Eynard, Cristina Torres de Matos, Dominic Wittmer, Konstantinos Georgitzikis, Claudiu Pavel, Samuel Carrara, Lucia Mancini, Manuela, et Unguru, Darina Blagoeva, Fabrice Mathieux, David Pennington., « Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report », European Commission, 2020.
- [26] Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives, vol. OJ L, n° 32008L0098. 2008. [En ligne]. Disponible sur: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/fra>
- [27] Z. Sun et al., « Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 21-40, janv. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00841.
- [28] J. Cui et L. Zhang, « Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, n° 2-3, p. 228-256, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- [29] M. Oguchi, S. Murakami, H. Sakanakura, A. Kida, et T. Kameya, « A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources », *Waste Manag.*, vol. 31, n° 9-10, p. 2150-2160, sept. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.05.009.

- [30] Z. Li et al., « Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 149, p. 20-30, 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.05.025.
- [31] E. H. Tanabe, R. M. Silva, D. L. Oliveira Júnior, et D. A. Bertuol, « Recovery of valuable metals from waste cables by employing mechanical processing followed by spouted bed elutriation », *Particuology*, 2019, doi: 10.1016/j.partic.2018.12.002.
- [32] M. Zabłocka-Malicka, P. Rutkowski, et W. Szczepaniak, « Recovery of copper from PVC multiwire cable waste by steam gasification », *Waste Manag.*, vol. 46, p. 488-496, déc. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.08.001.
- [33] Y. Ding, S. Zhang, B. Liu, H. Zheng, C. Chang, et C. Ekberg, « Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, p. 284-298, févr. 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.10.041.
- [34] F. Cucchiella, I. D'Adamo, S. C. Lenny Koh, et P. Rosa, « Recycling of WEEE: An economic assessment of present and future e-waste streams », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, p. 263-272, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.010.
- [35] Y. Zhou et K. Qiu, « A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards », *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n° 1-3, p. 823-828, mars 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.083.
- [36] H. Vermeşan, A.-E. Tiuc, et M. Purcar, « Advanced Recovery Techniques for Waste Materials from IT and Telecommunication Equipment Printed Circuit Boards », *Sustainability*, vol. 12, n° 1, p. 74, déc. 2019, doi: 10.3390/su12010074.
- [37] A. Canal Marques, J.-M. Cabrera, et C. de Fraga Malfatti, « Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability », *J. Environ. Manage.*, vol. 131, p. 298-306, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.10.003.
- [38] P. Chancerel, C. E. M. Meskers, C. Hagelüken, et V. S. Rotter, « Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment », *J. Ind. Ecol.*, vol. 13, n° 5, Art. n° 5, oct. 2009, doi: 10.1111/j.1530-9290.2009.00171.x.
- [39] C. Hagelüken, « Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery », *World Metall. - Erzmetall*, vol. 59, p. 152-161, mai 2006.
- [40] C. Hagelüken, « Recycling of Electronic Scrap at Umicore. Precious Metals Refining », vol. 12, p. 111-120, juin 2006.
- [41] I. D'Adamo, F. Ferella, et P. Rosa, « Wasted liquid crystal displays as a source of value for e-waste treatment centers: a techno-economic analysis », *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 19, p. 37-44, 2019, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.05.002.
- [42] M.-C. Blandin, « Rapport du Sénat : L'inventaire et le devenir des matériaux et composants des téléphones mobiles », Sénat, 850, 2016.
- [43] L. Le Hoang, H. Okumura, E. Yamasue, et K. Ishihara, « MEMRECS—A Sustainable View for Metal Recycling from Waste Printed Circuit Boards », *ResearchGate*, vol. 04, n° 08, p. 803-810, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2013.48094>.
- [44] C. Hagelüken et C. W. Corti, « Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for Recycling' », *Gold Bull.*, vol. 43, n° 3, p. 209-220, sept. 2010, doi: 10.1007/BF03214988.
- [45] J. F. Labbé et J.-J. Dupuy, « Panorama 2012 du marché des platinoïdes », BRGM, BRGM/RP-63169-FR, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-63169-FR.pdf>
- [46] P. C. van Aswegen, J. van Niekerk, et W. Olivier, « The BIOX™ Process for the Treatment of Refractory Gold Concentrates », *Biomining*, p. 1-33, 2007, doi: 10.1007/978-3-540-34911-2_1.
- [47] C. E. Fivaz, « Presidential address: how the MacArthur-Forrest cyanidation process ensures South Africa's golden future », *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 88, n° 9, p. 309-318, 1988.
- [48] M. Sethurajan et al., « Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, doi: 10.1080/10643389.2018.1540760.
- [49] A. Akcil, C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, et A. Tuncuk, « Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants - A review », *Waste Manag.*, vol. 45, p. 258-271, nov. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.017.
- [50] R. Dorin et R. Woods, « Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n° 5, p. 419-424, mai 1991, doi: 10.1007/BF01024578.
- [51] J. Li et J. D. Miller, « A Review of Gold Leaching in Acid Thiourea Solutions », *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 27, n° 3, p. 177-214, sept. 2006, doi: 10.1080/08827500500339315.
- [52] A. L. Mular, D. N. Halbe, et D. J. Barratt, *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control: Proceedings. SME*, 2002.
- [53] P. Blazy et Y. Jehanne, « Recyclage des métaux précieux », *Tech. Ing.*, vol. M2394 V1, p. 25, 2002.
- [54] P. Blazy et E.-A. Jdid, « Métallurgie de l'or - Procédés », *Tech. Ing.*, vol. M2401 V1, p. 21, 2006.
- [55] P. Blazy et E.-A. Jdid, « Métallurgie des platinoïdes - Minerais et procédés », *Tech. Ing.*, vol. M2390 V1, p. 19, 2003.
- [56] K. S. Liddell, L. B. McRae, et R. C. Dunne, « Process route for beneficiation of noble metals from Merensky and UG-2 ores », *Mintek*, n° 4, 1986, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pyro.co.za/Mintek/Files/1986McRae.pdf>
- [57] A. Fuwa, « Solvent extraction technology in recovery and refining of platinum group metals », *Metall. Rev. MMIJ Min. Metall. Inst. Jpn.*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, avr. 1987.
- [58] A. Khaliq, M. Akbar Rhamdhani, G. Brooks, et S. Masood, « Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective », *Resources*, n° 3, p. 152-179, 2014.
- [59] K. Huang, J. Guo, et Z. Xu, « Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China », *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, n° 2, p. 399-408, mai 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.051.
- [60] G. Liu, Y. Wu, A. Tang, D. Pan, et B. Li, « Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review », *Hydrometallurgy*, vol. 197, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105460.
- [61] L. Rocchetti, F. Vegliò, B. Kopacek, et F. Beolchini, « Environmental Impact Assessment of Hydrometallurgical Processes for Metal Recovery from WEEE Residues Using a Portable Prototype Plant », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 3, p. 1581-1588, févr. 2013, doi: 10.1021/es302192t.
- [62] A. Marra, A. Cesaro, et V. Belgiorno, « The recovery of metals from WEEE: State of the art and future perspectives », *Glob. Nest J.*, vol. 20, n° 4, p. 679-694, 2018, doi: 10.30955/GNJ.002626.
- [63] E. Kim, M. Kim, J. Lee, et B. D. Pandey, « Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, p. 206-215, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.034.

- [64] T. E. Lister, P. Wang, et A. Anderko, « Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing », *Hydrometallurgy*, vol. 149, p. 228-237, oct. 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.08.011.
- [65] L. Yonghong, W. Wei, X. Haibo, K. Xiangfeng, et W. Jia, « Copper corrosion and anodic electrodisolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5 M H₂SO₄ », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, Art. n° 3, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.037.
- [66] B. Bozzini et A. Fanigliulo, « An in situ spectroelectrochemical Raman investigation of Au electrodeposition and electrodisolution in KAu(CN)₂ solution », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, n° 9, p. 1043-1048, 2002, doi: 10.1023/A:1020907915397.
- [67] J. Zheng, W. Huang, S. Chen, Z. Niu, et Z. Li, « New oscillatory phenomena during gold electrodisolution in sulfuric acid containing Br⁻ or in concentrated HCl », *Electrochem. Commun.*, vol. 8, n° 4, p. 600-604, 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.02.008.
- [68] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, et A. Czerwiński, « Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 26, p. 7583-7598, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.046.
- [69] R. L. Pozzo, A. S. Malicsi, et I. Iwasaki, « Removal of lead from printed circuit board scrap by an electrodisolution-delamination method », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 5, n° 1, p. 21-34, 1991, doi: 10.1016/0921-3449(91)90037-O.
- [70] D. Morin et al., « BioMinE – Integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe », *Hydrometallurgy*, vol. 83, n° 1, p. 69-76, sept. 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2006.03.047.
- [71] I. Suzuki, « Microbial leaching of metals from sulfide minerals », *Biotechnol. Adv.*, vol. 19, n° 2, p. 119-132, avr. 2001, doi: 10.1016/S0734-9750(01)00053-2.
- [72] A. Marra, A. Cesaro, E. R. Rene, V. Belgiorno, et P. N. L. Lens, « Bioleaching of metals from WEEE shredding dust », *J. Environ. Manage.*, vol. 210, p. 180-190, mars 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.12.066.
- [73] A. Işildar, E. Rene, E. van Hullebusch, et P. N. L. Lens, « Two-Step Leaching of Valuable Metals from Discarded Printed Circuit Boards, and Process Optimization Using Response Surface Methodology », *Adv. Recycl. Waste Manag.*, vol. 02, juin 2017, doi: 10.4172/2475-7675.1000132.
- [74] J. K. Pradhan et S. Kumar, « Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp », *Waste Manag. Res.*, vol. 30, n° 11, p. 1151-1159, nov. 2012, doi: 10.1177/0734242X12437565.
- [75] V. I. Lakshmanan, R. Roy, et B. Gorain, « Recycling of Gold and Silver », in *Innovations and Breakthroughs in the Gold and Silver Industries: Concepts, Applications and Future Trends*, V. I. Lakshmanan et B. Gorain, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 175-198. doi: 10.1007/978-3-030-32549-7_9.
- [76] C. Yang, J. Li, Q. Tan, L. Liu, et Q. Dong, « Green Process of Metal Recycling: Coprocessing Waste Printed Circuit Boards and Spent Tin Stripping Solution », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 4, p. 3524-3534, avr. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00245.
- [77] G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution aqueuse: et caractérisation des ions*. Masson, 1983.
- [78] M. Lekka, I. Masavetas, A. V. Benedetti, A. Moutsatsou, et L. Fedrizzi, « Gold recovery from waste electrical and electronic equipment by electrodeposition: A feasibility study », *Hydrometallurgy*, vol. 157, p. 97-106, oct. 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.07.017.
- [79] D. Pilone et G. H. Kelsall, « Prediction and measurement of multi-metal electrodeposition rates and efficiencies in aqueous acidic chloride media », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 18, p. 3802-3808, mai 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.10.045.
- [80] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, et F. Veglio, « Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation », *Waste Manag.*, vol. 33, n° 11, p. 2354-2363, nov. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.07.017.
- [81] F. T. Awadalla et G. M. Ritcey, « Recovery of Gold from Thiourea, Thiocyanate, or Thiosulfate Solutions by Reduction-Precipitation with a Stabilized Form of Sodium Borohydride », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 9, p. 1207-1228, sept. 1991, doi: 10.1080/01496399108050525.
- [82] C. N. Mpinga, S. M. Bradshaw, G. Akdogan, C. A. Snyders, et J. J. Eksteen, « Evaluation of the Merrill-Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 142, p. 36-46, févr. 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.11.004.
- [83] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, et M. Sillanpaa, « An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications », *Chem. Eng. J.*, vol. 219, p. 499-511, mars 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.12.038.
- [84] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, et M. Sanchez-Polo, « Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review », *J. Environ. Manage.*, vol. 85, n° 4, p. 833-846, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2007.07.031.
- [85] H. Zhang et D. B. Dreisinger, « The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper using ion exchange resin columns », *Hydrometallurgy*, vol. 72, n° 3, p. 225-234, mars 2004, doi: 10.1016/S0304-386X(03)00183-X.
- [86] J. Lee, Kurniawan, H.-J. Hong, K. W. Chung, et S. Kim, « Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 246, p. 116896, sept. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116896.
- [87] Y. Ho Kim et Y. Nakano, « Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel », *Water Res.*, vol. 39, n° 7, p. 1324-1330, avr. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.12.036.
- [88] T. Ogata et Y. Nakano, « Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin », *Water Res.*, vol. 39, n° 18, p. 4281-4286, nov. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.06.036.
- [89] S. Ishikawa, K. Suyama, K. Arihara, et M. Itoh, « Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane », *Bioresour. Technol.*, vol. 81, n° 3, p. 201-206, févr. 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00134-1.
- [90] S. Y. Bratskaya, A. Y. Ustinov, Y. A. Azarova, et A. V. Pestov, « Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) », *Carbohydr. Polym.*, vol. 85, n° 4, p. 854-861, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.04.008.

- [91] D. Swantomo, I. R. Faturrahman, K. T. Basuki, et D. Wongsawaeng, « Chitosan-polyacrylamide graft copolymers prepared with gamma irradiation for gold cyanide adsorption », *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, vol. 59, n° 12, p. 1284-1291, 2020, doi: 10.1080/25740881.2020.1738469.
- [92] I. de Vargas, L. E. Macaskie, et E. Guibal, « Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, n° 1, p. 49-56, 2004, doi: 10.1002/jctb.928.
- [93] N. Kuyucak et B. Volesky, « Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions », *Biotechnol. Lett.*, vol. 10, n° 2, p. 137-142, févr. 1988, doi: 10.1007/BF01024641.
- [94] P. T. Anastas et J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*. Oxford [England]; New York: Oxford University Press, 1998.
- [95] W. P. Griffith, S. D. Robinson, et K. Swars, *Gmelin Handbook of inorganic chemistry : Palladium*, Springer., vol. 2. 1989.
- [96] K. Binnemans et P. T. Jones, « Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy », *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, n° 3, Art. n° 3, sept. 2017, doi: 10.1007/s40831-017-0128-2.
- [97] N. V. Plechkova et K. R. Seddon, « Applications of ionic liquids in the chemical industry », *Chem Soc Rev*, vol. 37, n° 1, Art. n° 1, 2008, doi: 10.1039/B006677J.
- [98] T. Welton, « Ionic liquids: a brief history », *Biophys. Rev.*, vol. 10, n° 3, Art. n° 3, 2018, doi: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- [99] P. Walden, « Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze », *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg*, vol. 8, n° 6, p. 405-422, 1914.
- [100] F. H. Hurley et T. P. Wier, « Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98, n° 5, p. 203, mai 1951, doi: 10.1149/1.2778132.
- [101] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, et C. L. Hussey, « Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis », *Inorg. Chem.*, vol. 21, n° 3, p. 1263-1264, mars 1982, doi: 10.1021/ic00133a078.
- [102] J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko, « Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 13, p. 965-967, janv. 1992, doi: 10.1039/C39920000965.
- [103] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorg. Chem.*, vol. 35, n° 5, Art. n° 5, 1996.
- [104] D. D. Patel et J.-M. Lee, « Applications of ionic liquids », *Chem. Rec.*, vol. 12, n° 3, Art. n° 3, 2012, doi: 10.1002/tcr.201100036.
- [105] X.-H. Xu et C. L. Hussey, « Electrodeposition of Metals from Room-Temperature Chloroaluminate Molten Salts », *ECS Proc. Vol.*, vol. 1992-16, n° 1, p. 445, janv. 1992, doi: 10.1149/199216.0445PV.
- [106] M. Martins, S. Pinho, et J. Coutinho, « Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures », *J. Solut. Chem.*, vol. 48, juill. 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.
- [107] T. Moufawad, M. C. Gomes, et S. Fourmentin, « Solvants eutectiques profonds - Vers des procédés plus durables », p. 27, 2021.
- [108] F. Guthrie, « LII. On eutexia », *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 17, n° 108, p. 462-482, juin 1884, doi: 10.1080/14786448408627543.
- [109] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures », *Chem. Commun.*, n° 1, p. 70-71, janv. 2003, doi: 10.1039/B210714G.
- [110] Y. H. Choi et al., « Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology? », *Plant Physiol.*, vol. 156, n° 4, p. 1701-1705, août 2011, doi: 10.1104/pp.111.178426.
- [111] C. Florindo, L. C. Branco, et I. M. Marrucho, « Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents », *ChemSusChem*, 2019, doi: 10.1002/cssc.201900147.
- [112] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, et F. Jérôme, « Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, Art. n° 21, 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.
- [113] J. Płotka-Wasyłka, M. de la Guardia, V. Andruch, et M. Vilková, « Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences », *Microchem. J.*, vol. 159, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105539.
- [114] H. S. Salehi et al., « Vapor pressures and vapor phase compositions of choline chloride urea and choline chloride ethylene glycol deep eutectic solvents from molecular simulation », *J. Chem. Phys.*, vol. 155, n° 11, p. 114504, sept. 2021, doi: 10.1063/5.0062408.
- [115] O. Aschenbrenner, S. Supasitmongkol, M. Taylor, et P. Styring, « Measurement of vapour pressures of ionic liquids and other low vapour pressure solvents », *Green Chem.*, vol. 11, n° 8, p. 1217-1221, août 2009, doi: 10.1039/B904407H.
- [116] A. Malik et H. K. Kashyap, « Heterogeneity in hydrophobic deep eutectic solvents: SAXS prepeak and local environments », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 6, p. 3915-3924, 2021, doi: 10.1039/d0cp05407k.
- [117] X. Yang, R. Yang, D. Shi, S. Wang, J. Chen, et H. Guo, « Hydrophobic ionic liquids as novel extractants for gold(I) recovery from alkaline cyanide solutions », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, n° 6, Art. n° 6, juin 2015, doi: 10.1002/jctb.4418.
- [118] M. Galiński, A. Lewandowski, et I. Stępniański, « Ionic liquids as electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, Art. n° 26, août 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [119] Q. Li, J. Jiang, G. Li, W. Zhao, X. Zhao, et T. Mu, « The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents », *Sci. China Chem.*, vol. 59, n° 5, Art. n° 5, mai 2016, doi: 10.1007/s11426-016-5566-3.
- [120] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, et S. U. Obi, « Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, n° 4, Art. n° 4, juill. 2006, doi: 10.1021/je060038c.
- [121] J. Richter et M. Ruck, « Dissolution of metal oxides in task-specific ionic liquid », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 51, Art. n° 51, sept. 2019, doi: 10.1039/C9RA06423K.
- [122] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, « Dissolution of cellulose with ionic liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 18, Art. n° 18, mai 2002, doi: 10.1021/ja025790m.
- [123] V. Venkatraman, S. Evjen, et K. Chellappan Lethesh, « The Ionic Liquid Property Explorer: An Extensive Library of Task-Specific Solvents », *Data*, vol. 4, n° 2, Art. n° 2, juin 2019, doi: 10.3390/data4020088.

- [124] S. Jiang, Y. Hu, Y. Wang, et X. Wang, « Viscosity of Typical Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 48, n° 3, Art. n° 3, 2019, doi: 10.1063/1.5090486.
- [125] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, et M. H. Gonzalez, « Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods », *J. Mol. Liq.*, vol. 293, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111452.
- [126] J. Neumann, S. Steudte, C.-W. Cho, J. Thöming, et S. Stolte, « Biodegradability of 27 pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium, imidazolium and pyridinium ionic liquid cations under aerobic conditions », *Green Chem.*, vol. 16, n° 4, Art. n° 4, mars 2014, doi: 10.1039/C3GC41997E.
- [127] B. Pawłowska, A. Telesiński, et R. Biczak, « Phytotoxicity of ionic liquids », *Chemosphere*, vol. 237, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124436.
- [128] S. P. F. Costa, A. M. O. Azevedo, P. C. A. G. Pinto, et M. L. M. F. S. Saraiva, « Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio)degradability », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 11, Art. n° 11, juin 2017, doi: 10.1002/cssc.201700261.
- [129] Q. Wen, J.-X. Chen, Y.-L. Tang, J. Wang, et Z. Yang, « Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents », *Chemosphere*, vol. 132, p. 63-69, août 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.061.
- [130] I. Juneidi, M. Hayyan, et M. A. Hashim, « Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 102, Art. n° 102, oct. 2015, doi: 10.1039/C5RA12425E.
- [131] P. de Moraes, F. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, et S. P. M. Ventura, « Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 12, Art. n° 12, déc. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01124.
- [132] V. G. Maciel, D. J. Wales, M. Seferin, C. M. L. Ugaya, et V. Sans, « State-of-the-art and limitations in the life cycle assessment of ionic liquids », *J. Clean. Prod.*, vol. 217, p. 844-858, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.133.
- [133] N. DeVos, C. Maton, et C. V. Stevens, « Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms », *ChemElectroChem*, vol. 1, n° 8, Art. n° 8, 2014, doi: 10.1002/celec.201402086.
- [134] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, et G.-J. Witkamp, « Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing », *Green Chem*, vol. 8, n° 3, Art. n° 3, 2006, doi: 10.1039/B512724F.
- [135] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, et D. R. MacFarlane, « Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 220, n° 10, p. 1483-1498, oct. 2006, doi: 10.1524/zpch.2006.220.10.1483.
- [136] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, et J. Zhang, « Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 39, Art. n° 39, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07484.
- [137] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, et J. Zhang, « Advantages Available in the Application of the Semi-Integral Electroanalysis Technique for the Determination of Diffusion Coefficients in the Highly Viscous Ionic Liquid 1-Methyl-3-Octylimidazolium Hexafluorophosphate », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 4, Art. n° 4, févr. 2013, doi: 10.1021/ac303042r.
- [138] Md. M. Hossain, E. Hosseini Bab Anari, et L. Aldous, « Electrochemistry of chloride in ambient room temperature ionic liquids: Formation of oxychloride species », *Electrochem. Commun.*, vol. 34, p. 331-334, sept. 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.07.006.
- [139] L. Aldous, D. S. Silvester, W. R. Pitner, R. G. Compton, M. C. Lagunas, et C. Hardacre, « Voltammetric Studies of Gold, Protons, and [HCl₂] in Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 24, Art. n° 24, 2007.
- [140] A. P. Abbott, R. C. Harris, F. Holyoak, G. Frisch, J. Hartley, et G. R. T. Jenkin, « Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents », *Green Chem.*, vol. 17, n° 4, p. 2172-2179, 2015, doi: 10.1039/c4gc02246g.
- [141] K. Haerens, E. Matthijs, K. Binnemans, et B. Van Der Bruggen, « Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues », *Green Chem.*, vol. 11, n° 9, Art. n° 9, 2009, doi: 10.1039/b906318h.
- [142] H. Long, K. Kim, et B. S. Pivovar, « Hydroxide Degradation Pathways for Substituted Trimethylammonium Cations: A DFT Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 17, p. 9419-9426, mai 2012, doi: 10.1021/jp3014964.
- [143] P. Gancarz, E. Zorębski, et M. Dzida, « Influence of experimental conditions on the electrochemical window. Case study on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based ionic liquids », *Electrochem. Commun.*, vol. 130, 2021, doi: 10.1016/j.elecom.2021.107107.
- [144] R. Michez, T. Doneux, C. Buess-Herman, et M. Luhmer, « NMR Study of the Reductive Decomposition of [BMIm][NTf₂] at Gold Electrodes and Indirect Electrochemical Conversion of CO₂ », *ChemPhysChem*, vol. 18, n° 16, Art. n° 16, 2017, doi: 10.1002/cphc.201700421.
- [145] S. Doblinger, T. J. Donati, et D. S. Silvester, « Effect of Humidity and Impurities on the Electrochemical Window of Ionic Liquids and Its Implications for Electroanalysis », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 37, Art. n° 37, sept. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c07012.
- [146] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, et R. G. Compton, « Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, n° 12, p. 2884-2891, déc. 2008, doi: 10.1021/je800678e.
- [147] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, et A. McCluskey, « 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid », *Green Chem*, vol. 6, n° 7, Art. n° 7, 2004, doi: 10.1039/B406148A.
- [148] J. A. Whitehead, J. Zhang, A. McCluskey, et G. A. Lawrance, « Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO₃⁻ oxidant », *Hydrometallurgy*, vol. 98, n° 3-4, Art. n° 3-4, sept. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.05.012.
- [149] J. A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey, et G. A. Lawrance, « Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores », *Hydrometallurgy*, vol. 88, n° 1-4, Art. n° 1-4, août 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.03.009.
- [150] E. Billy, « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte », PhD Thesis, Grenoble, 2012.

- [151] B. May, M. Lexow, N. Taccardi, H.-P. Steinrück, et F. Maier, « Reactions of a Polyhalide Ionic Liquid with Copper, Silver, and Gold », *ChemistryOpen*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2019, doi: 10.1002/open.201800149.
- [152] A. M. Popescu et al., « Recovery of silver and gold from electronic waste by electrodeposition in ethaline ionic liquid », *Rev. Chim.*, vol. 71, n° 1, p. 122-132, 2020, doi: 10.37358/RC.20.1.7822.
- [153] I.-W. Sun et C. L. Hussey, « Electrochemical reduction of palladium(II) in the basic aluminium chloride + 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 274, n° 1, Art. n° 1, déc. 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)87056-1.
- [154] L. Aldous et al., « Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids », *New J Chem*, vol. 30, n° 11, p. 1576-1583, 2006, doi: 10.1039/B609261F.
- [155] T. Oyama, T. Okajima, et T. Ohsaka, « Electrodeposition of Gold at Glassy Carbon Electrodes in Room-Temperature Ionic Liquids », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 6, p. D322, 2007, doi: 10.1149/1.2724706.
- [156] E. Billy, E. Chainet, et F. Tedjar, « Anodic behavior of gold in 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid with chloride anion », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 28, p. 10340-10346, déc. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.055.
- [157] Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, et K. Toshima, « Electrodeposition of gold in an amide-type ionic liquid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 3, p. D87-D91, 2014.
- [158] H. Ueda, K. Nishiyama, et S. Yoshimoto, « Electrochemical Behavior and Specific Adsorption of an Iodide-based Ionic Liquid on Au(111) », *Electrochemistry*, vol. 86, n° 5, p. 217-219, 2018, doi: 10.5796/electrochemistry.18-00028.
- [159] A. V. Rudnev et al., « Structural Changes of Au(111) Single-Crystal Electrode Surface in Ionic Liquids », *ChemElectroChem*, vol. 7, n° 2, p. 501-508, 2020, doi: 10.1002/celec.201902010.
- [160] A. I. de Sá, S. Eugénio, S. Quaresma, C. M. Rangel, et R. Vilar, « Gold deposition from 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium dicyanamide ionic liquid at open-circuit and under potentiostatic control », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 232, p. 645-651, oct. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.061.
- [161] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W. O. Karim, et K. S. Ryder, « Anodic dissolution of metals in ionic liquids », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, n° 6, p. 595-602, déc. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.11.005.
- [162] Q. Rayee, T. Doneux, et C. Buess-Herman, « Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 237, p. 127-132, mai 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.03.182.
- [163] L. Wei et al., « Overpotential-dependent shape evolution of gold nanocrystals grown in a deep eutectic solvent », *Nano Res.*, vol. 9, n° 11, p. 3547-3557, nov. 2016, doi: 10.1007/s12274-016-1236-1.
- [164] A. N. Pandey, D. K. Sharma, U. P. Verma, et V. Kumar, « Force constants and bond polarizability derivatives of some XY₄ square-planar type ions », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 6, n° 4, Art. n° 4, 1977, doi: 10.1002/jrs.1250060402.
- [165] A. van den Bossche, N. Rodriguez Rodriguez, S. Riano, W. Dehaen, et K. Binnemans, « Dissolution behavior of precious metals and selective palladium leaching from spent automotive catalysts by trihalide ionic liquids », *Rsc Adv.*, vol. 11, n° 17, p. 10110-10120, mars 2021, doi: 10.1039/d1ra00695a.
- [166] F. Soma, Q. Rayée, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess-Herman, et T. Doneux, « Palladium electrochemistry in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 345, p. 136165, juin 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136165.
- [167] I.-W. Sun et C. L. Hussey, « Electrochemical reduction of palladium(II) in the basic aluminum chloride + 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 274, n° 1, p. 325-331, déc. 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)87056-1.
- [168] Y. Katayama, Y. Oshino, N. Ichihashi, N. Tachikawa, K. Yoshii, et K. Toshima, « Electrochemical preparation of palladium nanoparticles in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids consisting of pyrrolidinium cations with different alkyl chain lengths », *Electrochimica Acta*, vol. 183, p. 37-41, nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.211.
- [169] Y. Bando, Y. Katayama, et T. Miura, « Electrodeposition of palladium in a hydrophobic 1-n-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room-temperature ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 1, p. 87-91, nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.074.
- [170] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, et T. G. Srinivasan, « Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 7121-7127, août 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.049.
- [171] I. E. Espino-López et al., « Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 1, p. D3205-D3211, 2019, doi: 10.1149/2.0251901jes.
- [172] M. Manolova, R. Böck, I. Scharf, T. Mehner, et T. Lampke, « Electrodeposition of Pd alloys from choline chloride/urea deep eutectic solvents », *J. Alloys Compd.*, vol. 855, p. 157462, févr. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157462.
- [173] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, et T. Lampke, « Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical-chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits », *Trans. IMF*, vol. 91, n° 3, p. 133-140, mai 2013, doi: 10.1179/0020296713Z.00000000097.
- [174] Y. Katayama, Y. Bando, et T. Miura, « Electrodeposition of nanoscaled palladium from hydrophobic ionic liquid », *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 86, p. 205-210, juill. 2008, doi: 10.1179/174591908X327563.
- [175] S. Shrestha, E. Gjoka, et E. J. Biddinger, « Electrodeposition of Palladium in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid », *ECS Trans.*, vol. 64, n° 4, p. 267, août 2014, doi: 10.1149/06404.0267ecst.
- [176] W. Zhang et B. Pestic, « Electrochemical Behavior of PdCl₂ in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid at Pt-Ir Electrode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 7, p. 072506, juill. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac14d7.
- [177] S. Kono, K. Takao, et T. Arai, « Direct and selective electrodeposition of palladium from betainium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid phase after solvent extraction together with other platinum group metals », *Trans. At. Energy Soc. Jpn.*, vol. 19, n° 2, Art. n° 2, 2020, doi: 10.3327/TAESJ.19.001.

- [178] V. Kudryk et H. H. Kellogg, « Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solution », *JOM*, vol. 6, n° 5, Art. n° 5, mai 1954, doi: 10.1007/BF03398872.
- [179] M. Balva, « Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC », PhD Thesis, 2017.
- [180] S. Becht et M. Emonnot, « Électrodéposition de métaux nobles », *Tech. Ing.*, vol. M1625 V1, p. 13, 1990.
- [181] D. Pletcher et F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. doi: 10.1007/978-94-011-2154-5.
- [182] H. Wendt et G. Kreysa, *Génie électrochimique: principes et procédés*. Dunod, 2001.
- [183] J.-C. Millet, « Chlore », *Tech. Ing.*, n° J6215 V2, 2007, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42319210-j6215.pdf>
- [184] K. Surla, « Hydrogène », *Techniques de l'ingénieur*, n° J6368 V2, 2019, [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42319210-j6368.pdf>
- [185] S. Anggara et al., « Direct extraction of copper from copper sulfide minerals using deep eutectic solvents », *Green Chem.*, vol. 21, n° 23, Art. n° 23, 2019, doi: 10.1039/c9gc03213d.
- [186] N. Leclerc et al., « Recovery of Metals from Secondary Raw Materials by Coupled Electroleaching and Electrodeposition in Aqueous or Ionic Liquid Media », *Metals*, vol. 8, n° 7, Art. n° 7, juill. 2018, doi: 10.3390/met8070556.
- [187] G. R. T. Jenkin et al., « The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals », *Miner. Eng.*, vol. 87, p. 18-24, 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2015.09.026.
- [188] J.-O. Lee, G. Park, J. Park, Y. Cho, et C. K. Lee, « Study of electrochemical redox of gold for refining in non-aqueous electrolyte », *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 16, n° 7, Art. n° 7, juin 2015, doi: 10.1007/s12541-015-0159-1.
- [189] M. Balva, S. Legeai, N. Leclerc, E. Billy, et E. Meux, « Environmentally Friendly Recycling of Fuel-Cell Membrane Electrode Assemblies by Using Ionic Liquids », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 14, Art. n° 14, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700456.
- [190] S. Jiang, Y. Hu, Y. Wang, et X. Wang, « Viscosity of Typical Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 48, n° 3, 2019, doi: 10.1063/1.5090486.
- [191] M. A. Ab Rani et al., « Understanding the polarity of ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 37, p. 16831, 2011, doi: 10.1039/c1cp21262a.
- [192] J. M. Padró et M. Reta, « Solvatochromic parameters of imidazolium-, hydroxyammonium-, pyridinium- and phosphonium-based room temperature ionic liquids », *J. Mol. Liq.*, vol. 213, p. 107-114, janv. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2015.10.055.
- [193] B. B. Hansen et al., « Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications », *Chem. Rev.*, 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.
- [194] H. Veldhuizen et B. Sippel, « Mining discarded electronics », *Ind Env.*, vol. 17, n° 3, p. 7-11, 1994.
- [195] « Fonderie Horne ». <http://www.fonderiehorne.ca/fr/Pages/home.aspx>
- [196] « Affinerie CCR ». <http://www.affinerieccr.ca/fr/Pages/home.aspx>
- [197] « Precious metals refining ». <https://pmr.umicore.com/en/>
- [198] « Aurubis | Metals for Progress ». <https://www.aurubis.com/en>
- [199] « Boliden – Metals for modern life ». <https://www.boliden.com/>
- [200] Y. Nakamura, M. Kawasaki, et K. Yamaguchi, « Method of recovering PGM », novembre 2015

CHAPITRE II : étude des solvants ioniques pour la dissolution anodique de l'or et du palladium et leur récupération électrochimique

Introduction

L'objectif de la thèse défini précédemment est de **proposer un procédé électrochimique en une étape pour la récupération de l'or ou du palladium sans dégradation de l'électrolyte** (Figure II-1). Le Chapitre I a permis de faire une pré-sélection de plusieurs solvants ioniques dont les propriétés remplissent une partie du cahier des charges du procédé : liquides sur une large gamme de températures, peu visqueux, stables chimiquement.

Ce chapitre s'intéresse à deux autres propriétés majeures de l'électrolyte :

- premièrement, il doit permettre non seulement **d'oxyder à bas potentiel** le métal cible mais également de le **solubiliser** ;
- deuxièmement, l'électrolyte doit être **stable électrochimiquement**, c'est-à-dire être stable aux potentiels d'électrodissolution et d'électrodéposition du métal dans l'optique de ne pas le dégrader durant le procédé.

Après une présentation des considérations théoriques et expérimentales nécessaires pour la compréhension, ce chapitre présente les études électrochimiques réalisées sur **des dispositifs simples**, à savoir des fils métalliques dans des cellules de faible volume (1 à 2 mL) pour économiser les quantités de liquides ioniques et de métaux mises en jeu. Ces expériences servent à déterminer les solvants ioniques d'intérêt pour ce procédé, c'est-à-dire ceux qui permettent de dissoudre et de réaliser l'électrodéposition de l'or et du palladium sans subir de dégradation. Les aspects de spéciation de l'or et du palladium dans ces milieux sont également abordés. Enfin, une preuve de concept du procédé proposé est présentée.

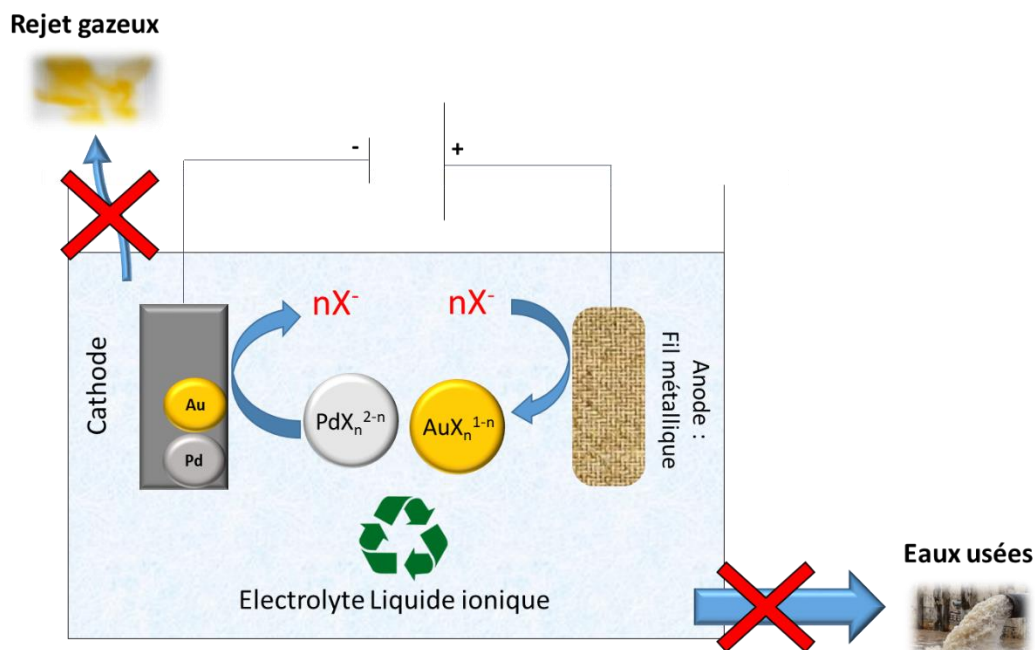


Figure II-1 - Représentation schématique du procédé désiré

A travers ce chapitre, des éléments de réponse aux questions suivantes sont apportés :

- Quels sont les solvants ioniques d'intérêt vis-à-vis de la dissolution anodique de l'or ou du palladium ?
- Quels sont les complexes métalliques formés par dissolution anodique des métaux ?
- Qu'est-ce qui peut limiter l'électrodissolution ou l'électrodéposition des métaux cibles dans les électrolytes sélectionnés ?
- Est-il possible d'envisager un procédé électrochimique associant électrolixiviation à l'anode et électrodéposition simultanée à la cathode sans dégradation de l'électrolyte ?

1. Matériels et méthodes

Cette partie présente la théorie et les techniques utilisées au cours de ce chapitre. Elle traite dans un premier temps de l'électrochimie et, dans un second temps, des méthodes de caractérisation utilisées (mesure de la teneur en eau, spectroscopie et diffusion des rayons X aux petits et grands angles ou SWAXS).

a) Electrochimie :

L'intégralité de cette partie est basée sur le livre *Électrochimie : principes, méthodes et applications* de Allen J. Bard et Larry R. Faulkner [1].

L'électrochimie est le champ scientifique qui étudie les phénomènes réactionnels à l'**interface électrode (conducteur électronique) / électrolyte (conducteur ionique)**.

Lorsqu'un potentiel Φ_M est appliqué à une électrode d'une cellule électrochimique, l'interface électrochimique agit comme un condensateur électrique (modèle de Helmholtz) et après une certaine durée τ , l'interface électrochimique s'organise selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern de la double couche électrochimique représenté en Figure II-2. L'interface est donc composée de deux zones :

- la couche de Stern qui est structurée et composée de charges de signe opposé à la polarisation de l'électrode. Dans cette couche, le potentiel décroît linéairement avec la distance à l'électrode ;
- la couche diffuse de Gouy-Chapman, dans laquelle le mouvement des ions est dépendant de la statistique de Maxwell-Boltzmann et où la décroissance du potentiel est exponentielle.

Au-delà de la double couche se trouve **le cœur de la solution ou bulk** pour lequel le potentiel Φ_s est constant. Ce modèle, valable pour les milieux aqueux dilués, est contestable pour les liquides ioniques où 5 couches ont parfois été observées [2]. La double couche électrochimique peut donc s'apparenter à un condensateur plan, de capacité dite « de double couche » C_d . Son existence induit des phénomènes dits capacitifs, ou non faradiques, lors de l'application d'un potentiel à une électrode.

L'application d'un potentiel à une électrode peut également générer des réactions de transfert d'électrons, dits phénomènes faradiques. En pratique, l'application d'un potentiel à une électrode a pour conséquence de modifier l'énergie de Fermi des électrons qui la composent. L'application d'un potentiel positif diminue l'énergie de ces électrons et inversement. Si cette énergie est suffisamment haute et dépasse l'énergie de l'orbitale la plus basse vacante (BV) d'un composé à l'interface, il y a un transfert d'électrons de l'électrode vers cette BV et donc, **réduction** du composé. L'électrode siège de la réduction est la **cathode**. Si cette énergie est inférieure à l'orbitale la plus haute occupée (HO) d'un composé à l'interface, alors il y a un transfert d'électrons de cette orbitale vers l'électrode et donc, **oxydation** du composé. L'électrode siège de l'oxydation est l'**anode**.

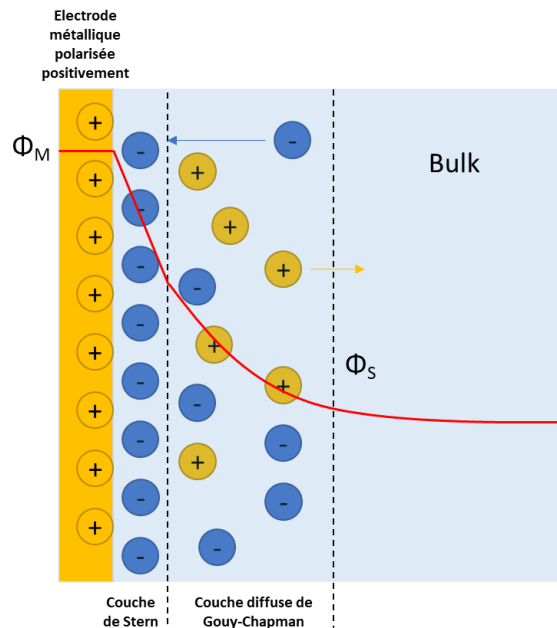


Figure II-2 - Schéma de la double couche électrochimique : modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Le flux d'électrons à travers la section de l'électrode S est appelé **intensité du courant I** . Elle est arbitrairement positive pour une oxydation (l'électrode reçoit des électrons) et négative pour une réduction (l'électrode cède des électrons). La densité de courant $\frac{I}{S}$ est notée j . La charge Q est la quantité d'électrons traversant S durant un temps t définie par la loi de Faraday (Équation II-1).

$$Q = \frac{n\Delta m F}{M} = \int_0^t i(t) dt \quad \text{Équation II-1}$$

La vitesse moyenne d'électrolyse v en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ peut être calculée à partir de l'Équation II-2.

$$v = \frac{Q}{nFt} \quad \text{Équation II-2}$$

où n est le nombre d'électrons échangés par mole de réactif au cours de la réaction électrochimique, t le temps de l'électrolyse en seconde et F la constante de Faraday égale à $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode, nommée **tension de cellule U** peut, quant à elle, être décrite par l'Équation II-3.

$$U = E_{an} - E_{cat} = E_{an}(I = 0) - E_{cat}(I = 0) + \eta_{an}(I) - \eta_{cat}(I) + R_e I \quad \text{Équation II-3}$$

⏟
⏟
⏟

Thermodynamique
Cinétique
Ohmique

avec R_e la résistance de l'électrolyte contenu entre les électrodes (ohms). η représente les surtensions anodiques et cathodiques correspondant au surplus d'énergie à apporter au système pour pouvoir réaliser la réaction électrochimique. Cette expression contient donc un terme thermodynamique, un terme cinétique et un terme ohmique.

Aspect thermodynamique

Cette partie considère la Réaction II-1 **réversible** pour un couple Ox/Red dit **rapide**.



Il existe une valeur de potentiel d'électrode E_{eq} pour laquelle cette réaction est à l'équilibre. L'intensité du courant qui traverse l'électrode est alors nulle. Lors d'une électrolyse, si $E < E_{eq}$, la réaction de réduction se produit et l'intensité du courant I qui traverse l'électrode est négative ; l'électrode **cède des électrons**. Si $E > E_{eq}$, la réaction inverse se produit et $I > 0$. Pour un couple dit lent, l'intensité est nulle pour une large plage de potentiels.

Pour un couple rapide, le potentiel E_{eq} peut être calculé grâce à l'équation de Nernst (Équation II-4).

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^x}{a_{Red}^y} \quad \text{Équation II-4}$$

où E^0 est le potentiel standard du couple Ox/Red et a_{Ox} et a_{Red} les activités de l'oxydant et du réducteur. Le potentiel E_{eq} est donc dépendant de l'activité des espèces ainsi que de la température. Dans le cas simple où les activités de l'oxydant et du réducteur sont égales alors le potentiel à l'équilibre est égal au potentiel standard du couple électrochimique E^0 (Ox/Red).

Dans le cas où le couple considéré est un métal M et son ion en solution M^{n+} , l'oxydation du métal est décrite par la Réaction II-2.



Dans des conditions standards, le courant associé à cette réaction devient positif lorsque E est supérieur à E_{eq} défini en Équation II-5.

$$E_{eq} = E^0(M^{n+}/M) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}} \quad \text{Équation II-5}$$

Dans un milieu contenant un anion complexant X^- comme les électrolytes utilisés dans ce chapitre, la Réaction II-2 peut se réécrire sous la forme de la Réaction II-3.



L'équation de Nernst prend alors la forme de l'Équation II-6.

$$E_{eq} = E^0(MX_y^{n-y}/M) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{X^-}^y}{a_{MX_y^{n-y}}} \quad \text{Équation II-6}$$

L'égalité des potentiels d'équilibre entre l'Équation II-5 et l'Équation II-6 conduit à l'Équation II-7 qui définit le potentiel $E^0(MX_y^{n-y}/M)$ en fonction du potentiel $E^0(M^{n+}/M)$.

$$E^0(MX_y^{n-y}/M) = E^0(M^{n+}/M) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{MX_y^{n-y}}}{a_{M^{n+}} \times a_{X^-}^y} = E^0(M^{n+}/M) - \frac{RT}{nF} \ln \beta \quad \text{Équation II-7}$$

où β est la constante de formation du complexe MX_y^{n-y} représentée par la Réaction II-4.



Ainsi, en présence d'une espèce X^- , le potentiel standard du métal diminue d'autant plus que β est grand, c'est-à-dire, que le complexe MX_y^{n-y} est stable. L'Équation II-6 montre que le potentiel d'équilibre diminue lorsque la concentration en anion complexant X^- augmente.

L'Equation de Nernst est donc un outil qui donne des informations importantes sur la **manière** dont évolue le système mais ne donne aucune information sur la **vitesse** à laquelle cette évolution a lieu. Il faut se tourner pour cela vers la cinétique électrochimique. Le cas réel de la corrosion du métal M est détaillé dans la suite.

Aspect cinétique

Le terme cinétique de l'Équation II-3 fait intervenir des **surtensions** η du côté cathodique et anodique. Elles correspondent à des suppléments énergétiques à apporter pour que la réaction se produise de manière significative. De manière générale, une réaction électrochimique comprend l'ensemble des étapes élémentaires suivantes :

1. La diffusion de l'espèce Ox du *bulk* vers l'électrode.
2. Des réactions chimiques au sein de la couche de diffusion transformant Ox en Ox'.
3. L'adsorption de l'espèce Ox' à l'électrode. Ce phénomène est généralement réversible et en équilibre avec la désorption de cette même espèce.
4. Le transfert de charge (électron) à l'électrode.
5. La désorption de l'espèce Red vers la solution. Ce phénomène est généralement réversible et en équilibre avec l'adsorption de cette même espèce sur l'électrode.
6. Des réactions chimiques au sein de la couche de diffusion transformant Red en Red'
7. La diffusion de cette espèce vers la solution.

La cinétique de la réaction électrochimique comprend donc deux composantes.

La **cinétique du transfert de charge** inclut la cinétique des étapes élémentaires 2 à 6. Elle est dépendante de paramètres comme la surface de l'électrode, sa nature ou la température. La vitesse de l'étape de transfert électrochimique est donnée par la **relation de Butler-Volmer** (Équation II-8).

$$I = nFSk^0 \{ C_{ox}^0 \exp \left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - C_{red}^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \} \quad \text{Équation II-8}$$

où k^0 est la constante de vitesse standard en cm^{-1} et α le coefficient de transfert de charge anodique, sans dimension.

La **cinétique du transport de matière** regroupe, quant à elle, la cinétique des étapes 1 et 7, c'est à dire l'apport d'oxydant ou de réducteur du cœur de la solution vers l'interface et le départ des produits formés de l'interface vers la solution. Le mouvement des ions i ou flux J_i dans une cellule électrochimique est décrit par l'**équation de Nernst-Planck** (Équation II-9).

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}}_{\text{Migration}} - \underbrace{C_i v(x)}_{\text{Convection}} \quad \text{Équation II-9}$$

où z_i est la charge de l'espèce i , D_i son coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et C_i sa concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). $\Phi(x)$ est le potentiel subi par l'espèce i située à une distance x de l'électrode et $v(x)$ la vitesse du mouvement convectif de l'espèce i située à cette même distance x .

Cette équation est donc constituée de trois composantes représentées en Figure II-3 [3]. **La diffusion** traduit le déplacement des espèces via un gradient de concentration, **la migration** traduit le déplacement des ions dans le champ électrique de la cellule électrochimique tandis que **la convection** traduit le mouvement des ions sous une action mécanique (agitation) ou un gradient thermique. La diffusion prend part au voisinage des électrodes dans une zone nommée couche de diffusion : c'est la zone où la concentration en réactifs n'est pas homogène.

La migration prend part dans toute la solution. Cependant, en présence d'un électrolyte support (anion et cation spectateurs ne prenant pas part à la réaction) et lorsque l'analyte est peu concentré par rapport aux ions spectateurs, le terme migratoire de l'équation de Nernst-Planck peut être négligé.

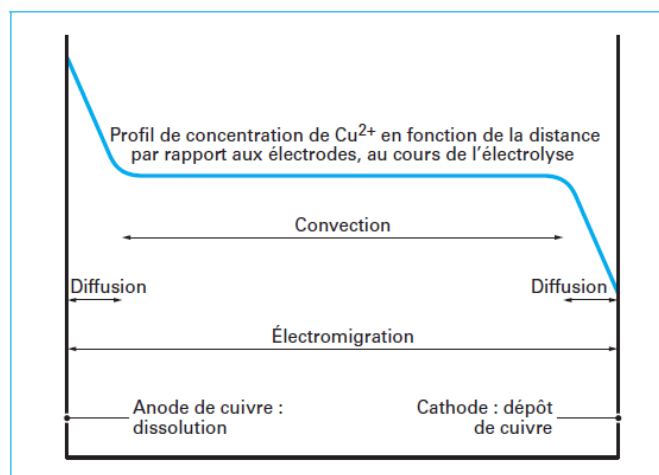


Figure II-3 - Schéma des transferts de matières lors d'une électrolyse [3]

Dans ces conditions, seuls les déplacements convectif et diffusif des espèces impliquées dans la réaction électrochimique sont à considérer. En régime transitoire et lorsque la **concentration de l'espèce active à l'électrode est nulle**, l'épaisseur de la couche de diffusion δ est égale à $\sqrt{\pi Dt}$. Après un certain temps, un régime stationnaire est atteint en raison de la convection naturelle qui **reste négligeable devant la diffusion**. L'épaisseur de la couche de diffusion devient constante. La concentration dans la couche de diffusion $C(x)$ est inversement proportionnelle à la distance de l'électrode et est égale à C^0 dans le cœur de la solution. Ces phénomènes sont illustrés en Figure II-4.

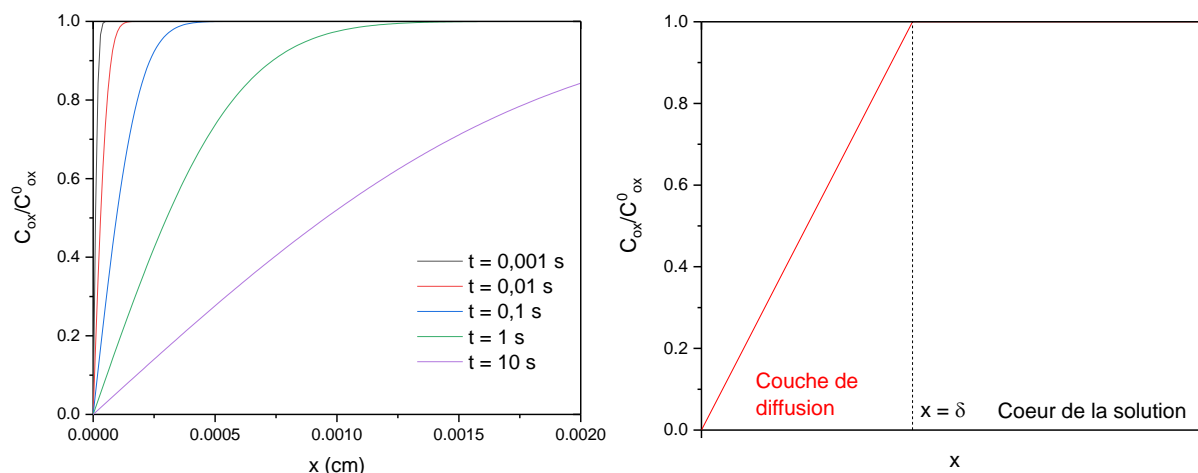


Figure II-4 - Evolution spatiale de la concentration en Ox selon le temps d'électrolyse pour $D_{ox} = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (gauche) Evolution spatiale de la concentration en Ox en régime stationnaire (droite). L'interface électrode/solution se trouve à $x = 0$.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de Nernst-Planck pour un système mono-électronique contrôlé par le transport de matière conduit à l'existence d'un courant limite de diffusion I_{lim} représenté par l'Équation II-10.

$$I_{lim} = nFSD \frac{C^0}{\delta} \quad \text{Équation II-10}$$

avec δ l'épaisseur de la couche de diffusion (m), C^0 la concentration de l'espèce impliquée dans la réaction au cœur de la solution ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) et D son coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Chute ohmique

La partie ohmique de l'Équation II-3 traduit la **perte énergétique** au sein de la cellule (solution, électrodes) par **effet Joule**. Dans le cas d'électrodes planes de surfaces immergées identiques S et distantes de l , cette résistance est égale à la résistance R_e en ohms de la portion d'électrolyte contenue entre les deux électrodes. Connaissant la conductivité de l'électrolyte utilisé, l'Équation II-11 permet de calculer la résistance R_e .

$$\sigma = \frac{l}{S \times R_e} \quad \text{Équation II-11}$$

Il est possible de calculer la puissance dissipée par effet Joule, c'est-à-dire sous forme de chaleur, au sein de la solution via l'Équation II-12.

$$P = U \times I = R_e \times I^2 \quad \text{Équation II-12}$$

Cas de la corrosion d'un métal

Dans le cas de la corrosion naturelle d'un métal, l'équation de Nernst ne peut pas être utilisée. En effet, dans ce cas, l'électrode métallique est le siège d'au moins deux réactions : l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant (l'oxygène dissous si aucun autre oxydant chimique n'est ajouté). Le potentiel $E_{j=0}$ mesuré n'est donc pas un potentiel d'équilibre thermodynamique mais **un potentiel mixte** nommé potentiel de corrosion E_{corr} . La différence de potentiel $E - E_{corr}$ est appelée polarisation. A partir de la loi de Butler-Volmer, il est possible de calculer la densité de courant j en fonction de la polarisation.

$$j = j_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E - E_{corr}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n_c F}{RT} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad \text{Équation II-13}$$

où α_a et n_a sont les coefficients de transfert et le nombre d'électrons échangés lors de la réaction anodique (oxydation du métal) et α_c et n_c ceux de la réaction cathodique (réduction de l'oxydant). j_{corr} est la densité de courant de corrosion non nulle obtenue pour $E = E_{corr}$.

La Figure II-5 (haut-gauche) présente la courbe $j = f(E)$ obtenue sur un métal M plongeant dans un électrolyte. Le comportement idéal attendu en absence d'oxydant chimique est présenté sur la courbe bleue : à partir d'un potentiel $E_{j=0}$ supérieur au potentiel d'équilibre de Nernst E_{eq} , le métal s'oxyde et libère M^{n+} en solution. Dans le cas représenté, après une certaine surtension, l'intensité atteint un plateau, ce qui correspond à une limitation par le transport de matière. En présence d'oxygène, dont le comportement idéal est présenté en rouge (pour un certain $E_{j=0}$ inférieur E_{eq} l'oxygène est réduit), la densité de courant réellement mesurée à l'électrode est représentée par la courbe noire pour laquelle $E_{j=0} = E_{corr} > E_{j=0}$. Cependant, à ce point, la densité de courant qui parcourt l'électrode est non nulle et vaut j_{corr} : **le métal est oxydé par l'oxygène dissous**.

La partie où E est inférieur à E_{corr} est la branche cathodique, pour laquelle la réaction de réduction de l'oxydant prédomine. La partie où E est supérieur à E_{corr} est la branche anodique, pour laquelle la réaction d'oxydation du métal est prépondérante. Lorsque la polarisation $|E - E_{corr}|$ appliquée à l'électrode est suffisante, une seule des deux réactions prédomine et la loi de Butler-Volmer peut être simplifiée. L'Équation II-14 est alors appelée « approximation de Tafel ».

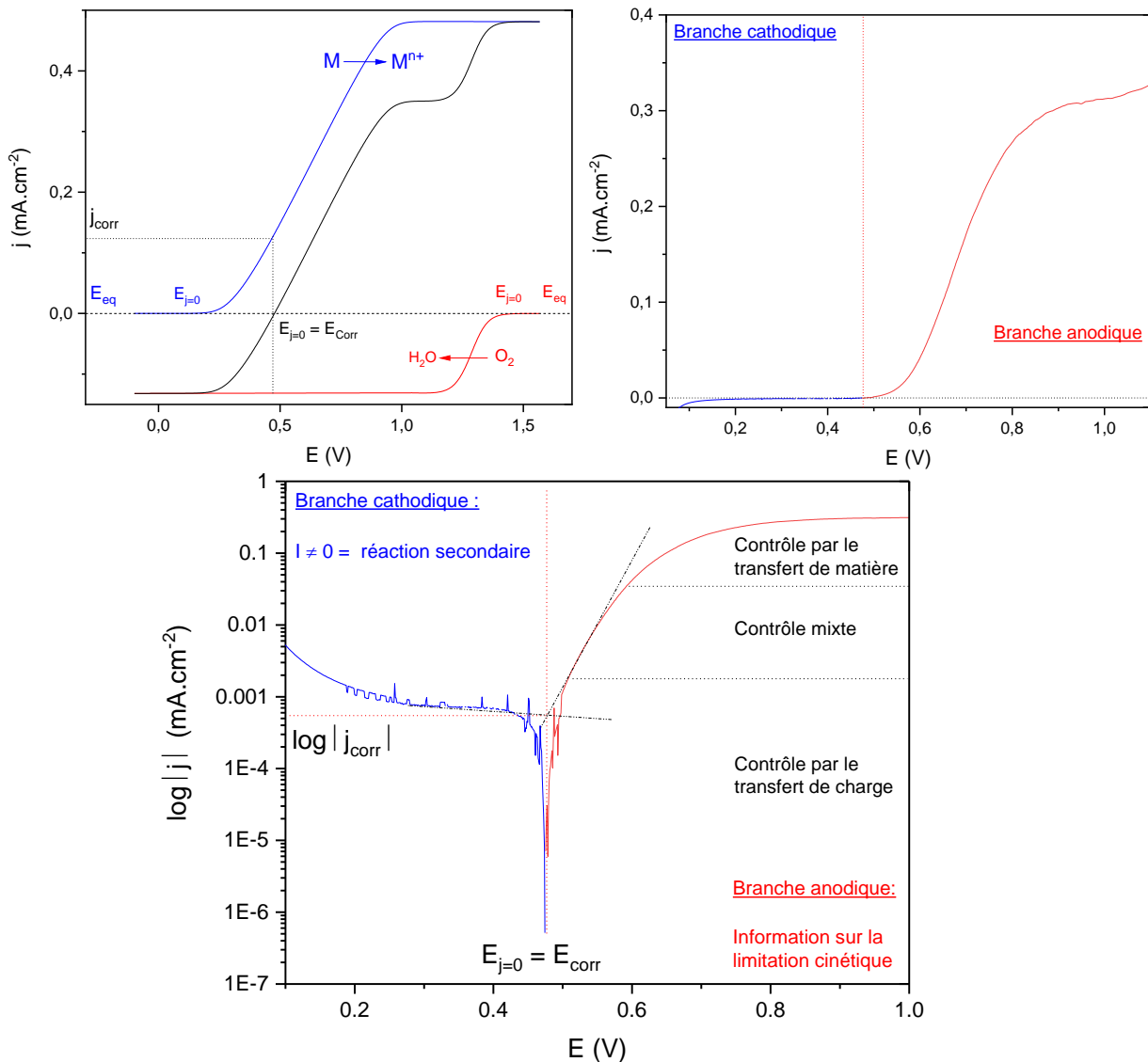
$$\ln \left(\frac{j}{j_{corr}} \right) = \pm \frac{\alpha_i n_i F}{RT} (E - E_{corr}) \quad \text{Équation II-14}$$

Dans ce cas de figure, la représentation de **Tafel $\log |j| = f(E)$** , utilisée pour qualifier les phénomènes de corrosion, est une droite et il est possible d'estimer α par régression linéaire. A forte polarisation, la réaction est contrôlée par le transport de matière et la densité de courant est égale à la densité de courant limite, indépendante de la surtension. Cela se traduit par un plateau de courant.

La Figure II-5 (haut-droite) présente la courbe $j = f(E)$ d'un cas réel obtenu au laboratoire tandis que la Figure II-5 (bas) expose sa représentation de **Tafel** $\log |j| = f(E)$. Cette représentation a été utilisée lors de la thèse car elle apporte de nombreuses informations :

- la densité de courant de la branche cathodique traduit la présence **d'un oxydant** (oxygène dans l'exemple). Plus elle est élevée, plus il y a d'oxydant en solution (métaux, eau, oxygène) ;
- le **potentiel de corrosion** E_{corr} est représentatif du caractère réducteur du métal, et donc de la facilité avec laquelle il peut être oxydé (caractère complexant du milieu, voir Équation II-7) ;
- la forme de la branche anodique donne des informations sur le **type de contrôle cinétique** de la réaction en fonction du potentiel appliqué : contrôle par le transfert de charge pour les densités de courant faibles, par le transport de matière lorsqu'un palier de courant est atteint ou mixte entre ces deux cas.

Il est également possible de déterminer la densité de courant de corrosion j_{corr} et la vitesse de corrosion v_{corr} grâce à cette technique via l'intersection des tangentes des branches anodiques et cathodique mais ce calcul n'a pas été réalisé dans cette étude. Les études menées durant ce travail concernent **l'oxydation forcée d'un métal** et non sa corrosion (terme réservé à la dissolution naturelle d'un métal dans un milieu oxydant). Les outils et concepts définis ici restent cependant utilisables.



Présentation de la cellule électrochimique utilisée

La cellule électrochimique utilisée est une cellule à trois électrodes, dont le volume peut être réduit à 1 mL avec le barreau aimanté et les électrodes (Figure II-6), utilisant le dispositif suivant :

- électrode de travail ou *working electrode* (WE) : fil métallique (Au, Pd, Pt)
- électrode de référence (RE) : Ag/Ag^I ou Ag/AgCl dans un solvant ionique contenu dans une allonge en verre isolée de la solution par un fritté poreux
- contre-électrode (CE) : grille de platine, qui peut être isolée de la solution par un fritté pour certaines expériences

Dans les mélanges de liquides ioniques, Maxime Balva a montré que la **dissolution électrochimique du platine est négligeable en dessous de 80 °C** [185]. Pour garantir une sélectivité de dissolution de Au et Pd vis-à-vis de Pt, une température d'étude basse de 40 °C a été fixée. Entre chaque manipulation, les pièces sont lavées à l'acétone et à l'éthanol puis séchées.

Les manipulations ont été conduites dans les trois configurations de cellule suivantes :

- les cellules à trois électrodes dont l'électrode de référence (RE) et l'électrode de travail (WE) plongent dans la solution de travail et la contre-électrode (CE) dans une solution électrolytique similaire séparée de la solution de travail par un fritté poreux (comportement électrochimique, dissolution électrochimique) ;
- les cellules à trois électrodes dont la RE, la CE et la WE plongent dans la solution de travail (diffusion, mesure de rendement faradique) ;
- les cellules à deux électrodes où la CE et la WE plongent dans la solution de travail (expériences d'EL-ECD en tension de cellule).

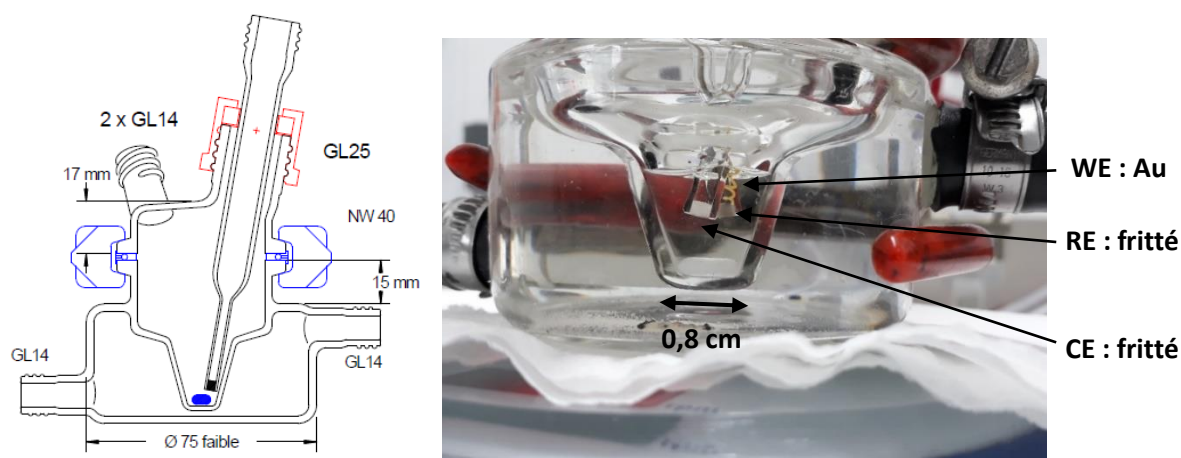


Figure II-6 - Schéma et photographie de de la cellule électrochimique utilisée

Electrode de référence

Un potentiostat peut imposer un courant ou une tension. Il est cependant impossible de connaître de manière absolue le potentiel d'une électrode. En électrochimie analytique, une cellule à trois électrodes comprenant une électrode de travail (WE), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (RE) est utilisée. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence et le courant circule uniquement dans l'électrode de travail et la contre électrode.

Pour comparer les divers potentiels mesurés, une échelle de potentiel arbitraire a été créée. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) qui est une électrode Pt / H₂ (a = 1) / H⁺ (a = 1). Le potentiel standard du couple H⁺/H₂ par rapport à cette électrode a été

choisi comme nul à toute température. En pratique, les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence dont le potentiel par rapport à l'ESH est connu comme l'électrode au calomel saturée ($E \approx 0,24 \text{ V vs. ESH}$) ou l'électrode au chlorure d'argent saturé ($E \approx 0,2 \text{ V vs. ESH}$). Les électrodes de référence doivent être stables dans le temps et être constituées de couples redox rapides c'est-à-dire respecter l'équation de Nernst (Équation II-4). Dans les liquides ioniques, ce dernier point n'a pas de sens car la notion **d'activité chimique n'est pas définie**. Dans ces milieux, l'utilisation d'électrodes de référence aqueuses n'est pas recommandée (potentiels de jonction importants, pollution de l'électrolyte par l'eau). Trois électrodes de référence ont été utilisées durant la thèse :

- Ag / Ag^I (10 mM AgNTf₂) dans C₄C₁Im NTf₂ pour les milieux LI non complexants ;
- Ag / AgCl (10 mM AgCl) dans C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} pour les milieux LI « halogénés » ;
- Ag / Ag^I (10 mM AgCl) dans ChCl:EG 1:2 pour les milieux DES.

La solution de référence est placée dans une allonge en verre séparée de la solution par un fritté céramique. Après un temps d'équilibre, le potentiel de ces électrodes de référence a été mesuré par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc) par voltampérométrie cyclique puis rapporté à l'ESH (Fc⁺/Fc = 0,63 V vs. ESH [4]). Bonnaud *et al.* recommandent de ne pas utiliser le type d'électrode Ag / AgCl car elle n'est pas stable au cours du temps (dissolution de AgCl sous la forme AgCl₂⁻ [5]). A ma connaissance, cette espèce a été observée uniquement dans ChCl:EG 1:2 (4,2 M de chlorures) [6] mais pas dans des liquides ioniques « chlorés » faiblement concentrés comme C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03}.

Pour les expériences de mesure de potentiel, la différence de potentiel entre l'électrode de référence utilisée et une seconde électrode de référence, dite « référence des références » a été mesurée avant et après manipulation. Au-delà de 10 mV de dérive, la solution d'argent contenue dans l'allonge a été remplacée. Le Tableau II-1 donne les valeurs du potentiel des électrodes de référence utilisées par rapport à l'ESH à 40 °C.

Tableau II-1 - Potentiel des électrodes de référence par rapport à l'électrode standard hydrogène à 40 °C

Solution de référence	Potentiel mesuré des références par rapport à ESH (40 °C)
Ag / Ag ^I (10 mM) dans C ₄ C ₁ Im NTf ₂	1,01 V
Ag / AgCl (10 mM) dans C ₄ C ₁ Im (NTf ₂) _{0,97} Cl _{0,03}	0,15 V
Ag / Ag ^I (10 mM) dans ChCl:EG 1:2	0,15 V

Techniques utilisées

Sauf indication contraire, les expériences ont été réalisées sans agitation et sans atmosphère contrôlée.

Mesure du potentiel à l'abandon

La mesure du potentiel à l'abandon (ou OCV pour *open circuit voltage*) consiste à mesurer la tension entre la WE et la RE lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Il faut noter qu'à l'abandon, le système n'est pas forcément exempt de réactions, comme dans le cas d'un phénomène de corrosion.

Voltampérométrie linéaire (Figure II-7)

La voltampérométrie linéaire est une technique d'électrochimie analytique qui consiste à étudier l'intensité du courant qui circule dans l'électrode de travail en fonction du potentiel imposé. Le potentiel imposé varie à une vitesse constante appelée vitesse de balayage v_b en mV.s⁻¹ entre deux

bornes E_i et E_f . C'est une technique transitoire : en tout point, il y a une réorganisation de la double couche électrochimique qui s'additionne au transfert électronique lié aux réactions redox. Le courant total mesuré I est la somme d'un courant capacitif I_c et d'un courant faradique I_f tel que $I = I_c + I_f = S C_d v_b + I_f$ avec C_d la capacité de la double couche électrochimique en farad. Pour les études par voltampérométrie linéaire, une vitesse faible est utilisée ($0,1667 \text{ mV.s}^{-1}$ par défaut sur le logiciel Versa Studio) pour négliger la composante capacitive du courant et considérer le système quasi-stationnaire.

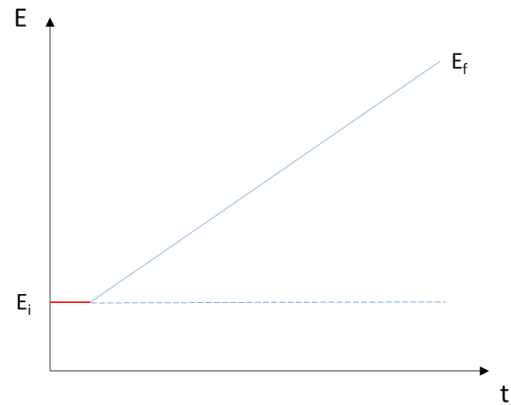


Figure II-7 - Expérience de voltampérométrie linéaire

Voltampérométrie cyclique (Figure II-8)

La voltampérométrie cyclique se différencie de la voltampérométrie linéaire par la présence d'une seconde borne de potentiel et d'un balayage retour. L'évolution du potentiel entre E_i et E_1 se fait à la vitesse v_b puis est inversée entre E_1 et E_2 . Comme pour la voltampérométrie linéaire, une vitesse de balayage faible est préférable. De manière générale, des vitesses de 20 ou 50 mV.s^{-1} ont été choisies pour l'étude des comportements électrochimiques des métaux.

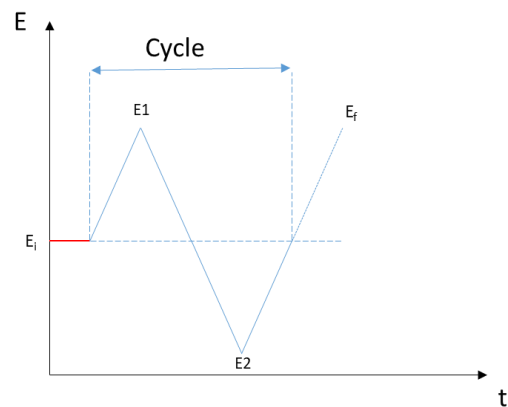


Figure II-8 - Expérience de voltampérométrie cyclique

Dissolution-déposition électrochimique (Figure II-9)

Les dissolutions électrochimiques (électrolixivations) ou les expériences EL-ECD ont été réalisées en contrôlant soit le potentiel de l'anode/de la cathode (chronoampérométrie), soit l'intensité du courant (chronopotentiométrie).

Lors d'une expérience chronoampérométrique/chronopotentiométrique, le courant/la tension devient constant après un temps de charge de la double couche égal à $\tau = 5 R_s C_d$. Les variations de courant/tension observées sur de longues manipulations sont attribuées à une modification de la surface de l'électrode lors de l'électrodéposition/électrolixiviation. La mesure de la différence de masse des électrodes métalliques, Δm , avant et après manipulation a été réalisée grâce à une balance Mettler Toledo XS 105 ($\pm 0,01 \text{ mg}$) pour la pesée des fils métalliques et une balance Mettler Toledo XP6 ($\pm 0,001 \text{ mg}$) dans le cas des plaques de carbone vitreux (*Glassy Carbon GC*) et de platine utilisées pour l'électrodéposition.

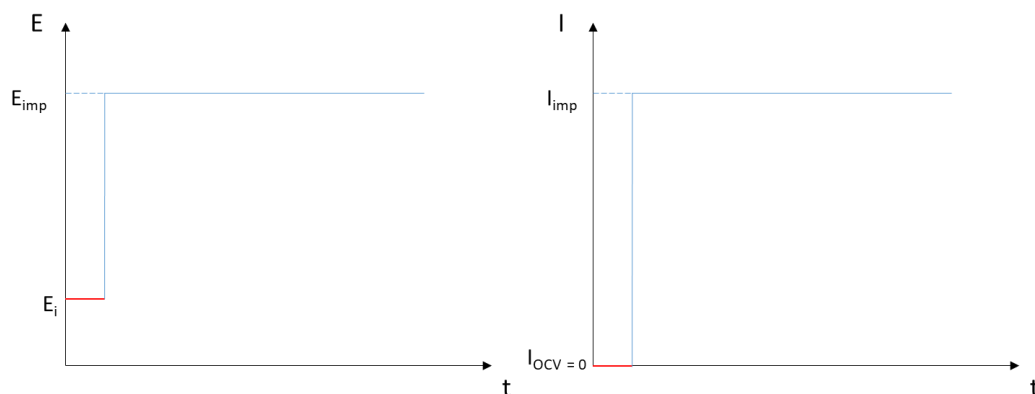


Figure II-9 - Expériences de chronoampérométrie (gauche) et chronopotentiométrie (droite)

La charge Q qui traverse le circuit durant l'expérience permet de calculer la quantité molaire théorique N_{Th} via l'Équation II-15 (variante de la loi de Faraday (Équation II-1)). N_{Th} correspond au nombre de moles de métal **qui aurait réagi si toute la charge** avait servi à la réaction désirée. Le **nombre de moles ayant réellement réagi** N vaut $\frac{\Delta_m}{M}$. Le rendement est calculé via l'Équation II-16. Ce calcul suggère de connaître le nombre d'électrons échangés n lors de la réaction électrochimique.

$$\frac{Q}{nF} = N_{Th} \quad \text{Équation II-15}$$

$$rdt = \frac{N}{N_{Th}} = \frac{\Delta_m n F}{QM} \quad \text{Équation II-16}$$

Détermination de la réversibilité des couples redox complexe/métal

Les critères présentés dans le Tableau II-2 ont été utilisés pour déterminer si les systèmes redox de l'or et du palladium sont rapides (réversibles) ou lents (irréversibles) dans les électrolytes. Les potentiels $E_{1/2}$ sont les potentiels médians entre les potentiels de pic E_{pic} de l'oxydation et de l'électrodéposition du métal observés sur les courbes de voltampérométrie cyclique.

Tableau II-2 - Critère de réversibilité, irréversibilité et quasi-réversibilité des couples redox

	Critère
Réversible	$ E_{pic} - E_{1/2} = \frac{1,109RT}{nF}$
Quasi-réversible	$\frac{1,109RT}{nF} < E_{pic} - E_{1/2} < \frac{4,6RT}{nF}$
Irréversible	$ E_{pic} - E_{1/2} > \frac{4,6RT}{nF}$

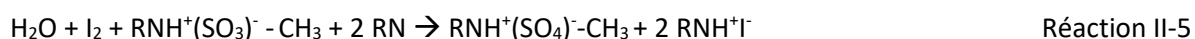
Détermination du type de contrôle cinétique

Lorsque le potentiel d'une électrode est variable comme dans le cas d'une voltampérométrie, le traitement de la loi de Nernst pour une réaction simple contrôlée par le transport de matière montre que le courant de pic I_{pic} d'oxydation ou de réduction est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage appliquée : $I_{pic} \propto v_b$.

En pratique, le courant I_{pic} est obtenu par voltampérométrie cyclique, au voisinage du pic d'oxydation ou de réduction étudié, pour des vitesses de balayage allant de 5 à 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La linéarité de la courbe $I_{pic} = f(\sqrt{v_b})$ permet de considérer la réaction d'oxydation ou de réduction étudiée comme **contrôlée uniquement par la diffusion des espèces électro-actives** au potentiel de pic. La loi de Randles-Ševčík, utilisée au Chapitre III pour mesurer des coefficients de diffusion, exploite les coefficients obtenus par cette régression linéaire.

b) Mesure de la teneur en eau

La mesure de la teneur en eau des électrolytes a été réalisée grâce à un titrateur coulométrique Karl Fischer 899 Coulometer Metrohm contenant une solution HYDRANAL™ - Coulomat (dioxyde de soufre, ions iodure et imidazole RN dans le méthanol). La méthode se base sur la Réaction II-5 de titrage de l'eau par le diiode.



Dans un titrage coulométrique, l'appareillage est une cellule électrochimique (Figure II-10 [7]). I₂ est formé à l'électrode génératrice par oxydation des iodures en solution. La contre- réaction est la génération d'hydrogène par réduction des protons contenus dans la solution. « L'électrode » détectrice est constituée de deux électrodes de platine parcourues par un faible courant imposé. Lorsque la totalité de l'eau de la solution a réagi, un excès de I₂ est formé ce qui se traduit par une chute brusque de tension à « l'électrode détectrice » car I₂/I⁻ est un couple redox rapide. Cette chute de potentiel induit la fin du titrage. En pratique, 0,05 à 0,2 mL de l'échantillon est prélevé à la seringue. Cette seringue est pesée puis l'échantillon est introduit dans l'appareil. La masse d'échantillon est obtenue en pesant la seringue après injection. La teneur en eau est donnée en ppm (µg.g⁻¹) ou directement en % massique d'eau.

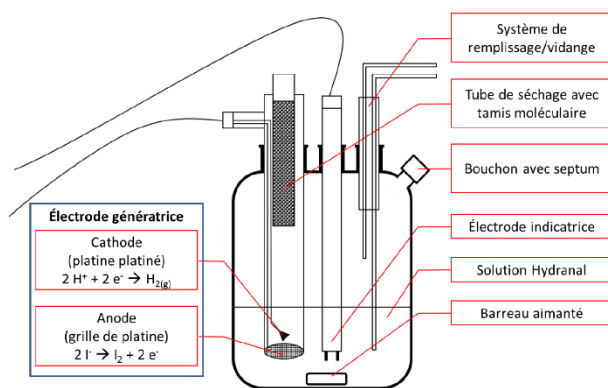


Figure II-10 - Schéma d'un titrateur coulométrique Karl-Fischer [7]

Cette technique est rapide et fiable mais des réactions parasites empêchent l'évaluation de la teneur en eau de nombreux composés (aldéhydes, cétones, carbonates, hydroxydes, acides forts, espèces réductrices ou oxydantes). La présence d'une réaction parasite pour les milieux thiocyanate a été observée durant les mesures. La teneur en eau de ces milieux n'a donc pas été déterminée. La présence de complexes métalliques en solution est également à éviter car ces derniers peuvent se déposer électrochimiquement sur la cathode du compartiment générateur de diiode.

Concernant l'incertitude de la mesure, la mesure des trois espèces suivantes a été menée cinq fois (Tableau II-3). Le coefficient de variation rapporté est le rapport entre l'écart type et la moyenne. La mesure est d'autant plus fiable que la quantité d'eau introduite est grande. Pour les concentrations élevées en eau (cas des DES) une masse inférieure à 150 mg est introduite tandis que pour les solvants peu hygroscopiques, une masse d'échantillon de 150 à 500 mg est introduite.

Tableau II-3 - Répétabilité des mesures de teneur en eau (ppm) de l'éthylène glycol, du chlorure de choline et de ChCl:EG 1:2

Espèce	1	2	3	4	5	Ecart type (ppm)	Moyenne (ppm)	Coefficient de variation
Ethylène glycol	264	409	361	322	289	57,7	329	18 %
Chlorure de choline (solide)	1 453	1 462	1 733	1 532	1 807	162,6	1 597,4	10 %
ChCl:EG 1:2	6 197	6 240	5 934	5 893	6 077	154,0	6 068,2	3 %

c) Spectroscopies RMN, UV-visible et Raman [8]

Les spectroscopies UV-visible et Raman ont été utilisées pour déterminer la spéciation des complexes de métaux en solution. La spectroscopie vibrationnelle des liquides ioniques a été résumée en 2017 par Paschoal *et al.* [9]. Les spectres UV-visible ont été obtenus entre 200 et 800 nm sur un Varian Cary 5000 dans des cuves en Quartz SUPRASIL® de trajet optique de 2 mm. Les spectres Raman ont été obtenus sur un LabRAM S3000 Horiba avec un laser de longueur d'onde de 632,81 nm et un détecteur de type Synapse. Les manipulations de spectroscopie Raman ont été réalisées au SyMMES (IRIG) avec l'aide de Laurent Gonon.

La spectroscopie RMN a été utilisée pour sonder la modification de l'environnement chimique des cations et anions des solvants ioniques lors de l'ajout de complexes de métaux. Les techniques et études RMN en milieux liquides ioniques ont été résumées en 2011 par Ananikov *et al.* [8].

Sauf indication contraire, les spectres RMN sont obtenus à partir **d'échantillons purs**, c'est-à-dire des échantillons qui ne sont pas dilués dans des solvants deutérés. Cela permet de s'affranchir de l'interaction solvant deutéré-électrolyte mais empêche de calibrer les spectres par rapport à une référence comme le TMS. Les expériences (^1H , ^{13}C et ^{19}F) ont été réalisées sur un spectroscope Bruker 400 MHz piloté par le logiciel TopSpin. Les durées de relaxation D_1 ont été fixées après les calculs de T_1 par la méthode d'inversion-récupération telles que $D_1 > 5 T_1$. Les manipulations de spectroscopie RMN ont été réalisées à l'IRIG avec l'aide de Pierre-Alain Bayle.

d) Diffusion des rayons X aux petits et grands angles [10]

Durant ce travail de thèse, la diffusion des rayons X aux petits et grands angles ou SWAXS (*Small and Wide-Angle X-ray Scattering*) a été utilisée qualitativement pour :

- étudier l'influence de l'ajout des complexes métalliques sur la structure du solvant ionique ;
- observer ou non la formation d'agrégats métalliques lors des dissolutions électrochimiques.

Cette technique permet de sonder les hétérogénéités nanométriques de la matière. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X avec les électrons de la matière et donne lieu à des figures de diffusion liées aux fluctuations de densité électronique : un contraste de densité électronique entre deux objets est nécessaire pour observer un signal. La mesure de l'intensité obtenue en fonction de l'angle de diffusion θ ou du vecteur de transfert $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, donne des informations sur la structure du matériau (Figure II-11). Les données à petits q renseignent sur la structure et l'organisation d'objets nanométriques (nanoparticules, agrégats, micelles de 10 à 200 nm), tandis qu'à grands q , elles permettent d'examiner des organisations interioniques ou interatomiques (0,1 à 10 nm). A toute valeur particulière q il est possible d'associer une distance dans l'espace direct, nommée $d = \frac{2\pi}{q}$, qui correspondra à une distance caractéristique dans l'échantillon (taille d'objet ou d'hétérogénéité, répétition entre deux motifs).

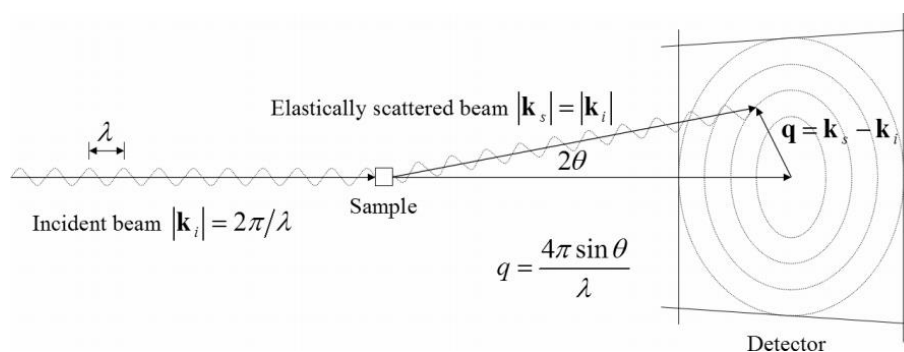


Figure II-11 - Diffusion des rayons X aux petits angles (source : *Complementary use of SAXS and SANS, University of Sydney*)

Cette technique a largement été utilisée pour étudier la structure des liquides ioniques [11], [12]. Généralement, les profils SWAXS des liquides ioniques possèdent deux pics principaux autour de 10 nm^{-1} [13]. Un pic supplémentaire peut être observé dans les liquides ioniques à chaînes alkyles longues ($C > 6$) aux plus petits angles de diffusion (plus grandes distances). Il est attribué à une agrégation des chaînes alkyles entre elles [14]. Ainsi, dans l'optique d'étudier l'influence de l'ajout des complexes métalliques sur la structure du solvant ionique, les positions des pics de diffusion caractéristiques des solvants ont été déterminées, avec ou sans métaux.

L'étude de la formation d'agrégats supramoléculaires est, quant à elle, liée à l'étude du profil SAXS aux faibles q . Une remontée du signal aux petits angles est une preuve de ce type d'agrégats. Cet outil a été utilisé dans le liquide ionique $C_8C_1ImNTf_2$ pour montrer une agrégation en présence de molécules extractantes (TOPO/HDEHP) [15].

Les mesures de diffusion des rayons X ont été effectuées sur le spectromètre de l'ICSM en collaboration avec Sandrine Dourdain. Il est constitué d'un banc Xenocs avec une anode au molybdène (source de rayons X) qui délivre un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$. Le détecteur est localisé à 760 mm du capillaire contenant l'échantillon, permettant d'obtenir une gamme de q allant de 2×10^{-2} à 2 \AA^{-1} (ImagePlate MAR345). Les échantillons ont été mesurés pendant 1800 secondes. Le traitement des données et la mise à l'échelle absolue ont été réalisés avec le logiciel Fit2D. Pour cela, la mesure des profils SWAXS des trois capillaires suivants a été réalisée avant chaque série d'analyse :

- un capillaire vide pour soustraire la diffusion de l'air et du verre ;
- un capillaire contenant du bécénate d'argent ($AgC_{22}H_{43}O_2$) qui permet de calibrer l'axe des q ;
- un capillaire contenant un polyéthylène comparable au lupolen® pour calibrer les profils SAXS en intensité absolue (cm^{-1}).

Les techniques présentées dans cette partie ont été utilisées dans les parties résultats suivantes.

2. Comportement à l'oxydation de Au et Pd dans les solvants ioniques

La première propriété recherchée est le caractère complexant de l'électrolyte : le solvant doit permettre de dissoudre **le métal à un potentiel suffisamment bas vis-à-vis de la limite de stabilité anodique du solvant**. Pour classer les électrolytes en fonction de leur pouvoir complexant, des expériences voltampérométriques ont été menées sur des fils d'or et de palladium. Cette première partie présente donc les résultats de la sélection des électrolytes en fonction de leur capacité à dissoudre l'or et le palladium.

a) Mélanges de liquides ioniques : Influence de l'anion

Les mélanges de type $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}X_{0,03}$ (X^- : Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , DCA^- , DMP^- , OAc^- , OTf^- , $MeSO_3^-$, NO_3^-) ont été testés dans la cellule (Figure II-6 p.65). La technique utilisée est la voltampérométrie linéaire à faible vitesse de balayage ($0,167\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) pour se placer dans des conditions quasi-stationnaires.

La représentation de **Tafel $\log|j| = f(E)$** (p.64) de ces voltampérométries (Figure II-12), permet de classer les systèmes chimiques, d'une part par le potentiel $E_{j=0}$, qui caractérise la force de complexation et d'autre part, par l'évolution de la densité de courant anodique j qui témoigne des limitations de la dissolution du métal (transport de matière, passivation). Ce dernier point est valable lorsque le courant anodique est totalement attribuable à la dissolution du métal. Ainsi, il est possible de classer les liquides ioniques selon deux catégories : **les électrolytes complexants et les liquides ioniques peu ou non complexants**. Pour les liquides ioniques complexants (exemple du mélange $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ en rouge), la densité de courant augmente rapidement après $E_{j=0}$ jusqu'à une **densité de courant limite** à partir d'un potentiel nommé E_{pic} : au-delà de cette valeur, la dissolution est **contrôlée par la diffusion**. Dans le cas du palladium, une surtension anodique après $E_{j=0}$ a été observée, avant une augmentation rapide du courant pour $X^- = Cl^-$ ou Br^- .

Parallèlement, pour les liquides ioniques peu ou non complexants (exemple de $C_4C_1ImNTf_2$ en bleu et de $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}OAc_{0,03}$ en vert), la densité de courant augmente modérément après $E_{j=0}$ jusqu'à un

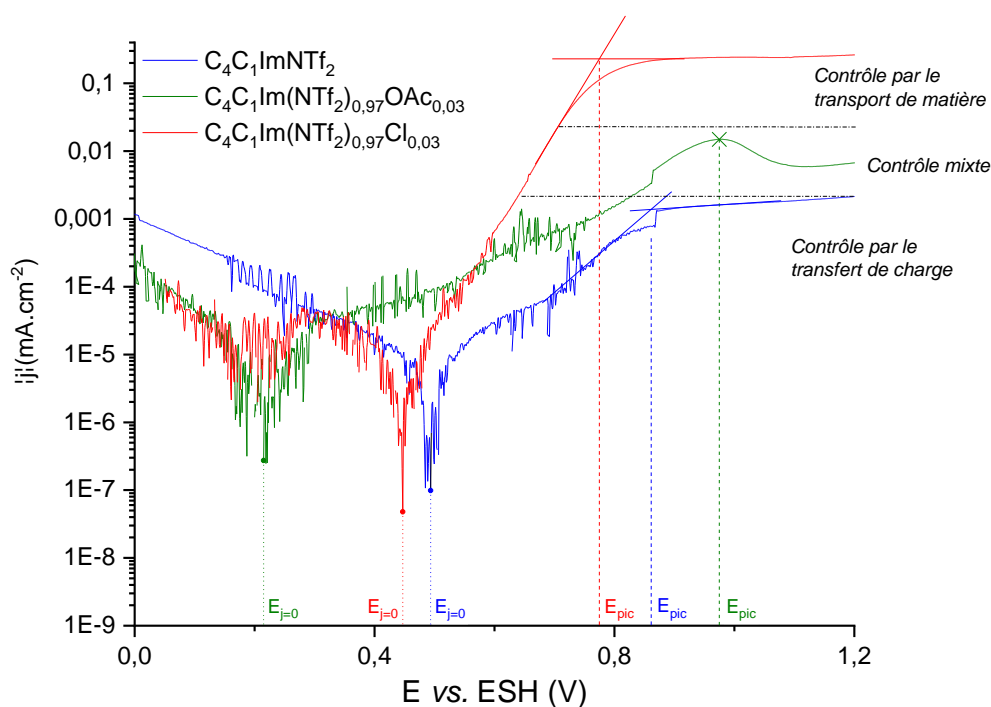


Figure II-12 - Représentation de Tafel ($\log(|j|) = f(E)$) des voltampérogrammes linéaires à $0,167\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or immergée dans $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (rouge), $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}OAc_{0,03}$ (vert) et $C_4C_1ImNTf_2$ (bleu) – $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$

palier nettement plus faible que celui observé pour les liquides ioniques complexants. Les courbes obtenues sont disponibles en Annexe II-1.

Ces catégories sont présentées dans le Tableau II-4. Les anions complexants sont des complexants usuels des métaux précieux utilisés en hydrométallurgie (cf. Chapitre I-3 p.22).

Tableau II-4 - Catégories d'anions vis-à-vis de la dissolution de l'or et du palladium

Catégories d'anions	Or	Palladium
Anions complexants	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Anions non complexants	DMP ⁻ , DCA ⁻ , OAc ⁻ , NO ₃ ⁻ , OTf ⁻ , NTf ₂ ⁻ , MeSO ₃ ⁻	SCN ⁻ , DMP ⁻ , DCA ⁻ , OAc ⁻ , NO ₃ ⁻ , OTf ⁻ , NTf ₂ ⁻ , MeSO ₃ ⁻

Pour confirmer le caractère complexant des anions, un essai potentiostatique au potentiel E_{pic} a été mené durant trois heures sur chacun des systèmes chimiques. La perte de masse Δ_m de l'électrode de travail est mesurée pour calculer la vitesse de réaction v_{ox} , en $mg.h^{-1}.cm^{-2}$. Cette vitesse est reportée en fonction de la surtension appliquée E_{onset} égale à $E_{pic} - E_{j=0}$ en Figure II-13.

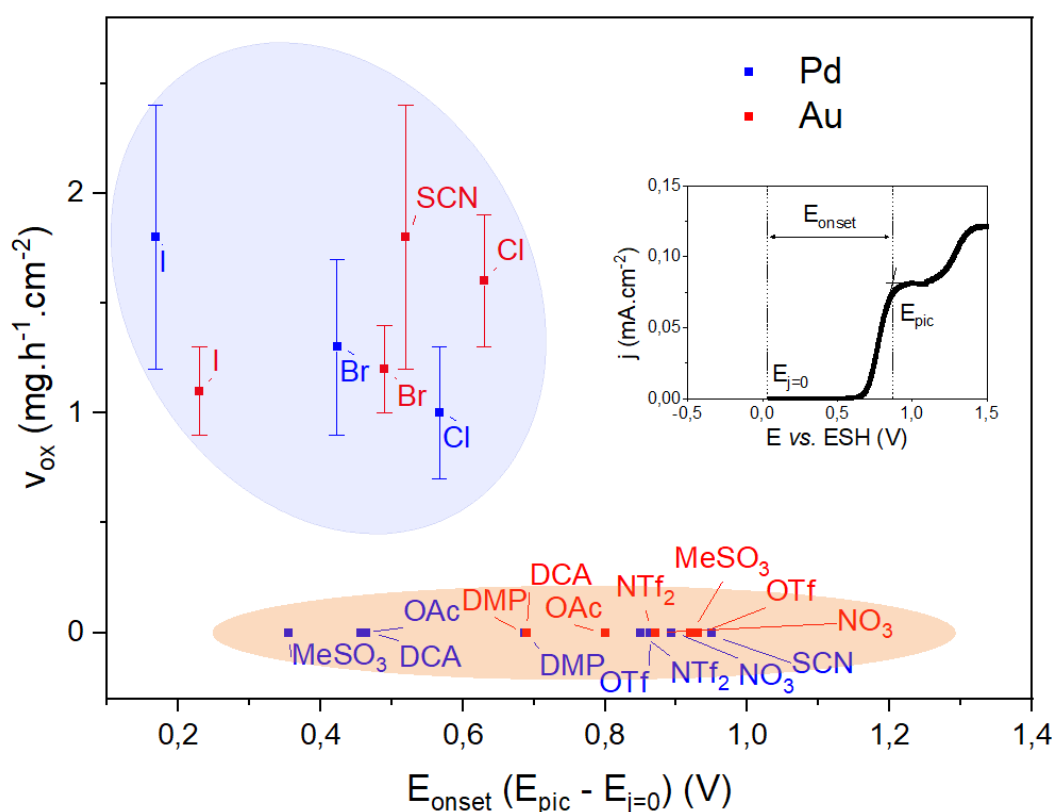


Figure II-13 - Vitesse de dissolution anodique v_{ox} ($mg.h^{-1}.cm^{-2}$) en fonction de E_{onset} (V) sur des électrodes d'or et de palladium pour les mélanges $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}X_{0,03}$ ($X = Cl, Br, I, DCA, DMP, OAc, MeSO_3, OTf, NO_3, NTf_2$) – $T = 40$ °C Insert : voltampérogramme linéaire à $0,167$ $mV.s^{-1}$ obtenu sur une électrode d'or pour $X = Cl$

Les halogénures sont donc les seuls anions qui **permettent une dissolution notable** de l'or et du palladium en trois heures. L'ion thiocyanate permet de dissoudre l'or avec une sélectivité vis-à-vis du palladium. La vitesse de dissolution de l'or observée pour les milieux complexants est proche de celle rapportée par Kudryk et Kellogg en milieu cyanuré en 1954 ($1,9$ $mg.h^{-1}.cm^{-2}$) [16].

Le nombre d'électrons échangés lors de la dissolution anodique des métaux a été déterminé par la loi de Faraday (Équation II-1 p.59). Il est présenté pour divers milieux dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 - Nombre d'électrons échangés lors de la dissolution anodique de Au et Pd dans les mélanges de liquides ioniques contenant un anion complexant au potentiel E_{pic} ou à des courants inférieurs à I_{pic}

Electrolyte	Métal	Δm mg	$E_{imposé}$ vs. RE V	$I_{imposé}$ mA	Q C	Temps h	ne^-
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	Au	0,65	0,75		0,304	2,8	0,96
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	Pd	0,25	0,75		0,453	2,8	2,00
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Br_{0,03}$	Au	0,44	0,63		0,210	2,8	0,97
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Br_{0,03}$	Pd	0,31	0,65		0,563	2,8	2,00
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$	Au	0,58	0,37		0,284	2,8	1,00
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$	Pd	0,45	0,37		0,858	2,8	2,10
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}SCN_{0,03}$	Au	1,66	0,7		0,805	2,8	0,99
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	Au	9,96		0,1	4,839	13,4	0,99
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	Pd	5,30		0,04	9,635	66,9	2,01

Les résultats indiquent que :

- le nombre d'électrons échangés pour l'or est de 1 tandis que pour le palladium il est de 2 ;
- ces nombres sont peu dépendants du type d'anion complexant ;
- il n'y a pas d'influence du type d'expérience : galvanostatique ou potentiostatique.

Ainsi, l'ensemble des résultats indique que l'électrolixiviation de l'or et du palladium **conduit à la formation de Au(I) et Pd(II)**.

L'Annexe II-2 regroupe les valeurs de potentiel de début d'oxydation de Au et Pd pour plusieurs anions complexants, obtenues dans ce travail ou dans la littérature. Les données de la littérature utilisées sont à prendre avec précaution, car elles ont pour la plupart été déterminées graphiquement sur les figures des articles publiés (E lorsque $j > 0$). De plus, dans certains cas, la calibration de l'électrode de référence n'a pas été réalisée. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode de référence a été évalué grâce au potentiel de dégradation du cation déterminé dans ce travail. Enfin, les expériences de la littérature sont réalisées dans des conditions disparates (température, vitesse de balayage, teneur en eau).

Néanmoins, il en ressort que les données obtenues dans ce travail sont proches de celles de la littérature pour les halogénures.

En plus des deux catégories définies au préalable, il est possible de définir la catégorie des **complexants forts** pour les électrolytes liquides ioniques dans lesquels le potentiel d'oxydation est inférieur à 0 V vs. ESH sur Au (CN^- [17]) ou sur Pd ($Acac^-$ [18], TFA^- [19]).

Les liquides ioniques considérés comme non complexants peuvent s'avérer intéressants pour des applications nécessitant une grande stabilité d'électrode métallique (batteries ou supercondensateurs). Les deux autres catégories sont intéressantes dans le champ du recyclage de ces métaux. Les complexants forts permettent de dissoudre chimiquement Au et Pd avec des oxydants faibles comme l'air. Cependant, les complexes formés sont extrêmement stables, ce qui ne permet pas de récupérer les métaux sous forme métallique par électrodéposition. Des complexes moins stables sont préférables pour un procédé de récupération par voie électrochimique afin de permettre le dépôt dans la limite de stabilité cathodique du milieu. Ainsi, **seuls les anions complexants** sont considérés dans la suite de ce travail pour définir un procédé de dissolution/récupération de Au et Pd.

Pour ces solvants, le Tableau II-6 compare les valeurs de potentiel E_{pic} à 40 °C et des valeurs de potentiel standard en milieu aqueux [20]. Cette approche reste contestable mais il en ressort que :

- dans le cas du palladium, les potentiels de pic sont proches des potentiels standards aqueux ;
- dans le cas de l'or, les valeurs mesurées sont inférieures aux valeurs thermodynamiques reportées en milieu aqueux. Cet effet n'a pas été observé pour le milieu thiocyanate.

Tableau II-6 - Comparaison des potentiels de pic E_{pic} obtenus sur la Figure II-12 et des potentiels standards aqueux de l'or et du palladium

Milieu	E_{pic} (Au) V vs. ESH	E^0 (Au ^I /Au) V vs. ESH	E_{pic} (Pd) V vs. ESH	E^0 (Pd ^{II} /Pd) V vs. ESH
Chlorure	0,81	1,15	0,78	0,61
Bromure	0,71	0,96	0,54	0,55
Iodure	0,42	0,58	0,29	0,2
Thiocyanate	0,74	0,69	-	0,48

Cette comparaison entre les potentiels observables en milieu aqueux et en milieu solvant ionique a été réalisée pour divers métaux par Abbott *et al.* [21]. Les auteurs montraient une relative invariance des potentiels d'oxydation dans l'eau et dans *ChCl:EG 1:2* pour de nombreux métaux excepté l'or (Figure II-14). Au(I) est fortement complexé dans ce milieu ce qui stabilise ce degré d'oxydation.

Outre l'aspect d'abaissement du potentiel d'oxydation observé pour l'or, l'utilisation de liquides ioniques présente deux avantages importants :

- dans le cas de l'or, Au(I) n'est pas stable en milieu aqueux et se dismute pour former Au et Au(III) (*cf.* Chapitre I-4c p.36). L'électrodéposition de Au(III) **divise par 3** la quantité d'énergie à fournir pour une même quantité d'or récupérée ;
- dans le cas du palladium, l'électrodéposition a généralement lieu en-dessous de 0 V vs. ESH ce qui entraîne, en milieu aqueux, une **baisse du rendement faradique** car une partie de la charge sert à la réduction de l'eau/du proton. Cette baisse de rendement est observable dans les liquides ioniques et dépendra de **leur teneur en eau et de leur acido-basicité**.

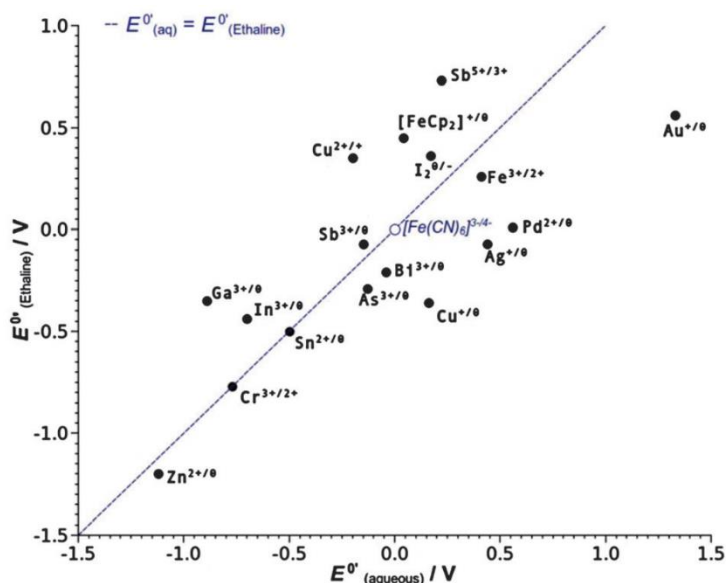


Figure II-14 - Potentiels redox formels E^0 dans *ChCl:EG 1:2* en fonction des potentiels standards aqueux correspondants [21]

L'effet de la concentration en anion complexant sur le comportement anodique des métaux a été étudié pour les mélanges du type $C_4C_1Im\ NTf_2 + xM\ C_4C_1Im\ Cl$. Les écritures $C_4C_1Im\ (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ et $C_4C_1Im\ NTf_2 + 0,1\ M\ C_4C_1Im\ Cl$ sont équivalentes. Les résultats pour l'or sont présentés en Figure II-15. La même tendance est observable pour le palladium (Annexe II-1 - Figure II-48).

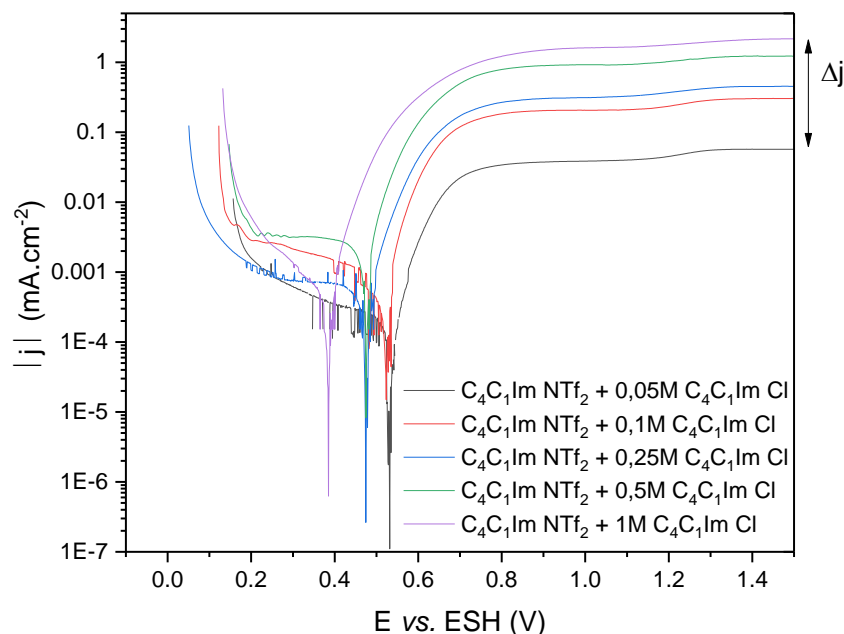
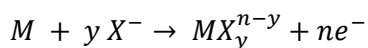


Figure II-15 - Influence de la concentration en chlorures sur les courbes de voltampérométrie linéaire à $0,167\ mV.s^{-1}$ réalisées sur une électrode d'or - $T = 40\ ^\circ C$

L'augmentation de la concentration en anion complexant ne change pas le comportement global observé (augmentation rapide puis palier de densité de courant). Elle ne modifie pas non plus le nombre d'électrons échangés lors de la dissolution anodique de l'or et du palladium. L'augmentation de la concentration en chlorures abaisse le potentiel d'oxydation du métal $E_{j=0}$ et augmente le courant limite I_{lim} . Cela est en accord avec la théorie. En effet, l'Équation II-7 (p.60) montre que plus l'activité de l'espèce complexante est grande, plus le potentiel de Nernst est faible. De plus, le courant limite de diffusion (Équation II-10 p.62) augmente avec la concentration de l'espèce active (chlorure dans ce cas) dont la diffusion limite la cinétique de réaction.

Cependant, l'évolution de $E_{j=0}$ n'est pas systématiquement en accord avec la théorie car des phénomènes cinétiques interviennent comme la surtension importante observable pour le palladium. Par ailleurs, la branche cathodique des courbes de Tafel présentées possède un courant non négligeable, *a priori* attribuable à **la réduction de l'eau et/ou à la réduction de l'oxygène dissous** (cf. Chapitre I-3c p.29). La titration Karl-Fischer indique une teneur en eau comprise entre 1 000 et 2 300 ppm pour ces électrolytes. Ainsi, comme décrit en page 64, le potentiel $E_{j=0}$ est un **potentiel mixte** entre les réactions cathodiques et la dissolution anodique du métal. Le potentiel $E_{j=0}$ dépend donc de la teneur en eau et non uniquement de la concentration en espèce complexante. Cela rend les analyses qualitatives d'évolution de ce potentiel difficiles car les teneurs en eau des électrolytes sont variables.

Dans le cas de la Réaction II-3 d'oxydation d'un métal en présence d'un complexant X', l'expression du courant limite de diffusion I_{lim} prend la forme de l'Équation II-10 (p.62) lorsque les hypothèses décrites en page 62 sont respectées. Il est alors possible de définir une vitesse limite de dissolution v_{lim} en $mol.h^{-1}.cm^{-2}$ à partir de la loi de Faraday (Équation II-1 p.59) et de l'expression de I_{lim} .



Réaction II-3

$$I_{lim} = \frac{nFSD_X}{\delta} \times \frac{C_X^0}{y} = v_{lim} * nFS$$

Équation II-17

Ainsi, sous contrôle diffusionnel avec une épaisseur de couche de diffusion δ constante, la vitesse limite de dissolution est directement proportionnelle à la concentration C_X^0 du complexant X^- dans l'électrolyte et à son coefficient de diffusion D_X . v_{lim} est inversement proportionnelle au nombre y d'ion X^- participant à la complexation du cation métallique M^{n+} .

Cas particulier de l'anion thiocyanate

L'anion thiocyanate est le seul à présenter une différence de comportement selon le métal. En effet, la Figure II-16 montre que le courant sur l'électrode d'or augmente régulièrement entre 0,6 et 1,5 V vs. ESH tandis que sur l'électrode de palladium, le courant augmente rapidement après 0,8 V vs. ESH avant de décroître fortement à partir de 1 V jusqu'à atteindre un courant très faible. Aucune dissolution du palladium n'est observée lors des essais de dissolution potentiostatique, ce qui permet d'envisager une **dissolution sélective de l'or par rapport au palladium**. Expérimentalement, un film jaune recouvrant la surface de l'électrode de palladium est observé en fin d'expérience.

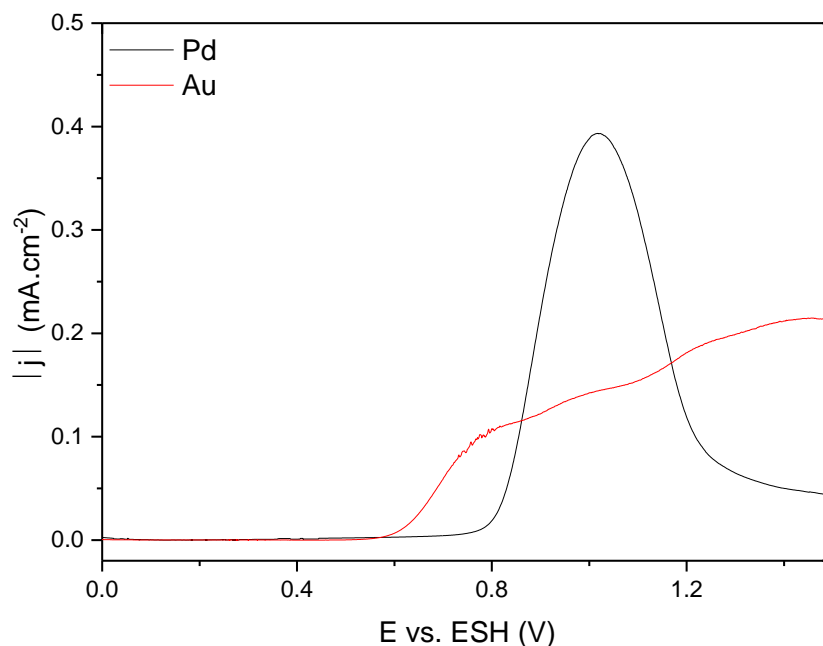


Figure II-16 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or (rouge) et de palladium (noir) dans $C_4C_1\text{Im} (\text{NTf}_2)_{0,97}(\text{SCN})_{0,03} - T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Levenson a observé que l'oxydation ou la photo-oxydation de l'anion thiocyanate en présence d'humidité et d'oxygène conduit à une espèce jaune [22]. Au laboratoire, un précipité jaune a été observé dans les mélanges $C_4C_1\text{Im} \text{ NTf}_2 / C_4C_1\text{Im} \text{ SCN}$ et dans le liquide ionique $C_4C_1\text{Im} \text{ SCN}$ laissés plusieurs mois à l'air sans protection de la lumière.

Li *et al.* ont détaillé la stabilité des anions thiocyanate utilisés pour la lixiviation de l'or en milieu aqueux [23]. La Réaction II-6 et la Réaction II-7 présentent les réactions d'oxydation de l'anion SCN^- .



Ainsi, en milieu aqueux, l'anion thiocyanate s'oxyde à faible potentiel. Le potentiel standard de la réaction est même inférieur à ceux reportés par les mêmes auteurs pour la dissolution de l'or en milieu thiocyanate (Réaction II-8 et Réaction II-9).



Le potentiel standard $E^0(\text{Au(I)}/\text{Au})$ est également supérieur à celui de $E^0(\text{Au(III)}/\text{Au})$. Comme dans le cas des halogénures, **la réaction de dismutation de Au(I)** (cf. Chapitre I-4c p.36) est favorisée du point de vue thermodynamique.

Les auteurs avancent que les espèces $(\text{SCN})_2$ et $(\text{SCN})_3^-$ sont instables en milieux aqueux et s'hydrolysent en formant des ions thiocyanates, des ions sulfates et de **l'acide cyanhydrique**. Il est impossible de titrer la teneur en eau des LI contenant des anions SCN^- car ces derniers sont incompatibles avec la méthode de Karl-Fischer. Cependant, il est probable que leur teneur en eau soit trop faible pour favoriser ces réactions.

La passivation de l'électrode de palladium à potentiel élevé est attribuée à la formation du composé insoluble $(\text{SCN})_2$. Cette réaction doit être favorisée sur cette électrode par rapport à l'électrode d'or. La stabilité anodique de l'anion SCN^- est donc préoccupante car elle peut non seulement bloquer la réaction de dissolution, mais aussi former des produits dangereux comme HCN.

Contrairement aux liquides ioniques $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Cl}$ et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Br}$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ est liquide à température ambiante. Son comportement anodique a été évalué sur l'électrode d'or et comparé au mélange $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im} (\text{NTf}_2)_{0,97}(\text{SCN})_{0,03}$. La forte concentration en thiocyanates dans le cas du liquide ionique pur ($[\text{SCN}^-] = 5,4 \text{ M}$) augmente le courant par rapport au mélange ($[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ M}$). Cependant, une diminution importante de l'intensité vers 1,5 V vs. ESH est observée dans l'Insert de la Figure II-17. Cela est attribué à une passivation non bloquante due à la formation d'un complexe insoluble à l'électrode. Contrairement au film jaune bloquant formé sur le palladium (également observable en milieu pur), l'électrode d'or est noire à la fin de l'expérience. Comme pour le mélange, la dissolution dans le liquide ionique pur implique un seul électron.

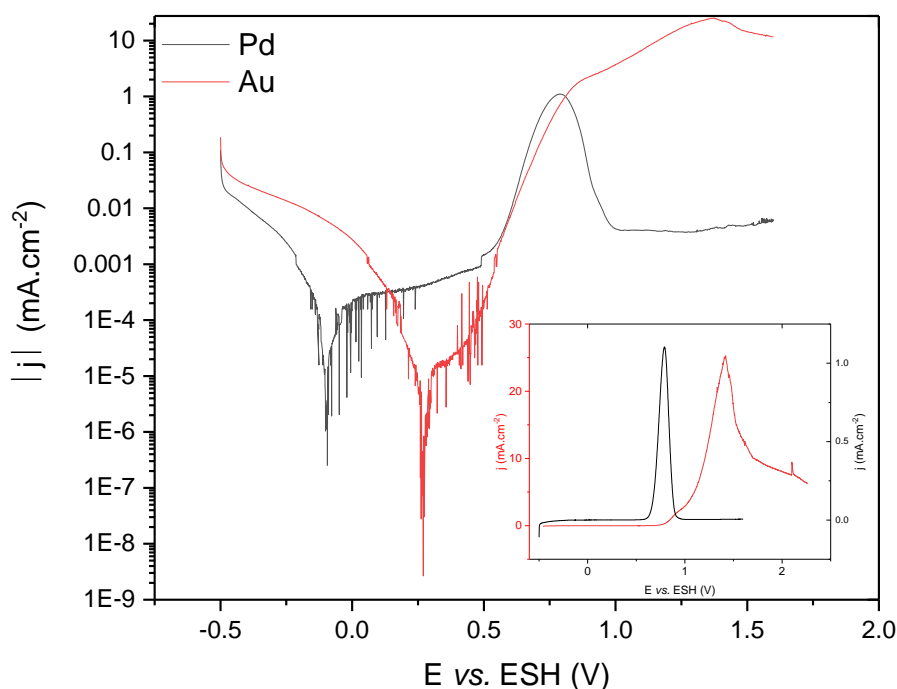


Figure II-17 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or (rouge) et de palladium (noir) dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

b) Mélanges de liquides ioniques : Influence du cation

La participation du cation au processus de dissolution chimique/électrochimique est peu discutée dans la littérature. Pour cette étude les mélanges du type $C^+ NTf_2^- + 0,1 M C^+ Cl$, avec $C^+ : C_2C_1Im^+, C_4C_1Im^+, C_6C_1Im^+, C_8C_1Im^+, C_4C_1C_1Im^+, C_4C_1Pyrro^+, C_4C_1Pip^+$ et P_{66614}^+ ont été étudiés. Les résultats pour l'or sont présentés en Figure II-18. L'allure des courbes est similaire quel que soit le cation.

Selon les cations, la surtension de la branche anodique est toutefois variable, principalement en raison de la différence de teneur en eau des électrolytes. Pour une surtension suffisante, un palier limite de courant est observé. Cela est caractéristique d'une dissolution du métal contrôlée par le transport de matière. L'analyse pour le palladium est similaire (Annexe II-1 - Figure II-47). La variation de longueur de chaîne alkyle impacte essentiellement la valeur du courant en raison de la variation de viscosité de l'électrolyte (Annexe II-1 - Figure II-45). A noter qu'aucune passivation n'est observée.

Ainsi, à concentration identique en anion complexant, et en supposant des épaisseurs de couches de diffusion similaires, seul le coefficient de diffusion de l'anion X^- influence le courant limite et donc la vitesse de dissolution. Ce coefficient est fortement impacté par les propriétés de transport de l'électrolyte et en particulier la viscosité : **le choix du cation définira principalement les propriétés de transport du milieu**. Pour la suite de ce chapitre, le cation $C_4C_1Im^+$ a été choisi car le liquide ionique diluant $C_4C_1Im NTf_2$ est un des liquides ioniques les plus décrits de la littérature et possède de bonnes propriétés de transport.

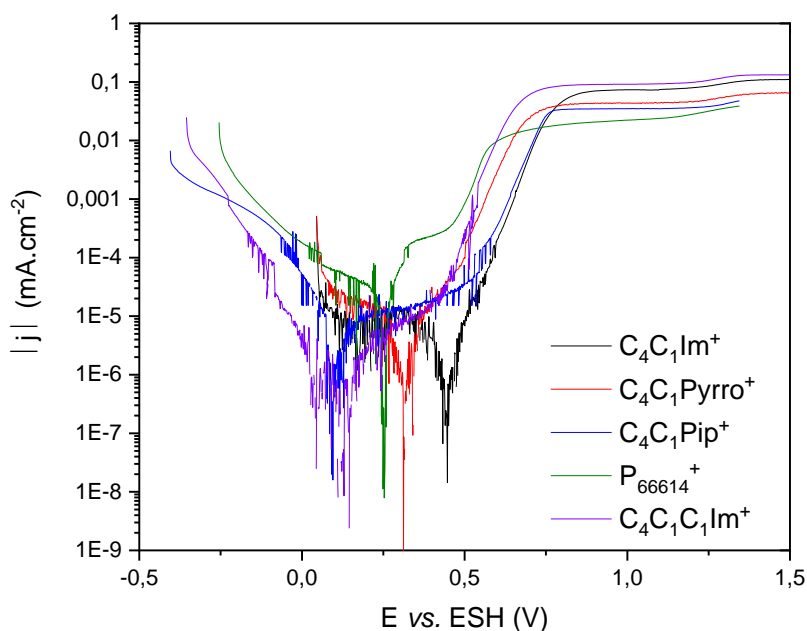


Figure II-18 - Influence du type de cation C^+ sur les voltampérogrammes linéaires à $0,167 mV.s^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or - $T = 40 ^\circ C$ - Mélanges du type $C^+ NTf_2^- + 0,1 M C^+ Cl$ ($C^+ : C_4C_1C_1Im^+, C_4C_1Pyrro^+, C_4C_1Pip^+$ et P_{66614}^+)

c) Les solvants eutectiques profonds

La même expérience de voltampérométrie linéaire à faible vitesse de balayage sur des électrodes d'or et de palladium est présentée en Figure II-19 pour les DES $ChCl:EG 1:2$, $ChCl:U 1:2$, $ChCl:Mal 1:1$ et $ChCl:EG:Thio 1:1:1$. Pour les trois premiers, le comportement anodique est similaire, avec l'augmentation rapide de la densité de courant après le potentiel d'oxydation. Dans le cas de l'or, les potentiels d'oxydation sont proches et les différences de croissance de courant sont attribuables à la chute ohmique car la conductivité de ces électrolytes évolue de la manière suivante à $40 ^\circ C$:

$$ChCl:EG 1:2 > ChCl:U 1:2 > ChCl:Mal 1:1$$

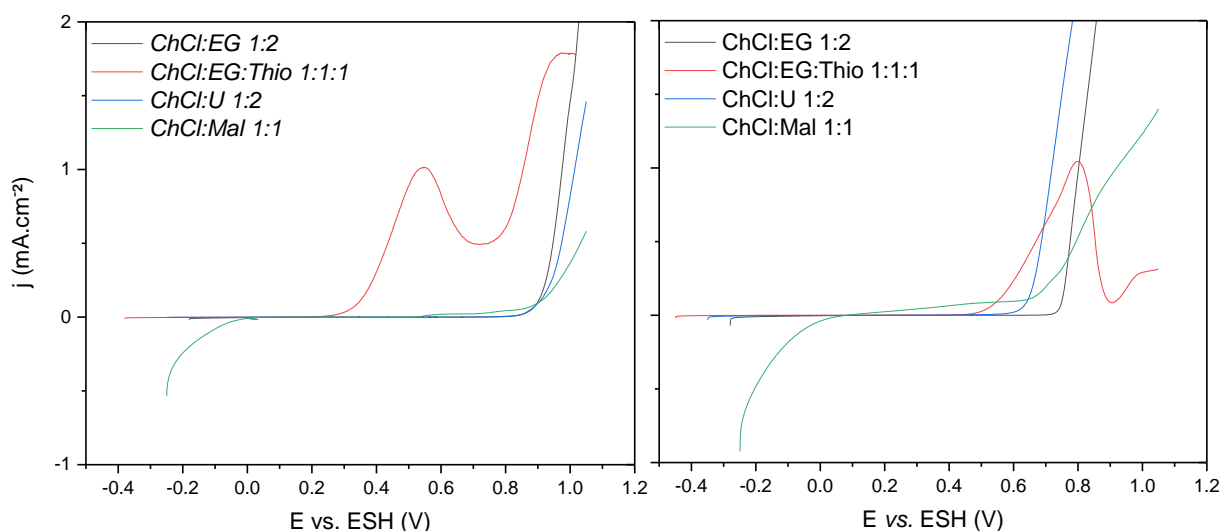


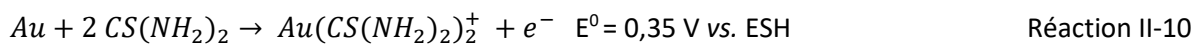
Figure II-19 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or (gauche) et de palladium (droite) dans les divers solvants eutectiques profonds – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Le potentiel d'oxydation du palladium est plus faible dans *ChCl:U 1:2*, ce qui semble indiquer la présence d'un complexe métallique différent dans ce DES incluant probablement de l'urée [24].

ChCl:EG:Thio 1:1:1 se distingue :

- sur Pd, un phénomène de passivation est observable. Il est similaire à celui observé précédemment en présence de SCN^- ;
- sur Au, deux pics d'oxydation sont observés dans la fenêtre [0 – 1] V vs. ESH.

En effet, la thiourée est un complexant usuel de l'or et permet de dissoudre électrochimiquement l'or selon la Réaction II-10 [25] :



En milieu aqueux, le potentiel standard de l'or est diminué de près de 0,8 V en milieu thiourée par rapport au milieu chlorure. Cette diminution est observable dans *ChCl:EG:Thio 1:1:1*. Malgré une concentration en thiourée de 4,1 M dans ce DES, le courant associé au premier pic de dissolution de l'or est faible : la diffusion de la thiourée dans ce milieu doit être lente. Le second pic est, quant à lui, associé à la dégradation de la thiourée car il a été observé sur carbone vitreux et sur platine.

ChCl:EG 1:2 apparaît donc comme le DES le mieux adapté en termes de propriétés de transport et de complexation pour la dissolution de l'or et du palladium. Toutefois, à forte surtension anodique (Figure II-21), une passivation de l'or dès 1,25 V et une passivation du palladium à partir de 1,7 V vs. ESH apparaissent. Ce phénomène avait déjà été rapporté par Abbott *et al.* [26] à 25 °C. Il n'est plus observé à partir de 80 °C dans les expériences réalisées. La vitesse de dissolution de l'or étant très grande dans ce milieu, cette passivation peut être due à une accumulation de Au(I) au voisinage de l'électrode entraînant la précipitation d'un composé de type AuCl_x lorsque la limite de solubilité est atteinte à l'interface électrode/électrolyte. Il est également probable qu'à polarisation élevée, le transport des chlorures du cœur de la solution vers l'électrode soit trop lent pour permettre la formation de AuCl_2^- . A basse température, le contrôle du potentiel anodique ou une forte agitation de la solution pourrait permettre d'éviter ces limitations diffusionnelles et donc la passivation de l'électrode.

Pour le palladium, un palier de diffusion est observé avant la passivation. Au-delà de 2 V, le courant augmente à nouveau ce qui peut être dû à la rupture du film passif et l'oxydation des chlorures ou alors à une oxydation supplémentaire (oxydation du Pd(II), de l'éthylène glycol, ou de l'ion cholinium).

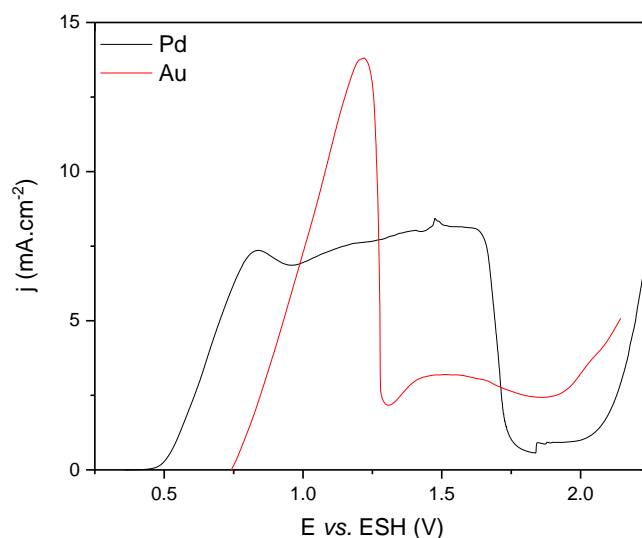


Figure II-21 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ étendus obtenus sur une électrode d'or (rouge) et de palladium (noir) dans $\text{ChCl:EG 1:2} - T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

La Figure II-20 compare les courbes obtenues dans le mélange de liquides ioniques et dans ChCl:EG 1:2 . Un comportement similaire est observé, avec une densité de courant limite plus importante dans le cas du DES. Malgré des viscosités proches ($\sim 30 \text{ cP}$), ces milieux possèdent des concentrations en chlorures différentes ($4,2 \text{ M}$ pour le DES et $0,1 \text{ M}$ pour le LI) ce qui explique cette différence. En revanche, Abbott *et al.* avaient noté que le courant est plus élevé dans ChCl:EG 1:2 que dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Cl}$ alors que les chlorures sont plus concentrés dans le liquide ionique ($6,4 \text{ M}$ [27]) que dans le DES. Dans ce cas, la différence de densité de courant est donc attribuée à l'effet de la viscosité (16 cP pour ChCl:EG 1:2 et 142 cP pour le liquide ionique à $70 \text{ }^\circ\text{C}$).

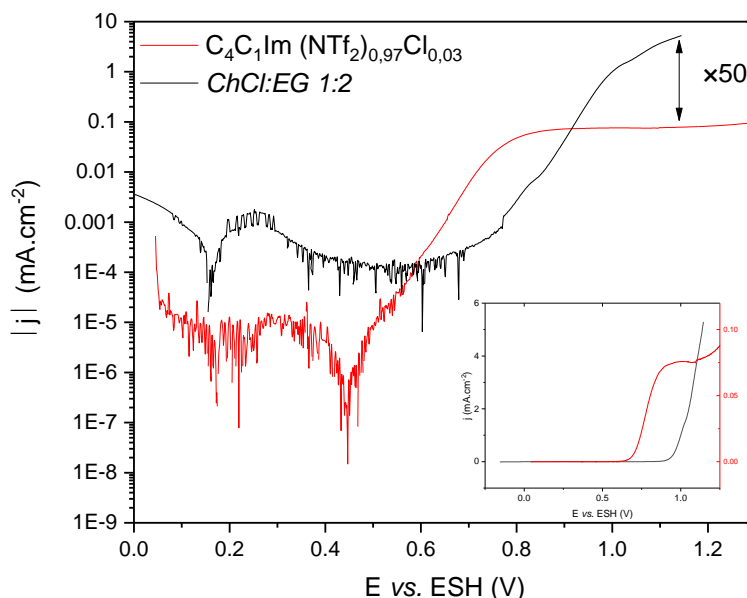


Figure II-20 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im (NTf}_2\text{)}_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ (rouge) et dans ChCl:EG 1:2 (noir) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Des expériences de dissolution potentiostatique similaires à celles réalisées pour les liquides ioniques ont été conduites dans les DES. Etant donnée l'absence de pic observable, le potentiel a été fixé arbitrairement à $1,15 \text{ V vs. ESH}$ (hormis pour l'or dans $\text{ChCl:EG:Thio 1:1:1}$). Il apparaît que **les vitesses d'électrolixiviation des deux métaux sont très élevées dans ChCl:EG 1:2** par rapport aux autres DES (Tableau II-7 p.28) ou aux mélanges de liquides ioniques (Figure II-13 p.73). Cela peut être attribué aux différences de propriétés de transport et de concentration en chlorures entre ces milieux.

Tableau II-7 - Vitesses de dissolution anodique de l'or et du palladium obtenues dans les solvants eutectiques profonds

Electrolyte	[Cl] mol.L ⁻¹	v _{ox} (Au) mg.h ⁻¹ cm ⁻²	v _{ox} (Pd) mg.h ⁻¹ cm ⁻²
C ₄ C ₁ Im (NTf ₂) _{0,97} Cl _{0,03}	0,1	1,6 ± 0,3	1,0 ± 0,3
ChCl:EG 1:2	4,2	26,6 ± 12	43,3 ± 0,9
ChCl:U 1:2	4,7	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,2
ChCl:EG :Thio 1:1:1	4,0	0,9 ± 0,4	0,2 ± 0,1
ChCl:Mal 1:2	5,1	0	0

Une incertitude importante sur la vitesse de dissolution de l'or dans ChCl:EG 1:2 est observable. Elle est liée à la variation importante de la surface d'électrode au cours de la dissolution dans ce milieu. Comme dans les liquides ioniques, le nombre d'électrons échangés est de 1 pour l'or et de 2 pour le palladium.

d) Influence de l'eau sur la dissolution anodique de Au et Pd

L'eau est l'impureté majeure des liquides ioniques et peut même être considérée comme un co-solvant dans les solvants eutectiques profonds très hygroscopiques. L'étude de son influence sur la dissolution

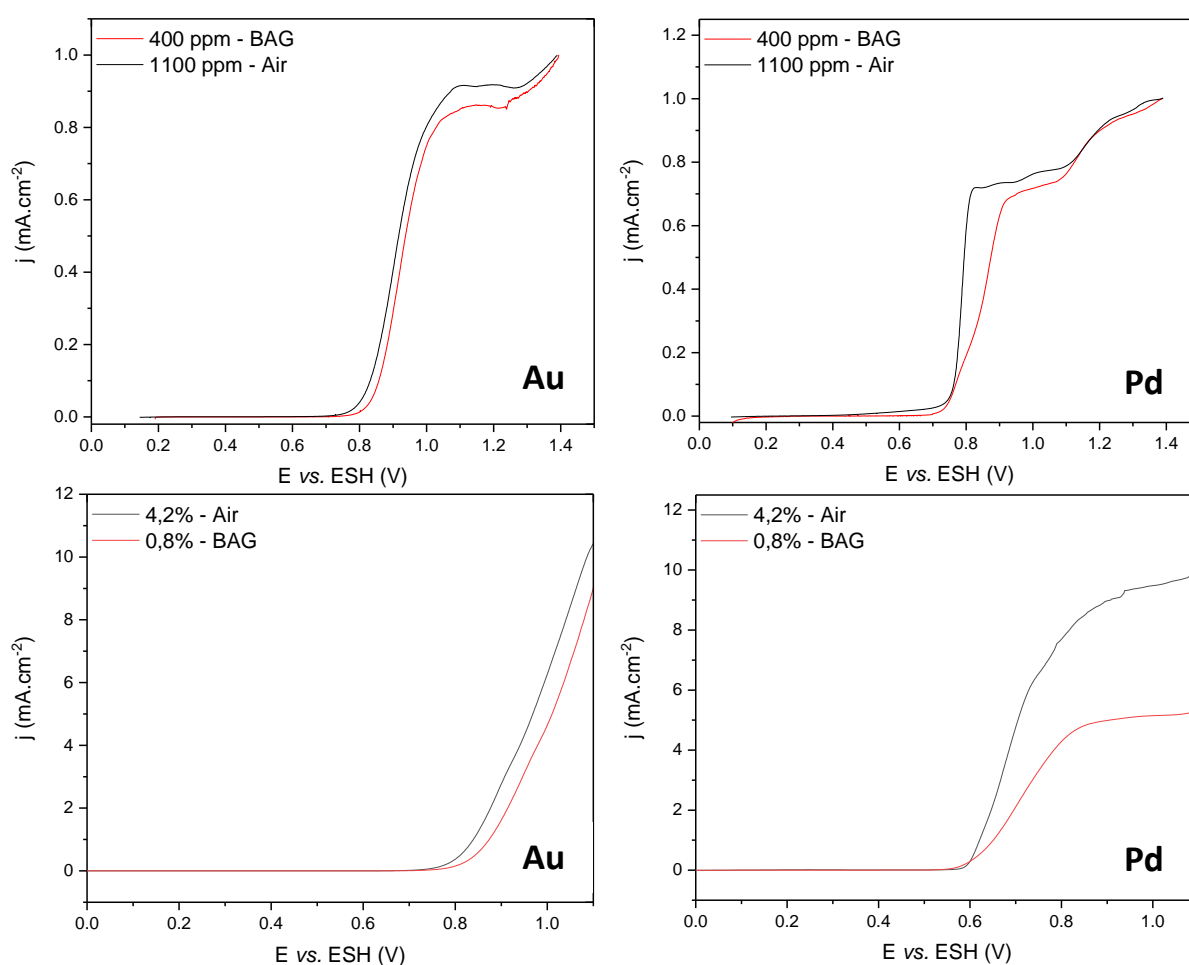


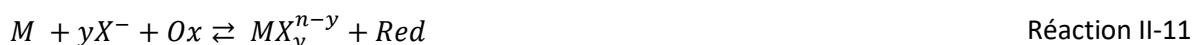
Figure II-22 - Haut : Voltampérogrammes linéaires à 0,167 mV.s⁻¹ obtenus sur une électrode d'or (gauche) et de palladium (droite) dans C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} à 40 °C hors et en boîte à gants (BAG) / Bas : Voltampérogrammes linéaires à 0,167 mV.s⁻¹ obtenus sur une électrode d'or (gauche) et de palladium (droite) à 40 °C dans ChCl:EG 1:2 hors et en boîte à gants (BAG)

anodique de l'or et du palladium est donc primordiale. Pour cela, les voltampérogrammes obtenus en boîte à gants (BAG) et en atmosphère ambiante ont été comparés (Figure II-22).

De légères différences de potentiel en BAG et hors BAG apparaissent mais l'allure des courbes ne semble pas être impactée par l'atmosphère. Pour *ChCl:EG 1:2*, qui est plus hydrophile que le mélange de liquides ioniques, la densité de courant est plus élevée à l'air qu'en BAG. Cela peut être attribué à l'abaissement de sa viscosité par l'augmentation de la teneur en eau. Ce phénomène est traité en détail au Chapitre III. Il faut noter que pour *ChCl:EG 1:2*, 4,2% massique d'eau correspond environ à une fraction molaire $H_2O/ChCl$ de 0,5 : **l'eau est un co-solvant**. Pour le mélange de LI, 1 100 ppm d'eau correspondent à un rapport $H_2O/C_4C_1Im Ntf_2$ d'environ 0,02, l'eau est donc un soluté. La présence d'eau dans ces proportions apparaît **favorable** à la dissolution électrochimique : le potentiel d'oxydation est légèrement plus faible (chute ohmique plus faible) et le transport de matière facilité.

e) Lixiviation chimique ou électrochimique ?

Les résultats décrits ci-dessus permettent de déterminer les électrolytes pouvant complexer et dissoudre l'or et le palladium à 40 °C. Ils permettent également de savoir à partir de **quel potentiel** la dissolution débute. La connaissance de ce potentiel est importante car elle permet également d'imaginer une voie chimique, c'est-à-dire non électrochimique, de dissolution. En effet, en présence d'un oxydant Ox ayant un potentiel redox supérieur au potentiel d'oxydation du métal M, la Réaction II-11 est thermodynamiquement possible.



Les ions ferriques ont été utilisés comme oxydant en hydrométallurgie conventionnelle ou en solvométallurgie [28], [29]. Le chlorure de fer est généralement utilisé comme source d'ions ferriques car il est peu cher en comparaison aux autres oxydants. Il est également soluble dans plusieurs liquides ioniques [30]. En milieu chlorure, la réduction des ions Fe(III) suit la Réaction II-12. Le potentiel de Nernst du couple Fe^{III}/Fe^{II} est d'autant plus grand que la concentration en Fe(III) est grande, mais diminue avec la concentration en chlorures. Un compromis est à trouver car la diminution de cette concentration conduit également à une augmentation du potentiel d'oxydation du métal à dissoudre.



Le potentiel du couple Fe^{III}/Fe^{II} a été déterminé par voltampérométrie cyclique dans les deux électrolytes $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}l_{0,03}$ (0,1 M d'anion X⁻) (Figure II-23).

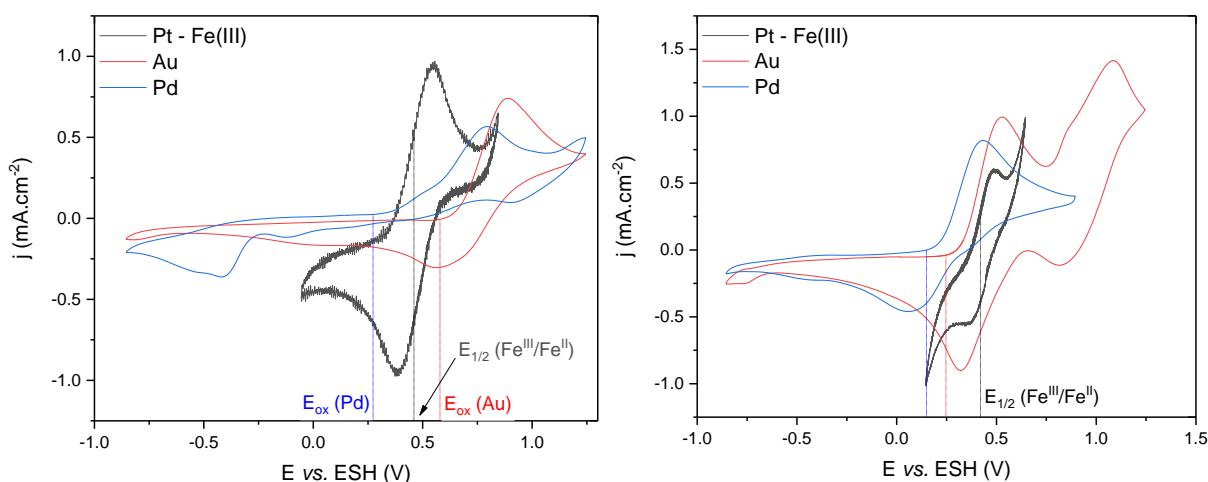


Figure II-23 - Voltampérogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or (rouge) et de palladium (bleu) dans l'électrolyte pur et sur une électrode de platine dans une solution $FeCl_3$ (20mM) dans le même électrolyte (noir) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Electrolyte : $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (gauche) et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}l_{0,03}$ (droite)

Dans le cas de l'or, le potentiel à l'équilibre du couple Fe^{III}/Fe^{II} est inférieur au potentiel d'oxydation des métaux dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ alors que c'est l'inverse dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$. **La dissolution de l'or et du palladium par lixiviation chimique semble donc possible dans ce milieu.**

La dissolution chimique de trois fils métalliques (Au, Pd, Pt) a ensuite été réalisée pendant 24 h à 80 °C sous agitation dans les mêmes liquides ioniques contenant 1 M d'anion complexant (de manière à favoriser la complexation) ainsi que dans *ChCl:EG 1:2*. La concentration d'oxydant a été fixée à 0,5 M. Dans ces conditions, la dissolution chimique du palladium est observée avec des vitesses supérieures à 3 $mg \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$ dans les milieux chlorure (Tableau II-8). En revanche, la dissolution de l'or est limitée. Les vitesses obtenues pour ce métal sont inférieures à celles reportées précédemment en milieu liquide ionique (cf. Chapitre I-4c p.38). Pour les deux métaux, les vitesses de dissolution sont plus grandes dans le liquide ionique « iodé » que dans le liquide ionique « chloré ». La dissolution des fils d'or et de palladium dans ce milieu est totale en 24 heures. La vitesse réelle est donc supérieure à celle notée dans le tableau. Aucune dissolution du platine n'a été observée dans les conditions utilisées.

Tableau II-8 - Résultats des expériences de dissolution chimique de Pd et Au à 80 °C pour les mélanges de liquides ioniques « chlorés » et « iodés » et *ChCl:EG 1:2* contenant 0,5 M de $FeCl_3$

Electrolyte	$\Delta m (Pd)$ mg	% _{dissol} Pd	$v (Pd)$ $mg \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$	$\Delta m (Au)$ mg	% _{dissol} Au	$v (Au)$ $mg \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$
$C_4C_1Im NTf_2 + 1 M C_4C_1Im I$	13,2	93 %	4	25,1	100 %	> 6
$C_4C_1Im NTf_2 + 1 M C_4C_1Im Cl$	13,4	87 %	3	0,3	1 %	0,1
$ChCl:EG 1:2 + 0,5M FeCl_3$	11,6	100 %	> 4	2,5	16 %	1

La lixiviation chimique semble donc applicable dans certains cas. D'autres oxydants forts peuvent être envisagés (I_2 , Ce^{IV} ou HSO_5^-). Cependant, la force de l'oxydant est à considérer car ce dernier ne doit pas réagir avec l'électrolyte.

L'ensemble des résultats concernant la dissolution de Pd et Au permet donc de restreindre le nombre de systèmes étudiés aux seuls mélanges de **liquides ioniques contenant des anions complexants (halogénures et SCN^-)**, au **liquide ionique pur $C_4C_1Im SCN$ et *ChCl:EG 1:2***. La présence d'eau étant plutôt favorable à la dissolution de ces métaux, les manipulations présentées dans la suite ont été conduites hors boîte à gants. Le Tableau II-9 regroupe les électrolytes sélectionnés pour la suite de l'étude.

Tableau II-9 - Les électrolytes d'intérêt pour la dissolution anodique de l'or et du palladium

Objectif	Type d'électrolyte
Dissolution de Au et Pd	<p>Mélange de liquides ioniques $C_4C_1Im (NTf_2)_{(1-x)}(X)_x$ avec X = Cl, Br, I et x compris entre 0,03 et 0,22</p> <p>Solvant eutectique profond <i>ChCl:EG 1:2</i></p>
Dissolution selective de Au	<p>Mélange de liquides ioniques et liquide ionique pur $C_4C_1Im (NTf_2)_{2,97}(SCN)_{0,03}$ $C_4C_1Im SCN$</p>

3. Spéciation des complexes dans les solvants ioniques sélectionnés

Il est nécessaire de connaître la nature des complexes formés lors de la dissolution anodique de l'or et du palladium pour déterminer les réactions associées aux divers processus électrochimiques observables dans les liquides ioniques sélectionnés. Les spectroscopies UV et Raman ont été utilisées à cet effet. La spectroscopie RMN apporte quant à elle une preuve indirecte de la complexation des métaux par les chlorures. Enfin, le SAXS a apporté des informations sur la structure des solvants ioniques en présence de métaux.

a) Spéciation : spectroscopies UV et Raman

Dans l'optique de déterminer la nature des complexes métalliques majoritaires après dissolution, une étude spectroscopique a été menée sur des lixiviats électrochimiques d'or et de palladium. Faute de temps, l'étude porte uniquement sur les milieux chlorure, avec l'hypothèse de la formation des complexes AuCl_2^- et PdCl_4^{2-} , connus pour les milieux aqueux [31], [32].

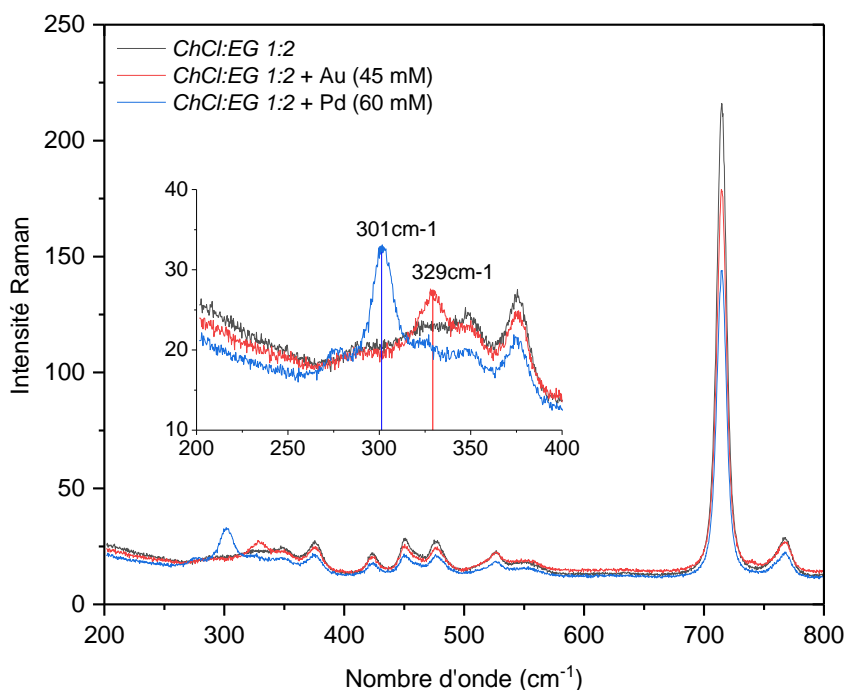


Figure II-24 - Spectre Raman de $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 (noir) et de $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 après dissolution anodique de Au(II) (rouge) et de Pd(II) (bleu) Insert : Zone d'intérêt

La première technique spectroscopique mise en œuvre a été la spectroscopie Raman. Aucun complexe n'a pu être observé dans les mélanges de liquides ioniques car la signature Raman de l'anion NTf_2^- est trop intense dans la zone $200 - 500 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Le même problème apparaît lorsque le liquide ionique diluant $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2$ est substitué par $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im OTf}$. En revanche, **la présence des complexes** AuCl_2^- (329 cm^{-1}) [33] et PdCl_4^{2-} (301 cm^{-1}) [34], [35] a été confirmée dans $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 qui présente moins de bandes de vibrations Raman (Figure II-24). Ces complexes avaient également été observés en EXAFS, lors d'ajout de PdCl_2 [36] et de AuCl [37] dans des solvants ioniques.

La spectroscopie UV-visible a été également utilisée sur des lixiviats d'or et de palladium. Dans le cas du palladium, un pic assez large apparaît à 479 nm dans $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2. Un pic similaire est observé dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22}$ à 466 nm (Figure II-25). Ils sont attribués à PdCl_4^{2-} dont le maximum d'absorbance est rapporté à 474 nm en milieu aqueux [38].

Dans le cas de l'électrolyse de l'or, aucun pic spécifique n'a été observé dans *ChCl:EG 1:2*. Un pic à 390 nm est observable dans le mélange de liquides ioniques mais il n'a pas été identifié car les complexes, AuCl_2^- et AuCl_4^- absorbent en dessous de 320 nm [39].

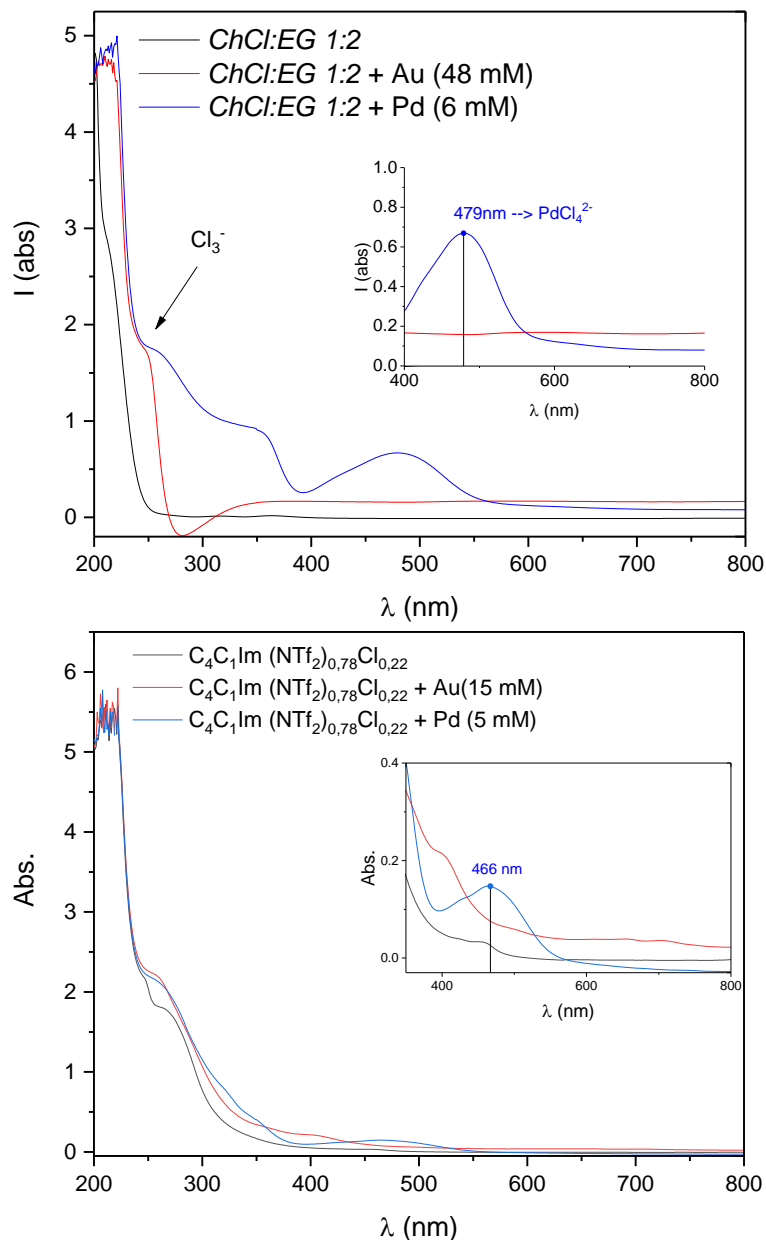


Figure II-25 - Spectre UV-visible du solvant ionique pur (noir) et du solvant ionique après électrolyse d'une électrode d'or (rouge) et de palladium (bleu) - Haut : *ChCl:EG 1:2* - Bas : $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22}$ - Insert : zone d'intérêt

La Figure II-26 présente les spectres obtenus dans le mélange $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ avant et après électrolyse sur anode de platine (pas de dissolution du métal dans ce cas), palladium et or. La comparaison des spectres obtenus avant et après électrolyse sur platine permet d'associer les signaux observés à 250 et 300 nm sur les différents spectres à la formation de co-produits comme Cl_2 ou Cl_3^- .

La comparaison des Figures II-25 et II-26 montre que la longueur d'onde du pic correspondant au complexe de palladium dépend de la concentration en chlorures. En effet, un pic large et centré sur 435 nm est observé dans le milieu faiblement concentré en chlorures $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$. Contrairement au mélange $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22}$ et à *ChCl:EG 1:2*, ce pic est très éloigné du pic à 474 nm rapporté dans la littérature pour PdCl_4^{2-} [38]. Ceci indique la présence d'autres espèces et confirme l'influence de la concentration en chlorures totale sur la spéciation. A forte teneur en chlorures,

comme dans le mélange à 1 M ou *ChCl:EG 1:2*, l'espèce majoritaire est PdCl_4^{2-} tandis qu'à basse concentration, le palladium existe vraisemblablement sous différentes formes : PdCl_4^{2-} , PdCl_3^- ou encore $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$.

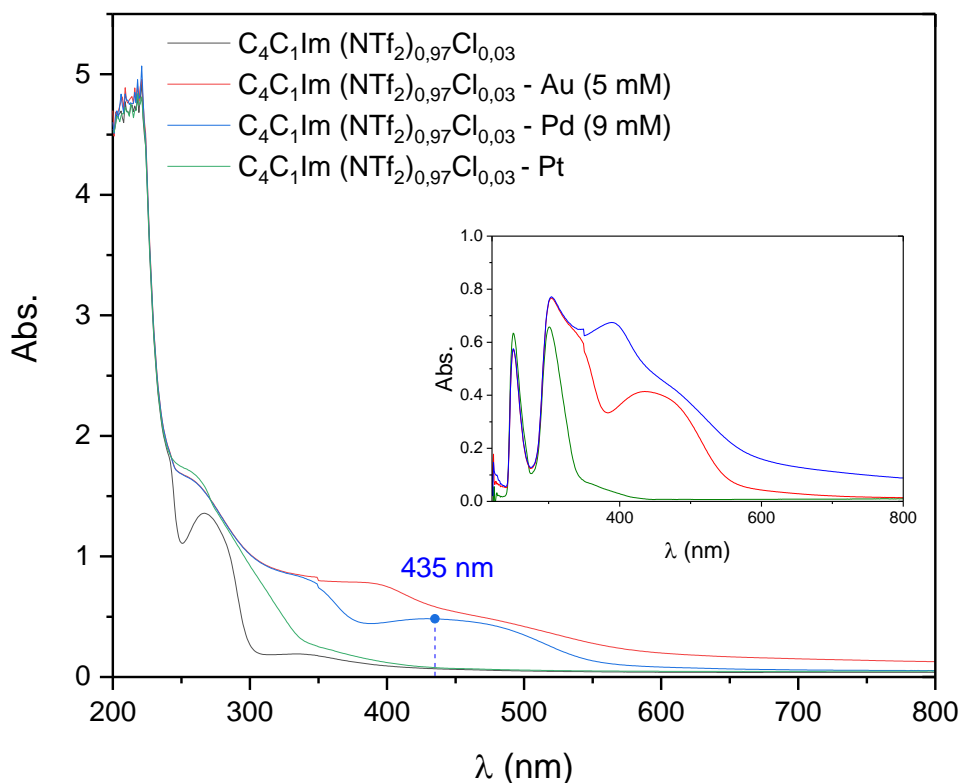


Figure II-26 - Spectre UV-visible de $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ pur (noir) et après électrolyse d'une électrode d'or (rouge - 0,85 V vs. ESH), de palladium (bleu - 0,77 V vs. ESH) et Pt (vert - 1,5 V vs. ESH) - Insert : soustraction de la courbe noire par les courbes rouge, bleue et verte

Ces résultats montrent qu'il est **difficile d'établir la nature exacte des complexes** en particulier pour l'or. De manière générale, aucun article ne présente de caractérisation spectroscopique avancée des complexes d'or et de palladium obtenus par dissolution anodique dans les liquides ioniques et DES. Dans la suite, les hypothèses suivantes sont utilisées :

- les complexes majoritaires dans les milieux chlorure sont AuCl_2^- et PdCl_4^{2-} ;
- le complexe majoritaire dans les milieux thiocyanate est $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$.

Ces hypothèses sont discutables pour les mélanges de liquides ioniques faiblement concentrés comme $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ ou $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{SCN}_{0,03}$.

Pour compléter cette étude spectroscopique, deux demandes de temps de faisceau EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) ont été déposées pendant la thèse, malheureusement refusées. Cette technique pourrait permettre d'obtenir non seulement la forme stable des complexes dans des échantillons préparés préalablement (analyse EXAFS *ex-situ*), mais également de déterminer les divers complexes formés à l'interface électrode/électrolyte au cours de la dissolution, grâce à des analyses *in-situ* dans une cellule spectro-électrochimique développée par D. Bengio pour la spéciation des lanthanides [7].

b) Confirmation de la formation des complexes par spectroscopie RMN

Une preuve supplémentaire de la formation des complexes de type MX_y^{n-y} a également été apportée par analyse RMN. En effet, les Figure II-27 et Figure II-28 montrent que l'ajout de métaux induit un déplacement important vers la droite des pics des protons aromatiques du cation imidazolium (Annexe II-3). Cela correspond à un blindage de ces protons témoignant d'une augmentation de la densité de charge autour du cycle aromatique lors de l'ajout de métaux. Cette modification de la densité électronique du cycle résulte de l'affaiblissement de l'interaction coulombienne et des liaisons hydrogène entre le cation imidazolium $C_4C_1Im^+$ et l'anion complexant X^- ($X^- = Cl^-$ ou SCN^-).

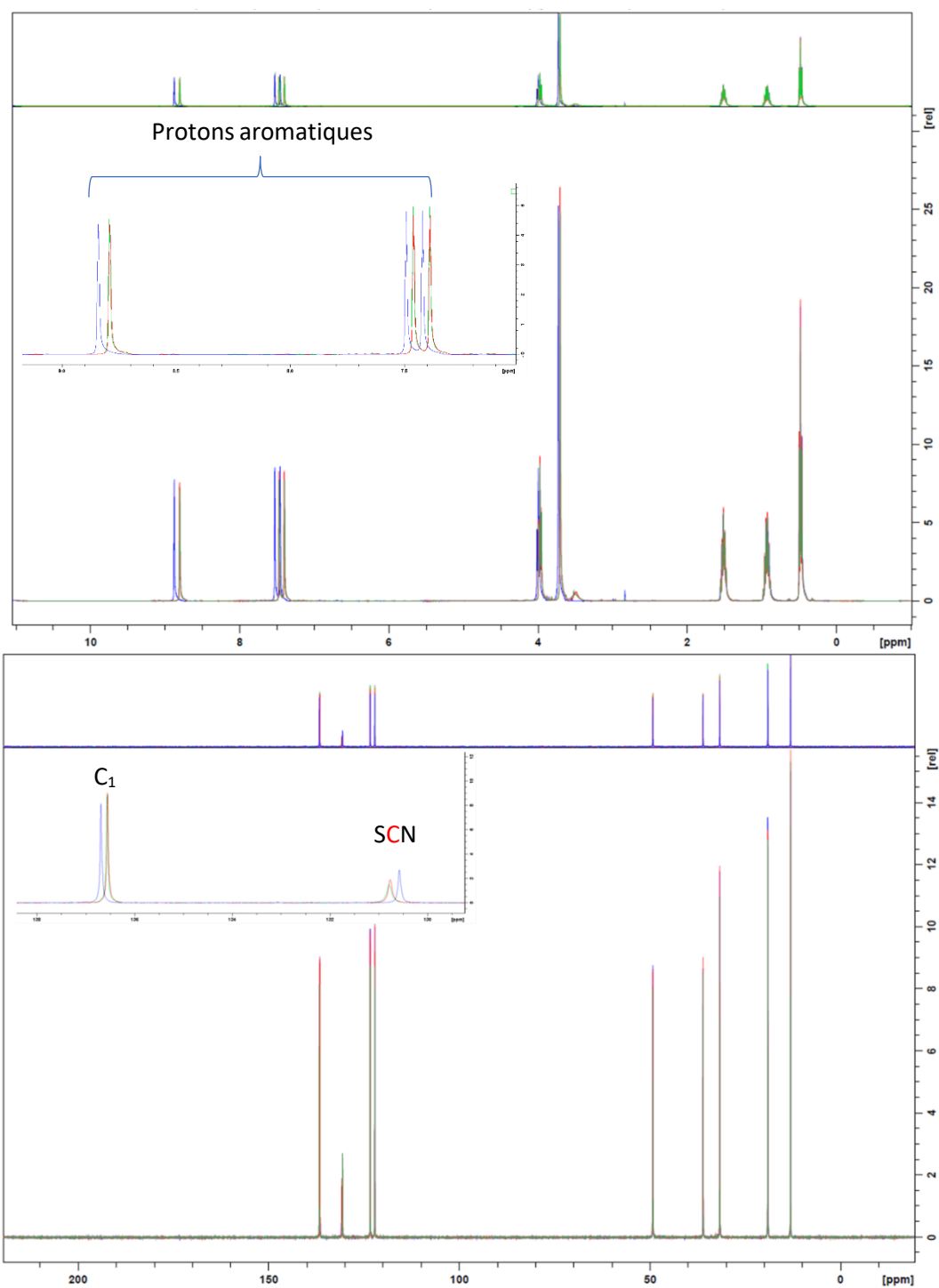


Figure II-27 - Haut : Spectres 1H à 25 °C de C_4C_1Im SCN avant (bleu) et après électrolixiviation de l'or - $Au(I) = 15$ mM (rouge) et $Au(I) = 25$ mM (vert) / Bas : Spectres ^{13}C associés à 25 °C.

Cet affaiblissement est cohérent avec la formation de complexes MX_y^{n-y} mobilisant les anions X^- complexants.

Dans le cas de $C_4C_1Im\ SCN$, l'impact est également visible sur le spectre ^{13}C de la Figure II-27. L'ajout de métaux induit un blindage du carbone C_1 situé entre les deux atomes d'azote du cation tandis que le carbone quaternaire de l'anion thiocyanate est déblindé. En effet, ce carbone est appauvri en électrons lors de la formation de $Au(SCN)_2^-$. Les déplacements chimiques n'ont pas été calibrés par rapport à une référence car ils ont été obtenus en milieu non dilué dans un solvant deutéré. L'ensemble des spectres 1H ont été recalés sur le premier pic correspondant au CH_3 en bout de chaîne alkyle en considérant que son environnement est peu impacté par l'ajout des métaux. Des essais infructueux ont été menés dans des tubes co-axiaux pour avoir une calibration interne. En effet, le solvant ionique placé dans le tube extérieur absorbe l'intégralité de l'impulsion radio-fréquence. Lorsque le solvant ionique est placé dans le tube intérieur, le remplissage et le lavage du tube sont très difficiles.

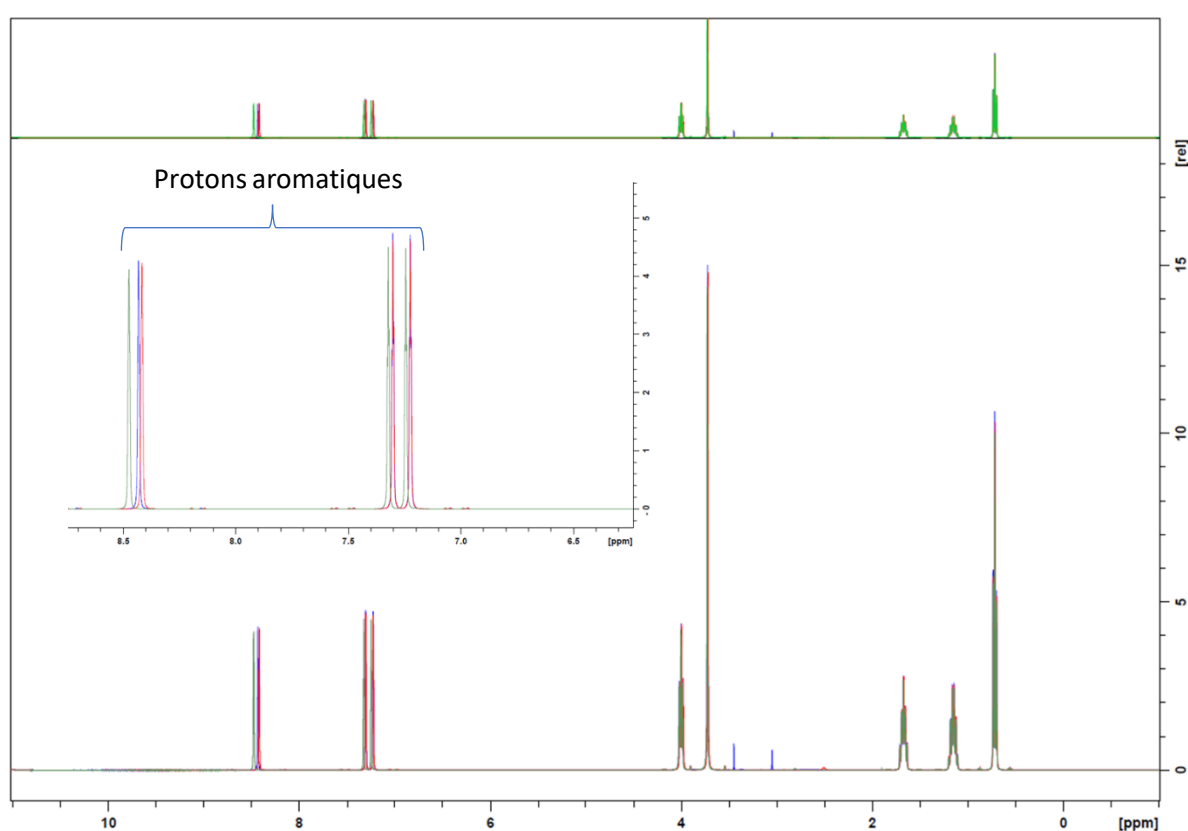


Figure II-28 -Spectres 1H à 25 °C de $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ avant (vert) et après électrolixiviation de l'or et du palladium.
 $Au(I) = 25\text{ mM}$ (rouge) et $Pd(II) = 25\text{ mM}$ (bleu)

Dans le cas de $ChCl:EG\ 1:2$, l'ajout de métaux ne semble pas modifier le spectre 1H . Les différences observées sont dues à l'augmentation de la teneur en eau lorsque la dissolution est conduite à l'air, induisant la formation d'un seul pic moyen pour les protons labiles hydroxyles et l'eau. Le spectre classique est rétabli en abaissant la température à 10 °C (Annexe II-3 - Figure II-54).

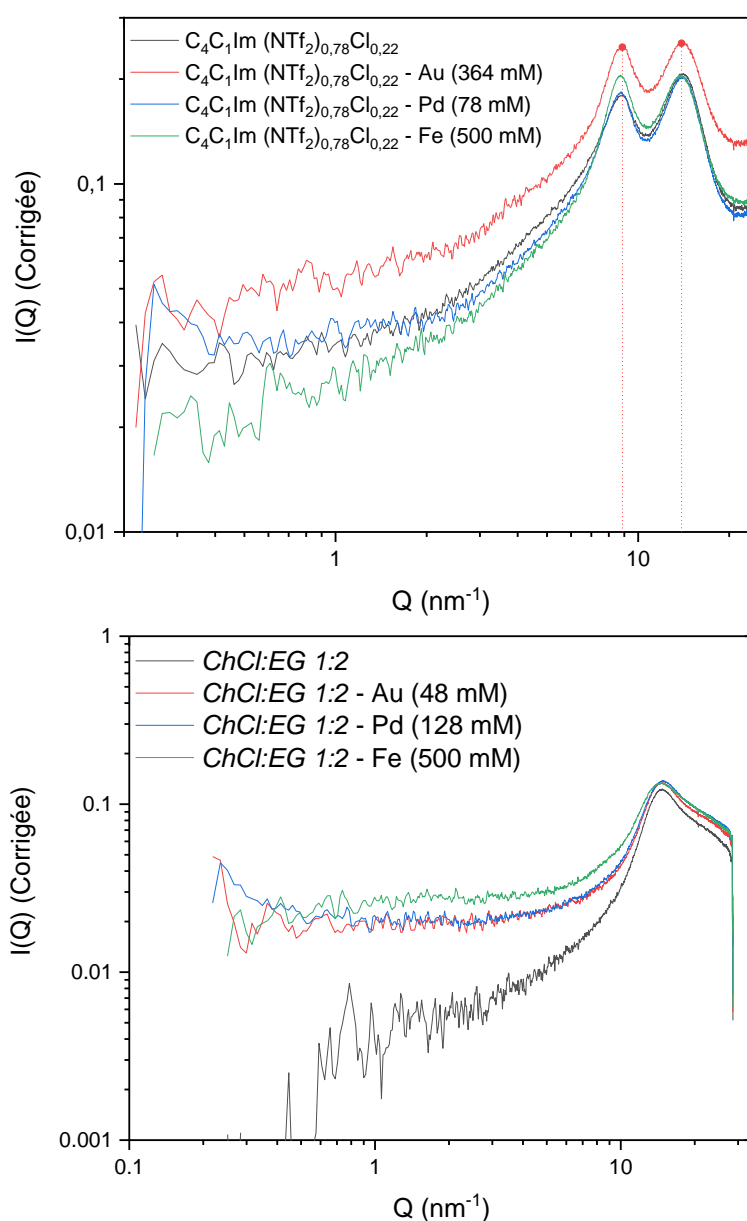
c) Analyse à l'échelle mésoscopique : SWAXS

La diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SWAXS) a été utilisée pour étudier l'organisation supramoléculaire au sein de diverses solutions métalliques obtenues par dissolution électrochimique (Au et Pd) ou par ajout de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Les profils obtenus dans $ChCl:EG\ 1:2$ et le mélange de liquides ioniques $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,03}$ sont présentés en Figure II-29. Ils sont similaires à ceux rapportés dans la littérature pour les liquides ioniques à anion NTf_2^- [14], [40], [41] ou pour $ChCl:EG\ 1:2$ [42], [43].

Pour le mélange de liquides ioniques, le pic observé à $13,9 \text{ nm}^{-1}$ est généralement attribué à une corrélation cation-anion tandis que le pic à $8,9 \text{ nm}^{-1}$ est attribué à une distance entre ions de même charge (anion-anion ou cation-cation) [13]. Aucun pic caractéristique de l'agrégation des chaînes alkyles n'est observable ce qui est cohérent car il n'est généralement pas observé pour des chaînes butyles [14]. Dans le cas de *ChCl:EG 1:2*, un seul pic de corrélation est observé à $14,7 \text{ nm}^{-1}$ ce qui est en accord avec les travaux de modélisation de Kaur *et al.* [43]. Les auteurs attribuent ce pic à des corrélations EG- Ch^+ et EG-EG.

Quel que soit le métal ajouté, aucun changement global du profil SWAXS n'a été constaté ce qui indique une invariance de la distance entre les espèces dans les gammes de concentrations étudiées.

De plus, une absence de remontée significative aux petits angles est observée. Cela signifie qu'**aucune agrégation supramoléculaire** n'a été mise en évidence lors de l'ajout de métaux : les métaux sont donc répartis de manière homogène en solution.



d) Stabilité de Au(I) dans *ChCl:EG* 1:2

Comme présenté dans la partie I-4c (p.36), Au(I) est généralement instable thermodynamiquement et se dismute selon la Réaction I-6. Cette réaction a déjà été observée dans les liquides ioniques [44]. La stabilité de AuCl_2^- est importante pour éviter toute perte du métal précieux lors du procédé et maîtriser les réactions électrochimiques engagées. Elle est améliorée pour de faibles quantités d'or ou de fortes concentrations en chlorures en solution. En reprenant les équations de Diaz *et al.* [45], AuCl_2^- est stable pour des concentrations inférieures à 10^{-5} M lorsque $[\text{Cl}^-]$ vaut 0,1 M. En supposant que « concentration = activité » pour des milieux concentrés, une concentration en chlorures supérieure à 6,8 M est, quant à elle, nécessaire pour stabiliser une concentration de seulement 1 mM de AuCl_2^- . Cependant, malgré l'instabilité thermodynamique de cette espèce ($K_{\text{dismutation}} = 1,15 \times 10^8$), la cinétique de la réaction de dismutation est extrêmement lente en milieu aqueux : l'équilibre est atteint au bout de 2 mois dans la solution 0,9 M NaCl + 0,1 M HCl + 0,24 mM Au [45].

Une solution d'environ 50 mM d'Au(I) dans *ChCl:EG* 1:2 a été synthétisée par lixiviation électrochimique et laissée à l'air et 40 °C pendant 15 jours. La dismutation est observable à l'œil nu seulement quelques jours après la dissolution lorsque la solution n'est pas agitée (Figure II-30).

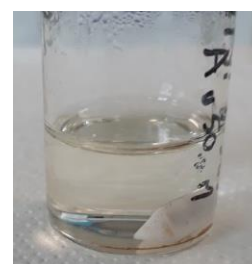


Figure II-30 - Observation visuelle de la dismutation de l'or

La stabilité de Au(I) dans *ChCl:EG* 1:2 a donc été étudiée par spectroscopie UV (Figure II-31). Une augmentation au cours du temps de la bande autour de 320 nm, attribuable à AuCl_4^- , est observée. Cela témoigne de la dismutation de l'or. L'augmentation temporelle de l'épaulement autour de 250 nm n'a pas été attribuée : il peut correspondre à AuCl_2^- ou à Cl_3^- selon la littérature (Annexe II-4). Il faut noter que la valeur élevée de l'absorbance en dessous de 280 nm rend difficile les interprétations.

Une étude approfondie devra être menée pour déterminer la cinétique de cette réaction (centrifugation puis étude de l'évolution de la composition du surnageant par ICP-OES), afin de pouvoir estimer son influence sur le procédé car la stabilité de ce complexe peut être rédhibitoire pour une industrialisation. L'influence de la teneur en eau des électrolytes devra notamment être étudiée. En effet, aucune particule n'est observable dans les mélanges de liquides ioniques contenant des quantités similaires d'or. Ces derniers étant moins hydrophiles que *ChCl:EG* 1:2, il est probable que l'eau ait une action importante sur ce processus de dismutation.

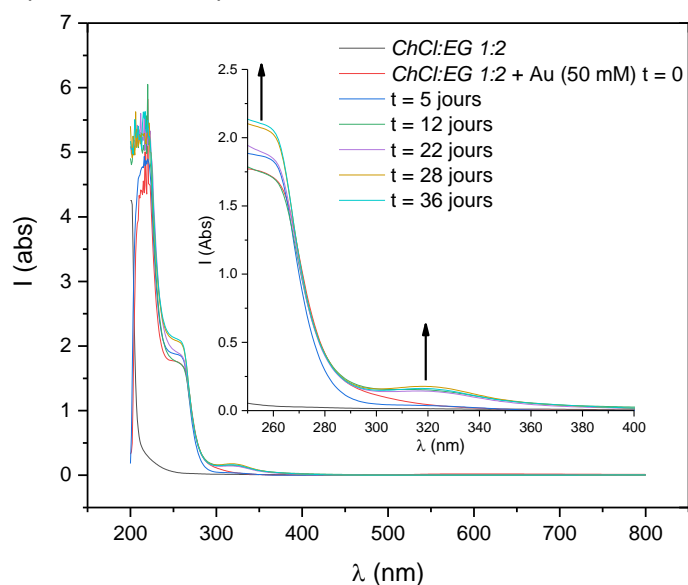


Figure II-31 - Spectres UV-Visible de *ChCl:EG* 1:2 avant (noir) et après dissolution d'une électrode d'Or à 0,9 V vs. ESH (rouge). Evolution temporelle du spectre UV de cette solution au cours du temps.

4. Comportement électrochimique global des métaux

Pour comprendre les réactions mises en jeu, des expériences de voltampérométrie cyclique ont été menées dans les divers électrolytes d'intérêt. Outre l'aspect réactionnel, ce travail permet de déterminer la stabilité électrochimique des électrolytes au cours de la dissolution et de l'électrodéposition des métaux cibles. Les mesures ont été effectuées sur des fils métalliques ce qui induit une imprécision sur la surface mise en jeu par rapport à des plaques ou des disques. Les densités de courant reportées doivent être considérées en gardant cela à l'esprit. Sauf indication contraire, l'OCV (*open circuit voltage*) est le potentiel initial de toutes les voltampérométries cycliques et les cycles représentés correspondent au second cycle de balayage.

a) Cas des liquides ioniques « halogénés »

La Figure II-32 présente les voltampérogrammes obtenus sur une électrode de carbone vitreux (**Glassy Carbon GC**) et sur une électrode d'or dans le liquide ionique de référence $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$.

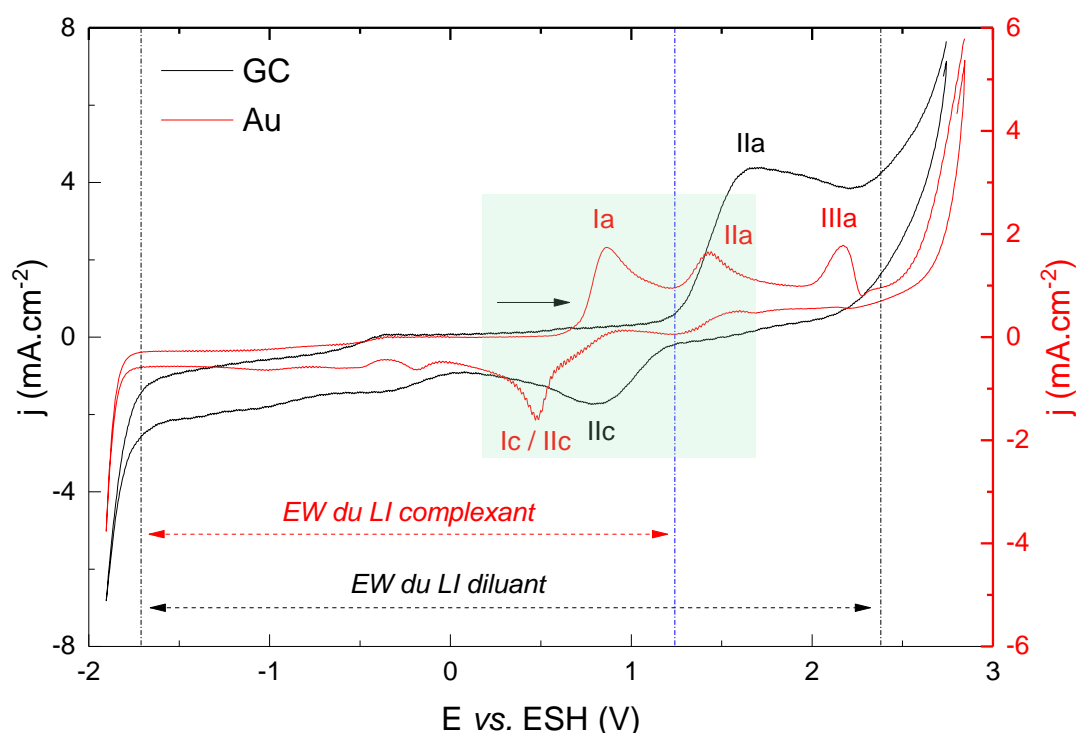


Figure II-32 - Voltampérogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur électrode d'or (rouge) et de carbone vitreux (noir) dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03} - T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Sur l'électrode de carbone vitreux, un large pic anodique II_a et un large pic cathodique II_c associés sont observables au sein de la fenêtre électrochimique (*electrochemical window EW*) du milieu liquide ionique complexant qui s'étend de 2,4 à -1,8 V vs. ESH. Cette électrode étant considérée comme inerte vis-à-vis du liquide ionique utilisé, ce couple de pics est attribué aux couples Cl_2/Cl^- ou Cl_3^-/Cl^- [46]. Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ de ce couple de pic est estimé à 1,25 V vs. ESH, non loin du potentiel standard aqueux du couple Cl_2/Cl^- égal à 1,36 V vs. ESH [20]. La fenêtre électrochimique du milieu liquide ionique complexant s'étend donc entre ce pic II_a et la limite cathodique.

Sur l'électrode d'or, un couple de pics I_a/I_c apparaît au sein de cette fenêtre de stabilité. Au total, trois pics d'oxydation et un pic de réduction sont observables au sein de la fenêtre de stabilité de $C_4C_1Im NTf_2$ (LI diluant). Le pic III_a présente une allure caractéristique de la passivation de l'électrode qui est observable dans le liquide ionique $C_4C_1Im NTf_2$ (Annexe II-5 -Figure II-55). Il est attribué à la formation d'oxydes de surfaces, du type AuO ou Au_2O_3 , due à la présence d'eau dans les liquides ioniques [7]. La

réduction de ces oxydes a d'ailleurs été utilisée pour quantifier la teneur en eau des liquides ioniques [47]. Ces différents pics ont été observés par Aldous *et al.* [48] et Billy *et al.* [46] dans des mélanges diluant-complexant « chlorés ». Aldous *et al.* proposent une oxydation des chlorures au pic I_a suivie d'une dissolution chimique de l'or par Cl_3^- formé. Cette proposition semble étonnante car elle implique une oxydation des chlorures à très bas potentiel vis-à-vis du milieu aqueux. Pour s'assurer du mécanisme mis en jeu, un fil d'or a été placé à côté d'une électrode de carbone vitreux (sans contact électrique) dont le potentiel a été fixé au pic II_a pendant 3h. Aucune dissolution de l'or n'a été observée à 40 °C, ce qui semble contradictoire avec le mécanisme proposé par Aldous *et al.*.

Des voltampérogrammes cycliques ont été obtenus sur l'électrode d'or pour différents potentiels d'inversion du sens de balayage (Figure II-33). Lorsque l'inversion a lieu après le pic II_a , on observe la présence de deux pics de réduction entre 0,2 et 0,6 V vs. ESH. Le pic I_c est clairement associé à la réduction de Au(I) formé en I_a . La distance entre les pics $\Delta(I_a-I_c)$ obtenue sur ce voltampérogramme est largement supérieure au critère de réversibilité à 40 °C pour une réaction mono-électronique (Tableau II-2 p.68). Le couple Au^I/Au n'est donc pas **réversible** dans ce milieu. Le pic II_c correspond à la réduction d'une espèce formée en II_a (Au(III), Cl_2 ou Cl_3^-). Le pic III_c présent avant dissolution de l'or (courbe noire) est associé à la réduction de l'eau résiduelle.

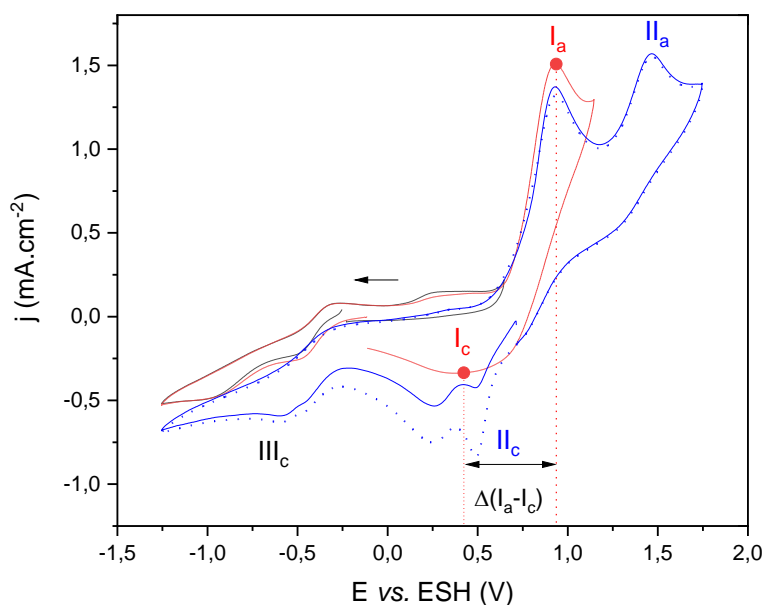


Figure II-33 - Voltampérogrammes cycliques à 50 $mV.s^{-1}$ obtenus sur électrode d'or dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ - Inversion du potentiel à 0,65 V vs. ESH (noir), à 1,15 V vs. ESH (rouge) et à 1,75 V vs. ESH (bleu continu : cycle 1 / bleu discontinu : cycle 2) $T = 40^\circ C$

En réalisant une oxydation potentiostatique au pic II_a , comme rapporté dans le Tableau II-10, une baisse importante du rendement faradique de la réaction de formation de Au(I) est constatée. Cela est cohérent avec la formation de Au(III) avec un rendement de 100% ou avec l'existence d'une autre réaction secondaire, comme l'oxydation des chlorures.

Tableau II-10 - Rendement faradique de dissolution d'une électrode d'or dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ à I_a et II_a (40 °C)

E vs. ESH (V)	Δm mg	Q C	Temps h	Rdt.
0,9 (I_a)	0,65	0,304	2,8	100 %
1,45 (II_a)	1,05	1,492	2,8	34 %

En combinant ces observations, les réactions proposées par Billy *et al.* [46] et les résultats de spéciation obtenus précédemment, les réactions proposées pour ce système dans la fenêtre [1,5 V / -1V] (en bleu sur la Figure II-32) sont données en Tableau II-11.

Tableau II-11 - Réactions proposées pour les pics observables sur le voltampérogramme cyclique de la Figure II-32 dans la fenêtre [1,5 V / -1V]

I_a	$Au + 2 Cl^- \rightarrow AuCl_2^- + e^-$	Réaction II-13
II_a	$3 Cl^- \rightarrow Cl_3^- + 2e^-$	Réaction II-14
	$2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	Réaction II-15
	$AuCl_2^- + 2 Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 2e^-$	Réaction II-16
I_c	$AuCl_4^- + 2e^- \rightarrow AuCl_2^- + 2 Cl^-$	Réaction II-17
	$AuCl_2^- + e^- \rightarrow Au(0) + 2 Cl^-$	Réaction II-18
II_c	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-$	Réaction II-19
	$Cl_3^- + 2e^- \rightarrow 3 Cl^-$	Réaction II-20

Le point notable qui ressort de cette étude est la possibilité **de dissoudre mais également de déposer électrochimiquement de l'or au sein de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte** sans le dégrader. Le contrôle du potentiel de dissolution anodique est important pour éviter une oxydation de Au(I) en Au(III) indésirable.

Concernant l'électrode de palladium, une succession de trois pics d'oxydation est observée. Les deux premiers pics sont attribués à la dissolution du palladium et à l'oxydation des chlorures. Le dernier pic

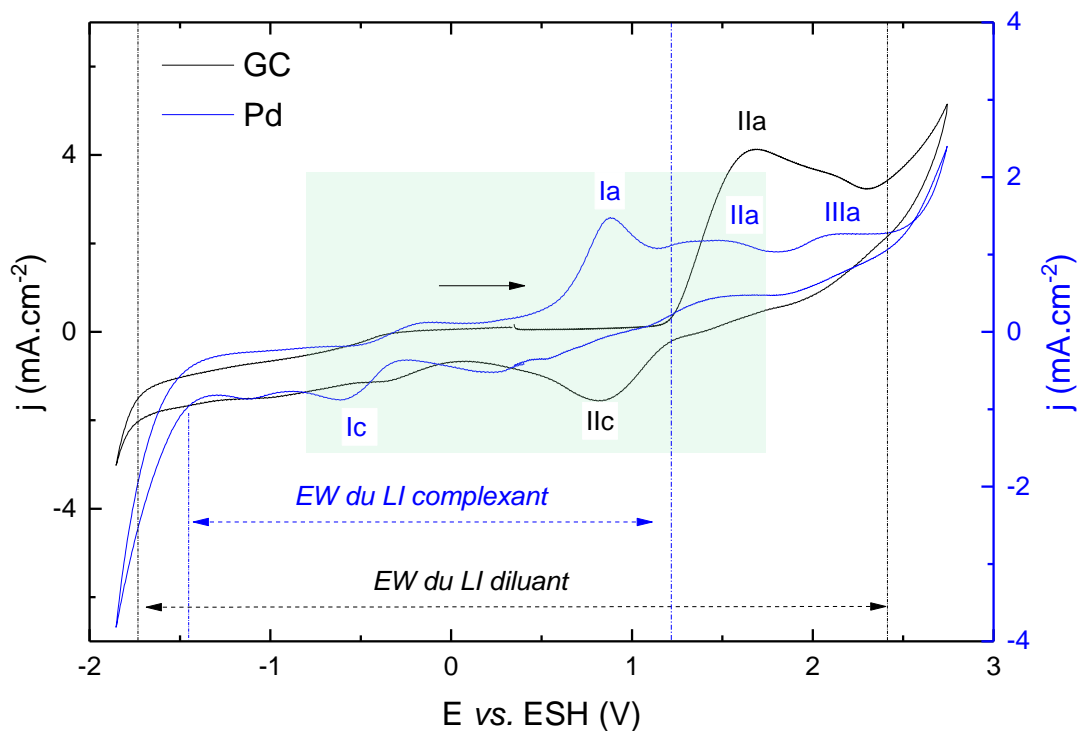


Figure II-34 - Voltampérogrammes cycliques à 50 mV.s⁻¹ obtenus sur électrode de palladium (bleu) et de carbone vitreux (noir) dans C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} - T = 40 °C

peut être attribué à une oxydation de surface similaire à celle reportée pour l'or ou à l'oxydation de Pd(II) en Pd(IV) (Figure II-34). La première hypothèse a été retenue car ce pic est observable dans C_4C_1Im NTf₂ en absence de Pd(II) dissous (Annexe II-5 - Figure II-55). Du côté cathodique, le pic I_c associé à I_a apparaît également dans la fenêtre de stabilité du liquide ionique. La partie cathodique de cette courbe a été traitée dans la littérature et ce pic est associé à l'électrodéposition du palladium [18], [49], [50]. Il faut noter que la stabilité cathodique est réduite sur palladium : ce métal favorise donc la réaction de dégradation cathodique de l'électrolyte. $\Delta(I_a-I_c)$ étant proche de 1,5 V, le couple Pd^{II}/Pd n'est donc pas **réversible** dans ce solvant.

Comme pour l'or, une dissolution potentiostatique de l'électrode de palladium a été menée au pic II_a (Tableau II-12). Aucune diminution du rendement faradique n'a été observée. Deux hypothèses peuvent alors être formulées :

- la réaction de dissolution du palladium (I_a) est nettement plus rapide que celle qui prend place au second pic (II_a) ;
- l'espèce formée à ce pic (Cl₂ ou Cl₃⁻) participe à l'oxydation de l'électrode.

Tableau II-12 - Rendement faradique de dissolution d'une électrode de palladium dans C_4C_1Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} à I_a et II_a (40 °C)

<i>E vs. ESH (V)</i>	Δm <i>mg</i>	<i>Q</i> <i>C</i>	<i>Temps</i> <i>h</i>	<i>Rdt.</i>
0,9 (I _a)	0,25	0,453	2,8	100 %
1,5 (II _a)	0,53	0,934	2,8	100 %

Enfin, la Figure II-35 permet d'associer clairement le pic I_c à l'électrodéposition cathodique du palladium. Cependant, un pic résiduel III_c est observable dans le liquide ionique avec et sans palladium dissous, à un potentiel proche du pic I_c. Il est attribué à la réduction de l'eau Réaction I-4 (p.29). Ceci entraîne une perte de rendement faradique lors des expériences d'électrodéposition.

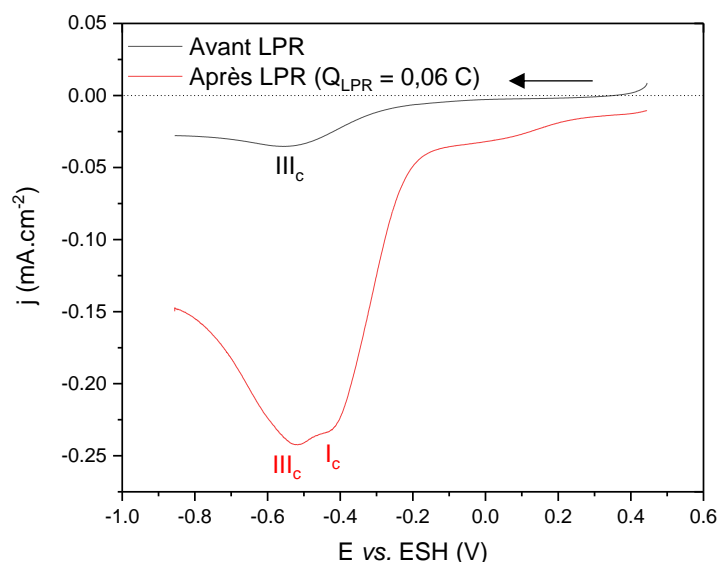


Figure II-35 - Voltampérogrammes linéaires cathodiques à 20 mV.s⁻¹ obtenus sur une électrode de palladium dans C_4C_1Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} avant (noir) et après (rouge) dissolution de l'électrode - T = 40 °C

En supposant la formation de PdCl₄²⁻ pour des concentrations faibles de palladium en solution et en s'appuyant sur les travaux de la littérature et l'étude voltampérométrique [50]–[52], les réactions principales considérées pour ce système dans la fenêtre [1,5 V / -1V] (en bleu sur la Figure II-34) sont regroupées dans le Tableau II-13.

Tableau II-13 - Réactions proposées pour les pics observables sur la voltampérogramme cyclique de la Figure II-33 dans la fenêtre [1,5 V / -1V]

I_a	$Pd + 4 Cl^- \rightarrow PdCl_4^{2-} + 2e^-$	Réaction II-21
II_a	$3 Cl^- \rightarrow Cl_3^- + 2e^-$	Réaction II-14
	$2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	Réaction II-15
I_c	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4 Cl^-$	Réaction II-22
II_c	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-$	Réaction II-19
	$Cl_3^- + 2e^- \rightarrow 3 Cl^-$	Réaction II-20

Les comportements électrochimiques de l'or et du palladium en milieu iodure et bromure ont également été étudiés (Annexe II-5). L'allure générale des voltampérogrammes est assez similaire à celle qui est observée pour le milieu contenant des chlorures : trois pics d'oxydation sur l'électrode d'or ou de palladium et un pic de réduction principal. Quel que soit l'halogénure, un pic I_a est observable sur l'électrode avant l'oxydation des halogénures en II_a observée sur carbone vitreux.

Les voltampérogrammes obtenus dans la fenêtre [1,5 V / -1 V] sur électrode d'or et de palladium ont été superposés à ceux obtenus sur platine pour les mélanges « iodés » et « chlorés » (Figure II-36). Le cas des bromures, non présenté ici, est considéré comme un cas intermédiaire (Annexe II-5-Figure II-58). Sur platine, les pics d'oxydation et de réduction sont imputables au solvant car ce matériau est inerte à cette température. Pour le milieu chlorure, un seul pic d'oxydation est observé sur le platine tandis que pour le milieu iodure, deux pics sont clairement distincts. Le système $I^-/I_3^-/I_2$ a été étudié en milieu liquide ionique par Bentley *et al.* [53] : le premier pic est attribué à la Réaction II-23 tandis que le second pic correspond à la Réaction II-24.



L'oxydation des métaux Au et Pd débute donc à un potentiel très proche (< 0,25 V) de celui des iodures sur platine. Il est probable que ces réactions se déroulent simultanément lors des expériences de dissolution potentiostatique de l'or et du palladium, ce qui peut conduire à des rendements faradiques inférieurs à 100 %. A l'inverse, un écart important entre les pics I_a de l'or (0,6 V) et du palladium (0,85 V) et le pic d'oxydation des chlorures sur platine est observé dans le milieu chlorure. Cela permet d'expliquer les rendements faradiques proches de 100 % dans ce milieu : **seule la réaction de dissolution des métaux prend place au pic I_a en milieu chlorure.**

Toutefois, l'iode généré en milieu iodure peut également réagir avec le palladium ou l'or pour les dissoudre chimiquement comme rapporté par Abbott *et al.* pour l'or [54]. Expérimentalement, il a été observé dans ce travail que l'oxydation du palladium au pic II_a en milieu iodé ne conduit pas à une baisse de rendement significative. Cependant, dans le cas de l'or, l'oxydation au pic II_a n'entraîne pas de perte de masse significative (Tableau II-14). Le comportement de l'or en milieu liquide ionique iodure a été décrit précédemment [55]. Selon les auteurs, l'oxydation au second pic entraîne une oxydation de I^- assistée par AuI_2^- et la formation d'or (Réaction II-25).



Tableau II-14 - Rendement faradique de dissolution de l'or et de palladium dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$ à I_a et II_a (40 °C)

Métal	E vs. ESH V	Δm mg	$\frac{Q}{C}$	Temps h	Rdt.
Au	0,45	0,48	0,241	2,8	99 %
Au	1,1	-0,05	1,499	2,8	0 %
Pd	0,5	0,45	0,857	2,8	95 %
Pd	1	0,44	0,929	2,8	96 %

Dans ces trois milieux, il est donc théoriquement possible de dissoudre et de déposer par électrochimie le métal cible. Cependant, l'utilisation du milieu iodure n'est pas idéale pour garantir un rendement de dissolution maximal car l'oxydation des métaux précieux se déroule à un potentiel proche de celui d'oxydation des iodures. Pour la suite du travail, le **liquide ionique « chloré »** a été sélectionné en ce qui concerne les halogénures.

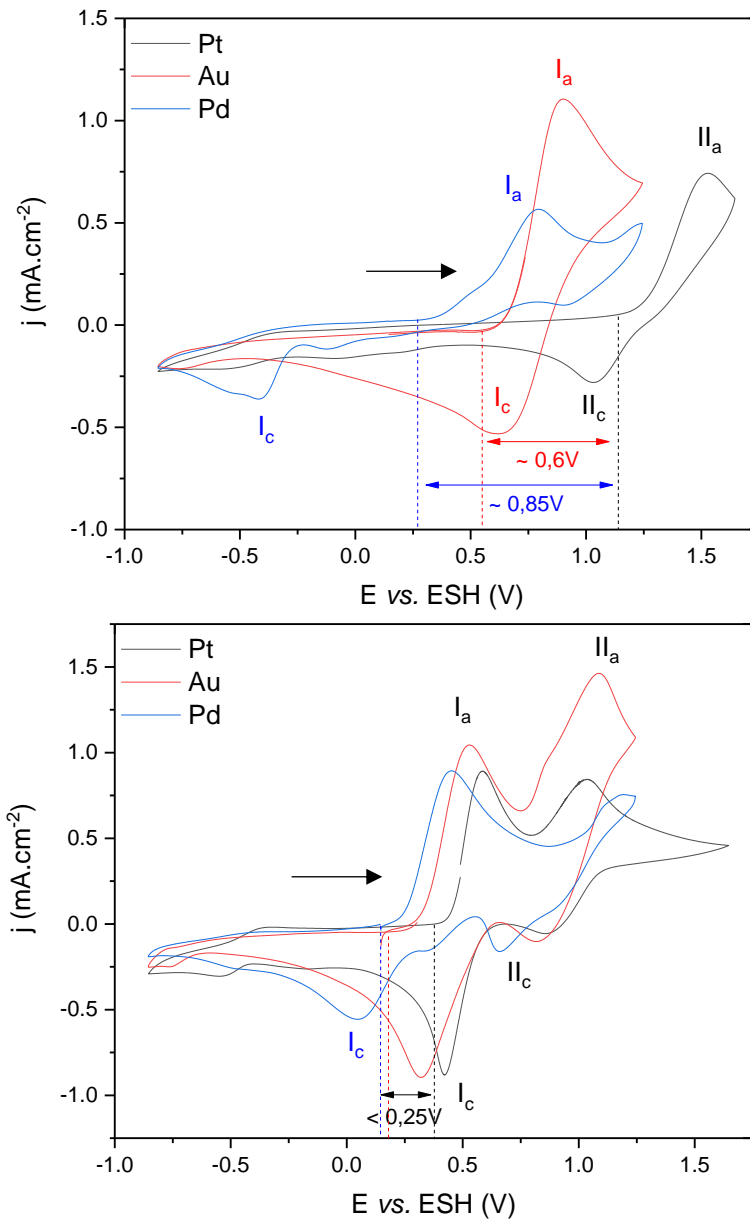


Figure II-36 - Voltampérogrammes cycliques à 50 mV.s^{-1} obtenus sur des électrodes d'or (rouge) de platine (noir) et de palladium (bleu) dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (haut) et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$ (bas) – $T = 40 \text{ °C}$

b) Cas du milieu thiocyanate

La Figure II-37 présente le comportement électrochimique de l'or et du carbone vitreux dans le mélange de liquides ioniques $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}(SCN)_{0,03}$. Le palladium n'a pas été étudié car ce milieu ne permet pas de le dissoudre anodiquement.

Sur les deux courbes, un pic d'oxydation II_a autour de 1,2 – 1,3V est observé. Il est attribué à l'oxydation de l'anion SCN^- comme discuté précédemment (p.77). Le pic de réduction II_c vers 0,5 V vs. ESH semble indiquer que le produit d'oxydation $(SCN)_2$ ou $(SCN)_3^-$ peut être réduit.

Dans le cas de l'or, un second pic d'oxydation situé avant II_a est observable à 1V (I_a) vs. ESH. Il est associé à la dissolution de l'or en Au(I) via la Réaction II-8 (p.78). Le pic I_c à 0,6 V vs. ESH est, quant à lui, attribué à l'électrodéposition de l'or. La forme de ce pic I_c est très similaire à ce qui a été observé dans le milieu chlorure. Comme pour le milieu iodure, l'écart de potentiel entre les pics I_a et II_a est faible dans ce milieu, ce qui risque d'entraîner une dégradation de l'électrolyte si le potentiel anodique n'est pas contrôlé strictement.

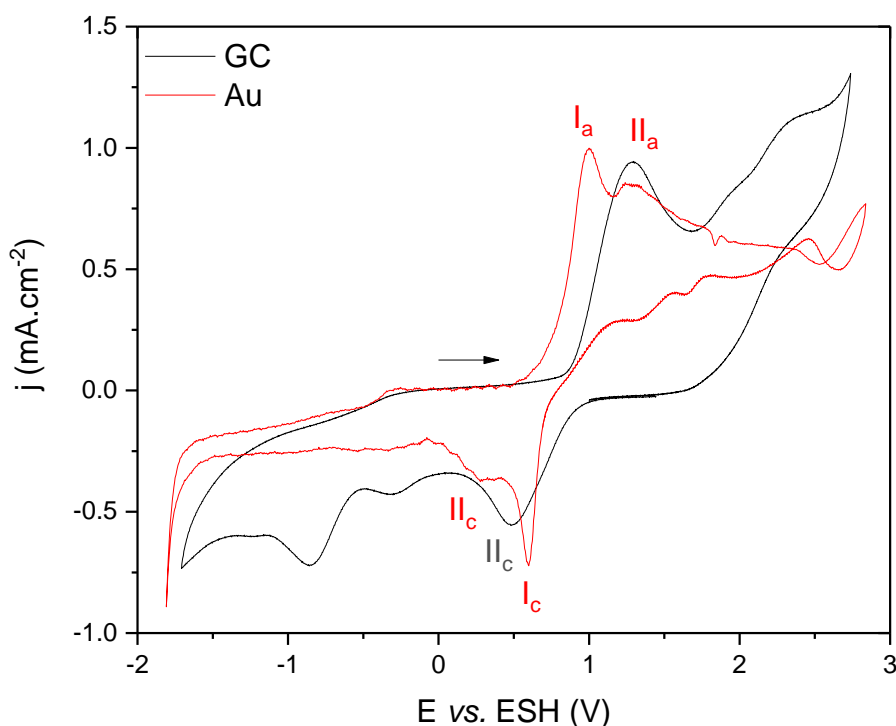


Figure II-37 - Voltampérogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur des électrodes d'or (rouge) de carbone vitreux (noir) dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}(SCN)_{0,03}$ – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

c) Cas de $ChCl:EG 1:2$

Des études similaires ont également été menées dans $ChCl:EG 1:2$ et sont présentées en Figure II-39. La limite cathodique d'utilisation de $ChCl:EG 1:2$ est très dépendante de la nature de l'électrode : elle est réduite de près de 400 mV sur les platinoïdes en comparaison à l'électrode d'or, et de 900 mV par rapport à l'électrode de carbone vitreux. Cependant, que ce soit pour l'or ou pour le palladium, les pics d'oxydation I_a et les pics d'électrodéposition I_c se trouvent au sein de la fenêtre de stabilité obtenue sur platine (inerte dans ce solvant à 40 °C). Il est donc possible de dissoudre et de déposer électrochimiquement ces métaux sans dégrader ce solvant.

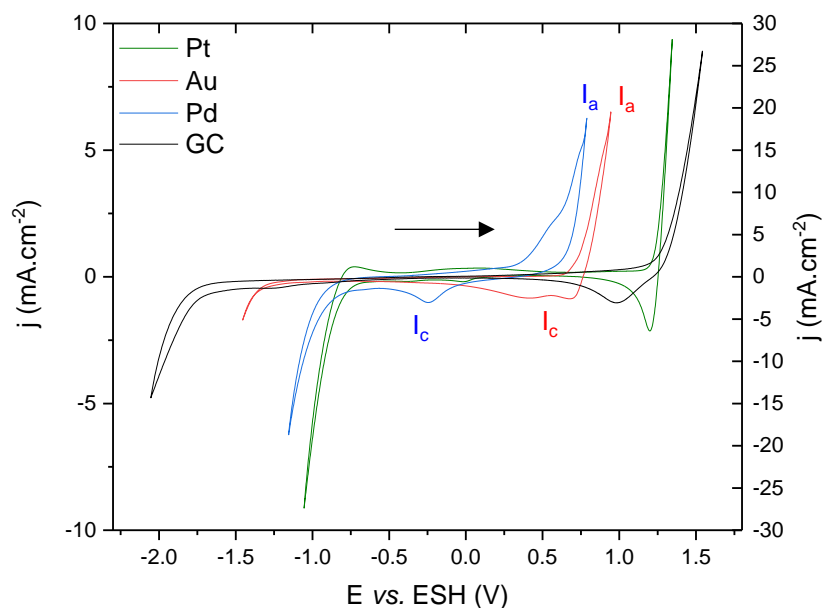


Figure II-39 - Voltampéromogrammes cycliques à 50 mV.s^{-1} obtenus sur des électrodes d'or (rouge) de carbone vitreux (noir), de platine (vert) et de palladium (bleu) dans $\text{ChCl:EG 1:2} - T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

La Figure II-38 compare les voltampéromogrammes obtenus sur électrode d'or dans ChCl:EG 1:2 et dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$. Comme observé en Figure II-20 (p.81), les densités de courant obtenues sont nettement plus grandes dans le milieu DES. Aucun pic anodique n'est clairement identifié sur la voltampérométrie cyclique de ChCl:EG 1:2 , ce qui traduit le fait que le transport de matière des ions chlorure n'est pas limitant pour la dissolution de l'or dans la gamme de densités de courant étudiée. Les expériences de dissolution potentiostatique réalisées entre 0,65 et 0,8 V vs. ESH indiquent bien que l'électrode d'or est dissoute **avec échange d'un seul électron**. Dans la partie cathodique de la courbe, deux pics sont observables comme dans le mélange de liquides ioniques. Il est difficile d'exclure la formation d'espèces indésirables comme Au(III) ou Cl_3^- lors du balayage anodique dans ChCl:EG 1:2 . Les réactions électrochimiques supposées dans ce solvant sont donc celles présentées dans le Tableau II-11 (p.94).

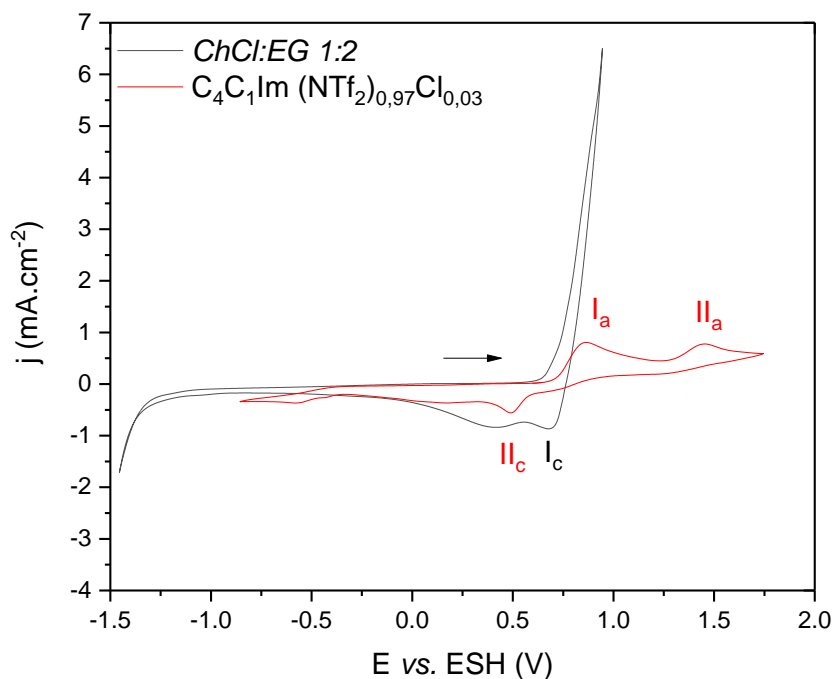


Figure II-38 - Voltampéromogrammes cycliques à 50 mV.s^{-1} obtenus sur une électrode d'or dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ (rouge) et ChCl:EG 1:2 (noir) - $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

d) Contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques

Dans les mélanges de liquides ioniques sélectionnés et *ChCl:EG 1:2*, la limite cathodique ne présente pas d'obstacle à l'électrodéposition des métaux. Concernant l'électrolixiviation, le contrôle du potentiel de l'anode est important pour obtenir **des rendements faradiques de 100 %** en évitant l'oxydation des métaux à des degrés d'oxydation supérieurs et l'oxydation de l'anion complexant. Parmi les mélanges « halogénés », le milieu chlorure est le plus stable à l'oxydation. En effet, dans le cas des milieux iodure et thiocyanate, il est difficile de séparer l'oxydation de l'anion et l'oxydation des métaux.

Pour comprendre les limitations de la réaction électrochimique, une étude voltampérométrique à différentes vitesses de balayage a été réalisée dans la gamme de potentiels des pics I_a et I_c .

La Figure II-40 présente le cas du mélange $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ contenant 25 mM d'Au(I) sur une électrode de platine. Pour des vitesses comprises entre 5 et 100 $mV.s^{-1}$, l'intensité des pics I_a et I_c est

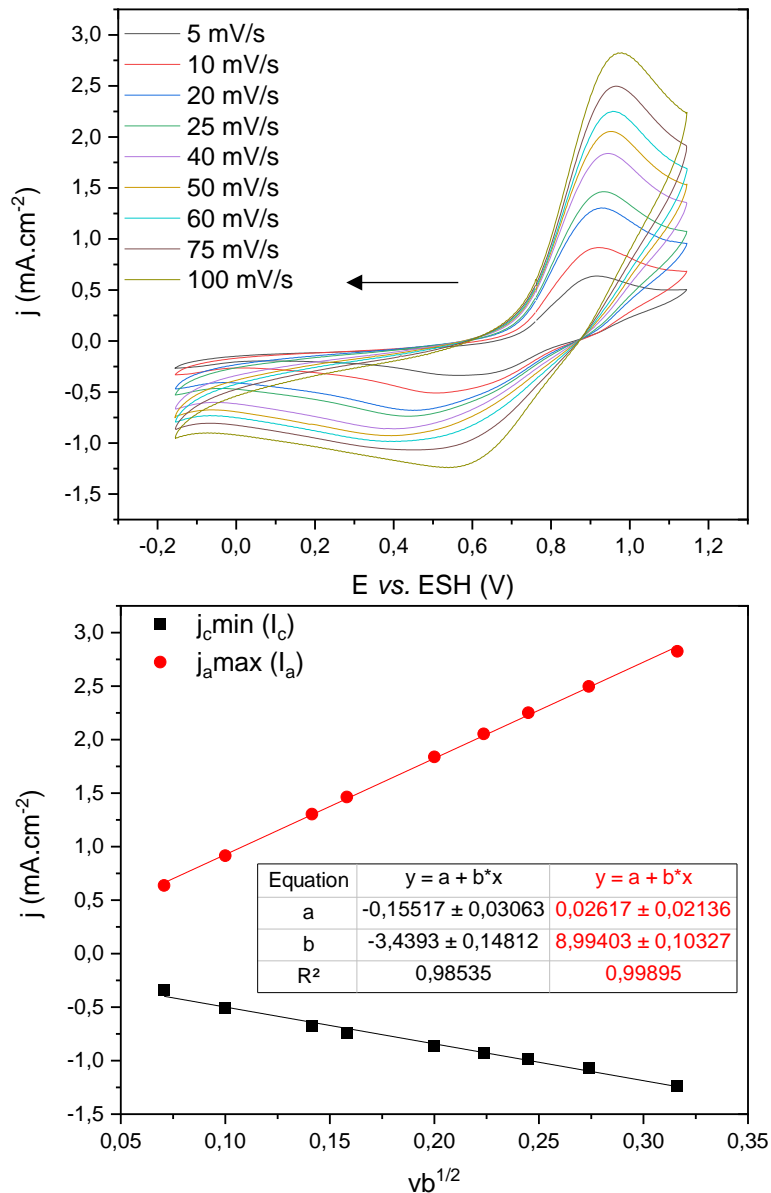


Figure II-40 - Voltampérométries cycliques obtenus sur électrode de platine dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ contenant 25 mM Au(I) - Influence de la vitesse de balayage - $T = 40\ ^\circ C$

proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Ce comportement est caractéristique d'un contrôle de la réaction de dissolution par le transport de matière diffusionnel.

La réaction anodique I_a est contrôlée par la diffusion des chlorures de la solution vers l'électrode tandis que la réaction cathodique I_c est contrôlée par la diffusion de $AuCl_2^-$. Le contrôle par la diffusion a également été mis en évidence pour le palladium (Annexe II-6).

Dans le cas de *ChCl:EG 1:2*, les voltampérogrammes n'ont pas pu être obtenus pour des vitesses supérieures à quelques $mV.s^{-1}$, pour cause de surcharge du système (courant de dissolution trop important pour les capacités du potentiostat). La représentation de Tafel obtenue sur palladium indique néanmoins la présence d'un contrôle par la diffusion (Figure II-21 p.81). Dans le cas de l'or, un contrôle mixte est observé jusqu'à la passivation de l'électrode. Il est donc difficile de considérer un contrôle purement diffusionnel de la réaction anodique à 40 °C. De plus, dans ce milieu, la forte concentration en chlorures ne permet pas d'exclure un transport des chlorures par migration, contrairement au milieu liquide ionique (0,1 M de chlorures) pour lequel la migration est assurée par le liquide ionique diluant qui joue le rôle **d'électrolyte support** (cf. Aspect cinétique p.61). Du côté cathodique cependant, la réaction d'électrodéposition est bien **contrôlée par la diffusion des complexes métalliques** comme dans le cas de $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (Annexe II-6).

e) Concept du procédé d'électrolixiviation-électrodéposition direct (EL-ECD)

La **stabilité électrochimique** des solvants ioniques permettant la récupération de l'or et du palladium a été mise en évidence. Les **réactions électrochimiques** correspondant aux principaux signaux observables en voltampérométrie cyclique ont été attribuées et il a été montré que ces réactions étaient **contrôlées par la diffusion des réactifs** vers l'électrode.

Sur la base de ces résultats, une étude de faisabilité d'un procédé de type EL-ECD a été réalisée avec :

- un électrolyte solvant ionique ($V = 1$ mL) contenant une concentration initiale du métal cible ;
- une cathode en matériau inerte électrochimiquement (Pt) d'une surface comprise entre 0,15 et 0,3 cm^2 , dont le potentiel est contrôlé (électrode de travail, WE) ;
- une anode métallique soluble (Au, Pd), comme contre-électrode (CE) ;
- une électrode de référence (RE) adaptée au milieu (Tableau II-1 p.66).

Le montage utilisé est présenté en Figure II-41.

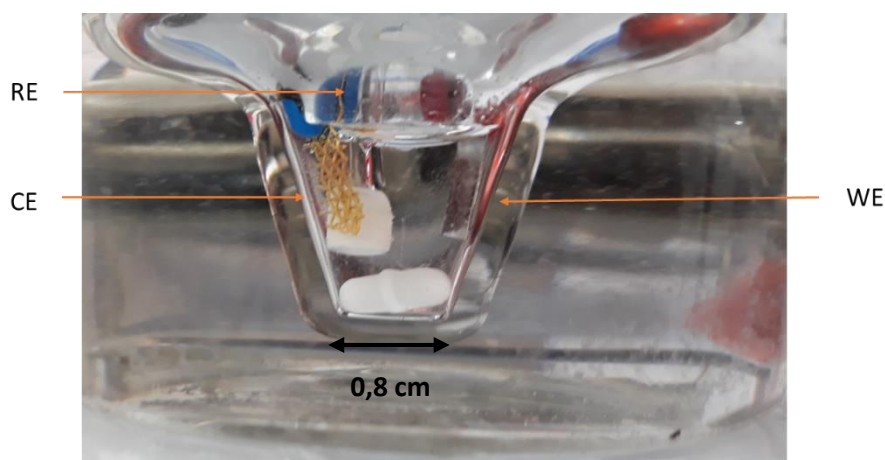


Figure II-41 - Montage pour l'expérience d'EL-ECD dans *ChCl:EG 1:2*, anode : Au

La Figure II-42 présente les voltampérogrammes obtenus sur une électrode de platine dans *ChCl:EG 1:2* contenant le métal cible préalablement dissous (lixiviation avec cathode isolée). Les pics I_a et I_c des

deux systèmes Au et Pd apparaissent clairement au sein de la fenêtre de stabilité électrochimique du DES : au pic I_c le métal est déposé électrochimiquement sur l'électrode et le dépôt est dissous au pic I_a lors du balayage retour. En appliquant un potentiel proche de I_c , il est ainsi possible de déposer électrochimiquement le métal cible sur le platine et de dissoudre simultanément ce même métal à la contre-électrode. Un voltampérogramme similaire pour le mélange $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ est disponible en Annexe II-7.

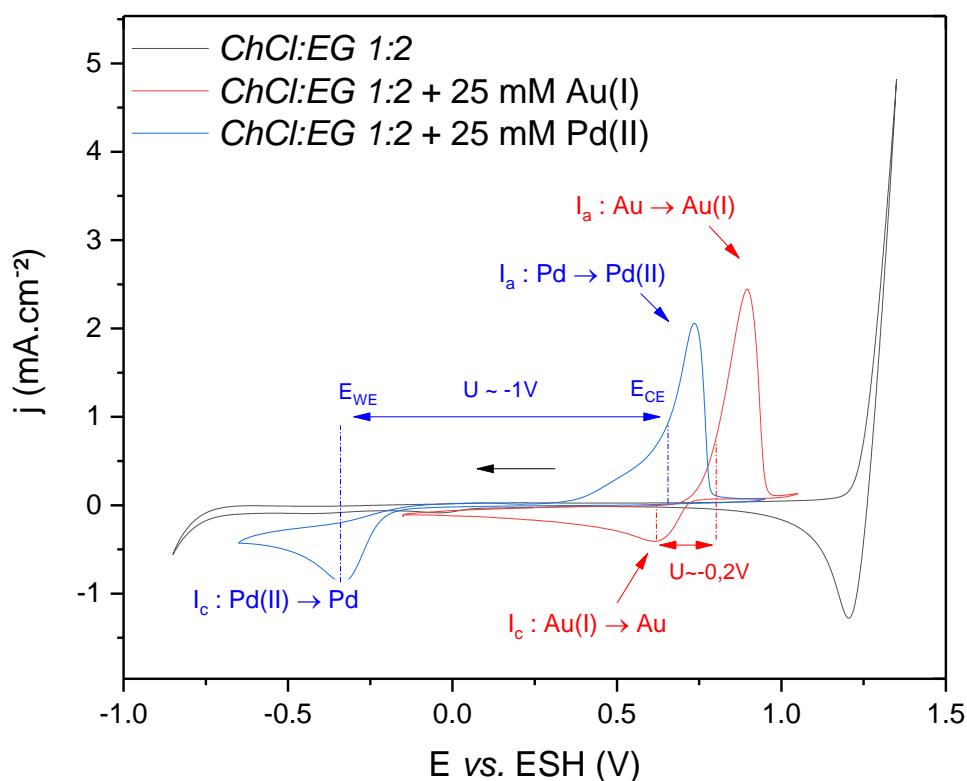






Figure II-42 - Voltampérogrammes cycliques à 20 mV.s^{-1} obtenus sur platine dans $ChCl:EG 1:2$ (noir), dans $ChCl:EG 1:2 + 25 \text{ mM Au(I)}$ (rouge) et dans $ChCl:EG 1:2 + 25 \text{ mM Pd(II)}$ (bleu) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ – Troisième cycle

Les résultats des premiers essais de couplage EL-ECD pour $ChCl:EG 1:2$ et pour le mélange $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ sont regroupés dans le Tableau II-15. Les dépôts obtenus dans ce procédé sont bien de l'or et du palladium métallique (MEB-EDX en Annexe II-8). Dans le cas de l'or, les résultats pour les deux types de solvants ioniques sont très intéressants en termes de rendement. Cependant, des disparités de vitesse de procédé sont observables. En effet, les essais pour $ChCl:EG 1:2$ ont été réalisés en 4 heures contre 14 heures pour le mélange de liquides ioniques. Les réactions cathodiques de dépôt (et donc le procédé EL-ECD) étant limités par la diffusion des complexes métalliques, la vitesse de récupération du métal est dépendante de la viscosité des électrolytes. Dans le Chapitre III, cette propriété est étudiée en détail. C'est également le cas de la conductivité et de l'ionité des électrolytes qui auront un impact important sur le procédé global.

En ce qui concerne le palladium, le rendement de récupération est faible dans le mélange $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ en comparaison à $ChCl:EG 1:2$. Une optimisation poussée des conditions opératoires est donc nécessaire pour tenter d'augmenter ce rendement.

Tableau II-15 - Essais de faisabilité pour la récupération de l'or et du palladium dans les solvants ioniques par EL-ECD

	M	E V vs. ESH	Cathode				Anode	
			Photo	Δm mg	v $mg.h^{-1}.cm^{-2}$	Rdt.	Δm mg	Rdt.
ChCl:EG 1:2	Au (25 mM)	0,55		1,06	1,5	99 %	1,11	100 %
ChCl:EG 1:2	Pd (25 mM)	-0,25		0,15	0,2	100 %	0,15	100 %
C ₄ C ₁ Im (NTf ₂) _{0,78} Cl _{0,22}	Au (15 mM)	0,55		0,96	0,2	100 %	0,943	100 %
C ₄ C ₁ Im (NTf ₂) _{0,78} Cl _{0,22}	Pd (25 mM)	-0,65		0,14	0,1	44 %	0,786	100 %

Conclusion

Dans ce chapitre, des éléments de réponse aux questions suivantes ont été apportés :

- Quels sont les solvants ioniques d'intérêt vis-à-vis de la dissolution anodique de l'or ou du palladium ?

Grâce à des mesures à basse vitesse de balayage, des solvants ioniques permettant la dissolution de l'or et du palladium ont pu être sélectionnés. Les milieux halogénure (Cl, Br, I) permettent ainsi de dissoudre ces deux métaux. L'anion thiocyanate présente un comportement différent selon le métal : il permet de dissoudre l'or mais passive fortement la surface de palladium bloquant sa dissolution. Sa

stabilité électrochimique et photochimique est toutefois une limite à son utilisation. Le type de cation, le liquide ionique diluant, la longueur de la chaîne alkyle du liquide ionique ou la teneur en eau ne semblent pas modifier drastiquement les comportements électrochimiques des solvants ioniques mais auront un impact sur leurs propriétés de transport et donc sur la vitesse du procédé. En effet, cette dernière est limitée par le transport de matière des espèces réactives. L'augmentation de la concentration en anion complexant des mélanges de liquides ioniques ou l'utilisation de DES à forte concentration en chlorures ($\sim 4\text{M}$) entraînent également une augmentation de la vitesse de dissolution des métaux.

- Quels sont les complexes métalliques formés par dissolution anodique des métaux ?

La formation de Au(I) et de Pd(II) au premier pic d'oxydation a été établie. Si dans *ChCl:EG 1:2*, les complexes majoritaires en solution semblent être AuCl_2^- et PdCl_4^{2-} , la question n'est pas tranchée dans les mélanges de liquides ioniques, en particulier dans les milieux faiblement concentrés en chlorures. Une étude EXAFS est nécessaire pour élucider plus précisément la spéciation des métaux dans ces milieux et déterminer si d'autres complexes se forment à l'interface électrode/électrolyte au cours du procédé. La stabilité de Au(I) est limitée dans *ChCl:EG 1:2*: des particules d'or apparaissent dans des solutions maintenues à l'air quelques jours, liées à la dismutation lente de Au(I). La cinétique de cette réaction devra être étudiée pour évaluer son impact sur le procédé EL-ECD.

- Qu'est-ce qui peut limiter l'électrodissolution ou l'électrodéposition des métaux cibles dans les électrolytes sélectionnés ?

Les voltampérogrammes obtenus sur électrodes de Au, Pd, Pt et GC ont permis de montrer que la stabilité cathodique des différents solvants ioniques est largement suffisante pour récupérer l'or et le palladium par électrodéposition. Dans le cas du palladium, la présence d'eau pourrait toutefois impacter le rendement de la réaction cathodique. Côté anodique, la formation de Au(III) ou de produits d'oxydation des anions complexants peut diminuer le rendement de lixiviation. Ainsi, parmi les milieux complexants, les milieux chlorure sont les plus intéressants pour un procédé EL-ECD, car ils sont plus stables à l'oxydation et induisent une grande différence de potentiel entre la formation de Au(I) et les oxydations secondaires. L'électrodissolution et l'électrodéposition sont contrôlées par le transport de matière : la réaction anodique est contrôlée par la diffusion des ligands dans les mélanges de liquides ioniques tandis que l'électrodéposition des métaux est contrôlée par la diffusion des complexes métalliques dans l'ensemble des solvants étudiés.

- Est-il possible d'envisager un procédé électrochimique associant électrolixiviation à l'anode et électrodéposition simultanée à la cathode sans dégradation de l'électrolyte ?

Le procédé EL-ECD testé présente des rendements faradiques quantitatifs pour la récupération de l'or dans *ChCl:EG 1:2* et dans les mélanges de liquides ioniques. Cela assure la stabilité électrochimique du solvant ionique utilisé et permet d'envisager sa réutilisation sur de nombreux cycles. Dans le cas du système Li/Pd, les rendements de récupération sont faibles et les vitesses de récupération obtenues sont inférieures à celles rapportées dans la littérature. Une optimisation fine des conditions expérimentales est donc nécessaire.

Le procédé étant contrôlé par le transport de matière, la détermination des propriétés de transport des électrolytes est nécessaire. Le chapitre suivant traite ainsi **des propriétés macroscopiques de l'électrolyte, de l'aspect diffusionnel des espèces métalliques et des moyens disponibles pour moduler les propriétés dans les électrolytes sélectionnés.**

Annexes

Annexe II-1 : Courbes de voltampérométrie linéaire

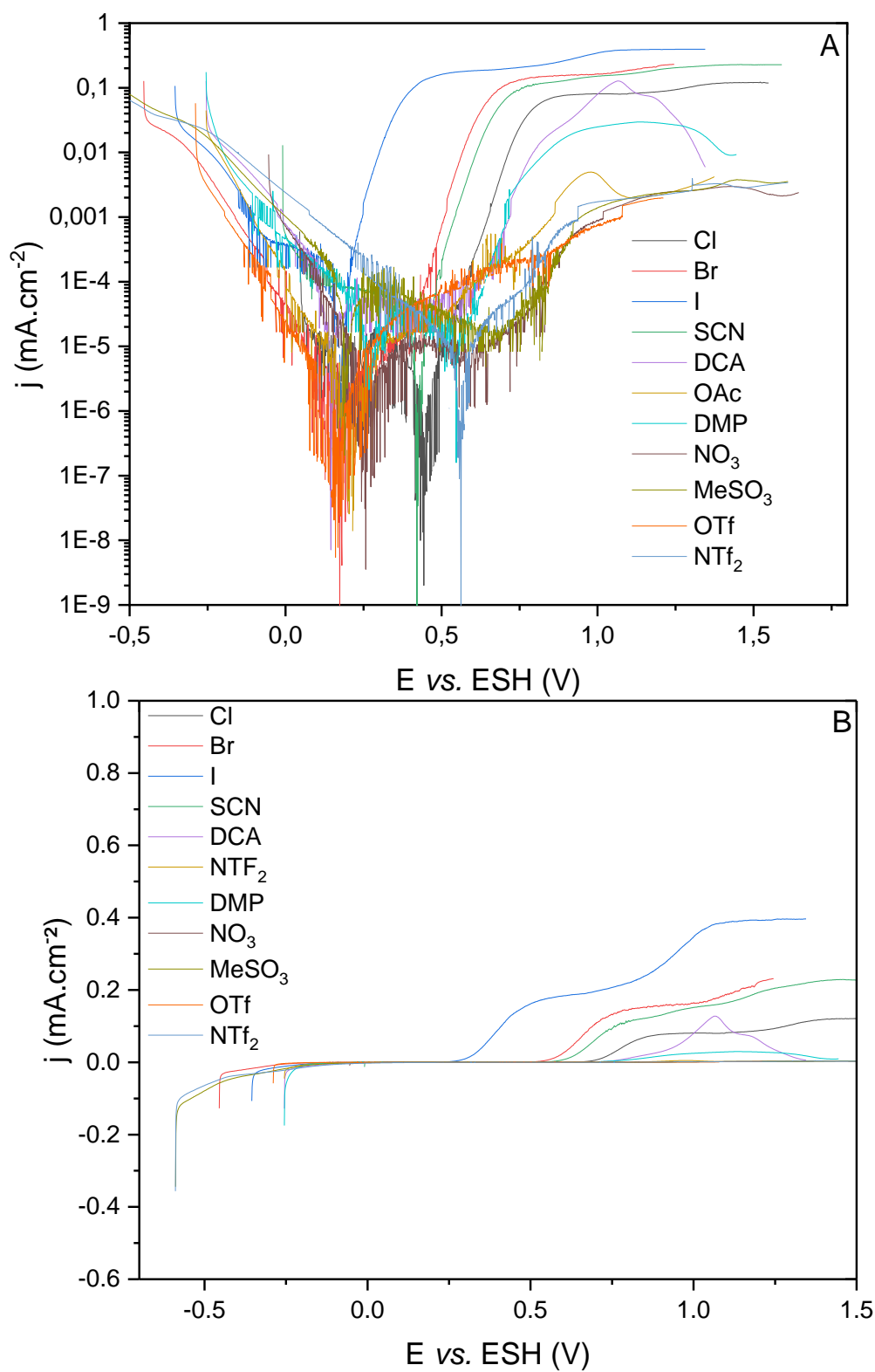


Figure II-43 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{X}_{0,03}$ (X : Cl, Br, I, SCN, DCA, DMP, OAc, OTf, MeSO_3 , NO_3) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

A : Représentation de Tafel / B : Représentation $j = f(E)$

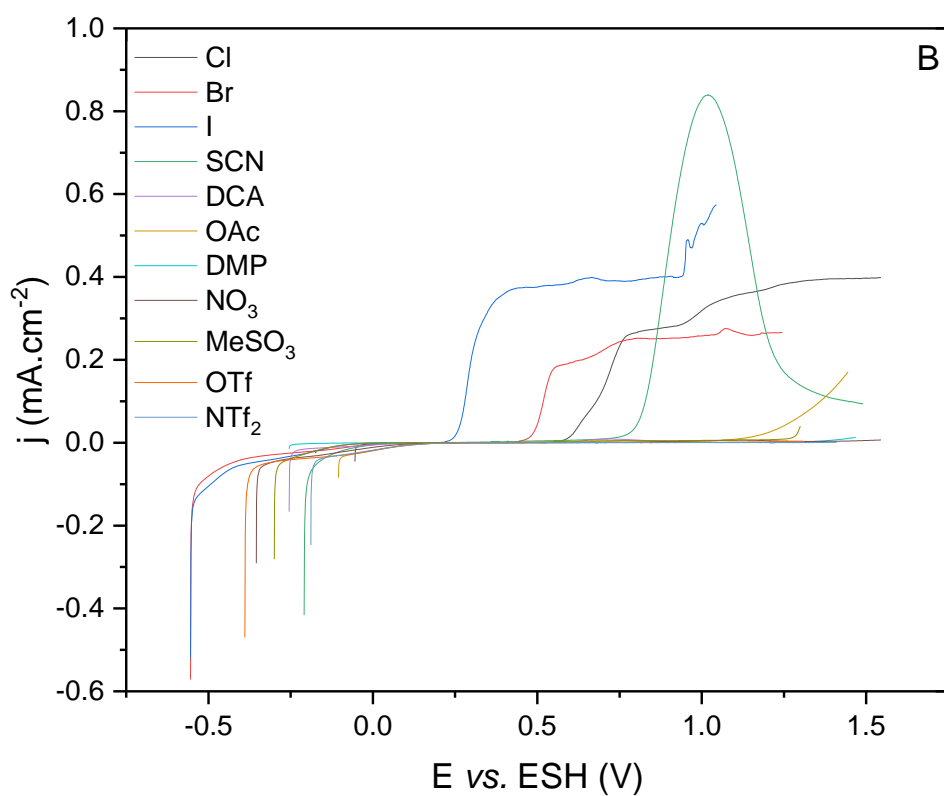
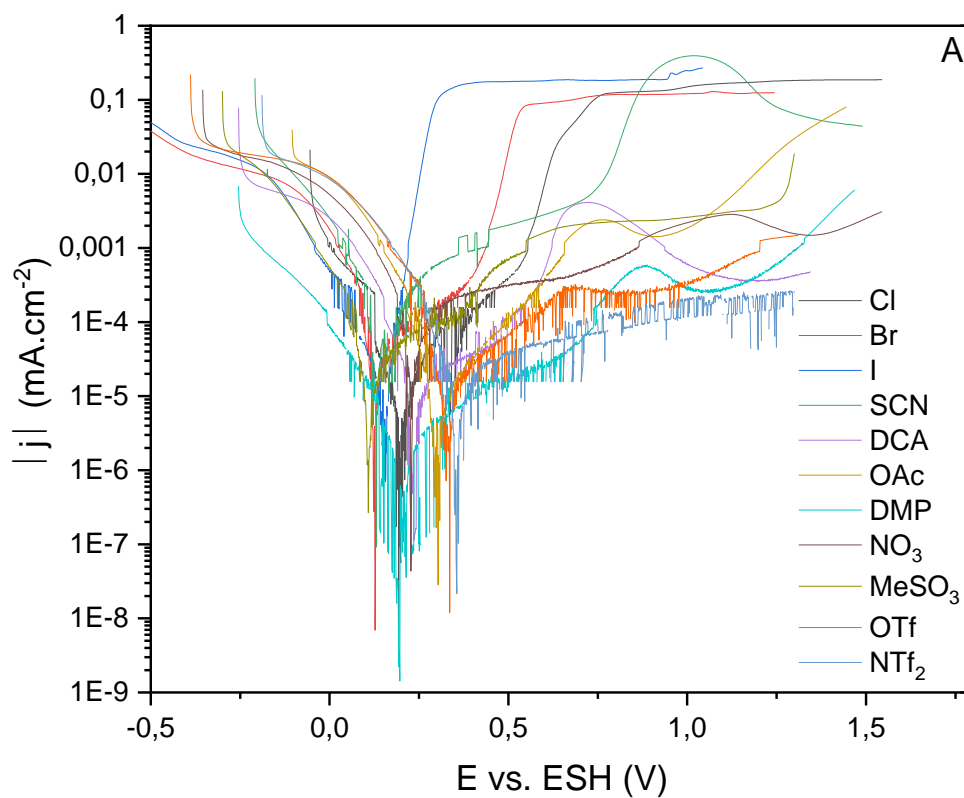


Figure II-44 - Voltampérommes linéaires à 0,167 mV.s⁻¹ obtenus sur une électrode de palladium dans $\text{CaCl}_2\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{X}_{0,03}$ (X : Cl, Br, I, SCN, DCA, DMP, OAc, OTf, MeSO₃, NO₃) – T = 40 °C

A : Représentation de Tafel / B : Représentation $j = f(E)$

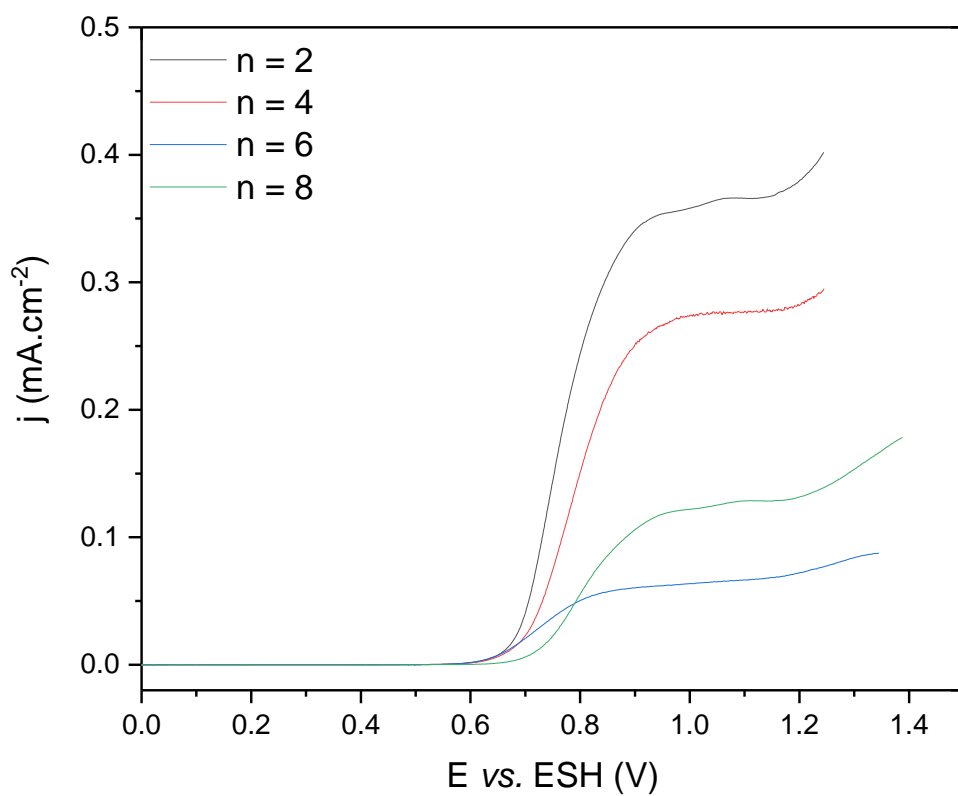
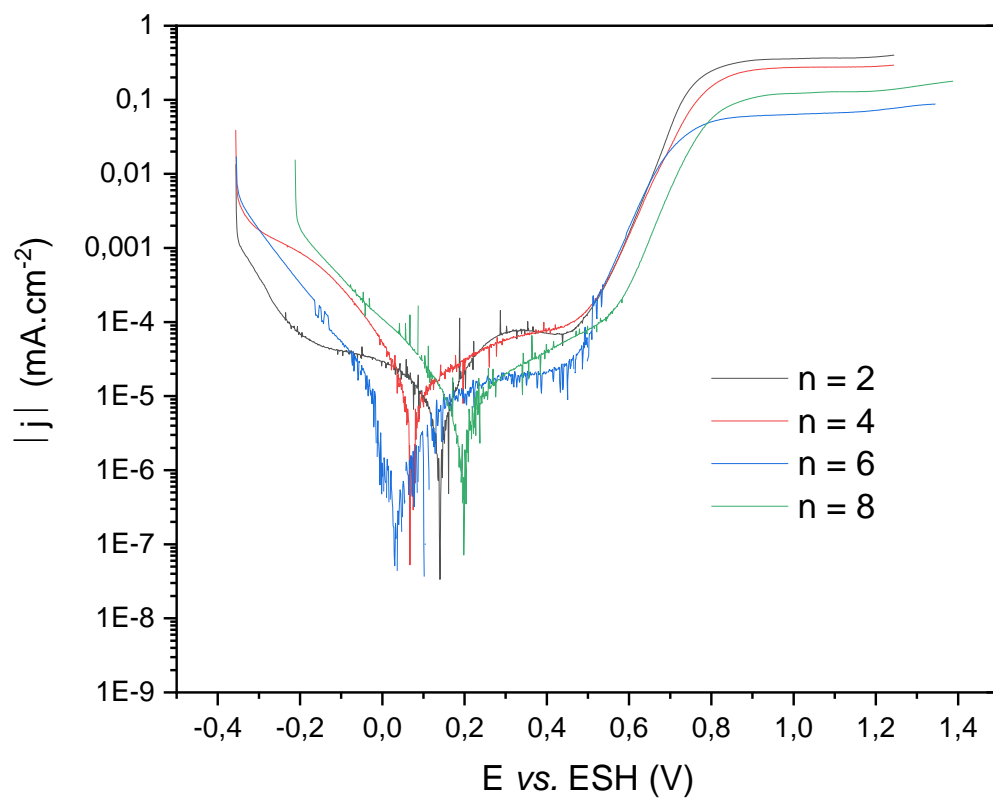


Figure II-45 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or dans

$\text{C}_n\text{C}_{11}\text{m}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ ($n : 2, 4, 6, 8$) à 40°C en boîte à gants

Haut : Représentation de Tafel / Bas : Représentation $j = f(E)$

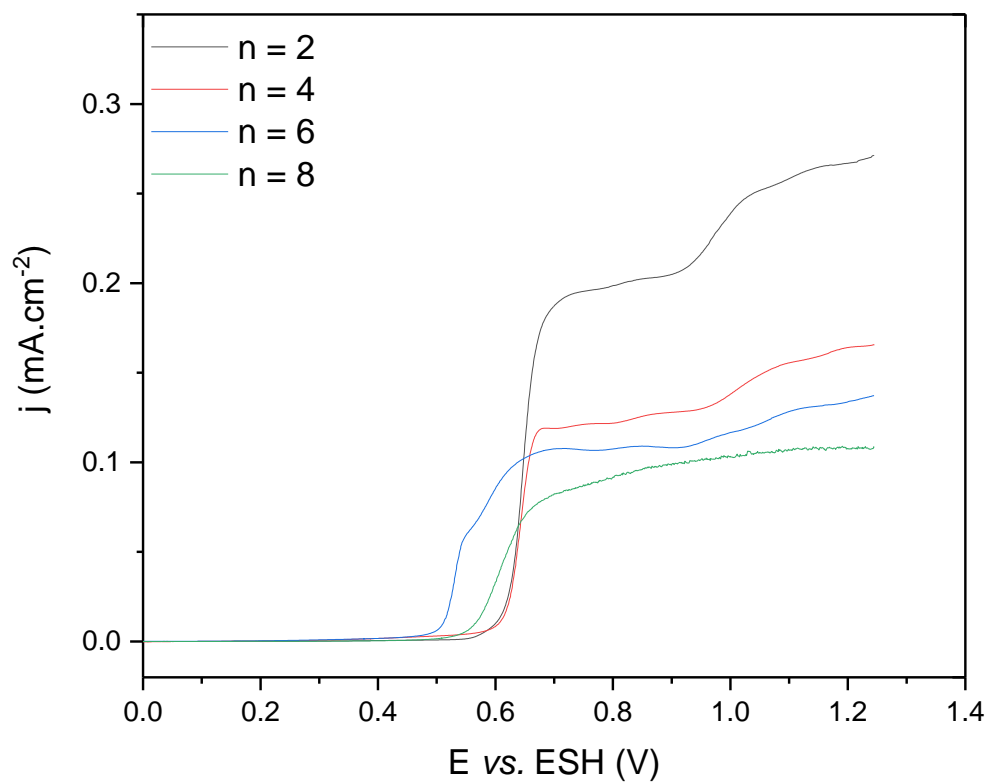
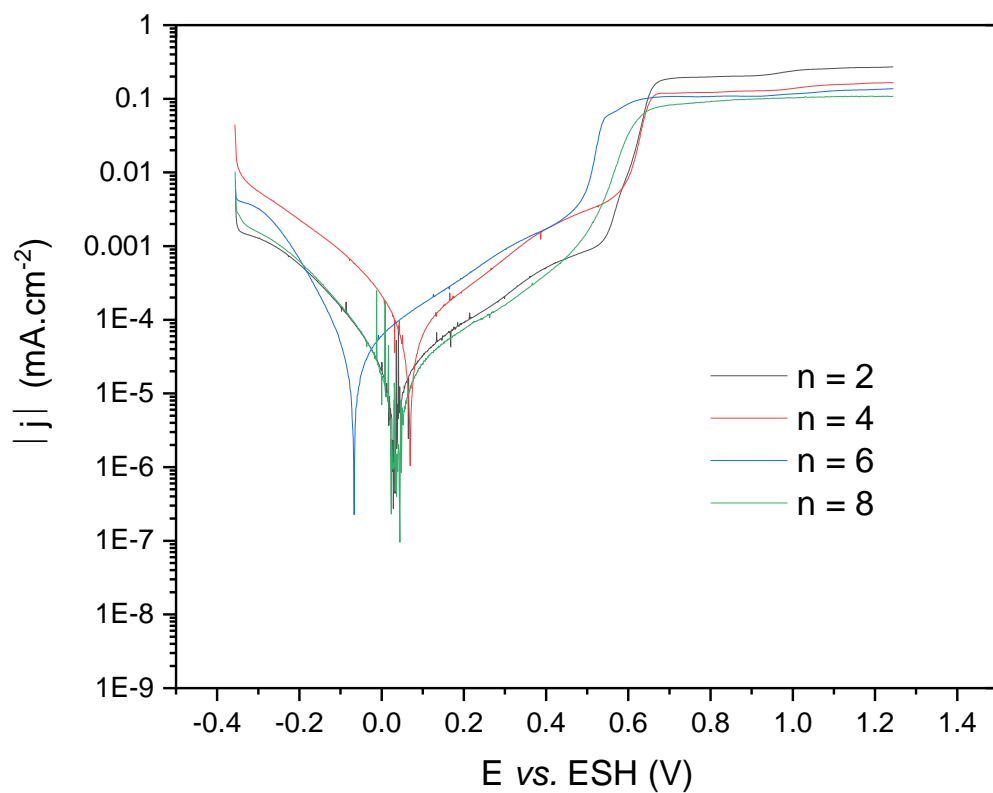


Figure II-46 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode de palladium dans

$\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ ($n : 2, 4, 6, 8$) à 40°C en boîte à gants

Haut : Représentation de Tafel / Bas : Représentation $j = f(E)$

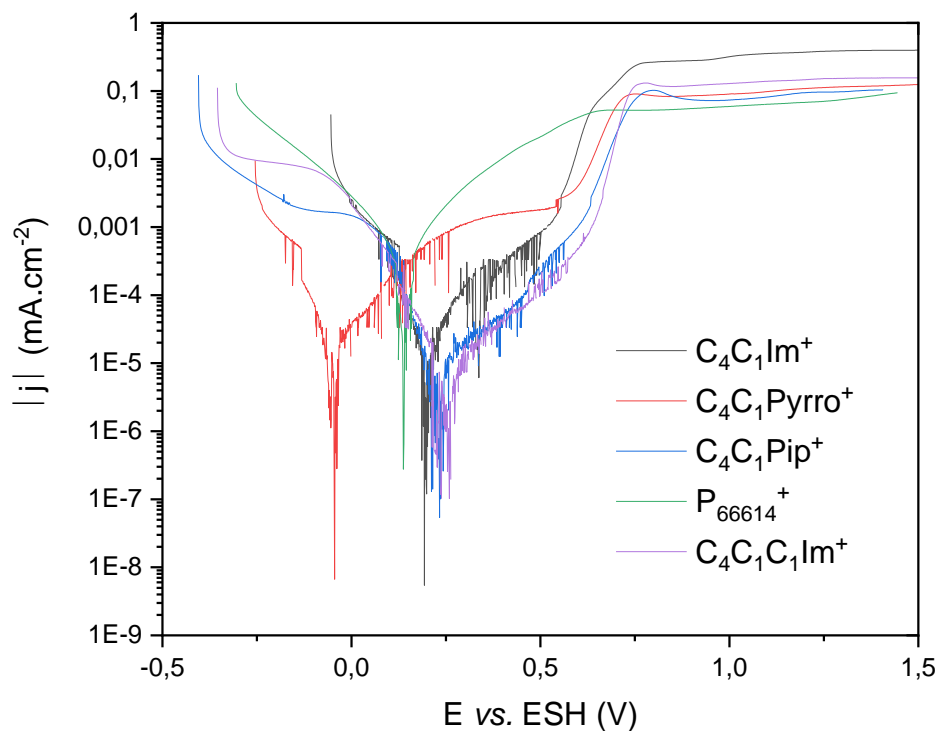


Figure II-47 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode de palladium dans les mélanges du type $\text{C}^+ \text{NTf}_2^- + 0,1 \text{ M C}^+ \text{Cl}$ (C^+ : $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}^+$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro}^+$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip}^+$ et P_{66614}^+) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

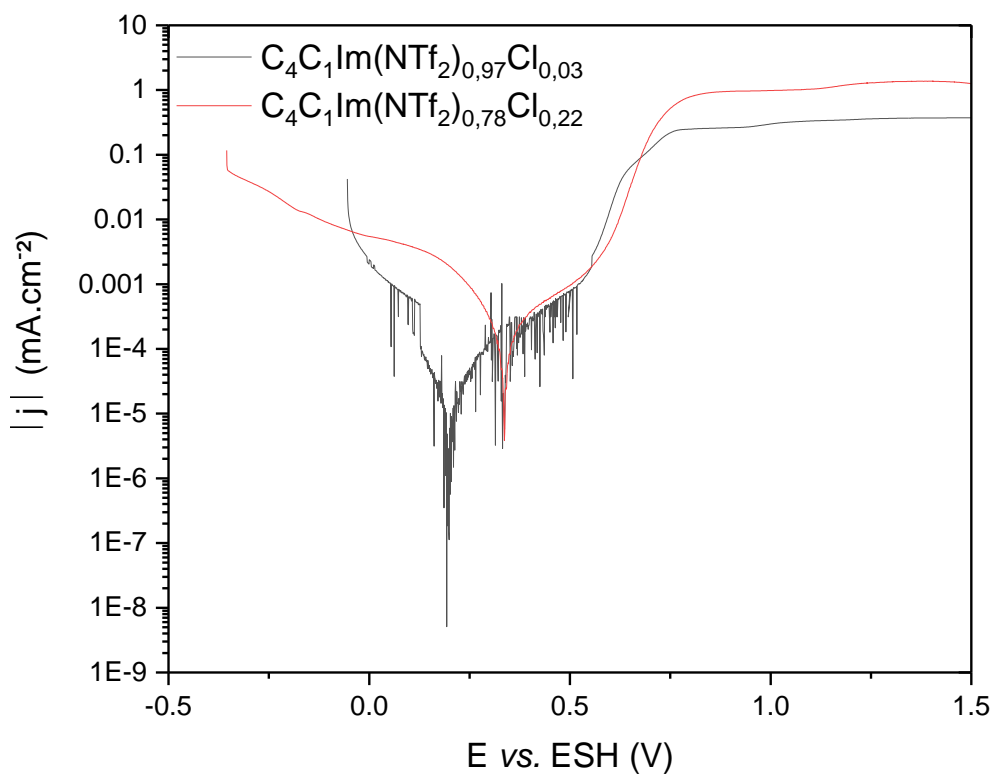


Figure II-48 - Voltampérogrammes linéaires à $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ obtenus sur une électrode de palladium dans les mélanges du type $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0,03$ et $0,22$) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Annexe II-2 :

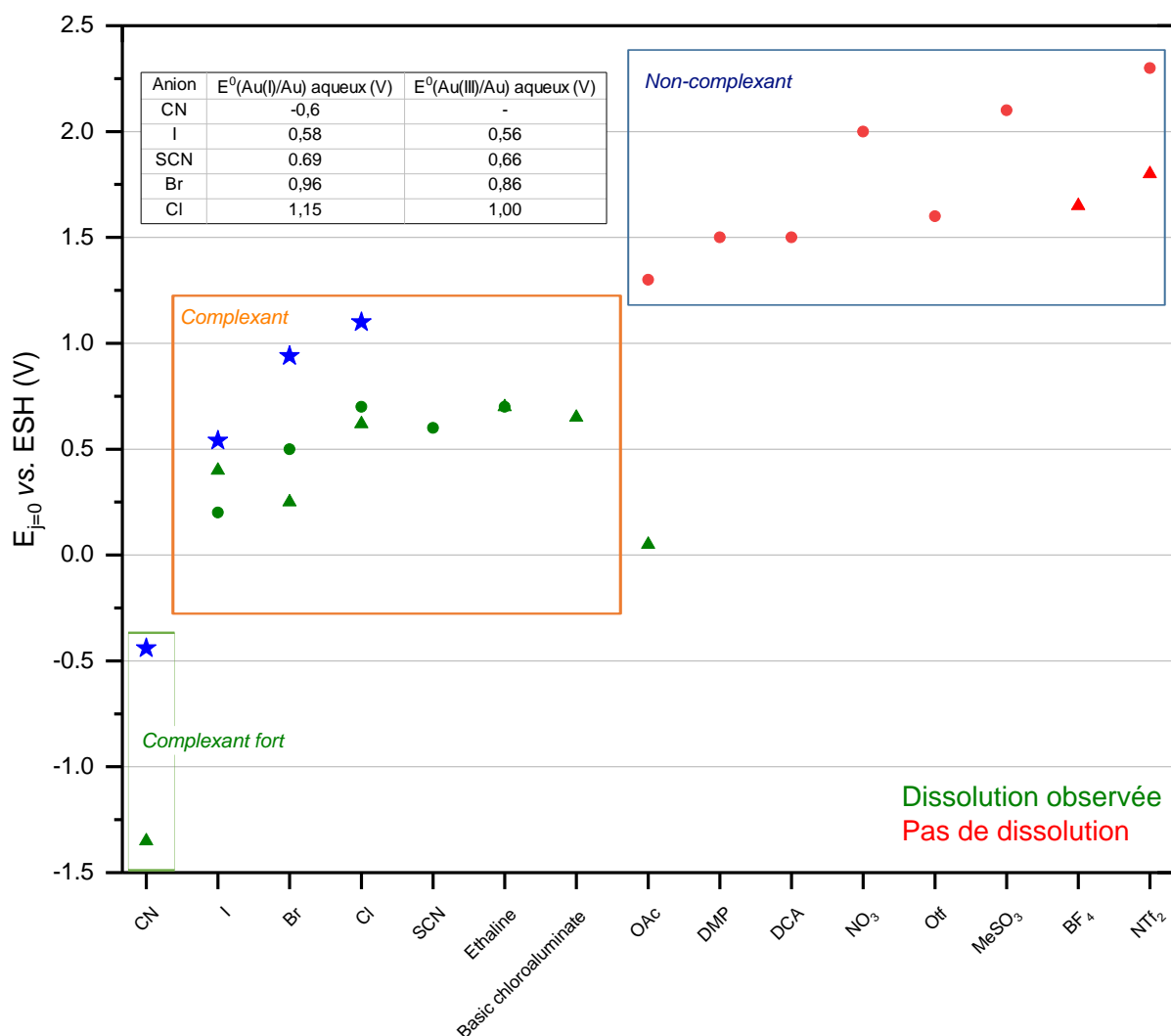


Figure II-49 - Influence de l'anion complexant sur l'oxydation de l'or en milieu liquide ionique. Données issues de la littérature (triangle) ou de ce travail (rond). Les points verts indiquent la dissolution anodique de l'or. Aucune dissolution n'est observée pour les points rouges – Comparaison avec les potentiels standard en milieu aqueux (Etoile Bleu)

Tableau II-16 - Références utilisées en Figure II-49 - *DES ou chloroaluminate contenant des anions chlorure

Anion	CN ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SCN ⁻	Ethaline* ChCl:EG 1:2	Basic chloroaluminate*	OAc ⁻	BF ₄ ⁻	NTf ₂ ⁻
réf. (LI)	[17]	[56]	[44]	[46], [48], [57], [58]	-	[26]	[59]	[60]	[61], [62]	[47], [63]
réf. (E°)	[64]	[65]	[20]	[20]	[66]					

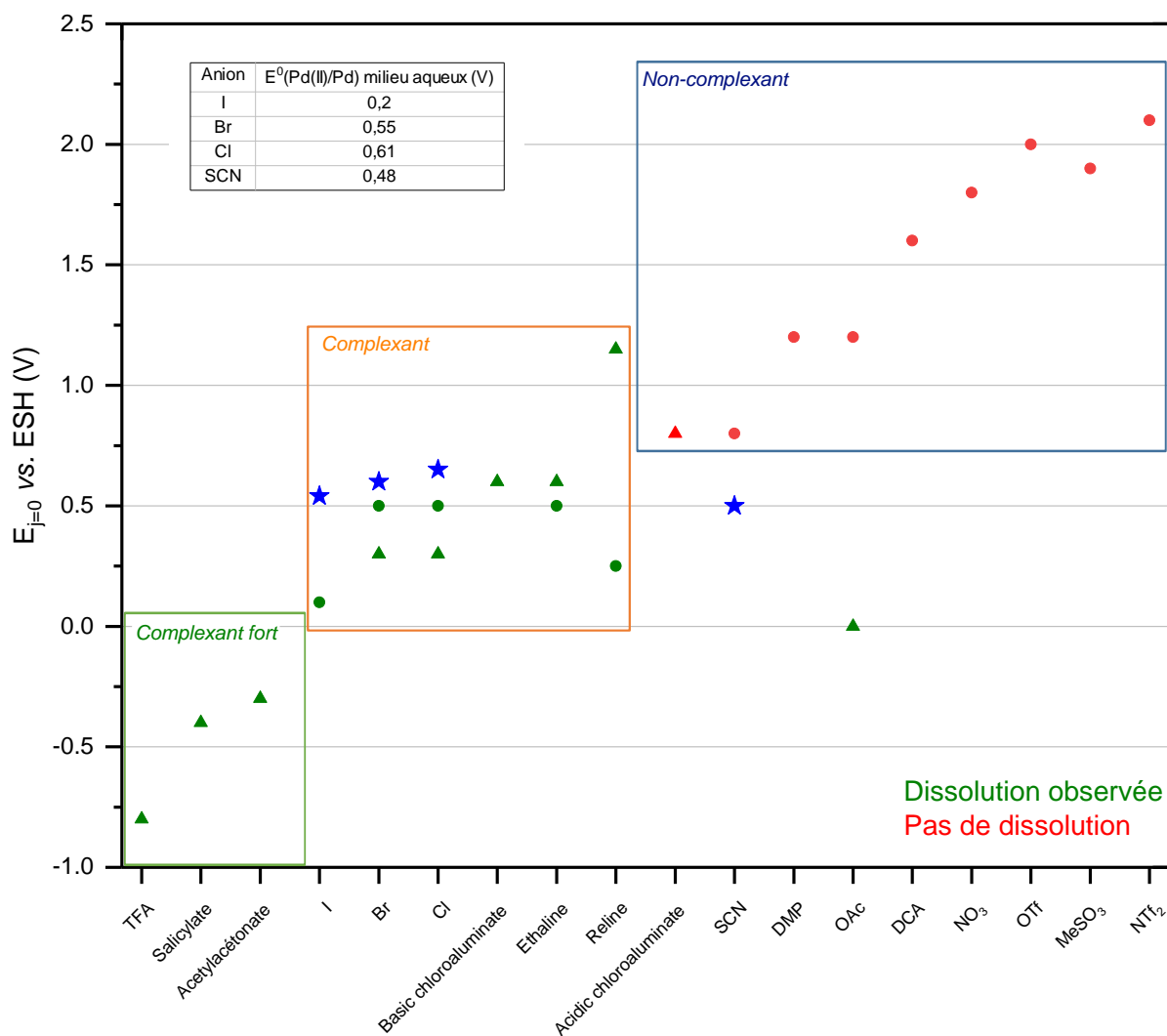


Figure II-50 - Influence de l'anion complexant sur l'oxydation du palladium en milieu liquide ionique. Données issues de la littérature (triangle) ou de ce travail (rond). Les points verts indiquent la dissolution anodique de l'or. Aucune dissolution n'est observée pour les points rouges – Comparaison avec les potentiels standard en milieu aqueux (étoile bleue)

Tableau II-17 - Références utilisées en Figure II-50 - *DES ou chloroaluminate contenant des anions chlorure

Anion	Tfa ⁻	Sal ⁻	Acac ⁻	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Acidic-Basic chloroaluminate*	Ethaline* ChCl:EG 1:2	Reline* ChCl:U 1:2	SCN ⁻	OAc ⁻
réf. (LI)	[19]	[67]	[18]		[68]	[30], [50], [68], [69]	[70]	[71]	[24]		[72]
réf. (E°)				[73]	[73]	[73]				[73]	

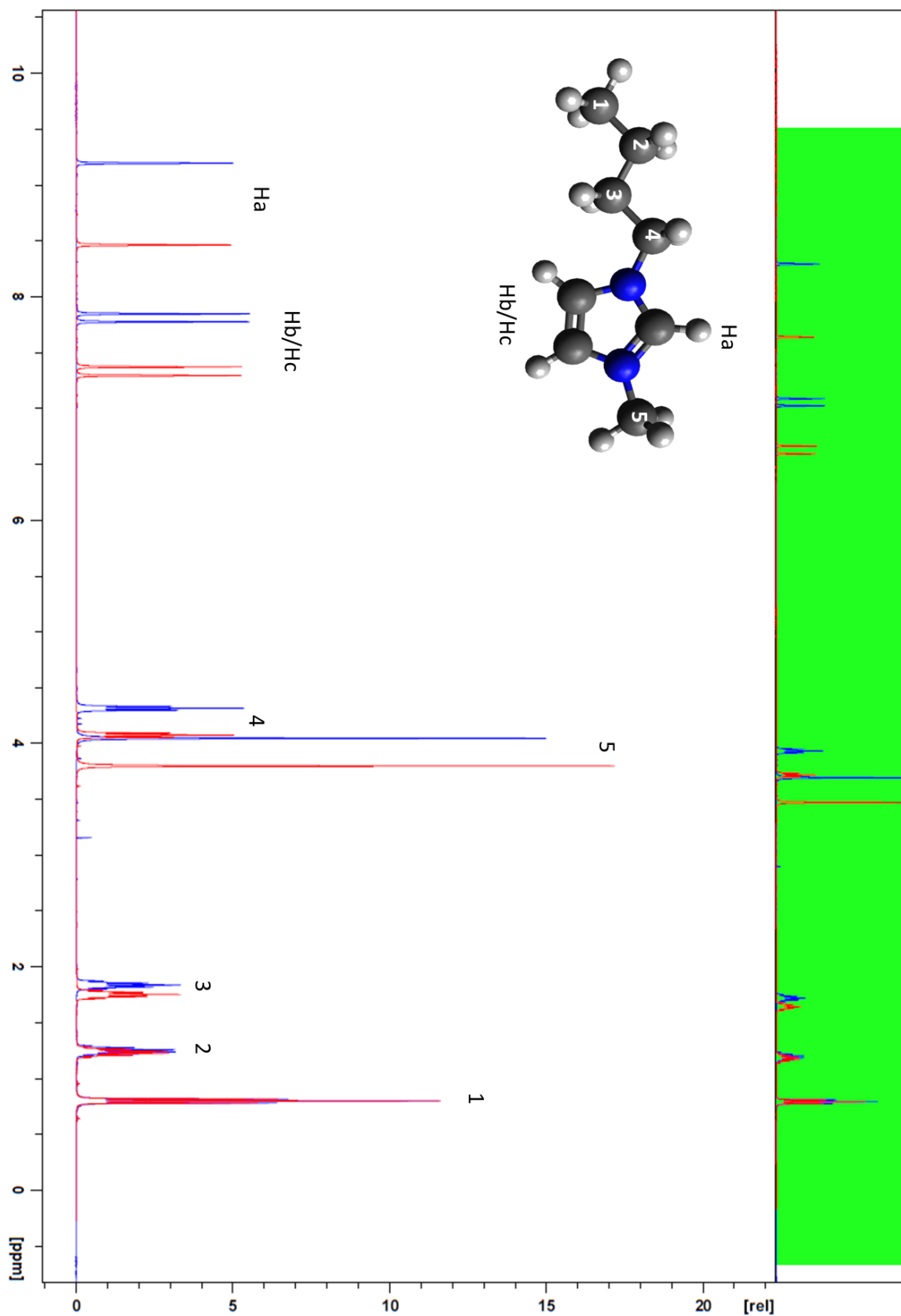


Figure II-51 - Spectre RMN ^1H de $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2$ (rouge) et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ (bleu) à 25 °C

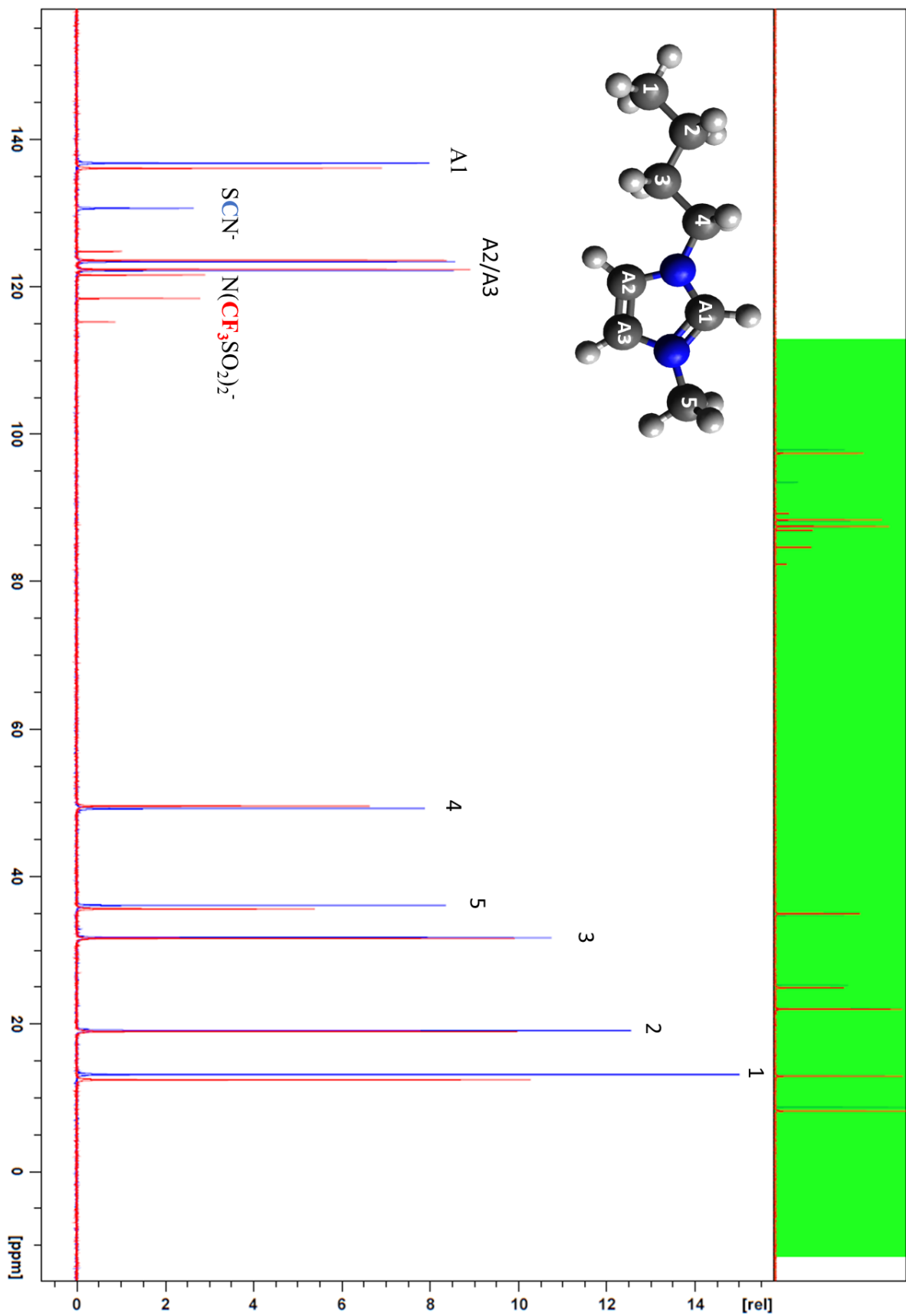


Figure II-52 - Spectre RMN ^{13}C de $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2$ (rouge) et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ (bleu) à 25°C

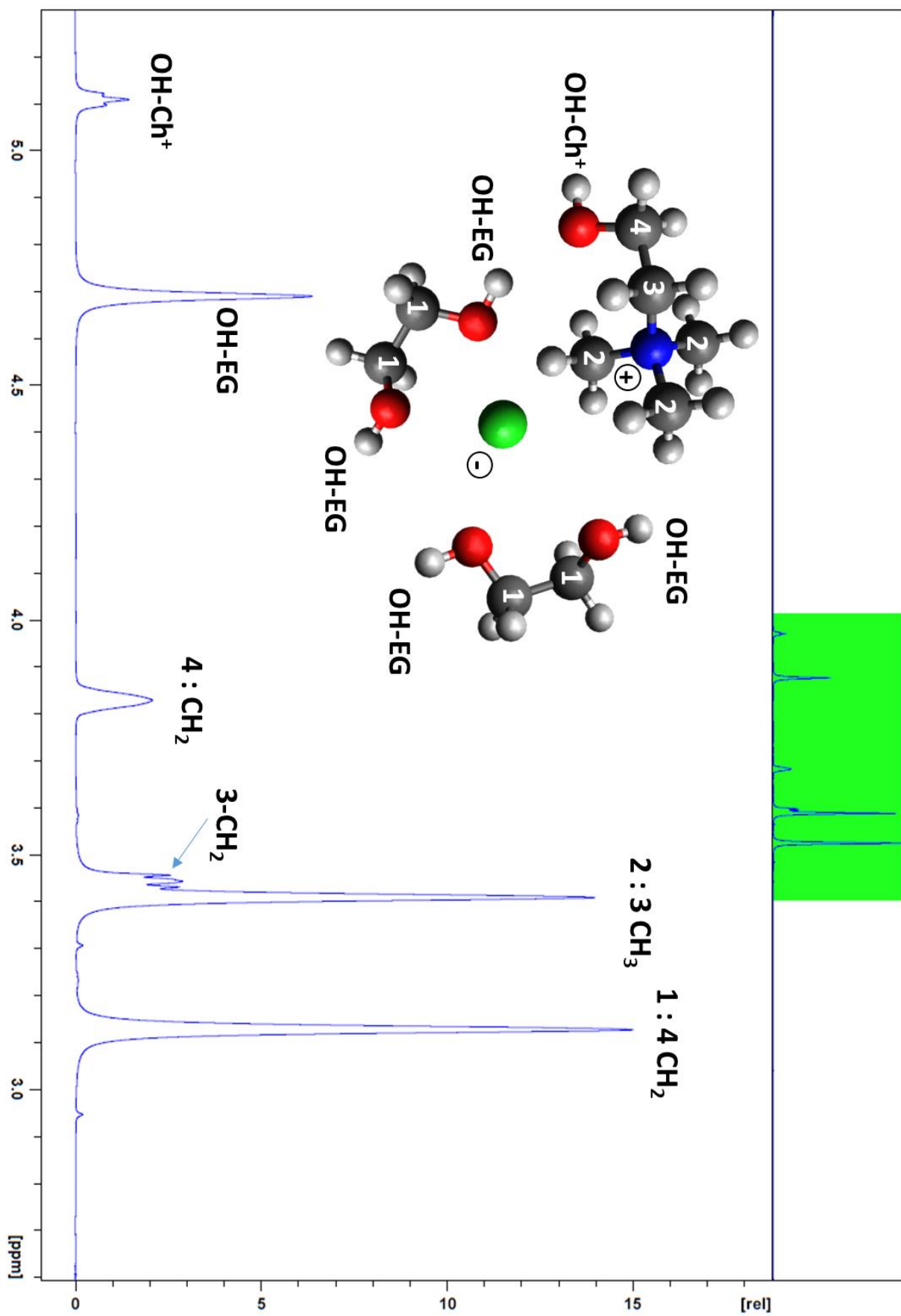


Figure II-53 - Spectre RMN ^1H de ChCl:EG 1:2 à 25 °C

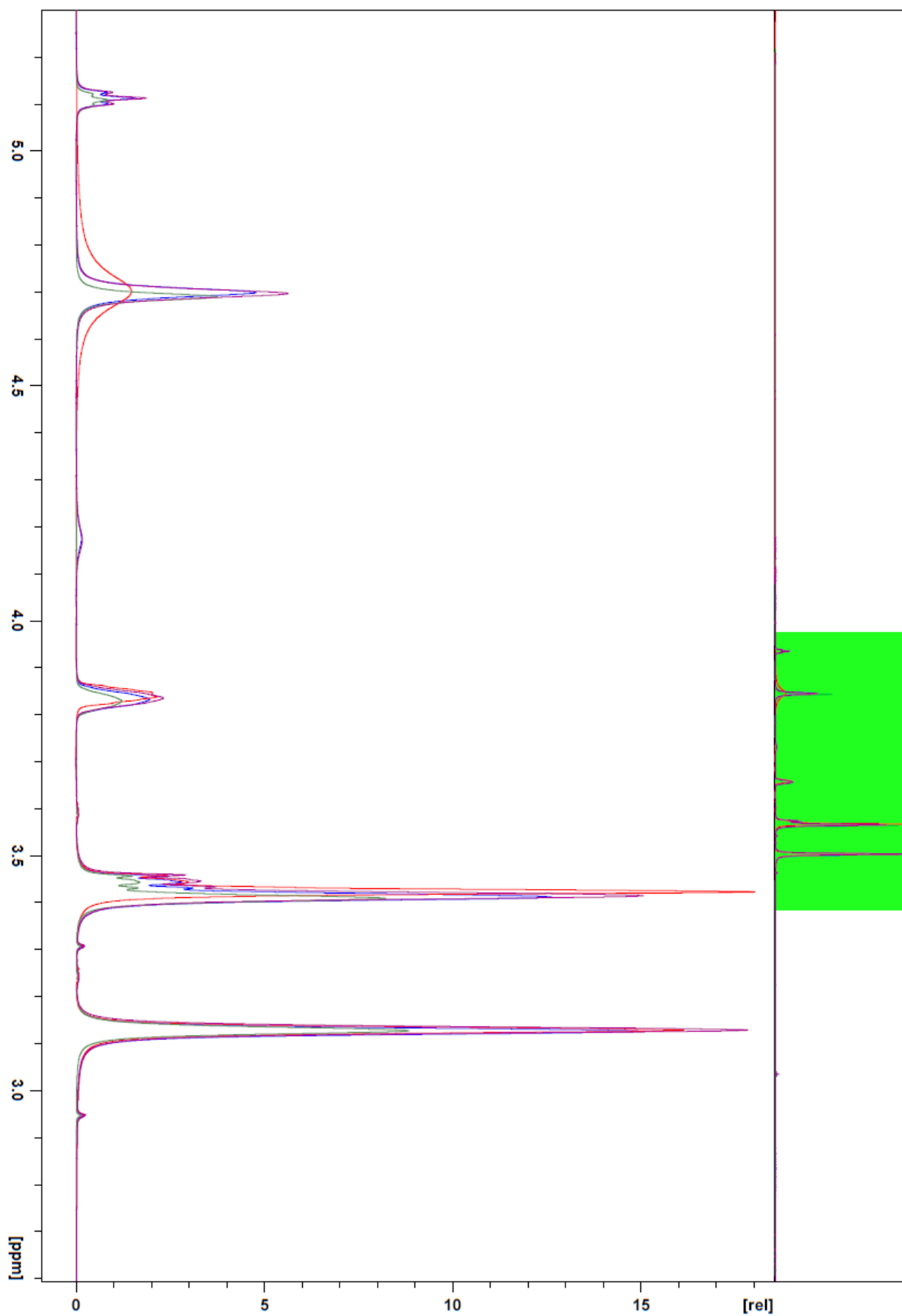


Figure II-54 - Spectre RMN ^1H de ChCl:EG 1:2 (bleu) contenant 50 mM de palladium (vert), 50 mM d'or à 25 °C (rouge) et 50 mM d'or à 10 °C (violet)

Annexe II-4 :

Tableau II-18 - Données de spectroscopie UV-visible et Raman

	Raman : ν (cm^{-1})	Réf.
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}_3^-$	535 / 540 / 547	[34]
AuCl_2^-	332	[33]
AuCl_4^-	323,5 / 347,1	[33]
PdCl_4^{2-}	304,3 / 321 / 278,3	[35]
PdCl_6^{2-}	293 / 315	[34]
	UV : λ_{max} (nm)	Réf.
Cl_2	330	[75]
Cl_3^-	220-270	[76]
Br_2	415	[75]
Br_3^-	261-282	[77]
I_2	460	[78]
I_3^-	353	[78]
SCN^-	205-266	[79]
AuCl_2^-	<250	[39]
AuCl_4^-	320	[39]
PdCl_4^{2-}	474	[38]
$\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$	426	[38]
PdI_4^{2-}	316 / 408 / 485	[80]

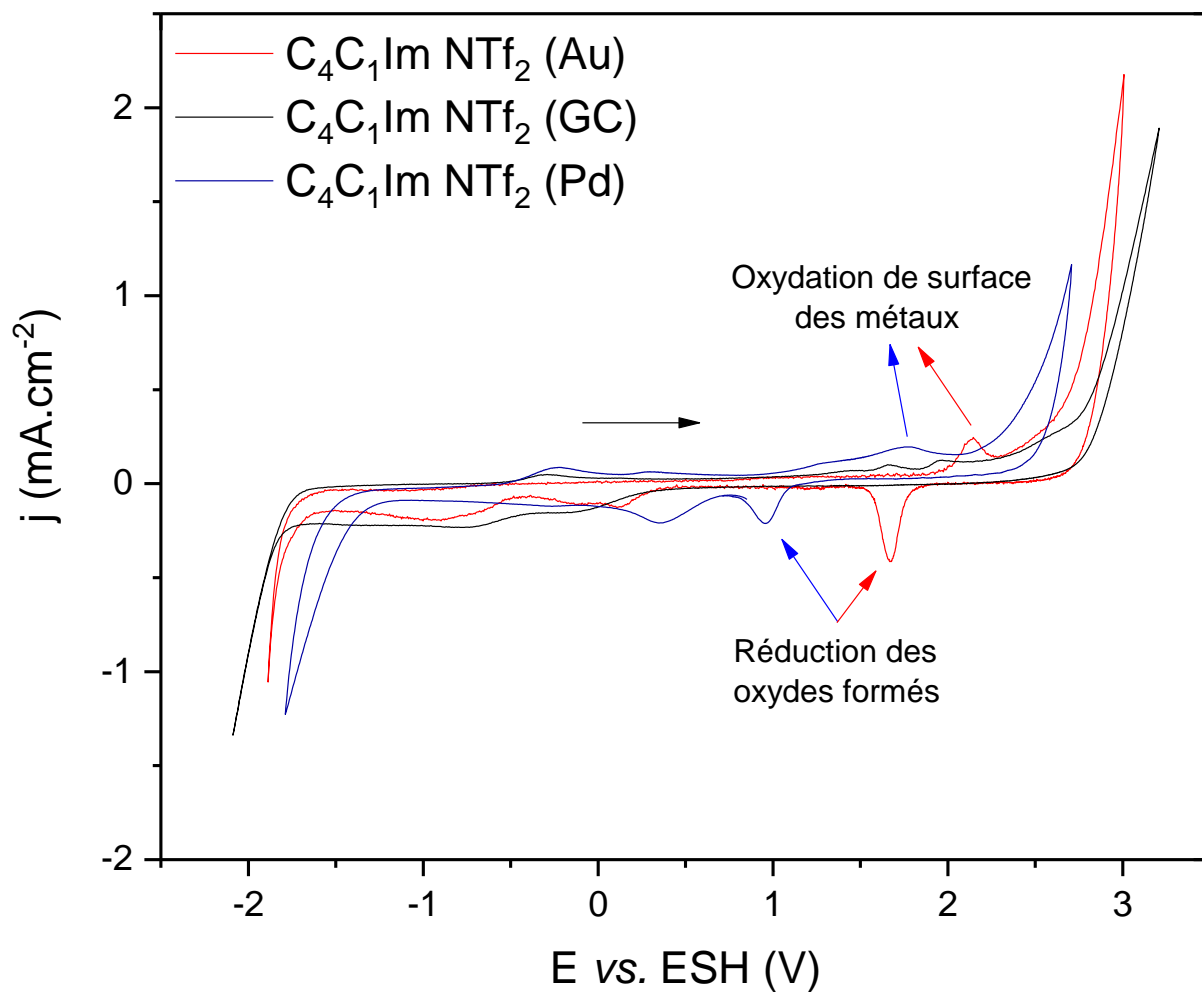


Figure II-55 - Voltampérogrammes cycliques à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode d'or (rouge), de palladium (bleu) et de carbone vitreux (noir) dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2$ - $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

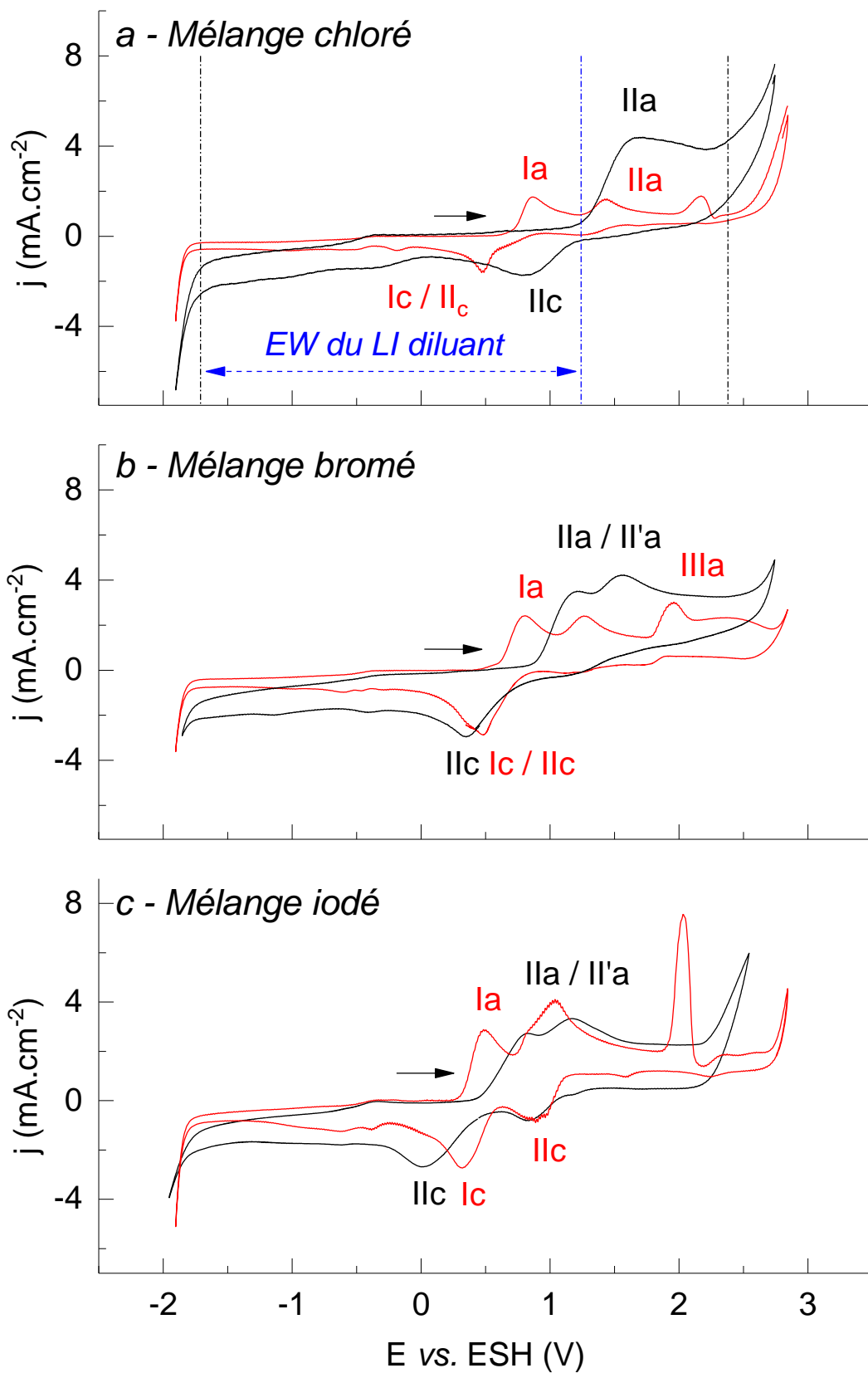


Figure II-56 - Voltampérommes cycliques à 50 mV.s^{-1} obtenus sur une électrode d'or (rouge) et de carbone vitreux (noir) dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Br}_{0,03}$ et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{I}_{0,03}$ - $T = 40^\circ\text{C}$

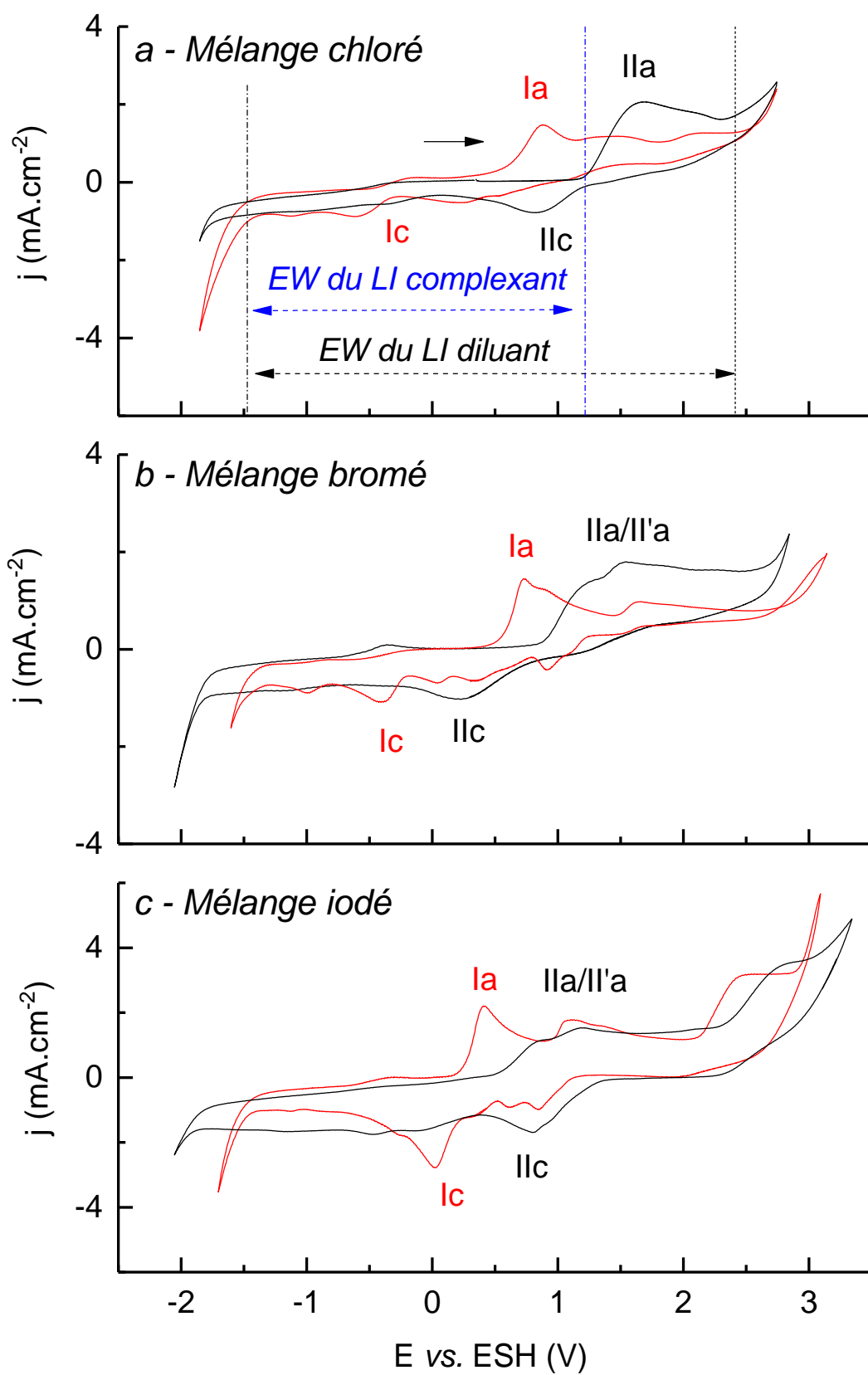


Figure II-57 - Voltampérogrammes cycliques à 50 mV.s⁻¹ obtenus sur une électrode de palladium (rouge) et de carbone vitreux (noir) dans C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03}, C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Br_{0,03} et C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}I_{0,03} - T = 40 °C

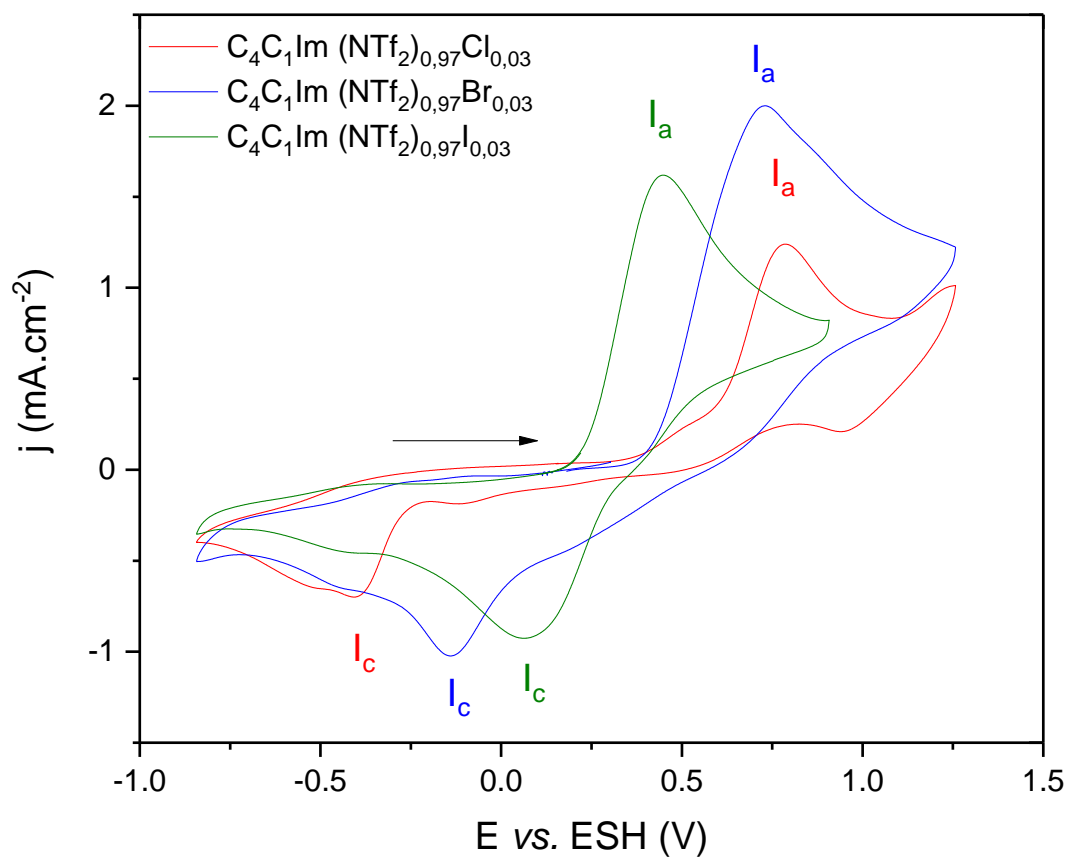
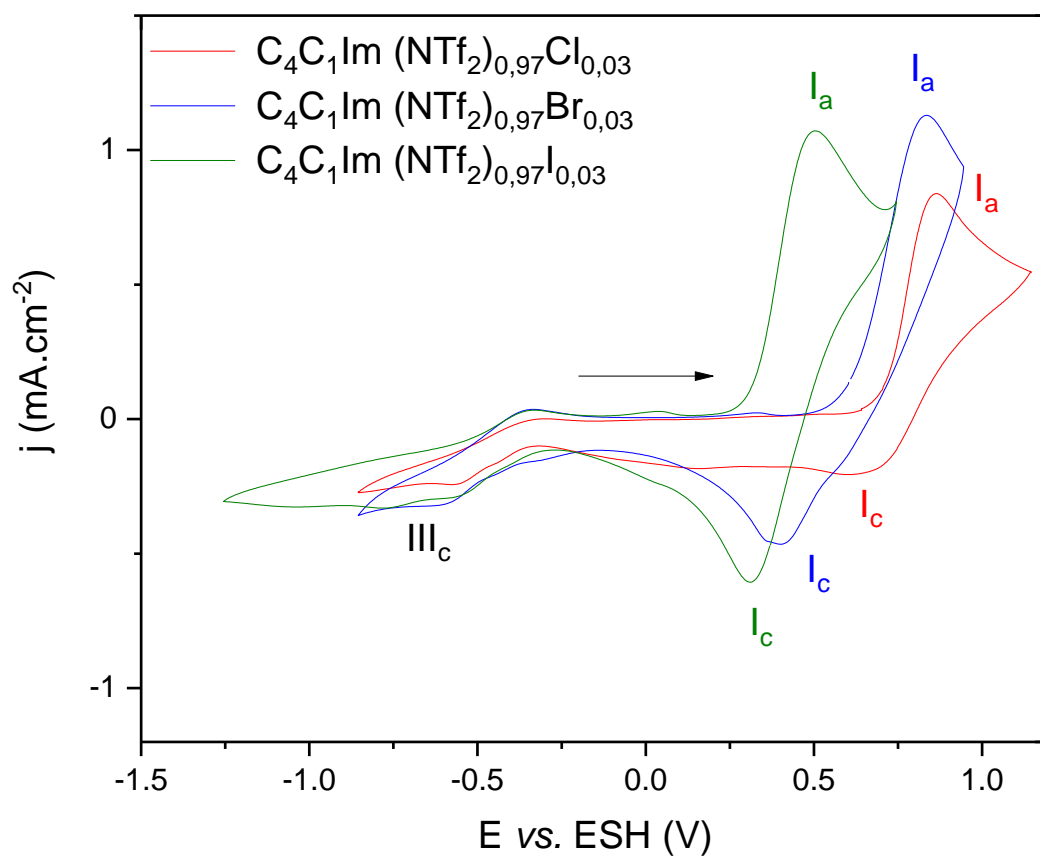


Figure II-58 - Voltampérommes cycliques à 50 mV.s⁻¹ centrés sur les pics I_a et I_c obtenus sur électrode d'or (haut) et de palladium (bas) dans C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} (rouge), C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Br_{0,03} (bleu) et C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}I_{0,03} (vert)
 T = 40 °C

Annexe II-6 : Voltampérométries cycliques à différentes vitesses de balayage

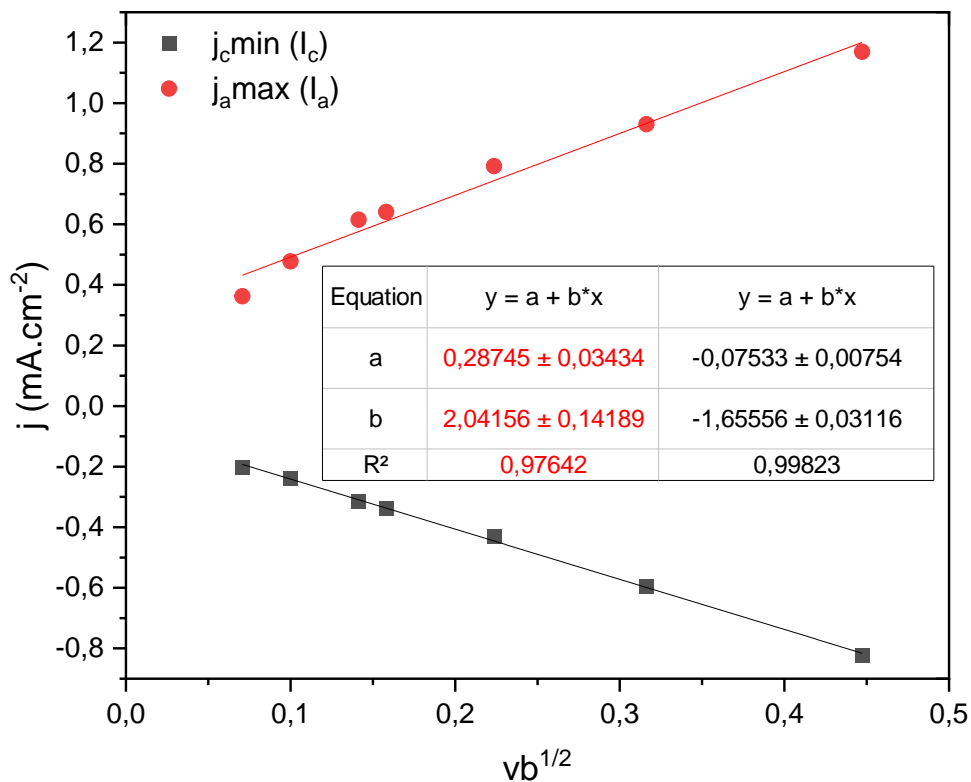
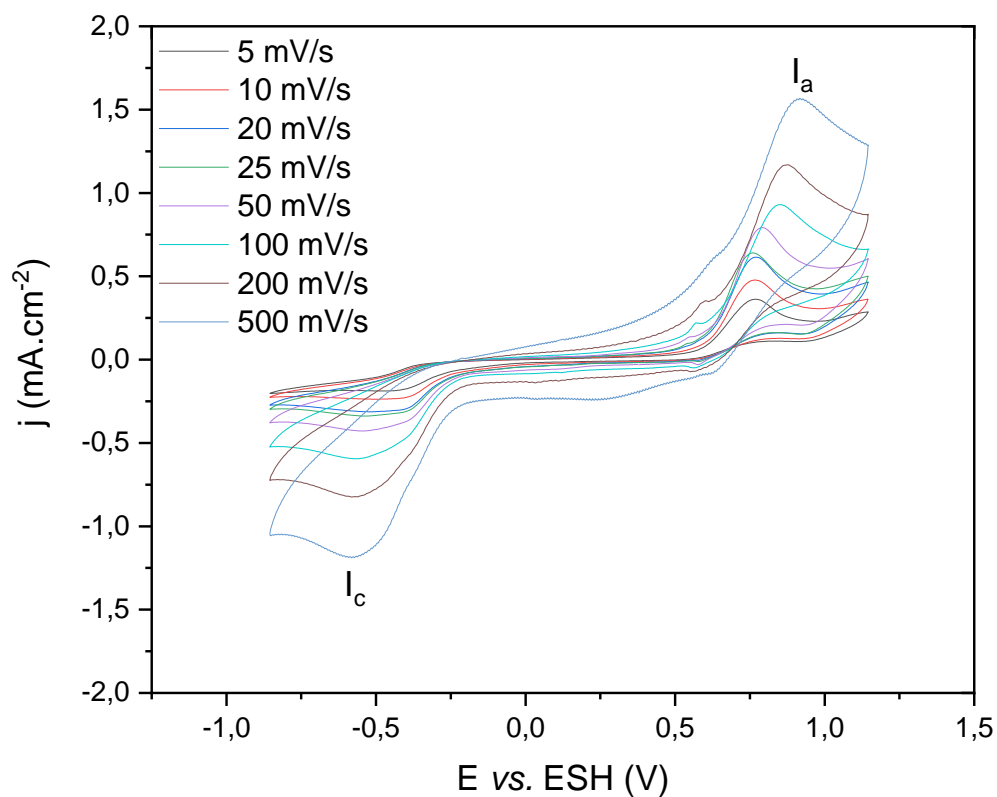


Figure II-59 - Voltampérométries cycliques obtenues sur un fil de palladium dans une solution de $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,97}(Cl)_{0,03}$
 $T = 40^\circ C$ – Influence de la vitesse de balayage – Régression linéaire de $j(I_c) = f(vb^{1/2})$ et de $j(I_a) = f(vb^{1/2})$

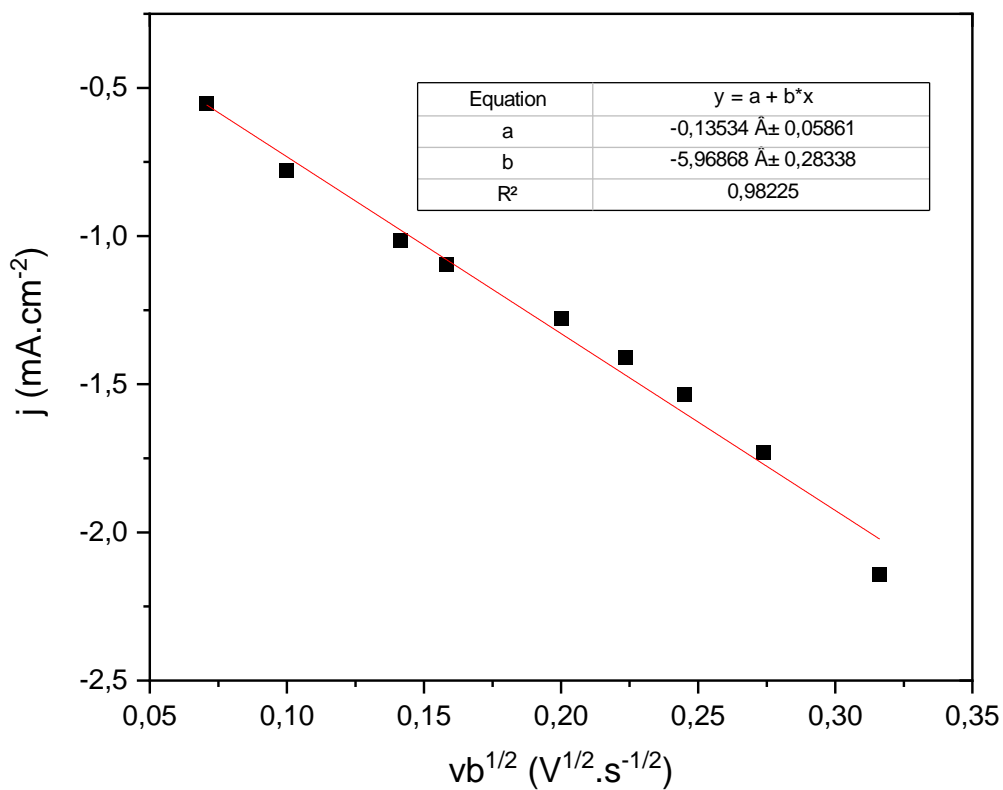
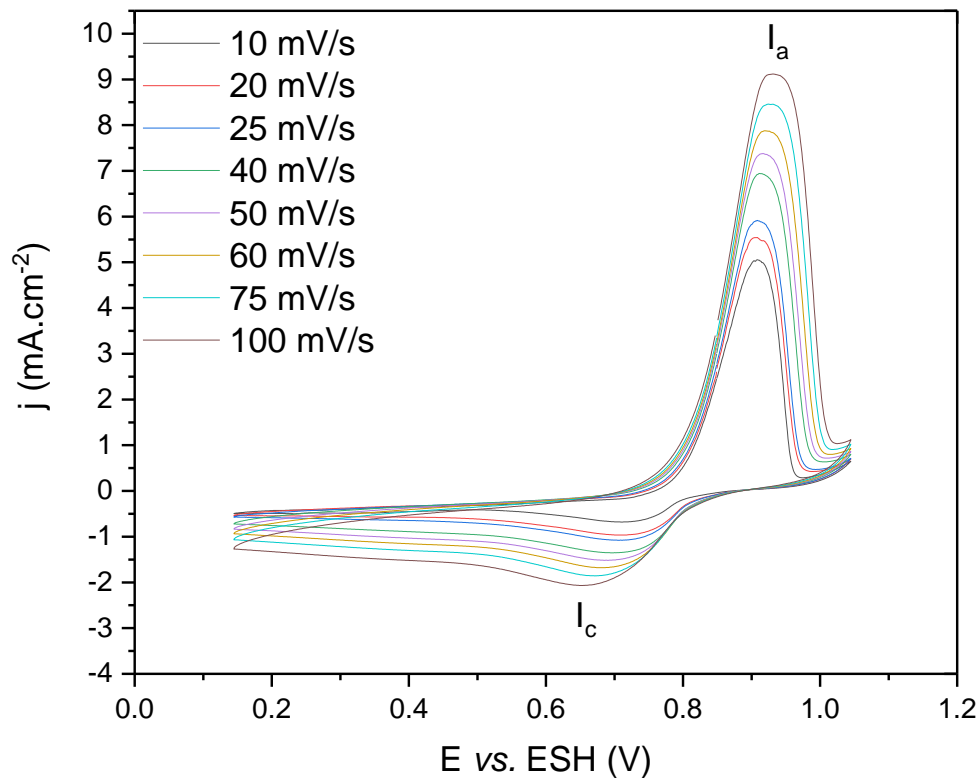


Figure II-60 - Voltampérogrammes cycliques obtenus sur un disque de platine dans une solution de $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 25 mM $\text{Au}(\text{I})$ $T = 40^\circ\text{C}$ - Influence de la vitesse de balayage - Régression linéaire de $j(I_c) = f(vb^{1/2})$

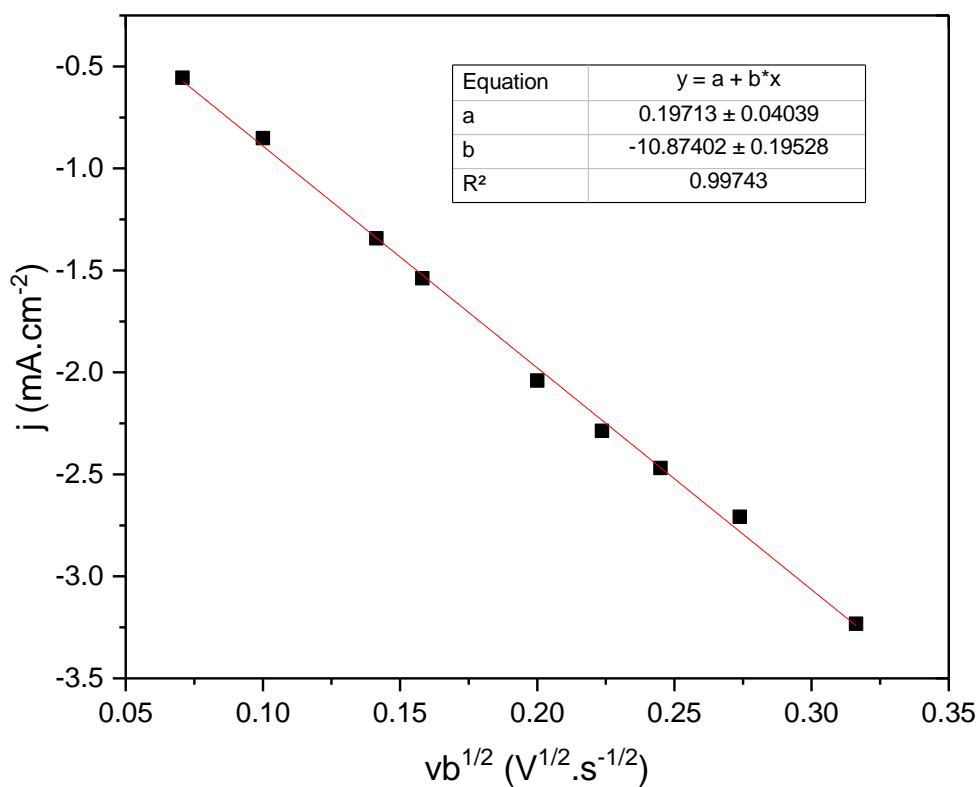
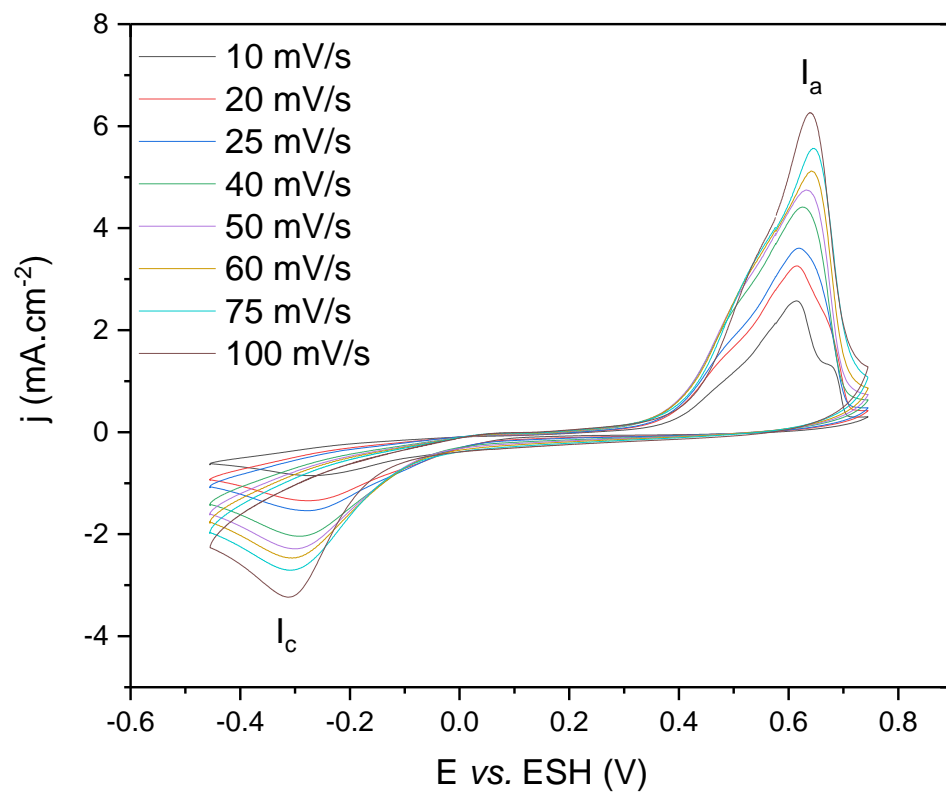


Figure II-61 - Voltampérommes cycliques obtenus sur un disque de platine dans une solution de $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 25 mM Pd(II) $T = 40^\circ\text{C}$ - Influence de la vitesse de balayage - Régression linéaire de $j(I_c) = f(vb^{1/2})$

Annexe II-7 :

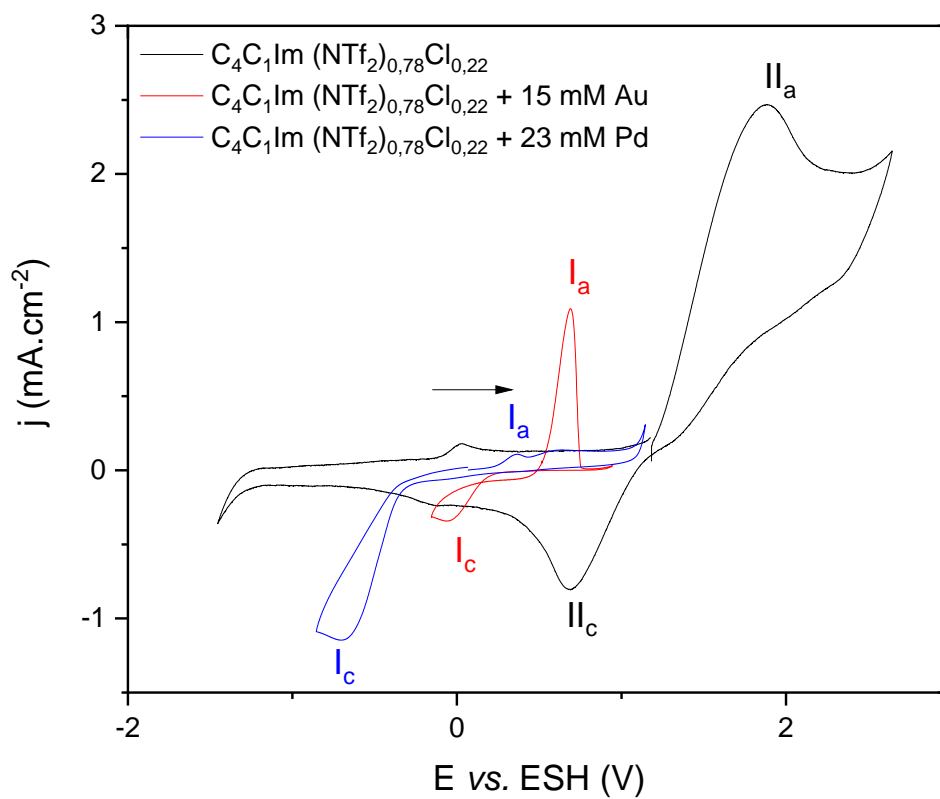


Figure II-62 - Voltampérogrammes cycliques à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur platine dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im} (\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22}$ (noir), dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im} (\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22} + 15 \text{ mM Au(I)}$ (rouge) et dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im} (\text{NTf}_2)_{0,78}\text{Cl}_{0,22} + 23 \text{ mM Pd(II)}$ (bleu) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ – Troisième cycle

Annexe II-8 : MEB-EDX

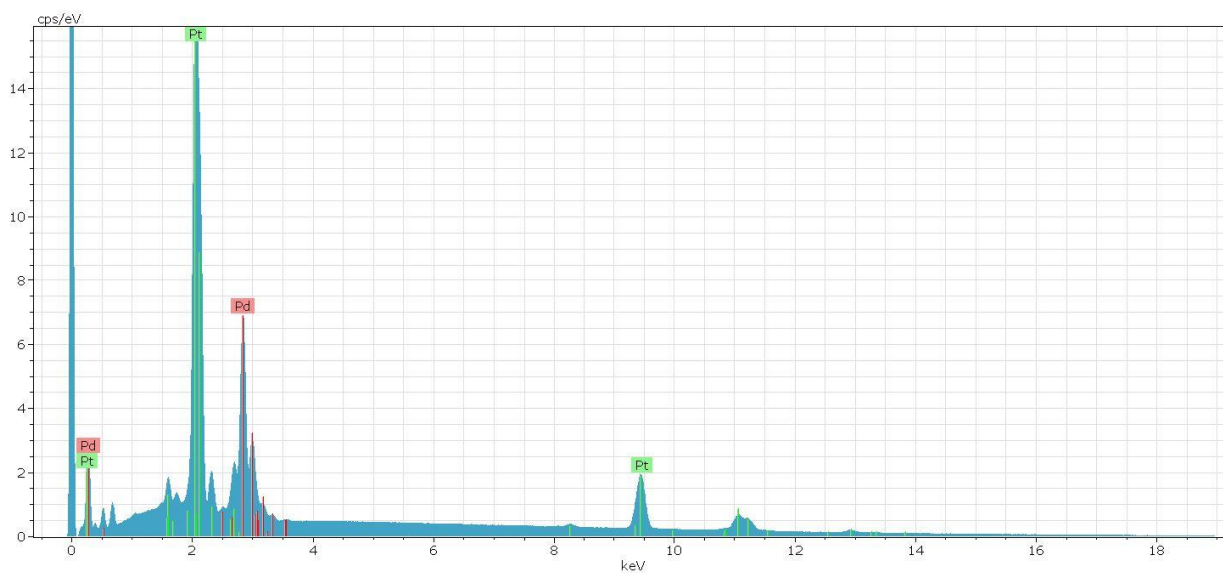
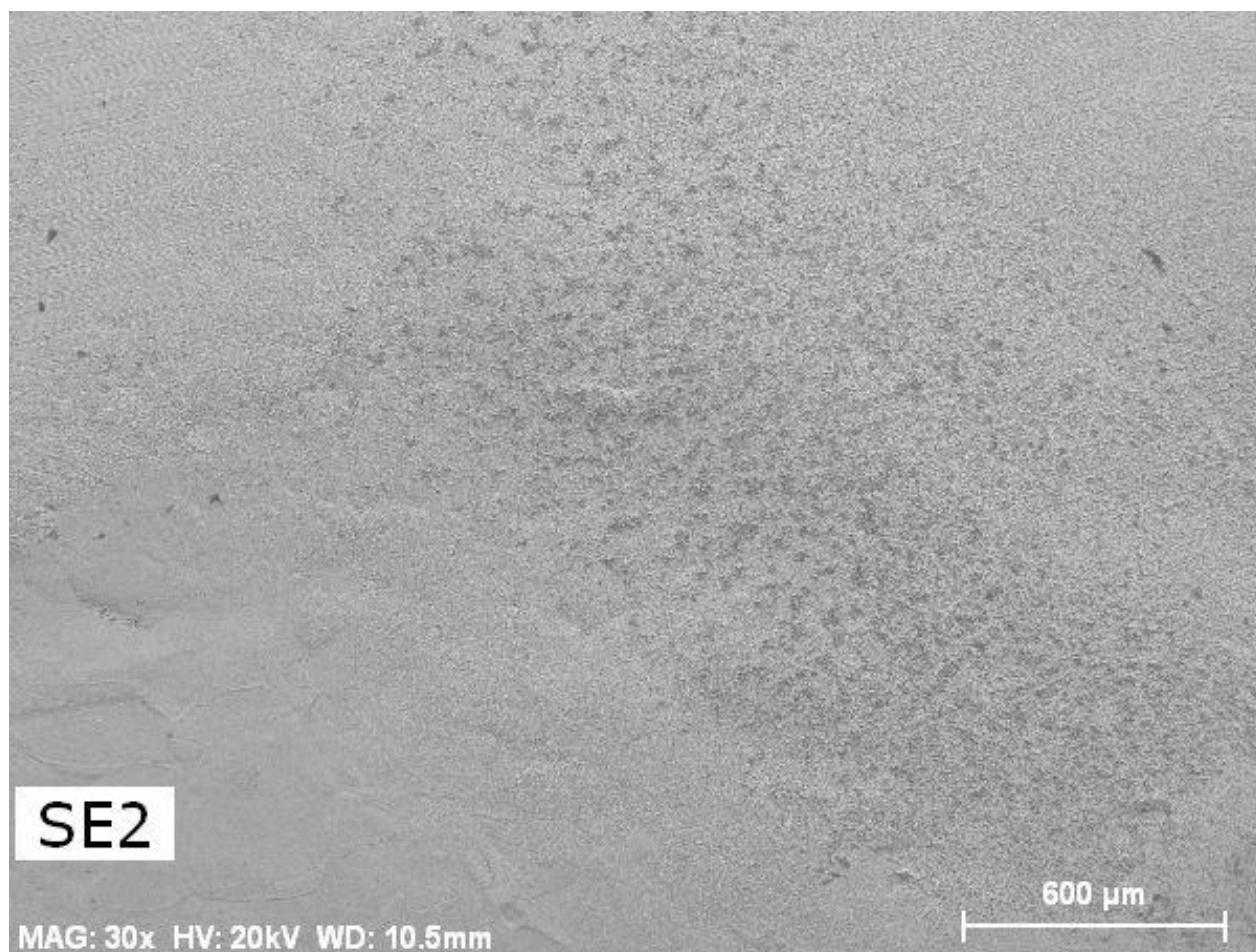


Figure II-63 - Image MEB (haut) et spectre EDX (bas) associé du dépôt de palladium réalisé dans $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,78}(Cl)_{0,22} + 23\text{ mM Pd(II)}$ $40\text{ }^\circ\text{C} / \text{Air} / E_{WE} = -0,65\text{V vs. ESH} / \Delta m = 0,135\text{ mg} / t = 14\text{h}$

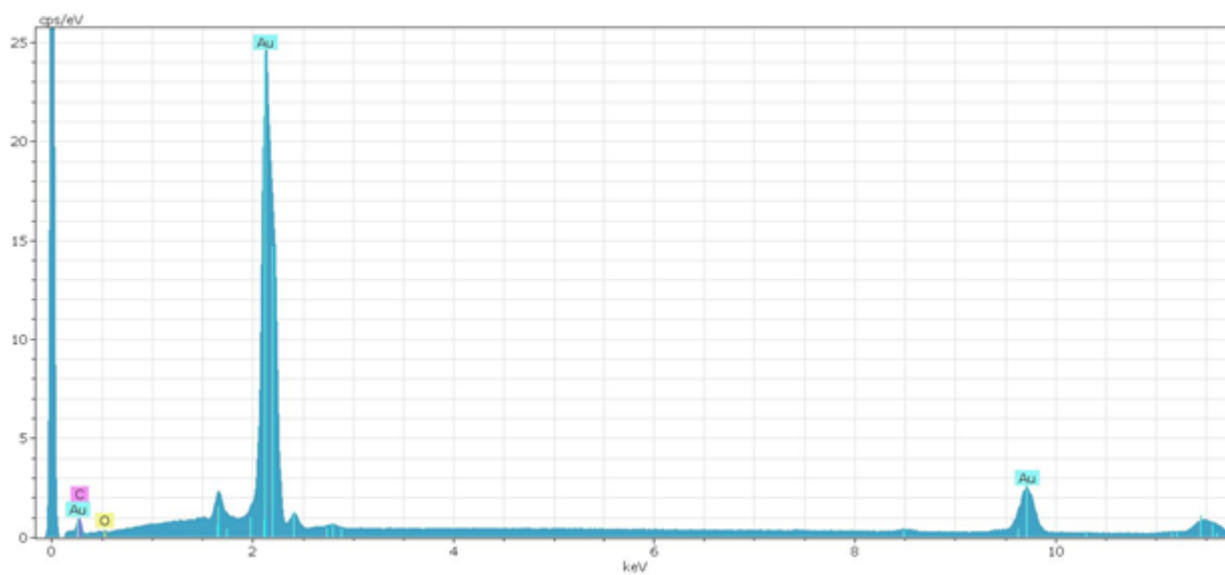
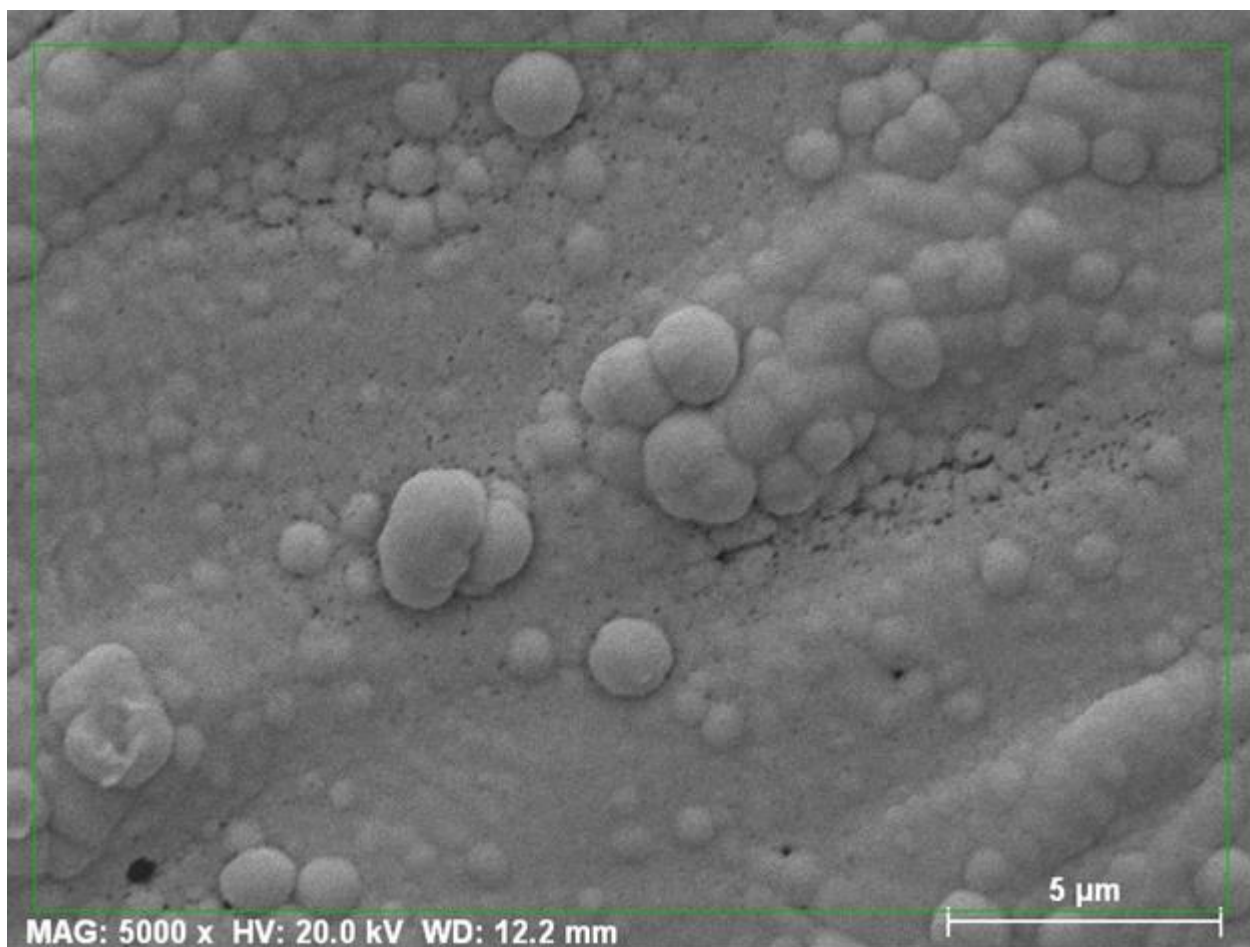


Figure II-64 - Image MEB (haut) et spectre EDX (bas) associé du dépôt d'or réalisé dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}(Cl)_{0,22} + 15 \text{ mM Au(I)}$ $40^\circ \text{C} / \text{Air} / E_{WE} = 0,35 \text{V vs. ESH} / \Delta m = 0,960 \text{ mg} / t = 14 \text{h}$

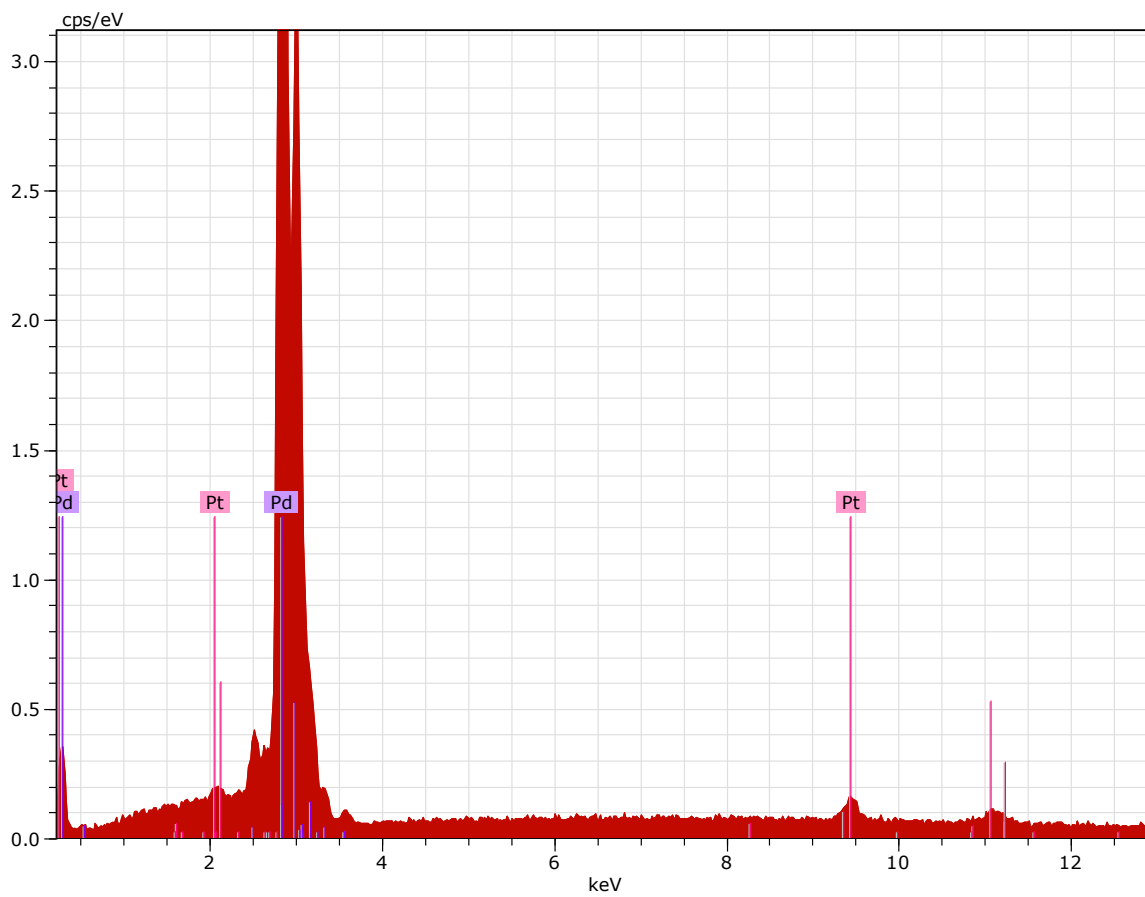
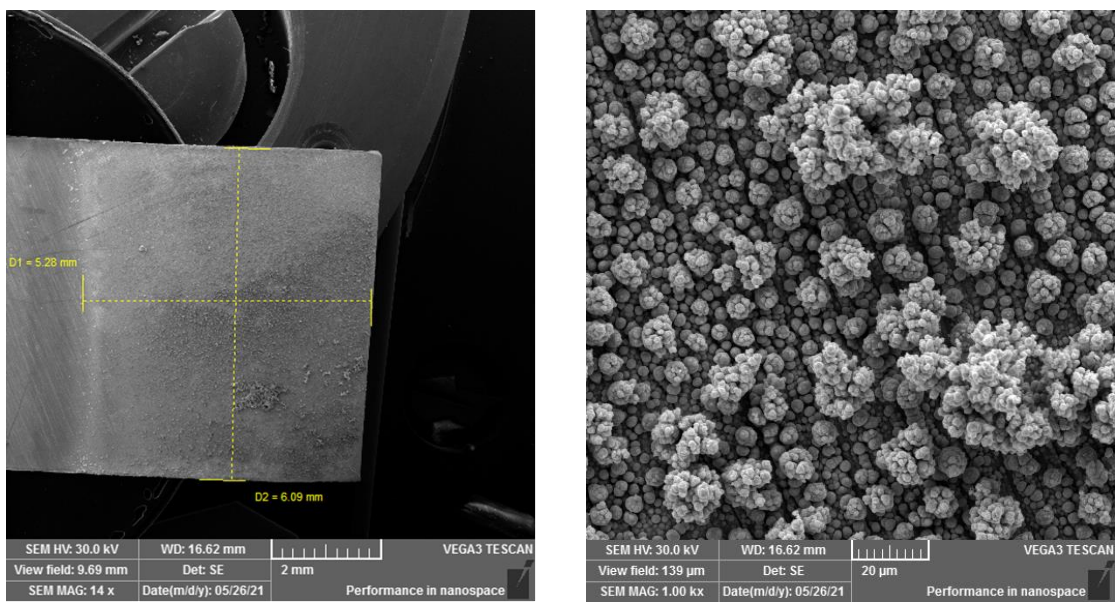


Figure II-65 - Images MEB (haut) et spectre EDX (bas) associé du dépôt de palladium obtenu dans $\text{ChCl}_2\text{:EG (1:3) + 25 mM PdCl}_2$ $40^\circ\text{C / Air / } E_{WE} = -0,35\text{V vs. ESH / } \Delta m = 1,54\text{ mg / } t = 24\text{h}$

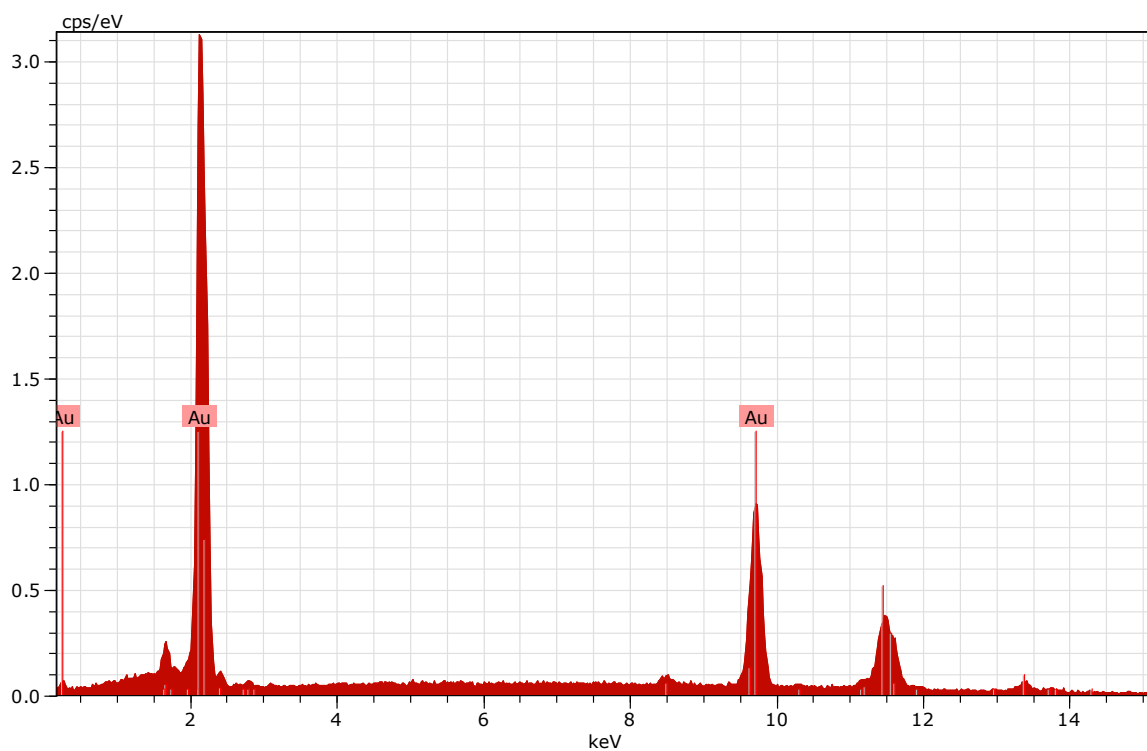
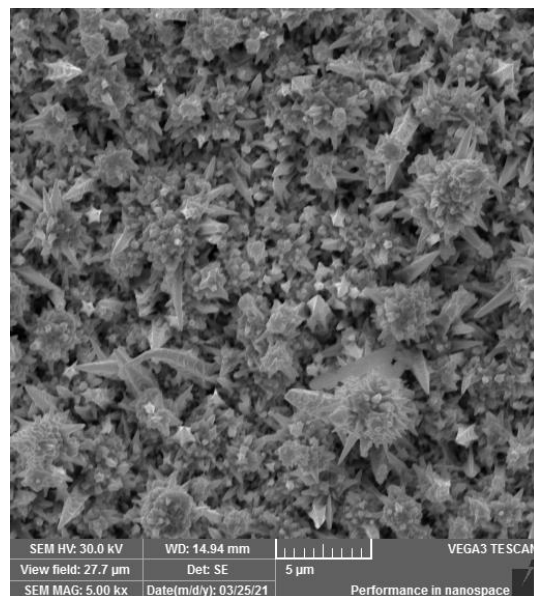
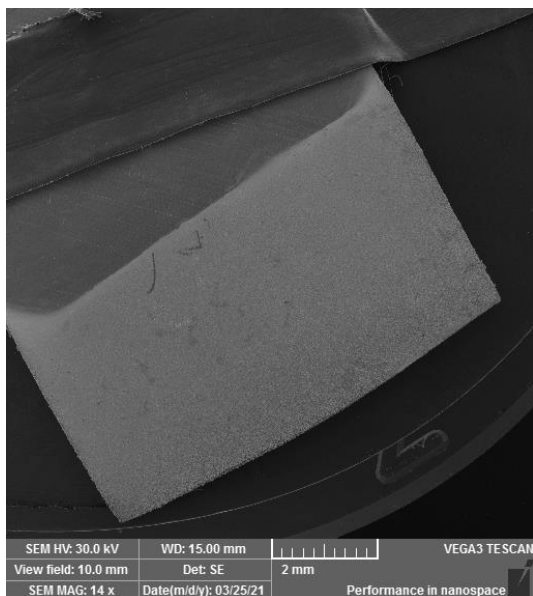


Figure II-66 - Images MEB (haut) et spectre EDX (bas) associé du dépôt d'or obtenu dans $\text{ChCl}:\text{EG } 1:2 + 15 \text{ mM Au(I)}$ 40°C / Air / $E_{WE} = 0,55\text{V vs. ESH}$ / $\Delta m = 1,62 \text{ mg}$ / $t = 16,7 \text{ h}$

Bibliographie

- [1] Allen. J. Bard et Larry. R. Faulkner, « Chapter 4 : Mass transfer by migration and diffusion », in *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, Inc., 2001.
- [2] R. Hayes, G. G. Warr, et R. Atkin, « Structure and Nanostructure in Ionic Liquids », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 13, Art. n° 13, juill. 2015, doi: 10.1021/cr500411q.
- [3] A. Darchen, « Électrochimie appliquée-Caractérisations des systèmes électrochimiques », *Tech. Ing.*, vol. K8000 V2, 2010.
- [4] V. V. Pavlishchuk et A. W. Addison, « Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C », *Inorganica Chim. Acta*, janv. 2000, doi: 10.1016/S0020-1693(99)00407-7.
- [5] C. Bonnaud, I. Billard, N. Papaiconomou, E. Chainet, et J. C. Leprêtre, « Rationale for the implementation of reference electrodes in ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 11, Art. n° 11, 2016, doi: 10.1039/C5CP07652H.
- [6] A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E. L. Smith, et K. S. Ryder, « Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: a study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 28, Art. n° 28, 2007, doi: 10.1039/b703954a.
- [7] D. Bengio, « Comportement électrochimique des lanthanides dans des liquides ioniques à température ambiante », PhD Thesis, 2018.
- [8] V. P. Ananikov, « Characterization of Molecular Systems and Monitoring of Chemical Reactions in Ionic Liquids by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 2, Art. n° 2, févr. 2011, doi: 10.1021/cr9000644.
- [9] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, et M. C. C. Ribeiro, « Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 10, Art. n° 10, mai 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00461.
- [10] O. Glatter et O. Kratky, *Small angle x-ray scattering*. London; New York: Academic Press, 1982.
- [11] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, et E. Di Cola, « Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 18, Art. n° 18, mai 2007, doi: 10.1021/jp067705t.
- [12] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G. B. Appetecchi, M. Carewska, et S. Passerini, « Nanoscale organization in piperidinium-based room temperature ionic liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 130, n° 16, Art. n° 16, avr. 2009, doi: 10.1063/1.3119977.
- [13] C. C. Weber *et al.*, « On the structural origin of free volume in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures: a SAXS and ¹²⁹Xe NMR study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 11, Art. n° 11, mars 2019, doi: 10.1039/C9CP00587K.
- [14] D. Xiao *et al.*, « Effect of Cation Symmetry and Alkyl Chain Length on the Structure and Intermolecular Dynamics of 1,3-Dialkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 18, Art. n° 18, mai 2009, doi: 10.1021/jp8102595.
- [15] T. Sukhbaatar, S. Dourdain, R. Turgis, J. Rey, G. Arrachart, et S. Pellet-Rostaing, « Ionic liquids as diluents in solvent extraction: first evidence of supramolecular aggregation of a couple of extractant molecules », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 88, Art. n° 88, 2015, doi: 10.1039/c5cc06422h.
- [16] V. Kudryk et H. H. Kellogg, « Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solution », *JOM*, vol. 6, n° 5, Art. n° 5, mai 1954, doi: 10.1007/BF03398872.
- [17] L. M. A. Monzon, F. Byrne, et J. M. D. Coey, « Gold electrodeposition in organic media », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 657, n° 1-2, p. 54-60, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.03.010.
- [18] K. Yoshii, Y. Oshino, N. Tachikawa, K. Toshima, et Y. Katayama, « Electrodeposition of palladium from palladium(II) acetylacetonate in an amide-type ionic liquid », *Electrochem. Commun.*, vol. 52, p. 21-24, mars 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.003.
- [19] X. Xi, S. Song, Z. Nie, et L. Ma, « Electrodeposition and behavior of palladium in a room-temperature ionic liquid », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, n° 2, p. 1130-1145, 2017, doi: 10.20964/2017.02.16.
- [20] G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution aqueuse: et caractérisation des ions*. Masson, 1983.
- [21] A. P. Abbott *et al.*, « Ionometallurgy: Designer redox properties for metal processing », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 36, Art. n° 36, 2011, doi: 10.1039/c1cc13616j.
- [22] G. T. P. Levenson, « The Stability of Thiocyanates », *J. Photogr. Sci.*, vol. 20, n° 6, Art. n° 6, nov. 1972, doi: 10.1080/00223638.1972.11737704.
- [23] J. Li *et al.*, « Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold Part III: Thiocyanate stability », *Hydrometallurgy*, vol. 113-114, p. 19-24, févr. 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.009.
- [24] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, et T. Lampke, « Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical-chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits », *Trans. IMF*, vol. 91, n° 3, p. 133-140, mai 2013, doi: 10.1179/0020296713Z.00000000097.
- [25] T. Groenewald, « The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea », *Hydrometallurgy*, vol. 1, n° 3, p. 277-290, févr. 1976, doi: 10.1016/0304-386X(76)90004-9.
- [26] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W. O. Karim, et K. S. Ryder, « Anodic dissolution of metals in ionic liquids », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, n° 6, p. 595-602, déc. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.11.005.
- [27] K. Paduszynski, « Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquids Properties. 1. Density », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 13, Art. n° 13, avr. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b00130.
- [28] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, et A. McCluskey, « 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid », *Green Chem.*, vol. 6, n° 7, Art. n° 7, 2004, doi: 10.1039/B406148A.
- [29] J. A. Whitehead, J. Zhang, A. McCluskey, et G. A. Lawrance, « Comparative leaching of a sulfidic gold ore in ionic liquid and aqueous acid with thiourea and halides using Fe(III) or HSO₅⁻ oxidant », *Hydrometallurgy*, vol. 98, n° 3-4, Art. n° 3-4, sept. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.05.012.
- [30] E. Billy, « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte », PhD Thesis, Grenoble, 2012.

- [31] A. K. Sundaram et E. B. Sandell, « Chloro Complexes of Palladium(II) in Solution », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 4, Art. n° 4, févr. 1955, doi: 10.1021/ja01609a008.
- [32] Y. R. Hristova, B. Kemper, et P. Besenius, « Water-soluble Au(I) complexes, their synthesis and applications », *Tetrahedron*, vol. 69, n° 49, Art. n° 49, déc. 2013, doi: 10.1016/j.tet.2013.09.096.
- [33] P. Pan et S. A. Wood, « Gold-chloride complexes in very acidic aqueous solutions and at temperatures 25-300 °C: A laser Raman spectroscopic study », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, n° 8, Art. n° 8, 1991, doi: 10.1016/0016-7037(91)90112-1.
- [34] S. Chen, W. Huang, J. Zheng, et Z. Li, « Study on the electrodisolution and roughening of a palladium electrode in chloride containing solutions », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 660, n° 1, Art. n° 1, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jelechem.2011.06.008.
- [35] A. N. Pandey, D. K. Sharma, U. P. Verma, et V. Kumar, « Force constants and bond polarizability derivatives of some XY₄ square-planar type ions », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 6, n° 4, Art. n° 4, 1977, doi: 10.1002/jrs.1250060402.
- [36] J. M. Hartley *et al.*, « EXAFS Study into the Speciation of Metal Salts Dissolved in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 12, Art. n° 12, juin 2014, doi: 10.1021/ic500824r.
- [37] A. D. Ballantyne, G. C. H. Forrest, G. Frisch, J. M. Hartley, et K. S. Ryder, « Electrochemistry and speciation of Au⁺ in a deep eutectic solvent: growth and morphology of galvanic immersion coatings », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 45, Art. n° 45, 2015, doi: 10.1039/c5cp05748e.
- [38] C. D. Tait, D. R. Janecky, et P. Z. Rogers, « Speciation of aqueous palladium(II) chloride solutions using optical spectroscopies », p. 12.
- [39] X. Zhao, Q. Wang, X. Zhang, Y.-I. Lee, et H.-G. Liu, « Influence of gold species (AuCl₄⁻ and AuCl₂⁻) on self-assembly of PS-b-P2VP in solutions and morphology of composite thin films fabricated at the air/liquid interfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 3, Art. n° 3, janv. 2016, doi: 10.1039/C5CP06267E.
- [40] I. Abdurrokhman, K. Elamin, O. Danyliv, M. Hasani, J. Swenson, et A. Martinelli, « Protic Ionic Liquids Based on the Alkyl-Imidazolium Cation: Effect of the Alkyl Chain Length on Structure and Dynamics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 18, Art. n° 18, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b01274.
- [41] M. A. A. Rocha *et al.*, « Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization », *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, n° 37, Art. n° 37, sept. 2013, doi: 10.1021/jp406374a.
- [42] S. Kaur, A. Gupta, et H. K. Kashyap, « How Hydration Affects the Microscopic Structural Morphology in a Deep Eutectic Solvent », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 11, Art. n° 11, mars 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11753.
- [43] S. Kaur, A. Malik, et H. K. Kashyap, « Anatomy of Microscopic Structure of Ethaline Deep Eutectic Solvent Decoded through Molecular Dynamics Simulations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 39, Art. n° 39, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06624.
- [44] Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, et K. Toshima, « Electrodeposition of gold in an amide-type ionic liquid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 3, p. D87–D91, 2014.
- [45] M. Díaz, G. Kelsall, et N. Welham, « Electrowinning Coupled to Gold Leaching by Electrogenerated Chlorine .I. Au(III)-Au(I)/Au Kinetics in Aqueous Cl₂/Cl⁻ Electrolytes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 361, n° 1-2, Art. n° 1-2, déc. 1993, doi: 10.1016/0022-0728(93)87035-T.
- [46] E. Billy, E. Chainet, et F. Tedjar, « Anodic behavior of gold in 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid with chloride anion », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 28, p. 10340-10346, déc. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.055.
- [47] A. Garcia-Mendoza et J. C. Aguilar, « Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammetries », *Electrochimica Acta*, vol. 182, p. 238-246, nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.045.
- [48] L. Aldous *et al.*, « Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids », *New J Chem*, vol. 30, n° 11, p. 1576-1583, 2006, doi: 10.1039/B609261F.
- [49] Y. Katayama, Y. Oshino, N. Ichihashi, N. Tachikawa, K. Yoshii, et K. Toshima, « Electrochemical preparation of palladium nanoparticles in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids consisting of pyrrolidinium cations with different alkyl chain lengths », *Electrochimica Acta*, vol. 183, p. 37-41, nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.211.
- [50] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, et T. G. Srinivasan, « Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 7121-7127, août 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.049.
- [51] P. Giridhar, K. A. Venkatesan, B. P. Reddy, T. G. Srinivasan, et P. R. Vasudeva Rao, « Recovery of fission palladium by electrodeposition using room temperature ionic liquids », *Radiochim. Acta*, vol. 94, n° 3, Art. n° 3, 2006, doi: 10.1524/ract.2006.94.3.131.
- [52] W. Zhang et B. Pesic, « Electrochemical Behavior of PdCl₂ in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid at Pt-Ir Electrode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 7, p. 072506, juill. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac14d7.
- [53] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, et J. Zhang, « Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 39, Art. n° 39, oct. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07484.
- [54] A. P. Abbott, R. C. Harris, F. Holyoak, G. Frisch, J. Hartley, et G. R. T. Jenkin, « Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents », *Green Chem.*, vol. 17, n° 4, p. 2172-2179, 2015, doi: 10.1039/c4gc02246g.
- [55] C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, et J. Zhang, « Unexpected Complexity in the Electro-Oxidation of Iodide on Gold in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 23, Art. n° 23, déc. 2013, doi: 10.1021/ac402150y.
- [56] H. Ueda, K. Nishiyama, et S. Yoshimoto, « Electrochemical Behavior and Specific Adsorption of an Iodide-based Ionic Liquid on Au(111) », *Electrochemistry*, vol. 86, n° 5, p. 217-219, 2018, doi: 10.5796/electrochemistry.18-00028.
- [57] T. Oyama, T. Okajima, et T. Ohsaka, « Electrodeposition of Gold at Glassy Carbon Electrodes in Room-Temperature Ionic Liquids », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 6, p. D322, 2007, doi: 10.1149/1.2724706.

- [58] T. Oyama, T. Okajima, T. Ohsaka, S. Yamaguchi, et N. Oyama, « In Situ Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Measurement of Au Deposition and Dissolution in Room-Temperature Ionic Liquid Containing Chloride Ion », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 81, n° 6, p. 726-732, juin 2008, doi: 10.1246/bcsj.81.726.
- [59] X.-H. Xu et C. L. Hussey, « The Electrochemistry of Gold at Glassy Carbon in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 11, Art. n° 11, janv. 1992, doi: 10.1149/1.2069039.
- [60] A. V. Rudnev et al., « Structural Changes of Au(111) Single-Crystal Electrode Surface in Ionic Liquids », *ChemElectroChem*, vol. 7, n° 2, p. 501-508, 2020, doi: 10.1002/celec.201902010.
- [61] L. G. Lin, Y. Wang, J. W. Yan, Y. Z. Yuan, J. Xiang, et B. W. Mao, « An in situ STM study on the long-range surface restructuring of Au(111) in a non-chloroaluminated ionic liquid », *Electrochem. Commun.*, vol. 5, n° 12, p. 995-999, déc. 2003, doi: 10.1016/j.elecom.2003.09.013.
- [62] A. J. Lucio, S. K. Shaw, J. Zhang, et A. M. Bond, « Large-Amplitude Fourier-Transformed AC Voltammetric Study of the Capacitive Electrochemical Behavior of the 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate-Polycrystalline Gold Electrode Interface », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 22, p. 12136-12147, juin 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00287.
- [63] J. E. Droessler, K. R. Czerwinski, et D. W. Hatchett, « Electrochemical Measurement of Gold Oxide Reduction and Methods for Acid Neutralization and Minimization of Water in Wet Ionic Liquid », *Electroanalysis*, vol. 26, n° 12, p. 2631-2638, déc. 2014, doi: 10.1002/elan.201400450.
- [64] M. E. Wadsworth, X. Zhu, J. S. Thompson, et C. J. Pereira, « Gold dissolution and activation in cyanide solution: kinetics and mechanism », *Hydrometallurgy*, vol. 57, n° 1, p. 1-11, août 2000, doi: 10.1016/S0304-386X(00)00084-0.
- [65] P. H. Qi et J. B. Hiskey, « Electrochemical behavior of gold in iodide solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 32, n° 2, Art. n° 2, mars 1993, doi: 10.1016/0304-386X(93)90021-5.
- [66] J. Li et al., « Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations », *Hydrometallurgy*, vol. 113-114, p. 1-9, févr. 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.11.005.
- [67] N.-C. Lo, Y.-H. Tang, C.-L. Kao, I.-W. Sun, et P.-Y. Chen, « Electrochemical formation of palladium nanoparticles in a salicylate-based hydrophilic ionic liquid: The effect of additives on particle morphology and electrochemical behavior », *Electrochem. Commun.*, vol. 62, p. 60-63, janv. 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2015.12.001.
- [68] Y. Bando, Y. Katayama, et T. Miura, « Electrodeposition of palladium in a hydrophobic 1-n-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room-temperature ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 1, p. 87-91, nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.074.
- [69] H.-Y. Huang et P.-Y. Chen, « Voltammetric behavior of Pd(II) and Ni(II) ions and electrodeposition of PdNi bimetal in », *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 2336-2343, févr. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.042.
- [70] I.-W. Sun et C. L. Hussey, « Electrochemical reduction of palladium(II) in the basic aluminium chloride + 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 274, n° 1, Art. n° 1, déc. 1989, doi: 10.1016/0022-0728(89)87056-1.
- [71] I. E. Espino-López et al., « Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 1, p. D3205-D3211, 2019, doi: 10.1149/2.0251901jes.
- [72] K. M. Deshmukh et al., « One-pot electrochemical synthesis of palladium nanoparticles and their application in the Suzuki reaction », *New J. Chem.*, vol. 35, n° 12, p. 2747-2751, nov. 2011, doi: 10.1039/C1NJ20638A.
- [73] W. P. Griffith, S. D. Robinson, et K. Swars, *Gmelin Handbook of inorganic chemistry : Palladium*, Springer., vol. 2. 1989.
- [74] I. Delso, C. Lafuente, J. Muñoz-Embid, et M. Artal, « NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 290, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111236.
- [75] D. J. Seery et D. Britton, « The Continuous Absorption Spectra of Chlorine, Bromine, Bromine Chloride, Iodine Chloride, and Iodine Bromide », *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 8, p. 2263-2266, août 1964, doi: 10.1021/j100790a039.
- [76] H. J. Sun, L. P. Yu, X. B. Jin, X. H. Hu, D. H. Wang, et G. Z. Chen, « Unusual anodic behaviour of chloride ion in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 7, Art. n° 7, juill. 2005, doi: 10.1016/j.elecom.2005.04.020.
- [77] T. X. Wang, M. D. Kelley, J. N. Cooper, R. C. Beckwith, et D. W. Margerum, « Equilibrium, Kinetic, and UV-Spectral Characteristics of Aqueous Bromine Chloride, Bromine, and Chlorine Species », *Inorg. Chem.*, vol. 33, n° 25, p. 5872-5878, déc. 1994, doi: 10.1021/ic00103a040.
- [78] A. D. Awtrey et R. E. Connick, « The Absorption Spectra of I₂, I₃⁻, I⁻, IO₃⁻, S₂O₆²⁻ and S₂O₃²⁻. Heat of the Reaction I₃⁻ = I₂ + I⁻ », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 4, p. 1842-1843, avr. 1951, doi: 10.1021/ja01148a504.
- [79] R. M. Onorato, D. E. Otten, et R. J. Saykally, « Adsorption of thiocyanate ions to the dodecanol/water interface characterized by UV second harmonic generation », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, n° 36, p. 15176-15180, sept. 2009, doi: 10.1073/pnas.0904800106.
- [80] M. Balcerzak et K. Pergoń, « Selective determination of platinum and palladium in iodide media by derivative spectrophotometry », *Chem. Anal.*, vol. 48, p. 87-95, janv. 2003.

CHAPITRE III : Transport de matière dans les solvants ioniques

Introduction

Dans le Chapitre II, il a été mis en évidence que les solvants ioniques utilisables pour l'électrodissolution de l'or et du palladium contiennent un anion complexant halogénure ou thiocyanate. Les réactions d'électrodissolution (anode) et d'électrodéposition de ces métaux (cathode) sont contrôlées par le **transport de matière** aux électrodes. Ainsi, pour améliorer la vitesse globale de ce procédé, il est nécessaire d'améliorer ce transport de matière. Pour ce faire, les **propriétés de transport** (viscosité et conductivité ionique) ainsi que **l'ionicité** des électrolytes utilisés ont été caractérisées. Enfin, une voie de modulation de ces propriétés, autre que la température ou l'agitation, a été étudiée : l'ajout d'un co-solvant.

La **viscosité** est une mesure qui quantifie la résistance d'un fluide à son écoulement ou cisaillement (unité : Poise ou Pa.s) à l'échelle macroscopique. Elle rend compte du mouvement global du fluide. C'est une propriété observable dans la vie de tous les jours : elle traduit l'écoulement très lent du miel (2 000 à 10 000 mPa.s à 20 °C) par rapport à celui de l'eau (1 mPa.s à 20 °C). Cette propriété a des implications majeures dans l'ensemble des opérations unitaires d'un procédé. En effet, plus un fluide est visqueux, plus il faut apporter de l'énergie pour le pomper, le filtrer ou le transporter. De plus, les pertes de fluide sont plus importantes lors de ce type d'opérations. La connaissance de cette propriété permet de dimensionner des procédés chimiques. Par ailleurs, lors d'un procédé électrochimique limité par le transport de matière, le courant augmente avec le **coefficient de diffusion** des espèces impliquées dans la réaction électrochimique (réactifs, ligands ou produits) et dépend directement des propriétés de transport : **généralement moins un électrolyte est visqueux, plus les espèces qu'il contient diffusent vite.**

La **conductivité ionique** est, quant à elle, une mesure qui rend compte de la mobilité des ions dans un liquide. Elle se mesure en S.cm⁻¹. Elle a un intérêt particulier pour les procédés électrochimiques. Ces derniers se basent sur l'utilisation d'un électrolyte, c'est-à-dire un milieu qui contient des ions (porteurs de charge) dont la conductivité est non nulle. Lors d'un procédé électrochimique, il est préférable d'utiliser un électrolyte présentant une forte conductivité (ou une faible résistance électrolytique) pour diminuer les pertes énergétiques liées au passage du courant à travers le milieu (chute ohmique).

Ainsi, il est nécessaire de connaître les propriétés de transport d'un électrolyte pour envisager son utilisation au sein d'un procédé électrochimique. Dans les solvants ioniques, viscosité et conductivité ionique sont intimement corrélées. En effet, les ions sont les constituants majeurs (DES) ou exclusifs (LI) de ces solvants. Il est donc impossible de dissocier le mouvement des ions et le mouvement du solvant comme dans les électrolytes aqueux.

Les **solvants ioniques** (LI) sont composés majoritairement d'ions qui interagissent entre eux via des interactions coulombiennes (énergie de l'ordre de la centaine de kJ.mol⁻¹), des liaisons H (énergie de l'ordre de la dizaine de kJ.mol⁻¹), des forces de Van der Waals (énergie de l'ordre du kJ.mol⁻¹) ou du π -stacking. Ces forces sont représentées en Figure III-1 (inspirée de [1]). La force de ces interactions interioniques explique la viscosité élevée de ce type solvants en comparaison à l'eau ou aux solvants organiques [1], [2]. Ces multiples liaisons induisent **une association entre les ions (paires, clusters)**, caractérisable par l'ionicité, qui traduit la proportion d'espèces ioniques libres en solution.

Les solvants eutectiques profonds ou *deep eutectic solvents* (DES) sont composés d'un accepteur d'hydrogène, dit HBA (*Hydrogen Bond Acceptor* : chlorure de choline, tetraalkylammonium) et d'un donneur de liaison H, dit HBD (*Hydrogen Bond Donor* : alcool, amine). Les forces intermoléculaires sont dominées par les liaisons H et les forces coulombiennes dans ces milieux. Comme pour les liquides ioniques, la disparité des viscosités est grande dans cette famille.

Les liaisons non covalentes sont à la base de toutes les propriétés des solvants ioniques (LI et DES). La force de ces liaisons peut être estimée par la RMN [3], [4] ou la diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SWAXS) [5]–[7] via la mesure de distances ioniques moyennes.

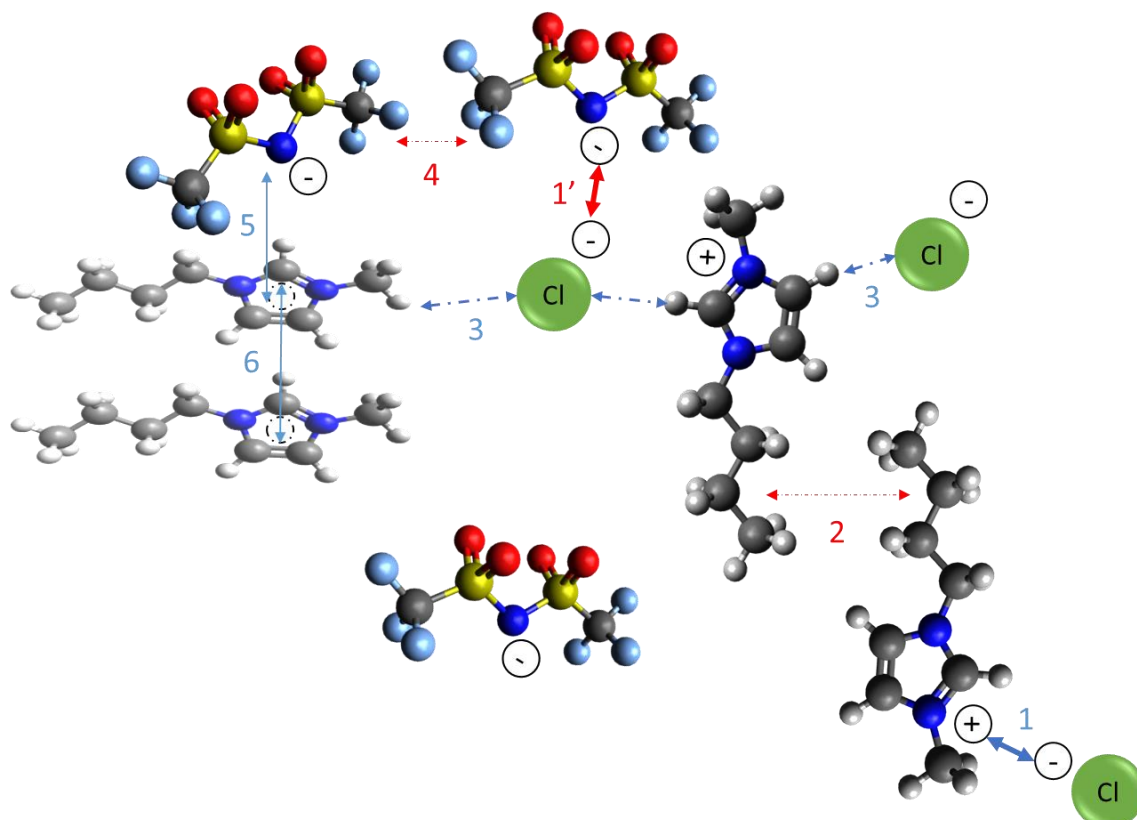


Figure III-1 - Schéma des principales forces intermoléculaires au sein d'un mélange de liquides ioniques – 1 et 1' : interaction coulombienne répulsive ou attractive / 2 : forces répulsives de VDW entre les chaînes alkyles / 3 : Liaisons hydrogènes / 4 : forces répulsives entre atomes de fluor / 5 : Anion-Cation stacking / 6 : π -stacking

Dans ce chapitre, les quatre questions suivantes sont abordées :

- La nature du solvant ionique choisi permet-elle de prévoir ses propriétés de transport ?
- Comment estimer le degré de dissociation dans ces solvants et quel lien a-t-il avec la diffusion des différentes espèces dans le solvant ionique ?
- Comment moduler les propriétés de transport d'un système ?

1. Considérations théoriques et expérimentales

a) La masse volumique¹

La masse volumique définit la masse d'une substance contenue dans un volume donné. La masse est une grandeur indépendante de la température. Dans le cas d'un liquide, le volume évolue avec la température selon l'équation de dilatation thermique $\Delta V = V_0 \beta \Delta T$ où β est le coefficient de dilatation thermique en K^{-1} , V_0 est le volume du liquide à la température de référence T_0 . Lorsque T_0 est prise nulle, l'évolution du volume en fonction de la température T s'écrit $V(T) = V_0(\beta T + 1)$. L'évolution en température de la masse volumique s'écrit donc :

$$\rho(T) = \frac{m}{V(T)} = \frac{\rho_0}{(\beta T + 1)} = \frac{\rho_0(1 - \beta T)}{\beta^2 T^2 + 1} \quad \text{Équation III-1}$$

avec ρ_0 la masse volumique à la température T_0 . En supposant $\beta \approx 10^{-3} K^{-1}$ et T inférieure à $100^\circ C$, $\beta^2 T^2$ est inférieur à 10^{-1} et il est possible de faire l'approximation présentée en Équation III-2. La masse volumique apparaît donc comme une fonction linéaire et décroissante avec la température.

$$\rho(T) \approx \rho_0(1 - \beta T) \approx \rho_0 - \rho_0 \beta T \quad \text{Équation III-2}$$

Les mesures de viscosité et de masse volumique ont été réalisées en parallèle sur un LOVIS 3000 DMA Anton Paar. La mesure de la masse volumique a été réalisée via la méthode « Pulsed Excitation Measurements ». Environ 1 mL de l'échantillon est introduit dans un tube en U horizontal qui oscille perpendiculairement au plan (Figure III-2). L'appareil mesure continuellement la fréquence de résonance de cet oscillateur qui dépend de la masse volumique du fluide qu'il contient [8]. L'appareil est utilisable pour des fluides de n'importe quelle viscosité avec une précision estimée par le fabricant à $0,000007 g \cdot cm^{-3}$. Il ne nécessite pas de calibration.



Figure III-2 - Cellule de masse volumique Anton-Paar

Les masses volumiques des solvants ioniques testés évoluent de manière linéaire avec la température ($R^2 = 1$). Seules les courbes pour $C_4C_1Im NTF_2$ et $ChCl:EG 1:2$ sont présentées sur la Figure III-3. Les coefficients de dilatation de ces deux électrolytes valent environ $5 \times 10^{-4} K^{-1}$.

Les masses volumiques permettent de calculer la concentration ionique molaire dans les solvants utilisés. Le liquide ionique possède une masse volumique ainsi qu'une masse molaire plus importante ($419,4 g \cdot mol^{-1}$ contre $263,8 g \cdot mol^{-1}$) que celles du solvant eutectique profond. Par conséquent, sa concentration est également plus faible (3,4 M contre 4,2 M à $25^\circ C$).

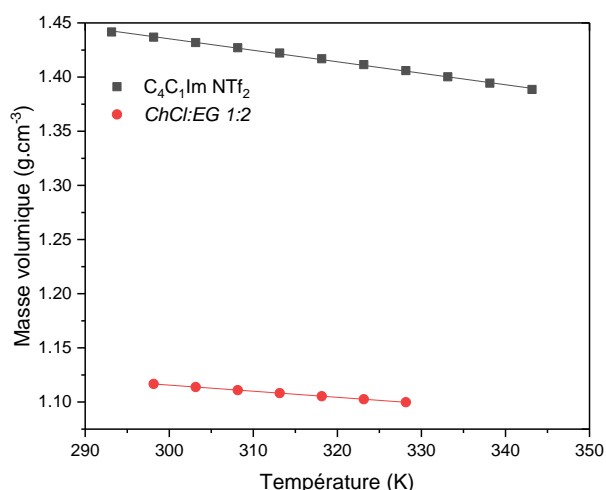


Figure III-3 - Evolution de la masse volumique en fonction de la température de $C_4C_1Im NTF_2$ (noir) et de $ChCl:EG 1:2$ (rouge)

¹ <https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/thermal-expansion/>

b) La viscosité [9], [10]

Théorie et modélisation

Il n'existe pas de théorie unanime pour rendre compte de la viscosité dans un liquide ionique ou même dans un liquide en général car contrairement au gaz, il est difficile de modéliser la diversité des interactions au sein d'un milieu condensé.

A l'échelle microscopique, la viscosité ou la conductivité sont vues comme le déplacement des molécules ou des ions vers les « volumes libres » du liquide. La répartition de ces volumes libres est généralement explicitée par trois modèles [11]:

- le modèle **des trous de Fürth**, où les trous (volumes libres) sont répartis de manière aléatoire dans le liquide et la diffusion est limitée par leur présence ;
- le modèle des **lacunes de Schottky** où le liquide est perçu comme un réseau et la présence des lacunes (volumes libres) est due au déplacement des espèces et à leur taille ;
- le modèle **du gaz-orienté développé par Chapman et Enskog**, où les composants du liquide sont entourés d'un certain volume libre dans lequel ils peuvent se déplacer.

Le premier modèle est celui qui est le plus communément utilisé pour les liquides et les liquides ioniques. Les principales approches **théoriques** de modélisation de la viscosité qui en découlent sont disponibles en Annexe III-1.

Par souci de simplicité, la modélisation de la viscosité des liquides est généralement réalisée par des relations **empiriques**. Pour les liquides ioniques, les équations les plus répandues pour modéliser l'évolution de la viscosité en fonction de la température sont **l'équation d'Arrhenius** (Équation III-3) et **l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann ou VFT** (Équation III-4).

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Équation III-3}$$

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{B}{(T-T_0)}} \quad \text{Équation III-4}$$

Dans les deux cas, le facteur pré-exponentiel η_{∞} correspond à la valeur extrapolée de la viscosité à haute température. Pour l'équation d'Arrhenius, E_a correspond à une énergie d'activation en J.mol^{-1} , qui modélise l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement une mole de fluide. Cependant, cette équation ne traduit pas la discontinuité de viscosité observable au voisinage de la transition vitreuse pour certains liquides ioniques [12].

Pour ces liquides ioniques, la relation VFT [13] est alors utilisée. Le paramètre B (K^{-1}) peut également être associé à une énergie d'activation, tandis que le paramètre T_0 est une température inférieure à la température de transition vitreuse. Malgré sa justesse pour modéliser les données expérimentales, cette équation est parfois critiquée car elle conduit à une valeur de viscosité infinie pour une valeur de température finie. Aucune interprétation physique des paramètres η_{∞} et B n'a été conduite dans ce travail [12]. Cette équation est la plus répandue pour modéliser la viscosité des liquides ioniques [2] ou des DES [15].

Dans le cas de matériaux solides, la loi d'Arrhenius est associée à un mécanisme de saut activé de la molécule vers un volume libre. La loi de VTF est, quant à elle, associée à un modèle de sauts assistés et de mouvement coopératifs des molécules du milieu [16].

Mesure de la viscosité

La mesure de la viscosité a été réalisée via un viscosimètre à bille roulante. L'appareil mesure la durée de chute d'une bille placée dans un capillaire contenant le fluide d'étude en fonction de l'angle entre le capillaire et le plan. La mesure est basée sur l'application de la seconde loi de Newton sur la bille dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen (Figure III-4).

Lorsque la bille de masse volumique ρ_{bille} , de rayon r et de volume V soumise au champ de gravitation \vec{g} atteint sa vitesse limite v_{lim} dans le fluide de masse volumique ρ_{fluide} et de viscosité η , la somme des forces extérieures qui s'appliquent sur elle est nulle :

$$\vec{P} + \vec{f} + \vec{P}_a = 0 \quad \text{Seconde loi de Newton} \quad \text{Équation III-5}$$

$$\vec{P} = \rho_{bille} V \vec{g} \quad \text{Poids} \quad \text{Équation III-6}$$

$$\vec{f} = -6\pi\eta r \vec{v} \quad \text{Force de frottement} \quad \text{Équation III-7}$$

$$\vec{P}_a = -\rho_{fluide} V \vec{g} \quad \text{Poussée d'Archimède} \quad \text{Équation III-8}$$

L'Équation III-9 est obtenue en projetant la relation 1 sur l'axe des y.

$$\eta = \frac{Vg(\rho_{bille} - \rho_{fluide})}{6\pi r v_{lim} \sin \alpha} = \frac{2r^2 g(\rho_{bille} - \rho_{fluide})}{9v_{lim} \sin \alpha} \quad \text{Équation III-9}$$

Cette formule est une formule simplifiée qui ne prend pas en compte de nombreuses dérives minimes comme les effets de bord du capillaire [17].

La précision de l'appareil est estimée à 0,5 % par le fabricant. Un capillaire de 1,8 mm de diamètre a été utilisé pour réaliser l'ensemble des mesures. Il a été calibré avec une huile de référence fournie par Anton Paar. Un volume d'environ 0,5 mL est nécessaire pour réaliser cette mesure. Les électrolytes ont été testés en mode *temperature scan*, c'est-à-dire entre deux températures avec un pas fixé généralement à 5 °C. Le viscosimètre mesure la viscosité cinématique du fluide et calcule la viscosité dynamique grâce à la mesure de masse volumique effectuée par le densimètre.

Le contrôle de la température du viscosimètre entre 5 et 100 °C est assuré par un module Peltier avec une précision de 0,02 °C. La mesure de la durée de chute de la bille est réalisée au moins 6 fois. Pour la majorité des électrolytes, la bille utilisée est une bille en acier inoxydable. Cependant, dans le cas de liquides ioniques corrosifs ou de liquides ioniques chargés en métaux, une bille d'acier inoxydable recouverte d'or a été utilisée pour éviter son oxydation.

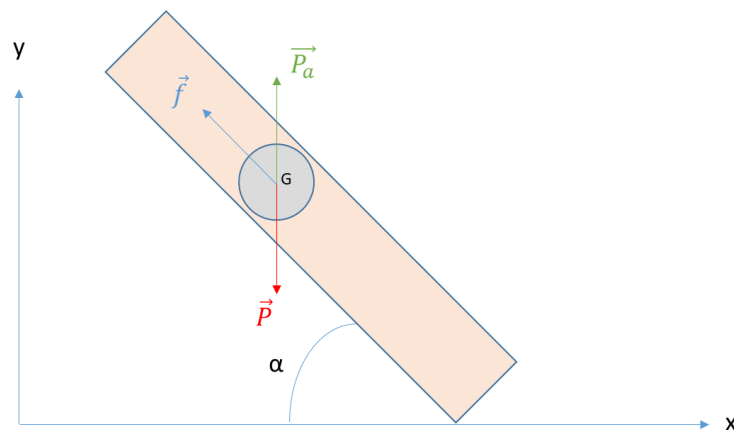


Figure III-4 - Schéma des forces appliquées sur la bille d'un viscosimètre à bille roulante (sphère grise) lors de sa chute dans le capillaire (rectangle orange)

De manière pratique, la température étudiée n'est pas inférieure à 20 °C pour éviter toute cristallisation de produit au sein du capillaire et, dans le cas des électrolytes chargés en eau, elle ne dépasse pas 55 °C pour éviter toute montée en pression au sein du capillaire.

La vérification du comportement newtonien de *ChCl:EG 1:2* et du $C_4C_1Im NTf_2$ sur la gamme de taux de déformation utilisée a été réalisée en montrant que la viscosité mesurée était indépendante du taux de cisaillement (Figure III-5). Dans un viscosimètre à bille roulante, le taux de cisaillement peut être contrôlé en faisant varier l'angle α (Figure III-4). Tous les électrolytes testés sont considérés newtoniens.

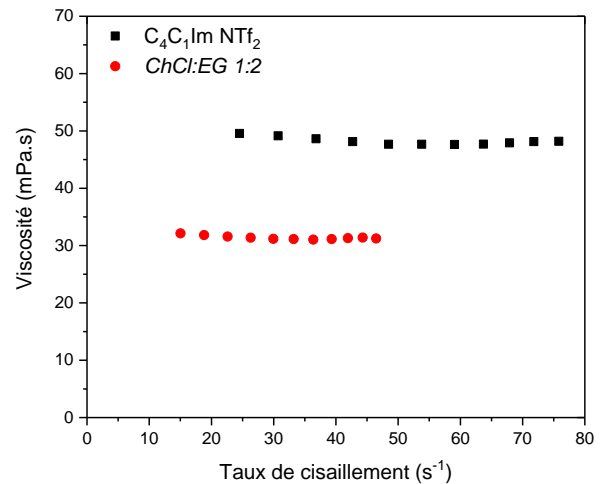


Figure III-5 - Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans $C_4C_1Im NTf_2$ (carré noir) et *ChCl:EG 1:2* (rond rouge)

c) La conductivité ionique

Théorie et modélisation

La **conductivité ionique** est généralement mesurée en $mS.cm^{-1}$. Son symbole est σ ou κ . Dans ce mémoire le symbole choisi est σ et la « conductivité ionique » est nommée « conductivité » par opposition à la **conductivité ionique molaire Λ** donnée en $S.cm^2.mol^{-1}$.

La conductivité traduit la capacité des espèces chargées à se déplacer dans un liquide. Contrairement au déplacement des espèces neutres, le déplacement des ions dans une solution peut être une conséquence non seulement de la **diffusion** et de la **convection**, mais également de la **migration** dans le cas où le liquide est placé entre deux interfaces parcourues par un champ électrique \vec{E} , comme dans le cas d'une cellule électrochimique (cf. Équation II-9 de Nernst-Planck p.61). Dans ce cas, le courant de migration global \vec{J} peut s'exprimer selon l'Équation III-10.

$$\vec{J} = \sum \sigma_i \vec{E} = \sum z_i \lambda_i C_i \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad \text{Équation III-10}$$

où σ_i est la conductivité molaire de l'ion i , z_i est le nombre de charges de l'ion i et λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion i .

La conductivité ionique molaire de l'ion i est définie par l'Équation III-11.

$$\lambda_i = D_i z_i^2 \frac{F^2}{RT} \quad \text{Équation III-11}$$

où D_i représente le **coefficient de diffusion** de l'espèce i . Il est exprimé en $m^2.s^{-1}$.

Dans le cas d'un électrolyte contenant un anion de rayon R_- et un cation de rayon R_+ tous deux mono-chargés, la conductivité s'écrit donc :

$$\sigma = C \sum D_i \frac{F^2}{RT} = C \Lambda_{NE} \quad \text{Équation III-12}$$

où C la concentration en ion en $mol.m^{-3}$ et Λ_{NE} la conductivité ionique molaire. Pour des particules sphériques de rayon anionique R_- et cationique R_+ il est possible de remplacer la valeur du coefficient de diffusion D_i par celle de l'**équation de Stokes-Einstein** (Équation III-13) dans l'Équation III-11. Cela donne la formule de la conductivité de l'**équation de Nernst-Einstein** (Équation III-14).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad \text{Équation III-13}$$

où r_H est le rayon hydrodynamique de l'espèce c'est à dire le rayon de la sphère occupée par l'espèce lors de sa diffusion dans le liquide étudié ou rayon de la sphère de coordination de l'ion.

$$\Lambda_{NE} = \frac{F^2}{RT} (D_+ + D_-) = \frac{F^2}{6\pi\eta N_A} \left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \right) \quad \text{Équation III-14}$$

Cette relation montre le lien entre la conductivité, la viscosité η et la taille des ions. **Le déplacement des ions est d'autant plus rapide que la viscosité et la taille des ions sont faibles.** Cependant, bien que ces deux équations précédentes soient utiles sur le plan qualitatif, elles ne sont qu'une description simpliste du mouvement des espèces dans un liquide reposant sur le modèle de l'écoulement visqueux de Stokes. Elles ne supposent pas l'existence de volume libre dans le milieu. Dans le cas des solvants ioniques, ces équations reposent sur deux hypothèses **discutables** :

- la considération de la sphéricité des ions est largement contestable pour de longues chaînes alkyles ou fluorées ;
- cette théorie est basée sur des électrolytes faiblement concentrés dans lesquels les ions interagissent peu avec le solvant, ce qui est à l'opposé des solvants ioniques, extrêmement concentrés en ions.

Bonhôte *et al.* [18] ont ainsi proposé d'ajouter à l'équation de Nernst-Einstein un terme « γ » caractérisant le **degré de dissociation ionique** ainsi que des facteurs prenant en compte les **interactions spécifiques** des ions dans ces solvants. Malgré cela, l'équipe d'Abbott [19] a montré que la conductivité calculée par l'équation de Nernst-Einstein présente peu d'écart avec la conductivité mesurée pour des liquides ioniques de conductivité comprise entre 0,1 et 10 mS.cm⁻¹. Non seulement cela permet de prédire avec une bonne précision la conductivité d'un liquide ionique mais cela confirme également **la validité des lois de Nernst-Einstein et de Stokes-Einstein** pour une large gamme de liquides ioniques ce qui semble fortement contre-intuitif.

La loi de Walden proposée en 1906 [20] est une variante de l'équation de Nernst-Einstein qui s'écrit :

$$\Lambda_{NE}\eta = \text{Constante} \quad \text{Équation III-15}$$

En pratique cette relation empirique est vérifiée pour les électrolytes dans lesquels les ions sont totalement dissociés. La représentation de Walden consiste à tracer la Fonction III-1.

$$\log(\Lambda_{NE}) = f\left(\log\left(\frac{1}{\eta}\right)\right) \quad \text{Fonction III-1}$$

Cette représentation est souvent utilisée pour estimer de manière qualitative le **degré de dissociation** des ions dans un électrolyte en estimant la **déviaton** par rapport à la courbe idéale de dissociation de KCl 0,01 M. Le choix de cette référence a été contesté car la dissociation de KCl pour cette valeur de concentration n'est pas forcément totale [21]. Cet outil a été appliqué aux liquides ioniques par A. Angell *et al.* au début du siècle et a montré des écarts à l'idéalité pour ces solvants [12].

En 2009, MacFarlane *et al.* ont proposé de modifier cette loi pour les liquides ioniques car il y a une grande disparité de rayon ionique R dans cette famille. Ils proposent de tracer la Fonction III-2 [22].

$$\log(\Lambda_{NE}) = f\left[\log\left(\frac{1}{\eta}\left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}\right)\right)\right] \quad \text{Fonction III-2}$$

Les différentes familles de solvants peuvent être représentées dans le graphique de Angell-Walden Figure III-6 (Inspiré de [12], [23]). Les termes liquides ioniques « dissociés » et « fortement associés » sont une traduction des termes anglais *good* et *poor ionic liquids*. La première catégorie correspond à des liquides ioniques dans lesquels les ions sont **très dissociés** tandis que la seconde correspond à des milieux contenant des ions **fortement associés**. Ueno *et al.* [23] placent les liquides ioniques solvatés lithiés (zone grise) dans la catégorie des liquides ioniques pauvres mais il est possible de trouver des données pour lesquels ces derniers se comportent comme de « bons » liquides ioniques [24]. Ce diagramme montre bien la différence de viscosité et de conductivité entre électrolytes aqueux ou sels fondus et liquides ioniques.

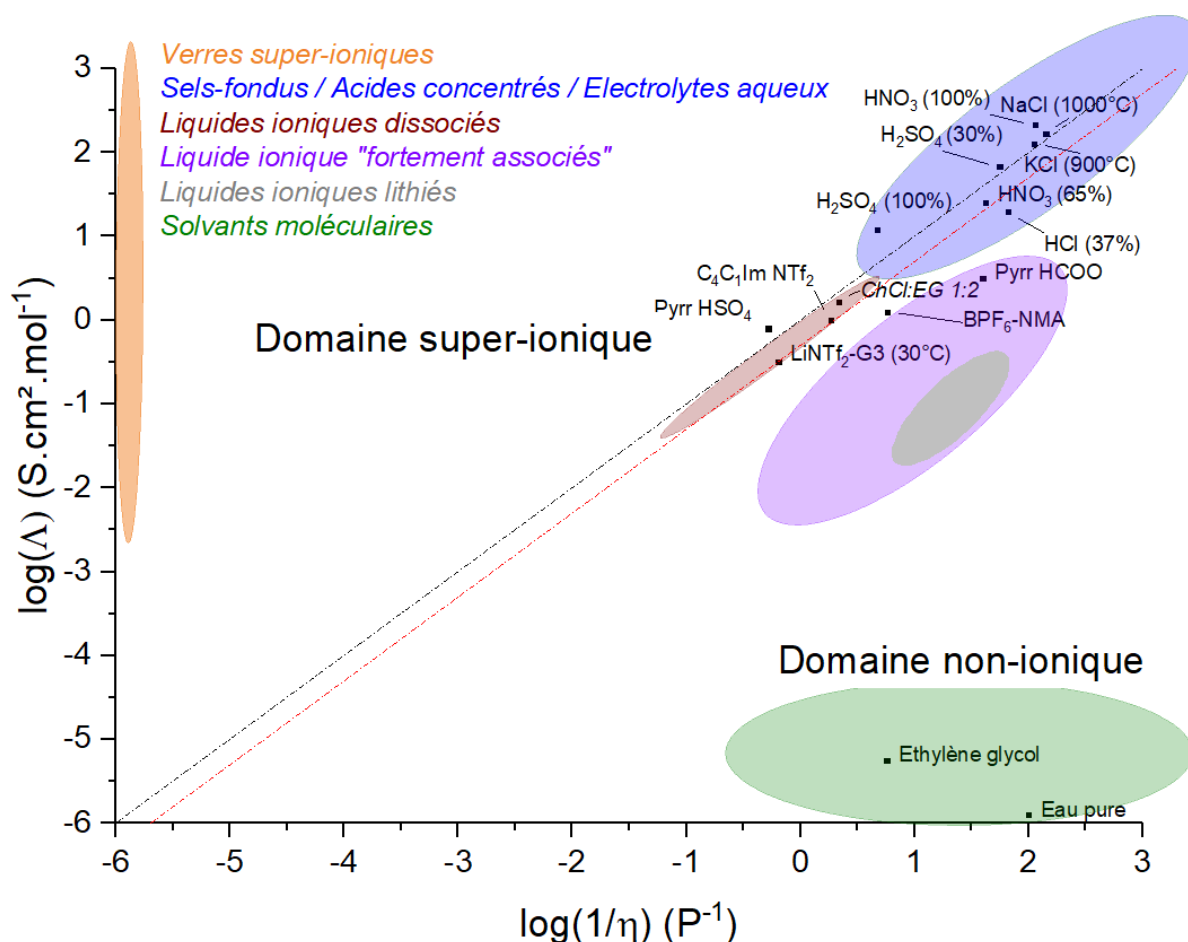


Figure III-6 - Graphique de Angell-Walden pour divers électrolytes à 25 °C (hors indication contraire) – Pointillé noir : courbe idéale de Walden KCl (0,01 M) / Pointillé rouge : écart de 50 % à la courbe idéale (Tableau des données en Annexe III-2)

Certains acides concentrés et liquides ioniques protiques se situent dans le **domaine super-ionique** c'est-à-dire le domaine des électrolytes présentant une conductivité anormalement élevée. Cette anomalie est expliquée par le **mécanisme de Grotthuss** [16] : le transfert d'un proton en "excès" ou en défaut à travers les liaisons H par la formation ou la rupture de liaisons covalentes (Figure III-7 [16]).

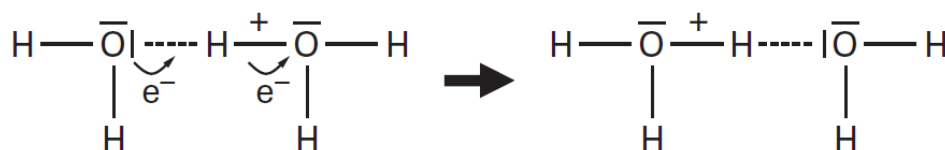


Figure III-7 - Schéma du mécanisme de Grotthuss [16]

Il y a donc deux mécanismes principaux qui expliquent la conductivité d'un électrolyte : le transport de charge par la diffusion (ou **transport véhiculaire**) et le transport de charge à travers le réseau de liaisons (ou **transport structural**). La Figure III-8 proposée par Kreuer *et al.* [25] et adaptée par Lyonnard [26] illustre ces deux mécanismes : soit la charge est portée par un coureur (transport véhiculaire) soit il y a passage d'un témoin (la charge) entre divers coureurs immobiles (transport structural ou mécanisme de Grotthuss).

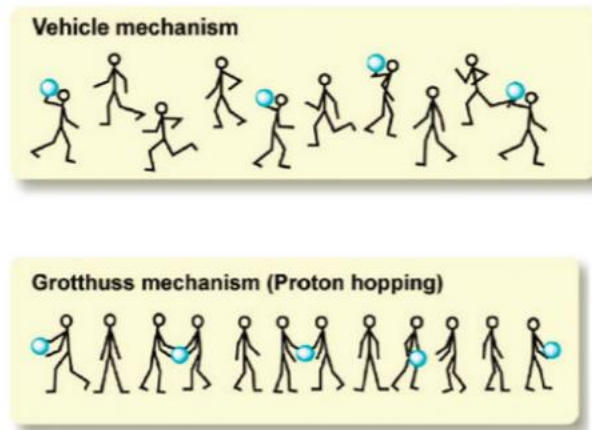


Figure III-8 - Représentation schématique du transport de charge véhiculaire (haut) et du transport de charge structural ou mécanisme de Grotthuss (bas) [26]

Comme pour la viscosité, l'évolution thermique de la conductivité peut être représentée par des **équations de type Arrhenius** (Équation III-16) ou **VFT** (Équation III-17) [27].

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Équation III-16}$$

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{\frac{B}{(T-T_0)}} \quad \text{Équation III-17}$$

où le facteur pré-exponentiel σ_{∞} correspond à la valeur extrapolée de la conductivité à haute température. Dans la littérature, une seconde équation dont le facteur pré-exponentiel est égal à σ_{∞}/\sqrt{T} est rapportée. La justesse de cette relation n'a pas été testée car elle ne correspond pas à la forme globale d'une équation VFT [13]. Selon Videva *et al.*, l'Équation III-17, utilisée par souci de simplification, revient à supposer que le facteur pré-exponentiel varie peu avec la température sur les gammes étudiées [28].

A ma connaissance, contrairement à la viscosité, il n'existe pas de revue traitant des modèles théoriques de la conductivité ionique appliqués aux liquides ioniques.

Mesure de la conductivité ionique [29]

La conductivité ionique a été mesurée par spectroscopie d'impédance sur des potentiostats VMP et VSP 300 de Biologic. Cette méthode consiste à mesurer l'impédance Z définie par $Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)}$. Deux techniques peuvent être utilisées, la GEIS (*Galvano Electrochemical Impedance Spectroscopy*) et la PEIS (*Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Dans le premier cas, une intensité sinusoïdale $I(\omega)$ d'amplitude I_a et de pulsation ω est appliquée au système et la réponse en potentiel est mesurée tandis que c'est l'inverse pour la PEIS (Figure III-9). Dans le cas d'électrolytes

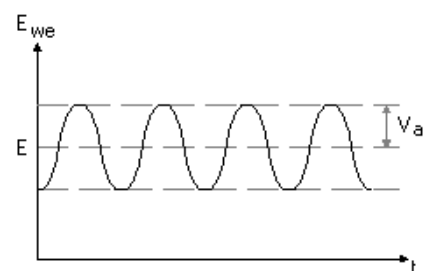


Figure III-9 - Expérience de PEIS

qui sont de bons conducteurs, l'utilisation d'une technique ou de l'autre n'a pas beaucoup d'influence. Pour la GEIS, l'amplitude utilisée est 100 μA tandis que pour la PEIS l'amplitude est de 10 mV. Dans les deux cas, la gamme de fréquences étudiée s'étend de 1 MHz à 100 MHz avec 6 points de mesure par décade.

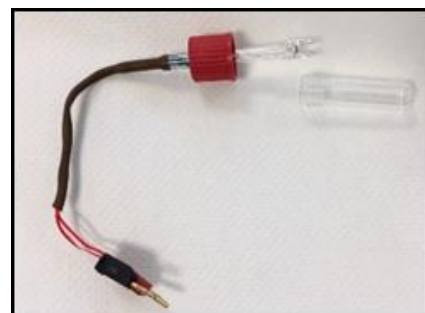


Figure III-10 - Cellule de conductivité utilisée

Des cellules électrochimiques (Figure III-10) à deux électrodes bloquantes de platine planes et parallèles et de faible volume (environ 1 mL) ont été utilisées. Le terme « électrodes bloquantes », signifie qu'il n'y a pas de réaction électrochimique associée à l'application de l'intensité ou de la tension sinusoïdale.

La résistance de l'électrolyte R_e située entre les deux électrodes de surface immergée S et séparées d'une distance l , a été déterminée par l'intersection avec l'axe des abscisses dans le diagramme de Nyquist Figure III-11 (opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-\text{Im}(Z)$ en fonction de sa partie réelle $\text{Re}(Z)$). La conductivité de l'électrolyte en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ a été calculée via l'Équation III-18 (cf. II-1 p.63).

$$\sigma = \frac{l}{S * R_e} \quad \text{Équation III-18}$$

La constante l/S des cellules utilisées est proche de 1 cm^{-1} . Pour déterminer sa valeur exacte, les cellules ont été calibrées avec des étalons de conductivités connues et proches des conductivités des électrolytes étudiés (1,413 ; 5,0 et 12,8 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25 °C).

La plupart des électrolytes testés contenant des halogénures, les mesures de conductivité ont été réalisées à des températures inférieures à 60 °C pour éviter de dégrader les électrodes. Toutes les mesures ont été répliquées trois fois, et les résultats traités sont les valeurs moyennes de ces trois répliqués. Les suivis temporels de modification de la conductivité n'ont pas été répliqués.

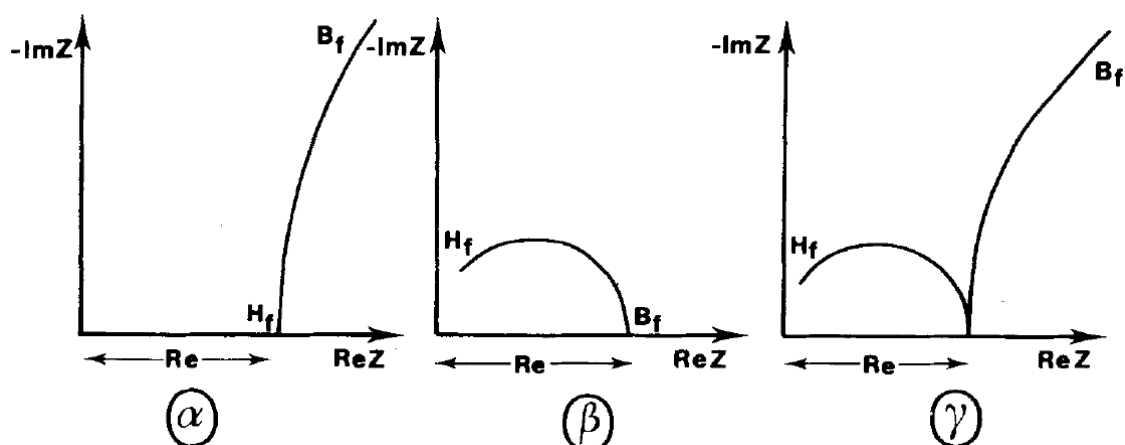


Figure III-11 - Différents types de diagrammes de Nyquist observables expérimentalement / α : cas des électrolytes très conducteurs, β : cas des électrolytes peu conducteurs, γ : cas intermédiaire - B_f : basse fréquence; H_f : haute fréquence [29]

L'incertitude statistique de la mesure a été obtenue à 30 °C à partir d'un standard de conductivité à 14,105 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tableau III-1).

Tableau III-1 - Répétition de la mesure de résistance ohmique pour le standard de conductivité (14,105 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Valeur standard	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	Moyenne	Coefficient de variation
68,3 ohms	70	68	68	68	69	69	69	70	70	71	69,2	1,5 %

L'erreur de cette manipulation incluant la lecture de la résistance a donc été estimée à ± 1 ohms. En considérant cette incertitude constante, l'erreur sur la conductivité est égale à 2 % pour une valeur de résistance de 50 ohms et 4 % pour 25 ohms. La conductivité molaire Λ a été calculée en divisant la conductivité ionique par la concentration molaire de l'électrolyte obtenue à partir de la masse volumique et de la masse molaire de l'électrolyte.

d) L'ionité [30]

Théorie et modélisation

La représentation de Walden illustre le concept d'ionité. **L'ionité** I est la mesure du degré de **dissociation ionique** d'un solvant ionique. Elle a été mise en lumière par les travaux de Watanabe *et al.* au début des années 2000 [31]–[33]. Elle permet d'évaluer la quantité d'ions libres en solution par rapport à la quantité totale d'ions. Pour des électrolytes totalement dissociés, $I = 1$ tandis que lorsque les ions sont partiellement associés $I < 1$.

Selon les auteurs les diverses notations suivantes sont utilisées : $I = \xi = \frac{1}{H_R} = Y$ où ξ est appelé dissociation ionique, H_R est le ratio d'Haven, Y et I sont appelés ionité.

Hormis les techniques de modélisation moléculaire, l'ionité peut être estimée de deux manières :

- à partir des représentations de Walden en mesurant l'écart vertical ΔW entre le point étudié et la courbe idéale KCl 0,01 M et en appliquant la relation $I = 10^{-\Delta W}$ [22], [34]. Cette technique est décrite pour son manque de fondement théorique [21] ;
- à partir des mesures de coefficient de diffusion par RMN et des mesures de conductivité par impédance. En effet, l'ionité est le rapport entre la valeur de la conductivité molaire expérimentale mesurée par impédance, Λ_{IMP} , et la conductivité molaire Λ_{NE} , calculée en utilisant **l'équation de Nernst-Einstein** (Équation III-14) et en utilisant les coefficients de diffusion obtenus par les techniques de diffusion RMN : $I = \frac{\Lambda_{IMP}}{\Lambda_{NE}}$. Elle suppose donc la validité de **l'équation de Stokes-Einstein** (Équation III-13) pour les systèmes étudiés. Λ_{NE} inclut la diffusion de toutes les espèces chargées ou non (paires, agrégats...) tandis que Λ_{IMP} inclut uniquement la mobilité des espèces chargées.

De nombreux auteurs ont étudié l'impact de la nature des liquides ioniques sur l'ionité. La revue de Ueno *et al.* sur le sujet concluait sur l'importance de la **polarité** des ions sur la dissociation ionique, l'interaction coulombienne étant la principale responsable de l'association des ions (Figure III-12) [23].

Dans la plupart des cas, la valeur d'ionité des liquides ioniques est inférieure à 1. Ceci est expliqué par la présence **de paires d'ions ou d'agrégats ioniques** dans ces solvants aux **durées de vie** variables selon les LI [35] mais également par le concept de **transfert de charge** entre les ions [36].

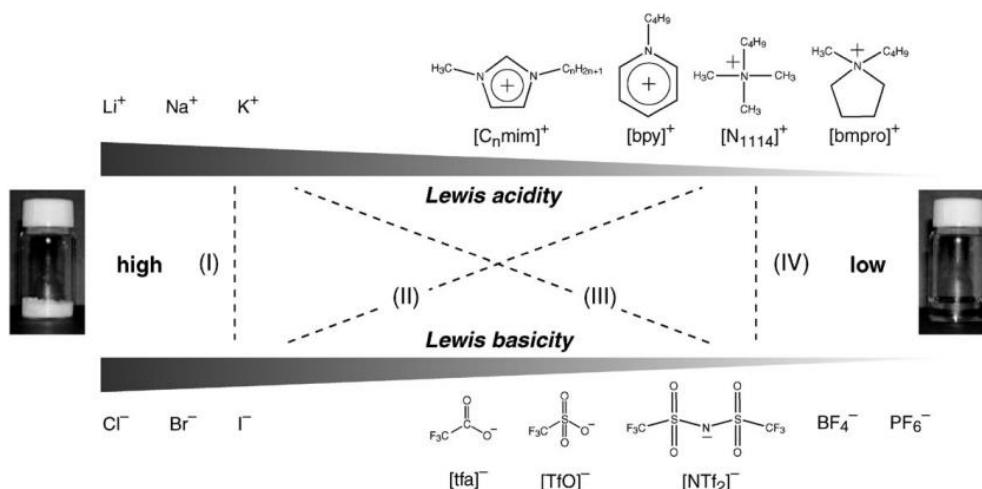


Figure III-12 - Echelle d'ionicté - I : cristaux ioniques / II : sels ioniques à anions fortement basiques / III : sels ioniques à cations fortement acides / IV : sels ioniques liquides à température ambiante [23]

Mesure des coefficients de diffusion et de l'ionicté par spectroscopie RMN [37]

L'étude de la diffusion d'espèces par RMN utilise des séquences à gradient de champ pulsé (*Pulsed Field Gradient* PFG). Ce gradient induit un déphasage dans le plan (X,Y) qui est dépendant de la durée de l'impulsion du gradient (δ ou P30) et du déplacement du spin le long de l'axe z. En considérant le temps de gradient très court devant la durée de diffusion (Δ ou D20) il est possible de déterminer un coefficient de diffusion le long de l'axe z et donc un coefficient de diffusion global si la diffusion est **isotrope** [38].

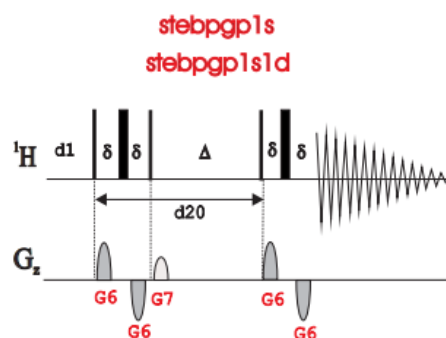


Figure III-13 - Séquence STEBPGP1s (Bruker)

La séquence utilisée lors de la thèse est la séquence *2D Stimulated Echo experiment using bipolar gradients* (stebpgp1s) de Bruker ou PFG-STE. Cette séquence, présentée en Figure III-13, est préférable à la technique PFG-SE car elle permet de mesurer des coefficients de diffusion plus faibles comme dans le cas de liquides visqueux. En pratique, le **technique DOSY** est utilisée pour obtenir une série de spectres PFG-STE à puissance de gradient g variable (rampe linéaire à 10 points entre 5 % et 95 % de la puissance maximale de gradient de l'appareil). Le coefficient de diffusion D en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est calculé en mesurant l'intensité des pics RMN en fonction de la puissance du gradient appliqué g (Équation III-19).

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \quad \text{Équation III-19}$$

où I_0 est l'intensité initiale du pic, γ la constante gyromagnétique de l'élément étudié, Δ la durée de diffusion en seconde et δ la durée de gradient en seconde.

Comme le montre la Figure III-14, l'influence des paramètres sur la mesure du coefficient de diffusion est faible **hormis pour le coefficient de diffusion du proton hydroxyle de l'ion cholinium**. À 25 °C, δ est fixé à 3 000 ms et Δ est fixé à 0,8 s. Un temps aussi long est contestable car il peut avoir tendance à exagérer le coefficient de diffusion mesuré à cause de phénomènes de convection [39]. Cependant, la température étant considérée homogène dans tout le tube, les phénomènes convectifs sont négligeables. Cela permet de garder les mêmes paramètres pour tous les liquides testés à 25 °C. Dans le cas où la température est élevée au-delà de 40 °C, ou bien que de l'eau est ajoutée aux électrolytes, les valeurs de δ et de Δ ont été abaissées à respectivement 2 000 ms et 0,6 s.

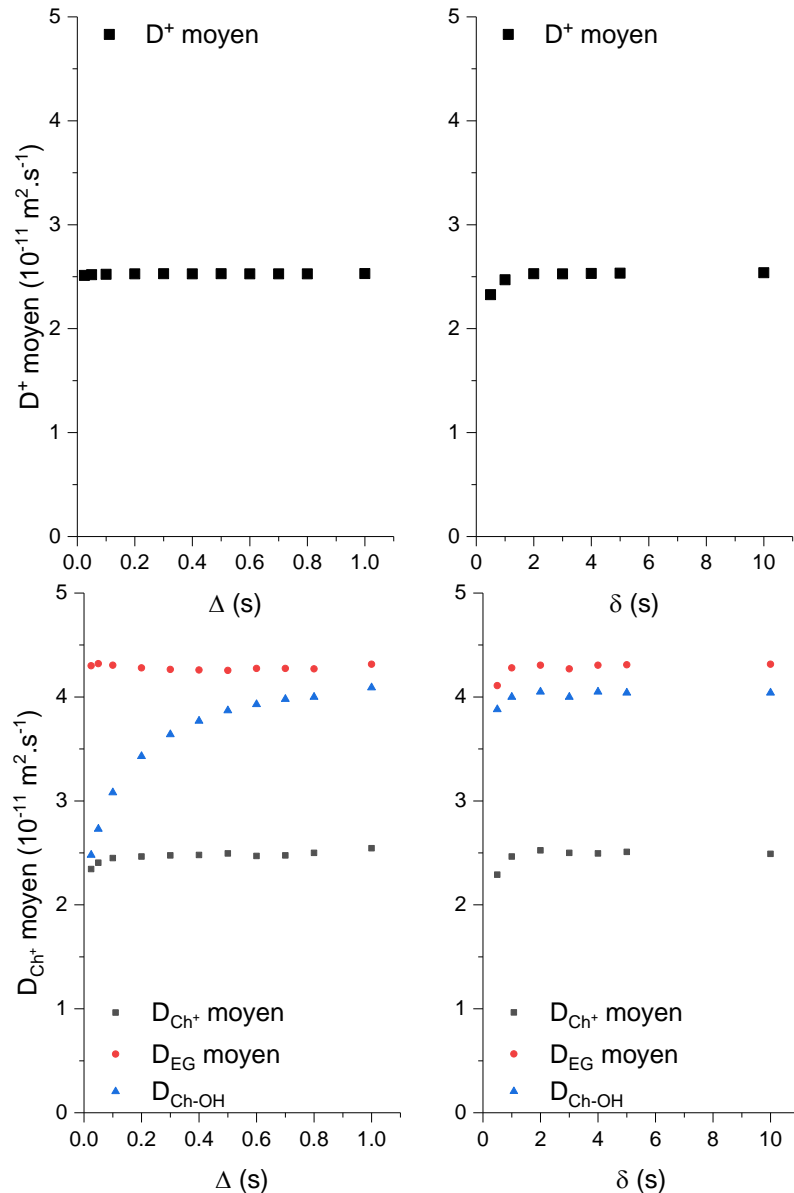


Figure III-14 - Coefficient de diffusion de $C_4C_1Im^+$ dans $C_4C_1Im\ SCN$ à 298K en fonction de δ et de Δ (haut) / Coefficients de diffusion de Ch^+ , de l'éthylène glycol (EG) et de $Ch(OH)$ dans $ChCl:EG$ 1:2 à 298K en fonction de δ et de Δ (bas)

Mesure des coefficients de diffusion par électrochimie

Trois techniques électrochimiques ont été utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion d'une espèce en solution. Les équations sur lesquelles elles reposent dépendent de la résolution de l'Équation II-9 de Nernst-Planck (cf. Chapitre II-1 p.61) lorsque la migration est assurée par un électrolyte support et la convection négligeable. Ces techniques reposent sur **quatre hypothèses** :

- La présence d'une seule réaction simple à étudier.
- La réversibilité de cette réaction (couple rapide).
- Le contrôle de cette réaction par le transport de matière.
- La diffusion linéaire des espèces vers une électrode plane lors du transport de matière.

La première hypothèse n'est pas vérifiée dans le cas de la diffusion des chlorures. De manière générale, la seconde hypothèse n'est pas valable pour les systèmes étudiés. La dernière hypothèse revient à considérer l'impact de la migration sur les espèces étudiées comme négligeable lors du transport de matière ce qui est discuté pour les chlorures dans les DES utilisés.

Équation de Randles–Ševčík

- Système réversible

La méthode de Randles–Ševčík se base sur l'utilisation de la voltampérométrie cyclique et consiste à tracer le courant de pic associé à la réaction étudiée (oxydation ou réduction) I_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage v_b (Équation III-20).

$$I_p = 0,4463nFSC_x^0 \sqrt{\frac{nFv_bD_x}{RT}} \quad \text{Équation III-20}$$

- Système irréversible

Dans le cas d'un système irréversible, l'Équation III-21 doit être utilisée. Pour cela il faut estimer le coefficient de transfert anodique α (cas d'une oxydation).

$$I_p = 0,496nFSC_x \sqrt{\frac{\alpha nFv_bD_x}{RT}} \quad \text{Équation III-21}$$

A partir des voltampérogrammes à v_b variables, il est possible d'estimer α :

- En mesurant ΔE_p la différence des potentiels de pics pour v_b et $10 v_b$: $\Delta E_p = \frac{1,15RT}{\alpha nF}$ et en traçant l'Équation III-22 avec des couples E_p / I_p obtenus à différentes vitesses de balayage et en utilisant une régression linéaire du type $\ln(I_p) = a + b(|E_p - E^{0'}|)$ [40]

$$\ln(I_p) = \ln(0,227nFSC_x^0 k^0) + \frac{\alpha nF}{RT} (|E_p - E^{0'}|) \quad \text{Équation III-22}$$

Équation de Cottrell

La méthode de Cottrell est une méthode chronoampérométrique en régime transitoire. Elle repose sur le fait que lors de l'application d'un potentiel vérifiant les quatre hypothèses ci-dessus, la variation de l'intensité du courant en fonction du temps est décrite par l'Équation III-23. Cette équation est valable après le temps de charge de la double couche électrochimique.

$$I(t) = nFSC_x^0 \sqrt{\frac{D_x}{\pi t}} \quad \text{Équation III-23}$$

En pratique, l'intensité du courant est mesurée pendant 3 minutes pour diverses surtensions imposées (potentiels supérieurs en valeur absolue au potentiel de pic obtenu par voltampérométrie cyclique). Le coefficient de diffusion est obtenu, pour $t > 5 R_e C_d$ (temps de charge), à partir de la partie linéaire de la courbe $I = f(t^{-\frac{1}{2}})$.

Équation de Sand

La méthode de Sand est une méthode chronopotentiométrique. Lors de l'application d'un courant, le potentiel enregistré est quasi-constant durant une certaine durée τ à partir de laquelle la concentration interfaciale de l'espèce étudiée est nulle. L'intensité I suit alors l'Équation III-24.

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C_x^0} = nFS \frac{D_x^{1/2} \pi^{1/2}}{2} \quad \text{Équation III-24}$$

En pratique, différentes expériences à courant imposé ont été menées. Le temps τ , à partir duquel le saut de potentiel est observé, a été déterminé graphiquement par la méthode des tangentes (Figure III-15). La fonction linéaire $I = f(\tau^{-\frac{1}{2}})$ est alors tracée pour déterminer le coefficient de diffusion.

Si le courant choisi est trop grand, la durée τ est illisible. Si le courant est trop faible, aucun saut de potentiel n'est observé car la diffusion de l'espèce étudiée est suffisamment rapide pour assurer un potentiel stable. Cette méthode est donc rapide mais elle suppose de connaître le système étudié pour choisir les valeurs d'intensité.

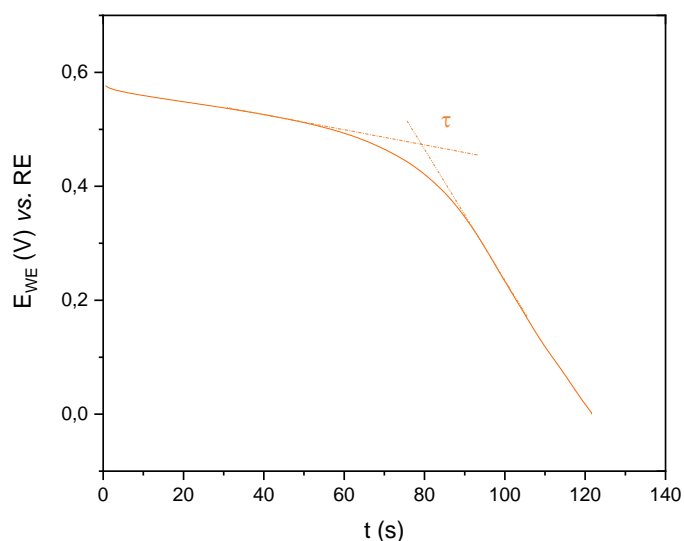


Figure III-15 - Détermination graphique de τ par la méthode des tangentes

e) Implications de ces propriétés en électrochimie

La viscosité, la conductivité ou l'ionité ont une forte influence sur un procédé électrochimique.

En effet, la tension d'une cellule d'électrolyse contient une partie ohmique, ou chute ohmique ΔU (V), traduisant la perte énergétique au sein de la cellule (cf. Chapitre II-1 p.63). En négligeant la résistance des éléments électriques de la cellule (câbles électriques, générateur), cette chute de tension est décrite par l'Équation III-25.

$$\Delta U = R_e I \quad \text{Équation III-25}$$

où R_e est la résistance de l'électrolyte contenu entre les deux électrodes et I l'intensité du courant d'électrolyse. La puissance dissipée P en conséquence de cette chute de tension est, quant à elle, obtenue par l'Équation III-26.

$$P = \Delta U \times I = R_e I^2 \quad \text{Équation III-26}$$

Ainsi, la chute ohmique et la puissance dissipée sont d'autant plus importantes que le courant est élevé. Il est indispensable de diminuer la résistance de l'électrolyte en **augmentant la conductivité** ou en modifiant la géométrie de cellule pour limiter les pertes énergétiques au cours d'une électrolyse.

Il est possible d'illustrer cela en prenant l'exemple concret d'un ensemble de 20 cellules de Moebius (affinage de l'argent) opérant à 500 A et 40 mA.cm⁻² [41]. En supposant que les cathodes en acier inoxydable et les anodes d'argent doré possèdent la même surface immergée (625 cm²) et qu'elles sont séparées de 10 cm, l'évolution de la puissance $R_e I^2$ dissipée pour une cellule en fonction de σ est présentée sur la Figure III-16. Les solvants ioniques génèrent donc une perte énergétique par effet Joule plus importante que les acides minéraux.

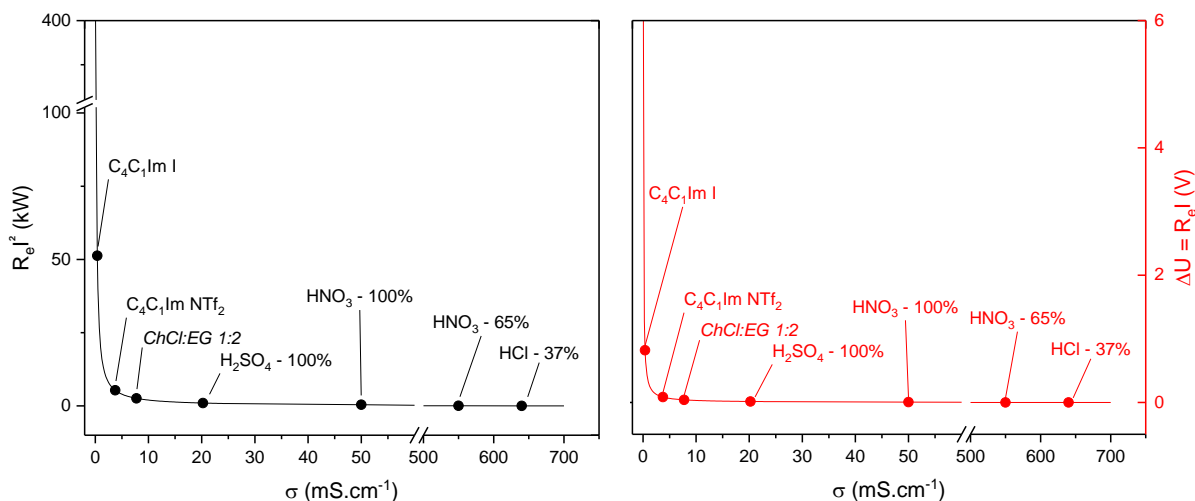


Figure III-16 - Puissance dissipée par effet Joule (gauche noir) et chute ohmique associée (droite rouge) dans l'exemple ci-dessus en fonction de la conductivité ionique de l'électrolyte

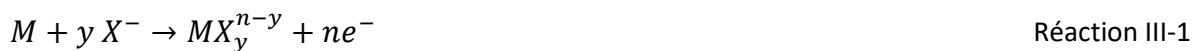
Dans un second temps, les propriétés de transport impactent la vitesse d'une réaction électrochimique. Pour rappel, sous contrôle par le transport de matière, l'expression du courant limite de diffusion prend la forme de l'Équation III-27 (cf. Chapitre II-1 p.62).

$$I_{lim} = nFSD \frac{C^0}{\delta} \quad \text{Équation III-27}$$

avec δ l'épaisseur de la couche de diffusion (m), C^0 la concentration en solution de l'espèce impliquée dans la réaction (mol.m^{-3}) et D son coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). En remplaçant D par sa valeur dans l'équation de Stokes-Einstein (Équation III-13), le courant limite apparaît inversement proportionnel à la viscosité de l'électrolyte. La vitesse de la réaction électrochimique étant proportionnelle au courant (cf. Chapitre II-1 p.59), il en résulte que plus la viscosité d'un électrolyte est faible, plus la vitesse de la réaction v , dans ce cas précis, est grande. Dans la plupart des expériences réalisées, l'ensemble des conditions ci-dessus ne sont pas remplies, cependant, dans l'ensemble des cas, I_{lim} augmente avec le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce active [42].

Enfin, l'ionicté peut jouer un rôle dans les pertes énergétiques et sur la cinétique du procédé électrochimique. En effet, plus elle est grande, moins les espèces ioniques sont associées. Ainsi une ionicté élevée favorise la diffusion des ions et est synonyme d'une conductivité et d'un courant limite plus élevés.

Dans le Chapitre II-4, il a été montré que les réactions anodiques et cathodiques étudiées pouvaient s'écrire sous les formes suivantes ($M = \text{Au}$ ou Pd , $X = \text{Cl}$, Br , I , SCN) :



Il a également été montré que lorsque l'électrode est suffisamment polarisée, l'oxydation du métal à l'anode (Réaction III-1) est généralement contrôlée par le transport de l'espèce X^- du cœur de la solution vers l'électrode tandis que son électrodéposition à la cathode (Réaction III-2) est contrôlée par la diffusion de l'espèce MX_y^{n-y} du cœur de la solution vers l'électrode.

Le transport de matière au sein de la cellule a donc des conséquences majeures sur les cinétiques de réaction. Un électrolyte qui possède une faible viscosité, une conductivité et une ionicté élevée est donc préférable pour limiter les pertes énergétiques et obtenir des vitesses électrochimiques élevées.

2. Influence de la nature des espèces sur les propriétés de transport des solvants ioniques

Cette partie, vise à établir le lien entre la nature des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds et leurs propriétés de transport. Ce travail permet de discriminer les électrolytes en fonction de ces propriétés et d'en sélectionner quelques-uns pour la suite de l'étude.

a) Validation des mesures et modélisation

Comme présenté dans la partie précédente, les données de masse volumique peuvent être modélisées par une fonction linéaire de la température. Les paramètres d'ajustement des données sont disponibles en Annexe III-3.

Concernant la viscosité et la conductivité, le protocole de modélisation des données par les modèles d'Arrhenius et celui de Vogel-Fulcher-Tamman a été validé. L'ajustement des données a été réalisé via le logiciel Origin Pro. Pour l'ajustement des données de l'équation VFT, la fonction prédéfinie *Exp3P1* a été utilisée. Aucun paramètre n'a été fixé. L'ensemble des paramètres de modélisation de la viscosité et de la conductivité sont disponibles en Annexe III-3. La Figure III-17 présente les données ainsi que l'ajustement des données avec ces deux équations pour *ChCl:EG 1:2* et *C₄C₁Im NTf₂*.

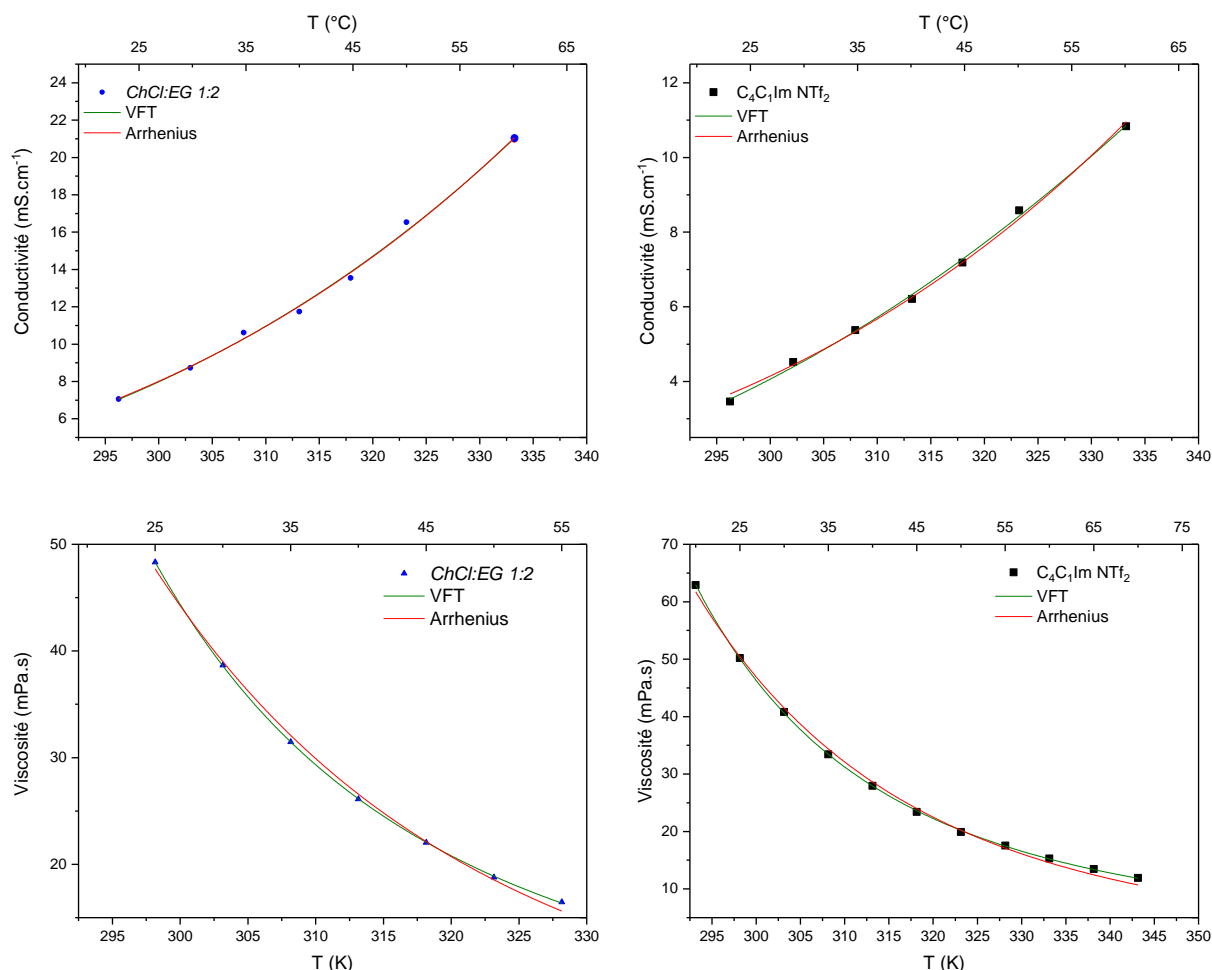


Figure III-17 - Meilleur ajustement des données pour l'équation VFT (vert) et d'Arrhenius (rouge) pour la conductivité ionique (haut gauche) et la viscosité (bas gauche) de *ChCl:EG 1:2* et de la conductivité ionique (haut droite) et la viscosité (bas droite) de *C₄C₁Im NTf₂*

L'utilisation des deux modèles est donc correcte pour décrire l'évolution des propriétés de transport dans la gamme de températures étudiée. Cependant, le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) qui possède trois paramètres ajustables est le plus juste des deux modèles. Le modèle Arrhénien présente

des **déviations à haute et basse température**. Les paramètres d'ajustement des données obtenus sont similaires aux travaux de Tokuda *et al.* pour C_4C_1Im NTf_2 , pour C_4C_1Pyrro NTf_2 [33] ou C_8C_1Im NTf_2 [31].

Cependant, une grande incertitude apparaît sur les paramètres de conductivité, avec des déviations standards supérieures au paramètre. Ces erreurs sont attribuées à l'imprécision de la méthode de mesure, en particulier la lecture de la température (p.141). Les discussions sur l'impact de la nature des liquides ioniques sur les propriétés de transport s'appuieront donc préférentiellement sur les données de viscosité.

Concernant les DES, il y a peu de correspondance entre les divers travaux de la littérature [15], [43], [44]. En effet, les teneurs en eau de ces solvants **sont généralement importantes et variables**. Or, l'eau modifie fortement les propriétés de transport ce qui peut expliquer ces disparités. Ce point est traité plus en détail en fin de chapitre (III-4d).

D'un point de vue pratique, la déviation théorique entre les modèles est présentée en Figure III-18. Ainsi, dans la gamme 293 K - 373 K retenue pour l'étude, l'utilisation de l'un ou l'autre est relativement équivalente pour estimer la viscosité dans l'optique d'une application dans le domaine du recyclage. Le modèle de VFT reste **préférable** car il possède trois paramètres ajustables et est donc plus précis.

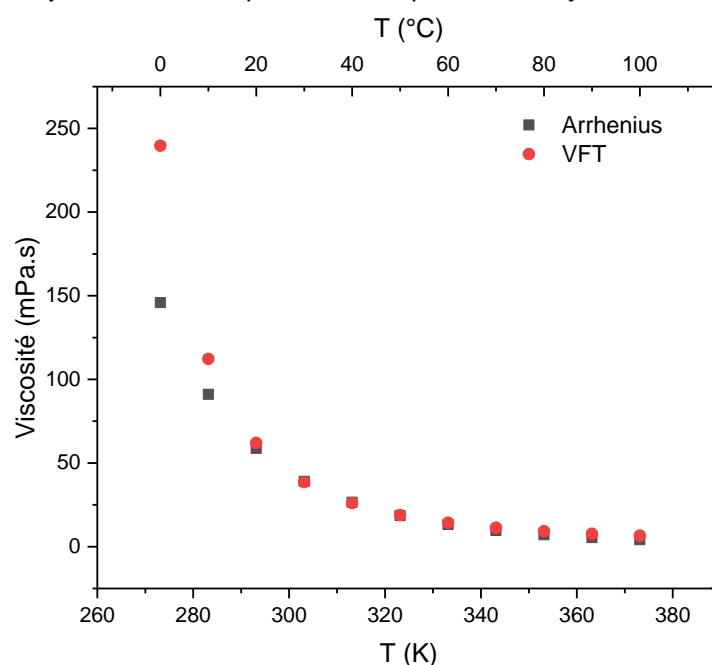
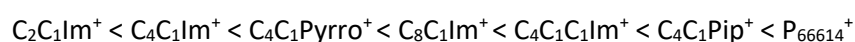


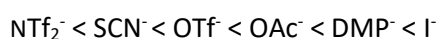
Figure III-18 - Viscosité de $ChCl:EG$ 1:2 entre 273 K et 373 K calculée à partir des paramètres d'ajustement des données des deux modèles : Arrhenius (carré noir) et VFT (rond rouge)

b) Influence de la nature des ions sur les propriétés de transport des liquides ioniques

L'étude des propriétés de transport a été menée sur deux séries de liquides ioniques. La première est une série à anion commun du type C NTf_2 avec C = P_{66614} ; C_4C_1Pip ; $C_4C_1C_1Im$; C_8C_1Im ; C_4C_1Pyrro ; C_4C_1Im ; C_2C_1Im . La seconde série est une série à cation commun du type C_4C_1Im X avec X = NTf_2 ; OAc ; OTf ; DMP ; SCN ; I . L'évolution des viscosités mesurées est présentée en Figure III-19. Dans le cas de la première série, les valeurs de viscosité à 40 °C varient entre 30 et 130 cP selon l'ordre suivant :



Dans le cas des anions à cation commun étudiés, les valeurs de viscosité à 40 °C varient entre 20 et 400 cP selon l'ordre suivant :



Dans le cas de la conductivité molaire ($S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) ces évolutions ne sont pas totalement identiques. A 40 °C, l'ordre croissant suivant est obtenu :

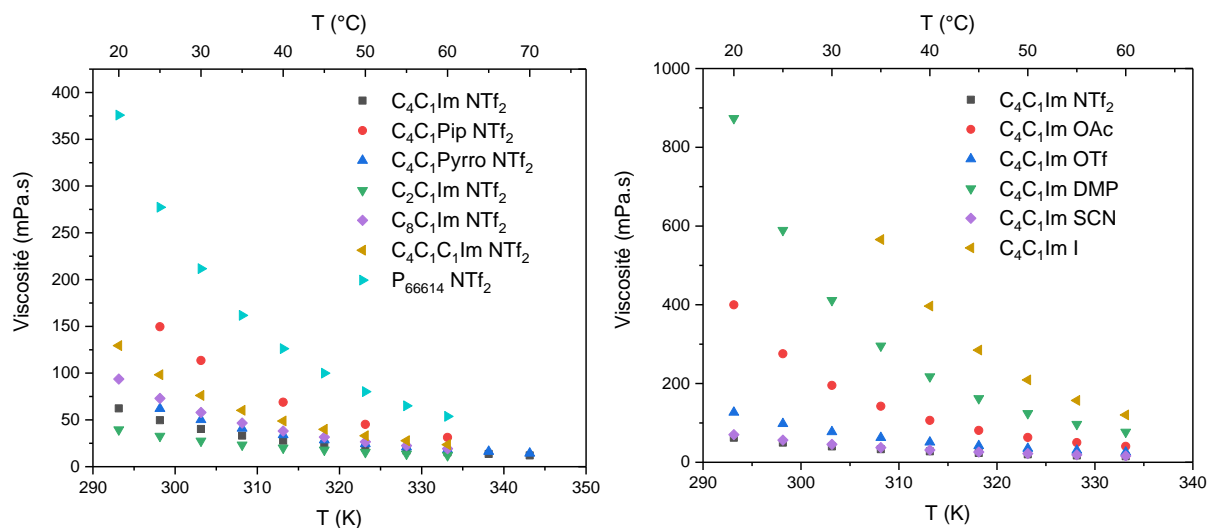
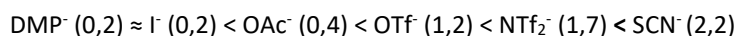
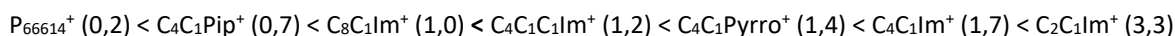
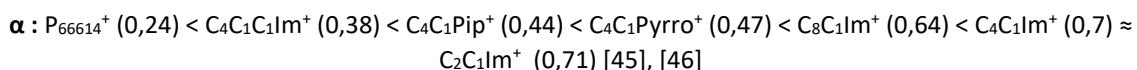


Figure III-19 - Evolution de la viscosité en fonction de la température : influence du cation du liquide ionique (gauche) et de l'anion du liquide ionique (droite)

Le premier paramètre qui permet d'expliquer les tendances observables est l'**acido-basicité au sens de Lewis** du liquide ionique (Figure III-12 p.144). En effet, plus le cation est acide et l'anion basique, plus la force de l'interaction coulombienne cation-anion est grande. La notion de **localisation de la charge** est capitale pour rendre compte de ce paramètre. Les liquides ioniques à cations imidazolium possèdent des viscosités faibles par rapport aux autres liquides ioniques à anion NTf_2^- . En effet, contrairement aux cations P_{66614}^+ , $C_4C_1\text{Pyrro}^+$ et $C_4C_1\text{Pip}^+$, les cations imidazolium possèdent une charge qui n'est pas localisée sur un azote ou un phosphore mais délocalisée sur l'ensemble du cycle aromatique. Au niveau des anions, les halogénures possèdent des charges plus localisées que l'anion NTf_2^- ce qui explique les viscosités élevées des liquides ioniques « halogénés » en comparaison aux liquides ioniques contenant NTf_2^- .

Le second paramètre est l'**acido-basicité au sens de Brønsted** des liquides ioniques. Elle influe sur la force des liaisons H entre les ions et est décrite par les paramètres α et β de Kamlet-Taft qui estiment respectivement le caractère donneur et accepteur de liaison H.



Les anions OAc^- et DMP^- sont considérés comme fortement basiques et forment des liaisons hydrogène fortes avec le cation $C_4C_1\text{Im}^+$ en comparaison avec $C_4C_1\text{Im}^+ - \text{NTf}_2^-$. Ceci peut expliquer la viscosité importante des liquides ioniques contenant les anions OAc^- ou DMP^- malgré leur charge délocalisée. La basicité de l'anion s'accompagne généralement d'une **hydrophilie** marquée qui peut fausser les interprétations. Safarov *et al.* [48] rapportent une viscosité de 450 cP à 25 °C pour $C_4C_1\text{Im OAc}$ contenant 300 ppm d'eau alors que la valeur mesurée durant ce travail est de 300 cP à la même température pour 10 000 ppm d'eau. La comparaison entre $C_4C_1\text{Im I}$ et $C_4C_1\text{Im SCN}$ montre que le paramètre β n'est pas suffisant pour expliquer les disparités de propriétés de transport. Le paramètre

α ne permet pas non plus de les expliquer. Les cations $C_8C_1Im^+$ et P_{66614}^+ ont en effet des coefficients α semblables mais des viscosités éloignées.

Enfin, le dernier paramètre est **la géométrie des espèces**. En effet, plus une espèce est volumineuse, moins elle est mobile. De plus, la présence de longues chaînes alkyles entraîne une augmentation des interactions de van der Waals [31], [49], [50]. La symétrie des ions a également une importance : les viscosités des liquides ioniques à cations $C_nC_nIm^+$ sont systématiquement plus grandes que celles des cations $C_nC_1Im^+$ [51].

La Figure III-20 présente l'influence sur la viscosité des trois paramètres décrits ci-dessus.

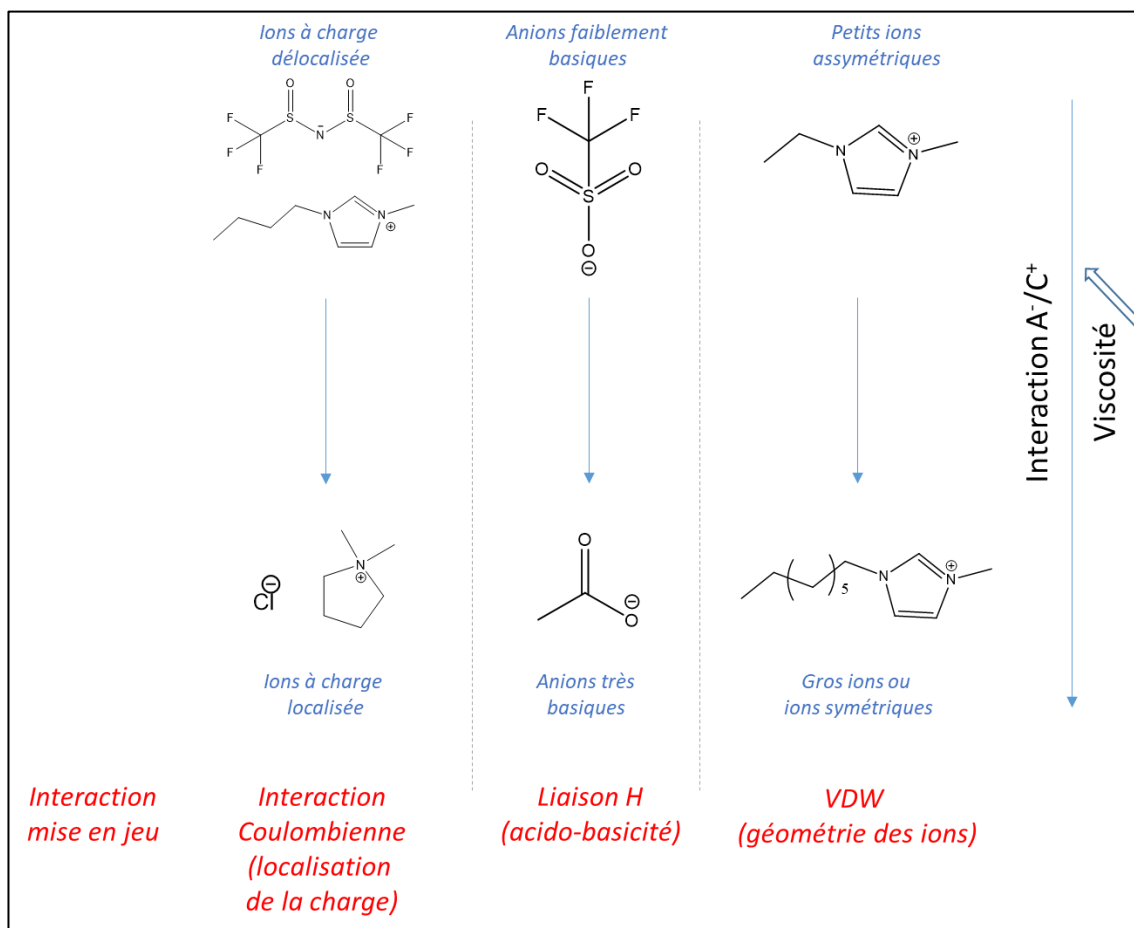


Figure III-20 - Impact du choix des ions sur la viscosité des liquides ioniques

Certaines interactions, comme le π -stacking, n'ont pas été prises en compte. Cependant, ce graphique permet *a priori* de choisir le cation et l'anion d'un liquide ionique pour avoir la viscosité la plus faible possible. Cela implique des charges délocalisées, un anion faiblement basique (estimable avec le paramètre β) et des ions de petite tailles (estimable avec le rayon ionique) mais non symétriques.

Pour les deux séries étudiées, la Figure III-21 met en avant la dépendance de la conductivité à l'inverse de la viscosité (Équation III-14 p.139).

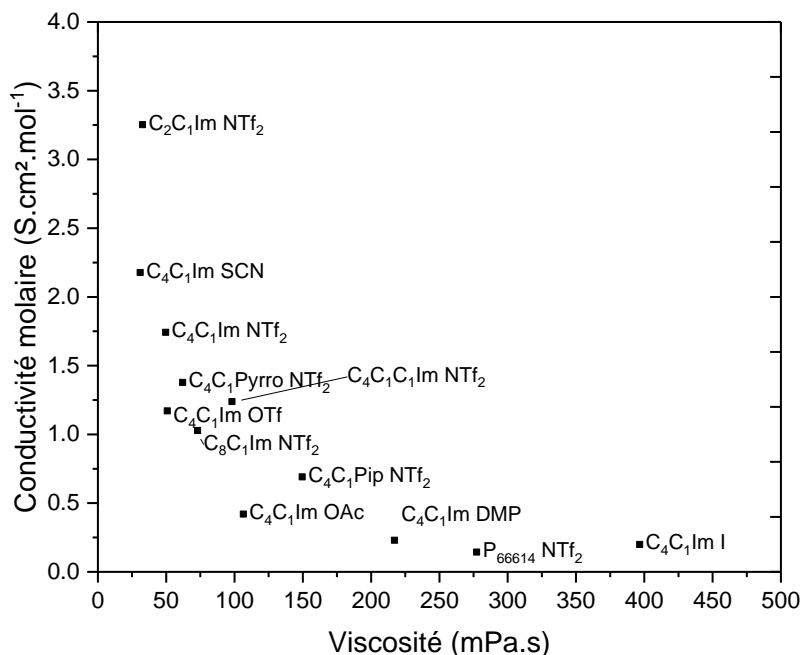


Figure III-21 - Les propriétés de transport des divers liquides ioniques testés à 40 °C

Comme présenté dans le Chapitre I-3, les halogénures sont de bons complexants des métaux précieux. Cependant, les liquides ioniques « halogénés » ne correspondent pas aux critères décrits précédemment car ils possèdent une charge localisée, un caractère basique important et une forte symétrie. Ainsi, pour ces anions, l'utilisation de mélanges comme ceux présentés dans le Chapitre I-4 est primordiale pour des procédés à basse température.

c) Justification des mélanges de liquides ioniques

Un mélange de liquides ioniques permet généralement de combiner les propriétés de deux liquides ioniques différents. Le concept utilisé ici repose sur le mélange d'un liquide ionique diluant aux propriétés de transport avantageuses (faible viscosité et forte conductivité) et d'un liquide ionique complexant dont les propriétés de transport sont réhébitoraires pour une utilisation à basse température. En raisonnant uniquement en termes de propriétés de transport, le choix aurait dû se tourner vers C₂C₁Im NTf₂ (cf. Figure III-21 p.153) mais le liquide ionique diluant choisi est C₄C₁Im NTf₂ car outre ses **propriétés de transport** correctes, il est disponible en quantité au laboratoire et largement étudié dans la littérature. Ce concept est particulièrement intéressant pour des liquides ioniques complexants comme C₄C₁Im Cl qui sont **solides à température ambiante**. Les propriétés de transport des mélanges utilisés dans le Chapitre II-1d ont été caractérisées.

La viscosité des mélanges de type C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}X_{0,03} (X = NTf₂, OAc, OTf, DMP, SCN, I, Cl, Br, NO₃, MeSO₃ et DCA) en fonction de la température est présentée en Figure III-22.

Les dix mélanges étudiés possèdent des viscosités à 40 °C comprises entre 28 et 32 cP et des conductivités ioniques comprises entre 5,9 et 7,2 mS.cm⁻¹. Dans ce type de mélange, qui correspond environ à 0,1 M de liquide ionique complexant, les propriétés de transport sont **similaires à celles du liquide ionique diluant C₄C₁Im NTf₂**. Cette observation est valable pour divers cations.

Cependant, d'après la partie théorique, la vitesse de la réaction de dissolution électrochimique d'un métal augmente avec la concentration en espèce complexante. Or, dans le cas des mélanges de liquides ioniques « halogénés », l'augmentation de la concentration en liquide ionique complexant dans le liquide ionique diluant entraîne une augmentation de la viscosité et une diminution de la

conductivité (Annexe III-3). Il faut donc trouver un **compromis** entre concentration et propriétés de transport.

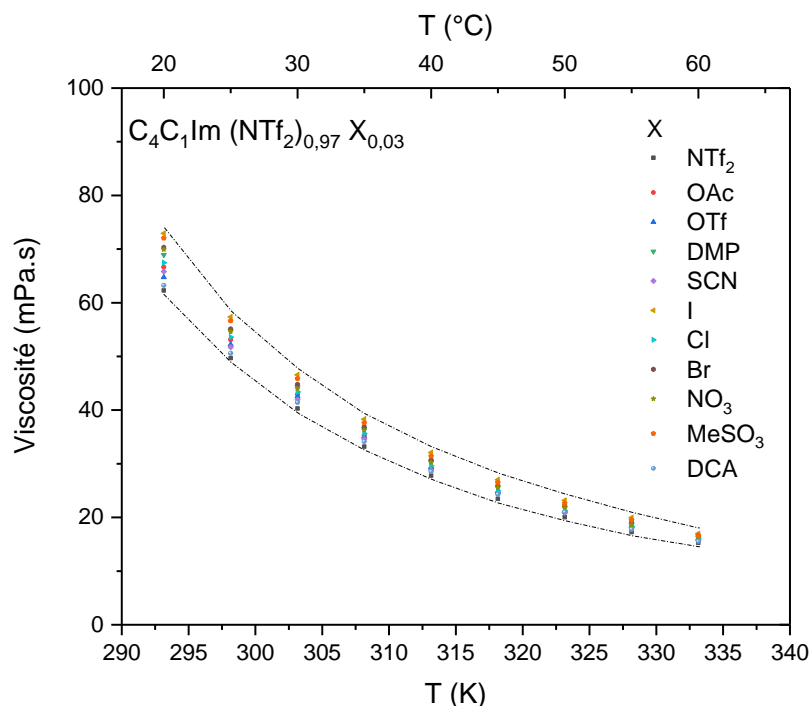


Figure III-22 - Viscosité en fonction de la température pour les mélanges de liquides ioniques de type C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}X_{0,03}

Le cas de l'anion thiocyanate est particulier. En effet, l'anion thiocyanate est un complexant de l'or et contrairement aux liquides ioniques à anion halogénure, C₄C₁Im SCN possède une viscosité faible [52]. La Figure III-23 montre que l'utilisation du mélange de liquides ioniques n'est alors pas avantageuse : bien que la viscosité du mélange soit plus faible que celle de C₄C₁Im SCN, sa conductivité ionique est presque deux fois plus faible. En effet, le liquide ionique C₄C₁Im SCN (5,3 M) possède **une**

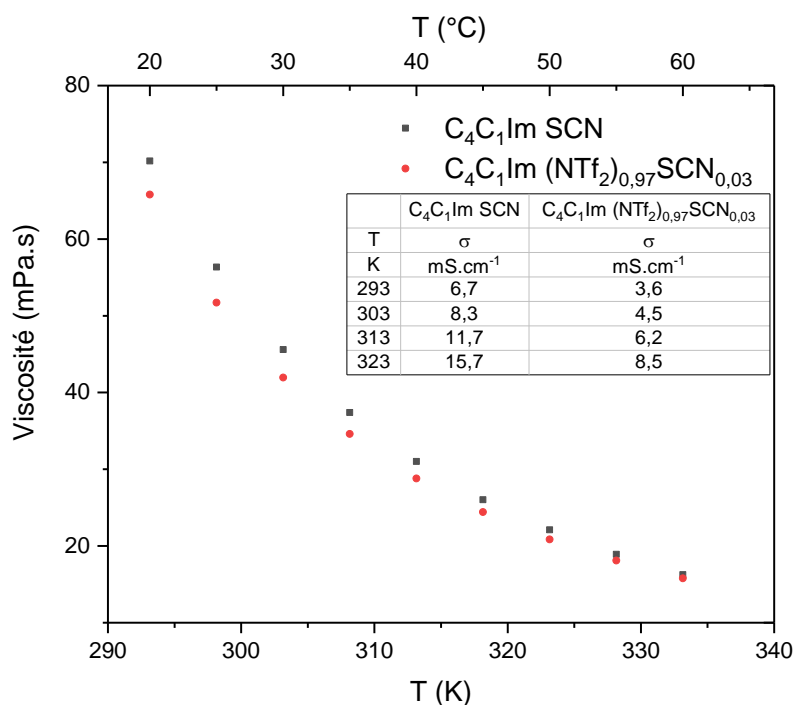


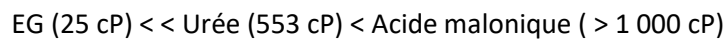
Figure III-23 - Viscosité et conductivité de C₄C₁Im SCN (carré noir) et de C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}SCN_{0,03} (rond rouge) en fonction de la température

concentration ionique supérieure à $C_4C_{1}Im (NTf_2)_{0,9}SCN_{0,03}$ (3,5 M). De plus, la comparaison entre la conductivité ionique molaire de ces deux liquides ioniques entre 293 K et 323 K montre que celle du liquide ionique thiocyanate est 30 % plus grande que celle du mélange. L'anion SCN^- qu'il contient est plus petit que l'anion NTf_2^- (261 Å contre 362 Å) et doit donc **diffuser plus facilement** ce qui explique cette disparité de conductivité ionique molaire.

d) Influence de la composition des DES sur leurs propriétés de transport [15], [53]

Sur le principe, les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds sont très différents. Les premiers sont des sels, c'est-à-dire des **composés purs**, tandis que les seconds sont des **mélanges de composés purs**, qui pour une certaine composition forment un eutectique « profond ».

Les solvants eutectiques profonds sont composés d'une espèce accepteuse de liaison H (HBA) qui est un sel ionique et d'une espèce donneuse de liaison H (HBD). Dans cette étude, les solvants eutectiques profonds caractérisés contiennent le sel de chlorure de choline comme HBA et l'éthylène glycol, l'urée, la thiourée ou l'acide malonique comme HBD. Les valeurs de viscosité obtenues à 40 °C augmentent selon l'ordre suivant :



Dans le cas de l'acide malonique, l'appareil n'a pas pu afficher de valeur de viscosité à 40 °C car sa viscosité est trop importante à cette température.

Le mélange *ChCl:Thiourée 1:2* n'est pas liquide à 40 °C. Le choix s'est alors porté sur le mélange ternaire *ChCl:Thiourée:EG 1:1:1*. Ce dernier est assez visqueux à 40 °C (106 cP).

Comme pour les liquides ioniques, les disparités de propriétés de transport sont importantes au sein des solvants eutectiques profonds. De manière générale, les HBA utilisés sont des sels associant une base dure selon la théorie HSAB (chlorure, bromure, acétate) à un acide mou (ammonium, phosphonium, Zn^{2+}). L'ajout d'HBD contribue à diminuer l'interaction cation-anion. Plus le HBD a un caractère donneur fort plus le liquide formé est fluide. Cependant, en particulier dans le cas des acides, des **dimérisations** ou de larges réseaux de liaisons H peuvent conduire à une augmentation importante de la viscosité (cas de l'acide malonique) [54].

Des **espèces faiblement volumineuses** sont favorables : **les alcools à chaînes courtes** sont les HBD qui confèrent aux DES les viscosités les plus faibles [53]. Il est également important de réduire le nombre de sites donneurs. En effet, le mélange *ChCl:HBD 1:2* présente une viscosité de 48 cP lorsque le donneur d'hydrogène est l'éthylène glycol (2 fonctions hydroxyle) et de 259 cP lorsque le HBD est le glycérol (3 fonctions). La viscosité à 25 °C de quelques DES en fonction de l'HBD utilisé est donnée en Figure III-24 [43], [55].

Contrairement aux liquides ioniques fluorés, ces solvants sont considérés **comme hydrophiles**. La présence d'eau modifie les interactions entre les divers composants du DES. Dans la plupart des cas, le DES est un **ternaire HBA-HBD-Eau** ce qui rend difficile les interprétations nature chimique-propriétés de ces solvants. L'impact de l'eau est traité en détail en fin de chapitre (III-4d).

Le mélange *ChCl:EG 1:2*, très répandu dans la littérature a été sélectionné pour ses propriétés de transport et son intérêt en électrochimie pour la récupération de Au et Pd. D'autres HBD (phénol, éthanolamine, propanediol, butanediol) ou d'autres HBA comme les cations ammonium quaternaire à chaînes alkyles courtes (N_{3334}^+ , N_{2222}^+ ...) associés à des anions halogénure (Cl^- ou Br^-) auraient pu être considérés.

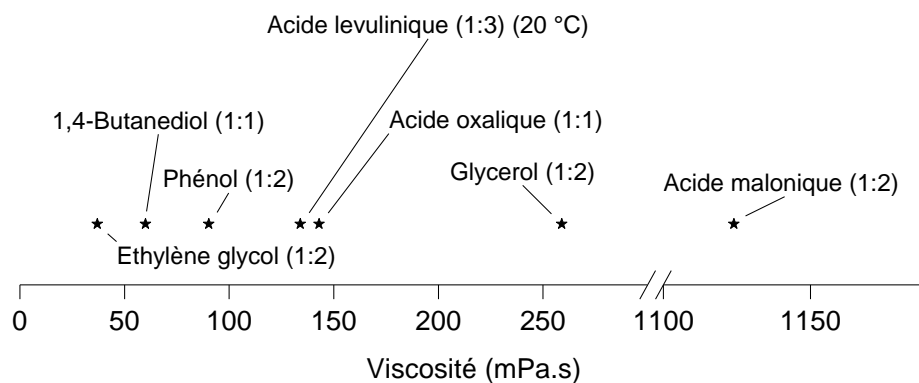


Figure III-24 - Viscosité à 25 °C de divers DES du type ChCl:HBD en fonction du type de HBD

e) Trois systèmes d'intérêt

Les résultats expérimentaux des Chapitres II et III mettent en évidence l'intérêt de trois électrolytes complexants qui permettent de dissoudre les métaux précieux étudiés et qui possèdent de **faibles viscosités** à 40 °C (de 25 et 35 cP) et de **bonnes conductivités** ioniques (Figure III-25) :

- le mélange de liquides ioniques $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ avec une concentration en chlorures de 0,1 M pour la dissolution de l'or et du palladium ;
- le solvant eutectique profond *ChCl:EG 1:2* avec une concentration en chlorures de 4,2 M pour la dissolution de l'or et du palladium ;
- le liquide ionique pur $C_4C_1Im SCN$ avec une concentration en thiocyanate de 5,3 M. Il permet une dissolution sélective de l'or par rapport au palladium.

Les deux derniers possèdent une **concentration ionique plus élevée**, et donc une meilleure conductivité ionique, que le mélange $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (3,5 M). De plus, ils possèdent des concentrations en espèces complexantes (SCN^- ou Cl^-) plus grandes. Cela permet d'atteindre des vitesses de dissolution des métaux plus importantes dans ces électrolytes.

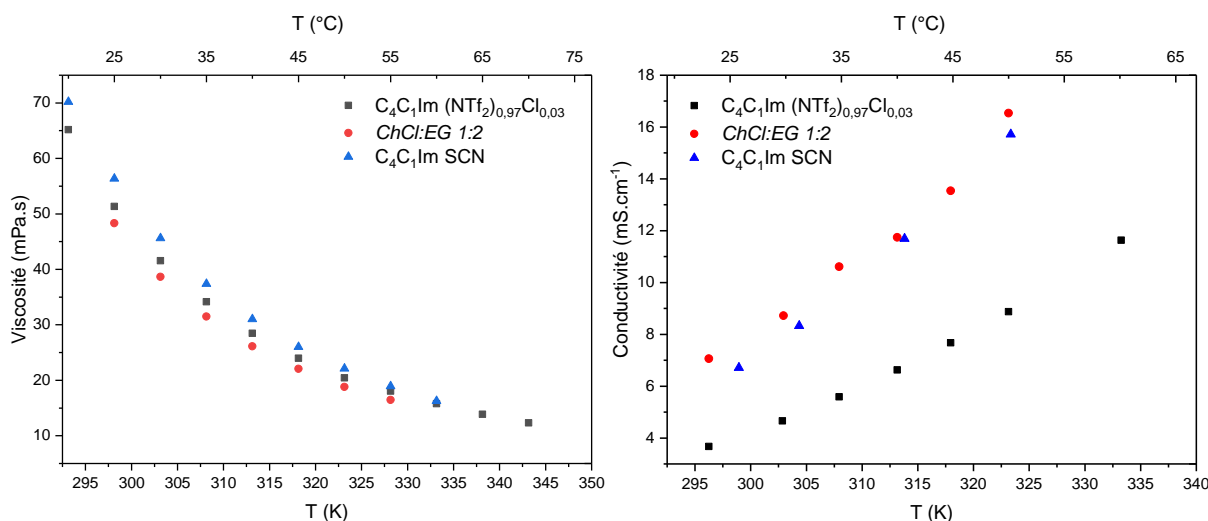


Figure III-25 - Viscosité (gauche) et conductivité ionique (droite) en fonction de la température pour les trois électrolytes d'intérêt : $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ (carré noir), *ChCl:EG 1:2* (rond rouge) et $C_4C_1Im SCN$ (triangle bleu)

3. Ionicité, diffusion des ions et impact sur le procédé EL-ECD

L'**association ionique** est un paramètre important à prendre en compte dans le cadre d'un procédé électrochimique car il conditionne la disponibilité des espèces actives. Dans cette partie, une comparaison entre les méthodes de calcul d'ionicité basées sur la loi de Walden et sur la diffusion mesurée par RMN, est effectuée. Ces deux outils permettent de discuter des coefficients de diffusion des espèces dans les électrolytes d'intérêt et leur implication sur le procédé électrochimique global. En parallèle, la mesure des coefficients de diffusion des espèces actives du procédé via diverses méthodes électrochimiques est également présentée. Enfin, les différentes valeurs de coefficient de diffusion ont été utilisées pour discuter des vitesses limites de réaction cathodique et anodique.

a) Le graphique de Walden : outil d'estimation des propriétés de transport

L'utilisation de la loi de Walden dans le cadre des liquides ioniques est sujette à caution. En effet, il est difficile de considérer les ions des liquides ioniques comme infiniment dilués. Cependant, elle constitue un outil intéressant pour discriminer des électrolytes en fonction de leurs propriétés de transport. La représentation de Walden est donnée pour certains LI et DES sur la Figure III-26. Les droites vertes ont été ajoutées arbitrairement : elles délimitent la zone I qui contient les électrolytes étudiés ayant une viscosité inférieure à 100 cP et une conductivité ionique molaire supérieure à 2 S.cm².mol⁻¹ à 40 °C. Plus un électrolyte est **en haut à droite** sur cette représentation, plus il a des propriétés de transport avantageuses. La quasi-totalité de ces espèces présente moins de 50 % (ligne pointillée rouge) de déviation à l'idéalité (ligne pointillée noire).

Dans le cas des mélanges de liquides ioniques, aucune déviation supplémentaire à l'idéalité notable n'a été observée quel que soit le LI diluant ou la concentration en chlorures dans les mélanges C₄C₁Im (NTf₂)_{1-x}Cl_x (x < 0,22). Deux cas particuliers se détachent sur le graphique ci-dessus : le liquide ionique P₆₆₆₁₄ NTf₂ considéré comme **faiblement ionique** et ChCl:U 1:2 considérée comme « **superionique** ».

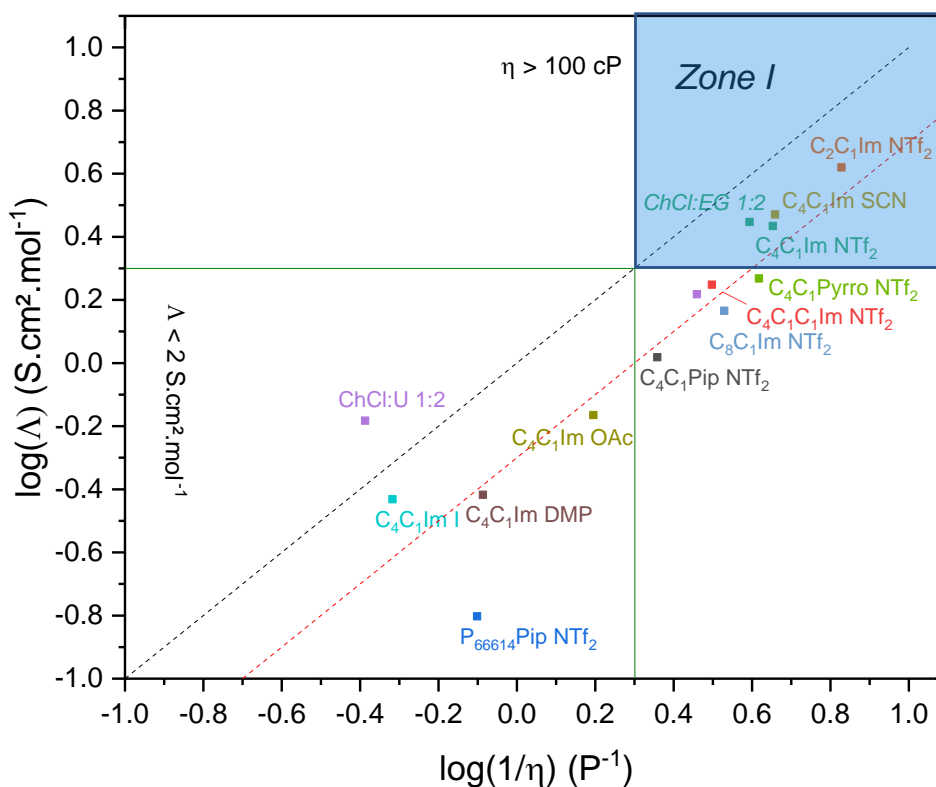


Figure III-26 - Représentation de Walden de plusieurs électrolytes à 40 °C. Pointillé noir : courbe idéale KCl (0,01 M)
Pointillé rouge : écart de 50 % à la courbe idéale / Droites vertes arbitraires

Cas particulier : $P_{66614} NTf_2$ un liquide pas si « ionique » ?

Le cas des liquides ioniques phosphonium à longues chaînes alkyles a été étudié par MacFarlane *et al.* en 2009 [22]. Les auteurs concluaient sur la présence d'interactions moléculaires (paires d'ions, agrégats, réseaux d'ions) plus fortes dans ces liquides ioniques que dans le cas de liquides ioniques plus proches de l'idéalité comme C_4C_1Im DCA. Dans le cas de $P_{66614} NTf_2$, il est possible de supposer la présence d'une nano ségrégation des chaînes alkyles dans une zone apolaire et une concentration des têtes chargées dans une zone polaire comme proposée dans $P_{66614} Cl$ [56]. Ces phénomènes sont également observables via des mesures SWAXS pour des cations imidazolium ayant des longueurs de chaînes supérieures à 4 carbones [51], [57]. Ces **hétérogénéités structurales** induisent des écarts importants à l'équation de Nernst-Einstein (Équation III-14 p.139), basée sur un milieu continu, ce qui explique la position de ce liquide ionique dans la représentation de Walden.

Cas particulier : $ChCl:U$ 1:2 solvant superionique ?

$ChCl:U$ 1:2, contrairement à $ChCl:EG$ 1:2, est considéré comme un liquide superionique d'après la représentation de Walden de la Figure III-27. Le tableau de cette même figure montre en effet une ionicité supérieure à 100 % pour $ChCl:U$ 1:2 contrairement à $ChCl:EG$ 1:2.

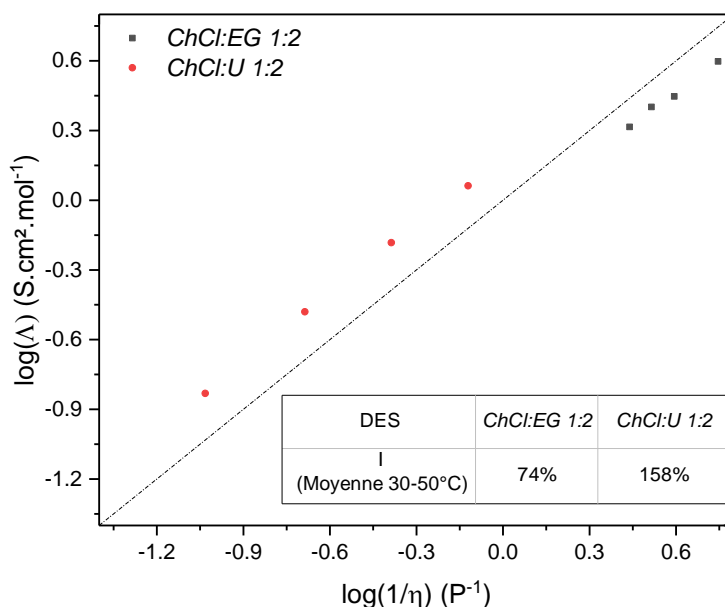


Figure III-27 - Représentation de Walden pour $ChCl:EG$ 1:2 (Carré noir) et $ChCl:U$ 1:2 (Rond rouge) à différentes températures. Pointillé noir : courbe idéale de Walden KCl (0,01 M)

Cette différence entre les deux DES avait déjà été observée par Reuter *et al.* [58] :

- dans $ChCl:EG$ 1:2 et la $ChCl:Gly$ 1:2, de faibles déviations aux lois de Stokes-Einstein et de Nernst-Einstein (Équation III-13 et Équation III-14 p.139) sont observées. La diffusion des ions dans ces milieux peut donc être représentée par « une sphère qui évolue en mouvement de translation dans un milieu visqueux continu » ;
- dans $ChCl:U$ 1:2, une déviation importante aux lois précédentes est observée. La diffusion des charges par transport structural est non négligeable.

Le mécanisme de **Grotthuss** est présent dans les acides minéraux concentrés comme HNO_3 ou H_2SO_4 ce qui explique leur caractère superionique d'après le graphique de Angell-Walden (p.140). Comme ces acides, $ChCl:U$ 1:2 est connu pour posséder un réseau de liaisons hydrogène important ce qui pourrait valider un **transport de charge d'origine structural** [59]. Cependant, dans le cas de $ChCl:U$ 1:2, ce réseau induit une hausse importante de la viscosité qui entraîne une diminution du transport de

charge véhiculaire par rapport à *ChCl:EG 1:2*. Cette diminution de la mobilité des espèces induit des vitesses de dissolution de l'or et du palladium plus faibles dans ce milieu (cf. Chapitre II-2c p.82).

Influence de la température

La majorité des liquides ioniques et surtout les DES présentent une diminution de l'ionicté en fonction de la température. Cela semble contre-intuitif car l'augmentation de la température a tendance à diminuer les interactions interioniques et donc à augmenter l'ionicté. Pandey *et al.* ont montré cette diminution d'interaction à travers l'évolution du caractère acide (paramètre α et $E_T(30)$) et basique (paramètre β) de *ChCl:EG 1:2* [60]. Dans cette étude, le caractère acide décroît avec la température tandis que le caractère basique reste constant.

Ainsi, la diminution de l'ionicté prédite par la théorie de Walden-Angell doit donc être liée à une autre forme d'interaction : **la liaison hydrogène**.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces évolutions :

- une **fragilisation/rupture** du réseau de liaisons H à haute température entraînant une diminution du transfert de charge de type **Grotthuss** et donc une diminution de la conductivité ;
- soit au contraire une augmentation de la force des liaisons H entraînant une diminution du transport véhiculaire via la formation d'espèces neutres ou de larges agrégats.

La première hypothèse est la plus probable car le transport par le **mécanisme de Grotthuss** est généralement dominant à basse température [61].

Corrections du graphique de Walden par le rayon ionique

Comme présenté précédemment (p.139), la solidité théorique de l'exploitation de la représentation de Walden en termes de liaisons intermoléculaires est discutable. Une correction a été proposée par MacFarlane pour prendre en compte les rayons ioniques des espèces sur la diffusion (Fonction III-2) [22]. Cette correction entraîne une forte diminution de ΔW et donc une augmentation de l'ionicté prédite. Pour $C_4C_1Im\ SCN$ et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ cette correction translate les points vers la ligne

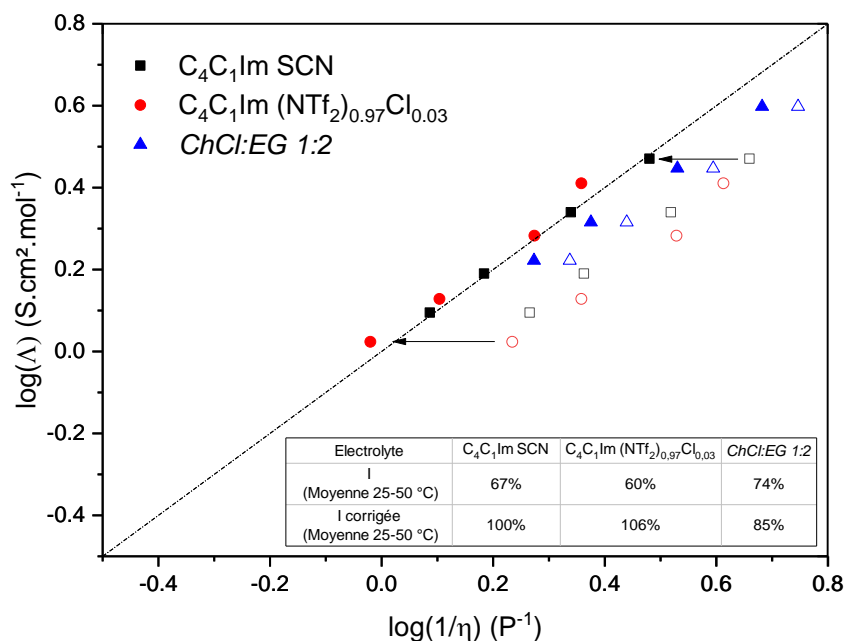


Figure III-28 - Influence de la correction par les rayons ioniques sur la représentation de Walden des trois électrolytes d'intérêt
Formes pleines : valeurs corrigées – formes vides : valeurs non corrigées

d'idéalité (Figure III-28). Dans les deux cas, l'ionicité est alors considérée comme totale ou supérieure à 100 % par cet outil. Pour *ChCl:EG 1:2*, la valeur d'ionicité reste inférieure à 100 %.

Les valeurs d'ionicité et d'ionicité corrigée à 25 °C obtenues par la représentation de Walden sont reportées dans le Tableau III-2. Le facteur correctif appliqué à $1/\eta$ est égal à $(1/R_+ + 1/R_-)$ en Å⁻¹.

Tableau III-2 - Ionicité obtenue par la déviation à l'idéalité de Walden et ionicité corrigée par les rayons ioniques à 25 °C

<i>Electrolyte</i>	<i>I_{Walden}</i>	<i>I corrigée</i>	<i>Facteur correctif</i>
<i>C₄C₁Im NTf₂</i>	59 %	98 %	0,5
<i>C₄C₁Im OTf</i>	62 %	101 %	0,6
<i>C₄C₁Im SCN</i>	68 %	102 %	0,7
<i>C₄C₁Im I</i>	73 %	114 %	0,7
<i>C₄C₁Im DMP</i>	52 %	88 %	0,6
<i>C₄C₁Im OAc</i>	45 %	70 %	0,6
<i>C₂C₁Im NTf₂</i>	65 %	115 %	0,6
<i>C₈C₁Im NTf₂</i>	45 %	86 %	0,5
<i>C₄C₁Pyrrro NTf₂</i>	46 %	87 %	0,5
<i>C₄C₁Pip NTf₂</i>	47 %	88 %	0,5
<i>C₄C₁C₁Im NTf₂</i>	60 %	111 %	0,5
<i>P₆₆₆₁₄ NTf₂</i>	20 %	45 %	0,4
<i>ChCl:EG 1:2</i>	77 %	89 %	0,9
<i>ChCl:U 1:2</i>	141 %	163 %	0,9

Les rayons ont été calculés par modélisation moléculaire selon la méthode décrite par Zhao et Trulhar [62]. Les rayons obtenus sont disponibles en Annexe III-4 et comparables à ceux rapportés par MacFarlane *et al.* [22].

Cette correction pose de nombreuses questions. Dans certains cas, on observe des caractères superioniques inattendus (*C₄C₁Im I*). Dans le cas de *C₄C₁Im SCN*, la correction suggère une dissociation totale, ce qui semble **improbable** dans le cas d'un milieu ionique concentré comme un liquide ionique.

L'utilisation de rayons ioniques calculés présente une incertitude importante. En effet, le calcul ne prend pas en compte la présence de charges ni de voisins. Ce calcul revient à considérer que le rayon hydrodynamique de l'équation de Stokes-Einstein (Équation III-13 p.139) est équivalent au rayon moléculaire de « l'ion non chargé ». En théorie, ce rayon dépend de l'environnement de l'espèce et est différent pour une même molécule dans deux solvants.

En conclusion, la relation $\Lambda_{NE} = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ n'est pas triviale et la validité des équations de Stokes-Einstein et de Nernst-Einstein (Équation III-13 et Équation III-14 p.139) doit être remise en question dans le cas des liquides ioniques. Une cause importante de déviation semble provenir de la présence d'un transfert de charges structural non négligeable dans les liquides ioniques voire important dans les DES [36], [63].

b) Ionicité expérimentale : comparaison avec l'ionicité empirique de Walden

La mesure de l'ionicité via la mesure de coefficients de diffusion RMN revient à considérer la validité de la relation de Nernst-Einstein. Les seules hypothèses à considérer sont la **diffusion isotrope des espèces** et une **absence de convection** au cours de la mesure. Contrairement à l'outil précédent, cette technique n'est utilisable que pour certains ions. En effet, il est primordial que l'ion étudié porte des atomes qui possèdent de fortes abondances isotopiques et des moments quadripolaires faibles. Ces techniques de diffusion ont été utilisées uniquement pour les atomes ^{19}F et ^1H . Il est donc difficile d'obtenir les coefficients de diffusion des anions complexants, à savoir les halogénures ou les thiocyanates. En conséquence, l'ionicité expérimentale I_{RMN} de $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$, $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im I}$ et de ChCl:EG 1:2 n'a pas pu être déterminée.

Les valeurs d'ionicité expérimentales (I_{RMN}) obtenues pour les autres électrolytes sont reportées dans le Tableau III-3 et comparées à celles obtenues à partir de la représentation de Walden (I_{Walden}). Les coefficients de diffusion obtenus par RMN sont également compilés dans ce tableau.

Tableau III-3 - Ionicité obtenue par la déviation à l'idéalité de Walden I_{Walden} et l'ionicité obtenue par RMN I_{RMN} (25 °C)
Coefficients de diffusion des cations et des anions des différents liquides ioniques

Electrolyte	I_{RMN}	I_{Walden}	D^+ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	D^- ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im NTf}_2$	58 %	59 %	2,92	2,14
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im OTf}$	57 %	62 %	1,68	1,29
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$	-	68 %	2,53	-
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im I}$	-	73 %	0,23	-
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im DMP}$	42 %	52 %	0,73	0,58
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im OAc}$	38 %	45 %	0,48	0,58
$\text{C}_2\text{C}_1\text{Im NTf}_2$	63 %	65 %	5,54	3,26
$\text{C}_8\text{C}_1\text{Im NTf}_2$	51 %	45 %	1,44	1,40
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrro NTf}_2$	59 %	46 %	1,88	1,56
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip NTf}_2$	64 %	47 %	0,75	0,67
$\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im NTf}_2$	65 %	60 %	1,52	1,12
$\text{P}_{66614} \text{NTf}_2$	38 %	20 %	0,24	0,29
ChCl:EG 1:2	-	77 %	2,86	-

De manière générale, **une bonne corrélation** entre les valeurs mesurées par la loi de Walden et celles mesurées par RMN est observée pour les liquides ioniques imidazolium. Les valeurs d'ionicité obtenues sont proches de celles rapportées par Tokuda *et al.* [64] [65]. Cependant, de larges différences apparaissent pour les liquides ioniques composés d'autres cations.

Cette tendance est également observée en Tableau III-4 pour les mélanges de liquides ioniques en considérant la contribution de l'espèce complexante comme négligeable devant celle de NTf_2 .

En outre, la mesure des coefficients de diffusion par RMN permet de confirmer l'apport du transfert de charge structural dans la conductivité de ChCl:EG 1:2 . En effet, une **décorrélation** entre les coefficients de diffusion du proton hydroxyle et celui des autres protons de l'ion cholinium apparaît lorsque le temps de diffusion Δ augmente (Figure III-14 p.145). En effet, pour de longs temps de diffusion Δ , le coefficient de diffusion de ce proton tend vers le coefficient de diffusion de l'éthylène glycol ce qui implique **un transfert de proton entre l'ion Ch^+ et l'éthylène glycol**.

Tableau III-4 - Ionicité obtenue par la déviation à l'idéalité de Walden I_{Walden} et de l'ionicité obtenue par RMN I_{RMN} (25 °C) pour les mélanges de liquides ioniques

Electrolyte	I_{RMN}	I_{Walden}
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	59 %	62 %
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$	57 %	59 %
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Br_{0,03}$	62 %	62 %
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}I_{0,03}$	63 %	63 %
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}SCN_{0,03}$	54 %	52 %
$C_2C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	73 %	80 %
$C_8C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	45 %	39 %
$C_4C_1Pyrro (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	58 %	62 %

c) Extrapolation des coefficients de diffusion des anions complexants : impact sur la réaction de dissolution électrochimique des métaux précieux

Il a été montré précédemment que les réactions de dissolution des métaux précieux peuvent s'écrire sous la forme suivante :



Ces réactions électrochimiques sont contrôlées par la diffusion des anions complexants X^- vers l'électrode. Il est donc important de connaître la valeur des coefficients de diffusion de ces espèces.

Estimation des coefficients de diffusion via la loi de Walden

La corrélation entre l'ionicité de Walden et l'ionicité RMN permet de calculer ces coefficients de diffusion **inconnus**. La valeur de l'ionicité de Walden permet de calculer Λ_{NE} connaissant Λ_{Imp} . En utilisant les coefficients de diffusion des cations Ch^+ et $C_4C_1Im^+$ mesurés par RMN, il est possible de calculer les coefficients de diffusion de Cl^- dans $ChCl:EG$ 1:2 et de SCN^- dans C_4C_1Im SCN (Tableau III-5).

Tableau III-5 - Coefficients de diffusion de l'anion complexant à 25 et 40 °C dans les trois électrolytes d'intérêt obtenus par la corrélation Ionicité de Walden/Ionicité RMN

Electrolytes	$D_{X^-} (25\text{ °C})$ $10^{-11} m^2.s^{-1}$	$D_{X^-} (40\text{ °C})$ $10^{-11} m^2.s^{-1}$
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	-	0,4
C_4C_1Im SCN	2,2	4
$ChCl:EG$ 1:2	4,5	8,6

Ce calcul n'a pas pu être réalisé à 25 °C pour $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ car la valeur obtenue est négative.

Pour les deux autres électrolytes, les coefficients de diffusion mesurés sont **proches** de ceux rapportés dans la littérature. Pour $ChCl:EG$ 1:2, Celebi *et al.* [66] rapportaient un coefficient de diffusion des chlorures obtenu par modélisation moléculaire de l'ordre de $10^{-11} m^2.s^{-1}$ à 40 °C. Cabeza *et al.*, quant à eux, ont rapporté des coefficients de diffusion pour l'anion SCN^- dans C_4C_1Im SCN compris entre $3,9 \times 10^{-11}$ et $1,0 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ à 25 °C [67].

Détermination des coefficients de diffusion des chlorures dans les mélanges de liquides ioniques

Pour les mélanges de liquides ioniques, les méthodes de détermination des coefficients de diffusion par électrochimie présentées en p.146 ont été utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion de l'ion chlorure. Les courbes associées sont disponibles en Figure III-29 et en Annexe III-5. Les valeurs obtenues à 40 °C sont données dans le Tableau III-6.

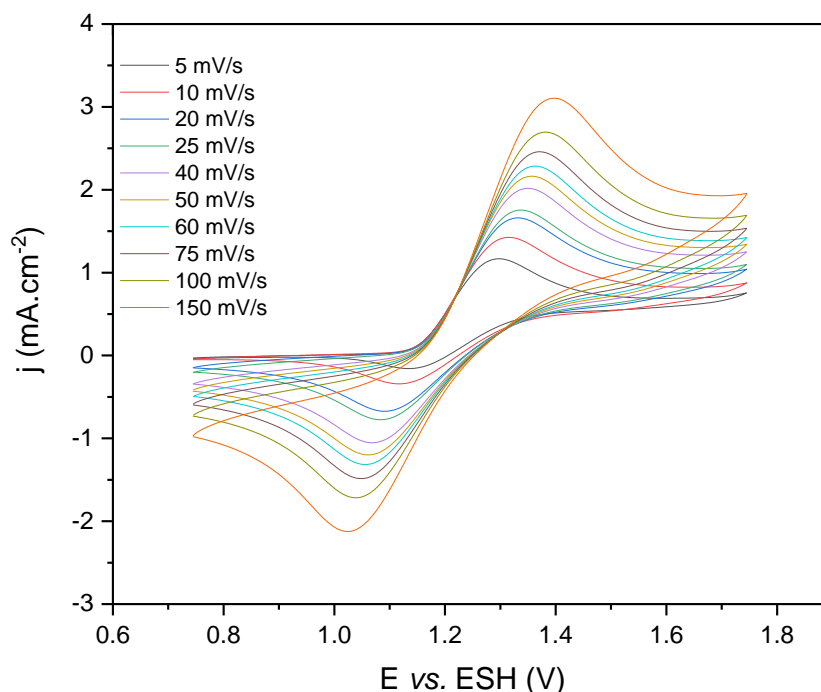


Figure III-29 - Méthode de Randles-Ševčík : Voltampérogrammes cycliques centrés sur le pic d'oxydation des chlorures à différentes vitesses de balayage dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$

Pour les deux valeurs de concentration en chlorures étudiées (0,1 M et 1 M de $C_4C_1Im Cl$) les coefficients de diffusion mesurés **sont du même ordre de grandeur**.

Tableau III-6 - Coefficients de diffusion de l'anion chlorure à 40 °C dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ obtenus par électrochimie sur électrode de platine

Méthode	D_{Cl^-} $10^{-11} m^2.s^{-1}$	D_{Cl^-} $10^{-11} m^2.s^{-1}$
	$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$
Randles-Ševčík (Réversible)	0,6	0,3
Randles-Ševčík (Irréversible)	1,3 ($\alpha = 0,37$)	1,8 ($\alpha = 0,13$)
Cottrell	2,5	1,4
Sand	3,7	3,4

Des coefficients de diffusion des chlorures à 380 K dans $C_4C_1Im Cl$ [68] et dans $C_2C_1Im Cl$ [69] égaux à $0,6 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ ont été rapportés. Dans les mélanges $C_4C_1Im Cl / C_4C_1Im PF_6$, Sun *et al.* ont rapporté des coefficients de diffusion de Cl^- compris entre 1,4 et $2,0 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ pour une large gamme de ratios Cl^-/PF_6^- [70]. Les auteurs n'indiquent pas la température ce qui rend la comparaison difficile mais leurs valeurs sont proches de celles obtenues dans ce travail pour les mélanges $C_4C_1Im Cl / C_4C_1Im NTf_2$.

Ces techniques ne sont pas utilisables pour l'anion SCN^- car ce dernier forme un **complexe passivant** l'électrode de platine comme pour le palladium. De plus, dans le cas d'ions très concentrés, l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion n'est plus valable : il faut considérer la **migration** des ions sous champ électrique, ce qui invalide les méthodes ci-dessus. L'apport de la migration est non négligeable dans le

milieu $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ car le nombre de transport des chlorures, calculé par le rapport des coefficients de diffusion, est compris entre 0,03 et 0,13 selon la valeur de D_{Cl^-} considérée. Ainsi, entre 3 et 13 % des chlorures se déplacent par migration et non par diffusion dans ce milieu. Les valeurs de coefficients de diffusion rapportées dans ces trois milieux **sont donc sujettes à caution**. Il faut noter que dans $ChCl:EG 1:2$ et dans $C_4C_1Im SCN$, le transport des anions complexants par migration est prépondérant. En effet, leur nombre de transport vaut 0,47 dans $C_4C_1Im SCN$ et 0,61 dans $ChCl:EG 1:2$. Les valeurs de coefficients de diffusion rapportées dans ces trois milieux **sont donc sujettes à caution**.

Comparaison des trois systèmes du point de vue de la dissolution des métaux

Pour les trois systèmes choisis dans la première partie, une estimation du coefficient de diffusion des anions Cl^- et SCN^- à 40 °C a été obtenue. Connaissant la viscosité et supposant l'équation de Stokes-Einstein (Équation III-13 p.139) valide, il est possible de calculer le rayon hydrodynamique r_H de l'anion complexant dans ces milieux. En supposant ce rayon constant entre 20 °C et 60 °C, la valeur de D en fonction de la température a été calculée. r_H est généralement dépendant de la température car il est dépendant des interactions intermoléculaires [54].

La Figure III-30 montre que, quelle que soit l'estimation choisie (Randles-Ševčík réversible ou Sand), le coefficient de diffusion du chlorure dans le milieu $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ est **inférieur** à celui du chlorure dans $ChCl:EG 1:2$ ou de SCN^- dans $C_4C_1Im SCN$.

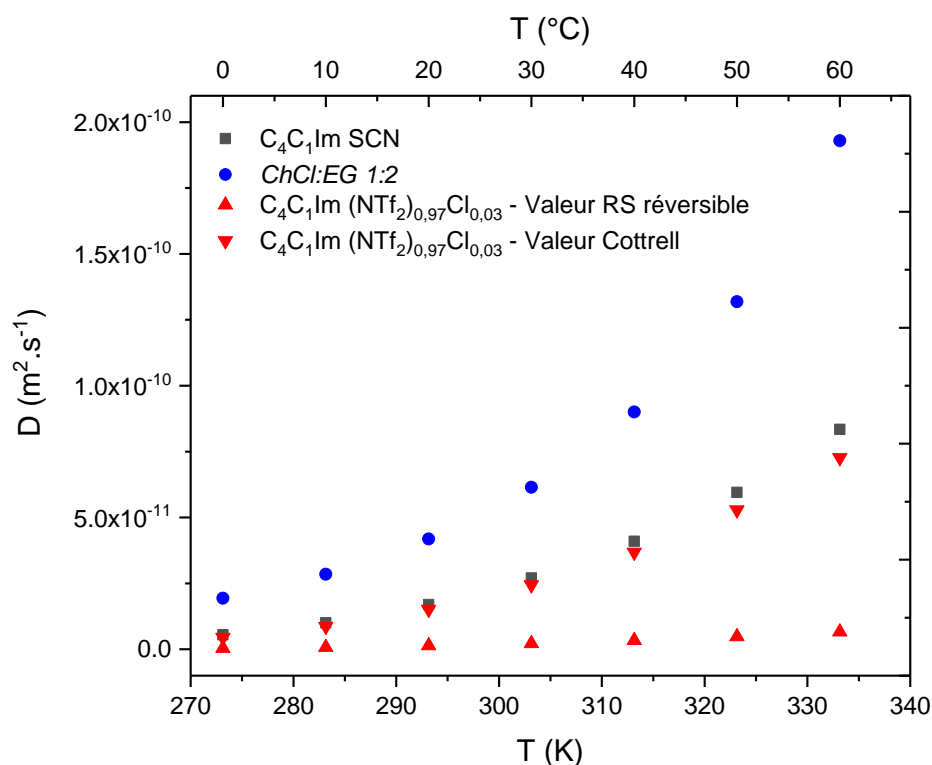


Figure III-30 - Estimation du coefficient de diffusion en fonction de la température pour les trois électrolytes d'intérêt

Le paramètre CD , qui est le produit de la concentration et du coefficient de diffusion de l'espèce X , a été tracé en Figure III-31. Ce paramètre intervient dans la vitesse de la réaction électrochimique dans les conditions décrites précédemment.

Les paramètres CD calculés dans $ChCl:EG 1:2$ ou dans $C_4C_1Im SCN$ sont **très supérieurs** à ceux calculés pour $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ car l'anion Cl^- est faiblement concentré dans cet électrolyte. Les vitesses de dissolution anodique de Au et Pd sont donc **plus grandes dans ces milieux** que dans le mélange. Cela rejoint les observations de vitesse de dissolution de l'or présentées au Chapitre II-2c (p.82).

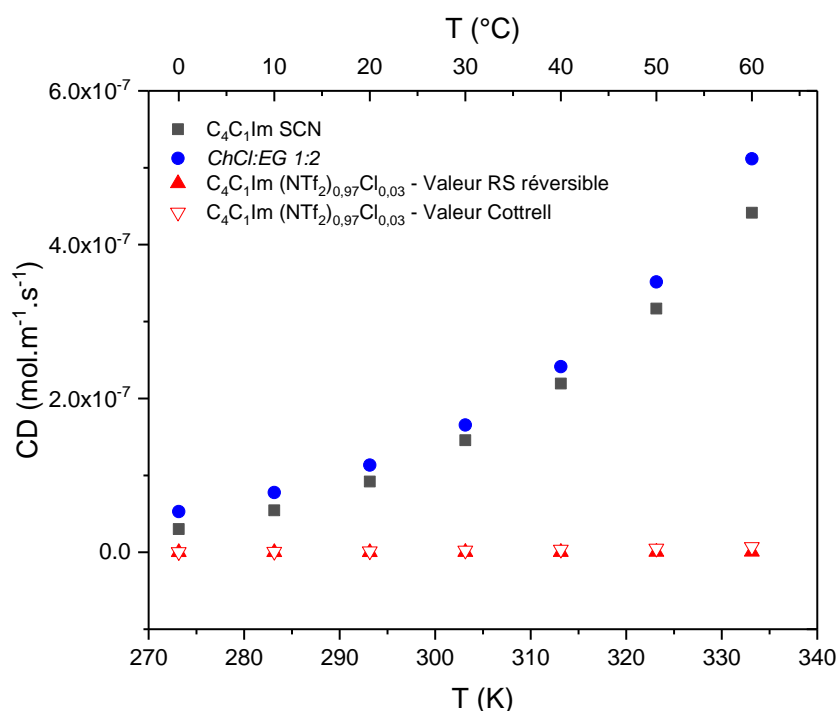


Figure III-31 - Paramètres CD en fonction de la température pour les anions SCN⁻ et Cl⁻ dans les électrolytes d'intérêt

Ces affirmations dans les cas des milieux concentrés en anion complexant comme C₄C₁Im SCN et ChCl:EG 1:2 sont à prendre avec précaution. En effet :

- **l'aspect migrationnel** du transport de matière peut difficilement être négligé dans ces électrolytes ou les anions complexants sont les seuls anions participant à la migration. L'utilisation de l'expression du courant limite est donc contestable ;
- la limitation de la réaction électrochimique par le transport de matière de l'anion complexant est discutable. Il est plus réaliste de considérer dans ce cas un **régime mixte** contrôlé par le transport de matière et le transfert de charge, ce qui ne permet pas d'utiliser l'expression du courant limite donnée en l'Équation III-27 (p.148).

d) Mesure des coefficients de diffusion des complexes d'or et de palladium : impact sur la réaction d'électrodéposition des métaux précieux

Lors du procédé EL-ECD, les réactions cathodiques correspondent à la déposition du métal. Au Chapitre II-4, il a été montré que ces réactions pouvaient s'écrire sous la forme :



Les différentes techniques de mesure de coefficient de diffusion par électrochimie ont été utilisées pour des solutions de ChCl:EG 1:2, de C₄C₁Im (NTf₂)_{0,97}Cl_{0,03} et de C₄C₁Im SCN contenant 25 mM de métal obtenues au préalable par électrodissolution. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-7.

Ces coefficients sont de l'ordre de grandeur de ceux rapportés dans la littérature pour le palladium (autour de $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02 M C₄C₁Pip Cl [71] et de $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans ChCl:EG 1:2 [72] à 25 °C). Assez peu de valeurs pour les complexes Au(I) sont référencées. A ma connaissance, seul Katayama *et al.* ont rapporté un coefficient de diffusion de Au(I) égal à $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02 M C₄C₁Pip Cl à 45 °C [73]. Une liste des coefficients rapportés pour ces métaux est disponible en Annexe III-6.

Tableau III-7 - Coefficients de diffusion des complexes métalliques à 40 °C obtenus par électrochimie. Courbes en Annexe III-5

Electrolyte	Méthode	$D_{Au(I)}$	$D_{Pd(II)}$
		$10^{-11} m^2.s^{-1}$ 25 mM Au(I)	$10^{-11} m^2.s^{-1}$ 25 mM Pd(II)
ChCl:EG 1:2	Randles–Ševčík (Réversible)	7,1	3,4
ChCl:EG 1:2	Randles–Ševčík (Irréversible)	13 ($\alpha = 0,44$)	6,8 ($\alpha = 0,41$)
ChCl:EG 1:2	Cottrell	13	7,3
ChCl:EG 1:2	Sand	19	9,7
$C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$	Randles–Ševčík (Réversible)	13	1
$C_4C_1Im SCN$	Randles–Ševčík (Réversible)	0,3	-

La diffusion plus lente du complexe de palladium par rapport à celui d'or s'explique **par la taille et la forme** de ce même complexe. En effet, le complexe d'or est généralement considéré comme linéaire tandis que le complexe de palladium est généralement octaédrique ou *plan carré*. La Figure III-32 est une représentation simplifiée des complexes $PdCl_4^{2-}$, $AuCl_2^-$ et $Au(SCN)_2^-$. Les complexes d'or sont représentés par une ellipsoïde et celui de palladium par une ellipsoïde (plan carré) ou une sphère (octaèdre). Le volume du complexe d'or est donc 2 à 6 fois plus faible que celui de palladium.

Les coefficients de diffusion du complexe d'or dans le mélange de liquides ioniques « chloré » et dans *ChCl:EG 1:2* sont proches. Sachant que la viscosité de ces deux milieux est similaire, cela valide l'hypothèse de la présence du complexe $AuCl_2^-$ majoritaire dans ces deux milieux. Dans le même temps, la différence de coefficient de diffusion du palladium observée entre ces deux électrolytes peut être due à une différence de spéciation entre les deux milieux, comme discuté au Chapitre II-3 (p.87).

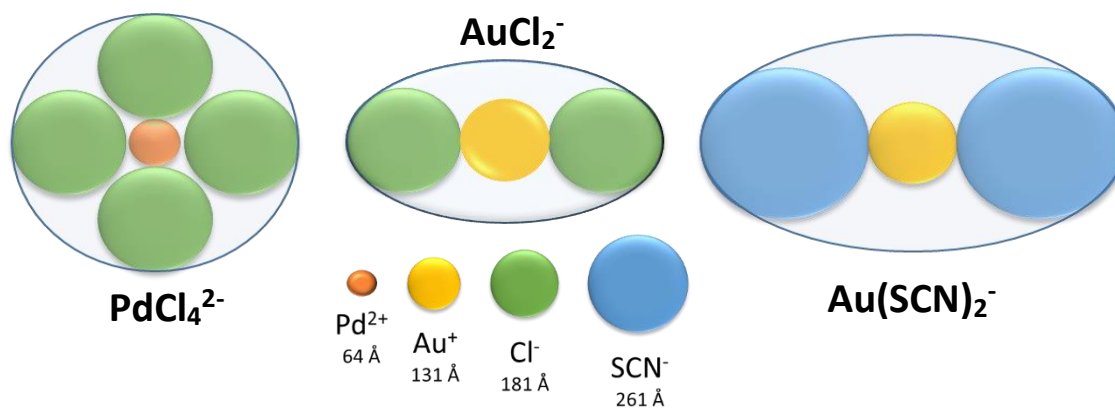


Figure III-32 - Représentations schématiques du complexe plan carré $PdCl_4^{2-}$ (gauche) et des complexes linéaires $AuCl_2^-$ (centre) et $Au(SCN)_2^-$ (droite) – Rond vert : Cl^- / Rond jaune : $Au(I)$ / Rond orange : $Pd(II)$ / Rond bleu (SCN^-)

La méthode de Randles–Ševčík a également été utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion de Au(I) dans $C_4C_1Im SCN$. Des valeurs de 3×10^{-11} et de $0,3 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$ ont été obtenues selon l'équation utilisée. La valeur obtenue pour les systèmes réversibles ($0,3 \times 10^{-11} m^2.s^{-1}$) a été conservée car le coefficient α calculé pour $C_4C_1Im SCN + 25 \text{ mM Au(I)}$ est aberrant (supérieur à 1). La diffusion du complexe de thiocyanate d'or est donc beaucoup plus lente que celle du chloro-complexe. En reprenant l'analogie ci-dessus, le complexe $Au(SCN)_2^-$ a un volume 3 fois plus grand que le complexe $AuCl_2^-$. Cette différence est insuffisante pour expliquer les différences de coefficients de diffusion. Il est donc probable que **le complexe $Au(SCN)_2^-$ ne soit pas linéaire**.

Les valeurs des coefficients de diffusion présentées dans cette partie sont éloignées des valeurs rapportées en milieu aqueux pour AuCl_2^- à 20 °C ($\sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [74] mais relativement proches de celles rapportées pour PdCl_4^{2-} en milieu chlorhydrique ($\sim 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [75].

e) Limitation par la diffusion du procédé EL-ECD

Le procédé proposé dans ce travail implique une dissolution du métal M cible à l'anode selon la Réaction III-1 et l'électrodéposition simultanée des complexes métalliques à la cathode selon la Réaction III-2. En supposant que la réaction anodique soit limitée seulement par la **diffusion de l'espèce X⁻** vers l'anode et que la réaction cathodique soit limitée uniquement par la **diffusion de MX_y^{n-y}** vers la cathode, les réactions anodiques et cathodiques présentent des vitesses théoriques limites v_{an} et v_{cat} . Ces vitesses sont liées aux courants limites de diffusion $I_{a_{lim}}$ et $I_{c_{lim}}$ selon l'Équation III-28 et l'Équation III-29 [76].



$$I_{a_{lim}} = nFS_{an}D_{X^-} \frac{C_{X^-}^0}{y\delta} = v_{an} * nFS_{an} \quad \text{Équation III-28}$$

$$I_{c_{lim}} = -nFS_{cat}D_{\text{MX}_y^{n-y}} \frac{C_{\text{MX}_y^{n-y}}^0}{\delta} = -v_{cat} * nFS_{cat} \quad \text{Équation III-29}$$

Comme pour la réaction anodique, les coefficients CD pour l'électrodéposition de l'or et du palladium ont été calculés pour les trois électrolytes d'intérêt contenant 25 mM de métaux. Ces coefficients ont été comparés aux coefficients CD calculés en Figure III-31 (p.91) et reportés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 - Paramètres CD pour les espèces X⁻, Au(I) et Pd(II) dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$, ChCl:EG 1:2 et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ (40 °C)

Electrolyte	CD_{X^-} 10^{-8} $\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Electrolyte	$CD_{\text{Au(I)}}$ $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$CD_{\text{Pd(II)}}$ $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}$ $(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$	0,13	$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}$ $(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03} + 25\text{mM}$	0,375	0,025
ChCl:EG 1:2	36,1	$\text{ChCl:EG 1:2} + 25 \text{ mM}$	0,325	0,17
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$	21,2	$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN} + 25 \text{ mM}$	0,0075	ND

En supposant l'épaisseur de double couche δ **comparable à l'anode et à la cathode**, les coefficients CD permettent de comparer les vitesses limites anodique et cathodique. Le coefficient CD pour X⁻ doit être corrigé par la stœchiométrie (2 pour Au et 4 pour Pd).

Ainsi, dans ChCl:EG 1:2 et dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$, pour une concentration en métaux de 25 mM, $v_{an} \gg v_{cat}$. Pour $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$, v_{cat} est supérieure ou proche de v_{an} à cette même concentration. Dans ce tableau, la diminution de la concentration des ions complexants libres, liée à la complexation, n'a pas été prise en compte. A 25 mM, la part d'anion participant à la complexation représente moins de 3 % de la quantité totale de complexant dans ChCl:EG 1:2 et dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ mais, dans le mélange $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$, elle représente 100 % des chlorures pour le palladium et 50 % pour l'or. Seul le complexe PdCl_4^{2-} est considéré pour simplifier le raisonnement mais il **est probable que le palladium se trouve sous plusieurs formes** dans ce liquide ionique (cf. Chapitre II-3a p.87).

Dans une cellule électrochimique, les courants anodiques et cathodiques sont égaux au courant de cellule I . Dans l'optique d'obtenir des rendements faradiques les plus élevés possible, il est important de **contrôler** la réaction qui possède la vitesse limite (anodique ou cathodique) la plus **faible afin d'éviter les réactions secondaires**.

Par exemple, dans $ChCl:EG$ 1:2 + 25 mM Au(I), il est nécessaire de s'assurer que le courant de cellule I est inférieur à $I_{c_{lim}}$ en valeur absolue. En effet, si $|I| > |I_{c_{lim}}|$, **plusieurs réactions vont prendre place** à la cathode pour assurer le passage du courant, faisant chuter le rendement faradique et pouvant également entraîner une dégradation de l'électrolyte. Lorsque I est égale à $I_{c_{lim}}$, l'électrolyse se déroule à la **vitesse v_{lim} la plus élevée sans induire de réaction parasite**. La vitesse de la réaction anodique est alors inférieure à sa valeur maximale possible v_{an} . Pour améliorer la vitesse de la réaction cathodique, il est possible d'**augmenter la concentration en espèce métallique**. Cependant, cela diminue la vitesse de la réaction anodique car l'augmentation de la concentration en ions métalliques diminue la quantité d'ions chlorure libres en solution. Lorsque les surfaces anodiques et cathodiques sont identiques, il existe un **rapport de concentration espèce métallique/chlorure associé à une concentration en métaux C_E** répondant à l'Équation III-30 pour lequel les vitesses limites anodiques et cathodiques sont égales, $|I| = |I_{a_{lim}}| = |I_{c_{lim}}|$, et la vitesse globale du procédé EL-ECD est maximale.

$$D_{M(n)}C_E = D_{X^-} \frac{C_{X^-}^0}{y} \quad \text{Équation III-30}$$

La Figure III-33 présente la méthode graphique utilisée pour obtenir la concentration C_E .

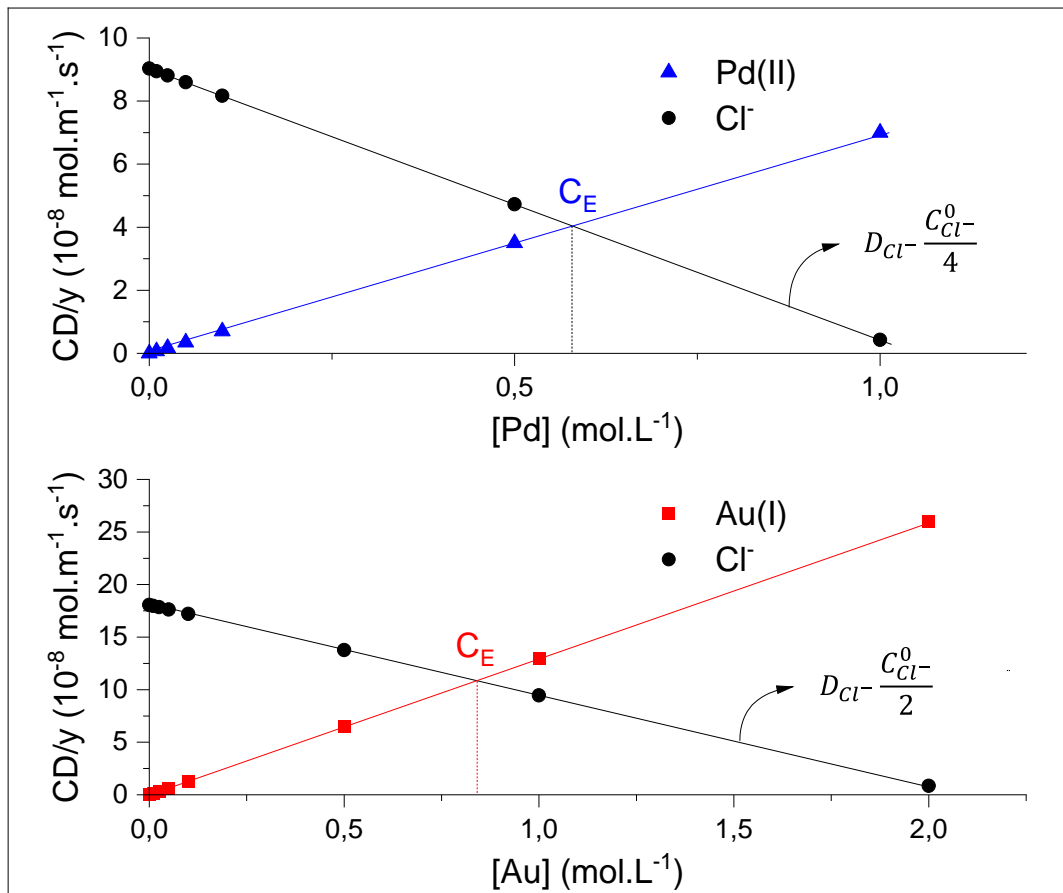


Figure III-33 - Evolution des paramètres CD/y des anions chlorure (noir) et des complexes métalliques (Au(I) : rouge ; Pd(II) : bleu) en fonction de la concentration en complexes métalliques pour $ChCl:EG$ 1:2 à 40 °C

Ce graphique est réalisé en estimant que les coefficients de diffusion sont indépendants de la concentration. Cependant, à haute concentration, l'ajout d'un soluté risque de générer d'importantes modifications des propriétés de transport et des coefficients de diffusion.

Dans le cas de *ChCl:EG 1:2*, les coefficients de diffusion des espèces métalliques sont constants sur la gamme 15 mM – 50 mM. Il serait intéressant de poursuivre cette étude à des concentrations supérieures. Cependant, à haute concentration en complexes, **l'apport de la migration** dans le transport risque de fausser les résultats obtenus par électrochimie.

Les valeurs de C_E des trois électrolytes d'intérêt sont reportées dans le Tableau III-9. Elles sont faibles dans le mélange de liquides ioniques car il contient seulement 100 mM d'anion chlorure. Ainsi, la concentration maximale théorique de palladium sous la forme de PdCl_4^{2-} est de 25 mM dans cet électrolyte. Au contraire, la concentration C_E pour $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$ est très grande. Dans ce milieu, **la réaction cathodique est défavorisée** par rapport à la réaction anodique. Dans *ChCl:EG 1:2*, ces concentrations sont **intermédiaires** : 840 mM pour l'or et 580 mM pour le palladium. Dans *ChCl:EG 1:2* et dans $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$ les rapports optimaux de concentrations pour le palladium sont égaux.

Tableau III-9 - Concentration efficace théorique des métaux pour les trois électrolytes d'intérêt – Rapport de concentration entre les métaux en solution et les chlorures totaux

Liquide ionique	$C_{\text{EAu(I)}}$ mol.L ⁻¹	$\frac{[\text{Au(I)}]}{[\text{X}^-]}$	$C_{\text{EPd(II)}}$ mol.L ⁻¹	$\frac{[\text{Pd(II)}]}{[\text{X}^-]}$
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}(\text{NTf}_2)_{0,97}\text{Cl}_{0,03}$	0,004	0,04	0,014	0,14
<i>ChCl:EG 1:2</i>	0,84	0,2	0,58	0,14
$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im SCN}$	2,38	0,45	ND	

Au vu des résultats de diffusion et de propriétés de transport, ***ChCl:EG 1:2* semble être l'électrolyte le plus adapté** pour obtenir une vitesse de procédé globale importante. Cette dernière est d'autant plus élevée que la concentration métallique est grande mais inférieure à la concentration efficace C_E . La **solubilité maximale** de ces métaux dans *ChCl:EG 1:2* est inconnue ce qui est problématique pour déterminer les limites du procédé. Des solutions contenant jusqu'à 0,3 M de Pd(II) et 0,1 M de Au(I) ont été obtenues par dissolution électrochimique. Dans ces conditions ($C < C_E$), la réaction d'électrodéposition reste **la réaction limitante du procédé qu'il faut contrôler** (limite de potentiel ou de courant à ne pas dépasser).

Une fois la concentration métallique optimisée, il est possible d'augmenter la vitesse des réactions électrochimiques en jouant **sur la géométrie de la cellule** en faisant varier les surfaces des anodes et des cathodes (grande cathode, petite anode). La **modulation des propriétés de transport de l'électrolyte permet également d'améliorer cette vitesse maximale**.

4. Modulation des propriétés de transport d'un électrolyte par l'ajout d'un additif

L'élévation de la température ou l'augmentation de l'agitation au sein d'une cellule sont **des leviers** classiquement utilisés pour améliorer le transport de matière d'espèces vers une électrode. Dans cette partie, un autre levier qui consiste à ajouter un **additif fluidifiant à l'électrolyte** est abordé.

a) Principe

Le principe de l'ajout d'un additif est de faciliter le transport de matière d'une espèce active au sein d'un solvant par diminution de la viscosité du milieu. Lorsque la concentration d'additif devient importante, on parle de **co-solvant**. Le concept des mélanges de liquides ioniques diluant-complexant utilisé dans la thèse est une variante de l'ajout d'un additif ou d'un co-solvant.

Le co-solvant choisi doit être **miscible** au solvant réactionnel sur une large gamme de concentrations et être bien évidemment **moins visqueux** que ce dernier. Ce concept a été mis en œuvre pour moduler les propriétés des DES [77] ou des liquides ioniques [78]. Dans les milieux étudiés, l'ajout d'un additif possède cependant le désavantage d'entraîner une **diminution de la concentration en complexant**, à savoir les chlorures dans le cas de *ChCl:EG 1:2*. Un compromis doit être trouvé entre la diminution de la viscosité et la diminution de la concentration en ligand afin d'avoir un transport de matière optimal.

La gamma-butyrolactone (GBL) ou la gamma-valérolactone (GVL) sont des additifs classiquement utilisés en électrochimie [79], [80]. Leur influence sur la viscosité de *ChCl:EG 1:2* a été étudiée. La Figure III-34 montre que l'ajout de 10 % de GBL ou GVL permet une diminution de 25 % de la viscosité. L'achat et l'utilisation de GBL sont cependant réglementés car cet additif est un précurseur de drogue. L'éthylène glycol (EG) peut également être utilisé comme un additif à *ChCl:EG 1:2*. A haute concentration en EG, le mélange tend vers une viscosité plus élevée que lors de l'ajout de GBL ou de GVL car l'EG est plus visqueux que ces additifs. Toutefois, l'éthylène glycol présente l'avantage d'être 3 à 4 fois moins cher¹.

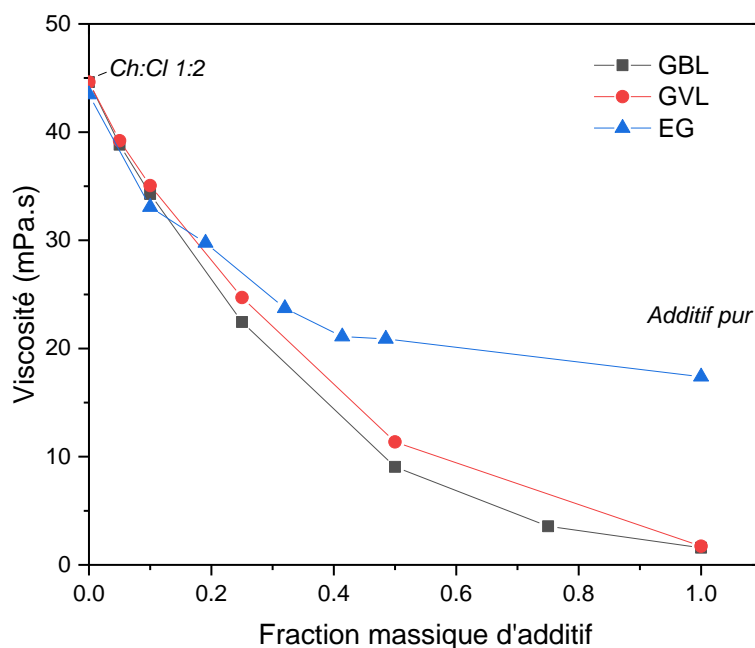


Figure III-34 - Evolution de la viscosité de *ChCl:EG 1:2* en fonction de la fraction massique de GBL (gamma-butyrolactone : carré noir), de GVL (gamma-valérolactone : rond rouge) et d'EG (éthylène glycol : triangle bleu) à 25 °C

¹ <https://www.sigmaaldrich.com>

b) Modulation des propriétés de transport de *ChCl:EG 1:2* par ajout d'éthylène glycol

L'étude de l'éthylène glycol utilisé comme additif a été poursuivie. Comme observé précédemment, l'évolution rapportée Figure III-35 est logique. Cette évolution est non-linéaire.

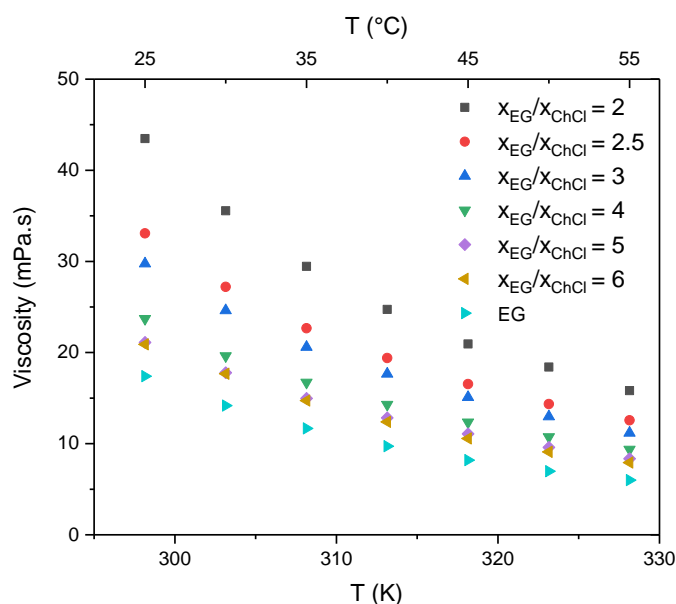


Figure III-35 - Viscosité en fonction de la température des DES *ChCl:EG (1:x)* pour $x = 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5$ et 6

Alizadeh *et al.* [81] font l'hypothèse de deux liaisons $\text{OH}_{EG}-\text{Cl}$ rigides dans *ChCl:EG 1:1* et d'un réseau de liaison H entre les 4 hydrogènes labiles dans le mélange 1:2. Ceci explique la diminution de l'interaction EG-Cl lors de l'ajout d'éthylène glycol et donc l'abaissement du point de fusion. La diminution de la viscosité lors de l'ajout peut donc s'expliquer par l'effet de co-solvant mais également par l'affaiblissement des interactions intermoléculaires dans ce solvant. Jeffrey *et al.* ont, quant à eux, utilisé le modèle des trous pour expliquer ce phénomène en montrant que l'ajout d'éthylène glycol dans *ChCl:EG 1:2* diminue la tension de surface et augmente le volume libre (Annexe III-1) [82].

Comme la viscosité, la conductivité ionique évolue lors de l'ajout de l'éthylène glycol (Figure III-36). A 40 °C, elle passe par un **maximum** (entre les rapports molaires 3 et 4) avant de diminuer lorsque le gain en viscosité ne permet plus de compenser la diminution de la concentration en ions.

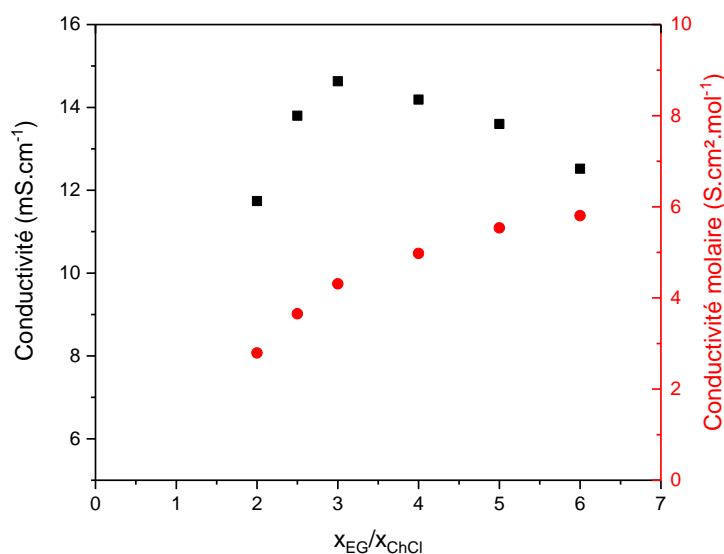


Figure III-36 - Conductivité ionique (carré noir) et conductivité molaire (rond rouge) des mélanges *ChCl:EG* en fonction du rapport molaire éthylène glycol/chlorure de choline à 40 °C

Enfin, du point de vue de l'ionicté, les mesures pour ces divers DES présentent quasiment la même déviation à la loi de Walden (Figure III-37) contrairement aux travaux de Abbott *et al.* qui montraient une augmentation de la déviation lors de l'ajout d'éthylène glycol ou de glycérol [83].

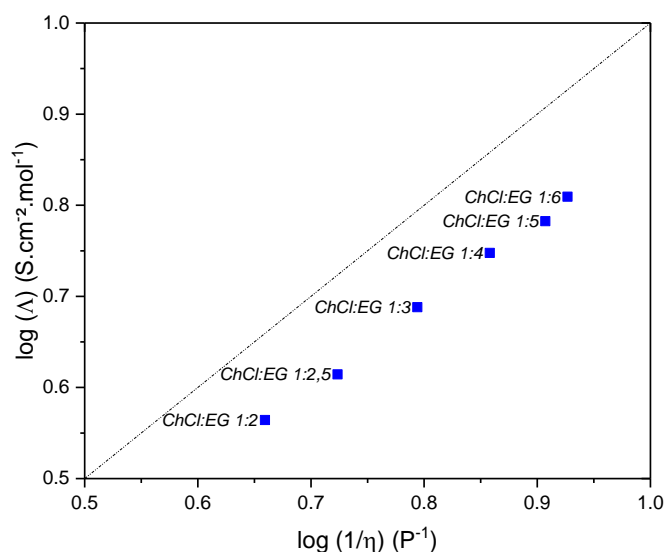


Figure III-37 - Représentation de Walden des DES ChCl:EG (1:x) pour $x = 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5$ et 6 à 40 °C

Cette déviation a été utilisée une nouvelle fois (méthode III-3c p.162) pour déterminer le coefficient de diffusion de l'anion chlorure à partir des valeurs mesurées par RMN pour l'anion Ch^+ . Son évolution en fonction de la concentration en éthylène glycol est donnée en Figure III-38-gauche.

Comme discuté plus haut, la concentration en espèce complexante diminue lors de l'ajout d'éthylène glycol. Le coefficient CD à 40 °C pour les chlorures en fonction de la concentration en éthylène glycol a donc été tracé (Figure III-38 droite).

A l'instar de la conductivité, cette valeur passe par un **maximum aux alentours de ChCl:EG 1:3**. Le mélange *ChCl:EG (1:3)* semble donc être la proportion optimale pour un procédé électrochimique, que ce soit au niveau des propriétés de transport (viscosité faible, conductivité élevée) et de la vitesse de la réaction de dissolution électrochimique (coefficient CD élevé).

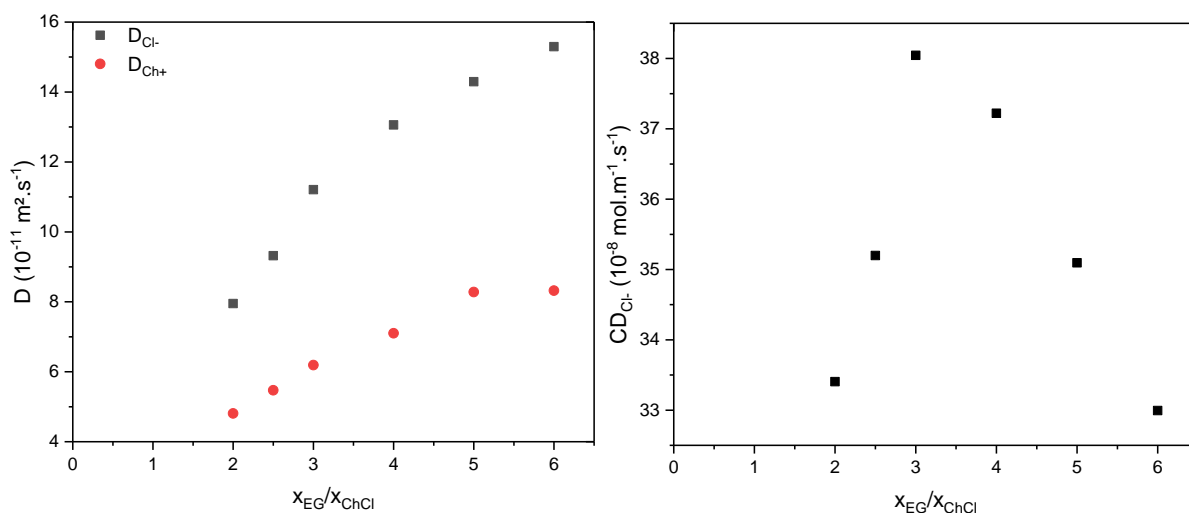


Figure III-38 - Coefficients de diffusion des chlorures (carré noir) et de l'ion cholinium (rond rouge) en fonction de la proportion massique d'éthylène glycol ajouté à ChCl:EG 1:2 à 40 °C (à gauche) / Paramètre CD_{Cl^-} en fonction de la proportion massique d'éthylène glycol ajouté à ChCl:EG 1:2 à 40 °C (à droite)

c) L'eau : agent fluidifiant majeur des liquides ioniques

L'eau est considérée comme une des impuretés les plus importantes dans les liquides ioniques. Sa miscibilité avec les liquides ioniques a été évaluée par simulation depuis plusieurs années [84]. De manière générale, elle est fortement **dépendante de la nature de l'anion** [85], [86]. Ceci s'explique par la formation préférentielle des liaisons H eau-anions. Les motifs fluorés ou les chaînes alkyles longues induisent une plus grande hydrophobicité. Par exemple, la solubilité de l'eau dans $P_{66614} NTf_2$ est inférieure à 10 % molaire tandis qu'elle est proche de 25 % molaire dans $C_4C_1Im NTf_2$ [84]. L'eau est **totalelement miscible** à des liquides ioniques comme $C_4C_1Im Cl$ ou encore $C_4C_1Im OAc$. C'est également le cas des DES étudiés car le chlorure de choline ou l'éthylène glycol sont totalement solubles et miscibles avec l'eau.

Cette grande affinité de l'eau pour les DES et dans une moindre mesure pour les liquides ioniques induit **une prise en eau** importante de ces solvants lorsqu'ils sont manipulés en atmosphère ambiante. Cette prise en eau modifie de manière importante les propriétés de transport des électrolytes, ce qui explique les disparités importantes entre les divers travaux de la littérature.

La Figure III-39 présente l'évolution de la viscosité de $ChCl:EG 1:2$ et de $C_4C_1Im NTf_2$ en fonction de la teneur en eau. Elle permet de **diminuer** drastiquement la viscosité quelle que soit la température. A 25 °C, l'apport de 1 000 ppm d'eau conduit à une diminution de 32 % de la viscosité du liquide ionique contre seulement 5 % pour le solvant eutectique profond. L'eau présente un avantage majeur par rapport à d'autres additifs : elle peut provenir de l'atmosphère de travail [87].

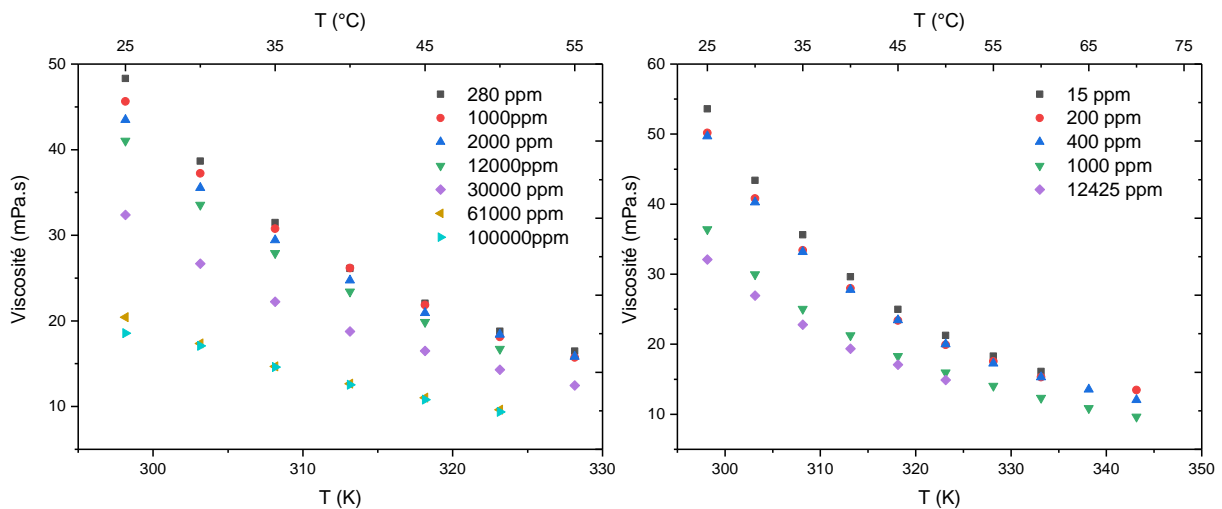


Figure III-39 - Influence de la teneur en eau sur la viscosité de $ChCl:EG 1:2$ (gauche) et de $C_4C_1Im NTf_2$ (droite)

La Figure III-41 présente la prise en eau naturelle et sans agitation de mélanges $ChCl:EG 1:2$ et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$ fraîchement préparés à 40 °C. **La fraction molaire en eau x_{H_2O} indiquée pour $ChCl:EG 1:2$ est celle du mélange ternaire $ChCl:EG:H_2O$.** Le caractère hydrophile du DES induit une prise en eau plus rapide mais également une teneur en eau finale plus élevée que celle du liquide ionique.

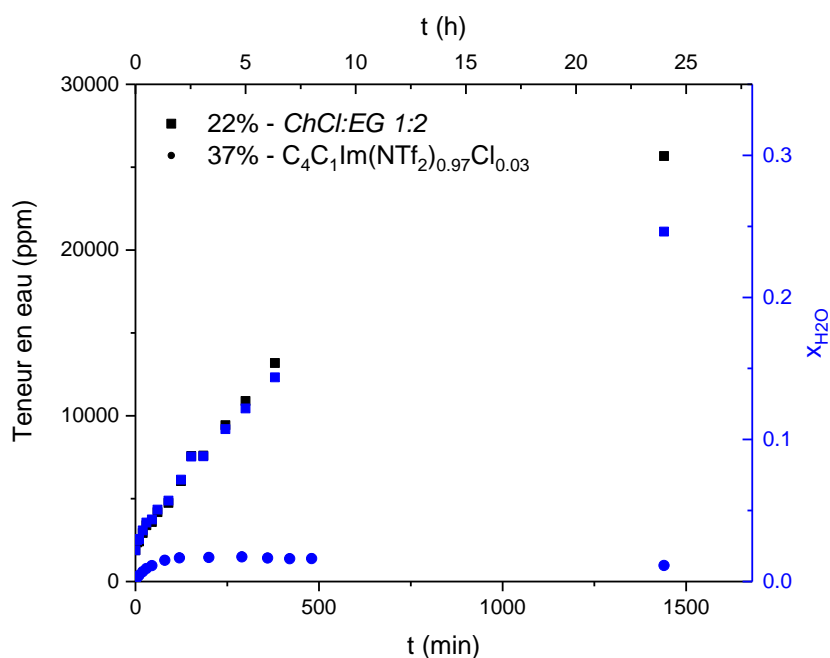


Figure III-41 - Prise en eau au cours du temps de $ChCl:EG$ 1:2 (carré) et de $C_4C_1Im(NTf_2)_{0.97}Cl_{0.03}$ (rond) en contact avec l'atmosphère. Les pourcentages indiqués correspondent à l'hygrométrie de la pièce

Cette expérience a été répétée dans $ChCl:EG$ 1:2 pour différents taux d'humidité relative de l'atmosphère Figure III-40. La vitesse de prise en eau est dépendante de l'hygrométrie de la pièce. Une évolution linéaire de la prise en eau est observée dans les trois premières heures. A 40 % d'hygrométrie, une valeur de **112 ppm.min⁻¹ est obtenue**. Cette valeur diminue à 30 ppm.min⁻¹ à 22 %. La vitesse de prise en eau initiale dépend également de la concentration initiale de l'eau.

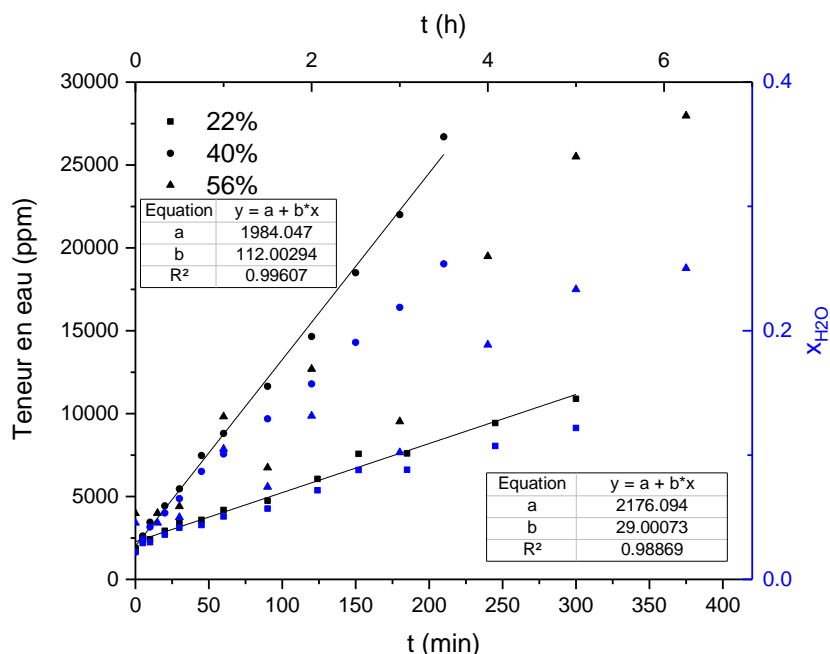


Figure III-40 - Prise en eau au cours du temps de $ChCl:EG$ 1:2 en contact avec l'atmosphère pour des hygrométrie de 22 % (carré), 40 % (rond) et 56 % (triangle).

Les déviations observables pour des temps plus longs sont attribuables à des modifications des conditions atmosphériques. Il faut noter que pour l'essai à 56 %, la vitesse de prise en eau est inférieure à celle obtenue à 40 %. **Un montage permettant de contrôler l'hygrométrie à façon est nécessaire pour poursuivre cette étude.**

La teneur en eau finale dépend également de l'hygrométrie de la pièce. Aucune teneur en eau supérieure à 10 % massique pour des DES laissés à l'air n'a été observée. Cette valeur représente un pourcentage molaire x_{H_2O} de près de 50 %.

Pour illustrer cette évolution, un volume de *ChCl:EG 1:2* a été laissé à l'air (70 % d'humidité relative) pendant 24 h et des mesures de viscosité et de conductivité ionique ont été menées dans ce milieu. Les résultats sont reportés en Figure III-42. Les évolutions semblent être linéaires en fonction de la teneur en eau sur les 10 premières heures. En 24 heures, la viscosité de *ChCl:EG 1:2* a **diminué de près de 40 %** et sa **conductivité a augmenté de plus de 30 %**.

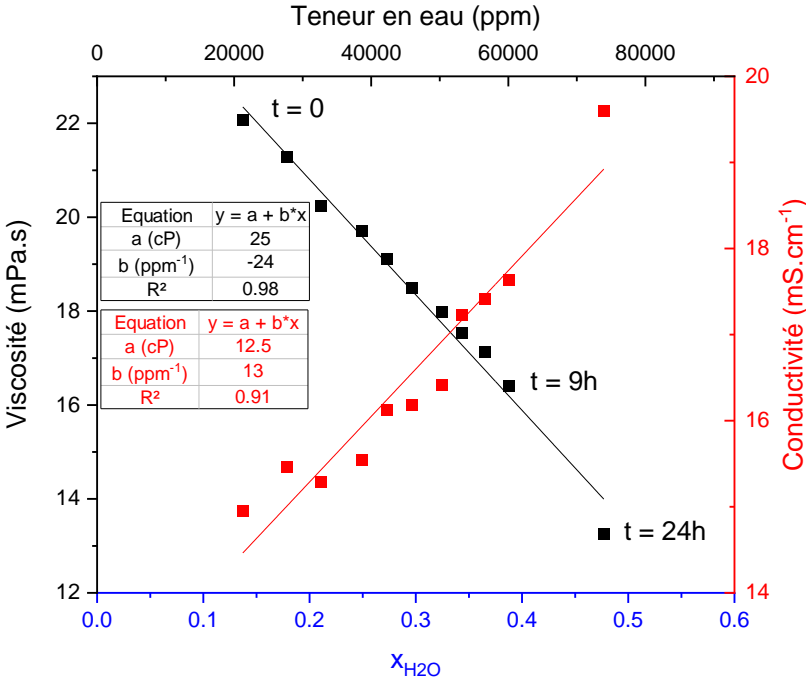


Figure III-42 - Evolution des propriétés de transport en fonction de la teneur en eau de *ChCl:EG 1:2* à 40 °C. Hygrométrie de 70 %

La représentation de Walden Figure III-43 tracée à partir de cette expérience montre que l'ajout d'eau génère une diminution de l'ionicité.

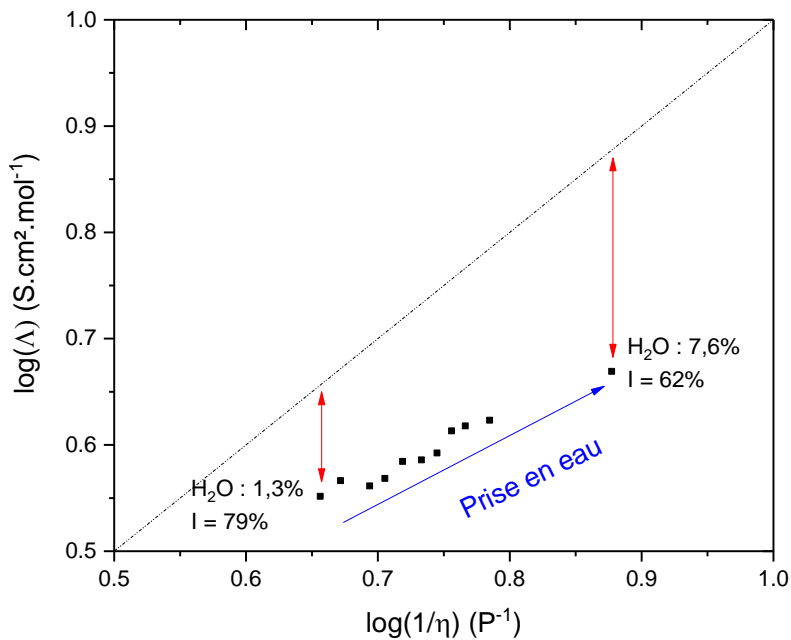


Figure III-43 - Evolution de la représentation de Walden de *ChCl:EG 1:2* en fonction de la teneur en eau à 40 °C

Enfin, l'influence de l'électrodissolution des métaux sur les propriétés de transport a été déterminée. Des dissolutions électrochimiques de l'or et du palladium ont été conduites durant 24 h dans *ChCl:EG* 1:2 (viscosité initiale de 26,2 cP) à l'intérieur et à l'extérieur de la boîte à gants.

Sous atmosphère contrôlée, il apparaît que l'apport des métaux à ces faibles concentrations, modifie peu les propriétés de transport (Tableau III-10-ligne 1). La dissolution à l'extérieur de la BAG (Tableau III-10-ligne 2) conduit à une baisse drastique de la viscosité. Cette baisse est attribuée à la prise en eau car *ChCl:EG* 1:2 laissée à l'air sur la même durée d'expérience subit la même décroissance de viscosité (Témoin) en passant de 26,2 cP à 11,4 cP.

Tableau III-10 - Viscosité de *ChCl:EG* 1:2 à 40 °C après dissolution de Au et Pd à l'air et en boîte à gants

Conditions	<i>ChCl:EG</i> 1:2 (Témoin)		
	Après l'expérience	Au (25 mM)	Pd (25 mM)
BAG	26,2 cP	24,7 cP	25,2 cP
Air	11,4 cP	11,1 cP	8 cP

d) Mécanisme fluidifiant lors de l'ajout d'eau

L'impact de l'eau sur la structure des liquides ioniques a été largement étudié. Bayles *et al.* ont montré une absence de modification en RMN des déplacements chimiques des protons de la chaîne alkyle lors de l'ajout d'eau. Le déplacement chimique du proton H_a (cf. Annexe II-3 p.112) est, quant à lui, fortement modifié par l'ajout d'eau [88]. Cette observation montre que l'eau se place préférentiellement dans les **zones polaires** (têtes chargées) et non dans les zones apolaires des liquides ioniques [89]. L'eau a tendance, même à faible concentration, à **diminuer la durée de vie des liaisons hydrogène cation/anion** [90]. Dans C₄C₁Im BF₄, cela induit une augmentation rapide du coefficient de diffusion de BF₄⁻ [91], [92]. A haute concentration en eau (> 20 %mol), les coefficients de diffusion de C₄C₁Im⁺ et de BF₄⁻ sont décorrelés : l'eau a tendance à se lier **aux anions** plutôt qu'aux cations.

A basse concentration en eau, une **modification du réseau de liaison H** sans destruction de la structure du liquide ionique est observée. Cette modification conduit aux variations d'ionicté mesurées. Entre 70 % molaire et 80 % molaire, l'eau s'organise en **clusters**. Au-delà de cette valeur, ces clusters finissent par former de larges zones aqueuses de type **micellaire**. A très haute concentration, on se trouve dans le cas d'un soluté infiniment dilué avec rupture des paires d'ions. L'ensemble de ces modifications est résumé dans la Figure III-44 [93].

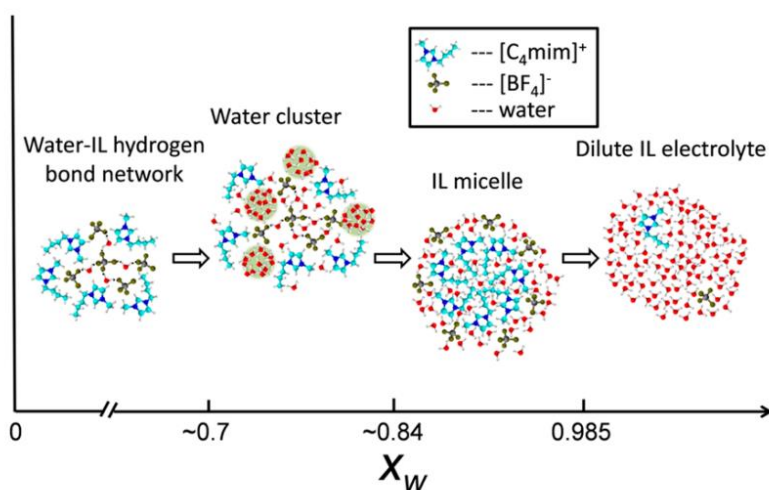


Figure III-44 - Illustration schématique des diverses structures C₄C₁Im BF₄ - D₂O [93]

Dans certains cas comme C_4C_1Im OAc [94], [95], l'ajout d'une petite quantité d'eau entraîne une **augmentation** de la viscosité via l'augmentation de la force du réseau de liaison H. Au-delà d'une certaine quantité d'eau, les réseaux formés sont rompus et la viscosité diminue.

Dans le cas des DES, l'ajout d'eau induit une diminution de la basicité [60] car il y a un remplacement progressif des HBD par de l'eau dans la sphère de coordination de l'anion chlorure [96]. De manière générale, **l'eau rompt le réseau de liaison H** présent dans le DES et le **remplace par un nouveau réseau plus flexible**. L'ajout d'eau agit également sur l'environnement chimique de l'ammonium d'après la RMN du proton. Gabriele *et al.* ont ainsi observé un blindage des protons CH_2-N^+ et N^+-CH_3 du cation cholinium même à basse concentration en eau (< 10 % massique). Ceci traduit une diminution de l'interaction entre le cation et l'anion chlorure. L'eau induit un shift très léger des protons CH_2 de l'EG ou $OH-CH_2$ de l'ion cholinium [97]. Expérimentalement, la coalescence des trois pics hydroxyles (eau, Ch^+ et EG) est observée même à ces basses concentrations ce qui implique un échange rapide de ces protons à 25 °C (Figure III-45). Lorsque l'échantillon est refroidi à 10 °C, l'échange de protons est ralenti et la résolution du spectre est retrouvée (*cf.* Chapitre-II-3b Figure II-28 p.89).

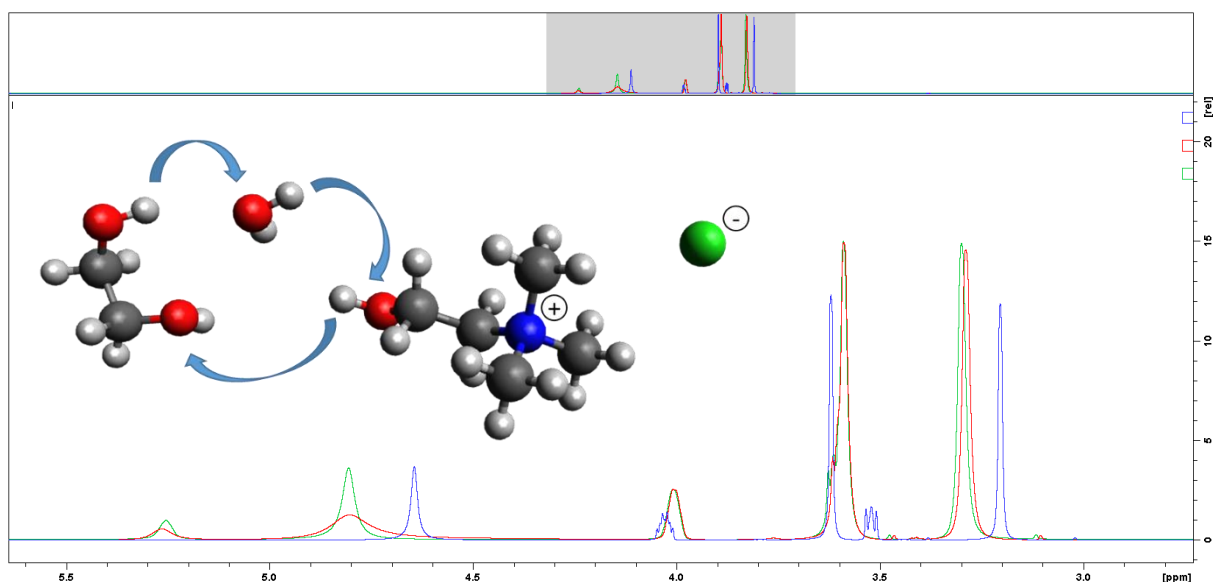


Figure III-45 - Spectre RMN 1H de $ChCl:EG$ 1:2 contenant 1 % (vert), 10 % (rouge) et 50 % (bleu) massique d'eau à 25 °C
Représentation schématique des échanges de protons possibles entre l'ion cholinium, l'éthylène glycol et l'eau

Durant ce travail, que ce soit pour le mélange de liquides ioniques C_4C_1Im $(NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ ou pour $ChCl:EG$ 1:2, aucune modification structurale n'a été observée par SWAXS lors de l'ajout d'eau jusqu'à environ 50 % molaire. La distance **moyenne calculée à partir de la position des pics** ne semble donc pas modifiée. Cela est dû en partie au fait que les pics sont très larges et caractérisent une distance moyenne. Murphy *et al.* proposent également que la relative indépendance de la position des pics en fonction du ratio LI-Eau est liée au fait que l'eau se place dans le domaine polaire et n'influe donc pas sur les distances à travers les domaines apolaires [98].

Cette invariance a été observée pour les liquides ioniques contenant de faibles teneurs en eau [98], [99]. Pour $ChCl:EG$ 1:2, une étude SAXS via simulation a montré l'existence d'un point de rupture pour $ChCl:EG$ 1:2 entre 62,5 et 76,9 % molaire d'eau [100]. En dessous de ce point, une structure de type « water-in-solvent » est observée. Un structure « solvant-in-water » apparaît au-dessus de ce point.

Dans $ChCl:U$ 1:2, il y a des différences importantes. En effet, l'urée interagit assez peu avec l'eau contrairement à l'éthylène glycol dans $ChCl:EG$ 1:2 [101]. A faible concentration en eau, une augmentation de l'interaction urée-urée est observée. Cela a pour conséquence d'augmenter la

viscosité comme dans le cas de C_4C_1Im OAc [102]. La dissociation complète des ions intervient autour de 40 % [103] ou de 30 % molaire [104].

Ainsi, dans les liquides ioniques ou les DES, l'eau a tendance à affaiblir les liaisons interioniques, à diminuer le nombre de paires d'ions [103] et à améliorer le transport véhiculaire [105], [106]. Ces modifications structurales lors de l'ajout d'eau peuvent expliquer les déviations à l'idéalité observées sur la représentation de Walden (Figure III-43 p.175). Il n'est toutefois pas évident de faire des généralités car dans certains cas, l'ajout d'eau augmente la viscosité.

Dans cette étude, les teneurs en eau se situent généralement dans des concentrations d'eau intermédiaires (1 à 10 % molaire). A ce stade, l'eau **ne rompt pas la structure globale du DES mais déstabilise le réseau de liaisons H**. Dans *ChCl:EG 1:2*, ces concentrations en eau permettent de diminuer drastiquement la viscosité du solvant tout en gardant ses principales propriétés (concentration en espèce active, conductivité élevée) [106].

Conclusion

La connaissance des propriétés de transport et de l'ionicité d'un électrolyte est importante pour connaître les limites du procédé EL-ECD. En effet, ce dernier étant limité par le transport de matière aux électrodes, il est préférable d'utiliser un solvant ionique complexant des métaux précieux (contenant des ions halogénure ou thiocyanate) **qui soit le moins visqueux, le plus conducteur possible et le plus concentré possible**.

- La nature du solvant ionique choisi permet-elle de prévoir ses propriétés de transport ?

La plupart des propriétés des solvants ioniques sont la conséquence des multiples interactions intermoléculaires entre les espèces qui les composent. Le choix des constituants d'un solvant ionique a donc des conséquences importantes sur les propriétés de transport de ces solvants. Pour obtenir des viscosités faibles ainsi que des conductivités élevées, il faut privilégier des interactions faibles au sein du solvant. Dans le cas des liquides ioniques, il faut se diriger vers des cations imidazolium à faible longueur de chaînes alkyles et à anions faiblement basiques à charges délocalisées. Il est également possible d'utiliser des mélanges de liquides ioniques. Dans le cas des DES, il faut privilégier les donneurs d'hydrogène plutôt faibles et de petite taille comme l'éthylène glycol. *ChCl:EG 1:2* apparaît comme une des meilleures solutions disponibles.

- Comment estimer le degré de dissociation dans ces solvants et quel lien a-t-il avec la diffusion des différentes espèces dans le solvant ionique ?

L'utilisation de la mesure de coefficients de diffusion par RMN est très répandue dans les milieux liquides ioniques. Cependant, elle ne permet pas de déterminer les coefficients de diffusion des halogénures. En corrélant l'ionicité mesurée par la déviation à l'idéalité de Walden, il est possible d'estimer ces coefficients dans *ChCl:EG 1:2*.

Les techniques électrochimiques permettent d'obtenir les coefficients de diffusion des métaux en solution mais également des halogénures pour les mélanges de liquides ioniques. En utilisant le paramètre CD/γ , il est possible de comparer les vitesses anodiques et cathodiques théoriques. Il en ressort un ratio optimal entre la concentration du métal et celle des chlorures totaux pour laquelle la vitesse du procédé est maximale.

- Comment moduler les propriétés de transport d'un système ?

Une fois l'électrolyte choisi et la concentration métallique optimisée, il est encore possible de moduler ses propriétés de transport. La température et l'agitation de la cuve sont des leviers classiques à cet

effet. Il est également possible d'ajouter des additifs (Figure III-46) comme la GVL, la GBL ou l'éthylène glycol pour *ChCl:EG* 1:2. L'additif le plus efficace reste cependant l'eau qui permet de diminuer drastiquement la viscosité des solvants ioniques même à de faibles concentrations massiques. Cet additif est d'autant plus avantageux qu'il s'ajoute naturellement à l'électrolyte lorsque ce dernier est à l'air libre et n'induit pas de modifications majeures de la structure du solvant ionique. Un contrôle de la teneur en eau devra tout de même être réalisé pour éviter des variations trop importantes des propriétés de l'électrolyte au cours d'un procédé.

Au vu des résultats obtenus dans les trois premiers chapitres, l'étude **du procédé EL-ECD a été menée sur les mélanges de type ChCl:EG.**

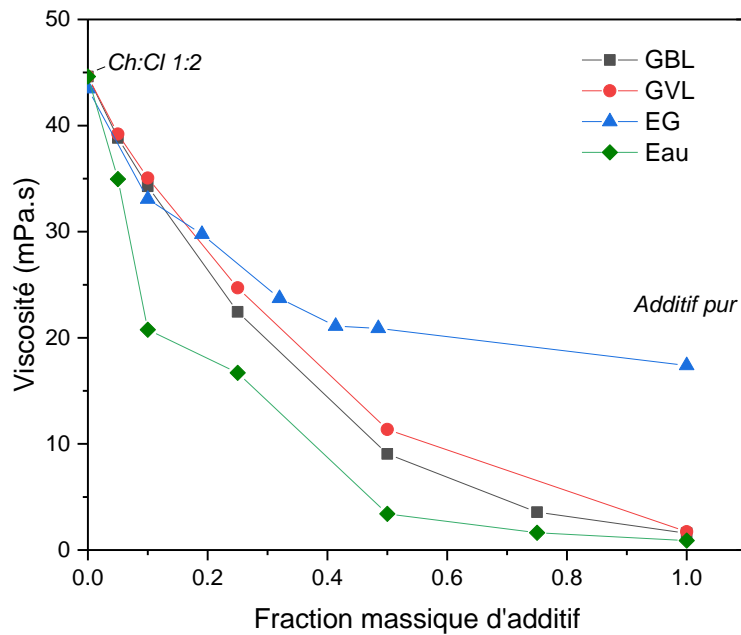


Figure III-46 - Evolution de la viscosité de *ChCl:EG* 1:2 en fonction de la fraction massique de GBL (carré noir), de GVL (rond rouge), d'éthylène glycol (triangle bleu) et d'eau (losange vert) ajoutée à 25 °C

Annexes

Annexe III-1 : Compléments théoriques sur la viscosité

La diminution de la viscosité en fonction de la température est liée à la dilation thermique d'un liquide : plus la température est élevée, plus une substance occupe du volume et donc plus le volume libre disponible au sein de cette substance augmente. A l'échelle microscopique, la viscosité ou la conductivité sont vues comme le déplacement des molécules ou des ions vers « les volumes libres » du liquide. Le volume libre V_f d'un liquide peut être estimé via la relation suivante :

$$V_f = V_m - V_{Th} = \frac{M}{\rho} - \sum \frac{4}{3} \pi r_i^3 N_A \quad \text{Équation III-31}$$

avec V_m le volume molaire du liquide en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, M sa masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ρ sa masse volumique en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ et r_i le rayon de l'espèce i en m.

La répartition de ces volumes libres est généralement explicitée par trois modèles :

- le modèle des **lacunes de Schottky** où le liquide est perçu comme un réseau et la présence des lacunes (volumes libres) est due au déplacement des espèces et à leur taille ;
- le modèle **des trous de Fürth**, où les trous (volumes libres) sont répartis de manière aléatoire dans le liquide et la diffusion est limitée par leur présence ;
- le modèle **du gaz-orienté développé par Chapman et Enskog**, où les composants du liquide sont entourés d'un certain volume libre dans lequel ils peuvent se déplacer.

La théorie d'Eyring développée en 1936, basée sur le modèle des trous, a été appliquée pour les liquides ioniques purs, les mélanges de liquides ioniques et les sels fondus. Dans cette théorie, il y a intervention d'une énergie d'activation du flux visqueux ΔG^\ddagger , nécessaire pour initier le mouvement de l'espèce en solution. La viscosité est donnée par l'Équation III-32.

$$\eta = \frac{N_A h}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Équation III-32}$$

Au début des années 2000, le groupe d'Andrew Abbott a appliqué la théorie des trous aux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds avec succès [83], [107]. Contrairement aux deux autres modèles, la taille moyenne des trous $\langle r \rangle$ peut facilement être calculée dans cette théorie moyennant la connaissance de la tension de surface γ ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) du liquide étudié selon l'Équation III-33.

$$4\pi \langle r^2 \rangle = \frac{3,5k_B T}{\gamma} \quad \text{Équation III-33}$$

A partir de cela, les auteurs obtiennent la probabilité $P(r > R_{+/-})$ de trouver un trou d'une dimension satisfaisant la condition $r > R_{+/-}$ où $R_{+/-}$ est la valeur moyenne du rayon des cations et des anions. Elle est de 0,773 pour NaCl à 1 000 K et de $3,06 \times 10^{-5}$ pour $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im PF}_6$ à 298 K (Figure III-47 [83], [107]). En effet, les liquides ioniques et les sels fondus possèdent des tensions de surface proches mais les rayons ioniques moyens des liquides ioniques sont deux à trois fois plus grands que ceux des sels fondus. Par conséquent, le déplacement des ions dans ces solvants est beaucoup plus difficile ce qui explique les différences de viscosité entre NaCl à 1 000K (0,7 cP) [108] et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im PF}_6$ à 298 K (450 cP).

Cette théorie permet d'estimer les valeurs de viscosité connaissant la tension superficielle d'un liquide ionique et le volume de ces constituants grâce à l'Équation III-34.

$$\eta = \frac{M\bar{c}}{2,12\sigma P(r > R_{+/-})} \quad \text{Équation III-34}$$

avec M la masse molaire moyenne des cations et anions en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, \bar{c} la vitesse moyenne des ions, σ la surface de collision des ions égale à la surface de la sphère de rayon $R_{+/-}$.

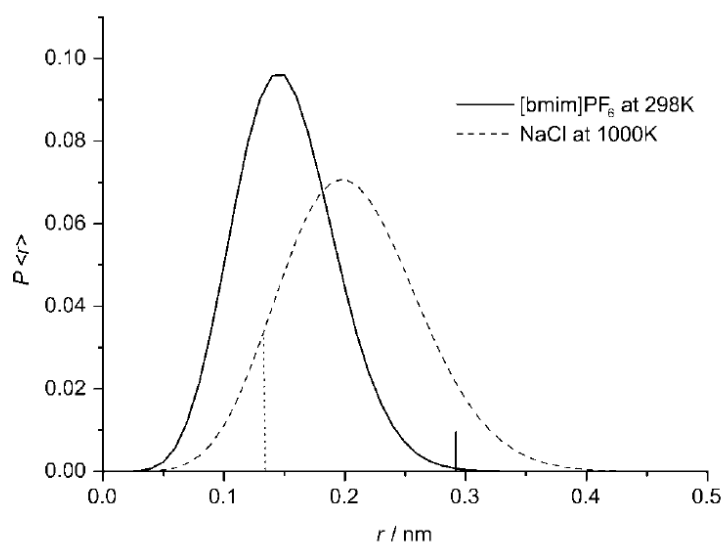


Figure III-47 - Distribution de probabilité des trous dans $C_4C_1\text{Im PF}_6$ (298 K) et NaCl (100 K). Les lignes verticales représentent les rayons ioniques moyens [83]

L'application de cette équation aux liquides ioniques et sels fondus donne des approximations correctes de la viscosité pour des systèmes peu visqueux mais de larges déviations sont obtenues pour des systèmes de viscosité supérieure à 500 cP. Pour ces systèmes, l'hypothèse de la sphéricité des ions est discutable.

Le modèle du gaz orienté ou théorie de Chapman-Enskog a également été testé pour les liquides ioniques en considérant que la viscosité d'un liquide est la somme de la viscosité limite η_0 calculée par la théorie des gaz et d'un terme correctif η_f calculé par la théorie des volumes libres.

Certains modèles, comme la loi de Stokes-Einstein (Équation III-13 p.139), reposent sur le mouvement brownien et le modèle de l'écoulement visqueux. Ces modèles n'ont pas besoin de prendre en compte le volume libre disponible, il est créé par les collisions entre les particules.

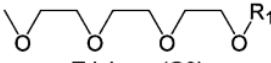
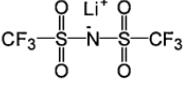
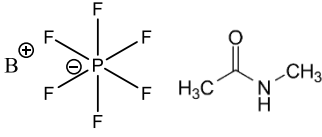
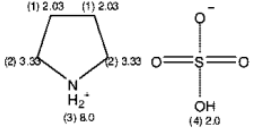
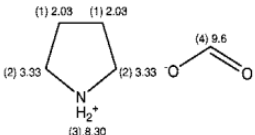
L'ensemble des approches théoriques de modélisation de la viscosité des liquides ioniques ont été résumé par Bouarab *et al.* [9]. Cependant, elles présentent de nombreux écarts avec l'expérience.

Plus récemment, des modèles *Quantitative structure–property relationships* (QSPR) et de contribution de groupe (CG) ont été mis en place [109]. Ces modèles reposent sur le traitement informatique d'une grande quantité de données de la littérature. Ils permettent d'obtenir une bonne estimation de la viscosité d'un liquide ionique si ce dernier ne possède pas une structure trop éloignée des liquides ioniques utilisés pour calibrer l'algorithme.

Généralement, les lois empiriques de VFT et d'Arrhenius sont suffisantes pour modéliser la viscosité et la conductivité des liquides ioniques.

Annexe III-2 :

Tableau III-11 - Références bibliographiques de la Figure III-2 – 25 °C si non précisé

	Masse volumique $g.cm^{-3}$	Conductivité $mS.cm^{-1}$	Viscosité $mPa.s$
Eau	1,00 wiki.anton-paar.com	$5,5 \times 10^{-5}$ www.igz.ch	1,0 wiki.anton-paar.com
HCl – 37 %	1,17 [110]	640 www.emerson.com	1,5 [110]
HNO ₃ – 65 %	1,35 www.handymath.com	550 www.emerson.com	2,4 wiki.anton-paar.com
HNO ₃ – 100 %	1,50 www.handymath.com	50 www.emerson.com	0,9 wiki.anton-paar.com
H ₂ SO ₄ – 30 %	1,82 engineeringtoolbox.com	850 www.emerson.com	21,2 wiki.anton-paar.com
H ₂ SO ₄ – 100 %	1,24 engineeringtoolbox.com	20 www.emerson.com	1,8 wiki.anton-paar.com
NaCl (1000 °C)	1,46 [111]	4 160 [111]	0,7 [107]
KCl (900 °C)	1,45 [111]	2 470 [111]	0,9 [107]
LiNTf ₂ -G3 (30 °C)			
 Triglyme (G3)	1,44 [24]	1,16 [24]	189,0 [24]
 LiTfSA			
BPF ₆ – NMA	1,20 [34]	4,7 [34]	17,3 [34]
			
Pyrr HSO ₄	1,34 [112]	6,8 [112]	190,1 [112]
			
Pyrr HCOO	1,12 [112]	32,9 [112]	2,5 [112]
			
EG	1,10	10^{-4}	17,4
ChCl:EG 1:2	1,12	7,07	46,0
C ₄ C ₁ Im NTf ₂	1,44	3,45	54,0

Annexe III-3 : Paramètres d'ajustement de viscosité, masse volumique, conductivité

Tableau III-12 - Paramètres d'ajustement des données de masse volumique : $\rho = AT + B$

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	A (g.mL ⁻¹ .K ⁻¹)	B (g.mL ⁻¹)	R ²	Teneur en eau (ppm)
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	-0,001	1,6982	1	150
C ₄ C ₁ Pyrro	NTf ₂	-	-	-0,0004	1,5527	1	380
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	-0,0009	1,7179	1	420
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	-0,001	1,8176	1	180
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	-0,0009	1,5759	1	460
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	-0,0009	1,6941	1	200
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	-0,0009	1,6941	1	530
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	-0,0006	1,2323	1	11000
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	-0,0008	1,5313	1	660
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	-0,0007	1,355	1	1500
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	-0,0006	1,2436	1	-
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	-0,0008	1,7142	1	-
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1 M	-0,0009	1,7117	1	310
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	-0,0009	1,7154	1	50
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	-0,0009	1,7116	1	120
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	-0,0009	1,7098	1	200
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	-0,0009	1,7197	1	70
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0008	1,6779	1	1000
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	-0,0009	1,7158	1	40
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	-0,001	1,7281	0,9992	260
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	-0,0009	1,7124	1	120
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	-0,0009	1,7101	1	60
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	-0,0009	1,6906	1	1130
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	-0,0008	1,6645	1	1070
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	-0,001	1,7232	1	2090
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	-0,0008	1,6545	1	2300
C ₄ C ₁ Pyrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0009	1,6487	1	420
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0009	1,6305	1	150

C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0009	1,6863	1	260
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0008	1,2836	0,9998	1260
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,001	1,8115	1	60
C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0009	1,6381	1	420
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	-0,0009	1,5694	1	360
HBA	HBD	HBD2	Ratio	A (g.mL ⁻¹ .K ⁻¹)	B (g.mL ⁻¹)	R²	Teneur en eau (ppm)
ChCl	U		1:2	-0,0005	1,3575	1	1320
ChCl	EG	Thio	1:1:1	-0,0006	1,3351	1	-
ChCl	EG		1:2	-0,0006	1,2847	1	2000
ChCl	EG		1:2 +10 %	-0,006	1,2869	1	6660
ChCl	EG		1:3	-0,006	1,2904	1	5600
ChCl	EG		1:4	-0,006	1,2946	1	5040
ChCl	EG		1:5	-0,006	1,2984	1	4820
ChCl	EG		1:6	-0,0006	1,3014	0,9999	2100
ChI	EG		1:6	-0,0007	1,4301	1	260
-	EG	-	-	-0,0007	1,3211	1	800

Tableau III-13 - Paramètres d'ajustement des données de la viscosité par la loi d'Arrhenius

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	η_{∞} (cP)	+/-	-Ea/R (K ⁻¹)	+/-	R ²
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	2,80E-05	1,11E-05	-4616,3736	124,8396	0,99844
C ₄ C ₁ Pyrr	NTf ₂	-	-	5,00E-04	1,10E-04	-3492,09848	69,73465	0,99736
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	3,09E-04	6,71E-05	-3576,33072	67,52734	0,9979
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	0,00165	2,99E-04	-2952,79752	56,4495	0,99766
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	1,08E-04	2,31E-05	-4003,83506	66,37194	0,99848
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	4,63019E-05	1,33E-05	-4346,58071	89,16873	0,99778
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	1,91408E-05	3,99836E-06	-4919,83296	65,9961	0,99916
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	5,19E-07	2,07E-07	-5994,61007	124,7454	0,99823
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	1,17E-04	2,90E-05	-4068,35701	76,9219	0,99804
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	3,54E-07	1,42E-07	-6336,41901	125,932	0,99847
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	2,65E-04	3,65E-05	-3657,63234	42,81964	0,99921
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	3,53E-07	1,09E-07	-6528,93113	102,0416	0,99925
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	3,09E-04	6,71E-05	-3576,33072	67,52734	0,9979
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1 M	2,64E-04	5,82E-05	-3642,27026	68,49438	0,99794

C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	3,90E-04	6,76E-05	-3520,20661	53,84747	0,99861
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	2,79E-04	5,55E-05	-3636,32698	61,90351	0,99831
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	2,77E-04	7,37E-05	-3622,9198	82,81829	0,99694
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	2,92E-04	6,91E-05	-3637,64256	73,56761	0,99761
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	2,69E-04	5,76E-05	-3640,79001	66,75235	0,99804
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	2,77E-04	7,31E-05	-3642,13198	82,0055	0,99704
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	2,35E-04	6,58E-05	-3688,25686	87,00613	0,99677
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	2,59E-04	6,26E-05	-3669,10274	75,08033	0,99757
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	3,84E-04	7,00E-05	-3517,57234	56,74104	0,99846
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	4,78E-04	1,14E-04	-3455,502	74,45265	0,99627
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	3,67E-04	8,97E-05	-3567,8038	76,31412	0,9964
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	2,60E-04	6,71E-05	-3709,01151	80,42031	0,9964
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	9,19E-05	2,50E-05	-4152,57552	84,8448	0,99707
C ₄ C ₁ Pyrrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	2,21E-04	5,44E-05	-3814,62937	77,94226	0,99769
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	4,92E-06	1,83E-06	-5258,81251	116,3501	0,99775
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	4,38E-05	1,36E-05	-4411,54441	96,48935	0,9975
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	2,10E-05	3,81E-06	-4929,30662	56,70868	0,99937
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,0015	1,69E-04	-3005,07278	35,15959	0,99913
C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	1,02E-04	2,37E-05	-4024,21608	72,24551	0,99822
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	7,64E-05	1,69E-05	-4155,18543	68,88358	0,99851
HBA	HBD	HBD2	Ratio	η_{∞} (cP)	+/-	-Ea/R (K ⁻¹)	+/-	R ²
ChCl	U		1:2	4,79672E-08	1,13913E-08	-7252,50896	78,48696	0,99975
ChCl	EG	Thio	1:1:1	1,49382E-06	6,50487E-07	-5657,97071	136,3117	0,99944
ChCl	EG		1:2	2,37E-04	6,70E-05	-3641,03706	89,06277	0,99718
ChCl	EG		1:2 + 10 %	4,61E-04	9,99E-05	-3335,45704	67,23364	0,99778
ChCl	EG		1:3	5,01E-04	7,14E-05	-3278,79725	44,24859	0,9978
ChCl	EG		1:4	5,78E-04	1,17E-04	-3169,61422	63,0186	0,99889
ChCl	EG		1:5	5,80E-04	8,27E-05	-3134,38849	44,25856	0,99926
ChCl	EG		1:6	3,50E-04	4,31E-05	-3282,89713	38,28145	0,99962
ChI	EG		1:6	0,000412809	4,10E-05	-3174,6094	33,05893	0,9992
-	EG	-	-	1,34E-04	1,27E-05	-3508,74087	29,56215	0,99778

Tableau III-14 - Paramètres d'ajustement des données de la viscosité par la loi VFT

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	η_{∞} (cP)	+/-	B (K ⁻¹)	+/-	T ₀ (K)	+/-	R ²
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	0,15957	0,03388	807,12104	55,02206	180,21378	4,39552	0,99998
C ₄ C ₁ Pyrrro	NTf ₂	-	-	0,29977	0,05283	628,10338	46,8191	180,40567	4,91842	0,99992
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	0,28627	0,03127	608,20001	28,14564	180,17311	2,95834	0,99996
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	0,19634	0,01408	732,01407	17,99537	180,36709	1,5344	0,99966
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	0,35026	0,12922	570,70689	99,78906	172,41359	11,75575	1
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	0,11849	0,004	858,20485	9,57647	164,54879	0,78804	0,99999
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	0,03932	0,01401	1358,6243	114,4176	144,90169	6,7398	0,99996
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	0,06245	0,00587	985,19631	23,1548	180,74421	1,44255	1
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	0,21241	0,05279	764,82711	65,99913	173,48509	5,70034	0,99993
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	0,06904	0,0082	1091,1174	29,92652	177,63037	1,72202	0,99999
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	0,05406	0,00904	1117,41037	56,79967	137,2947	4,30011	0,99998
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	0,04844	0,01122	1182,92129	62,45724	181,84861	3,55062	0,99999
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1 M	0,20991	0,04657	691,74367	59,32117	173,09173	5,7024	0,99992
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	0,1404	0,02251	828,82718	47,77962	158,05097	4,27667	0,99997
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	0,17355	0,01255	754,274	20,2087	167,09839	1,86308	0,99999
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	0,39258	0,05671	532,7031	33,95144	189,11053	3,71969	0,99995
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	0,28553	0,08183	634,05728	73,38322	178,70919	7,36608	0,99985
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,20675	0,02316	699,04894	30,12181	172,36913	2,8811	0,99998
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	0,38644	0,07385	548,70041	45,46588	187,66753	4,896	0,99991
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	0,40761	0,09229	526,33327	52,40677	190,80483	5,72161	0,99986
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	0,28581	0,06461	624,27885	57,17425	180,21524	5,75727	0,9999
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	0,15796	0,03712	786,89697	68,26395	161,81334	6,27063	0,99993
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	0,27754	0,02058	621,78362	19,54785	179,04464	2,05375	0,99997
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	0,25946	0,01796	646,19146	18,2909	178,46598	1,8543	0,99998
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	0,25176	0,0169	659,8216	17,56174	179,45052	1,72643	0,99998
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	0,17468	0,01511	785,39448	23,26629	174,83638	1,97855	0,99998
C ₄ C ₁ Pyrrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,22806	0,02607	706,78032	30,89024	177,72686	2,93492	0,99997
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,17012	0,02005	810,78948	28,20243	185,11028	2,07083	0,99999
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,26297	0,03255	688,45671	29,89281	184,99608	2,60655	0,99998
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,02686	0,00201	1523,03745	25,40623	135,63919	1,41277	1
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,11073	0,0337	935,75116	104,6155	136,03962	9,57205	0,99991

C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,15104	0,00413	789,12037	7,42683	170,69185	0,63526	1
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	0,10778	0,01003	894,96452	26,45271	164,10466	2,0915	0.99999
HBA	HBD	HBD2	Ratio	η_{∞} (cP)	+/-	B (K ⁻¹)	+/-	T ₀ (K)	+/-	R ²
ChCl	U		1:2	0,01222	0,0688	1525,81802	1629,666	170,58047	77,1548	0.99868
ChCl	EG	Thio	1:1:1	0,07551	0,09476	978,62473	317,7316	177,79337	20,4658	0.9991
ChCl	EG		1:2	0,50919	0,07741	437,62318	32,57894	202,04085	3,96581	0.99996
ChCl	EG		1:2 +10 %	0,29632	0,0464	548,28094	38,82264	181,85346	4,36553	0.99995
ChCl	EG		1:3	0,0892	0,03498	869,89813	123,6836	148,42716	11,17388	0.99988
ChCl	EG		1:4	0,24976	0,07247	538,72398	73,19735	179,87421	8,52359	0.99984
ChCl	EG		1:5	0,09115	0,03698	798,40471	125,4398	151,67026	12,10088	0.99985
ChCl	EG		1:6	0,02384	0,02313	1203,3776	359,8933	120,80174	27,6669	0.99963
Chl	EG		1:6	0,00313	0,00764	2056,95719	1202,762	59,57994	71,89549	0.99928
-	EG	-	-	0,00249	0,00428	1944,89763	784,0235	78,16269	45,88942	0.99956

Tableau III-15 - Paramètres d'ajustement des données de la conductivité par la loi d'Arrhenius

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	σ_{∞} (cP)	+/-	Ea/R (K ⁻¹)	+/-	R ²
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	1,03E+06	379160,856	4107,48046	124,0086	0,99779
C ₄ C ₁ Pyrr	NTf ₂	-	-	142256,7706	39781,56765	3250,15699	92,72835	0,99767
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	70715,88194	17331,71592	2923,34076	80,40629	0,99604
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	28877,21067	6175,79289	2435,5274	70,27681	0,99734
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	246212,3774	84130,43249	3576,40465	111,233	0,99785
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	323015,3237	104838,8722	3551,31024	108,6014	0,99751
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	286285,9251	81932,15154	4413,65299	96,19148	0,99794
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	1,58E+07	6,28E+06	4956,42799	134,5479	0,99843
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	256751,2536	74235,70576	3392,13564	96,07743	0,99776
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	8,53E+06	4,42E+06	5013,61032	175,9383	0,99742
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	460766,7187	103121,8001	3324,48364	72,49439	0,99885
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	5,85E+08	2,70E+08	6298,81985	154,7357	0,99902
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1 M	85855,42355	61575,17383	2977,95379	236,3637	0,98086
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	95386,96907	20083,06455	3004,15781	69,78779	0,99842
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	132308,0445	32847,7229	3119,81611	82,33887	0,99801
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	156245,1836	92306,83458	3167,03204	195,1749	0,9881
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	581998,7269	309860,5531	3572,80753	172,5809	0,99482

C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	136976,6307	21003,87198	3139,95899	50,81544	0,99924
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	114986,9988	21241,65535	3061,63877	61,30835	0,99884
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	107659,2208	80431,20901	3047,56281	246,6209	0,98357
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	109305,3732	47375,09615	3051,75431	143,2299	0,99351
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	140114,5947	51503,89149	3108,14882	121,9029	0,99566
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	84675,89549	14884,34258	2974,41345	58,10552	0,99887
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	97261,96832	21515,49731	3048,69829	73,20658	0,99831
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	134556,7747	93717,54955	3206,35371	230,7981	0,9851
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	421938,4278	108692,3415	3618,5889	85,88603	0,99843
C ₄ C ₁ Pyrrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	177173,1433	32401,1312	3316,61325	60,91596	0,99906
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	3,52E+06	1,49E+06	4509,96545	143,019	0,99773
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	327520,5604	114186,7617	3581,39132	116,5885	0,9972
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	238517,4536	96999,42613	4383,44344	137,4892	0,99773
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	37574,79044	5136,34611	2485,55292	45,00504	0,99896
C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	169620,4681	39868,65562	3378,74135	78,48772	0,99852
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	239467,7214	68101,88846	3608,81696	95,23353	0,99814
HBA	HBD	HBD2	Ratio					
ChCl	U		1:2	1,74E+09	1,57E+09	6564,58237	312,0851	0,99646
ChCl	EG	Thio	1:1:1	8,54E+06	3,37E+06	4589,81817	134,0513	0,99808
ChCl	EG		1:2	129470,5583	35481,0522	2907,13534	89,87527	0,99516
ChCl	EG		1:3	161499,7912	36913,67881	2919,23498	73,61556	0,99826
ChCl	EG		1:4	75543,87131	11822,48848	2695,82223	51,86829	0,99912
ChCl	EG		1:5	133238,5376	24631,24694	2885,40328	61,11596	0,99861
ChCl	EG		1:6	135070,3706	15742,69012	2911,00022	37,35057	0,9994
Chl	EG		1:6	235321,1474	67429,46153	3091,72799	92,46787	0,99948

Tableau III-16 - Paramètres d'ajustement des données de conductivité par la loi VFT

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	σ_{∞} (mS.cm ⁻¹)	+/-	B (K ⁻¹)	+/-	T ₀ (K)	+/-	R ²
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	710,11486	141,0376	-768,42529	54,86057	181,0184	4,89716	0,99997
C ₄ C ₁ Pyrrro	NTf ₂	-	-	395,84642	178,34413	-585,00126	121,27488	182,4324	13,85128	0,99978
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	414,67232	514,14664	-569,37706	346,91063	176,9259	42,33778	0,9975
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	364,87133	61,03135	-448,66787	45,52597	180,7645	6,84733	0,99994
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	213,41146	106,26405	-527,62872	119,32723	191,8807	13,46506	0,99985

C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	548,34139	142,70819	-645,37241	70,67324	182,5403	7,37886	0.99993
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	2359,77453	8271,50085	-1879,76908	1460,68722	110,8199	80,80239	0.99785
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	2893,50441	1068,91753	-979,5916	104,87026	177,1426	7,55854	0.99996
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	538,02154	103,04671	-602,61249	51,24208	183,4017	5,64705	0.99996
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	534,31589	70,0018	-732,86086	31,9733	196,9713	2,64344	0.99999
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	1066,53512	75,71727	-612,61224	19,04004	178,0826	2,07527	1
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	5212,91989	2848,37325	-1111,79881	144,12864	181,821	8,51812	0.99997
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1M	66,45798	29,83557	-163,95068	66,16767	241,8512	14,52543	0.99645
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	749,46441	270,9912	-709,93892	111,73143	163,1471	12,08913	0.99989
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	615,88639	167,16228	-638,19268	77,93127	173,68	8,70904	0.99993
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	87,31509	22,05189	-192,01562	39,34221	238,8053	7,8173	0.99934
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	1,38E+06	4,63E+07	-4130,72065	22462,64084	-23,4486	908,7603	0.98991
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	55137,74446	252138,0147	-2588,07852	2637,87837	29,23483	146,7593	0.99888
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	1148,18694	268,26723	-829,88226	77,36381	152,2485	7,67872	0.99997
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	128,4173	356,79229	-267,45188	524,9507	222,7409	90,8427	0.97774
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	177,11078	65,58512	-333,30446	77,36485	211,9052	11,98286	0.99944
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	289,00889	142,74037	-418,47387	114,88956	200,5578	15,80735	0.99942
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	2263,91641	4094,13513	-1117,97958	703,68396	122,6374	61,01448	0.99905
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	5125,57345	18364,66443	-1464,82936	1577,00752	97,30599	118,1405	0.99783
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	67,7782	43,10706	-193,39971	98,63511	238,8325	19,35195	0.99597
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	1566,064	2035,24895	-930,5664	419,34361	156,633	36,17995	0.9993
C ₄ C ₁ Pyrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	1523,72839	17,32478	-977,14757	3,92857	145,3537	0,34577	1
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	2247,20299	4553,58367	-1028,2561	618,44949	166,8754	45,67234	0.99863
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	1198,90845	2626,11273	-895,77119	698,07604	159,0254	61,7781	0.99762
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	99,93833	80,96807	-817,42918	223,46581	181,3441	18,73692	0.99964
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	1114,64551	462,51317	-750,34275	144,91519	142,9885	16,78221	0.99987
C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	760,23116	162,32023	-807,06876	66,52295	162,7817	6,38491	0.99835
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	515,93996	126,65549	-750,28641	71,40354	173,3699	6,87847	0.99996
HBA	HBD	HBD2	Ratio	η_{∞} (cP)	+/-	B (K ⁻¹)	+/-	T ₀ (K)	+/-	R ²
ChCl	U		1:2	1814,74246	517,33558	-676,79638	59,15702	179,9845	7,5707	0,99995
ChCl	EG	Thio	1:1:1	2747,2747	936,14708	-878,68879	95,49448	218,9335	4,50235	0,99996
ChCl	EG		1:2	29696,752	175696,4899	-2054,17318	3112,6406	50,61606	202,074	0,99402
ChCl	EG		1:2 + 10 %	19838,79621	14515,73969	-1855,56906	384,94281	53,833	27,23128	0,99994

ChCl	EG	1:3	3,49E+02	3,20E+01	-337,02387	19,56374	207,0054	3,08114	0,99999
ChCl	EG	1:4	1536,04342	499,54391	-776,15528	111,77312	148,2997	12,33182	0,99996
ChCl	EG	1:5	1754830	16044700	-4760,63038	7474,97829	-90,4692	320,6604	0,99856
ChCl	EG	1:6	2,28E+03	2,65E+03	-920,39073	407,66902	136,4956	38,78142	0,99969
ChI	EG	1:6	66,8744	27,32231	-88,09468	40,95677	260,7831	11,39454	0,9956

Tableau III-17 - Gamme de températures des mesures de masse volumique, viscosité et conductivité ionique

Cation	Anion diluant	Anion complexant	C	Masse volumique-viscosité	Conductivité
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	-	-	25-30-40-50-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Pyrro	NTf ₂	-	-	25-30-35-40-45-50-55-60-70 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70 °C	25-30-35-40-45-50-55-60 °C
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-35-40-45-50-55-60 °C
C ₄ C ₁ Im	OAc	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	OTf	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	DMP	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	SCN	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50 °C
C ₄ C ₁ Im	I	-	-	35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OAc	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	OTf	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DMP	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	SCN	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	I	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Br	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70-75-80 °C	25-30-35-40-45-50-55-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	NO ₃	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	MeSO ₃	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	DCA	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,05 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70-75-80 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,25 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70-75-80 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,5 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70-75-80 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60-65-70-75-80 °C	25-30-40-50-60 °C

C ₄ C ₁ Pyrro	NTf ₂	Cl	0,1 M	25-30-35-40-45-50-55-60-70 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ Pip	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₄ C ₁ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
P ₆₆₆₁₄	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₂ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₆ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
C ₈ C ₁ Im	NTf ₂	Cl	0,1 M	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
HBA	HBD	HBD2	R	Densité-viscosité	Conductivité
ChCl	U		1:2	35-40-45-50-55 °C	25-30-40-50-60 °C
ChCl	EG	Thio	1:1:1	20-25-30-35-40-45-50-55-60 °C	25-30-40-50-60 °C
ChCl	EG		1:2	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-35-40-45-50-55-60 °C
ChCl	EG		1:2 + 10 %	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-40-50-60 °C
ChCl	EG		1:3	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-35-40-50 °C
ChCl	EG		1:4	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	30-40-50-60 °C
ChCl	EG		1:5	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-40-50-60 °C
ChCl	EG		1:6	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-35-40-50 °C
ChI	EG		1:6	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-30-35-40-50 °C
-	EG	-	-	20-25-30-35-40-45-50-55 °C	25-40 °C

Annexe III-4 :

Tableau III-18 - Rayons ioniques rapportés dans la littérature et ceux obtenus par calcul DFT

Rayon des espèces (pm)	Résultats	Référence
DCA ⁻	277	280 [22]
NTf ₂ ⁻	362	372 [22]
OAc ⁻	273	
OTf	302	
DMP ⁻	317	
SCN ⁻	261	
C ₄ C ₁ Pip ⁺	381	
C ₄ C ₁ Pyrr ⁺	-	376 [22]
C ₄ C ₁ Im ⁺	357	
C ₂ C ₁ Im ⁺	336	339 [22]
C ₈ C ₁ Im ⁺	406	
C ₄ C ₁ C ₁ Im ⁺	372	
P ₆₆₆₁₄ ⁺	-	583 [22]
Ch ⁺	321	
EG	274	
Urée	267	
Cl ⁻	-	181 ¹
Br ⁻	-	196 ²⁰
I ⁻	-	220 ²⁰
Pd(IV)		62 ²⁰
Pd(II)		64 ²
Au(I)		131 ³

¹ <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-ionique>² <https://chemglobe.org/tableau-periodique/element/palladium>³ <https://mysite.science.uottawa.ca/astamant/course/periodic.pdf>

Annexe III-5 : Mesure des coefficients de diffusion par électrochimie - E_{WE} : disque de platine de diamètre 2 mm.

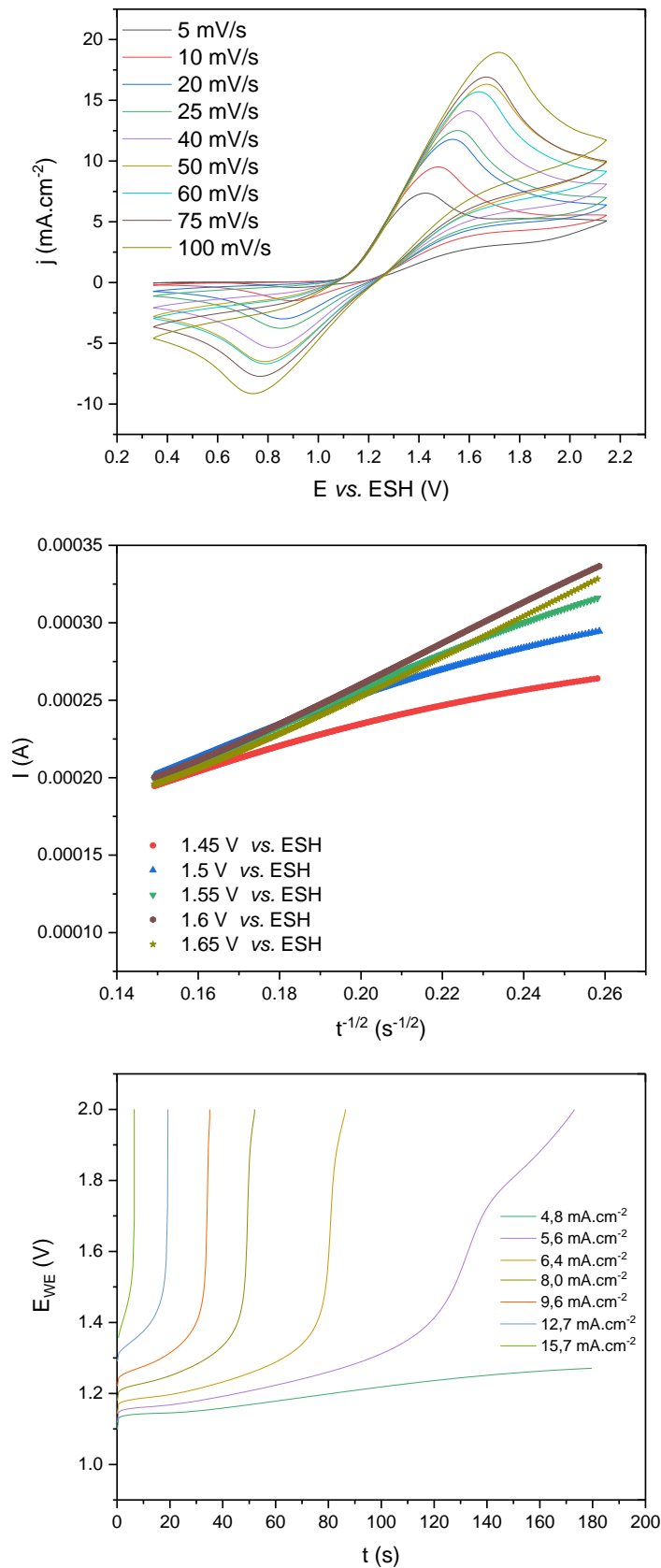


Figure III-48 - Mesures électrochimiques du coefficient de diffusion des chlorures dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ Méthode de Randles-Ševčík (haut), de Cottrell (centre) et de Sand (bas)

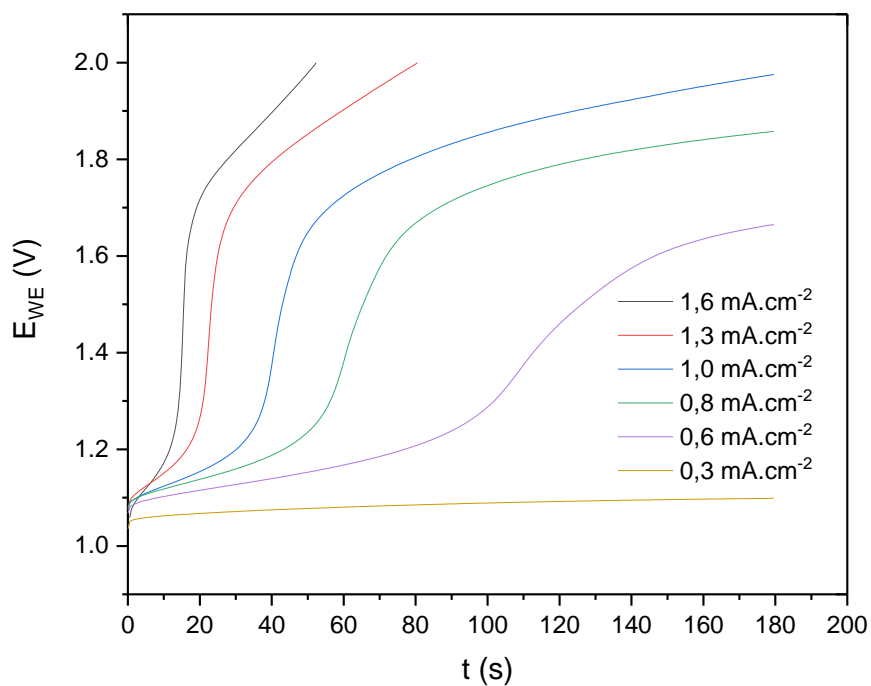
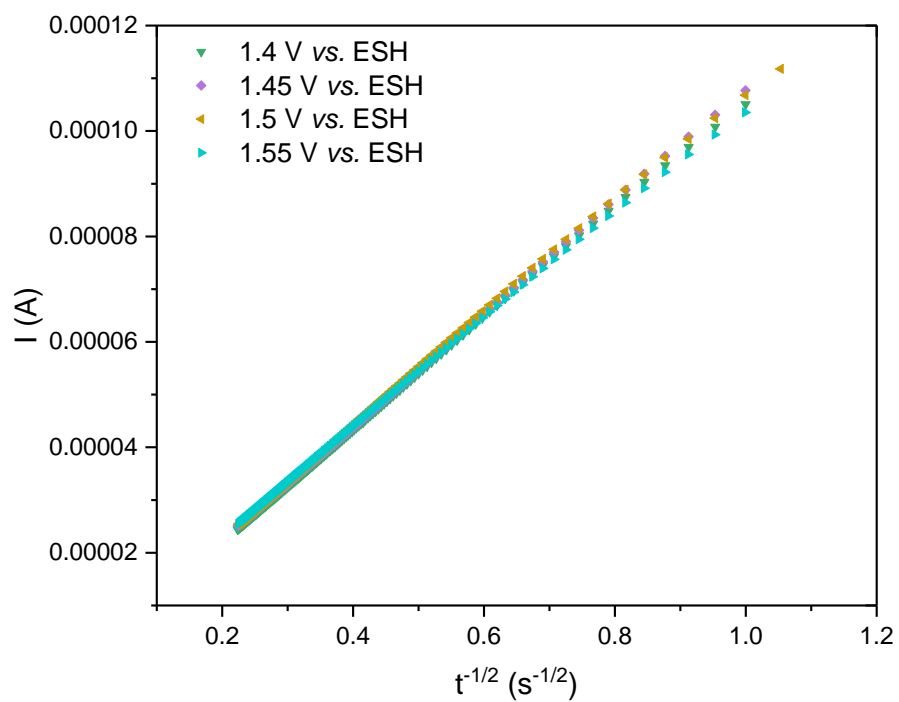


Figure III-49 - Mesures électrochimiques du coefficient de diffusion des chlorures dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0,97}Cl_{0,03}$:
Méthode de Cottrell (haut) et de Sand (bas)

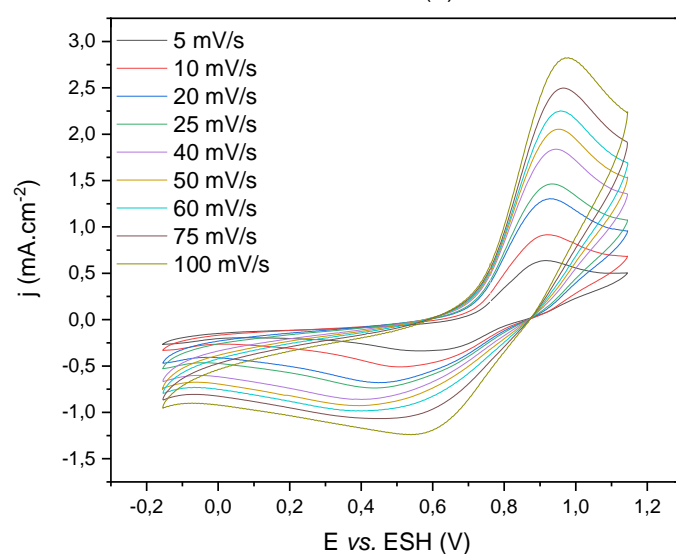
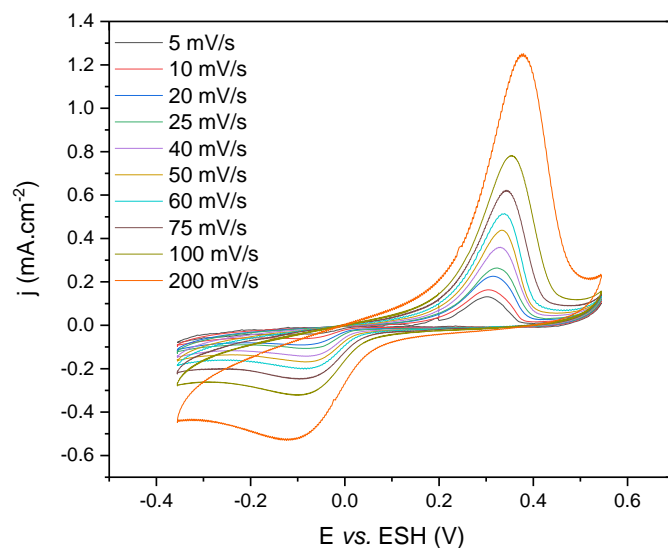


Figure III-50 - Mesures électrochimiques du coefficient de diffusion de Au(I) par la méthode de Randles-Ševčík dans $C_4C_1Im\ SCN$ (haut) et $C_4C_1Im (NTf_2)_{0.97}Cl_{0.03}$ (bas)

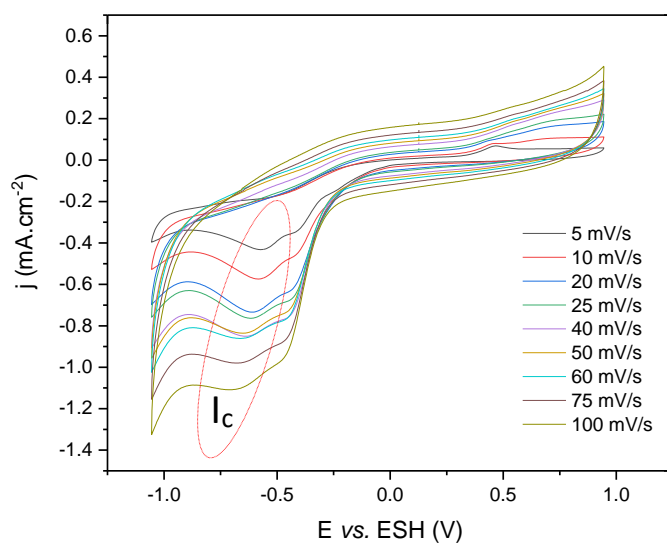


Figure III-51 - Mesures électrochimiques du coefficient de diffusion de Pd(II) par la méthode de Randles-Ševčík dans $C_4C_1Im (NTf_2)_{0.97}Cl_{0.03}$

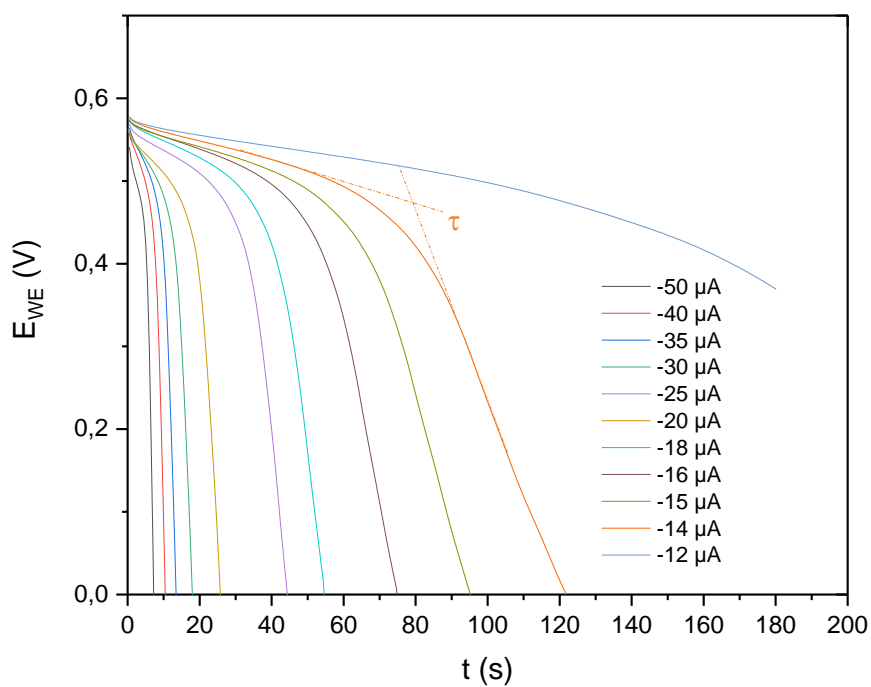
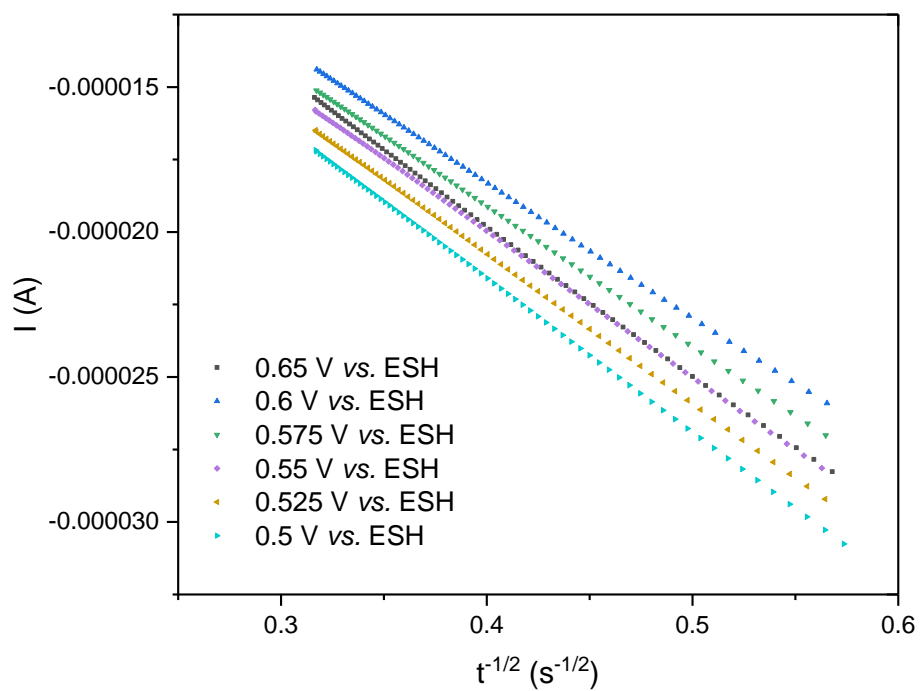


Figure III-52 - Mesures électrochimiques du coefficient de diffusion de Au(I) dans ChCl:EG 1:2; Méthode de Cottrell (haut) et de Sand (bas)

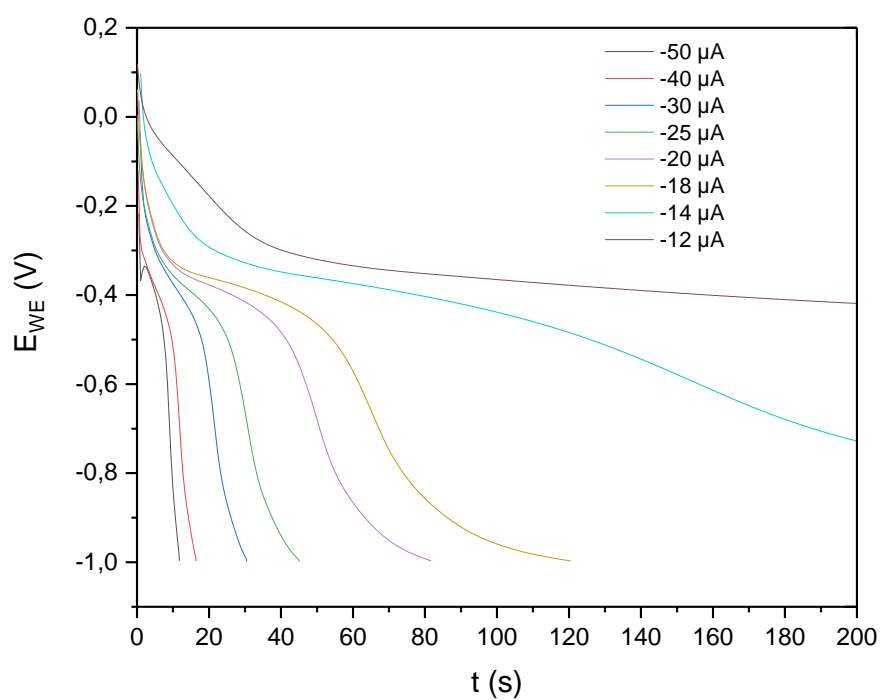
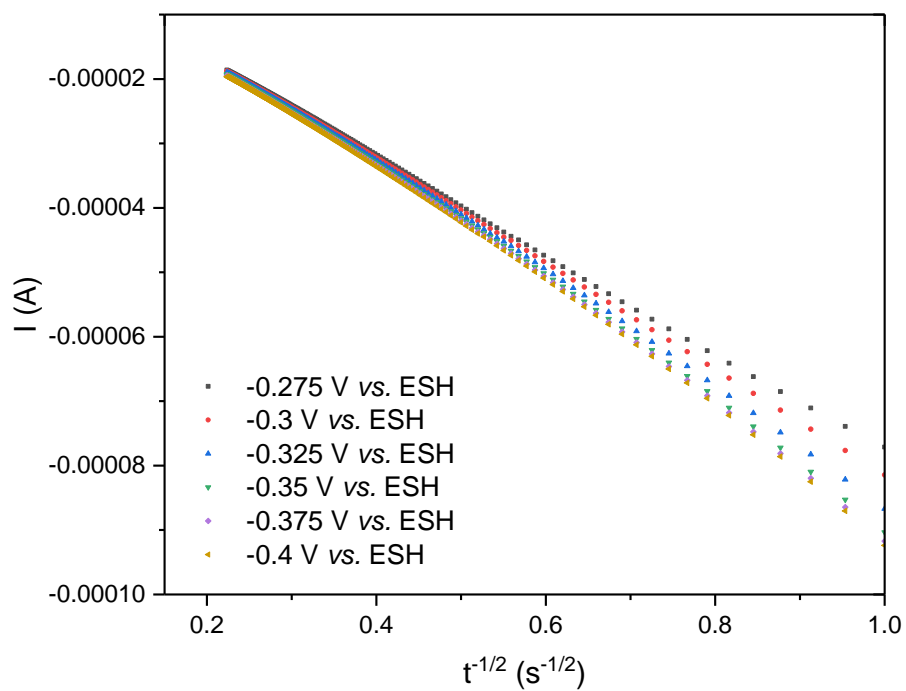


Figure III-53 - Mesures par électrochimie du coefficient de diffusion de Pd(II) dans ChCl:EG 1:2:
 Méthode de Cottrell (haut) et de Sand (bas)

Annexe III-6 :

Tableau III-19 - Coefficients de diffusion de l'or et du palladium dans les solvants ioniques disponibles dans la littérature

<i>Electrolyte</i>	<i>T</i>	<i>C</i> (mM)	<i>Méthode</i>	<i>D</i> (10 ⁻⁷ cm ² .s ⁻¹)	<i>Réf.</i>
<i>C₂C₁ImCl</i>	80 °C - 110 °C	0,1 mol/kg (Pd ^{II})	RDE	1,36 – 12,1	[113]
<i>C₂C₁ImCl-BF₄ (NaBF₄) (0,8M Cl)</i>	35 °C	10mM (Pd ^{II}) + Ag(I)	Cottrell	2,03	[114]
<i>C₂C₁ImCl-BF₄ (NaBF₄) (0,8M Cl)</i>	70 °C	10mM (Pd ^{II}) + In(III)	Cottrell	5,25	[115]
<i>C₄C₁Im Cl</i>	70 °C	56 mM (Pd ^{II})	RS	0,25	[116]
<i>C₄C₁Im Cl</i>	100 °C	56 mM (Pd ^{II})	RS	1,65	[116]
<i>C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₄C₁Pip Br</i>	25 °C	10mM (Pd ^{II})	Sand	1,3	[117]
<i>C₆C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₆C₁Pip Br</i>	25 °C	10mM (Pd ^{II})	Stockes- Einstein	1-1,3	[118]
<i>C₁₀C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₁₀C₁Pip Br</i>	25 °C	10mM (Pd ^{II})	Stockes- Einstein	0,6-0,8	[118]
<i>ChCl:U 1:2</i>	25 °C	5mM (Pd ^{II})	Cottrell	1,65	[72]
<i>ChCl:EG 1:2</i>	25 °C	5mM (Pd ^{II})	Cottrell	2,77	[72]
<i>ChCl:U 1:2</i>	50 °C - 100 °C	30mM (Pd ^{II})	RS	1,78-3,57	[119]
<i>ChCl:EG 1:2</i>	50 °C - 100 °C	30mM (Pd ^{II})	RS	0,19-2,7	[119]
<i>C₄C₁ImCl-BF₄ BF₄:Cl 90:10</i>	50 °C - 100 °C	30mM (Pd ^{II})	RS	0,51-1,09	[119]
<i>C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₄C₁Pip Cl</i>	25 °C	10mM (Pd ^{II})	RS – Sand - Cottrell	0,9-1,2	[71]
<i>C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₄C₁Pip Br</i>	20-45 °C	10mM (Au ^I)	Cottrell	2,4 – 5	[73]
<i>C₄C₁Pip NTf₂ + 0,02M C₄C₁Pip Br</i>	20-45 °C	10mM (Au ^{III})	Cottrell	1,7 – 2,9	[73]
	<i>T</i>	<i>C(M)</i>	<i>Méthode</i>	<i>D (10⁻⁷ cm²/s)</i>	

Bibliographie

- [1] P. A. Hunt, « Chapter 16: Noncovalent interactions in ionic liquids », *RSC Catal. Ser.*, vol. 2019-January, n° 37, p. 350-376, 2019, doi: 10.1039/9781788016490-00350.
- [2] S. Jiang, Y. Hu, Y. Wang, et X. Wang, « Viscosity of Typical Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 48, n° 3, Art. n° 3, 2019, doi: 10.1063/1.5090486.
- [3] D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, T. J. Geldbach, et P. J. Dyson, « ¹H, ¹⁹F-HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 359, n° 6, p. 1907-1911, avr. 2006, doi: 10.1016/j.ica.2005.09.015.
- [4] I. Delso, C. Lafuente, J. Muñoz-Embid, et M. Artal, « NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 290, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111236.
- [5] H. K. Kashyap, J. J. Hettige, H. V. R. Annapureddy, et C. J. Margulis, « SAXS anti-peaks reveal the length-scales of dual positive-negative and polar-apolar ordering in room-temperature ionic liquids », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 42, p. 5103-5105, avr. 2012, doi: 10.1039/C2CC30609C.
- [6] T. Murphy, R. Atkin, et G. G. Warr, « Scattering from ionic liquids », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, n° 4, p. 282-292, août 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.10.004.
- [7] A. Triolo, R. Russina, B. Fazio, R. Triolo, et E. Di Cola, « Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 457, n° 4, Art. n° 4, mai 2008, doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.027.
- [8] A. Rechberger, R. Amsüss, S. Rossegger, R. Bredler, et G. Steiner, « High Precision Vibration-Type Densitometers Based on Pulsed Excitation Measurements », *Sensors*, vol. 19, avr. 2019, doi: 10.3390/s19071627.
- [9] A. F. Bouarab, J.-P. Harvey, et C. Robelin, « Viscosity models for ionic liquids and their mixtures », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 2, p. 733-752, 2021, doi: 10.1039/d0cp05787h.
- [10] D. S. Viswanath, T. Ghosh, D. H. L. Prasad, N. V. K. Dutt, et K. Y. Rani, *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Springer Netherlands, 2007. doi: 10.1007/978-1-4020-5482-2.
- [11] E. Billy, « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte », PhD Thesis, Grenoble, 2012.
- [12] W. Xu, E. I. Cooper, et C. A. Angell, « Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 25, Art. n° 25, juin 2003, doi: 10.1021/jp0275894.
- [13] L. S. Garca-Coln, L. F. del Castillo, et P. Goldstein, « Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation », *Phys. Rev. B*, vol. 40, n° 10, p. 7040-7044, oct. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.40.7040.
- [14] M. Nagra, E. Chaînet, L. Svecova, L. Cointeaux, et I. Billard, « Reliability of Arrhenius and several VTF laws to describe the effect of TaF₅ addition onto the transport properties of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 415, p. 101-109, mai 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.01.043.
- [15] A. Bakhtyari, R. Haghbakhsh, A. R. C. Duarte, et S. Raeissi, « A simple model for the viscosities of deep eutectic solvents », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 521, p. 112662, oct. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112662.
- [16] C. Lefrou, J. Fouletier, et P. Fabry, « Conductivité des électrolytes », *Tech. Ing.*, vol. K840 V1, p. 21, 2010.
- [17] M. Brizard, « Développement et étude d'un viscosimètre absolu à chute de bille », p. 183.
- [18] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, et M. Grätzel, « Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts », *Inorg. Chem.*, vol. 35, n° 5, Art. n° 5, 1996.
- [19] A. P. Abbott, « Model for the Conductivity of Ionic Liquids Based on an Infinite Dilution of Holes », *ChemPhysChem*, vol. 6, n° 12, p. 2502-2505, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.200500283>.
- [20] P. Walden, « Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 54U, n° 1, p. 129-230, déc. 1906, doi: 10.1515/zpch-1906-5408.
- [21] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, et H. J. Gores, « Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, n° 5, p. 1784-1788, mai 2010, doi: 10.1021/je900878j.
- [22] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, et K. Fraser, « On the concept of ionicity in ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 25, Art. n° 25, juin 2009, doi: 10.1039/B900201D.
- [23] K. Ueno, H. Tokuda, et M. Watanabe, « Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 8, Art. n° 8, févr. 2010, doi: 10.1039/B921462N.
- [24] T. Tamura *et al.*, « Physicochemical Properties of Glyme-Li Salt Complexes as a New Family of Room-temperature Ionic Liquids », *Chem. Lett.*, vol. 39, n° 7, p. 753-755, juill. 2010, doi: 10.1246/cl.2010.753.
- [25] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, et W. Weppner, « Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 21, n° 3, p. 208-209, 1982, doi: 10.1002/anie.198202082.
- [26] S. Lyonnard, « Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 177-197, 2010, doi: 10.1051/sfn/201011011.
- [27] J. Vila *et al.*, « Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: Evidence of Vogel-Tammann-Fulcher behavior », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 242, p. 141-146, avr. 2006, doi: 10.1016/j.fluid.2006.01.022.
- [28] M. Videa, W. Xu, B. Geil, R. Marzke, et C. A. Angell, « High Li + Self-Diffusivity and Transport Number in Novel Electrolyte Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 12, p. A1352, nov. 2001, doi: 10.1149/1.1415030.
- [29] G. Barral, J. P. Diard, B. Gorrec, et C. Montella, « Impédances de cellules de conductivité. I. Détermination des plages de fréquence de mesure de la conductivité », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 15, p. 12, nov. 1985, doi: 10.1007/bf00614368.
- [30] O. Nordness et J. F. Brennecke, « Ion Dissociation in Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions », *Chem. Rev.*, oct. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00373.

- [31] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, et M. Watanabe, « Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 13, p. 6103-6110, avr. 2005, doi: 10.1021/jp044626d.
- [32] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, et M. Watanabe, « Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 42, p. 16593-16600, oct. 2004, doi: 10.1021/jp047480r.
- [33] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, et M. Watanabe, « Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 6, Art. n° 6, 2006, doi: 10.1021/jp053396f.
- [34] Y. Wang *et al.*, « Ionicity of deep eutectic solvents by Walden plot and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR) », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 44, Art. n° 44, nov. 2020, doi: 10.1039/DOCP01431A.
- [35] S. Gehrke et B. Kirchner, « Robustness of the Hydrogen Bond and Ion Pair Dynamics in Ionic Liquids to Different Parameters from the Reactive Flux Method », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, n° 3, p. 1146-1158, mars 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b00529.
- [36] O. Hollóczki, F. Malberg, T. Welton, et B. Kirchner, « On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 32, Art. n° 32, 2014, doi: 10.1039/c4cp01177e.
- [37] V. P. Ananikov, « Characterization of Molecular Systems and Monitoring of Chemical Reactions in Ionic Liquids by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 2, Art. n° 2, févr. 2011, doi: 10.1021/cr9000644.
- [38] S. Le Feunteun, « Diffusion de sondes moléculaires mesurée par RMN à gradient de champ pulsé: Application à l'étude de l'évolution de la structure des systèmes caséiques au cours de la formation des gels », PhD Thesis, Université de Nantes, 2007.
- [39] S. Augé, B. Amblard-Blondel, et M.-A. Delsuc, « Investigation of the diffusion measurement using PFG and test of robustness against experimental conditions and parameters », *J. Chim. Phys.*, vol. 96, p. 1559-1565, oct. 1999, doi: 10.1051/jcp:1999233.
- [40] A. P. Abbott, M. Azam, G. Frisch, J. Hartley, K. S. Ryder, et S. Saleem, « Ligand exchange in ionic systems and its effect on silver nucleation and growth », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 40, p. 17314-17323, 2013, doi: 10.1039/C3CP52674G.
- [41] D. Pletcher et F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Springer Science & Business Media, 1990.
- [42] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, 2^e éd. Wiley, 2001. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.leslibraires.fr/livre/1352003-electrochimie-principes-methodes-et-applications-allen-j-bard-larry-r-faulkner-masson>
- [43] J. N. Al-Dawsari, A. Bessadok-Jemai, I. Wazeer, S. Mokraoui, M. A. AlMansour, et M. K. Hadj-Kali, « Fitting of experimental viscosity to temperature data for deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 310, p. 113127, juill. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113127.
- [44] A. R. Harifi-Mood et R. Buchner, « Density, viscosity, and conductivity of choline chloride + ethylene glycol as a deep eutectic solvent and its binary mixtures with dimethyl sulfoxide », *J. Mol. Liq.*, vol. 225, p. 689-695, janv. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.10.115.
- [45] M. A. Ab Rani *et al.*, « Understanding the polarity of ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 37, Art. n° 37, 2011, doi: 10.1039/c1cp21262a.
- [46] K. A. Kurnia, F. Lima, A. F. M. Cláudio, J. A. P. Coutinho, et M. G. Freire, « Hydrogen-bond acidity of ionic liquids: an extended scale », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 29, Art. n° 29, 2015, doi: 10.1039/C5CP03094C.
- [47] R. Lungwitz et S. Spange, « A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids », *New J. Chem.*, vol. 32, n° 3, Art. n° 3, 2008, doi: 10.1039/b714629a.
- [48] J. Safarov, M. Geppert-Rybczyńska, I. Kul, et E. Hassel, « Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate over a wide range of temperatures and pressures », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 383, p. 144-155, déc. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2014.10.015.
- [49] U. Kapoor et J. K. Shah, « Preferential Ionic Interactions and Microscopic Structural Changes Drive Nonideality in Binary Ionic Liquid Mixtures as Revealed from Molecular Simulations », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n° 51, p. 13132-13146, déc. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03314.
- [50] R. Khalil, N. Chaabene, M. Azar, I. B. Malham, et M. Turmine, « Effect of the chain lengthening on transport properties of imidazolium-based ionic liquids », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 503, p. 112316, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2019.112316.
- [51] M. A. A. Rocha *et al.*, « Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization », *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, n° 37, Art. n° 37, sept. 2013, doi: 10.1021/jp406374a.
- [52] O. Cabeza *et al.*, « Synthesis, microstructure and volumetry of novel metal thiocyanate ionic liquids with [BMIM] cation », *J. Mol. Liq.*, vol. 283, p. 638-651, juin 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.03.088.
- [53] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, et F. Jérôme, « Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, p. 7108, 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.
- [54] C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden, et M. D. Mantle, « Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by 1H pulsed field gradient NMR spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n° 48, p. 21383-21391, nov. 2011, doi: 10.1039/C1CP22554E.
- [55] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, Art. n° 21, nov. 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [56] L. Gontrani, O. Russina, F. Lo Celso, R. Caminiti, G. Annat, et A. Triolo, « Liquid Structure of Trihexyltetradecylphosphonium Chloride at Ambient Temperature: An X-ray Scattering and Simulation Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 27, p. 9235-9240, juill. 2009, doi: 10.1021/jp808333a.
- [57] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, et E. Di Cola, « Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 18, Art. n° 18, mai 2007, doi: 10.1021/jp067705t.
- [58] D. Reuter, P. Muenzner, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, A. Loidl, et R. Boehmer, « Translational and reorientational dynamics in deep eutectic solvents », *J. Chem. Phys.*, vol. 154, n° 15, p. 154501, avr. 2021, doi: 10.1063/5.0045448.

- [59] M. I. Rain *et al.*, « A comprehensive computational and principal component analysis on various choline chloride-based deep eutectic solvents to reveal their structural and spectroscopic properties », *J. Chem. Phys.*, vol. 155, n° 4, p. 044308, juill. 2021, doi: 10.1063/5.0052569.
- [60] A. Pandey et S. Pandey, « Solvatochromic Probe Behavior within Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Effect of Temperature and Water », *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 50, Art. n° 50, déc. 2014, doi: 10.1021/jp510420h.
- [61] T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai, et T. Yamaguchi, « Differentiating Grotthuss Proton Conduction Mechanisms by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Analysis of Frozen Samples », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 19, p. 9362-9366, oct. 2014, doi: 10.1021/ac5021485.
- [62] Y. Zhao et D. G. Truhlar, « The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals », *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, n° 1, p. 215-241, mai 2008, doi: 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [63] D. O. Abranches, N. Schaeffer, L. P. Silva, M. A. R. Martins, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « The role of charge transfer in the formation of type I deep eutectic solvent-analogous ionic liquid mixtures », *Molecules*, vol. 24, n° 20, Art. n° 20, 2019, doi: 10.3390/molecules24203687.
- [64] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, et M. Watanabe, « Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 42, Art. n° 42, oct. 2004, doi: 10.1021/jp047480r.
- [65] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, et M. Watanabe, « Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 13, Art. n° 13, avr. 2005, doi: 10.1021/jp044626d.
- [66] A. T. Celebi, T. J. H. Vlugt, et O. A. Moutos, « Structural, Thermodynamic, and Transport Properties of Aqueous Reline and Ethaline Solutions from Molecular Dynamics Simulations », *J. Phys. Chem. B*, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09729.
- [67] O. Cabeza *et al.*, « Strange behaviour of transport properties in novel metal thiocyanate based ionic liquids », *J. Mol. Liq.*, vol. 340, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117164.
- [68] M. H. Kowsari, S. Alavi, M. Ashrafizaadeh, et B. Najafi, « Molecular dynamics simulation of imidazolium-based ionic liquids. I. Dynamics and diffusion coefficient », *J. Chem. Phys.*, vol. 129, n° 22, p. 224508, déc. 2008, doi: 10.1063/1.3035978.
- [69] C. Rey-Castro et L. F. Vega, « Transport Properties of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride from Equilibrium Molecular Dynamics Simulation. The Effect of Temperature », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 29, p. 14426-14435, juill. 2006, doi: 10.1021/jp062885s.
- [70] H. J. Sun, L. P. Yu, X. B. Jin, X. H. Hu, D. H. Wang, et G. Z. Chen, « Unusual anodic behaviour of chloride ion in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 7, Art. n° 7, juill. 2005, doi: 10.1016/j.elecom.2005.04.020.
- [71] Y. Katayama, Y. Bando, et T. Miura, « Electrodeposition of nanoscaled palladium from hydrophobic ionic liquid », *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 86, p. 205-210, juill. 2008, doi: 10.1179/174591908X327563.
- [72] L. Juarez-Marmolejo *et al.*, « Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 19, Art. n° 19, mai 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01014.
- [73] Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, et K. Toshima, « Electrodeposition of gold in an amide-type ionic liquid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 3, Art. n° 3, 2014.
- [74] M. Diaz, G. Kelsall, et N. Welham, « Electrowinning Coupled to Gold Leaching by Electrogenerated Chlorine .I. Au(III)-Au(I)/Au Kinetics in Aqueous Cl₂/Cl⁻ Electrolytes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 361, n° 1-2, Art. n° 1-2, déc. 1993, doi: 10.1016/0022-0728(93)87035-T.
- [75] William P. Griffith, Stephen D. Robinson, et Kurt Swars, *Palladium*, vol. Supplement Volume B 2. 1989.
- [76] Allen. J. Bard et Larry. R. Faulkner, « Chapter 4 : Mass transfer by migration and diffusion », in *Electrochemical methods : Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, Inc., 2001.
- [77] Y. Dai, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, et Y. H. Choi, « Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications », *Food Chem.*, vol. 187, p. 14-19, 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.03.123.
- [78] S. Fendt, S. Padmanabhan, H. W. Blanch, et J. M. Prausnitz, « Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, n° 1, Art. n° 1, janv. 2011, doi: 10.1021/je1007235.
- [79] P. Shi, S. Fang, J. Huang, D. Luo, L. Yang, et S. Hirano, « A novel mixture of lithium bis(oxalato)borate, gamma-butyrolactone and non-flammable hydrofluoroether as a safe electrolyte for advanced lithium ion batteries », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 37, p. 19982-19990, 2017, doi: 10.1039/C7TA05743A.
- [80] N. Zec, M. Bešter-Rogač, G. Marolt, M. Vraneš, et S. Gadžurić, « Electrical and electrochemical behavior of [bmim][DCA]+γ-butyrolactone electrolyte », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 101, p. 293-299, oct. 2016, doi: 10.1016/j.jct.2016.06.017.
- [81] V. Alizadeh, F. Malberg, A. A. H. Pádua, et B. Kirchner, « Are There Magic Compositions in Deep Eutectic Solvents? Effects of Composition and Water Content in Choline Chloride/Ethylene Glycol from Ab Initio Molecular Dynamics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 34, Art. n° 34, août 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c04844.
- [82] J. M. Klein, H. Squire, W. Dean, et B. E. Gurkan, « From Salt in Solution to Solely Ions: Solvation of Methyl Viologen in Deep Eutectic Solvents and Ionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 29, p. 6348-6357, juill. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03296.
- [83] A. P. Abbott, R. C. Harris, et K. S. Ryder, « Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 18, p. 4910-4913, mai 2007, doi: 10.1021/jp0671998.
- [84] T. Zhou *et al.*, « An Overview of Mutual Solubility of Ionic Liquids and Water Predicted by COSMO-RS », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 17, Art. n° 17, mai 2012, doi: 10.1021/ie202719z.

- [85] Q. Wei, M. Zhang, D. Zhou, X. Li, H. Bian, et Y. Fang, « Ultrafast Hydrogen Bond Exchanging between Water and Anions in Concentrated Ionic Liquid Aqueous Solutions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 22, Art. n° 22, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03504.
- [86] J. G. McDaniel et A. Verma, « On the Miscibility and Immiscibility of Ionic Liquids and Water », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 25, Art. n° 25, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b02187.
- [87] W. Silva, M. Zanatta, A. S. Ferreira, M. C. Corvo, et E. J. Cabrita, « Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, n° 20, Art. n° 20, janv. 2020, doi: 10.3390/ijms21207745.
- [88] A. V. Bayles *et al.*, « Anomalous Solute Diffusivity in Ionic Liquids: Label-Free Visualization and Physical Origins », *Phys. Rev. X*, vol. 9, n° 1, p. 011048, mars 2019, doi: 10.1103/PhysRevX.9.011048.
- [89] T. Kusano, K. Fujii, M. Tabata, et M. Shibayama, « Small-Angle Neutron Scattering Study on Aggregation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids in Aqueous Solution », *J. Solut. Chem.*, vol. 42, n° 10, Art. n° 10, oct. 2013, doi: 10.1007/s10953-013-0080-0.
- [90] S. Konar, A. Sharma, S. Banerjee, P. K. Ghorai, et R. Biswas, « Water-mediated weakening of inter-ionic interactions in aqueous mixtures of ionic liquid: An investigation combining quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations », *Chem. Phys.*, vol. 524, p. 31-39, 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.04.027.
- [91] K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, et Y. Umehayashi, « Multinuclear NMR Studies on Translational and Rotational Motion for Two Ionic Liquids Composed of BF₄ Anion », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 36, Art. n° 36, sept. 2012, doi: 10.1021/jp306146s.
- [92] J. Cascão, W. Silva, A. S. D. Ferreira, et E. J. Cabrita, « Ion pair and solvation dynamics of [Bmim][BF₄] + water system », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 56, n° 2, Art. n° 2, 2018, doi: 10.1002/mrc.4673.
- [93] J. Gao et N. J. Wagner, « Water Nanocluster Formation in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([C₄mim][BF₄])–D₂O Mixtures », *Langmuir*, vol. 32, n° 20, p. 5078-5084, mai 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b00494.
- [94] Y. Chen, Y. Cao, Y. Zhang, et T. Mu, « Hydrogen bonding between acetate-based ionic liquids and water: Three types of IR absorption peaks and NMR chemical shifts change upon dilution », *J. Mol. Struct.*, vol. 1058, p. 244-251, janv. 2014, doi: 10.1016/j.molstruc.2013.11.010.
- [95] S. Guo *et al.*, « Effects of the Water Content on the Transport Properties of Ionic Liquids », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03369.
- [96] M. E. Di Pietro *et al.*, « Connecting chloride solvation with hydration in deep eutectic systems », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 1, p. 107-111, janv. 2021, doi: 10.1039/d0cp05843b.
- [97] F. Gabriele, M. Chiarini, R. Germani, M. Tiecco, et N. Spreti, « Effect of water addition on choline chloride/glycol deep eutectic solvents: Characterization of their structural and physicochemical properties », *J. Mol. Liq.*, vol. 291, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111301.
- [98] T. Murphy, R. Atkin, et G. G. Warr, « Scattering from ionic liquids », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, n° 4, Art. n° 4, août 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.10.004.
- [99] K. Hashimoto, K. Fujii, T. Kusano, K. Hirose, et M. Shibayama, « Small-angle X-ray scattering study on nano-scale structures controlled by water content in a binary water/ionic liquid system », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 27, p. 18355-18360, juill. 2018, doi: 10.1039/C8CP00440D.
- [100] S. Kaur, A. Malik, et H. K. Kashyap, « Anatomy of Microscopic Structure of Ethaline Deep Eutectic Solvent Decoded through Molecular Dynamics Simulations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, n° 39, Art. n° 39, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06624.
- [101] I. Delso, C. Lafuente, J. Muñoz-Embida, et M. Artal, « NMR study of choline chloride-based deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 290, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111236.
- [102] D. Lapeña, F. Bergua, L. Lomba, B. Giner, et C. Lafuente, « A comprehensive study of the thermophysical properties of reline and hydrated reline », *J. Mol. Liq.*, vol. 303, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112679.
- [103] Q. Gao, Y. Zhu, X. Ji, W. Zhu, L. Lu, et X. Lu, « Effect of water concentration on the microstructures of choline chloride/urea (1:2) /water mixture », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 470, p. 134-139, août 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.01.031.
- [104] L. Sapir et D. Harries, « Restructuring a Deep Eutectic Solvent by Water: The Nanostructure of Hydrated Choline Chloride/Urea », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 16, n° 5, Art. n° 5, mai 2020, doi: 10.1021/acs.jctc.0c00120.
- [105] J. Zhang, Q. Wang, et Z. Cao, « Effects of water on the structure and transport properties of room temperature ionic liquids and concentrated electrolyte solutions », *Chin. Phys. B*, vol. 29, n° 8, Art. n° 8, juill. 2020, doi: 10.1088/1674-1056/ab9c07.
- [106] H. Srinivasan, V. K. Sharma, et S. Mitra, « Can the microscopic and macroscopic transport phenomena in deep eutectic solvents be reconciled? », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, doi: 10.1039/d1cp02413b.
- [107] A. P. Abbott, « Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids », *ChemPhysChem*, vol. 5, n° 8, p. 1242-1246, 2004, doi: 10.1002/cphc.200400190.
- [108] G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*, 1^{re} éd., vol. 72. 1967. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19680720280>
- [109] K. Padaszłyński, « Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquids Properties. 2. Viscosity », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n° 36, Art. n° 36, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03150.
- [110] E. Nishikata, T. Ishii, et T. Ohta, « Viscosities of aqueous hydrochloric acid solutions, and densities and viscosities of aqueous hydroiodic acid solutions », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 26, n° 3, p. 254-256, juill. 1981, doi: 10.1021/je00025a008.
- [111] E. R. Van Artsdalen et I. S. Yaffe, « Electrical Conductance and Density of Molten Salt Systems: KCl–LiCl, KCl–NaCl and KCl–KI », *J. Phys. Chem.*, vol. 59, n° 2, p. 118-127, févr. 1955, doi: 10.1021/j150524a007.
- [112] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, et D. Lemordant, « Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids », *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n° 42, p. 13335-13343, oct. 2008, doi: 10.1021/jp805992b.
- [113] W. Zhang et B. Pesic, « Electrochemistry of PdCl₂ at glassy carbon electrode in 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 370, p. 137818, févr. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137818.

- [114] C.-C. Tai, F.-Y. Su, et I.-W. Sun, « Electrodeposition of palladium–silver in a Lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 28, Art. n° 28, sept. 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.045.
- [115] S.-I. Hsiu, C.-C. Tai, et I.-W. Sun, « Electrodeposition of palladium–indium from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 13, Art. n° 13, mars 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.07.042.
- [116] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, et T. G. Srinivasan, « Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, Art. n° 24, août 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.049.
- [117] Y. Bando, Y. Katayama, et T. Miura, « Electrodeposition of palladium in a hydrophobic 1-n-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room-temperature ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 1, Art. n° 1, nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.074.
- [118] Y. Katayama, Y. Oshino, N. Ichihashi, N. Tachikawa, K. Yoshii, et K. Toshima, « Electrochemical preparation of palladium nanoparticles in bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids consisting of pyrrolidinium cations with different alkyl chain lengths », *Electrochimica Acta*, vol. 183, p. 37-41, nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.211.
- [119] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, et T. Lampke, « Electrodeposition of palladium films from ionic liquid (IL) and deep eutectic solutions (DES): physical–chemical characterisation of non-aqueous electrolytes and surface morphology of palladium deposits », *Trans. IMF*, vol. 91, n° 3, Art. n° 3, mai 2013, doi: 10.1179/0020296713Z.00000000097.

CHAPITRE IV : Etude du procédé EL-ECD dans les mélanges ChCl:EG

Introduction

Dans le Chapitre II, l'étude du comportement électrochimique des métaux cibles dans divers liquides ioniques a été réalisée. La possibilité de les dissoudre et de réaliser leur électrodéposition a été démontrée en mettant en avant l'importance des propriétés de transport et de la diffusion des espèces vis-à-vis de la vitesse du procédé EL-ECD. Le Chapitre III a rapporté l'étude de ces propriétés et des moyens de les moduler. Dans ce dernier chapitre, les différents aspects du procédé EL-ECD ont été étudiés dans *ChCl:EG 1:2* et dans *ChCl:EG 1:3*.

Dans un premier temps, il est question de l'optimisation des **rendements** et **vitesse**s du procédé en milieu mono-élémentaire en fonction de la concentration métallique, du potentiel imposé, de l'agitation ou encore de la température. La **morphologie** des dépôts obtenus dans les différentes cellules utilisées est également présentée. Cette partie traite en premier lieu du cas de l'or puis de celui du palladium.

Ensuite, l'étude du comportement électrochimique d'autres métaux dans *ChCl:EG 1:2* à savoir l'argent, le platine et le cuivre (présents dans des boues anodiques) est présentée pour déterminer la **sélectivité** anodique ou cathodique de ce procédé. Finalement, des considérations **énergétiques, écologiques** et **économiques** du procédé en comparaison à un procédé similaire en milieu aqueux sont apportées pour clôturer ce manuscrit.

L'ensemble de ce chapitre constitue une ouverture vers une application potentielle de ce procédé en pointant du doigt ses avantages notables et inconvénients vis-à-vis des solutions conventionnelles.

Les questions qui sont donc abordées sont les suivantes :

- Quelles sont les performances en termes de rendement et de vitesse de ce procédé EL-ECD pour l'or et le palladium ?
- Quelles sont les morphologies des dépôts obtenus ?
- Dans le cas d'un déchet réel, sera-t-il possible de dissoudre ou de déposer sélectivement les métaux cibles ?
- Quelles sont les limites économiques et environnementales de ce procédé ?

1. Etude du procédé EL-ECD : cas de l'or

A la fin du Chapitre II, les premiers résultats du procédé EL-ECD ont été introduits. Dans cette première partie du Chapitre IV, l'étude se focalise sur l'or et sur les expériences visant à optimiser ce procédé en termes de vitesse et de rendement électrochimique et sur les études morphologiques réalisées.

a) Rendement et vitesse du procédé

Lorsque la surtension appliquée est suffisante dans le cas de **faibles concentrations métalliques**, la vitesse de récupération du métal est limitée par le transport de matière de l'espèce métallique dissoute (*cf.* Chapitre II-4d p.100). En négligeant les apports de la migration et de la convection, il a été

démontré que le courant $I_{c_{lim}}$ et la vitesse limite v_{cat} de la réaction cathodique ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) peuvent s'écrire :

$$I_{c_{lim}} = -nFS_{cat}D_{MX_y}^{n-y} \frac{C_{MX_y}^0}{\delta} = -v_{cat} * \frac{nFS_{cat}}{M} \quad \text{Équation IV-1}$$

Pour augmenter cette vitesse réactionnelle, il est possible de jouer sur plusieurs facteurs :

- une augmentation de la concentration métallique induit une augmentation directe du courant. Cette affirmation est vraie tant que le rapport de concentration $[M]/[Cl^-]$ ne dépasse pas une certaine valeur (cf. Chapitre III-3e p.168) ;
- une augmentation de la température contribue à diminuer la viscosité et ainsi augmenter le coefficient de diffusion D . Cette augmentation de D diminue également la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion δ (cf. Chapitre II-1a p.62) ;
- une augmentation de l'agitation de la solution induit une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion δ . Idéalement, cette étude doit être réalisée avec une électrode tournante pour déterminer cette épaisseur en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode ω ;
- enfin, le potentiel cathodique appliqué E_{WE} a également une influence. En effet, à faible surtension, la réaction n'est pas contrôlée uniquement par le transport de matière (**régime mixte de transfert de charge et de matière**) alors qu'à forte surtension des **réactions parasites** peuvent apparaître et induire des **diminutions de rendement**.

Deux types d'expériences ont été mises en place pour estimer les vitesses du procédé EL-ECD en fonction de ces divers paramètres.

La première expérience est présentée dans le Chapitre II-4e. Elle consiste à réaliser le procédé EL-ECD dans une cellule et à mesurer **gravimétriquement** la perte de masse de l'anode et la prise de masse de la cathode pour déterminer les vitesses et les rendements faradiques. L'avantage de la méthode est qu'elle permet d'obtenir les rendements d'électrodéposition mais également de lixiviation.

La seconde expérience met en œuvre une détermination **électrochimique**. L'électrodéposition du métal étudié est réalisée sur un disque de platine. Le dépôt formé est ensuite dissous électrochimiquement. La quantité de métal déposée lors de la première étape est ainsi déterminée en considérant une dissolution anodique quantitative et la vitesse de déposition est calculée. Le rendement de dépôt est obtenu via la formule $rdt = \frac{Q_{\text{électrodéposition}}}{Q_{\text{électrodissolution}} - Q_0}$.

Le potentiel de dissolution est fixé à 0,85 V vs. ESH pendant un temps t dépendant de l'essai. La charge Q_0 est la charge résiduelle de la dissolution potentiostatique c'est-à-dire la charge obtenue sur l'électrode de platine lorsqu'elle est maintenue à 0,85 V vs. ESH pendant t . L'avantage de cette méthode est sa rapidité de mise en œuvre et la consommation d'une plus faible quantité de métal.

Les résultats obtenus par la méthode électrochimique sont donnés en Figure IV-1. Pour l'ensemble des facteurs, les points ont été dupliqués. Si aucune barre d'erreur n'est observable, l'incertitude est comprise dans la largeur des points. La teneur en eau de ces solutions n'a pas été évaluée.

La surtension cathodique appliquée $E_{WE} - E_{j=0}$ ne présente pas une influence majeure. Pour des surtensions cathodiques comprises entre 0,08 et 0,8 V, la vitesse d'électrodéposition de l'or est invariante ; seul le rendement commence à chuter dès que la surtension dépasse 0,6 V, ce qui peut être attribué à l'apparition d'une seconde réaction : la réduction de l'eau Réaction IV-1.



Le potentiel imposé choisi pour l'étude de l'influence des trois autres paramètres est de $E_{WE} = 0,55$ V vs. ESH, correspondant à une surtension de 0,18 V. Dans ces conditions, le rendement de l'électrodéposition apparaît comme invariant de la température, de la concentration ou de l'agitation.

Concernant la vitesse de la réaction, l'impact de la température est moins marqué que celui de la concentration métallique et de l'agitation. En effet à 40 °C, une agitation de 1200 tours par minute (ou rpm) ou une concentration en or de 100 mM permettent d'atteindre des vitesses d'électrodéposition d'environ $5 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. L'expérience témoin à la même température (sans agitation et 25 mM) présente une vitesse proche de $1 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

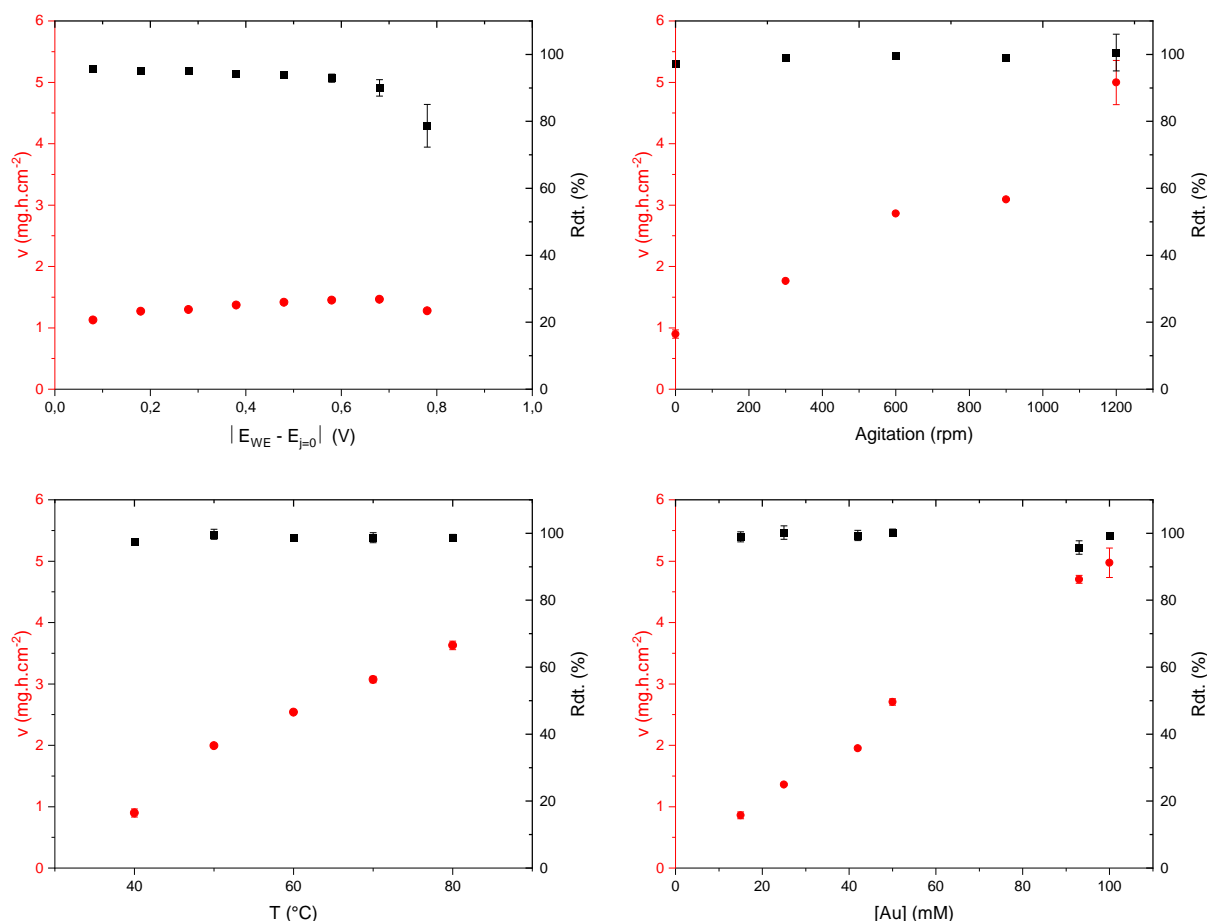


Figure IV-1 - Evolution des rendements (noir) et des vitesses (rouge) d'électrodéposition de l'or par la méthode électrochimique en fonction de la surtension imposée (haut gauche), de l'agitation (haut droite), de la température (bas gauche) et de la concentration en métal (bas droite) – Témoin : $\text{ChCl:EG } 1:2 + 25 \text{ mM Au(I)} / 0 \text{ rpm} / 40 \text{ }^\circ\text{C} / E_{WE} = 0,55 \text{ V vs. ESH}$

La Figure IV-2 montre les écarts entre les résultats de vitesses et de rendements obtenus avec la méthode électrochimique (ci-dessus) et la méthode gravimétrique. Contrairement à l'étude précédente, l'absence de barres d'erreur signifie que la mesure n'a pas été répliquée. Lors de l'expérience gravimétrique, les rendements de lixiviation sont de 100 % quelles que soient la température ou la concentration mises en jeu.

Les mêmes tendances sont observables par les deux méthodes. Cependant, les vitesses estimées par la méthode gravimétrique sont globalement plus faibles. Elles présentent des incertitudes importantes attribuables à la pesée. En effet, pour avoir une différence de masse significative, il est nécessaire de réaliser des dépôts beaucoup plus importants que dans le premier cas. La masse peut alors être sous-estimée (cas de particules qui se détachent de l'électrode et ne sont pas pesées) ou, au contraire, surestimée (traces d'électrolyte restant sur le dépôt).

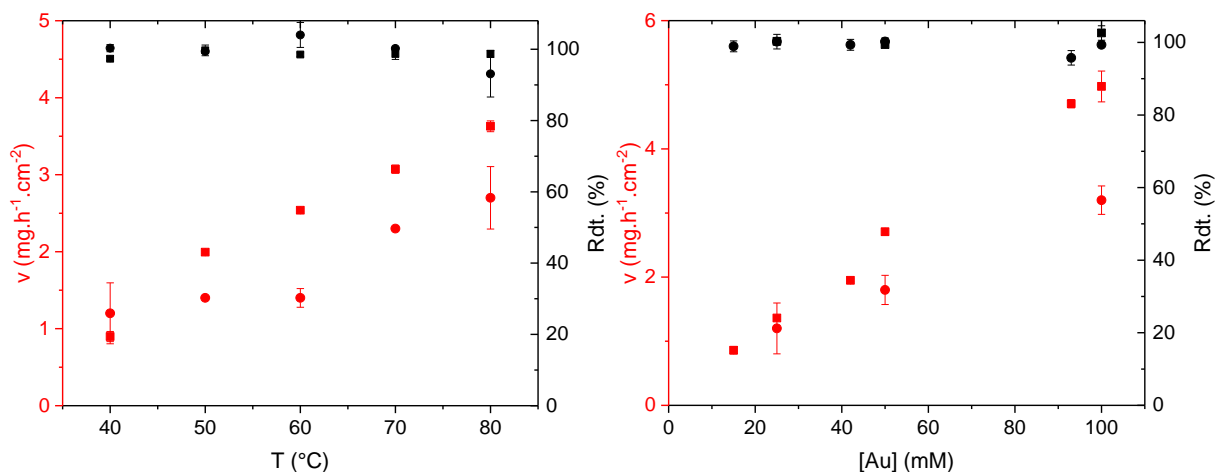


Figure IV-2 - Comparaison de l'évolution en fonction de la température (gauche) et de la concentration en or des rendements (noir) et des vitesses réactionnelles (rouge) pour la méthode électrochimique (carré) et la méthode gravimétrique (rond)

Ainsi, le procédé EL-ECD possède des vitesses de l'ordre de grandeur de la vitesse de dissolution de l'or dans les liquides ioniques « trihalogénés » (3 à 8 mg.h⁻¹.cm⁻² [1]) ou de la vitesse de dissolution de l'or en milieu cyanure (2 mg.h⁻¹.cm⁻² [2]). Cela montre également qu'il est **possible de moduler les vitesses d'électrodéposition sans impacter le rendement** en augmentant la température, la vitesse d'agitation ou encore la concentration en métaux.

Par conséquent, la **solubilité** est une donnée importante à prendre en compte pour estimer la densité de courant maximale du procédé (à température et agitation comparable) mais également pour savoir si un sel métallique risque de précipiter dans les conditions d'électrolyse. Pour la déterminer, la dissolution électrochimique d'électrodes métalliques dans une cellule à trois électrodes avec une contre-électrode isolée a été réalisée sur plusieurs jours. Cependant, malgré plusieurs essais, la limite de solubilité n'a pas pu être atteinte à cause de la diffusion au sein de la cellule. En effet, au cours de la dissolution, un **gradient de concentration** important se crée entre la cuve et les ponts salins de la contre-électrode et de la référence entraînant une diffusion des espèces métalliques dans les deux allonges. Au bout d'un certain temps, des particules métalliques sont ainsi formées à la contre-électrode.

Dans le cas de l'or, les valeurs maximales atteintes (analysées par ICP-OES - Annexe IV-1) sont proches de 0,1 M soit 19,7 g.L⁻¹. Théoriquement, dans *ChCl:EG 1:2* à 25 °C ([Cl⁻] = 4,2 M), la solubilité de AuCl₂⁻ est de 2,1 M (413,6 g.L⁻¹) en supposant une utilisation complète des chlorures du solvant. La concentration atteinte semble donc très inférieure à la solubilité. Cette notion est particulièrement importante dans le cas de l'or car la dismutation de Au(I) a été observée dans toutes les solutions contenant plus de 50 mM de métal. L'impact des conditions opératoires sur la **cinétique de cette dismutation** et notamment l'impact de l'eau est à approfondir.

Pour des solutions de concentrations inférieures à 50 mM, le procédé EL-ECD a été étudié dans trois géométries de cellule différentes. Le **mélange *ChCl:EG 1:3*** a été utilisé car il présente de meilleures propriétés de transport (cf. Chapitre III-4b p.171) que *ChCl:EG 1:2* (Figure IV-3).

La première cellule utilisée (petite cellule) est celle présentée dans le Chapitre II-4e. Son volume est de 1 mL. Elle met en œuvre des plaques de platine de surface de 0,2 à 0,4 cm² comme cathode et une grille ou un fil torsadé du métal cible à l'anode. La distance entre les électrodes est d'environ 1 cm.

La seconde cellule (cellule moyenne) peut contenir de 5 à 20 mL d'électrolyte pour des surfaces cathodiques et anodiques allant de 0,5 à 2 cm². Les cathodes sont des plaques de carbone vitreux de 1 × 4 cm séparées des anodes (plaques d'or et de palladium) par une distance d'environ 3 cm.

La troisième cellule (grande cellule) est une cellule demi-lune pouvant contenir de 80 à 125 mL de solution. Les cathodes sont des plaques de carbone vitreux tandis que les anodes sont des plaques d'or et de palladium. Les surfaces mises en jeu sont de l'ordre de 10 cm².

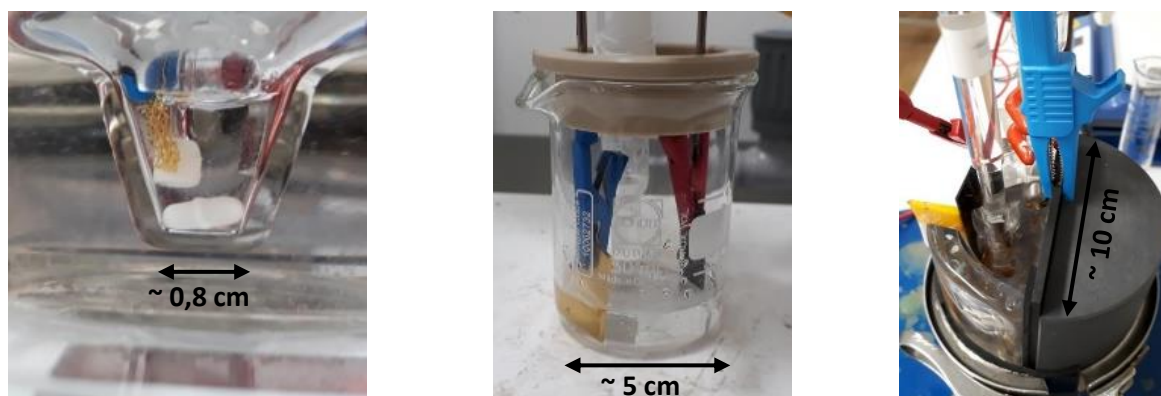





Figure IV-3 - Photographie des trois montages: petite cellule (gauche), cellule moyenne (centre) et grande cellule (droite)

Les résultats de ces essais sont disponibles dans le Tableau IV-1. Les rendements et l'ordre de grandeur des vitesses sont reproductibles quelle que soit la cellule utilisée. Les essais en petite et moyenne cellules sont menés sans agitation pour éviter la dispersion de particules et des erreurs importantes sur le rendement calculé. Dans la grande cellule, l'agitation est effectuée grâce à une tige d'agitation en verre à ailettes multiples entraînée par un moteur électrique.

Tableau IV-1 - Résultats du procédé EL-ECD pour l'or sous contrôle cathodique pour les trois cellules contenant ChCl:EG 1:3
T = à 40 °C - E_{WE} fixé à E_{pic} ≈ 0,55 V vs. ESH dans chaque cas

Cellule	[M] mM	Agitation (rpm)	j (mA.cm ⁻²)	v mg.h ⁻¹ .cm ⁻²	Rdt. Cat.	Rdt. An.	Photo
Petite	25	-	0,1	1	100 %	99 %	
Moyenne	30	-	0,1	0,7	100 %	100 %	
Grande	40	200	0,3	2,1	99 %	98 %	

Cependant les photographies des dépôts réalisés montrent que la morphologie est différente dans ces trois cas. La partie suivante traite des aspects théoriques et expérimentaux liés à la morphologie de ces dépôts.

b) Morphologie des dépôts : nucléation et aspect

La récupération électrochimique présente l'avantage d'obtenir un métal sous forme métallique, c'est-à-dire, à plus haute valeur ajoutée. Cependant, même s'il est possible de fondre un lingot à partir de n'importe quelle morphologie métallique, cette dernière a une importance à l'échelle industrielle (risque de court-circuit par formation de dendrites; adhérence du dépôt). L'étude de la morphologie de l'or inclut une approche théorique (nucléation) et expérimentale (observation des dépôts).

Phénomènes de nucléation [3], [4]

Pour débiter cette étude, des essais préliminaires ont été réalisés pour déterminer le mode de nucléation – progressif ou instantané – lors des premières phases de l'électrodéposition dans *ChCl:EG 1:2*. La nucléation est l'apparition de germes sur l'électrode lors de l'application d'un potentiel qui permet thermodynamiquement l'électrodéposition du métal.

La nucléation peut être, soit **instantanée**, ce qui se caractérise par une conversion instantanée de tous les sites de l'électrode et un grand nombre de *nuclei*, soit **progressive**, ce qui se caractérise par une répartition aléatoire des *nuclei* sur la surface de l'électrode et une évolution temporelle de leur nombre. En pratique, dans le cas d'un affinage, une croissance instantanée et homogène est préférable. Elle a plus de chance de **permettre d'éviter l'apparition de dendrites**. Ce type de croissance est également préférable dans **l'industrie du placage** (joaillerie, traitement de surface...) de manière à obtenir une surface lisse et brillante.

Scharifker et Hills ont montré que l'évolution transitoire du courant lors d'une électrodéposition potentiostatique suit l'Équation IV-2 pour une nucléation tridimensionnelle instantanée et l'Équation IV-3 pour une nucléation tridimensionnelle progressive. Il est nécessaire de déterminer i_m la valeur maximale du courant lors de l'expérience et le temps t_m en secondes associé à cette valeur. Il est possible de déterminer le nombre de noyaux de germination via cette théorie [4].

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1,9542 \frac{[1 - \exp(-1,2564(t/t_m))]^2}{(t/t_m)} \quad \text{Équation IV-2}$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1,2254 \frac{[1 - \exp(-2,3367(t/t_m)^2)]^2}{(t/t_m)} \quad \text{Équation IV-3}$$

En pratique, la modification proposée par Jayakumar *et al.* [5], qui corrige les valeurs de t et t_m obtenues en milieu liquide ionique par t_{min} (Figure IV-4) pour soustraire l'apport capacitif important dans les premiers instants de l'électrodéposition, a été utilisée. Ainsi, $t_{corr} = t - t_{min}$ et $tm_{corr} =$

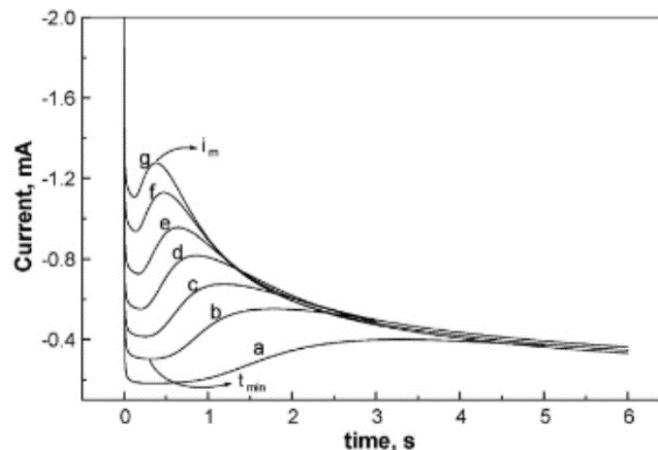


Figure IV-4 - Chronoampérogrammes potentiostatiques obtenus sur platine dans une solution de $C_4C_1Im Cl$ contenant 56,3 mM de $PdCl_2$ à 100 °C. Schématisation de i_m et t_{min} utilisés dans la théorie de nucléation [5]

$t_m - t_{min}$. Les courbes chronoampérométriques obtenues sont disponibles en Annexe IV-2. Ces courbes ne peuvent pas être modélisées par les modèles bidimensionnels de Bewick [6].

Comme le montre la Figure IV-5, le mécanisme de nucléation est plus rapide sur platine que sur carbone vitreux. Aucun phénomène de nucléation n'a été observé sur électrode d'or. Ce phénomène a uniquement été observé sur platine pour de très faibles surtensions.

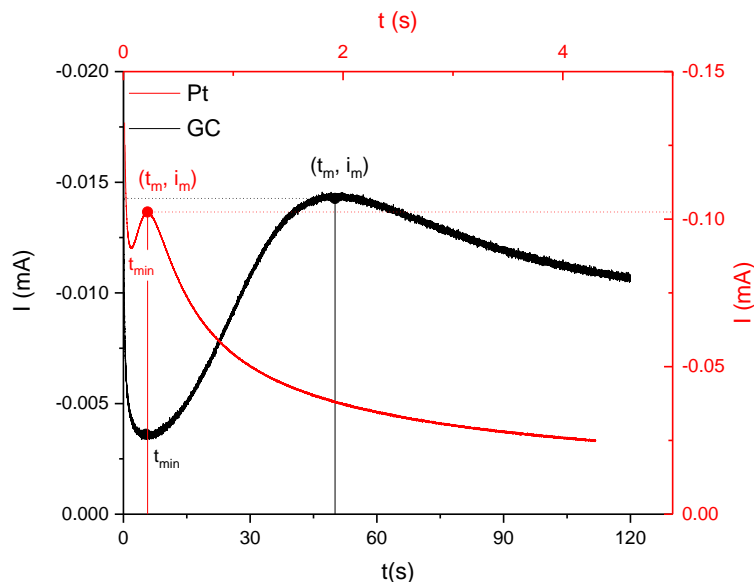


Figure IV-5 - Chronoampérogrammes obtenus sur électrode de carbone vitreux (noir) et de platine (rouge) maintenues à $E_{WE} = 0,55$ V vs. ESH dans une solution ChCl:EG 1:2 + 25 mM Au(I) – $T = 40$ °C

Le phénomène sur platine est décrit par le modèle de la nucléation instantanée (Figure IV-6). A l'inverse, pour les essais sur carbone vitreux (Figure IV-7), l'électrodéposition suit le modèle progressif de 0,15V vs. ESH à 0,55 vs. ESH.

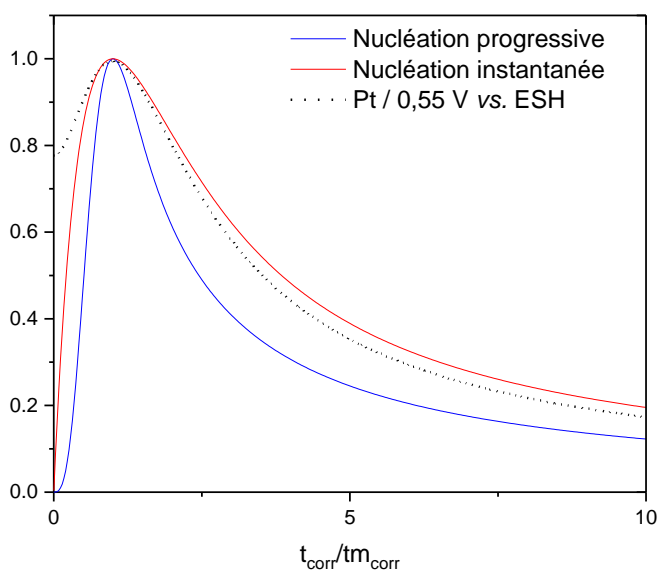


Figure IV-6 - Comparaison des données expérimentales issues des expériences de chronoampérométries obtenues sur électrode de platine maintenue à $E_{WE} = 0,55$ V vs. ESH dans une solution de ChCl:EG 1:2 + 25 mM Au(I) (noir) avec les modèles de nucléation instantanée (rouge) et progressive (bleu) – $T = 40$ °C

Les études similaires en milieu solvant ionique pour l'or sont rares. Katayama *et al.* concluaient à une absence de nucléation observable pour un mélange de C_4C_1Pip NTf₂ et C_4C_1Pip Br contenant 10 mM de AuBr pour $E \approx 0,25$ V vs. ESH [7]. En milieu aqueux (0,1M HClO₄ + 1 mM AuCl₃), Komsijska *et al.* ont,

quant à eux, montré que le mécanisme d'électrodéposition de Au(III) sur carbone vitreux était dépendant du potentiel : progressif à 0,84V vs. ESH et instantané en dessous de 0,64 V vs. ESH [8].

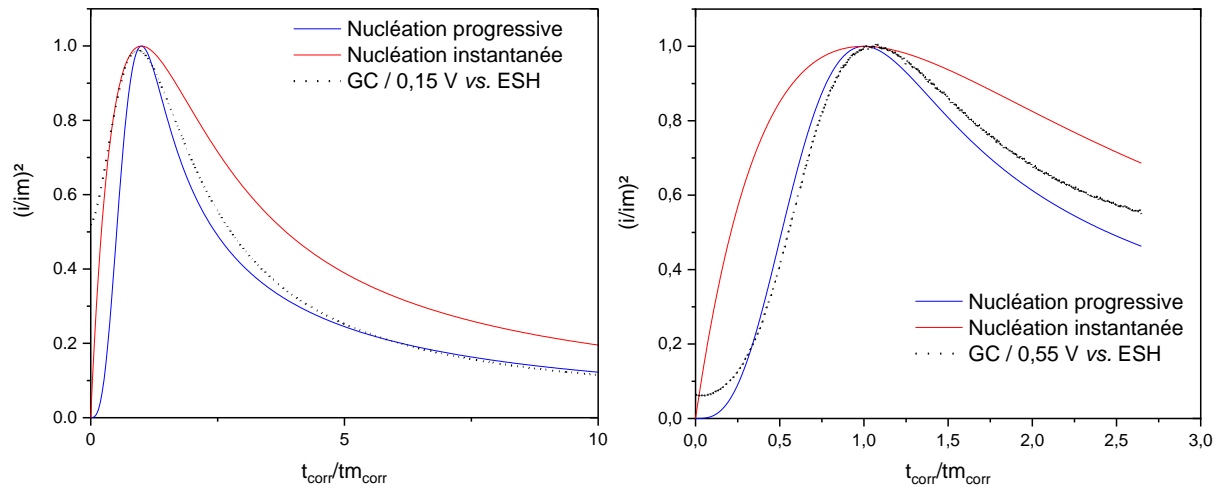


Figure IV-7 - Comparaison des données expérimentales issues des expériences de chronoampérométries réalisées sur électrode de carbone vitreux dans une solution ChCl:EG 1:2 + 25 mM Au(I) (noir) avec les modèles de nucléation instantanée (rouge) et progressive (bleu) – $E_{WE} = 0,15$ V (gauche) et $E_{WE} = 0,55$ V vs. ESH (droite) – $T = 40$ °C

Morphologie des dépôts

Des observations de microscopie électronique à balayage (MEB) des languettes de platine dans ChCl:EG 1:2 ont été réalisées (Tableau IV-2). Aucun des spectres EDX obtenus à partir d'un dépôt électrolytique, ne présente de traces de chlorures. Cela valide la récupération électrolytique du métal sous sa forme métallique. La forme métallique a également été confirmée par DRX (Annexe IV-3). Les photos MEB montrent que les dépôts d'or sont **dendritiques**.

Tableau IV-2 - Cliché MEB et photographies des dépôts électrolytiques obtenus à 40 °C dans la petite cellule (ChCl:EG 1:2 - WE : Pt / Au(I) : 25 mM) et la cellule moyenne (ChCl :EG (1:3) - WE : GC / Au(I) : 30 mM) - $E_{WE} \approx 0,55$ V vs. ESH

Cellule	Cliché MEB ($\times 50$)		Cliché MEB ($\times 2000$)	Photo du dépôt	$Q_{spé}$ ($C.cm^{-2}$)
Petite					2,7
Cellule	Cliché MEB ($\times 50$)	Cliché MEB ($\times 5000$)	Tranche du dépôt	Photo du dépôt	$Q_{spé}$ ($C.cm^{-2}$)
Moyenne					6,4


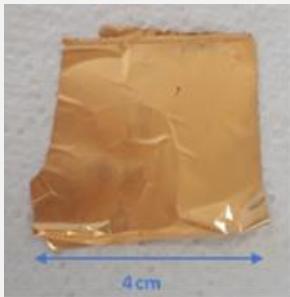

Cependant, les languettes de platine utilisées ne sont pas parfaitement planes. Pour pallier cela, les essais en cellule moyenne et grande ont été menés sur des électrodes de carbone vitreux planes.

D'après le Tableau IV-2, le dépôt d'or sur carbone vitreux n'a pas la même morphologie sur toute son épaisseur. Les premières couches d'or sont assez homogènes et forment un film **brillant** qui se décroche facilement du carbone vitreux à la pince brucelle. La croissance du dépôt conduit ensuite à l'apparition de dendrites de tailles diverses comme on le voit sur le cliché de la tranche du dépôt. Le dépôt initialement compact et **homogène** tend donc vers un dépôt **globalement hétérogène**.

Ce phénomène est une conséquence de la lenteur du transport de matière et de la faible concentration de l'espèce métallique (**régime diffusif**). La longueur des dendrites fluctue entre 25 et 70 μm . Or, la masse d'or déposée est de 15,807 mg. Connaissant, la masse volumique du métal ainsi que la surface du dépôt, le dépôt compact d'une telle masse conduit à une épaisseur de 6,8 μm . Ainsi, pour la gamme d'épaisseurs observée par MEB, la porosité du dépôt obtenu est **comprise entre 70 et 90 %**.

Le dépôt d'or obtenu en grande cellule se présente également sous la forme d'un film brillant du côté de l'électrode et d'un dépôt mat du côté de l'interface liquide (Tableau IV-3). La différence de morphologie des deux côtés du film est disponible en Annexe IV-4. Dans le cas du côté mat, les grains sont nettement plus gros (de 0,5 à 2 μm) que dans le cas du côté brillant (< 0,5 μm).




Tableau IV-3 - Clichés du dépôt électrolytique obtenu dans $\text{ChCl:EG } 1:3$ à 40 °C sur GC / $\text{Au(I)} : 40 \text{ mM}$ / Grande cellule - E_{WE} fixé à $E_{pic} \approx 0,55 \text{ V vs. ESH}$

Métal	Photo du dépôt Côté solution	Photo du dépôt Côté électrode	Photo du dépôt	$Q_{spé}$ (C.cm^{-2})
Au				2,1

Un essai galvanostatique a été mené dans la grande cellule (Essai 2-Tableau IV-4). L'aspect global du dépôt est le même que pour l'essai potentiostatique, mais il est craquelé. Il n'est pas possible de le retirer sans le désagréger. Le rendement global et la vitesse du procédé sont conservés. Le procédé peut ainsi être conduit au laboratoire en mode potentiostatique ou galvanostatique.

L'influence de la nature du substrat a également été étudiée. En utilisant du carbone rugueux (Essai 3-Tableau IV-4), aucun film similaire à celui obtenu précédemment n'est observable. Cela met en lumière l'influence majeure **de l'état de surface de l'électrode** sur la qualité du dépôt. Dans ce cas, il est impossible de récupérer l'or même en grattant l'électrode car il est déposé dans les aspérités de l'électrode. Une baisse du rendement de l'électrodéposition est également observée. Cela peut être dû à un potentiel d'électrode plus élevé sur ce substrat (0,83 V vs. ESH contre 0,7 vs. V ESH sur carbone vitreux). Aucun cliché MEB n'a été réalisé sur les grandes électrodes.

Tableau IV-4 - Photo des dépôts électrolytiques obtenu dans $\text{ChCl:EG } 1:3 + 40 \text{ mM Au(I)}$ à 40°C sur GC dans diverses conditions. Essai 1 : Potentiostatique ($E_{WE} = 0,7 \text{ V vs. ESH}$) sur GC / Essai 2 : Galvanostatique ($j = -0,26 \text{ mA.cm}^{-2}$) sur GC
Essai 3 : Galvanostatique ($j = -0,29 \text{ mA.cm}^{-2}$) sur carbone rugueux – Grande cellule

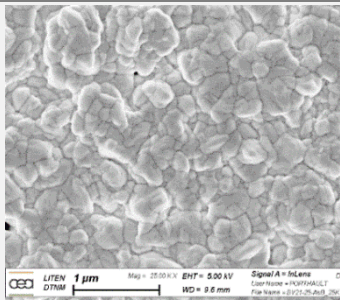

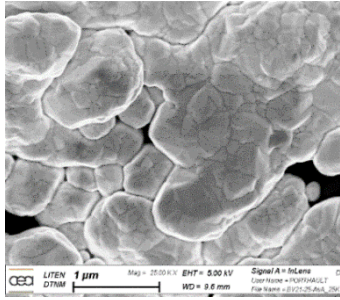
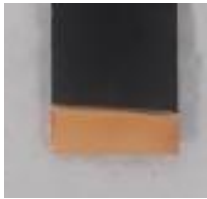
Essai	Potentiostatique GC	Galvanostatique GC	Galvanostatique Carbone rugueux
Photo du dépôt			
$E_{WE \text{ vs. ESH}} \text{ (V)}$	0,7	0,7	0,83
$E_{CE} - E_{WE} \text{ (V)}$	0,06	0,08	0,07
$j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	0,25	0,26	0,29
$Q_{spé} \text{ (C.cm}^{-2}\text{)}$	2,1	2,0	2,2
$v \text{ (mg.h}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)}$	2,1	1,9	2,0
$[\text{Au(I)}] \text{ (mM)}$	40	37	30
Rdt. cathodique	99 %	98 %	83 %

Enfin, des essais en mode tension de cellule imposée (deux électrodes) ont été réalisés. Les photos de ces dépôts ainsi que les clichés MEB ($\times 25000$) sont disponibles dans le Tableau IV-5. Pour ces dépôts les rendements sont de 100 %.

Les morphologies sont similaires à l'œil nu. Dans le cas où la tension est la plus importante, la taille des *nuclei* observables par MEB est de l'ordre du μm . Dans le second cas, ils mesurent une centaine de nanomètres. Contrairement aux essais précédent, le film d'or ne peut pas être détaché sans se désagréger. Il est donc nécessaire de diminuer la tension appliquée pour pouvoir observer un dépôt brillant d'or. Les vitesses sont notablement plus faibles que précédemment. Le choix de la tension appliquée à deux électrodes va donc être importante pour obtenir une vitesse de croissance du dépôt raisonnable. Cependant, elle va également jouer sur la morphologie du dépôt.

D'un point de vue applicatif, un dépôt du type brillant est plus adhérent qu'un dépôt dendritique ce qui évite une accumulation de métal en fond de cuve. A l'inverse, la récupération de ce type de dépôt par raclage de l'électrode risque d'être plus difficile. L'utilisation d'une cellule de Hull s'avérerait nécessaire pour poursuivre cette étude et déterminer les plages de densités de courant/surtension dans lesquelles l'obtention d'un dépôt brillant est réalisable [3].

Tableau IV-5 - Morphologie des dépôts en fonctionnement à deux électrodes – $Q_{sp} = 0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ – $\text{Au(I)} = 25 \text{ mM}$ – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

U (V)	j (mA.cm^{-2})	t (h)	v ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	Cliché MEB	Photo
0,05	0,06	1	0,4		
0,2	0,12	2,5	1,0		

La morphologie des dépôts obtenus par le procédé EL-ECD de l'or est donc variable. Cette dernière semble peu dépendante du type de contrôle électrochimique effectué (galvanostatique ou potentiostatique). Elle est cependant très sensible à l'état de surface de l'électrode mais également au potentiel appliqué pour réaliser le dépôt. Ce dernier paramètre est un levier particulièrement intéressant qui permet de choisir un compromis entre **vitesse réactionnelle et qualité du dépôt en fonction de l'application désirée**.

2. Etude du procédé EL-ECD : cas du palladium

Une étude similaire à l'étude précédente a été conduite pour le palladium.

a) Rendement et vitesse du procédé

Les méthodes précédemment décrites ont été utilisées pour estimer l'influence de la surtension cathodique appliquée, de la température, de la concentration en métaux et de l'agitation sur le rendement et la vitesse de la réaction d'électrodéposition du palladium. Les résultats obtenus sont donnés en Figure IV-8. Comme pour l'or, pour l'ensemble des facteurs, les points ont été dupliqués. Si aucune barre d'erreur n'est observable, l'incertitude est comprise dans la largeur des points. La teneur en eau de ces solutions n'a pas été évaluée.

Contrairement à l'or, les vitesses et rendements de l'électrodéposition du palladium sont dépendants de la surtension appliquée. Comme observé au Chapitre II-4, le système du palladium est nettement **plus lent** que celui de l'or. Cela se traduit ici par une surtension cathodique minimale de 0,25 V pour réaliser l'électrodéposition du métal. La vitesse de l'électrodéposition augmente de manière monotone avec la surtension.

Le rendement est maximal (autour de 90 %) uniquement dans une gamme de surtensions comprise entre 0,25 et 0,65 V. Pour des surtensions plus importantes, il chute autour de 80 %. Comme pour l'or, la chute de potentiel est attribuable à la Réaction IV-1 de réduction de l'eau qui se déroule en parallèle. Dans ce cas, pour toutes les surtensions étudiées, le potentiel imposé à l'électrode est inférieur à 0 V

vs. ESH. Le point de surtension optimal est 0,65V avec une vitesse de 0,6 mg.h⁻¹.cm⁻². Il correspond à un potentiel imposé de -0,25 V vs. ESH, choisi comme potentiel imposé pour la suite de l'étude.

L'écart moyen des valeurs de rendement est élevé. Ceci provient potentiellement des différences de teneur en eau des solutions utilisées qui n'ont pas été mesurées.

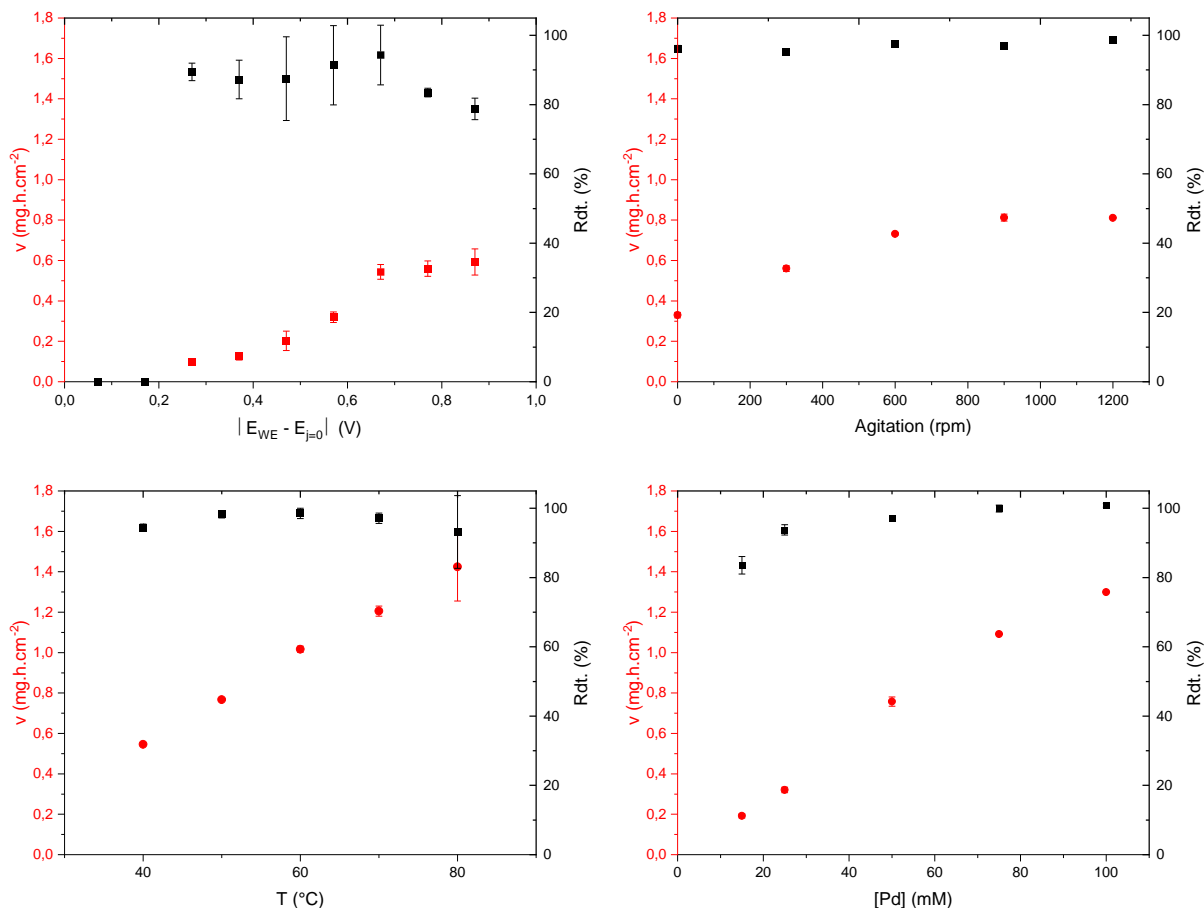


Figure IV-8 - Evolution des rendements (noir) et des vitesses (rouge) d'électrodéposition du palladium obtenus par la méthode électrochimique en fonction de la surtension imposée (haut gauche), de l'agitation (haut droite), de la température (bas gauche) et de la concentration en métal (bas droite) – Témoin : ChCl:EG 1:2 + 25 mM Pd(II) / 0 rpm / 40 °C / - 0,25 V vs. ESH

Les évolutions des trois autres paramètres sont assez différentes. La concentration métallique et la température sont les facteurs qui modifient le plus la vitesse réactionnelle. L'agitation a une influence moindre que dans le cas de l'or. Dans les meilleures conditions de température (80 °C) ou de concentration (100 mM), la vitesse maximale est de 1,4 mg.h⁻¹.cm⁻².

Une nouvelle fois, une comparaison avec la méthode gravimétrique de calcul des vitesses et des rendements a été effectuée (Figure IV-9 : l'absence de barres d'erreur signifie une absence de réplicat). Les rendements anodiques sont de 100 % quelles que soient la température ou la concentration mise en jeu. Les vitesses et les rendements d'électrodéposition obtenus par cette méthode sont globalement plus faibles. Dans le cas du palladium, le dépôt est peu adhérent, la masse est donc souvent sous-estimée car il y a une perte de dépôt au cours de l'électrolyse ou de son lavage.

Les trois paramètres étudiés permettent donc d'augmenter à nouveau les vitesses du procédé sans impacter outre mesure le rendement de ce dernier. Concernant la concentration en métaux, la valeur maximale atteinte pour le palladium par lixiviation électrochimique est de 0,2 M soit 21,2 g.L⁻¹. La solubilité théorique de PdCl₄²⁻ dans ChCl:EG 1:2 à 25 °C est de 1,05 M (111,7 g.L⁻¹). Par dissolution de PdCl₂, la concentration de 0,833 M à 25 °C a été atteinte.

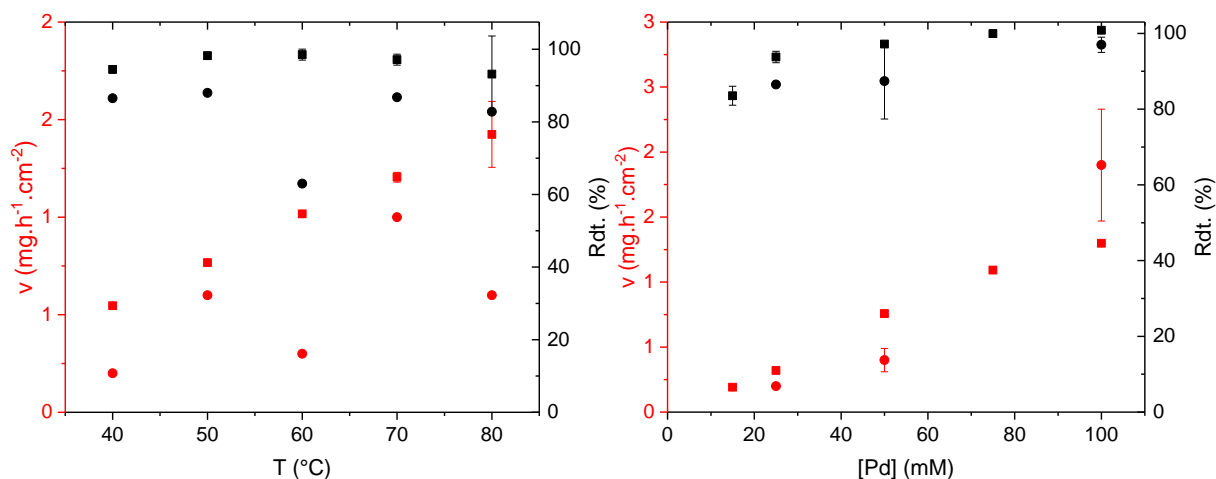


Figure IV-9 - Comparaison de l'évolution en fonction de la température (gauche) et de la concentration métallique (droite) des rendements (noir) et des vitesses réactionnelles (rouge) pour la méthode électrochimique (carré) et la méthode gravimétrique (rond) – ChCl:EG 1:2 – 0 rpm – 0,25 V vs. ESH

Enfin, les trois géométries de cellules présentées en Figure IV-3 (p.209) ont été utilisées. Les résultats de ces essais pour le palladium sont disponibles dans le Tableau IV-6. Contrairement à l'or, il y a plus de disparités entre les rendements et les vitesses observés.

L'aspect du dépôt formé est différent dans les trois cas. Sur l'électrode de platine, le dépôt présente un aspect brûlé (mat et noir) tandis que sur les électrodes de carbone vitreux, il est brillant et non adhérent.

Tableau IV-6 - Résultats du procédé EL-ECD sous contrôle cathodique pour les trois cellules contenant ChCl:EG 1:3 – T = 40 °C E_{WE} fixé à $E_{pic} \approx -0,35$ V vs. ESH dans chaque cas

Cellule	[M] mM	Agitation (rpm)	v $mg.h^{-1}.cm^{-2}$	Rdt. Cat.	Rdt. An.	Photo
Petite	25	-	0,2	97 %	98 %	
Moyenne	25	-	0,5	85 %	100 %	
Grande	24	200	0,9	100 %	96 %	



b) Essai à forte concentration en palladium

Pour obtenir une vitesse maximale, un essai a été réalisé à forte concentration en palladium : $[PdCl_2]$ 0,49 M, confirmée par une analyse ICP-OES de la solution.

Le **rapport $[Pd]/[Cl]$** est de 0,1 ce qui est proche du rapport efficace pour lequel les vitesses limites de dissolution anodique et d'électrodéposition cathodique sont égales pour cet électrolyte (0,19) (cf. Chapitre III-3e p.169).

La température a été fixée à 80 °C et la solution de 5 mL contenant 0,66 %_m d'eau a été agitée. Le procédé EL-ECD a été appliqué par contrôle cathodique au potentiel de pic de la réduction pendant 30 minutes. La solution utilisée a été laissée à l'air une journée et la même expérience EL-ECD a été réalisée le lendemain (5,94 %_m d'eau). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 - Essai EL-ECD pour le palladium dans $ChCl:EG$ 1:3 + 490 mM $PdCl_2$ à 80 °C et sous agitation, $E_{WE} = -0,25$ V vs. ESH, 30 min – Vitesse de l'électrodéposition v , rendement anodique et cathodique

Teneur en eau (% _{massique})	U (V)	j (mA.cm ⁻²)	v (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	Rdt. Cat.	Rdt. an.	Photo
0,66 %	1,6	18	35,1	99,7 %	100 %	
5,94 %	2,2	37	70,9	99,5 %	100 %	

Lorsque l'ensemble des conditions (E_{WE} , T, Agitation, [M]) sont réunies, les vitesses sont nettement plus importantes. Les rendements obtenus sont proches de 100 %. Comme présenté dans le chapitre précédent, cette expérience montre directement l'impact de l'ajout d'eau sur les propriétés de transport (Tableau IV-8) et donc sur les vitesses de procédé dans ces conditions extrêmes.

Tableau IV-8 - Masse volumique, viscosité et conductivité de la solution $ChCl:EG$ 1:3 + 490 mM $PdCl_2$ à 40 °C selon la teneur en eau utilisée dans cet essai - Coefficients de diffusion de $Pd(II)$ à 80 °C

Teneur en eau (% _{massique})	$[Pd]$ mM	ρ (g.cm ⁻³)	η (cP)	σ (mS.cm ⁻¹)	$D_{Pd(II)}$ (10 ⁻¹¹ m ² .s ⁻¹)
0,65 %	0	1,1059	16,1	16,6	-
0,66 %	490	1,1815	21,3	11,0	24
5,94 %	490	1,1787	15,6	15,9	37

Pour les deux teneurs en eau, le coefficient de diffusion reporté a été mesuré par la méthode de Cottrell (cf. Chapitre II-1a p.146). En utilisant le courant limite de diffusion obtenu expérimentalement lors de l'expérience potentiostatique et l'Équation IV-1 (p.206), il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche limite de diffusion en condition stationnaire. Elle est de 1,54 mm à 0,64 % d'eau et de 1,17

mm pour 5,94 % d'eau. Ces valeurs sont grandement supérieures à celles reportées dans le milieu aqueux (du μm à la centaine de μm). Cela met en avant l'importance de travailler sur l'hydrodynamique du procédé et en particulier sur l'agitation de la cellule pour diminuer cette valeur.

Il est nécessaire de réaliser un essai similaire avec l'or, sur un sel de type AuCl . Cependant, ce sel est instable à l'air et s'hydrolyse rapidement ce qui va demander une mise en œuvre en boîte à gants. Cet essai n'a pas été réalisé faute de temps.

c) Morphologie des dépôts : nucléation et aspect

La compréhension de l'électrodéposition du palladium en milieu solvant ionique est plus difficile que celle de l'or car les rendements sont assez fluctuants. Ils sont généralement inférieurs à 100 % ce qui est la marque d'une seconde réaction qui se déroule en simultanée.

Phénomènes de nucléation

Aucun phénomène de nucléation n'a été observé sur platine lors de l'électrodéposition du palladium. Cela signifie que le transfert de charge est aussi rapide sur platine que sur le palladium. La Figure IV-10 présente la différence de mécanisme entre l'électrodéposition menée à $-0,55\text{ V vs. ESH}$ et celle menée à $-0,35\text{ V vs. ESH}$. Dans le premier cas, la nucléation est instantanée.

Dans le second cas, aucun des deux modèles ne semble être satisfaisant. Cela a été observé dans des conditions similaires (électrodéposition du palladium dans ChCl:EG 1:2) par Espino-López *et al.* [9]. A un potentiel de $-0,35\text{ V vs. Ag}$, ils observent un phénomène particulier caractérisé par un mécanisme instantané dans les premiers instants, suivi par une croissance progressive. Ce mécanisme a été décrit par Heerman et Tarallo [10] comme **une nucléation limitée par la diffusion**. Les auteurs observent également une nucléation progressive à $-0,21\text{ V vs. Ag}$. Ainsi, le potentiel imposé influence fortement le type de morphologie obtenu.

Dans le cas de ChCl:U 1:2 [11], le mode de nucléation progressif est proposé pour un potentiel appliqué de $-0,4\text{ V vs. Ag}$ à $60\text{ }^\circ\text{C}$. Les différences de mécanismes sont expliquées par les différences de viscosité selon les auteurs. Dans $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im Cl}$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$) [12] et $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Cl}$ ($100\text{ }^\circ\text{C}$) [5] le mécanisme de nucléation instantanée a été observé sur platine. Cependant, un mécanisme de nucléation progressive a été observé dans le mélange de liquides ioniques $\text{C}_4\text{C}_1\text{Pip NTF}_2 + 20\text{ mM C}_4\text{C}_1\text{Pip Br}$ sur platine à des potentiels similaires [13]. Cela confirme l'influence de la viscosité sur la nucléation.

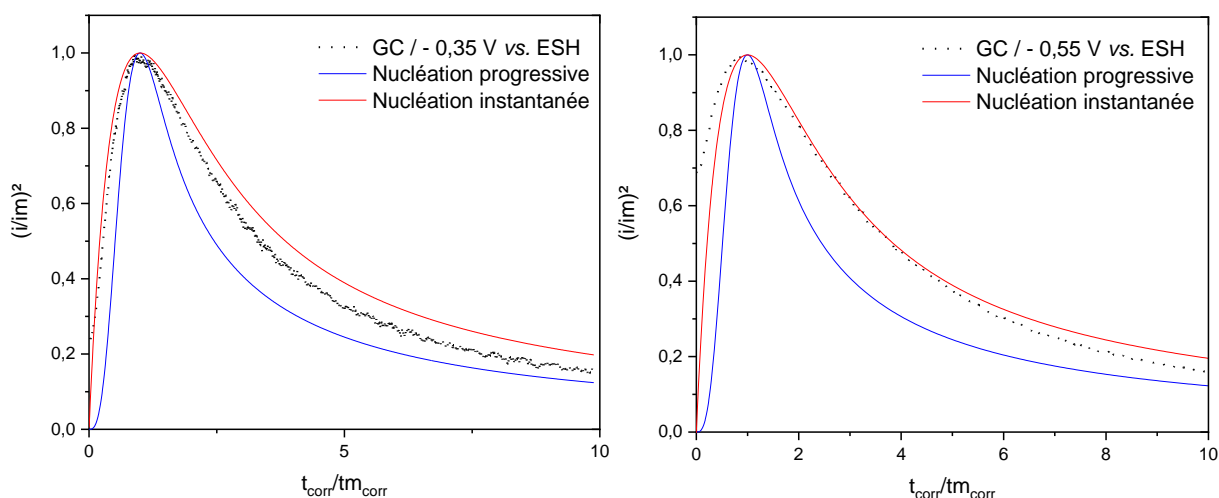
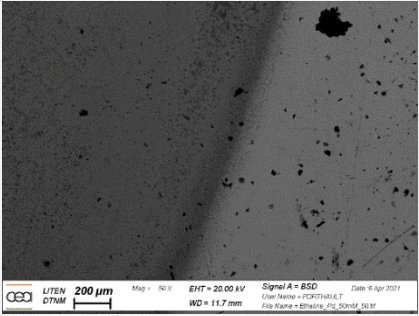
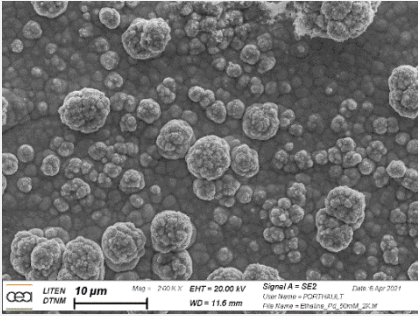




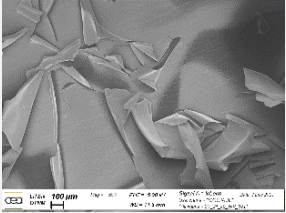
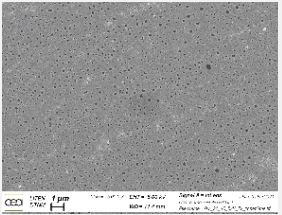
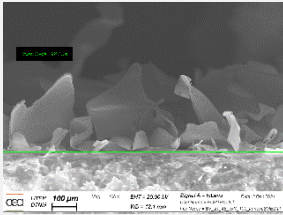



Figure IV-10 - Comparaison des données expérimentales issues des chronoampérométries réalisées sur électrode de carbone vitreux dans une solution de $\text{ChCl:EG 1:2} + 25\text{ mM Pd(II)}$ (noir) avec les modèles de nucléation instantané (rouge) et progressif (bleu) – $E_{WE} = -0,35\text{ V}$ (gauche) et $E_{WE} = -0,55\text{ V vs. ESH}$ (droite) – $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$

Morphologie globale

Les images MEB des dépôts obtenus dans les trois montages expérimentaux sont disponibles en Tableau IV-9. Comme pour l'or les spectres EDX et la DRX permettent de valider l'absence de chlorures dans le dépôt de palladium (Annexe IV-3). Le dépôt de palladium observé par MEB sur les languettes de platine est compact et composé de grains sphériques allant de la centaine de nanomètres à quelques micromètres de diamètre.

Tableau IV-9 - Clichés MEB et photographies des dépôts électrolytiques obtenus à 40 °C dans la petite cellule (ChCl:EG 1:2 - WE : Pt / Pd(II) : 50 mM / j ≈ 0,3 mA.cm⁻²), la grande cellule (ChCl :EG (1:3) - WE : GC / Pd(II) :24 mM / j ≈ 0,4 mA.cm⁻²) et la cellule moyenne (ChCl :EG (1:3) - WE : GC / Pd(II) : 25 mM/j ≈ 0,5 mA.cm⁻²) - E_{WE} fixé à E_{pic} ≈ 0,35 V vs. ESH dans chaque cas

Cellule	Cliché MEB (× 50)	Cliché MEB (× 2 000)	Photo du dépôt	Q _{spé} (C.cm ⁻²)	
Petite				3	
Cellule	Photo du dépôt Côté solution	Photo du dépôt Côté électrode	Photo du dépôt	Q _{spé} (C.cm ⁻²)	
Grande				5,3	
Cellule	Cliché MEB (× 50)	Cliché MEB (× 5 000)	Tranche du dépôt	Photo du dépôt	Q _{spé} (C.cm ⁻²)
Moyenne					6,4

Le dépôt obtenu sur carbone vitreux est différent : il est brillant mais apparaît extrêmement hétérogène. Il est peu adhérent et de larges morceaux se détachent assez facilement du substrat. L'essai en moyenne cellule montre un dépôt assez lisse parsemé de trous de quelques nanomètres. Le cliché de la tranche montre des morceaux de film de palladium atteignant une hauteur de 300 µm à 1 mm par endroit. Aucun calcul de porosité n'a été réalisé pour ce dépôt.

Ce type de dépôt non adhérent peut générer des difficultés à plus grande échelle. Il peut provoquer une chute de métal au fond de la cuve. Il faudra **racler plus régulièrement** l'électrode ou considérer **une étape de soutirage de la solution et de récupération des cristaux**.

Sur la grande cellule, les premières étapes du dépôt (faibles quantités de coulomb appliquée) conduisent à un film brillant adhérent, comme dans le cas de l'or. Cependant, à l'inverse de ce dernier, il est solidement fixé sur la surface et ne peut être décollé à la pince brucelle. Il n'est pas possible de le séparer de la surface et il est nécessaire de le dissoudre à l'eau régale. L'analyse des morceaux de palladium brillant est disponible en Annexe IV-4.

Des essais qualitatifs supplémentaires ont été menés pour déterminer l'influence de la densité de courant sur l'évolution du dépôt de palladium. La Figure IV-11 représente la CV obtenue dans *ChCl:EG 1:3* contenant 25 mM de PdCl_2 sur l'électrode de carbone vitreux ($S = 4,6 \text{ cm}^2$) de la grande cellule.

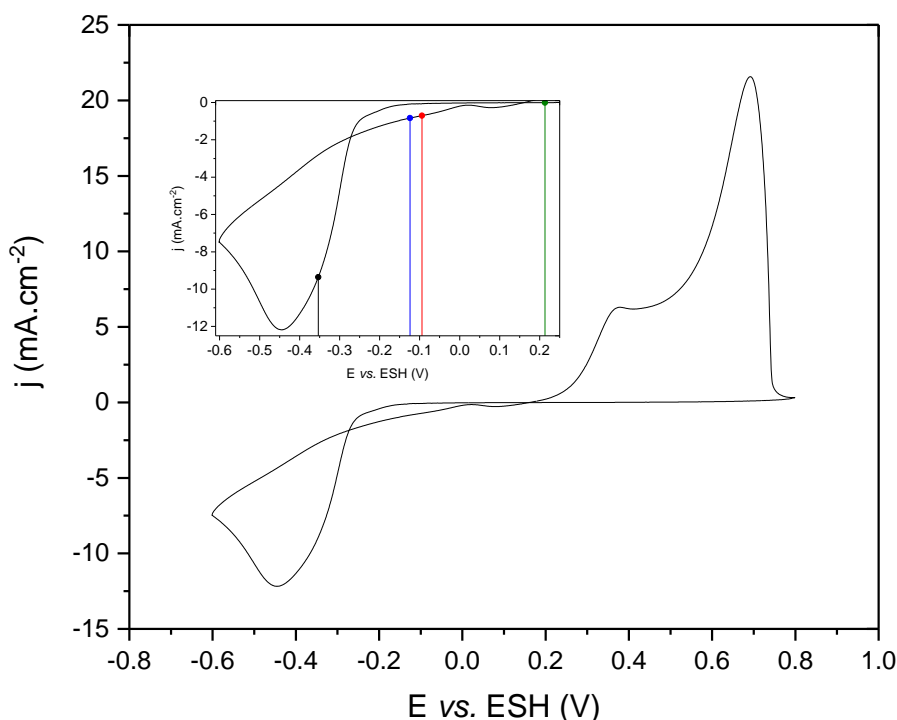


Figure IV-11 - Voltampérogramme cyclique à 20 mV.s^{-1} obtenu sur électrode de carbone vitreux dans la grande cellule dans *ChCl:EG (1:3) + 25 \text{ mM Pd(II)}* – $T = 40 \text{ °C}$ / Insert : zoom sur la partie cathodique – Les lignes verticales correspondent aux essais présentés en Figure IV-6.

Un essai potentiostatique vers $-0,35 \text{ V vs. ESH}$ (Point noir Figure IV-11 / Courbe noire Figure IV-12-Haut) a été réalisé. L'expérience est interrompue lorsque la densité de courant commence à augmenter (associée à une augmentation de surface d'électrode), autour de 5 minutes. Le dépôt obtenu est un dépôt brillant mais inhomogène. Il est partiellement décroché de la surface en haut à droite de l'électrode.

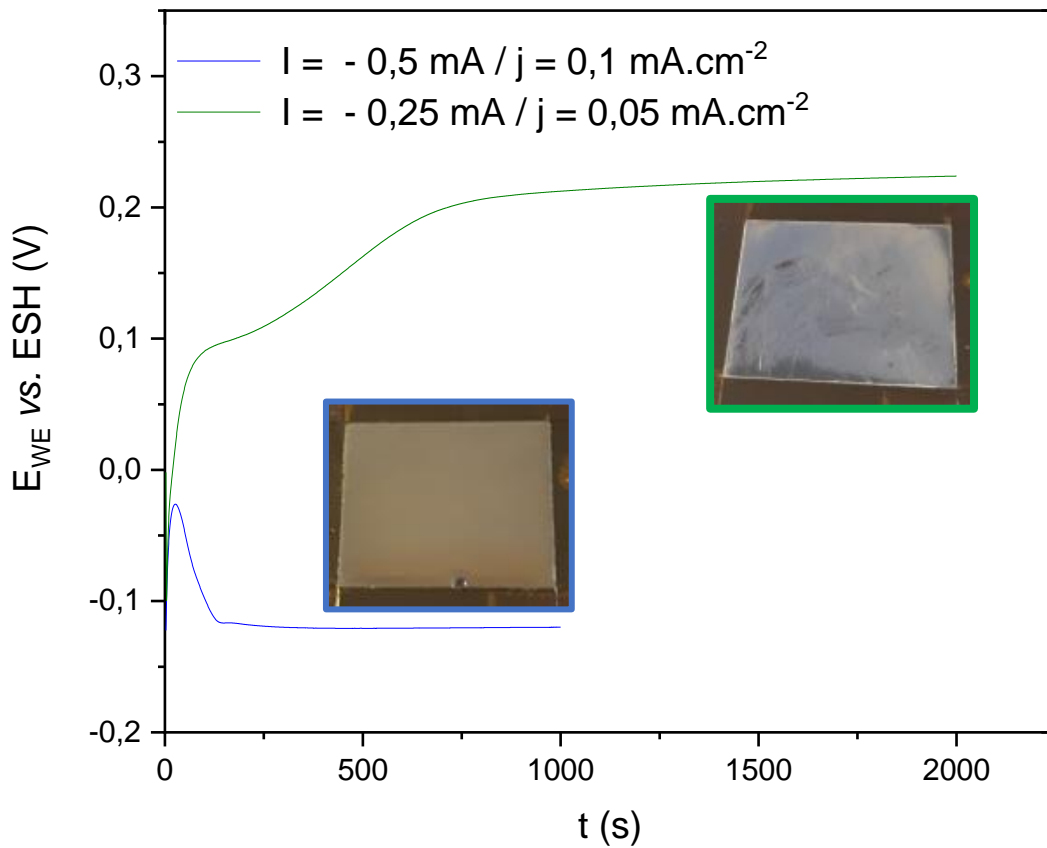
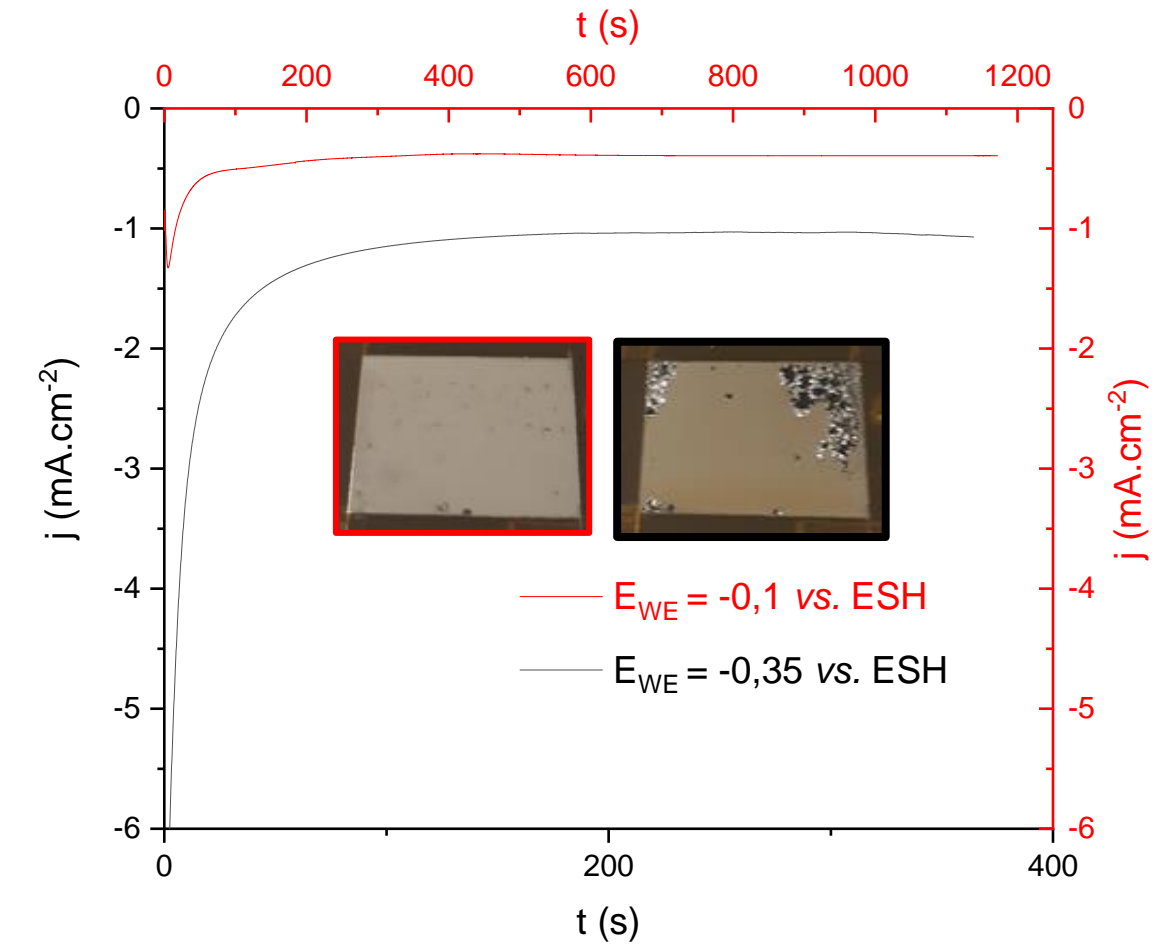


Figure IV-12 - Qualité du dépôt de palladium / Haut : contrôle potentiostatique - Bas : contrôle galvanostatique – $S_{WE} = 0,46$ cm² $T = 40$ °C

Une expérience avec la même charge spécifique ($0,1 \text{ C.cm}^{-2}$) a été conduite à $E_{WE} = -0,1 \text{ V vs. ESH}$ (Point rouge Figure IV-11 / Courbe rouge Figure IV-12-Haut). Cette fois ci, aucun décollement du dépôt n'est observable. Deux hypothèses peuvent être formulées :

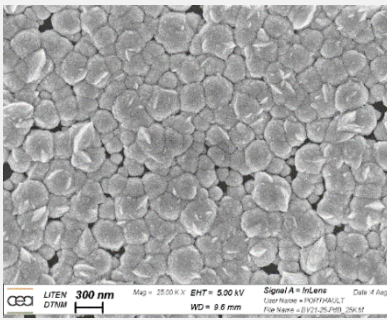

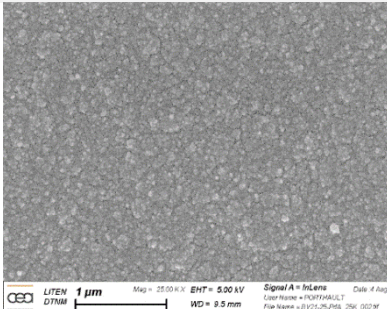

- soit la densité de courant est trop élevée pour la quantité d'espèce métallique disponible en solution ce qui favorise un dépôt dendritique entraînant le décollement de ce dernier [14];
- soit la réaction parasite de dégagement de H_2 , non négligeable lorsque la surtension/la densité de courant augmente, **induit des bulles** sous le dépôt qui finissent par le décoller.

Des essais en mode galvanostatique à $I = 0,5 \text{ mA}$ (ou $j = 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$) (Point bleu Figure IV-11 / Courbe noire Figure IV-12-Bas) et $I = 0,25 \text{ mA}$ (ou $j = 0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$) (Point vert Figure IV-11 / Courbe verte Figure IV-12-Bas) ont été conduits avec la même charge spécifique de $0,1 \text{ C.cm}^{-2}$.

Les dépôts obtenus en mode potentiostatique (rouge) et en mode galvanostatique (bleu) sont très similaires. Cependant, la différence entre les deux essais galvanostatiques est majeure. Dans le premier cas, le potentiel d'électrode chute jusqu'à une valeur d'équilibre négative par rapport à l'ESH, tandis que dans le second, le potentiel augmente jusqu'à une valeur positive. Dans ces conditions, la génération d'hydrogène est impossible thermodynamiquement et la densité de courant est très faible. Ces deux points garantissent l'absence d'éclatement. Cependant, la vitesse maximale atteignable à cette densité de courant est de $0,1 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ (en supposant un rendement de 100 %). Idéalement, un essai dans ces conditions sur plusieurs heures serait intéressant pour déterminer l'influence de la **charge spécifique** sur la qualité du dépôt.

Pour poursuivre les études de morphologie sur le palladium, des essais d'électrodéposition en mode tension de cellule (deux électrodes) ont été réalisés. Les photos de ces dépôts ainsi que les clichés MEB ($\times 25\ 000$) associés sont disponibles dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 - Morphologie des dépôts en fonctionnement à deux électrodes – $Q_{sp} = 0,5 \text{ C.cm}^{-2}$

U (V)	j (mA.cm^{-2})	v ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	Cliché MEB	Photo
0,4	Variable 0 à 0,15	0,2		
0,6	Variable 0 à 0,15	0,4		

Le dépôt brillant est obtenu dans le cas de la plus grande tension de cellule, ce qui est en accord avec une nucléation instantanée comme observé précédemment (cf. Figure IV-10 p.219). Dans ce cas, les *nuclei* mesurent quelques nanomètres.

Pour une tension plus faible, le dépôt est **mat et inhomogène**. Il ne recouvre pas entièrement la surface de l'électrode. Cela est en accord avec le **changement de régime de nucléation** observé précédemment. Dans ce cas, les *nuclei* mesurent une centaine de nanomètres.

En inspectant plus minutieusement le dépôt brillant, des **cavités** de quelques centaines de nanomètres sont observables (Figure IV-13). Il est probable que la cassure du film miroir débute à partir de ces défauts. Ce type de cavité semble valider l'hypothèse de la formation de bulles gazeuses. Un essai similaire en boîte à gants avec une teneur d'eau très faible est nécessaire pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

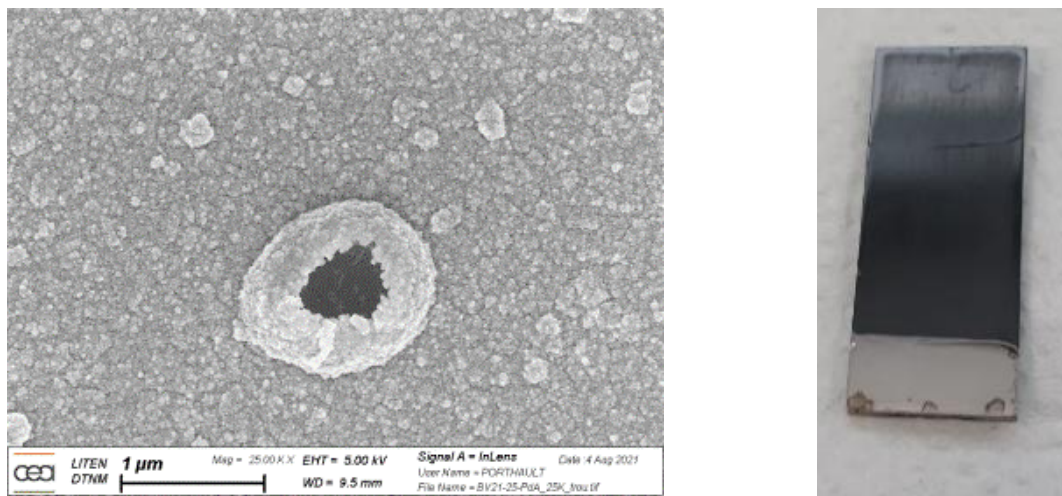


Figure IV-13 - Cliché MEB $\times 25\,000$ (gauche) et photographie du dépôt électrolytique brillant (droite) de palladium obtenu en mode tension de cellule ($U = -0,6\text{ V}$) dans $\text{ChCl}:\text{EG}\ 1:3$ contenant 25 mM de Pd(II) à $40\text{ }^\circ\text{C}$

Ces essais constituent une première étape de compréhension de la morphologie du métal attendue via ce type de procédé. A l'instar de l'or, la morphologie des dépôts obtenus par les procédés EL-ECD est variable. Cependant dans le cas du palladium, le potentiel appliqué pour réaliser le dépôt a une influence sur la morphologie plus marquée que pour l'or. En effet, une grande surtension **favorise la réaction de formation d'hydrogène** qui peut conduire à l'éclatement du dépôt brillant formé. De plus, pour ce métal, il y a un changement de comportement (dépôt brillant contre dépôt mat) dans une gamme restreinte de tensions d'environ 200 mV .

Cependant, beaucoup de paramètres restent à étudier plus en détail. Comme pour l'or, l'utilisation **d'une cellule de Hull** [3] adaptée pourrait permettre de déterminer les gammes de densités de courant admises pour obtenir telle ou telle morphologie. Une étude poussée de l'influence de la teneur en eau sur le type de morphologie est également souhaitable à ce stade dans le cas du palladium.

3. Comportement des autres métaux présents dans les boues anodiques

Le procédé EL-ECD de l'or et du palladium dans *ChCl:EG 1:2* possède donc des vitesses qui sont dans l'ordre de grandeur des études d'ionométrie rapportées précédemment (cf. Chapitre I-4c p.38). Les rendements obtenus permettent, dans la plupart des cas, de **garantir la stabilité électrochimique de l'électrolyte**. Cependant, l'étude actuelle n'a porté que sur des anodes métalliques pures. Or, dans le cas du recyclage ou de l'affinage de métaux, l'anode à purifier contient de nombreuses impuretés métalliques (cf. Chapitre I-3b p.21). Dans le cas du traitement de déchets électroniques, après purification du cuivre, les boues anodiques peuvent contenir du cuivre, de l'argent, de l'or et des platinoïdes (principalement du palladium et du platine) [15]–[17]. L'étude du comportement électrochimique de ces métaux dans *ChCl:EG 1:2* a donc été conduite. Des essais de dissolution et d'électrodéposition sélective ont également été menés.

a) Comportement électrochimique des métaux secondaires dans *ChCl:EG 1:2*

Le comportement anodique du cuivre, de l'argent et du platine dans *ChCl:EG 1:2* a été obtenu par des voltampérométries linéaires à $0,1667 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les courbes obtenues, ainsi que celles de l'or et du palladium, sont disponibles en Figure IV-14.

Dans le cas du cuivre, une oxydation à partir de $-0,2 \text{ V vs. ESH}$ est observée. Pour l'argent, l'oxydation débute autour de 0 V vs. ESH . La courbe obtenue dans ce cas montre une légère passivation avant un long plateau de courant. Dans le cas du platine, la branche anodique possède une densité de courant faible (trois décades de moins que les autres métaux). Dans tous les cas, la densité de courant de la branche cathodique est comprise entre 10 et $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La réaction cathodique supposée est la réduction de l'eau. L'ordre des potentiels d'oxydation des divers métaux est le suivant :

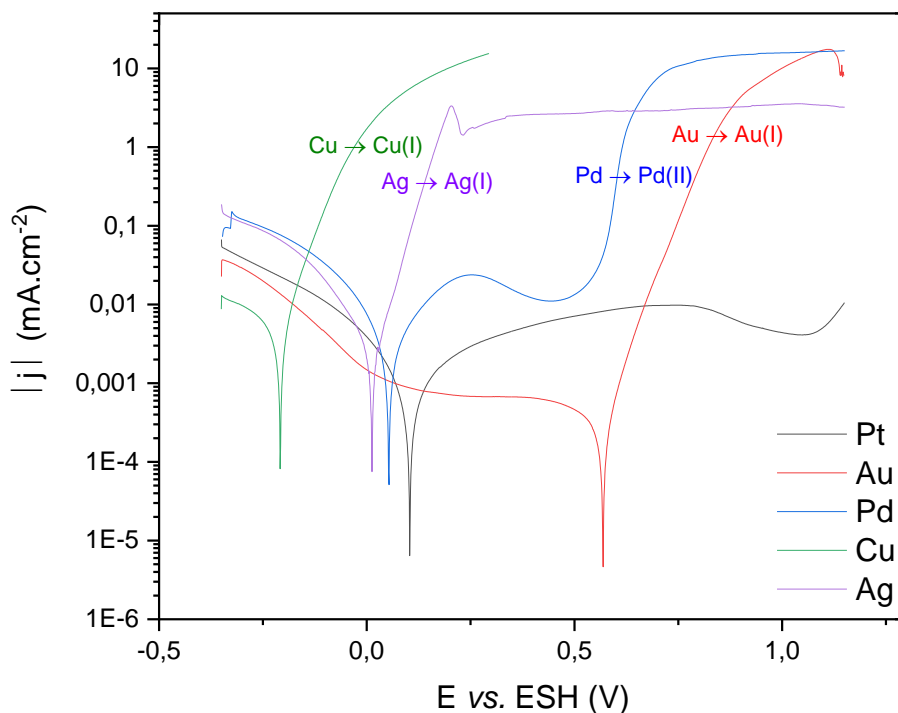
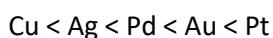


Figure IV-14 - Voltampérogrammes linéaires à $0,1667 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en représentation de Tafel ($\log |j| = f(E)$) obtenus sur une électrode de Pt (noir), Au (rouge), Pd (bleu), Cu (vert) et Ag (violet) dans *ChCl:EG 1:2* – $T = 40 \text{ °C}$

Cette évolution des potentiels est identique à celle rapportée précédemment en milieu liquide ionique [18] ou dans *ChCl:EG 1:2* [19], [20]. Il apparaît donc **impossible de réaliser l'électrolxiviation sélective de l'or** dans ces conditions : la dissolution du cuivre de l'argent et du palladium auront lieu simultanément. Cependant, il est possible par exemple de dissoudre sélectivement le cuivre par rapport aux autres métaux.

Dans le cas de l'argent, la densité de courant du plateau diffusionnel est environ dix fois inférieure à celle observée pour l'or ou le palladium. Il est donc possible d'utiliser ce phénomène pour dissoudre préférentiellement ces deux métaux par rapport à l'argent.

Dans le cas du cuivre, de l'argent et du platine, une dissolution potentiostatique a également été conduite pour déterminer le degré d'oxydation du métal en solution (Tableau IV-11).

Tableau IV-11 - Expériences de dissolution potentiostatique pour Pt, Cu et Ag dans *ChCl:EG 1:2* à 40 °C – 600 rpm

Métal	$E_{WE\ vs.\ ESH}$ (V)	Q (C)	ν ($mg.h^{-1}.cm^{-2}$)	ne^{-}
Pt	1,35	0,9	0	-
Cu	-0,1	5,74	5,2	0,96
Ag	0,2	2,98	3,8	0,96

Aucune dissolution du platine n'a été observée. En effet, M. Balva a montré au cours de sa thèse que l'électrodissolution du platine dans les mélanges de liquides ioniques nécessite une température supérieure à 80 °C [21]. Comme présenté au Chapitre II-1a (p.65), cela garantit une **sélectivité** entre la dissolution du platine et celle des autres métaux. A ma connaissance, aucune dissolution électrochimique du platine en dessous de cette température n'a été proposée en solvant ionique.

La dissolution du cuivre et de l'argent dans ces milieux implique « moins » de 1 électron échangé. Il est probable qu'une petite partie de ces métaux est dissoute chimiquement dans *ChCl:EG 1:2* sous l'action de l'oxygène dissous, tandis que la majorité de la dissolution est réalisée électrochimiquement via l'échange d'un électron.

En effet, la dissolution du cuivre en Cu(I) dans *ChCl:EG 1:2* (assistée par ultrasons) a été démontrée [22]. De plus Topçu *et al.* ont réalisé la dissolution chimique du cuivre et de l'argent contenus dans des échantillons de boues anodiques dans *ChCl:EG 1:2* et *ChCl:U 1:2* à des températures comprises entre 25 et 95 °C en absence de contrôle de l'atmosphère [17]. Expérimentalement, l'action des mélanges de liquides ioniques « chlorés » et de *ChCl:EG 1:2* sur une languette de cuivre présentée

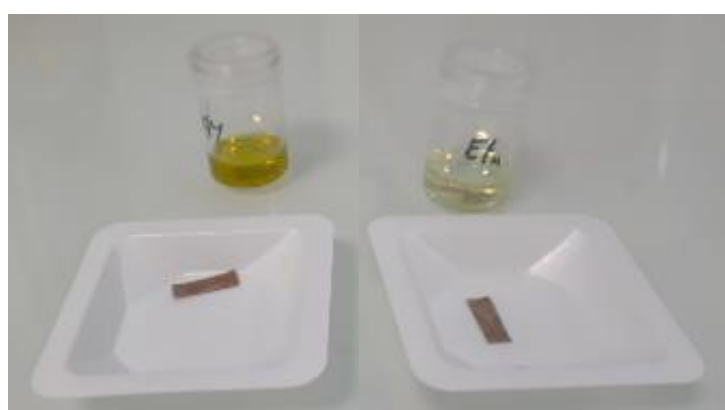


Figure IV-15 - Dissolution chimique d'une plaque de cuivre (24 h et 40 °C) dans $C_4C_1Im(NTf_2)_{0,78}Cl_{0,22}$ (gauche) et dans *ChCl:EG 1:2* (droite)

en Figure IV-15 est visible en moins de 24 h à l'air (corrosion du métal par l'oxygène dissous et coloration orange de la solution).

Par EXAFS, Abbott *et al.* ont montré l'existence des complexes CuCl_2^- et CuCl_3^{2-} lors de l'ajout de CuCl dans ChCl:EG 1:2 et AgCl_2^- et AgCl_3^{2-} pour l'ajout de AgCl [23]. Comme dans le cas de Au(I) , Cu(I) est stable en milieu DES alors qu'il ne l'est pas en milieu aqueux (dismutation en Cu(II) et Cu).

Des expériences de voltampérométries cycliques sur platine ont été réalisées dans les solutions de lixiviation de cuivre et d'argent (Figure IV-16). A l'instar de l'or et du palladium (*cf.* Chapitre II-4e p.102), le cuivre et l'argent peuvent être dissous et récupérés électrochimiquement au sein de la fenêtre de stabilité de ChCl:EG 1:2 obtenue sur le platine. Ils peuvent être également dissous sélectivement par rapport à l'or et au palladium pour des potentiels inférieurs à 0,5 V vs. ESH.

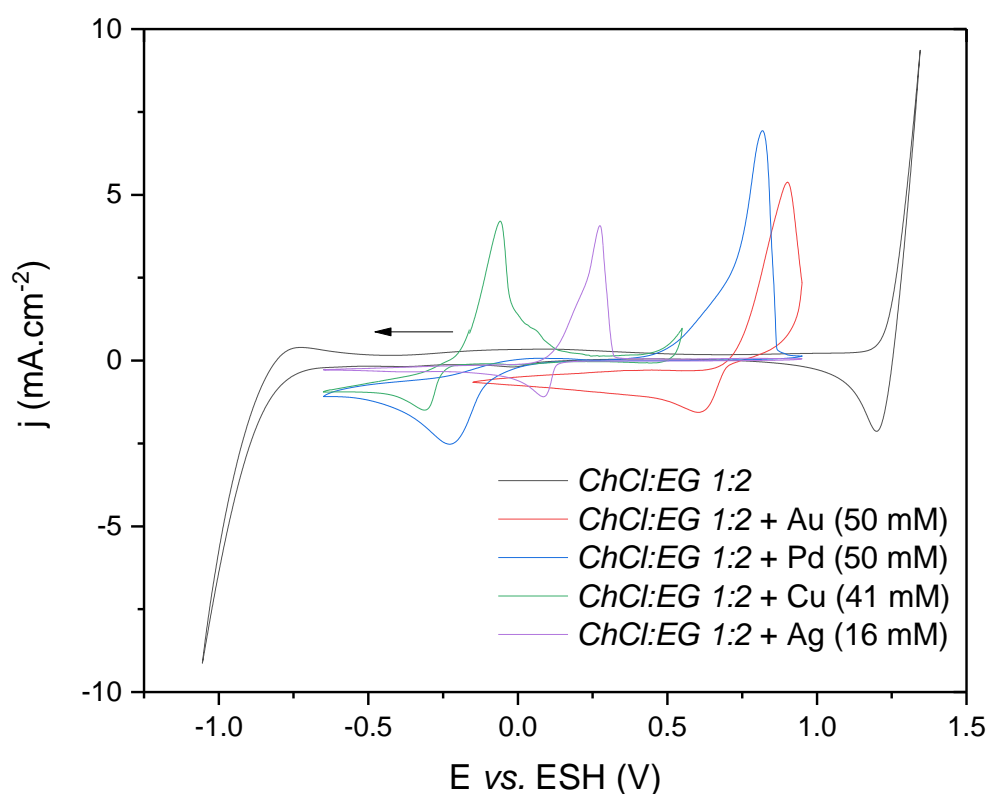


Figure IV-16 - Voltampérogrammes cycliques à 20 mV.s⁻¹ obtenus sur platine dans ChCl:EG 1:2 (noir) et dans ChCl:EG 1:2 contenant de l'or (rouge), du palladium (bleu), du cuivre (vert) et de l'argent (violet) – T = 40 °C

L'ensemble de ce travail apporte donc des informations sur le comportement des métaux pris individuellement. Cependant, dans le cas d'une anode multi-métallique obtenue par fusion, les métaux seront probablement sous la forme d'alliages. Cela risque fortement de modifier leur comportement électrochimique.

b) Dissolution anodique d'un alliage Ag-Au

Les essais menés jusqu'à présent ont été réalisés dans des conditions idéales sans impuretés métalliques. Ceci correspond plutôt à des conditions de placage électrochimique que de raffinage.

Lors d'un procédé de purification par voie électrochimique, l'anode utilisée est multi-métallique. Dans le cas du procédé Wohlwill, l'anode est une anode dorée contenant environ 95 % d'or et dont l'impureté majoritaire est l'argent. Ce type d'anode est obtenue après le procédé Moebius d'électroraffinage de l'argent impliquant également une anode dorée (90 % d'argent et 10 % d'or [24]).

Pour étudier le comportement d'une anode multi-métallique, une anode dorée a été réalisée à l'Institut Jean Lamour en fondant de l'or (5 % massique) et de l'argent pur (95 % massique) au-delà de 1 200 °C. Ce rapport moyen 95:5 a été confirmé par EDX. Cependant, ce spectre a également montré la présence de traces d'acier d'Inox provenant de la préparation du matériau (Annexe IV-5). Le comportement anodique de ce matériau dans *ChCl:EG 1:2* est disponible en Figure IV-17.

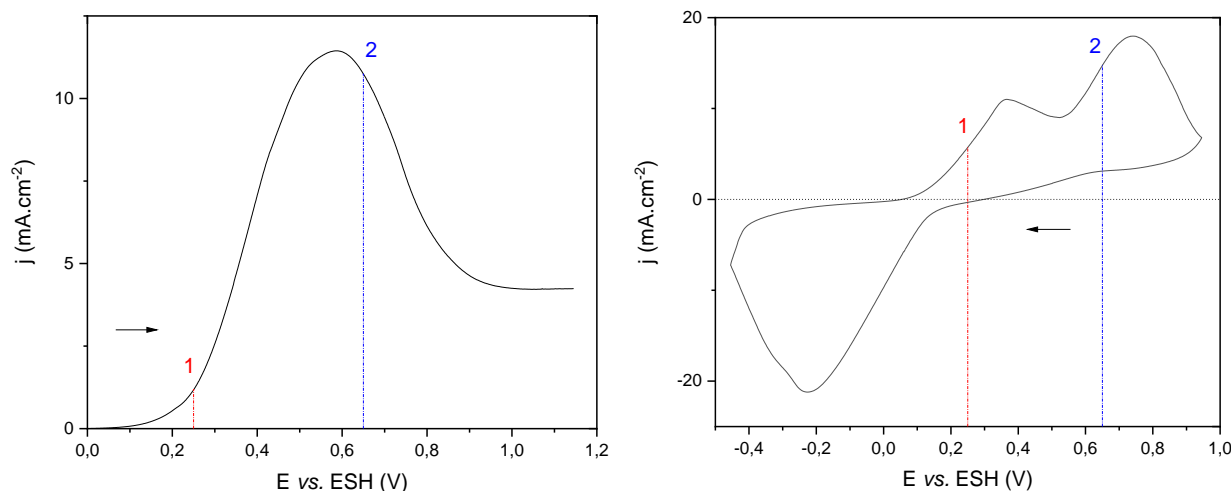


Figure IV-17 - Voltampéromogramme linéaire de la branche anodique à 10 mV.s^{-1} (gauche) et voltampéromogramme cyclique à 10 mV.s^{-1} (droite) obtenus sur l'alliage Au-Ag dans *ChCl:EG 1:2* - $T = 40 \text{ °C}$

Lors de la première voltampérométrie (linéaire), un seul pic a été observé autour de 0,59 V vs. ESH. La chute de courant successive au pic semble indiquer la passivation de la surface par un film poreux car le courant est environ divisé par 3 mais reste non nul.

La voltampérométrie cyclique, réalisée après la voltampérométrie linéaire (moins de 1 mM de métaux en solution), indique quant à elle une large vague de réduction du côté cathodique et deux pics distincts lors du balayage anodique : le premier à 0,37 V et le second à 0,74 V vs. ESH. La hauteur des pics étant semblables, il est improbable connaissant le rapport Au/Ag que ces pics correspondent à la dissolution électrochimique de ces deux métaux pris individuellement. Le premier pic correspond sûrement à la dissolution du dépôt réalisé lors du balayage cathodique. Le second pic correspond alors à la dissolution de l'électrode massive.

Pour déterminer si la dissolution sélective de l'argent par rapport à l'or est réalisable, une première dissolution potentiostatique de ce matériau à 0,25 V vs. ESH (point 1 rouge) et une seconde à 0,65 V vs. ESH (point 2 bleu) ont été effectuées. Les résultats sont disponibles dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 - Electrolxiviation de l'alliage : densité de courant, vitesse de dissolution, concentration métallique finale dans le lixiviat et aspect du matériau post-dissolution (40 °C)

Point	$E_{WE \text{ vs. ESH}}$ V	j mA.cm^{-2}	v $\text{mg.h}^{-1}\text{cm}^{-2}$	[Ag] mM	[Au] mM	Photo de l'anode
1	0,25	0,31	1,4	2,8	0,4	
2	0,65	0,84	2,0	2,4	0,4	

Aucune sélectivité n'est observée en modifiant le potentiel de lixiviation. L'or est lixivié à bas potentiel ce qui n'est pas observable sur une électrode d'or pur.

Les vitesses de dissolution sont assez faibles en comparaison de celles obtenues pour l'or et le palladium (*cf.* Chapitre II-2c p.82). De plus, un film noir ou brun est visible sur l'électrode après l'expérience. Le film noir obtenu après l'essai 1 a été analysé par MEB-EDX (Figure IV-18). La morphologie du matériau initial (Photo A) a été fortement modifiée suite à l'électrolyse (Photo B). L'analyse EDX linéaire à l'interface air/électrolyte révèle la présence d'AgCl (rapport molaire Ag/Cl proche de 1) ce qui explique le phénomène passivant observé en Figure IV-17.

La dissolution sélective de l'or par rapport à l'argent semble donc **impossible**. L'apparition d'un film de chlorure d'argent au cours du procédé EL-ECD risque de **diminuer fortement les performances** de ce dernier. Il est ainsi important d'étudier la dissolution de ce type d'alliage à diverses proportions Ag/Au et notamment sur un déchet réel. A faible concentration en or au sein de l'alliage comme dans cet exemple, **une dissolution préalable par voie hydrométallurgique** de l'argent devra être réalisée avant d'effectuer la récupération des métaux nobles (Au, Pd) par le procédé EL-ECD envisagé (procédé Moebius).

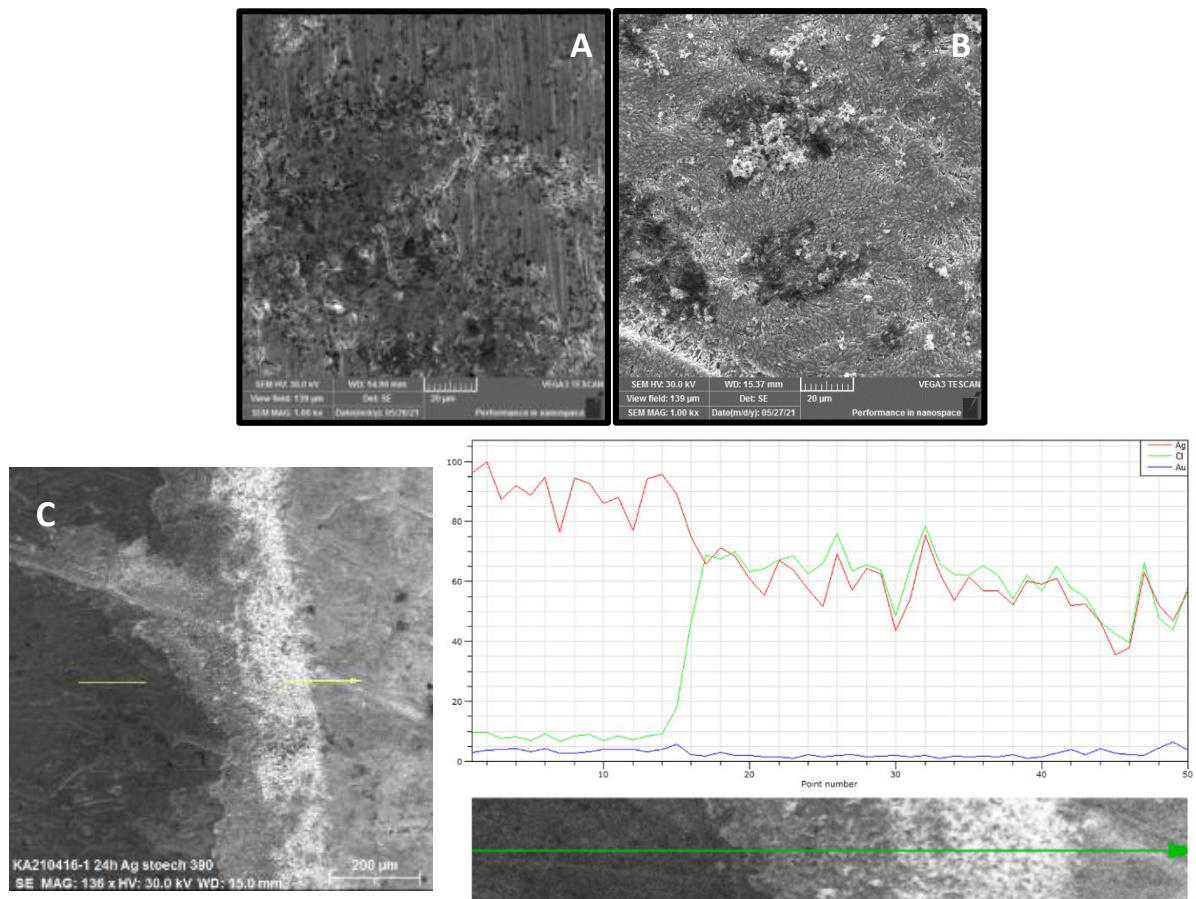


Figure IV-18 - Clichés MEB ($\times 1000$) de l'électrode avant (A – haut gauche) et après l'essai numéro 1 (B – haut gauche) – Analyse EDX de l'interface air/électrolyte en proportion molaire d'élément (C – bas)

c) Electrodeposition sélective de l'or vis-à-vis du palladium

Au vu des résultats précédents, la dissolution sélective de l'or par rapport aux autres métaux contenus dans les boues anodiques semble difficile. Cependant, l'or est le métal étudié dont l'électrodeposition débute au potentiel le plus haut. D'après la Figure IV-16 (p.227), le pic d'électrodeposition de l'or est séparé de ceux du cuivre, du palladium et de l'argent par respectivement 0,91 ; 0,83 et 0,68 V. Dans ces conditions, il apparaît donc possible de réaliser l'électrodeposition sélective de l'or.

A cet effet, une solution *ChCl:EG 1:2* contenant 16,3 mM de Pd(II) et 16,9 mM de Au(I) réalisée par lixiviation électrochimique a été étudiée par voltampérométrie cyclique (Figure IV-19) sur platine. La contre électrode utilisée est un fil de palladium et un fil d'or reliés entre eux.

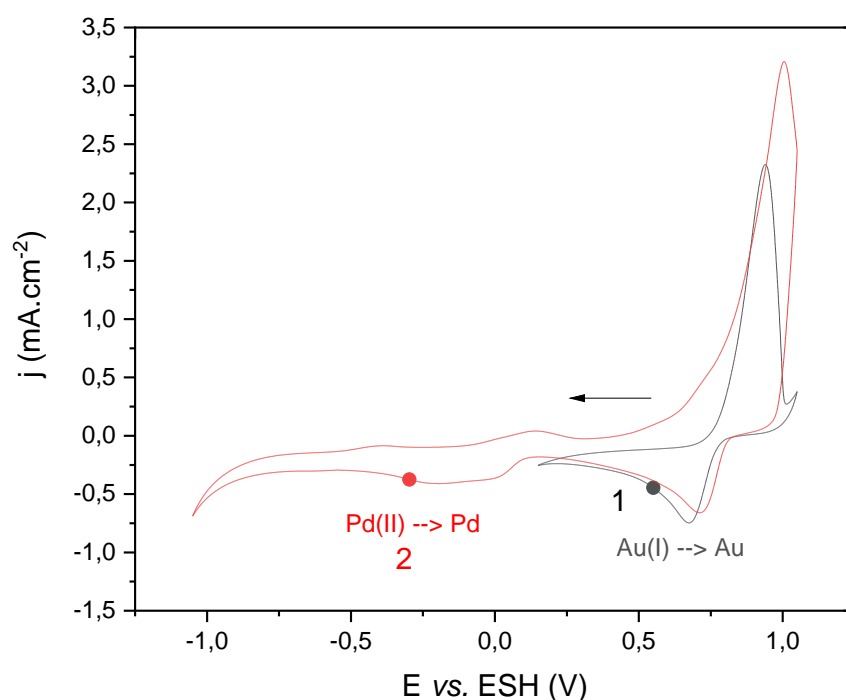


Figure IV-19 - Voltampérogrammes cycliques à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenus sur une électrode de platine dans une solution de *ChCl:EG 1:2* + 16 mM Pd(II) + 17 mM Au(I) – $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$



Lorsque le balayage de potentiel s'étend de 0,15 et 1 V vs. ESH (courbe noire) seul le couple de l'or apparaît. Sur la courbe rouge (balayage jusqu'à -1 V vs. ESH), une vague de réduction qui débute autour de 0,1 V vs. ESH est observée. Elle atteint son palier diffusionnel vers -0,2 V vs. ESH. Or, l'électrodeposition du palladium en milieu mono-élémentaire ne débute pas avant 0 V vs. ESH. Il est donc probable que le début de la vague de réduction corresponde au dépôt d'un alliage Au-Pd comme décrit par Su *et al.* dans un mélange de $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im NTF}_2$ et de $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im Cl}$ [25].

Comme précédemment, des expériences potentiostatiques au point 1 et 2 de la courbe ont été menées (Tableau IV-13). Visuellement, le premier dépôt a une couleur brune inhabituelle. Cependant, les spectres EDX de ces dépôts montrent que ce dépôt ne contient que de l'or. Le second dépôt, de couleur grise homogène, est, quant à lui, un mélange d'or et de palladium (Annexe IV-6). **L'électrodeposition sélective d'or** est donc réalisable dans ces conditions.

Cependant, un **appauvrissement en or** et une augmentation de la concentration en palladium dans la solution apparaît au cours de l'expérience. Sous contrôle cathodique, l'anode bimétallique se fixe à 0,65 V vs. ESH. Dans ces conditions, la dissolution de l'or est marginale par rapport à celle du palladium

(0,006 mA.cm⁻² contre 3,43 mA.cm⁻² d'après la Figure IV-14 p.225). Ceci explique les variations de concentration importantes. Ce point est une limitation du procédé, car cela oblige à soutirer la solution ou alors à alterner les phases de récupération de l'or et du palladium dans le cas d'un déchet contenant ces métaux.

Tableau IV-13 - Electrodeposition potentiostatique : potentiel de l'électrode de travail et de la contre-électrode, vitesse du dépôt, concentration métallique finale et aspect du dépôt (40 °C) - * : différence de concentration avant et après l'essai en %

Point	E_{WE} vs. ESH V	E_{CE} vs. ESH V	v mg.h ⁻¹ cm ⁻²	[Au] mM	[Pd] mM	Photo du dépôt
1 noir	0,55	0,66	0,8	15,3 (- 4 %)*	18,8 (+ 11 %)*	
2 rouge	-0,35	0,65	0,9	7,0 (- 54 %)*	21,1 (+ 12 %)*	

L'apport de métaux secondaires lors du procédé de purification des métaux précieux complexifie le traitement. La dissolution sélective d'un métal par rapport à un autre peut être obtenue via l'utilisation d'électrolytes sélectifs comme C₄C₁Im SCN (cf. Chapitre II-2c p.77) ou par la température dans le cas du platine. La sélectivité Pd/Pt est particulièrement intéressante dans le champ de la mine où les platinoïdes sont généralement co-extraits.

Cependant, dans la plupart des cas, l'or est dissous en parallèle de l'argent, du cuivre ou du palladium. Il est alors possible de réaliser l'électrodéposition sélective de l'or vis-à-vis de ces métaux mais cela induit une modification majeure de la composition de l'électrolyte. Il est donc primordial d'adapter ce procédé en fonction du déchet considéré.

4. Considérations économiques et environnementales

Cette dernière partie du chapitre constitue une ouverture dans laquelle les aspects économiques, environnementaux ainsi qu'un aspect sécurité du procédé EL-ECD proposé sont abordés.

a) Productivité : comparaison avec les vitesses industrielles de raffinage

Dans l'optique de positionner ce procédé vis-à-vis de l'existant, une comparaison des vitesses de procédé obtenues dans ce travail pour l'or et le palladium à la production de l'usine d'Umicore Hoboken a été effectuée. Cette usine produit annuellement 100 tonnes d'or et 25 tonnes de palladium à partir de rebuts de production et de DEEE¹. En émettant l'hypothèse d'une production sur 300 jours par an, elle produit environ 14 kg d'or et 3,5 kg de palladium par heure. Ces hypothèses sont indépendantes du procédé utilisé par Umicore. Comme présenté dans le Chapitre I-3b (p.20), le procédé d'affinage du palladium ne repose pas sur un procédé électrochimique mais sur de la cristallisation fractionnée.

A partir des vitesses de procédé EL-ECD obtenues, il est donc possible d'estimer la surface cathodique nécessaire pour atteindre cette productivité (Tableau IV-14).

Tableau IV-14 - Estimation de la surface cathodique nécessaire pour atteindre la vitesse de production d'Umicore sur 300 jours et de la vitesse de croissance du dépôt V en $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour différentes vitesses/densités de courant obtenues

Métal	Expérience	v $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	j $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	V $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Surface nécessaire (m^2)
Au (40 mM)	ChCl:EG (1:3) 40°C – 200 rpm	2,1	1	1,1	660
Pd (25 mM)	ChCl:EG (1:3) 40 °C – 200 rpm	1,0	3,6	1,0	347
Au (25 mM)	ChCl:EG (1:3) 1200 rpm – 80 °C	8,0	13	4,1	175
Pd (490 mM)	ChCl:EG (1:3) 1200 rpm – 80 °C	35	180	29,4	10
Pd (490 mM)	ChCl:EG (1:3) 1200 rpm – 80 °C	70	370	58,8	5

Ainsi, avec des vitesses de quelques $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, la production totale d'Umicore nécessite **4 à 7 cuves d'électroraffinage de cuivre**, telle que présentée dans le Tableau IV-15 [26]. Dans le cas des conditions extrêmes utilisées en 4-1c, cette production de palladium peut être réalisée dans un électrolyseur possédant une surface cathodique de 5 m^2 . En utilisant les mêmes dimensions que la cuve ci-dessous, cet électrolyseur est très compact ($0,4 \times 1,5 \times 1,5 \text{ m}$). Ce calcul permet de montrer que les densités de courant et les vitesses associées dans les solvants ioniques permettent d'être compétitif avec les procédés d'affinage électrochimique présentés en Chapitre I-4c (Wohlwill ou Moebius) mettant en œuvre des densités de courant allant de 100 à $1\,000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Cependant, dans les conditions maximales pour le palladium, la croissance d'un dépôt compact peut atteindre près de $60 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. A cette vitesse, le dépôt comblera la distance anode-cathode de 1,5 cm en moins d'une semaine. Cela implique un raclage fréquent de l'électrode. Or, le dépôt est dendritique

¹ <https://pmr.umicore.com/en/metals-products/precious-metals#tabs>

dans le cas de l'or et se désagrège rapidement dans le cas du palladium. Dans ces conditions, un raclage journalier de l'électrode est nécessaire.

Tableau IV-15 - Cuve utilisée pour l'électroraffinage du cuivre inspirée de [26]

Paramètre	Dimension
Nombres d'anodes	45
Nombre de cathodes	46
Surface des anodes (m ²)	0,81 m ²
Surface des cathodes (m ²)	1 m ²
Surface cathodique	92 m ² (2 faces)
Largeur des électrodes	4 cm
Distance inter-électrode	1,5 cm
Longueur de la cuve	5 m
Largeur de la cuve	1,5 m
Volume de la cuve	11,3 m ³
Volume d'électrolyte	8 m ³
Constante de cellule S/l	60 m

Cependant, pour des teneurs métalliques et des températures plus faibles, les vitesses sont suffisantes pour permettre d'appliquer ce procédé dans le cadre d'installations de plus petite taille. En effet, pour un traitement annuel de 100 tonnes de cartes électroniques à 1 000 ppm en or, **un électrolyseur de surface cathodique égale à 0,7 m² est suffisant pour assurer l'intégralité du raffinage de ce métal en 300 jours à une vitesse de 2,1 mg.h⁻¹.cm⁻².**

Les rendements de ce procédé obtenus en milieu mono-élémentaire sur diverses cellules permettent d'envisager un procédé EL-ECD **avec préservation de l'électrolyte**. D'un autre côté, les vitesses de ce procédé sont optimisables en jouant sur la dimension des cuves électrolytiques mais également des conditions opératoires du procédé (température, agitation, concentrations en espèces métalliques).

Dans la suite, une étude des limites économiques et environnementales de l'utilisation de ce procédé est réalisée. Pour ce faire, la cuve utilisée possède une surface cathodique de 0,7 m². Les hypothèses suivantes constituent la base du raisonnement :

- l'anode et la cathode font les mêmes dimensions 0,85 × 0,85 m ≈ 0,7 m² ;
- la distance inter-électrodes est fixée à 10 cm pour éviter les phénomènes de court-circuit et permettre l'ajout d'un agitateur ;
- la cuve est un parallélépipède rectangle : 1 × 1 × 0,15 ≈ 0,15 m³ ;
- l'agitateur et les plaques occupent un tiers du volume. Le volume d'électrolyte est de 0,1 m³.

b) Prix des électrolytes

Le procédé EL-ECD proposé peut s'intégrer facilement dans des cellules industrielles conventionnelles, en remplaçant les solutions aqueuses utilisées par des mélanges *ChCl:EG*. Cependant, les solvants ioniques (en particulier les liquides ioniques) sont généralement décriés pour leur prix élevé. La Figure IV-20 présente l'évolution du coût d'électrolyte en fonction de la concentration en sel métallique. Les prix utilisés pour cette partie sont disponibles en Annexe IV-7.

Le coût des mélanges utilisés varie entre 2 000 et 12 000 euros du m³ ce qui est plus élevé que celui des acides minéraux conventionnels (100-3000 euros du m³ selon le conditionnement). Le chlorure de

choline étant plus cher que l'éthylène glycol (de 30 % à 100 % selon les fournisseurs), l'augmentation du rapport EG/ChCl diminue le prix de l'électrolyte.

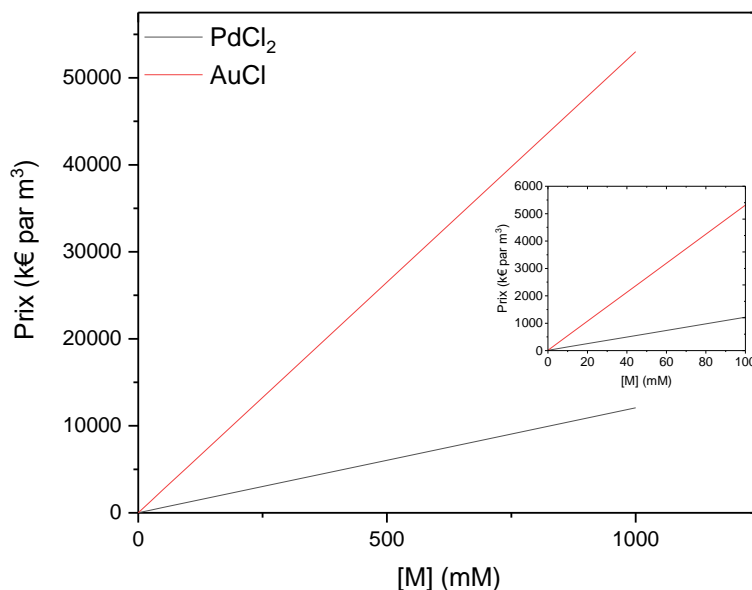


Figure IV-20 - Prix des solutions d'électrolytes ChCl:EG 1:2 ou ChCl:EG 1:3 en fonction de la concentration métallique de PdCl₂ (noir) et AuCl (rouge) en k€. Le prix de l'électrolyte vierge a été fixé à 12 000 €.

Cependant, le prix de cet électrolyte est **négligeable devant celui des sels métalliques nécessaires**. Cette observation est également valable pour le procédé Wohlwill qui utilise un électrolyte contenant entre 90 et 140 mM de KAu(CN)₂. Les sels métalliques représentent donc l'investissement principal des procédés de purification des métaux nobles. Il faut noter que ces estimations reposent sur des prix communiqués par Sigma-Aldrich, largement supérieurs aux prix des matières premières industrielles.

Pour les liquides ioniques, Iolitec estime que leur coût descendra difficilement en-dessous de 65 € par kilogramme. Dans le cas de C₄C₁Im NTf₂ ($\rho = 1,44 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), cela représente un prix au m³ de l'ordre de 100 000 euros c'est-à-dire **au moins dix fois plus cher** que les mélanges ChCl:EG. Cependant, même avec ce type d'électrolyte, le coût est dirigé par le sel métallique : un électrolyte contenant 25 mM de AuCl **dépasse le million d'euro par m³**. Dans le cas de l'hypothèse de 100 litres d'électrolyte, l'investissement est de 30 k€ pour le palladium et de 210 k€ pour l'or (Tableau IV-16).

Tableau IV-16 - Comparaison des prix en milliers d'euros pour 100 litres d'électrolyte

Electrolyte	Sans métaux	Pd (25 mM)	Au (40 mM)
HCl (37 %)	0,03-0,4	30,0 - 30,6	212,0 - 212,4
HNO ₃ (67 %) ou Eau régale (1/3 HNO ₃ (67 %) + 2/3 HCl (37 %))	0,4	30,6	212,4
ChCl:EG 1:2 ou ChCl:EG 1:3	0,2-1,1	30,4 - 31,3	212,2 - 213,0
Liquides ioniques	10,0	40,2	222,0

Pour atteindre ces concentrations sans sels métalliques, il est possible de dissoudre électrochimiquement des métaux massifs dans l'électrolyte. Cela représente 0,27 kg de palladium (13 k€) et 0,49 kg d'or (25 k€). Réaliser la solution initiale à partir de l'électrolyte vierge (anolyte) et par électrodissolution du métal natif ou même d'un déchet peut donc permettre de faire diminuer le coût

initial de l'électrolyte. Cependant, cette voie implique la mise en place d'une seconde cuve contenant le catholyte pour éviter de polluer la solution métallique avec les produits de dégradation cathodique.

Dans tous les cas, le cyclage à long terme de ces solutions métalliques coûteuses est obligatoire pour assurer une viabilité économique au procédé. Les pertes de solution au cours du procédé sont à réduire en limitant par exemple le nombre d'étapes unitaires (pompage, filtration).

c) Considérations économique et énergétique du procédé

En partant de ces valeurs de coût de l'électrolyte mis en œuvre, une étude technico-économique rapide, basée sur les travaux de stage des étudiants de centrale Marseille¹, a été réalisée. Le périmètre de cette étude est une cuve électrochimique (Figure IV-21) dans laquelle le taux horaire d'électrolyte recyclé T_H est variable. Les pôles de dépenses énergétiques sont le **chauffage de la cuve, son agitation et l'électricité nécessaire pour assurer la réaction électrochimique**. L'ensemble de l'énergie du procédé est **électrique**. L'ensemble des données est disponible en Annexe IV-8.

- l'énergie nécessaire au chauffage de la cuve est calculée en considérant une température ambiante de 25 °C et une capacité thermique d'environ 185 J.mol⁻¹.K⁻¹ [27] ;
- la puissance d'agitation de la cuve est calculée via la relation $P_{agitation} = N_p \rho D^5 N^3$ [28]. La vitesse d'agitation N est fixée à 200 rpm soit 3,33 tour.s⁻¹, le diamètre de l'agitateur D est fixé à un tiers de la longueur de la cuve de 1 m et le nombre de puissance N_p à 1,5 pour un agitateur axial quatre pâles en régime turbulent [29] ;
- la puissance d'électrolyse est calculée via la relation $P_{électrolyse} = U_{réelle} I$. La tension $U_{réelle}$ prend en compte la perte énergétique liée à l'échauffement de la solution (chute ohmique).

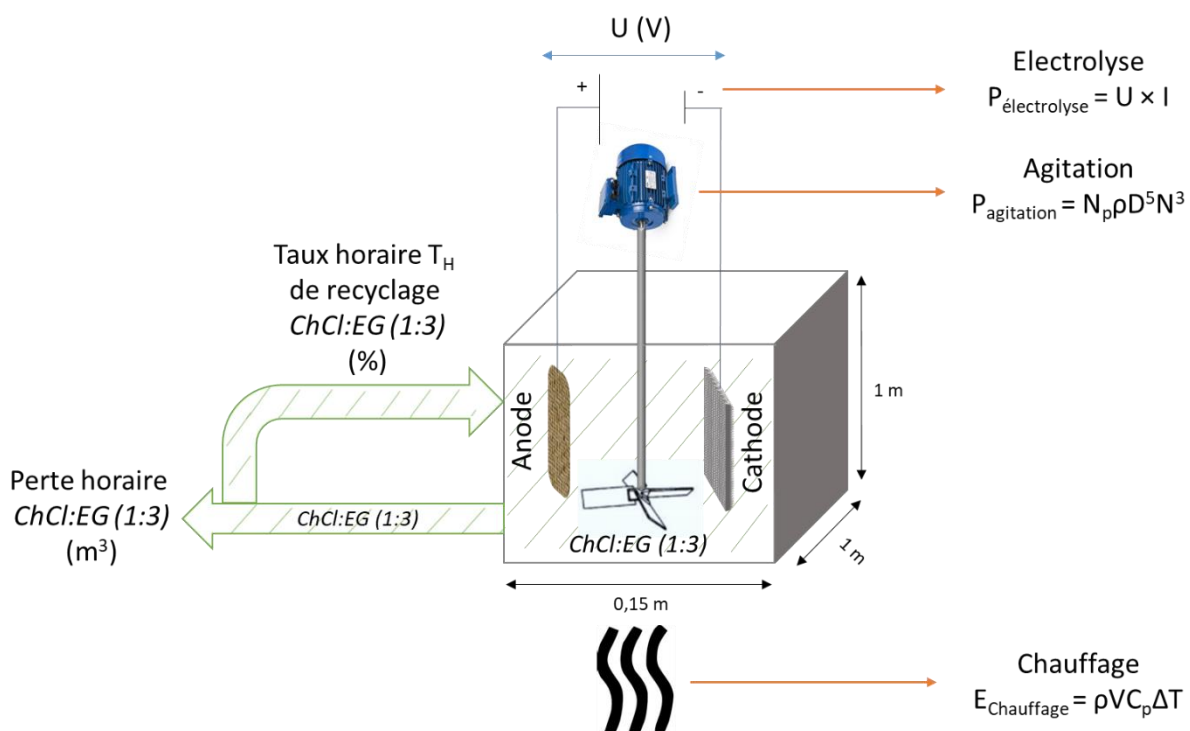


Figure IV-21 - Périmètre de l'étude technico-économique

¹ Stage centrale Marseille de Guillaume Vogt et Killian Bourdon - Encadrant école : Pascal Denis / Encadrant CEA : Emmanuel Billy, 2021

La rentabilité horaire du procédé *Rtb* est définie par l'Équation IV-4.

$$Rtb = v * Cours(M) - E_{totale} \times Prix (kWh) - (1 - T_H) \times V \times Prix(E) \quad \text{Équation IV-4}$$

où v est la vitesse de production du métal M en $g \cdot h^{-1}$, $Cours(M)$ le cours de ce même métal, E_{totale} l'énergie totale nécessaire au procédé pendant 1 h en kWh, $Prix (kWh)$ le prix du kWh électrique en France, $Prix(E)$ le prix de l'électrolyte en $\text{€} \cdot L^{-1}$ et V le volume d'électrolyte. Le coût initial de la solution et de l'installation sont considérés comme des investissements.

Il est alors possible de faire varier le taux de recyclage T_H inconnu pour obtenir :

- le taux de recyclage minimal $T_H(\text{min})$ pour obtenir une rentabilité horaire positive c'est-à-dire le taux en dessous duquel le procédé n'est pas viable économiquement ;
- Prt qui représente la perte d'électrolyte en litre par kilogramme de métal produit (c'est-à-dire un cycle de fonctionnement) pour le taux de recyclage minimal ;
- la rentabilité maximale Rtb_{max} du procédé (hors main d'œuvre) en fixant $T_H = 1$, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a aucune perte d'électrolyte.

Les résultats de cette analyse sont donnés en Tableau IV-17.

Tableau IV-17 - Résultats de l'étude énergétique et économique du procédé EL-ECD pour deux vitesses de procédé

Paramètre	Pd	Au
	(25 mM-40 °C)	(40 mM-40 °C)
Electrolyte	ChCl:EG 1:3	ChCl:EG 1:3
Vitesse du procédé ($mg \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$)	1	2
$P_{\text{Chauffage}}$ (W)	0,12	0,12
$P_{\text{électrolyse}}$ (W)	3,63	0,6
$P_{\text{agitation}}$ (W)	0,59	0,59
$P_{\text{électrochimie}}/P_{\text{totale}}$	86 %	46 %
P_{totale} (W)	4,22	1,30
$T_H(\text{min})$	98,9 %	99,7 %
Prt (L)	160	22
Rentabilité maximale annuelle (M€)	2,5	5

Le cout énergétique est donc principalement lié à l'électrochimie dans le cas du palladium. Pour l'or, l'aspect de l'agitation est également important. Le taux de recyclage minimal correspond à une perte de **8 m³ par an** (300 jours d'opération) pour le palladium et **2,2 m³** pour l'or.

Le coût de l'électrolyte étant négligeable devant le coût du sel métallique, l'interprétation est identique pour une solution aqueuse. Cependant, l'utilisation d'une densité de courant plus élevée permet de diminuer le recyclage minimal nécessaire pour avoir un procédé rentable. Il est également possible d'augmenter la rentabilité en recyclant le métal contenu dans la solution perdue par cycle de fonctionnement.

La rentabilité du procédé sans perte d'électrolyte est de l'ordre du million d'euros. Dans ces conditions, il faut de 90 (Pd) à 300 (Au) jours de fonctionnement pour amortir l'investissement lié à l'électrolyte. Cependant, ce calcul n'inclut pas le salaire des opérateurs, les frais liés au bâtiment et à la logistique, ou encore le coût du déchet à retraiter. Il est donc primordial de tendre vers les 100 % de recyclage de l'électrolyte pour atteindre une viabilité économique. Au-delà de cet aspect économique, le recyclage de l'électrolyte revêt également un intérêt environnemental.

d) Toxicité et impact environnemental de l'électrolyte

Le quatrième principe de la chimie verte repose sur l'utilisation de produits chimiques plus sûrs. Les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds possèdent l'avantage majeur d'être très peu volatils ce qui limite **l'exposition** des personnes et de l'environnement à **des vapeurs toxiques**. Cela diminue également drastiquement le **risque incendie**. Cependant, ces solvants ont une toxicité non négligeable. C'est particulièrement le cas des liquides ioniques, nettement plus toxiques que les dérivés de la choline. Dans le cas des mélanges de liquides ioniques utilisés dans ce travail, la toxicité provient essentiellement de l'anion diluant NTf_2^- [30]–[32].

Les solvants eutectiques profonds ont longtemps été considérés comme non toxiques. Cependant, De Morais *et al.* [33] ont récemment montré que contrairement aux HDB et HBA pris séparément, leur mélange présente une toxicité considérée comme **modérée, inférieure à celle des solvants organiques ou acides minéraux**. La toxicité des DES provient principalement de l'HDB utilisé. Dans cette étude, l'éthylène glycol choisi présente une toxicité aigüe pour les reins (H 373). Il serait intéressant de le substituer par d'autres composés comme le propylène glycol [34] sans affecter drastiquement les propriétés de transport (*cf.* Chapitre III-2d p.156).

Outre les aspects de toxicité à l'usage, il est nécessaire de s'intéresser **aux impacts environnementaux liés à la synthèse et à la fin de vie de liquides ioniques et DES**. Aujourd'hui, la méthodologie de l'analyse de cycle de vie (définie par les normes ISO 14040 et ISO 14044 [35]) permet de quantifier ces impacts. Dans cette méthode appliquée à un procédé, chaque intrant (ou extrant) matière ou énergétique est qualifié et quantifié afin d'évaluer leur contribution aux seize catégories d'impacts suivants (Tableau IV-18). La méthode de caractérisation des impacts environnementaux utilisée ici est la méthode Environmental Footprint 3.0 recommandée par la commission européenne.

Tableau IV-18 - Les seize sous-catégories d'impact (mid-point) de la méthode EF 3.0

Catégorie d'impact	Sous-catégorie (EF 3.0)	Unité utilisée
Changement climatique	Changement climatique	kg CO ₂ eq.
Santé humaine	Dégradation de la couche d'ozone	kg CFC11 eq
	Radiation ionisante	kBq U-235 eq
	Formation d'ozone photochimique	kg NMVOC eq
	Formation de particules	disease inc,
	Toxicité humaine, non-cancer	CTUh
	Toxicité humaine, cancer	CTUh
Qualité des écosystèmes	Acidification	mol H ⁺ eq
	Eutrophisation, eau douce	kg P eq
	Eutrophisation, eau de mer	kg N eq
	Eutrophisation, sols	mol N eq
	Ecotoxicité, eau douce	CTUe
	Utilisation des terres	Pt
Epuisement des ressources	Utilisation de l'eau	m ³ depriv,
	Utilisation des ressources, fossiles	MJ
	Utilisation des ressources, métaux et minéraux	kg Sb eq

Connaissant la quantité d'intrants et d'extrants nécessaires pour un procédé donné, il est possible de comparer ces derniers entre eux. Pour une même **unité fonctionnelle**, il est également possible de comparer deux procédés en termes d'impact environnemental. Cependant, les études sur le sujet sont rares pour les procédés impliquant les liquides ioniques (seulement 11 répertoriées par Maciel *et al.* en 2019 [36]). A ma connaissance, aucune étude de ce type n'a été conduite pour des solvants eutectiques profonds. Cela est dû à l'absence de données de synthèse et de fin de vie de ces nouveaux solvants dans la littérature.

Une évaluation simplifiée, basée sur la méthodologie d'analyse de cycle de vie, des impacts de synthèse et usage de la « brique procédé » EL-ECD a été réalisée. L'unité fonctionnelle choisie est « produire un kilogramme de métal pur (or ou palladium) par affinage à partir d'un métal impur ».

La cellule choisie est celle présentée en Figure IV-21 avec un taux de recyclage T_H de 1 ce qui est discutable. Les seuls intrants considérés sont l'électrolyte utilisé et l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme de métal. Aucun extrant n'est considéré car la perte d'électrolyte est supposée nulle. L'énergie utilisée pour produire un kilogramme de métal a été calculée grâce aux données de la partie précédente et la quantité d'électrolyte nécessaire pour remplir la cuve est de 100 L soit environ 106 kilogrammes de *ChCl:EG (1:3)* à 40 °C. L'inventaire de cycle de vie est disponible dans le Tableau IV-19.

Tableau IV-19 - Inventaire de cycle de vie considéré pour l'évaluation simplifiée des impacts du procédé EL-ECD à l'usage pour produire un kilogramme de métal pur

Intrant	Cas de l'or	Cas du palladium
Energie	0,1 kWh	0,6 kWh
Electrolyte	100 L = 106 kg	100 L = 106 kg
Extrant	Cas de l'or	Cas du palladium
Energie	-	-
Matière	-	-

La plupart des données utilisées ont été récupérées dans la base de données Eco-Invent ou la littérature pour les liquides ioniques (Annexe IV-9). Le calcul des impacts environnementaux de la synthèse de chlorure de choline par le procédé Johnson Mattez Davy™ (triméthylamine, acide chlorhydrique et oxyde d'éthylène)¹ a été réalisé au CEA Grenoble (résultats confidentiels).

Il apparait que l'impact environnemental d'une telle « brique procédé » est largement dû à l'électrolyte utilisé pour une production d'un kilogramme de métal (Figure IV-22). La modification de l'unité fonctionnelle (production d'une tonne de métal Annexe IV-9) ne change pas l'analyse : seul l'impact de la catégorie « radiations ionisantes » (lié à la production nucléaire électrique française) provient principalement de l'énergie utilisée et non de l'électrolyte.

Cependant, ce calcul simpliste ne prend pas en compte l'ajout du sel métallique dans l'électrolyte (donnée indisponible dans eco-invent). Le solvant utilisé est donc largement le plus gros pourvoyeur **d'impact lors du procédé.**

¹ <https://matthey.com/en/products-and-services/chemical-processes/licensed-processes/choline-chloride-process>

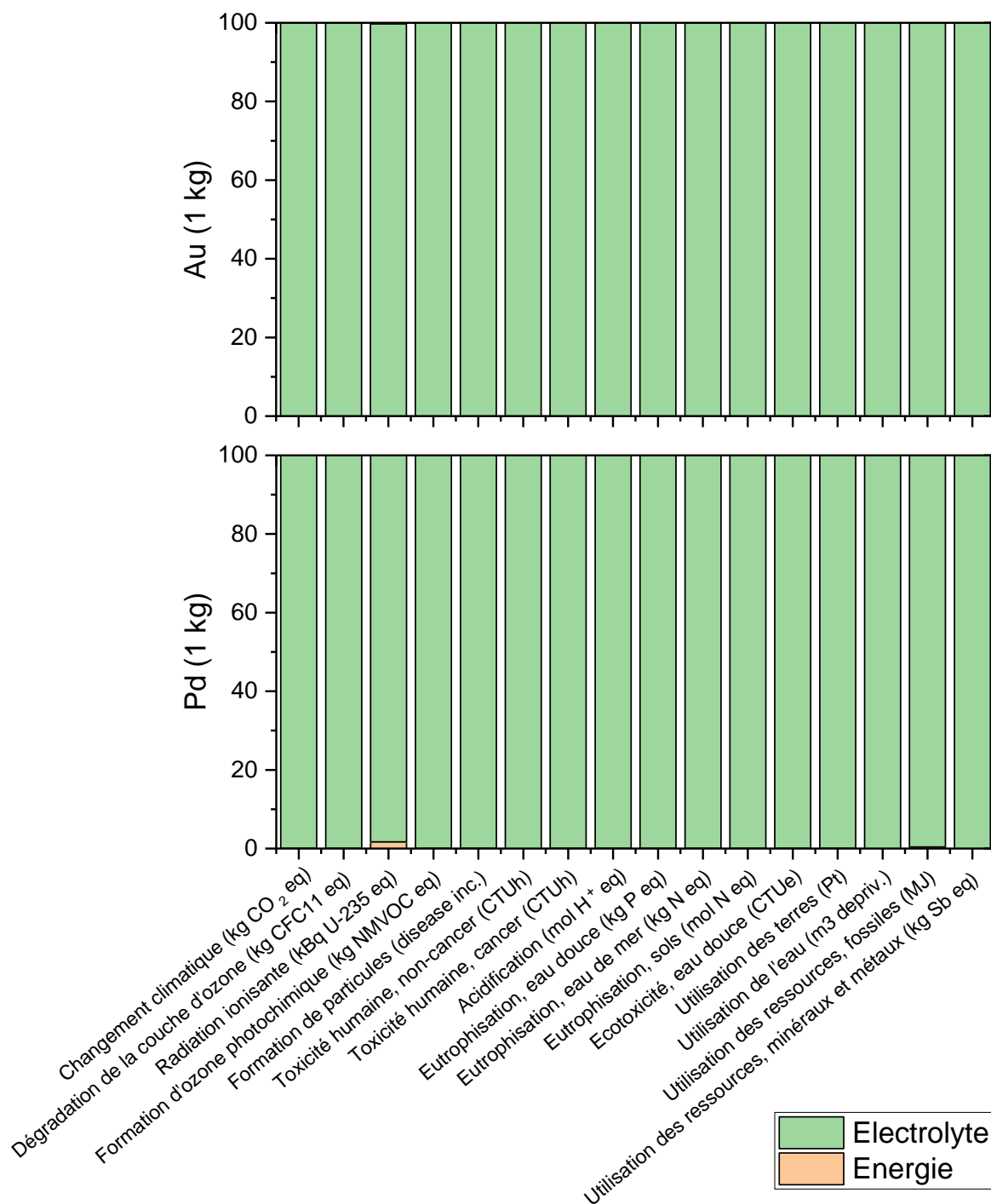


Figure IV-22 - Comparaison des impacts dus à l'énergie utilisée et à la quantité d'Electrolyte (ChCl:EG 1:3) nécessaire lors du procédé EL-ECD utilisé pour produire un kilogramme d'or (haut) ou de palladium (bas)

Une seconde étude a ensuite été menée pour comparer la synthèse de 100 litres de divers électrolytes : ChCl:EG (1:3), l'acide chlorhydrique 10 % (environ 3 M) utilisé dans le procédé Wohlwill de raffinage de l'or et l'eau régale (HNO₃-67 %:HCl-30 % 1:2 volumique) généralement utilisée pour dissoudre le palladium. La Figure IV-23 présente cette comparaison relative entre solvants.

Pour chaque catégorie d'impact, les scores des solvants sont normalisés par le score maximal obtenu pour l'un des trois solvants. Le solvant qui a une valeur de 100 % est donc le plus impactant des trois pour cette catégorie.

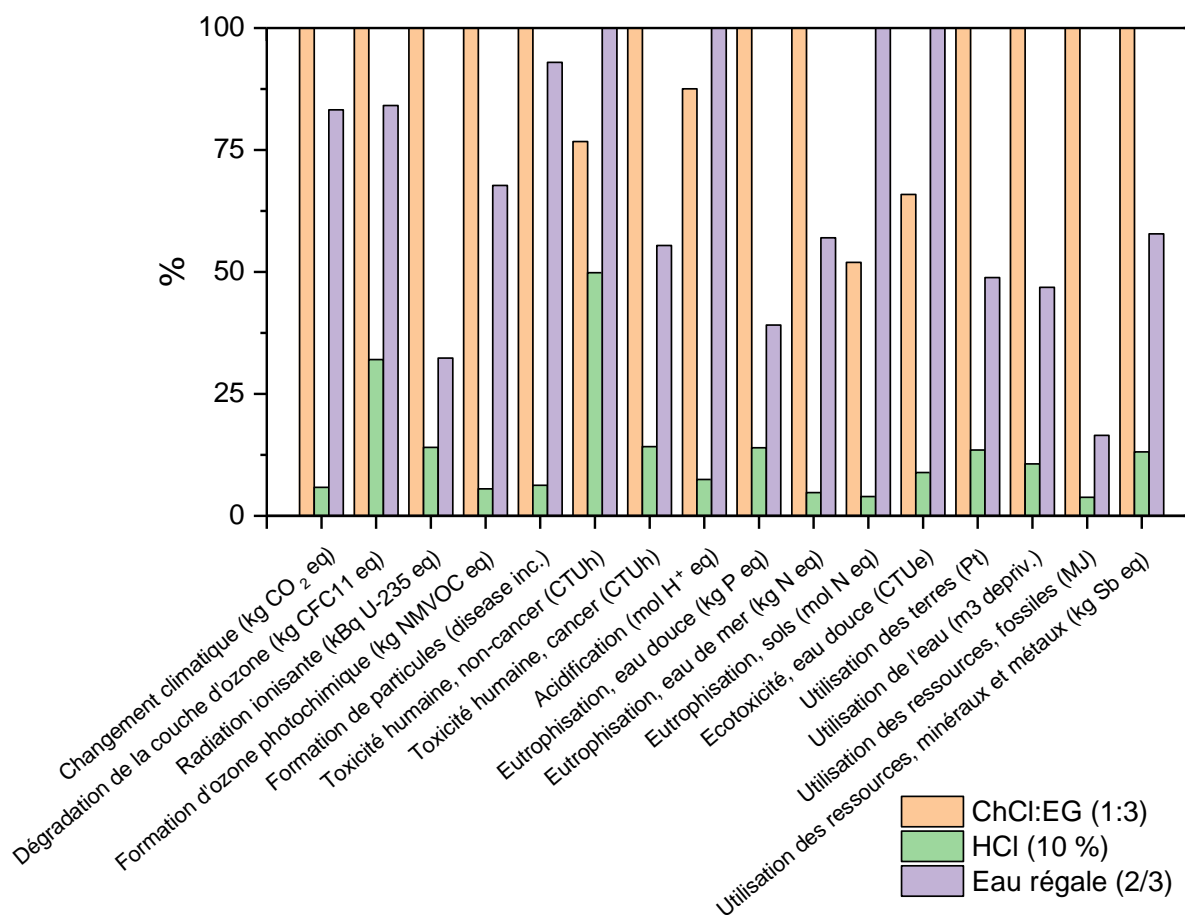


Figure IV-23 - Comparaison relative des scores sur les 16 catégories d'impact pour un litre de ChCl:EG (1:3), d'acide chlorhydrique 10 % et d'eau régale. Les scores sont normalisés par la valeur maximale des trois solvants pour chaque catégorie.

Ainsi, les scores d'impact liés à la synthèse du DES sont généralement supérieurs à ceux des deux acides. Ces scores sont **15 à 25 fois supérieurs** en ce qui concerne le changement climatique, la formation d'ozone photochimique, l'eutrophisation marine ou l'utilisation de ressources fossiles par rapport à ceux obtenus pour la solution diluée d'acide chlorhydrique. A procédé équivalent (c'est-à-dire pour le même volume de solution nécessaire), la perte horaire d'électrolyte (définie par $(1-T_H)$) doit donc être plus faible pour **le solvant ionique que pour l'acide chlorhydrique** de manière à compenser les impacts environnementaux entre ces deux solvants. Cependant, cette analyse ne prend cependant pas en compte les dégagements gazeux et les mesures de protection liées à l'utilisation des acides qui génèrent également des impacts environnementaux.

Elle ne prend pas non plus en compte leur fin de vie. A la suite du procédé EL-ECD, l'électrolyte en fin de cycle est traité pour diminuer sa teneur métallique par cémentation à la poudre de zinc ou par adsorption sur charbon par exemple (cf. Chapitre I-3b p.19) que ce soit un solvant eutectique profond, un liquide ionique, un acide minéral ou une solution cyanurée. Un acide minéral est ensuite neutralisé par ajout de soude et dilué avant d'être rejeté dans l'environnement. La solution cyanurée est oxydée (généralement via NaClO) et légèrement acidifiée avant rejet. D'un autre côté, les liquides ioniques, et en particulier ceux possédant des anions fluorés, **ne sont pas biodégradables** [30] et sont donc incinérés avec des dispositifs particuliers pour éviter la formation de dioxines. Les DES à base de chlorure de choline sont généralement considérés comme biodégradables [31], [37]. Cependant, leur toxicité modérée risque de limiter **leur possibilité d'épandage et les diriger également vers les voies d'incinération**.

Ainsi, à **volume égal**, les solvants eutectiques profonds utilisés dans l'étude sont **moins toxiques** que les acides minéraux. En ne considérant aucune différence de taux de réutilisation des systèmes chimiques, **l'impact environnemental de synthèse est cependant plus important** pour le milieu *ChCl:EG (1:3)*. L'électrolyte considéré pour le procédé EL-ECD est plus cher et génère plus d'impact environnementaux que l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme ou une tonne de métal. Pour **être compétitif en termes environnemental et économique par rapport aux solutions aqueuses conventionnelles**, il est nécessaire d'atteindre des taux de recyclage de l'électrolyte proches de 100 % et de récupérer les métaux contenus dans les effluents du procédé.

Conclusion

Ce dernier chapitre s'est focalisé sur le procédé EL-ECD et constitue une première étude vers l'application de ce procédé. Des éléments de réponses aux questions sous-jacentes ont été apportés.

- Quelles sont les performances en termes de rendement et de vitesse de ce procédé EL-ECD pour l'or et le palladium ?

Ce procédé est simple de mise en œuvre dans les cellules actuellement utilisées pour l'électroraffinage des métaux. Il permet d'obtenir des rendements anodiques de 100 %. Le rendement cathodique dans le cas de l'or est généralement de 100 %, tandis que celui pour le palladium est compris entre 75 % et 100 % à cause des réactions parasites (réduction de l'eau). Les vitesses de ce procédé sont facilement modifiables en jouant sur la température, l'agitation, la concentration métallique ou encore le potentiel imposé.

Expérimentalement, une densité de courant de 180 A.m⁻² a été atteinte dans le mélange *ChCl:EG (1:3)* à 80 °C et 490 mM de palladium pour la récupération du métal. Cette dernière est proche de celle utilisée pour le raffinage industriel du cuivre (220 A.m⁻²) [26]. Ainsi, dans certaines conditions, il est possible de combler le « fossé » entre les propriétés de transport des milieux aqueux et celles des solvants ioniques. Dans des conditions plus douces (40 °C, 25-50 mM de métaux), il est possible d'atteindre des vitesses de procédé cohérentes avec de petites installations de traitement des DEEE.

- Quelles sont les morphologies des dépôts obtenus ?

Les morphologies des dépôts d'or et de palladium sont assez différentes. Premièrement, elles sont dépendantes de l'état de surface des électrodes mais également des surtensions utilisées. Sur du carbone vitreux lisse, les dépôts d'or obtenus sont homogènes à l'échelle macroscopique. Le dépôt initialement formé est brillant et tend rapidement vers une évolution dendritique. Le dépôt final est assez adhérent mais peut se détacher en un seul morceau à la pince brucelle.

D'un autre côté, le dépôt de palladium est très hétérogène. Initialement brillant, il se désagrège rapidement pour atteindre plusieurs millimètres de hauteur. Cette évolution est attribuée à la formation d'hydrogène par réduction de l'eau au cours du dépôt, qui semble se manifester autour de petites cavités. Il est peu adhérent ce qui risque de générer des chutes de palladium au fond de la cuve de récupération. Une étude en cellule de Hull serait pertinente pour déterminer les densités de courant permettant d'obtenir tel ou tel type de morphologie pour l'or et le palladium.

- Dans le cas d'un déchet réel, sera-t-il possible de dissoudre ou de déposer sélectivement les métaux cibles ?

L'ensemble de ce travail s'est focalisé sur l'étude de milieux modèles mono-élémentaires. Il a montré la possibilité de réaliser le procédé EL-ECD avec des vitesses et des rendements suffisamment élevés et facilement modulables.

Cependant, les résidus du recyclage des déchets électroniques à traiter contiennent de nombreux éléments (Cu, Ag, Pt, Au, Pd à minima). Les travaux sur le comportement électrochimique de ces autres métaux ainsi que sur la dissolution de l'or à bas potentiel dans un alliage Ag-Au poussent à penser que la dissolution électrochimique sélective est impossible dans *ChCl:EG 1:2*. Dans le cas où les métaux précieux sont minoritaires, une phase de prétraitement utilisant la chimie conventionnelle de l'argent (dissolution dans HNO_3) et du cuivre (dissolution dans H_2SO_4) sera nécessaire.

L'électrodéposition sélective de l'or par rapport à Pd, Ag, Cu peut être réalisée mais elle va induire une modification des concentrations métalliques au cours du temps qui impacte les performances du procédé. Le raisonnement ne peut pas être poursuivi plus en profondeur sans la connaissance de la composition d'un déchet réel.

- Quelles sont les limites économiques et environnementales de ce procédé ?

L'avantage majeur de ce procédé est l'utilisation d'un solvant moins toxique que les solutions aqueuses généralement utilisées en hydrométallurgie. Ce solvant, grâce à sa grande stabilité, offre la possibilité d'imaginer des procédés en cycle fermé minimisant la perte d'électrolyte. Cependant, le coût d'un tel électrolyte et plus particulièrement celui des sels métalliques est très élevé. D'un autre côté, l'impact environnemental et le coût du procédé lié à l'apport énergétique (chauffage, agitation et électrolyse) est négligeable devant celui lié à la synthèse de l'électrolyte.

Ainsi, cette hypothèse du cycle fermé de l'électrolyte doit être vérifiée pour permettre de limiter le coût et l'impact environnemental du procédé. Il est primordial d'appliquer ce procédé en conditions réelles sur des boues anodiques et de déterminer un taux de recyclage de l'électrolyte T_H pratique. Enfin l'analyse comparative de l'impact environnemental entre ce procédé et les procédés existant en milieu aqueux est à réaliser après l'acquisition de davantage de données. Seule une étude précise permettra de conclure sur l'intérêt environnemental de ces solvants ioniques pour ces applications de récupération des métaux précieux.

Annexe

Annexe IV-1 : protocole d'analyse ICP-OES ou *inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*

Les échantillons analysés au cours de la thèse par ICP-OES, sont dilués dans une matrice aqueuse d'acide nitrique faiblement concentré (0,2 à 0,5 M). Les solvants eutectiques profonds composés de chlorure de choline et d'éthylène glycol sont miscibles avec cette matrice. Cependant, les fabricants recommandent d'éviter d'analyser des échantillons organiques sans un appareillage spécifique.

Une teneur maximale de matière organique de 5 % volumique dans les échantillons analysés a donc été fixée.

Dans le cas du palladium, l'échantillon a été directement dilué dans la matrice nitrique. La dilution utilisée permet d'atteindre une concentration dans l'échantillon comprise entre 1 et 10 ppm.

Dans le cas de l'or, cette dilution directe est impossible car le complexe Au(I) majoritaire dans les milieux étudiés, se dismute instantanément lors de la dilution dans un grand volume de solution aqueuse pour former Au(III) et Au(0). Cela induit des concentrations de métal mesurées inférieures à la concentration réelle de l'échantillon. Les échantillons d'or à titrer ont donc été oxydés durant une nuit dans l'eau régale pour convertir intégralement Au(I) en Au(III). Ce nouvel échantillon est ensuite dilué dans la matrice nitrique en visant à nouveau une concentration de l'ordre du ppm d'or.

Annexe IV-2 :

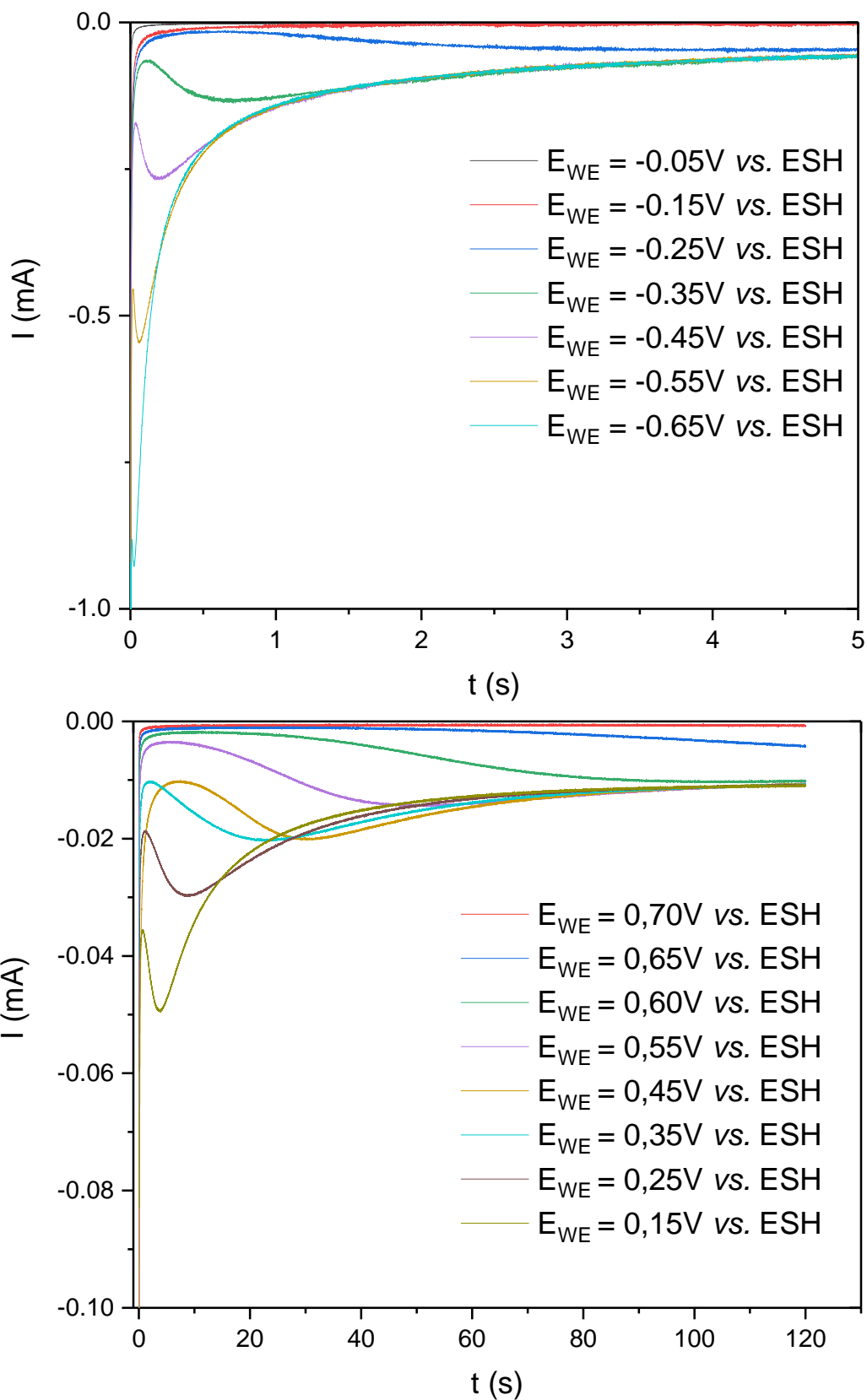


Figure IV-24 - Chronoampérogrammes $I = f(t)$ obtenus sur électrode de carbone vitreux lors de l'électrodéposition des métaux à divers potentiels imposés E_{WE} - $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$

Haut : $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 25 mM PdCl_2 / Bas : $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 25 mM $\text{Au}(\text{I})$

Annexe IV-3 :

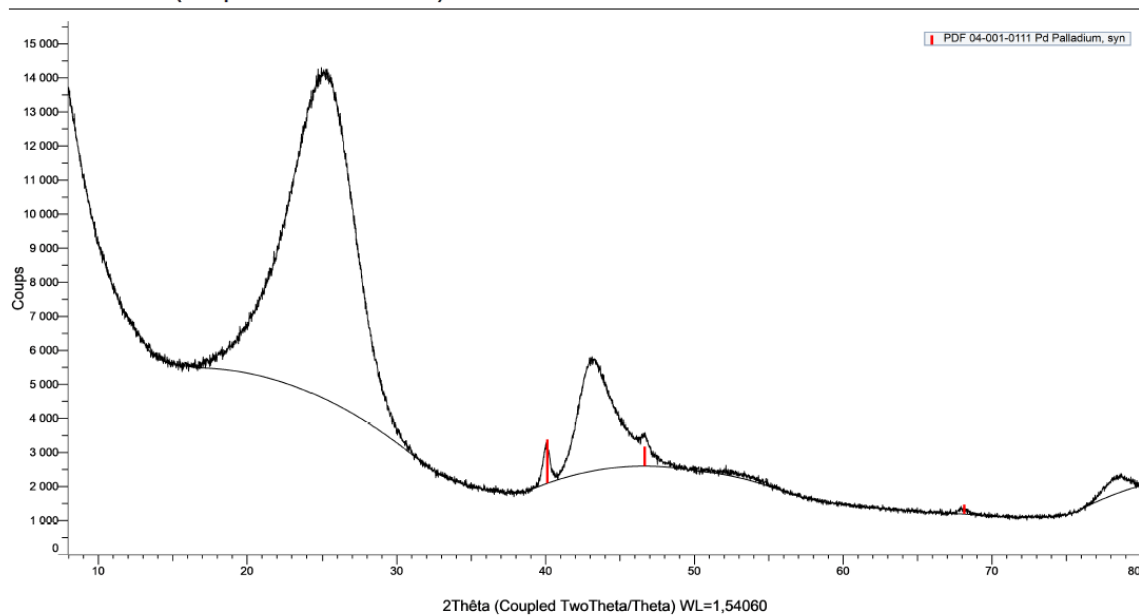
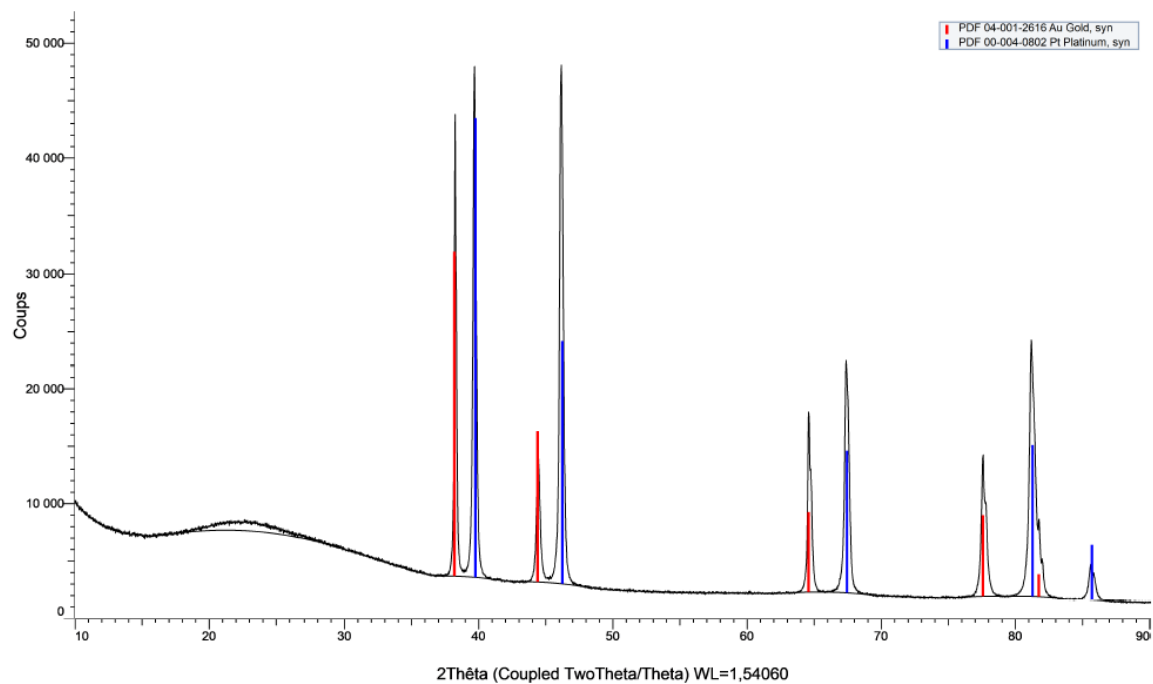


Figure IV-25 - Spectre DRX type des dépôts électrolytique d'or et de palladium (Base de donnée PDF-4+ 2021)

Haut : $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 10 mM Au(I) sur Pt à 40 °C / Bas : $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 + 25 mM Pd(II) sur GC à 40 °C

Annexe IV-4 :

Tableau IV-20 - Clichés MEB du dépôt obtenu lors de l'essai potentiostatique en grande cellule dans $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:3 à 40 °C avec 200 rpm d'agitation - 40 mM $\text{Au}(\text{I})$ - 2 h - EWE = 0,55 V vs. ESH

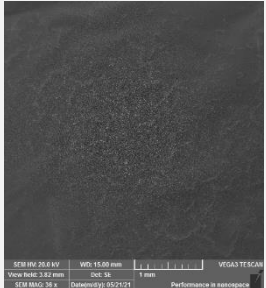
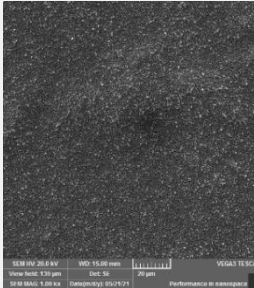
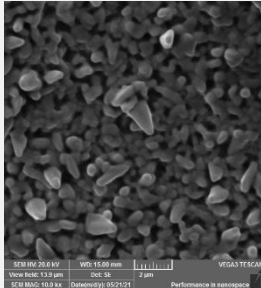

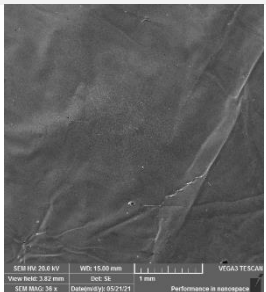
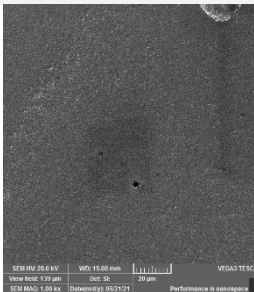
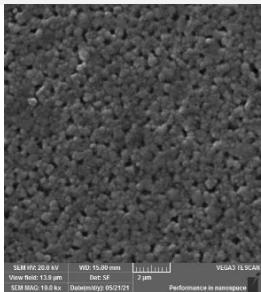
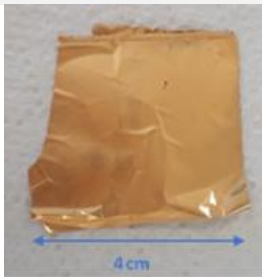
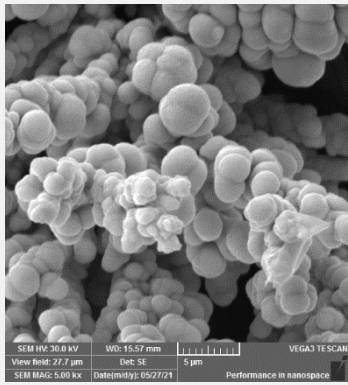
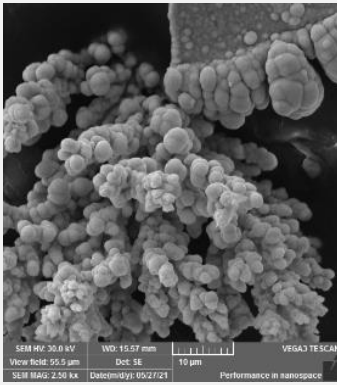

	Cliché MEB (× 17)	Cliché MEB (× 1000)	Cliché MEB (× 10000)	Photo du dépôt
Côté solution				
Côté électrode				

Tableau IV-21 - Clichés MEB du dépôt obtenu lors de l'essai potentiostatique en grande cellule dans $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:3 à 40 °C avec 200 rpm d'agitation - 25 mM $\text{Pd}(\text{II})$ - 3 h - EWE = - 0,35 V vs. ESH

	Cliché MEB (× 2500)	Cliché MEB (× 5000)	Photo du dépôt
Palladium récupéré			

Annexe IV-5 :

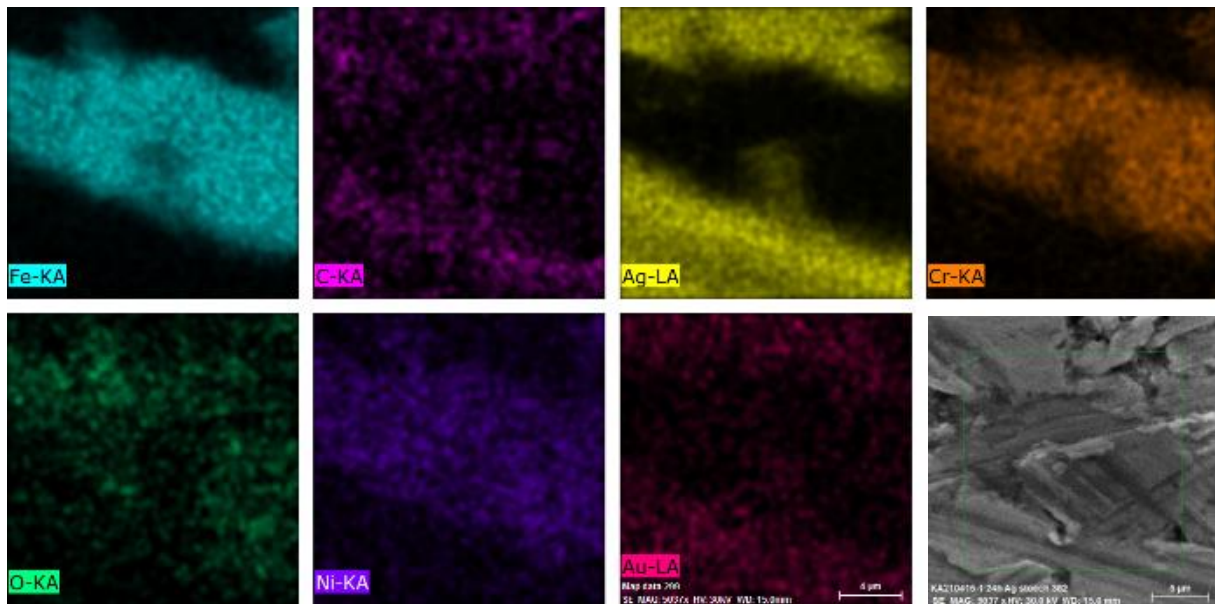
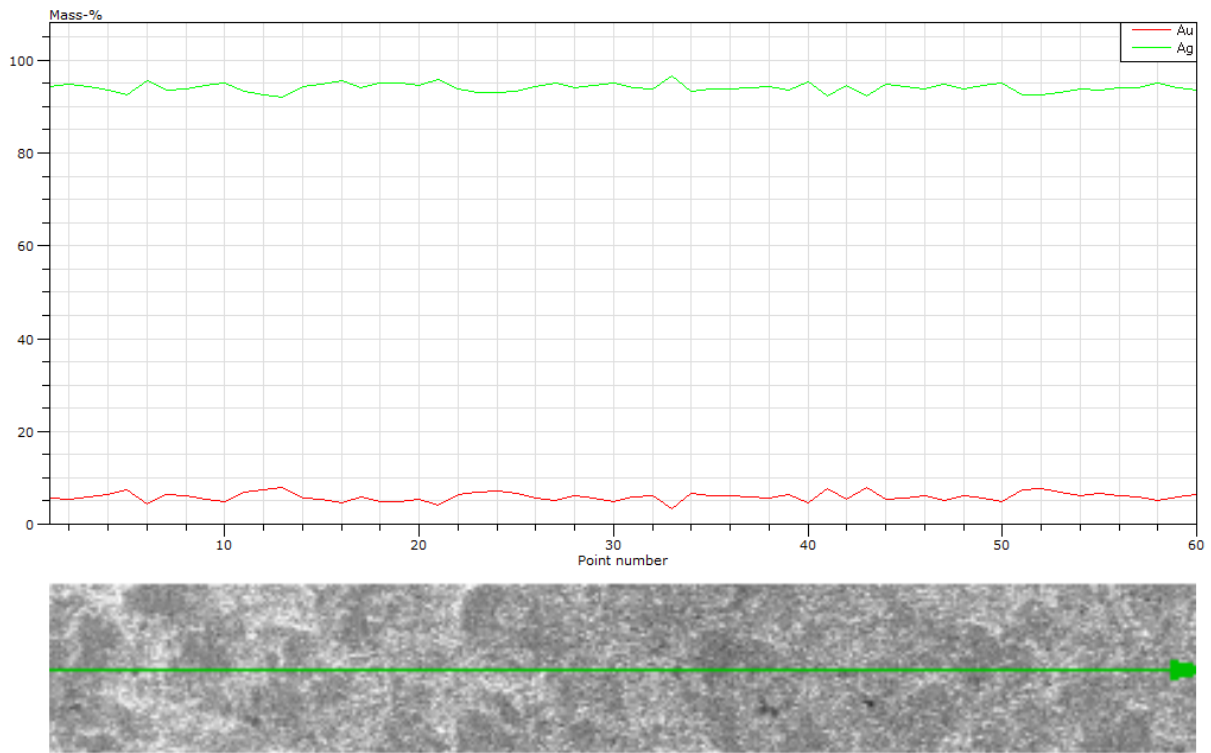


Figure IV-26 - Cliché MEB-EDX de l'alliage Ag-Au (95:5) – Haut : Spectre EDX linéaire sur 1,5 mm / Bas : cartographie EDX d'une zone de l'alliage présentant des traces d'acier Inoxydable

Annexe IV-6 :

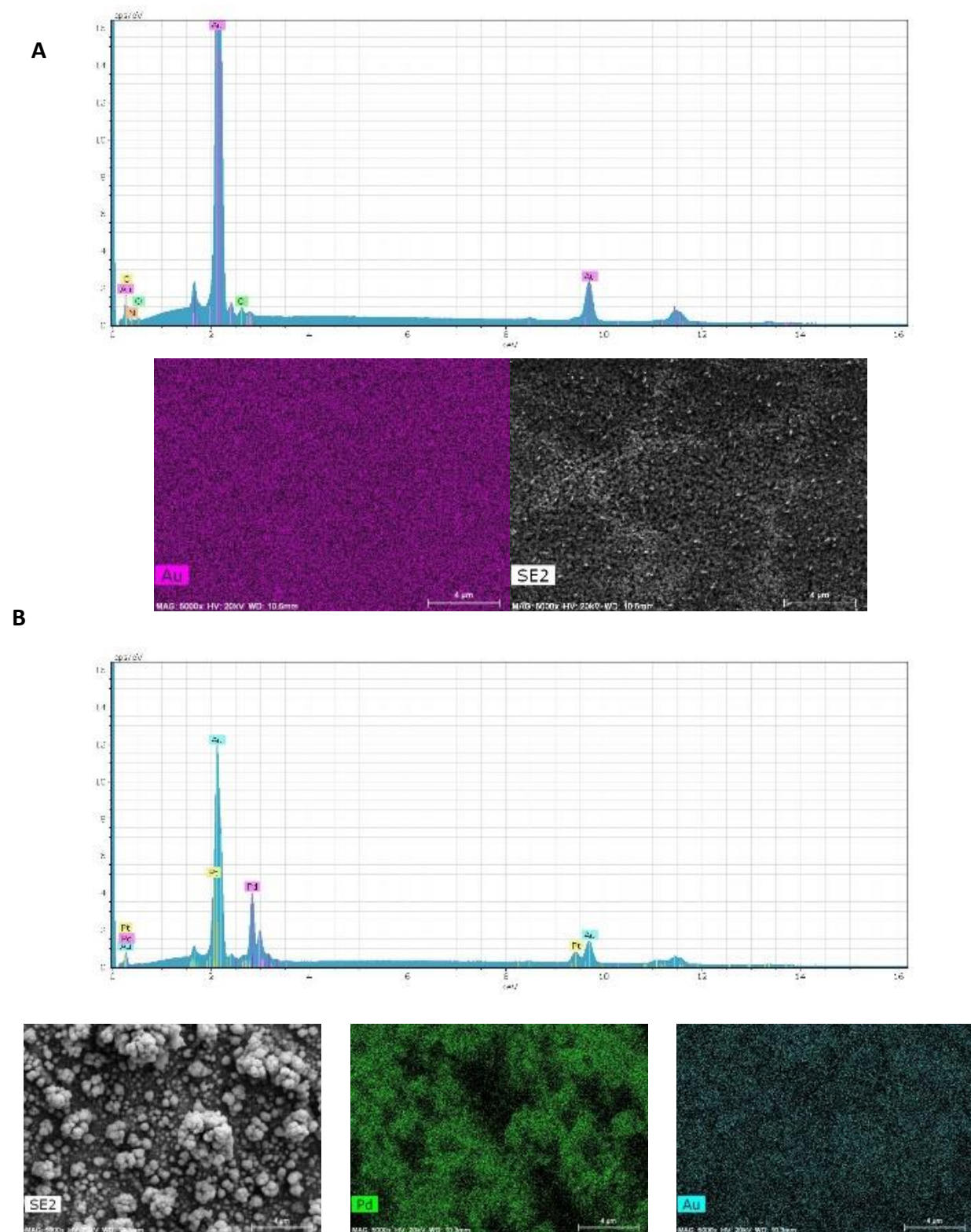


Figure IV-27 - Spectre EDX (haut), clichés MEB et cartographie de l'or et du palladium des dépôts réalisés dans $\text{ChCl}:\text{EG}$ 1:2 à 40 °C

A : 16,3 mM Pd(II) + 16,9 mM Au(I) / $E_{WE} = 0,55$ V vs. ESH

B : 18,8 mM Pd(II) + 15,3 mM Au(I) / $E_{WE} = -0,35$ V vs. ESH

Annexe IV-7 :

Tableau IV-22 - Coût des matières premières considérées : produits chimiques et métaux

<i>Produits</i>	<i>Fournisseur/Source</i>	<i>Conditionnement</i>	<i>Grade</i>	<i>Prix au kg (€)</i>
<i>PdCl₂</i>	Sigma-Aldrich	100 g	99,9 %	68 000
<i>AuCl</i>	Sigma-Aldrich	5 g	99,9 %	228 000
<i>AuCl₃</i>	Sigma-Aldrich	5 g	99 %	155 200
<i>KAu(CN)₂</i>	Sigma-Aldrich	5 g	98 %	105 800
<i>ChCl</i>	Sigma-Aldrich	25 kg	98 %	33
<i>ChCl</i>	Sigma-Aldrich – Bulk	225 kg	98 %	12
<i>ChCl</i>	Brenntag	5 kg	Food grade	2,4
<i>EG</i>	Sigma-Aldrich	30 kg	Technical	14,9
<i>EG</i>	Sigma-Aldrich – Bulk	30 kg	Technical	8
<i>EG</i>	Brenntag	28 kg	Technical	1,6
<i>GBL</i>	Sigma-Aldrich	20 kg	Technical	48
<i>GVL</i>	Sigma-Aldrich	10 kg	Technical	62,2
<i>Au</i>	Cookson – 03/12/21	-	-	50 393
<i>Pd</i>	Cookson – 03/12/21	-	-	49 390
<i>HCl</i>	Ectra	185 L	37 %	3,62
<i>HNO₃</i>	Ectra	200 L	69,5 %	2,53
<i>H₂SO₄</i>	Ectra	200 L	96 %	1,89
<i>HCl</i>	CEDILOR	Citerne	35 %	0,3
<i>H₂SO₄</i>	CEDILOR	Citerne	98 %	0,2

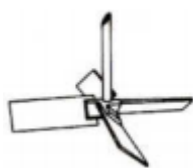
Tableau IV-23 - Coût des matières premières considérées : Estimation coût de production liquide ionique – Iolitec – B. Iliev – ILMAT VI 2021 (Liquide ionique type 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanométhamide C₄C₁Im TCM)

<i>Production</i>	<i>Prix au kg</i>
<i>Laboratoire – Petite échelle</i>	500 €
<i>Moyenne échelle</i>	250 €
<i>Industrielle – réaliste</i>	65 €
<i>Industrielle - idéale</i>	30 €

Tableau IV-24 - Données de l'analyse énergétique du procédé

<i>Paramètre</i>	<i>Pd</i>	<i>Au</i>	<i>unité</i>
<i>Température</i>	313,15		K
<i>Masse volumique</i>	1,06		g.mL ⁻¹
<i>Viscosité</i>	0,016		Pa.s
<i>Conductivité</i>	1,65		S.m ⁻¹
<i>Cours du métal</i>	50	50	€.g ⁻¹
<i>Cout électricité</i>	0,16		€.kW ⁻¹
<i>Cout LI + sel métallique</i>	0,55	2,41	€.g ⁻¹
<i>Capacité</i>	703		J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
<i>ρ(métal)</i>	11,9	19,3	g.cm ⁻³
<i>[Métaux]</i>	25	40	mol.m ⁻³
<i>Volume réacteur (V)</i>	0,15	0,15	m ³
<i>Volume électrolyte (V_E)</i>	0,1	0,1	m ³
<i>Surface électrode (S)</i>	0,7	0,7	m ²
<i>Distance inter-électrodes (L)</i>	0,01	0,01	m
<i>Tension de cellule (U)</i>	1	0,3	V
<i>Vitesse du procédé</i>	1	2	mg.h ⁻¹ .cm ⁻²
<i>Vitesse du procédé</i>	0,00194	0,00389	g.s ⁻¹
<i>Rendement électrolytique (η)</i>	100 %	100 %	
<i>Résistance ohmique (R_e)</i>	8,66E-03	8,66E-03	Ω
<i>Tension U_{réelle} = U + R_eI</i>	1,03	0,316	V
<i>Puissance électrochimique</i>	3,63	0,6	W
<i>Energie thermique chauffage</i>	0,41		kWh
<i>Nombre de puissance (N_p)</i>	1,5		
<i>Vitesse de l'agitation (N)</i>	3,33		tour.s ⁻¹
<i>Diamètre de l'agitateur (D)</i>	0,10		m
<i>Puissance d'agitation</i>	0,59		W
<i>Nombre de Reynolds (Re)</i>	2210		

Schéma de l'agitateur axial sélectionné [29]



Annexe IV-9 :

Tableau IV-25 - Comparaison des impacts environnementaux de 1 kg de HCl (30 % en solution), de l'acide nitrique (50% en solution) et de l'éthylène glycol – EF 3.0 Method (adapted) V1.00 / EF 3.0 normalization and weighting set / Eco-invent

<i>Catégorie d'impact</i>	<i>HCl in 30 % solution state {RER} hydrochloric acid production, from the reaction of hydrogen with chlorine Cut-off, U</i>	<i>Nitric acid in 50 % solution state {RER} market for nitric acid, without water, in 50 % solution state Cut-off, U</i>	<i>Ethylene glycol {RER} production Cut-off, U</i>
<i>Climate change (kg CO₂ eq)</i>	0,94635258	3,2052623	1,5986761
<i>Ozone depletion (kg CFC11 eq)</i>	6,00E-07	1,27E-07	4,5870536E-8
<i>Ionising radiation (kg kBq U-235 eq)</i>	0,38274294	0,047080697	0,26877038
<i>Photochemical ozone formation (kg NMVOC eq)</i>	0,002604412	0,007407066	0,0047402815
<i>Particulate matter (disease inc.)</i>	2,79E-08	9,88E-08	4,1382803E-8
<i>Human toxicity, non-cancer (CTUh)</i>	2,86E-07	1,22E-08	1,6693634E-8
<i>Human toxicity, cancer (CTUh)</i>	8,32E-10	4,66E-10	5,5763296E-10
<i>Acidification (mol H⁺ eq)</i>	0,005944357	0,018839468	0,0064757949
<i>Eutrophication, freshwater (kg P eq)</i>	0,000833261	0,000217515	0,00059331318
<i>Eutrophication, marine (kg N eq)</i>	0,001020452	0,002820737	0,0010878455
<i>Eutrophication, terrestrial (mol N eq)</i>	0,009910732	0,06363191	0,011365001
<i>Ecotoxicity, freshwater (CTUe)</i>	25,610094	72,069336	15,246492
<i>Land use (Pt)</i>	5,5147194	2,6590889	3,815032
<i>Water use (m³ depriv.)</i>	0,99043687	0,71889479	0,98653288
<i>Resource use, fossils (MJ)</i>	18,03061	12,210348	47,069514
<i>Resource use, minerals and metals (kg Sb eq)</i>	3,63E-05	2,54E-05	2.9818854E-5

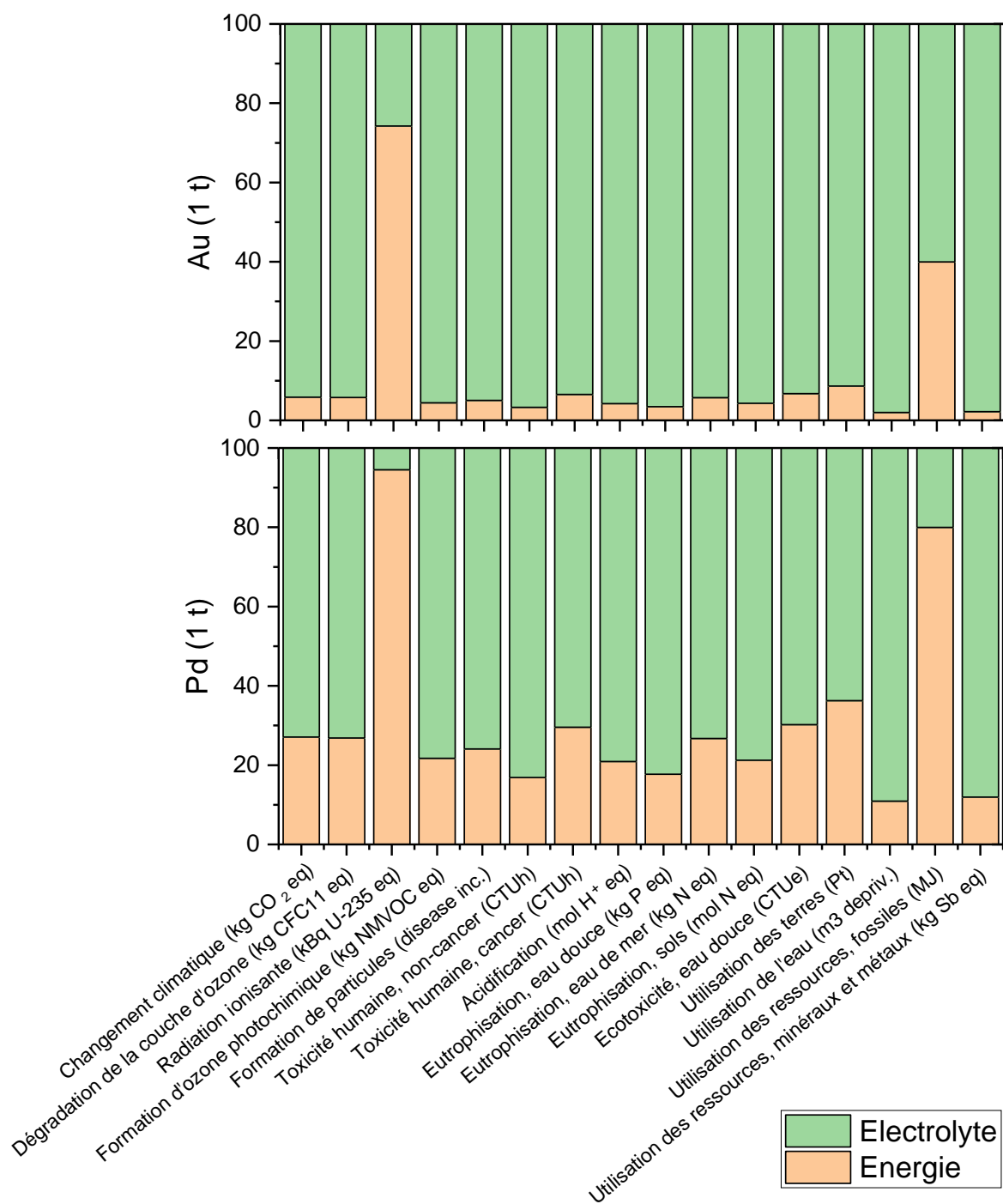


Figure IV-28 - Comparaison des impacts dus à l'énergie utilisée et à la quantité d'Electrolyte (ChCl:EG 1:3) nécessaire lors du procédé EL-ECD utilisé pour produire une tonne d'or (haut - 0,1 m³ d'électrolyte / v = 2 mg.h⁻¹.cm⁻² / rdt. = 100 %) ou de palladium (bas - 0,1 m³ d'électrolyte / v = 1 mg.h⁻¹.cm⁻² / rdt. = 100 %)

Energie électrique : Electricity, medium voltage {FR} | market for | Cut-off, U – base EcoInvent

Bibliographie

- [1] B. May, M. Lexow, N. Taccardi, H.-P. Steinrück, et F. Maier, « Reactions of a Polyhalide Ionic Liquid with Copper, Silver, and Gold », *ChemistryOpen*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2019, doi: 10.1002/open.201800149.
- [2] V. Kudryk et H. H. Kellogg, « Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solution », *JOM*, vol. 6, n° 5, Art. n° 5, mai 1954, doi: 10.1007/BF03398872.
- [3] M. Paunovic et M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*. Wiley, 2006.
- [4] B. Scharifker et G. Hills, « Theoretical and experimental studies of multiple nucleation », *Electrochimica Acta*, vol. 28, n° 7, p. 879-889, juill. 1983, doi: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [5] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, et T. G. Srinivasan, « Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, Art. n° 24, août 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.049.
- [6] A. Bewick, M. Fleischmann, et H. R. Thirsk, « Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 58, n° 0, p. 2200-2216, janv. 1962, doi: 10.1039/TF9625802200.
- [7] Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, et K. Toshima, « Electrodeposition of gold in an amide-type ionic liquid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n° 3, Art. n° 3, 2014.
- [8] L. Komsiyiska et G. Staikov, « Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻ », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, Art. n° 2, déc. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.013.
- [9] I. E. Espino-López et al., « Palladium nanoparticles electrodeposition onto glassy carbon from a deep eutectic solvent at 298 K and their catalytic performance toward formic acid oxidation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 1, Art. n° 1, 2019, doi: 10.1149/2.0251901jes.
- [10] L. Heerman et A. Tarallo, « Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients », *Electrochem. Commun.*, vol. 2, n° 2, p. 85-89, févr. 2000, doi: 10.1016/S1388-2481(99)00144-7.
- [11] F. Soma, Q. Rayée, M. Bougouma, C. Baustert, C. Buess-Herman, et T. Doneux, « Palladium electrochemistry in the choline chloride-urea deep eutectic solvent at gold and glassy carbon electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 345, p. 136165, juin 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136165.
- [12] W. Zhang et B. Pesic, « Electrochemical Behavior of PdCl₂ in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid at Pt-Ir Electrode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, n° 7, p. 072506, juill. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac14d7.
- [13] Y. Bando, Y. Katayama, et T. Miura, « Electrodeposition of palladium in a hydrophobic 1-n-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room-temperature ionic liquid », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 1, Art. n° 1, nov. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.074.
- [14] R. Winand, « Electrocrystallization: Fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, n° 5, p. 377-385, mai 1991, doi: 10.1007/BF01024572.
- [15] J. Cui et L. Zhang, « Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, n° 2-3, Art. n° 2-3, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- [16] C. Hagelüken, « Recycling of Electronic Scrap at Umicore. Precious Metals Refining », vol. 12, p. 111-120, juin 2006.
- [17] M. A. Topçu, V. Kalem, et A. Rüsen, « Processing of anode slime with deep eutectic solvents as a green leachant », *Hydrometallurgy*, vol. 205, 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105732.
- [18] E. Billy, « Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte », PhD Thesis, Grenoble, 2012.
- [19] A. P. Abbott et al., « Ionometallurgy: Designer redox properties for metal processing », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 36, Art. n° 36, 2011, doi: 10.1039/c1cc13616j.
- [20] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W. O. Karim, et K. S. Ryder, « Anodic dissolution of metals in ionic liquids », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, n° 6, Art. n° 6, déc. 2015, doi: 10.1016/j.pnsc.2015.11.005.
- [21] M. Balva, « Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC », PhD Thesis, 2017.
- [22] M.-L. Doche, A. Mandroyan, M. Mourad-Mahmoud, V. Moutarlier, et J.-Y. Hihn, « An ultrasonic-assisted process for copper recovery in a des solvent: Leaching and re-deposition », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 121, p. 90-96, 2017, doi: 10.1016/j.cep.2017.08.006.
- [23] J. M. Hartley et al., « EXAFS Study into the Speciation of Metal Salts Dissolved in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 12, Art. n° 12, juin 2014, doi: 10.1021/ic500824r.
- [24] D. Pletcher et F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993. doi: 10.1007/978-94-011-2154-5.
- [25] F.-Y. Su, J.-F. Huang, et I.-W. Sun, « Galvanostatic Deposition of Palladium-Gold Alloys in a Lewis Basic EMICl-BF₄ Ionic Liquid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, janv. 2004, doi: 10.1149/1.1819835.
- [26] P. Blazy et E.-A. Jdid, « Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre », *Tech. Ing. - Matér. Élabor. Recycl. Métaux*, vol. M2241 V1, n° Techniques de l'ingénieur, 2001, doi: 10.51257/a-v1-m2241.
- [27] C. Zhu, S. Xue, R. Ikram, X. Liu, et M. He, « Experimental Study on Isobaric Molar Heat Capacities of a Deep Eutectic Solvent: Choline Chloride + Ethylene Glycol », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, n° 2, p. 690-695, févr. 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b00931.
- [28] M. Roustan, J.-C. Pharamond, et A. Line, « Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base », *Tech. Ing. - Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, vol. J3800 V1, août 2015, doi: 10.51257/a-v1-j3800.
- [29] M. Roustan, « Agitation. Mélange - Caractéristiques des mobiles d'agitation », *Tech. Ing. - Opérations Unit. Génie Réaction Chim.*, vol. J3802 V2, p. 16, 2005.
- [30] S. P. F. Costa, A. M. O. Azevedo, P. C. A. G. Pinto, et M. L. M. F. S. Saraiva, « Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio)degradability », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 11, Art. n° 11, juin 2017, doi: 10.1002/cssc.201700261.

- [31] Q. Wen, J.-X. Chen, Y.-L. Tang, J. Wang, et Z. Yang, « Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents », *Chemosphere*, vol. 132, p. 63-69, août 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.061.
- [32] B. Pawłowska, A. Telesiński, et R. Biczak, « Phytotoxicity of ionic liquids », *Chemosphere*, vol. 237, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124436.
- [33] P. de Moraes, F. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, et S. P. M. Ventura, « Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 12, Art. n° 12, déc. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01124.
- [34] M. Rogošić et K. Zagajski Kučan, « Deep eutectic solvent based on choline chloride and propylene glycol as a potential medium for extraction denitrification of hydrocarbon fuels », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 161, p. 45-57, sept. 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2020.06.012.
- [35] « ISO - ISO 14000 — Management environnemental », ISO. <https://www.iso.org/fr/iso-14001-environmental-management.html>
- [36] V. G. Maciel, D. J. Wales, M. Seferin, C. M. L. Ugaya, et V. Sans, « State-of-the-art and limitations in the life cycle assessment of ionic liquids », *J. Clean. Prod.*, vol. 217, p. 844-858, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.133.
- [37] I. Juneidi, M. Hayyan, et M. A. Hashim, « Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 102, Art. n° 102, oct. 2015, doi: 10.1039/C5RA12425E.

Conclusion générale :

L'or et le palladium représentent la majeure partie de la valeur des téléphones portables ou autres objets électroniques qui composent nos déchets électroniques. Par conséquent, la viabilité du recyclage de ces objets repose sur la récupération de ces métaux. Cependant, ces appareils sont très complexes car ils sont composés à parts égales de matériaux polymères, de céramiques et de métaux. Actuellement, l'effort de recyclage de ces déchets se focalise sur cette dernière fraction qui contient elle-même une trentaine d'éléments différents. La récupération des métaux précieux présents dans cette fraction débute par une succession de procédés **physiques** et **pyrométallurgiques** permettant de les séparer des métaux de base (fer, aluminium, plomb). Une étape d'électroraffinage permet ensuite de récupérer le cuivre et de concentrer les métaux précieux dans un résidu appelé boue anodique. Celle-ci est traitée par divers procédés chimiques (cyanuration pour l'or, eau régale ou chloration pour les platinoïdes) ou électrochimiques selon sa composition. Malgré leur maturité technologique, les voies **hydrométallurgiques** de récupération de l'or et du palladium présentent des limites environnementales et de sécurité (toxicité, corrosion).

Une solution alternative d'électroraffinage basée sur l'utilisation des solvants ioniques (liquides ioniques ou solvants eutectiques profonds) a été proposée dans ce travail. Cette solution doit garantir la dissolution à l'anode et la récupération simultanée à la cathode du métal cible. Elle doit également assurer la stabilité de l'électrolyte utilisé pour limiter les effluents générés, dans l'optique d'obtenir un procédé plus respectueux de l'environnement par rapport aux solutions déjà existantes.

Pour ce procédé, l'électrolyte doit présenter de nombreuses caractéristiques. Premièrement, il doit être **liquide** sur une large gamme de températures. Ensuite, il doit permettre **d'oxyder** le métal cible à bas potentiel et de le **solubiliser** en grande quantité. Il doit également être **stable à l'air** (ne pas subir d'hydrolyse ou d'oxydation), stable **thermiquement** et **électrochimiquement** (pas de réduction ou d'oxydation du solvant) au cours de l'électrolyse pour être recyclé. Enfin, il doit posséder les **meilleures propriétés de transport possibles** (faible viscosité, conductivité ionique élevée) pour améliorer les performances (vitesse, coût énergétique) du procédé.

Dans le premier chapitre, grâce à une approche bibliographique, une première sélection de solvants ioniques remplissant ces conditions a été réalisée. Des mélanges spécifiques de liquides ioniques ont été utilisés. Ils associent un liquide ionique diluant, avec de bonnes propriétés de transport et une bonne stabilité électrochimique, et un liquide ionique complexant, permettant de faciliter la dissolution des métaux. Les solvants eutectiques profonds (DES) sélectionnés sont composés de chlorure de choline (apportant l'halogénure nécessaire) et d'un donneur de liaison hydrogène de petite taille (éthylène glycol, urée). Ces solvants sont liquides sur une large gamme de température, stables et possèdent des propriétés de transport qui ne sont pas rédhibitoires pour un procédé électrochimique.

Dans le deuxième chapitre, le choix de solvants a été affiné : la présence d'un anion complexant usuel des métaux précieux (halogénure, thiocyanate) s'est avérée obligatoire pour permettre la dissolution de l'or ou du palladium à faible potentiel. L'anion chlorure est l'anion qui possède le potentiel d'oxydation le plus élevé des anions complexants testés. Les milieux chlorure permettent ainsi d'atteindre les rendements anodiques les plus importants. Le cation ou encore la teneur en eau ne modifient pas le comportement anodique de l'or ou du palladium dans les solvants ioniques. Enfin, il apparaît que l'électrodéposition des métaux est réalisable au sein de la fenêtre de stabilité électrochimique des solvants ioniques « chlorés » permettant d'envisager une stabilité du solvant au cours de l'électrolyse. Les complexes majoritaires obtenus après dissolution électrochimique sont

vraisemblablement AuCl_2^- et PdCl_4^{2-} . Les données de limite de solubilité de ces complexes n'ont pas pu être obtenues au cours de ce travail mais des concentrations en métaux de l'ordre de la centaine de mmol.L^{-1} (10 à 20 g.L^{-1}) ont pu être atteintes selon les solvants utilisés.

Le troisième chapitre s'est focalisé sur la caractérisation et l'optimisation des propriétés de transport des électrolytes. En effet, dans la majorité des solutions complexantes étudiées, la dissolution anodique et l'électrodéposition cathodique sont contrôlées par la diffusion : la vitesse est dépendante de la concentration en espèces actives, des coefficients de diffusion de ces espèces (inversement proportionnels à la viscosité) et de l'épaisseur de la couche de diffusion (liée à l'agitation). Pour obtenir des viscosités faibles ainsi que des conductivités élevées, les espèces suivantes ont été choisies :

- pour les mélanges de liquides ioniques : des cations imidazolium à chaîne alkyle courte (2 à 4 carbones), un anion diluant bistriflimide (NTf_2^-) faiblement basique et une concentration en anion complexant faible de 0,1 M ;
- pour les DES : les mélanges de chlorure de choline et d'éthylène glycol de composition ChCl:EG allant de 1:2 à 1:6.

Les propriétés de transport de ces DES peuvent être modulées par ajout d'eau. Cet additif s'ajoute naturellement à l'électrolyte lorsque ce dernier est à l'air libre sans modifier la structure du solvant.

A partir de ces observations, le Chapitre IV a présenté une première étude du procédé EL-ECD en milieu mono-élémentaire pour ChCl:EG (1:2) et le mélange ChCl:EG (1:3) qui sont les électrolytes les plus pertinents. Le procédé présente des rendements faradiques (électrodissolution et électrodéposition) de 100 % pour l'or tandis que le rendement d'électrodéposition du palladium peut être inférieur à cette valeur à cause de la réduction de l'eau qui a lieu dans la même zone de potentiels. Les métaux sont récupérés sous leur forme métallique. Les vitesses de dépôt et les morphologies de dépôt sont modifiables en jouant sur la température, l'agitation, la concentration métallique ou le potentiel imposé. Dans ce travail, une densité de courant de 180 A.m^{-2} pour la récupération du palladium a été atteinte, ce qui démontre la possibilité d'obtenir des densités de courant équivalentes aux procédés industriels dans des solvants ioniques. Il est ainsi possible d'atteindre des vitesses de procédé suffisantes pour produire annuellement quelques tonnes de métaux.

Ce procédé semble donc applicable à l'électro-raffinage de l'or ou du palladium dans des cellules similaires à celles utilisées dans l'industrie. Son avantage majeur repose sur l'utilisation d'un solvant plus stable et moins toxique que les solutions aqueuses conventionnelles. Cela offre la possibilité de concevoir des procédés en cycle fermé sans perte d'électrolyte. Ce procédé peut trouver sa place dans de petites unités de traitement de DEEE. Il peut également trouver des applications dans l'industrie du traitement de surface car il permet, dans certaines conditions, d'obtenir des dépôts brillants et lisses.

En revanche, la compréhension de nombreux phénomènes reste à consolider.

Premièrement, une étude EXAFS est nécessaire pour élucider définitivement les questions de spéciation et déterminer si d'autres complexes interviennent lors des étapes de dissolution et récupération. Un intérêt particulier devra être porté au complexe Au(I) et à sa dismutation, observable dans ChCl:EG 1:2 . Cette réaction risque, en effet, de modifier la concentration métallique et le mécanisme réactionnel impliqué lors du procédé et donc de réduire sa productivité.

Il est ensuite nécessaire d'optimiser la morphologie des dépôts. Dans l'état actuel de l'étude, ils sont dendritiques dans le cas de l'or ou peu adhérents dans le cas du palladium. Cela impose un raclage des électrodes fréquent ou un système de soutirage de la cuve pour récupérer le dépôt. La morphologie de dépôt est sensible à de nombreux paramètres expérimentaux (température, agitation,

concentration métallique, potentiel/densité de courant imposé). Une étude approfondie est donc nécessaire pour l'optimiser (cellule de Hull par exemple pour l'optimisation de la densité de courant).

Une étude approfondie pour optimiser la quantité d'eau contenue dans les électrolytes est également nécessaire à ce stade. En effet, l'eau permet d'améliorer les propriétés de transport des électrolytes mais elle semble augmenter la vitesse de la réaction de dismutation de Au(I) et diminuer le rendement d'électrodéposition du palladium.

Ensuite, la dissolution des métaux dans *ChCl:EG 1:2* n'est pas sélective, notamment si ceux-ci se trouvent sous forme d'alliages après les étapes préalables de pyrométallurgie du traitement des DEEE. Un **prétraitement chimique sera donc nécessaire pour concentrer** les métaux cibles avant électrodissolution de l'anode. Cependant, le liquide ionique $C_4C_1Im\ SCN$ permet de dissoudre sélectivement l'or par rapport aux platinoïdes. D'un autre côté, l'électrodéposition sélective de l'or par rapport à Pd, Ag, Cu est réalisable dans tous les électrolytes. Cependant, elle conduit à un appauvrissement indésirable de la solution en or. L'étude de l'électrodéposition sélective devra être poursuivie en étudiant le comportement électrochimique pour différentes compositions en métaux (dépôt d'alliage, co-dépôt ou dépôt sélectif). Ces aspects de sélectivité seront à considérer selon le déchet visé.

Il est en effet primordial d'appliquer ce procédé en conditions réelles pour déterminer le taux de recyclage de solvant, les impuretés métalliques majoritaires et les espèces issues de la dégradation de l'électrolyte. Cela permettrait de continuer les analyses technico-économiques et d'impact environnemental réalisées en fin de thèse. Ces analyses révèlent que le coût associé à l'électrolyte est très élevé surtout à cause de sa concentration en métaux. De plus, l'impact environnemental et le coût du procédé lié à l'apport énergétique (chauffage, agitation et électrolyse) est négligeable devant celui lié à la formulation de l'électrolyte (sel métallique dans le DES). Ainsi, l'hypothèse du cycle fermé de l'électrolyte doit être vérifiée pour permettre de limiter le coût et l'impact environnemental du procédé. Une fois cette étude finalisée, il serait judicieux de réaliser l'analyse de cycle de vie comparative entre ce procédé et les procédés existants en milieux aqueux pour estimer l'intérêt environnemental des solvants ioniques pour la récupération des métaux précieux.

Résumés

Titre : Etude des milieux liquides ioniques et solvants eutectiques profonds pour la valorisation électrochimique des métaux précieux à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques.

L'augmentation grandissante de la quantité de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sur Terre, associée à leurs grandes teneurs en métaux, pousse de plus en plus les acteurs internationaux de la recherche académique et industrielle à développer leur recyclage et, en particulier, la valorisation de la fraction métallique qu'ils contiennent. Le traitement de ces matières complexes (polymétalliques, composites...) s'appuie sur un grand nombre d'étapes successives dont des procédés pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques peu respectueux des principes de la chimie verte en ce qui concerne la génération de déchets (effluents, fumées...) et la sécurité des travailleurs. Pour les métaux nobles comme l'or ou le palladium, des solutions acides concentrées ou des réactifs toxiques tels que les cyanures sont nécessaires pour récupérer le métal pur. Ce travail de thèse vise à rompre avec la chimie conventionnelle pratiquée depuis plus d'un siècle dans le domaine de la métallurgie extractive via l'utilisation de nouveaux types de solvants : les liquides ioniques (LI) et les solvants eutectiques profonds (DES). Associés à l'électrochimie, ils permettent de mettre en œuvre un procédé d'électrolixiviation/électrodéposition directe (EL-ECD) de dissolution du déchet à l'anode et de récupération simultanée du métal cible à la cathode. Une étude visant à comprendre l'impact de la nature de ces solvants ioniques sur les propriétés de solubilisation et d'oxydation des métaux précieux ou de transport de matière (viscosité, conductivité ionique) a été menée. Parmi de nombreux électrolytes, *ChCl:EG 1:2* et les mélanges de liquides ioniques à cation imidazolium $C_4C_1Im (NTf_2)_{1-x}Cl_x$ ont montré des propriétés intéressantes pour l'application visée. Une preuve de concept et une optimisation du procédé EL-ECD pour la récupération de Au et Pd en milieu mono-élémentaire dans les mélanges *ChCl:EG* ont été réalisées. Les rendements faradiques et les vitesses de récupération obtenus permettent d'envisager une application pour de petites unités de traitement des DEEE.

Mots-clés : Electrochimie, Liquides ioniques, Hydrométallurgie, Métaux précieux, Solvants eutectiques profonds

Title: Study of ionic liquids and deep eutectic solvents for the electrochemical recovery of precious metals from waste electrical and electronic equipment.

The growing increase of waste electrical and electronic equipments (WEEE) on Earth, associated with their high metal contents are driving academic and industrial researchers to develop their recycling and in particular the recovery of the metal fraction they contain. The treatment of these complex materials (polymetallic, composites, etc.) is based on several successive stages including pyrometallurgical or hydrometallurgical processes that do not follow the Green Chemistry principles (waste generation, worker safety). Indeed, concentrated acidic solutions or toxic reagents such as cyanides are necessary to recover pure noble metals such as gold (Au) or palladium (Pd). This PhD work aims to break with the conventional chemistry practiced for over a century in the field of extractive metallurgy with the use of new kind of solvents: ionic liquids (IL) and deep eutectic solvents (DES). The combination of these solvents with electrochemical techniques allows implementing an ElectroLixiviation-ElectroChemical Deposition process (EL-ECD) with waste dissolution at the anode and the simultaneous recovery of the target metal at the cathode without any solvent degradation. A screening was carried out to understand the impact of the nature of ionic solvents on precious metal oxidation properties and mass transport properties (viscosity, ionic conductivity). Among many electrolytes, *ChCl:EG 1:2* and imidazolium-based ionic liquid mixtures $C_4C_1Im (NTf_2)_{1-x}Cl_x$ exhibit interesting properties for the aimed application. A proof of concept and an optimization of this process for Au and Pd recovery in a monometallic medium in *ChCl:EG* mixtures were carried out. Faradic yield and recovery rate reached are suitable for an application in small WEEE treatment units.

Keywords: Electrochemistry, Ionic liquids, Hydrometallurgy, Precious Metals, Deep Eutectic Solvents