



HAL
open science

Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC

Maxime Balva

► **To cite this version:**

Maxime Balva. Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC. Génie chimique. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT: 2017LORR0375 . tel-01811053

HAL Id: tel-01811053

<https://theses.hal.science/tel-01811053>

Submitted on 8 Jun 2018

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 et Electrochimie

Présentée par : **MAXIME BALVA**

Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC

Soutenue publiquement à Metz le 22 Novembre 2017 devant le jury composé de :

Daniel MEYER	Directeur de recherche Institut de Chimie Séparative Marcoule France	Rapporteur
Pierre CHAMELOT	Professeur LGC, Université de Toulouse, France	Rapporteur
François LAPICQUE	Directeur de recherche LRGP/ENSIC, Nancy, France	Examineur
Juliette SIRIEIX- PLENET	Maître de Conférences Laboratoire PHENIX, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France	Examinatrice
Sophie LEGEAI	Maître de Conférences IJL, Université de Lorraine, Metz, France	Co-directrice de thèse
Eric MEUX	Maître de Conférences HDR IJL, Université de Lorraine, Metz, France	Directeur de thèse
Nathalie LECLERC	Maître de Conférences IJL, Université de Lorraine, Metz, France	Invitée
Emmanuel BILLY	Ingénieur-Chercheur CEA Liten, Grenoble, France	Invité

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

CEA Tech Lorraine – 5 rue Marconi – 57070 Metz

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine et du CEA Tech Lorraine.

Je remercie Mr Eric MEUX (MCF – UL) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et avoir dirigé cette thèse, ainsi que pour son aide et son soutien au quotidien durant ces années de thèse.

Je remercie également Mme Sophie LEGEAI (MCF – UL) pour avoir codirigé cette thèse, pour avoir apporté son expertise dans le domaine des liquides ioniques ainsi que pour m'avoir donné la possibilité de me rendre à de nombreux congrès scientifiques et de m'avoir transmis sa passion pour la recherche.

Je remercie Mr François LAPICQUE (Directeur de recherche LRGP/ENSIC – UL) d'avoir présidé le jury de cette thèse ainsi que pour son aide précieuse apportée lors du développement du démonstrateur technologique.

Je remercie Mme Juliette SIRIEIX-PLENET (MCF - Université Pierre et Marie Curie) pour avoir accepté de juger ce mémoire ainsi que pour les discussions qui en ont découlées.

Je remercie Mr Pierre CHAMELOT (Professeur - Université de Toulouse) et Mr Daniel MEYER (Directeur de recherche - Institut de Chimie Séparative Marcoule) d'avoir participé à mon jury de thèse en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier Mme Nathalie LECLERC (MCF – UL) pour avoir participé au jury de thèse en tant que membre invité mais également pour toute l'aide et le soutien apportés tout au long de cette thèse. Je te remercie également de m'avoir donné la chance de faire de l'enseignement et de m'avoir soutenu et encouragé depuis mes premières années à l'Université. Sans toi je n'en serais très certainement pas là, je ne pourrais jamais assez te remercier.

Je remercie Mr Emmanuel BILLY (Ingénieur-Chercheur - CEA Liten) pour avoir participé au jury de thèse en tant que membre invité ainsi que pour m'avoir accueilli plusieurs fois à Grenoble au sein de son équipe. Merci de m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail.

Je remercie également les personnes qui m'ont entouré tout au long de cette aventure. Les permanents du laboratoire : Nicolas STEIN, pour m'avoir accueilli dans son bureau au cours de la rédaction de ce manuscrit ; Sébastien DILIBERTO et Laetitia GAROUX pour m'avoir formé aux différents équipements du laboratoire, ainsi que pour les conseils précieux. Je tiens tout particulièrement à remercier Stéphanie MICHEL et Laura THIEBAUD, la « team liquide ionique », pour leur soutien et leur bonne humeur au quotidien. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous. Je remercie également Céline DESVIGNES pour sa bonne humeur et son soutien. Merci

également à tous les doctorants que j'ai eu la chance de rencontrer au cours de cette thèse, Claire HAZOTTE, Matthieu MAAS, Jonathan SZYMCZAK, Julien COMEL, Manuel TRESSE, Damien CLAUSE, Mariem MALOUCHE et José BARBOSA. Merci également à Cyril VOLTZ, pour m'avoir aidé au cours de son stage de L3.

Je remercie également les personnes du CEA Tech Lorraine pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe.

Je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'Université et notamment Nicolas, Estelle, Alexandre, Gaëlle, Elodie, Julie et Guillaume.

Je remercie également mes parents, mes deux frères et Magalie pour leur inconditionnel soutien.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : état de l'art.....	3
1. Le platine dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	4
1.1 Les PEMFC	4
1.2 Le platine	8
2. Recyclage de déchets contenant du platine	13
2.1 Chimie du platine en solution aqueuse	13
2.2 Recyclage des catalyseurs à base de platine	15
2.2 Recyclage de PEMFC en fin de vie	17
2.3 Conclusion	23
3. Hydrométallurgie en milieu liquide ionique	24
3.1 Les liquides ioniques - Généralités	24
3.2 Lixiviation en milieu liquide ionique	38
3.3 Electrodeposition du platine en milieu liquide ionique.....	43
4. Conclusion sur l'état de l'art.....	49
Chapitre 2 : choix du liquide ionique	51
1. Présélection de liquides ioniques	52
1.1 Cahier des charges adapté au procédé de traitement envisagé	52
1.2 Présélection.....	53
2. Caractérisation des liquides ioniques présélectionnés	55
2.1 Synthèse des liquides ioniques	55
2.2 Caractérisation physique	56
2.3 Caractérisation électrochimique.....	70
3. Conclusion - Liquides ioniques retenus.....	75
Chapitre 3 : étude réalisée dans les liquides ioniques purs	77
1. Sélection de liquides ioniques adaptés à la lixiviation électrochimique du platine	78
1.1 Montages électrochimiques	78
1.2 Influence de la nature de l'anion	79
1.3 Influence de la longueur de chaîne alkyle portée par le cation	81
2. Influence des paramètres expérimentaux sur la lixiviation électrochimique du platine dans les liquides ioniques à anion chlorure	85
2.1 Dosage du platine par Spectrométrie d'Absorption d'Atomique	85
2.2 Influence de la température	86
2.3 Influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique dans BMIM Cl.....	90
3. Essais d'électrodeposition du platine lixivié électrochimiquement dans BMIM Cl	94
4. Etude de la spéciation du platine dissous par spectrophotométrie UV/visible.....	95

4.1 Développement de la méthode	96
4.2 Analyse des lixiviats	100
5. Conclusion	101
<i>Chapitre 4 : étude réalisée dans les mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl</i>	<i>103</i>
1. Caractérisation physique des mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl	104
1.1 Mesure de densités.....	104
1.2 Mesure de viscosités.....	105
2. Faisabilité du procédé dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M.....	107
2.1 Protocole expérimental	107
2.2 Lixiviation électrochimique du platine.....	108
2.3 Faisabilité de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1M ..	112
3. Influence de la température et de la concentration en chlorures sur la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine	115
3.1 Influence de la température	115
3.2 Influence de la concentration en chlorures.....	116
4. Spéciation du platine lixivié	121
4.1 Spectrophotométrie UV/visible	121
4.2 Etude voltampérométrique	125
5. Conclusion générale sur l'étude réalisée dans les mélanges de liquides ioniques	132
<i>Chapitre 5 : faisabilité du traitement des électrodes d'AME.....</i>	<i>135</i>
1. Essais réalisés sous atmosphère inerte	136
1.1 Stabilité des électrodes dans les conditions expérimentales définies	136
1.2 Lixiviation électrochimique du platine des électrodes d'AME	137
1.3 Couplage lixiviation électrochimique/électrodéposition	140
2. Essais réalisés sous atmosphère ambiante	141
2.1 Essai réalisé dans une solution contenant 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M	141
2.2 Essai réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M	142
3. Conception d'un démonstrateur technologique	145
3.1 Conception de la cellule.....	145
3.2 Paramètres expérimentaux à optimiser	148
4. Conclusion.....	148
Conclusion générale	149

Introduction

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC en anglais) sont l'une des alternatives à l'utilisation des moteurs automobiles habituels, dans le principal but de réduire l'émission de gaz à effet de serre. Les PEMFC sont constituées d'un Assemblage Membrane Electrode (AME) qui représente le cœur de la pile, au sein duquel a lieu la réaction de fonctionnement de la pile. L'AME est constitué de deux électrodes de carbone, sur lesquelles sont immobilisées des nanoparticules de platine servant à catalyser les réactions électrochimiques ayant lieu aux deux électrodes. Les électrodes sont séparées par une membrane polymère en Nafion® jouant le rôle d'électrolyte. Plusieurs verrous empêchent à l'heure actuelle une commercialisation à grande échelle des PEMFC, dont le prix du catalyseur en platine qui représente à lui seul près de la moitié du coût total de la pile.

Le platine, de par son utilisation en tant que catalyseur dans de nombreux domaines d'application, est un élément clé dans notre société. Ses propriétés uniques en font à ce jour un des éléments les plus performants pour des activités catalytiques. En effet, le platine est utilisé en tant que catalyseur dans l'automobile, pour la réduction d'émission de NO_x, mais il peut également être utilisé dans certains procédés chimiques industriels, tels que la fabrication de l'acide nitrique ou du cyanure d'hydrogène. La demande en platine étant en constante augmentation au cours de ces dernières années et les ressources disponibles étant limitées, il est l'un des éléments critiques recensés par l'Union Européenne. Le recyclage du platine contenu dans les PEMFC apparaît donc indispensable, que ce soit d'un point de vue économique, afin de limiter les coûts engendrés par son utilisation, ou d'un point de vue environnemental, afin de limiter la consommation en ressources naturelles.

Aucun procédé de recyclage des PEMFC en fin de vie n'est pour l'instant développé industriellement, et la plupart des travaux présents dans la littérature s'inspirent du traitement à l'eau régale (HNO₃/HCl) habituellement mis en œuvre pour le recyclage de catalyseurs en fin de vie à base de platine. Ce traitement est constitué de plusieurs étapes, dont des étapes de calcination et de lixiviation à l'eau régale, qui entraînent l'émission de gaz "toxiques" pour l'homme et l'environnement. De nombreuses études ont été réalisées afin de remplacer l'eau régale comme réactif de lixiviation, et ainsi éviter l'émission de NO_x, mais aucune alternative ne permet d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec l'eau régale. Quelques travaux font état d'une lixiviation électrochimique du platine contenu sur l'électrode de PEMFC, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'eau régale ou d'autres solutions de lixiviation "agressives". Les lixiviations électrochimiques recensées dans la littérature sont réalisées en milieu chlorhydrique faiblement concentré, les chlorures jouant le rôle de ligand du platine.

Cependant, les vitesses de lixiviation obtenues en milieu aqueux sont extrêmement faibles et ne permettent pas de rivaliser avec le procédé traditionnel à l'eau régale.

L'objet de cette thèse est de développer un procédé de récupération électrochimique du platine contenu dans les électrodes des piles à combustible en milieu liquide ionique. La stabilité électrochimique importante des liquides ioniques ainsi que le caractère complexant de certains d'entre eux devrait permettre de réaliser la lixiviation électrochimique du platine contenu sur l'électrode ainsi que son électrodéposition, idéalement dans une cellule unitaire. De plus, les liquides ioniques possédant une très faible tension de vapeur, ils sont non volatils, contrairement aux solvants organiques usuels, et de fait, leur utilisation n'engendre pas d'émission de composés toxiques. Quelques travaux portent sur l'électrodéposition du platine en milieu liquide ionique, mais peu d'articles font état de la faisabilité de sa lixiviation électrochimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art sur ce sujet. Le principe de la pile à combustible ainsi qu'une revue des ressources et utilisations du platine sont brièvement présentés, de même que les procédés de recyclage de catalyseurs à base de platine développés à l'heure actuelle. Les propriétés des liquides ioniques ainsi que leur utilisation en hydrométallurgie y sont ensuite abordés. Le second chapitre porte sur la sélection de liquides ioniques adaptés au procédé de récupération du platine envisagé, d'après leurs propriétés physico-chimiques. Les troisième et quatrième chapitres présentent la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine dans les liquides ioniques sélectionnés afin d'identifier les conditions opératoires optimales. Le cinquième et dernier chapitre porte quant à lui sur l'étude de la faisabilité du traitement de récupération du platine provenant d'électrodes de PEMFC.

Chapitre 1 : état de l'art

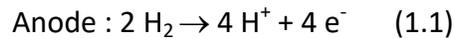
1. Le platine dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	4
1.1 Les PEMFC	4
1.1.1 Principe de fonctionnement.....	4
1.1.2 Utilisation des piles à combustible.....	5
1.1.3 Verrous technologiques et économiques	7
1.2 Le platine	8
1.2.1 Utilisations du platine.....	8
1.2.2 Ressources, réserves et demande.....	11
2. Recyclage de déchets contenant du platine	13
2.1 Chimie du platine en solution aqueuse.....	13
2.2 Recyclage des catalyseurs à base de platine	15
2.2 Recyclage de PEMFC en fin de vie	17
2.2.1 Prétraitement de l'Assemblage Membrane Electrode.....	17
2.2.2 Lixiviation du platine	18
2.2.3 Récupération du platine lixivié.....	23
2.3 Conclusion	23
3. Hydrométallurgie en milieu liquide ionique	24
3.1 Les liquides ioniques - Généralités.....	24
3.1.1 Historique	26
3.1.2 Propriétés physico-chimiques	27
3.1.3 Conclusion	37
3.2 Lixiviation en milieu liquide ionique.....	38
3.2.1 Lixiviation chimique en milieu liquide ionique.....	38
3.2.2 Lixiviation électrochimique de métaux en milieu liquide ionique	40
3.2.3 Conclusion	42
3.3 Electrodéposition du platine en milieu liquide ionique	43
3.3.1 Electrodéposition du platine lixivié électrochimiquement dans les DES	43
3.3.2 Electrodéposition du platine en milieu liquide ionique	44
3.3.3 Conclusion	49
4. Conclusion sur l'état de l'art.....	49

1. Le platine dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

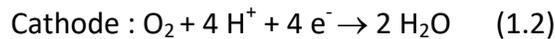
1.1 Les PEMFC

1.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible échangeuse de protons (Figure 1-1) consiste en l'oxydation d'un combustible, l'hydrogène, à l'anode qui conduit à la libération de protons et d'électrons, selon la réaction (1.1) :



Les protons libérés migrent vers la cathode via un électrolyte solide constitué par une membrane polymère en Nafion®. Les électrons circulent quant à eux jusqu'à la cathode à l'aide d'un circuit électrique externe. Les protons et électrons permettent la réduction de l'oxygène présent à la cathode, selon la réaction (1.2), qui conduit à la formation d'eau (réaction (1.3)). Cette réaction est catalysée par des nanoparticules de platine.



Réaction globale de fonctionnement de la pile : $\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$ (1.3)

Le cœur de la pile à combustible, appelé Assemblage Membrane Electrode (AME), est schématisé sur la Figure 1-1.

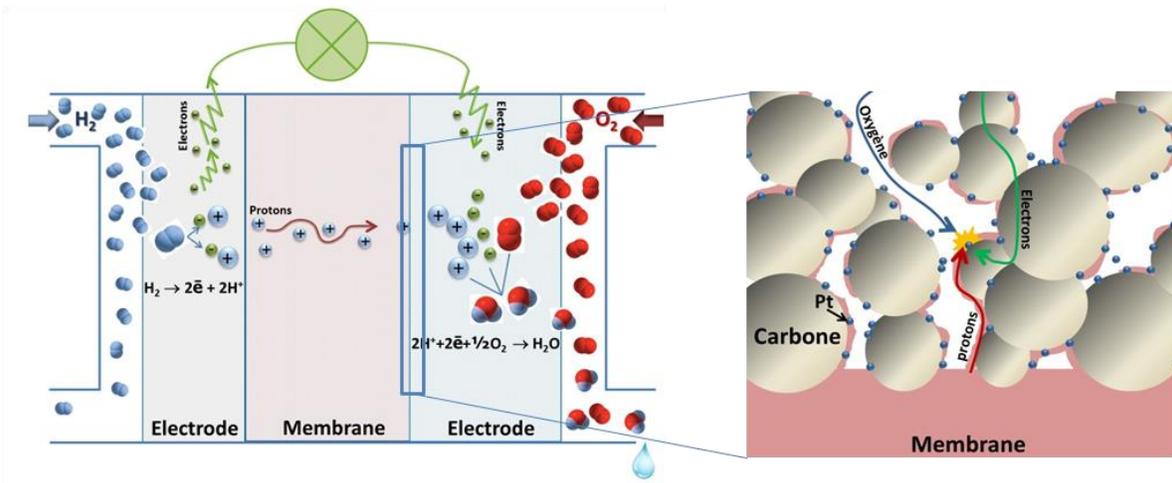


Figure 1-1 : Assemblage Membrane Electrode d'une pile à combustible [1]

L'AME est constitué des deux électrodes, anode et cathode, séparées par la membrane polymère. Elles sont constituées d'un support carboné sur lequel sont immobilisées les

nanoparticules de platine catalysant les réactions électrochimiques. La charge en platine des électrodes est à l'heure actuelle comprise entre 150 et 300 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ [2]. Chaque électrode est constituée d'une couche active, chargée en catalyseur, placée du côté de la membrane, et d'une couche de diffusion, qui assure la circulation des gaz et l'évacuation de l'eau formée.

Les AME sont placés entre deux plaques bipolaires, permettant d'assurer la circulation des réactifs, formant ainsi un empilement ("stack" en anglais). La pile à combustible complète est ensuite obtenue par association de plusieurs stacks (Figure 1-2).

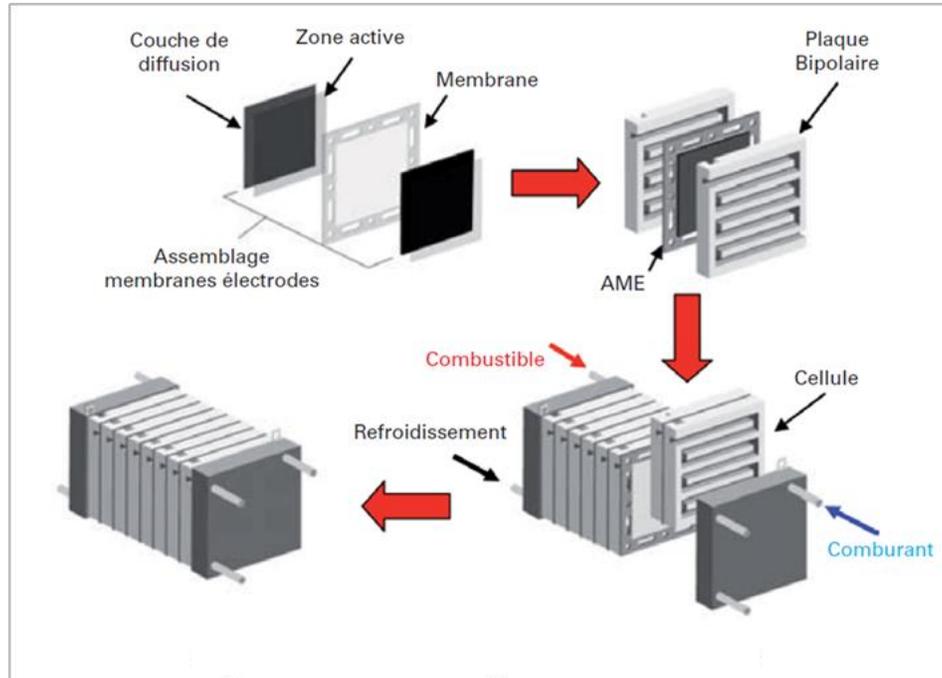


Figure 1-2 : vue éclatée et assemblée d'une pile à combustible [3]

1.1.2 Utilisation des piles à combustible

Les PEMFC fonctionnent pour des températures comprises entre 20 et 100 °C et sont utilisées dans trois domaines principaux qui sont [4]:

- les dispositifs de production d'énergie stationnaire, utilisés en tant que source d'énergie principale ou secondaire. A titre d'exemple, environ 25 % de l'énergie électrique utilisée au Staples Center de Los Angeles aux Etats Unis est fournie par un dispositif stationnaire de piles à combustible. La Corée du Sud est également équipée en dispositifs stationnaires, avec des industries telles que Samsung et LG qui profitent d'un approvisionnement énergétique provenant en partie de l'utilisation de ce type de dispositifs. Concernant l'Europe, un système

stationnaire a été installé en Allemagne. En France, un accord a été signé pour la mise en place d'un générateur de 1 MW à Bordeaux, dans une usine de fabrication de chlorate de sodium, AkzoNobel, qui utilisera l'hydrogène coproduit au sein de l'usine.

- les dispositifs portables, pour des applications ne nécessitant pas de source d'hydrogène dédiée, tels que les chargeurs portables, où l'hydrogène peut être généré in situ.

- le transport, dont les voitures personnelles, les bus et les véhicules spécifiques. Dans le domaine de l'automobile, le leader mondial est Toyota, avec la Toyota Mirai, vendue à 1 500 exemplaires lors de son lancement en 2014 au Japon. Les constructeurs européens ont également développé des prototypes de véhicules à piles à combustible, qui seront mis sur le marché dans les années à venir, tels que la CLG F-Cell de Mercedes-Benz ou l'i8 fuel cell de BMW. Concernant le marché des autobus, plus de 370 véhicules ont été distribués à travers le monde en 2015, avec plus de 300 en Chine.

En 2015, plus de 60 000 dispositifs PEMFC ont été mis sur le marché, ce nombre étant en constante augmentation au cours des dernières années (Figure 1-3) [4].

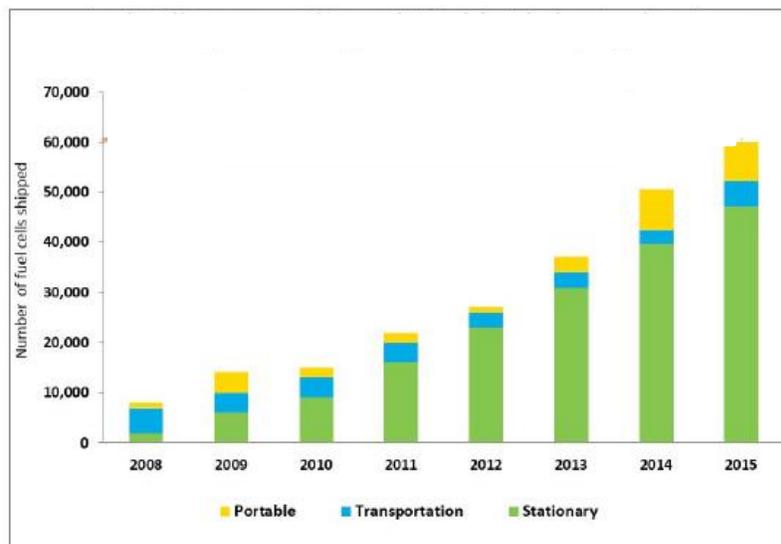


Figure 1-3 : distribution mondiale de PEMFC par secteur d'application [4]

On observe une nette augmentation de la distribution des PEMFC au cours de ces dernières années, passant de moins de 10 000 unités vendues en 2008 à plus de 60 000 en 2015. A l'heure actuelle, le secteur le plus demandeur est le secteur de production d'énergie stationnaire, suivi de celui des dispositifs portables. L'utilisation pour le transport est pour l'heure le domaine le moins représenté. Il est également important de noter que la distribution de ces dispositifs est très variable suivant les régions du monde (Figure 1-4).

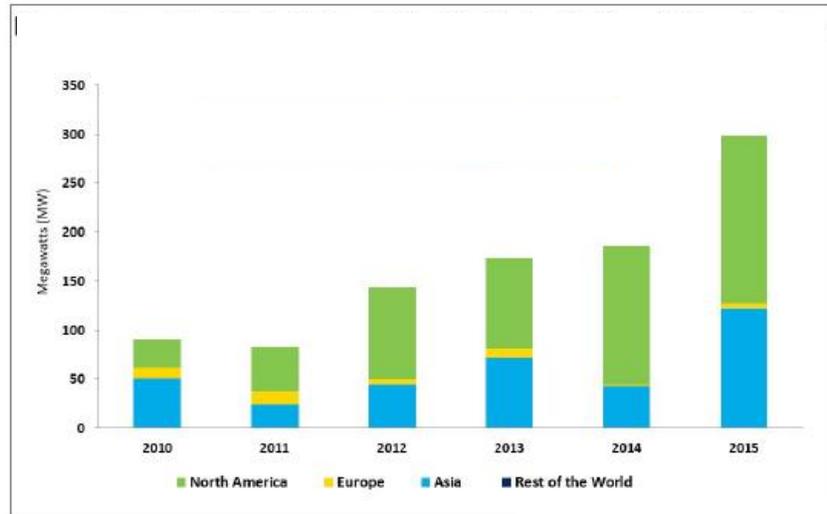


Figure 1-4 : distribution mondiale de PEMFC [4]

L'Amérique du Nord est la région du monde la plus consommatrice en PEMFC, suivie de l'Asie. L'utilisation des PEMFC en Europe est pour l'heure bien plus faible. Deux industries se partagent actuellement la distribution des piles à combustible en Europe, Ceres Power au Royaume Uni et SFC Energy AG en Allemagne.

1.1.3 Verrous technologiques et économiques

Plusieurs verrous doivent être levés pour permettre une utilisation à plus grande échelle des piles à combustible, notamment dans le secteur automobile. Le principal verrou technologique concerne le stockage de l'hydrogène. Le principal verrou économique est le coût des matériaux constitutifs de la pile, notamment la membrane en Nafion® et le catalyseur en platine (Figure 1-5) [2].

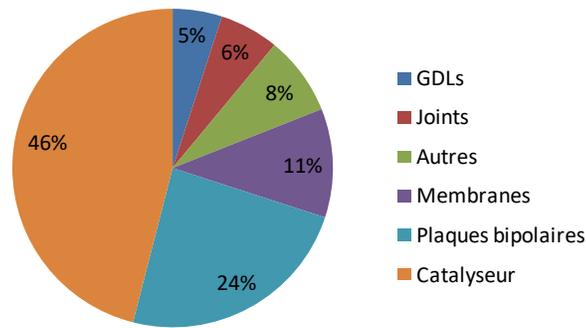


Figure 1-5 : coût des éléments constitutifs d'une PEMFC [2]

Si l'on considère l'ensemble des composants d'une pile à combustible de type PEMFC, le prix du platine représente à lui seul 46 % du coût global. Le dernier verrou concerne l'approvisionnement en platine disponible, ce métal ayant été défini comme critique par l'Union Européenne [5].

1.2 Le platine

Les six métaux du groupe du platine (ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine) sont des métaux très rares et chers, d'où leur appellation de métaux précieux. Les deux platinoïdes les plus abondants sont le palladium et le platine, qui se placent au 70^{ème} rang d'abondance naturelle des éléments.

Les métaux du groupe du platine sont tous, à l'état pur, des métaux de couleur gris-acier à gris-argenté. Les trois platinoïdes légers ont des densités comprises entre 12 et 12,5, tandis que les lourds ont des densités comprises entre 21,45 et 22,59, l'osmium et l'iridium étant les métaux les plus denses.

1.2.1 Utilisations du platine

Le platine est principalement utilisé pour ses propriétés catalytiques, que ce soit dans le domaine des pots catalytiques des voitures et des camions (pour la réduction des émissions de NO_x) mais également pour la catalyse de réactions de production industrielle (raffinage et craquage du pétrole, fabrication de l'acide nitrique...). Les propriétés catalytiques du platine sont également mises à profit dans le marché en émergence des PEMFC. Les autres utilisations du platine sont liées à son inaltérabilité (bijouterie, ustensiles de laboratoire...). En fonction du domaine d'utilisation, le platine peut être utilisé sous différentes formes (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : principaux composés du platine utilisés dans l'industrie [5]

Composé	Formule	Usages
Platine métallique	Pt	Catalyse, instruments de laboratoire, joaillerie...
Dichlorure de platine	PtCl ₂	Catalyse
Tétrachlorure de platine	PtCl ₄	Catalyse
Dioxyde de platine	PtO ₂	Catalyse
Acide chloroplatinique	H ₂ PtCl ₆	Produit intermédiaire pour la fabrication des autres composés
Hexachloroplatinate de potassium	K ₂ PtCl ₆	Photographie
Tétrachloroplatinate de potassium	K ₂ PtCl ₄	Photographie, production des composés bivalents de platine
Hexachloroplatinate d'ammonium	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	Procédés de séparation du platine, platinage, fabrication de mousse de platine
Cis-diamine-dichloroplatine ("cisplatine")	PtCl ₂ (NH ₃) ₂	Médecine (chimiothérapie)

La répartition de l'utilisation du platine dans les différents domaines est illustrée sur la Figure 1-6.

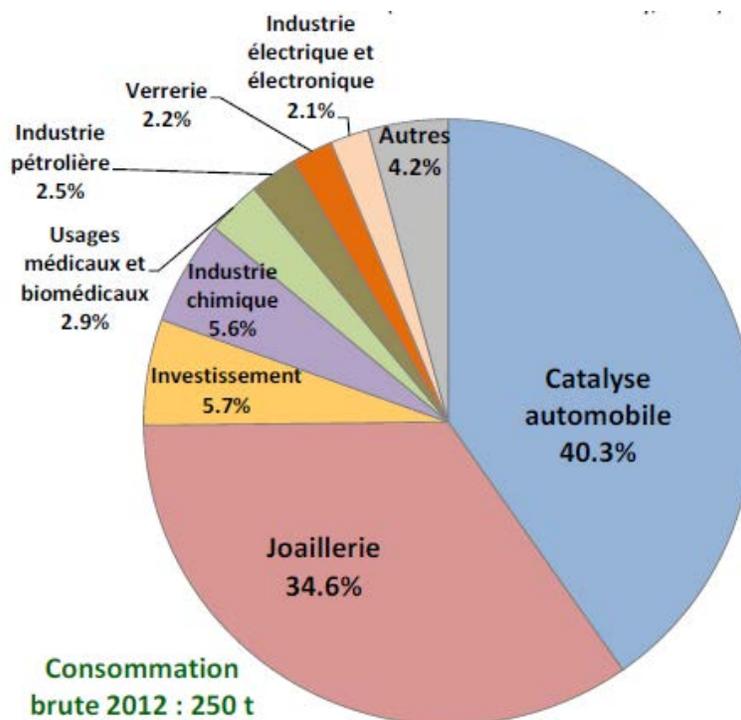


Figure 1-6 : répartition des usages du platine dans le monde en 2012 [6]

Le platine est principalement utilisé dans le domaine de la catalyse automobile, à hauteur de 40,3 %, suivi du domaine de la joaillerie, à 34,6 %. La répartition de la demande en platine est très variable suivant les régions géographiques. En effet, l'utilisation majoritaire du platine en Chine se fait dans le domaine de la joaillerie (84,6 %), tandis qu'en Europe, ce secteur ne représente que 9,1 % de la demande. Le secteur majoritaire en Europe est celui de la catalyse automobile, à hauteur de 67,2 % [6].

La demande en platine est en constante évolution depuis 1975 (Figure 1-7) et risque de connaître une nouvelle augmentation significative avec l'émergence de la filière piles à combustible. En effet, le rapport "Panorama 2012 du marché des platinoïdes", réalisé par le BRGM, prévoit une demande de 200 tonnes de platine pour 2030, en faisant l'hypothèse de l'utilisation de 20 g de platine par voiture et de 10 millions de voitures à piles à combustible produites. Cette demande correspond au double de la consommation actuelle du secteur automobile, ce qui en ferait le secteur le plus consommateur de platine.

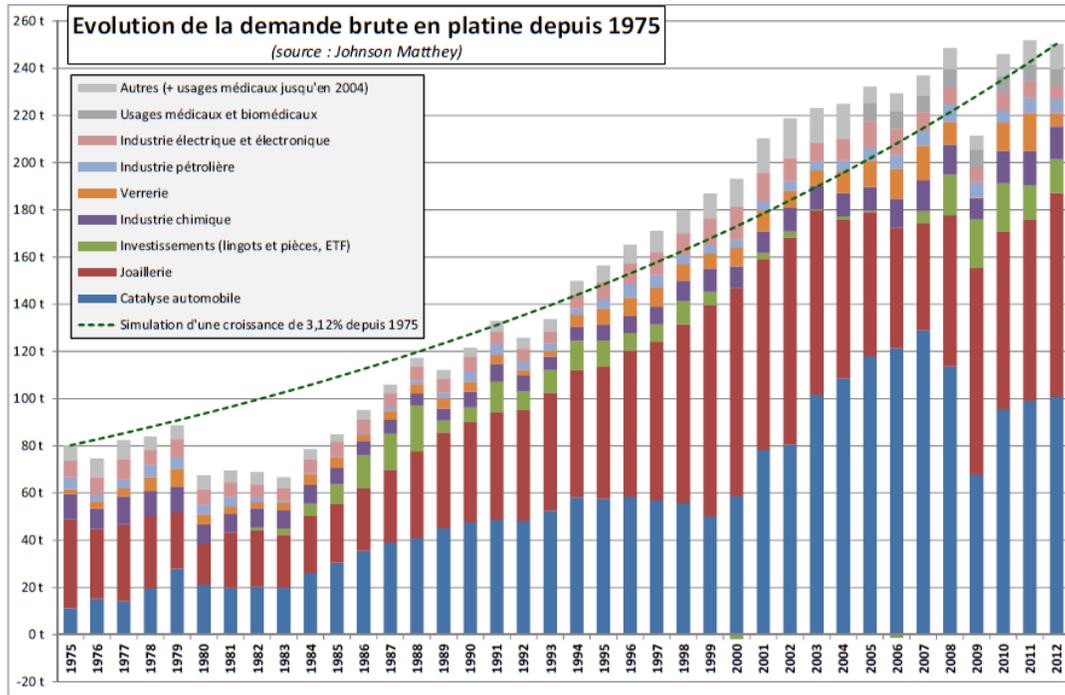


Figure 1-7 : évolution de la demande en platine depuis 1975 [6]

1.2.2 Ressources, réserves et demande

Les six métaux du groupe du platine sont situés entre les 70^e et 80^e rang d'abondance des métaux dans la croûte terrestre, le platine se trouvant à hauteur de 5 ppb dans la croûte terrestre.

Les minerais du groupe du platine sont presque toujours associés entre eux, dans des proportions variables. On peut principalement les trouver sous forme native ou d'alliage, mais également dans des composés intermétalliques naturels, avec principalement du cuivre (tulamenite Pt_2FeCu), du fer (isoferroplatine Pt_3Fe), du nickel et de l'étain (rustenburgite $(Pt,Pd)_3Sn$). Les platinoïdes peuvent également être trouvés sous forme de composés avec le soufre (coopérite PtS), le tellure et le bismuth (maslovite $PtBiTe$ et monchéite $(Pt,Pd)(Te,Bi)$), l'arsenic (sperrylite $PtAs_2$), l'antimoine (genkinite $(Pt,Pd,Rh)_4Sb_3$) et le sélénium (sudovikovite $PtSe_2$).

Les dernières données recueillies dans le rapport 2016 de Johnson Matthey [7] concernant la production et la demande en platine (en tonnes) sont indiquées dans le Tableau 1-2 . La part de recyclage du platine est également prise en compte dans la balance entre la demande en platine et les réserves disponibles.

Tableau 1-2 : réserves, demande et recyclage (en tonnes) du platine au cours de la période 2013-2016 [7]

		2013	2014	2015	Prévision 2016
Réserves	Afrique du Sud	130,9	110,3	142,2	135,2
	Russie	22,9	21,8	20,8	20,3
	Amérique du Nord	9,9	10,5	9,9	11,5
	Zimbabwe	12,8	12,5	12,5	15,1
	Autres	5,1	4,9	4,6	4,8
	Réserves totales	181,6	160	190	186,9
Demande	Catalyse automobile	93,8	97,1	101,6	103,3
	Industrie chimique	16,4	16,3	17,6	19,7
	Investissement	27,2	8,6	14,1	15,2
	Bijouterie	94,1	90	88,1	80
	Autres	13,5	13,6	13,6	14,2
	Demande totale	266,2	251	258	259,2
Recyclage	Catalyse automobile	- 37,5	-39,9	-35	-36,2
	Bijouterie	-24,6	-23,7	-17,9	-22,1
	Recyclage total	-62,8	-64,4	-53,8	-59,3
	Demande totale nette	203,4	186,6	204,2	199,9
	Différence réserves/demande	-21,8	-26,6	-14,2	-13

Les réserves de platine sont principalement situées en Afrique du Sud, pays qui possède plus de 70 % des réserves mondiales, suivie de la Russie (10 %). On note un taux de recyclage du platine de l'ordre de 30 % dans le domaine de la catalyse automobile. On note également un manque de réserves récurrent au cours de ces dernières années, ce qui rend nécessaires la recherche et

l'exploitation de nouvelles ressources. En tenant compte de la future émergence de la filière pile à combustible dans les années à venir, la demande en platine risque de doubler. Les réserves n'étant pas suffisantes pour répondre à cette demande, un problème d'approvisionnement est à prévoir, ce qui représente actuellement un des verrous à lever avant l'émergence de cette filière.

Les solutions proposées dans la littérature pour lever les verrous économiques liés à l'utilisation de platine dans la filière PEMFC sont les suivantes :

- une diminution de la charge en platine des électrodes, en gardant toutefois des performances équivalentes à celles des systèmes existants. Plusieurs travaux [8-11] ont permis de montrer qu'il était possible d'abaisser la charge en platine de la cathode jusqu'à des valeurs de $200 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ en gardant des performances électrochimiques proches des AMEs conventionnelles. Concernant le chargement de l'anode, il serait possible de descendre à des charges comprises entre 35 et $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette solution permettrait de réduire les coûts de production des piles à combustible mais elle conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation de l'hydrogène.

- Une autre alternative serait l'utilisation d'alliages de platine et de métaux non nobles comme catalyseurs à la cathode. Les principaux alliages étudiés sont les alliages PtCo, PtNi et PtCr. L'utilisation de ces alliages reste toutefois complexe car ils possèdent une stabilité chimique plus faible que le platine pur ce qui impacte la durabilité de la pile [12] [13].

- L'alternative sur laquelle nous avons décidé de nous pencher concerne le recyclage et la récupération du platine contenu dans les piles à combustible usagées.

2. Recyclage de déchets contenant du platine

2.1 Chimie du platine en solution aqueuse

Le platine est un métal noble, difficilement oxydable en milieu aqueux, comme l'illustre le diagramme de Pourbaix correspondant (Figure 1-8). Le platine peut être présent en solution aqueuse sous forme de Pt^{+II} ou de Pt^{+IV} .

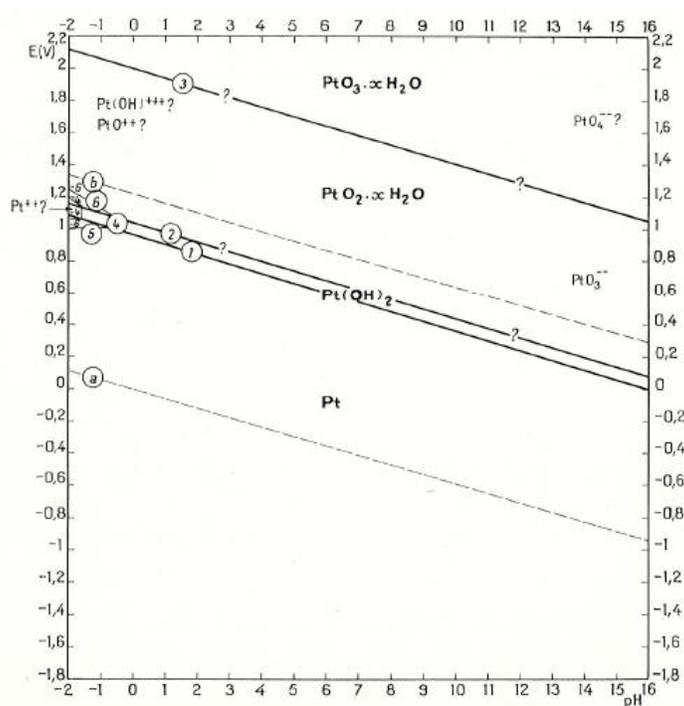


Figure 1-8 : diagramme de Pourbaix du platine [14], les droites a et b représentant les systèmes de l'eau

Le platine forme des complexes avec de nombreux ligands (halogénures, cyanure, ligands organiques...), les plus couramment utilisés étant les halogénures [15] [16] [17] [18]. Les constantes de formation de quelques complexes du platine sont recensées dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : constantes de formation de complexes du platine

Ligand	log β _i
Pt ^{+II} Cl _i ²⁻ⁱ	5,73 - 10,07 - 13,04 - 14,78 [15]
Pt ^{+IV} Cl ₆ ²⁻	2,01 [16]
Pt ^{+II} Br ₄ ²⁻	20,5 [17]
Pt ^{+II} I _i ²⁻ⁱ	? - 24,4 - 27,9 - 29,6 [18]
Pt ^{+II} (CN) ₄ ²⁻	41 [18]

L'oxydation du platine en milieu aqueux est possible en présence d'acide forts, et nécessite la présence d'oxydants puissants. La lixiviation du platine est le plus souvent réalisée dans l'eau régale, un mélange 2/3 v/v d'acide chlorhydrique et 1/3 v/v d'acide nitrique, afin de profiter du caractère complexant des chlorures et oxydant des nitrates.

2.2 Recyclage des catalyseurs à base de platine

A l'heure actuelle, aucun procédé de traitement industriel n'est mis en place pour le recyclage des piles à combustible en fin de vie. Les recherches en laboratoire pour le développement d'un procédé de traitement adapté au recyclage des PEMFC s'inspirent du recyclage des autres catalyseurs à base de platine, assuré à l'échelle industrielle principalement par des procédés mixtes "pyro-hydr métallurgiques". Le principe général de ces traitements est illustré en Figure 1-9.

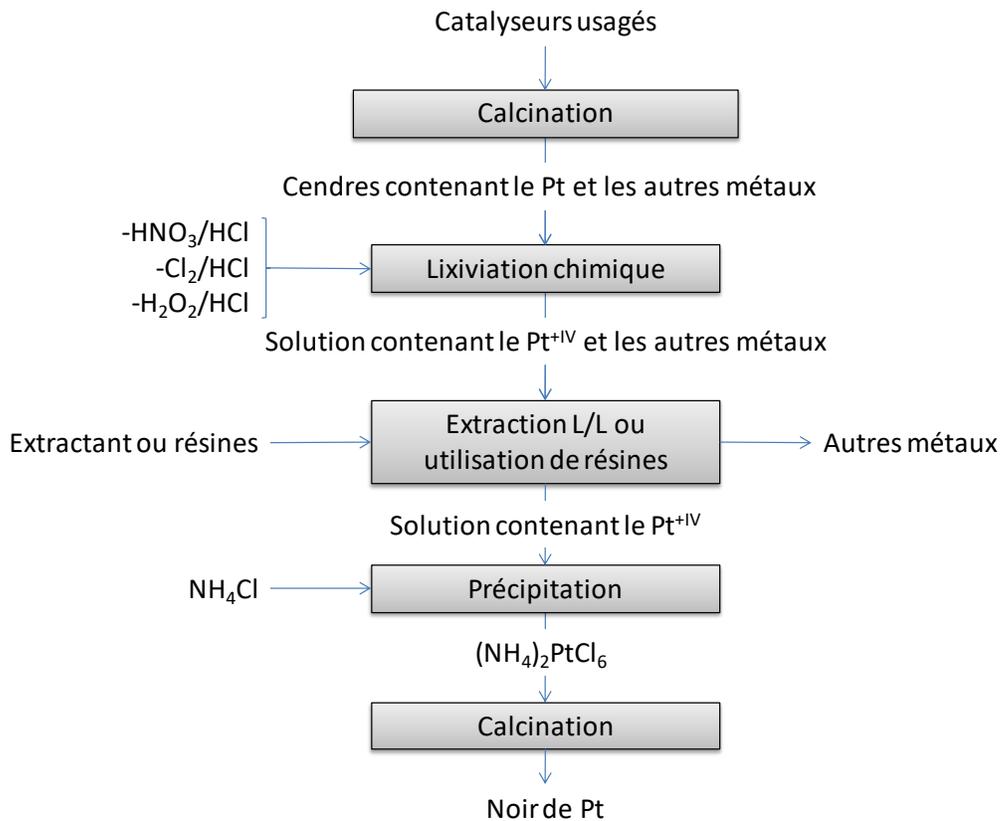


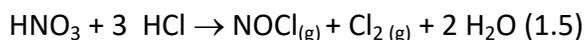
Figure 1-9 : synoptique général de traitement de catalyseurs usagés

La première étape du traitement consiste à porter à des températures comprises entre 1400 °C et 1700 °C dans un four à arc plasma, un mélange constitué du système catalytique préalablement broyé et un fondant. Ce traitement permet d'éliminer les impuretés non métalliques contenues dans les déchets à recycler, de manière à obtenir des cendres contenant principalement du platine.

La lixiviation des cendres se fait ensuite en milieu acide oxydant et complexant, le plus fréquemment à l'aide d'eau régale. La réaction mise en jeu est la suivante (1.4) :



Des réactions secondaires se produisent :

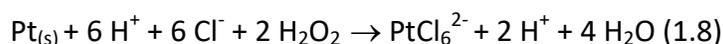


L'utilisation d'eau régale conduit à l'émission de NO_x , composés toxiques pour l'homme et l'environnement, et nécessite également des conditions d'utilisation strictes. Plusieurs travaux de recherche ont donc été menés [19] pour développer des traitements alternatifs. Les principales solutions proposées sont les suivantes :

- la lixiviation peut être réalisée avec de l'acide chlorhydrique concentré en présence de dichlore, utilisé comme oxydant, selon la réaction (1.7), mais l'utilisation de dichlore, toxique, implique également des conditions d'utilisation et de stockage strictes.

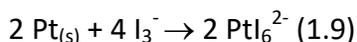


- l'eau oxygénée peut également être utilisée en tant qu'oxydant, toujours en présence d'acide chlorhydrique, selon la réaction (1.8).



Le principal inconvénient est la difficulté de maîtriser les cinétiques d'oxydation par H_2O_2 .

- la lixiviation peut également être menée en milieu iodé, de manière à profiter du caractère oxydant de l'iode et complexant des ions iodures, selon la réaction (1.9), cependant, les cinétiques obtenues à température ambiante sont lentes par rapport au procédé habituel à l'eau régale.



Le platine lixivié est ensuite récupéré par précipitation à l'aide de chlorure d'ammonium NH_4Cl , de manière à obtenir de l'hexachloroplatinate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, qui sera ensuite calciné pour former une mousse appelée noir de platine.

Dans le cas où les catalyseurs traités contiennent d'autres métaux nobles, une ou plusieurs étapes d'extraction liquide/liquide sont nécessaires avant l'étape de précipitation pour pouvoir récupérer sélectivement le platine. M.K Jha *et al.* [20] ont résumé les principaux procédés utilisés industriellement pour la récupération du platine provenant du traitement de matériaux en fin de vie. Il apparaît que les extractants de la famille des amines sont les mieux adaptés à l'extraction du platine, et particulièrement l'Aliquat 336, mélange de cations ammonium

quaternaires, ayant des chaînes alkyles latérales comprenant entre 8 et 10 carbones, associés à un anion chlorure. L'Aliquat 336 est utilisé en solution dans du kerosène. Le platine peut ensuite être déséxtrait à l'aide d'acide nitrique concentré ou de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2.2 Recyclage de PEMFC en fin de vie

Bien qu'aucune voie de traitement industrielle n'ait été mise en œuvre pour le recyclage des piles à combustible en fin de vie, quelques travaux ont été publiés dans ce domaine, s'inspirant des voies de traitement décrites précédemment.

2.2.1 Prétraitement de l'Assemblage Membrane Electrode

Une première étape de prétraitement est nécessaire, de manière à éliminer le support catalytique de l'assemblage membrane électrode (AME). Ce prétraitement peut être réalisé par calcination de l'assemblage ou par traitement hydro-alcoolique.

J. Zhao *et al.* [21] ont mis au point un procédé de prétraitement consistant à calciner l'AME à 600 °C durant 6 h, afin d'éliminer la membrane et le support carboné et de récupérer des cendres riches en platine.

T.Oki *et al.* [22] ont proposé une méthode plus douce de séparation de l'assemblage en faisant tremper l'AME dans un mélange d'eau et d'éthanol. Comme l'indique la Figure 1-10, l'assemblage se déforme lorsqu'il est immergé dans le mélange, ce qui facilite la séparation des différents constituants.

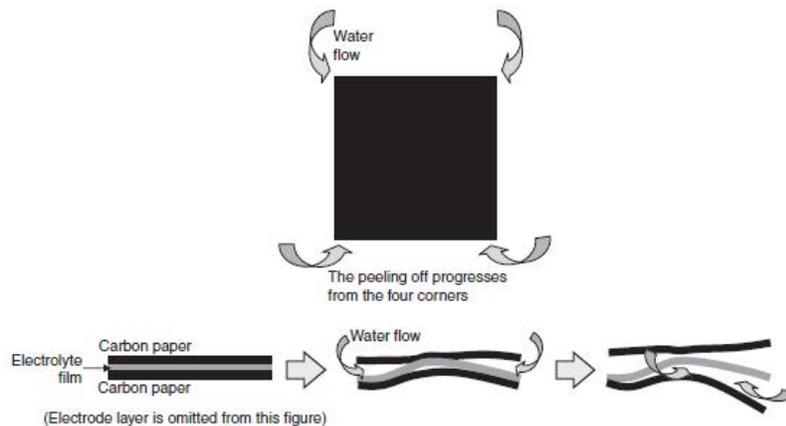


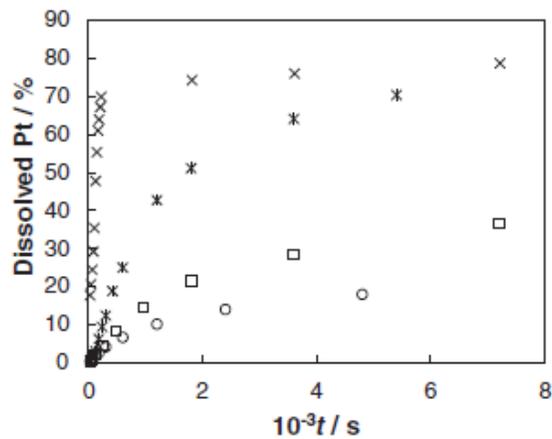
Figure 1-10 : déformation de l'AME lors de l'immersion dans une solution d'éthanol [22]

2.2.2 Lixiviation du platine

La lixiviation du platine peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique. Lorsque le prétraitement de l'AME est réalisé par calcination, la lixiviation du platine contenu dans les cendres se fait par lixiviation chimique. Dans le cas d'un prétraitement par séparation de l'AME, le platine sur l'électrode peut être lixivié par voie électrochimique, l'électrode en carbone étant conductrice. Tous les essais suivants, issus de la littérature, ont été réalisés sur des nanoparticules de platine immobilisées sur support carboné (généralement du papier carboné Toray TGP-H-060).

a) Lixiviation chimique

H. Shiroishi *et al.* [23] ont réalisé des essais de lixiviation chimique du platine, en comparant 4 solutions lixiviantes : l'eau régale (8 M HCl et 4,67 M HNO₃), et trois mélanges H₂O₂/HCl (1 M HCl / 0,36 M H₂O₂; 11,3 M HCl / 0,36 M H₂O₂ et 1 M HCl / 10,3 M H₂O₂). Les essais de lixiviation ont été réalisés à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 1-11.



Time dependence of Pt dissolution with aqua regia (x), 1 M HCl-0.36 M H₂O₂ (O), 1 M HCl-10.3 M H₂O₂ (□), and 11.3 M HCl-0.36 M H₂O₂ mixture (*) at R.T.

Figure 1-11: taux de lixiviation du platine obtenus dans les différentes solutions testées, à température ambiante [23]

Il apparait, sans surprise, que l'eau régale donne les meilleurs résultats, au niveau du taux de platine lixivié et de la cinétique de lixiviation. Lorsque l'eau oxygénée est utilisée comme oxydant, la lixiviation est d'autant plus efficace que sa concentration est élevée, que ce soit en terme de quantité de platine dissous ou de cinétique de dissolution. Cependant, le facteur le plus important est la concentration en acide chlorhydrique. En effet, on peut voir que pour une

même concentration en eau oxygénée, le taux de platine lixivié augmente d'environ 40 % en augmentant la concentration en HCl de 1 à 11,3 M. La concentration en chlorures, complexants du platine, est donc un paramètre clé, de même que l'acidité de la solution.

La lixiviation du platine a également été observée dans une solution d'HCl 1 M, avec l'oxygène de l'air en tant qu'oxydant. Les auteurs expliquent ce fait par la réactivité importante des nanoparticules de platine comparativement au platine massif.

L'influence de la température a ensuite été étudiée en milieu HCl 1 M, les résultats obtenus sont donnés en Figure 1-12.

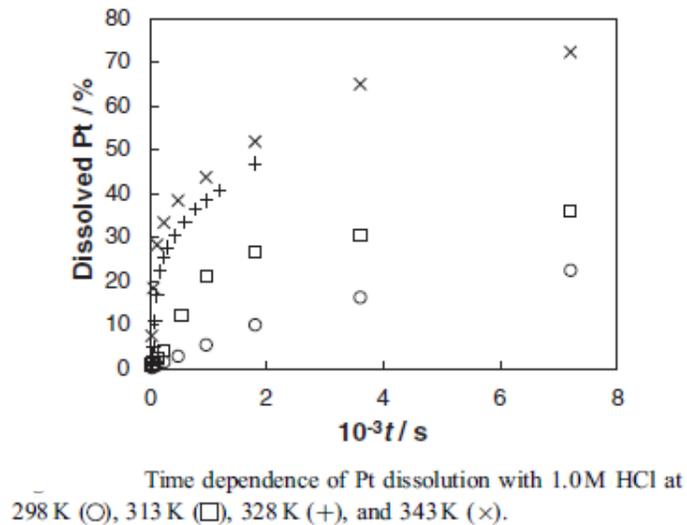


Figure 1-12 : taux de lixiviation obtenus dans une solution d'HCl 1 M à différentes températures [23]

Ces résultats mettent en évidence que la vitesse de lixiviation du platine augmente avec la température et que pour une température de 70 °C, les résultats obtenus dans HCl 1 M sont comparables à ceux obtenus lors des essais de lixiviation réalisés dans le mélange 11,3 M HCl / 0,36 M H₂O₂ à température ambiante.

L. Duclos *et al.*[24] ont réalisé des essais de lixiviation à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentré (12 M) en présence d'un oxydant, HNO₃ ou H₂O₂. La lixiviation est réalisée à une température de 25 °C. Une étude a été réalisée de manière à déterminer les concentrations optimales en oxydant à utiliser. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 1-13.

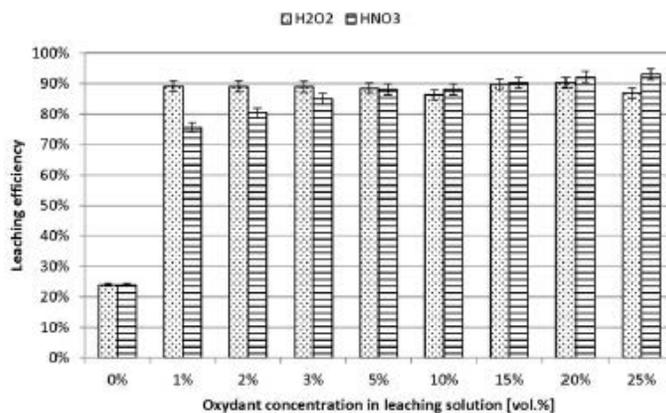


Figure 1-13 : influence de la concentration en oxydant sur le taux de lixiviation du Pt à 25 °C [24]

On peut observer que le taux de lixiviation est quasiment constant pour des concentrations en eau oxygénée supérieures à 1 % vol. Concernant les teneurs en acide nitrique, on note que le taux de lixiviation évolue fortement entre 0 et 3 % vol. et plus faiblement pour des valeurs supérieures. Les auteurs ont donc défini les solutions suivantes comme optimales : 3 % vol. H₂O₂/HCl et 5 % vol. HNO₃/HCl. On observe donc que lorsque l'acidité de la solution est forte et que la concentration en complexant est élevée, une faible teneur en oxydant suffit à réaliser une lixiviation du platine. L'acidité et la concentration en complexant du milieu sont donc les paramètres les plus importants.

b) Lixiviation électrochimique

La lixiviation électrochimique du platine est réalisable en plaçant le platine ou le déchet le contenant en anode. Les dispositifs utilisés dans la littérature sont des montages à 3 électrodes, et la lixiviation est réalisée par contrôle du potentiel appliqué. Le platine est alors l'électrode de travail (anode) [25] [26]. La contre électrode (cathode) est généralement une électrode de carbone.

D'après H. Shiroishi *et al.* [23], seul l'électrolyte HCl, acide et complexant, permet de lixivier électrochimiquement le platine. L'influence de la concentration en HCl a ensuite été étudiée et il a été observé que plus elle était importante, plus la lixiviation était efficace. L'oxydation électrochimique du platine est donc limitée par le transport de l'espèce complexante à l'anode (Cl⁻).

Les méthodes électrochimiques utilisées dans la littérature sont variées. Le brevet US2016/00324272 A1 [25] fait état d'un traitement de l'électrode par lixiviation électrochimique, dans une solution d'HCl 1 M en réalisant des cycles de potentiel allant de 0,55 à 1,3 V/ENH, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. L'expérience a été arrêtée au bout de

9 jours, ce qui correspond à une perte en masse de 11 mg. L'essai a été réalisé sur du platine massif. La vitesse de lixiviation obtenue est relativement faible, de l'ordre de $0,02 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. La réaction de lixiviation électrochimique du platine est la suivante (1.10) :



H. Shiroishi *et al.* [23] ont quant à eux réalisé une comparaison des différentes méthodes de lixiviation électrochimique. Trois modes de lixiviation ont été testés : lixiviation potentiostatique, lixiviation par balayage de potentiel et lixiviation en appliquant des impulsions de potentiel. L'influence du potentiel appliqué a également été étudiée. L'évolution de la surface active de platine (ElectroChemical Surface Area, ECSA en anglais) est le paramètre indicateur de la lixiviation des nanoparticules de platine. L'évolution de l'ECSA a été évaluée au cours du temps par des tests d'adsorption/désorption d'hydrogène. Les différentes séquences de potentiel appliquées sont présentées en Figure 1-14.

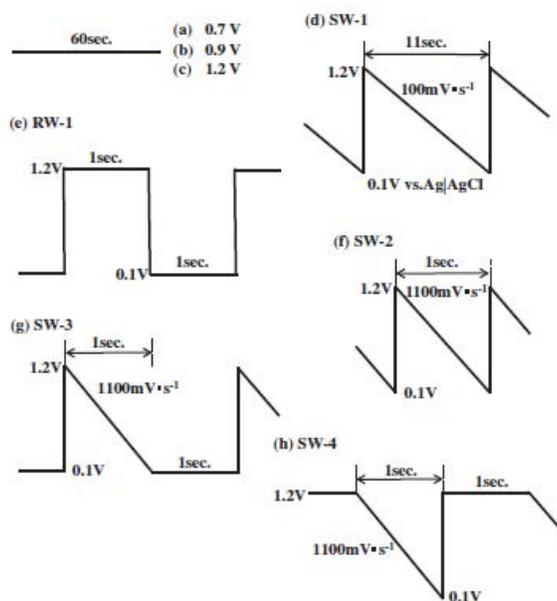


Figure 1-14 : séquences de potentiel appliquées à l'électrode de Pt/C pour les essais de lixiviation électrochimique (V vs AgCl/Ag,Cl⁻) [23]

Les résultats obtenus sont donnés en Figure 1-15 qui représente l'évolution de l'ECSA en fonction du temps de lixiviation.

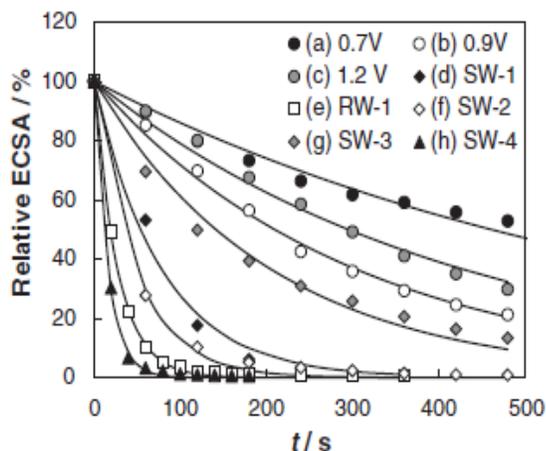


Figure 1-15 : évolution de la lixiviation du platine en fonction de la séquence de potentiel appliquée [23]

L'influence du potentiel appliqué apparaît complexe. En mode potentiostatique, on note dans un premier temps une augmentation de la quantité de platine lixivié avec l'augmentation du potentiel appliqué, probablement liée à l'amélioration de la cinétique d'oxydation pour des potentiels plus élevés. Une diminution de la quantité de platine lixivié est ensuite observée, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence d'une réaction secondaire, favorisée pour des potentiels plus élevés. Cette réaction secondaire est considérée par les auteurs comme étant la formation d'oxyde de platine insoluble PtO_2 sur l'électrode.

Afin de remédier à la formation des oxydes de platine, les auteurs ont étudié la lixiviation électrochimique en appliquant des impulsions de potentiel, selon les schémas donnés en Figure 1-14. Le principe de ces méthodes impulsives est d'appliquer durant une courte durée un potentiel correspondant à l'oxydation du platine ($1,2 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$), suivi de l'application d'un potentiel plus bas ($0,1 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$) correspondant à la réduction des oxydes de platine pouvant se former à $1,2 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$. Le passage d'un potentiel à l'autre est réalisé soit par impulsion de potentiel, soit par balayage de potentiel.

Il apparaît que les résultats obtenus par variation de potentiel sont meilleurs que ceux obtenus en appliquant un potentiel fixe, ce qui s'explique par la dissolution électrochimique du film d'oxyde de platine formé lors de l'application d'un potentiel de $0,1 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$. La différence de potentiel ΔE optimale (SW-4) correspond à l'application d'un potentiel de $1,2 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$ durant 1 seconde, suivi d'un balayage de potentiel de 1 seconde également, de $1,2 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$ à $0,1 \text{ V vs AgCl/Ag,Cl}^-$.

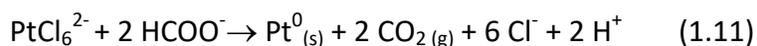
D'après Latsuzbaia *et al.* [26], la réaction de formation d'oxydes de platine est toutefois limitée en présence de chlorures, la formation de complexes chlorés étant favorisée par rapport à la formation d'oxydes. La présence de chlorures semble également avoir une influence sur le

degré d'oxydation du platine lixivié. En effet, selon Latsuzbaia *et al.* [26], plus la concentration en chlorures est élevée, plus la formation de Pt^{+II} est favorisée par rapport à la formation de Pt^{+IV} .

2.2.3 Récupération du platine lixivié

Quel que soit le mode de lixiviation, le platine est le plus souvent récupéré par précipitation à l'aide de chlorure d'ammonium NH_4Cl , de manière à obtenir l'hexachloroplatinate d'ammonium $(NH_4)_2PtCl_6$, qui sera ensuite calciné pour former une mousse appelée noir de platine [20,24].

Certains auteurs [21] récupèrent le platine dissous dans l'eau régale par évaporation de la solution à 110 °C, de manière à obtenir un sel de H_2PtCl_6 , qui est ensuite solubilisé dans une solution de soude. L'ultime étape est une réduction en Pt^0 par ajout d'acide formique, selon la réaction suivante (1.11) :



Le platine lixivié peut également être récupéré par cémentation à la poudre de carbone Vulcan XC-72 à des pH > 10, en milieu hydro-alcoolique. On récupère alors le platine sous forme de nanoparticules [25].

L'électrodéposition du platine lixivié est quant à elle très peu utilisée car les rendements faradiques sont très faibles, de l'ordre de 15 à 20 %, en raison des réactions secondaires de réduction de l'eau et du proton en hydrogène, catalysées par le platine qui se dépose [27].

2.3 Conclusion

Le procédé de recyclage des catalyseurs contenant du platine en fin de vie le plus répandu et le plus efficace est celui utilisant l'eau régale pour la lixiviation chimique du platine, suivi de plusieurs étapes de précipitation et de calcination afin d'obtenir une poudre de platine. Du fait de la multitude d'étapes et des émissions gazeuses qu'engendre ce procédé, il est nécessaire de développer des procédés plus verts (principes 2 et 3 de la chimie verte [28]). Cette partie bibliographique a permis de mettre en évidence que peu d'oxydants permettent de remplacer l'eau régale. Certains auteurs se sont donc tournés vers la voie électrochimique pour la récupération du platine contenu dans les électrodes d'AME. Celles-ci étant des déchets conducteurs, il est possible de les porter en électrode afin de lixivier électrochimiquement le platine qu'elles contiennent. Tous les essais de lixiviation électrochimique réalisés en milieu acide chlorhydrique, les chlorures jouant le rôle de ligand, aboutissent à la lixiviation du platine, avec cependant des vitesses de lixiviation relativement faibles. Plusieurs paramètres influant sur

la lixiviation électrochimique ont été étudiés dans la littérature. Il apparaît que l'augmentation de la température et de la concentration en chlorures permet d'obtenir les meilleurs résultats.

La lixiviation électrochimique présente l'avantage de s'affranchir de l'utilisation de réactifs chimiques dangereux. La concentration en ligand étant un paramètre influant sur la lixiviation du platine, nous nous sommes tournés vers des milieux liquides ioniques, constitués d'anions pouvant posséder un caractère complexant du platine, ce qui permet d'atteindre des concentrations en ligand élevées dans l'électrolyte (jusqu'à 10 M environ). Le milieu liquide ionique devrait également permettre de limiter la formation d'oxydes de platine de surface. De plus, les liquides ioniques possèdent une stabilité électrochimique plus grande que celle de l'eau, ce qui devrait également permettre d'électrodéposer le platine lixivié, en s'affranchissant de la réduction de l'eau en hydrogène à la cathode. Idéalement, les deux étapes pourraient être réalisées simultanément, au sein d'une même cellule.

3. Hydrométallurgie en milieu liquide ionique

Les liquides ioniques sont des sels fondus à basse température de fusion, le nombre de liquides ioniques synthétisables étant estimé à environ 10^{18} [29]. Le choix de l'anion et du cation influe sur les propriétés physico-chimiques du liquide ionique, que l'on peut donc moduler en fonction de l'application visée. De nombreux travaux portant sur leur utilisation en hydrométallurgie ont été publiés ces vingt dernières années, notamment pour l'Extraction Liquide/Liquide. En effet, leur faible tension de vapeur en fait des milieux attractifs en remplacement des solvants organiques volatils. De nombreux travaux portent également sur l'électrodéposition de métaux, du fait de leur grande stabilité électrochimique, mais non appliquée aux traitements hydrométallurgiques. Enfin, très peu d'études concernent la lixiviation chimique ou électrochimique de métaux dans ces milieux. On trouve parfois dans la littérature le terme "ionométallurgie" pour désigner les procédés développés dans ces milieux [30] [31].

3.1 Les liquides ioniques - Généralités

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels fondus possédant une température de fusion inférieure à 100 °C, et pour certains inférieure à la température ambiante. On parle alors de "liquides ioniques à température ambiante", souvent mentionnés dans la littérature anglo-saxonne sous l'acronyme "RTILs" (Room Temperature Ionic Liquids). Ils sont constitués uniquement d'ions, le cation étant généralement un ion organique volumineux dissymétrique et l'anion étant quant à

lui organique ou inorganique. La dissymétrie du cation et le caractère volumineux des ions permettent d'expliquer la faible température de fusion des LI, en raison des faibles interactions cation/anion. La Figure 1-16 présente quelques exemples de cations de liquides ioniques. Les cations les plus couramment utilisés sont principalement des ammoniums quaternaires, pouvant être aromatiques, cycliques ou aliphatiques. R_i représente la chaîne alkyle latérale, par exemple butyle ou méthyle. On trouve également dans la littérature des cations phosphonium et sulfonium.

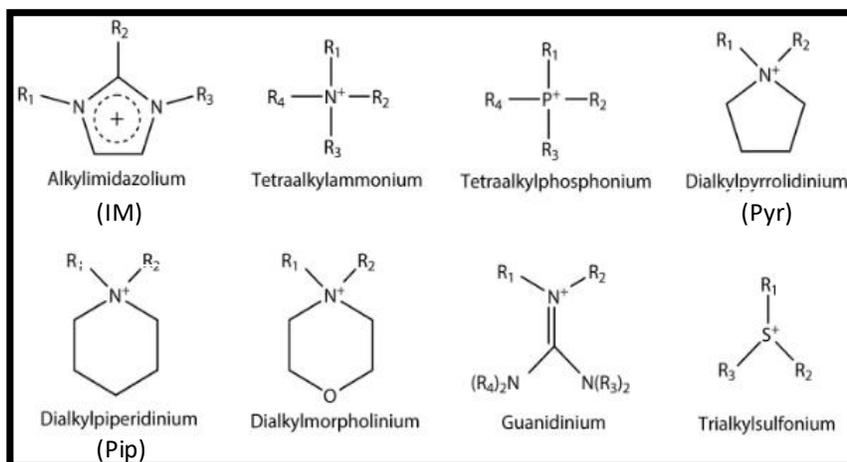


Figure 1-16 : exemples de cations de liquides ioniques [32]

La Figure 1-17 présente quelques exemples d'anions organiques ou inorganiques constitutifs des liquides ioniques. Les anions inorganiques peuvent être des halogénures (Cl^- , Br^- et I^-), l'hexafluorophosphate PF_6^- , le chloroaluminate AlCl_3^- , le tétrafluoroborate BF_4^- ou encore le thiocyanate SCN^- . Parmi les anions organiques les plus couramment utilisés, on retrouve l'ion dicyanamide $\text{N}(\text{CN})_2^-$ noté aussi DCA^- , le trifluorométhanesulfonate CF_3SO_3^- , couramment appelé triflate, noté OTf^- et le bis(trifluorométhylsulfonyle)imide, noté NTf_2^- ou TFSI^- .

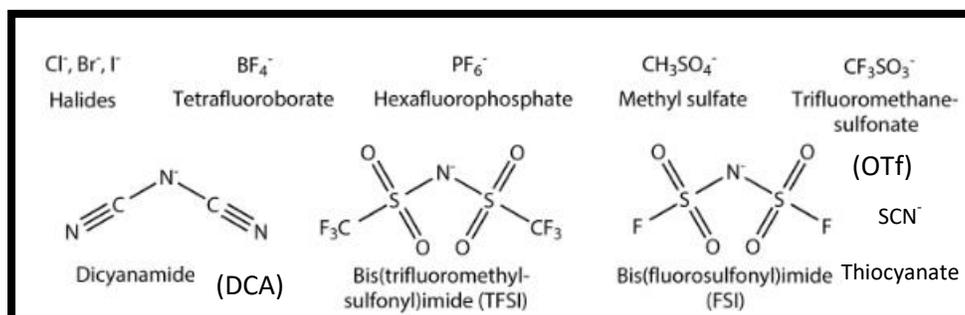


Figure 1-17 : exemples d'anions de liquides ioniques [32]

3.1.1 Historique

La classification des LIs est liée principalement à leur méthode de synthèse, mais également à leur développement chronologique. Le premier LI, découvert en 1888 par Gabriel, est l'éthanol-ammonium [33]. Il possède un point de fusion compris entre 52 et 55 °C. Ce type de liquide ionique est dit protique (PIL), car le cation possède un atome d'hydrogène lié à un atome d'azote, ce qui engendre un caractère acide de Brønsted [34] [35].

Le premier liquide ionique à température ambiante (RTIL), découvert par Paul Walden en 1914 [36] est le nitrate d'éthyl-ammonium (EAN), avec une température de fusion de 12 °C.

Les premiers brevets portant sur l'utilisation de liquides ioniques ont été déposés par l'US Air Force en 1948 et ont initié de nouveaux types de LIs, formés par un eutectique entre le chlorure d'aluminium AlCl_3 et le chlorure de 1-éthyl-pyridinium [37,38]. La première étude électrochimique dans ces milieux date de 1975 [39]. Le principal inconvénient de ce type de liquide ionique est une haute sensibilité à l'humidité, qui nécessite des conditions de travail spécifiques (atmosphère inerte) pour éviter leur hydrolyse et leur dégradation chimique [40].

Afin de pallier ces problèmes, une nouvelle génération de liquides ioniques a été développée, pouvant être utilisés sous atmosphère ambiante. Ces liquides ioniques de seconde génération sont le plus souvent composés d'un cation de type imidazolium et d'anions tétrafluoroborate [41] et hexafluorophosphate [42] pour les premiers développés, puis d'anions trifluorométhanesulfonate (OTf) et bis-trifluoro(méthylsulfonyl)imide (TFSI). Cette période marque un tournant dans l'intérêt porté aux liquides ioniques, qui sont désormais considérés comme stables sous atmosphère ambiante. De nombreux travaux de formulation ont ensuite été réalisés à partir de différents types de cations et d'anions jusqu'à atteindre le trillion (10^{18}) de liquides ioniques synthétisables [29].

Une nouvelle classe de liquides ioniques est apparue dans les années 2000, les liquides ioniques à tâche spécifique (Task-Specific Ionic Liquid TSIL) [43], parfois appelés de troisième génération. Ces liquides ioniques possèdent un groupement fonctionnel choisi en fonction de l'application visée. Ces types de LIs ont par exemple été utilisés pour l'extraction d'actinides contenus dans l'eau, ainsi que pour l'extraction de mercure ou de cadmium en solution aqueuse, par greffage d'une molécule de ligand thiourée sur la chaîne alkyle du cation du LI [44] [45].

Enfin, depuis les travaux d'Abbott en 2004 [46], les solvants eutectiques profonds, appelés "deep eutectic solvents" (DES) en anglais, font l'objet d'une littérature de plus en plus abondante. Ce sont des mélanges liquides à température ambiante obtenus par formation d'un mélange eutectique de 2 sels, dont la formule générale est $[\text{Cat}]^+[\text{X}]^-z[\text{Y}]$ où $[\text{Cat}]^+$ est le cation (le plus souvent le cation choline $\text{Ch}^+ : \text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}^+$), $[\text{X}]^-$ l'anion halogénure (généralement Cl^-), Y

un acide de Lewis ou de Brønsted qui peut être complexé par l'anion X^- et z le nombre de molécules de Y . Les DES sont classés en 3 catégories, en fonction de la nature de Y :

- Eutectiques de type 1 : $Y = MCl_x$ avec $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$
- Eutectiques de type 2 : $Y = MCl_x \cdot \gamma H_2O$ avec $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$
- Eutectiques de type 3 : $Y = RZ$ avec $Z = CONH_2, COOH, OH$

L'ajout de l'agent complexant a pour effet de délocaliser la charge de l'anion, ce qui abaisse sensiblement le point de fusion et rend les mélanges eutectiques moins sensibles à l'eau. Ces mélanges présentent l'avantage d'être plus faciles à préparer que les LIs conventionnels (simple mélange de sels) et sont beaucoup moins onéreux. Cependant, ils sont très hygroscopiques et possèdent une fenêtre électrochimique restreinte comparée à celles des LIs de deuxième génération [47].

En conclusion, les liquides ioniques peuvent être classés en différentes catégories :

- les LIs de première génération (à base d'eutectique de chloroaluminate ou d'anion halogénure)
- les LIs de deuxième génération (possédant une stabilité chimique importante vis-à-vis de l'air et de l'eau)
- les LIs à tâches spécifiques (TSILs)
- les solvants eutectiques profonds (DES)

Ces différentes catégories forment une multitude de combinaisons possibles, avec des propriétés physico-chimiques propres à chaque LI.

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les différentes propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dépendent du cation et de l'anion le constituant. Il est pour l'heure encore difficile d'établir des généralités concernant ces propriétés, les interactions cation/anion étant complexes. Cependant, quelques tendances ont tout de même été observées suivant le type de cation et d'anion utilisés. Seules les propriétés intéressantes pour une utilisation des liquides ioniques dans un procédé électrochimique seront présentées ici, à savoir la température de fusion, la stabilité thermique, la viscosité, la conductivité, leur propriété de solvatation et leur stabilité électrochimique.

a) Propriétés thermiques

Les températures de fusion et de décomposition de quelques liquides ioniques sont données dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4 : propriétés thermiques de différents liquides ioniques

Liquide ionique	Température de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)	Référence bibliographique
<i>Cation Imidazolium</i>			
EMIM Cl	89	285	[48]
EMIM OTf	- 15	460	[49]
EMIM TFSI	- 15	455	[48]
EMIM FAP	- 37	300	[50]
BMIM Cl	65	254	[51]
BMIM OTf	16	/	[52]
BMIM I	- 72	265	[53]
BMIM Br	81	/	[52]
BMIM DCA	- 6	/	[52]
BMIM SCN	< T _{amb}	/	[52]
BMIM TFSI	- 4	439	[51]
BMIM PF ₆	10	349	[53]
BMIM BF ₄	- 81	403	[53]
<i>Cation Pyrrolidinium</i>			
EMPyr TFSI	90,1	/	[54]
BMPyr TFSI	- 6,3	340	[54]
<i>Cation Pipéridinium</i>			
EMPip TFSI	87,3	/	[54]
BMPip TFSI	- 6,1	400	[54]

Les liquides ioniques se distinguent des sels fondus à haute température par leur plus faible température de fusion, inférieure à 100 °C pour les premiers, et supérieure à 600 °C pour les seconds. Les hautes températures de fusion observées dans le cas des sels fondus sont dues aux fortes interactions entre les ions, elles-mêmes étant inversement proportionnelles au rayon des deux ions qui les composent. Ainsi, les températures de fusion plus faibles des liquides ioniques résultent de l'utilisation de cations et d'anions de taille plus importante que les ions présents dans les sels fondus à haute température. De ce fait, on observe généralement une diminution de la température de fusion d'un liquide ionique en augmentant la taille de l'anion, pour un même cation. De même, pour un même anion, la température de fusion diminue en augmentant la taille du cation.

La longueur des chaînes alkyles portées par le cation affecte la température de fusion. En effet, un sel possédant un cation présentant une forte symétrie possède généralement une température de fusion plus élevée que lorsque le cation est asymétrique (une chaîne courte et une chaîne longue) [55]. Toutefois, les très longues chaînes alkyles engendrent tout de même une augmentation de la température de fusion [55]. Ainsi, Seddon *et al.* [56] ont trouvé un minimum de température de fusion pour un nombre de carbones sur la chaîne latérale compris entre 4 et 9 pour des liquides ioniques 1-alkyl-3-méthyl imidazolium. Dans le cas précis des liquides ioniques 1-alkyl-3-méthyl imidazolium tétrafluoroborate, le minimum se situe entre 2 et 4 atomes de carbone [57], raison pour laquelle les cations éthyl et butyl-méthylimidazolium sont les plus couramment utilisés.

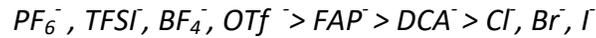
La taille de l'anion joue également un rôle sur la température de fusion du liquide ionique. Pour un même cation, les températures de fusion évoluent généralement dans l'ordre suivant, en fonction de l'anion :



D'autres interactions ont également une influence sur la température de fusion des liquides ioniques, cette propriété étant liée à leur structure : les interactions de type Van der Waals, les liaisons hydrogène et les interactions π - π . La délocalisation des charges sur le cation contribue également à la diminution de la température de fusion [55]. En effet, les températures de fusion des liquides ioniques à cations insaturés (imidazolium, pyridinium) sont plus faibles que celles des liquides ioniques à cations saturés (pyrrolidinium, pipéridinium).

La température de décomposition est également une donnée importante car elle conditionne la température maximale d'utilisation de l'électrolyte. Globalement, les LI sont thermiquement stables jusqu'à des températures comprises entre 200 et 400 °C, dans l'air ou en atmosphère inerte. A squelette organique constant, c'est principalement l'anion qui déterminera la température de décomposition du liquide. La longueur des chaînes alkyles portées par le cation

n'influera que faiblement sur cette température. Il apparait que la température de décomposition diminue, en fonction de l'anion, suivant l'ordre donné ci-dessous :



b) Viscosité et conductivité

La viscosité et la conductivité des liquides ioniques sont deux données primordiales dans le cadre de leur utilisation dans des procédés électrochimiques. La viscosité influe sur le transport de matière des espèces dans le milieu, le coefficient de diffusion des espèces et la viscosité étant liés par la relation de Stokes Einstein, dans le cas où l'on fait l'hypothèse d'ions sphériques au sein de la solution (1.12) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad (1.12)$$

Avec : - D : coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)

- k_B : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$)

- T : température en K

- η : viscosité ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)

- r : rayon de l'ion solvaté (m).

La viscosité élevée des liquides ioniques implique une faible conductivité ionique σ ($S \cdot m^{-1}$), ces deux grandeurs étant inversement proportionnelles (1.13) [58]:

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6 V \pi r \eta} \quad (1.13)$$

Avec : - z : valence des porteurs de charge

- e_0 : charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} C$)

- N : nombre de porteurs de charge

- V : volume (m^3)

- r : rayon de l'ion solvaté (m)

- η : viscosité (Pa.s)

Le Tableau 1-5 regroupe des valeurs de viscosité et de conductivité de quelques liquides ioniques.

Tableau 1-5 : viscosité et conductivité de quelques liquides ioniques

Liquide ionique	Viscosité (mPa.s)	Conductivité σ (mS.cm ⁻¹)	Température (°C)	Référence bibliographique
<i>Cation Imidazolium</i>				
EMIM TFSI	34	8,8	20	[49]
EMIM OTf	45	8,6	20	[49]
BMIM TFSI	52	3,9	20	[49]
BMIM OTf	64	3,6	30	[57]
BMIM Cl	142	/	80	[59]
BMIM I	1183	0,5	25	[52]
BMIM Br	/	/	/	
BMIM DCA	33	9,5	20	[52]
BMIM SCN	36	8,9	30	[52]
BMIM PF ₆	267	1,92	25	[52]
BMIM BF ₄	104	3,15	25	[52]
<i>Cation Pyrrolidinium</i>				
BMPyr TFSI	60	2,59	30	[54]
HMPyr TFSI	76	1,52	30	[54]
OMPyr TFSI	100	0,87	30	[54]
<i>Cation Pipéridinium</i>				
BMPip TFSI	240	0,65	20	[60]

La viscosité des liquides ioniques est largement supérieure à celle des milieux aqueux (1 mPa.s à 20 °C pour l'eau) et des sels fondus à haute température. Elle est liée au cation, à l'anion et à la combinaison des deux.

Pour un même noyau cationique et un même anion, la viscosité du liquide ionique augmente avec la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation. Pour des longueurs de chaînes alkyles équivalentes, et un même anion, la viscosité du liquide ionique augmente, en fonction du noyau cationique, dans l'ordre suivant :



Concernant l'influence de l'anion, il a été observé, pour un cation dialkyl-imidazolium, que la viscosité diminuait généralement dans l'ordre suivant [61] :



La conductivité dépend également de la paire anion/cation. De manière générale, la conductivité augmente lorsque la viscosité diminue.

Il est également important de noter que ces deux propriétés sont fortement influencées par la présence d'impuretés telles que l'eau ou les résidus de réactifs issus de la synthèse du LI, d'où l'écart parfois important entre les valeurs expérimentales présentées dans la littérature par différents auteurs.

c) Solubilité et solvation

Pour que la dissolution d'un sel ait lieu, il est nécessaire que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité pour celles du soluté. En général, un composé polaire sera d'autant plus facile à solvater que le solvant sera polaire, et inversement. La polarité et la nature des forces mises en jeu détermineront la solubilité d'un composé, ces propriétés variant avec la structure du liquide ionique.

Dans des milieux conventionnels, la polarité est utilisée pour déterminer "le pouvoir de solvation", à l'aide de grandeurs physiques telles que la permittivité relative ϵ_r ou le moment dipolaire μ . Les liquides ioniques ne possédant pas de moment dipolaire bien défini, ce critère est inapproprié pour ce type de solvant. Pour pallier ce problème, les études portant sur la polarité des LIs ont employé diverses échelles de polarité relative. Pour ce faire, les caractéristiques de fluorescence d'une sonde (en général une molécule organique) dissoute dans le liquide ionique sont comparées à celles obtenues dans d'autres solvants connus. La conclusion de ces études est que les LIs sont des solvants polaires avec une polarité proche de celles des alcools à courte chaîne [49] [62] [63]. Les liquides ioniques 1-méthyl-3-alkyl-imidazolium présentent une polarité similaire à l'éthanol ou au méthanol [64]. Selon Welton et

al. [65], ces valeurs de polarité, issues d'une échelle à un seul paramètre, sont des moyennes pondérées de toutes les interactions possibles entre solvant et soluté. C'est pourquoi les auteurs ont développé une méthode de caractérisation à l'aide de 36 sondes différentes, capables de caractériser de nombreuses interactions. Il apparaît que les deux facteurs prédominants dans le pouvoir de solvation des LIs sont la polarisabilité du LI (ou dipolarité notée (s)) et la basicité de la liaison hydrogène notée (a). Plus la basicité de la liaison hydrogène est élevée, plus les solutés acides interagissent avec le liquide ionique. 17 LIs ont été testés, classés en deux groupes. Les LIs n° 1 à 10 possèdent des cations cycliques ou aromatiques, avec des anions couramment utilisés. Les LIs n° 11 à 17 possèdent un ammonium quaternaire aliphatique comme cation, et des anions organiques volumineux possédant un groupement acétate, tels que décrits en Figure 1-18.

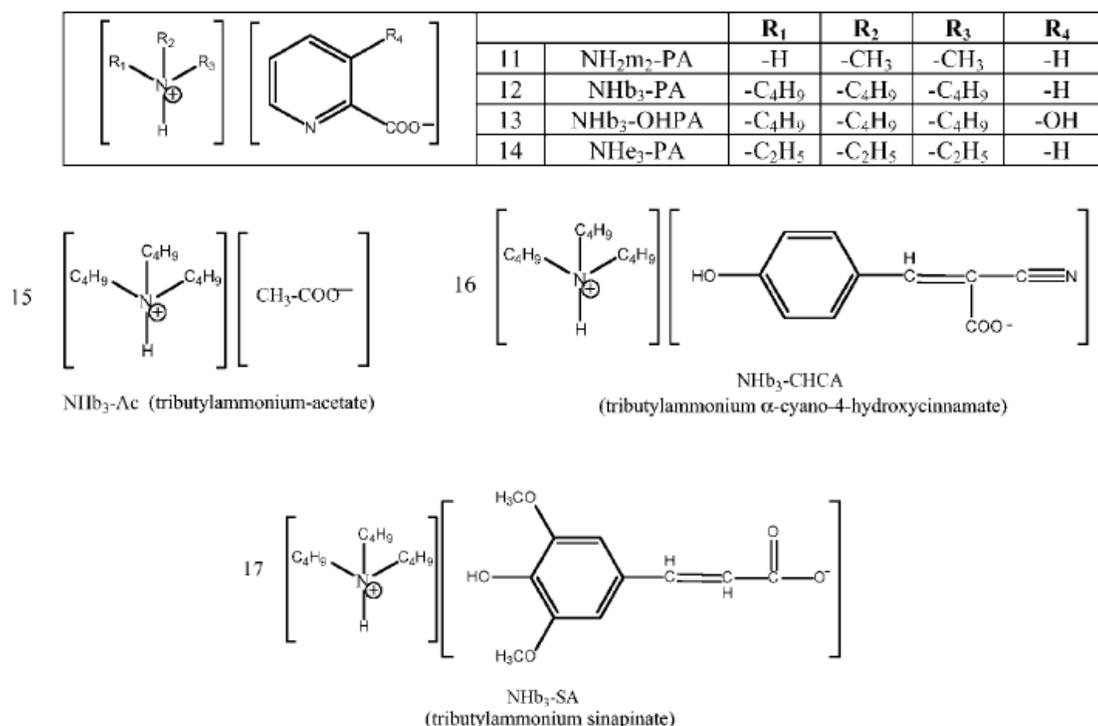


Figure 1-18 : liquides ioniques à cations aliphatiques testés par Welton *et al.* [65], n° 11 à 17

En comparant les différents LIs, quatre groupes distincts ont été identifiés (Figure 1-19).

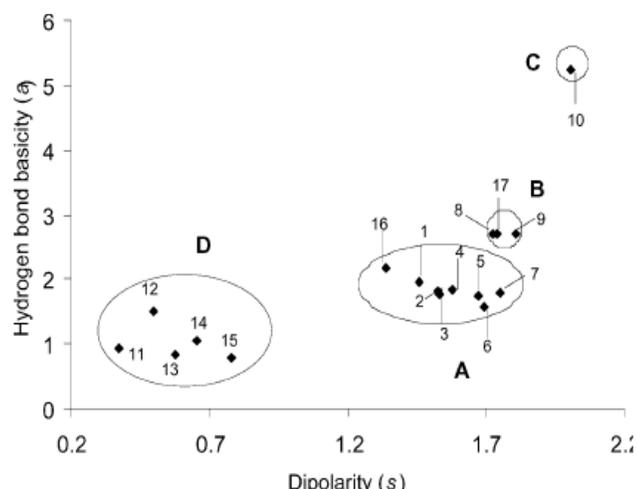


Figure 1-19 : lien entre caractère basique et dipolaire de différents liquides ioniques [65]
 (groupe A : n°1 : BMIM BF₄, n°3 : BMPyr TFSI, n°4 : HMIM TFSI, n°5 : BMIM TFSI, n°6 : BMIM PF₆; n°7 : BDMIM TFSI; n°8 : OMIM TFSI, n°16 : NHb₃ CHCA ; groupe B : n°8 : BMIM OTf, n°9 : BMIM SbF₆; n°17 : NHb₃ SA; groupe C : n°10 : BMIM Cl; groupe D : n°11 à 15 : LIs à cations aliphatiques décrits Figure 1-18)

Ce type de schéma apparaît très utile pour mettre en parallèle les caractéristiques des interactions d'un liquide ionique avec son utilisation pour une application visée. En effet, on peut supposer que si un liquide ionique d'un groupe donné a des capacités à dissoudre un composé particulier, d'autres liquides ioniques appartenant à ce même groupe pourront présenter les mêmes capacités de solvatation. Cette étude permet de mettre en évidence que le choix de l'anion influera de manière importante sur les propriétés de solvatation du milieu, tandis que le choix du cation n'aura que peu d'influence. En effet, on peut observer sur la Figure 1-19, que plusieurs liquides ioniques à anion TFSI⁻ possèdent les mêmes propriétés et se retrouvent au sein du groupe nommé A. Pour un cation BMIM⁺, le changement de l'anion influence principalement sur le caractère basique des liaisons hydrogène. En effet, en remplaçant l'anion TFSI⁻ (groupe A) par un anion OTf⁻ (groupe B) et Cl⁻ (groupe C), on note une augmentation du caractère basique du liquide ionique.

Par ailleurs, afin de faciliter la solubilisation de certains sels métalliques dans des LIs, il est possible d'ajouter un LI à caractère basique de Lewis et complexant du métal visé dans le milieu. Par exemple, il a été montré que l'ajout de EMIM Cl, LI à caractère basique de Lewis, dans EMIM BF₄, facilitait la dissolution et la stabilisation du Cu^{+I} dans le milieu [66]. De même, d'autres études ont montré qu'il était possible de dissoudre des sels métalliques dans des LIs contenant une base de Lewis coordinante (Cl⁻ ou NO₃⁻), alors que la dissolution de ces sels se révèle impossible en l'absence de ces espèces [67].

La miscibilité de l'eau et des liquides ioniques peut également être totalement modifiée en changeant la nature des ions présents dans le LI, notamment la nature de l'anion. En effet, la miscibilité de l'eau avec un LI peut être totale en utilisant un anion Cl^- (eau miscible) et presque nulle (eau immiscible) en utilisant un anion PF_6^- [53] [68].

d) Stabilité électrochimique

La stabilité électrochimique d'un électrolyte définit son domaine d'utilisation en potentiel, appelé fenêtre électrochimique ou domaine d'électroactivité (DEA). C'est une propriété primordiale des électrolytes pour leur utilisation dans des procédés mettant en jeu des réactions électrochimiques. La large fenêtre électrochimique des liquides ioniques en fait des solvants intéressants pour de nombreuses applications, telles que l'électrodéposition [69] [70], les batteries [71] ou encore les supercondensateurs [72], en remplacement des solvants organiques ou des sels fondus à haute température.

La fenêtre électrochimique d'un électrolyte correspond au domaine de potentiel compris entre les signaux d'oxydation et de réduction des espèces constituant l'électrolyte. Dans le cas des liquides ioniques, ce domaine sera compris entre les signaux d'oxydation de l'anion et de réduction du cation [55]. Le DEA est défini pour une valeur de densité de courant choisie arbitrairement par les auteurs, le plus souvent $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle dépend de la nature du cation et de l'anion, mais également du matériau de l'électrode et des impuretés présentes dans le liquide ionique. Dans une moindre mesure, la vitesse de balayage et la température de travail influent également sur le DEA.

L'analyse des valeurs de stabilité anodique et cathodique des liquides ioniques publiées dans la littérature s'avère difficile. En effet, du fait de la multitude de paramètres influant sur la détermination de ces stabilités, et de l'utilisation de différentes électrodes de référence (Ag^+/Ag , Fc^+/Fc , $\text{Li}^+/\text{Li}\dots$), voire de pseudo référence (fil de platine, d'argent...), les valeurs reportées peuvent être très variables d'un article à l'autre. Le DEA n'étant quant à lui pas fonction de l'électrode de référence utilisée, il est le paramètre le plus couramment employé pour comparer la stabilité des liquides ioniques entre eux.

Il est également important de noter, une fois de plus, que la présence d'impuretés influe sur les propriétés des LIs. Les espèces halogénées s'oxydant à des potentiels plus faibles que les autres anions des LIs, leur présence, liée à la première étape de synthèse, peut diminuer la stabilité anodique de certains liquides ioniques de 2^{ème} génération. La présence d'eau dans le liquide ionique peut également fortement affecter la stabilité anodique et cathodique, car l'eau s'oxyde et se réduit dans le DEA des liquides ioniques [73]. Schröder *et al.* [74] ont par exemple démontré que la présence de 3 % en masse d'eau dans BMIM BF_4 réduit son DEA de 4,10 V à

1,95 V. La stabilité électrochimique de quelques liquides ioniques est présentée dans le Tableau 1-6.

Tableau 1-6 : stabilité électrochimique de quelques liquides ioniques par rapport au système de référence Ag^+/Ag

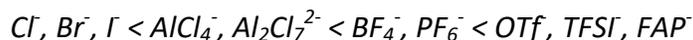
Liquide ionique	Limite cathodique (V)	Limite anodique (V)	DEA (V)	Electrode de travail	Référence bibliographique
<i>Cation Imidazolium</i>					
EMIM TFSI	- 2	2,5	4,5	Pt	[75]
BMIM TFSI	- 2	2,6	4,6	Pt	[76]
BMIM BF ₄	- 1,8	2,4	4,2	Pt	[76]
BMIM OTf	- 2,7	2,1	4,8	Cv	[47]
BMIM Br	- 2	0,2	2,2	Pt	[76]
BMIM Cl	- 2,7	0,5	2,2	Cv	[47]
<i>Cation Pyrrolidinium</i>					
BMPyr TFSI	- 3,7	2,1	5,8	Pt	[54]
<i>Cation Pipéridinium</i>					
BMPip TFSI	- 3	2	5	Pt	[60]

Globalement, les liquides ioniques possèdent une fenêtre électrochimique comprise entre 2 et 6 V, et pour la plupart proche de 5 V. Par comparaison, le DEA d'une solution d'acide sulfurique 1 M est de 1,6 V sur électrode de platine.

De manière générale, les liquides ioniques à cations saturés (ammonium aliphatiques, pyrrolidinium et pipéridinium) possèdent une stabilité cathodique supérieure aux liquides

ioniques à cations aromatiques (imidazolium, pyridinium). Dans le cas des cations imidazolium, la stabilité cathodique du liquide ionique correspond à la réduction du proton situé entre les deux atomes d'azote portés par le cycle (en position 2) [49].

La limite anodique dépend de la nature de l'anion du liquide ionique et évolue de la façon suivante [77] :



La fenêtre électrochimique est également affectée dans une moindre mesure par l'association anion/cation du liquide ionique.

3.1.3 Conclusion

Les liquides ioniques sont des sels fondus à basse température de fusion et à très faible tension de vapeur, possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes pour une utilisation en électrochimie et en hydrométallurgie. Ces propriétés peuvent être modulées en fonction de la nature de l'anion et du cation.

Les liquides ioniques sont caractérisés par une température de décomposition relativement élevée, qui permet de les utiliser à des températures bien supérieures à 100 °C. Leur grande stabilité électrochimique font d'eux des candidats idéaux pour une utilisation dans des procédés électrochimiques. En effet, de nombreux travaux sont menés en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de métaux et d'alliages. Ils possèdent une stabilité cathodique bien plus importante que l'eau, ce qui permet le dépôt d'éléments difficilement réductibles en milieu aqueux. Leur grande stabilité anodique permet d'envisager une lixiviation oxydante dans ces milieux, sans dégradation du liquide ionique. En effet, quelques travaux portent sur la lixiviation de métaux et principalement la lixiviation de métaux précieux.

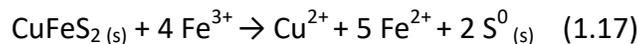
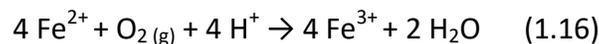
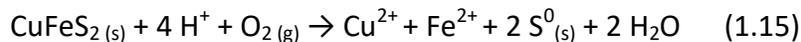
Cependant, les liquides ioniques possèdent des inconvénients pour une utilisation industrielle. En effet, leur viscosité élevée induit une conductivité faible, et un transport lent des espèces électroactives dans ces électrolytes. L'autre principal problème est lié aux impuretés pouvant provenir de la synthèse ou des conditions de travail. L'impact des impuretés sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques étant extrêmement important, cela peut présenter un frein pour une utilisation à plus grande échelle.

3.2 Lixiviation en milieu liquide ionique

Deux voies de lixiviation peuvent être envisagées, à savoir la lixiviation chimique, qui nécessite la présence d'un oxydant dans le milieu, ou la lixiviation électrochimique, qui permet de s'affranchir de l'ajout d'un oxydant.

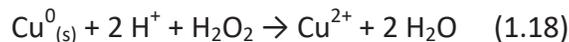
3.2.1 Lixiviation chimique en milieu liquide ionique

Les liquides ioniques à caractère acide sont les plus fréquemment utilisés dans les études de lixiviation chimique, notamment ceux possédant l'anion HSO_4^- . Ces liquides ioniques sont le plus souvent utilisés en solution dans l'eau, de manière à faire varier leur caractère acide de Brønsted, le proton de l'anion HSO_4^- étant plus labile en présence d'eau. T. Dong *et al.* ont par exemple mené des travaux sur la lixiviation de la chalcopryrite (CuFeS_2) à l'aide de solutions aqueuses contenant BMIM HSO_4 avec différentes teneurs de LI (10 à 100 % en masse) [78]. L'oxygène de l'air est utilisé en tant qu'oxydant du cuivre +I. Le fer +II contenu dans le minerai est lixivié et oxydé en fer +III. Le fer +III contribue ensuite à la lixiviation de la chalcopryrite en produisant du cuivre +II et du fer +II. Les réactions associées à cette lixiviation sont les réactions (1.15) à (1.17) :



M. Chen *et al.* ont quant à eux mené une étude portant sur la lixiviation du cuivre contenu dans les circuits imprimés usagés à l'aide de liquides ioniques à cation imidazolium et à anions HSO_4^- , toujours en solution dans l'eau [79].

L'eau oxygénée est utilisée en tant qu'oxydant du cuivre. La réaction de lixiviation mise en jeu est la suivante (1.18) :



Les rendements de lixiviation du cuivre augmentent en fonction de la concentration en liquide ionique du milieu réactionnel, s'expliquant par l'augmentation de l'acidité du milieu, les protons étant apportés par le LI.

Les liquides ioniques à caractère acide étant peu complexant vis-à-vis de nombreux métaux, ils peuvent être utilisés en présence de ligands afin de favoriser la lixiviation, notamment dans le cas des métaux nobles [80].

La lixiviation de minerais d'or a été réalisée par J. Whitehead *et al.* dans BMIM HSO₄, en utilisant Fe₂(SO₄)₃ comme oxydant. La thiourée est ajoutée à la solution en tant que complexant de l'or. Les essais de lixiviation des minerais d'or conduisent à des taux de lixiviation supérieurs à 85 % à 50°C. L'influence de la longueur de chaîne alkyle latérale du cation a été étudiée et il a été mis en évidence que plus celle-ci est longue, moins la lixiviation est efficace, ceci pouvant s'expliquer par l'augmentation de la viscosité qui affecte les propriétés de transport. D'autres anions ont été testés : chlorure Cl⁻, tétrafluoroborate BF₄⁻, dicyanamide N(CN)₂⁻ également noté DCA⁻, CH₃SO₃⁻ et hydrogénosulfate HSO₄⁻, en gardant comme cation commun BMIM⁺. Les meilleurs taux de lixiviation ont été obtenus pour les liquides ioniques à anion HSO₄⁻ et CH₃SO₃⁻, qui présentent un caractère acide, tandis que les anions chlorure et dicyanamide conduisent à des taux de lixiviation très faibles, comme indiqué en Figure 1-20.

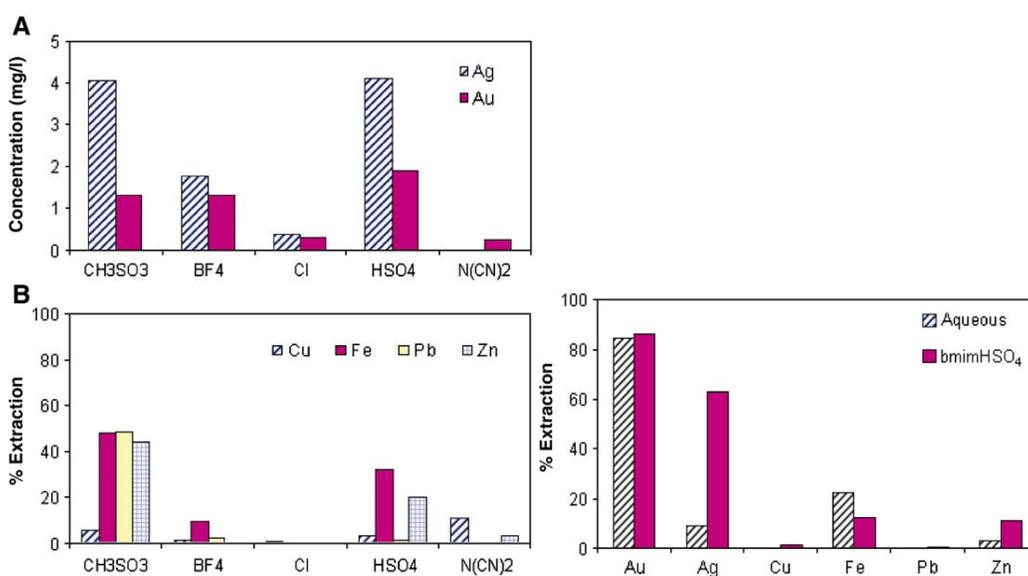


Figure 1-20 : taux d'extraction obtenus pour différents métaux dans plusieurs liquides ioniques en présence de thiourée et comparaison avec les valeurs obtenues en milieu aqueux (KHSO₄ en remplacement de BMIM HSO₄); A : Concentration en Au et Ag, B: Taux d'extraction des différents métaux [80]

BMIM HSO₄ a été sélectionné plutôt que BMIM CH₃SO₃, du fait du prix élevé du liquide ionique BMIM CH₃SO₃. L'utilisation de BMIM HSO₄ permet d'obtenir de meilleurs taux de lixiviation que le milieu aqueux pour l'argent et le zinc.

E. Billy a montré, au cours de sa thèse [81], que la lixiviation chimique de métaux précieux était réalisable en milieu liquide ionique avec un anion à caractère basique de Lewis, l'anion chlorure. L'anion chlorure présente des propriétés complexantes vis-à-vis de nombreux métaux. Les métaux dissous chimiquement sont l'or, l'argent, le palladium, le platine, et les métaux principalement contenus dans les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques D3E (cuivre, cobalt et nickel).

L'influence de la présence d'eau a été étudiée par E. Billy et il apparaît que celle-ci favorise la formation de couches d'oxydes passivantes sur les différents métaux, limitant ainsi leur cinétique de lixiviation. Il a également été noté que la présence de chlorures contribuait, pour la plupart des métaux, à la destruction de ces couches passivantes.

Les différents essais de lixiviation ont été réalisés en présence d'un oxydant nommé Ox₁ pour des raisons de confidentialité. Les taux de lixiviation chimique des différents métaux dans le milieu MIM Cl/ Ox₁ 0,15 M/ H₂O 3 M ont été déterminés (composition optimale), et il apparaît que pour tous les métaux étudiés, les taux de lixiviation obtenus à 80 °C sont supérieurs à ceux observés en milieu eau régale à 25 °C.

3.2.2 Lixiviation électrochimique de métaux en milieu liquide ionique

Parallèlement aux études de lixiviation chimique, plusieurs études de lixiviation électrochimique ont été réalisées dans la littérature, notamment pour la lixiviation de métaux nobles. E. Billy [81] a montré qu'il était possible de lixivier de nombreux métaux contenus dans les D3E par voie électrochimique, en les portant en électrode dans le liquide ionique complexant BMIM Cl. Les différents métaux lixiviés et les conditions opératoires sont résumés dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : lixiviation électrochimique de métaux dans BMIM Cl à 80 °C [81]

Métal lixivié	E _{appliqué} (V vs AgCl/Ag,Cl ⁻)
Cu	- 0,1
Ag	0,2
Co	0,2
Ni	0,25
Pd	0,7
Au	0,83
Pt	0,93

Il a été démontré qu'il était possible de lixivier électrochimiquement les différents métaux testés, dans BMIM Cl à 80 °C. Il apparaît que les métaux nobles sont les plus difficiles à oxyder, mais la faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM Cl a été démontrée.

Le brevet WO 2006074523 [82] fait également état de la possibilité de lixivier électrochimiquement une électrode de platine dans un liquide ionique BMPyr OTf, en présence de nitrate d'aluminium Al(NO₃)₃. D'autres études en solvants eutectiques profonds ont également porté sur la lixiviation électrochimique du platine.

Huang *et al.* [83] ont montré que la lixiviation électrochimique du platine était réalisable dans un DES ZnCl_2 : EMIM Cl (25:75 % mol), à une température de 100 °C. Il a été observé que pour des températures inférieures, aucune lixiviation de platine n'ait lieu. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'adsorption de platine +II complexé par les chlorures (PtCl_4^{2-}) qui bloquerait la surface de l'électrode. L'augmentation de la température permettrait la désorption de cette couche et l'oxydation du platine +II en platine +IV, soluble dans le liquide ionique sous forme de PtCl_6^{2-} , comme le montre la Figure 1-21.

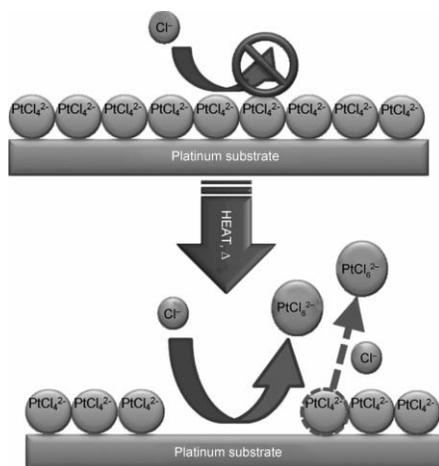


Figure 1-21 : mécanisme proposé par Huang *et al.* pour la lixiviation électrochimique du platine en milieu DES [83]

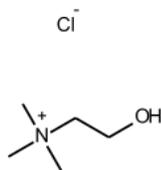
C.Deferm *et al.* [84] ont également étudié la lixiviation électrochimique du platine dans différents DES et EMIM Cl (Tableau 1-8).

Tableau 1-8 : récapitulatif des différents DES et LIs étudiés par C. Deferm *et al.* concernant la lixiviation du platine [84]

IL	Component(s)	Ratio (mol%)
ZnCl_2 -EMIC	Zinc chloride (Technipur, Merck) + 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (>98 %, Iolitec)	1:3
EMIC	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride (>98 %, Iolitec)	Pure
ZnCl_2 -ChCl	Zinc chloride (Technipur, Merck) + choline chloride (exp DAB 10, FCC, Merck)	1:1
Ethaline (Scionix)	Ethylene glycol + choline chloride (exp DAB 10, FCC, Merck)	2:1
Reline (Scionix)	Urea + choline chloride (exp DAB 10, FCC, Merck)	2:1
ZnCl_2 -ethaline	Zinc chloride (Technipur, Merck) + ethaline (Scionix)	1:8.2
ZnCl_2 -reline	Zinc chloride (Technipur, Merck) + reline (Scionix)	1:9.4

Les auteurs rapportent également que la lixiviation du platine peut avoir lieu dans le mélange eutectique ZnCl_2 : EMIM Cl. Le dépôt de platine pur n'est réalisable qu'en ajoutant un sel de platine dans le milieu, du fait des faibles concentrations en platine obtenues par lixiviation électrochimique. L'utilisation de l'eutectique ZnCl_2 : EMIM Cl étant une solution relativement

coûteuse, les auteurs ont étudié différents eutectiques pouvant être économiquement plus abordables, en remplaçant EMIM Cl par du chlorure de choline ChCl de formule :



Parmi les autres systèmes étudiés, seul $\text{ZnCl}_2 : \text{ChCl}$ (1:1) a permis la lixiviation électrochimique du platine. A 2,0 V vs Zn, la lixiviation électrochimique du platine se produit avec un rendement de 96 %. Au-delà de cette valeur, le rendement faradique est faible, de l'ordre de 15 %, en raison de la réaction secondaire d'oxydation des chlorures.

3.2.3 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la possibilité de lixivier de nombreux métaux en milieu liquide ionique, par voie chimique ou électrochimique.

La lixiviation chimique de métaux a été réalisée principalement dans des liquides ioniques à caractère acide, et plus précisément BMIM HSO₄ en solution dans l'eau. Les études ont été réalisées en solution aqueuse, de manière à augmenter le caractère acide du liquide ionique. Dans le cas de la lixiviation de métaux nobles, l'utilisation d'un ligand est nécessaire, le ligand pouvant être l'anion du LI, ou une espèce ajoutée dans le milieu.

La lixiviation électrochimique de certains métaux a également été étudiée dans la littérature, en plaçant le métal que l'on souhaite lixivier en tant qu'électrode. Tous les essais de lixiviation électrochimique ont été réalisés dans des liquides ioniques à anion chlorure, facilitant la lixiviation du platine par complexation (BMIM Cl et certains DES). La faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine a été démontrée dans ce type de milieu.

Plusieurs méthodes de récupération du platine peuvent ensuite être envisagées après l'étape de lixiviation : l'électrodéposition [83] [84] [85] [86] [87], la cémentation [85] ou la précipitation chimique [88]. L'électrodéposition est une voie intéressante car elle permet de récupérer un métal en une seule étape. De plus, dans le cas où la lixiviation est électrochimique, elle peut également permettre d'envisager un procédé unitaire : lixiviation du platine à l'anode et récupération par électrodéposition à la cathode.

3.3 Electrodeposition du platine en milieu liquide ionique

La majorité des études concernant l'électrodeposition du platine a été réalisée dans des solutions contenant du platine provenant de la dissolution de sels de platine +II ou +IV. Cependant, deux articles se sont intéressés à la récupération du platine provenant de la lixiviation électrochimique de ce dernier dans des DES.

3.3.1 Electrodeposition du platine lixivié électrochimiquement dans les DES

C.Deferm *et al.* [84] ont observé la formation d'un co-dépôt de platine et de zinc à la cathode au cours de la lixiviation électrochimique d'une anode en platine dans un mélange ZnCl_2 : ChCl (1:1). Bien que le dépôt obtenu contienne du zinc, ces résultats mettent en évidence la possibilité de lixivier électrochimiquement du platine et de l'électrodeposer à la cathode dans une seule et même cellule.

Des études par voltampérométrie cyclique ont été réalisées par Huang *et al.* [83] afin d'étudier l'électrodeposition du platine dans le DES formé par un mélange de ZnCl_2 : EMIM Cl (25:75 % mol). La Figure 1-22 montre les voltampérogrammes obtenus dans ZnCl_2 : EMIM Cl contenant du platine mis en solution par dissolution de PtCl_4 et PtCl_2 mais également par lixiviation électrochimique d'un fil de platine.

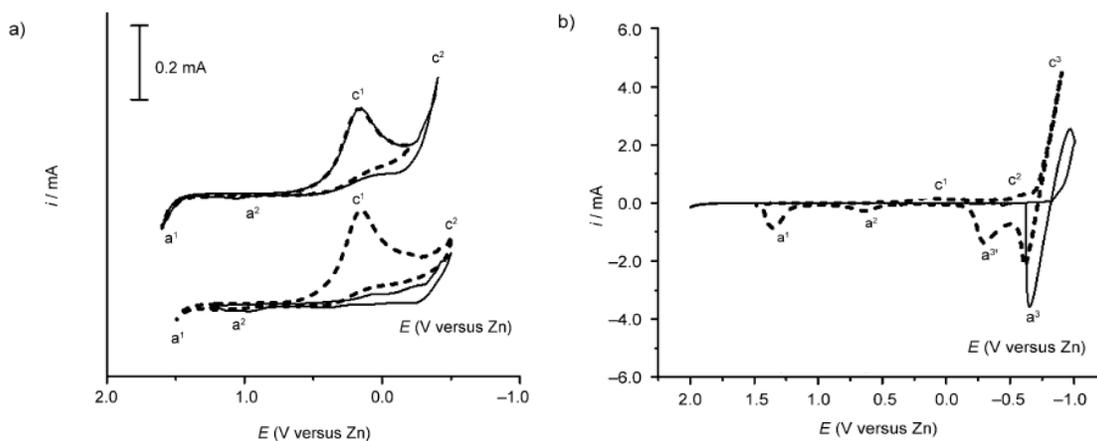


Figure 1-22 : a) Voltampérogrammes obtenus pour PtCl_4 (34,2 mM, ligne pleine haute), PtCl_2 (34,6 mM, ligne pleine basse) et Pt^{+IV} (35 mM, pointillés, issu de la lixiviation anodique d'un fil de Pt) enregistrés sur ITO à 100 °C dans ZnCl_2 : EMIM Cl (25:75 % mol). b) Voltampérogrammes obtenus dans ZnCl_2 : EMIM Cl (25:75 % mol) seul (ligne pleine) et pour 35 mM de Pt^{+IV} (pointillés) sur électrode d'ITO à 100 °C. [83]

Ces études ont été réalisées sur ITO car les auteurs précisent que, sur carbone vitreux, le mur anodique est associé conjointement à l'oxydation des chlorures et du platine, ce qui n'est pas le

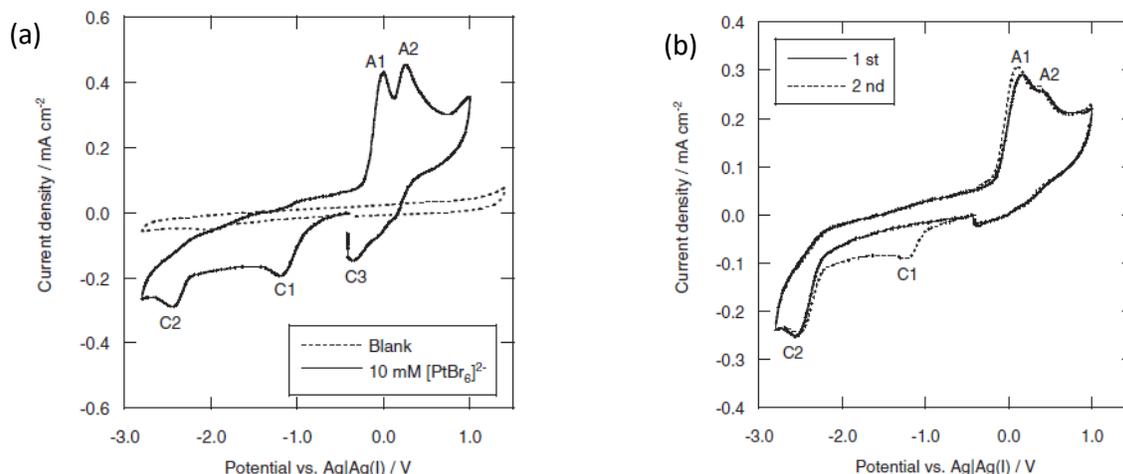
cas sur ITO, ce dernier augmentant la surtension anodique d'oxydation des ions chlorures. L'allure de la courbe obtenue par lixiviation d'un fil de platine est la même que celle obtenue dans une solution contenant PtCl_4 , ce qui met en évidence la lixiviation du platine métallique sous forme de Pt^{+IV} et non de Pt^{+II} . Deux systèmes électrochimiques sont observés sur le voltampérogramme dans le cas du Pt^{+IV} , a^1/c^1 et a^2/c^2 , le système a^1/c^1 n'étant pas observé dans la solution contenant du Pt^{+II} . Les auteurs ont ensuite réalisé un essai de dépôt au potentiel du pic c^2 et obtiennent un dépôt de Pt caractérisé par MEB/EDX, tandis qu'au potentiel correspondant au pic c^1 , aucun dépôt n'est observé sur l'électrode d'ITO. Le système a^1/c^1 est donc associé à l'oxydation/réduction du Pt^{+II} en Pt^{+IV} et le système a^2/c^2 au couple $\text{Pt}^{+II}/\text{Pt}^0$. La Figure 1-22b montre les voltampérogrammes obtenus en fixant le potentiel d'inversion du balayage de potentiel à -1 V au lieu de -0,5 V et on observe l'apparition d'un nouveau système a^3/c^3 correspondant au couple $\text{Zn}^{+II}/\text{Zn}^0$. Les auteurs ont réalisé un dépôt au potentiel du pic c^3 , conduisant à un co-dépôt de Pt^0 et de Zn^0 .

Aucune étude ne fait référence à l'électrodéposition du platine après sa lixiviation électrochimique dans les liquides ioniques conventionnels. Toutefois, des études d'électrodéposition du platine ont été réalisées à partir de sels de platine dissous en milieu LI.

3.3.2 Electrodéposition du platine en milieu liquide ionique

De nombreuses études ont été réalisées concernant l'électrodéposition du platine en milieu liquide ionique. Les cations imidazolium [86], pyrrolidinium [85] mais également aliphatiques [87] ont été testés et il est possible de déposer du platine dans ces électrolytes. Le comportement électrochimique du platine est identique quel que soit le LI utilisé.

Y. Katayama *et al.* [85] ont étudié l'électrodéposition du platine dans un mélange de BMPyr TFSI et BMPyr Br. Les études ont été réalisées à l'aide de sels bromés, PtBr_2 et PtBr_4 . Les 2 sels étant insolubles dans BMPyr TFSI seul, BMPyr Br a été ajouté au milieu de manière à obtenir des rapports molaires de 4 et 6 entre les ions bromures et le Pt^{+II} et le Pt^{+IV} respectivement. Les solutions obtenues sont de couleurs orange pour le Pt^{+II} et rouge pour le Pt^{+IV} . Les auteurs soulignent le fait que le platine est solubilisé sous forme de PtBr_4^{2-} et PtBr_6^{2-} , les deux complexes ayant été identifiés par spectrophotométrie UV/visible. La Figure 1-23 présente les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans une solution contenant du Pt^{+IV} et du Pt^{+II} .



Cyclic voltammograms of a GC electrode (0.0707 cm²) in BMPTFSA (broken line) and BMPTFSA containing 10 mM PtBr₄ and 20 mM BMPBr (solid line) at 25°C. Scan rate : 50 mV s⁻¹.

Cyclic voltammograms of a GC electrode (0.0707 cm²) in BMPTFSA containing 10 mM PtBr₂ and 40 mM BMPBr at 25°C. Scan rate : 50 mV s⁻¹.

Figure 1-23 : voltampérogrammes obtenus sur électrode de carbone vitreux dans BMPyr TFSI + BMPyr Br avec et sans Pt^{+IV} (a) et avec Pt^{+II} sur carbone vitreux (b) [85]

Deux pics de réduction C1 et C2 sont présents sur la Figure 1-23a. Un essai de dépôt potentiostatique a été réalisé au potentiel du pic C1 et aucun dépôt n'a été observé. Le pic C1 est donc attribué à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II}, suivant la réaction (1.19) :



Afin de valider cette hypothèse, les auteurs ont également réalisé une étude voltampérométrique du liquide ionique contenant cette fois un sel de Pt^{+II} (Figure 1-23b).

On peut voir que lors du premier balayage, le pic de réduction C1 n'est pas observé, ce qui confirme le fait que ce pic correspond à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II}. Afin d'identifier la réaction correspondant au pic C2, les auteurs ont réalisé un dépôt potentiostatique à ce potentiel, et obtiennent un dépôt de platine métallique. Le pic C2 est donc attribuable à la réduction du Pt^{+II} en Pt⁰, selon la réaction (1.20) :



La réduction du Pt^{+IV} en platine métal dans BMPyr TFSI a donc lieu en deux étapes.

Deux signaux anodiques, A1 et A2, sont observés dans les deux liquides ioniques contenant les sels de platine. Les auteurs attribuent ces deux pics à l'oxydation de Br⁻ en Br₃⁻ puis de Br₃⁻ en Br₂. Le pic de réduction C3 est quant à lui attribué à la réduction de Br₃⁻ en Br⁻.

Lors du second balayage réalisé dans la solution contenant le sel de Pt^{+II}, on observe l'apparition du pic C1, correspondant à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II}. Les pics A1 et A2 ne peuvent donc pas

être uniquement attribués à l'oxydation des bromures. Afin d'identifier les réactions matérialisées par les deux pics anodiques, les auteurs ont réalisé un essai potentiostatique au potentiel du pic A1 et ont observé par spectrophotométrie UV/visible l'apparition du signal correspondant au complexe bromé du Pt^{+IV} ainsi que la diminution progressive de celui attribué au pic du Pt^{+II} . Les auteurs en ont donc conclu que le pic A1 correspondait à l'oxydation simultanée du Pt^{+II} en Pt^{+IV} et de Br^- en Br_3^- .

Ils ont ensuite étudié l'électrodéposition du platine dans un mélange de BMPyr TFSI et BMPyr Br. Lors de leurs essais d'électrodéposition réalisés dans la solution contenant le sel de platine +II, une coloration noire du liquide ionique a été observée. Cette coloration a été attribuée à la présence de nanoparticules de platine en suspension dans le liquide ionique. D'après les auteurs, la réduction du cation BMPyr^+ à l'électrode empêcherait partiellement le dépôt de platine d'adhérer au carbone vitreux.

Le brevet WO 2006074523 [82] fait également état de l'électrodéposition de platine dans un liquide ionique à cation BMPyr^+ , le liquide ionique BMPyr OTf. Les auteurs y réalisent un dépôt de platine dans des solutions contenant H_2PtCl_6 et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, et obtiennent le même système électrochimique que celui décrit précédemment, sur cathode de carbone vitreux. Une lixiviation de l'anode en platine utilisée est également observée au cours des essais d'électrodéposition. Cependant, du fait de la présence d'un sel d'aluminium dans le liquide ionique, des traces d'aluminium se retrouvent dans le dépôt de platine obtenu à la cathode.

P. He [86] *et al.* ont étudié l'électrodéposition du platine dans des liquides ioniques à cation imidazolium et à anions fluorés BMIM BF_4 et BMIM PF_6 à partir d'un sel de Pt^{+IV} , H_2PtCl_6 . Les voltampérogrammes obtenus sont similaires à ceux de la Figure 1-23. On observe une réduction du platine en deux étapes, avec l'obtention d'un dépôt de platine adhérent sur carbone vitreux au second pic de réduction.

D. Zhang *et al.* [87] ont étudié l'électrodéposition de nanoparticules de platine dans le N,N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium tétrafluoroborate (DEME BF_4) à partir de deux sels de platine, K_2PtCl_6 et K_2PtCl_4 . Les voltampérogrammes obtenus avec les deux sels pour deux valeurs de potentiel d'inversion sont présentés en Figure 1-24. La Figure 1-24A concerne l'étude pour un potentiel d'inversion cathodique de -2 V, tandis que la Figure 1-24B est obtenue pour un potentiel d'inversion de -3,5 V. Les courbes en trait plein sont celles obtenues dans les solutions contenant du Pt^{+IV} et celles en pointillés dans les solutions de Pt^{+II} .

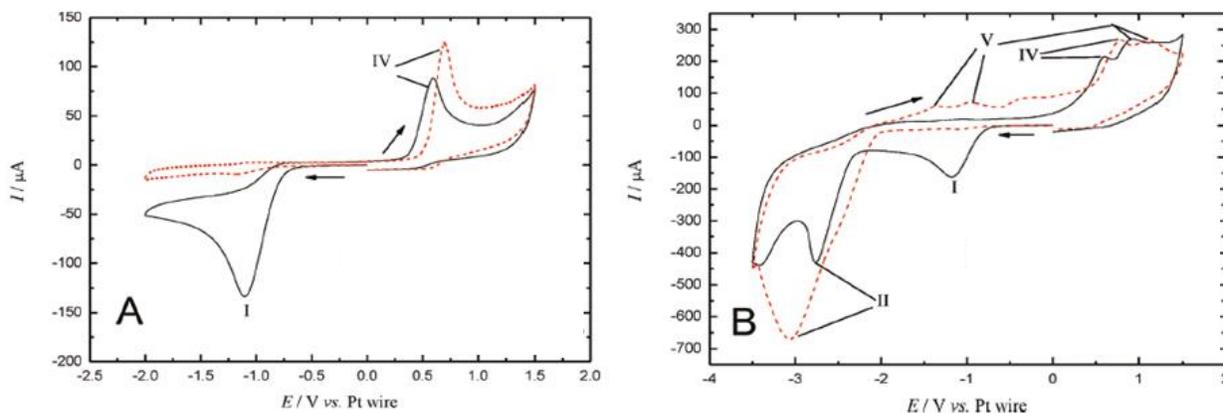
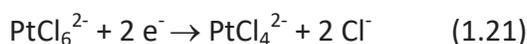
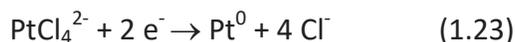


Figure 1-24 : voltampérogrammes obtenus dans DEME BF_4 contenant 70 mM de K_2PtCl_6 (traits pleins) et 70 mM de K_2PtCl_4 (pointillés) pour deux potentiels d'inversion cathodique différents sur carbone vitreux. ($V_b = 500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) [87]

Les auteurs attribuent les pics I et IV au couple $\text{Pt}^{+IV}/\text{Pt}^{+II}$, correspondant aux réactions (1.21) et (1.22) :



Le pic II est attribué à la réduction irréversible du Pt^{+II} en Pt^0 selon la réaction (1.23) :



Le pic V étant observé en l'absence de platine, il est attribué à l'oxydation des espèces formées durant la réduction du LI au cours du balayage cathodique.

Le pic I n'étant pas observé dans la solution contenant du Pt^{+II} , il a pu être attribué à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} . Cependant, les auteurs ont observé la formation d'un dépôt de platine sur carbone vitreux en appliquant un potentiel constant correspondant au potentiel du pic I. Les auteurs émettent donc l'hypothèse que la réduction du Pt^{+IV} en Pt^0 peut avoir lieu suivant deux mécanismes différents dans le liquide ionique, en fonction du potentiel appliqué, comme indiqué en Figure 1-25. Ces deux mécanismes conduisent d'après les auteurs à des dépôts de morphologies différentes.

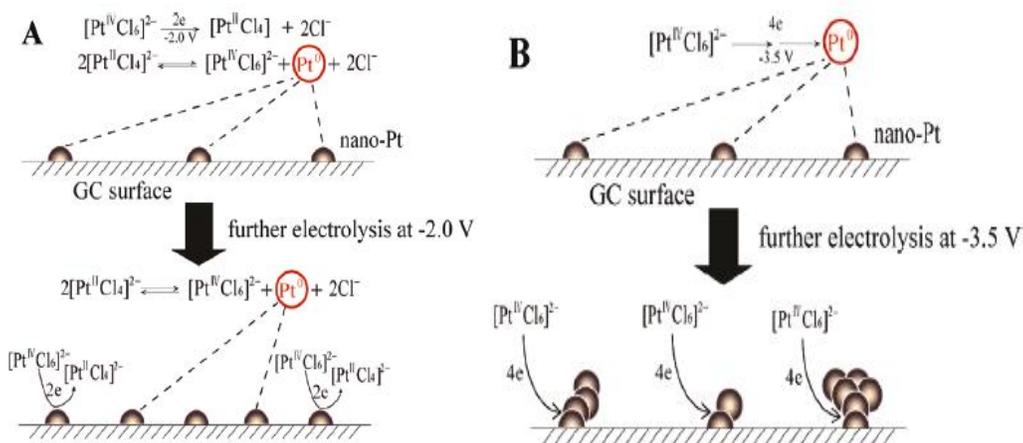
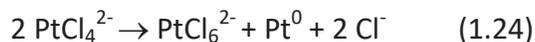


Figure 1-25 : mécanismes proposés pour l'électrodéposition de platine à -2 V (A) (dismutation du platine +II en platine +IV et 0) et -3,5 V (B) (électrodéposition directe) [87]

Le Pt^{II} , formé lors de la réduction du Pt^{IV} à -2,0 V, serait instable et subirait une dismutation conduisant à la formation de platine métal, selon la réaction (1.24).



Les clichés MEB/MET obtenus aux pics I et II sont donnés en Figure 1-26, et montrent bien une différence de morphologie entre les deux échantillons.

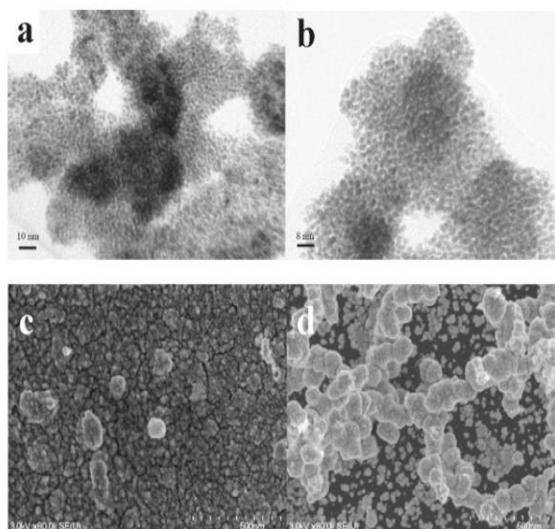


Figure 1-26 : images MET (a,b)/MEB (c,d) des deux dépôts de platine obtenus à -2 (a,c) et -3,5 V (b,d) dans DEME BF_4 contenant 70 mM de PtCl_6^{2-} [87]

3.3.3 Conclusion

L'électrodéposition de platine lixivié électrochimiquement est pour l'heure uniquement réalisée dans les Deep Eutectic Solvents (DES), principalement dans le DES formé par ZnCl_2 et EMIM Cl. Dans certains cas, un dépôt de platine a été observé à la cathode au cours de la lixiviation électrochimique. Le principal inconvénient à une utilisation des DES pour la récupération du platine est la présence du sel de zinc formant le DES, rendant complexe l'obtention d'un dépôt de platine sans traces de zinc.

On trouve quelques travaux traitant de l'électrodéposition du platine à partir de solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} en milieu liquide ionique. Différents sels de Pt, tous à base d'halogénures, ont été utilisés. Il a été observé que la réduction du Pt^{IV} en Pt^0 se faisait en deux étapes, la réduction du Pt^{II} en Pt^0 étant irréversible, et ce quel que soit le liquide ionique utilisé. Une dismutation du Pt^{II} en Pt^{IV} et en Pt^0 a également été observée dans le liquide ionique DEME BF_4 . Le mélange BMPyr TFSI / BMPyr Br semble conduire à une faible adhérence du dépôt, contrairement aux essais réalisés dans des LIs à cations imidazolium et aliphatiques.

Pour finir, il est important de noter qu'à l'heure actuelle, il n'existe aucune publication portant sur le traitement de déchets à base de platine en milieu liquide ionique, tous les travaux publiés ayant été réalisés en utilisant du platine massif.

4. Conclusion sur l'état de l'art

Les principaux verrous économiques à une émergence de la filière pile à combustible sont liés à l'utilisation de platine en tant que catalyseur. En effet, le platine représente à lui seul environ 46 % du coût total de la pile. Les solutions proposées dans la littérature pour pallier ce problème sont de diminuer la charge en platine des électrodes ou d'utiliser des alliages de platine, mais ces deux solutions conduisent à un abaissement des performances de la pile, tant en terme de performance électrique qu'en terme de durée de vie. Indépendamment de la diminution de la charge en platine, qui atteindra inévitablement une limite, il est impératif de définir des procédés de recyclage efficaces et respectueux de l'environnement.

Le procédé de recyclage des catalyseurs contenant du platine en fin de vie le plus répandu et le plus efficace à l'heure actuelle est celui utilisant l'eau régale pour la lixiviation du platine, suivi de plusieurs étapes de précipitation et de calcination afin d'obtenir une poudre de platine. Ce procédé n'étant que peu respectueux de l'environnement, du fait de la multitude d'étapes et des émissions gazeuses qu'il engendre, il est nécessaire de développer des procédés plus verts.

Cette partie bibliographique a permis de mettre en évidence que peu d'oxydants permettent de remplacer l'eau régale. Certains auteurs se sont donc tournés vers la voie électrochimique pour la récupération du platine contenu dans les électrodes d'AME, en milieu acide chlorhydrique. Les électrodes d'AME étant des déchets conducteurs, il est possible de les porter en électrode afin de lixivier électrochimiquement le platine qu'elles contiennent. Cependant, les vitesses de lixiviation obtenues en milieu aqueux sont relativement faibles. La concentration en ligand étant un paramètre influent sur la lixiviation électrochimique du platine, nous avons décidé d'utiliser des milieux liquides ioniques, constitués d'anions à caractère complexant du platine, ce qui nous permettrait d'atteindre des concentrations en ligand élevées dans l'électrolyte (de l'ordre de 10 M).

Par ailleurs, la grande stabilité électrochimique des LIs font d'eux des candidats idéaux pour une utilisation dans des procédés électrochimiques. Leur grande stabilité anodique permet d'envisager une lixiviation oxydante avec une dégradation limitée du liquide ionique. Ils possèdent également une stabilité cathodique bien plus importante que l'eau, ce qui permet d'envisager une récupération du platine lixivié par électrodéposition. Malgré leurs propriétés attractives, il n'existe à ce jour que peu de travaux dans la littérature concernant les traitements hydrométallurgiques par lixiviation chimique et électrochimique en milieu liquide ionique.

Chapitre 2 : choix du liquide ionique

1. Présélection de liquides ioniques	52
1.1 Cahier des charges adapté au procédé de traitement envisagé.....	52
1.2 Présélection.....	53
2. Caractérisation des liquides ioniques présélectionnés	55
2.1 Synthèse des liquides ioniques.....	55
2.2 Caractérisation physique.....	56
2.3 Caractérisation électrochimique	70
3. Conclusion - Liquides ioniques retenus.....	75

1. Présélection de liquides ioniques

1.1 Cahier des charges adapté au procédé de traitement envisagé

Nous avons pu voir dans le chapitre bibliographique qu'il existe une infinité de liquides ioniques, le nombre estimé de liquides ioniques synthétisables étant de 10^{18} . Afin de limiter le nombre de liquides ioniques testés, il a été nécessaire de se fixer un cahier des charges, en s'appuyant sur le procédé de récupération envisagé. Ce procédé est schématisé sur le synoptique de la Figure 2-1.

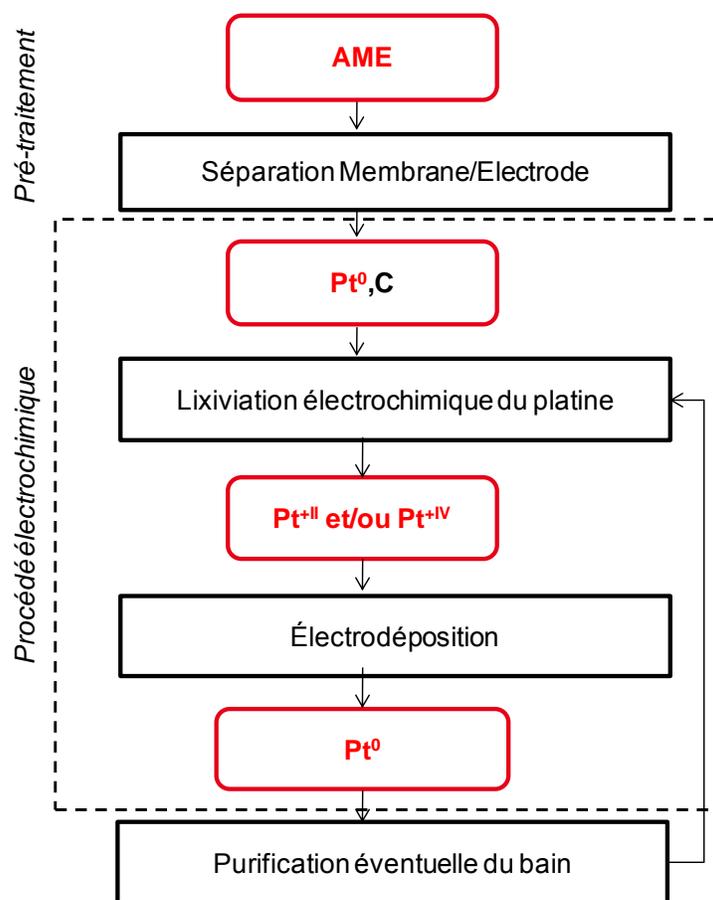


Figure 2-1 : synoptique du procédé de traitement envisagé

Cette thèse portant uniquement sur le procédé électrochimique, et non sur le pré-traitement de l'assemblage membranaire, la 1^{ère} étape sur laquelle nous nous sommes penchés est une étape de lixiviation du platine par oxydation électrochimique, également appelée électrolixiviation ou lixiviation électrochimique. Afin de réaliser cette opération, il est nécessaire de sélectionner un

liquide ionique ayant une stabilité anodique suffisante pour pouvoir oxyder le platine sans dégrader l'anion du liquide ionique. Le platine étant un métal noble, il est difficile à oxyder. Le liquide ionique choisi devra donc idéalement posséder un anion complexant vis-à-vis du platine, afin de faciliter sa lixiviation. La seconde étape du procédé est une étape de récupération du platine lixivié par électrodéposition. Cette étape nécessite que le liquide ionique ait une stabilité cathodique suffisante pour envisager la réduction du platine complexé sans dégrader le cation du LI. Pour faciliter la mise en place du procédé ainsi que la manipulation du bain de traitement, le liquide ionique doit posséder une température de fusion la plus basse possible et une viscosité modérée. Cette dernière propriété permet également d'avoir de bonnes conditions de transport de matière au sein du milieu (conductivité, viscosité). Enfin, le liquide ionique choisi doit être économiquement abordable, facilement synthétisable et purifiable et idéalement recyclable, de manière à limiter le coût du procédé et son impact sur l'environnement. Nous avons ainsi présélectionné quelques LIs présentant des propriétés répondant à ce cahier des charges.

1.2 Présélection

Le choix de l'anion est défini par l'étape de lixiviation. Les anions les plus couramment utilisés comme complexants du platine en milieu aqueux sont les anions halogénures (Cl^- , Br^- et I^-) et les anions thiocyanates SCN^- . En milieu liquide ionique s'ajoutent les anions dicyanamides ($\text{N}(\text{CN})_2^-$ ou DCA^-) [15,89,90]. Toutefois, si la présence de ligand facilite l'oxydation du platine, par abaissement du potentiel redox, elle rend la réduction plus difficile. En effet, le platine étant lixivié sous forme de complexes de platine, il se réduira à des potentiels d'autant plus négatifs que le complexe sera stable.

Nous avons également sélectionné deux anions possédant une très bonne stabilité électrochimique et une faible viscosité bien que faiblement coordinants : les anions triflate CF_3SO_3^- (OTf) et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide TFSI^- [76].

Le choix du cation est quant à lui principalement conditionné par l'étape d'électrodéposition. Afin que l'électrodéposition du platine lixivié soit réalisable dans le milieu, le cation choisi doit posséder une stabilité cathodique suffisante pour éviter la dégradation du liquide ionique au cours de la réduction des complexes du platine. Le choix du cation a également une influence importante sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. En effet, la température de fusion et la viscosité des liquides ioniques sont principalement fonction du choix du cation. Les cations possédant une bonne stabilité électrochimique, une faible viscosité et une température de fusion relativement basse sont les cations imidazolium (IM^+) et pyrrolidinium (Pyr^+), présélectionnés pour le reste de l'étude [48,49,51,54,57,60,75,76]. La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation du liquide ionique joue également un rôle important sur la

viscosité et la température de fusion, et nécessite d'être étudiée. Les minima de température de fusion ont été observés pour des longueurs de chaîne comprises entre 4 et 9 carbones pour des cations à noyau imidazolium [56,57]. La viscosité augmente quant à elle avec la longueur de chaîne alkyle latérale. Nous avons donc choisi de sélectionner principalement des cations avec une chaîne alkyle latérale à 4 carbones, tout en étudiant l'influence de la longueur de chaîne alkyle sur les autres paramètres physico-chimiques, pour un seul type d'anion, l'anion chlorure et un seul type de cation, le cation imidazolium.

Les liquides ioniques présélectionnés pour cette étude ainsi que leur température de fusion sont recensés dans le Tableau 2-1. Nous avons fixé arbitrairement un maximum de température de fusion de 80 °C, pour des raisons de confort de manipulation.

Tableau 2-1 : liquides ioniques présélectionnés (* valeurs fournies par Solvionic et Iolitec)

Cation	Anion	T _{fusion} * (°C)
MIM⁺	Cl ⁻	75
BMIM⁺	Cl ⁻	65
HMIM⁺	Cl ⁻	- 85
BMIM⁺	I ⁻	- 72
BMIM⁺	DCA ⁻	- 6
BMPyr⁺	DCA ⁻	- 55
BMIM⁺	SCN ⁻	< T _{amb}
BMIM⁺	TFSI ⁻	- 4
BMPyr⁺	TFSI ⁻	- 6,3
BMIM⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	16
BMPyr⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	3

2. Caractérisation des liquides ioniques présélectionnés

L'étude bibliographique a permis de réduire le nombre de liquides ioniques potentiellement utilisables pour le procédé à 12 candidats. Cette partie du manuscrit concerne la caractérisation physique et électrochimique de ces LI : densité, viscosité et caractère hygroscopique. L'influence sur ces propriétés de la nature de l'anion a été étudiée pour les LI à cation imidazolium. L'influence de la nature du cation a été étudiée pour trois anions différents : SCN^- , TFSI^- et OTf^- . Enfin, l'influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale portée par le cation imidazolium a été étudiée avec l'anion chlorure.

2.1 Synthèse des liquides ioniques

Les liquides ioniques MIM Cl (pureté 98 %), BMIM Cl (pureté 99 %), HMIM Cl (pureté > 98 %), BMIM I (pureté > 98 %), BMIM DCA (pureté > 98 %), BMPyr DCA (pureté > 98 %), BMIM SCN (pureté > 98 %), BMPyr TFSI (pureté 99 %), BMIM OTf (pureté 99%) et BMPyr OTf (pureté 99 %) ont été fournis par la société Iolitec.

Le liquide ionique BMIM TFSI, dont notre équipe maîtrise la synthèse, a été préparé au laboratoire. Pour ce faire, le liquide ionique de première génération BMIM Br a été synthétisé selon la procédure décrite par Wu et *al.*[91]. La synthèse a été réalisée par réaction de 1 eq. de 1-méthylimidazole avec 1,1 eq. de 1-bromobutane dans l'acétonitrile durant 16 h, à reflux à 80 °C sous barbotage d'argon (Figure 2-2).

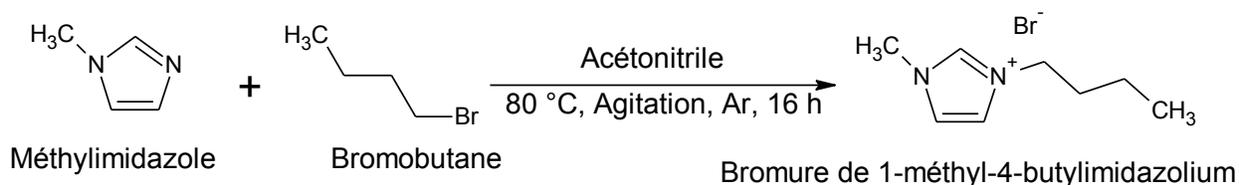


Figure 2-2 : schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique BMIM Br

L'acétonitrile et le bromobutane en excès sont ensuite éliminés par évaporation sous pression réduite à 100 mbar à 40 °C. Plusieurs lavages à l'acétate d'éthyle sont ensuite réalisés pour éliminer les impuretés contenues dans le liquide ionique, l'acétonitrile et la 1-méthylimidazole étant solubles dans l'acétate d'éthyle. Un dernier lavage au cyclohexane est ensuite réalisé, de manière à éliminer le bromobutane n'ayant pas réagi. Le liquide ionique BMIM Br est ensuite séché sous ultravide, à 30 mbar à 80 °C. Le liquide ionique BMIM Br est pour finir caractérisé par RMN (Annexe 1). Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 75 %.

Le liquide ionique BMIM TFSI est ensuite synthétisé par métathèse anionique entre BMIM Br et LiTFSI, toujours selon la procédure décrite par Wu et *al.* [91]. Les deux composés sont dissous au préalable dans de l'eau ultra pure puis mélangés et mis sous agitation durant 16 h à température ambiante. 1 eq. de BMIM Br et 1,1 eq. de LiTFSI sont utilisés pour cette synthèse (Figure 2-3).

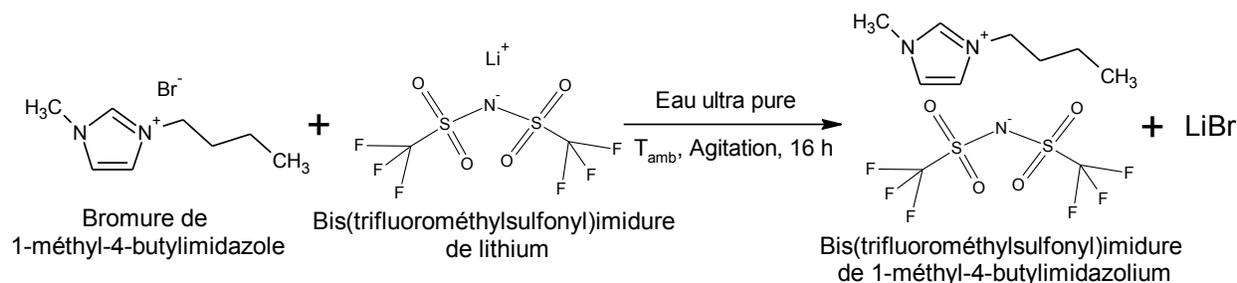


Figure 2-3 : schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique BMIM TFSI

Au terme de la réaction, deux phases non miscibles bien distinctes sont obtenues : une phase aqueuse composée majoritairement du coproduit de la réaction LiBr, de l'excès de LiTFSI et de traces de BMIM Br, et une phase organique contenant principalement le LI de seconde génération BMIM TFSI. Le BMIM TFSI est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau ultra pure pour éliminer les impuretés correspondant aux réactifs de départ, puis séché sous ultra vide à 30 mbar et 80 °C. Pour finir, le liquide ionique est caractérisé par RMN (Annexe 1). Le rendement de cette synthèse est de l'ordre de 90 %.

2.2 Caractérisation physique

Les propriétés physiques étudiées sont la densité, la viscosité et le caractère hygroscopique des liquides ioniques. La densité est une donnée indispensable pour nos travaux car toutes les solutions sont préparées par pesée et le volume de solution doit être connu, afin de pouvoir exprimer les concentrations des différentes espèces en mol.L⁻¹. Par ailleurs, la connaissance de l'évolution de la densité en fonction de la température est indispensable pour la détermination de la viscosité des liquides ioniques (voir équation (2.2) donnée dans le paragraphe 2.2.2). La viscosité est une donnée importante car elle influe sur le transport des espèces dans le milieu et donc sur le transport de matière des espèces électroactives au sein de la solution. Il est indispensable que la viscosité soit la plus faible possible, afin d'avoir le meilleur transport de matière possible. Dans le cadre d'une industrialisation, le procédé sera idéalement mis en œuvre sous atmosphère ambiante. La présence d'eau dans le liquide ionique conduisant à une diminution de leur fenêtre électrochimique [73], le caractère hygroscopique des liquides ioniques est une donnée importante.

2.2.1 Densité

Les mesures de densité ont été effectuées à l'aide d'un densimètre DMA 4000 de Anton Paar®, pour une gamme température allant de 20 à 80 °C, par palier de 10 °C. L'évolution de la densité de MIM Cl et BMIM Cl en fonction de la température n'est pas présentée ici car ces liquides ioniques possèdent une température de fusion supérieure à 60 °C, ce qui ne permet pas d'obtenir un nombre de points suffisant. L'évolution de la densité en fonction de la température correspond à une droite d'équation [92]:

$$d = A + B.T \quad (2.1)$$

avec :

- d = densité
- A = densité extrapolée à 0 K
- B = coefficient d'expansion thermique (K^{-1}).

- Influence de la nature de l'anion :

L'évolution de la densité des liquides ioniques en fonction de la température est présentée en Figure 2-4. Les valeurs de A et B issues de la régression linéaire sont recensées dans le Tableau 2-2.

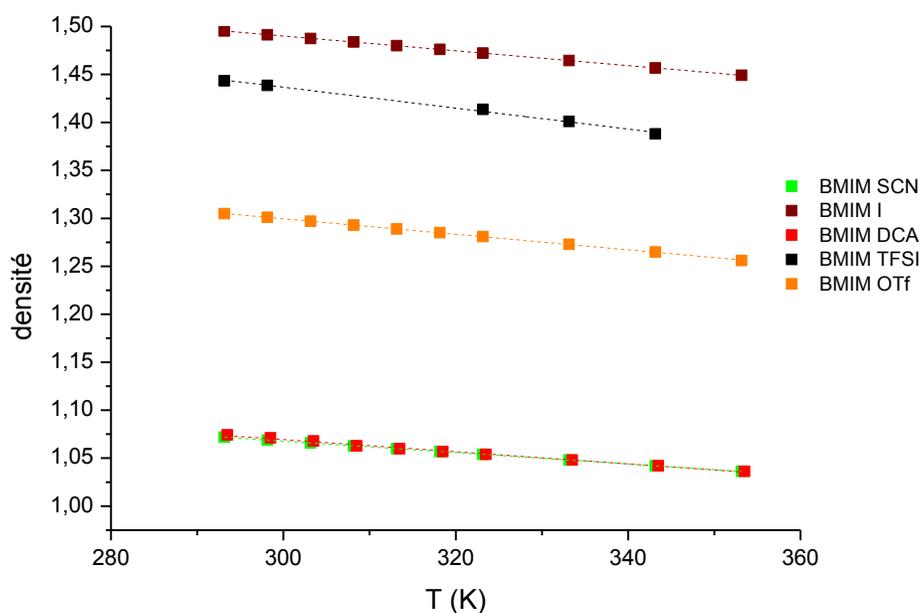


Figure 2-4 : évolution de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium en fonction de la température (K)

On constate que la densité diminue avec la température. Concernant l'influence de l'anion sur la valeur de la densité, ces résultats nous permettent d'établir le classement suivant, pour le cation imidazolium :

$$SCN^- \approx DCA^- < OTf^- < TFSI^- < I^-$$

Les valeurs de densité obtenues sont en accord avec la littérature [93]. Cette tendance est expliquée par le fait que la densité du liquide ionique augmente avec la masse molaire de l'anion (58,0; 66,0; 149,1; 280,1 et 127 g.mol⁻¹ respectivement pour SCN⁻, DCA⁻, OTf⁻, TFSI⁻ et I⁻) hormis pour l'anion I⁻. Cette tendance peut s'expliquer, d'après la littérature [94], par le fait que les interactions anion/cation avec l'anion I⁻ sont plus fortes que pour les autres anions, du fait de la localisation de la charge plus importante sur ce type d'anion.

Tableau 2-2 : modélisation de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium en fonction de la température

Liquide ionique	A (K)	10 ⁴ .B (K ⁻¹)	R ²
BMIM I	1,721	- 7,7	0,999
BMIM TFSI	1,764	- 10,9	0,995
BMIM OTf	1,542	- 8,1	0,999
BMIM DCA	1,260	- 6,35	0,995
BMIM SCN	1,246	- 5,95	0,999

Ces modélisations permettent d'obtenir le coefficient d'expansion thermique (noté B) des différents liquides ioniques testés. Quel que soit l'anion du liquide ionique, le coefficient d'expansion thermique est négatif, ce qui traduit une expansion du liquide ionique avec l'augmentation de la température.

- Influence de la nature du cation sur la densité des liquides ioniques (Figure 2-5):

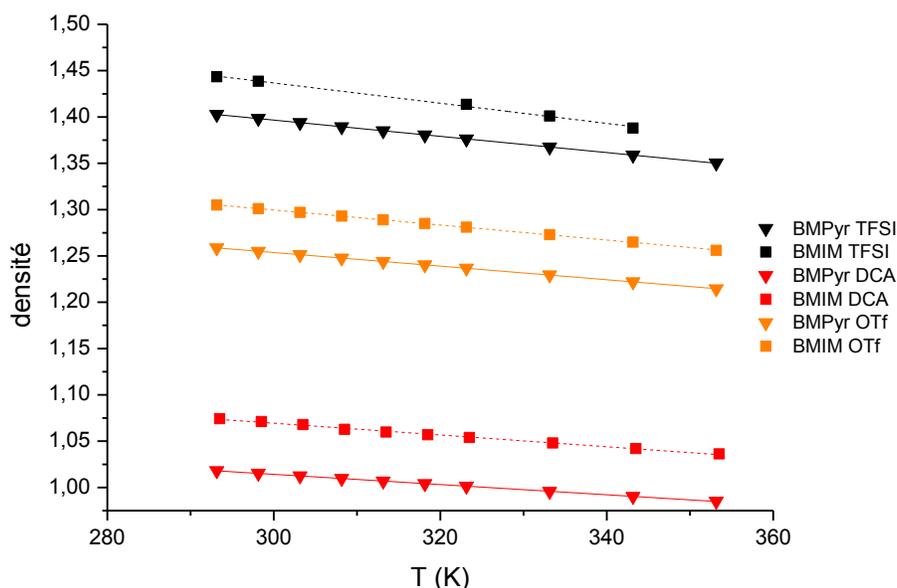


Figure 2-5 : influence de la nature du cation sur la densité des liquides ioniques

On peut voir qu'à anion constant, les liquides ioniques à cation imidazolium ont une densité plus élevée que ceux à cation pyrrolidinium, comme observé dans la littérature [94,95]. Tokuda *et al.* [95] attribuent cette différence de densité au caractère aromatique ou non du cation du liquide ionique, sans donner d'explications sur les interactions mises en jeu. Les résultats de la modélisation de l'évolution de la densité en fonction de la température sont présentés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : modélisation de l'évolution de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium et pyrrolidinium en fonction de la température

Liquide ionique	A (K)	$10^4 \cdot B (K^{-1})$	R^2
BMIM TFSI	1,764	- 10,9	0,995
BMPyr TFSI	1,659	- 8,8	0,999
BMIM OTf	1,542	- 8,1	0,999
BMPyr OTf	1,474	- 7,3	0,999
BMIM DCA	1,260	- 6,35	0,995
BMPyr DCA	1,180	- 5,52	0,999

Pour finir, l'influence de la longueur de chaîne sur la densité des liquides ioniques à anion chlorure a été étudiée. Les résultats obtenus à 80 °C sont présentés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : influence de la longueur de chaîne sur la densité des liquides ioniques à anion chlorure

Liquide ionique	d (80°C)	T _{fusion} (°C)
MIM Cl	1,18567	75
BMIM Cl	1,05409	65
HMIM Cl	1,00917	-85

On peut noter que, pour les liquides ioniques à anion chlorure, plus la chaîne alkyle latérale est longue, et plus la densité du liquide ionique est faible, comme observé dans la littérature [96,97].

2.2.2 Viscosité

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille Lovis de Anton Paar® pour une gamme de température allant de 20 à 80 °C, par palier de 10 °C. La mesure est répétée 8 fois par valeur de température afin d'obtenir une valeur moyenne. La valeur de la viscosité est obtenue grâce à la relation (2.2) :

$$= K * (\rho_{bille} - \rho_s) * \Delta t \quad (2.2)$$

avec :

- : viscosité en mPa.s
- K : constante de proportionnalité (cm².s⁻¹)
- ρ_{bille} : masse volumique de la bille (g.cm⁻³)
- ρ_s : masse volumique de l'échantillon (g.cm⁻³)
- Δt : temps de parcours de la bille (s)

- Influence de la nature de l'anion (Figure 2-6) :

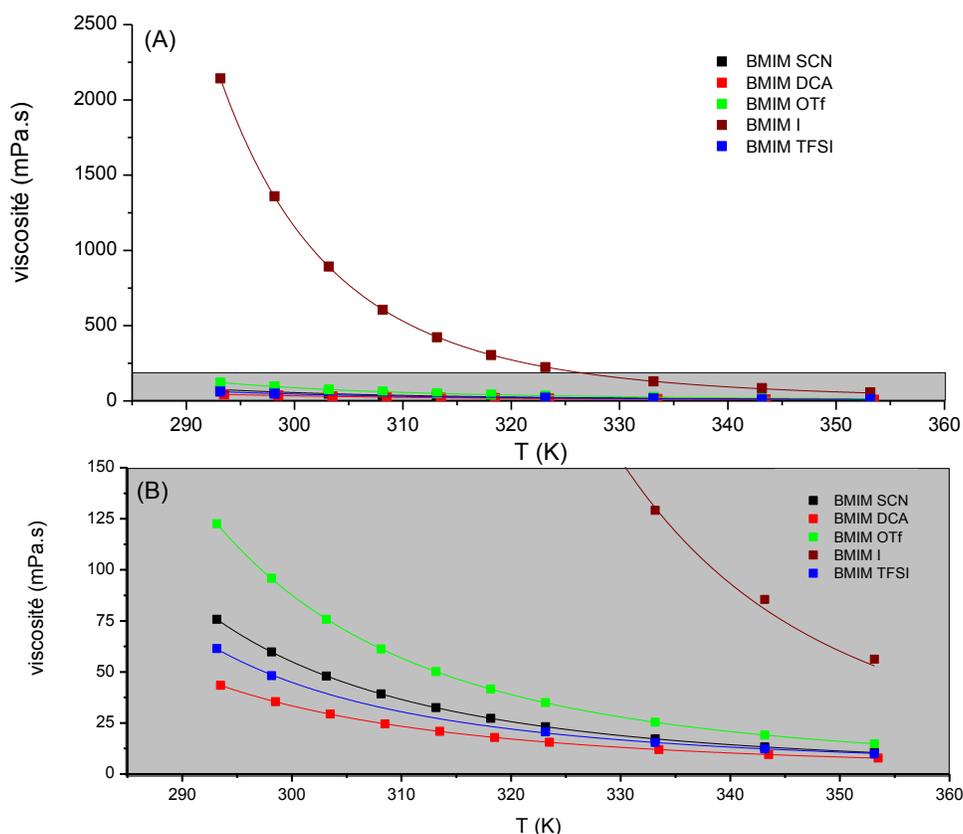


Figure 2-6 : (A) évolution de la viscosité des liquides ioniques à cations imidazolium en fonction de la température; (B) zoom pour des valeurs de viscosité < 150 mPa.s

On constate, comme observé dans la littérature [98], une diminution importante de la viscosité avec l'augmentation de la température. De plus, les résultats obtenus nous permettent d'établir le classement suivant, représentant l'augmentation de la viscosité en fonction de l'anion du liquide ionique, pour le cation BMIM^+ , les mêmes tendances étant observées dans la littérature [49,53,61] :



Le liquide ionique BMIM I possède une viscosité bien plus élevée que les autres LI (Figure 2-6 A), et ce quelle que soit la température. A 20 °C, la différence de viscosité entre les liquides ioniques est relativement importante, avec un facteur 2,8 entre la viscosité du liquide ionique BMIM OTf et celle du liquide ionique BMIM DCA. Cette différence de viscosité diminue avec l'augmentation de la température. En effet, pour une température de 80 °C, les 4 liquides ioniques les moins visqueux ont une viscosité très proche, avec moins de 10 mPa.s (facteur 1,9) séparant BMIM OTf et BMIM DCA. Les viscosités observées à 20 °C sont nettement supérieures

à celles de l'eau (1 mPa.s), ce qui ne favorise pas le transport des espèces à température ambiante. La mise au point d'un procédé électrochimique nécessitera donc de travailler à une température plus élevée que l'ambiante. A 80 °C, les viscosités des liquides ioniques se situent autour de 20 mPa.s.

L'influence de la nature du cation a ensuite été étudiée pour 3 anions communs. Les résultats correspondants sont présentés en Figure 2-7.

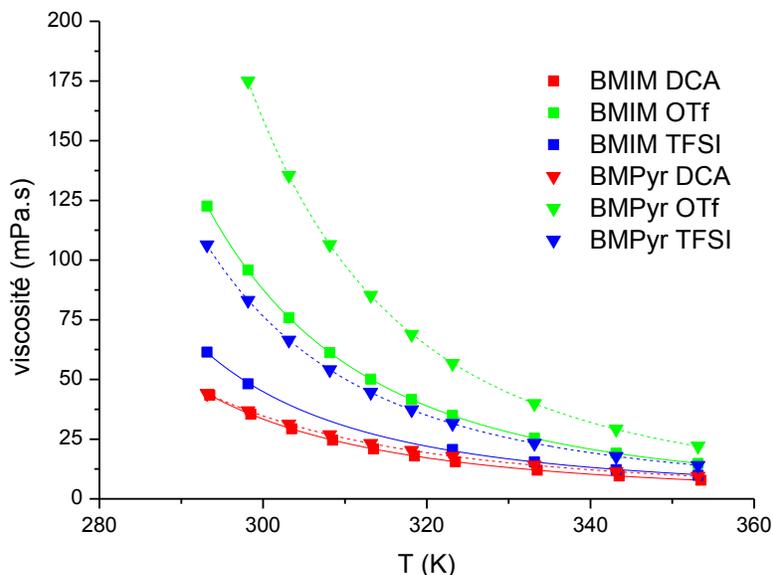


Figure 2-7 : évolution de la viscosité des liquides ioniques à cations imidazolium et pyrrolidinium en fonction de la température (K)

Nous pouvons constater que la viscosité des liquides ioniques à cation pyrrolidinium est plus élevée que celles des LIs à cation imidazolium, quelle que soit la température, ce qui est en accord avec les observations de la littérature [49,54,57].

La viscosité des liquides ioniques à anion chlorure a ensuite été mesurée, afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne alkyle latérale. Cette mesure a été réalisée uniquement à 80 °C, du fait de la température de fusion de MIM Cl qui est de 75 °C. Ces résultats sont présentés Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : viscosité des liquides ioniques à anion chlorure à 80 °C

Liquide ionique	η à 80°C (mPa.s)
MIM Cl	114,8
BMIM Cl	162,5
HMIM Cl	169,8

On constate que plus la chaîne alkyle latérale portée par le cation est longue, plus la viscosité du liquide ionique est importante. Ce résultat est en accord avec les observations relevées dans la littérature [54].

L'influence de la température sur la viscosité peut être modélisée par deux lois empiriques. D'après la littérature, la modélisation peut être réalisée en utilisant une équation de type Arrhénius (2.3), qui décrit une dépendance de la viscosité vis-à-vis de la température pour les électrolytes contenant des ions non associés [98] :

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E}{RT} \quad (2.3)$$

avec E (J.mol^{-1}) l'énergie d'activation correspondant à l'énergie à fournir au liquide ionique pour permettre aux ions de se déplacer en son sein. Cette dernière est corrélée à la structure du liquide ionique. Plus la valeur d'énergie d'activation est élevée, plus le déplacement des ions au sein du liquide ionique est difficile, ce qui peut être dû soit à la taille de ces ions, soit à un encombrement stérique, ou encore à des interactions anions/cations trop importantes. η_0 correspond à la viscosité du milieu lorsque la température tend vers l'infini. La viscosité est alors uniquement dépendante de la géométrie des ions au sein du liquide ionique.

Lorsque que la correspondance avec l'équation d'Arrhénius n'est pas établie, l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) peut être utilisée [99,100]:

$$\eta = A T^{0,5} \exp \frac{E}{R(T-T_0)} \quad (2.4)$$

avec :

- A : facteur pré-exponentiel ($\text{Pa.s.K}^{-1/2}$)
- E : l'énergie d'activation de la viscosité du liquide ionique (J.mol^{-1})
- T_0 (K) la température de transition vitreuse idéale pour laquelle la viscosité tend vers 0.

Les résultats obtenus à l'issue des 2 modélisations sont présentés en Figure 2-8.

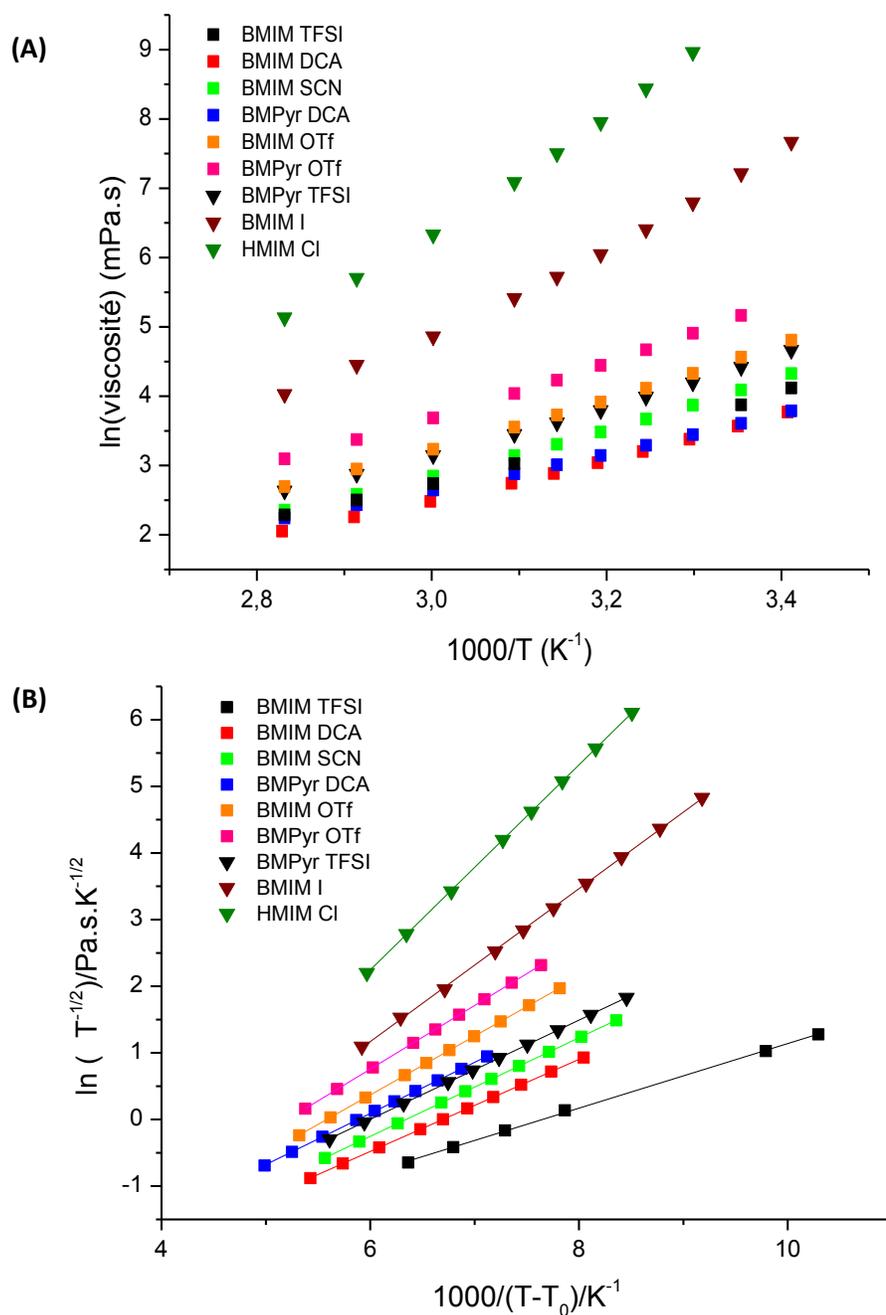


Figure 2-8 : modélisation de l'évolution de la viscosité des liquides ioniques en fonction de la température d'après la loi d'Arrhénius (A) et la loi de Vogel Tamman Fulcher (B)

On peut s'apercevoir que la modélisation VTF permet d'obtenir des droites bien définies ($R^2 > 0,999$) (Figure 2-8B), alors qu'une courbure est observée lors de la modélisation à l'aide de la relation de type Arrhénius (Figure 2-8A). On note également l'obtention de pentes différentes en fonction des liquides ioniques. La pente, permettant de déterminer l'énergie d'activation E

des liquides ioniques, a été calculée pour chacun d'entre eux. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : valeurs de viscosité (à 20 et 80°C) et d'énergie d'activation déterminées d'après l'équation Vogel Tammann Fulcher pour une série de liquides ioniques

Liquide ionique	η à 20°C (mPa.s)	η à 80°C (mPa.s)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
BMIM DCA	43,4	7,80	5,75
BMPyr DCA	44,15	9,42	6,38
BMIM SCN	75,76	10,54	6,15
BMIM TFSI	61,46	9,84	4,03
BMPyr TFSI	106,4	13,97	6,19
BMIM OTf	122,6	14,82	7,35
BMPyr OTf	175 (25 °C)	22,07	7,94
BMIM I	2142	56,22	9,54

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues à l'aide de la modélisation VTF sont en accord avec les observations réalisées sur les mesures de viscosité. En effet, on observe que plus la viscosité du liquide ionique est élevée, plus la valeur d'énergie d'activation est élevée. On note que les liquides ioniques à cation pyrrolidinium ont une énergie d'activation plus élevée que ceux à cation imidazolium. Concernant l'influence de l'anion, les mêmes tendances sont observées que lors de la mesure de viscosité.

2.2.3 Caractère hygroscopique

Le caractère hygroscopique a été évalué de la manière suivante : tous les liquides ioniques liquides à température ambiante ont préalablement été séchés à l'évaporateur rotatif, à 30 mbar à 90 °C, de manière à éliminer l'eau qu'ils contenaient. Ils ont ensuite été placés simultanément sous agitation sur la même plaque, dans les mêmes conditions de volume et d'agitation : 5 mL de liquide ionique dans des piluliers de 2 cm de diamètre, barreaux aimantés de 1,5 cm de longueur, et vitesse d'agitation de 390 tours.min⁻¹. L'humidité relative de l'air ambiant lors de la mise en équilibre a été mesurée à 24 %. L'évolution de la teneur en eau des liquides ioniques au cours du temps a été mesurée à l'aide d'un coulomètre Karl-Fischer (KFC

831, Metrohm®). Le liquide ionique BMIM Cl étant solide à température ambiante, sa teneur en eau initiale n'a pu être mesurée par coulométrie Karl-Fischer et la prise d'eau par exposition à l'air ambiant a été déterminée par pesée (prise de masse en fonction du temps). La teneur en eau des LIs est exprimée en mg d'eau par g de liquide ionique (mg.g^{-1}), afin de comparer au mieux le caractère hygroscopique des différents LIs (solides et liquides).

Influence de la nature de l'anion pour des LIs à cation imidazolium :

L'évolution de la teneur en eau des liquides ioniques à cation imidazolium est présentée en Figure 2-9.

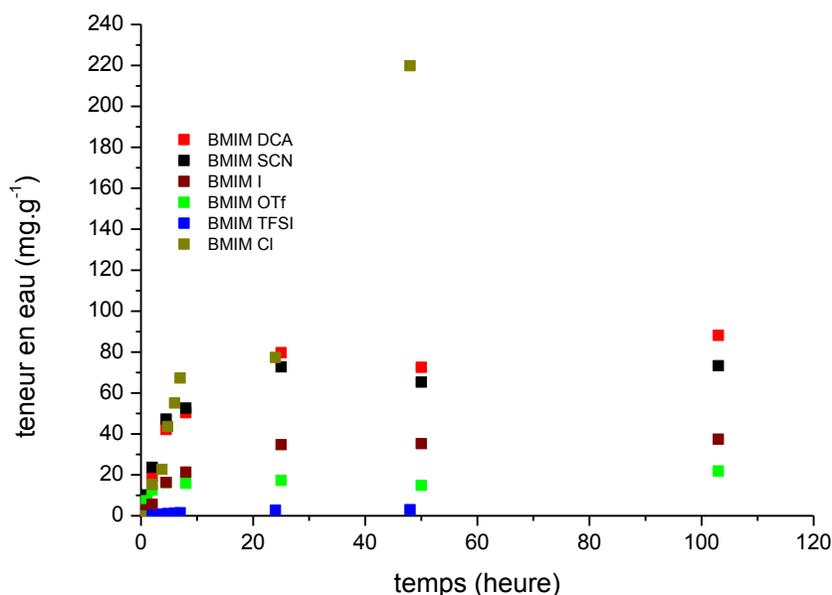
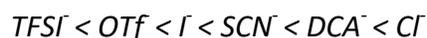


Figure 2-9 : évolution de la teneur en eau des liquides ioniques au cours du temps

On note que la teneur en eau des liquides ioniques augmente très rapidement durant les premières heures et que l'équilibre avec l'air ambiant s'établit après une journée de mise en contact. Il est important de noter que BMIM Cl, initialement solide à température ambiante, devient liquide après 24 heures de contact avec l'atmosphère ambiante. L'équilibre entre l'air ambiant et BMIM Cl n'a pu être atteint au cours de l'essai réalisé (2 mois de contact avec l'air ambiant).

Hormis BMIM TFSI, tous les liquides ioniques étudiés ici présentent un caractère fortement hygroscopique, avec des teneurs maximales en eau allant de 21 à plus de 200 mg d'eau par g de LI. On peut également remarquer une influence de l'anion sur le caractère hygroscopique du liquide ionique. Ce dernier augmente pour un cation imidazolium, de la façon suivante :



Influence de la nature du cation :

La Figure 2-10 présente l'évolution de la teneur en eau au cours du temps pour différents LIs à cation imidazolium et pyrrolidinium.

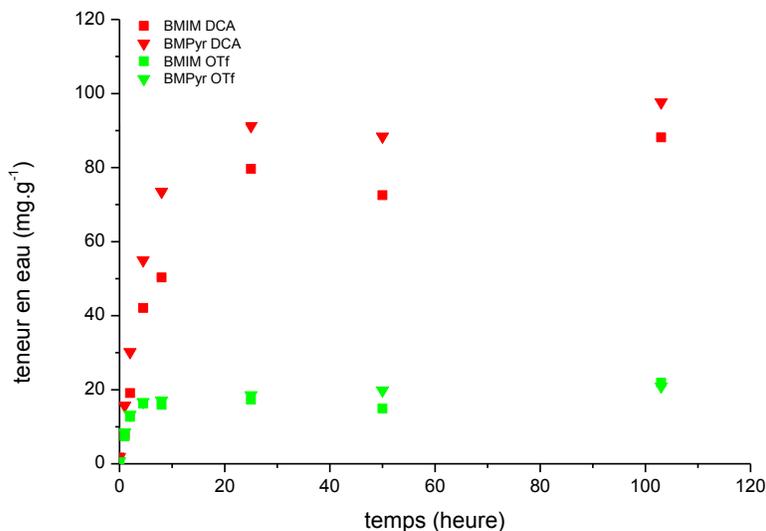


Figure 2-10 : évolution de la teneur en eau de liquides ioniques à cation imidazolium et pyrrolidinium

Il n'y a pas de réelle influence de la nature du cation sur le caractère hygroscopique du liquide ionique, pour les 2 anions étudiés ici.

Les teneurs en eau de chaque liquide ionique après séchage et en équilibre avec l'air ambiant sont répertoriées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : teneur en eau des liquides ioniques après séchage et en équilibre avec l'air ambiant

Liquide ionique	Teneur en eau après séchage (mg.g ⁻¹)	Teneur en eau en eau à l'équilibre (mg.g ⁻¹)
BMIM DCA	1,64	88
BMIM SCN	1,83	73
BMIM OTf	0,34	21
BMIM I	0,21	37,5
BMIM TFSI	0,007	3
BMPyr OTf	0,71	21
BMPyr DCA	1,88	97,6

Tous les liquides ioniques étudiés ici sont donc très hygroscopiques, hormis BMIM TFSI. Les LIs BMIM DCA et BMIM SCN possèdent des teneurs en eau à l'équilibre de 5,2 et 4,3 M, ce qui fait de l'eau un co-solvant.

Influence de la présence d'eau sur la viscosité des liquides ioniques :

La viscosité des différents liquides ioniques saturés en eau a été mesurée et est donnée dans le tableau 2-8.

Tableau 2-8 : viscosité des liquides ioniques avant et après équilibre avec l'air ambiant (* LIs stockés en boîtes à gants après séchage)

Liquide ionique	η à 20°C (mPa.s) LI sec*	η à 20°C LI saturé en eau (mPa.s)	η à 80°C (mPa.s) LI sec*	η à 80°C LI saturé en eau (mPa.s)
BMIM DCA	43,4	12,08	7,80	2,88
BMPyr DCA	44,15	16,87	9,42	3,66
BMIM SCN	75,76	13,18	10,54	3,33
BMIM TFSI	61,46	/	9,84	10,3
BMPyr TFSI	106,4	/	13,97	9,81
BMIM OTf	122,6	/	14,82	/
BMPyr OTf	175 (25 °C)	37,5	22,07	7,44
BMIM I	2142	9,54	56,22	9,54

On observe, pour tous les liquides ioniques fortement hygroscopiques, que la présence d'eau entraîne une diminution de plus de 60 % de la viscosité. Concernant les deux liquides ioniques à anions TFSI⁻, BMIM TFSI et BMPyr TFSI, qui sont peu hygroscopiques, on remarque que la présence d'eau n'a pas d'influence notable sur la viscosité.

2.2.4 Bilan sur les propriétés physiques

Les différentes propriétés physiques des liquides ioniques caractérisés sont résumées dans le Tableau 2-9.

Tableau 2-9 : principales propriétés physiques des liquides ioniques présélectionnés

Cation	Anion	T _{fusion} * (°C)	d _{80°C}	^{80°C} LI sec (mPa.s)	η à 80°C LI saturé en eau (mPa.s)	[H ₂ O] _{eq} (mg.g ⁻¹)
MIM⁺		75	1,18567	114,8	/	/
BMIM⁺	Cl ⁻	65	1,05409	162,5	/	/
HMIM⁺		- 85	1,00917	169,8	/	/
BMIM⁺	DCA ⁻	- 6	1,03686	7,80	2,88	88
BMPyr⁺		- 55	0,98505	9,42	3,66	97,6
BMIM⁺	I ⁻	- 58	1,44914	56,22	/	37,5
BMIM⁺	SCN ⁻	< T _{amb}	1,03629	10,54	3,33	73
BMIM⁺	TFSI ⁻	- 4	1,38797 (70°C)	9,84	10,3	3
BMPyr⁺		- 6,3	1,35026	13,97	9,81	/
BMIM⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	16	1,25609	14,82	/	21
BMPyr⁺		3	1,21447	22,07	7,44	21

Cette étude nous a permis de déterminer quelques propriétés physiques importantes des LIs dans le cadre d'une utilisation dans un procédé électrochimique. La détermination des densités nous permettra d'accéder au volume de solution utilisée, la préparation de solution se faisant par pesée. Nous avons également pu déterminer leur viscosité, et nous avons constaté que leur utilisation à température ambiante n'était pas envisageable, leur viscosité étant trop élevée. A température supérieure à 80 °C, les viscosités des différents liquides ioniques sont relativement basses, autour de 20 mPa.s, ce qui permet d'envisager leur utilisation dans un procédé électrochimique. Enfin, la détermination du caractère hygroscopique est une donnée cruciale

pour envisager l'utilisation des LI en atmosphère ambiante, la présence d'eau pouvant modifier les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et limiter leur stabilité électrochimique.

2.3 Caractérisation électrochimique

Les différents domaines d'électroactivité (DEA) ont été déterminés sur carbone vitreux à une température de 80 °C et une vitesse de balayage de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sans agitation, en partant du potentiel libre pris par l'électrode de travail après 15 minutes d'immersion dans la solution. Ils ont été déterminés en réalisant des voltampérogrammes linéaires anodiques d'une part et cathodiques d'autre part, en changeant de solution entre chaque tracé. Les potentiels des signaux d'oxydation et de réduction observés sur les voltampérogrammes sont déterminés par l'intersection des deux asymptotes du signal électrochimique. L'étude a été réalisée à 80 °C de manière à comparer les liquides ioniques à l'état liquide. Un montage à 3 électrodes a pour cela été utilisé, comme illustré en Figure 2-11.

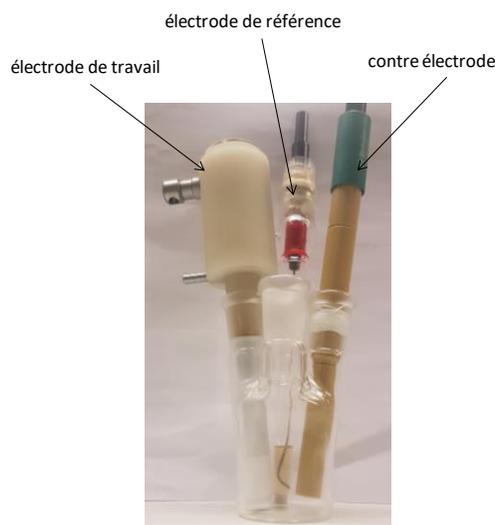


Figure 2-11 : cellule électrochimique à 3 électrodes utilisée pour les études voltampérométriques.

Deux disques de carbone vitreux de 3 mm de diamètre ont été utilisés en tant qu'électrode de travail et contre électrode. L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag^+/Ag réalisée en plongeant un fil d'argent dans une solution de BMIM OTf (1-butyl-3-méthylimidazolium triflate, Iolitec®, 99 %) contenant 10 mM de triflate d'argent AgOTf (ACROS®) et 50 mM de BMIM Cl (Iolitec®), contenue dans une allonge AL 120 (CTB Choffel®). BMIM Cl est ajouté en excès dans la solution par rapport à l'argent, de manière à s'assurer de la formation d' AgCl_2^- [101], et ainsi éviter toute précipitation d' $\text{AgCl}_{(s)}$ dans l'électrode comme il a pu être observé dans la littérature [102]. L'ajout de BMIM Cl permet également une stabilisation du potentiel de l'électrode de référence dans le temps. En effet, lors des premières manipulations réalisées sans BMIM Cl, le LI diffusait de la solution vers l'électrode de référence rendant son potentiel

instable. L'électrode de référence ainsi formée, en présence d'un excès de BMIM Cl, est quant à elle stable dans le temps (plusieurs mois). Toutes les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon, en boîte à gants (Labstar, MBraun), afin de s'affranchir de la présence d'eau pouvant limiter le domaine d'électroactivité du LI.

2.3.1 Influence de la nature de l'anion du liquide ionique

Les voltampérogrammes obtenus pour les LIs à cation imidazolium sont donnés en Figure 2-12.

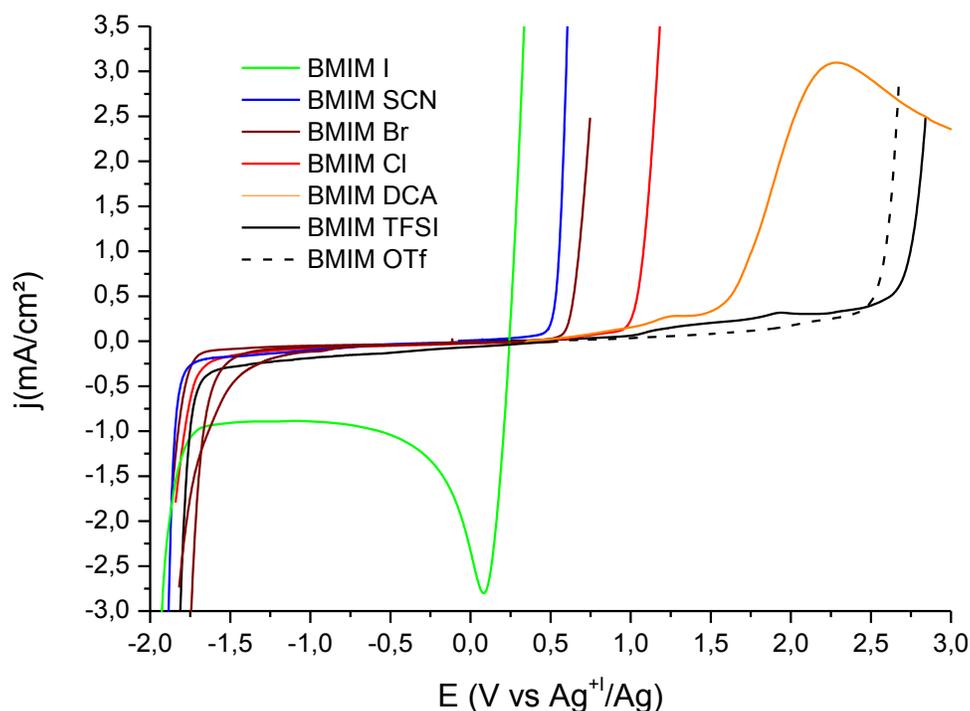
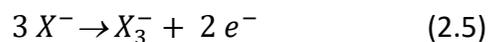


Figure 2-12 : domaine d'électroactivité des liquides ioniques à cation imidazolium sur carbone vitreux ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'anion a peu d'influence sur la stabilité cathodique du liquide ionique, comme observé dans littérature [55]. Cette dernière est principalement liée à la nature du cation. On observe que les deux liquides ioniques à anions faiblement coordinants (BMIM TFSI et BMIM OTf) sont ceux qui possèdent la stabilité anodique la plus importante, ce qui est en accord avec les données de la littérature. La stabilité anodique sur carbone vitreux augmente en fonction de l'anion suivant :

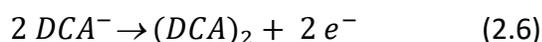


Les réactions associées aux murs anodiques sont liées à l'oxydation de l'anion. Concernant les liquides ioniques à anions halogénures, le mur d'oxydation est associé à la réaction suivante [85,103,104] :



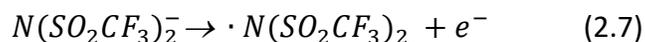
On observe, dans le cas du liquide ionique BMIM I le système réversible I_3^-/I^- à un potentiel proche de 0,25 V vs Ag^+/Ag , ce qui signifie que le liquide ionique reçu du fournisseur contient initialement une quantité non négligeable de I_3^- .

D'après les travaux de Mac Farlane *et al.* [105], l'oxydation de DCA^- conduit à la formation de $(DCA)_2$ sur l'électrode, espèce qui forme une couche passivante :



On observe d'ailleurs expérimentalement un film sur l'électrode à l'issue du balayage anodique, ainsi qu'une diminution du courant à 2,3 V vs Ag^+/Ag , caractéristique d'un phénomène de passivation de l'électrode (Figure 2-12).

Pour le liquide ionique à anion $TFSI^-$, la réaction d'oxydation associée au mur anodique est la suivante (2.7) [106]:



2.3.2 Influence de la nature du cation du liquide ionique

La stabilité cathodique des cations imidazolium et pyrrolidinium a également été étudiée (Figure 2-13).

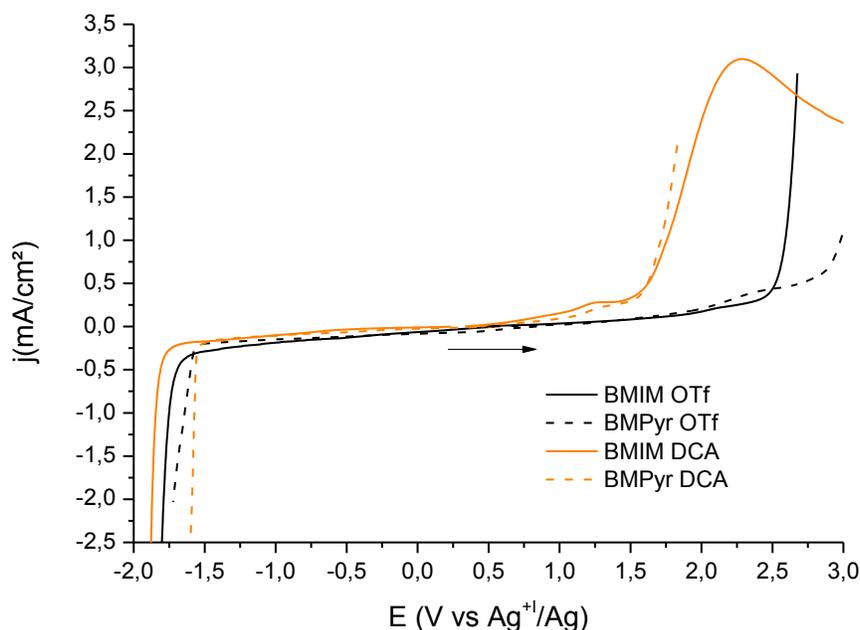


Figure 2-13 : influence de la nature du cation sur la stabilité cathodique de certains liquides ioniques ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On constate que la stabilité cathodique des liquides ioniques à cation pyrrolidinium est légèrement inférieure à celle des liquides ioniques à cation imidazolium, pour les anions OTf^- et DCA^- . Ce résultat est contradictoire avec les observations recensées dans la littérature dans lesquelles il est mentionné que les cations pyrrolidinium sont plus stables que les cations imidazolium. La stabilité électrochimique semble être affectée par la paire anion/cation du liquide ionique. En effet, on peut voir que la stabilité anodique du liquide ionique à anion DCA^- est similaire pour les 2 cations ce qui n'est pas le cas pour les deux LI à anion OTf^- .

Dans le cas de liquides ioniques à cation imidazolium, la réduction du cation correspond à la réduction du proton placé en position 2 dans l'hétérocycle suivant la réaction de la Figure 2-14 [106].

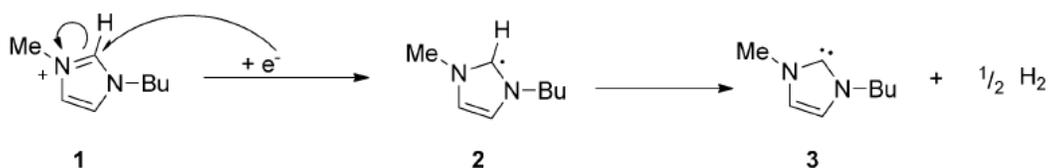


Figure 2-14 : mécanisme de réduction du cation imidazolium [106]

L'espèce radicalaire formée n'étant pas stable, plusieurs réactions sont susceptibles de se produire ensuite : dimérisation, dismutation et formation d'une structure "cage", tel qu'illustré en Figure 2-15 [103].

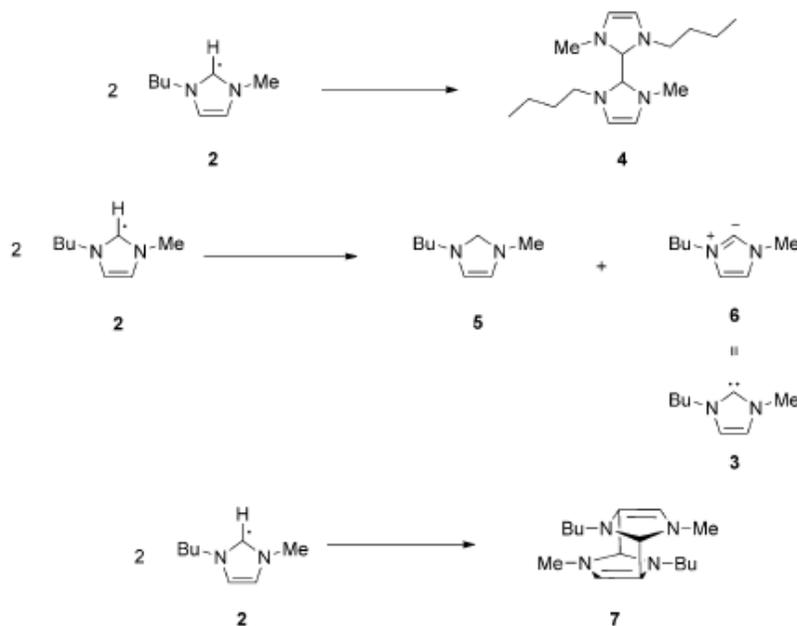


Figure 2-15 : réactions susceptibles de se produire après réduction du cation imidazolium [106]

Concernant la réduction du cation pyrrolidinium, plusieurs hypothèses ont été formulées et la réaction de dégradation la plus probable serait la suivante [106] (Figure 2-16).



Figure 2-16 : mécanisme de réduction du cation pyrrolidinium [106]

2.3.3 Influence de la longueur de chaîne alkyle latérale

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur la stabilité électrochimique des liquides ioniques à cation imidazolium et anion chlorure a ensuite été étudiée. Les voltampérogrammes correspondants sont donnés en Figure 2-17.

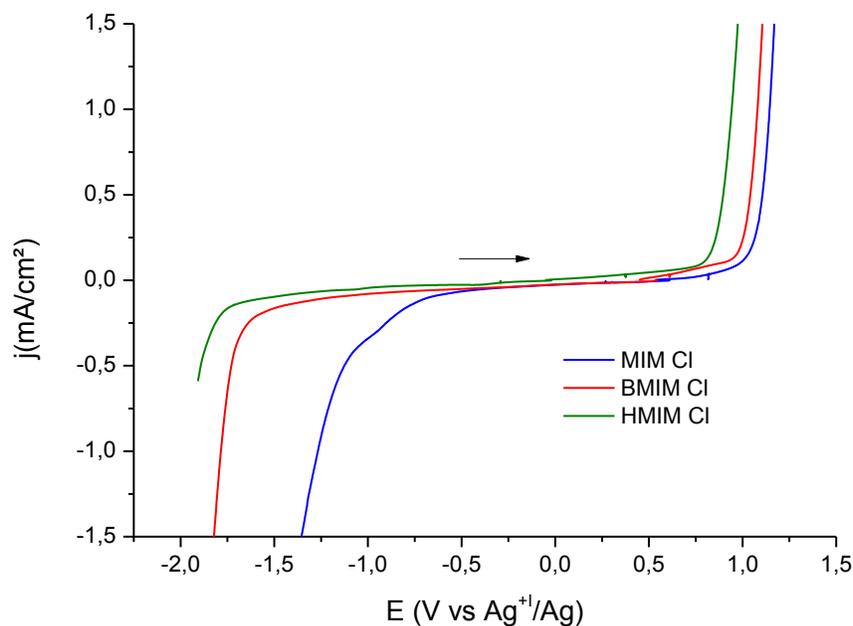


Figure 2-17 : influence de la longueur de chaîne alkyle latérale sur le domaine d'électroactivité de 3 liquides ioniques à anion chlorure ($T = 80\text{ °C}$, $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On constate que plus la chaîne alkyle latérale est courte, plus la stabilité anodique est importante.

L'influence de la longueur de chaîne sur la stabilité cathodique est bien plus marquée, ce qui s'explique par le fait que le mur cathodique correspond principalement à la réduction du cation. Plus les chaînes alkyles sont longues, plus l'encombrement stérique est important, ce qui rend la réduction du cation selon la réaction décrite en Figure 2-14 plus difficile [47].

3. Conclusion - Liquides ioniques retenus

Après examen des propriétés physico-chimiques des LIs présélectionnés selon le cahier des charges du procédé, il s'avère qu'il n'existe pas de LI idéal. En effet, les liquides ioniques à caractère complexant sont pour certains visqueux ou solides à température ambiante et possèdent une stabilité anodique généralement plus faible que ceux non coordinants. Parmi les LI complexants, nous avons éliminé le liquide ionique BMIM DCA de l'étude suite au phénomène de passivation observé lors de la polarisation anodique d'une électrode de carbone dans ce milieu. Les liquides ioniques à anion chlorure possédant une stabilité anodique plus importante que BMIM SCN, nous avons décidé de ne sélectionner que les LI à anion chlorure comme LI complexants pour le reste de l'étude. Toutefois, les LI à anion chlorure étant visqueux ou solides à température ambiante, nous avons décidé de conserver les LI à anion OTf⁻ et TFSI⁻ pour la

suite de l'étude, non coordinants, mais liquides à température ambiante, avec une faible viscosité et une bonne stabilité anodique.

Les LI à cation pyrrolidinium étant plus visqueux que ceux à cation imidazolium, et les deux possédant une stabilité cathodique similaire, nous avons éliminé les LI à cations pyrrolidinium.

A l'exception de BMIM TFSI, tous les LI sélectionnés sont fortement hygroscopiques.

Les liquides ioniques retenus ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont présentés dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10 : liquides ioniques retenus pour la suite de l'étude

Cation	Anion	T _{fusion} (°C)	d _{80°C}	80°C (mPa.s)	DEA _{80°C} (V)	[H ₂ O] _{eq} (mg.g ⁻¹)
MIM⁺		75	1,18567	114,8	2,3	/
BMIM⁺	Cl ⁻	65	1,05409	162,5	2,8	/
HMIM⁺		- 85	1,00917	169,8	2,8	/
BMIM⁺	TFSI ⁻	- 4	1,38797 (70°C)	9,8	4,3	3
BMIM⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	16	1,25609	14,8	4,3	21

Chapitre 3 : étude réalisée dans les liquides ioniques purs

1. Sélection de liquides ioniques adaptés à la lixiviation électrochimique du platine	78
1.1 Montages électrochimiques.....	78
1.2 Influence de la nature de l'anion.....	79
1.3 Influence de la longueur de chaîne alkyle portée par le cation	81
2. Influence des paramètres expérimentaux sur la lixiviation électrochimique du platine dans les liquides ioniques à anion chlorure	85
2.1 Dosage du platine par Spectrométrie d'Absorption d'Atomique.....	85
2.2 Influence de la température.....	86
2.3 Influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique dans BMIM Cl	90
3. Essais d'électrodéposition du platine lixivié électrochimiquement dans BMIM Cl	94
4. Etude de la spéciation du platine dissous par spectrophotométrie UV/visible.....	95
4.1 Développement de la méthode.....	96
4.2 Analyse des lixiviats.....	100
5. Conclusion.....	101

1. Sélection de liquides ioniques adaptés à la lixiviation électrochimique du platine

Le chapitre précédent, portant sur la caractérisation physico-chimique de plusieurs liquides ioniques, nous a permis d'en sélectionner cinq respectant le cahier des charges fixé pour le procédé de récupération du platine que nous souhaitons développer. Du fait de leur caractère complexant, de leur bonne stabilité électrochimique par rapport aux autres liquides ioniques complexants et de leur "faible" viscosité, les liquides ioniques chlorure de 1-alkyl-3-méthylimidazolium ont été sélectionnés, avec trois longueurs de chaîne alkyle différentes. Les liquides ioniques BMIM TFSI et BMIM OTf, bien que faiblement coordinants, ont également été retenus du fait de leur stabilité électrochimique importante et de leurs bonnes propriétés physiques. L'objectif de cette partie est d'étudier la faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine dans ces différents liquides ioniques, afin de réduire encore le nombre de candidats.

1.1 Montages électrochimiques

Les études électrochimiques ont été réalisées dans deux cellules électrochimiques à 3 électrodes. La distance entre chaque électrode est fixe de manière à avoir une résistance de la portion d'électrolyte entre les électrodes identique pour tous les essais. En effet, les liquides ioniques sont des milieux résistifs et la chute ohmique n'est pas négligeable. L'électrode de référence utilisée est une électrode Ag^+/Ag réalisée en plongeant un fil d'argent dans une solution de BMIM OTf (1-butyl-3-méthylimidazolium triflate, Iolitec, 99 %) contenant 10 mM de triflate d'argent AgOTf (ACROS) et 50 mM de BMIM Cl (Iolitec), contenu dans une allonge AL 120 (CTB Choffel). Toutes les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'argon, en boîte à gants (Labstar, MBraun).

1.1.1 Voltampérométrie linéaire

Le montage électrochimique utilisé pour réaliser les études de voltampérométrie linéaire est le même que celui décrit dans le chapitre 2 (Figure 2-11). L'étude a été réalisée à 80 °C de manière à avoir tous les liquides ioniques à l'état liquide, la température de fusion de MIM Cl étant de 75 °C. Le volume de liquide ionique utilisé est de l'ordre de 8,5 mL.

1.1.2 Lixiviation électrochimique

Une plaque de platine (AMTS, 99,99 %) de surface définie (de l'ordre du cm^2) est utilisée en tant qu'électrode de travail (anode), face à laquelle est placée une contre électrode en carbone vitreux (cathode). L'électrode de référence Ag^+/Ag est placée plus proche de l'électrode de travail que de la contre-électrode, de manière à minimiser la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3-1.

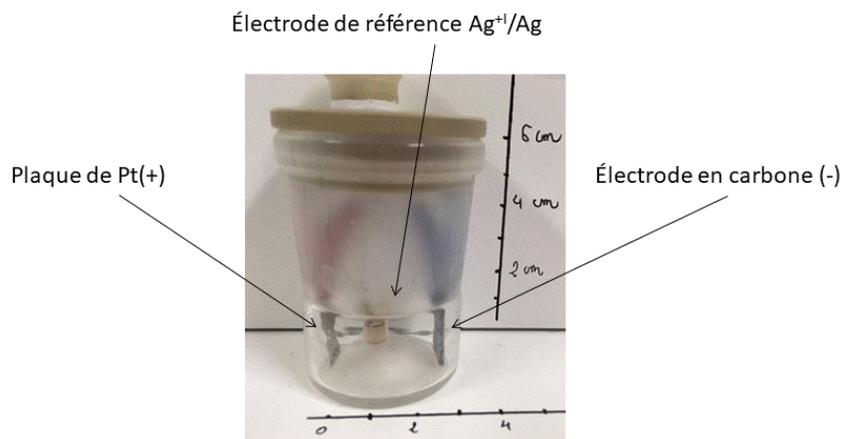


Figure 3-1 : cellule utilisée pour les essais de lixiviation électrochimique

Tous les essais ont été réalisés sous atmosphère d'argon, en boîte à gants, sans agitation. Afin de pouvoir comparer entre eux les différents essais de lixiviation, 30 C ($48\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$) ont été appliqués dans tous les essais, correspondant à une concentration théorique en platine lixivié de $1,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en considérant un rendement de 80% et une lixiviation du platine sous forme de Pt^{+IV} . La quantité de platine lixivié a été déterminée par gravimétrie (pesée de l'électrode avant et après lixiviation). La détection du platine dissous dans l'électrolyte a été réalisée par balayage spectral à l'aide d'un spectromètre de Fluorescence X (SFX) Bruker AXS S4 Explorer (analyse non quantitative).

1.2 Influence de la nature de l'anion

Une étude voltampérométrique a dans un premier temps été réalisée dans les trois liquides ioniques à cation BMIM^+ , sur électrode de carbone vitreux et électrode de platine. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés Figure 3-2.

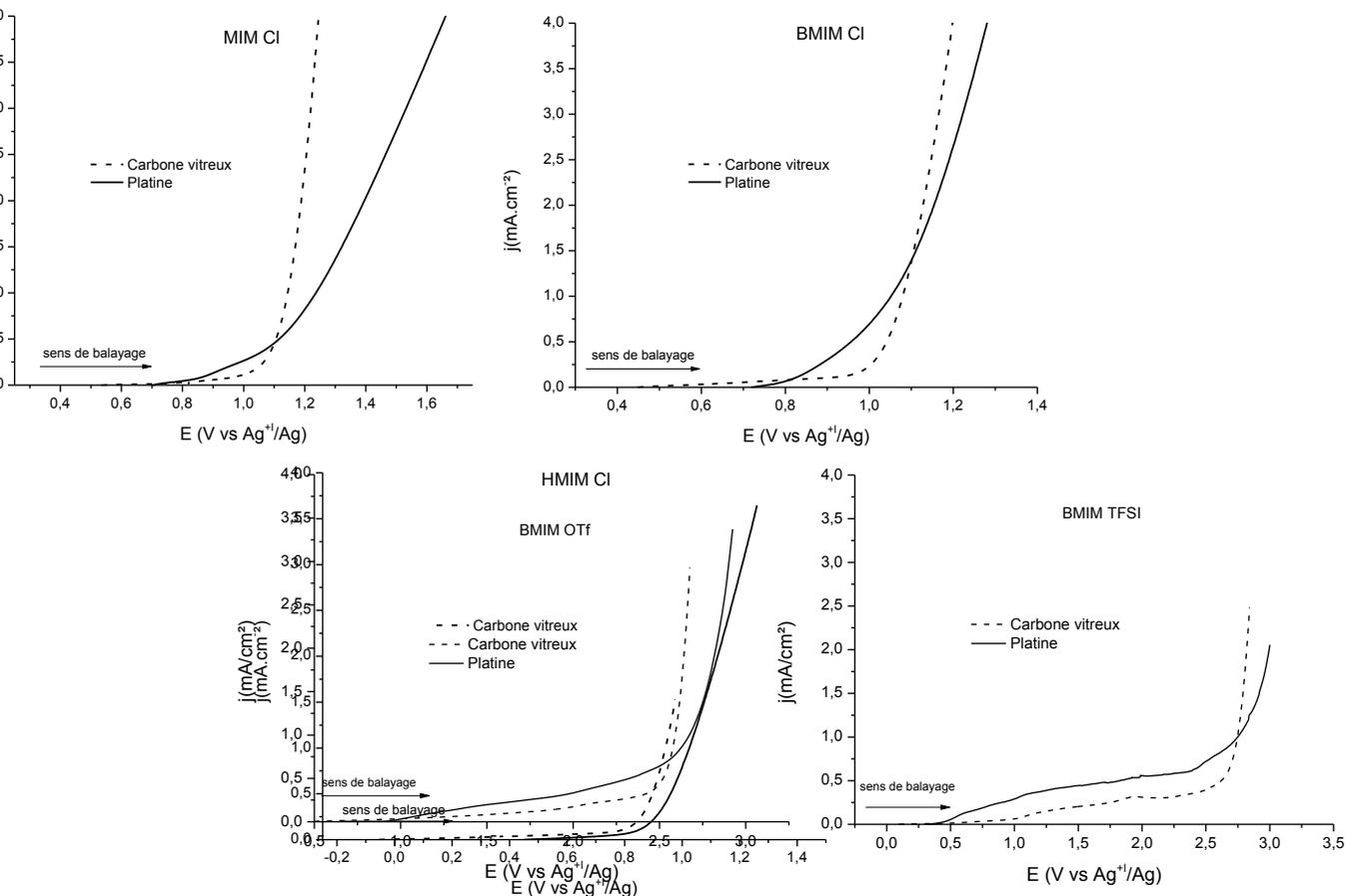
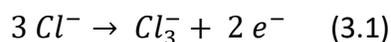


Figure 3-2 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans les trois LI à cations BMIM⁺ sur carbone vitreux et platine à 80 °C, $V_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Sur électrode de carbone vitreux, le mur d'oxydation observé à 0,9 V vs Ag⁺/Ag, 2,6 V vs Ag⁺/Ag et 2,7 V vs Ag⁺/Ag, respectivement pour BMIM Cl, BMIM OTf et BMIM TFSI correspond à l'oxydation de l'anion du liquide ionique.

L'oxydation des ions chlorures a lieu suivant la réaction [103][107][108]:



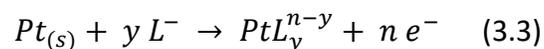
Concernant l'anion TFSI⁻, la réaction d'oxydation de l'anion est la suivante [106]:



Aucun mécanisme d'oxydation de l'anion OTf⁻ n'a été pour l'heure établi dans la littérature.

Sur électrode de platine, le signal d'oxydation est observé à 0,83 V vs Ag⁺/Ag, 2,7 V vs Ag⁺/Ag et 2,65 V vs Ag⁺/Ag, respectivement pour BMIM Cl, BMIM OTf et BMIM TFSI. Pour les liquides ioniques BMIM Cl et BMIM TFSI, le mur d'oxydation du LI se situe à des potentiels inférieurs à

ceux obtenus sur carbone vitreux. Ceci peut être dû à une augmentation de la cinétique d'oxydation de l'anion du LI (noté L^- dans l'équation) sur électrode de platine, et/ou à l'oxydation de l'électrode de platine, selon la réaction:



Afin de vérifier si le platine est lixivié électrochimiquement dans les milieux pré-sélectionnés, des essais ont été réalisés en appliquant un potentiel constant (lixiviation potentiostatique) situé dans le mur d'oxydation.

Aucune lixiviation du platine n'a été observée par spectrométrie de Fluorescence X et gravimétrie dans les liquides ioniques BMIM TFSI et BMIM OTf. Une perte de masse de 12,3 mg de l'électrode de platine a quant à elle été mesurée par gravimétrie dans BMIM Cl, indiquant une lixiviation du platine dans ce LI, dont la présence a été validée par l'analyse SFX du lixiviat. Il apparaît donc nécessaire de se placer en milieu chlorure pour réaliser une lixiviation électrochimique du platine.

1.3 Influence de la longueur de chaîne alkyle portée par le cation

Trois longueurs de chaîne alkyle latérale ont été étudiées pour le LI à cation imidazolium et anion chlorure : MIM Cl, BMIM Cl et HMIM Cl.

1.3.1 Etude voltampérométrique

Une étude voltampérométrique a dans un premier temps été réalisée dans les trois liquides ioniques à anion chlorure à 80 °C, sur électrode de carbone vitreux et électrode de platine. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés Figure 3-3.

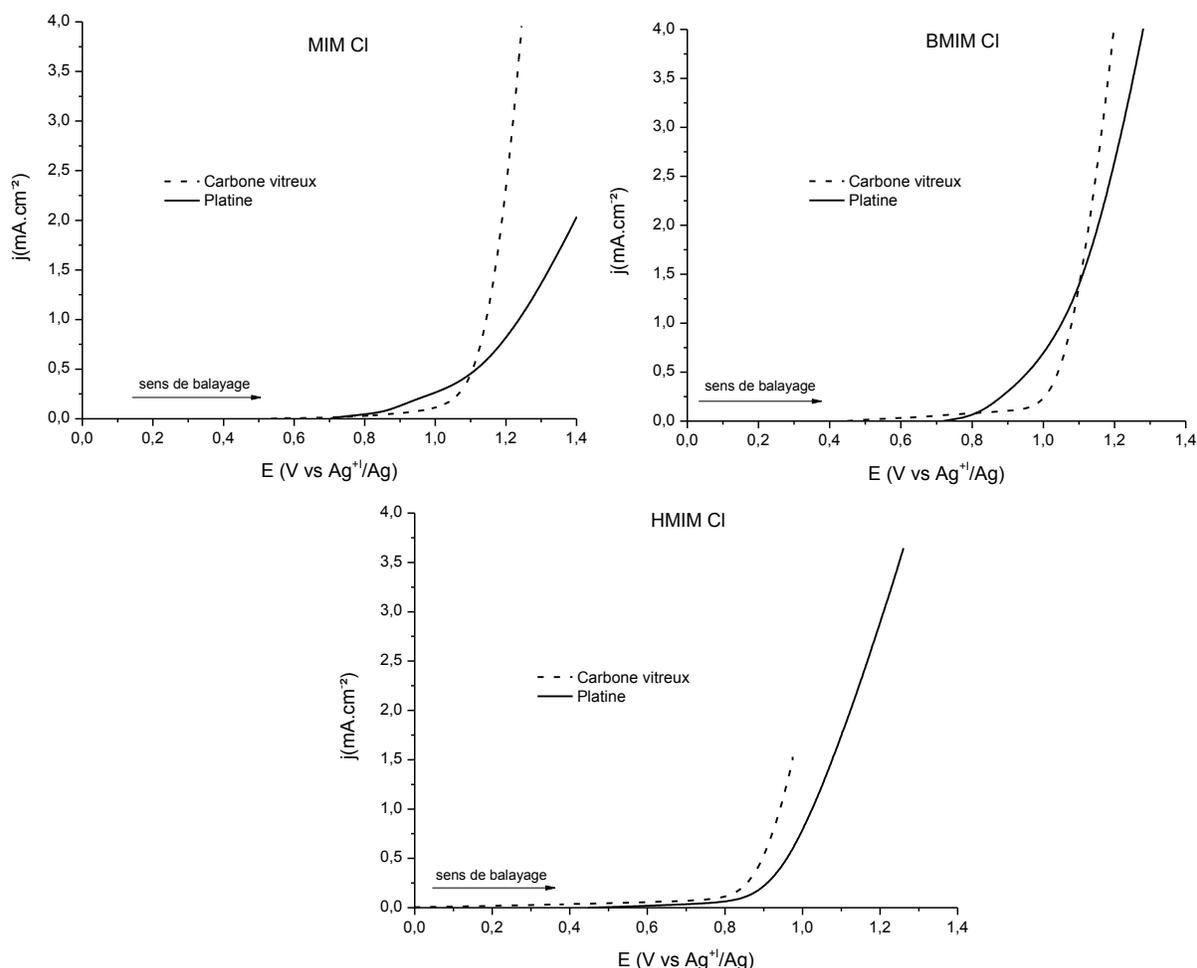


Figure 3-3 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans les trois LI à anion chlorure sur carbone vitreux et platine à 80 °C, $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

Sur électrode de carbone vitreux, le mur d'oxydation des chlorures est observé à 1,0 V vs Ag^+/Ag , 0,9 V vs Ag^+/Ag et 0,8 V vs Ag^+/Ag , respectivement pour MIM Cl, BMIM Cl et HMIM Cl.

Sur électrode de platine, le signal d'oxydation est observé à 0,88 V vs Ag^+/Ag , 0,83 V vs Ag^+/Ag et 0,86 V vs Ag^+/Ag , respectivement pour MIM Cl, BMIM Cl et HMIM Cl. Pour les liquides ioniques MIM Cl et BMIM Cl, ce mur d'oxydation se situe à des potentiels inférieurs à ceux obtenus sur carbone vitreux. Nous pouvons émettre les mêmes hypothèses que précédemment quant à une augmentation de la cinétique ou une oxydation de l'électrode de platine.

1.3.2 Lixiviation potentiostatique

Les essais de lixiviation potentiostatique ont été réalisés en appliquant un potentiel de 1,4 V vs Ag^+/Ag dans les liquides ioniques à anion chlorure. Le potentiel appliqué est situé dans le mur d'oxydation observé sur électrode de platine pour les trois LIs étudiés. Les courbes chronoampérométriques obtenues sont données en Figure 3-4.

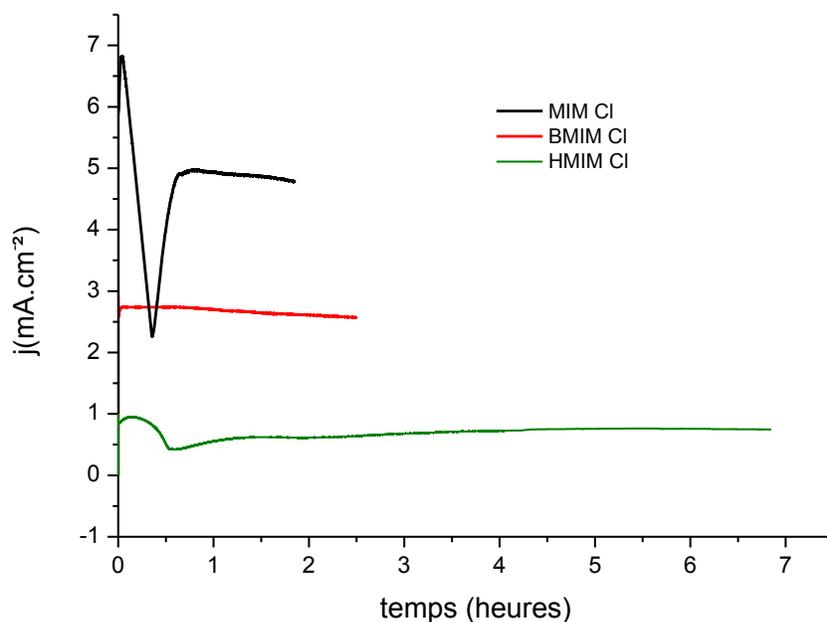


Figure 3-4 : évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, $E_{\text{appliqué}} = 1,4 \text{ V vs } \text{Ag}^+/\text{Ag}$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$

La durée des essais de lixiviation étant différente dans les trois LIs, nous avons choisi de représenter également l'évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée. Les courbes obtenues sont présentées en Figure 3-5.

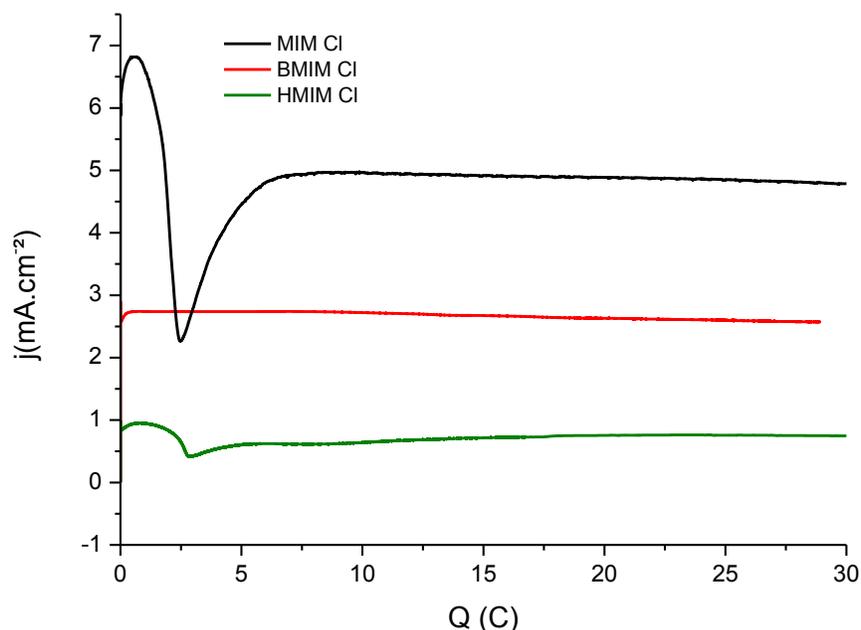


Figure 3-5 : évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, $E_{\text{appliqué}} = 1,4 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$

Les résultats de gravimétrie et de l'analyse SFX du lixiviat sont recensés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : résultats obtenus durant la dissolution électrochimique de platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, $E_{\text{appliqué}} = 1,4 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$.

Liquide ionique	Détection du Pt par SFX	Δm électrode de platine (mg)	Vitesse de lixiviation ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)
MIM Cl	✓	+ 7,1	<i>Passivation partielle de l'électrode</i>
BMIM Cl	✓	- 12,3	6,9
HMIM Cl	-	+ 0,2	<i>Passivation de l'électrode</i>

La lixiviation du platine a été observée dans MIM Cl et BMIM Cl, mais pas dans HMIM Cl. La prise de masse observée par gravimétrie dans MIM Cl et HMIM Cl traduit la formation d'une couche de passivation, visible à l'œil nu sur l'électrode. L'analyse XPS de cette couche de passivation a révélé la présence de liaisons Pt-Cl mais ne permet pas d'identifier le composé

formé. Dans le cas de MIM Cl, cette prise de masse empêche de déterminer la quantité de platine lixivié par gravimétrie, ce qui nécessite le développement d'une méthode de dosage du platine en milieu LI. De ce fait, aucune vitesse de lixiviation n'a pu être déterminée pour l'essai réalisé dans MIM Cl. Dans le cas de HMIM Cl, cette couche empêche totalement la lixiviation du platine. La diminution du courant d'oxydation observée en Figure 3-5 dans MIM Cl et HMIM Cl au début de la polarisation anodique de l'électrode est caractéristique d'un phénomène de passivation. Cependant, on constate qu'un courant circule malgré tout dans HMIM Cl, même si aucune lixiviation du platine n'a été observée à la fin de l'essai. Nous pouvons donc supposer que ce courant est principalement lié à l'oxydation des chlorures du LI.

La formation de couches de passivation sur des électrodes métalliques dans des liquides ioniques à anion chlorure a déjà été observée dans la littérature par Abbott *et al.* [109] dans des mélanges eutectiques de chlorure de choline et d'éthylène glycol. Huang *et al.* [83] ont quant à eux également observé la passivation d'une électrode de platine lors de sa polarisation anodique dans un eutectique formé par $ZnCl_2$ et EMIM Cl. En effet, pour des températures inférieures à 100 °C, les auteurs n'observent pas de lixiviation de l'électrode de platine, ce qu'ils expliquent par la formation d'un film bloquant constitué de Pt et de Cl, cette couche n'étant plus observée pour des températures supérieures ou égales à 100 °C.

2. Influence des paramètres expérimentaux sur la lixiviation électrochimique du platine dans les liquides ioniques à anion chlorure

Nous avons étudié l'influence de la température sur la lixiviation du platine dans les trois liquides ioniques à anion chlorure, mais également celle du potentiel appliqué. Afin d'étudier l'influence des différents paramètres et de déterminer avec précision les quantités de platine lixivié, une méthode de dosage par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) a été développée pour les deux LIs solubles dans l'eau, MIM Cl et BMIM Cl. L'analyse gravimétrique des électrodes de platine a également été systématiquement effectuée.

2.1 Dosage du platine par Spectrométrie d'Absorption d'Atomique

Les dosages ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Varian® AA 240, piloté par le logiciel SpectrAA. Le dosage du platine par SAA en milieu liquide ionique nécessite le développement de procédures spécifiques. En effet, les procédures habituelles sont développées pour des milieux aqueux. Les liquides ioniques provoquant des interférences lors du dosage (exacerbation de l'absorbance du platine), il a été nécessaire de trouver une matrice permettant de s'affranchir de ces interférences. Pour ce faire, tous les étalons ont été préparés dans une solution aqueuse de HCl 1 M contenant 1 % en masse de liquide ionique, ainsi que 1 g.L⁻¹ de LaCl₃, utilisé en tant

que correcteur de matrice. Le platine a été introduit par dilution d'une solution étalon à 1 g.L^{-1} en platine (Sigma Aldrich, H_2PtCl_6 dans $\text{HCl } 1 \text{ M}$). L'utilisation de cette matrice a permis d'établir des droites d'étalonnage pour des concentrations comprises entre 5 et 20 mg.L^{-1} , avec un coefficient de corrélation proche de 1, comme illustré en Figure 3-6 dans le cas de BMIM Cl.

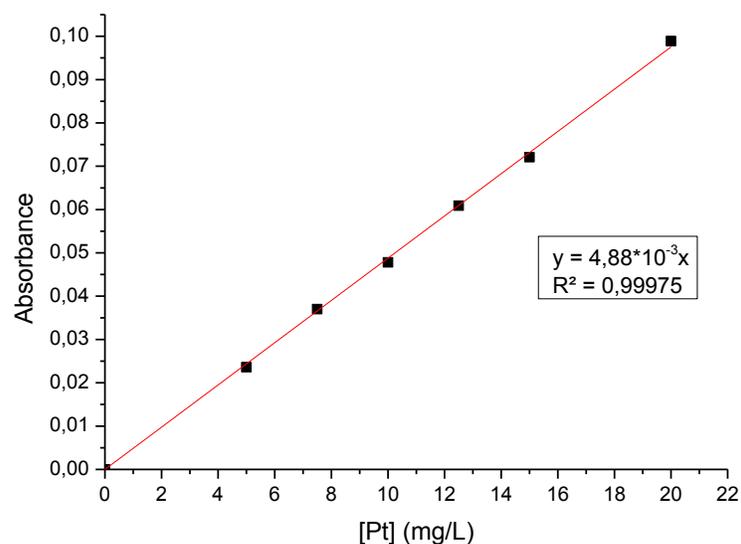


Figure 3-6 : droite d'étalonnage du platine par SAA en milieu aqueux en présence de BMIM Cl

Les échantillons à doser ont été préparés de la même manière, par dissolution dans la matrice précédemment définie de 1 % en masse de liquide ionique contenant du platine lixivé.

2.2 Influence de la température

L'influence de la température sur la lixiviation électrochimique de l'électrode de platine a été étudiée à 80, 100 et 150 °C. Du fait de la diminution de la viscosité avec la température, la densité de courant mesurée par application d'un potentiel donné augmente avec la température. Afin de pouvoir comparer les essais entre eux, les lixiviations ont été réalisées en mode galvanostatique. Une densité de courant de $5,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ a été appliquée, correspondant à la densité de courant moyenne observée par dissolution potentiostatique dans BMIM Cl à 100 °C. Les courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans les différents liquides ioniques aux 3 températures sont données en annexe 2. Les résultats obtenus pour les trois LIs en mode galvanostatique sont présentés Figure 3-7.

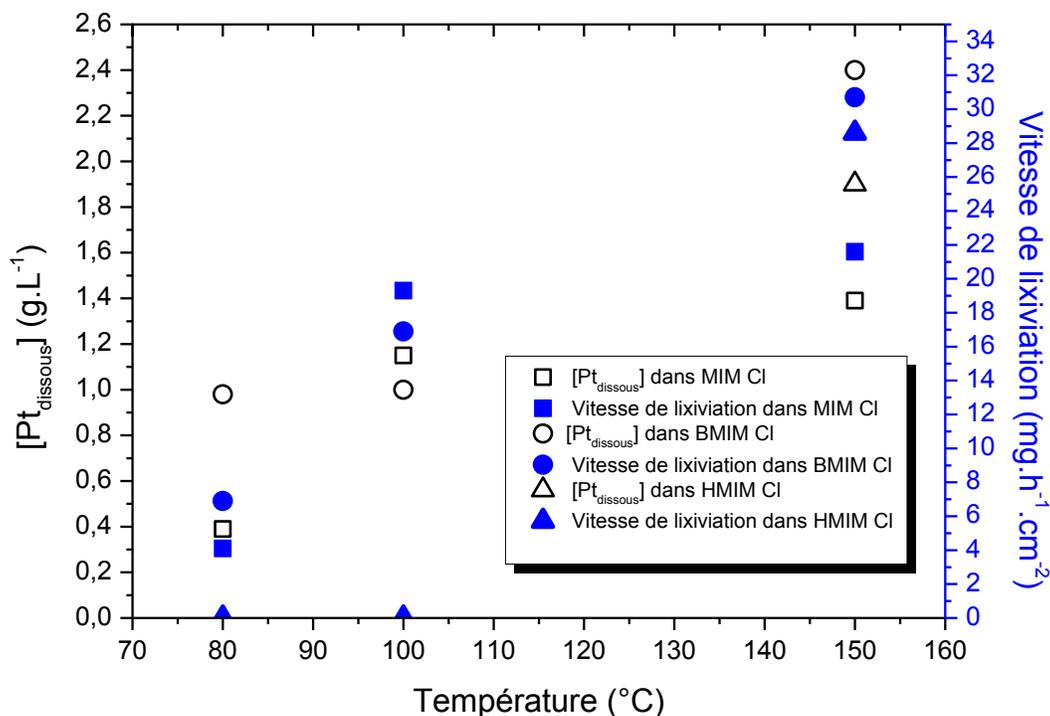


Figure 3-7: influence de la température sur la lixiviation galvanostatique du platine dans MIM Cl (carré), BMIM Cl (rond) et HMIM Cl (triangle), $j_{\text{appliqué}} = 5,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$

On observe une augmentation de la quantité de platine lixivié et de la vitesse de lixiviation avec la température. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la viscosité des LIs avec l'augmentation de la température, ce qui favorise le transport de matière des ions chlorures dans la solution et donc la lixiviation du platine. Ceci peut également être lié à une amélioration de la cinétique d'oxydation du platine avec l'augmentation de la température. L'analyse gravimétrique donne les mêmes résultats que le dosage SAA pour MIM Cl à 100 et 150°C.

Les rendements faradiques de lixiviation électrochimique ont été déterminés dans les différents liquides ioniques, en faisant l'hypothèse d'une dissolution du Pt sous forme de Pt^{+II} ou de Pt^{+IV} . Les résultats sont donnés Figure 3-8.

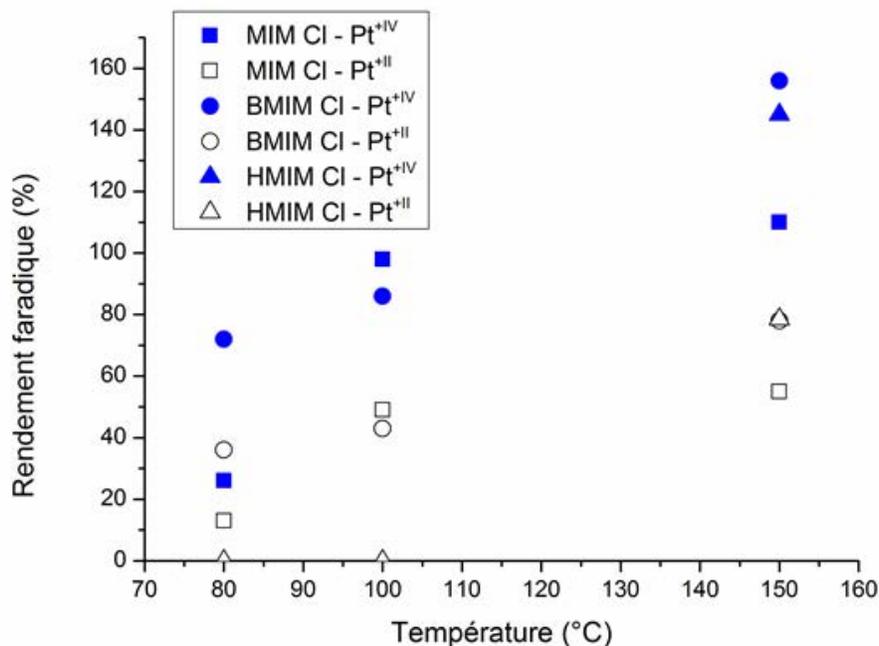


Figure 3-8 : rendements faradiques obtenus lors de la lixiviation électrochimique du platine dans RMIM Cl à 80, 100 et 150 °C

On observe une augmentation du rendement faradique avec la température, et ce quel que soit le liquide ionique étudié. On observe cependant des rendements faradiques supérieurs à 100 % lors des essais réalisés à 150 °C, en faisant l'hypothèse d'une dissolution du platine sous forme de Pt^{+IV}, ce qui indique soit une dissolution sous forme de Pt^{+II} soit sous la forme d'un mélange Pt^{+IV} + Pt^{+II}. Il est impossible de connaître la spéciation du platine dissous en se basant uniquement sur ce résultat. Une autre réaction d'oxydation peut également avoir lieu, l'oxydation des chlorures, d'après les courbes voltampérométriques présentées en Figure 3-3.

Aucune passivation de l'électrode de platine n'a lieu dans MIM Cl pour des températures de 100 et 150 °C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur la passivation du platine dans ces électrolytes, comme observé par Huang *et al.* [83]. Les chronopotentiogrammes obtenus à 100 °C (Figure 3-9) et à 150 °C (Figure 3-10) sont en accord avec cette observation.

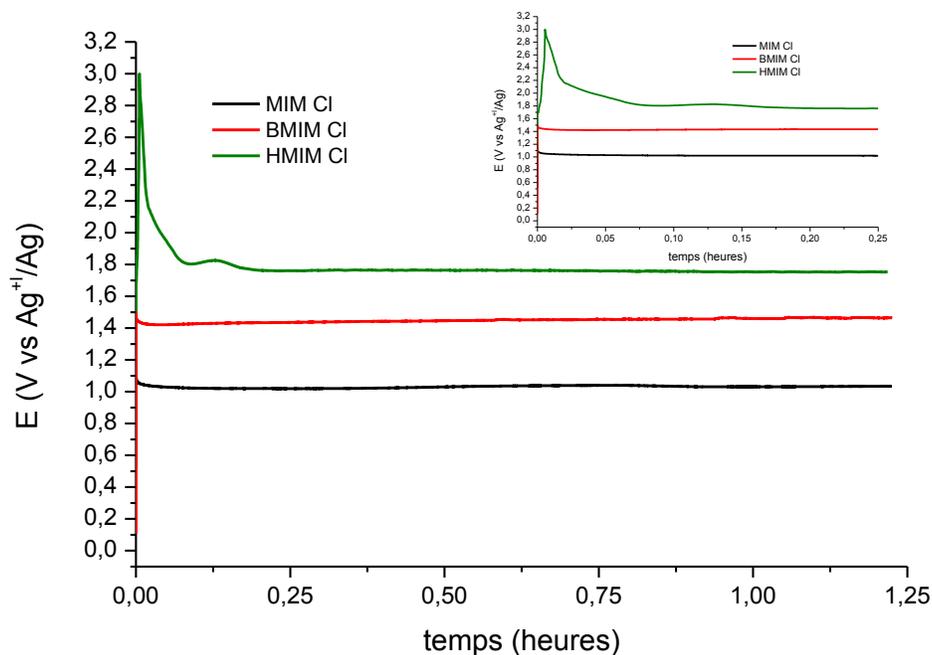


Figure 3-9 : évolution du potentiel en fonction du temps au cours de la lixiviation galvanostatique du platine dans les trois liquides ioniques à anion chlorure ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $j_{\text{appliquée}} = 5,4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ - $Q = 48\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

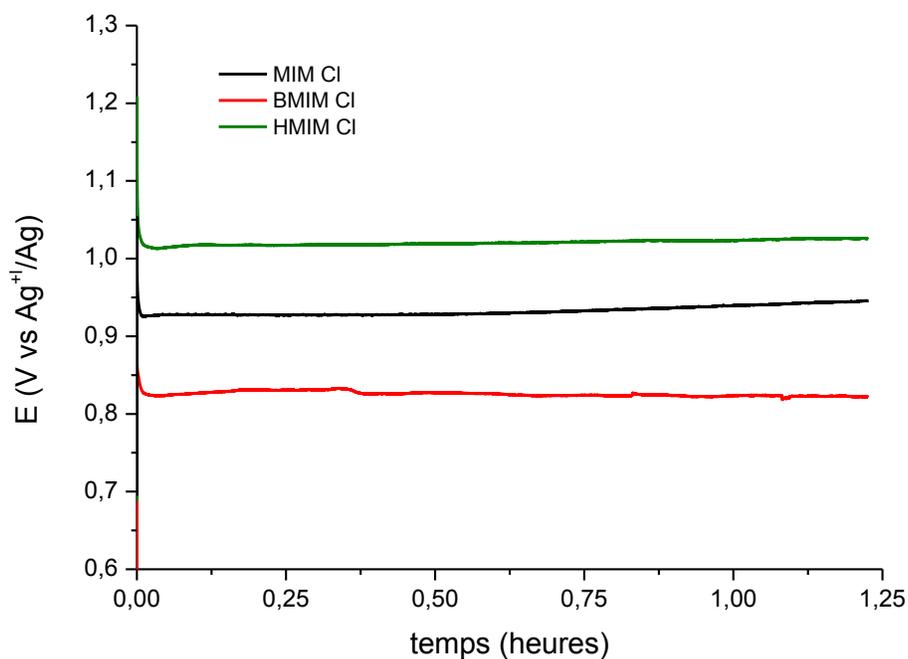


Figure 3-10 : évolution du potentiel en fonction du temps au cours de la lixiviation galvanostatique du platine dans les trois liquides ioniques à anion chlorure ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $j_{\text{appliquée}} = 5,4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ - $Q = 48\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

La Figure 3-9 montre que le courant mesuré dans MIM Cl et BMIM Cl à 100 °C au cours du temps est quasiment constant, alors qu'on observe une variation de courant importante durant les 15 premières minutes pour HMIM Cl, caractéristique d'un processus de passivation de l'électrode [110]. A 150 °C (Figure 3-10), toutes les courbes obtenues présentent un potentiel stable, ce qui est en accord avec le fait qu'aucun phénomène de passivation n'est observé. Les valeurs de potentiel enregistrées diminuent lorsque la température augmente, ce qui pourrait également expliquer la différence de comportement de l'électrode de platine entre les différents essais. Différentes valeurs de potentiel ont donc été appliquées dans MIM Cl à 80 °C mais une passivation de l'électrode a été observée dans tous les cas. C'est donc bien la température qui joue un rôle sur ce phénomène.

La nécessité de travailler à 150 °C dans HMIM Cl pour éviter la passivation de l'électrode nous a amené à l'éliminer de la suite de l'étude, la température de travail maximale pour le procédé ayant été fixée à 100 °C. Par ailleurs, HMIM Cl, bien que liquide à température ambiante, présente à cette température une viscosité élevée (> 13 000 mPa.s), rendant sa manipulation difficile. Les liquides ioniques MIM Cl et BMIM Cl étant solides à température ambiante, ils sont plus simples à manipuler.

La stabilité cathodique de MIM Cl étant plus faible que celle de BMIM Cl (- 1,25 V vs Ag⁺/Ag pour MIM Cl et - 1,8 V vs Ag⁺/Ag pour BMIM Cl), nous avons également décidé de l'éliminer de la suite de l'étude. Le liquide ionique BMIM Cl apparaît donc comme étant le liquide ionique le mieux adapté au procédé envisagé.

L'influence du potentiel sur l'efficacité de la lixiviation électrochimique du platine a donc ensuite été étudiée uniquement dans le liquide ionique BMIM Cl à 100 °C.

2.3 Influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique dans BMIM Cl

Plusieurs valeurs de potentiel ont été appliquées, au-delà du potentiel d'intersection $E_{\text{intersection}}$ défini à l'aide du voltampérogramme de la Figure 3-11.

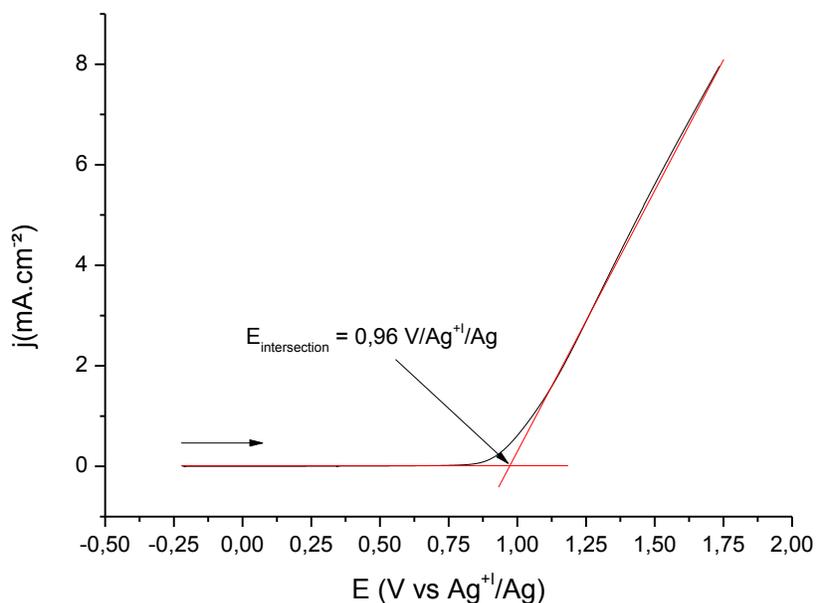


Figure 3-11 : détermination de $E_{\text{intersection}}$ dans BMIM Cl (100 °C - $v_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de platine)

Les essais ont été réalisés en appliquant des potentiels compris entre $E_{\text{intersection}}$ (0,96 V vs Ag⁺/Ag) et $E_{\text{intersection}} + 1 \text{ V}$ (1,96 V vs Ag⁺/Ag) et 48 C.cm⁻². La quantité de platine lixivié et la vitesse de lixiviation ont été déterminées pour chaque essai. Les résultats obtenus sont présentés Figure 3-12.

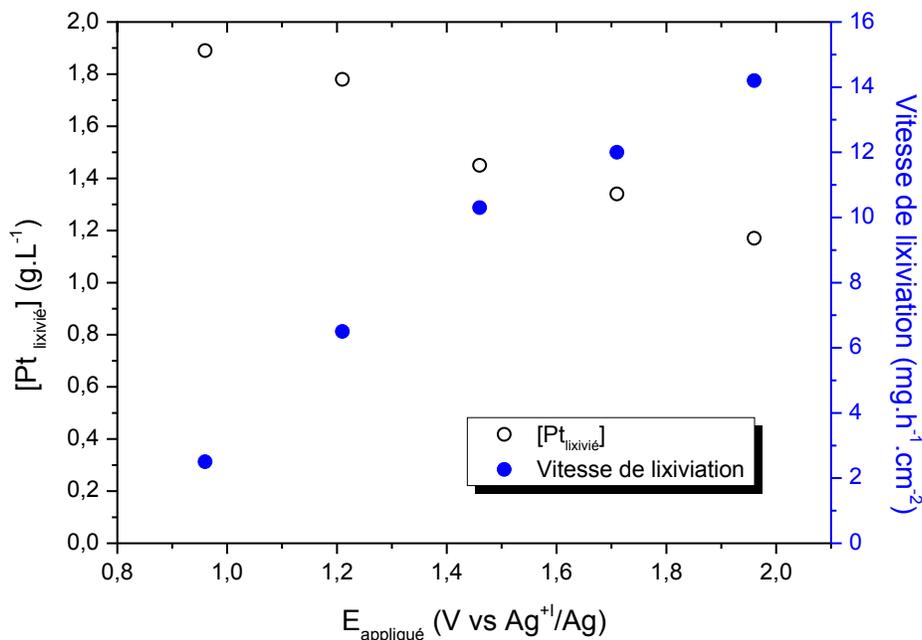


Figure 3-12 : influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM Cl à 100 °C et pour $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$

On observe une diminution de la quantité de platine dissous avec l'augmentation du potentiel, traduisant une baisse du rendement faradique de lixiviation du platine. Ceci traduit l'existence d'une réaction secondaire, probablement l'oxydation des chlorures du liquide ionique. Il est donc important de ne pas appliquer un potentiel trop élevé afin d'éviter une dégradation préférentielle du liquide ionique. Toutefois, on observe une augmentation des vitesses de lixiviation du platine avec l'augmentation du potentiel appliqué. En effet, plus le potentiel est élevé, plus la densité de courant correspondante est élevée. Ceci traduit le fait que l'oxydation du platine reste prépondérante dans le domaine de potentiel étudié.

Les rendements faradiques de lixiviation du platine ont été déterminés pour les différentes valeurs de potentiels appliqués et sont donnés en Figure 3-13.

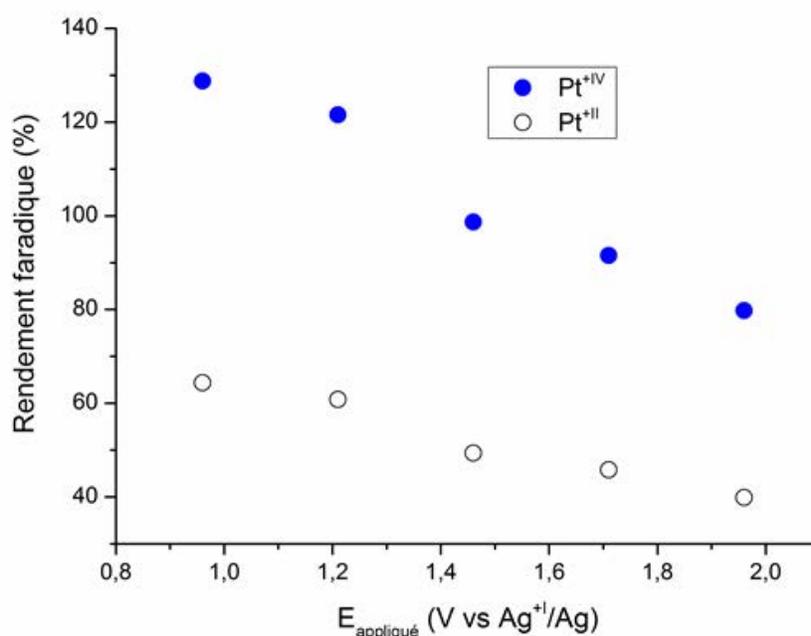


Figure 3-13 : rendements faradiques de dissolution du platine en fonction du potentiel appliqué dans BMIM Cl à 100 °C et pour $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$

On observe une diminution des rendements faradiques obtenus avec l'augmentation du potentiel appliqué, ce qui indique que la réaction secondaire d'oxydation des chlorures est favorisée à des potentiels plus élevés.

La faisabilité de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM Cl a ensuite été étudiée, en réalisant dans un premier temps une étude électrochimique des lixiviats.

3. Essais d'électrodéposition du platine lixivié électrochimiquement dans BMIM Cl

Des essais d'électrodéposition du platine lixivié ont été effectués à 100 °C, dans BMIM Cl, sous atmosphère inerte. Tous les essais ont eu lieu une cellule identique à celle utilisée pour les essais de lixiviation (Figure 3-1), en utilisant cette fois la plaque de carbone vitreux en tant qu'électrode de travail, et la plaque de platine en anode. La cathode a été analysée après chaque essai de dépôt, après lavage à l'acétone et à l'eau distillée, à l'aide d'un microscope électronique à balayage Tescan® Vega 3 SBU Easy Probe équipé d'un détecteur Bruker® XFlash 410 M servant à réaliser des analyses EDX.

Une étude voltampérométrique a tout d'abord été réalisée dans BMIM Cl dans lequel a été lixivié 7,5 mM de platine en mode potentiostatique à 1,4 V vs Ag^+/Ag , afin d'identifier les potentiels à appliquer pour réaliser les essais d'électrodéposition. Le voltampérogramme obtenu est présenté Figure 3-14.

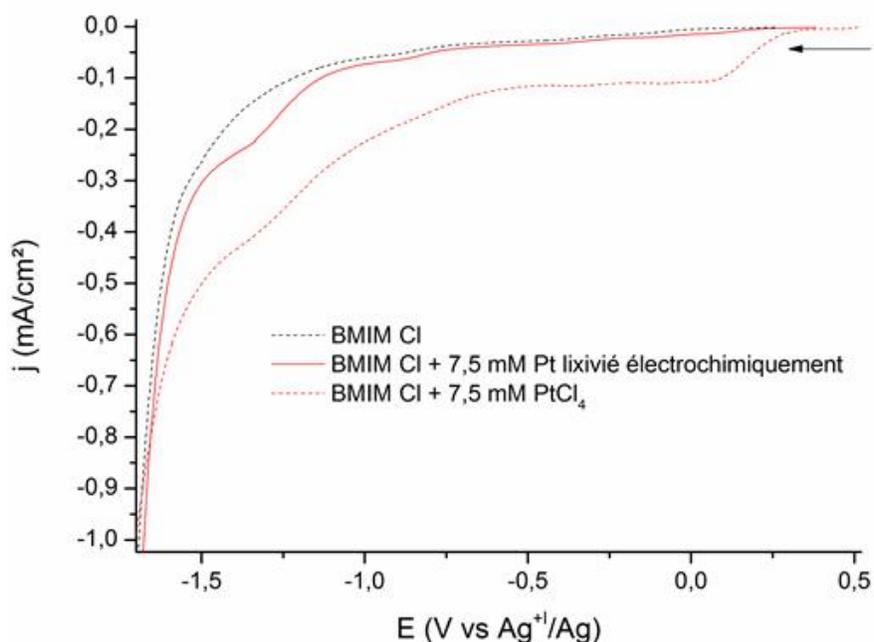
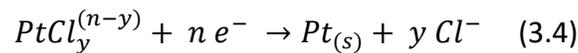


Figure 3-14 : voltampérogramme cyclique obtenu sur électrode de carbone vitreux dans BMIM Cl contenant 7,5 mM de Pt lixivié électrochimiquement ($T^\circ = 100\text{ }^\circ\text{C}$ - $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Après lixiviation, un signal de réduction est observé entre -1 et -1,5 V vs Ag^+/Ag , qui semble correspondre à la réduction du Pt^{II} en Pt^0 si l'on compare le voltampérogramme obtenu avec le comportement électrochimique d'une solution de PtCl_4 dans BMIMCl. Toutefois, plusieurs essais de dépôt ont été réalisés en mode potentiostatique dans cette zone de potentiel mais aucun

dépôt de platine n'a été observé. Ce signal n'est donc a priori pas attribuable à une réduction du platine lixivié en Pt^0 . Un essai de dépôt a également été réalisé à un potentiel plus négatif, dans le mur de réduction du liquide ionique, sans succès. Il est donc impossible de déposer le platine lixivié dans BMIM Cl. Ceci peut s'expliquer par la concentration élevée en chlorures de BMIM Cl (6 M), les chlorures étant complexants du platine. En effet, plus la concentration en chlorures est importante, plus le potentiel de réduction du platine est faible, d'après la loi de Nernst (3.5) correspondant à la réaction suivante (3.4) :



$$E = E^0 + \frac{2,3 R T}{n F} \log \frac{a(PtCl_y^{(n-y)})}{a(Cl^-)^y} \quad (3.5)$$

Avec : - E^0 : potentiel standard du couple $PtCl_y^{(n-y)}/Pt, y Cl^-$ (V vs Ag^+/Ag)

- R : constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
- T : température (K)
- n : nombre d'électrons échangés
- F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

La concentration en chlorures du liquide ionique pur étant particulièrement élevée, nous pouvons émettre l'hypothèse que la réduction du platine lixivié en platine métal a lieu à des potentiels situés en dehors du domaine d'électroactivité du liquide ionique.

Du fait qu'aucun dépôt de platine n'ait été obtenu, le signal de réduction observé pourrait correspondre à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} , ou à la réduction d'une espèce secondaire formée durant la lixiviation électrochimique du platine. Afin d'attribuer ce signal de réduction, la spéciation du platine lixivié dans BMIM Cl a été étudiée par spectrophotométrie UV/visible, pour vérifier la présence ou non de Pt^{+IV} dans le lixiviat.

4. Etude de la spéciation du platine dissous par spectrophotométrie UV/visible

La spéciation de métaux dissous en milieu liquide ionique est extrêmement complexe et peu décrite dans la littérature [111]. Le développement de méthodes adaptées est donc nécessaire. La spéciation du platine dissous dans le liquide ionique BMPyr Br a cependant été réalisée par

spectrophotométrie UV/visible par Katayama *et al.* [85], mais on ne trouve aucune donnée dans les LIs à cation imidazolium, ni dans les LIs à anion chlorure.

4.1 Développement de la méthode

4.1.1 Identification des signaux liés aux complexes $PtCl_4^{2-}$ et $PtCl_6^{2-}$

Les études ont été réalisées en utilisant une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique et un spectrophotomètre Varian® Cary 50 Scan UV-Visible.

La spéciation du platine dissous a dans un premier temps été étudiée sur des sels de Pt^{+II} et Pt^{+IV} dissous en milieu aqueux, afin de pouvoir identifier leurs signaux caractéristiques. Les solutions ont été préparées par dissolution de K_2PtCl_4 pour le Pt^{+II} et H_2PtCl_6 pour le Pt^{+IV} dans de l'acide chlorhydrique 1 M, afin de conserver une concentration en Cl^- suffisamment élevée pour assurer la complexation du platine à son degré de complexation le plus élevé, soit $PtCl_4^{2-}$ pour le Pt^{+II} et $PtCl_6^{2-}$ pour le Pt^{+IV} . Les spectres obtenus après soustraction du blanc sont présentés Figure 3-15.

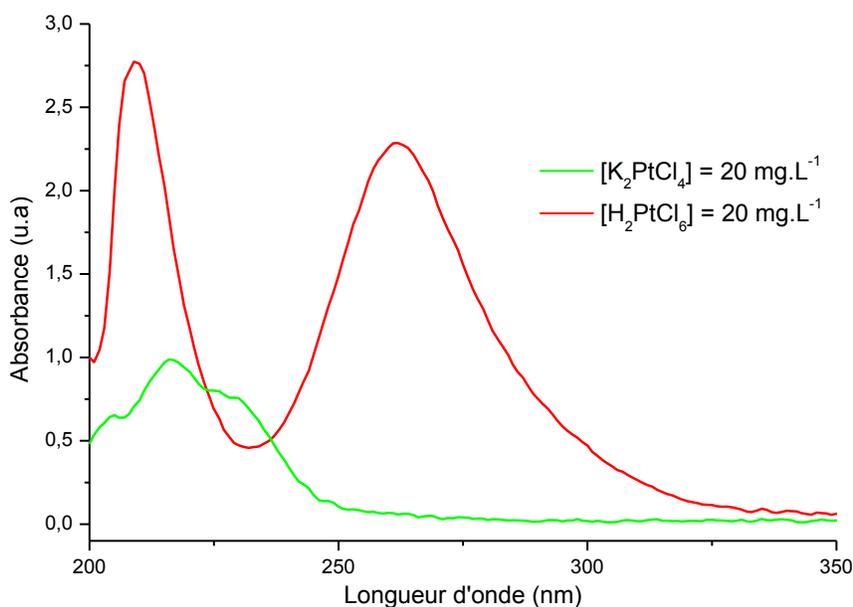


Figure 3-15 : balayage spectral des solutions de Pt^{+II} et Pt^{+IV} en milieu aqueux (blanc : HCl 1 M)

On constate que $PtCl_6^{2-}$ absorbe à 211 et 262 nm, tandis que $PtCl_4^{2-}$ ne possède qu'un seul signal d'absorption dédoublé à 216 et 230 nm. Ces observations sont en accord avec les données de la littérature [25].

4.1.2 Influence du liquide ionique sur les signaux liés au Pt^{II} et au Pt^{IV}

Cette étude a ensuite été menée en présence de liquide ionique. Nous avons réalisé les essais en ajoutant 1 % massique de liquide ionique dans les solutions aqueuses contenant les sels de platine dissous. En effet, les essais de lixiviation électrochimique du platine aboutissant généralement à des concentrations de l'ordre du g.L⁻¹ de platine, les échantillons issus de la lixiviation seront dilués au 100^{ème} (en masse), afin d'avoir des concentrations de l'ordre de la dizaine de mg.L⁻¹.

Les cations imidazolium absorbent dans l'UV, dans une zone de longueur d'onde comprise entre 200 et 240 nm [112]. Nous avons donc tout d'abord tracé le spectre d'une solution aqueuse contenant 1 % en masse de BMIM Cl (Figure 3-16), afin d'avoir la signature spectrale du LI, qui constituera le blanc utilisé par la suite.

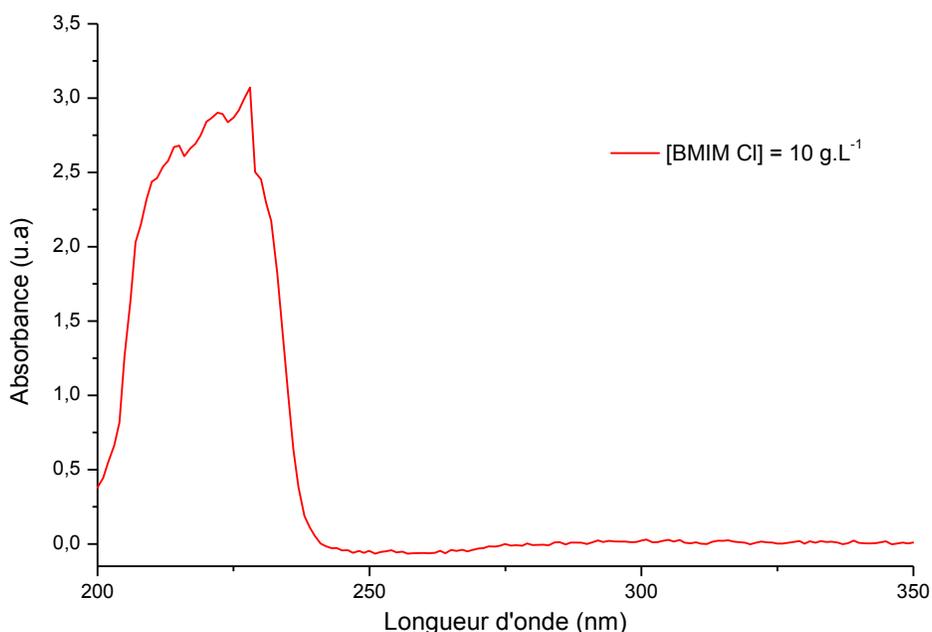


Figure 3-16 : spectre UV/visible d'une solution aqueuse contenant 1 % en masse de BMIM Cl (blanc : HCl 1 M)

Les spectres obtenus en présence de BMIM Cl, après soustraction du blanc, sont présentés en Figure 3-17 et Figure 3-18 pour le Pt^{II} et le Pt^{IV}, respectivement. Les spectres obtenus sans BMIM Cl sont superposés pour comparaison.

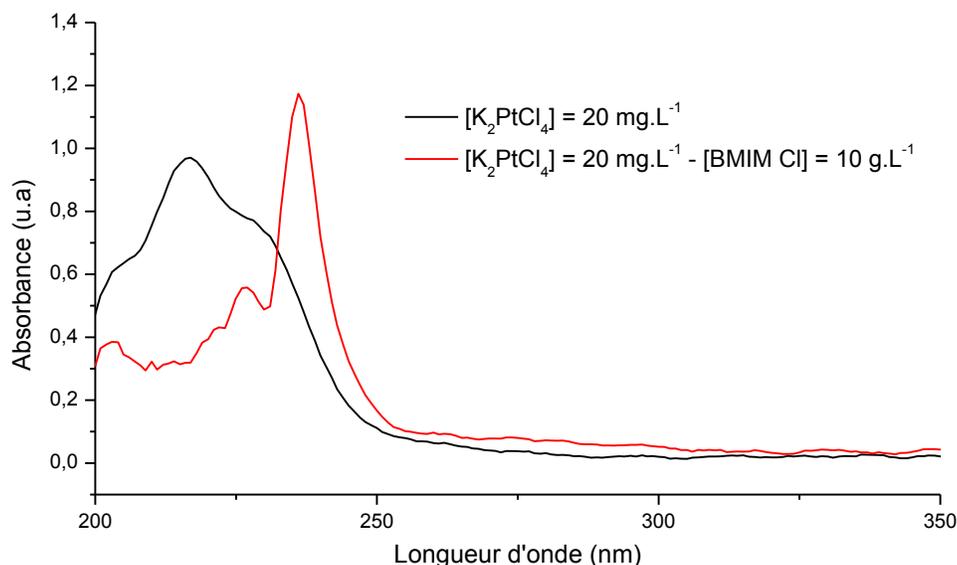


Figure 3-17 : influence de la présence de BMIM Cl dans une solution aqueuse de K_2PtCl_4 (blanc: HCl 1 M)

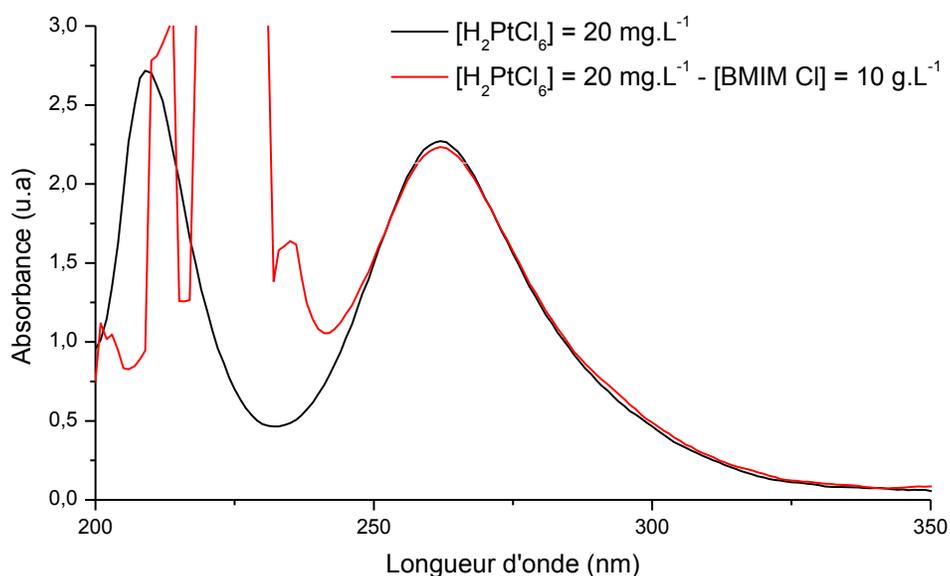


Figure 3-18 : influence de la présence de BMIM Cl dans une solution aqueuse de H_2PtCl_6 (blanc : HCl 1 M)

Lorsque le blanc n'est pas soustrait, les signaux d'absorption du Pt^{+II} , à 216 et 230 nm, se trouvent masqués par ceux du cation imidazolium. Après soustraction du blanc (Figure 3-17), ces signaux restent absents du spectre, ce qui rend impossible la détection du Pt^{+II} en présence de BMIM Cl. Le signal du Pt^{+IV} , à 262 nm, est quant à lui toujours présent dans une solution contenant du liquide ionique et son intensité reste inchangée. La quantité de Pt totale étant déterminée par SAA, il sera possible d'obtenir la quantité de Pt^{+II} par différence.

4.1.3 Gamme d'étalonnage du Pt^{+IV}

Une gamme d'étalonnage en milieu aqueux, avec et sans liquide ionique, a été établie à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance du Pt^{+IV} en présence de BMIM Cl, soit 262 nm. Les droites d'étalonnage obtenues avec et sans BMIM Cl sont présentées Figure 3-19.

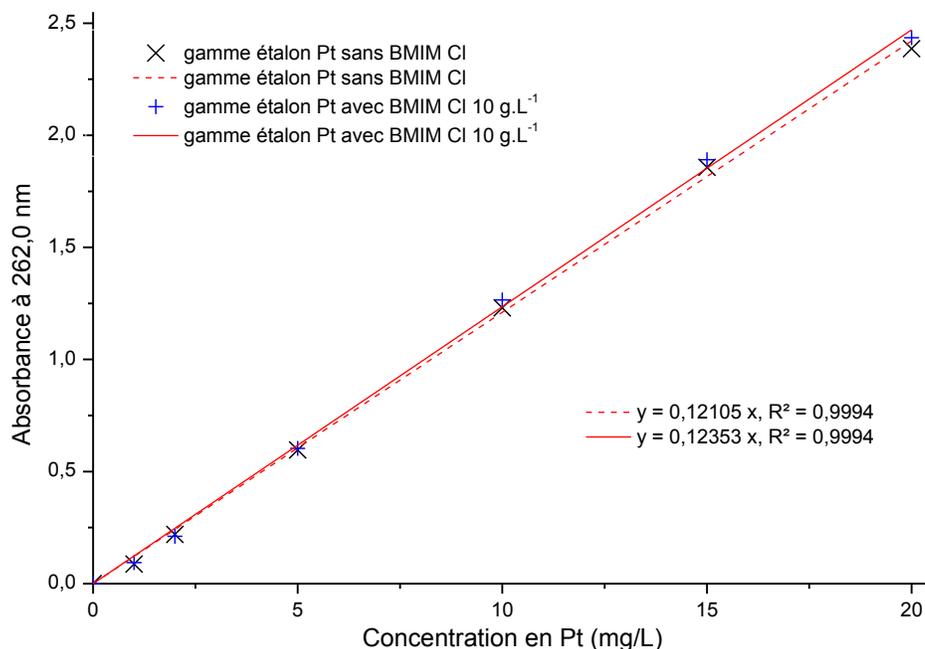


Figure 3-19 : droites d'étalonnage du Pt^{+IV} en milieu aqueux, avec et sans LI; HCl 1 M

La bonne linéarité du signal obtenu à 262 nm ($R^2 = 0,9994$) met en évidence la possibilité de doser le platine tétravalent par spectrophotométrie UV/visible, pour des concentrations allant jusqu'à 20 mg.L⁻¹, avec ou sans BMIM Cl dans le milieu. Une saturation du signal a été observée pour des concentrations supérieures.

Les absorbances obtenues avec et sans LI sont quasiment identiques, ce qui indique que le liquide ionique n'interfère pas sur le signal du platine obtenu à 262 nm. En effet, le coefficient d'absorption molaire du complexe PtCl₆²⁻, relié à la pente de la droite d'étalonnage par la loi de Beer-Lambert, est peu modifié en présence de liquide ionique. Il est de 50 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ en l'absence de BMIM Cl et de 50 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ en présence de BMIM Cl.

Cette gamme d'étalonnage permet de doser des solutions de platine de l'ordre du g.L⁻¹, en considérant une dilution au 100^{ème} (en masse) du liquide ionique à doser.

4.2 Analyse des lixiviats

La spéciation du platine lixivié dans BMIM Cl à 100 °C a ensuite été étudiée. Le liquide ionique a été dissous dans une solution d'HCl 1 M de manière à obtenir 1 % en masse de liquide ionique. Le spectre obtenu est présenté Figure 3-20. Le même spectre a été obtenu quel que soit le potentiel appliqué pour réaliser la lixiviation électrochimique du platine.

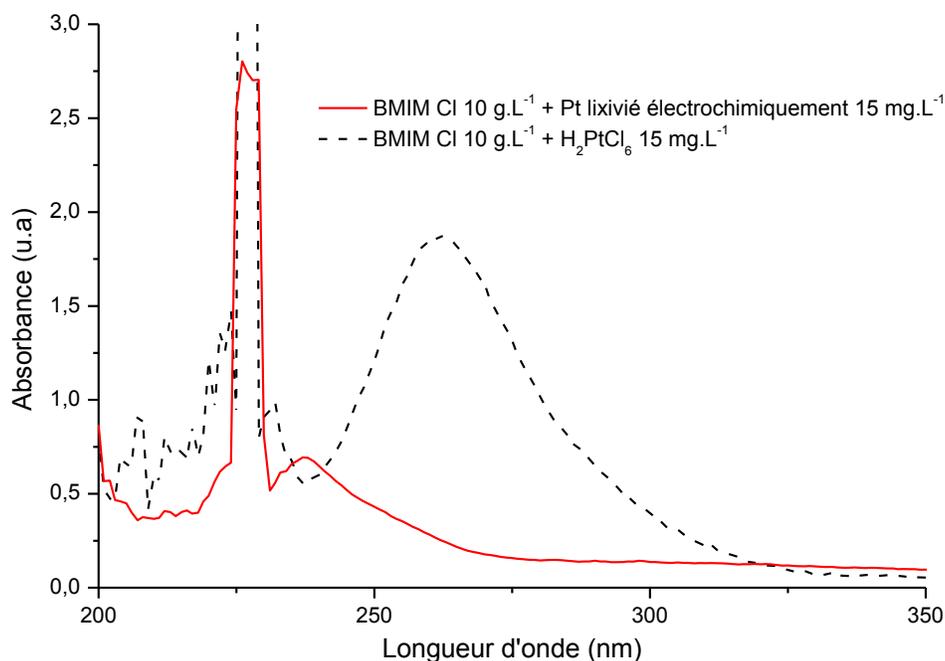


Figure 3-20 : analyse par spectrophotométrie UV/visible d'une solution contenant du Pt lixivié électrochimiquement dans BMIM Cl (blanc : HCl 1 M)

Le spectre obtenu ne présente aucun signal d'absorption net à 262 nm. Il présente en revanche un signal d'absorption à 237 nm, qui ne correspond pas aux signaux observés lors des essais réalisés avec des sels de platine. Ce signal pourrait correspondre à un produit de dégradation du liquide ionique.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis dans un premier temps de mettre en évidence la nécessité d'utiliser un liquide ionique à anion chlorure pour réaliser la lixiviation électrochimique du platine. Un phénomène de passivation d'électrode a été observé dans MIM Cl et HMIM Cl, avec une passivation partielle et/ou totale de l'électrode, suivant la température. Afin d'éviter tout phénomène de passivation durant le procédé, les liquides ioniques MIM Cl et HMIM Cl ont été éliminés de la suite de l'étude.

L'influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique du platine a ensuite été étudiée dans BMIM Cl, à une température de 100 °C. Il s'avère que la lixiviation électrochimique du platine est d'autant plus rapide que le potentiel appliqué est élevé. L'augmentation du potentiel conduit cependant à une diminution de la quantité de platine lixivié, ce qui met en évidence une oxydation des chlorures du LI favorisée par des potentiels élevés.

Du fait de la présence d'un signal de réduction lors des balayages cathodiques réalisés dans les lixiviats, des essais d'électrodéposition du platine lixivié ont été réalisés. Nous avons pu observer qu'il est impossible de déposer le platine lixivié dans BMIM Cl, la concentration en chlorures du LI étant trop élevée. Le signal de réduction observé ne correspond donc pas à la réduction du Pt lixivié en Pt^0 et reste inexpliqué.

La spéciation du platine après lixiviation a été réalisée pour vérifier la présence ou non de Pt^{+IV} en solution, et il s'avère que le platine semble être principalement présent sous forme de Pt^{+II} dans le lixiviat.

Afin de réaliser l'électrodéposition du platine lixivié, nous avons décidé de diluer le liquide ionique complexant BMIM Cl, dans un LI ne possédant pas de propriétés complexantes vis-à-vis du platine mais possédant les propriétés physiques et électrochimiques souhaitées : BMIM TFSI. Ce liquide ionique présente également l'avantage d'être peu hygroscopique, ce qui est important en vue d'un éventuel développement d'un procédé en atmosphère non contrôlée. En diminuant l'activité en chlorure du liquide ionique, le potentiel de réduction du platine devrait être plus élevé, et se trouver ainsi dans le domaine d'électroactivité du liquide ionique.

Chapitre 4 : étude réalisée dans les mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl

1. Caractérisation physique des mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl	104
1.1 Mesure de densités	104
1.2 Mesure de viscosités	105
2. Faisabilité du procédé dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M.....	107
2.1 Protocole expérimental.....	107
2.2 Lixiviation électrochimique du platine	108
2.3 Faisabilité de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1M	112
3. Influence de la température et de la concentration en chlorures sur la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine	115
3.1 Influence de la température.....	115
3.2 Influence de la concentration en chlorures	116
4. Spéciation du platine lixivié	121
4.1 Spectrophotométrie UV/visible.....	121
4.2 Etude voltampérométrique.....	125
5. Conclusion générale sur l'étude réalisée dans les mélanges de liquides ioniques	132

1. Caractérisation physique des mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl

Les études précédentes ont permis de mettre en évidence qu'il était possible de lixivier électrochimiquement le platine dans BMIM Cl mais que son électrodéposition était impossible. Pour résoudre ce problème, il apparaît nécessaire de diminuer l'activité en chlorures du liquide ionique, en diluant BMIM Cl dans un LI solvant. Le liquide ionique BMIM TFSI possédant une viscosité faible (9,84 mPa.s à 80 °C), une grande stabilité électrochimique (DEA de 4,3 V) et un caractère faiblement hygroscopique, a été sélectionné en tant que LI solvant.

La dissolution du liquide ionique BMIM Cl dans le liquide ionique BMIM TFSI entraînant des modifications des propriétés physico-chimiques du BMIM TFSI, nous avons dans un premier temps caractérisé les mélanges pour différentes concentrations en BMIM Cl en termes de densité et de viscosité.

Les mesures de densité et de viscosité ont été réalisées de la même manière qu'au chapitre 2.

1.1 Mesure de densités

L'évolution de la densité en fonction de la température est présentée Figure 4-1.

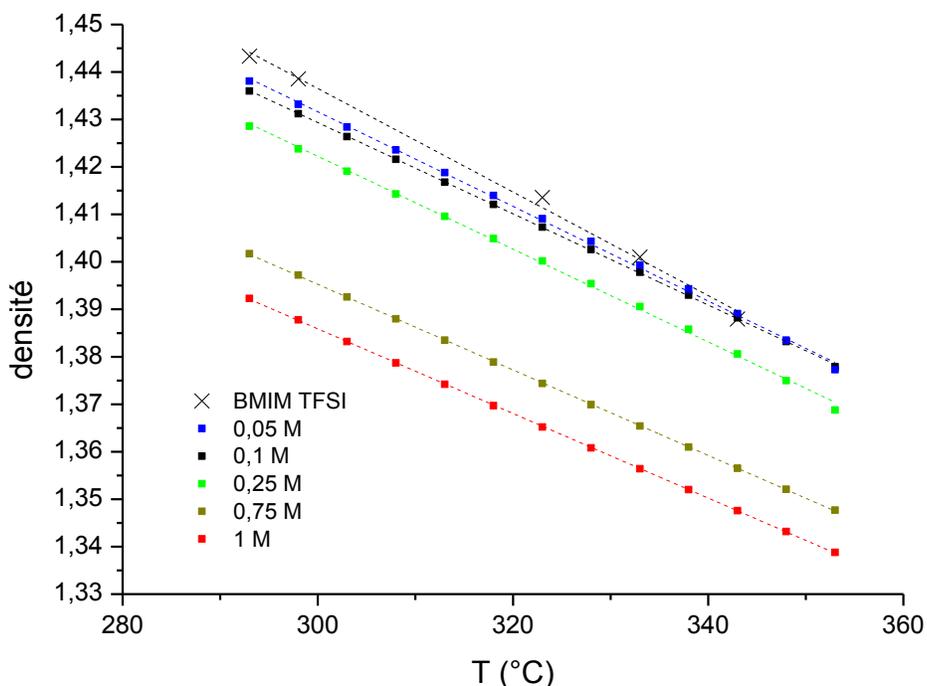


Figure 4-1 : évolution de la densité de BMIM TFSI + BMIM Cl avec la température (K)

On observe une diminution de la densité des mélanges avec l'augmentation de la quantité de chlorures. Le liquide ionique BMIM Cl possédant une densité plus faible que le liquide ionique BMIM TFSI (1,05409 et 1,38797 respectivement à 80 °C), il est logique que la densité du mélange diminue par ajout d'un sel moins dense. La densité de BMIM TFSI diminue d'une valeur inférieure à 3 %, pour une teneur en BMIM Cl de 1 M.

Les résultats obtenus à l'issue de la modélisation sont recensés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : modélisation de la densité de BMIM TFSI + BMIM Cl en fonction de la température (K)

[Cl ⁻] (M)	A (K)	10 ⁴ .B (K ⁻¹)	R ²
0	1,764	- 10,9	0,995
0,05	1,731	- 9,97	0,999
0,1	1,718	- 9,61	0,999
0,25	1,716	- 9,78	0,998
0,75	1,666	- 9,01	0,999
1	1,653	- 8,91	0,999

On observe globalement une diminution du coefficient d'expansion thermique du mélange BMIM TFSI + BMIM Cl avec l'augmentation de la concentration en chlorures. L'expansion du liquide ionique avec l'augmentation de la température est donc moins importante dans les mélanges contenant une concentration en chlorures élevée.

1.2 Mesure de viscosités

De la même manière que dans le chapitre 2, l'évolution de la viscosité avec la température ne suit pas la loi d'Arrhénius. La modélisation a donc été faite à l'aide de l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (2.4). Les courbes représentant l'évolution de la viscosité avec la température sont données en Figure 4-2.

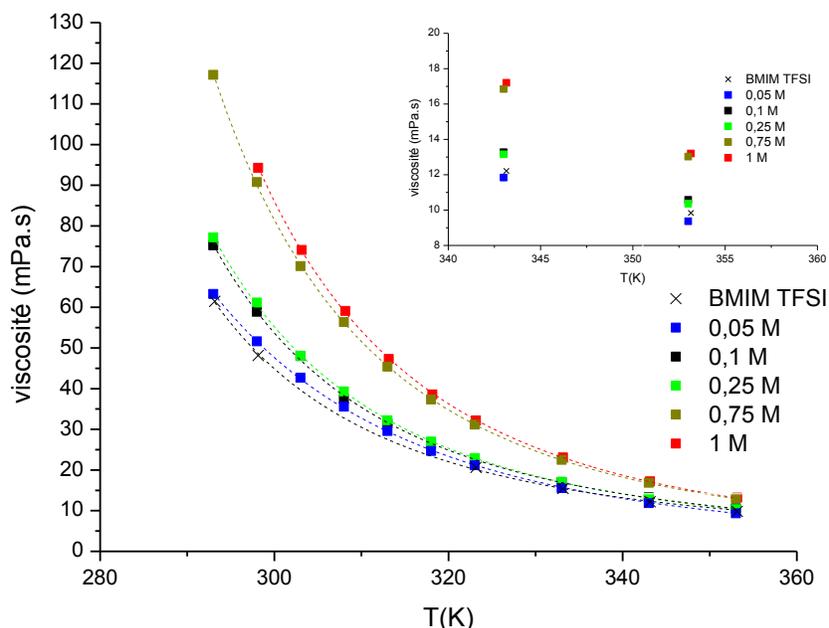


Figure 4-2 : évolution de la viscosité de mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl avec la température (K)

On observe une augmentation de la viscosité des mélanges avec l'augmentation de la teneur en chlorures en accord avec la littérature [113]. La viscosité de BMIM TFSI se trouve multipliée par 2 en présence de 1 M de BMIM Cl à 20 °C. A 80 °C, la viscosité se trouve moins impactée par la teneur en chlorures, variant de 9 à 13 mPa.s. Les valeurs de viscosité des différents mélanges à 80 °C sont données dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : viscosité de BMIM TFSI + BMIM Cl x M à 80 °C

[Cl ⁻] (M)	80°C (mPa.s)
0	9,8
0,05	9,3
0,1	10,5
0,25	10,3
0,75	13,0
1	13,2
BMIM Cl (6 M)	162,5

On peut noter que la dilution de BMIM Cl dans BMIM TFSI permet de diminuer la viscosité du milieu LI d'un facteur supérieur à 10, ce qui permettra d'améliorer le transport de matière au sein de l'électrolyte.

2. Faisabilité du procédé dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M

La faisabilité des deux étapes du procédé (lixiviation électrochimique et électrodéposition du platine) a dans un premier temps été étudiée dans un mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M.

2.1 Protocole expérimental

- Montages électrochimiques :

Les montages électrochimiques mis en œuvre pour cette étude sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 3.

- Dosage du platine dissous :

La quantité de platine dissous a été déterminée par gravimétrie et par spectrométrie d'absorption atomique.

Le liquide ionique BMIM TFSI n'étant pas soluble dans l'eau, il a été nécessaire de choisir un milieu dans lequel il est soluble. Un mélange eau/acétonitrile (1:1 v/v) a pour ce faire été utilisé. Une gamme étalon a donc été préparée dans ce milieu, contenant 1 % en masse du mélange de liquides ioniques BMIM TFSI + BMIM Cl, pour des concentrations en platine comprises entre 5 et 20 mg.L⁻¹, en présence d'HCl 1 M. Comme précédemment, le platine a été introduit à partir d'une solution étalon de platine à 1 g.L⁻¹ (Sigma Aldrich). Les droites d'étalonnage obtenues présentent de bons coefficients de corrélation, ce qui permet d'envisager le dosage du platine à l'aide de cette méthode (Figure 4-3). L'ajout de LaCl₃ n'a cette fois pas été nécessaire.

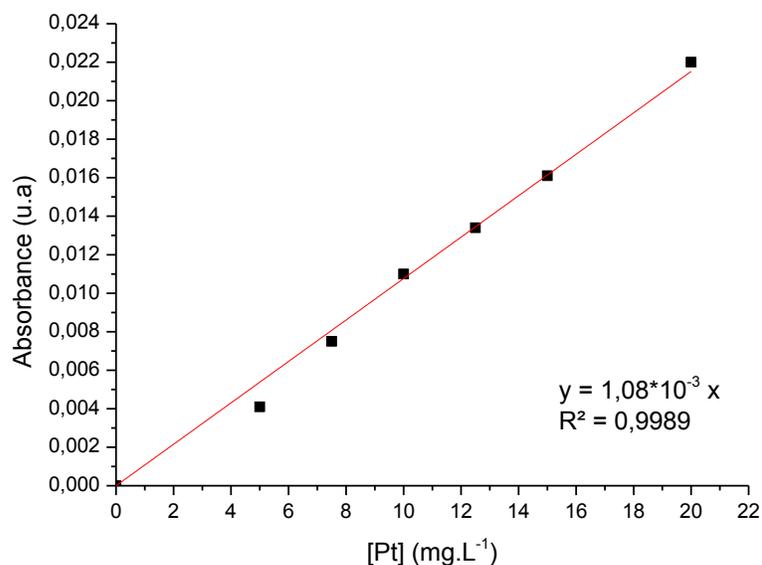


Figure 4-3 : droite d'étalonnage du platine par SAA en milieu eau/acétonitrile/BMIM TFSI + BMIM Cl

2.2 Lixiviation électrochimique du platine

La faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine a été étudiée en mode potentiostatique. Afin de déterminer le potentiel à appliquer, une étude voltampérométrique a dans un premier temps été réalisée.

2.2.1 Etude voltampérométrique

Un balayage vers des potentiels positifs a été réalisé sur électrode de platine et de carbone vitreux, à 100 °C. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés Figure 4-4.

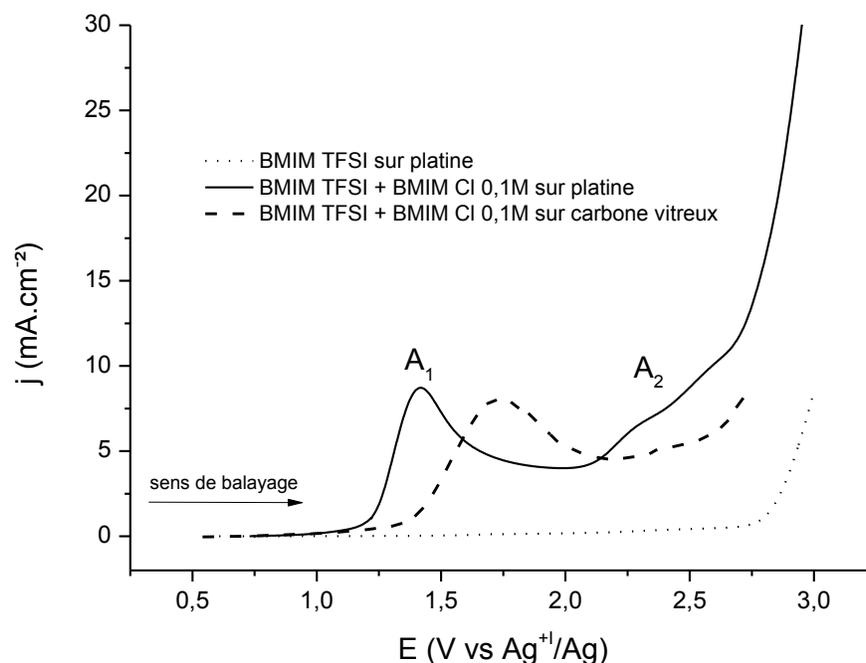
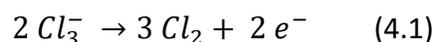


Figure 4-4 : voltampérométries linéaires réalisées dans BMIM TFSI, avec et sans chlorures, sur électrode de platine et carbone vitreux (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)

Un mur d'oxydation est observé sur platine dans BMIM TFSI à 2,8 V vs Ag⁺/Ag, il correspond à l'oxydation de l'anion TFSI⁻, selon la réaction (3.3) [106].

En présence de 0,1 M de chlorures, deux nouveaux pics d'oxydation sont observés dans le milieu, sur carbone vitreux et sur platine. Le premier pic d'oxydation, noté A₁ est observé à 1,7 V vs Ag⁺/Ag sur carbone vitreux et correspond à l'oxydation des chlorures du liquide ionique. Sur platine, ce signal est observé à 1,2 V vs Ag⁺/Ag et pourrait correspondre l'oxydation des chlorures et/ou du platine, comme observé dans BMIM Cl, selon les réactions (3.1) et (3.3). On constate que des pics sont observés et non plus des murs d'oxydation, traduisant une limitation par le transport de matière des ions chlorures.

Un second signal d'oxydation, noté A₂, est observé à 2,3 V vs Ag⁺/Ag sur platine et sur carbone vitreux. Ce signal d'oxydation pourrait correspondre à l'oxydation de Cl₃⁻ en Cl₂, comme observé dans la littérature dans d'autres liquides ioniques halogénés, à anion bromure [85] et iodure [114], selon la réaction (4.1):



2.2.2 Essai de lixiviation électrochimique

L'essai de lixiviation électrochimique du platine a été réalisé en appliquant un potentiel constant de 1,2 V vs Ag^+/Ag , correspondant au potentiel du sommet du pic d'oxydation A_1 . Comme lors des essais réalisés dans BMIM Cl, une quantité de coulombs de 48 C.cm^{-2} a été appliquée. L'évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée est présentée Figure 4-5, et est comparée à celle obtenue dans BMIM Cl au même potentiel. Les durées des deux essais étant très différentes pour la même quantité de coulombs (15 heures dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M et 1h30 dans BMIM Cl), nous avons choisi de représenter l'évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée.

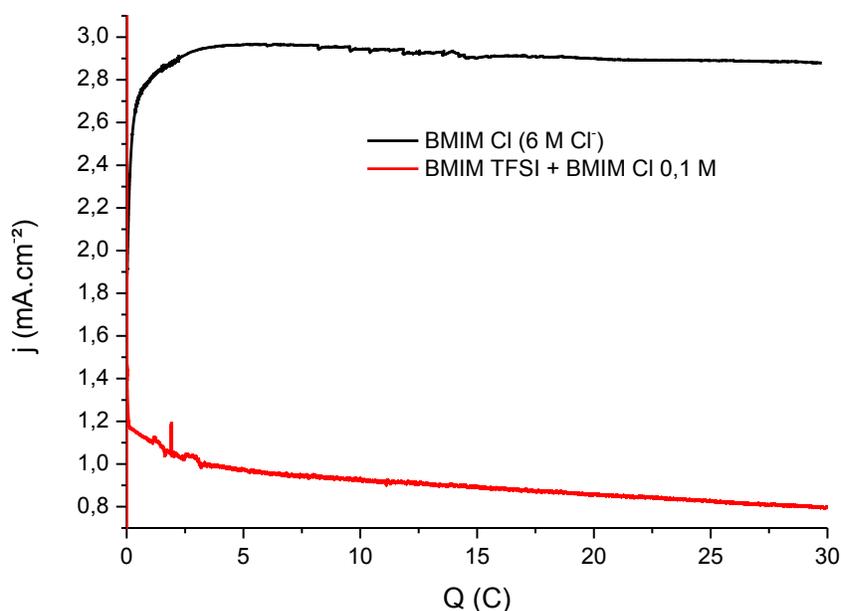


Figure 4-5 : évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ - $E_{\text{appliqué}} = 1,2 \text{ V vs } \text{Ag}^+/\text{Ag}$ - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)

La densité de courant enregistrée lors de l'essai réalisé dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M est environ trois fois inférieure à celle enregistrée dans BMIM Cl, ce qui rend la lixiviation plus lente dans BMIM TFSI + BMIM Cl. Cette diminution s'explique par le fait que la concentration en chlorures dans BMIM TFSI + BMIM Cl est 60 fois plus basse que celle dans BMIM Cl pur, 0,1 M et 6 M respectivement, ce qui entraîne une limitation de la lixiviation électrochimique par le transport de matière des ions chlorures. De plus, comme illustré en Figure 4-6, on peut voir que le rapport j/j_{final} diminue fortement dans BMIM TFSI + BMIM Cl alors qu'il est quasiment constant dans BMIM Cl pur, ce qui met bien en évidence ce phénomène.

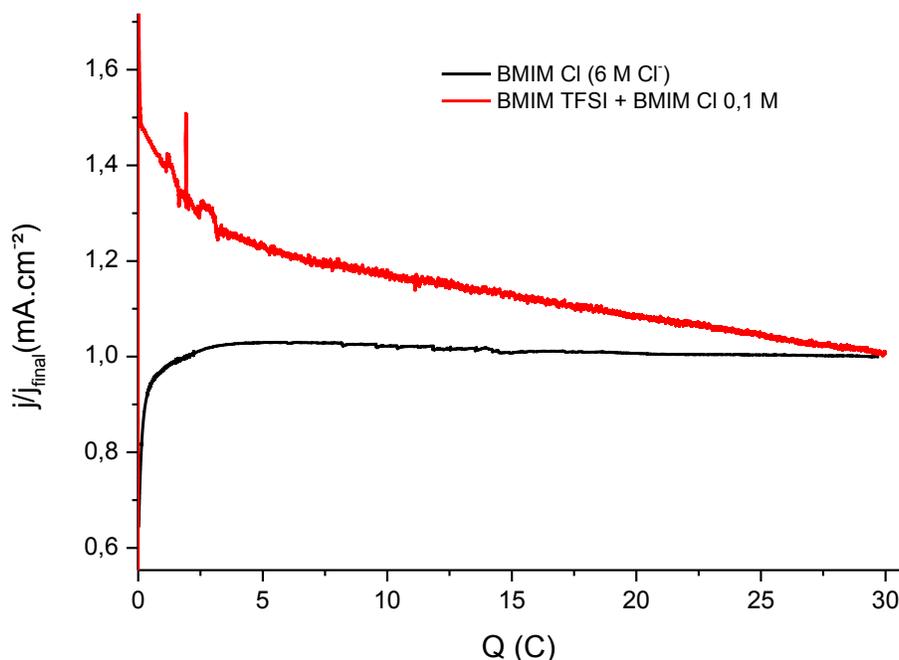


Figure 4-6 : évolution du rapport j/j_{final} en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M (100 °C - $E_{\text{appliqué}} = 1,2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)

Une perte de masse de l'électrode de platine de 11,6 mg a été observée à l'issue de cet essai (18,6 mg dans BMIM Cl), confirmée par le dosage SAA du lixiviat, ce qui correspond à une vitesse de lixiviation de $1,47 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ($6,5 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ dans BMIM Cl). Il est donc possible de lixivier électrochimiquement du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M, bien que la quantité de platine lixivié soit plus faible que dans BMIM Cl pur pour une même quantité de coulombs appliquée. Ceci peut être dû à deux raisons :

- le rendement faradique obtenu dans BMIM TFSI + BMIM Cl peut être plus faible que celui obtenu dans BMIM Cl, ce qui signifie que l'oxydation des chlorures est favorisée dans ce type de mélange et/ou l'oxydation du platine est défavorisée
- et/ou le degré d'oxydation du platine lixivié peut être différent dans BMIM TFSI + BMIM Cl et dans BMIM Cl.

L'essai de lixiviation a été répété plusieurs fois pour validation. Dans certains cas, un dépôt de platine a été observé à la contre électrode de carbone vitreux à la fin de l'essai. Il a été analysé par MEB/EDX (Figure 4-7).

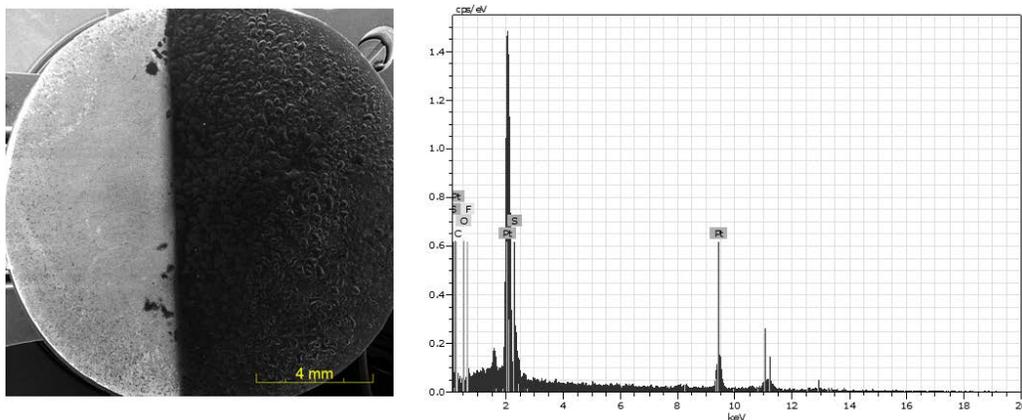


Figure 4-7 : analyse MEB/EDX du dépôt obtenu à la contre électrode de carbone vitreux durant la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C

Le dépôt obtenu est principalement constitué de platine, avec quelques traces de soufre et de fluor, qui proviennent de l'anion fluoré du liquide ionique. Ceci est certainement imputable à un mauvais rinçage de l'électrode. Le dépôt de platine observé à la cathode au cours de la lixiviation signifie qu'une partie du platine lixivié à l'anode est réduit à la cathode sous forme de platine métal, ce qui nous permet d'envisager la lixiviation et l'électrodéposition du platine dans une cellule unitaire.

Nous avons ensuite étudié le comportement cathodique du lixiviat, afin d'étudier la faisabilité du procédé dans ce milieu par contrôle du potentiel de la cathode.

2.3 Faisabilité de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1M

Les essais d'électrodéposition ont été réalisés dans un mélange contenant 7,1 mM de Pt lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M, à 100 °C. La courbe de voltampérométrie linéaire obtenue est présentée Figure 4-8.

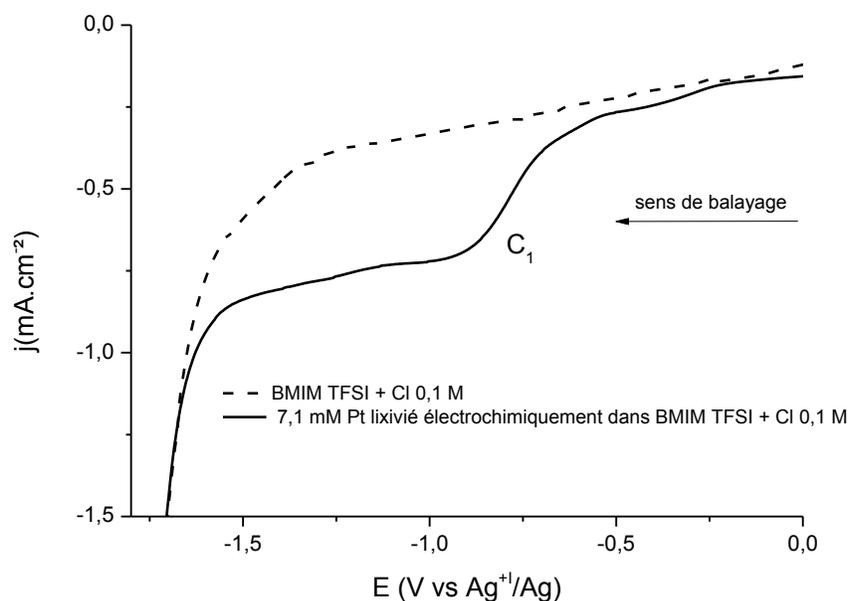


Figure 4-8 : voltampérométrie cathodique obtenue dans une solution de 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On observe un signal de réduction noté c_1 en présence de platine, à $-0,8 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$. Le signal de réduction est observé à un potentiel plus positif que lors des essais réalisés dans BMIM Cl. Un essai d'électrodéposition a été réalisé au potentiel du pic c_1 . L'électrode de travail a ensuite été lavée à l'acétone et à l'eau permutée, puis analysée par MEB/EDX. Contrairement à ce qui avait été observé dans BMIM Cl au chapitre précédent, un dépôt de platine est obtenu (Figure 4-9).

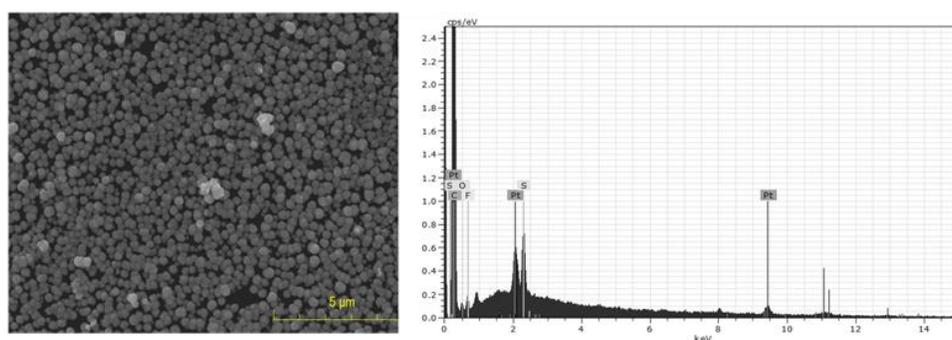
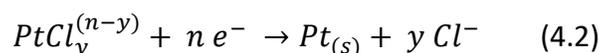


Figure 4-9 : analyse MEB/EDX du dépôt obtenu à la cathode de carbone vitreux à la suite de l'essai d'électrodéposition réalisé à $-0,8 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ dans une solution de 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M ($T^\circ = 100^\circ\text{C}$ - $Q = 5 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Le dépôt de platine obtenu est composé de particules sphériques, de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre environ et est adhérent.

Le pic de réduction c_1 peut donc être attribué à la réduction du Pt lixivié en Pt^0 , selon l'équation:



Une lixiviation de l'anode en platine a lieu au cours du dépôt (perte de masse de 1,7 mg) durant les essais d'électrodéposition. Le potentiel pris par l'anode au cours de l'électrodéposition du platine est environ égal à 1 V vs Ag^+/Ag , ce qui correspond à un potentiel auquel l'oxydation du platine a lieu (pic A_1 présenté en Figure 4-10).

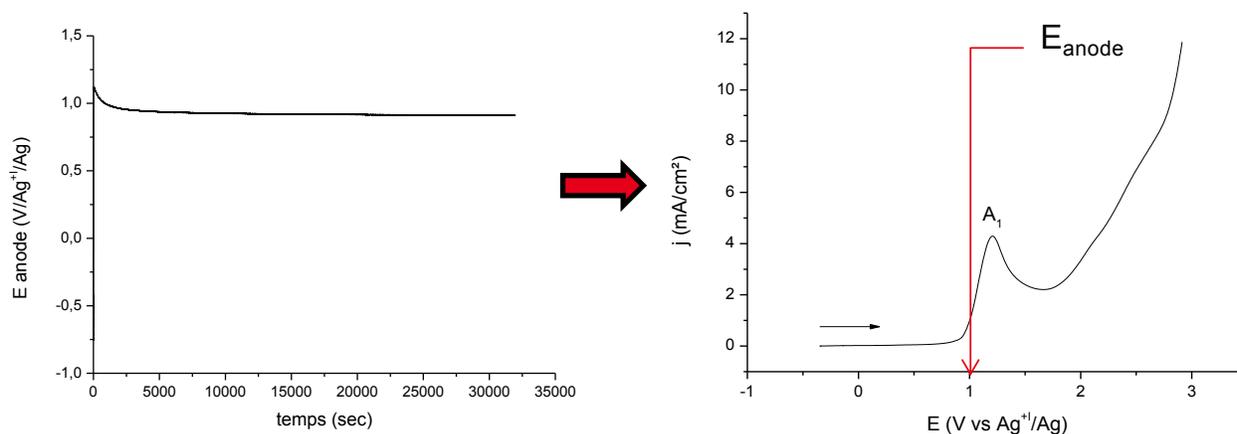


Figure 4-10 : potentiel pris par l'anode en platine au cours de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C

La lixiviation de l'anode a été systématiquement observée lors de la répétition des essais de dépôt. Il est donc possible, comme observé précédemment lors de l'essai de lixiviation électrochimique, de réaliser l'électrodéposition et la lixiviation électrochimique du platine dans une même cellule, par contrôle du potentiel de la cathode cette fois, sans dégradation de l'anion TFSI⁻.

L'influence de la température et de la concentration en chlorures sur la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine a ensuite été étudiée dans BMIM TFSI + BMIM Cl.

3. Influence de la température et de la concentration en chlorures sur la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine

L'influence de la température sur la lixiviation électrochimique du platine a été étudiée dans un mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M. Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en chlorures du mélange sur les deux étapes du procédé : la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine lixivié.

3.1 Influence de la température

L'influence de la température sur la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M a été étudiée, pour des températures comprises entre 30 et 100 °C. Les voltampérogrammes correspondants sont présentés Figure 4-11.

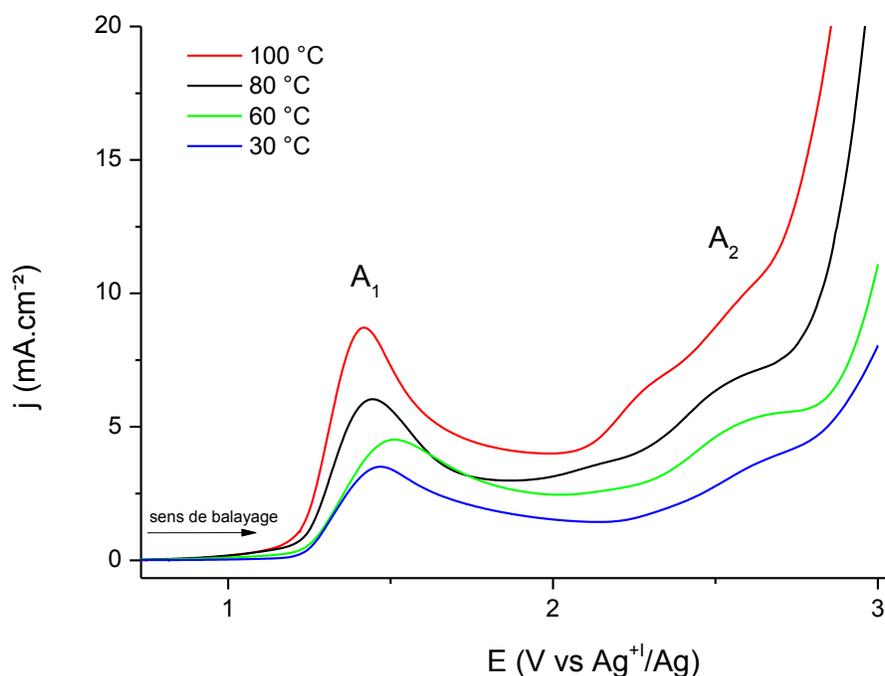


Figure 4-11 : voltampérogrammes obtenus dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M sur électrode de platine à différentes températures ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)

Deux signaux d'oxydation, notés A₁ et A₂, sont observés sur la Figure 4-11. Le signal A₁ correspond à l'oxydation du platine et/ou des chlorures et le signal A₂ correspond probablement à l'oxydation de Cl₃⁻ en Cl₂, comme décrit dans les équations (4.1) et (4.2). Un décalage du signal A₁ vers des potentiels plus négatifs est observé avec l'augmentation de la température, ce qui peut être attribué à l'accélération de la cinétique d'oxydation avec la température. Des essais de

lixiviation en mode potentiostatique ont été réalisés au potentiel du pic A₁, aux 4 températures étudiées, en appliquant une quantité de charge de 48 C.cm⁻². Aucune lixiviation du platine n'a été observée pour des températures inférieures à 100 °C. Une prise de masse de l'électrode de travail a été constatée, nous permettant d'émettre l'hypothèse de la formation d'une couche passivante, comme observée dans la littérature par Huang et al. [83]. Les prises de masse mesurées sont de 4,3; 6,1 et 11,3 mg respectivement pour des températures de 30, 60 et 80 °C. On note donc que la couche de passivation est d'autant plus importante que la température augmente, lorsque celle-ci est inférieure à 100 °C.

Il sera donc impossible de réaliser la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl pour des températures inférieures à 100 °C.

3.2 Influence de la concentration en chlorures

L'influence de la concentration en chlorures a été étudiée dans un premier temps sur la lixiviation électrochimique du platine, puis sur l'électrodéposition du platine lixivié.

3.2.1 Lixiviation électrochimique

Une étude voltampérométrique anodique a été réalisée à 100 °C sur électrode de platine pour les différentes concentrations en chlorures étudiées. La Figure 4-12 présente les voltampérogrammes correspondants.

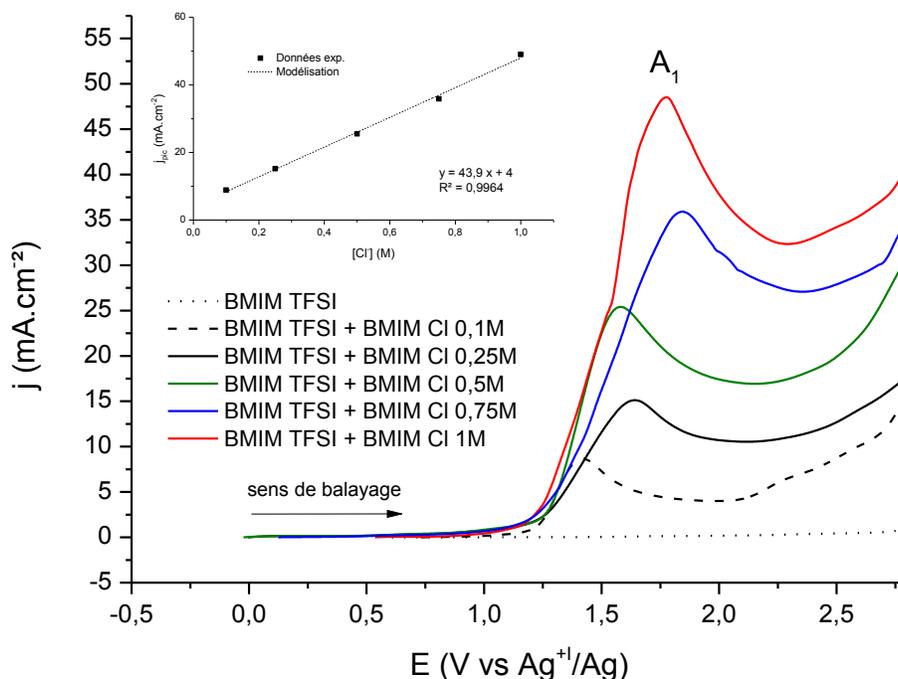


Figure 4-12 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans BMIM TFSI + BMIM Cl à 100 °C sur électrode de platine ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) ; encart : évolution de l'intensité du pic en fonction de [Cl⁻]

Le pic d'oxydation A_1 correspond à l'oxydation des chlorures et/ou du platine, comme explicité dans le paragraphe 1.3 de ce chapitre. On observe une augmentation linéaire de l'intensité de ce pic en fonction de la concentration en chlorures du liquide ionique, comme indiqué dans l'encart de la Figure 4-12. En effet, l'intensité de pic et la concentration en espèces sont proportionnelles, en régime de diffusion naturelle, pour des systèmes rapides ou lents, selon les équations (4.3) et (4.4) [115]:

$$j_{pic} = 270 n^{3/2} D^{1/2} V_b^{1/2} C \text{ pour des systèmes rapides} \quad (4.3)$$

$$j_{pic} = 300 n^{3/2} D^{1/2} V_b^{1/2} C \text{ pour des systèmes lents} \quad (4.4)$$

Avec : - n : nombre d'électrons échangés

- D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

- V_b : vitesse de balayage (mV.s^{-1})

- C : concentration molaire (mol.L^{-1})

- : coefficient de transfert anodique

Les essais de lixiviation électrochimique du platine ont été réalisés au potentiel du pic A₁, en appliquant une quantité de charge de 48 C.cm⁻² pour chaque essai. Une lixiviation du platine a été observée pour toutes les concentrations en chlorures testées. Les concentrations en platine des lixiviats, déterminées par SAA, et les vitesses de lixiviation obtenues en fonction de la concentration en chlorures du mélange sont données en Figure 4-13. Les rendements faradiques de lixiviation déterminés en faisant l'hypothèse d'une dissolution du platine sous forme de Pt^{+II} ou de Pt^{+IV} sont donnés en Figure 4-14.

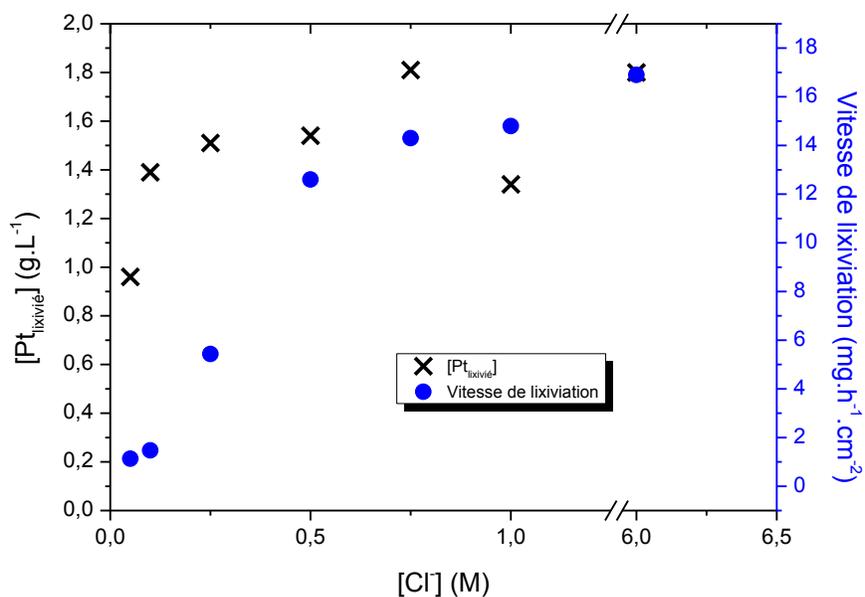


Figure 4-13 : résultats obtenus à la suite de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - Q = 48 C.cm⁻²)

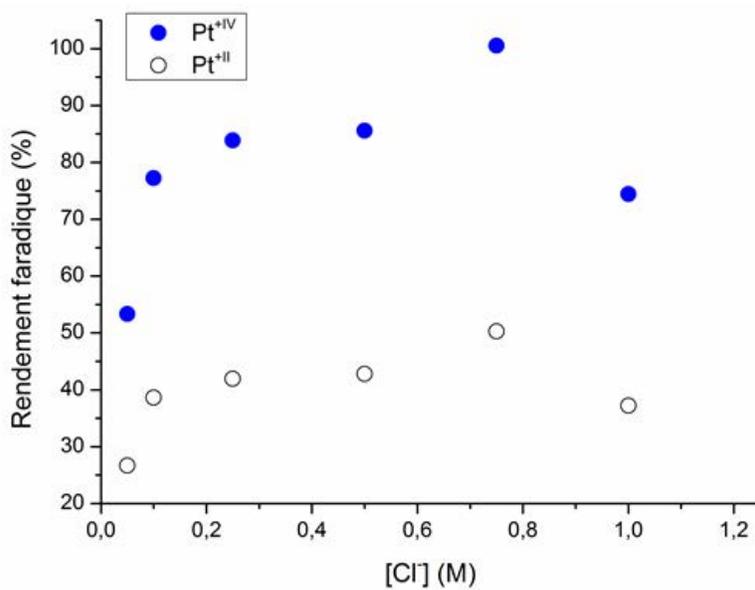


Figure 4-14 : rendements faradiques obtenus lors de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - Q = 48 C.cm⁻²)

On observe une augmentation de la vitesse de lixiviation avec l'augmentation de la concentration en chlorures du mélange. Les essais ayant été réalisés au potentiel du pic A₁, dont l'intensité augmente avec la concentration en chlorures du mélange, il est logique d'observer une augmentation de la vitesse de lixiviation du platine. Une augmentation significative est observée pour [Cl⁻] ≤ 0,5 M, suivi d'un plateau pour des concentrations supérieures. Ceci peut s'expliquer par le fait que le processus de lixiviation électrochimique du platine est gouverné par deux phénomènes, le transfert de charge et le transport de matière des ions chlorures. De ce fait, on peut supposer que pour des concentrations en chlorures faibles (< 0,5 M), la lixiviation électrochimique est limitée par le transport de matière des ions chlorures. Pour des concentrations supérieures, la lixiviation n'est plus limitée par le transport de matière des ions chlorures, mais probablement par le transfert de charge et la concentration en chlorures n'a donc que peu d'influence, d'où le plateau observé. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des concentrations en chlorures supérieures à 0,5 M pour réaliser la lixiviation électrochimique du platine, le gain obtenu étant relativement faible. De plus, on observe une diminution de la quantité de platine dissoute et donc des rendements faradiques de lixiviation obtenus pour une teneur en chlorures égale à 1 M, liée à la réaction d'oxydation des chlorures qui est certainement favorisée pour des concentrations élevées.

3.2.2 Essais d'électrodéposition du platine lixivié

Des essais d'électrodéposition ont été réalisés dans des mélanges contenant environ 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement et des concentrations en chlorures comprises entre 0,05 et 1 M, ce qui correspond aux essais présentés dans la partie précédente. Les courbes de voltampérométrie linéaire obtenues avant dépôt pour des concentrations de 0,1 M; 0,25 M et 1 M en chlorures sont présentées Figure 4-15.

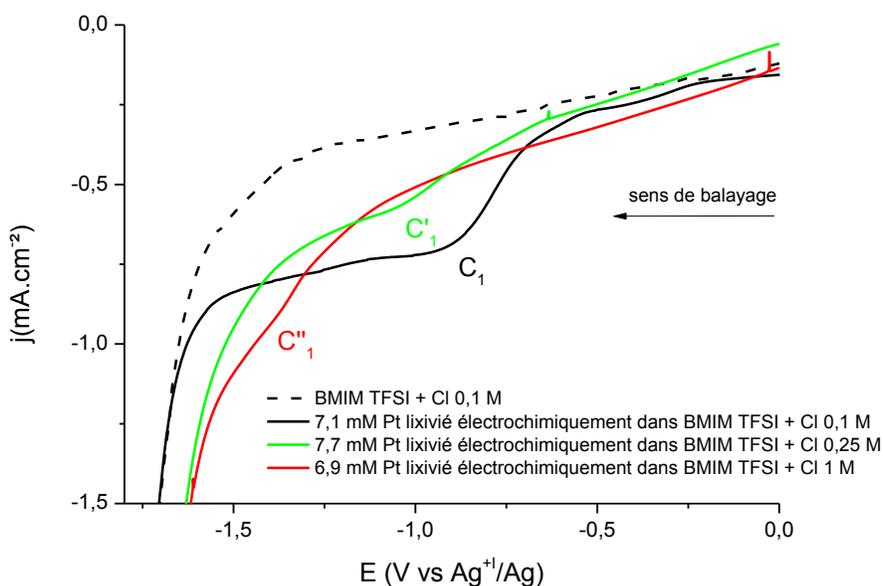
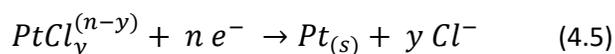


Figure 4-15 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur électrode de carbone vitreux dans des solutions contenant environ 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On observe un signal de réduction noté c_1 , c_1' et c_1'' en présence de platine. Le potentiel de la vague de réduction diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorures, avec des valeurs de - 0,8 (c_1); - 1 (c_1') et - 1,4 (c_1'') V vs Ag⁺/Ag pour 0,1 ; 0,25 et 1 M en chlorures. Des essais d'électrodéposition ont été réalisés pour des potentiels compris entre - 0,8 et - 1,8 V vs Ag⁺/Ag. Un dépôt de platine n'est obtenu que pour des concentrations en chlorures $\leq 0,5$ M. Il est également important de noter qu'une lixiviation de l'anode en platine est observée durant les essais d'électrodéposition. Les pics de réduction c_1 et c_1' peuvent donc être attribués à la réduction du platine lixivié en Pt⁰, selon l'équation :



Du fait qu'aucun dépôt de platine n'ait été observé pour des concentrations supérieures à 0,5 M, nous ne pouvons pas attribuer le signal c_1'' à la réduction du platine lixivié en platine métal.

De la même manière que dans BMIM Cl pur, la spéciation du platine lixivié dans les mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl a été réalisée.

4. Spéciation du platine lixivié

4.1 Spectrophotométrie UV/visible

4.1.1 Développement de la méthode

Une méthode de spéciation du platine lixivié a été développée pour les mélanges de liquides ioniques BMIM TFSI + BMIM Cl. Les mélanges n'étant pas solubles dans l'eau, ils ont été dissous dans un milieu eau/acétonitrile (1:1 v/v), en présence de HCl 1 M. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de l'acétonitrile et des liquides ioniques sur les signaux d'absorption relatifs au platine divalent et tétravalent. Nous avons donc tout d'abord tracé le spectre d'un mélange eau/acétonitrile (1:1 v/v) contenant 1 % en masse de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M et 1 M d'HCl (Figure 4-16).

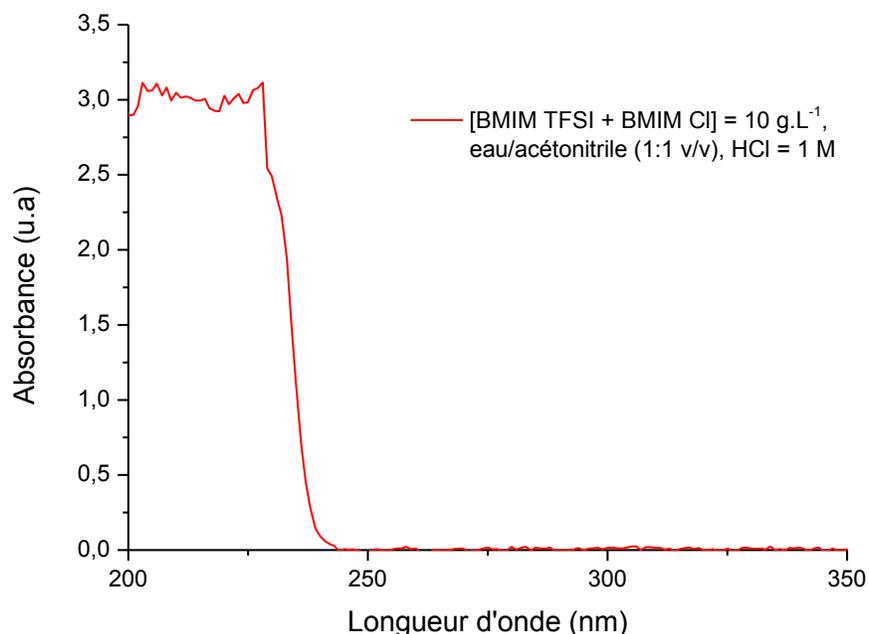


Figure 4-16 : spectre UV/visible d'une solution eau/acétonitrile (1:1 v/v) contenant 1 % en masse de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M et 1 M HCl

On observe comme précédemment l'absorbance importante du cation BMIM^+ dans la zone de longueur d'onde comprise entre 200 et 240 nm.

- Influence du milieu sur les signaux liés au Pt^{+II} et au Pt^{+IV}:

Les solutions ont été préparées par dissolution de K₂PtCl₄ pour le Pt^{+II} et H₂PtCl₆ pour le Pt^{+IV} dans un mélange eau/acétonitrile (1:1 v/v) en présence de HCl 1 M. Un ajout de 1 % en masse de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M a ensuite été réalisé dans les solutions contenant les sels de platine. Les spectres obtenus pour les sels de Pt^{+II} et de Pt^{+IV} avec et sans LI sont présentés Figure 4-17 et Figure 4-18 après soustraction des blancs correspondants.

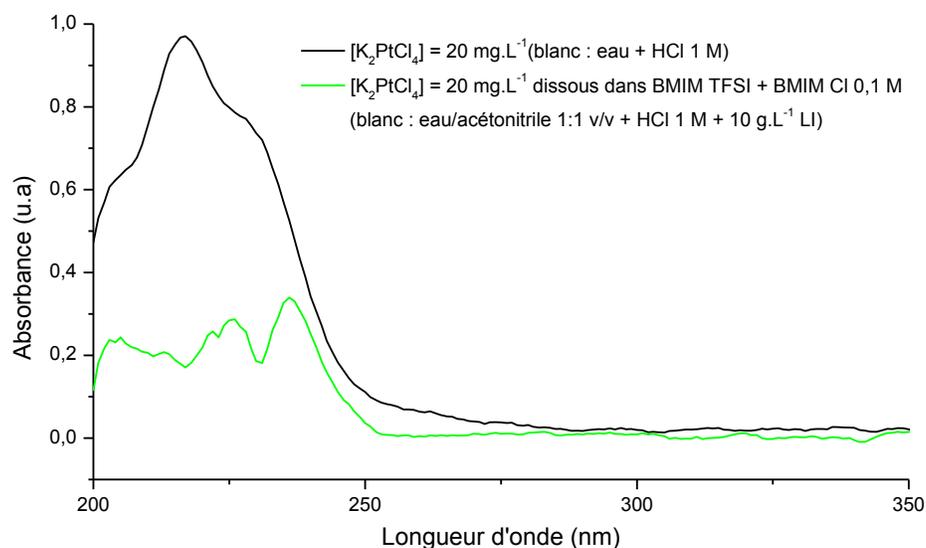


Figure 4-17 : influence de la présence de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une solution de sel de Pt^{+II}

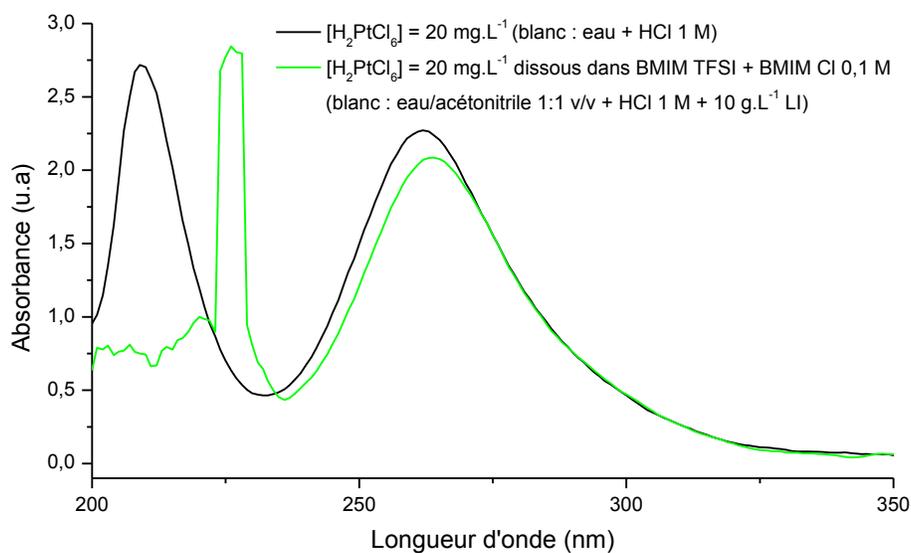


Figure 4-18 : influence de la présence de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une solution de sel de Pt^{+IV}

On observe, de la même manière que pour les études réalisées en présence de BMIM Cl, que les signaux d'absorption du Pt^{II}, à 216 et 230 nm, se trouvent masqués en présence de liquide ionique, ce qui rend impossible la détection du Pt^{II}. Le signal du Pt^{IV}, à 263 nm, est quant à lui toujours présent, avec une absorbance plus faible qu'en milieu aqueux. De la même manière que pour les essais réalisés dans BMIM Cl, nous avons donc développé une méthode de dosage quantitatif du Pt^{IV}. La quantité de platine totale étant déterminée par SAA, il sera possible d'obtenir la quantité de Pt^{II} par différence.

- Gamme d'étalonnage du Pt^{IV} par spectrophotométrie UV/visible :

La Figure 4-19 présente les droites d'étalonnage obtenues dans l'eau et dans les mélanges eau/acétonitrile avec et sans LI. Le blanc a été systématiquement soustrait des mesures.

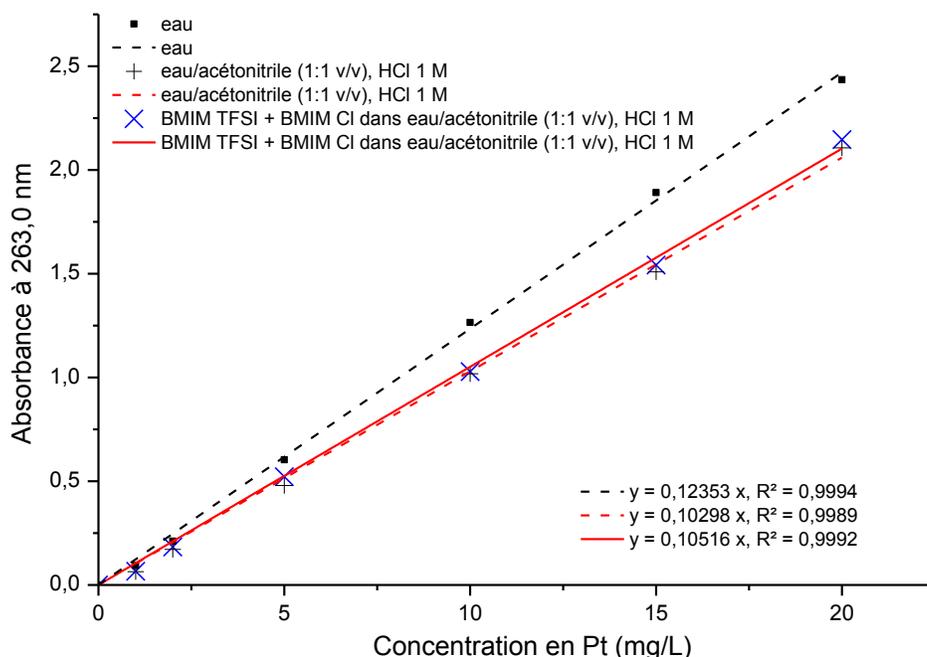


Figure 4-19 : droite d'étalonnage du Pt^{IV} en milieu eau/acétonitrile avec et sans LI

On observe une diminution de l'absorbance du signal du Pt^{IV} liée à la présence d'acétonitrile. En effet, en l'absence d'acétonitrile, le coefficient d'absorption molaire du complexe PtCl₆²⁻ est égal à 50 500 L.mol⁻¹.cm⁻¹ contre 43 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ en sa présence.

La droite obtenue en présence du mélange de LI montre une bonne linéarité, avec un coefficient de corrélation R² = 0,9992, ce qui met en évidence la possibilité de doser le platine tétravalent dans ce milieu. Les absorbances obtenues avec et sans LI sont quasiment identiques, ce qui indique que le liquide ionique n'interfère pas sur le signal du platine obtenu à 263 nm. Le

coefficient d'absorption molaire du complexe PtCl_6^{2-} est très peu modifié en présence de liquide ionique ($42\,990\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en présence de LI).

4.1.2 Analyse des lixiviats

La spéciation du platine lixivié a été réalisée pour les différentes concentrations en chlorures testées, afin de voir si la concentration en chlorures du mélange influe sur le degré d'oxydation du platine lixivié. Les résultats obtenus pour 0,1 et 1 M en chlorures sont présentés en Figure 4-20.

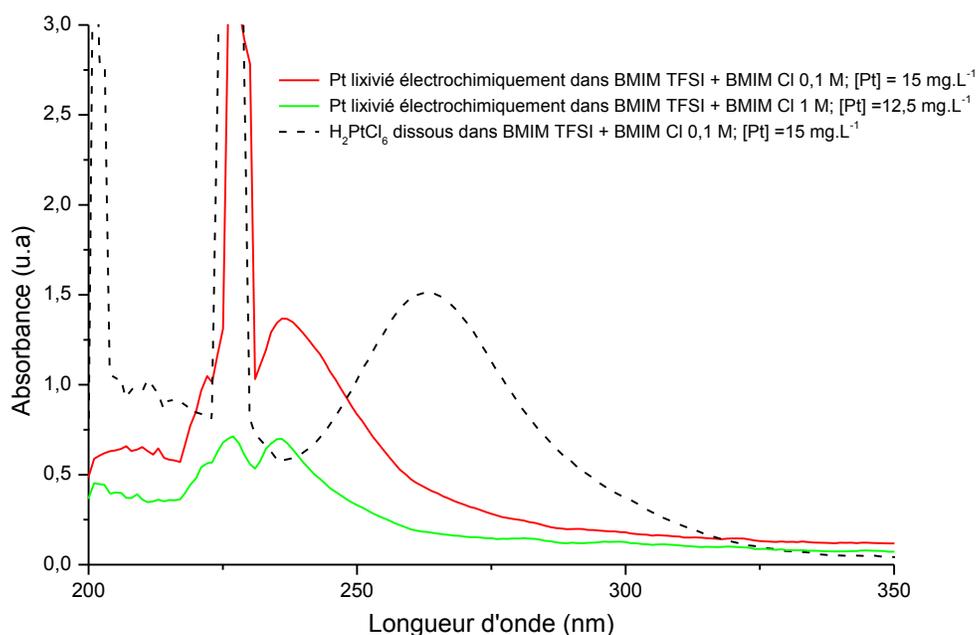


Figure 4-20 : spéciation du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl par spectrophotométrie UV/visible (blanc: eau/acétonitrile 1:1 v/v + HCl 1 M + (BMIM TFSI + BMIM Cl) $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

On peut voir que le signal caractéristique du platine tétravalent, à 263 nm, est absent du spectre réalisé dans la solution de BMIM TFSI + BMIM Cl contenant le platine lixivié, ce qui signifie que le platine serait présent en solution sous forme de Pt divalent, comme observé dans BMIM Cl pur. Le pic de réduction observé sur les voltampérogrammes (Figure 4-15) pourrait donc correspondre à la réduction du Pt^{IV} en Pt^{II} , pour des concentrations en chlorures $\leq 0,5\text{ M}$. Pour des concentrations supérieures, le signal observé ne semble pas être lié à ce phénomène.

On constate, comme dans BMIM Cl (Figure 3-20), la présence d'un signal d'absorbance à 237 nm, inexistant dans les solutions étalons de Pt^{IV} et de Pt^{II} . Une électrolyse du mélange de LIs sans platine lixivié a été réalisée ($E_{\text{appliqué}} = 1,2\text{ V vs Ag}^{\text{+}}/\text{Ag}$, $48\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$), sur électrode de carbone vitreux, dans une cellule à compartiments séparés, afin de vérifier si ce signal est lié à une

dégradation cathodique ou anodique du liquide ionique. Les spectres obtenus sont présentés Figure 4-21.

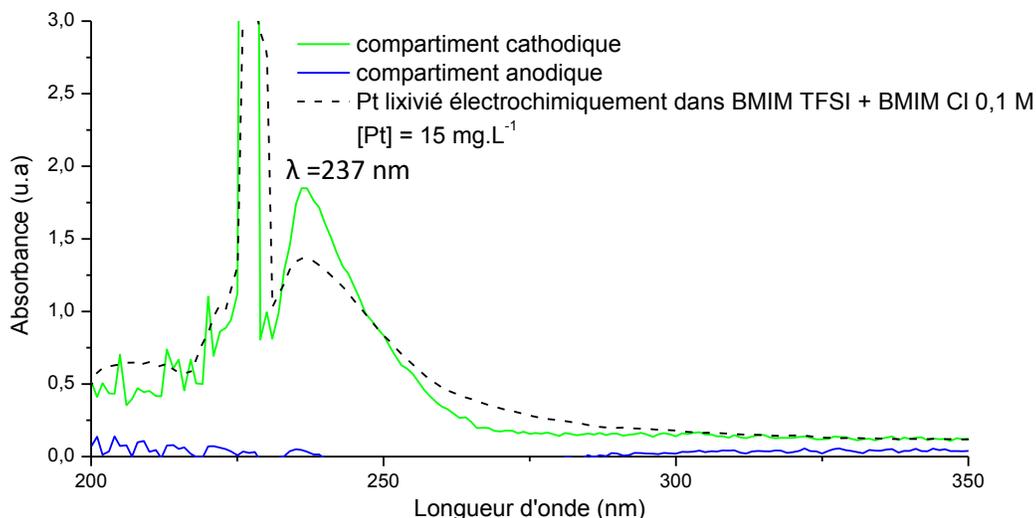


Figure 4-21 : électrolyse réalisée dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une cellule à compartiments séparés ($Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$; blanc : eau/acétonitrile 1:1 v/v + HCl 1 M + (BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M) 10 g.L⁻¹)

D'après le spectre obtenu, le signal observé à 237 nm correspond à un produit de dégradation cathodique du liquide ionique et non à la présence de platine lixivié.

La spectrophotométrie ne nous permettant de valider la présence ou non de Pt^{II} en solution, une méthode de spéciation du platine par électrochimie a été développée en réalisant une étude du système électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl.

4.2 Etude voltampérométrique

Les voltampérogrammes ont été réalisés en isolant la contre électrode en carbone vitreux dans une allonge AL 120 contenant le même électrolyte. Ceci permet d'éviter que le milieu réactionnel ne soit modifié par les réactions ayant lieu à la contre électrode. Le montage électrochimique utilisé est le même que pour les études voltampérométriques réalisées précédemment.

4.2.1 Identification des signaux du Pt^{+II} et du Pt^{+IV}

Le sel de platine K_2PtCl_4 n'étant pas soluble dans BMIM TFSI + BMIM Cl en l'absence d'eau, quelle que soit la concentration testée, nous avons utilisé le sel $PtCl_4$ pour étudier le comportement électrochimique du platine tétravalent dans BMIM TFSI + BMIM Cl. Afin d'obtenir des signaux électrochimiques bien définis et une intensité suffisamment importante, la concentration en platine a été prise égale à 25 mM, avec une concentration en chlorures de 0,15 M, de manière à s'assurer de l'obtention du complexe de platine avec le degré de coordination le plus grand ($PtCl_6^{2-}$). La concentration en chlorures libres après complexation est de 0,1 M.

Le voltampérogramme obtenu à l'aide du sel de platine est présenté Figure 4-22.

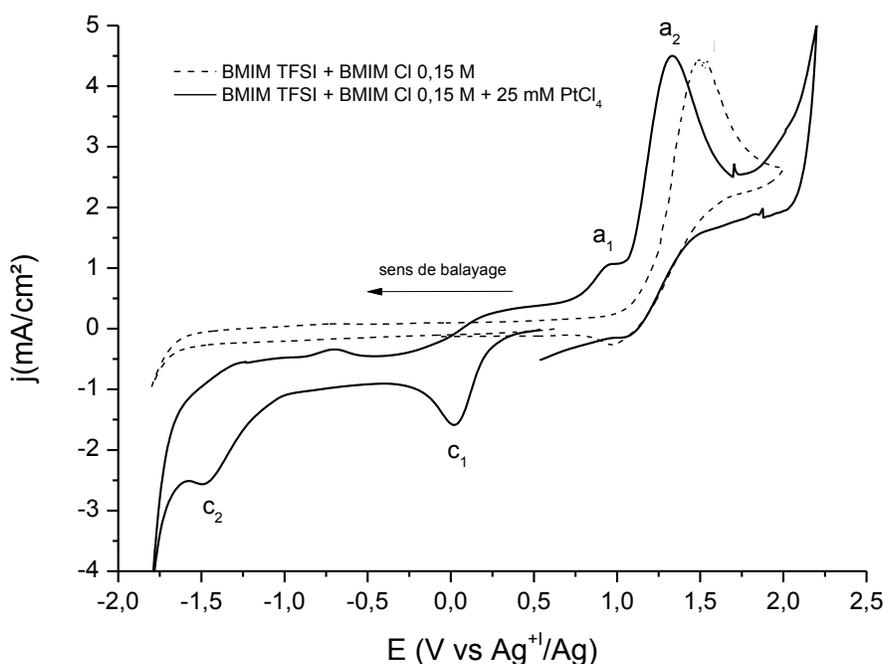
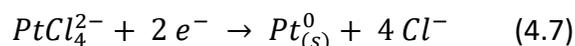


Figure 4-22 : voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M en présence de 25 mM de $PtCl_4$ ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

On observe, au balayage cathodique aller, deux signaux de réduction, notés c_1 et c_2 , à 0 et - 1,48 V vs Ag^+/Ag respectivement. Ces deux signaux étant absents dans le mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M, ils ne peuvent être associés qu'à la réduction du platine dissous. Afin d'attribuer ces deux signaux, des essais d'électrodéposition ont été réalisés aux potentiels des pics c_1 et c_2 . Aucun dépôt de platine n'est observé au pic c_1 , ce qui signifie qu'il correspond à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} , selon la réaction :



Un dépôt de platine est quant à lui observé au pic c_2 qui correspond donc à la réduction du Pt^{+II} en Pt^0 , selon la réaction :



Deux signaux d'oxydation a_1 et a_2 sont observés au balayage anodique retour, à 1,0 et 1,3 V vs Ag^+/Ag . Le pic a_1 n'étant pas observé en l'absence de platine en solution, nous pouvons supposer qu'il correspond à l'oxydation du Pt^{+II} en Pt^{+IV} , comme observé dans la littérature [87]. Le pic a_2 correspond quant à lui à l'oxydation des chlorures et/ou du platine métal, comme nous l'avons observé lors des études électrochimiques réalisées sur platine massif.

Afin de s'assurer que le signal a_1 correspond à l'oxydation du Pt^{+II} en Pt^{+IV} , une voltampérométrie cyclique a été réalisée dans une nouvelle solution de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M + $PtCl_4$ 25 mM, en réalisant cette fois un premier balayage anodique, suivi d'un balayage cathodique jusqu'à un potentiel d'inversion situé après la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} et avant la réduction du Pt^{+II} en Pt^0 . Deux cycles consécutifs ont été effectués. Le voltampérogramme obtenu est donné en Figure 4-23.

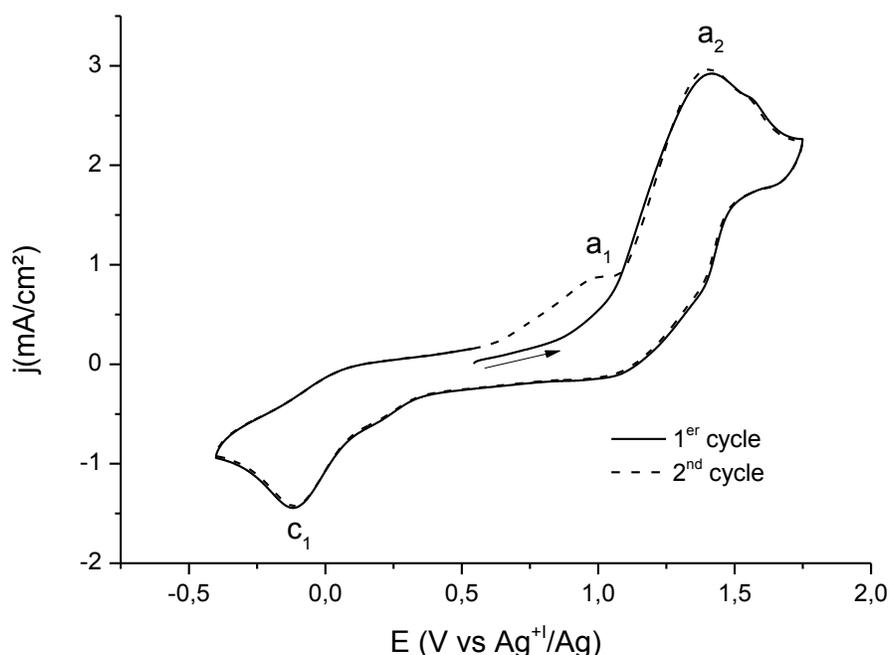


Figure 4-23 : voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M en présence de 25 mM de $PtCl_4$ pour un potentiel d'inversion cathodique de -0,4 V vs Ag^+/Ag ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $V_b = 20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Lors du balayage anodique aller du 1^{er} cycle, le signal d'oxydation a_1 est absent du voltampérogramme. Un balayage cathodique est ensuite réalisé jusqu'à -0,4 V vs Ag^+/Ag , de manière à réduire une partie du Pt^{+IV} en Pt^{+II} . Le pic c_1 correspondant à cette réduction. Un

second cycle est ensuite réalisé et le signal anodique a_1 est cette fois observé. Ce signal est donc bien attribué à l'oxydation du Pt^{+II} en Pt^{+IV} , selon la réaction :



4.2.2 Analyse des lixiviats

L'étude du comportement électrochimique du platine lixivié a été réalisée après lixiviation électrochimique du platine dans un mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M. La concentration initiale de 0,25 M de chlorures a été choisie de manière à avoir 0,1 M de chlorures libres après lixiviation de 25 mM de platine (comme précédemment dans le cas de l'étude réalisée sur les sels de platine) en supposant une lixiviation du platine sous forme de $PtCl_6^{2-}$. Une quantité de coulombs de 140 C.cm^{-2} a été appliquée, correspondant théoriquement à la quantité de coulombs nécessaire à la lixiviation de 25 mM de platine, en considérant une lixiviation du platine sous forme de Pt^{+IV} , avec un rendement faradique de 90 % (valeur arbitraire). Le voltampérogramme obtenu est donné en Figure 4-24.

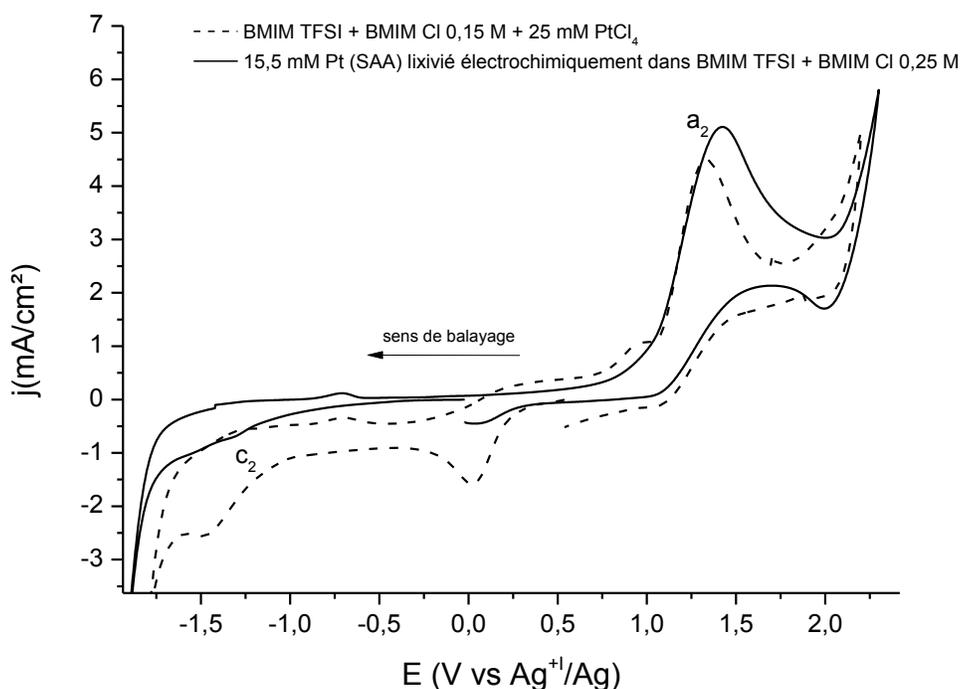


Figure 4-24 : voltampérogramme obtenu dans une solution de 15,5 mM (déterminé par SAA) de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de travail : carbone vitreux)

On observe uniquement le signal de réduction c_2 , correspondant à la réduction du Pt^{+II} en Pt^0 . Ceci signifie que le platine est présent en solution sous forme de Pt^{+II} , ce qui est en accord avec

les observations réalisées par spectrophotométrie UV/visible dans la partie précédente de ce chapitre. La lixiviation électrochimique étant réalisée sans isoler la cathode, la présence de Pt^{II} en solution peut avoir deux origines :

- le platine peut être lixivié sous forme de Pt^{IV} et réduit en Pt^{II} à la cathode, les réactions ayant lieu à la cathode n'étant pas maîtrisées
- le platine peut être lixivié sous forme de Pt^{II} à l'anode.

Un essai de lixiviation électrochimique du platine a donc été réalisé en compartiments séparés, en isolant la cathode dans une allonge AL 120 contenant le même électrolyte, afin d'éviter la réduction du platine lixivié.

4.2.3 Analyse des lixiviats obtenus dans une cellule à compartiments séparés

L'étude a été réalisée comme précédemment dans une solution BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M, en isolant la cathode durant la lixiviation électrochimique. Le voltampérogramme obtenu après application de 140 C.cm^{-2} est présenté Figure 4-25.

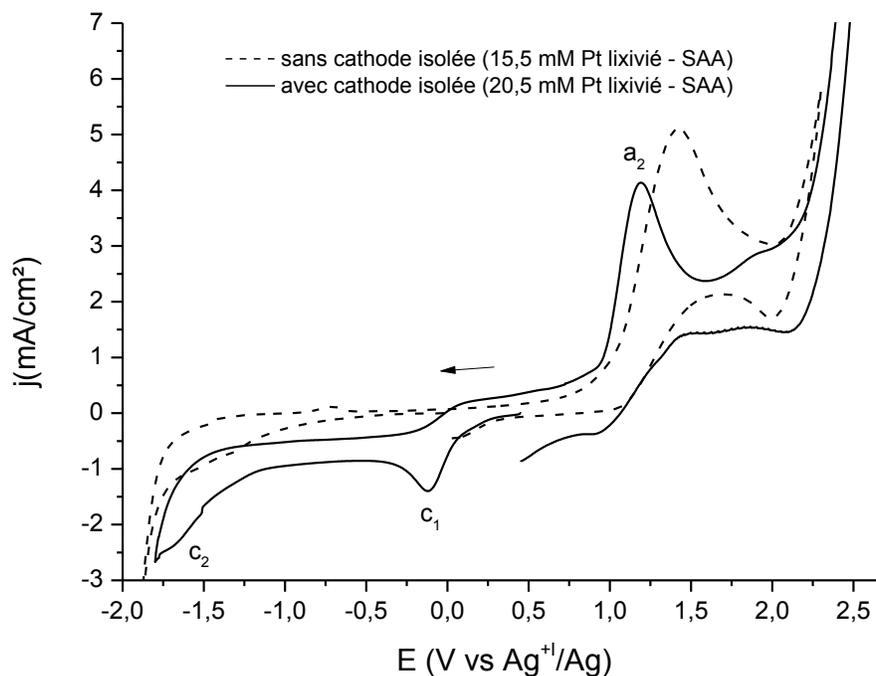


Figure 4-25 : voltampérogrammes obtenus dans des solutions de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M avec et sans cathode isolée (T = 100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de travail : carbone vitreux)

Lorsque la cathode est isolée lors de la lixiviation du platine, on observe les mêmes signaux cathodiques c_1 et c_2 que ceux obtenus dans l'étude réalisée avec $PtCl_4$, ce qui laisse envisager que le platine lixivié est présent dans l'électrolyte sous forme de Pt^{+IV} lorsque la cathode est isolée. Des essais d'électrodéposition potentiostatique ont été réalisés aux potentiels des pics c_1 et c_2 . Aucun dépôt n'a été observé au premier pic, ce qui nous permet de l'attribuer à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} . Un dépôt est quant à lui obtenu au 2^{ème} pic, correspondant donc à la réduction du Pt^{+II} en Pt^0 . Le platine est donc lixivié électrochimiquement sous forme de Pt^{+IV} , avec un rendement faradique de 75 % (d'après l'analyse SAA de la solution), et est réduit à la cathode (contre électrode) en Pt^{+II} ou Pt^0 , lorsque celle-ci n'est pas isolée.

La détermination de la stœchiométrie du complexe formé lors de la lixiviation électrochimique du platine a ensuite été réalisée en isolant également la cathode.

4.2.4 Détermination de la stœchiométrie du complexe du platine lixivié

La stœchiométrie du complexe formé lors de la lixiviation électrochimique du platine peut être déterminée par dosage de la quantité de chlorures présents dans l'électrolyte après lixiviation. Le dosage des chlorures a été réalisé par voltampérométrie linéaire, en reportant l'intensité maximale du pic d'oxydation des chlorures obtenu sur carbone vitreux en fonction de la concentration en chlorures du milieu (Figure 4-26).

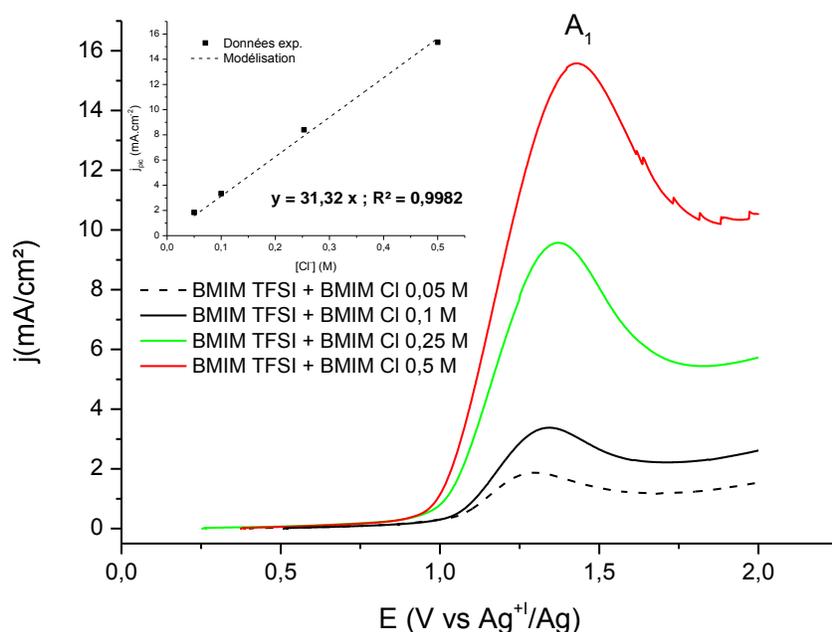


Figure 4-26 : courbes de voltampérométrie obtenues dans BMIM TFSI + BMIM Cl à 100 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) ; encart : évolution de l'intensité du pic en fonction de $[Cl^-]$

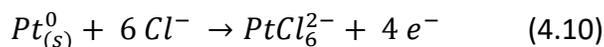
L'évolution de la densité de courant du pic d'oxydation des chlorures A_1 (en mA.cm^{-2}) en fonction de la concentration en chlorures (en M) suit donc l'équation (4.9) avec un coefficient de corrélation de 0,9982 :

$$j_{pic} = 31,32 * [Cl^-] \quad (4.9)$$

Une voltampérométrie linéaire anodique a donc été réalisée dans la solution contenant 20,5 mM de platine (déterminée par SAA) lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M en appliquant 80 C (140 C.cm^{-2}). Le rendement faradique de lixiviation est de 75 %. Le volume de la solution est de 8 mL.

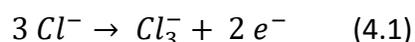
L'intensité maximale du pic d'oxydation a été mesurée à $3,09 \text{ mA.cm}^{-2}$, correspondant à une quantité de chlorures en solution après lixiviation de $8 \cdot 10^{-4}$ moles.

En faisant l'hypothèse d'une lixiviation du platine sous forme de $PtCl_6^{2-}$ à l'anode, selon la réaction (4.10), 6 moles de chlorures sont consommées par moles de platine lixivié.



$1,64 \cdot 10^{-4}$ moles de platine ayant été lixivié, la quantité de chlorures théoriquement consommée au cours de la réaction (4.10) doit être de moles. Le rendement faradique de la réaction n'étant

que de 75 %, cela signifie que 25 % de la quantité de coulombs appliquée a servi à oxyder les ions chlorures, selon l'équation (4.1).



La quantité de coulombs appliqués pour la lixiviation électrochimique étant de 80 C, 20 C ont servi à l'oxydation des chlorures du LI. Ces 20 C correspondent à l'oxydation de $8 \cdot 10^{-5}$ moles de chlorures, d'après la loi de Faraday. Trois chlorures étant impliqués dans la réaction (4.1), la quantité de chlorures consommés durant cette réaction est de $2,4 \cdot 10^{-4}$ moles.

La quantité théorique de chlorures résiduelle est donc de $2 \cdot 10^{-3} - 9,6 \cdot 10^{-4} - 2,4 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4}$ moles, correspondant à une concentration de 0,10 M. Or, la quantité de chlorures résiduelle déterminée par dosage est de 0,10 M. Le platine est donc bien lixivié sous forme de $PtCl_6^{2-}$, dans ces conditions expérimentales.

5. Conclusion générale sur l'étude réalisée dans les mélanges de liquides ioniques

Nous avons mis en évidence la possibilité de lixivier électrochimiquement du platine massif dans des mélanges de LIs BMIM TFSI + BMIM Cl. L'influence de la température et de la concentration en chlorures ont été étudiées. Il apparaît que la lixiviation du platine est impossible pour des températures inférieures à 100 °C, avec une prise de masse de l'électrode de platine observée à la fin de chaque essai. Ceci est en accord avec les phénomènes de passivation observés dans la littérature pour ces températures, de même que lors des études réalisées dans MIM Cl et HMIM Cl. L'influence de la concentration en chlorures du mélange a ensuite été étudiée. La concentration en chlorures influe positivement sur la lixiviation électrochimique du platine. En effet, plus la concentration en chlorures est élevée, plus la lixiviation est efficace. On observe une augmentation notable des vitesses de lixiviation du platine pour des concentrations en chlorures comprises entre 0,05 et 0,5 M, suivie d'un plateau pour des concentrations en chlorures supérieures, traduisant un contrôle par le transport de matière des ions chlorures.

Au cours de certains essais de lixiviation réalisés dans le mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M, un dépôt de platine a été observé à la cathode, ce qui nous indique que la réduction du platine lixivié en platine métal est réalisable dans ce mélange de liquides ioniques. Cependant, le dépôt de platine n'est pas observé systématiquement lors des essais de lixiviation réalisés en contrôlant le potentiel de l'anode.

Des essais d'électrodéposition du platine lixivié par électrodéposition en mode potentiostatique ont ensuite été réalisés, pour les différentes concentrations en chlorures. L'étude du comportement cathodique du liquide ionique contenant du platine lixivié a mis en évidence la présence d'un signal de réduction. Il s'avère que le dépôt de platine est réalisable pour des concentrations inférieures ou égales à 0,5 M. Pour ces concentrations, le signal de réduction observé est donc lié à la réduction du platine lixivié en platine métal. Dans le cas de solutions plus concentrées en chlorures, aucun dépôt de platine n'est observé et le signal de réduction devient difficilement détectable. On peut supposer que le complexe du platine est trop stable et se réduit en dehors du domaine d'électroactivité du LI, comme observé dans BMIM Cl seul.

La spéciation du platine lixivié a pu être réalisée par électrochimie. Elle a permis de mettre en évidence la présence de Pt^{+II} en solution lors des essais de lixiviation réalisés sans isoler la cathode.

Des essais de lixiviation électrochimique ont par la suite été réalisés en isolant la cathode, afin d'identifier le degré d'oxydation sous lequel est lixivié le platine, et il s'avère qu'il l'est sous forme de Pt^{+IV} , par formation d'un complexe $PtCl_6^{2-}$. Le Pt^{+IV} lixivié à l'anode est réduit à la cathode en Pt^{+II} ou Pt^0 , suivant les conditions expérimentales (potentiel de la cathode et concentration en chlorures du mélange principalement), tel qu'illustré en Figure 4-27.



Figure 4-27 : réactions ayant lieu à la surface des deux électrodes de la cellule unitaire (x = 2 ou 6 selon la réaction ayant lieu à l'électrode)

Une lixiviation de l'anode en platine utilisée lors des essais d'électrodéposition est observée pour tous les essais réalisés. Il sera donc plus aisé de réaliser les deux étapes de lixiviation électrochimique et d'électrodéposition dans une même cellule en fixant le potentiel de la cathode, et non celui de l'anode. Afin d'éviter toute dégradation cathodique du liquide ionique en l'absence de platine dissous, il sera nécessaire d'introduire au préalable du platine dans le mélange BMIM TFSI + BMIM Cl.

Chapitre 5 : faisabilité du traitement des électrodes d'AME

1. Essais réalisés sous atmosphère inerte	136
1.1 Stabilité des électrodes dans les conditions expérimentales définies	136
1.2 Lixiviation électrochimique du platine des électrodes d'AME	137
1.3 Couplage lixiviation électrochimique/électrodéposition	140
2. Essais réalisés sous atmosphère ambiante	141
2.1 Essai réalisé dans une solution contenant 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M	141
2.2 Essai réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M	142
3. Conception d'un démonstrateur technologique	145
3.1 Conception de la cellule	145
3.2 Paramètres expérimentaux à optimiser	148
4. Conclusion	148
Conclusion générale	149

1. Essais réalisés sous atmosphère inerte

La faisabilité de la lixiviation électrochimique et de l'électrodéposition de platine massif ayant été démontrée dans les mélanges de liquides ioniques, nous avons décidé d'appliquer les conditions expérimentales définies précédemment à des électrodes d'AME. La faisabilité a été étudiée dans un mélange de LIs BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M, à une température de 100 °C.

1.1 Stabilité des électrodes dans les conditions expérimentales définies

Les électrodes d'AME utilisées au cours de cette thèse ont été fournies par le CEA LITEN de Grenoble. L'encre de l'électrode est composée de Vulcan XC-72 avec 47,3 % en masse de platine et 26 % en masse de Nafion. L'encre est dispersée sur du papier carboné, contenant 5 % de Teflon, à l'aide d'une couche micro poreuse (Micro Porous Layer MPL en anglais). La charge moyenne en platine de l'électrode est de $75 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La stabilité chimique et mécanique des électrodes d'AME dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M a dans un premier temps été étudiée, par immersion de l'électrode dans le mélange de LIs durant une semaine, à 100 °C. L'électrode a été caractérisée par MEB/EDX avant (Figure 5-1A) et après immersion (Figure 5-1B).

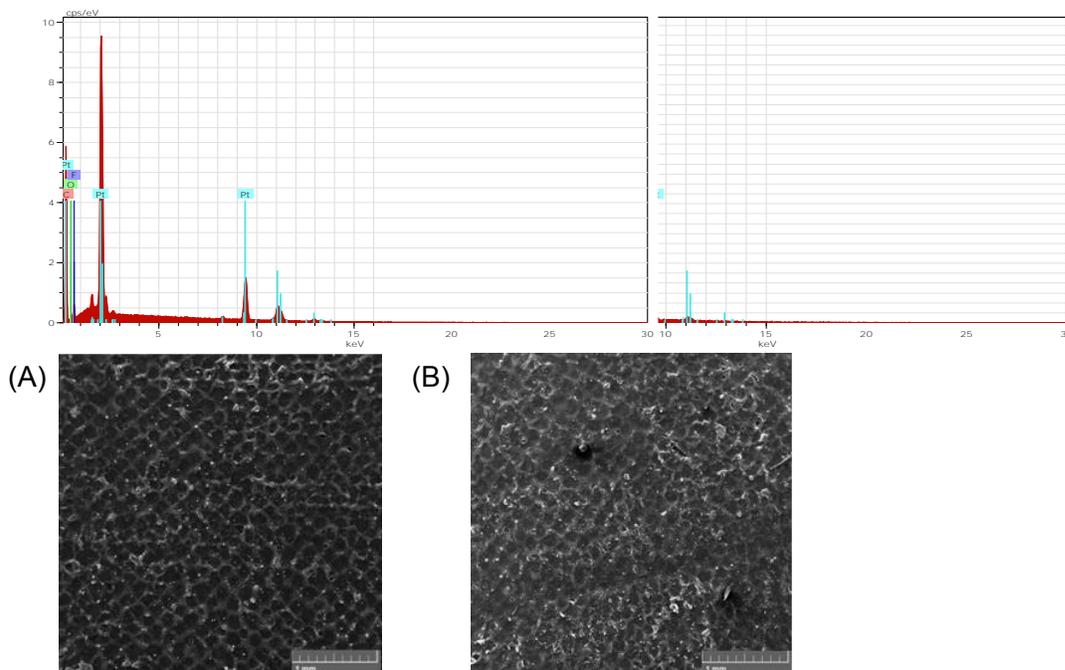


Figure 5-1 : analyse MEB/EDX de l'électrode d'AME avant (A) et après (B) immersion dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C durant une semaine

Les zones claires observées sur l'image correspondent au platine, tandis que les zones sombres correspondent au support carboné. On observe une agrégation du platine à certains endroits de l'électrode, formant des alvéoles à la surface de cette dernière. L'aspect visuel de l'électrode est identique après immersion dans la solution. L'analyse EDX nous indique que le platine est toujours présent à la surface de l'électrode, ce qui met en évidence sa stabilité dans le mélange BMIM TFSI + BMIM Cl à 100 °C. On note l'apparition de soufre sur le spectre EDX après immersion, le soufre provenant de l'anion TFSI⁻ du LI.

La faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine de l'électrode a ensuite été étudiée dans ce même mélange de LIs à 100 °C.

1.2 Lixiviation électrochimique du platine des électrodes d'AME

Afin de déterminer le potentiel à appliquer pour réaliser la lixiviation électrochimique du platine de l'électrode, une étude voltampérométrique a été réalisée.

1.2.1 Etude voltampérométrique

Le montage électrochimique utilisé est le même que pour toutes les études de lixiviation précédentes (Figure 3-1), en utilisant cette fois l'électrode d'AME en électrode de travail. La contre électrode utilisée est une électrode de carbone vitreux et l'électrode de référence est une électrode Ag⁺/Ag. Le voltampérogramme obtenu est donné en Figure 5-2 et comparé aux courbes enregistrées sur platine et carbone vitreux.

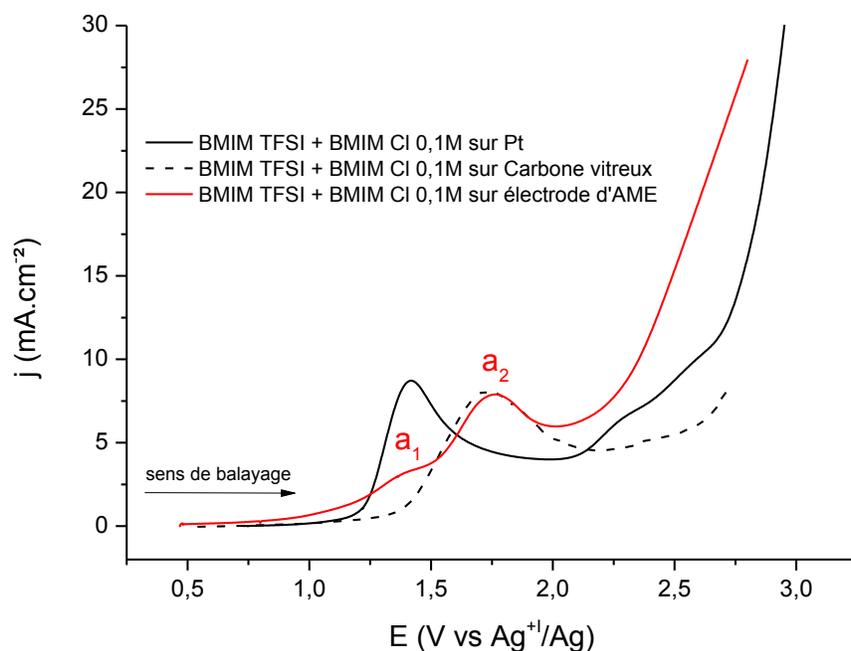


Figure 5-2 : voltampérométrie obtenue sur électrode d'AME dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C en comparaison de ceux obtenus sur carbone vitreux et platine ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, surface d'électrode d'AME = $3,44 \text{ cm}^2$)

Deux signaux anodiques notés a_1 et a_2 sont observés sur électrode d'AME, à 1,1 et 1,4 V vs Ag^+/Ag respectivement. En comparant les trois voltampérométries, on peut supposer que le signal a_1 correspond à l'oxydation du platine et/ou des chlorures à la surface des nanoparticules de platine et que le signal a_2 correspond quant à lui à l'oxydation des chlorures sur carbone, comme observé au chapitre 4.

1.2.2 Lixiviation électrochimique

Les essais de lixiviation électrochimique ont été réalisés dans la même cellule que précédemment. L'essai a été réalisé en appliquant un potentiel correspondant au signal a_1 . La surface immergée d'électrode étant de $3,44 \text{ cm}^2$, cette surface correspond à une quantité de platine théorique de 0,258 mg, la charge en platine de l'électrode étant de $75 \mu\text{g.cm}^{-2}$. Afin de s'assurer d'une lixiviation complète du platine, une quantité de charge de $0,25 \text{ C.cm}^{-2}$ a été appliquée, correspondant à une lixiviation du platine sous forme de Pt^{+IV} , avec un rendement faradique hypothétique de 60 % (valeur arbitraire). L'électrode a été analysée par MEB/EDX avant (Figure 5-3A) et après (Figure 5-3B) l'essai de lixiviation électrochimique.

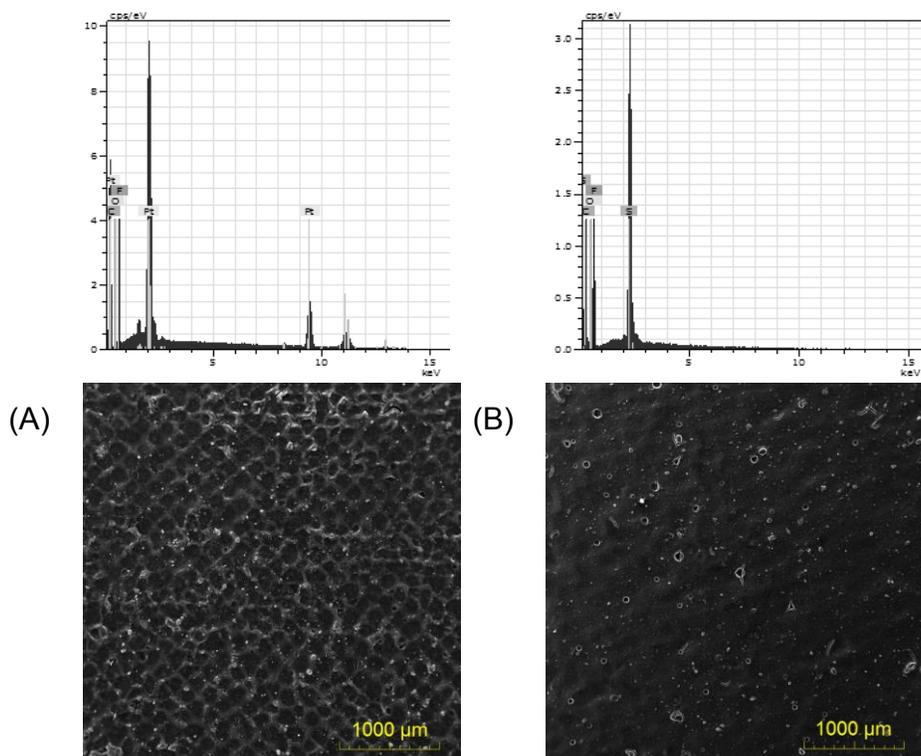


Figure 5-3 : analyse MEB/EDX de l'électrode d'AME avant (A) et après (B) lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C ($E_{\text{appliqué}} = 1,1 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 0,25 \text{ C.cm}^{-2}$)

La charge en platine de l'électrode étant extrêmement faible, le dosage du platine lixivié n'a pu être réalisé par SAA, la concentration étant inférieure aux limites de détection de la méthode développée (concentration en platine lixivié théorique de 0,17 mM, correspondant à une concentration de 0,33 mg.L^{-1} après une dilution au 100^{ème}). Cependant, l'analyse MEB/EDX de l'électrode avant et après l'essai de lixiviation met bien en évidence la lixiviation du platine initialement présent sur l'électrode. En effet, aucune trace de platine n'est observée par EDX sur la totalité de la surface de l'électrode après lixiviation, ce qui démontre la faisabilité de la lixiviation électrochimique du platine contenu dans l'électrode d'AME dans le mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C.

Toutefois, contrairement aux essais réalisés sur platine massif dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C, aucun dépôt de platine n'est observé à la cathode. Ceci s'explique par la faible concentration en platine lixivié présente en solution au cours de l'essai, contrairement aux essais réalisés sur platine massif (0,17 mM et 7,1 mM de platine lixivié respectivement). De plus, le fait de réaliser l'essai en contrôlant le potentiel de l'anode permet également d'expliquer cette absence de dépôt. En effet, comme observé lors des études réalisées sur platine massif dans le chapitre 4, le dépôt de platine n'est pas systématique lors des essais réalisés par contrôle du potentiel de l'anode.

Afin de pallier ce problème, des essais d'électrodéposition ont été réalisés en contrôlant cette fois le potentiel de la cathode. Les essais ont été réalisés dans des solutions contenant du platine préalablement lixivié électrochimiquement à partir de platine massif, afin d'éviter toute dégradation cathodique du mélange de LIs.

1.3 Couplage lixiviation électrochimique/électrodéposition

En se basant sur les essais réalisés dans le chapitre 4, les essais de couplage ont été menés dans un mélange de LIs contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M. L'électrode d'AME est placée en anode. Le potentiel de la cathode en carbone est fixé à - 0,8 V vs Ag^+/Ag (Figure 4-8). L'électrode de travail (cathode) et l'électrode d'AME (anode) ont été analysées par MEB/EDX après application de 5 $C.cm^{-2}$. Les analyses correspondantes sont présentées Figure 5-4.

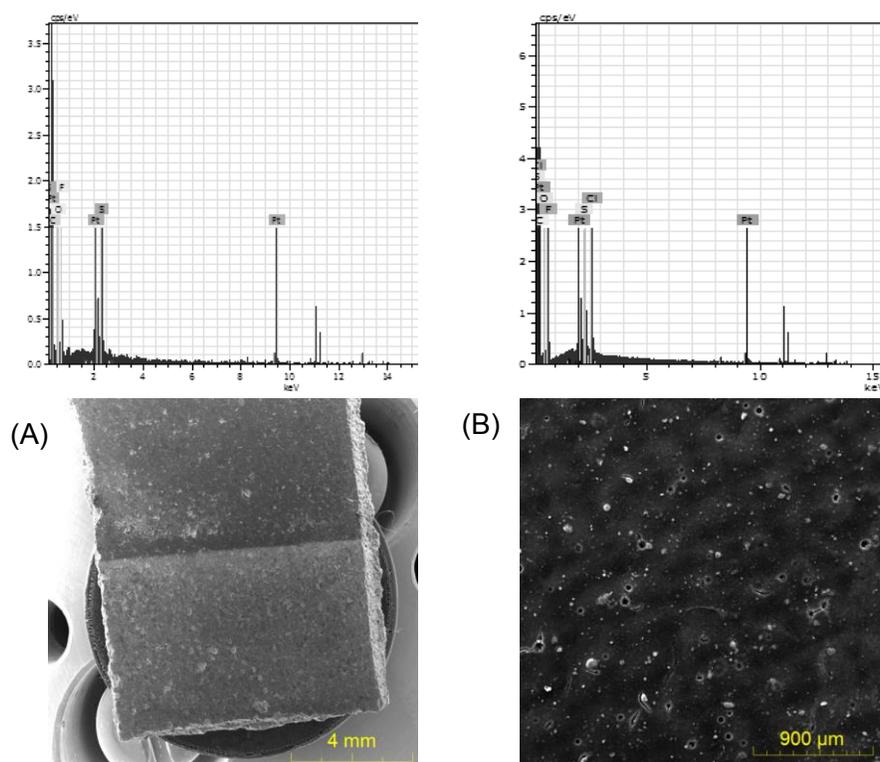


Figure 5-4 : analyse MEB/EDX de l'électrode de travail (cathode) (A) et de la contre électrode (anode) (B) après électrodéposition du platine dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C ($E_{appliqué} = - 0,8 V vs Ag^+/Ag - Q = 5 C.cm^{-2}$)

Les analyses MEB/EDX permettent de mettre en évidence le dépôt de platine à la cathode. On observe sur l'image MEB une lixiviation électrochimique partielle du platine de l'électrode d'AME, la présence de platine est par ailleurs toujours détectée par l'analyse EDX. Il est donc

possible de lixivier électrochimiquement et d'électrodéposer du platine provenant d'électrodes d'AME dans des mélanges de liquides ioniques.

2. Essais réalisés sous atmosphère ambiante

Dans le cadre d'une industrialisation éventuelle du procédé développé, la faisabilité de ce traitement sous atmosphère non contrôlée a ensuite été étudiée. Le montage expérimental et les conditions opératoires sont les mêmes que dans le chapitre précédent.

2.1 Essai réalisé dans une solution contenant 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M

L'essai a été réalisé dans une solution contenant 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement à partir de platine massif dans une cellule unitaire dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M sous atmosphère inerte, comme précédemment. En appliquant un potentiel de - 0,8 V vs Ag^+/Ag , aucun dépôt de platine n'a été observé à l'électrode de travail. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'eau et d'oxygène en solution, dont la réduction a lieu avant celle du platine, comme observé en Figure 5-5.

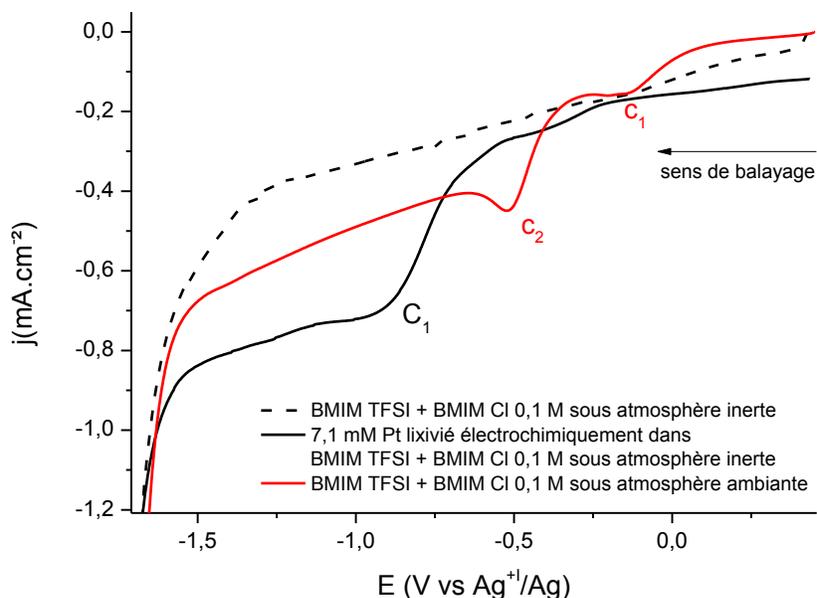
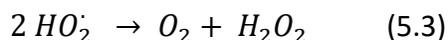
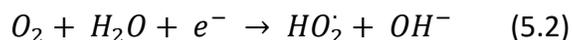


Figure 5-5 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M sous atmosphère inerte et sous atmosphère ambiante à 100 °C ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - teneur en eau = 4000 ppm)

En effet, sous atmosphère ambiante, on constate l'apparition de deux signaux cathodiques C_1 et C_2 , qui ne sont pas présents sur le voltampérogramme réalisé sous atmosphère inerte. Nous

pouvons donc supposer que ces deux signaux correspondent à la réduction de l'eau (réaction (5.1)) et/ou de l'oxygène (réaction (5.2) et (5.3)) présents dans le mélange de LIs, comme observé dans la littérature [116].



On note également que la réduction du platine lixivié (noté C_1) a lieu à des potentiels plus négatifs que la réduction de l'eau et/ou de l'oxygène, ce qui permet d'expliquer le fait que la présence d'eau et/ou d'oxygène rende impossible l'électrodéposition du platine dans les conditions expérimentales testées ici.

Afin de pallier ce problème, nous avons utilisé un mélange de LI contenant une concentration en chlorures plus faible que précédemment, de manière à augmenter le potentiel de réduction du complexe du platine présent en solution.

2.2 Essai réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M

L'essai a été réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement à partir de platine massif dans une cellule unitaire dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M (concentration en chlorures libres après complexation du platine de 0,005 M). Le voltampérogramme de cette solution obtenu sous atmosphère inerte est présenté Figure 5-6 et comparé à celui obtenu dans une solution de $PtCl_4$ dissous dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,02 M (concentration en chlorures libres après complexation du platine de 0,005 M) afin de déterminer le degré d'oxydation du platine lixivié dans ces nouvelles conditions de concentration en ions chlorures.

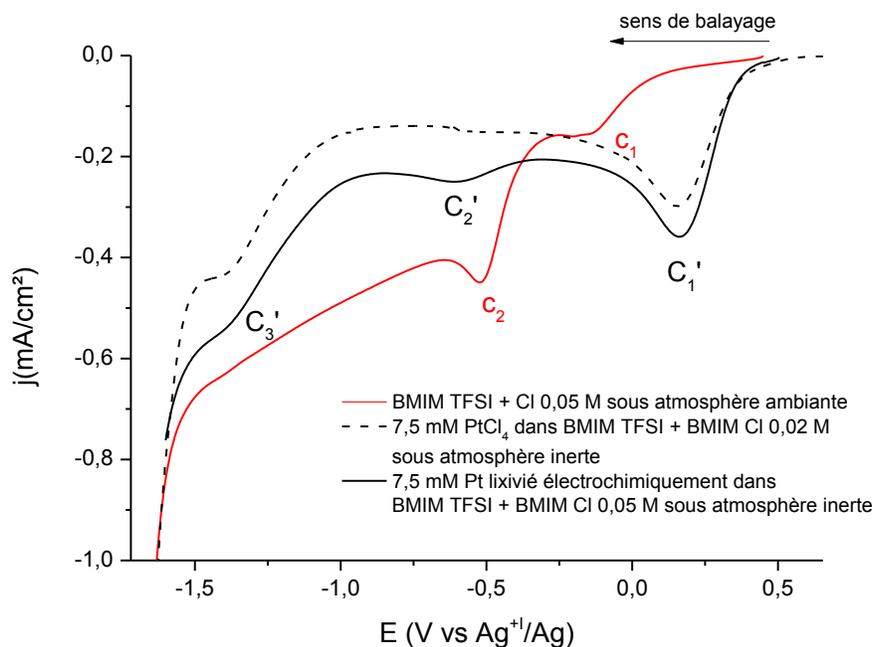


Figure 5-6 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M sous atmosphère inerte et sous atmosphère ambiante à 100 °C ($V_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ - teneur en eau = 4000 ppm)

Un signal de réduction noté C_1' est observé à 0,17 V vs Ag^+/Ag dans la solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M (concentration en chlorures libres après complexation du platine de 0,005 M) sous atmosphère inerte, qui peut correspondre à la réduction du platine présent en solution. D'après le voltampérogramme obtenu dans la solution contenant PtCl_4 , C_1' correspond à la réduction du Pt^{+IV} . Ce signal de réduction est observé à un potentiel supérieur à celui de la réduction de l'eau et/ou de l'oxygène dissous (signaux c_1 et c_2 de la courbe rouge) alors que C_2' se trouve au même potentiel que c_2 et C_3' se trouve à un potentiel inférieur. Une quantité de charge de $5 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été appliquée à l'électrode de carbone vitreux, au potentiel du pic C_1' . L'analyse MEB/EDX de l'électrode de travail (cathode) et de l'électrode d'AME (anode) après application des $5 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ est donnée en Figure 5-7.

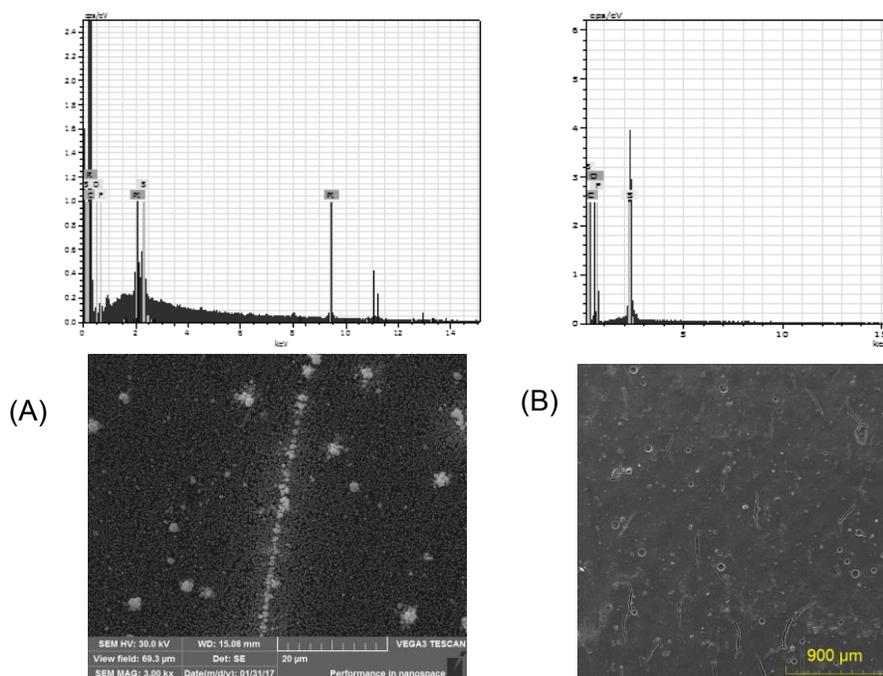
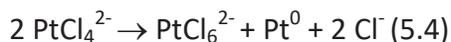


Figure 5-7 : analyse MEB/EDX de l'électrode de travail (cathode) (A) et de la contre électrode (anode) (B) après l'essai réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M à 100 °C sous atmosphère ambiante ($E_{\text{appliqué}} = 0,17 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 5 \text{ C.cm}^{-2}$)

On observe un dépôt de platine partiellement couvrant à la surface de la cathode en carbone vitreux, bien que le signal C_1' corresponde à la réduction du Pt^{+IV} . Deux hypothèses sont possibles :

- soit le signal correspond à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^0 , ce qui paraît peu probable car jamais observé dans la littérature,

- soit le signal correspond à la réduction du Pt^{+IV} en Pt^{+II} , et comme suggéré dans la littérature dans DEMEBF_4 [87], la présence d'un dépôt de platine sur l'électrode pourrait s'expliquer par la dismutation du Pt^{+II} formé à la cathode, selon la réaction (5.4).



Le Pt^{+II} formé lors de la réduction du Pt^{+IV} au potentiel du pic C_1' serait instable et se dismuterait en Pt^0 et en Pt^{+IV} à la surface de l'électrode, ce qui permettrait également d'expliquer l'inhomogénéité du dépôt obtenu. L'instabilité du complexe de Pt^{+II} formé pourrait s'expliquer par la faible concentration en chlorures libres après complexation, tel que le laisserait supposer le diagramme $E=f(p\text{Cl})$, donné en annexe 3, et réalisé à l'aide des données thermodynamiques disponibles dans la littérature en milieu aqueux.

On observe cette fois une lixiviation complète du platine initialement présent à la surface de l'électrode d'AME utilisée ici en tant qu'anode. L'absence de platine est validée par l'analyse EDX sur la totalité de la surface active de l'électrode.

De la même manière que pour les essais réalisés sous atmosphère inerte, la faisabilité de la lixiviation électrochimique et de la récupération du platine contenu dans les électrodes d'AME a été démontrée sous atmosphère ambiante. Les paramètres expérimentaux tels que la concentration en chlorures du mélange ou le potentiel à appliquer restent cependant à optimiser.

3. Conception d'un démonstrateur technologique

Un des objectifs de cette thèse était de réaliser un démonstrateur technologique du procédé développé, pour une installation dans le showroom du CEA Tech Lorraine à Metz. Le démonstrateur est une nouvelle cellule de géométrie adaptée au procédé de lixiviation électrochimique/électrodéposition. Cette cellule, de faible volume, a été développée durant les derniers mois de la thèse.

3.1 Conception de la cellule

Afin de faciliter la conception de la cellule, un cahier des charges a été établi. La cellule devait :

- posséder un faible volume, afin de limiter le coût engendré par l'utilisation des liquides ioniques
- posséder des anodes de surface importante, la charge en platine des électrodes d'AME étant extrêmement faible
- posséder une distance inter-électrodes la plus faible possible, de manière à limiter la résistance du dispositif lié à la viscosité et la résistivité du milieu. La faible distance inter-électrodes permet également de réduire le volume de liquide ionique utilisé.
- permettre un chauffage homogène à 100 °C
- permettre la circulation d'argon ou d'azote pour pouvoir travailler sous atmosphère inerte
- permettre l'agitation du milieu réactionnel
- permettre de réaliser des prélèvements de solution pour contrôler l'évolution du processus.

La cellule a été conçue par Verre-Equipements®, et les électrodes ont été fournies par Graphitec®.

De manière à assurer un chauffage homogène à 100 °C, la cellule est un cylindre en verre possédant une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporteur, tel qu'illustré Figure 5-8.

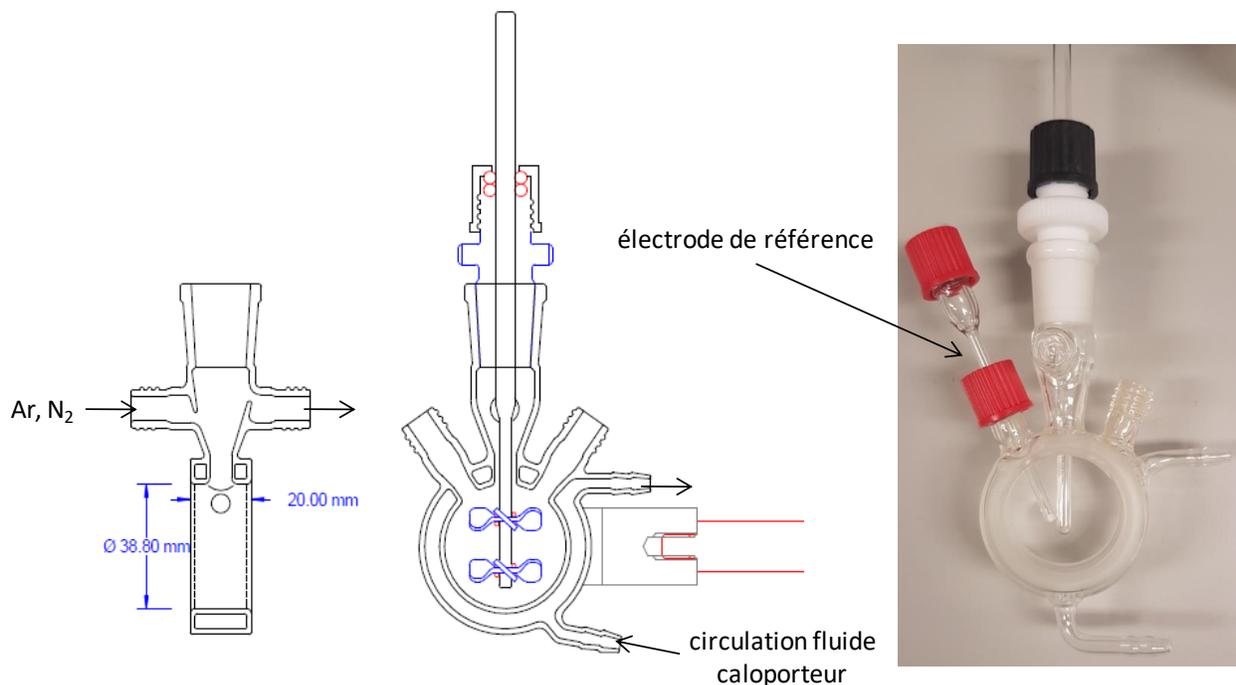


Figure 5-8 : schémas et photographie de la cellule en verre

Le diamètre interne de la cellule est de 38,80 mm, avec une largeur de 20 mm. Une tige d'agitation en verre est placée au milieu de la cellule. La circulation des gaz est assurée en partie haute.

Les deux électrodes utilisées sont des disques de carbone vitreux, placées aux deux extrémités du cylindre en verre. L'électrode d'AME est disposée sur l'un des deux disques de carbone vitreux, de manière à avoir un contact électrique homogène et éviter la casse de l'électrode d'AME lors de l'assemblage. Les deux électrodes de carbone vitreux sont disposées sur des disques de laiton, afin d'assurer un bon contact électrique, les disques étant reliés au circuit électrique par des tiges en laiton. Des joints en Viton® sont disposés des deux côtés de l'électrode pour assurer l'étanchéité de la cellule. Le schéma d'assemblage des électrodes est présenté Figure 5-9.

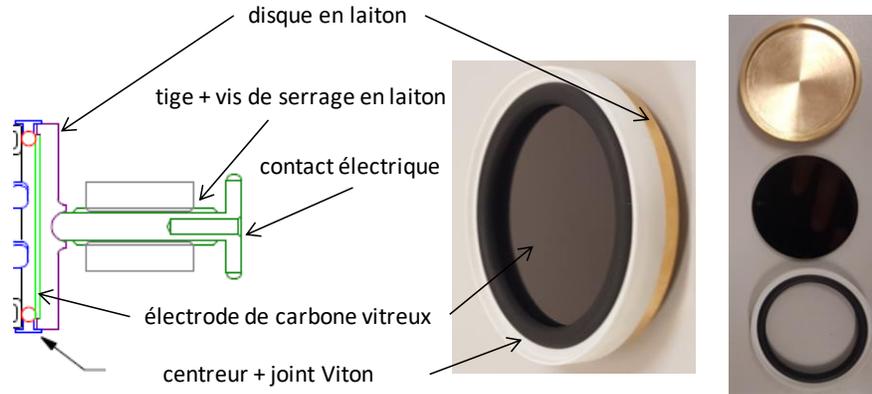


Figure 5-9 : schéma et photographie de l'assemblage d'électrode

Le Viton® a été sélectionné car il est l'élastomère présentant la meilleure résistance chimique, ainsi qu'une bonne tenue à la température (jusqu'à $T = 250\text{ °C}$) [117]. Le carbone vitreux a été choisi comme matériau d'électrode car l'électrodéposition du platine est réalisable sur ce substrat, et il présente une bonne résistance chimique et électrochimique. La surface d'électrode utilisée est de $11,8\text{ cm}^2$, avec une distance inter-électrode de 2 cm . Le volume utile de la cellule est ainsi de $23,6\text{ mL}$. Le démonstrateur assemblé est présenté sur la Figure 5-10.

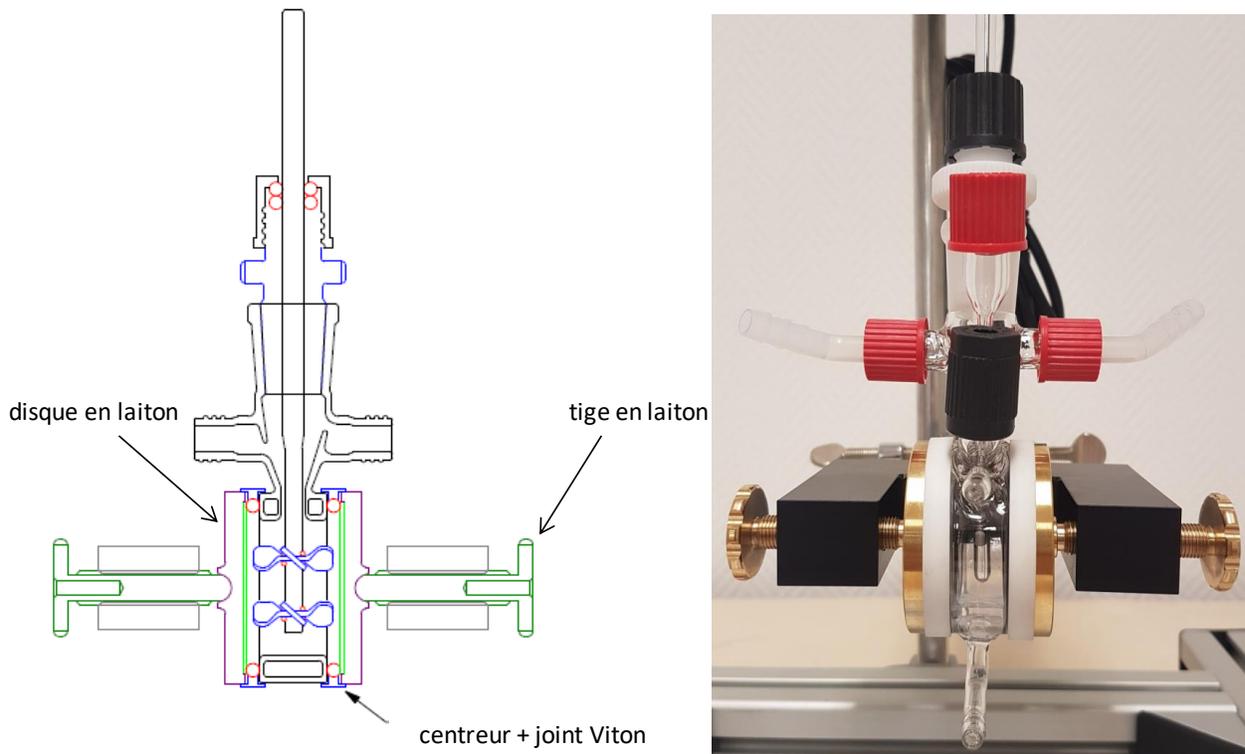


Figure 5-10 : schéma et photographie du démonstrateur technologique

3.2 Paramètres expérimentaux à optimiser

Lors des essais réalisés sur électrode d'AME, la faisabilité du procédé a été démontrée, mais aucun paramètre expérimental n'a vraiment été optimisé. En effet, du fait de la charge en platine extrêmement faible des électrodes d'AME ($75 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), la détermination par SAA de la quantité de platine lixivié est impossible. Le démonstrateur permettant l'utilisation d'électrodes de surfaces plus importantes, la concentration en platine lixivié dans le milieu réactionnel sera plus élevée. Les essais de traitement d'électrodes d'AME avec le démonstrateur permettront d'optimiser les différents paramètres expérimentaux influant sur le procédé.

Comme observé lors des essais réalisés sur platine massif dans les mélanges de liquides ioniques, la concentration en chlorures est un paramètre clé à optimiser, influant à la fois sur l'étape de lixiviation électrochimique du platine mais aussi sur son électrodéposition. Afin de réaliser les deux étapes du procédé en simultané et de limiter la réaction secondaire de dégradation cathodique du liquide ionique, nous avons également pu voir qu'il était nécessaire d'utiliser des solutions contenant initialement du platine dissous. La concentration en platine sera également un paramètre important à optimiser, car elle jouera un rôle sur l'étape d'électrodéposition du platine.

Enfin, le potentiel à appliquer à la cathode est également un élément clé du procédé qu'il sera indispensable d'optimiser, l'influence de ce dernier sur le rendement et la morphologie du dépôt de platine n'ayant pour l'instant pas été étudié.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de démontrer la faisabilité de la récupération du platine contenu dans les électrodes d'AME par lixiviation électrochimique et électrodéposition dans un mélange de liquides ioniques BMIM TFSI + BMIM Cl, sous atmosphère inerte et ambiante. Sous atmosphère inerte, la récupération du platine a été réalisée dans une solution contenant du platine lixivié dans un mélange BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M. Un dépôt de platine a été obtenu sur carbone et la lixiviation du platine de l'électrode d'AME n'est que partielle. Sous atmosphère ambiante, la présence d'eau et d'oxygène rend le dépôt du platine impossible. Pour pallier ce problème, un mélange moins concentré en chlorures, BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M a été utilisé. La récupération du platine est réalisable dans ce milieu en atmosphère ambiante. Cependant, le mécanisme de déposition du platine est différent de celui observé précédemment. En effet, le platine serait ici déposé par dismutation du Pt^{+II} formé à la cathode en Pt^{+IV} et en Pt^0 .

Conclusion générale

Les deux principaux verrous économiques à une émergence de la filière « pile à combustible » sont liés à l'utilisation de platine en tant que catalyseur. En effet, le platine représente actuellement à lui seul environ 46 % du coût total de la pile. La solution sur laquelle nous avons décidé de nous pencher concerne la récupération du platine contenu dans les piles à combustible usagées en vue de sa valorisation, soit dans la filière PEMFC si la morphologie des dépôts le permet, soit dans une autre filière.

Le procédé de recyclage des catalyseurs contenant du platine en fin de vie le plus répandu et le plus efficace actuellement est celui basé sur la lixiviation à l'eau régale, suivie de plusieurs étapes de précipitation et de calcination afin d'obtenir une poudre de platine. Du fait de la multitude d'étapes et des émissions gazeuses qu'il génère, il est nécessaire de développer un procédé plus vert. Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation de milieux liquides ioniques, dont les propriétés physico-chimiques nous permettent d'envisager une récupération du platine contenu dans les PEMFC.

Au cours de cette thèse, nous avons pu sélectionner un mélange de liquides ioniques permettant la lixiviation électrochimique et l'électrodéposition du platine dans une cellule unitaire. L'utilisation d'un mélange permet d'allier les avantages des deux liquides ioniques qui le constituent. Dans le cas présent, le mélange de BMIM TFSI et de BMIM Cl permet de profiter du caractère complexant des ions chlorures et de la grande stabilité anodique de l'anion TFSI⁻, ce qui peut être favorable en vue de son recyclage. L'utilisation de ce mélange permet également de diminuer fortement la viscosité du milieu.

Nous avons pu mener au cours de cette thèse une étude approfondie de la lixiviation électrochimique du platine massif. Nous avons pu mettre en évidence que la concentration en chlorures du mélange constitue un paramètre clé du procédé. En effet, si une concentration élevée en chlorures favorise la lixiviation du platine, elle défavorise le dépôt de ce dernier. La spéciation du platine lixivié a été réalisée par électrochimie et a permis une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu au cours du processus de lixiviation électrochimique/électrodéposition, et devrait permettre par la suite de déterminer des rendements faradiques pour les étapes de lixiviation électrochimique et d'électrodéposition.

Une étude plus approfondie de l'étape d'électrodéposition du platine reste cependant à réaliser, en vue notamment de son optimisation (morphologie du dépôt, adhérence...). Cette étude portera sur la détermination des conditions expérimentales optimales, à savoir le potentiel à appliquer et la concentration en chlorures du mélange. La composition optimale du

bain reste également à déterminer, en étudiant l'influence de la concentration en platine et en chlorure initiale sur l'étape d'électrodéposition.

Concernant le couplage des étapes de lixiviation électrochimique et d'électrodéposition, une étude plus approfondie est également à prévoir pour la suite des travaux. Il sera en effet nécessaire de suivre l'évolution de la composition du bain au cours du temps, afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux permettant de maintenir constante cette composition au cours du procédé. La détermination des propriétés de transport de l'électrolyte, ayant une influence sur la chute ohmique ou encore la diffusion des espèces électroactives, est également à prévoir. La recyclabilité du liquide ionique constitue également un point important qu'il sera nécessaire d'étudier.

Les différents résultats obtenus au cours des essais réalisés sur platine massif ont été appliqués à la récupération du platine contenu dans les PEMFC et il s'avère qu'il est possible de lixivier électrochimiquement et d'électrodéposer le platine des électrodes de PEMFC dans des mélanges de liquides ioniques. La faisabilité a été démontrée sous atmosphère inerte et sous atmosphère ambiante, la présence d'eau et d'oxygène dissous pouvant cependant interférer sur l'électrodéposition du platine dissous. Cependant, seule la faisabilité du procédé a été démontrée, et l'optimisation des différents paramètres expérimentaux reste à réaliser.

Annexe 1 - Caractérisation RMN des liquides ioniques

Les liquides ioniques BMIM Br et BMIM TFSI synthétisés au laboratoire ont été caractérisés par RMN-¹H et RMN-¹³C, en utilisant du chloroforme deutéré CDCl₃ comme solvant. Les déplacements chimiques correspondants aux spectres caractéristiques des deux liquides ioniques sont donnés ci-dessous.

- Bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium - BMIM Br

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ/ppm) : 9,91 (s, 1H); 7,55 (s, 1 H); 7,44 (s, 1H); 4,22 - 4,17 (t, 2 H); 3,97 (s, 1 H); 1,77 - 1,73 (m, 2 H); 1,26 - 1,19 (m, 2 H); 0,96 - 1,02 (t, 3 H)

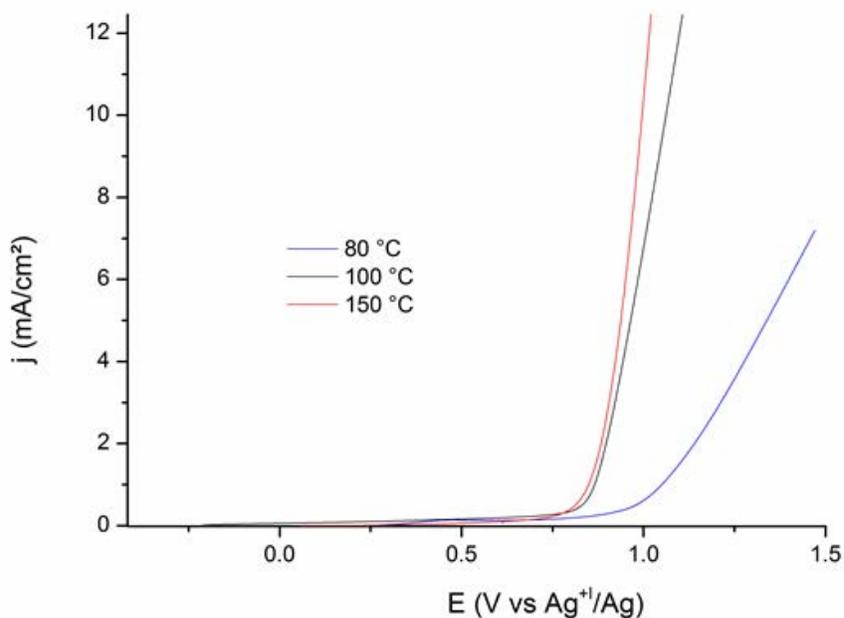
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, δ/ppm) : 136,73 (1 CH); 123,63 (CH); 122,04 (CH); 49,54 (CH₃); 36,52 (CH₂); 31,91 (CH₂); 19,19 (CH₂); 13,24 (CH₃).

- Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium - BMIM TFSI

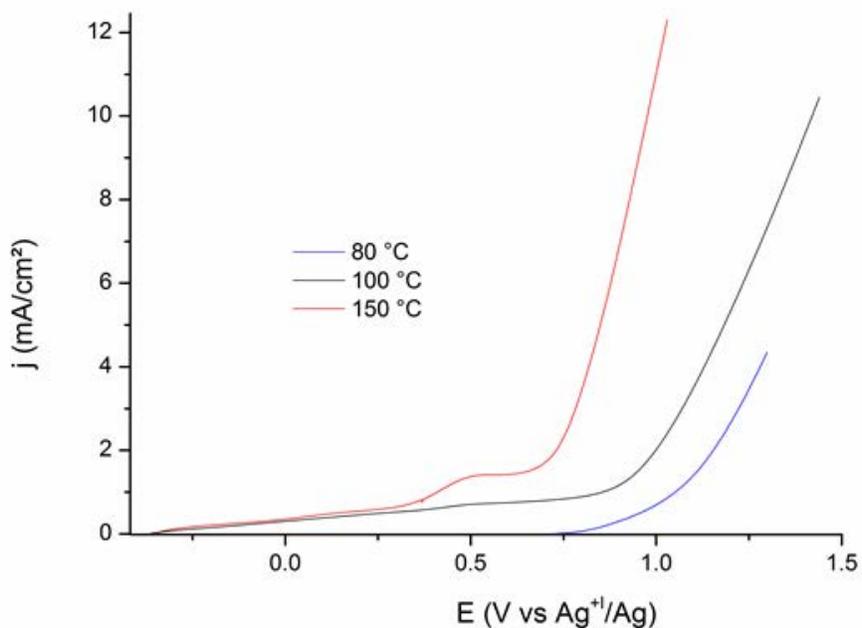
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ/ppm) : 8,57 (s, 1 H); 7,30 (s, 1 H); 7,29 (s, 1 H); 4,20- 4, 17 (t, 2 H); 3,95 (s, 3 H); 1,88 - 1,83 (m, 2 H); 1,41 - 1,35 (m, 2 H); 0,99 - 0,96 (t, 3 H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, δ/ppm) : 136 (1 CH); 124 (1 CH); 123 (1 CH); 126,5 - 113,7 (q, CF₃); 50,1 (1 CH₂); 36,5 (1 CH₃); 32,1 (1 CH₂); 19,6 (1 CH₂); 13,4 (1 CH₃).

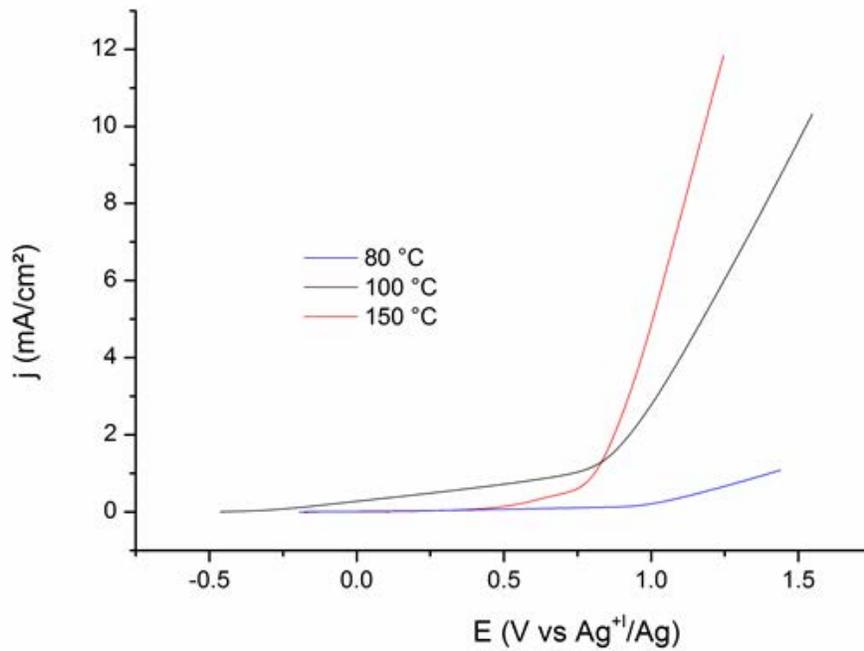
Annexe 2 - courbes de voltampérométrie anodique obtenues dans les différents liquides ioniques aux 3 températures testées



Annexe 2 – Figure 1 : courbes de voltampérométrie anodique obtenues dans MIM Cl à 80, 100 et 150 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)

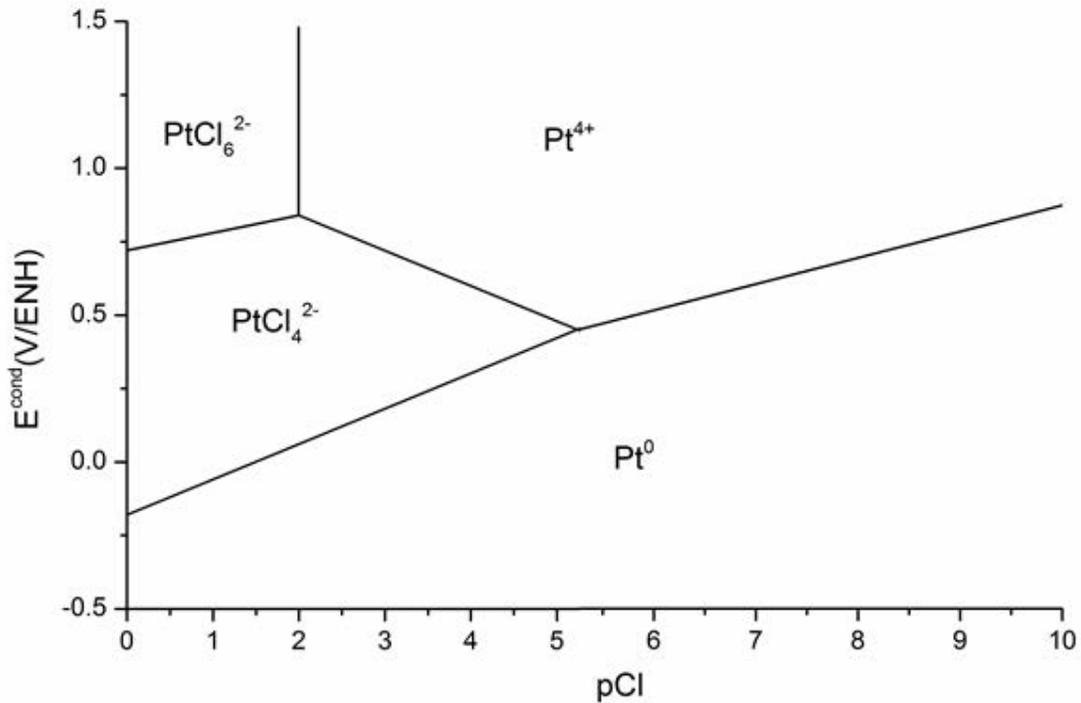


Annexe 2 – Figure 2 : courbes de voltampérométrie anodique obtenues dans BMIM Cl à 80, 100 et 150 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)



Annexe 2 – Figure 3 : courbes de voltampérométrie anodique obtenues dans HMIM Cl à 80, 100 et 150 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Annexe 3 – Diagramme $E=f(pCl)$ du platine en milieu aqueux



Données thermodynamiques [15] [16]:

Ligand	$\log \beta_i$
$Pt^{+II}Cl_i^{2-i}$	5,73 - 10,07 - 13,04 - 14,78
$Pt^{+IV}Cl_6^{2-}$	2,01

$$E^\circ (PtCl_6^{2-}/PtCl_4^{2-}) = 0,73 \text{ V/ENH}$$

$$E^\circ (Pt^{2+}/Pt^0) = 1,13 \text{ V/ENH}$$

Glossaire

Abréviations

AME : assemblage membrane électrode

D3E : déchets d'équipement électriques et électroniques

DEA : domaine d'électroactivité

DES : solvants eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents)

EDX : spectrométrie à énergie dispersive

ECSA : surface active des nanoparticules de platine de l'électrode (electrochemical surface area)

ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain

LI: liquide ionique

MEB : microscope électronique à balayage

MPL : couche micro poreuse (Micro Porous Layer)

PEEK : polyétheréthercétone

PEMFC ou PEM : pile à combustible à membrane échangeuse de protons

PIL : liquide ionique protique (Protic Ionic Liquid)

RTILs : liquides ioniques à température ambiante (Room Temperature Ionic Liquids)

SFX : spectrométrie de fluorescence X

SAA : spectrométrie d'absorption atomique

TSIL : liquide ionique à tâche spécifique (Task Specific Ionic Liquid)

VTF : Vogel-Tamman-Fulcher

Grandeurs

: coefficient de transfert anodique

d : densité

D : coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

e_0 : charge élémentaire (C)

E : énergie d'activation de la viscosité du liquide ionique ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

E^0 : potentiel standard du couple Ox/Red (V vs Ag^+/Ag)

ϵ_r : permittivité relative

F : constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

j : densité de courant ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

k_B : constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23} \text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)

M : concentration molaire ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

n : nombre d'électrons échangés

μ : moment dipolaire

η : viscosité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{mPa}\cdot\text{s}$)

N : nombre de porteurs de charge

Q : quantité de coulombs (C ou $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)

R : constante universelle des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

r : rayon de l'ion (m)

ρ : masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

σ : conductivité ionique ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ou $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)

T : température (K)

T_0 : température de transition vitreuse idéale du liquide ionique (K)

V : volume (m^3)

V_b : vitesse de balayage ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

z : valence des porteurs de charge

Acronyme des liquides ioniques

Liquide ionique:

DEME BF₄ : tétrafluoroborate de N,N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium

EAN : nitrate d'éthyl-ammonium

MIM Cl : chlorure de 1-méthylimidazolium

EMIM Cl : chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMIM OTf : triflate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

EMIM TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

BMIM Cl : chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM OTf : triflate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM I : iodure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM Br : bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM DCA : dicyanamide de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM SCN : thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM PF₆ : hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM BF₄ : tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

BMIM HSO₄ : hydrogénosulfate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

HMIM Cl : chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium

EMPyrr TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-méthylpyrrolidinium

BMPyr TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

BMPyr OTf : triflate de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium

HMPyr TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-hexyl-1-méthylpyrrolidinium

OMPyr TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-octyl-1-méthylpyrrolidinium

EMPip TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-éthyl-1-méthylpipéridinium

BMPip TFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de 1-butyl-1-méthylpipéridinium

Cations :

Ch⁺ : cation choline

IM⁺ : cation imidazolium

Pyr⁺ : cation pyrrolidinium

Pip⁺ : cation pipéridinium

Anions :

AlCl₃⁻ : anion chloroaluminate

BF₄⁻ : anion tétrafluoroborate

Br⁻ : anion bromure

CF₃SO₃⁻ ou OTf⁻ : anion triflate

Cl⁻ : anion chlorure

FAP⁻ : anion tri(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate

HSO₄⁻ : anion hydrogénosulfate

I⁻ : anion iodure

N(CN)₂⁻ ou DCA⁻ : anion dicyanamide

NTf₂⁻ ou TFSI⁻ : anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure

PF₆⁻ : anion hexafluorophosphate

SCN⁻ : anion thiocyanate

Liste des figures

Figure 1-1 : Assemblage Membrane Electrode d'une pile à combustible [1]	4
Figure 1-2 : vue éclatée et assemblée d'une pile à combustible [3]	5
Figure 1-3 : distribution mondiale de PEMFC par secteur d'application [4]	6
Figure 1-4 : distribution mondiale de PEMFC [4]	7
Figure 1-5 : coût des éléments constitutifs d'une PEMFC [2]	8
Figure 1-6 : répartition des usages du platine dans le monde en 2012 [6].....	9
Figure 1-7 : évolution de la demande en platine depuis 1975 [6]	10
Figure 1-8 : diagramme de Pourbaix du platine [14], les droites a et b représentant les systèmes de l'eau	14
Figure 1-9 : synoptique général de traitement de catalyseurs usagés	15
Figure 1-10 : déformation de l'AME lors de l'immersion dans une solution d'éthanol [22].....	17
Figure 1-11: taux de lixiviation du platine obtenus dans les différentes solutions testées, à température ambiante [23]	18
Figure 1-12 : taux de lixiviation obtenus dans une solution d'HCl 1 M à différentes températures [23]...	19
Figure 1-13 : influence de la concentration en oxydant sur le taux de lixiviation du Pt à 25 °C [24]	20
Figure 1-14 : séquences de potentiel appliquées à l'électrode de Pt/C pour les essais de lixiviation électrochimique (V vs AgCl/Ag,Cl ⁻) [23].....	21
Figure 1-15 : évolution de la lixiviation du platine en fonction de la séquence de potentiel appliquée [23]	22
Figure 1-16 : exemples de cations de liquides ioniques [32]	25
Figure 1-17 : exemples d'anions de liquides ioniques [32]	25
Figure 1-18 : liquides ioniques à cations aliphatiques testés par Welton <i>et al.</i> [65], n° 11 à 17	33
Figure 1-19 : lien entre caractère basique et dipolaire de différents liquides ioniques [65] (groupe A : n°1 : BMIM BF ₄ , n°3 : BMPyr TFSI, n°4 : HMIM TFSI, n°5 : BMIM TFSI, n°6 : BMIM PF ₆ , n°7 : BDMIM TFSI; n°8 : OMIM TFSI, n°16 : NH ₃ CHCA ; groupe B : n°8 : BMIM OTf, n°9 : BMIM SbF ₆ ; n°17 : NH ₃ SA; groupe C : n°10 : BMIM Cl; groupe D : n°11 à 15 : LI à cations aliphatiques décrits Figure 1-18)	34
Figure 1-20 : taux d'extraction obtenus pour différents métaux dans plusieurs liquides ioniques en présence de thiourée et comparaison avec les valeurs obtenues en milieu aqueux (KHSO ₄ en remplacement de BMIM HSO ₄); A : Concentration en Au et Ag, B: Taux d'extraction des différents métaux [80]	39
Figure 1-21 : mécanisme proposé par Huang <i>et al.</i> pour la lixiviation électrochimique du platine en milieu DES [83]	41
Figure 1-22 : a) Voltampérogrammes obtenus pour PtCl ₄ (34,2 mM, ligne pleine haute), PtCl ₂ (34,6 mM, ligne pleine basse) et Pt ^{+IV} (35 mM, pointillés, issu de la lixiviation anodique d'un fil de Pt) enregistrés sur ITO à 100 °C dans ZnCl ₂ : EMIM Cl (25:75 % mol). b) Voltampérogrammes obtenus dans ZnCl ₂ : EMIM Cl (25:75 % mol) seul (ligne pleine) et pour 35 mM de Pt ^{+IV} (pointillés) sur électrode d'ITO à 100 °C. [83]...	43
Figure 1-23 : voltampérogrammes obtenus sur électrode de carbone vitreux dans BMPyr TFSI + BMPyr Br avec et sans Pt ^{+IV} (a) et avec Pt ^{+II} sur carbone vitreux (b) [85]	45

Figure 1-24 : voltampérogrammes obtenus dans DEME BF ₄ contenant 70 mM de K ₂ PtCl ₆ (traits pleins) et 70 mM de K ₂ PtCl ₄ (pointillés) pour deux potentiels d'inversion cathodique différents sur carbone vitreux. (V _b = 500 mV.s ⁻¹) [87].....	47
Figure 1-25 : mécanismes proposés pour l'électrodéposition de platine à -2 V (A) (dismutation du platine +II en platine +IV et 0) et -3,5 V (B) (électrodéposition directe) [87].....	48
Figure 1-26 : images MET (a,b)/MEB (c,d) des deux dépôts de platine obtenus à -2 (a,c) et -3,5 V (b,d) dans DEME BF ₄ contenant 70 mM de PtCl ₆ ²⁻ [87].....	48
Figure 2-1 : synoptique du procédé de traitement envisagé.....	52
Figure 2-2 : schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique BMIM Br.....	55
Figure 2-3 : schéma de la réaction de synthèse du liquide ionique BMIM TFSI.....	56
Figure 2-4 : évolution de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium en fonction de la température (K).....	57
Figure 2-5 : influence de la nature du cation sur la densité des liquides ioniques.....	59
Figure 2-6 : (A) évolution de la viscosité des liquides ioniques à cations imidazolium en fonction de la température; (B) zoom pour des valeurs de viscosité < 150 mPa.s.....	61
Figure 2-7 : évolution de la viscosité des liquides ioniques à cations imidazolium et pyrrolidinium en fonction de la température (K).....	62
Figure 2-8 : modélisation de l'évolution de la viscosité des liquides ioniques en fonction de la température d'après la loi d'Arrhénius (A) et la loi de Vogel Tamman Fulcher (B).....	64
Figure 2-9 : évolution de la teneur en eau des liquides ioniques au cours du temps.....	66
Figure 2-10 : évolution de la teneur en eau de liquides ioniques à cation imidazolium et pyrrolidinium .	67
Figure 2-11 : cellule électrochimique à 3 électrodes utilisée pour les études voltampérométriques.....	70
Figure 2-12 : domaine d'électroactivité des liquides ioniques à cation imidazolium sur carbone vitreux (T= 80 °C, V _b = 20 mV.s ⁻¹).....	71
Figure 2-13 : influence de la nature du cation sur la stabilité cathodique de certains liquides ioniques (T = 80 °C, V _b = 20 mV.s ⁻¹).....	73
Figure 2-14 : mécanisme de réduction du cation imidazolium [106].....	73
Figure 2-15 : réactions susceptibles de se produire après réduction du cation imidazolium [106].....	74
Figure 2-16 : mécanisme de réduction du cation pyrrolidinium [106].....	74
Figure 2-17 : influence de la longueur de chaîne alkyle latérale sur le domaine d'électroactivité de 3 liquides ioniques à anion chlorure (T = 80 °C, V _b = 20 mV.s ⁻¹).....	75
Figure 3-1 : cellule utilisée pour les essais de lixiviation électrochimique.....	79
Figure 3-2 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans les trois LIs à cations BMIM ⁺ sur carbone vitreux et platine à 80 °C, V _b = 20 mV.s ⁻¹	80
Figure 3-3 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans les trois LIs à anion chlorure sur carbone vitreux et platine à 80 °C, V _b = 20 mV.s ⁻¹	82
Figure 3-4 : évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, E _{appliqué} = 1,4 V vs Ag ⁺ /Ag, Q = 48 C.cm ⁻²	83
Figure 3-5 : évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, E _{appliqué} = 1,4 V vs Ag ⁺ /Ag, Q = 48 C.cm ⁻²	84

Figure 3-6 : droite d'étalonnage du platine par SAA en milieu aqueux en présence de BMIM Cl.....	86
Figure 3-7: influence de la température sur la lixiviation galvanostatique du platine dans MIM Cl (carré), BMIM Cl (rond) et HMIM Cl (triangle), $j_{\text{appliqué}} = 5,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$	87
Figure 3-8 : rendements faradiques obtenus lors de la lixiviation électrochimique du platine dans RMIM Cl à 80, 100 et 150 °C.....	88
Figure 3-9 : évolution du potentiel en fonction du temps au cours de la lixiviation galvanostatique du platine dans les trois liquides ioniques à anion chlorure (100 °C - $j_{\text{appliquée}} = 5,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)	89
Figure 3-10 : évolution du potentiel en fonction du temps au cours de la lixiviation galvanostatique du platine dans les trois liquides ioniques à anion chlorure (150 °C - $j_{\text{appliquée}} = 5,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)	89
Figure 3-11 : détermination de $E_{\text{intersection}}$ dans BMIM Cl (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de platine)	91
Figure 3-12 : influence du potentiel appliqué sur la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM Cl à 100 °C et pour $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$	92
Figure 3-13 : rendements faradiques de dissolution du platine en fonction du potentiel appliqué dans BMIM Cl à 100 °C et pour $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$	93
Figure 3-14 : voltampérogramme cyclique obtenu sur électrode de carbone vitreux dans BMIM Cl contenant 7,5 mM de Pt lixivié électrochimiquement ($T^\circ = 100 \text{ °C}$ - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)	94
Figure 3-15 : balayage spectral des solutions de Pt^{II} et Pt^{IV} en milieu aqueux (blanc : HCl 1 M)	96
Figure 3-16 : spectre UV/visible d'une solution aqueuse contenant 1 % en masse de BMIM Cl (blanc : HCl 1 M)	97
Figure 3-17 : influence de la présence de BMIM Cl dans une solution aqueuse de K_2PtCl_4 (blanc: HCl 1 M)	98
Figure 3-18 : influence de la présence de BMIM Cl dans une solution aqueuse de H_2PtCl_6 (blanc : HCl 1 M)	98
Figure 3-19 : droites d'étalonnage du Pt^{IV} en milieu aqueux, avec et sans LI; HCl 1 M	99
Figure 3-20 : analyse par spectrophotométrie UV/visible d'une solution contenant du Pt lixivié électrochimiquement dans BMIM Cl (blanc : HCl 1 M)	100
Figure 4-1 : évolution de la densité de BMIM TFSI + BMIM Cl avec la température (K).....	104
Figure 4-2 : évolution de la viscosité de mélanges BMIM TFSI + BMIM Cl avec la température (K)	106
Figure 4-3 : droite d'étalonnage du platine par SAA en milieu eau/acétonitrile/BMIM TFSI + BMIM Cl .	108
Figure 4-4 : voltampérométries linéaires réalisées dans BMIM TFSI, avec et sans chlorures, sur électrode de platine et carbone vitreux (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)	109
Figure 4-5 : évolution de la densité de courant en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M (100 °C - $E_{\text{appliqué}} = 1,2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)	110
Figure 4-6 : évolution du rapport j/j_{final} en fonction de la quantité de coulombs appliquée au cours de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M (100 °C - $E_{\text{appliqué}} = 1,2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)	111
Figure 4-7 : analyse MEB/EDX du dépôt obtenu à la contre électrode de carbone vitreux durant la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C.....	112

Figure 4-8 : voltampérogramme cathodique obtenu dans une solution de 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).....	113
Figure 4-9 : analyse MEB/EDX du dépôt obtenu à la cathode de carbone vitreux à la suite de l'essai d'électrodéposition réalisé à - 0,8 V vs Ag^+/Ag dans une solution de 7,1 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M ($T^\circ = 100^\circ\text{C} - Q = 5 \text{ C.cm}^{-2}$).....	113
Figure 4-10 : potentiel pris par l'anode en platine au cours de l'électrodéposition du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C	114
Figure 4-11 : voltampérogrammes obtenus dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M sur électrode de platine à différentes températures ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)	115
Figure 4-12 : courbes de voltampérométrie linéaire obtenues dans BMIM TFSI + BMIM Cl à 100 °C sur électrode de platine ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) ; encart : évolution de l'intensité du pic en fonction de $[\text{Cl}^-]$	117
Figure 4-13 : résultats obtenus à la suite de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$).....	118
Figure 4-14 : rendements faradiques obtenus lors de la lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$)	119
Figure 4-15 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur électrode de carbone vitreux dans des solutions contenant environ 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).....	120
Figure 4-16 : spectre UV/visible d'une solution eau/acétonitrile (1:1 v/v) contenant 1 % en masse de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M et 1 M HCl.....	121
Figure 4-17 : influence de la présence de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une solution de sel de Pt^{II}	122
Figure 4-18 : influence de la présence de BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une solution de sel de Pt^{IV}	122
Figure 4-19 : droite d'étalonnage du Pt^{IV} en milieu eau/acétonitrile avec et sans LI	123
Figure 4-20 : spéciation du platine lixivié dans BMIM TFSI + BMIM Cl par spectrophotométrie UV/visible (blanc: eau/acétonitrile 1:1 v/v + HCl 1 M + (BMIM TFSI + BMIM Cl) 10 g.L ⁻¹)	124
Figure 4-21 : électrolyse réalisée dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M dans une cellule à compartiments séparés ($Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$; blanc : eau/acétonitrile 1:1 v/v + HCl 1 M + (BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M) 10 g.L ⁻¹)	125
Figure 4-22 : voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M en présence de 25 mM de PtCl_4 ($T = 100^\circ\text{C}$, $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)	126
Figure 4-23 : voltampérométrie cyclique réalisée sur électrode de carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,15 M en présence de 25 mM de PtCl_4 pour un potentiel d'inversion cathodique de - 0,4 V vs Ag^+/Ag ($T = 100^\circ\text{C}$, $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$)	127
Figure 4-24 : voltampérogramme obtenu dans une solution de 15,5 mM (déterminé par SAA) de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M (100 °C - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de travail : carbone vitreux)	128
Figure 4-25 : voltampérogrammes obtenus dans des solutions de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,25 M avec et sans cathode isolée ($T = 100^\circ\text{C}$ - $V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - électrode de travail : carbone vitreux)	129

Figure 4-26 : courbes de voltampérométrie obtenues dans BMIM TFSI + BMIM Cl à 100 °C sur électrode de carbone vitreux ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$) ; encart : évolution de l'intensité du pic en fonction de $[\text{Cl}^-]$	131
Figure 4-27 : réactions ayant lieu à la surface des deux électrodes de la cellule unitaire ($x = 2$ ou 6 selon la réaction ayant lieu à l'électrode)	133
Figure 5-1 : analyse MEB/EDX de l'électrode d'AME avant (A) et après (B) immersion dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C durant une semaine	136
Figure 5-2 : voltampérogramme obtenu sur électrode d'AME dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C en comparaison de ceux obtenus sur carbone vitreux et platine ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, surface d'électrode d'AME = $3,44 \text{ cm}^2$)	138
Figure 5-3 : analyse MEB/EDX de l'électrode d'AME avant (A) et après (B) lixiviation électrochimique du platine dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C ($E_{\text{appliqué}} = 1,1 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 0,25 \text{ C.cm}^{-2}$).....	139
Figure 5-4 : analyse MEB/EDX de l'électrode de travail (cathode) (A) et de la contre électrode (anode) (B) après électrodéposition du platine dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M à 100 °C ($E_{\text{appliqué}} = - 0,8 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 5 \text{ C.cm}^{-2}$)	140
Figure 5-5 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,1 M sous atmosphère inerte et sous atmosphère ambiante à 100 °C ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - teneur en eau = 4000 ppm)	141
Figure 5-6 : voltampérogrammes linéaires obtenus sur carbone vitreux dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M sous atmosphère inerte et sous atmosphère ambiante à 100 °C ($V_b = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ - teneur en eau = 4000 ppm)	143
Figure 5-7 : analyse MEB/EDX de l'électrode de travail (cathode) (A) et de la contre électrode (anode) (B) après l'essai réalisé dans une solution contenant 7,5 mM de platine lixivié électrochimiquement dans BMIM TFSI + BMIM Cl 0,05 M à 100 °C sous atmosphère ambiante ($E_{\text{appliqué}} = 0,17 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag} - Q = 5 \text{ C.cm}^{-2}$).....	144
Figure 5-8 : schémas et photographie de la cellule en verre	146
Figure 5-9 : schéma et photographie de l'assemblage d'électrode	147
Figure 5-10 : schéma et photographie du démonstrateur technologique.....	147

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : principaux composés du platine utilisés dans l'industrie [5]	9
Tableau 1-2 : réserves, demande et recyclage (en tonnes) du platine au cours de la période 2013-2016 [7]	12
Tableau 1-3 : constantes de formation de complexes du platine	14
Tableau 1-4 : propriétés thermiques de différents liquides ioniques.....	28
Tableau 1-5 : viscosité et conductivité de quelques liquides ioniques	31
Tableau 1-6 : stabilité électrochimique de quelques liquides ioniques par rapport au système de référence Ag^+/Ag	36
Tableau 1-7 : lixiviation électrochimique de métaux dans BMIM Cl à 80 °C [81]	40
Tableau 1-8 : récapitulatif des différents DES et LIs étudiés par C. Deferm <i>et al.</i> concernant la lixiviation du platine [84]	41
Tableau 2-1 : liquides ioniques présélectionnés (* valeurs fournies par Solvionic et Iolitec)	54
Tableau 2-2 : modélisation de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium en fonction de la température	58
Tableau 2-3 : modélisation de l'évolution de la densité des liquides ioniques à cation imidazolium et pyrrolidinium en fonction de la température	59
Tableau 2-4 : influence de la longueur de chaîne sur la densité des liquides ioniques à anion chlorure... ..	60
Tableau 2-5 : viscosité des liquides ioniques à anion chlorure à 80 °C.....	62
Tableau 2-6 : valeurs de viscosité (à 20 et 80°C) et d'énergie d'activation déterminées d'après l'équation Vogel Tammann Fulcher pour une série de liquides ioniques	65
Tableau 2-7 : teneur en eau des liquides ioniques après séchage et en équilibre avec l'air ambiant.....	67
Tableau 3-1 : résultats obtenus durant la dissolution électrochimique de platine dans les LIs à anion chlorure à 80 °C, $E_{\text{appliqué}} = 1,4 \text{ V vs } Ag^+/Ag$, $Q = 48 \text{ C.cm}^{-2}$	84
Tableau 4-1 : modélisation de la densité de BMIM TFSI + BMIM Cl en fonction de la température (K) ..	105
Tableau 4-2 : viscosité de BMIM TFSI + BMIM Cl x M à 80 °C.....	106

Bibliographie

1. CEA. *Dans l'intimité d'une pile à combustible*. [Web] 2014; Available from: <http://www.cea.fr/presse/Pages/actualites-communiqués/sciences-de-la-matiere/microscopie-pile-combustible.aspx>.
2. Spindelov, J.M., *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record*, 2014, US Department of Energy.
3. Thierry, P., *Pile à combustible et cogénération*. Techniques de l'ingénieur Stockage de l'énergie, 2014. base documentaire : TIB638DUO(ref. article : d3360).
4. S. Curtin, J.G., *Fuel cell technologies market report 2015* in *US Department of Energy*, U.D.o. Energy, Editor 2015: US Department of Energy.
5. J.F. Labbé, J.J.D., *Panorama 2012 du marché des platinoïdes*, 2014, BRGM.
6. Matthey, J., *Platinum 2013*, 2013, Johnson Matthey.
7. Matthey, J., *Platinum 2016*, 2016, Johnson Matthey.
8. Kadjo, A.J.J., P. Brault, A. Caillard, et al., *Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation*. Journal of Power Sources, 2007. 172(2): p. 613-622.
9. Cavarroc, M., A. Ennadjaoui, M. Mougnot, et al., *Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings*. Electrochemistry Communications, 2009. 11(4): p. 859-861.
10. Caillard, A., C. Charles, R. Boswell, et al., *Plasma based platinum nanoaggregates deposited on carbon nanofibers improve fuel cell efficiency*. Applied Physics Letters, 2007. 90(22).
11. Billy, E., F. Maillard, A. Morin, et al., *Impact of ultra-low Pt loadings on the performance of anode/cathode in a proton-exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2010. 195(9): p. 2737-2746.
12. Schenk, A., C. Grimmer, M. Perchthaler, et al., *Platinum-cobalt catalysts for the oxygen reduction reaction in high temperature proton exchange membrane fuel cells - Long term behavior under ex-situ and in-situ conditions*. Journal of Power Sources, 2014. 266: p. 313-322.
13. Gasteiger, H.A., S.S. Kocha, B. Sompalli, et al., *Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. 56(1): p. 9-35.
14. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C* ed. G.-V.C. Editeur 1963.
15. Wood, S.A., B.W. Mountain, and P. Pan, *The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold - recent experimental constraints and reevaluation of theoretical predictions*. Canadian Mineralogist, 1992. 30: p. 955-982.
16. Lee, M.S., J.Y. Lee, J.R. Kumar, et al., *Solvent Extraction of PtCl₄ from Hydrochloric Acid Solution with Alamine336*. Materials Transactions, 2008. 49(12): p. 2823-2828.
17. Lourié, Y., *Aide-mémoire de chimie analytique* ed. E. Mir 1975.
18. Sillén, L.G., A.E. Martell, and J. Bjerrum, *Stability constants of metal-ion complexes* 1971: Chemical Society.
19. Jha, M.K., J.C. Lee, M.S. Kim, et al., *Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review*. Hydrometallurgy, 2013. 133: p. 23-32.
20. Jha, M.K., D. Gupta, J.C. Lee, et al., *Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review*. Hydrometallurgy, 2014. 142: p. 60-69.
21. Zhao, J.S., X.M. He, J.H. Tian, et al., *Reclaim/recycle of Pt/C catalysts for PEMFC*. Energy Conversion and Management, 2007. 48(2): p. 450-453.
22. Oki, T., T. Katsumata, K. Hashimoto, et al., *Recovery of Platinum Catalyst and Polymer Electrolyte from Used Small Fuel Cells by Particle Separation Technology*. Materials Transactions, 2009. 50(7): p. 1864-1870.

23. Shiroishi, H., S. Hayashi, M. Yonekawa, et al., *Dissolution Rate of Noble Metals for Electrochemical Recycle in Polymer Electrolyte Fuel Cells*. *Electrochemistry*, 2012. 80(11): p. 898-903.
24. Duclos, L., L. Svecova, V. Laforest, et al., *Process development and optimization for platinum recovery from PEM fuel cell catalyst*. *Hydrometallurgy*, 2016. 160: p. 79-89.
25. SKOU, E., C. NOERGAARD, and S.N. STAMATIN; *Method for recovering platinum group metals from catalytic structures*; 2014;
26. Latsuzbaia, R., E. Negro, and G.J.M. Koper, *Environmentally Friendly Carbon-Preserving Recovery of Noble Metals From Supported Fuel Cell Catalysts*. *Chemsuschem*, 2015. 8(11): p. 1926-1934.
27. Rao, C.R.K. and D.C. Trivedi, *Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005. 249(5): p. 613-631.
28. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green chemistry : theory and practice*1998, Oxford [England]; New York: Oxford University Press.
29. Plechkova, N.V. and K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society Reviews*, 2008. 37(1): p. 123-150.
30. Abbott, A.P. and G. Frisch, *Ionometallurgy: Processing of Metals using Ionic Liquids*, in *Element Recovery and Sustainability*, A.J. Hunt, Editor 2013, Royal Soc Chemistry: Cambridge. p. 59-79.
31. Binnemans, K. and P.T. Jones, *Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy*. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2017. 3(3): p. 570-600.
32. Rochefort, D. <http://www.labrochefort.com/recherche/>. 2017.
33. Gabriel, S. and J. Weiner, *Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1888. 21(2): p. 2669-2679.
34. Greaves, T.L. and C.J. Drummond, *Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*. *Chemical Reviews*, 2008. 108(1): p. 206-237.
35. MacFarlane, D.R., J.M. Pringle, K.M. Johansson, et al., *Lewis base ionic liquids*. *Chemical Communications*, 2006(18): p. 1905-1917.
36. P.Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci.*, 1914: p. 1800-1801.
37. Hurley, H.F.; *Electrodeposition of aluminum*; 1948;
38. Hurley, H.F., J.T.P. Wier; 1948;
39. Chum, H.L., V.R. Koch, L.L. Miller, et al., *Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt*. *Journal of the American Chemical Society*, 1975. 97(11): p. 3264-3265.
40. Hapiot, P. and C. Lagrost, *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids*. *Chemical Reviews*, 2008. 108(7): p. 2238-2264.
41. Wilkes, J.S. and M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992(13): p. 965-967.
42. Fuller, J., R.T. Carlin, H.C. De Long, et al., *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994(3): p. 299-300.
43. Welton, T., *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. *Chemical Reviews*, 1999. 99(8): p. 2071-2084.
44. Visser, A.E., R.P. Swatloski, W.M. Reichert, et al., *Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions*. *Chemical Communications*, 2001(1): p. 135-136.
45. Davis, J.H., C.M. Gordon, C. Hilgers, et al., *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, in *Ionic Liquids in Synthesis*2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 7-40.
46. Abbott, A.P., D. Boothby, G. Capper, et al., *Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. 126(29): p. 9142-9147.

47. Li, Q.B., J.Y. Jiang, G.F. Li, et al., *The electrochemical stability of ionic liquids and deep eutectic solvents*. Science China-Chemistry, 2016. 59(5): p. 571-577.
48. Ngo, H.L., K. LeCompte, L. Hargens, et al., *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*. Thermochemica Acta, 2000. 357: p. 97-102.
49. Bonhote, P., A.P. Dias, N. Papageorgiou, et al., *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*. Inorganic Chemistry, 1996. 35(5): p. 1168-1178.
50. Ignat'ev, N.V., U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, et al., *New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions*. Journal of Fluorine Chemistry, 2005. 126(8): p. 1150-1159.
51. Carda-Broch, S., A. Berthod, and D.W. Armstrong, *Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid*. Anal Bioanal Chem, 2003. 375(2): p. 191-9.
52. Iolitec. www.iolitec.de. 2017.
53. Huddleston, J.G., A.E. Visser, W.M. Reichert, et al., *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. Green Chemistry, 2001. 3(4): p. 156-164.
54. Appetecchi, G.B., M. Montanino, D. Zane, et al., *Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*. Electrochimica Acta, 2009. 54(4): p. 1325-1332.
55. Silvester, D.S., E.I. Rogers, R.G. Compton, et al., *Technical Aspects*, in *Electrodeposition from Ionic Liquids 2008*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 287-351.
56. Holbrey, J.D. and K.R. Seddon, *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1999(13): p. 2133-2139.
57. Ohno, H., *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, in *Electrodeposition from Ionic Liquids 2008*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 47-82.
58. Galinski, M., A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica Acta, 2006. 51(26): p. 5567-5580.
59. Fendt, S., S. Padmanabhan, H.W. Blanch, et al., *Viscosities of Acetate or Chloride-Based Ionic Liquids and Some of Their Mixtures with Water or Other Common Solvents*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011. 56(1): p. 31-34.
60. Montanino, M., M. Carewska, F. Alessandrini, et al., *The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*. Electrochimica Acta, 2011. 57: p. 153-159.
61. Dzyuba, S.V. and R.A. Bartsch, *Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids*. ChemPhysChem, 2002. 3(2): p. 161-166.
62. Carmichael, A.J. and K.R. Seddon, *Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red*. Journal of Physical Organic Chemistry, 2000. 13(10): p. 591-595.
63. Aki, S.N.V.K., J.F. Brennecke, and A. Samanta, *How polar are room-temperature ionic liquids?* Chemical Communications, 2001(5): p. 413-414.
64. Reichardt, C., *Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes*. Green Chemistry, 2005. 7(5): p. 339-351.
65. Anderson, J.L., J. Ding, T. Welton, et al., *Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions*. Journal of the American Chemical Society, 2002. 124(47): p. 14247-14254.
66. Bolkan, S.A. and J.T. Yoke, *Room-temperature fused salts based on copper(I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 2. Reactions with dioxygen*. Inorganic Chemistry, 1986. 25(20): p. 3587-3590.

67. Schreiter, E.R., J.E. Stevens, M.F. Ortwerth, et al., *A Room-Temperature Molten Salt Prepared from AuCl₃ and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride*. *Inorganic Chemistry*, 1999. 38(17): p. 3935-3937.
68. Klähn, M., C. Stüber, A. Seduraman, et al., *What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. 114(8): p. 2856-2868.
69. Endres, F., *Ionic liquids: Solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors*. *ChemPhysChem*, 2002. 3(2): p. 144-+.
70. Abbott, A.P. and K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. 8(37): p. 4265-4279.
71. Sakaebe, H. and H. Matsumoto, *N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP 13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery*. *Electrochemistry Communications*, 2003. 5(7): p. 594-598.
72. McEwen, A.B., H.L. Ngo, K. LeCompte, et al., *Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999. 146(5): p. 1687-1695.
73. O'Mahony, A.M., D.S. Silvester, L. Aldous, et al., *Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008. 53(12): p. 2884-2891.
74. Schroder, U., J.D. Wadhawan, R.G. Compton, et al., *Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids*. *New Journal of Chemistry*, 2000. 24(12): p. 1009-1015.
75. Barisci, J.N., G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, et al., *Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 2004. 6(1): p. 22-27.
76. Lewandowski, A. and I. Stepniak, *Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. 5(19): p. 4215-4218.
77. Holbrey, J.D., R.D. Rogers, R.A. Mantz, et al., *Physicochemical Properties*, in *Ionic Liquids in Synthesis 2008*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 57-174.
78. Dong, T.G., Y.X. Hua, Q.B. Zhang, et al., *Leaching of chalcopyrite with Bronsted acidic ionic liquid*. *Hydrometallurgy*, 2009. 99(1-2): p. 33-38.
79. Chen, M.J., J.X. Huang, O.A. Ogunseitan, et al., *Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids*. *Waste Management*, 2015. 41: p. 142-147.
80. Whitehead, J.A., J. Zhang, N. Pereira, et al., *Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores*. *Hydrometallurgy*, 2007. 88(1-4): p. 109-120.
81. Billy, E. 2012, *Application des liquides ioniques à la valorisation des métaux précieux par une voie de chimie verte* Thesis
82. Houchin, M.R., T. Rodopoulos, D.H. Jenkins, et al., *Recovery of metals*, 2006, Google Patents.
83. Huang, J.F. and H.Y. Chen, *Heat-Assisted Electrodissolution of Platinum in an Ionic Liquid*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012. 51(7): p. 1684-1688.
84. Deferm, C., J. Hulsegge, C. Moller, et al., *Electrochemical dissolution of metallic platinum in ionic liquids*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013. 43(8): p. 789-796.
85. Katayama, Y., T. Endo, T. Miura, et al., *Electrode Reactions of Platinum Bromide Complexes in an Amide-Type Ionic Liquid*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013. 160(10): p. D423-D427.

86. He, P., H.T. Liu, Z.Y. Li, et al., *Electrodeposition of platinum in room-temperature ionic liquids and electrocatalytic effect on electro-oxidation of methanol*. Journal of the Electrochemical Society, 2005. 152(4): p. E146-E153.
87. Zhang, D., W.C. Chang, T. Okajima, et al., *Electrodeposition of Platinum Nanoparticles in a Room-Temperature Ionic Liquid*. Langmuir, 2011. 27(23): p. 14662-14668.
88. Huang, H.Y., C.J. Su, C.L. Kao, et al., *Electrochemical study of Pt and Fe and electrodeposition of PtFe alloys from air- and water-stable room temperature ionic liquids*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010. 650(1): p. 1-9.
89. Colombo, C., C.J. Oates, A.J. Monhemius, et al., *Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment*. Geochemistry-Exploration Environment Analysis, 2008. 8: p. 91-101.
90. Kolbeck, C., N. Taccardi, N. Paape, et al., *Redox chemistry, solubility, and surface distribution of Pt(II) and Pt(IV) complexes dissolved in ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 2014. 192: p. 103-113.
91. Wu, J., X. Zhu, H.N. Li, et al., *Combined Raman Scattering and X-ray Diffraction Study of Phase Transition of the Ionic Liquid BMIM TFSI Under High Pressure*. Journal of Solution Chemistry, 2015. 44(10): p. 2106-2116.
92. Wu, T.-Y., I.W. Sun, S.-T. Gung, et al., *High conductivity and low viscosity Brønsted acidic ionic liquids with oligomeric anions*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011. 42(5): p. 874-881.
93. Fredlake, C.P., J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, et al., *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004. 49(4): p. 954-964.
94. Sanchez, L.G., J.R. Espel, F. Onink, et al., *Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009. 54(10): p. 2803-2812.
95. Tokuda, H., K. Ishii, M. Susan, et al., *Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures* 10.1021/jp053396f. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(6): p. 2833-2839.
96. Gardas, R.L., M.G. Freire, P.J. Carvalho, et al., *High-Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. 52(1): p. 80-88.
97. Gomes de Azevedo, R., J.M.S.S. Esperança, J. Szydłowski, et al., *Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf2] and [hmim][NTf2]*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2005. 37(9): p. 888-899.
98. Okoturo, O.O. and T.J. VanderNoot, *Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. 568(1-2): p. 167-181.
99. Carpio, R.A., L.A. King, R.E. Lindstrom, et al., *Density, electric-conductivity and viscosity of several N-alkylpyridinium halides and their mixtures with aluminium chloride*. Journal of the Electrochemical Society, 1979. 126(10): p. 1644-1650.
100. Sanders, J.R., E.H. Ward, and C.L. Hussey, *Aluminium bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids .1. densities, viscosities, electrical conductivities, and phase transitions*. Journal of the Electrochemical Society, 1986. 133(2): p. 325-330.
101. Abbott, A.P., S. Nandhra, S. Postlethwaite, et al., *Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: a study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. 9(28): p. 3735-3743.
102. Bonnaud, C., I. Billard, N. Papaiconomou, et al., *Rationale for the implementation of reference electrodes in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. 18(11): p. 8148-8157.

103. Sun, H.J., L.P. Yu, X.B. Jin, et al., *Unusual anodic behaviour of chloride ion in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. *Electrochemistry Communications*, 2005. 7(7): p. 685-691.
104. Barrosse-Antle, L.E., A.M. Bond, R.G. Compton, et al., *Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents*. *Chemistry-an Asian Journal*, 2010. 5(2): p. 202-230.
105. MacFarlane, D.R., S.A. Forsyth, J. Golding, et al., *Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion*. *Green Chemistry*, 2002. 4(5): p. 444-448.
106. De Vos, N., C. Maton, and C.V. Stevens, *Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms*. *Chemelectrochem*, 2014. 1(8): p. 1258-1270.
107. Aldous, L., D.S. Silvester, C. Villagran, et al., *Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids*. *New Journal of Chemistry*, 2006. 30(11): p. 1576-1583.
108. Zhang, Q.B., Y.X. Hua, and R. Wang, *Anodic oxidation of chloride ions in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid*. *Electrochimica Acta*, 2013. 105: p. 419-423.
109. Abbott, A.P., G. Frisch, J. Hartley, et al., *Anodic dissolution of metals in ionic liquids*. *Progress in Natural Science-Materials International*, 2015. 25(6): p. 595-602.
110. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*1997: Presses polytechniques et universitaires romandes.
111. Estager, J., J.D. Holbrey, and M. Swadzba-Kwasny, *Halometallate ionic liquids - revisited*. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(3): p. 847-886.
112. Wang, C.M., H.M. Luo, H.R. Li, et al., *Direct UV-spectroscopic measurement of selected ionic-liquid vapors*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010. 12(26): p. 7246-7250.
113. Seddon, K.R., A. Stark, and M.J. Torres, *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. *Pure and Applied Chemistry*, 2000. 72(12): p. 2275-2287.
114. Bentley, C.L., A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, et al., *Concentration and electrode material dependence of the voltammetric response of iodide on platinum, glassy carbon and boron-doped diamond in the room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. *Electrochimica Acta*, 2013. 109: p. 554-561.
115. Trémillon, B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*1993: Masson.
116. Randstrom, S., M. Montanino, G.B. Appetecchi, et al., *Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. *Electrochimica Acta*, 2008. 53(22): p. 6397-6401.
117. Plastomère. 2017; Available from: <http://www.plastomere.com/fkm-viton/>.

Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platine contenues dans les électrodes de PEMFC

Mots clés : recyclage, liquide ionique, électrochimie, platinoïdes

Les nanoparticules de platine (Pt) représentent environ la moitié du coût de fabrication des piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFC), ce qui constitue un frein à leur commercialisation à grande échelle. La récupération du Pt contenu dans les piles usagées apparaît donc nécessaire. Les voies de traitement habituellement mises en œuvre pour le recyclage de catalyseurs à base de Pt sont des procédés pyro-hydr métallurgiques, générateurs d'émissions polluantes (CO₂, NO₂). Une voie de traitement électrochimique en milieu liquide ionique (LI), plus respectueuse de l'environnement, est proposée ici. Elle combine dans une seule cellule la lixiviation du Pt par dissolution anodique et sa récupération par électrodéposition, dans des conditions de température "douces", sans émission de gaz nocifs.

L'étude de nombreux électrolytes a permis de sélectionner les mélanges BMIMTFSI + BMIMCl (bis(trifluorométhylsulfonyl) imidure + chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium), en raison du caractère complexant des chlorures facilitant la lixiviation du Pt et de la bonne stabilité électrochimique du BMIMTFSI. L'anion TFSI⁻, peu coordinant, permet de moduler le caractère complexant de l'électrolyte, paramètre clé du procédé influant sur la nature et la stabilité électrochimique du complexe de Pt formé par lixiviation. Au cours de ce travail, les conditions expérimentales permettant de lixivier et d'électrodéposer le Pt dans une cellule unitaire ont été définies et appliquées avec succès aux électrodes de PEMFC. L'électrolyte sélectionné, faiblement hygroscopique, permet la récupération du Pt en atmosphère ambiante.

Electrochemical recovery of platinum nanoparticles from PEMFC's electrodes using ionic liquids

Keywords: recycling, ionic liquid, electrochemistry, platinum group metals

The platinum nanoparticles used as catalyst in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) represent around the half of the total price of the cell and is one of the limitations for their large scale commercialization. The treatment of spent PEMFC through the recovery of platinum catalyst is a major concern for their development. Usual recovery routes for platinum-containing catalysts are pyro-hydr metallurgical processes that generate pollutant emissions (CO₂, NO₂). An electrochemical recovery route by coupling electrochemical leaching and electrodeposition in ionic liquids (ILs) is proposed here, more environmentally friendly, performed in "soft" temperature conditions and without any gases emission.

Studies of several electrolytes lead us to select BMIMTFSI + BMIMCl melts (bis(trifluorométhylsulfonyl) imidure + 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride), due to the complexing ability of chloride against platinum and the good electrochemical stability of the RMIM⁺ cation. TFSI⁻, a weakly coordinate anion, allows us to modulate the complexing ability of the electrolyte, which is a key parameter affecting the nature and the electrochemical stability of the Pt complex formed after leaching. The optimal conditions of the leaching and electrodeposition steps have been determined during this work and successfully applied to PEMFC's electrode. The selected electrolyte, which is weakly hygroscopic, allows the Pt recovery under ambient atmosphere.