Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Lucien DUCLOS

Thèse dirigée par **Pierre-Xavier THIVEL** et
codirigée par **Valérie LAFOREST**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico- chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans **l'École Doctorale Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Energétique Environnement Procédés Production (IMEP^2)**

Vers l'éco-conception des piles à combustible.

Développement d'un procédé de recyclage des catalyseurs des systèmes de PEMFC à base de platine.

Thèse soutenue publiquement le **04/10/2016**,
devant le jury composé de :

Mme, Marie-Odile SIMONNOT
Professeur de l'Université de Lorraine, Rapporteur
Mr, Miguel LOPEZ-FERBER
Professeur de l'Ecole des mines d'Alès, Rapporteur
Mme, Françoise DELPECH
Professeur de l'Université Grenoble Alpes, Présidente
Mr, Rémy GOURDON
Professeur de l'INSA Lyon, Examinateur
Mme, Valérie LAFOREST
Directrice de recherche de l'Ecole des mines de Saint-Etienne, Co-directrice
Mr, Pierre Xavier THIVEL
Maitre de conférences de l'Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse
Mme, Lenka SVECOVA
Maitre de conférences de Grenoble-INP, Membre invité

"Et pourtant la science c'est pas de la merde… le savant le sait bien, lui, que sans la science, l'homme ne serait jamais qu'un stupide animal sottement occupé à s'adonner aux vains plaisirs de l'amour dans les folles prairies de l'insouciance… alors que, la science et la science seule, a su lui apporter patiemment au fil des siècles le parcmètre automatique et l'horloge pointeuse, sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible".

Pierre Desproges (1984), *le Théâtre fontaine*

.

Remerciements

Avant toute chose, je souhaite remercier les personnes qui m'ont aidé au niveau du laboratoire ou ont pu participer à mes travaux de thèse. J'aimerais remercier mes encadrants Pierre-Xavier Thivel, Valérie Laforest, Lenka Svecova et Guillaume Mandil pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour l'aide particulière qu'ils m'ont apporté au sujet de la rédaction d'articles scientifiques. J'aimerais également remercier mon stagiaire Grégoire Aufresne pour son investissement dans les expérimentations de cinétiques.

Je souhaite remercier chaleureusement Stella pour son accueil en début de thèse

En ce qui concerne les manipulations en laboratoire, je souhaite tout d'abord grandement remercier Rémi Vincent du CEA-LITEN grâce à qui la collaboration avec le CEA a pu être réalisée. Je souhaite également remercier Marco Bolloli du CEA-LITEN pour les tests d'AME en cellule. Pour les synthèses et caractérisations de catalyseurs Pt/C, remercie grandement Laetitia Dubau et Raphael Chattot le "maître-synthétiseur". Je remercie également Gwenn pour les tentatives de synthèse de catalyseurs par voie UV.

Je remercie grandement Jean-Pierre Magnin, le "chercheur-quincailler" du laboratoire 321 pour son aide dans l'installation des dispositifs expérimentaux et son sens de "l'économie circulaire" au laboratoire. Je souhaite remercier particulièrement Nicolas Papaiconomou pour son enthousiasme vis-à-vis de la recherche et pour les nombreuses discutions à propos des méthodes d'extraction. Je souhaite remercier Christina Liojoiu pour ses conseils dans les tentatives de recyclage de membrane fluorées.

Je souhaite remercier Sarah Bureau et Delphine Tisserand de l'ISTerre, pour m'avoir permis de réaliser les analyses par ICP. Je souhaite remercier Céline Bonnaud la "décoratrice de jeans" et Gwenn pour l'organisation des campagnes de mesures ICP. De plus, je tiens à remercier Magalie Roussel de l'IUT de Grenoble pour l'utilisation du diffractomètre DRX.

Au niveau du service administratif, je remercie Claire Benoît et Claire Girardi pour leur patience face à mon goût prononcé pour les démarches administratives.

Je souhaite remercier l'ensemble des doctorants de des anciennes équipes et actuelles équipe EIP et MIEL et pour la bonne ambiance de travail, les soirées traditions du début de thèse et les barbecues. Je remercie aussi les doctorants du SIMAP. Je souhaite particulièrement remercier Marie, Leslie, Marc, Manue et Phil pour le bon temps passé avec eux en montagne.

Enfin, je souhaite remercier l'ensemble du personnel du laboratoire LEPMI.

Je souhaite remercier l'ensemble de l'équipe pédagogique de Licence et Masters GDP de l'Université de Grenoble pour leur bonne humeur, leur soutien et leur professionnalisme durant mon cursus de label RES.

Lest but not least, je remercie l'ensemble des potes que j'ai pu côtoyer durant ces trois ans de thèse et particulièrement mes colocs : Yohan le "Sergent-chef !", Audrey la "mère sans gêne", David "Epico-David", Lydiane la "jardinière en herbe", Gentiane la "paysagiste-rêveuse" et Louis mon "semi-coloc" et le reste du "fanclub de la Josiane" : Julien, Justine et Estelle. Je remercie ma co-bureau Florence la "wutaoiste". Je souhaite aussi particulièrement remercier Dani le "dessinateur philosophe". Je souhaite aussi remercier toutes les personnes que j'aurai oublié de remercier.

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET METHODOLOGIE **3**

1. La technologie PEMFC 3
   - *1.1. Intérêt et fonctionnement global des PEMFC* *4*
   - *1.2. Composition des éléments majeurs d'un stack de PEMFC* *7*
   - *1.3. Production des AME de PEMFC* *11*
   - *1.4. Dégradation des PEMFC* *18*
2. Criticite du platine, contexte economique et problematique 21
   - *2.1. Le platine* *21*
   - *2.2. Le marché des PEMFC* *23*
3. Etat de l'art sur le recyclage des PEMFC et autres catalyseurs en Pt 27
   - *3.1. Recyclage du platine des électrodes de PEMFC : état de l'art et méthode envisagée* *27*
   - *3.2. Séparation du fluoropolymère et des couches de diffusion* *30*
4. Etat de l'art sur le recyclage du platine par voie hydrometallurgique 33
   - *4.1. Lixiviation du platine* *33*
   - *4.2. Séparation du platine* *41*
   - *4.3. La récupération du platine* *53*
   - *4.4. Conclusion sur la récupération du Pt d'AME de PEMFC* *55*
   - *4.5. Démarche globale adoptée* *55*

CHAPITRE 2 : ETUDE LABORATOIRE DU RECYCLAGE DU PT **57**

1. Optimisation de la recuperation du Pt par voie hydrometallurgique 59
   - *1.1. Matériels, méthodes et paramètres étudiés* *59*
   - *1.2. Résultats des études de lixiviation* *66*
   - *1.3. Résultats des études de séparation par solvant* *68*
   - *1.4. Résultats des études de séparation par résine* *81*
   - *1.5. Résultats des études de précipitation* *86*
   - *1.6. Paramètres optimaux de fonctionnement du procédé* *91*
2. Optimisation multi-etages 93
   - *2.1. Matériels et méthodes* *94*
   - *2.2. Extraction liquide-liquide* *94*
   - *2.3. Extraction par résine* *97*
   - *2.4. Conclusions sur l'optimisation multi-étage* *101*

CHAPITRE 3 : RECUPERATION DU PT A PARTIR D'ASSEMBLAGES MEMBRANES ELECTRODES DE PEMFC **103**

1. Recuperation de platine a partir de CCM 104
   - *1.1. Matériels et méthodes* *104*
   - *1.2. Récupération du platine à partir de CCM* *104*
2. Recuperation du Pt et du Co a partir d'AME 107
   - *2.1. Matériels et méthodes* *107*
   - *2.2. Essais préliminaires de lixiviation* *109*
   - *2.3. Essais préliminaires d'extraction du platine* *110*
   - *2.4. Essais de régénération des phases d'extraction* *111*
   - *2.5. Bilans de matières sur des étapes de séparation* *114*
3. Recyclage des reactifs 120
   - *3.1. Matériels et méthodes* *120*
   - *3.2. Réutilisation des lixiviats* *121*
   - *3.3. Recyclage des résines* *121*
   - *3.4. Conclusion de l'étude du recyclage des réactifs* *122*
4. Pre-etude de dimensionnement d'un procede 123
   - *4.1. Matériels et méthodes* *124*
   - *4.2. Réacteur de lixiviation* *125*
   - *4.3. Séparation par résine* *129*

4.4. Conclusion et perspectives des études cinétiques ... *132*
5. PRODUCTION DE PT/C ALTERNATIVE A LA PRECIPITATION NH_4Cl ... 134
5.1. Matériel et méthodes ... *134*
5.2. Résultats de l'étude de faisabilité ... *140*
5.3. Tests électrochimiques ... *142*
5.4. Tests en banc de pile ... *144*
5.5. Conclusion de l'étude de production de catalyseurs ... *145*
6. CONCLUSIONS DE LA PARTIE EXPERIMENTALE ... 146

CHAPITRE 4 : ACV D'UN AME DE PEMFC ... 149

1. BIBLIOGRAPHIE SUR LES ACV DE PEMFC ... 150
2. POSITIONNEMENT METHODOLOGIQUE ET CADRE DE L'ACV REALISEE ... 152
2.1. Etape 1 : Cadre et objectifs de l'ACV ... *152*
2.2. Etape 2 : Analyse de l'inventaire ... *154*
2.3. Etape 3 : Evaluation des impacts : méthodes de caractérisation et catégories d'impacts ... *163*
3. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DE CCMS PT/C ... 165
3.1. Identification des étapes impactantes du scénario (1) ... *165*
3.2. Choix des catégories d'impact ... *166*
3.3. Comparaison des quatre alternatives de recyclage du scénario (2) ... *167*
3.4. Comparaison des deux scénarios de fin de vie (1) et (2) ... *169*
4. APPROFONDISSEMENT DU SCENARIO (2) ... 170
4.1. Baisse de la charge en platine ... *170*
4.2. Baisse de la surface de la membrane ... *172*
4.3. Influence de la modification des procédés de récupération sur l'impact du CdV d'AME ... *173*
5. MODIFICATIONS DU PROCEDE DE RECUPERATION DU PT ... 175
5.1. Augmentation du nombre d'étages de séparation ... *175*
5.2. Synthèse de catalyseurs ... *176*
5.3. Dissolution de la membrane ... *179*
6. MODELISATION FINALE ET ANALYSE DE SENSIBILITE ... 184
6.1. Impact du recyclage de Pt par voie hydrométallurgique ... *184*
6.2. Impacts de la production d'électricité ... *185*
6.3. Impacts du traitement des rejets des procédés ... *187*
6.4. Impacts liés au transport ... *187*
7. CONCLUSIONS DE LA PARTIE ACV ... 189

CHAPITRE 5 : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ... 192

1. CONCLUSION GENERALE ... 192
2. PERSPECTIVES ... 194

ANNEXES ... 202

ANNEXE1.1 : DETERMINATION DE LA SPECIATION DU PLATINE EN MILIEU CHLORE ... 202
ANNEXE 1.2 : DETERMINATION DE LA SPECIATION DU PLATINE DANS L'EAU ... 203
ANNEXE 1.3 : DETERMINATION DE LA SPECIATION DU COBALT EN MILIEU CHLORE ... 204
ANNEXE 2.1 : COMPARAISON ENVIRONNEMENTALE DES REGENERANTS ... 205
ANNEXE 2.2 : PRE-COMPARAISON ENVIRONNEMENTALE DES VOIES DE SYNTHESE PT/C ... 210
ANNEXE 2.3 : RESULTATS D'ACV DU SCENARIO (1) DE CDV D'AME CALCULE AVEC LA METHODE RECIPE ... 211

LISTE DES FIGURES ... 212

LISTE DES TABLEAUX ... 215

RESUME ... 217

ABSTRACT ... 217

Acronymes

ACV : analyse du cycle de vie,

AFC : alkaline fuel cell,

Afhypac : association européenné pour l'hydrogène et les piles à combustible,

AME : assemblage membrane-électrodes,

CCB : de l'anglais *"catalyst coated backing",*

CCM : de l'anglais *"catalyst coated membrane",*

CdV : cycle de vie,

DMFC : direct methanol fuel cell,

DRX diffractométrie de rayons X,

GDL : de l'anglais "*Gaz Diffusion Layer*",

ICP-AES : de l'anglais *"Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy",*

ICV : inventaire de cycle de vie,

IR : voie de synthèse par impregnation réduction,

IR+t : voie de synthèse par impregnation réduction en présence de tensioactif,

MCFC : de l'anglais *"molten carbonate fuel cell",*

MCI : moteur à combustion interne,

MET : microscope électronique en transmission,

ORR : de l'anglais *"oxygen reduction reaction*",

P : pyrométallurgie,

PAFC : phosphoric acid fuel cell,

PEMFC : de l'anglais *"polymer exchange membrane fuel cell",*

RHE : électrode réversible à hydrogène,

SA : surface active,

SAA : spectrométrie d'adsorption atomique,

SOFC : de l'anglais *"solid oxide fuel cell",*

TKK :Tanaka Kikinzoku Kogyo,

USDOE : de l'anglais *"United States Department of Energy",*

US-SERC : de l'anglais *"South-East reliability corporation*".

Dénominations des produits

Al 336 : Aliquat 336,

C : Cyanex 923,

DMDCHTDMA : N,N′-Dimethyl-N,N′-Dicyclohexyltetradecylmalonamide,

DMDHMA : N,N’-dimethyl-N,N’- dihexylmalonamide,

DMSO : dimethyl sulfoxide,

NTf_2 : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,

OMIM : 1,2-diméthyl-3-octyl-imidazolium,

PET : polyéthylène téréphtalate,

PTFE : polytétrafluoroéthylène,

TBP : tributylphosphate,

Dénominations des paramètres

A/O : rapport volumique phase aqueuse / phase organique,

O/A : rapport volumique phase organique / phase aqueuse,

Introduction générale

Face à la demande mondiale croissante en énergie, et à la raréfaction des énergies fossiles due à l'importance de la consommation actuelle, de nouvelles solutions doivent être développées. Dans le même temps, l'enjeu est de concevoir des systèmes de production d'énergies "propres" dont le fonctionnement a un faible impact sur l'environnement. Aujourd'hui divers systèmes permettent de convertir les énergies renouvelables en électricité, mais leurs performances sont souvent très liées aux conditions météorologiques. Afin de pouvoir répondre à la demande en électricité, il est donc nécessaire de stocker cette énergie. Des systèmes comme les batteries électrochimiques sont des solutions à cette problématique, cependant, leur capacité volumique est très limitée. Le stockage de l'énergie électrique sous forme d'hydrogène après électrolyse de l'eau, est une alternative intéressante. Cet hydrogène combiné à de l'oxygène au sein d'une pile à combustible de type "polymer exchange membrane fuel cell" (PEMFC), permet ensuite la récupération d'un courant électrique en rejetant uniquement de l'eau. Ce système utilisé pour la production d'énergie "propre" est donc un très bon candidat pour remédier aux problèmes de fluctuations lors de la production d'électricité à partir d'énergies renouvelables.

Le principe de la pile à combustible a été découvert en 1839, par Sir William Grove [1], un avocat anglais, chercheur amateur en électrochimie. Suite à cette découverte, mis à part quelques essais, les recherches sur ce système de production d'électricité ont été délaissées durant presque 100 ans. Ce n'est qu'à partir des années 1930, que Francis Thomas Bacon entreprend le développement d'une pile à combustible [1], après vingt ans de travaux, il réussit à en réaliser une d'un kiloWatt de puissance. L'industrialisation des alternateurs et dynamos provoquèrent ensuite un désintéressement vis-à-vis de la pile à combustible. C'est finalement dans les années 1960 qu'elles trouvent leur première application comme générateurs électriques pour les programmes spatiaux Gemini et Apollo [1]. De nos jours, la pile à combustible reste coûteuse, elle est donc mise en retrait par rapport aux autres générateurs d'électricité.

Différents types de piles à combustible (PAC) ont été développés et il est possible de produire de l'électricité en utilisant l'hydrogène comme comburant [2, 3, 4, 5]. Bien que la majorité des projets soient encore au stade de recherche et développement, des progrès notables ont été réalisés, permettant l'intégration de ces générateurs dans certaines applications. Les piles à combustibles développées peuvent s'étendre de quelques Watts, à plusieurs dizaines de kilowatts pour des systèmes portatifs comme les chargeurs de petits appareils électriques, ou des générateurs embarqués sur des véhicules. L'utilisation des piles à combustible comprend également des systèmes de génération stationnaires permettant la fourniture de plusieurs mégawatts d'électricité.

La catalyse des réactions mises en jeu lors de la conversion d'énergie au sein des PEMFC nécessite l'utilisation de platine, dont les ressources sont limitées et la production (extraction et raffinage) complexe. De plus, du fait de son prix élevé, ce métal représente une part importante du coût de production de ces piles à combustible. Aujourd'hui, le prix de cette technologie doit être réduit pour qu'elle soit économiquement compétitive et puisse être commercialisée à grande échelle. Les charges en platine dans les électrodes de piles à combustible ne peuvent être réduites significativement sans altération de la performance et de la durabilité de ces systèmes. Cependant, le développement d'une filière de recyclage pour assurer la récupération du Pt en fin de vie des PACs pourrait permettre une réduction de leur coût de production.

Afin de rester cohérent et de développer un système le plus "durable" possible, l'impact environnemental de ce recyclage doit être également minimisé. **L'objet de cette thèse est donc le développement d'un procédé de recyclage du platine d'électrodes de piles à combustible. Les impacts environnementaux de voies de recyclage envisagées ont été évalués grâce à la méthodologie d'analyse du cycle de vie afin d'orienter le choix des étapes constituant le procédé global.** Ce travail constitue une première étape vers une étude d'éco-conception des piles à combustible de type PEMFC.
Cette thèse a été réalisée entre le Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), le laboratoire des Sciences pour la Conception, l'Optimisation et la Production (G-SCOP) et le département Génie de l'Environnement et des Organisations (GEO) de l'institut Henri Fayol.

Le Chapitre 1 de ce rapport porte sur le contexte de cette thèse. Le fonctionnement, la production et les causes de fin de vie des PEMFC sont détaillés. Ensuite un état de l'art sur les procédés de recyclage des PEMFC et des catalyseurs en platine est établi. Enfin, des voies de recyclage sont proposées puis la démarche adoptée pour le développement du procédé est exposée.
Le Chapitre 2 détaille les manipulations en laboratoire qui ont été conduites afin de développer le procédé de recyclage de catalyseurs en platine de PEMFC.
Le Chapitre 3 regroupe premièrement l'étude de la récupération du platine à partir d'assemblages membrane-électrodes (AME). Une étude de compréhension des mécanismes limitants les cinétiques de certaines étapes du procédé développé est ensuite présentée. Puis les essais de recyclage des réactifs des procédés sont détaillés. Les tests de recyclage de catalyseurs de PEMFC sont alors présentés dans un dernier temps.
Ensuite, le Chapitre 4 porte sur l'analyse environnementale des procédés hydrométallurgiques développés pour assurer le recyclage du platine.
Finalement, une conclusion globale des études laboratoire et d'analyses du cycle de vie et des perspectives sont présentées dans le chapitre 5.

Chapitre 1 : Contexte et méthodologie

Les piles à combustible permettent de convertir une énergie chimique en énergie électrique à partir de l'oxydation d'un combustible par l'oxygène. Elles sont constituées d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte isolant électrique, permettant la diffusion d'un type d'ions. A ce jour six principales catégories de piles à combustible non-biologiques qui sont désignées par la nature de l'électrolyte qu'elles contiennent ont été développées. Le Tableau 1 regroupe les compositions des différentes piles à combustible développées ainsi que leurs conditions de fonctionnement.

Appellation	Électrolyte	Electrodes	Température [°C]	Combustible	Oxydant	Ions transportés
SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) Pile à combustible à oxyde solide	ZrO_2 ou Y_2O_3	Ni/Zr	700 à 1 000	CH_4, biogaz ou gaz naturel	Air	O_2^-
MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) Pile à combustible à carbonate fondu	Li_2CO_3 et K_2CO_3	Ni	650	CH_4, biogaz ou gaz naturel	Air	CO_3^{2-}
PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) Pile à combustible à H_3PO_4	H_3PO_4	Pt	200	H_2	Air	H^+
PEMFC Pile à combustible à membrane	Polymère	Pt	90	H_2	O_2/air	H^+
DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) Piles à combustible au méthanol	Polymère	Pt et Ru	60-90	MeOH	O_2/air	H^+
AFC (*Alkaline Fuel Cell*) Pile à combustible alcaline	KOH	Ni	80	H_2 pur	O_2 pur	OH^-

Tableau 1 : Principaux types de piles à combustible [2, 3, 4, 5].

Selon la température de fonctionnement, les piles à combustible se différencient en deux catégories : les piles à combustible haute température (200 - 1000 °C) et les piles à combustible basse température (≈ 100 °C). Les piles à combustible haute température sont essentiellement les piles à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC), et les piles à acide phosphorique (PAFC). Les piles à électrolyte alcalin (AFC), les piles à membrane polymère (échangeuse de protons, PEMFC) et les piles à méthanol direct (DMFC) se distinguent par leur faible température de fonctionnement. Dans le cadre de cette thèse, seules les piles à combustible de type PEMFC ont été étudiées.

1. La technologie PEMFC

Cette partie détaille tout d'abord le principe de fonctionnement des piles à combustible de type PEMFC (de l'anglais proton exchange membrane fuel cells). Puis un bref état de l'art sur la composition et les procédés de production des AME à partir de leurs éléments est décrit. Enfin les principaux phénomènes pouvant conduire à la dégradation des PEMFC sont regroupés à la fin de cette partie.

1.1. Intérêt et fonctionnement global des PEMFC

1.1.1. Performances et avantages des PEMFC

En tant que convertisseur d'énergie, les principaux avantages des piles à combustible de type PEMFC sont les suivants :

- une grande densité massique énergétique face aux systèmes alternatifs aux moteurs à combustion interne comme le montre le diagramme de Ragone (Figure 1),
- un rendement élevé (nettement supérieur au rendement de Carnot d'un moteur thermique), le rendement nominal d'une pile de type PEMFC est compris entre 50 et 60%, [5, 6],
- une souplesse d'utilisation (arrêt et démarrage quasi-instantanés),
- un fonctionnement impactant faiblement l'environnement (dégagement d'eau et de chaleur),
- un fonctionnement relativement silencieux (peu d'organes sont en mouvement).

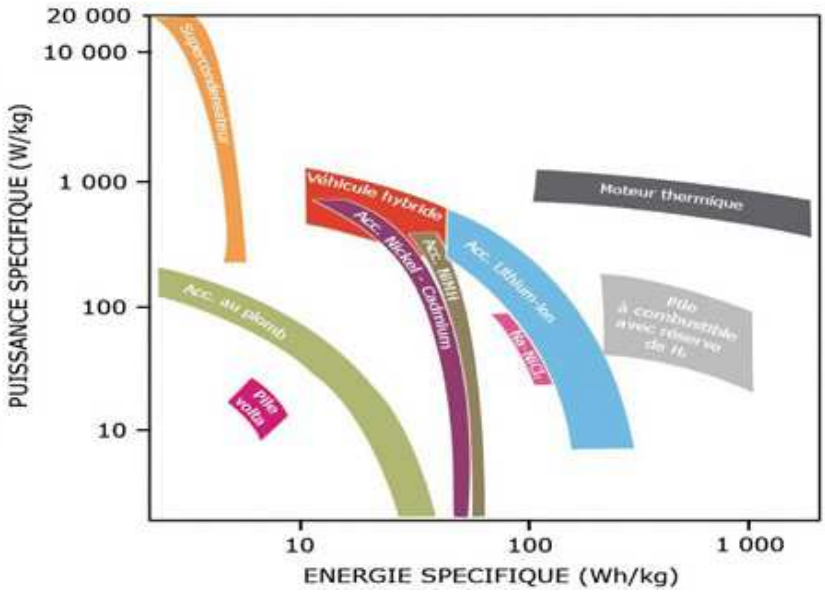

Figure 1 : Diagramme de Ragone [7].

Les principaux inconvénients freinant le développement des PEMFC sont :

- l'utilisation de métaux précieux en tant que catalyseurs de réaction,
- la difficulté de stockage de l'hydrogène (stockage sous pression ou dans des métaux comme le magnésium [8]),
- leur durabilité.

La durabilité des PEMFC est un verrou technologique important. La durée de vie permettant une commercialisation est aujourd'hui fixée entre 5 000 h pour un système pour la propulsion d'une voiture et 40 000 h pour une application stationnaire [9, 10]. La limite pour l'application automobile est calculée en faisant les hypothèses suivantes : une voiture roule à 50 $km.h^{-1}$ en moyenne et peut parcourir approximativement 250 000 km sur sa durée de vie.

1.1.2. Fonctionnement et composition des PEMFC

Les piles à combustible à membrane polymérique échangeuse de proton (PEMFC) permettent la production d'énergie électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et l'oxygène, s'accompagnant d'une production de chaleur et d'eau. Le cœur de ces piles est une cellule électrochimique constituée d'un assemblage membrane-électrodes (AME) composé des éléments suivants (voir Figure 2) :

- membrane (un électrolyte solide),
- couches catalytiques,
- couches de diffusions des gaz (GDL de l'anglais Gaz Diffusion Layers).

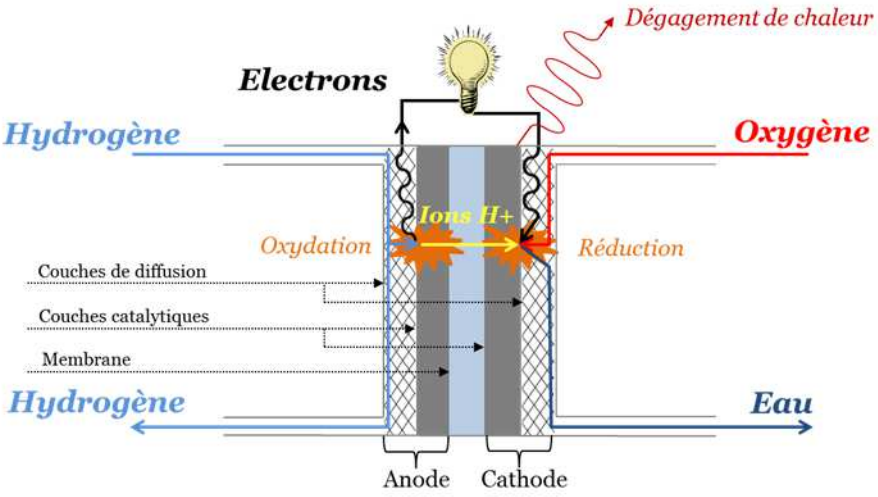

Figure 2 : Fonctionnement d'une PEMFC.

Le combustible (l'hydrogène) diffuse vers la couche active anodique puis va réagir selon la réaction d'oxydation suivante :

$$H_2 \xrightarrow{\text{Cata}} 2H^+ + 2e^- \qquad \textbf{Réaction [1]}$$

Les protons H^+ formés traversent la membrane par diffusion / conduction puis atteignent la couche active cathodique (voir Figure 2), pendant que les électrons sont acheminés vers un circuit électrique par l'intermédiaire de la GDL. Au niveau de la cathode, l'oxygène est réduit selon la réaction suivante :

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \xrightarrow{\text{Cata}} H_2O \qquad \textbf{Réaction [2]}$$

Ainsi, le transfert d'électrons vers le circuit électrique va permettre la création d'un courant électrique. L'équation de la réaction chimique globale ayant lieu dans une cellule de pile à combustible est :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \textbf{Réaction [3]}$$

Certains producteurs insèrent un support permettant le maintien de l'AME. A plus grande échelle, les piles à combustible (en anglais stack) sont constituées d'un empilement d'AME placés entre des plaques bipolaires. L'ensemble du système fonctionne de manière analogue à un groupe de générateurs disposés en série dans un circuit électrique (voir Figure 3).

Les plaques bipolaires ont plusieurs rôles : l'acheminement des réactifs vers les électrodes, l'évacuation des produits, la collecte du courant et l'évacuation de la chaleur de réaction. Elles permettent aussi la tenue mécanique du stack qui est maintenu en pression grâce à des tirants fixés sur les plaques d'extrémités. La taille et la géométrie des éléments composant le stack (AME, plaques bipolaires, plaques d'extrémités…) peuvent varier selon les constructeurs. A chaque extrémité du stack, des collecteurs de courant permettent l'acheminement de la totalité du courant électrique produit vers un circuit électrique externe.

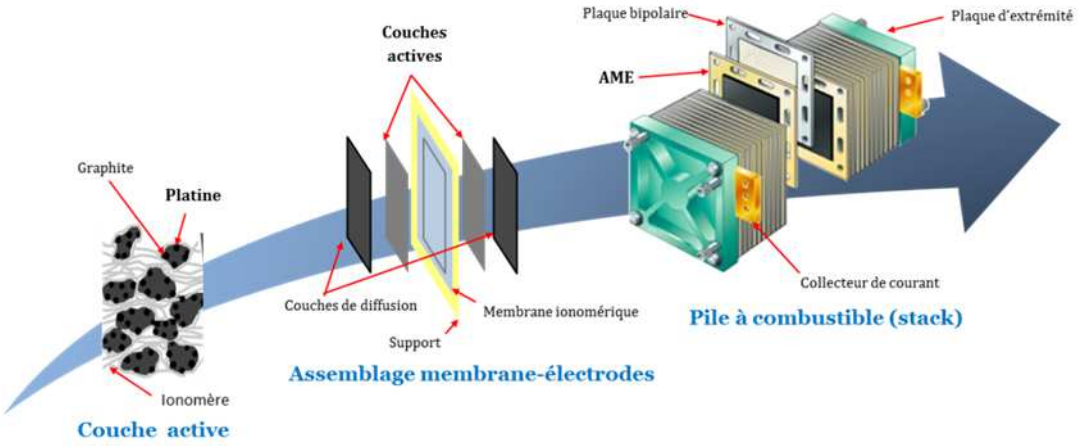

Figure 3 : Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC.

Le stack est intégré dans un système de gestion des courants électriques et de régulation des flux de réactifs et produits (Figure 4) permettant la régulation des paramètres suivants :

- températures,
- pressions des réactifs
- humidification de la membrane.

L'air est mis en pression par un compresseur et le refroidissement du système est assuré par la circulation d'un fluide caloporteur grâce à des pompes. Le débit d'oxygène à la cathode est régulé afin d'obtenir un ratio stœchiométrique entre 1,5 et 2 par rapport à l'hydrogène ([5, 11]) ce qui permet une bonne évacuation de l'eau formée. L'humidité des gaz est régulée grâce aux systèmes humidificateur et condenseur.

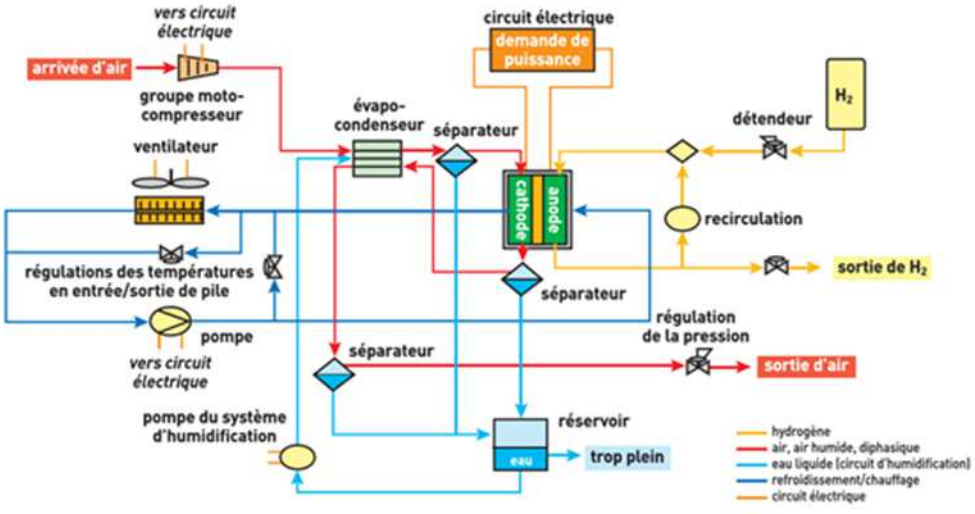

Figure 4 : Schéma simplifié du groupe électrogène Hydro-Gen [12].

1.2. Composition des éléments majeurs d'un stack de PEMFC

1.2.1. La membrane

La membrane, en polymère permettant l'échange de protons entre l'anode et la cathode doit posséder plusieurs caractéristiques [13] :

- une très forte conductivité protonique,
- une conduction électronique nulle,
- une imperméabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène,
- des bonnes stabilités électrochimique, chimique, thermique et mécanique.

Les matériaux les plus utilisés sont les polymères perfluorées comme le Nafion® fabriqué par la société DuPont de Nemours. Leurs principaux avantages sont des conductivités protoniques élevées et une grande durée de vie dans les conditions de fonctionnement de la pile basse température.

Un des inconvénients de ce type d'ionomère est qu'ils ne peuvent être utilisés, à des températures supérieures à 90 °C. Dans ces conditions, l'eau s'évapore et les protons migrent plus difficilement, entrainant une chute des performances de la pile. L'autre inconvénient est lié à la présence de fluor qui complique le traitement de ces polymères en fin de vie.

La recherche abonde sur la synthèse de matériaux alternatifs non-fluorés et certains comme les polyéthersulfones ou les polysulfones sulfonés ([14], [15]) ont déjà été développés. Cependant, peu de polymères connus peuvent rivaliser avec le Nafion® en termes de performances pour l'application en pile à combustible.

Le Nafion® est constitué d'un squelette de structure voisine du polytétrafluoroéthylène (PTFE) composé de groupements CF_n, sur lequel sont greffées des fonctions sulfonées HSO_3. Morphologiquement la membrane contient un réseau de clusters hydrophiles composés des groupes sulfonés contenus dans une matrice carbonée hydrophobe (Figure 5). Le polymère va permettre au Nafion® de remplir la fonction d'isolant électrique, les ions SO_3^- vont jouer le rôle d'échangeur de protons. Le nombre de mole de groupement acide par quantité de polymère défini la masse équivalente du ionomère. L'épaisseur du film de polymère généralement comprise entre 10 et 35 µm pour des membranes renforcées et 100 et 200 µm pour des membranes simples [16] résulte d'un compromis entre les critères précédemment cités.

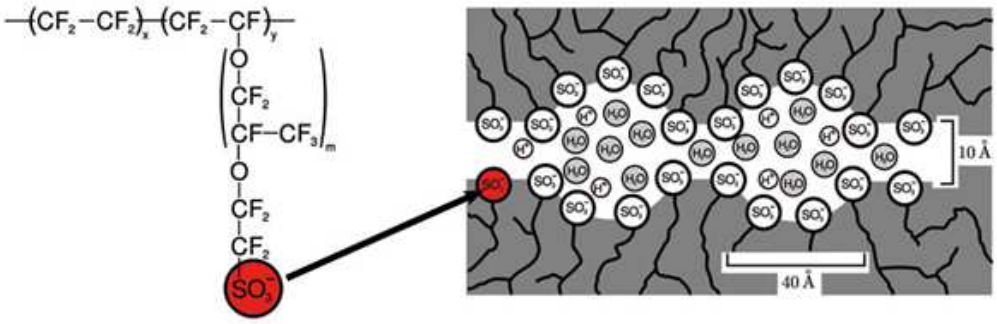

Figure 5 : Structure du Nafion® [17].

Le renfort des membranes en Nafion® est généralement un support en PTFE [18], qui permet une amélioration de leurs propriétés de tenue mécanique à épaisseur équivalente et donc un prolongement de leur durée de vie.

1.2.2. Les couches actives

Les couches catalytiques contenant trois composés (Figure 6) doivent présenter les qualités suivantes :

- une grande surface spécifique catalytique,
- des bonnes conductivités électronique et protonique,
- des bonnes stabilités électrochimique, chimique et mécanique.

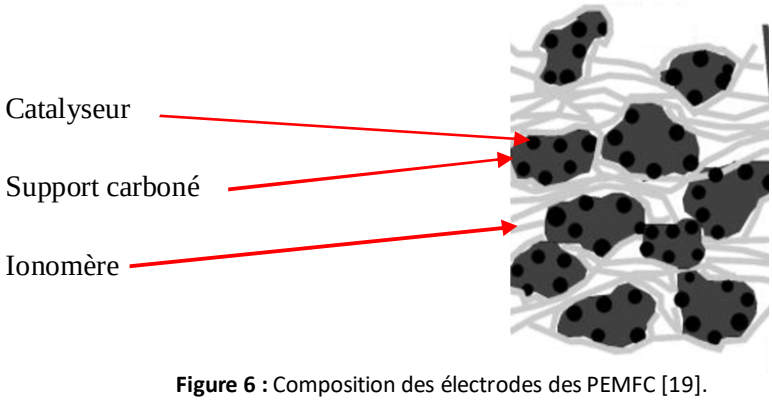

Figure 6 : Composition des électrodes des PEMFC [19].

La catalyse des réactions d'oxydoréduction mises en jeu dans une PEMFC, est assurée par le platine, qui reste à ce jour le meilleur catalyseur en PEMFC [20]. En effet très peu d'éléments peuvent l'égaler en termes de résistance à la corrosion et de performance pour la réaction de réduction du dioxygène.

Pour des applications mobiles, la charge totale de platine prévue dans les couches actives est comprise entre 0,15 et 0,4 $mg.cm^{-2}$ [11]. Cette valeur qui varie selon le type de véhicule (automobile ou bus) est basée sur une estimation prenant en compte les avancées technologiques actuelles concernant la production des catalyseurs de PEMFC. Les charges en platine d'AME commercialisées sont généralement plus élevées (entre 0,6 et 2 $mg.cm^{-2}$ [19, 20, 21, 22]). La taille optimale des particules de platine se situe autour de 4 nm pour une efficacité catalytique maximale. En effet, ces particules doivent être de petite taille afin de maximiser leur surface spécifique, mais une trop faible diminution de la taille entraîne une augmentation de la proportion d'atomes de faible coordination, faisant chuter l'activité catalytique du catalyseur [25].

La présence éventuelle de monoxyde de carbone dans les gaz d'alimentation des piles à combustible provoque une désactivation du platine. Afin de pallier ce problème, du Ruthénium est ajouté notamment lorsque l'hydrogène utilisé a été produit par reformage de combustibles carbonés. A la cathode, le platine peut aussi être utilisé sous forme d'alliages avec un métal de transition de la période 4 du tableau périodique (Cr, Co, Ti, Ni et V). Ces alliages permettent d'accroître la stabilité du catalyseur et d'améliorer l'adsorption et l'activité de réduction du dioxygène. Parmi les métaux, le cobalt permet d'obtenir les meilleures performances en termes d'activité et de stabilité des catalyseurs [26], l'alliage PtCo est donc celui qui est le plus susceptible d'être utilisé en pile à combustible.

Le support catalytique est constitué de très fines particules de noir de carbone, le plus utilisé est le Vulcan XC 72 produit par la société Cabot (diamètre moyen de 50 nm). Ce matériau allie une grande surface spécifique (250 $m^2.g^{-1}$) et une grande fraction de carbone graphitisé permettant la conduction des électrons [27]. Une large gamme de carbones de morphologies différentes (nano-fibres, nano-cages…) [28] a été développée pour le support de nanoparticules de platine. Des alternatives à base d'oxydes métalliques [27, 28, 29] sont également en voie d'étude afin d'obtenir de meilleures performance concernant la résistance à la corrosion de ces supports.

Les particules de carbone platiné sont agrégées grâce au même ionomère que celui utilisé dans la membrane (souvent du Nafion®) qui représente environ 30% de la masse de l'électrode. [18, 30, 31]. Le second rôle du polymère sulfoné est d'améliorer le transfert des protons au travers des couches actives. En effet, les réactions électrochimiques ont lieu au niveau des points de contact triple entre le catalyseur, le support conducteur électronique et l'ionomère conducteur ionique. L'épaisseur des couches actives varie de 400 nm à 20 µm selon les techniques d'élaboration employées.

1.2.3. Les couches de diffusion des gaz

Les couches de diffusion des gaz permettent l'acheminement des espèces chimiques entre les plaques bipolaires et les couches actives. Elles assurent en partie la conduction des électrons au sein de la pile à combustible. Les caractéristiques qu'elles doivent présenter sont :

- une hydrophobicité,
- une bonne perméabilité aux gaz,
- une bonne conductivité électronique,
- une bonne stabilité électrochimique, chimique et mécanique.

Les supports des couches de diffusion des gaz sont produites à partir de fibres de carbone tressées (Figure 7.a) ou agglomérées Figure 7.b).

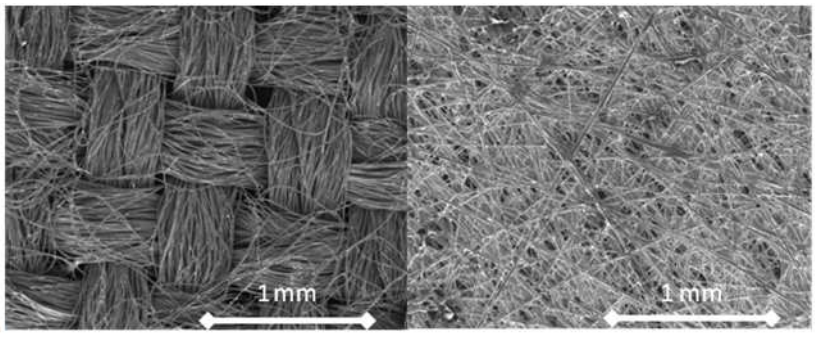

Figure 7 : Structure de la couche de diffusion des gaz (a. tissu carbone et b. papier carbone) [34].

Ces supports sont traités en surface par du PTFE afin de les rendre hydrophobes pour faciliter l'évacuation de l'eau produite à la cathode et l'humidification de la membrane. Les GDL contiennent également une microcouche de diffusion composée de particules de carbone traitées avec du PTFE.

Cette couche permet de créer un contact plus intime entre la GDL et la couche catalytique. L'épaisseur totale de la couche de diffusion est comprise entre 100 et 300 µm.

1.2.4. Le support d'AME

Le support en polymère fixé sur les bords de la membrane permet le maintien de l'AME et son positionnement entre les plaques bipolaires. Ce support de couleur jaune sur la Figure 8 peut être fabriqué à partir de différents polymères comme le silicone [35].

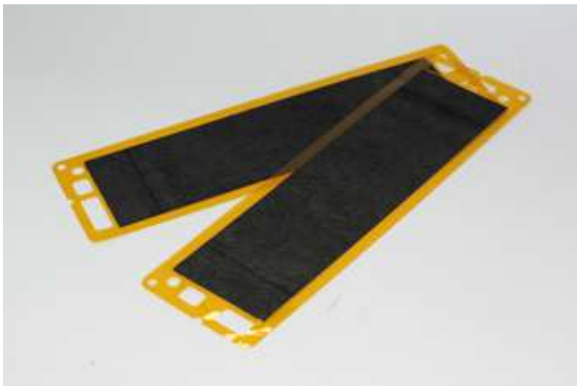

Figure 8 : Photographie d'un assemblage membrane électrodes de PEMFC.

1.2.5. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires doivent allier les caractéristiques suivantes :

- des bonnes conductivités électronique et thermique,
- une bonne tenue mécanique,
- une bonne résistance à la corrosion,
- une faible masse pour les applications mobiles.

Les compositions les plus utilisées pour la fabrication des plaques bipolaires sont les suivantes [36] :

- les alliages métalliques (acier inoxydable),
- le graphite,
- les composites (graphite dans une matrice polymère, métaux enduits d'un matériau conducteur…).

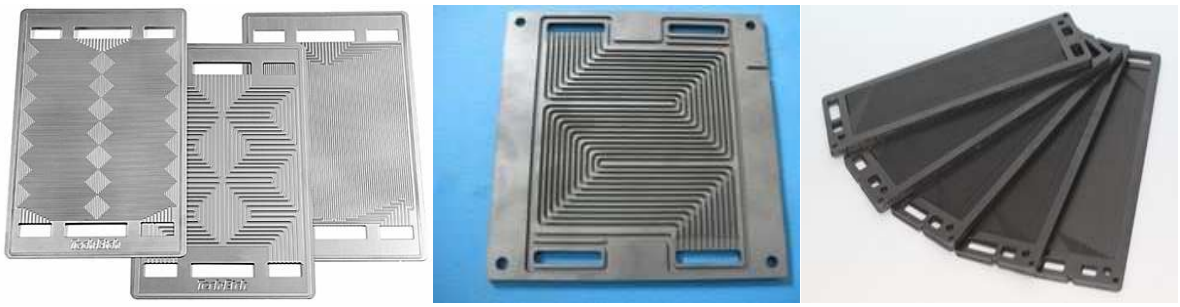

Figure 9 : Plaques bipolaires (de gauche à droite : acier, graphite et composite).

L'utilisation de graphite ou graphite composite permet d'obtenir de meilleures performances en termes de résistance à la corrosion, densité et conductivité. En contrepartie ces matériaux sont plus fragiles et plus perméables vis-à-vis de l'hydrogène en comparaison avec les plaques métalliques.

Des canaux sont présents à la surface des plaques bipolaires (Figure 9) pour permettre la circulation des différents fluides. La forme des plaques et la disposition des canaux ont une influence sur les performances de la pile à combustible.

1.3. Production des AME de PEMFC

Les principales étapes de la production de l'AME représentées sur la Figure 10 sont détaillées dans cette partie.

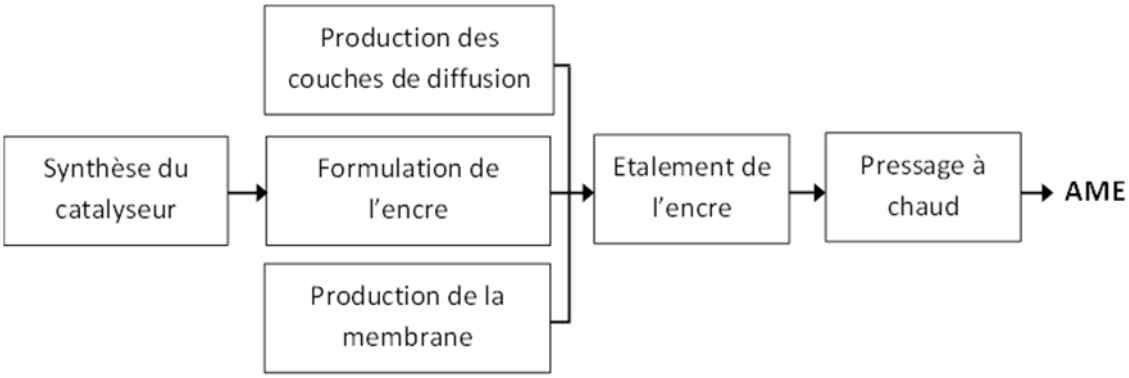

Figure 10 : Voie de production globale d'AME de PEMFC.

1.3.1. Production du support de catalyseur

Seule la production de particules de noir de carbone est expliquée dans cette partie car elles très majoritairement utilisées pour le support des nanoparticules de platine dans les électrodes de PEMFC. Les noirs de carbone peuvent être produits par deux voies [26, 35, 36] :

- la combustion incomplète d'hydrocarbures (procédé "*furnace*"),
- décomposition thermique d'hydrocarbures (procédés acétylène ou plasma).

Actuellement, 95% de la fabrication des noirs de carbone est assurée par le procédé baptisé "*furnace*" décrit dans cette partie. Un mélange d'hydrocarbures est amené en continu dans un four à environ 1400 °C, où une réaction de pyrolyse est conduite. Les autres produits formés par ce procédé sont du monoxyde et dioxyde de carbone, de l'eau et des hydrocarbures imbrûlés. En jouant sur les paramètres (température du four, nature des hydrocarbures de départ, etc.), on peut modifier les caractéristiques du produit final (taille des sphéroïdes obtenues, taux de graphitisation, morphologie des agrégats).

1.3.2. Production des catalyseurs en platine

De nombreuses techniques ont été développées pour la production de nanoparticules de platine, celles qui sont détaillées dans cette partie ont déjà été utilisées pour la production de catalyseurs de PEMFC. Le dépôt de particules sur carbone doit dans certains cas être intégré à la synthèse (méthode d'imprégnation réduction) ou peut être réalisé séparément. La nature du support [27] et son éventuel prétraitement [37] ont une influence sur la dispersion des particules.

La méthode d'imprégnation réduction :

Cette méthode est la plus utilisée industriellement pour la production de catalyseurs. Le support est imprégné avec un sel métallique en solution après dissolution de précurseurs comme $(NH_4)_2PtCl_6$ [39] ou H_2PtCl_6 [40]**.** Puis une étape de séchage par chauffage est réalisée avant la réduction du métal en phase gazeuse par de l'hydrogène. Le platine peut aussi être directement réduit en solution après l'imprégnation chimique par ajout progressif d'une solution de $NaBH_4$ ou HCOOH [40]. La réduction du platine peut éventuellement être précédée d'une étape de précipitation du sel métallique par ajout d'un sel d'ammonium comme le chlorure d'ammonium ([39, 40]).

La méthode carbonyle [43]**:**

Un sel de platine et de l'acétate de sodium sont dissous dans du méthanol et placé sous agitation en atmosphère inerte afin d'évacuer le dioxygène. Ensuite le mélange réactionnel est placé sous atmosphère de monoxyde de carbone à 50 °C sous agitation pendant 20 h. La suspension formée est ensuite placée sous atmosphère inerte, puis le support carboné est ajouté, l'imprégnation est réalisée pendant 12 h sous agitation.

Les méthodes colloïdales :

La synthèse de nanoparticules de platine par des voies colloïdales a été amplement explorée. Les méthodes développées détaillées ci-après peuvent être regroupées en quatre catégories.

- Synthèse colloïdale en milieu majoritairement aqueux :

La synthèse peut être effectuée après dissolution du précurseur de platine dans un mélange méthanol/eau en présence d'un surfactant, dans ce cas la réduction est réalisée entre 60 et 90 °C [44]. Le sel de platine peut aussi être dissous dans une phase aqueuse contenant un mélange de surfactants [45]. Ensuite un réducteur fort est introduit en goutte à goutte jusqu'à la réduction complète du platine. Enfin le support carboné dispersé dans du méthanol est ajouté.

- Synthèse "*water-in-oil*" [43, 44] :

Une microémulsion stabilisée par un tensioactif (BRIJ 30) est formée par dispersion d'une solution aqueuse contenant un sel de platine dans une phase continue contenant un alcane. Après formation de la solution colloïdale, la synthèse de nanoparticules a lieu par ajout d'un agent réducteur en excès. Le support carboné est alors ajouté après la synthèse.

- Synthèse polyols [48]:

Pour réaliser ce type de synthèse, un sel de platine est dissous dans un mélange contenant de l'eau et un polyol (éthylène glycol) par agitation pendant 1 h. Le pH est ajusté à des conditions basiques avec de la soude puis la synthèse est réalisée à 160 °C sous reflux pendant 3 h. La solution est laissée à refroidir jusqu'à la température ambiante sous agitation pendant 12 h. Lors de cette synthèse, les polyols jouent le rôle de solvant et de réducteur. La réduction du Pt va entraîner la formation d'acide glycolique sous la forme d'ions glycolates en solution basique. Ces anions s'adsorbant à la surface des particules de platine permettent leur stabilisation.

- Synthèse de type "Bönnemann" [49] :

Un sel de platine est dissous dans du tétrahydrofurane et placé sous agitation en atmosphère inerte, la réduction est effectuée par ajout progressif d'un composé organométallique (tétraoctylammonium triéthylborohydrure), jouant le rôle de tensioactif et de réducteur. Les nanoparticules de platine sont déposées par imprégnation lors de l'ajout du support carboné à la solution colloïdale. L'imprégnation se déroule jusqu'à évaporation complète du solvant sous agitation par ultrasons. L'élimination du tensioactif est, dans ce cas, réalisée par calcination à 300 °C pendant 1,5 h, puis un lavage à l'eau permet d'évacuer les traces d'halogénures.

La méthode par réduction UV [48, 49]:

Dans ce cas le support est dispersé dans une phase aqueuse sous ultrasons puis un sel de platine est ajouté avec un alcool (éthanol ou isopropanol) et la solution est placée sous agitation. Des rayons ultra-violets sont émis par une lampe (à vapeur de mercure) permettant la réduction des particules de platine et l'oxydation de l'alcool sacrificiel donneur d'électrons.

Le plaquage par électrolyse :

Un courant appliqué entre deux électrodes plongées dans un électrolyte va permettre la déposition de nanoparticules de platine sur des particules de carbone. Un sel de platine est dissous dans l'électrolyte aqueux puis la synthèse des particules de catalyseur va être réalisée par électro-réduction pulsée [52]. Le platine peut également être introduit sous forme d'électrodes métalliques, un courant électrique alternatif va alors entraîner la décohésion de particules qui vont ensuite se fixer sur le carbone [53].

La méthode de déposition en phase vapeur [54] **:**

De l'acétylacétonate de platine ($(CH_3COCHCOCH_3)_2Pt$) et le support carboné sont mélangés puis chauffés à 200 °C dans un tube horizontal (tube à quartz) placé sous vide (environ 600 Pa). Le précurseur de platine est alors évaporé puis déposé sur le carbone. Un traitement thermique à 250 °C sous atmosphère inerte permet ensuite la décomposition du précurseur.

La méthode par atomisation [55] **:**

Une cible en platine est polarisée négativement, puis bombardée par des ions provenant d'un plasma d'argon. La très grande vitesse de collision des ions sur la cible va provoquer la pulvérisation de particules de platine puis leur fixation sur le substrat en carbone.

Les méthodes présentées peuvent aussi être couplées, par exemple, la photoréduction du platine peut avoir lieu en présence de surfactants afin de maîtriser la taille des particules synthétisées [54, 55]. D'autres voies basées sur les techniques présentées ont également été développées pour la synthèse de particules de différentes morphologies permettant une modification de leur activité catalytique (cœur coquille, octahèdre…) [58] celles-ci ne seront pas détaillées dans un souci de simplification.

La majorité des techniques de synthèse de nanoparticules de platine présentées ont été développées en phase liquide. Dans ce cas l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) est utilisé comme précurseur mais il peut être remplacé par d'autres sels de platine ($(NH_4)_2PtCl_6$, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, $Na_6[Pt(SO_3)_4]$…) [59]. Les techniques exposées ci-avant sont également adaptables pour la production des alliages catalytiques à base de platine.

La stabilisation des particules de platine sous forme de colloïdes avec un tensioactif permet d'éviter leur agrégation. Cependant, sa présence peut affecter négativement les performances des catalyseurs [45]. Son élimination peut être réalisée par traitement thermique en atmosphère inerte, par centrifugation ou par lavage avec un solvant organique. La dernière solution est préférable car elle est efficace et ne provoque pas d'altération du catalyseur [60].

1.3.3. Production de la membrane

Le Nafion® $[CF_2=CFO-C_3F_6-O-C_2F_4-SO_2F]n$,, qui compose la membrane est produit par copolymérisation du tetrafluoroethylene et d'un fluorure de sulfonyle perfluoroalkylé [61]. Ensuite, un procédé d'extrusion permet sa mise en forme à l'échelle industrielle. Enfin, les groupes sulfoniques sont hydrolysés à température élevée par réaction avec une solution de NaOH ou de KOH et l'ionomère est converti sous la forme H^+ avec un acide fort comme l'acide nitrique. Les membranes sont dans certains cas converties sous forme K^+ avant la fabrication des AME puis reconverties sous leur forme acide afin de limiter le phénomène de gonflement en présence de solvants organiques [62].

Un autre procédé a été plus récemment développé en prévision de production de membranes renforcées à grande échelle [9]. Dans ce procédé, la membrane est mise en forme par imprégnation du renfort en PTFE par l'ionomère par trempage dans une solution de Nafion® puis séchage. Ces deux opérations sont répétées une seconde fois afin de maîtriser l'état de surface et l'épaisseur de la membrane. La solution de Nafion® est composée d'eau, d'alcools, de tensioactif et éventuellement d'un plastifiant. Les films de membrane produits sont hydratés par trempage dans de l'eau bouillante avant d'être utilisés.

1.3.4. Production des couches de diffusion des gaz

Les couches de diffusion sont composées de papier carboné [63] ou de tissus carboné [64], imperméabilisés par du PTFE. Le papier carboné est fabriqué par carbonisation de fibres de carbone agrégées avec environ 15% d'une résine phénolique [65]. Le tissu de carbone est fabriqué par tissage de fibres de carbone. Les fibres de carbone utilisées pour la production de ces deux supports sont fabriquées par filage et étirage de divers précurseurs produits à partir d'hydrocarbures [66].

Le procédé permettant la fabrication de papier carbone comprend les quatre étapes suivantes :

- la graphitisation des fibres à une température d'environ 2000 °C,
- l'agglomération de fibres de carbone par de la résine,
- le moulage et la cuisson à 70 °C afin d'obtenir une forme plane,
- la carbonisation (pressage à chaud à 70 °C et 50 bars) et la graphitisation (environ 1500 °C).

Le tissu de carbone est produit en trois étapes :

- l'oxydation des fibres entre 150 et 250 °C,
- le tissage,
- la graphitisation à une température d'environ 2000 °C.

Une couche microporeuse constituée de noir de carbone traité avec du PTFE, est ensuite appliquée sur un des deux types de supports carbonés. Les particules de noir de carbone sont mélangées à une dispersion de PTFE dans de l'eau, de l'isopropanol et du glycérol. Le mélange est placé sous ultrasons puis imprimé sur le support carboné avec un des procédés d'impression (§1.3.5). Le tout est ensuite pressé à chaud (80 °C) afin d'agglomérer la couche de diffusion.

1.3.5. Production des AME

Les AME sont élaborée à partir d'une encre catalytique appliquées selon trois manières [67] :

- directement sur la membrane,
- directement sur les couches de diffusion des gaz,
- sur un autre substrat suivi du transfert vers la membrane [68].

La dernière méthode permet d'éviter le gonflement du Nafion® qui est problématique lors de l'application et du séchage de l'encre catalytique. La membrane couverte d'électrodes est appelée CCM (catalyst coated membrane) alors que les assemblages couches de diffusion/électrodes sont nommés CCB (catalyst coated backing).

L'encre est formulée en mélangeant les composants suivants :

- le catalyseur supporté (Pt/C),
- l'ionomère liant (Nafion® en solution organique à 5% en masse),
- des solvants (eau, alcools…),
- éventuellement un ou plusieurs additifs (formeurs de pores, agents dispersants).

La viscosité de l'encre peut être adaptée en faisant varier sa composition selon le type de procédé mis en œuvre pour le dépôt des couches actives. Des exemples de formulation d'encre sont donnés dans le Tableau 2. La nature des solvants utilisés a une forte influence sur la microstructure des électrodes des PEMFC [69]. Le dépôt des couches actives peut être effectué selon trois procédés décrit ci-après.

		Sérigraphie	Jet d'encre	Flexographie
Catalyseur	Pt/C	5,4%	1,3%	18%
Ionomère	Nafion	1,8%	0,6%	7%
Solvants	Cyclohexanol	49%	/	/
	Eau	/	5%	33%
	Ethylene glycol	43%	/	/
	Glycerol	/	17%	/
	Isopropanol	/	70%	/
	Propanol	/	6%	42%
Viscosité de l'encre (Pa.s)		0,1 - 10	0,01	0,01 - 0,05

Tableau 2 : Exemple de composition d'encre pour la fabrication des couches actives selon les trois types de procédés (taux exprimés en pourcentages massiques) [60, 68, 69] .

Impressions jet-d'encre [72] :

Le développement de la technique d'impression jet d'encre pour la fabrication d'électrodes de PEMFC a été récemment initié (2007) [70]. Dans ce procédé (Figure 11), une encre très fluide est éjectée sous forme d'un aérosol vers le substrat sans contact physique. Le passage de l'encre au travers une buse permet sa dispersion en très fines gouttes (10^{-12} L) sur un substrat. Les procédés d'impression "goutte à la demande" permettent de maîtriser la qualité de l'impression tout en réduisant les pertes d'encre grâce à des systèmes d'éjection des gouttes piézoélectrique ou thermique.

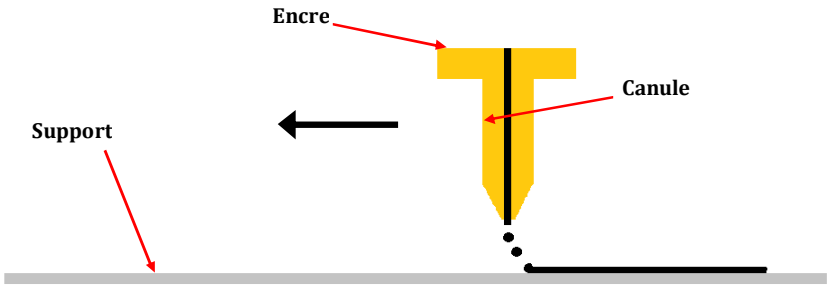

Figure 11 : Schéma de principe de l'impression par jet d'encre.

Dans le procédé électro-spray très proche de l'imprimante classique, les gouttelettes d'encre sont chargées électriquement lors du dépôt sur le substrat. Pour cette technique la canule utilisée pour le procédé d'impression jet d'encre est remplacée par un électro-nébuliseur. Celui-ci permet la formation et l'ionisation des gouttelettes d'encre par application d'une grande différence de potentiel par rapport au substrat [73], les gouttelettes sont alors mieux dispersées. De plus un meilleur contrôle de la direction d'éjection est rendu possible grâce à la régulation du champ électrique appliqué.

Impression par sérigraphie [62] :

Dans ce procédé (Figure 12), l'encre sous forme de pâte très visqueuse est étalée à l'aide d'une raclette sur un substrat en bande au travers une empreinte maillée.

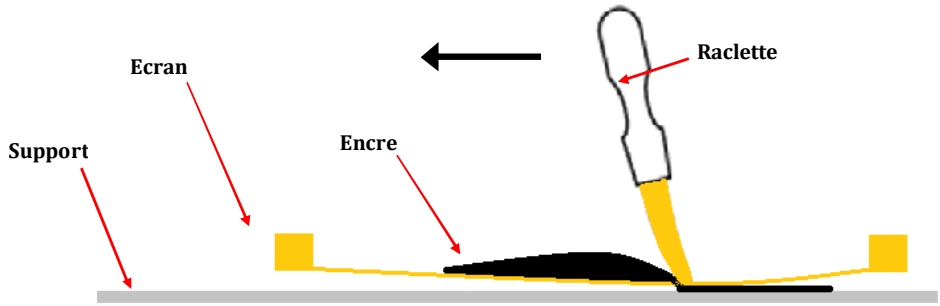

Figure 12 : Schéma de principe de l'impression par sérigraphie.

Impression par flexographie [71] :

L'encre est déposée sur un cylindre (anilox) puis transférée sur un autre cylindre (porte cliché) sur lequel sont gravées les empreintes correspondant aux formes des électrodes (voir Figure 13). Les couches actives sont alors imprimées par contact sur le substrat sous forme de bande. Le cylindre anilox est un cylindre métallique couvert par une couche métallique ou en céramique gravée de microcellules. La vitesse de transfert de l'encre entre l'anilox et le cylindre porte cliché dépend du nombre et de la géométrie des cellules présentes à sa surface.

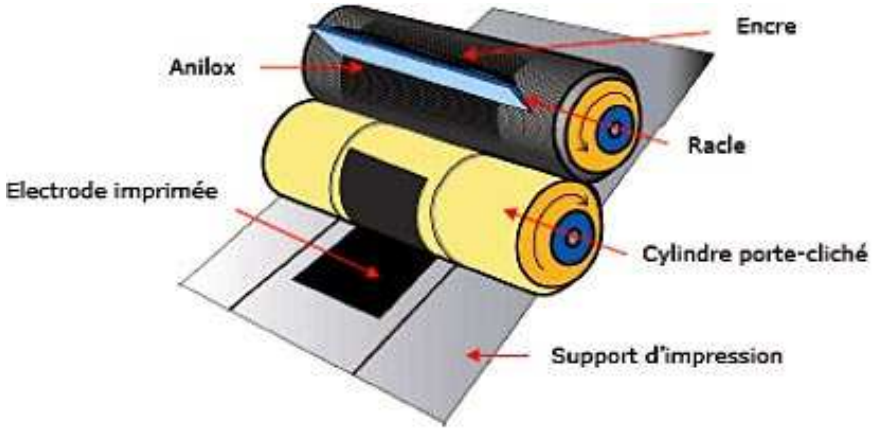

Figure 13 : Schéma de principe de l'impression flexographique [74].

De grandes vitesses de dépôt des couches actives peuvent être atteintes en utilisant les procédés d'impression par flexographie et sérigraphie qui sont plus adaptés à une utilisation industrielle [71]**.** Par contre, l'impression par jet-d'encre et flexographie permettent un meilleur contrôle de l'épaisseur du dépôt.

A la suite du dépôt des couches actives, toutes les couches sont assemblées par pressage à chaud à une pression entre 50 et 200 bars et à une température comprise entre 80 et 120 °C ([67, 73, 74]).

Les performances de la pile à combustible seront fortement impactées par la microstructure de l'électrode, formée durant l'étape de séchage. La vitesse de séchage doit être intiment liée aux types de solvants utilisés dans la formulation de l'encre catalytique. En effet, un temps d'assemblage trop court entraînera le craquèlement de la couche active [67]. Une vitesse de séchage trop élevée entraînera des défauts d'adhérence entre les couches de l'AME ou provoquera l'agglomération les particules de catalyseur [69].

1.4. Dégradation des PEMFC

Au cours de leur fonctionnement, les PEMFCs subissent divers types de dégradations conduisant à la baisse de leurs performances et pouvant impacter leur fiabilité. Pour les systèmes embarqués, une chute de tension maximale acceptable de 10% a été fixée par le département de l'énergie américain (USDOE) [77]. A l'heure actuelle, des durées de vie allant jusqu'à 3900 h sont obtenues. A long terme, pour l'application automobile, une durée de vie minimale de 5000 h est visée pour un nombre de cycle arrêt/démarrage supérieur à 5000 [77].

Les processus de dégradation, dus aux conditions de fonctionnement des PEMFCs sont accentués par des variations locales ou globales de paramètres au sein des AME (concentration en réactifs, humidité, potentiel, température…) [78]. Ils se produisent lors du fonctionnement stationnaire des systèmes et sont accélérés lors des phases transitoires.

En effet, lors des démarrages et arrêts du système, les variations de concentrations en réactifs ou globales (le long des canaux des plaques bipolaires) ou locales (entre les canaux), entrainent des différences d'activation entre les cellules électrochimiques. La production de courant, provoque des réactions d'oxydation parasites au niveau des cellules non alimentées en hydrogène.

En fonctionnement stationnaire, l'accumulation d'eau au niveau des électrodes peut également entraîner des "faims" en combustible.

Enfin, la qualité du refroidissement peut provoquer des disparités de températures dans les AME.

Ces changements macroscopiques de conditions impactent les structures microscopiques des éléments constituant les PEMFCs, ils auront donc un impact sur l'état des AME en fin de vie. Cette partie regroupe ainsi les principaux mécanismes de dégradations pouvant être observées au sein des AME, à la fois au niveau de la membrane et des catalyseurs.

1.4.1. Dégradation des couches catalytiques

Le vieillissement des catalyseurs Pt/C est principalement dû à quatre phénomènes pouvant être couplés (Figure 14) :

- la corrosion du support carboné,
- la coalescence des nanoparticules de platine et le mûrissement d'Ostwald (non dissociés),
- la migration de platine vers la membrane.

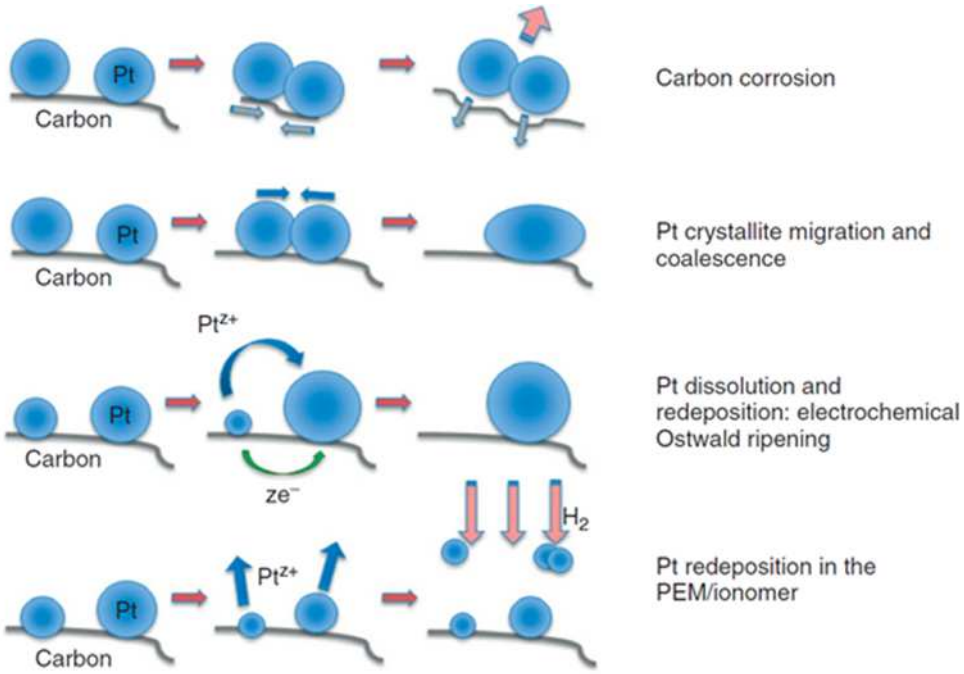

Figure 14 : Schéma des quatre principaux processus de dégradation des catalyseurs Pt/C [78].

La corrosion du carbone a principalement lieu à la cathode du fait de la présence d'oxygène et d'eau en conditions de potentiels élevés. Le carbone est ainsi converti sous sa forme monoxyde ou dioxyde gazeux selon les réactions suivantes pour des potentiel supérieurs à 0,207 V vs.ESH, entraînant le détachement des particules de catalyseur [79] :

$$C + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + CO_2 + 4e^- \quad (E_0 = 0{,}207\ V\ vs.\ ESH) \qquad \textbf{Réaction [4]}$$

$$C + H_2O \rightarrow 2H^+ + CO + 2e^- \quad (E_0 = 0{,}518\ V\ vs.\ ESH) \qquad \textbf{Réaction [5]}$$

Cependant, ces réactions sont très lentes dans les conditions de fonctionnement de la pile à combustible : 60-90 °C et 0,9 V vs. ESH. Le support carboné peut aussi subir une oxydation en surface entraînant une réduction de son hydrophobicité du fait de la formation de groupement oxygénés [18].

La migration de particules de platine (cristallites) peut être suivie de leur coalescence sans qu'une dissolution soit mise en jeu. La dissolution des particules de platine de plus petites tailles (moins stables que les plus volumineuses) peut également se produire pour les mêmes raisons que celles entraînant la corrosion du carbone, les cations formés peuvent se redéposer sur des particules de taille plus importante (mûrissement d'Ostwald). Les deux processus précédents correspondent à une réduction de l'énergie de Gibbs de nanoparticules thermodynamiquement peu stables vers un état plus stable. Ils entraînent donc une chute de la surface catalytique du fait de l'augmentation de taille moyenne des particules. Ces deux phénomènes conduisant à des changements différents de la distribution en taille des particules de platine, sont difficilement distingués.

La dissolution des nanoparticules de platine peut être suivie d'une redéposition dans la membrane du fait de la réduction par l'hydrogène ayant diffusé dans le polymère [80]. Les particules ainsi formées ne sont plus électrochimiquement actives car elles ne constituent plus un point triple. A ce jour, ce phénomène n'a pas pu être quantifié, la quantité de platine migrant vers la membrane n'est donc pas connue.

De façon générale, le vieillissement des catalyseurs est entraîné par une délocalisation et une croissance des nanoparticules de platine. Durant le fonctionnement de la pile à combustible, la perte de platine contenu dans les AME est très faible (estimation à 1% de la charge totale [9]).

1.4.2. Dégradation de la membrane

Deux des caractéristiques de la membrane échangeuse de proton peuvent être impactées lors du fonctionnement des PEMFC [78] :

- capacité d'échange,
- résistance mécanique.

La dégradation de la membrane peut être liée au vieillissement des catalyseurs. En effet, la dissolution du platine et/ou d'éventuels métaux alliés comme le cobalt entraîne la formation de cations pouvant migrer vers la membrane. S'ils ne sont pas réduits ces ions vont être fixés au niveau des groupements SO_3^-, provoquant une chute de la conductivité protonique du polymère.

La résistance mécanique de la membrane peut évoluer lors du fonctionnement des PEMFC. En effet, des trous peuvent être formés dans des conditions de stress mécanique du fait de la compression de stack contre les canaux de la plaque bipolaire ou du fait de différence d'humidité provoquant le gonflement ou la rétraction du polymère. Le taux d'initiation de trous au sein de la membrane diminue avec l'augmentation de sa teneur en eau. La membrane peut également subir des dégradations chimiques du fait de réaction radicalaires en présence de peroxydes dont l'origine est controversée. Enfin, elle peut être dégradée thermiquement du fait de point chauds causés par la réaction d'oxydation directe de l'hydrogène ayant diffusé vers la cathode. Par ailleurs, la résistance de la membrane est fortement réduite à cause de la présence de cations métalliques en interaction avec les groupements sulfonés.

1.4.3. Dégradation des couches de diffusion et des plaques bipolaires

Les couches de diffusion des gaz subissent une perte de masse et une diminution de l'hydrophobicité et de la conductivité au cours de l'utilisation des piles à combustible. Ces chutes de performances sont dues à l'oxydation du carbone provoquant une perte du PTFE en surface.

Les plaques bipolaires métalliques en acier inoxydable qui sont les plus utilisées peuvent subir des phénomènes de corrosion du fait des conditions de fonctionnement dans les stacks de PEMFC [18]. Ces éléments soumis à un stress mécanique en compression pour assurer l'étanchéité du système peuvent aussi être déformés.

2. Criticité du platine, contexte économique et problématique

2.1. Le platine

2.1.1. La production du platine

Le platine est un métal très rare dans la croûte terrestre et sa teneur dans les minerais est faible (quelques grammes par tonne), ce qui rend son exploitation coûteuse. Son raffinage est effectué dans des procédés combinant la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie [81].

Fin 2012, les réserves mondiales en platine disponible étaient estimées à environ 14 000 t [82] (les ressources totales mondiales en platine sont d'environ 40 000 t). La majorité des mines de platinoïdes se situent en Afrique du Sud (95% du platine mondial), cependant, quelques gisements sont présents en Russie et en Amérique du Nord (Figure 15 et Tableau 3).

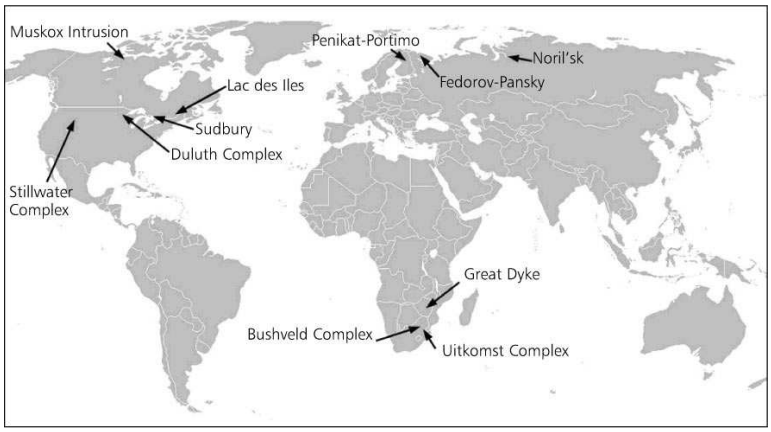

Figure 15 : Localisation des réserves mondiales en platinoïdes [83].

Etat	Part des réserves mondiales (%)
Afrique du Sud	95,3
Russie	1,7
Etats-Unis	1,4
Canada	0,5
Autres pays	1,2

Tableau 3 : Réserves mondiales en platinoïdes [84].

Le platine est généralement associé à d'autres platinoïdes dans deux types de gisements [82] :

- les gisements à platinoïdes dominants et assez peu de sulfures, où la teneur en platine domine généralement celle en palladium et comprenant peu de nickel et de cuivre : Bushveld (Afrique du Sud), Great Dyke (Zimbabwe), Stillwater (USA),
- les gisements de nickel-cuivre sulfurés, avec platinoïdes en sous-produits, où la teneur en palladium dépasse généralement celle en platine : Norilsk-Talnakh (Russie), Sudbury (Canada).

La production mondiale de platine primaire raffiné n'a cessé d'augmenter jusqu'en 2005 pour atteindre un maximum annuel de presque 200 t (Figure 16). Elle n'a ensuite cessé de chuter entre 2005 et 2014 jusqu'à atteindre un minimum en dessous des 140 t par an du fait de plusieurs facteurs. En 2015 sa production a commencé à ré-augmenter à une valeur de 171 t pour l'année [85]. La baisse de production du platine a été due à la fermeture d'exploitations minières illégales et à une forte baisse de son prix, obligeant certaines sociétés à vendre à perte [86]. Plus récemment, des grèves de mineurs en Afrique du Sud ont entraîné une réduction de la production mondiale en 2014 [87].

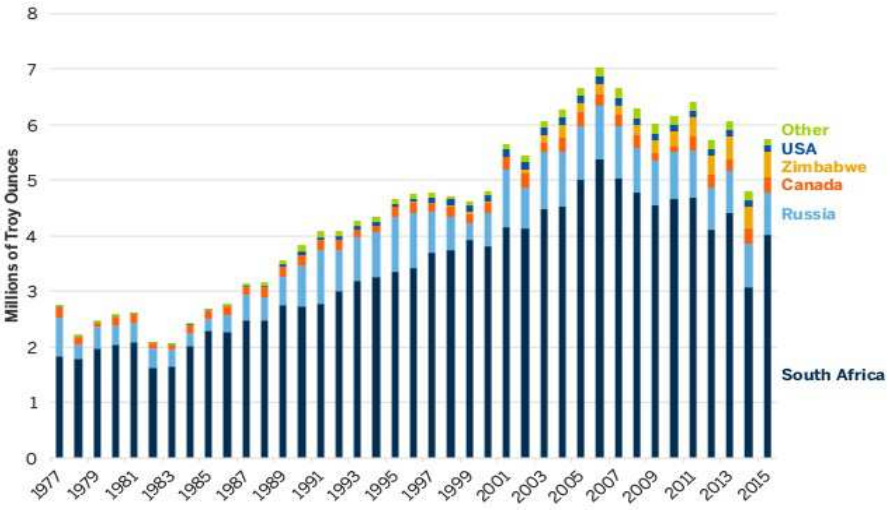

Figure 16 : Evolution de la production de platine par région entre 1977 et 2015 [88].

2.1.2. L'utilisation du platine

De nos jours, la majeure partie du platine extrait (42% de la consommation mondiale), est destinée à la fabrication de pots d'échappement pour l'industrie automobile (Tableau 4). Dans ce cas, il est utilisé comme catalyseur solide afin de réduire l'impact des rejets gazeux sur l'environnement. La quantité de platine secondaire (platine recyclé) utilisée pour la production de nouveaux catalyseurs représente 34% de la demande mondiale de ce secteur pour l'année 2015.

Le deuxième consommateur mondial de platine est la bijouterie (35% de la consommation). Le recyclage des bijoux permet de recouvrir 7% de la demande mondiale en platine pour cette utilisation.

Les autres applications industrielles représentent 20% de la demande mondiale en platine, parmi celles-ci, on retrouve principalement les deux secteurs suivants par ordre d'importance :

- industrie chimique (production de catalyseurs de réaction),
- électronique (production de composants).

Le taux de recyclage du platine destiné aux utilisations industrielles, autres que la fabrication de pots d'échappement, est inférieur à 1%.

Le complément du platine extrait est utilisé en tant que réserve de valeur sur les marchés financiers.

	Pots catalytiques	Bijouterie	Industrie	Investissement	Total
Demande (t)	97	81	45	7	230
Recyclage (t)	33	15	<1	/	48
Taux de recyclage	34%	18%	<1%	/	21%

Tableau 4 : La consommation et le recyclage du platine par secteur [85].

La demande mondiale en platine s'élève à 230 t en 2015 alors que son recyclage représente seulement 21% cette valeur. Aujourd'hui, le marché du platine est déficitaire du fait de la baisse de la production mondiale. Cependant, les stocks qui s'élevaient aux alentours des 90 t en 2014 permettent de combler le manque.

Si les PEMFC sont développées à l'échelle industrielle, une demande non négligeable en platine pour la production d'électrodes de piles à combustible viendra s'ajouter à la consommation actuelle. En considérant une charge de platine dans le stack de 0,22 $mg.W^{-1}$ pour un système de propulsion d'automobile développant 80 kW, les réserves mondiales de platine permettraient la production de moins de 800 millions de véhicules (le parc mondial étant supérieur à 1 000 millions de voitures).

2.1.3. Le prix du platine

Le prix du platine est globalement en augmentation depuis les 15 dernières années mais il reste néanmoins très volatil (Figure 17). En effet son cours dépend beaucoup du contexte économique et géopolitique mondial. Son extraction et son raffinage étant très coûteux énergétiquement, le prix de ce métal est fortement influencé par le prix de l'énergie. De plus, la majorité de la production étant assuré par quelques sociétés minières en Afrique du Sud, le prix du platine est fortement dépendant de leur situation. Des mouvements sociaux ont provoqué une baisse de la production mondiale en 2014. La chute brutale du prix du platine en 2008 a été causée par la baisse globale du prix des matières premières et par le recul du marché de l'automobile. La récente baisse globale du cours du platine depuis 2011 est due à la hausse du dollar américain et au désintérêt des investisseurs vis-à-vis de ce métal [87].

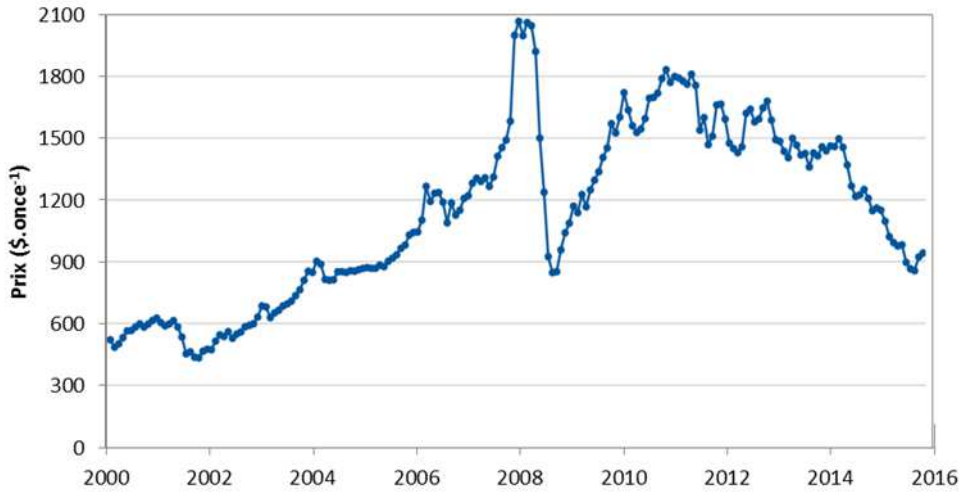

Figure 17 : Evolution du cours du platine depuis 2000 en US$.$once^{-1}$ (1 once ≈ 31 g) [89].

2.2. Le marché des PEMFC

2.2.1. Commercialisation des piles à combustible

Le marché mondial des piles à combustible de type PEMFC est encore très peu développé mais la commercialisation de ces systèmes a déjà débuté. En 2014, le nombre de systèmes de piles à combustible vendues dans le monde a quasiment atteint 105 000 unités, la part des PEMFC sur le marché représente aujourd'hui plus de 80% de cette valeur. En comparant les ventes de piles à combustible en puissance électrique fournie, les PEMFC couvrent plus d'un tiers du marché mondial, permettant la production d'environ 80 MW d'électricité.

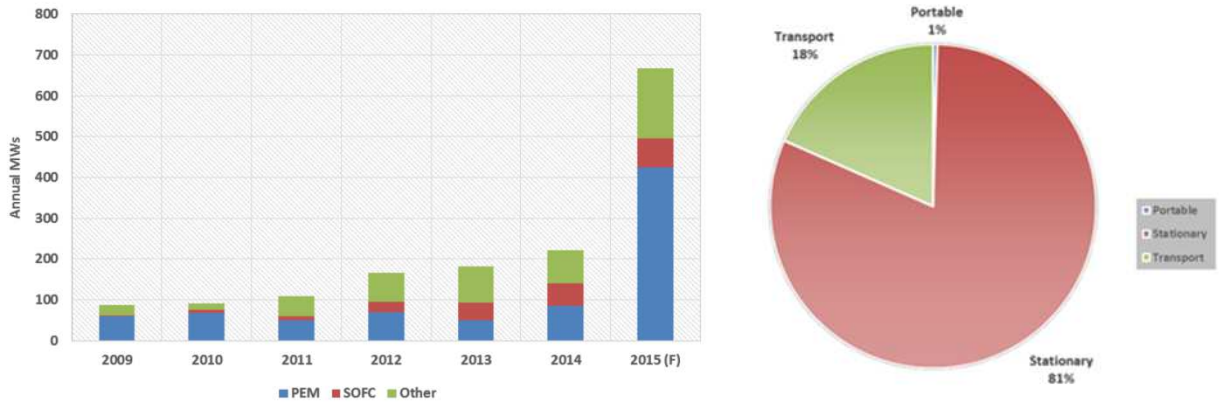

Figure 18 : Ventes mondiales de PAC en puissance fournie en 2014 (par technologie et par application) [90].

Aujourd'hui, l'utilisation des piles à combustible couvre peu de domaines, cependant quelques systèmes sont déjà commercialisés pour diverses applications ([2, 89, 88]) :

- PAC stationnaires d'une puissance de 500 W à 3 MW (installations personnelles et industrielles, sauvegarde de données …),
- PAC embarquées d'une puissance de 100 à 200 kW (chariots élévateurs, bus, voitures...),
- PAC portables d'une puissance de 5 W à 20 kW (lampes, petits générateurs…).

La Figure 18 montre que la production de PAC est en augmentation entre 2009 et 2012. Les systèmes de piles à combustibles sont de plus en plus destinés à l'alimentation électrique de systèmes peu consommateurs d'énergie (alimentations portables et embarquées).

En France, quelques entreprises ou filiales produisent des piles à combustibles en très petit nombre, et elles ont une activité très axée vers la recherche et le développement : Air Liquide, Areva H2-GEN, Pragma Industries et SymbioFCell [16]. Dans le monde, une dizaine de fabricants ont une capacité de production des systèmes complets de PEMFC supérieure ou égale au Mégawatt: Ballard (Canada) [92], Panasonic (Japon), Plug Power (USA) et Power Cell (Suède).

Malgré une constante augmentation des ventes, les PAC sont encore très peu utilisées en comparaison aux systèmes comme les batteries.

2.2.2. Avenir du marché des PEMFC

Une très forte augmentation de la demande pour l'application automobile est prévue pour les années à venir [90]. Début 2015, l'entreprise japonaise Toyota a lancé la vente en série de la première voiture équipée d'un système de PAC [93]. Les constructeurs produisent eux-mêmes leurs systèmes de piles à combustibles pour leurs essais (General Motors, Honda, Nissan, Toyota, Hyundai, SAIC..) ou ils les développent en collaboration avec des laboratoires de recherche (PSA et le CEA ou Michelin et Paul Scherrer Institute).

Actuellement, un peu moins de 650 stations-services proposent la distribution d'hydrogène dans le monde [94]. En cas de développement de la pile PEMFC à grande échelle, l'utilisation massive d'hydrogène nécessiterait la mise en place d'un réseau hydrogène complet (production renouvelable, stockage et distribution). Des pays comme le Japon, certains états des Etats-Unis et certains pays d'Europe ont fait le choix politique d'investir dans le développement de ces infrastructures [92] :

- Aux Etats Unis, le H_2USA, un partenariat entre des fabricants automobiles des fournisseurs d'énergies et des laboratoires nationaux a été créé pour l'investissement dans le développement d'infrastructures pour la fourniture d'hydrogène.
- Au Japon, le ministère de l'économie, des finances et de l'industrie a dressé un plan d'action d'ici à 2040 pour le développement des filières hydrogène et piles à combustible. Le ministère de l'environnement a annoncé que le surplus d'électricité de source renouvelable sera converti en hydrogène.
- L'Allemagne a présenté son ambition de développer massivement les piles à combustible. Le projet prévoit la mise en place du réseau hydrogène dans le Nord de l'Allemagne ainsi que l'utilisation massive des PEMFC dans le domaine des transport.

2.2.3. Coûts des PEMFC

Le coût de fabrication de petites séries de systèmes de PEMFC (1000 unités à l'année) pour la propulsion de petites automobiles ou de bus (80-160 kW) a été estimé à environ 300 $/kW [9]. Pour des taux de production de 500 000 systèmes par an, la même analyse a montré que ce coût pouvait être réduit aux alentours de 55 $/kW en prenant en considération les dernières avancées technologiques concernant la conception des systèmes de piles à combustible. Ces améliorations ont permis la réduction du coût d'un système de pile à combustible il y a quelques années (Figure 19). Cependant, ce facteur reste très élevé et ne permet pas encore de concurrencer les autres systèmes de production d'énergie existants. L'USDOE a fixé deux objectifs de coût à 40 US$/kW d'ici à 2020 puis 30 US$/kW à plus long terme afin de rendre les véhicules PEMFC compétitifs face aux automobiles à moteur à combustion interne.

Figure 19 : Evolution de l'estimation (10% d'erreur) du coût de production d'un système PEMFC à échelle industrielle depuis 2006 (500 000 unités/an) [95].

La moitié du coût du générateur PEMFC est dû à la production du stack, le reste comprend la fabrication du système de gestion (pompes, compresseur, humidificateurs…). La Figure 20 montre la répartition moyenne du coût d'un stack de PEMFC par composant. Les couches actives représentent environ 46% du coût de fabrication de la pile à combustible étudiée en considérant une charge en platine de 0.22 $mg.W^{-1}$. Leur coût de production, qui peut varier selon les produits et les procédés utilisés lors de la production des catalyseurs et de l'encre, est majoritairement lié à l'utilisation de platine comme catalyseur (environ 80% de coût de production de l'encre).

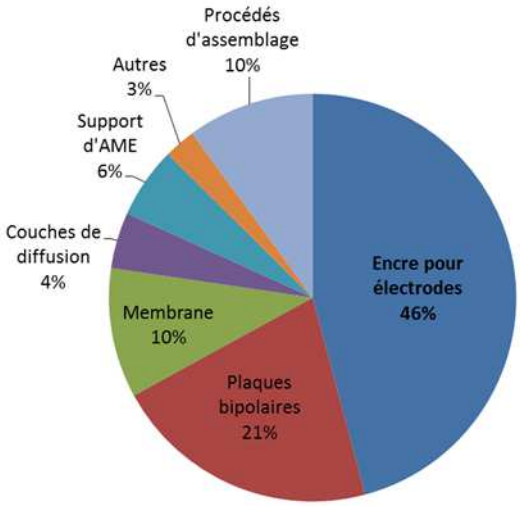

Figure 20 : Répartition des coûts d'une PEMFC composée de plaques bipolaires en acier inoxydable [9].

2.2.4. Problématique générale

Dans l'optique d'une production à grande échelle, la production de platine (extraction et raffinage) représentera une part importante du coût des systèmes de PEMFC. De plus, le marché des PEMFC devant être amené à se développer il risque de représenter une grosse part de la demande mondiale de platine, dont les ressources sont limitées. Ces deux constats montrent l'importance du développement de nouveaux procédés afin de prendre en charge le recyclage du platine.

L'objectif de cette thèse a été de développer un procédé permettant de récupérer le platine contenu dans les électrodes de PEMFC. Afin de rester dans une démarche de développement de systèmes de conversion d'énergie "durables", l'impact du recyclage de ce générateur d'électricité doit être minimisé. Dans le même temps, les expérimentations réalisées ont ainsi permis de rassembler les données nécessaires à l'établissement d'une analyse environnementale des AME de PEMFC basée sur la méthode d'analyse du cycle de vie. Le but de cette étude a été de mettre en avant les étapes impactantes du cycle de vie (CdV) des AME puis d'orienter le choix des procédés sélectionnés pour assurer la récupération du platine.
Les stacks de PEMFC pouvant facilement être démontés afin d'extraire les AME, l'étude de la récupération de platine a été réalisée à cette échelle. Les premiers travaux ont consisté à établir, un inventaire des techniques existantes permettant l'extraction du platine contenu dans les électrodes des PEMFC.

3. Etat de l'art sur le recyclage des PEMFC et autres catalyseurs en Pt

3.1. Recyclage du platine des électrodes de PEMFC : état de l'art et méthode envisagée

La recherche bibliographique a débuté par un inventaire des procédés permettant le recyclage des composants des assemblages membrane électrodes des piles à combustible. Les sociétés BASF Catalysts, Heraeus et Umicore ([94, 95, 96]) ont étudié la récupération du platine contenu dans les PEMFC. Deux organismes publics ont également développé des procédés pour récupérer le platine contenu dans les électrodes de PEMFC ([97, 98]). Peu de résultats ayant été trouvés, un état de l'art a été étendu à toutes les techniques de recyclage du platine. Les fonctionnements des quatre principaux types de procédés existant sont détaillés dans cette partie.

3.1.1. Procédés pyrométallurgiques

Les procédés pyrométallurgiques sont très utilisés aujourd'hui à l'échelle industrielle pour l'extraction du platine des pots catalytiques dont le support est constitué de céramique [101]. Cette méthode a été étudiée par quelques sociétés, pour assurer le recyclage du platine des PEMFC, cependant aucune documentation détaillée n'a pu être consultée à ce sujet.

Dans ces procédés, le catalyseur est mis au contact d'un métal collecteur en fusion (fer ou cuivre) [102], et du carbone et un oxyde métallique réductible (FeO, Fe_3O_4 ou Fe_2O_3) sont ajoutés. Dans le cas du fer, le mélange du catalyseur broyé et d'un fondant (CaO ou MgO) est introduit dans un four à plasma constitué d'un creuset en graphite. Le contenu du four est alors chauffé entre 1400 et 1700 °C. L'oxyde de fer réduit en fer descend dans le creuset et collecte les platinoïdes. La scorie récupérée en surface du four est valorisée comme fondant ou matériau d'empierrement. Les métaux précieux sont ensuite purifiés par voie hydrométallurgique.

Le taux de récupération en métaux précieux par voie pyrométallurgique est de 98%. Cependant, l'utilisation de ce procédé nécessite la mise en place d'un procédé hydrométallurgique supplémentaire pour la purification des métaux. De plus, ce procédé est très énergivore car les températures nécessaires pour la fusion des métaux sont élevées (> 1400 °C).

3.1.2. Procédés de dissolution du support carboné

Ce type de procédé a été testé à l'échelle laboratoire par Xu et *al* [99], pour la récupération de platine d'AME en fin de vie. Il consiste en un broyage des AME suivi de l'oxydation du carbone présent dans les couches actives, par de l'acide sulfurique concentré à 150 °C. Le support carboné des électrodes va réagir avec l'acide et former du dioxyde de carbone tout en permettant la séparation des particules de platine. Après l'attaque du carbone par de l'acide, de la soude est ajoutée pour neutraliser la solution puis le platine est directement récupéré sous forme métallique par centrifugation.

Le rendement de récupération du platine dans ce procédé atteint 94%. L'inconvénient de ce procédé est que les nanoparticules de catalyseur sont récupérées telles quelles en fin de vie de la pile à combustible, or une modification de leur morphologie a lieu durant la phase d'utilisation de la pile (voir §1.4.1). Le platine doit donc subir un traitement supplémentaire avant de pouvoir être réutilisé comme catalyseur ou pour une autre application.

3.1.3. Procédés de "désagglomération" des électrodes

Ce type de procédé consistant à séparer les nanoparticules de carbone platiné du ionomère contenu dans les AME de PEMFC a fait l'objet du dépôt de plusieurs brevets. Les séparations peuvent être effectuées par divers procédés :

- dissolution du fluoropolymère en milieu supercritique [103] ou en autoclave par un mélange eau/solvant organique [104],
- dispersion du fluoropolymère dans un mélange eau/alcool d'alkyl entre 100 et 150 °C [105],
- séparation mécanique dans un mélange eau/solvant organique sous ultrasons à température proche de l'ambiante [106].

Ces procédés permettent d'obtenir des rendements élevés, mais comme pour le cas de la dissolution du support des catalyseurs, ils ne permettent pas la récupération du platine sous une forme facilement réutilisable.

3.1.4. Procédés hydrométallurgiques :

Aujourd'hui, plusieurs sociétés et organismes publiques ont développé ces procédés à l'échelle laboratoire pour la récupération du platine contenu dans les PEMFC.

Le platine peut être récupéré sous forme d'un sel grâce à un procédé hydrométallurgique comprenant une étape de lixiviation par un mélange acide (*e.g.* acide chlorhydrique (HCl)) et oxydant (*e.g.* peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou acide nitrique (HNO_3)) et une étape de précipitation par du chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Les AME peuvent-être cryo-broyées puis lixiviées en présence d'un surfactant. Le lixiviat contenant le platine est ensuite concentré par distillation puis il peut être récupéré par précipitation [96]. Le platine peut aussi être dissous par passage direct d'un lixiviant dans un stack de PEMFC non désassemblé puis récupéré par précipitation par le chlorure d'ammonium [107].

La récupération du platine des piles à combustible par voie hydrométallurgique a également été étudiée par Zhao et *al* [100]. Dans ce procédé, les AME sont calcinées puis les cendres sont lixiviées à 65 °C par de l'acide nitrique. Ensuite de l'acide chlorhydrique est ajouté et le mélange réactionnel est chauffé à 110 °C jusqu'à évaporation complète de la phase liquide. Le platine est alors récupéré sous forme d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6).

Le platine peut aussi directement être recyclé par oxydation en cellule électrochimique en présence d'un agent complexant puis précipitation par ajout d'un agent réducteur [108] (voir détails en §3.1.4).
L'utilisation de l'hydrométallurgie permet la récupération de platine à des taux supérieurs à 95%, pour des températures de fonctionnement inférieures à 110 °C.

3.1.5. Choix du type de procédé

Les caractéristiques des différentes voies de récupération du platine précédemment décrites sont comparées dans le Tableau 5.

Voie de récupération	Purification du Pt	Forme du Pt récupéré	Rendement	Consommation de matière	Consommation d'énergie
Pyrométallurgique	Purification nécessaire	Amalgame avec Cu	Elevé	Métal collecteur (Cu)	Elevée (T > 1700 °C)
Désagglomération des électrodes	Non inclue	Nanoparticules	Elevé	Solvants organiques	Faible à moyenne (T ∈ [25 - 400 °C])
Dissolution du support	Non inclue	Nanoparticules	Pertes de Pt	Acides	Faible (T≈ 150 °C)
Hydrométallurgie	Purification intégrée	Sel métallique	Elevé	Acides + oxydants	Faible (T ∈ [25 - 160 °C])

Tableau 5 : Comparaison des types de procédés de récupération du platine.

Parmi les techniques existantes, les procédés hydrométallurgiques sont, pour des raisons environnementales, les candidats idéaux pour la récupération du platine des électrodes des piles à combustible. En effet, la voie de récupération hydrométallurgique est efficace et à basse température (< 100 °C), ce qui permet de limiter l'impact du traitement des AME en fin de vie. De plus, le platine peut ainsi être récupéré sous forme exploitable pour une utilisation ultérieure en tant que catalyseur.

Cependant, les procédés hydrométallurgiques ne permettent pas la récupération directe des autres éléments des AME de pile à combustible. Afin d'anticiper un recyclage éventuel de la membrane et des couches de diffusion des gaz, une étude plus approfondie de l'état de l'art sur les procédés de délamination des AME a donc été effectuée dans un premier temps (§3.2). Ainsi, l'incinération de la membrane conduisant au dégagement d'acide fluorhydrique (HF) pourra éventuellement être évitée. De plus, les voies de récupération étudiées ne prennent pas en compte un éventuel recyclage des réactifs au sein des procédés qui pourrait réduire leur impact environnemental.
De plus, le recyclage de catalyseurs multimétalliques tels que le PtCo/C, qui induirait une séparation des métaux n'a pas été étudié. Le platine étant très résistant à la corrosion, les conditions de potentiel et pH permettant sa lixiviation entraîneront également la dissolution du cobalt (§4.1.6).

La séparation platine cobalt ayant très peu été étudiée les recherches bibliographiques ont été tout d'abord focalisées sur la récupération du platine, puis une séparation des deux métaux a été envisagée à partir des procédés existants.
Les recherches bibliographiques ont alors été orientées vers les techniques de dissolution, séparation et récupération du platine par voie hydrométallurgique dans un second temps.

3.2. Séparation du fluoropolymère et des couches de diffusion

Différents procédés ont été développés pour récupérer les fluoropolymère échangeurs de protons présents dans les membranes et électrodes des PEMFC. Lors des traitements à chaud (§ 3.2.1 et 3.2.2), la fonction acide des polymères de type Nafion® est souvent convertie sous forme d'un métal alcalin (lithium, potassium ou sodium) [109] afin d'éviter la dégradation de la fonction sulfonée.

3.2.1. Dissolution de l'ionomère sous pression à chaud

Les séparations membrane/électrodes peuvent être effectuées par dissolution du fluoropolymère agglomérant les particules de catalyseur à température et pression élevées.
Koehler et *al* [103] ont utilisé l'eau supercritique comme solvant afin de réaliser la séparation membrane/électrodes. Dans certaines conditions de pression et température, les propriétés de l'eau changent et elle peut solubiliser des molécules organiques. Ces auteurs proposent la solubilisation du polymère perfluoré constituant la membrane, par autoclavage d'AME coupés en morceaux, dans de l'eau pendant 7 h à environ 380 °C et 240 bars. Les particules de carbone platiné peuvent alors être récupérées par filtration.
La dissolution de la membrane peut également être réalisée en autoclave par un mélange eau/solvant organique. Grot et *al* [104] ont développé un procédé permettant la dissolution du Nafion® contenu dans un AME usagés entre 190 et 290 °C à une pression entre 30 et 130 bars. Le mélange obtenu est ensuite filtré pour séparer les couches de diffusion et le support d'AME. Enfin la phase liquide est centrifugée pour séparer le Nafion® en solution des particules de catalyseur en carbone platiné.

L'avantage de ces procédés est qu'ils permettent d'obtenir une solution d'ionomère qui pourrait éventuellement être réutilisée pour produire de nouvelles AME de PEMFC.

3.2.2. Dissolution de l'ionomère à chaud

Les AME peuvent aussi être délaminées par dissolution de la membrane dans un solvant organique peu volatil.
Xu et *al* [109] ont réalisé la dissolution de membrane en Nafion® contenues dans des AME vieillies sur banc d'essai de pile à combustible. La membrane a ensuite été dissoute dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) à 190 °C sous atmosphère inerte, pour obtenir une solution de Nafion à 2% en masse.

3.2.3. Dispersion de l'ionomère en particules à chaud

L'ionomère constituant la membrane et les électrodes peut être dispersé à chaud dans un mélange eau/alcool.

Dans ce cas, après un temps de traitement suffisamment long, l'ionomère va former un gel qui va être dispersé sous forme de petites particules du fait des conditions d'agitation.

Ce procédé inventé par Shore et *al* a fait l'objet d'un brevet [110], les couches des AME sont dans un premier temps séparées dans un mélange eau alcool (propanol ou butanol) à une température d'environ 100 °C pendant environ 30 min. Les particules de catalyseur supportées sont alors récupérées par filtration. Puis la solution contenant des particules de Nafion® d'une taille supérieure à 100 nm obtenue est concentrée par ultrafiltration afin de recycler le mélange eau alcool utilisé pour la séparation.

Les auteurs indiquent que la taille des agglomérats de particules de catalyseur qui dépend du temps de séjour des AME dans le réacteur peut être contrôlée afin de faciliter les deux séparations par filtration. Le rendement du procédé peut être amélioré en augmentant le taux d'alcool dans la phase liquide utilisée pour le traitement.

3.2.4. Délamination dans un mélange eau alcool

Les techniques développées permettent une séparation mécanique de la membrane et des électrodes en présence de solvant. En effet, l'utilisation de divers solvants va permettre le gonflement et la déformation de la membrane ce qui va entraîner un décollement des électrodes. Le changement d'épaisseur de la membrane est dû à la migration des molécules de solvant au sein des clusters hydrophiles du polymère. La membrane peut alors être récupérée sous forme de film ou en morceaux.

Shore et *al* [105] ont développé un procédé de séparation membrane/électrode par trempage des AME dans de l'eau entre 100 et 150 °C en présence d'alcool d'alkyl parmi les suivants : méthanol, éthanol, isopropanol ou butanol. Des AME complètes ont pu être délaminées en quelques min (entre 1 et 5) grâce à cette méthode. Une agitation par ultrasons a également été testée permettant d'augmenter le rendement de séparation selon le type d'AME traité (CCM ou CCB). Les auteurs précisent que dans le cas d'AME vieillies, le taux d'alcool ne doit pas excéder 30% afin de conserver l'ionomère sous forme de membrane.

Oki et *al* [111] ont réalisé la séparation membrane/électrodes dans des mélanges 10% d'éthanol 90% d'eau sans chauffage. Leur étude a permis de montrer que l'utilisation d'ultrasons améliorait l'efficacité de cette opération.

Xu et *al* [109] ont réalisé la séparation membrane électrodes en traitant un AME de trois couches (membrane et électrode sans couches de diffusion) dans de l'isopropanol pendant 20 min à température d'ébullition (82.5 °C). Les traces de catalyseurs restant sur la membrane ont été enlevées mécaniquement.

Le catalyseur peut être séparé du fluoropolymère sous ultrasons à température proche de l'ambiante dans un mélange eau/éthanol [106].

Aucun rendement de séparation n'est indiqué pour les opérations précédemment décrites, la membrane étant translucide et le carbone noir, des simples observations visuelles ont permis de qualifier l'efficacité de la séparation membrane/électrodes. Dans d'autres cas [111], la transmittance de la membrane récupérée a été mesurée avec un turbidimètre pour qualifier le taux de séparation.

Si les AME ne sont pas préalablement broyés, les couches de diffusion des gaz peuvent être séparées de la membrane préalablement à la séparation entre les électrodes et l'électrolyte en polymère. Cette étape pourrait permettre d'améliorer l'efficacité du procédé de lixiviation. Dans le cas d'AME neuves produites selon la méthode CCM, elles peuvent être séparées manuellement, dans de l'eau bouillante [105] ou à température ambiante sous forte agitation [111] .

3.2.5. Choix du type de procédé

Les différentes voies de délamination des électrodes sont comparées dans le Tableau 6.

Voie de délamination	Récupération du Pt dans la membrane	Rendement	Consommation de matière	Consomation d'énergie	Equipement spécifique
Dissolution sous pression	Oui	Elevé	H_2O ou Solvants organiques	Moyenne (T ∈ [200 - 400 °C])	Autoclave
Dissolution à chaud	Oui	Elevé	H_2O + alcools ou DMSO	Moyenne (T≈ 200 °C)	Non
Dispersion à chaud	Non	Elevé	H_2O + alcools	Faible (T ∈ [100 - 150 °C])	Non
Mécanique	Non	Pt sur la membrane	H_2O et Solvants organiques	Très faible (T ≈ 25 °C)	Non

Tableau 6 : Comparaison des types de procédés de délamination des AME.

Le choix du procédé de séparation membrane/électrodes dépend de la quantité de platine ayant migré vers la membrane en fin de vie. En effet, si celle–ci reste très faible, la délamination des AME peuvent être effectuées à température ambiante dans un mélange eau/alcool, permettant la récupération de la membrane sous sa forme de film. Dans ce cas, les AME peuvent également être traitées directement sans délamination préalable.

En revanche, si en fin de vie des PEMFC la quantité de platine ayant migré vers la membrane était non négligeable, les particules métalliques seraient plus difficilement mises en contact avec le lixiviant. Une dissolution de la membrane sera peut-être nécessaire afin d'améliorer le transfert d'espèces chimiques entre le catalyseur et le lixiviat.

4. Etat de l'art sur le recyclage du platine par voie hydrométallurgique

Le principal intérêt du procédé développé étant la récupération du platine, l'état de l'art a été focalisé sur les procédés permettant le traitement de ce métal. Dans un second temps les recherches ont été étendues afin de trouver les mécanismes conduisant à la dissolution du cobalt puis à sa séparation éventuelle du platine.

Le procédé hydrométallurgique permettant la récupération du platine des AME de PEMFC doit intégrer les trois étapes majeures suivantes :

- dissolution du platine métallique par un lixiviant,
- séparation du platine du lixiviat et des autres métaux,
- récupération du platine sous forme solide.

Les recherches sur la lixiviation du platine par voie hydrométallurgique ont donc été approfondies, puis étendues à l'extraction de l'hexachloroplatinate à l'aide d'un extractant ou d'une résine et à la récupération du platine par précipitation.

4.1. Lixiviation du platine

4.1.1. Stabilité du platine métallique

La stabilité chimique du platine métallique en fait un bon candidat pour l'utilisation en tant que catalyseur dans les électrodes de piles à combustibles (voir diagramme de Pourbaix Figure 21).

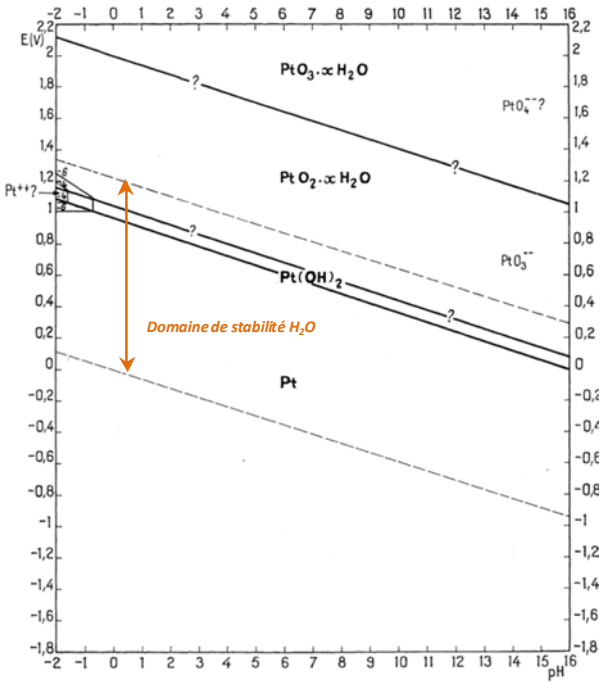

Figure 21 : Diagramme de Pourbaix du système platine (1 M)-H_2O à 25 °C (adaptation [112]).

La Figure 21 montre que sur le domaine de stabilité de l'eau le platine est majoritairement présent sous forme métallique (Pt^0) ou d'hydroxyde ($Pt(OH)_2$) ou oxyde (PtO_2) passifs, selon l'augmentation du potentiel d'oxydation.

Comme le montrent les limites d'iso-solubilité (10^{-4} et 10^{-6}M), des conditions relativement extrêmes de potentiels et de pH sont donc nécessaires afin de dissoudre ce métal noble en phase aqueuse. L'utilisation d'agents complexants peut permettre d'étendre le domaine de lixiviation du platine en améliorant la stabilité des espèces dissoutes.

Sur le domaine de stabilité de l'eau, le platine métallique Pt^0 peut être oxydé en Pt^{II} ou Pt^{IV} [112], sous ces deux formes, il est facilement complexé par les halogénures en solution acide. En présence des ligands anioniques cyanures, thiocyanate ou sulfate, des complexes de platine thermodynamiquement très stables [113] peuvent être formés à des pH plus élevés selon des cinétiques plus lentes ([112, 113]).

4.1.2. Les techniques de dissolution du platine

Selon les observations précédentes, les principales techniques développées pour la lixiviation du platine contenu dans les pots d'échappement et autres catalyseurs sont :

- l'oxydation en conditions acides :
    - par un oxydant liquide,
    - par un oxydant gazeux,
    - par électrolyse,
- l'oxydation chimique en conditions basiques sous pression :
    - par un oxydant gazeux.

Le chlore est l'halogène le plus utilisé pour la complexation du platine, lors du recyclage des pots catalytiques à basse pression. L'acide chlorhydrique est en général utilisé puis combiné avec un oxydant fort comme l'acide nitrique ([114, 115, 116]) ou le peroxyde d'hydrogène ([116, 117, 118]). Le mélange acide chlorhydrique/acide nitrique appelé eau régale est très souvent utilisé pour la mise en solution de métaux nobles. Les rendements de lixiviation en platine par de l'eau régale peuvent atteindre 99% à des températures supérieures à 100 °C [119] ; 109 °C étant la valeur maximale correspondant à la température d'ébullition de l'eau régale à pression atmosphérique. Le platine peut aussi être lixivié à des taux supérieurs à 96% par une solution d'acide chlorhydrique concentrée contenant quelques pourcent volumiques d'peroxyde d'hydrogène [120].

D'autres halogènes peuvent être utilisés pour la lixiviation du platine, en effet la stabilité des complexes de platine croît selon l'ordre suivant $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, indépendamment de la matrice [121]. De Sá Pinheiro et *al* [122], ont mesuré les taux de dissolution du platine en milieu fluoré par des lixiviats contenant un oxydant : HNO_3 ou H_2O_2 et un composé fluoré : HF, NaF, KF, NH_4F ou NH_4HF_2. Après 1 h de lixiviation à une température supérieure à 60 °C, seulement une dizaine de pourcent de métal ont été dissous dans ces conditions.

Certaines publications indiquent une lixiviation possible avec de l'acide bromhydrique ([5, 121]) mais aucun résultat n'a été indiqué. Enfin la lixiviation du platine par de l'iode, du diiode et de l'acide chlorhydrique pendant 1 h à 75 °C [124] permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 75% .
La lixiviation de catalyseurs en platine en milieu iodé a été récemment poursuivie par Patel et Dawson [125] qui ont obtenu de meilleurs résultats. Ces auteurs ont récupéré 98,7% du platine d'AME lixiviés à 90 °C pendant 2 h par une solution à 4 M d'iodure de potassium et 20 mM de diiode.

Quant à l'utilisation d'un oxydant gazeux, la dissolution du platine contenu dans des catalyseurs d'automobiles a été récemment effectuée par bullage de chlore gazeux dans un réacteur de lixiviation contenant une solution d'acide chlorhydrique. Kim et *al* [126] ont développé un procédé intégrant une cellule électrochimique assurant la production de dichlore *in situ* et la récupération du gaz non consommé dans le réacteur de lixiviation. Le chlore est ainsi produit au niveau de l'anode par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et le gaz non consommé est réduit en ions chlorures dans le compartiment cathodique. Grâce à ce procédé, les auteurs ont pu obtenir des taux d'efficacité de récupération de platine supérieurs à 99% en un peu plus d'une heure en utilisant une solution d'HCl 8 M à la température de 80 °C dans le réacteur de lixiviation.

La dissolution du platine peut aussi être effectuée en cellule électrochimique par application d'une différence de potentiel entre une électrode de travail contenant du platine et une électrode de référence. Shiroishi et *al* [127], ont pu récupérer 96% du platine contenu dans des électrodes de PEMFC préalablement fabriquées, en utilisant de l'acide chlorhydrique 2 M comme électrolyte, sur une durée inférieure à 3 min. Ces auteurs ont aussi montré que la modulation du potentiel entre 0,1 et 1,2 V vs. Ag/AgCl (0,3 et 1,4 vs. ESH), évitait la formation d'oxydes de platine entraînant ainsi une forte augmentation de la vitesse de dissolution. Skou et *al* [108] ont réalisé la dissolution partielle d'un fil de platine utilisé comme électrodes de travail en milieu HCl concentré (12M) en appliquant une variation cyclique de potentiel de 0,55 à 1,3 V vs. ESH.

Enfin, la dissolution du platine pour le recyclage de catalyseurs a également été effectuée sous pression d'oxygène en présence d'un agent complexant. Jing Chen et *al* [114] ont montré que l'utilisation de cyanure de sodium, permettait d'obtenir des rendements élevés de lixiviation en platine (96%), à une température de 160 °C et sous une pression de 15 bars d'oxygène.

4.1.3. Choix d'une technique de dissolution

Les voies de dissolution du platine précédemment détaillées sont comparées dans le Tableau 7.

Voie de lixiviation	Réactifs	Concentration des réactifs	Rendement	Equipement spécifique
Oxydant liquide	Acides halogénés + oxydants	Elevée	75 - 99%	Non
Oxydant gazeux	Acides + sels (NaCl)	Moyenne à élevée	99%	Electrolyseur
Electrolyse	Acides halogénés	Faible	96%	Electrolyseur
Sous pression	Composés cyanurés	Faible	96%	Autoclave

Tableau 7 : Comparaison des voies de lixiviation du platine.

Parmi les différentes méthodes de lixiviation du platine la lixiviation en voie liquide par les mélanges acide/oxydant semble être la plus intéressantes. En effet, ces deux techniques permettent d'obtenir des taux de récupération en platine supérieurs à 96%, pour des temps de réaction comparables aux autres voies. De plus elles peuvent être mises en place à pression atmosphérique et à une température d'environ 100 °C.
Elles sont donc moins énergivores et plus simples à mettre en place que la lixiviation sous pression par du cyanure de sodium.
La dissolution du platine en cellule électrochimique semble également intéressante car elle permet d'obtenir des rendements de lixiviation élevés à température ambiante. Cependant, elle est plus difficilement applicable à grande échelle car les électrodes utilisées dans ce cas subiront une forte corrosion. Les AME de PEMFC pourraient alors être traités telles quelles en fin de vie en utilisant l'anode ou cathode comme électrode de travail. Or, une partie des nanoparticules de platine se retrouve dispersée dans diverses parties des AME usagées et donc électriquement isolées des couches de diffusion (§1.4.1), leur dissolution est donc impossible.

Entre les halogènes, les chlorures ont été choisis pour la complexation du platine car ils permettent de former des complexes stables avec celui-ci. En effet ils permettent d'obtenir des rendements de dissolution en platine élevés par rapport aux fluorures. Par ailleurs, à haut potentiel en solution aqueuse, les chlorures sont thermodynamiquement plus stables que les bromures et iodures car ils sont moins facilement convertis en composés diatomiques ($E_0^{F_2/F^-} = 2{,}87 > E_0^{Cl_2/Cl^-} = 1{,}36 > E_0^{Br_2/Br^-} = 1{,}08 > E_0^{I_2/I^-} = 0{,}54$ V vs. ESH). L'utilisation de chlorures permet donc un bon compromis entre stabilité du complexe de platine halogéné formé et stabilité des ions halogénures en solution.

4.1.4. La dissolution du platine en solution chlorée

Les recherches bibliographiques ont permis de montrer que la présence d'un oxydant fort semblait nécessaire lors de la lixiviation du platine en milieu chloré. Une expérimentation a été menée avec de l'acide sulfurique et du chlorure de sodium, pour un temps de réaction et une température (2 h et 125 °C) comparables aux tests avec la présence d'acide nitrique ou d'peroxyde d'hydrogène [113]. Le taux de lixiviation obtenu en fin de lixiviation était inférieur à 10%. L'étude menée par Harjanto et *al* [120] montre que seulement 40% du platine contenu dans des catalyseurs automobiles a pu être lixivié après 3 h de réaction à 65 °C dans de l'HCl concentré à 37% en masse.

La vitesse de lixiviation peut considérablement être améliorée par utilisation du système à micro-ondes permettant le chauffage et l'agitation lors de la lixiviation, ce phénomène a été montré dans un étude menée par Jafarifar et *al* [117]. Plus récemment Suoranta et *al* ont confirmé ces résultats et montré que 95 % du platine de catalyseurs pouvait être récupéré par lixiviation par de l'HCl à 180 °C sous micro-ondes sans ajout d'oxydant [128].

L'acide chlorhydrique peut être en partie ou totalement remplacé par un autre agent chloré en conservant des conditions de pH très acides et à haut potentiel ([117, 118, 127, 111]). Angelidis et *al* [119] ont montré que dans le cas d'une lixiviation par de l'eau régale, l'acide chlorhydrique pouvait être totalement remplacé par du chlorure d'aluminium, sans affecter le rendement de l'opération.

En conservant le ratio chlore/platine, cette opération permet de réduire les rejets gazeux du procédé. L'inconvénient de cette méthode de lixiviation est qu'elle risque d'entraîner une pollution du platine du fait de la présence d'aluminium.

Deux types de lixiviants ont donc été retenus pour réaliser la lixiviation du platine contenu dans les couches actives des piles à combustible :

- le mélange acide chlorhydrique/acide nitrique,
- le mélange acide chlorhydrique/peroxyde d'hydrogène.

4.1.5. Mécanismes de dissolution du platine en milieu chloré

Les deux lixiviants retenus permettent d'oxyder le platine et de le complexer sous la forme d'acides chloroplatiniques totalement dissociés en solution. Le diagramme de prédominance des espèces de platine formées est représenté sur la Figure 22. Les anions $PtCl_6^{2-}$ ou $PtCl_4^{2-}$ sont ainsi formés selon l'état d'oxydation du platine suivant les deux demi-réactions d'oxydation ci-dessous :

$$Pt + 4Cl^- = PtCl_4^{2-} + 2e^- \quad (E_0 = 0{,}73\ V\ vs.\ ESH) \qquad \textbf{Réaction [6]}$$

$$Pt + 6Cl^- = PtCl_6^{2-} + 4e^- \quad (E_0 = 0{,}74\ V\ vs.\ ESH) \qquad \textbf{Réaction [7]}$$

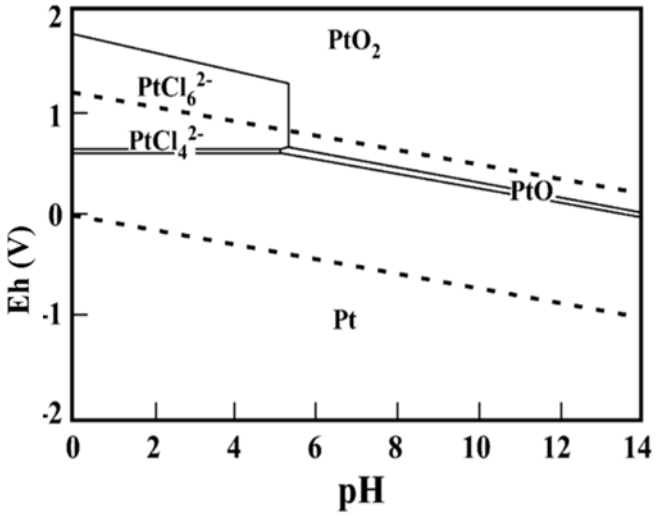

Figure 22 : Diagramme de Pourbaix Pt(0,001M)-Cl(10M)-H_2O à 25 °C [130].

Afin d'oxyder le platine, il faut donc utiliser une espèce dont le potentiel d'oxydoréduction est supérieur à 0,74 V vs. ESH. L'peroxyde d'hydrogène et l'acide nitrique sont donc deux oxydants qui peuvent être utilisés pour l'attaque du platine sous forme Pt^0 à des pH très acides.

Les demi-équilibres correspondant à la réduction de ces espèces sont [130] :

$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO_{(g)} + 2H_2O$ *(E_0 = 0,96 V vs. ESH)* **Réaction [8]**

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ *(E_0 = 1,77 V vs. ESH)* **Réaction [9]**

En condition très oxydantes sur le domaine de stabilité de l'eau (Figure 21), le platine est majoritairement présent sous forme Pt^{IV}.

Dans le cas d'une lixiviation par l'eau régale, la réaction principale mise en jeu est la suivante [131] :

$18HCl + 4HNO_3 + 3Pt = 3H_2[PtCl_6] + 4NO_{(g)} + 8H_2O$ **Réaction [10]**

Les réactions secondaires suivantes se produisent :

$HNO_3 + 3HCl = NOCl_{(g)} + Cl_{2(g)} + 2H_2O$ **Réaction [11]**

$2NOCl_{(g)} = 2NO_{(g)}) + Cl_{2(g)}$ **Réaction [12]**

Dans le cas d'une lixiviation par le mélange peroxyde d'hydrogène/acide chlorhydrique, la réaction principale mise en jeu est la suivante [118, 128] :

$Pt + 2H_2O_2 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4H_2O$ **Réaction [13]**

Les réactions secondaires suivantes ont également lieu :

$H_2O_2 + 2HCl = Cl_{2(g)} + 2H_2O$ **Réaction [14]**

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_{2(g)}$ **Réaction [15]**

Outre le $PtCl_6^{2-}$, le platine dissous en solution chloré peut aussi être présent sous les formes $PtCl_5^-$ ou $PtCl_4$ pour des faibles concentrations de chlore [132]. Les réactions correspondant à la formation des chloro-complexes de Pt^{IV} sont :

$$PtCl_4 + Cl^- = PtCl_5^- \ (K_5 = 10^{3.7}) \qquad \textbf{Réaction [16]}$$

$$PtCl_5^- + Cl^- = PtCl_6^{2-} \ (K_6 = 10^{2,25}) \qquad \textbf{Réaction [17]}$$

Les teneurs α_i en chloro-complexes de platine en fonction de la concentration en acide chlorhydrique dans le lixiviat ont été tracées sur la Figure 23 en considérant les équilibres précédents.

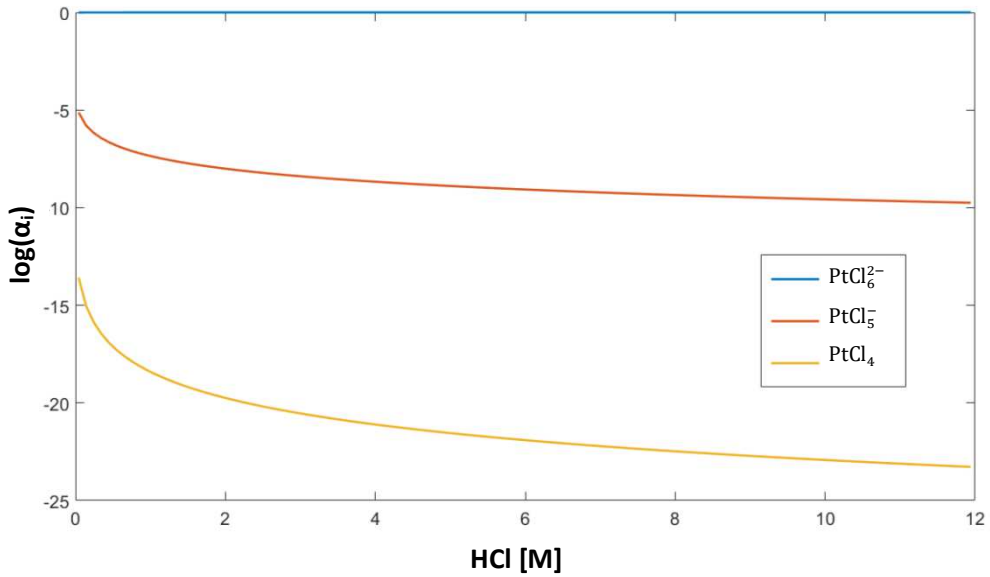

Figure 23 : Spéciation du platine en fonction de la concentration en chlorures ($C_{Pt} = 2\ g.L^{-1}$).

Dans le cas des procédés de lixiviation du platine répertoriés ([114, 115, 116, 117 et 118]), la concentration en ions chlorures est supérieure ou égale à 9 M. Dans ces cas, le platine est donc très majoritairement présent sous forme $PtCl_6^{2-}$

4.1.6. Mécanismes de dissolution du cobalt en milieu chloré

La récupération du cobalt éventuellement présent dans les cathodes de PEMFC a également été envisagée. Celui-ci étant allié au platine, il est préférable de lixivier les deux métaux en même temps. D'après le diagramme de Pourbaix représenté sur la Figure 24, le domaine de corrosion du cobalt est plus important que celui du Pt. En effet sur le domaine de stabilité de l'eau, celui-ci peut être dissous sous forme Co^{2+} pour une large gamme de potentiels sur la plage de pH inférieur à 7. Sur le domaine de stabilité de l'eau, ce métal est donc thermodynamiquement récupérable par lixiviation sur une large gamme de potentiels pour des pH acides.

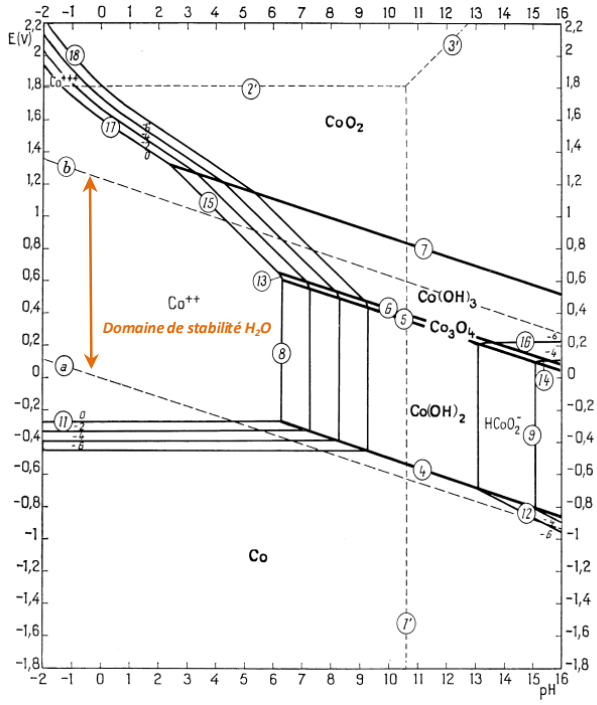

Figure 24 : Diagramme de Pourbaix du système cobalt (1 M)-H_2O à 25 °C [112].

En milieu chloré, le cobalt peut se complexer sous diverses formes selon les réactions [132] :

$Co^{2+} + Cl^- = CoCl^+ (K_1 = 10^{-0.8})$ **Réaction [18]**

$CoCl^+ + Cl^- = CoCl_2 (K_2 = 10^{-2.8})$ **Réaction [19]**

$CoCl_2 + Cl^- = CoCl_3^- (K_3 = 10^{-2.5})$ **Réaction [20]**

$CoCl_3^- + Cl^- = CoCl_4^{2-} (K4 = 10^{-2.06})$ **Réaction [21]**

Les équilibres précédents ont été utilisés pour tracer les teneurs α_i en complexes de cobalt en fonction de la concentration en acide chlorhydrique dans le lixiviat sur la Figure 25.

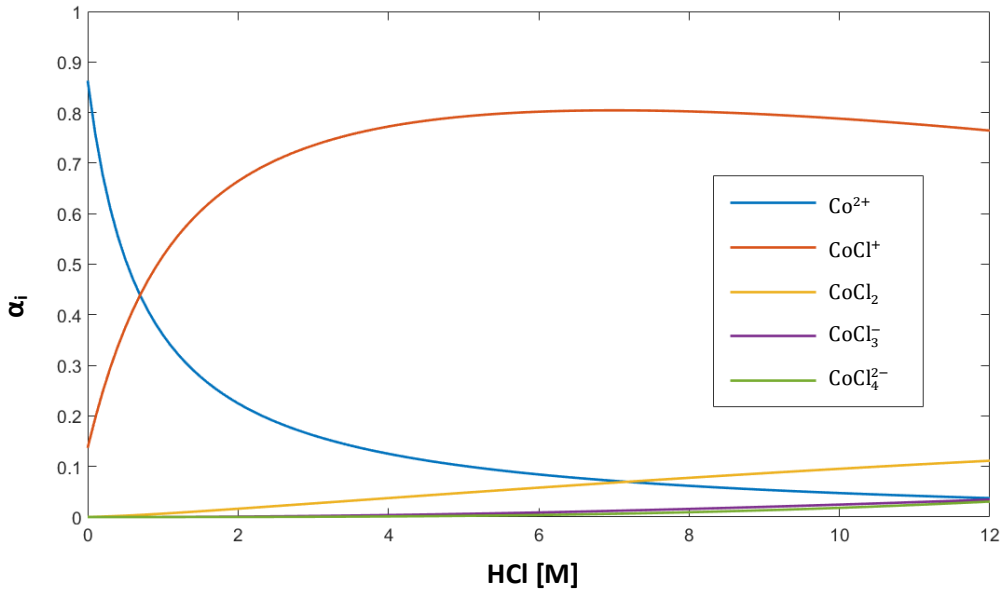

Figure 25 : Spéciation du cobalt en fonction de la concentration en chlorures ($C_{Co} = 0{,}2$ g.L^{-1}).

D'après la Figure 25, le cobalt est majoritairement présent sous forme Co^{2+} et $CoCl^{+}$ sur la gamme de concentration en chlorure [0-12] M. La limite de 12 M correspondant à la concentration maximale en acide chlorhydrique envisagée dans le lixiviat, les formes cationiques du cobalt seraient majoritaires en solution. Cependant, environ 20% de ce métal serait présent soit sous forme neutre $CoCl_2$ soit sous forme anionique $CoCl_3^-$ ou $CoCl_4^{2-}$.

4.2. Séparation du platine

Après avoir lixivié le platine il faut pouvoir l'extraire de la solution acide pour envisager la réutilisation de la solution pour une seconde lixiviation et éventuellement pouvoir le séparer d'un ou plusieurs autres métaux.

L'hexachloroplatinate est aisément séparable par extraction liquide-liquide ou adsorption sur une résine. Le cobalt étant majoritairement présent sous des formes cationiques (Co^{2+} et $CoCl^{+}$) sur une large gamme de concentrations en chlorures (de 0 à 12 M) il sera peu extrait avec les extractants ou résines utilisés pour le platine.

De plus, contrairement aux chlorocomplexes de cobalt, à faibles pH, les chloroplatinates sont thermodynamiquement très stables pour des faibles concentrations de chlorures (comparaison de la Figure 25 et de la Figure 23). Ces deux métaux sont donc facilement séparables par des techniques d'extraction par liquide-liquide ou par résine.

4.2.1. Les techniques de séparation du Pt par extraction liquide-liquide

L'extraction par liquide-liquide (ou extraction par solvant), est couramment utilisée pour la séparation des métaux et de leurs complexes. Ceux-ci sont transférés quasi instantanément depuis le lixiviat aqueux vers une phase organique avec laquelle ils ont une plus grande affinité. Les transferts d'espèces sont toujours réalisés sous agitation afin d'améliorer les transferts de matière (Figure 26).

Ensuite les phases sont séparées par décantation ou centrifugation. Après extraction, l'extractant peut être régénéré dans un second temps afin de séparer les différents métaux éventuellement extraits. La régénération permet également un recyclage de la phase organique qui peut alors être utilisée pour d'autres extractions.

Pour effectuer la séparation d'un composé par extraction liquide-liquide, un extractant est mélangé à un diluant est mis en contact avec une phase à purifier. Les extractants utilisés étant amphiphiles, ils possèdent une partie polaire et de longues chaines carbonées qui les rendent hydrophobes. Ces composés organiques de très hautes masses moléculaires qui sont généralement très visqueux sont mélangés à un diluant. L'utilisation d'un diluant permet également la modification d'autres propriétés physico-chimiques des phases organiques utilisées.

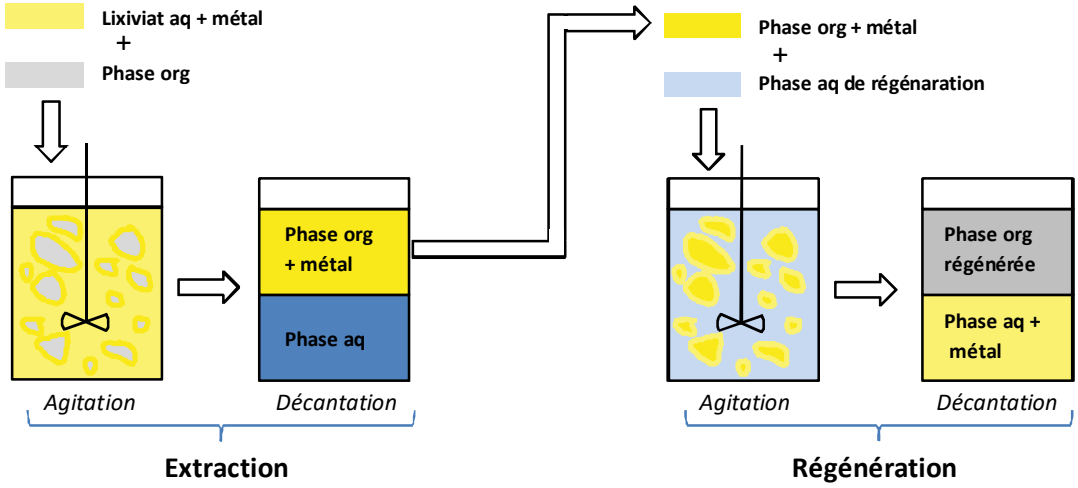

Figure 26 : Principe de la séparation d'un métal par extraction liquide-liquide.

Les principaux mécanismes utilisés pour l'extraction liquide/liquide des métaux sont les suivants :

- l'échange d'ions,
- la chélation (formation d'un complexe),
- la solvatation.

La séparation du platine par extraction liquide/liquide a largement été étudiée et différents types de composés organiques ont permis d'extraire efficacement le platine (rendements supérieurs à 50%) :

- les amines tertiaires,
- les amines quaternaires,
- les diamides,
- les anilines,
- les composés organophosphorés,
- les liquides ioniques (groupements imidazolium, pyrrolidinium…).

Les phases organiques obtenues ont pu être régénérée grâces à différents réactifs (§4.2.5). Pour les différents types de d'extractants, des exemples de conditions d'extraction et de régénération ont été regroupés dans le Tableau 8.

Les amines tertiaires telles que la trioctylamine (TOA) ou la tridecylamine permettent d'extraire l'hexachloroplatinate à partir de solutions aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique ([131, 132, 133, 134 et 135]) ou de l'eau régale diluée ([138]) ou pure ([116]). Des mélanges d'amines dont les groupements alkyls comportent entre 8 et 10 atomes de carbone ont permis d'obtenir des résultats similaires (Alamine 300, Alamine 308 et Alamine 336).

L'extraction par chélation avec les amines se déroule en deux étapes [133] :

1. La protonation :

$$nR_3N_{(Org)} + HCl_{(Aq)} = nR_3NH^+Cl^-_{(Org)} \qquad \textbf{Réaction [22]}$$

2. La formation de paires d'ions :

$$PtCl_6^{2-}{}_{(Aq)} + 2R_3NH^+Cl^-{}_{(Org)} = PtCl_6[R_3NH]_{2\,(Org)} + 2Cl^-{}_{(Aq)} \qquad \textbf{Réaction [23]}$$

Une concentration minimale en acide chlorhydrique est donc nécessaire à la protonation de l'amine qui est une base faible. Cependant, une trop forte concentration provoque une compétition entre les ions Cl^- et $PtCl_6^{2-}$, ce qui peut faire chuter le rendement d'extraction. Le phénomène mis en jeu dans ce cas est la chélation.

Les amines sont très souvent diluées dans du kérosène, dans ce cas, du tributylphosphate (TBP) peut être ajouté avant l'extraction afin d'éviter la formation d'une troisième phase. Les phases organiques peuvent être régénérées avec une solution d'acide chlorhydrique et de thiourée ($SC(NH_2)_2$), de thiocyanate de sodium (NaSCN) ou d'acide perchlorique ($HClO_4$). Ces extractants peuvent également être régénérés par précipitation directe du platine grâce au mélange chlorure d'ammonium (NH_4Cl)/hydroxyde d'ammonium (NH_4OH).

Barakat et Mahamoud [116] sont les seuls à avoir étudié l'extraction de l'hexachloroplatinate à partir de lixiviats réels sans dilution préalable. B. Ramachandra Reddy et *al* [138] ont extrait du platine contenu dans une solution d'eau régale diluée à l'aide d'Alamine 336 dans du kérosène contenant du TBP.

Les amines quaternaires peuvent être utilisées pour l'extraction de l'hexachloroplatinate contenu dans des solutions chlorées ([133, 137, 138, 139]) ou d'eau régale diluée [142] par échange d'ions. Un mélange de méthyl-trioctylamine et de méthyl-tridecylamine contenant des anions chlorures est produit sous le nom d'Aliquat 336. Ce mélange est souvent dilué dans du kérosène avant l'extraction du platine.

Les amines quaternaires sont des cations de la forme R_4N^+, qui vont former des paires d'ions avec les anions hexachloroplatinate. Dans les études réalisées, ces extractants ont été régénérés avec des solutions d'acide chlorhydrique et de thiourée ($SC(NH_2)_2$) ou de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$).

Marinhoa et *al* [142] ont extrait du platine contenu dans des lixiviats d'eau régale dilués dans de l'eau en utilisant de l'Aliquat 336 dilué dans du kérosène. La phase organique a été régénérée par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$).

L'octylaniline (OA) diluée dans du toluène en présence d'acide ascorbique permet d'extraire l'hexachloroplatinate d'une solution d'acide ascorbique et chlorhydrique [143]. La phase organique est ensuite régénérée par de l'eau, du fait de l'augmentation du pH. Le mécanisme mis en jeu dans ce cas est certainement le même que dans le cas des amines tertiaires (protonation puis formation de paires d'ions). En effet l'extraction du platine est efficace à bas pH et n'a pas lieu en conditions alcalines [143].

Les diamides sont depuis peu testés comme extractant pour l'extraction de l'hexachloroplatinate ([144] et [145]). La N,N′-Dimethyl-N,N′-Dicyclohexyltetradecylmalonamide (DMDCHTDMA) ou la N,N'-dimethyl-N,N'- dihexylmalonamide (DMDHMA), diluées dans de l'octanol ($C_8H_{18}O$) ou du 1,2-dichloroethane ($C_2H_4Cl_2$) peuvent extraire efficacement le platine contenu dans une matrice d'acide chlorhydrique concentré. La phase organique peut alors être régénérée par de l'eau ou une solution d'acide chlorhydrique à 1 M.
Le mécanisme d'extraction du platine par les diamides n'est pas détaillé dans la littérature.

Des liquides ioniques (groupements imidazolium ou pyrrolidinium) ont été synthétisés afin d'extraire l'hexachloroplatinate contenus dans des solutions chlorés par échange d'ions. Génand-Pinaz. et *al* [146] ont pu extraire 66% des ions hexachloroplatinate de solutions chlorées 11 M en utilisant le liquide ionique formés de cations comme le 1,2-diméthyl-3-octyl-imidazolium (OMIM) et du contre ion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf_2).
Le mécanisme d'extraction avec est les liquides ioniques imidazolium et pyrrolidinium est l'échange d'ions.

Les oxydes de phosphine permettent la séparation du platine contenu dans une solution d'acide chlorhydrique. Ils sont notamment commercialisés par la société Cytec sous le nom de Cyanex 921 (oxyde de tri-octyl phosphine) ou Cyanex 923 (mélange d'oxyde de trialkylphosphines contenant des chaines carbonées octyl et hexyl). Les oxydes de phosphines étant polaires, ils permettent l'extraction sélective de l'hexachloroplatinate par solvatation.
A. Mhaske et *al* [147], ont extrait sélectivement l'hexachloroplatinate contenu dans de l'HCl à 6M grâce à du Cyanex 921, dilué dans du toluène. L'étude réalisée montre que la présence de dioxyde d'étain (SnO_2) entraîne une amélioration du rendement d'extraction. L'extractant a été régénéré efficacement par des solutions contenant de l'acide nitrique ou le mélange acide perchlorique ($HClO_4$)/HCl. Gupta et *al* [148] ont extrait du platine contenu dans de l'HCl 5M avec du Cyanex 923 dilué dans diverses phases organiques (kérosène toluène, chloroforme…) permettant de montrer la faible influence des diluants sur l'efficacité de l'opération. Cet extractant a été régénéré efficacement avec de l'acide perchlorique ou malonique.
L'étude réalisée par Gupta et *al* [148] montre que le platine peut être extrait sélectivement du cobalt à partir de solution d'acide chlorhydrique avec le Cyanex 923. Ce résultat a été observé pour des concentrations en acide chlorhydrique comprises entre 0,1 et 6 M.

Extraction								Régénération				
Espèces chimiques						Nombre d'étages	Efficacité	Espèces chimiques		Nombre d'étages	Efficacité	Référence
Extractant [%vol]		**Diluant**	**Matrice**	**C_{Pt} [g.L^{-1}]**	**Autres métaux**			**Solvant**	**Diluant**			
Alamine 300	0,2%	kérosène + TBP = 5%vol	HCl-8M	0,10	Pd	1	90%	NaSCN-0,05M	H_2O	1	97%	Swain et *al* [133]
Alamine 308	0,4%	kérosène	HCl-8M	0,10	Rh	1	95%	HCl/$SC(NH_2)_2$		5	> 99%	Lee et *al* [134]
Alamine 336	21,8%	kérosène	HCl-9M	0,05	Pt, Fe et Al	1	> 99%	non étudié				Sun et *al* [135]
Alamine 336	non précisé	toluène	HCl	0,20	Pd	1	non précisé	$HClO_4$-2M	H_2O	1	81%	Sun et *al* [136]
TOA	10%	kérosène	HCl/HNO_3	non précisé	Majoritairement Fe et Ni	1	> 99%	NH_4OH		1	> 99%	Barakat & Mahmoud [116]
Alamine 336	5%	kérosène + TBP = 2%vol	HCl-3M	0,55	Cr, Mn Fe Ni	2 (A/O=1,5)	> 99%	HCl/$SC(NH_2)_2$		2 (O/A=4)	99%	Reddy et *al* [138]
Aliquat 336	0,2%	kérosène	HCl-9M	0,05	Pt, Fe et Al	1	> 99%	non étudié				Sun et *al* [135]
Aliquat 336	0,5%	kérosène	HCl-8M	0,10	Rh	4	90%	HCl/$SC(NH_2)_2$	H_2O	5	> 99%	Lee et *al* [139]
Aliquat 336	0,5%	kérosène	HCl-3M	0,50	Pd	2 (A/O=3)	> 99%	HCl/$SC(NH_2)_2$		2 (O/A=4)	> 99%	Lee et *al* [140]
Aliquat 336	0,5%	kérosène	HCl	0,36	Rh, Al, Mg, et Fe	3 (A/O=3,3)	> 99%	HCl/$SC(NH_2)_2$		2 (O/A=6)	> 99%	Raju et *al* [141]
Aliquat 336	15%	kérosène	Lixiviats eau régale dilués/2	0,5 après dilution	Sn, Al et In	1	> 99%	$Na_2S_2O_3$-0,75M/NaOH		1	> 99%	Marinho et *al* [142]

Extraction								Régénération				
Espèces chimiques					Nombre d'étages	Efficacité	Espèces chimiques		Nombre d'étages	Efficacité	Référence
Extractant [%vol]		Diluant	Matrice	C_{Pt} [$g.L^{-1}$]	Autres métaux			Solvant	Diluant			
OA	2,3%	toluène	$HCl/C_6H_8O_6$ -0,01M	0,10	/	1 (A/O=2,5)	> 99%	H_2O	H_2O	1 (O/A=0,5)	100%	Gaikwad et *al* [143]
DMDHMA	0,05M	$C_2H_4Cl_2$	HCl-8M	0,10	/	1	97%	H_2O	H_2O	1	36%	Costa et *al* [142, 143]
DMDCHTDMA	0,05M	octanol ou $C_2H_4Cl_2$	HCl-8M	0,10	/	1	99%	HCl-1M		1	90%	
Cyanex 921	0,4%	toluène	HCl-6M/ $SnCl_2$-0.01M	0,20	Rh et Pd	1	< 99%	HNO_3-4M	H_2O	1	< 99%	Mhaske et *al* [147]
								$HClO_4$/HCl-(2M/2M)		1	< 99%	
Cyanex 921	0,4%	toluène	HCl-6M/ $SnCl_2$-0.01M	0,29	Majoritairement Fe, P, Pd et Rh	1	< 99%	HNO_3-4M		1	98,7%	Mhaske et *al* [147]
Cyanex 923	4,0%	toluène	HCl-6M	0,10	Au, Fe, Cr, Ni et Co	1	< 99%	$C_3H_4O_4$-0,4M		1	< 99%	Gupta et *al* [148]
								$HClO_4$-5M		1	< 99%	
[OMIM] [Cl]	100%	/	HCl-1M	1,60	/	1	85%	non étudié				Génand-Pinaz et *al* [146]
[OMIM] [NTf_2]	100%	/	HCl-11M	1,60	/	1	66%	non étudié				

Tableau 8 : Présentation des extractants testés pour l'extraction liquide/liquide du platine en solution chlorée, et des conditions opératoires associées.

4.2.2. Les techniques de séparation du Pt sur résine

L'adsorption sur résine est la deuxième technique pouvant être utilisée pour séparer les métaux contenus en solution aqueuse. Les espèces métalliques sont ainsi transférées "lentement" depuis la phase liquide vers les groupements fonctionnels fixés sur un squelette polymérique. L'adsorption est réalisée sous agitation de la phase aqueuse afin d'accélérer le transfert de matière. Comme pour l'extraction par solvant, la résine peut être régénérée dans un second temps afin d'être recyclée et/ou pour séparer les différents métaux adsorbés à sa surface.

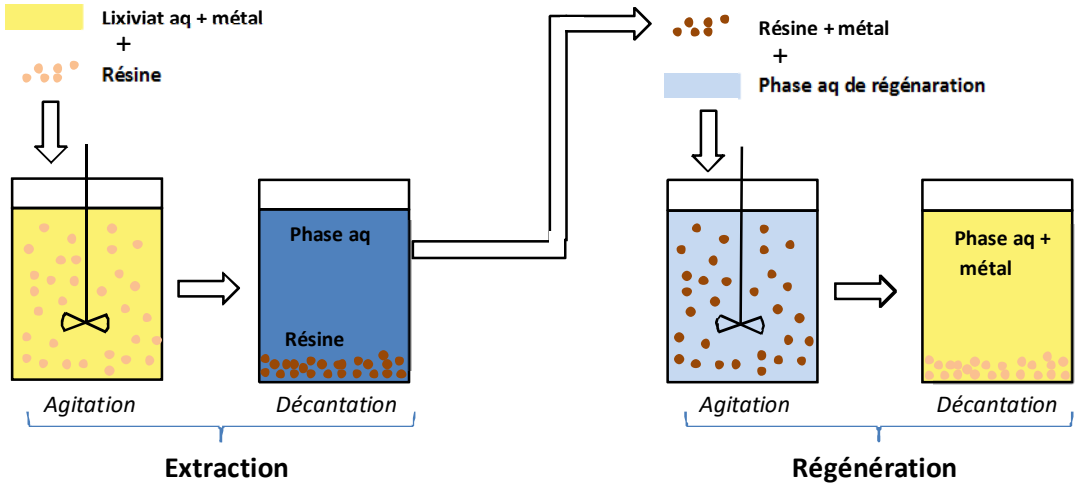

Figure 27 : Principe de la séparation d'un métal par résine.

Les résines sont constituées d'un squelette en polymère, sur lequel sont fixés des groupements fonctionnels ayant une affinité avec le composé que l'on souhaite extraire. Dans certains cas, les groupements fonctionnels sont encapsulés dans les pores d'une résine. Le substrat le plus utilisé pour la fabrication des résines est le copolymère du styrène et du divinylbenzène (DVB). Dans le cas de la séparation des ions hexachloroplatinate, cette voie a été nettement moins explorée que l'extraction liquide-liquide.

Les deux principaux mécanismes d'adsorption sur un support solide pouvant être mis en jeu pour l'extraction de ions hexachloroplatinates sont l'échange d'ions et la chélation.

Deux principaux types de groupements fixés sur une résine peuvent être utilisés pour extraire efficacement l'anion hexachloroplatinate (rendements proches de 100%) :

- les amines,
- les groupements iminodiacétate,
- les groupements organophosphorés.

Les résines chargées en platine ont pu être régénérées grâce à différents réactifs (§4.2.5). Pour les différents types d'adsorbants, des exemples de conditions d'extraction et de régénération ont été regroupés dans le Tableau 9.

Les résines possédant des groupements amines sont des échangeurs d'anions qui sont composés d'amines secondaires, tertiaires et quaternaires. Comme pour les extractants, les mécanismes mis en jeu durant l'extraction du platine sont l'échange d'ions pour les amines quaternaires et la chélation pour les autres amines.

L'extraction du platine par les groupements amines tertiaires fixés sur des résines se déroule également en deux étapes (protonation et formation de paires d'ions).

Plusieurs essais ont été réalisés sur l'adsorption de l'hexachloroplatinate par des résines possédant des groupements fonctionnels de type amine en solution d'acide chlorhydrique ([147, 148, 149, 150]) ou dans de l'eau régale diluée [153]. De très bonnes efficacités d'adsorption (>90%) du platine contenu dans des solutions HCl à 4 et 6 M ont été obtenues pour les résines composées du squelette en copolymère de styrène et DVB.

Le platine a été désorbé des résines aminées étudiées avec des solutions d'acide chlorhydrique et de thiourée ($SC(NH_2)_2$) ou de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$).

Le groupement iminodiacétate permet l'extraction de l'hexachloroplatinate contenu dans une solution d'acide chlorhydrique diluée [154].

Le mécanisme mis en jeu lors de l'extraction des ions hexachloroplatinate par ces types de groupements est la chélation. Ces résines peuvent être régénérées par changement des conditions de pH. En effet les groupements iminodiacétate protonés en conditions acides peuvent échanger des anions, ils deviennent échangeurs de cations à pH élevé (voir Figure 28).

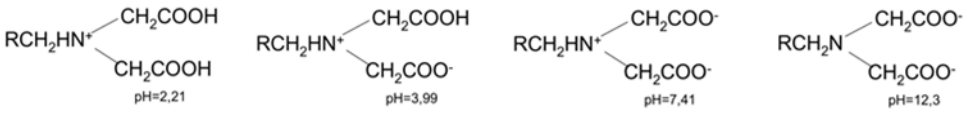

Figure 28 : Stabilité des groupements iminodiacétate en fonction du pH [155].

Les groupements organophosphorés (oxydes de phosphines) greffés sur résines produites par la société Magpie Polymers permettent aussi la récupération sélective de platine contenu dans des lixiviat d'eau régale [156]. Pour des raisons de confidentialité, les structures exactes des groupements greffés sur les résine Magpie ne sont pas détaillées.

Dans ce cas, le mécanisme d'extraction mis en jeu est la chélation. La désorption du platine contenu sur ces résines n'a pas été étudiée.

D'autres groupements permettent l'adsorption de l'hexachloroplatinate sur résine par chélation. Shah et *al* [157] ont greffé des groupements dithizone ($C_{13}H_{12}N_{4S}$) sur une résine en poly(vinylpyridine) puis ont réalisé l'extraction d'ions hexachloroplatinates. Yousif et *al* [158] ont encapsulé des molécules de 2-aminomethylpyridine dans les pores d'une résine de squelette polyacrylique. Ces résines ont ensuite été régénérées par des solutions d'acide chlorhydrique et de thiourée.

Extraction							Régénération				
Espèces chimiques							Espèces chimiques				
Résine	**Squelette**	**$C_{Résine}$ [g.L^{-1}]**	**Matrice**	**C_{Pt} [g.L^{-1}]**	**Autres métaux**	**Efficacité**	**$C_{Résine}$ [g.L^{-1}]**	**Solvant**	**Diluant**	**Efficacité**	**Référence**
Lewatit MP 600 WS	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl-4M	0,04	/	98%	10	HCl-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M	H_2O	28%	Kononova et *al* [149]
							10	H_2SO_4-1M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		33%	
							10	NaOH-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		39%	
Purolite A 100	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl-4M	0,04	/	91%	10	HCl-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		37%	Kononova et *al* [149]
							10	H_2SO_4-1M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		37%	
							10	NaOH-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		41%	
AM-2B	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl-4M	0,04	/	81%	10	HCl-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		39%	Kononova et *al* [149]
							10	H_2SO_4-1M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		49%	
							10	NaOH-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		45%	
AM-2B	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl-4M	0,04	Rh	87%	10	NH_4SCN-2M		> 99%	Kononova et *al* [150]
							10	KOH-2M/ $SC(NH_2)_2$-1,05M		94%	
							10	HCl-2M		98%	

Extraction Espèces chimiques						Efficacité	Régénération Espèces chimiques			Efficacité	Référence
Résine	**Squelette**	**$C_{Résine}$ [g.L^{-1}]**	**Matrice**	**C_{Pt} [g.L^{-1}]**	**Autres métaux**		**$C_{Résine}$ [g.L^{-1}]**	**Solvant**	**Diluant**		
Duolite S37	Phenyl-CH_2O *Macroporeuse*	10	HCl - 6M	0,14	Cu, Fe, Ni et Zn	68%	non étudié				Hubicki et *al* [151]
Purolite A850	Copolymère d'acrylate *Gel*	10	HCl - 6M	0,14	/	69%	non étudié				Hubicki et *al* [152]
Amberlyst A26	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl - 6M	0,14	/	91%	non étudié				
Lewatit MP500A	Styrène DVB *Macroporeuse*	10	HCl - 6M	0,14	/	93%	non étudié				
Amberjet 4200 Cl	Styrène DVB *Macroporeuse*	batch ≈3	Lixiviats HCl/HNO_3 dilués/6	0,12	Al In et Sn	non précisé	batch ≈240	$NaHCO_3$/Na_2CO_3 puis $Na_2S_2O_3$-0,75M/NaOH	H_2O	> 99%	Marinho et *al* [153]
Chelex 100	Styrène DVB *Gel*	batch ≈12,3	HCl - 0,5M	100 ppm	Large gamme de métaux	< 99%	batch ≈3,7	HCl-8M ou acétate (pH 5)	H_2O	< 95%	Samczynski et *al* [154]
MPX-310	Acrylate DVB *Macroporeuse*	2,5	HCl dilué	0,10	Cu, Pd et Rh	< 99%	non étudié				Muşină et *al* [156]
		10	Lixiviats HCl/HNO_3	1,1	Cu, Pd et Rh	64%	non étudié				
2-NCH_2pyridine	Acrylate	10	HCl-0,1M	100 ppm	Rh et Pd	98%	10	HCl-2M/$SC(NH_2)_2$-1M	H_2O	95%	Yousif et *al* [158]
dithizone	Vinylpyridine	4	HCl très dilué	1,11	/	90%	n.i.	HCl-0,1M/$SC(NH_2)_2$-0,65M		> 99%	Shah et *al* [157]

Tableau 9 : Présentation des résines testées pour l'extraction du platine en solution chlorée, et des conditions opératoires associées.

4.2.3. Choix des techniques de séparation du platine

L'extraction liquide-liquide et l'adsorption sur résine sont deux techniques qui permettent de récupérer efficacement le platine. Ces deux voies seront donc étudiées pour assurer la séparation de ce métal des solutions de lixiviation.

Concernant l'extraction par solvant, la DMDCHTDMA et autres diamides [145] ont été synthétisées dans le cadre de l'essai d'extraction, elles ne sont donc pas disponibles sur le marché, cette voie d'extraction a donc été abandonnée. L'extraction de l'hexachloroplatinate à partir de lixiviats de pot catalytiques, par les amines tertiaires et quaternaires a déjà été expérimentée. L'octylaniline et les composés organophosphorés sont susceptibles d'extraire le platine après lixiviation des couches actives des piles à combustible par de l'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant.
Divers produits organiques ont été utilisés pour la dilution des extractants précédemment cités, parmi eux, le toluène et le kérosène sont très couramment utilisés. Ces produits sont stables à température ambiante dans l'acide chlorhydrique fumant et dans l'eau régale. Cependant, ils peuvent être fortement dégradés lors du contact avec des phases contenant des concentrations élevées en oxydants forts.

Les résines contenant les groupement dithizone et pyridine ([155, 156]) ne sont pas commercialisées, elles ne pourront donc pas être utilisées dans le cadre des expérimentations. De plus, étant régénérés avec de l'acide chlorhydrique, elles ne seront pas efficaces pour l'extraction du platine en milieu très chloré. Les autres types de résines présentés ci-dessus peuvent donc éventuellement permettre l'extraction de l'ion hexachloroplatinate, contenu dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, en présence d'un oxydant. L'Amberjet 4200 (amine quaternaire) a déjà permis l'extraction d'ions hexachloroplatinate à partir de lixiviats de pots catalytiques. Les résines contenant les groupements : amines, iminodiacétates et organophosphorés sont commercialisées.
Les squelettes des résines utilisées pour l'extraction doivent présenter une certaine stabilité vis-à-vis des lixiviats. Des résines macroporeuses et de type gel comportant un squelette en styrène ou polyacrylate réticulés ont donc été sélectionnés car elles présentent une bonne résistance vis-à-vis de l'oxydation [159]. La dégradation des squelettes en polymère étant accélérée à haute température, l'adsorption sur résine doit être effectuée à température modérée (≤ 40 °C).

4.2.4. L'extraction des chloro-complexes de Pt par les phases d'extraction

Des études ont été menées à propos de l'impact de la concentration en HCl sur les efficacités d'extraction par solvant par les amines tertiaires [132, 131], les amines quaternaires [139] et les oxydes de phosphine [148]. En ce qui concerne les amines, l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique permet une amélioration de l'efficacité d'extraction sur l'intervalle [0 – 1] M, elle a très peu d'influence sur cette efficacité entre 1 et 8 M.

Enfin, pour des valeurs comprises entre 8 et 10M, l'augmentation de la concentration en HCl provoque une réduction du taux d'extraction en platine. Dans les conditions des essais réalisés par Gupta et Singh avec le Cyanex 923 [148], l'augmentation de la concentration d'acide chlorhydrique entraîne une amélioration du taux d'extraction du platine sur la plage 0,1-6M.

L'augmentation de la température entre 25-55 °C permet l'augmentation du taux d'extraction du platine par les extractants amines tertiaires [134] et amines quaternaires [139]. Cependant avec les oxydes de phosphines l'augmentation de température sur l'intervalle 10-50 °C entraîne une réduction du taux d'extraction [148].

Les cinétiques d'extraction de platine par les amines tertiaires [142] et quaternaires [139] ou les composés organophosphorés [144, 145] sont très rapides. En effet les équilibres d'extraction ont été atteints pour des durées inférieures à 5 min.

En ce qui concerne l'extraction par résine, Hubicki et Wójcik ont étudié l'influence de la concentration en HCl sur le rendement d'adsorption du platine sur des résines comportant des groupement amines secondaires et tertiaires [151] et amines quaternaires [152]. Leurs résultats montrent que l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique sur l'intervalle [0,1 - 6] M provoque une baisse significative de l'efficacité d'extraction.

Hubicki et Wójcik ([149, 150]) ont également réalisé des études d'efficacité d'extraction en platine en fonction du temps à partir de solution contenant 0,143 $g.L^{-1}$ de platine dans 6 M d'HCl. Les résultats montrent que l'équilibre d'extraction est atteint après une durée de 280 min pour les amines quaternaires à partir de solutions monométalliques; alors qu'il est atteint après 400 min d'extraction avec les résines contenant le mélange des groupements secondaires et tertiaires.

4.2.5. La régénération des phases d'extraction

Différents types de réactifs peuvent être utilisés pour la régénération des phases d'extraction (phases organiques et résines), mettant en jeu divers phénomènes.

Le changement de pH :

Les capacités d'échange des phases d'extraction contenant les groupements amines et de résines iminodiacétate évoluent avec le pH : elles sont élevées pour des pH acides puis diminue avec l'augmentation du pH [158, 153]. La régénération de ces échangeurs peut donc être effectuée par une solution basique. En effet, les groupements fonctionnels deprotonées en milieu basique peuvent alors relarguer les ions préalablement extraits en conditions acides.

La précipitation :

La précipitation directe du platine dans la phase d'extraction a déjà été effectuée en mélangeant une solution contenant des sels d'ammonium à la phase organique chargée en platine [116].

La complexation :

La thiourée est utilisée dans de nombreuses études afin de régénérer les extractants ou résines constituées de groupements fonctionnels de types amines. Son utilisation en combinaison avec de l'acide chlorhydrique permet la complexation du platine sous une forme neutre selon la réaction suivante [133] :

$$PtCl_6^{2-} + 2(NH_2)_2CS = PtCl_4[(NH_2)_2CS]_2 + 2Cl^- \quad \textbf{Réaction [24]}$$

La réduction :

Le thiosulfate de sodium a également été utilisé pour la régénération des phases d'extraction aminées. Dans ce cas il peut être utilisé pour la réduction du platine Pt^{IV} sous forme Pt^{II} selon la réaction suivante [153] :

$$4PtCl_6^{2-} + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 4PtCl_4^{2-} + 8Cl^- + Na^+ + 10H^+ + 2SO_4^{2-} \quad \textbf{Réaction [25]}$$

L'échange d'ions :

Les échangeurs d'anions peuvent également être régénérés par échange d'ions grâce à une solution contenant d'autres espèces anioniques. En effet si l'affinité de la phase d'extraction avec un certain type d'ions est supérieure à celle des chloro-complexes de platine, l'extraction de ces ions en solution peut permettre le relargage du platine.

Par ailleurs, l'acide malonique a permis la régénération efficace du Cyanex 923 chargé en platine [148]. Le mécanisme mis en jeu n'est pas détaillé dans la littérature. Dans ce cas, il peut s'agir d'un phénomène de complexation avec le platine, d'échange avec l'hexachloroplatinate ou de réduction du platine.

La méthode de précipitation directe n'a pas été retenue car elle nécessiterait un lavage du sel obtenu après extraction par solvant afin d'éliminer les traces d'espèces organiques. Cette opération pourrait donc entraîner la dissolution du platine. Dans le cas de l'utilisation de résines cette méthode pourrait provoquer leur détérioration si d'importantes quantités de sel étaient produites au sein des micropores. La thiourée et le thiosulfate de sodium ont été sélectionnés pour assurer la régénération des phases d'extraction. Le changement de pH et la régénération en présence d'autres anions ont aussi été retenus pour l'étape de régénération.

4.3. La récupération du platine

4.3.1. Les techniques de récupération du platine

Lorsqu'il est complexé avec des atomes de chlore, le platine peut être récupéré de trois manières différentes :

- la réduction par ajout d'un réactif sous forme Pt^0 puis filtration du solide,
- la précipitation sous forme d'un sel métallique puis filtration du solide,
- la réduction par électrolyse.

Le platine oxydé sous forme Pt^{4+} ou Pt^{2+} peut être réduit directement en particules à l'état métallique selon les réactions suivantes :

- Zhao et *al* [100] ont récupéré du platine après lixiviation par de l'eau régale par ajout de soude et d'acide méthanoïque. Marinho et *al* [142] ont réalisé la précipitation du platine initialement sous forme $PtCl_4^{2-}$ à 40 °C, par réaction avec une solution d'acide ascorbique.
- Les complexes platine/chlore peuvent aussi être réduits en présence de métaux. Rumpold et *al* [161] ont utilisé l'aluminium pour réduire le platine. Marinho et *al* [142], ont récupéré du platine par réduction en présence de magnésium.
- La précipitation du platine peut aussi être effectuée par ajout d'autres réducteurs : $NaBH_4$, N_2H_2, HCOOH… (§ 1.3.2).

L'hexachloroplatinate peut aussi être précipité grâce à l'ajout d'un agent complexant comme le chlorure d'ammonium (NH_4Cl). La réaction chimique mise en jeu va entraîner la formation de l'hexachloroplatinate d'ammonium $(NH_4)_2PtCl_6$ dont la solubilité dans l'eau à 20 °C est faible (0,015 M) [162] :

$$PtCl_6^{2-} + NH_4Cl = (NH_4)_2PtCl_6 + 2Cl^- \qquad \textbf{Réaction [26]}$$

Debe et *al* [163] ont obtenu des rendements de précipitation en platine supérieurs à 99% en utilisant du chlorure d'ammonium. Cet essai a été réalisé après lixiviation du platine par les mélanges HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2. Barakat et Mahmoud [116], ont récupéré plus de 99% du platine contenu dans de l'eau régale ayant servi à lixivier des catalyseurs industriels par précipitation avec du chlorure d'ammonium.
Le platine peut être récupéré sous forme Pt^0 après ignition de l'hexachloroplatinate d'ammonium à une température d'au moins 350 °C selon l'équation :

$$(NH_4)_2PtCl_6 = Pt + 2HCl_{(g)} + 2NH_{3\,(g)} + 2Cl_{2\,(g)} \qquad \textbf{Réaction [27]}$$

Le platine peut aussi être récupéré à la surface d'une cathode par électrolyse [164] ou sur divers supports sous forme de nanoparticules (§1.3.2).

4.3.2. Choix des techniques de récupération du platine

Parmi les techniques précédemment citées, la précipitation sous forme d'un sel a été retenue pour la récupération du platine en fin de procédé de recyclage des PEMFC. En effet, cette technique très efficace permet d'obtenir un sel de haute pureté [116]. Enfin, ce composé peut être utilisé comme précurseur pour la production de carbone platiné [39] pour les PEMFC ou pour d'autres applications.
La précipitation directe du platine sous forme de nanoparticules est également une voie intéressante qui permet de s'affranchir de l'étape de précipitation.
Dans ce cas, le platine doit être convenablement séparé des autres métaux constituant les catalyseurs lors de l'étape de séparation (§4.2) afin de maîtriser la composition des nanoparticules formées.

4.3.3. La précipitation des chloro-complexes de platine avec NH_4Cl

Barakat et Mahmoud [116] ont étudié l'influence du ratio molaire NH_4Cl/Pt à 25 °C sur le taux de précipitation. L'augmentation de ce ratio sur l'intervalle [0 – 2] M permet une forte amélioration des rendements de précipitation, pour des valeurs supérieures (entre 2 et 6), une faible augmentation est obtenue. Un taux de précipitation de 99,5% est obtenu pour un ratio molaire de 4.

Ces auteurs ont également étudié l'influence de la température sur le taux de précipitation. L'augmentation de ce paramètre sur la plage 25-80 °C entraîne une chute du rendement de récupération en platine. Ce résultat est conforme avec une augmentation de la solubilité de l'hexachloroplatinate d'ammonium avec la température.

4.4. Conclusion sur la récupération du Pt d'AME de PEMFC

La voie hydrométallurgique a été choisie pour la récupération du platine des PEMFC, car les procédés qui en découlent sont simples à mettre en œuvre et peu énergivores contrairement aux autres techniques existantes. L'état de l'art, a permis de sélectionner deux procédés complets susceptibles d'assurer le recyclage du platine. Ces alternatives sont composées des étapes suivantes : (i) lixiviation, (ii) extraction, (iii) régénération et (iv) récupération du platine par précipitation. Un procédé hydrométallurgique comprenant une étape d'extraction par résine sera ainsi comparé avec un procédé intégrant une étape d'extraction liquide-liquide. Ces deux alternatives sont susceptibles de permettre la séparation du platine d'autres métaux tels que le cobalt éventuellement présents dans les AME de PEMFC.

Le platine contenu dans les électrodes des PEMFC peut être lixivié de deux manières différentes : (i) directement dans les AME ou (ii) à partir des couches actives après délamination des AME. Dans les deux cas, la séparation des couches des AME par dissolution de la membrane peut permettre :

- d'éviter une incinération qui conduirait au dégagement d'HF,
- de récupérer plus facilement le platine ayant éventuellement migré vers dans la membrane durant le fonctionnement.

4.5. Démarche globale adoptée

Comme mentionné précédemment, le choix des procédés de récupération du Pt a été orienté grâce à l'ACV. La démarche globale adoptée pour la sélection des procédés est résumée sur la Figure 29. Lors d'une première étape, le fonctionnement de plusieurs voies de récupération été étudié et optimisé (Chapitre 2), puis les voies de récupération globales ont été testées en conditions optimales (Chapitre 3 - §1). Lors d'une seconde étape, les données expérimentales recueillies ont été utilisées afin d'établir un modèle d'analyse du cycle de vie et d'orienter le choix des procédés (Chapitre 4 - §2, §3 et §4). Suite à l'obtention des résultats d'ACV, les étapes 1 et 2 ont été réitérées. Ainsi, certaines des voies de recyclage développées ont été sélectionnées puis modifiées (Chapitre 3 -§2, §3, §4 et §5). L'évaluation globale des impacts potentiels du recyclage du Pt à partir d'AME de PEMFC a alors pu être établie (Chapitre 4 - §5).

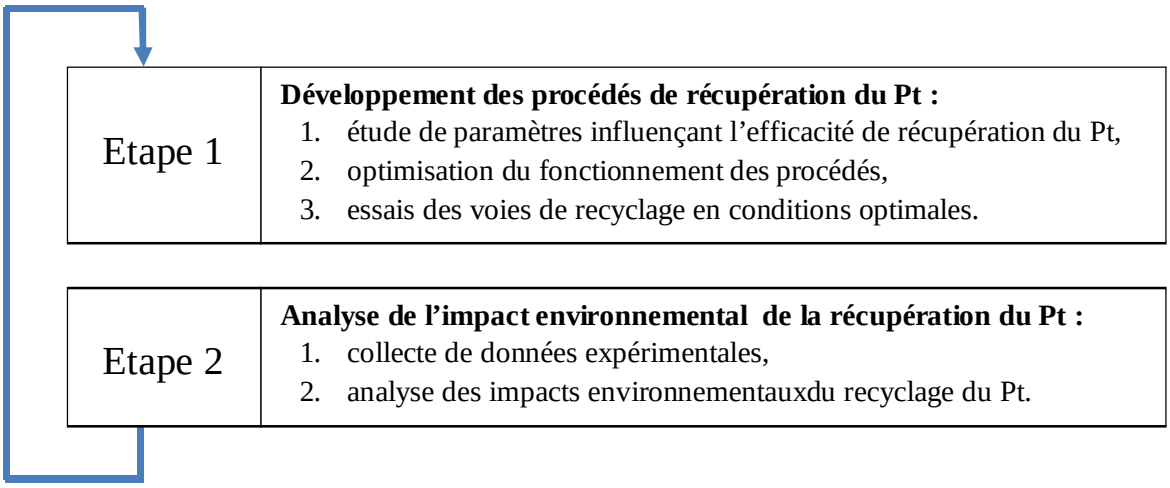

Figure 29 : Schéma explicatif de la démarche globale adoptée pour le développement de la voie de recyclage du Pt.

Cette thèse ayant permis l'obtention de données d'impacts environnementaux au niveau du cycle de vie des PEMFC, elle constitue une première étape vers une étude d'éco-conception de ces systèmes.

Chapitre 2 : Etude laboratoire du recyclage du Pt

A partir de l'étude bibliographique, présentée dans le chapitre précédent, un procédé de récupération du platine contenu dans les piles à combustible (Figure 30) a été sélectionné. Ce procédé est composé de quatre phases principales, étudiées les unes après les autres :

1. la lixiviation du platine par un mélange HCl/HNO_3 ou un mélange HCl/H_2O_2,
2. l'extraction des ions hexachloroplatinate :
    a. soit par extractants : amines tertiaires, quaternaires, anilines et oxydes de phosphines,
    b. soit par résines : amines, iminodiacétate et oxydes de phosphine,
3. la régénération des phases d'extraction :
    a. pour la voie "solvant" : la thiourée, le thiosulfate de sodium, la soude, l'acide nitrique et l'acide malonique,
    b. pour la voie "résine" : la thiourée, le thiosulfate de sodium et la soude,
4. la récupération du platine par précipitation chimique sous forme de sel par ajout de NH_4Cl.

Après lixiviation des électrodes de PEMFC puis filtration, le platine, mis en solution, est extrait soit par une résine soit par un extractant organique afin de le purifier et éventuellement de réutiliser la solution de lixiviation. Les phases d'extraction sont alors régénérées afin de transférer le platine en solution aqueuse avant sa récupération sous forme solide (Figure 30).

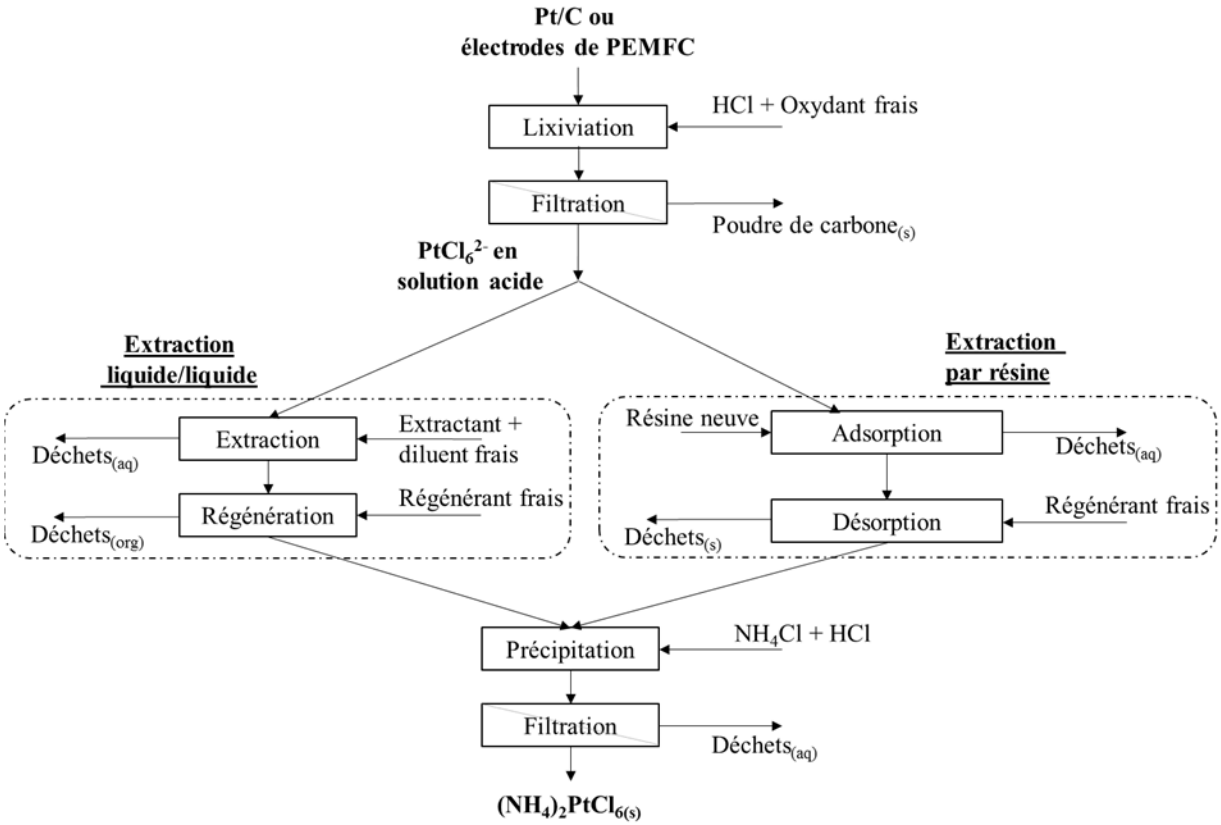

Figure 30 : Schéma de principe du procédé de récupération du platine développé en laboratoire.

Les alternatives ont été développées à l'échelle laboratoire puis optimisées pour améliorer leur efficacité tout en minimisant les consommations de réactifs et d'énergie et les rejets chimiques. Les premiers essais expérimentaux ont été réalisés dans des conditions répétables les plus "idéales" possibles afin d'évaluer l'influence de certains paramètres sur les taux de récupération de platine. Le platine a été récupéré à partir de carbone platiné en faisant l'hypothèse d'une séparation préalable des différents composants de l'AME.

Les équilibres des différentes étapes du procédé de récupération du platine peuvent être influencés par divers paramètres. Concernant l'étape de lixiviation, les paramètres pouvant influencer l'équilibre de mise en solution du platine sont :

- la température de lixiviation,
- la composition du lixiviant (pH, teneurs en Cl^- et en oxydant),
- le rapport masse de platine/volume de lixiviant,
- la composition des électrodes (support, catalyseur et fluoropolymère).

Les équilibres de séparation par résine et par solvant peuvent être influencés par les paramètres suivants :

- la composition et le pH du lixiviat (extraction) ou de la phase de régénération,
- le rapport quantité de groupements actifs/quantité de phase d'extraction,
- le rapport quantité de phase d'extraction/volume de lixiviat (extraction) ou volume de régénérant (régénération),
- les températures.

Enfin les facteurs qui peuvent influencer l'équilibre de récupération par précipitation sont les suivants:

- la concentration en réactif complexant et en métaux et le pH,
- la température.

Afin de limiter la consommation énergétique et les émissions gazeuses, le fonctionnement du procédé été étudié à température ambiante (25 °C), sans utilisation de systèmes de chauffage. La récupération du platine a été étudiée expérimentalement à partir de catalyseurs Pt/C et de solutions modèles.

Ce chapitre présente donc dans une première partie les études laboratoires réalisées sur l'influence des paramètres, cités ci-dessus, sur l'efficacité des différentes étapes envisagées.
La deuxième partie regroupe les optimisations multiétages des étapes de séparation par extraction liquide-liquide et par résine.

1. Optimisation de la récupération du Pt par voie hydrométallurgique

Cette partie détaille les expérimentations mises en œuvre et les résultats obtenus dans le but de sélectionner des paramètres optimaux de fonctionnement des procédés de récupération du platine. Dans le procédé global choisi (Chapitre 1 - Figure 30), deux alternatives ont été considérées pour les étapes de lixiviation (HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2) et de séparation (liquide-liquide ou résine), les quatre voies de récupération en découlant sont regroupées dans le Tableau 10 afin de simplifier leur dénomination.

Alternatives de récupération	A	B	C	D
Lixiviation	HCl/HNO_3	HCl/H_2O_2	HCl/HNO_3	HCl/H_2O_2
Séparation	Extraction liquide-liquide	Extraction liquide-liquide	Résine	Résine
Précipitation	NH_4Cl	NH_4Cl	NH_4Cl	NH_4Cl

Tableau 10 : Dénomination des alternatives de récupération du platine étudiées.

Plusieurs réactifs et phases d'extractions sélectionnés d'après l'étude bibliographique ont dans un premier temps été testés dans des conditions moyennes de fonctionnement du procédé. Les plus performants ont ensuite été choisis pour réaliser l'étude d'optimisation du procédé à l'échelle laboratoire, consistant à étudier l'influence de divers paramètres sur l'efficacité des différentes étapes.

1.1. Matériels, méthodes et paramètres étudiés

Les premières expérimentations en laboratoire ont été réalisées en petits volume (< 50 mL) afin de minimiser les quantités de platine utilisées en raison de son coût élevé. La forte réactivité des lixiviants a imposé d'utiliser des équipements résistants et chimiquement inertes à basse température (verre, Téflon®…). Toutes les étapes du procédé ont été conduites en batch jusqu'à obtention des conditions d'équilibre, le temps correspondants ont été relevés dans la littérature ou déterminés expérimentalement. Toutes les expérimentations ont été conduites à une température constante de 25 °C. Après réaction, et une éventuelle étape de séparation, les teneurs en métaux des échantillons ont été mesurées par spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP-AES de l'anglais Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy), après dilution.

1.1.1. Lixiviation des nanoparticules de platine

Afin de réaliser les expérimentations dans des conditions idéales et répétables, tout en minimisant le coût des essais, les électrodes de PEMFC ont d'abord été assimilées à un simple catalyseur Pt/C contenant des nanoparticules de platine (40% en masse), déposés sur des particules carbone Vulcan XC72 (Sigma-Aldrich). Le diamètre moyen (3,5 nm) et la distribution des particules de platine sur le catalyseur sont comparables aux valeurs couramment utilisées pour l'application pile à combustible.

De l'acide chlorhydrique à 37% a été mélangé à l'un des deux oxydants sélectionnés : de l'acide nitrique à 70% ou du peroxyde d'hydrogène à 30% (réactifs Sigma Aldrich).
Des béchers de 100 mL équipés d'une double paroi et d'un agitateur magnétique ont été utilisés pour assurer l'agitation du mélange réactionnel à température contrôlée. Les béchers ont été recouverts d'un film de paraffine, afin de permettre l'évacuation des gaz produits tout en limitant l'évaporation des réactifs.

La lixiviation du platine a été réalisée selon le mode opératoire suivant :

1. préparation de 25 mL de la solution oxydant/HCl, moins de 30 min avant la réaction,
2. agitation de la solution,
3. ajout de carbone platiné dans le réacteur après atteinte de la température de consigne,
4. réaction pendant 24 h sous agitation,
5. filtration du contenant des réacteurs sur filtre papier et récupération du filtrat.

Des essais de cinétiques ont montré qu'à 25 °C les équilibres des réactions de lixiviation étaient atteints après 10 h. Une durée de lixiviation de 24h est donc largement suffisante.
Pour les lixiviants de composition : HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-25%vol, l'impact du ratio masse de platine/volume de lixiviant a, dans un premier temps, été étudié sur l'intervalle [1 - 4] $g_{Pt}.L^{-1}$. La valeur maximale a été estimée en considérant une charge de platine de 1 $mg.cm^{-2}$ (AME Paxitech [165]), soit une fraction massique en platine d'environ 3 % par AME testés. Ensuite, des essais de dissolution du platine ont été conduits après vieillissement ou dilution des solutions de lixiviation (HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-25%vol). Ces expérimentations ont été menées dans le but d'étudier l'influence d'un changement des conditions d'oxydation et de pH sur le rendement de lixiviation. Dans le premier cas, les deux types de lixiviats ont été vieillis durant 4 jours (96 h) avant utilisation. Dans le second cas, l'HCl concentré a été dilué par 1,5 par ajout d'eau avant les lixiviations.
Enfin, l'influence du taux d'oxydant dans les lixiviats sur le rendement de dissolution a été analysé pour des taux compris entre 0 et 25%vol. Les expérimentations avec des teneurs en oxydant supérieures n'ont pas été envisagées car leur réactivité vis-à-vis des espèces organiques risqueraient d'entraîner la dégradation des solvants ou résines utilisés pour l'étape de séparation.

Les rendements de lixiviation ont donc été calculés de la manière suivante :

$$\%E_{Lix} = \frac{C_{Lix} \times V_{Lix}}{m_0^{Pt/C} \times w_0^{Pt}} \qquad \textbf{Équation [1]}$$

Avec V_{Lix} [L] le volume, C_{Lix} [$g.L^{-1}$], la concentration de platine dans le lixiviat, $m_0^{Pt/C}$ [g], le masse de catalyseur Pt/C et w_0^{Pt}, la fraction massique initiale de platine dans le carbone platiné.

1.1.2. Séparation du platine

Afin de maîtriser la composition des lixiviats pour obtenir des conditions expérimentales répétables, des lixiviats modèles ont été synthétisés pour l'étude des étapes suivantes. De l'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) fourni par Sigma Aldrich a ainsi été dissous dans les mélanges acide/oxydant (HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2) avant de procéder aux essais d'extraction. D'après les essais de lixiviation réalisés, la concentration en platine a été fixée à 2 $g_{Pt}.L^{-1}$ pour toutes les expérimentations d'extraction.

1.1.2.1. Extraction liquide-liquide

Les séparations par solvant ont été réalisées à 25 °C à partir des solutions modèles dans des tubes de 15 mL agités mécaniquement sur agitateur rotatif.

Les essais d'extraction liquide-liquide ont été menés selon le protocole suivant :

1. Préparation de 4 ou 5 mL du mélange extractant/diluant,
2. ajout d'un lixiviant synthétique contenant du platine,
3. mélange durant 30 min,
4. séparation des phases par décantation pendant 1 heure.

Les expérimentations de régénération des phases organiques ont été conduites selon la même méthode en conservant les temps de mélange et de séparation des phases.

Le taux d'extractant dans la phase organique ($\%_{Extractant}$) a été fixé à 20 % d'après la bibliographie. Pour les tests d'extraction et de régénération, un ratio phase organique/phase aqueuse (O/A) équivalent à 1 a été conservé. Quatre extractants et trois diluants ont été testés : Aliquat 336(Al 336), trioctylamine (TOA), butylaniline (fournis par Sigma Aldrich), et Cyanex 923 (C) (fourni par Cytec) dilué soit dans du toluène, du kérosène ou de l'octanol (Sigma Aldrich). Du tributylphosphate (Sigma Aldrich) a été utilisé en tant que surfactant en mélange avec le kérosène. Les propriétés des solvants organiques utilisés sont rassemblées dans le Tableau 11.

Solvants	Viscosité [mPa.s)	Densité	Moment dipolaire (D)	Solubilité dans H_2O [$g.L^{-1}$]	Tension de vapeur [Pa]	Classe CMR
Kérosène	2	0,79	/	< 0,02	≈ 350	/
Toluène	0,6	0,86	0,36	0,53	2900 (20 °C)	CMR groupe 3
Octanol	8	0,82	1,76	0,54	3,2	/
Tributylphosphate	4 (20 °C)	0,98	non disponible	1	0,8	CMR groupe 2
Butylaniline	non disponible	0,93	non disponible	0,67	2	/
Aliquat 336	1500 (30 °C)	0,88		1,2 (30 °C)	non disponible	/
Trioctylamine	15 (20 °C)	0,81		5.10^{-4}	< 1	/
Cyanex 923	40	0,88		< 0,01	12 (30 °C)	/

Tableau 11 : Propriétés physiques à 25 °C et toxicité des diluants et extractants étudiés [166], [167], [168] et [169].

La composition de lixiviat initial et de la phase organique pouvant influencer l'efficacité de l'extraction liquide/liquide, plusieurs cas ont été testés :

- influence des nitrates (pouvant être présents dans le cade de l'utilisation de l'acide nitrique comme oxydant) des essais ont été réalisés avec des lixiviats contenant entre 0 et 4 M de nitrate de lithium ($LiNO_3$),
- influence du taux d'oxydant dans le lixiviat : variation entre 0 et 25 %,
- effet de la concentration en extractant dans la phase organique : variation entre 1 et 60%vol.

Les extractants ont été régénérés par de la soude, de la thiourée, du thiosulfate de sodium, de l'acide nitrique ou de l'acide malonique. Ensuite la concentration des réactifs dans la solution de régénération a été variée de 0 à 6 M dans le but de maximiser le rendement de récupération en platine.

Enfin l'utilisation de diluants binaires a été étudiée en faisant varier leurs rapports volumiques entre 0 et 1 dans la phase organique.

Les efficacités des étapes d'extraction liquide-liquide, de régénération des extractants et l'efficacité de séparation ont été calculées respectivement selon les équations Eq. [2], Eq. [3] et Eq. [4].

$$\%E_{Ext}^{solvant} = \frac{C_0^{Aq} \times V_0^{Aq} - C_{Ex}^{Aq} \times V_{Ex}^{Aq}}{C_0^{Aq} \times V_0^{Aq}} \qquad \textbf{Équation [2]}$$

$$\%E_{Rg}^{solvant} = \frac{C_{Rg}^{Aq} \times V_{Rg}^{Aq}}{V_{Récupéré}^{Org}} \times \frac{V_{Ex}^{Org}}{C_0^{Aq} \times V_0^{Aq} - C_{Ex}^{Aq} \times V_{Ex}^{Aq}} \qquad \textbf{Équation [3]}$$

L'efficacité de séparation est calculée en multipliant les rendements des étapes d'extraction et de régénération $\%E_{Sep}^{solvant} = \%E_{Ext}^{solvant} \times \%E_{Rg}^{solvant}$.

$$\%E_{Sep}^{solvant} = \frac{C_{Rg}^{Aq} \times V_{Rg}^{Aq}}{V_{Récupéré}^{Org}} \times \frac{V_{Ex}^{Org}}{C_0^{Aq} \times V_0^{Aq}} \qquad \textbf{Équation [4]}$$

Ou V_0^{Aq}, V_{Ex}^{Aq} et V_{Rg}^{Aq} [L] sont les volumes des phases aqueuses, C_0^{Aq}, C_{Ex}^{Aq} et C_{Rg}^{Aq} [$g.L^{-1}$] les concentrations de platine en phases aqueuses, respectivement avant extraction, après extraction et après régénération. Avec V_{Ex}^{Org} [L], le volume de phase organique après extraction et $V_{Récupéré}^{Org}$ [L], le volume de phase organique récupéré après sa régénération.

1.1.2.2. Séparation par résine

De même que pour la séparation par extraction liquide-liquide, des lixiviats synthétiques contenant 2 g_{Pt} L^{-1} ont été préparées avant l'étude des voies de récupération C et D.

Les séparations par résine ont été réalisées à 25 °C dans des béchers de 25 mL recouverts d'un film de paraffine et mélangés grâce à des agitateurs magnétiques.

Les séparations par résine ont été effectuées de la manière suivante :

1. introduction de 0,1g de résine dans un bécher,
2. ajout de 5 mL de lixiviat contenant du platine,
3. agitation pendant 24 h,
4. filtration sur Buchner et récupération de la résine.

Les désorptions des résines par une solution aqueuse dans un autre bécher ont été effectuées selon le même mode opératoire. Ainsi pour tous les essais de séparation par résine, la concentration massique en résine ($\%_{Résine}$) a donc été fixée à 20 $g.L^{-1}$.

D'après les résultats trouvés dans la littérature, les résines suivantes ont été testées : Chelex 100, Lewatit-MP-62, Amberjet 4200 Cl (Sigma Aldrich), MXP17 et MXP18 (Magpie Polymers).

Les propriétés des résines choisies sont données dans le Tableau 12.

Résine	Structure physique	Type de squelette	Capacité résine sèche [$eq.kg^{-1}$]*
Amberjet 4200 Cl	Gel	Styrène, DVB	4,0
Lewatit-MP-62	Macroporeuse	Styrène, DVB	5,8
Chelex 100	Macroporeuse	Styrène, DVB	0,62
MXP17	Macroporeuse	Polyacrylate, DVB	1,2
MXP18	Macroporeuse	Polyacrylate, DVB	1,5

**Valeurs fournies ou calculées avec les humidités relatives moyennes indiquées par les fabricants.*

Tableau 12 : Propriétés physiques des résines étudiées.

L'influence du taux d'oxydant dans le lixiviat (entre 0 et 25 %) sur l'efficacité de séparation du platine a été premièrement testée.

La régénération des résines a été réalisé par de la soude, de la thiourée ou du thiosulfate de sodium. La concentration en réactif dans la solution de régénération a été variée entre 0 et 4 M afin d'analyser son influence sur le taux de désorption du platine.

Les rendements des étapes d'adsorption, de désorption et de la séparation globale ont été calculés en utilisant les équations Eq. [5], Eq. [6] et Eq. [7].

$$\%E_{Ads}^{résine} = \frac{C_0 - C_{Ads}}{C_0} \qquad \textbf{Équation [5]}$$

$$\%E_{Des}^{résine} = \frac{C_{Des}}{C_0 - C_{Ads}} \qquad \textbf{Équation [6]}$$

L'efficacité de séparation est calculée en multipliant les rendements des étapes d'extraction et de régénération $\%E_{Sep}^{résine} = \%E_{Ads}^{résine} \times \%E_{Des}^{résine}$.

$$\%E_{Sep}^{résine} = \frac{C_{Des}}{C_0} \qquad \textbf{Équation [7]}$$

Avec C_0, C_{Ads} et C_{Des} [$g.L^{-1}$] les concentrations de platine dans la phase aqueuse respectivement avant adsorption, après adsorption et après désorption. Ces équations peuvent être utilisées car une concentration massique en résine égale à 20 $g.L^{-1}$ a été conservée pour toutes les manipulations et parce que des taux d'évaporation des phases aqueuses négligeables ont été mesurés au cours des essais.

1.1.3. Précipitation

Les essais de récupération du platine par précipitation ont été réalisés à partir des solutions de régénération des extractants et résines issus des procédés A, B, C et D. Les expérimentations ont été conduites à 25 °C pendant 24h dans des béchers en verre de 25 mL recouverts de films en paraffine placés sous agitation magnétique.

Les récupérations par précipitation ont été conduites de la manière suivante :

1. introduction de 4 mL de solution de régénération dans un bécher,
2. acidification éventuelle par ajout d'1 mL d'HCl,
3. ajout du réactif de précipitation sous forme solide,
4. agitation pendant 24 h.

Le chlorure d'ammonium (Sigma Aldrich) a été utilisé comme agent complexant d'après les recherches bibliographiques. Dans certains cas, des solutions de régénération récupérés étaient faiblement alcalines, ces dernières ont été acidifiées afin d'éviter la formation d'ammoniac selon la réaction :

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O \qquad \textbf{Réaction [28]}$$

Cette étude a permis d'analyser l'influence des paramètres suivants sur l'efficacité de précipitation :

- concentration en NH_4Cl dans le mélange réactionnel sur l'intervalle [0-133] $g.L^{-1}$,
- conditions de pH (concentration en HCl variant de 0 à 1,92 M).

L'efficacité de précipitation du platine a été calculée en utilisant l'équation :

$$\%E_{Prec} = \frac{C_{Rg} \times V_{Rg} - C_{Prec} \times V_{Prec}}{C_{Rg} \times V_{Rg}} \qquad \textbf{Équation [8]}$$

Avec V_{Rg} et V_{Prec} [L] les volumes des phases et C_{Rg} et C_{Prec} [$g.L^{-1}$] les concentrations en platine en solution, respectivement après régénération et après précipitation.

1.1.4. Résumé des essais laboratoire et méthodes d'analyse

Un résumé des expérimentations de variation de paramètres réalisées et des notations particulières utilisées dans les parties suivante est présenté ci-dessous.

Lixiviation

1. Etude de paramètres et intervalles : ***Notations :***

- rapport Pt / lixiviat [1 – 4] $g.L^{-1}$……*rapport masse/volume*
- taux "X" d'oxydant dans le lixiviant [0 - 25] %vol…….. *HCl/oxydant-X%vol*
    - oxydants : H_2O_2 et HNO_3

Séparation par solvant

1. Etude préliminaire de choix des extractants ***Notations :***

- Composition de la phase d'extraction……*Extractant-X%vol/diluant*
    - diluants : kérosène, toluène et octanol
    - extractants : Cyanex 923 (C), Aliquat 336 (Al 336), trioctylamine (TOA) et butylaniline
    - régénérants : soude, thiourée, thiosulfate de sodium

2. Etude de paramètres et intervalles :

- concentration en nitrates dans le lixiviat [0 – 4] M…….. $C_{Nitrates}$
- teneur "X" en Cyanex 923 dans la phase organique [0 – 60]%vol……..*C-X%vol/Oct*
- concentration en régénérant en phase aqueuse [0 – 6] M
    - régénérants : soude, acide malonique, acide nitrique
- taux d'oxydant dans les lixiviats [0 - 25] %vol…….. *HCl/oxydant-%vol*
- teneur "X" en kérosène dans le diluant [0 – 100%]

Séparation par résine

1. Etude préliminaire de choix des résines ***Notations :***

- résines : Lewatit MP-6, Amberjet 4200 Cl, MXP17, MXP18, Chelex 100
- régénérants : soude, thiourée, thiosulfate de sodium

2. Etude de paramètres et intervalles :

- concentration en soude en phase aqueuse [0 – 4] M
- taux d'oxydant dans les lixiviats [0 - 25] %vol…….. .*HCl/oxydant-%vol*

Précipitation

1. Etude de paramètres et intervalles :

- concentration en chlorure d'ammonium [0 – 133] $g.L^{-1}$
- taux d'oxydant dans les lixiviats [0 – 1,92] M.

Pour toutes les études présentées, les concentrations en platine en solution ont été analysées par ICP-AES avec un spectromètre Varian 700. Les échantillons prélevés après chaque expérimentation ont été dilués par 100 avec de l'eau déminéralisée dans des fioles de 50 mL après avoir été pesés. Les analyses par ICP étant coûteuses, des "campagnes" de mesure ont été menées après obtention d'au moins une centaine d'échantillons. En effet, l'établissement de l'équilibre de température au niveau du plasma est atteint 1 h après mise en route du spectromètre, aucune mesure stable ne peut donc être réalisée durant cet intervalle. Une courbe d'étalonnage représentant l'intensité lumineuse maximale émise (à la longueur d'onde 265 nm pour le Pt) en fonction de la concentration en platine, est établie à partir de solutions de compositions connues. Afin de s'assurer de la stabilité du plasma, l'étalonnage est réalisé en début d'analyse puis après chaque série de 20 échantillons. Afin de limiter les incertitudes, les courbes d'étalonnages ont été établies sur deux domaines : pour les faibles et hautes concentrations en Pt. Chaque mesure d'intensité émise a été mesurée trois fois par échantillon, puis une intensité moyenne est déterminée avant calcul de la concentration en métal.

1.2. Résultats des études de lixiviation

Les premiers essais expérimentaux ont consisté à étudier la lixiviation du platine contenu dans les catalyseurs Pt/C.

Deux agents de lixiviation différents (HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2) ont été utilisés pour dissoudre le platine contenu dans le catalyseur Pt/C. Dans les deux cas, le platine métal est oxydé et forme un complexe hexachloroplatinate avec les ions chlorures. Dans un premier temps, les concentrations en oxydants H_2O_2 et HNO_3 ont été fixés respectivement à 3%vol et à 25%vol (valeurs choisies d'après la littérature). Sur la Figure 31, l'efficacité de lixiviation est reportée en fonction du rapport masse/volume variant entre 1 et 4 $g_{Pt}.L^{-1}$.

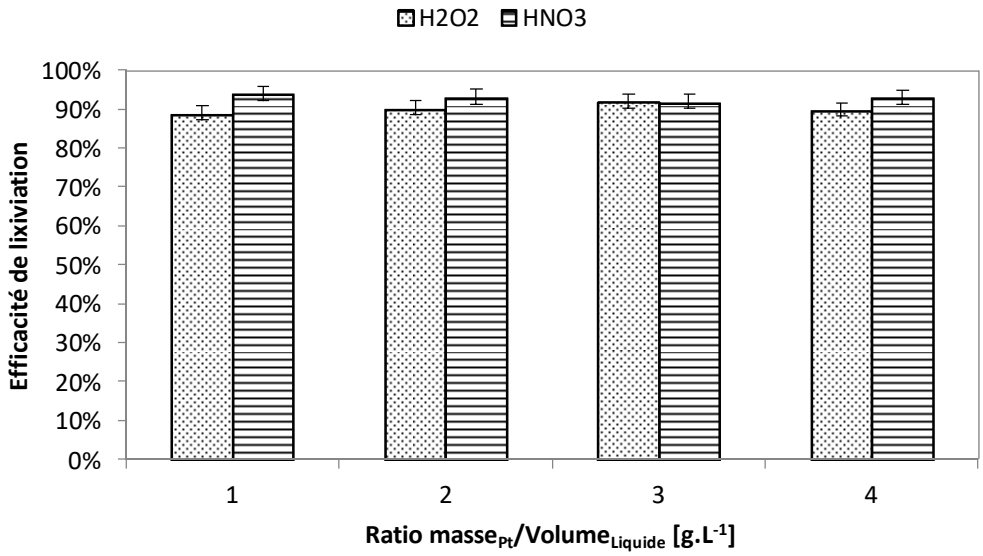

Figure 31 : Influence de la concentration en platine dans les lixiviats (HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-25%vol) sur l'efficacité de lixiviation (T= 25 °C).

Aucune influence du rapport masse/volume n'a été constatée pour une variation dans les conditions expérimentales mentionnées. En effet, la dissolution du platine reste constante car l'acide et l'oxydant sont en fort excès molaire par rapport à la quantité de platine (plus de 10 pour l'oxydant et plus de 140 pour l'HCl pour un rapport masse/volume de 2 $g_{Pt}.L^{-1}$).

Des rendements de dissolution moyens proches ont atteints avec les deux oxydants (respectivement 90 et 93% avec H_2O_2 et HNO_3). Néanmoins, il est intéressant de noter que la concentration de H_2O_2 (3%), est beaucoup plus faible par rapport celle en HNO_3 (25%). Le potentiel d'oxydation plus élevée de peroxyde d'hydrogène (Chapitre 1- Réact. [9]) par rapport au potentiel d'oxydation de l'acide nitrique (Réact. [8]) peut expliquer en partie ce phénomène. Toutefois, le chlore (Réact. [11], Réact. [12], Réact. [15]), l'oxygène (Réact. [14]), le monoxyde d'azote et l'oxychlorure d'azote (Réact. [10], Réact. [11]) formés peuvent également être impliqués dans ces phénomènes d'oxydation.
Les résultats de dissolution du platine après dilution et vieillissement des réactifs de lixiviations sont regroupés dans le Tableau 13.

	Concentrations initiales [M]		Efficacité	Variation
	HNO_3	**HCl**		
Lixiviants frais	3,9	9,1	93%	/
Vieillissement des lixiviants (4 j)	non mesurées		78%	-19%
Dilution du lixiviant	3,9	6,0	87%	10%
	H_2O_2	HCl		
Lixiviants frais	0,3	11,7	89%	/
Vieillissement des lixiviants (4 j)	non mesurées		74%	-20%
Dilution du lixiviant	0,3	7,8	86%	14%

Tableau 13 : Résultats des essais de vieillissement et de dissolution des solutions de lixiviation.

Le vieillissement des solutions de lixiviation provoque une forte baisse des rendements de lixiviation (environ 20% pour les deux types de lixiviants). Ce résultat met en avant la nécessité des ajouts de lixiviants frais, compte tenu de leur dégradation au cours du temps en présence d'acide chlorhydrique (Réact. [11], Réact. [14]).
La dilution des lixiviants entraîne également une baisse des efficacités de dissolution de platine de plus de 10%. La concentration en ions Cl^- restant dans tous les cas nettement supérieure à la valeur de 1 M permettant de complexer une très forte proportion du platine (Chapitre 1 - Figure 23), la diminution de rendement est due à l'augmentation du pH du mélange réactionnel.

Suite à ces résultats, l'influence de la teneur en agent oxydant dans les solutions de lixiviation sur l'efficacité de lixiviation a été étudiée plus en détail (Figure 32).

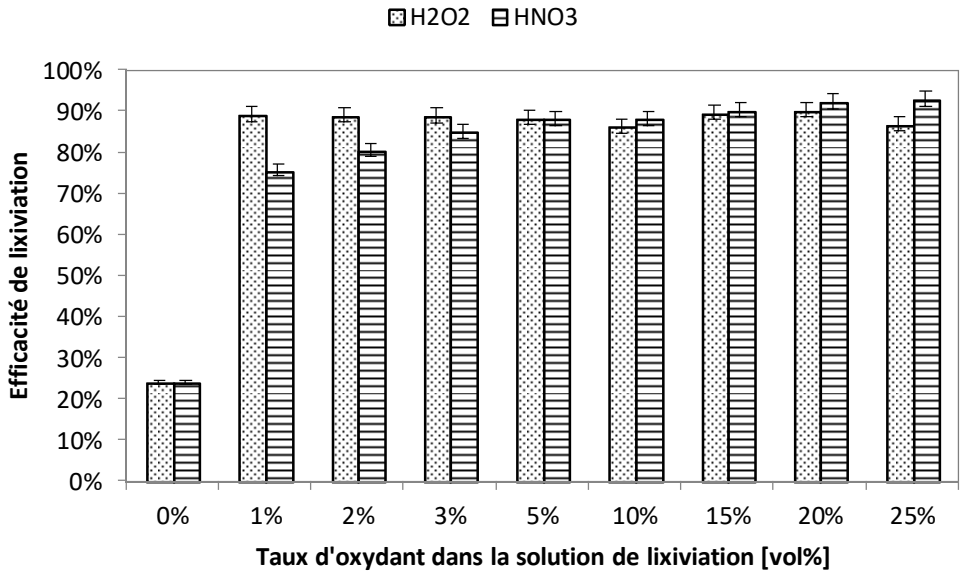

Figure 32 : Influence du taux d'oxydant dans les lixiviats (HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2) sur l'efficacité de lixiviation du platine (T= 25 °C, $2 g_{Pt}.L^{-1}$).

.

Pour l'acide nitrique, la concentration en platine dans le lixiviat augmente en fonction de la concentration en oxydant sur l'intervalle 0 - 25%vol. Dans le cas du peroxyde d'hydrogène, l'efficacité de lixiviation augmente en fonction du taux d'oxydant sur l'intervalle 0 - 1%, et elle reste constante pour des taux supérieurs. Cependant, au-delà de 1% de H_2O_2 l'efficacité de lixiviation reste constante (environ 90%). En ce qui concerne les deux solutions de lixiviation, l'efficacité de lixiviation augmente fortement avec le taux d'oxydant sur la gamme 0 - 1%vol.

Afin d'améliorer la stabilité des solutions de lixiviation, et de réduire les émissions gazeuses (R. [9], R. [10], R. [11] et R. [13]) tout en assurant une lixiviation en platine efficace, les solutions de lixiviation de compositions suivantes sont été sélectionnées : HCl/H_2O_2-1%vol et HCl/HNO_3-5%vol. Les lixiviants standards : HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-25%vol ont tout de même été conservés pour les essais de séparation et de précipitation qui ont été débutés en parallèlement à l'étude de lixiviation.

L'influence de la masse de platine par rapport au volume de solution de lixiviation étant négligeable à l'équilibre de la réaction de lixiviation sur le domaine étudié, la concentration de 2 $g.L^{-1}$ a été choisie arbitrairement pour l'étude des autres étapes du procédé afin de réaliser les essais de récupération dans des conditions comparables. Cette valeur peut être amenée à varier selon le taux de platine contenu dans les AME de PEMFC en fin de vie.

1.3. Résultats des études de séparation par solvant

1.3.1. Etude de faisabilité d'extraction du platine par solvant

Cette étude préliminaire a permis de sélectionner un extractant et un diluant pour la séparation du platine contenu dans les lixiviats.

Les essais ont dans un premier temps été menés en diluant les extractants avec du toluène et du kérosène. Les essais menés avec la butylaniline n'ont pas été analysés car le mélange de cet extractant avec les lixiviats a entraîné sa dégradation (dégagement de gaz lors du mélange et formation d'un précipité).

Lors de l'utilisation de kérosène en tant que diluant, trois phases distinctes ont été obtenues après la mise en contact des phases organiques avec les lixiviats (Figure 33) :

- phase supérieure translucide (kérosène)
- phase jaune (extractant + $PtCl_6^{2-}$ + HCl + H_2O)
- lixiviat aqueux jaune pâle.

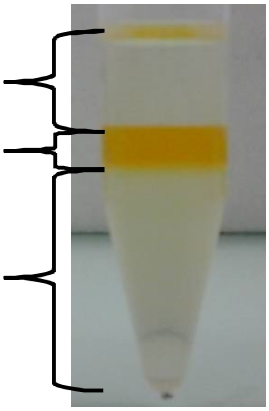

Figure 33 : Troisième phase formée lors de l'extraction liquide-liquide.

Le phénomène observé s'explique par l'accroissement du caractère polaire de l'extractant en présence d'eau, provoquant sa séparation du diluant apolaire (propriétés dans le Tableau 11). En effet l'extraction du platine s'accompagne d'un transfert d'acide et d'eau vers l'extractant polaire. Ce phénomène n'a pas été observé en présence de toluène qui est polaire (moment dipolaire de 0,36D). Cependant, ce produit (*i.e.* toluène), suspecté d'être un produit CMR, n'a pas été retenu pour une utilisation dans le procédé de récupération du platine. Des diluants composés de 15% de tributyl phosphate, un agent tensioactif et de kérosène ont été utilisés avec les trois extractants étudiés. Cette opération n'ayant pas permis d'éviter la formation d'une troisième phase, les taux d'extraction en platine n'ont pas été analysés.

Des essais d'extraction du platine ont également été réalisés en présence d'octanol qui est un diluant polaire (moment dipolaire de 1,76D) peu visqueux et peu soluble dans l'eau à température ambiante. Pour les trois extractants étudiés, l'utilisation d'octanol a permis d'éviter la formation d'une troisième phase après extraction. Dans la majorité des cas, la dilution avec de l'octanol a entraîné une réduction de l'efficacité d'extraction en comparaison avec les autres diluants. Par contre, le remplacement du toluène par de l'octanol a permis une amélioration du rendement pour l'extraction du platine contenu dans le lixiviat HCl/HNO_3-25%vol, par le C 923.

Les résultats des essais d'extractions à partir des lixiviat modèles : HCl/H_2O_2 3%vol et HCl/HNO_3 25%vol sont regroupés dans le Tableau 14 pour plusieurs couples extractant/diluant.

Extractant	Diluant	Groupe fonctionnel	Lixiviant	Formation 3ème phase	Rendement d'extraction [%]
Trioctylamine	Kérosène	Amine tertiaire	HCl/H_2O_2-3%vol	Oui	98,6
	Octanol			Non	88
	Kérosène		HCl/HNO_3-25%vol	Oui	69
	Octanol			Non	56
Aliquat 336	Kérosène	Amine quaternaire	HCl/H_2O_2-3%vol	Oui	99,8
	Octanol			Non	89
	Kérosène		HCl/HNO_3-25%vol	Oui	74
	Octanol			Non	58
Cyanex 923	Toluène	Oxyde de phosphine	HCl/H_2O_2-3%vol	Non	99,6
	Octanol			Non	85
	Toluène		HCl/HNO_3-25%vol	Non	8
	Octanol			Non	19

Tableau 14 : Influence de l'extractant et du diluant sur l'efficacité d'extraction du platine (T = 25 °C, C_{Pt}^{Lix} = 2g.L-1, O/A = 1, $\%_{Extractant}$ = 20%).

Globalement, l'extraction du platine à partir des lixiviats H_2O_2/HCl est plus efficace que dans le cas des solutions HNO_3/HCl. Ces résultats sont dus à la présence des groupements NO_3^- dans les lixiviats (§1.3.3). Les efficacités d'extraction de platine par l'Aliquat 336 sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la TOA. L'utilisation de Cyanex 923 permet d'obtenir des rendements d'extraction en platine proches de ceux obtenus avec les amines pour le lixiviats HCl/H_2O_2. Cependant le taux d'extraction du platine contenu dans les solutions HCl/HNO_3 est très faible lorsque le Cyanex 923 est utilisé comme extractant.

1.3.2. Etude de faisabilité de régénération des extractants

Une fois extrait en phase organique, le platine doit être récupéré en phase aqueuse en vue de sa précipitation ultérieure. Des essais de régénération des phases chargées en platine ont alors été menés avec différents réactifs en fixant un taux de 20% d'extractant en phase organique. Les résultats obtenus avec les solutions de régénération suivantes sont regroupés dans le Tableau 15 :

- Thiourée (NH_2CS) 0,5 M/ HCl 0,5 M,
- Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) 0,75 M,
- Soude (NaOH) 1 M.

Quel que soit le cas étudié, la régénération par le thiosulfate de sodium est la moins efficace. Ces régénérations ont entraîné la formation de précipités solides probablement constitué de soufre et de sulfure de platine.

En effet en milieu acide, les réactions suivantes peuvent avoir lieu [170] :

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$ **Réaction [29]**

$$PtCl_4^{2-} + H_2S_2O_3 \rightarrow PtS_2O_3 + 2H^+ + 4Cl^-$$ **Réaction [30]**

$$PtS_2O_3 + H_2O \rightarrow PtS + H_2SO_4$$ **Réaction [31]**

Enfin, dans le cas du mélange octanol/Cyanex 923 par le thiosulfate de sodium ont entraîné le mélange des phases aqueuse et organique pour ne former qu'une seule phase.

Extractant	Lixiviant	Solution de régénération	Rendement de régénération [%]
Trioctylamine (TOA)	HCl/H_2O_2-3%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	30%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	7%
		NaOH 1M	26%
	HCl/HNO_3-25%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	24%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	10%
		NaOH 1M	22%
Aliquat 336 (Al 336)	HCl/H_2O_2-3%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	50%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	5%
		NaOH 1M	11%
	HCl/HNO_3-25%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	2%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	14%
		NaOH 1M	12%
Cyanex 923 (C)	HCl/H_2O_2-3%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	37%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	Non mesuré
		NaOH 1M	55%
	HCl/HNO_3-25%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5M/HCl-0,5M	10%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75M	Non mesuré
		NaOH 1M	36%

Tableau 15 : Influence du réactif sur l'efficacité de régénération du platine des phases extractant/octanol (T = 25 °C, C_{Pt}^{Lix} = 2g.L^{-1}, O/A = 1, $\%_{Extractant}$ = 20%).

Pour la TOA, les essais avec le mélange thiourée/HCl ont permis d'obtenir des efficacités de régénérations comparables à celles obtenues avec la soude.

En ce qui concerne le Cyanex 923, la soude a permis d'obtenir de meilleurs rendements de régénération que la thiourée

Enfin, après extraction à partir des lixiviats HCl/H_2O_2 3%vol l'Aliquat 336 est plus efficacement régénéré avec le mélange thiourée/HCl qu'avec NaOH. L'inverse est observé pour les lixiviats HCl/HNO_3 25%vol. En effet, un rendement très inférieur, d'environ 2%, a été obtenu dans ce cas et la régénération a entraîné la formation d'un précipité solide.

Plus généralement, les efficacités de régénérations avec NaOH et $(NH_2)_2CS$ sont plus élevées après extraction du platine des solutions HCl/H_2O_2-3%vol en comparaison au lixiviats HCl/HNO_3-25%vol.
D'après les résultats précédents, la soude est donc appropriée pour la régénération des phases organiques contenant du Cyanex 923. Les amines sont efficacement régénérées avec le mélange thiourée/HCl. Cependant, l'utilisation de thiourée entraînant des difficultés de récupération du platine par complexation avec NH_4Cl (§1.5), ce régénérant a été mis de côté. Le thiosulfate de sodium a également été délaissé du fait des problèmes de précipitation observés en milieu acide.

Le couple Cyanex 923/octanol a donc été sélectionné afin d'étudier la récupération du platine à partir des lixiviats HCl/H_2O_2.

1.3.3. Influence de la concentration en nitrates

La présence d'HNO_3 dans les lixiviats entraine une baisse de l'efficacité d'extraction. L'influence de la concentration en ions nitrates ($C_{Nitrates}$) sur l'efficacité d'extraction du platine a été étudiée à partir de lixiviats synthétiques en faisant varier la concentration en HNO_3 entre 0 et 25%vol (soit entre 0 et 4 M dans le lixiviat). Puis, afin de supprimer l'influence du pH et de la concentration en ions chlorures, des essais ont été effectués à partir de lixiviants $HCl/LiNO_3$-25%vol en faisant varier $C_{Nitrates}$ sur le même intervalle. Les résultats sont regroupés sur la Figure 34 pour une concentration en nitrates dans les lixiviats synthétiques entre 0 et 4 M.

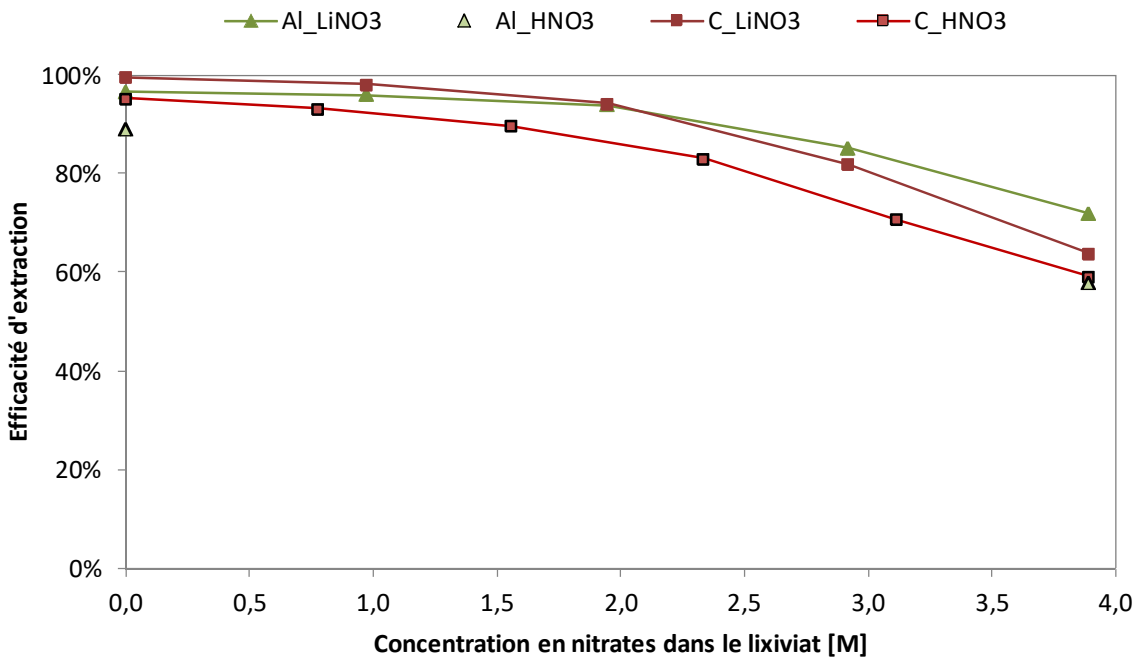

Figure 34 : Influence de la concentration en nitrates sur l'efficacité d'extraction par C-50%/Oct et Al-20%/Oct (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 $g.L^{-1}$, C_{HCl}^{Lix} = 12,1M, O/A = 1).

Les essais ont été menés avec les mélanges suivants : Cyanex 923-50%/octanol (C-50%/Oct) et Aliquat-20%/octanol (Al-20%/Oct). Le taux d'Aliquat dans les phases d'extraction a été limité afin qu'elles ne soient pas trop visqueuses (propriétés physiques dans le Tableau 11). Le taux de Cyanex 923 a été augmenté par rapport aux 20% initialement fixés afin d'améliorer le rendement d'extraction.

Les résultats montrent que pour les deux cas étudiés, l'augmentation $C_{Nitrates}$ sur l'intervalle [0-4] M provoque une réduction significative du rendement d'extraction. Le taux d'extraction baisse de 99,7 à 64% dans le cas du Cyanex 923 et de 97 à 72% pour les extractions avec l'Aliquat 336. Pour les deux mécanismes d'extraction : solvatation (Cyanex 923) et échange d'ions (Aliquat 336), la présence de nitrates provoque une baisse de l'efficacité d'extraction de l'hexachloroplatinate.
Les valeurs des rendements d'extractions à partir des solutions HCl/HNO_3 sont inférieures à celles mesurées pour les lixiviats $HCl/LiNO_3$. Ceci est probablement dû à la différence de concentration totale en ions chlorures dans le cas des faibles concentrations en nitrates et à la présence d'ions lithium pour les fortes concentrations en ions nitrates.

L'efficacité de l'extraction par solvant est limitée en cas de concentrations en nitrates supérieures à 1 M dans les lixiviats (soit 6,25%vol d'HNO_3 à 70%). Pour des faibles concentrations en nitrates, la composition des lixiviats HCl/HNO_3 va se rapprocher des lixiviats HCl/H_2O_2.

Après cet essai, l'alternative A a été délaissée et l'optimisation de l'alternative B a été poursuivie.

1.3.4. Influence de la teneur en extractant

L'effet de la teneur en extractant dans la phase organique a été étudiée sur l'intervalle [1 - 60]% à partir du lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol. Un taux d'extractant maximal a été fixé à 60% afin de limiter la viscosité de la phase d'extraction. Les phases d'extraction obtenues ont été régénérées avec des solutions de soude de concentration égales à 1 et 2 M. Les résultas obtenus sont représentés sur la Figure 35.

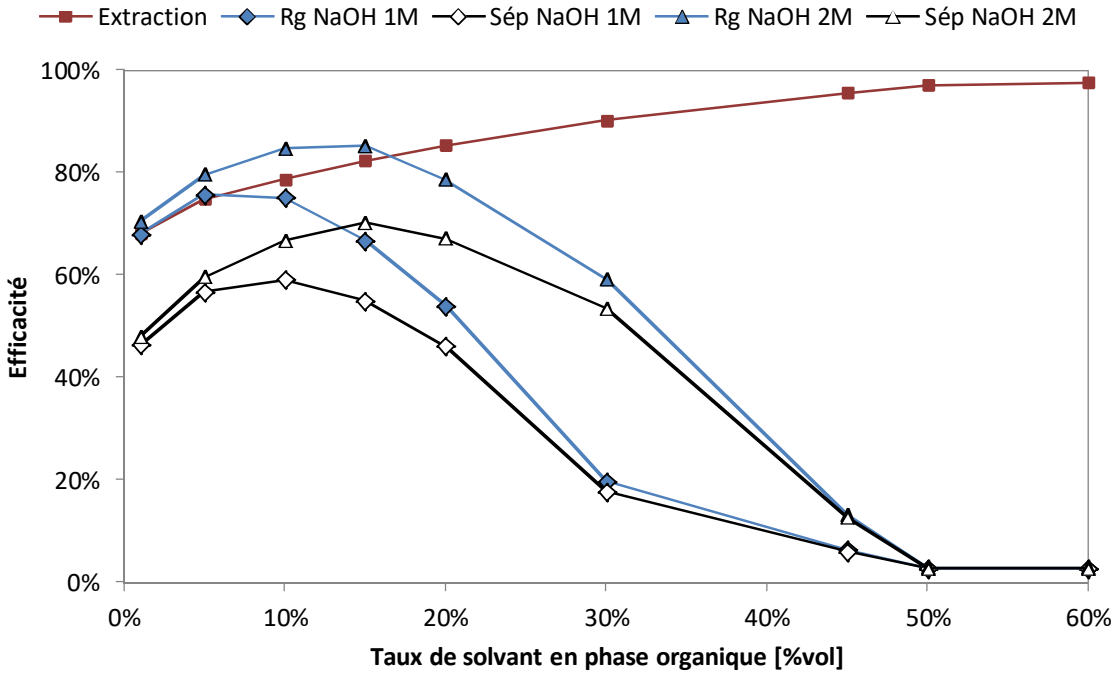

Figure 35 : Influence de la teneur en extractant sur les efficacités d'extraction par Cyanex 923/Octanol et de régénération par NaOH 1 M et 2 M (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1).

L'augmentation du taux d'extractant de 1 à 60% dans la phase organique permet une augmentation du taux d'extraction en platine de 68 à 98%. Cette augmentation s'explique par une plus grande quantité de molécules d'alkyls de phosphine disponibles pour interagir avec les ions hexachloroplatinate.

Pour les faibles taux de Cyanex 923, les rendements de régénérations par les solutions NaOH 1 et 2M augmentent en fonction de celui-ci, pour atteindre respectivement des maximums à 76% et 85 % pour un taux de Cyanex 923 compris entre 5 et 15 %vol. Pour des concentrations de Cyanex 923 supérieures, le taux de régénération par les solutions de soude diminue en dessous des 3% en fonction de la teneur en extractant. La diminution du taux de régénération pour les fortes teneurs en extractant est probablement due à l'augmentation de la quantité d'acide co-extraite avec la hausse de la teneur en Cyanex 923. L'acide co-extrait réagit certainement avec la soude provoquant une baisse de la concentration en ions hydroxydes disponibles pour la régénération. Cette hypothèse est confortée par le fait que l'augmentation de la concentration en ions OH^- de 1 à 2 M permet d'améliorer la régénération de la phase d'extraction.

Les phases C-15%/Oct et C-50%/Oct ont été sélectionnées pour la suite de l'étude de séparation par voie liquide/liquide.

1.3.5. Détermination du mécanisme d'extraction

En se basant sur le modèle proposé par Chio et al [171] concernant l'extraction du Cadmium en milieu chloré par le Cyanex 921, il est possible de determiner les mécanismes d'extraction du Pt à partir des résultats experimentaux.

Le phénomène d'extraction de l'hexachloroplatinate par le Cyanex 923 ($C_{24}H_{26}OP$) dilué en phase organique peut êre représenté par l'équation bilan suivante de coefficient stoechiometrique n :

$$PtCl_{6\,(Aq)}^{2-} + 2H^{+}_{(Aq)} + nC_{24}H_{51}OP_{(Org)} = [H_2PtCl_6 \,.nC_{24}H_{51}OP\,]_{(Org)} \qquad \textbf{Réaction [32]}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est donc la suivante :

$$K_{Ext}^{Cyanex\ 923} = \frac{[H_2PtCl_6 \,.nC_{24}H_{51}OP\,]_{(Org)}}{[PtCl_6^{2-}]_{(Aq)} \times [H^+]^2_{(Aq)} \times [C_{24}H_{51}OP]^n_{(Org)}} \qquad \textbf{Équation [9]}$$

En faisant intervenir le ratio D, défini comme le rapport de la concentration en phase organique sur la concentration en phase aqueuse, l'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K_{Ext}^{Cyanex\ 923} = \frac{D}{[H^+]^2_{(Aq)} \times [C_{24}H_{51}OP]^n_{(Org)}} \qquad \textbf{Équation [10]}$$

Cette équation peut être linéarisée, afin d'obtenir une expression du coefficient D en fonction la concentration en Cyanex 923 en phase organique :

$$\log(D) = \log\left(K_{Ext}^{Cyanex\ 923}\right) + 2\log\left([H^+]_{Aq}\right) + n\log\left([C_{24}H_{51}OP]_{Org}\right) \qquad \textbf{Équation [11]}$$

La stœchiométrie d'extraction peut ainsi être obtenue pour différentes valeurs de concentration en extractant dans la phase organique. La Figure 36 représente le logarithme du coefficient de partage D en fonction du logarithme de la concentration en Cyanex dans la phase organique.

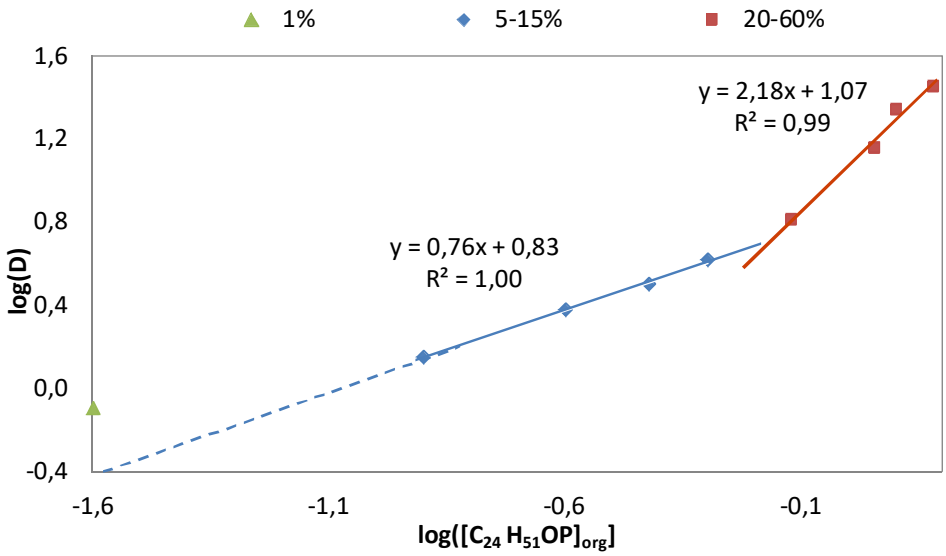

Figure 36 : Influence de la teneur en extractant sur le mécanisme d'extraction par Cyanex 923/Octanol (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1).

Les valeurs tracées sur la Figure 36 montrent qu'au moins trois stœchiométries d'extraction du platine par le Cyanex 923 peuvent être distinguées sur l'intervalle de teneur en extractant [1-60]%vol :

- une ou plusieurs stœchiométries non étudiées sur l'intervalle [1-5]%vol,
- la stœchiométrie suivante sur l'intervalle [5-30]%vol :

$$PtCl_{6\,(Aq)}^{2-} + 2H^{+}_{(Aq)} + 0{,}8C_{24}H_{51}OP_{(Org)} = [H_2PtCl_6 \,.\, 0{,}8C_{24}H_{51}OP\,]_{(Org)} \qquad \textbf{Réaction [33]}$$

- la stœchiométrie suivante sur l'intervalle [30-60]%vol :

$$PtCl_{6\,(Aq)}^{2-} + 2H^{+}_{(Aq)} + 2{,}2C_{24}H_{51}OP_{(Org)} = [H_2PtCl_6 \,.\, 2{,}2C_{24}H_{51}OP\,]_{(Org)} \qquad \textbf{Réaction [34]}$$

Il est donc préférable d'utiliser une concentration en extractant comprise sur l'intervalle [0 – 30]%vol, afin de minimiser la consommation de Cyanex 923 par rapport au platine.

1.3.6. Influence de la concentration en régénérant

Des essais de variation de la concentration en réactif dans les solutions de régénérations sur l'intervalle [0 - 5] M, ont été menés afin d'étudier son effet sur l'efficacité de régénération de la phase organique. Les rendements de régénération après extraction du platine des lixiviats HCl/H_2O_2 25%vol afin de maximiser le taux d'extraction (§1.3.7) par le mélange Cyanex 923 50%/octanol sont représentés sur la Figure 37. Dans ce cas, l'acide nitrique et l'acide malonique ont été comparés à la soude dans le but de réduire le pH des solutions aqueuses de platine après régénération. En effet afin d'augmenter le rendement de précipitation, un ajout d'acide lors de cette étape est nécessaire dans le cas où les phases d'extraction sont régénérées avec de la soude.

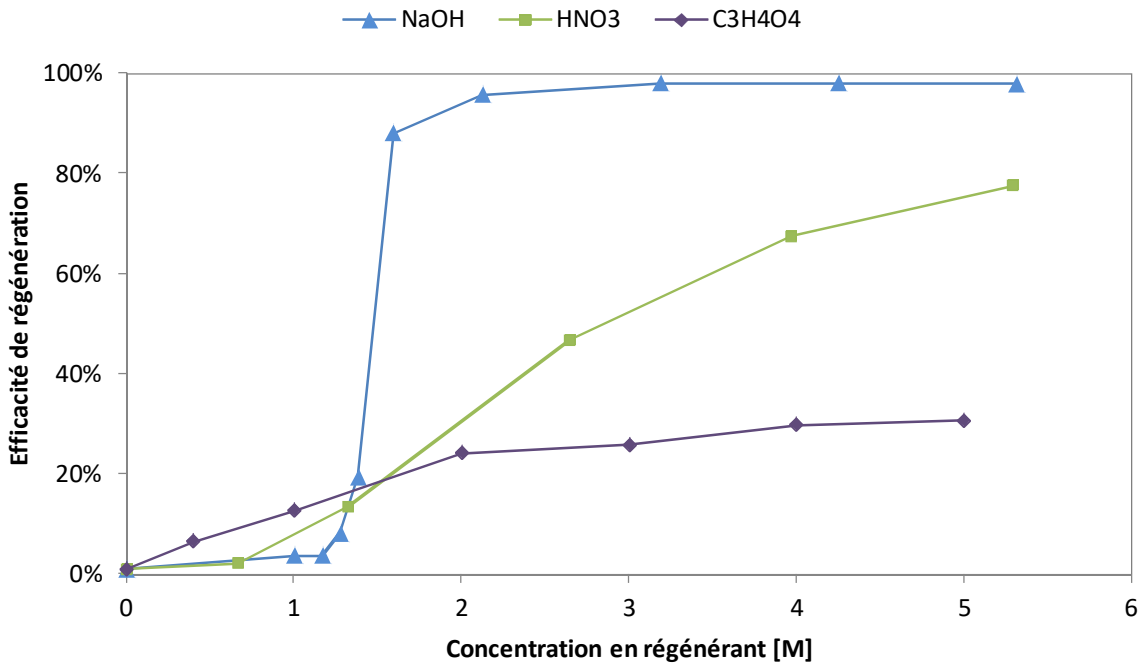

Figure 37 : Influence de la concentration en réactif sur l'efficacité de régénération des phases C-50%/Oct (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 25%vol, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1).

Les résultats montrent que pour les trois types de régénération, l'augmentation de la concentration en réactif provoque une augmentation de l'efficacité de régénération. Cependant les allures d'évolution des valeurs mesurées montrent que différents mécanismes de régénération sont mis en jeu pour les trois réactifs.

Le taux de régénération augmente faiblement en fonction de la concentration en acide malonique sur la plage étudiée jusqu'à atteindre une valeur de 31% pour une concentration de 5 M.
Avec les solutions d'acide nitrique, le taux de régénération augmente significativement en fonction de la concentration en réactif jusqu'à une valeur de 78% pour une concentration d'environ 5,3 M. Dans ce cas, le mécanisme mis en jeu est probablement l'échange d'ions entre les espèces $PtCl_6^{2-}$ et NO_3^-.
Enfin lorsque la soude est utilisée, le rendement de régénération augmente très faiblement en fonction de la concentration en réactif jusqu'à la valeur de 19% sur l'intervalle [0-1,38] M. Un saut d'efficacité de concentration entre 19 et 88% est visible sur la Figure 37 pour une augmentation de la concentration en soude entre 1,38 et 1,59 M. Pour des valeurs de concentrations comprises entre 1,59 et 5,3 M, l'efficacité de régénération augmente faiblement jusqu'à 98% en fonction de la concentration en soude.

La régénération par l'acide malonique est peu efficace pour des concentrations inférieures à 5 M. Pour des concentrations en réactifs comprises dans l'intervalle [2-5] M l'efficacité de régénération par la soude est plus élevée qu'avec l'acide nitrique. Le remplacement de NaOH par l'HNO_3 permet d'éviter l'augmentation du pH des solutions aqueuses de platine récupérées, dispensant ainsi l'utilisation d'acide lors de l'étape de précipitation. Cependant ce changement n'est pas environmentalement judicieux (Annexes 3.1). **La soude a donc été conservée pour assurer la régénération des phases organiques.**

Les résultats des essais de régénération des phases C-15%/Oct et C-50%/Oct par NaOH, effectués après extraction à partir des solutions HCl/H_2O_2 3%vol et HCl/H_2O_2 25%vol sont représentés sur la Figure 38.

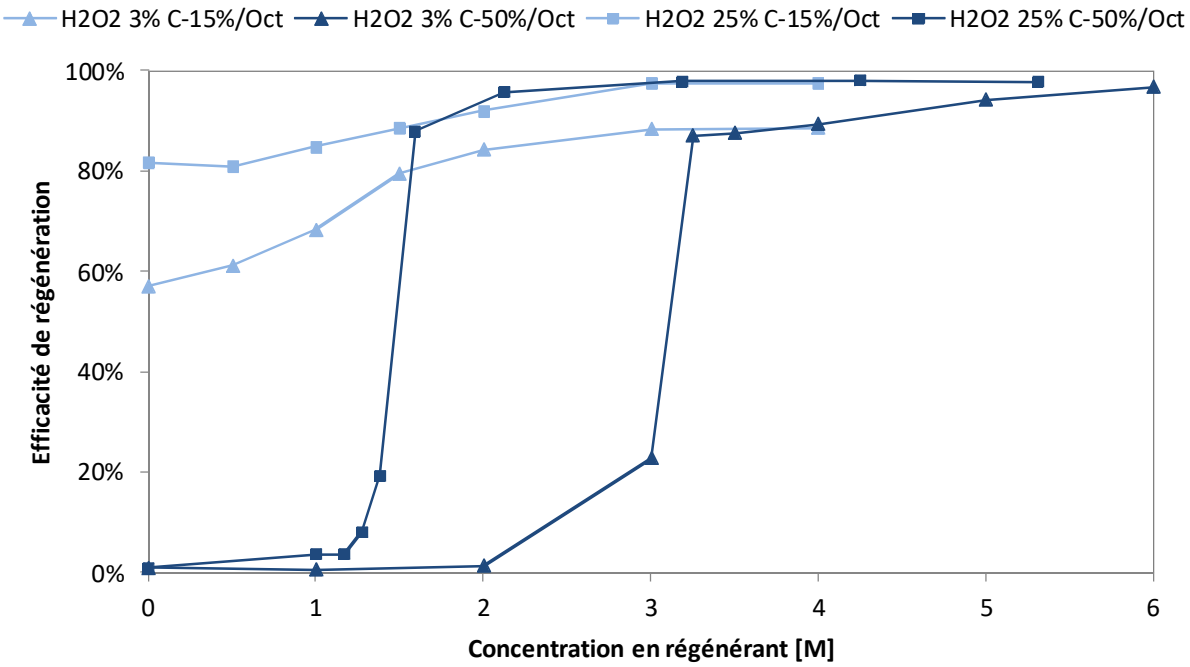

Figure 38 : Influence de la concentration en soude sur l'efficacité de régénération des phases Cyanex 923/Octanol (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1).

Comme observé précédemment, l'augmentation de la concentration en soude entraine une hausse du rendement de régénération (Figure 38). Dans les quatre cas étudiés, un saut d'efficacité est observé en fonction de l'augmentation de la concentration en soude. Ces sauts sont moins marqués pour les plus faibles concentrations de Cyanex 923 dans la phase organique. En effet, pour les faibles concentrations en régénérant, la diminution du taux d'extractant de 50 à 15% permet une amélioration de l'efficacité de régénération.

La Figure 38 montre également que l'augmentation du taux d'acide dans les lixiviats provoque une baisse de rendement de régénération.

Ces observations confirment l'hypothèse précédemment formulée (§1.3.4) supposant que, de l'HCl est surement co-extrait avec le platine. Cette quantité augmente en fonction de la hausse de concentration d'HCl dans les lixiviats et de la hausse de la concentration en Cyanex 923 en phase organique. L'augmentation du pH et la baisse de la concentration en ions Cl^- permet alors la régénération du Pt.

Après extraction du platine à partir des solutions HCl/H_2O_2-3%vol, les phases C-15%/Oct et C-50%/Oct peuvent être efficacement régénérées en utilisant respectivement de la soude à 1,5 et 3,25 M. Après extraction à partir du lixiviat HCl/H_2O_2-25%vol les phases C-15%/Oct et C-50%/Oct peuvent être régénérées respectivement par de la soude 1,5 et 3,25 M.

1.3.7. Influence du taux d'oxydant dans les lixiviats

L'influence du taux d'oxydant dans les lixiviats sur l'efficacité de séparation a été étudiée sur l'intervalle [0-25]% pour les phases C-15%/Oct et C-50%/Oct. Les phases contenant 15% et 50% d'extractant ont été régénérées respectivement avec de solutions de soude de 1,5 et 3 M. Les résultats d'extraction et de régénération des mélanges C-15%/Oct et C-50%/Oct sont regroupées respectivement sur la Figure 39. a) et la Figure 39. b).

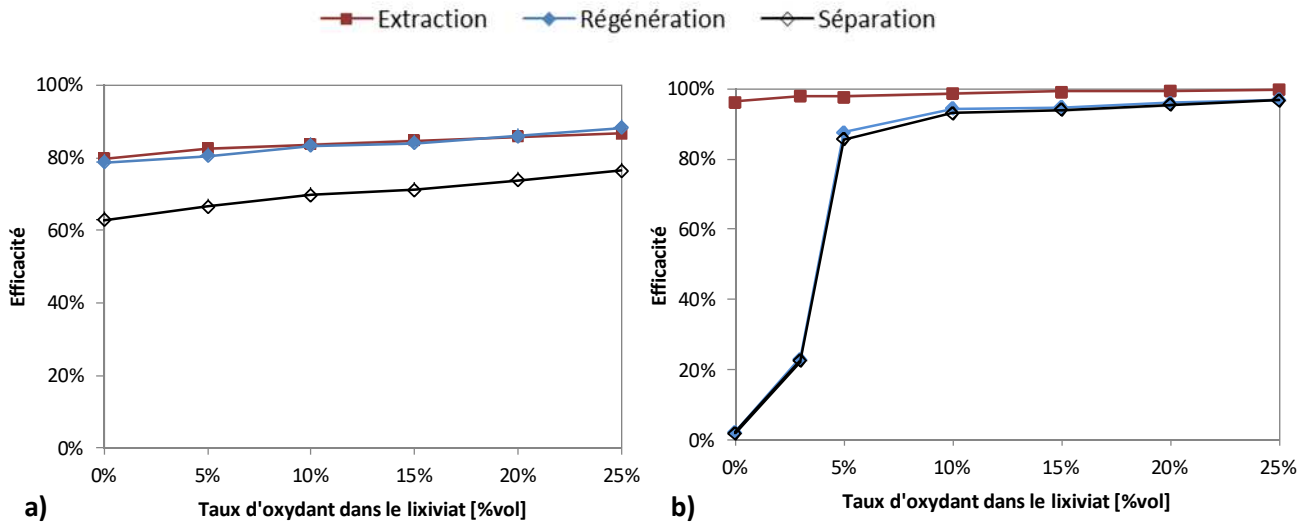

Figure 39 : Influence du taux d'oxydant dans les lixiviats HCl/H_2O_2 les efficacités d'extraction et de régénération des phases C-15%/Oct (a).)et 50%/Oct (b).) (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1, C_{Rg}^{NaOH} = 1,5 M (a).) ou 3 M (b).)).

Les taux d'extraction du platine par le mélange C-15%/Oct augmente de 80 à 87% en fonction du taux d'oxydant dans les lixiviats sur l'intervalle [0 - 25]%. Sur cette plage le taux de régénération de la phase organique augmente également de 79 à 88%.

L'augmentation du taux d'oxydant dans les lixiviats entre 0 et 25% provoque une hausse du taux d'extraction en platine par la phase C-50%/Oct entre 96 et 99,7%. Le taux de régénération par la solution de soude 3M augmente faiblement en fonction du taux d'oxydant jusqu'à 22% sur l'intervalle [0-3]%vol. Puis une hausse de rendement de régénération très marquée de 22 à 88% est observée entre 3 et 5% d'oxydant dans les lixiviats. Enfin pour des concentrations en oxydant comprises entre 5 et 25%, le rendement de régénération croît faiblement en fonction du taux d'oxydant jusqu'à atteindre une valeur supérieure à 97%.

Pour les deux types de phases organiques étudiées, l'augmentation du taux d'oxydant dans le lixiviant permet une légère amélioration de l'efficacité d'extraction. Ce phénomène déjà observé dans le cas du Cyanex 923([148]), est surement dû à la diminution de la compétition entre les ions Cl^- et $PtCl_6^{2-}$ lors de l'extraction, du fait de l'augmentation du taux d'oxydant.
Par ailleurs, l'augmentation du rendement de régénération en fonction du taux d'oxydant confirme le fait que le mécanisme de régénération est basé sur le changement de pH.

1.3.8. Dilution de l'extractant avec le mélange octanol/kérosène

L'étude de faisabilité a montré que l'extraction du platine par les amines (Aliquat 336 et trioctylamnine) était plus efficace en présence de kérosène plutôt qu'en utilisant l'octanol comme diluant. Un essai a donc été mené afin de déterminer l'influence du taux de kérosène dans le mélange diluant : octanol kérosène sur l'intervalle [0-100%] sur l'efficacité d'extraction par le mélange Cyanex 923-15%vol/diluant.

Pour ces expérimentations, le platine a été extrait à partir du mélange HCl/H_2O_2-3%vol, les résultats sont regroupés sur la Figure 40.

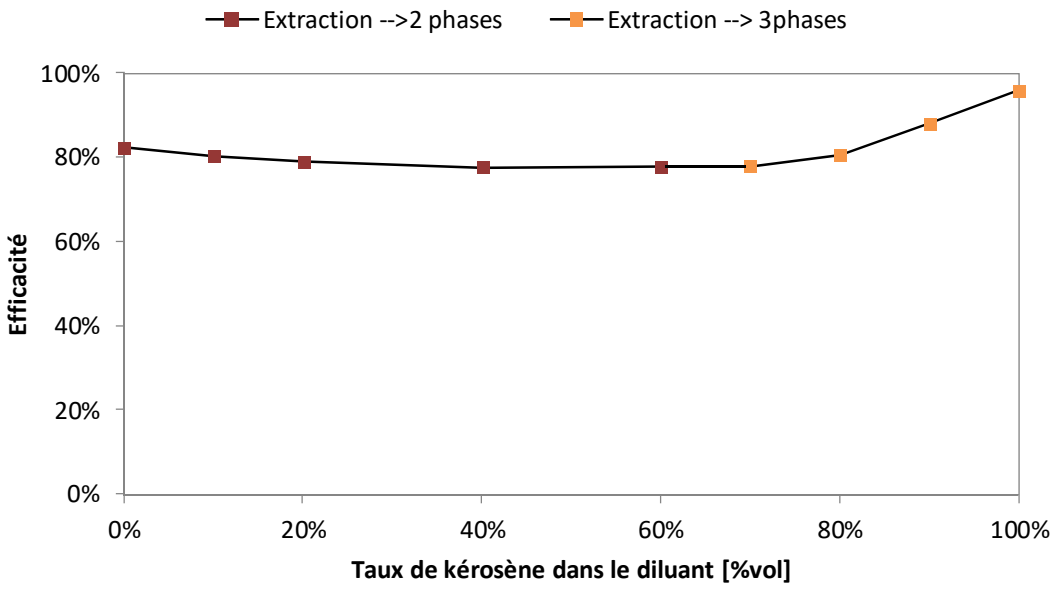

Figure 40 : Influence du taux de kérosène dans le diluant sur l'efficacité d'extraction par C-15%/diluant (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{Pt}^{Lix} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1).

L'augmentation du taux de kérosène dans le diluant de 0 à 60% provoque une très légère baisse de l'efficacité d'extraction de 82 à 78%. Pour des valeurs supérieures à 70% de kérosène dans le diluant, le rendement d'extraction augmente de 78 à 96% en fonction du taux du taux de kérosène. Cependant pour des teneurs en kérosènes supérieures à 70%, la mise en contact des lixiviats avec le mélange Cyanex 923/diluant entraîne la formation d'une troisième phase.

L'utilisation du mélange ternaire : Cyanex 923/octanol/kérosène ne permet donc pas d'améliorer l'étape de séparation du platine par extraction liquide-liquide.

1.3.9. Conclusions sur l'étape de séparation par solvant

La concentration en acide chlorhydrique entraine une faible baisse du taux d'extraction sur l'intervalle [75 - 100]%vol (soit une concentration en Cl^- comprise entre 9,1 et 12,1 M). Cependant, pour des valeurs supérieure à 1 M, l'augmentation de la concentration en nitrates dans les lixiviats entraîne une forte diminution de l'efficacité d'extraction par le Cyanex 923.

L'augmentation du taux d'extractant dans la phase organique permet une augmentation de l'efficacité d'extraction. Cependant elle provoque une hausse de l'extraction d'HCl entraînant une baisse du rendement de régénération par NaOH pouvant être expliqué par une augmentation de pH.
Enfin, l'utilisation de kérosène dans le diluant contenu dans la phase d'extraction ne permet pas d'améliorer l'étape de séparation par solvant.

D'après les observations, l'extraction du platine par le mélange Cyanex 923-15%vol/octanol est un bon compromis afin d'extraire efficacement la platine tout en limitant la quantité d'acide co-extrait. Cette phase organique peut être efficacement régénérée par une solution aqueuse de soude de 1,5M.

1.4. Résultats des études de séparation par résine

1.4.1. Etude de faisabilité d'extraction du platine par résine

Une étude préliminaire aux essais de variation de paramètres a été réalisée afin de sélectionner les résines les plus performantes pour l'extraction du platine contenu dans les lixiviats HCl/H_2O_2 3%vol et HCl/HNO_3 25%vol. Les résultats des expérimentations réalisées sont regroupés dans le Tableau 16.

Résine	Groupement fonctionnel	Lixiviant	Capacité [$mg_{Pt}.g^{-1}$]	Rendement d'adsorption [%]
Amberjet 4200 Cl	Amines quaternaires	HCl/H_2O_2-3%vol	81	81%
		HCl/HNO_3-25%vol	69	69%
Lewatit-MP-62	Amines tertiaires	HCl/H_2O_2-3%vol	81	81%
		HCl/HNO_3-25%vol	66	66%
Chelex 100	Iminodiacétate	HCl/H_2O_2-3%vol	34	34%
		HCl/HNO_3-25%vol	< 1	< 1%
MXP17	Oxyde de phosphine	HCl/H_2O_2-3%vol	67	67%
		HCl/HNO_3-25%vol	30	30%
MXP18	Oxyde de phosphine	HCl/H_2O_2-3%vol	63	63%
		HCl/HNO_3-25%vol	33	33%

Tableau 16 : Influence du type de résine sur l'efficacité d'adsorption du platine (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 $g.L^{-1}$, $\%_{Résine}$ = 20 $g.L^{-1}$).

Le Tableau 16 montre que l'efficacité d'extraction du platine à partir des deux types de lixiviats croît selon l'ordre suivant en fonction des groupements fonctionnels : iminodiacétate < oxyde de phosphine < amines.
Globalement, les efficacités d'extraction du platine contenu dans les mélanges HCl/H_2O_2 3%vol sont plus élevées que les rendements l'extraction à partir des lixiviats HCl/HNO_3 25%vol.

Dans les conditions de l'expérience, à masses de résines équivalentes, l'extraction du platine par la Chelex 100 est très peu efficace en comparaison avec les autres résines. Cette différence peut en partie être expliquée par le fait que sa capacité théorique est inférieure à celles des autres adsorbants (Tableau 12). Ce produit a donc été mis de côté pour l'étude de séparation du platine par résine.

1.4.2. Etude de faisabilité de régénération des résines

De même que pour l'extraction liquide/liquide, une étude de régénération des résines a été effectuée à partir des solutions suivantes :

- Thiourée (NH_2CS) 0,5 M/ HCl 0,5 M,
- Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) 0,75 M,
- Soude (NaOH) 1 M.

Pour des raisons expérimentales, les résines MXP17 et MXP18 n'ont été régénérées qu'à partir de soude. Les résultats des essais de régénérations des résines sont regroupés dans le Tableau 17.

Résine	Lixiviant	Solution de régénération	Rendement de désorption [%]
Amberjet 4200 Cl	HCl/H_2O_2-3%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5 M/HCl-0,5 M	81%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75 M	19%
		NaOH 1 M	68%
	HCl/HNO_3-25%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5 M/HCl-0,5 M	88%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75 M	20%
		NaOH 1 M	57%
Lewatit-MP-62	HCl/H_2O_2-3%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5 M/HCl-0,5 M	86%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75 M	6%
		NaOH 1 M	79%
	HCl/HNO_3-25%vol	$(NH_2)_2CS$-0,5 M/HCl-0,5 M	94%
		$Na_2S_2O_3$ 0,75 M	< 1%
		NaOH 1 M	81%
MXP17	HCl/H_2O_2-3%vol	NaOH 1 M	56%
	HCl/HNO_3-25%vol	NaOH 1 M	50%
MXP18	HCl/H_2O_2-3%vol	NaOH 1 M	59%
	HCl/HNO_3-25%vol	NaOH 1 M	49%

Tableau 17 : Influence du réactif de régénération sur l'efficacité de désorption du platine (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

De même que pour la séparation par solvant, le thiosulfate de sodium est le régénérant le moins efficace dans tous les cas étudiés. L'utilisation de ce réactif entraîne également des problèmes de précipitation lors de la régénération.

La désorption du platine des résines aminées (Amberjet 4200 Cl et Lewatit MP-62) est la plus efficace avec le mélange $(NH_2)_2CS$/HCl avec une meilleure efficacité pour la Lewatit. L'efficacité de régénération des résines par les solutions de soude augmente selon l'ordre suivant : MXP17≈MXP18 < Amberjet 4200Cl < Lewatit-MP-62.

Concernant les résines aminées, les efficacités de régénérations avec la soude ne semblent pas dépendre du type de lixiviat. La désorption du platine par la thiourée est plus efficace lorsque l'extraction a été réalisée à partir du mélange HCl/HNO_3-25%vol en comparaison à l'autre type de lixiviat.

Ce phénomène est probablement dû à des changements d'équilibres de complexation du platine en présence de nitrates. Les régénérations des résines MXP17 et MXP18 sont plus efficaces après extraction du platine contenu dans les lixiviats HCl/H_2O_2-3%vol en comparaison au lixiviats HCl/HNO_3-25%vol.

D'après les résultats d'extraction (Tableau 12) et de régénération (Tableau 17), les résines aminées sont les plus performantes pour assurer la séparation du platine contenu dans les lixiviats. Les résines Lewatit-MP-62 et Amberjet 4200 Cl permettent d'obtenir des performances équivalentes concernant l'adsorption du platine contenu dans les lixiviats étudiés (Tableau 12). Cependant, les efficacités de régénération de la résine Lewatit-MP-62 sont plus élevées que pour la seconde. De plus, les amines tertiaires sont plus stables en milieu alcalin que les amines quaternaires qui peuvent réagir pour former des amines moins substituées [172]. Enfin, les squelettes des résines présentant un fort taux de réticulation sont les plus résistants face à la dégradation en conditions oxydantes [159]. **La résine Lewatit-MP-62 a donc été sélectionnée afin d'être étudiée pour la récupération du platine à partir des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl/HNO_3.**

La résine Lewatit-MP-62 est très efficacement régénérée par le mélange thiourée/HCl. Cependant ce produit a été délaissé pour des raisons de faisabilité de l'étape de précipitation (§1.5). Le thiosulfate de sodium n'a pas non plus été conservé du fait des problèmes de précipitation observés en milieu acide. **Dans le contexte du développement du procédé, la soude a donc été sélectionnée pour assurer la régénération des résines.**

1.4.3. Influence de la concentration en régénérant

Une étude de variation de la concentration en réactif de régénération sur l'efficacité de désorption du platine de la résine Lewatit-MP-62 a été menée sur l'intervalle de concentration [0-4] M. Dans le cas des résines, les essais de régénération avec l'acide malonique et l'acide nitrique n'ont pas été réalisés. Les quantités de résines régénérées ont préalablement été chargées en platine lors d'une extraction à partir des matrices suivantes :

- HCl/H_2O_2-3%vol,
- HCl/H_2O_2-25%vol,
- HCl/HNO_3-5%vol,
- HCl/HNO_3-25%vol.

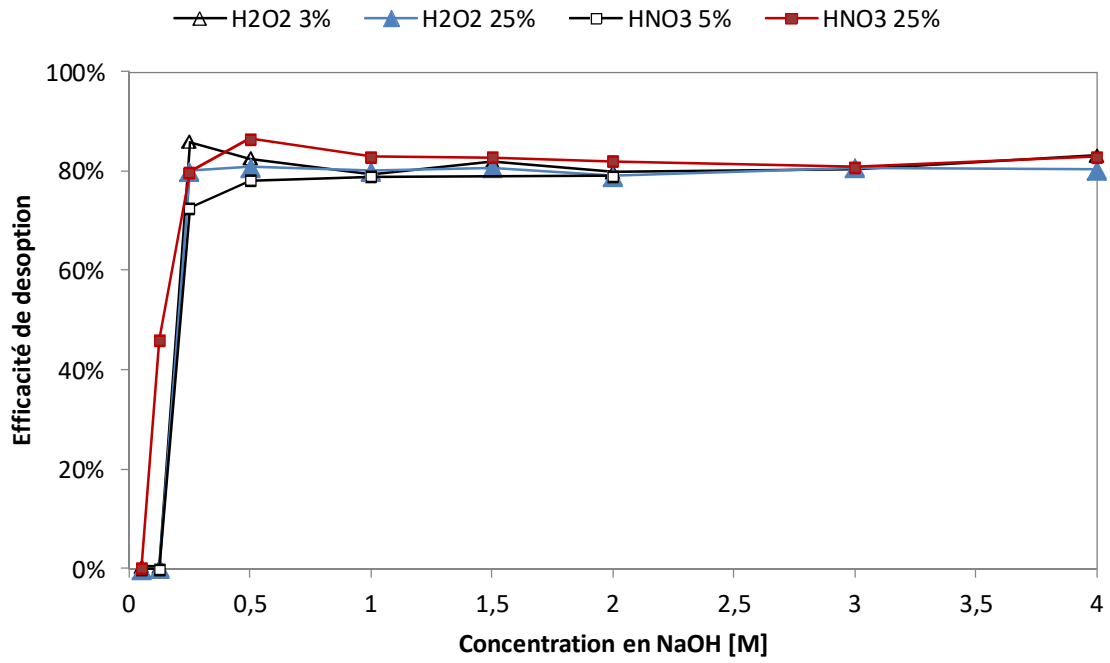

Figure 41 : Influence de la concentration en soude sur l'efficacité de désorption du platine de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

D'après les résultats représentés sur la Figure 41, le type de lixiviats utilisé lors de l'extraction ne semble pas avoir d'impact sur la désorption du platine par les solutions de soude.

Pour les quatre cas étudiés, la régénération par de la soude est inefficace sur l'intervalle [0 - 0,125] M. Un saut de rendement de désorption de 0 à environ 80% est observé avec l'augmentation de la concentration en soude sur l'intervalle [0,125 - 0,25] M. Enfin, pour des concentrations en soude supérieures à 0,25 M, aucune variation significative n'est observée.

L'allure des évolutions des taux de désorption en fonction de la concentration en NaOH semble indiquer que la désorption du platine est provoquée par la hausse du pH, de façon analogue à ce qui a été observé lors de la régénération des extractants.

Une concentration en soude de 0,25 M permet d'atteindre l'équivalence H^+/OH^-. Cependant afin de réaliser toutes les études dans des conditions similaires, et de s'assurer du dépassement de l'équivalence des solutions de NaOH 1 M ont été utilisées pour régénérer les résines.

1.4.4. Influence du taux d'oxydant

Des essais d'extraction du platine à partir des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl/HNO_3 ont été effectués pour étudier l'influence des teneurs en oxydant sur la séparation du platine par résine. Les efficacités d'adsorption et de désorption du platine analysées sur la plage [0 - 25] %vol d'oxydant sont regroupées sur la Figure 42. a) (lixiviats HCl/HNO_3) et la Figure 42.b) (HCl/H_2O_2).

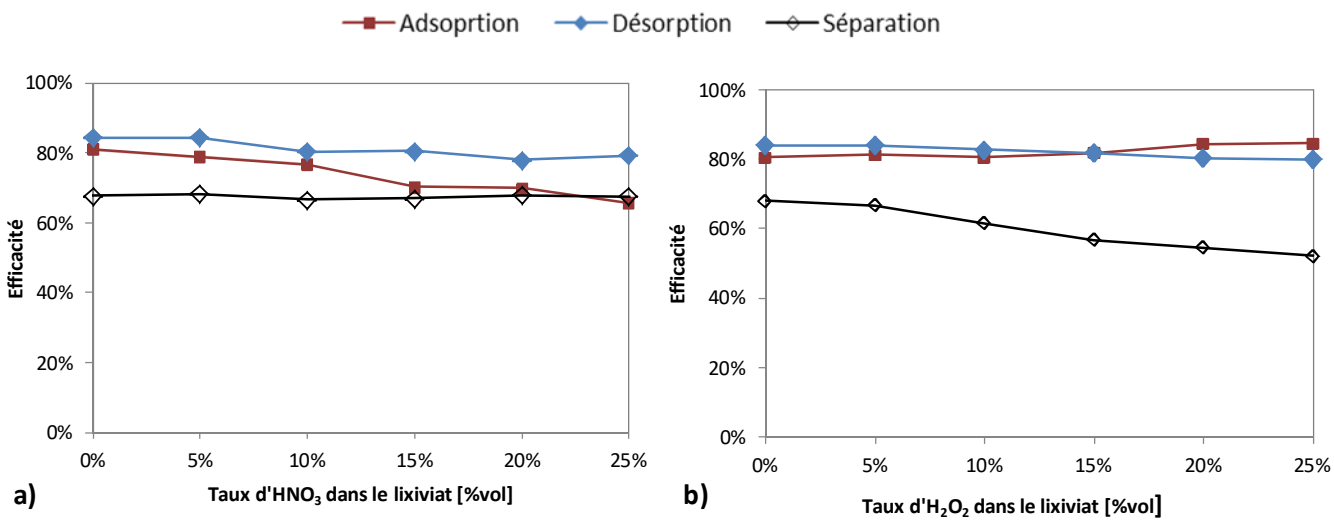

Figure 42 : Influence du taux d'oxydant (HNO_3 (a).) et H_2O_2 (b).)) dans les lixiviats HCl/oxydant sur les efficacités d'adsorption et de désorption de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}, C_{Rg}^{NaOH} = 1 M).

Les résultats montrent que pour les lixiviats HCl/H_2O_2 l'augmentation du taux d'oxydant entre 0 et 25% provoque une faible augmentation de l'efficacité d'extraction de 81 à 85%. Ce phénomène est certainement dû à l'atténuation du phénomène de compétition entre les ions Cl^- et $PtCl_6^{2-}$ lors de l'augmentation de la teneur en peroxyde d'hydrogène, de même qu'observé lors de l'utilisation des extractants.

Concernant le lixiviat HCl/HNO_3, l'augmentation du taux d'oxydant sur l'intervalle [0 - 25] %vol entraîne une baisse de l'efficacité d'extraction de 81 à 66%. Ce processus qui est dû à l'augmentation de la compétition des ions NO_3^- et $PtCl_6^{2-}$ lors de l'adsorption est significatif pour des taux d'acide nitrique supérieurs à 10%vol (soit une concentration en nitrates de 1,6 M).

La Figure 42 montre également que le taux d'oxydant dans le lixiviat n'a pas d'influence sur l'efficacité de désorption du platine si la régénération est effectuée avec des solutions de soude à 1 M.

1.4.5. Conclusions sur l'étape de séparation par résine

L'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique sur la plage [75 - 100] %vol correspondant à des concentrations en chlorures comprises entre 9,1 et 12,1 M entraîne une faible baisse du rendement d'extraction. En revanche pour des valeurs supérieures à 10%vol, l'augmentation du taux d'acide nitrique provoque une baisse significative de l'efficacité d'adsorption du platine sur la résine Lewatit-MP-62.

Comme pour le cas de la séparation par solvant, le processus de désorption du platine des résines semble être provoqué par l'augmentation du pH lors de l'étape de régénération.

Indépendamment du type de lixiviat, les solutions de soude de concentrations au moins égales à 0,25 M permettent la désorption de 80% du platine ayant été extrait sur les résines.

1.5. Résultats des études de précipitation

Une étude de l'influence du pH sur taux de récupération du platine lors de l'étape de précipitation a été menée parallèlement aux études de séparation par résine et extractant. Pour cette étude, le platine a été extrait de lixiviats modèles HCl/H_2O_2-3%vol puis séparé par résine ou par voie liquide-liquide. Les paramètres fixés pour les opérations préalables à la précipitation sont regroupés dans le Tableau 18.

Alternatives	**B**	**D**
Composition du lixiviat	HCl/H_2O_2-3%vol	HCl/H_2O_2-3%vol
Phase d'extraction	Cyanex 923-15%/octanol	Lewatit-MP-62
Ratio	1	20 $g.L^{-1}$
Solution de régénération	NaOH-1,5 M	NaOH-1 M
C_{Pt} [$g.L^{-1}$]	0,93	1,50
pH	0,2	12,9

Tableau 18 : Composition des solutions aqueuses de platine après régénération des phases d'extraction.

L'utilisation de forts taux d'acide nitrique dans le lixiviant (supérieures à 5%vol) entraine une baisse des efficacités de séparation par solvant et résine. Or pour des faibles concentrations d'HNO_3, les lixiviats HCl/HNO_3 auront une composition proche de celles du mélange HCl/H_2O_2-3%vol. Les essais de précipitation n'ont donc pas été approfondis pour les alternatives A et D.

La précipitation du platine par le chlorure d'ammonium n'a pas pu être effectuée après la régénération des phases d'extraction en conditions de pH acide en présence de thiourée. En effet, aucun précipité n'a été observé pour les concentrations de NH_4Cl sur l'intervalle [0 - 200] $g.L^{-1}$.

1.5.1. Variation de la concentration en NH_4Cl

Les premiers essais ont consisté à faire varier la concentration en chlorure d'ammonium lors de la précipitation sur l'intervalle [0 - 133] $g.L^{-1}$ sans acidification préalable Les résultats expérimentaux regroupés sur la Figure 43, sont comparés au modèle théorique détaillé dans la partie suivante (§1.5.2).

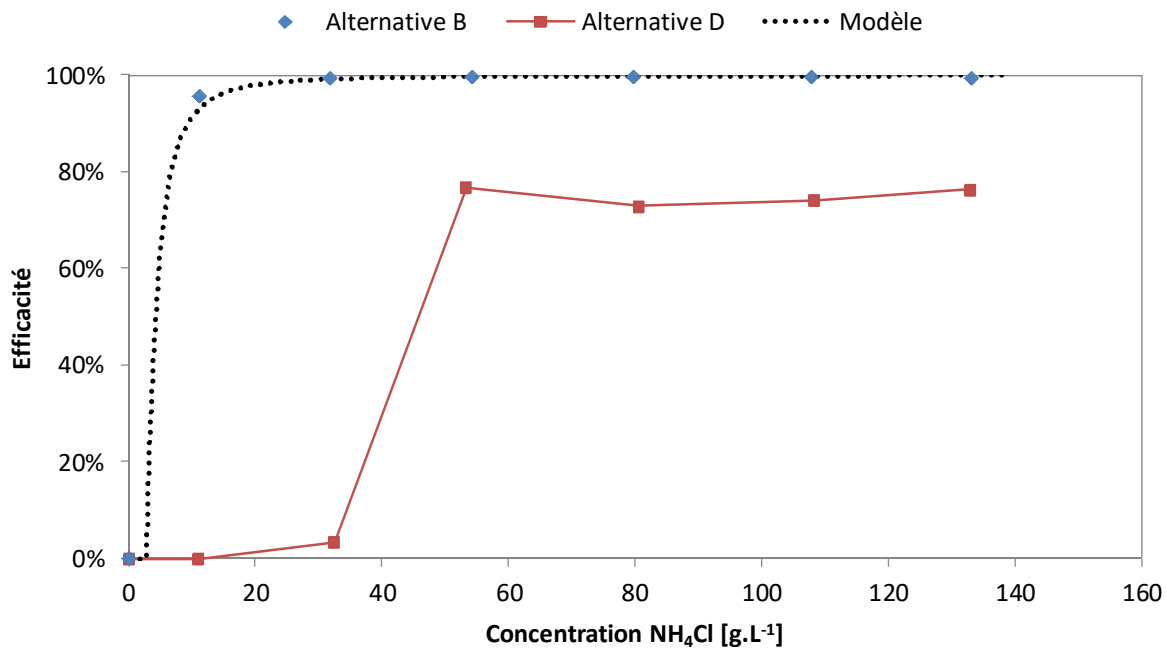

Figure 43 : Influence de la concentration en NH_4Cl sur l'efficacité de précipitation du Pt contenu dans les solutions de régénération des alternatives B et D (T = 25 °C).

L'augmentation de la concentration en chlorure d'ammonium entraîne une amélioration de l'efficacité de précipitation du platine contenu dans les solutions de régénération. Après régénération de la phase Cyanex 923/octanol, des concentrations en NH_4Cl supérieures à 11 $g.L^{-1}$ permettent une précipitation efficace du platine. En effet de rendement de de 96 à plus de 99% sont obtenus dans ces conditions.

En ce qui concerne la récupération du platine après régénération de la résine Lewatit_MP-62, peu de précipité est formé pour des concentrations de NH_4Cl inférieures à 35 $g.L^{-1}$.Pour des valeurs de concentrations en réactif supérieures à 53 $g.L^{-1}$, l'efficacité de précipitation semble se stabiliser autour de 75%.

Les résultats obtenus dans le cas du procédé B sont cohérents avec le modèle théorique. Cependant, à concentration de NH_4Cl équivalente, la précipitation est moins efficace avec le procédé D qu'avec la voie B, bien que la concentration en platine après régénération soit supérieure dans le cas de l'alternative D (Tableau 18). Cette différence peut être expliquée par un pH plus élevé dans le cas de l'alternative D entraînant une baisse de la concentration en NH_4Cl selon la Réact. [28].

1.5.2. Calcul de la concentration minimale en NH_4Cl

Une étude théorique a été menée afin d'évaluer la concentration minimale de chlorure d'ammonium nécessaire à la récupération efficace (99%) du platine par précipitation à 25 °C. Cette étude a été réalisée en considérant que le platine est uniquement présent sous la forme $PtCl_6^{2-}$. Dans ce cas les équilibres suivants doivent être considérés :

- équilibre acide/base du chlorure d'ammonium :

$NH_4^+ + H_2O = NH_{3\,(g)} + H_3O^+$ ($Ka = 5.6\ 10^{-10}$) **Réaction [35]**

- dissociation de l'hexachloroplatinate d'ammonium :

$(NH_4)_2PtCl_6 = PtCl_6^{2-} + 2\ NH_4^+$ ($s_{(NH_4)_2PtCl_6} = 0{,}015$ M [162]) **Réaction [36]**

Les paramètres suivants ont été utilisés pour cette étude :

- Le taux de précipitation est défini par l'équation suivante :

$$\%E_{Prec} = \frac{[(NH_4)_2PtCl_6]}{[Pt]} = \frac{[Pt] - [PtCl_6^{2-}]}{[Pt]}$$ **Équation [12]**

- La constante d'acidité du couple NH_4^+/ NH_3 s'exprime selon l'expression :

$$Ka = \frac{[H_3O^+] \times NH_{3\,(g)}}{[NH_4^+]} = 5.6.10^{-10}\ \text{mol.L}^{-1}\ (25\ °C)$$ **Équation [13]**

- Le produit de solubilité de l'hexachloroplatinate d'ammonium a ensuite été calculé :

$$Ks = [PtCl_6^{2-}]\ x\ [NH_4^+]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 1.35.10^{-5}\ \text{mol}^3.\text{L}^{-3}\ (25\ °C)$$ **Équation [14]**

- Le bilan sur le platine donne :

$$[Pt] = (NH_4)_2PtCl_{6\,(s)} + [PtCl_6^{2-}] = a$$ **Équation [15]**

- Le bilan sur les ions ammonium et l'ammoniac donne :

$$[NH_4Cl]_0 = [NH_4^+] + NH_{3\,(g)} + 2[(NH_4)_2PtCl_6] = b$$ **Équation [16]**

Avec $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, la résolution de l'Eq. [17], obtenue par résolution du système précédent, permet de déterminer $[PtCl_6^{2-}]$, puis le taux de précipitation grâce à l'Eq. [12].

$$-Ks\left(\frac{(Ka + 10^{-pH})}{10^{-pH}}\right)^2 + (b-2a)^2[PtCl_6^{2-}] + 4(b-2a)\,[PtCl_6^{2-}]^2 + 4[PtCl_6^{2-}]^3 = 0$$ **Équation [17]**

Les résultats obtenus en considérant les paramètres suivants, sont présentés sur la Figure 44 :

- concentration en platine fixée (C_{Pt}) à 1 $g.L^{-1}$ (soit 0,0051 M),
- pH variant sur l'intervalle [1 - 12],
- $[NH_4Cl]_0$ variant sur l'intervalle [0,093 - 0,56] M (soit [5 – 30] $g.L^{-1}$).

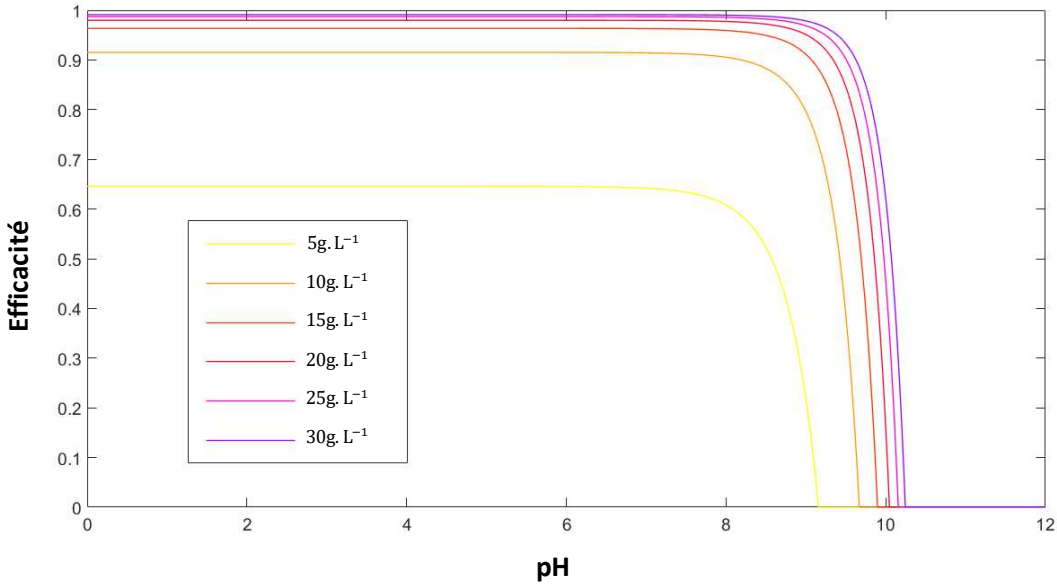

Figure 44 : Influences théoriques du pH et de la concentration chlorure d'ammonium sur l'efficacité de précipitation.

La Figure 44 montre que pour des pH de 0 à 7, pour toutes les concentrations en chlorure d'ammonium étudiées, le rendement de précipitation est constant. L'augmentation du pH au-delà de 7 provoque alors une très forte chute du taux de récupération en platine. L'efficacité de précipitation devient nulle pour des fortes valeurs de pH car le produit de solubilité Ks n'est pas atteint dans ces conditions.

Les résultats montrent qu'une concentration en chlorure d'ammonium de 25 $g.L^{-1}$ devrait être suffisante pour précipiter au moins 99% du platine contenu dans les solutions de régénération. Ce résultat est valable pour une concentration en métal supérieure à 1 $g.L^{-1}$, en considérant que le platine est très majoritairement présent sous forme $PtCl_6^{2-}$.

1.5.3. Variation de la concentration en acide chlorhydrique

Des essais de variation de la concentration en acide chlorhydrique lors de la précipitation ont été menés sur l'intervalle [0 - 1,92] M. La récupération pour des concentrations en acide chlorhydrique supérieures n'a pas été étudiée afin de limiter les consommations en réactifs du procédé. En effet si une trop grande quantité d'HCl doit être utilisée pour la précipitation l'étape de séparation perd son rôle permettant de limiter la consommation d'acide lors de la lixiviation. Ces essais ont été réalisés à partir des solutions de régénération des voies de récupération B et D en fixant la concentration en NH_4Cl à 25 $g.L^{-1}$, les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 45.

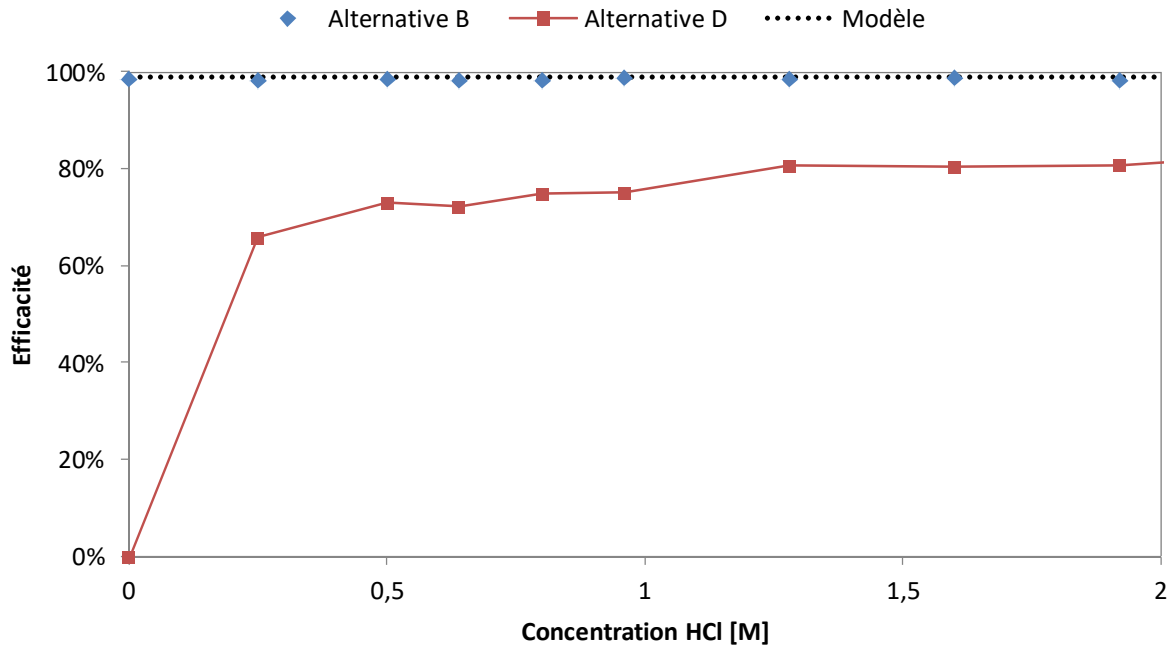

Figure 45 : Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur l'efficacité de précipitation du Pt contenu dans les solutions de régénération des alternatives B et D (T = 25 °C).

Pour l'alternative D aucun précipité n'a été observé sans ajout d'acide chlorhydrique. L'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique entraîne une forte amélioration de l'efficacité de précipitation de 0 à 66% sur l'intervalle [0 - 0,25] M. Pour des valeurs de concentration en HCl supérieures à 0,25 M, l'augmentation de la concentration en acide entraîne une hausse du rendement de précipitation entre 66 et environ 81%.

En ce qui concerne l'alternative B, le rendement de précipitation reste supérieur à 98% sur toute la gamme de concentration d'HCl étudiée, conformément au modèle théorique.

Globalement, les taux de précipitation obtenus dans le cas de l'alternative D sont inférieurs à ceux de l'alternative B. Ce phénomène peut être en partie expliqué par la différence de conditions de pH, lors de la précipitation. Cependant, même en acidifiant fortement le milieu avec 1,92 M d'HCl (abaissant le pH en dessous de 0), l'efficacité de précipitation tend vers 81%. Après régénération des résines par de la soude 1M, le platine est donc certainement présent sous des formes hydratés autres que $PtCl_6^{2-}$ (Annexe 1.2 - Figure 95).

1.5.4. Conclusions sur l'étape de précipitation

D'après les résultats des études précédentes, plus de 98% du platine peut être récupéré sous forme de sel après l'alternative B par ajout d'au moins 25 $g.L^{-1}$ de chlorure d'ammonium. Afin d'améliorer la récupération du platine par précipitation, le pH de la solution de régénération doit être abaissé. Cependant après régénération des résines par de la soude 1 M, pas plus de 81% du platine peut-être récupéré par précipitation en milieu contenant 25 $g.L^{-1}$ de NH_4Cl et 1,92 M d'HCl.

1.6. Paramètres optimaux de fonctionnement du procédé

Les résultats des études précédemment présentées par étape ont permis de définir des conditions opératoires pour le procédé développé.

En ce qui concerne l'étape de lixiviation, la minimisation des teneurs en oxydant conduit à une réduction de la consommation des réactifs et une diminution des émissions de gaz lors de l'étape de lixiviation (Réact. [11], Réact. [14], Réact. [15]). D'une part, sur l'intervalle étudié, le taux de peroxyde d'hydrogène a une très faible influence sur la séparation du platine à la fois par une résine échangeuse d'ions ou par l'extraction liquide-liquide. D'autre part, l'absorption du platine est la plus efficace pour les faibles concentrations en acide nitrique dans la solution de lixiviation. Pour les deux types de lixiviants étudiés, il est donc préférable d'utiliser une faible concentration d'oxydant lors de la lixiviation. Les compositions optimales des lixiviants à 25 °C semblent être : HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol.

Pour l'étude de séparation par solvant, le ratio volumique O/A a été fixé à 1. Concernant la régénération des phases organiques chargées en platine, la soude permet de régénérer efficacement le mélange Cyanex 923/octanol. Un trop faible taux d'extractant dans la phase organique ne permet pas d'extraire efficacement le platine. Cependant, l'augmentation du taux de Cyanex 923 entraîne une hausse du transfert d'acide dans la phase organique, provoquant une diminution de l'efficacité de régénération.

Compte tenu des résultats et observations précédents, l'extraction du platine par le mélange Cyanex 923-15%/octanol et sa régénération par une solution NaOH 1,5 M semble un bon compromis.

Pour l'étude de la séparation par résine, la concentration massique en résine par volume de lixiviat a été fixée à 20 $g.L^{-1}$. En ce qui concerne l'efficacité de désorption, la soude peut être utilisée pour la désorption du platine à partir de la résine Lewatit-MP-62. La concentration optimale de la solution de régénération est de 0,25 M. Cette valeur permet de régénérer efficacement la résine tout en minimisant la consommation en réactif.

La précipitation de platine n'a pas été étudiée en détail durant cette thèse, mais une concentration de 25 $g.L^{-1}$ NH_4Cl permet la récupération efficace du platine avec l'alternative B.

Pour améliorer la récupération du platine avec l'alternative D, une quantité d'HCl correspondant à une concentration totale supérieure à 1,3 M doit être ajoutée lors de la précipitation. La diminution de la concentration en soude lors de la régénération de la résine Lewatit-MP-62 permettrait également une amélioration de l'efficacité de précipitation.

Les paramètres optimaux de fonctionnement des différentes étapes du procédé sont regroupés dans le tableau suivant :

Etape	Produits	Paramètre	Valeur
Lixiviation	H_2O_2/HCl	Concentration en oxydant	3%vol
	HNO_3/HCl	Concentration en oxydant	5%vol
Extraction liquide-liquide	Cyanex 923/Octanol	Concentration en extractant	15%vol
		Ratio O/A	1
Régénération	NaOH	Concentration	1,5 M
		Ratio O/A	1
Extraction par résine	Lewatit-MP-62	Concentration	20 $g.L^{-1}$
Régénération	NaOH	Concentration	0,25 M
	Lewatit-MP-62	Concentration	20 $g.L^{-1}$
Précipitation	NH_4Cl	Concentration	25 $g.L^{-1}$
	HCl	Concentration	1,5 M

Tableau 19 : Paramètres de fonctionnement optimaux des étapes du procédé de récupération du platine.

2. Optimisation multi-étages

Les efficacités des différentes étapes du procédé de récupération du platine peuvent être améliorées en effectuant des opérations multi-étages. L'optimisation des étapes de séparation par solvant et par résine à partir des paramètres optimaux précédemment définis dans le Tableau 19 est présentée dans cette partie. Dans le cas d'un procédé continu, la meilleure configuration pour ce type d'optimisation est une disposition en contre-courant. Cependant, les expérimentations ayant été réalisées en procédés batch, l'optimisation a été effectuée en courants croisés. L'optimisation de l'étape de lixiviation étant limitée cinétiquement et non thermodynamiquement (Chapitre 3 - §2.2), elle n'a pas été étudiée dans cette partie. L'étude de la récupération par précipitation n'ayant pas été approfondie, cette étape n'a pas été optimisée.

En configuration courant croisés, l'étape d'extraction liquide/liquide peut-être décomposée en une série d'étages représentée sur la Figure 46. Avec pour un étage j donné : C_{j-1}^{Aq}, V_{j-1}^{Aq}, C_j^{Aq} et V_j^{Aq}, respectivement les concentrations en platine et volumes des phases aqueuses en entrée et sortie d'étage et : C_0^{Org}, V_0^{Org}, C_j^{Org} et V_j^{Org}, ces mêmes grandeurs pour les phases organiques.

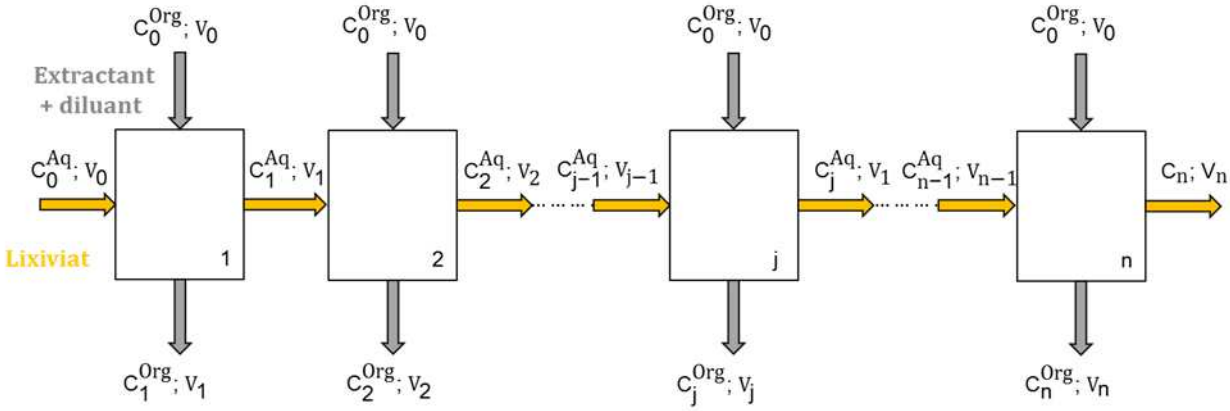

Figure 46 : Disposition des étages d'équilibres d'extraction liquide/liquide en configuration courant-croisés.

Un schéma analogue au cas de l'extraction liquide/liquide peut être établi pour le cas de l'extraction par résine (Figure 47). Avec pour un étage j donné : C_{j-1}^{Aq}, V_{j-1}^{Aq}, C_j^{Aq} et V_j^{Aq}, respectivement les concentrations en platine et volumes des phases aqueuses en entrée et sortie d'étage et : $w_0^{Rés}$, $m_0^{Rés}$, $w_j^{Rés}$ et $m_j^{Rés}$, respectivement les concentrations en platine sur résine et les masses de résine en entrée et sortie d'étage.

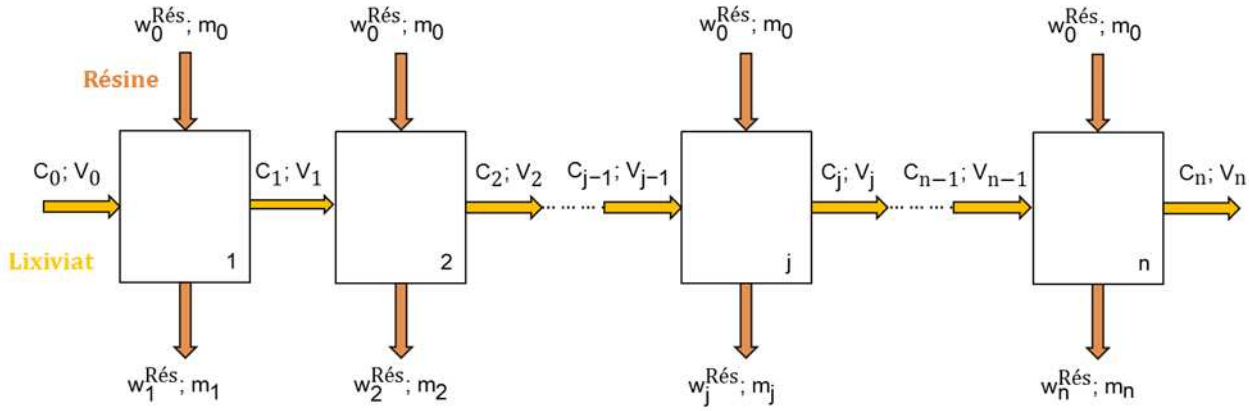

Figure 47 : Disposition des étages d'équilibres d'extraction par résine en configuration courant-croisés.

2.1. Matériels et méthodes

Afin de déterminer les équilibres de séparation, des extractions du platine contenu dans les lixiviats HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol ont été réalisés avec le mélange Cyanex 923-15%vol/octanol et la résine Lewatit-MP-62. Les extractions par résine et solvant ont été réalisées à partir de volumes de lixiviat de 5 mL. Des volumes de 4 mL de phase organique ont été prélevés puis régénérés avec de la soude suivant le protocole détaillé préalablement. Le platine a été désorbé des résines par ajout de 5 mL de solution de soude selon le protocole exposé précédemment. Ces expérimentations ont été effectuées à 25 °C en faisant varier la concentration de platine dans les lixiviats sur l'intervalle [0 - 3] $g.L^{-1}$. Les résines et phases organiques obtenues ont respectivement été régénérées à 25 °C avec des solutions de soude de 1 et 1,5 M. Lors des étapes de séparation le rapport O/A et la teneur en résine $\%_{Résine}$ ont été respectivement fixés à 1 et 20 $g.L^{-1}$. Les résultats obtenus ont été utilisés afin de tracer des courbes d'équilibres d'extraction et de régénération. Enfin les nombres d'étages théoriques nécessaires afin d'obtenir des hauts rendements de séparation ont été déterminés par calcul et par la méthode graphique de Mc Cabe-Thiele.

2.2. Extraction liquide-liquide

Les équilibres d'extraction liquide-liquide et de régénération de phase organiques sont respectivement représentés sur la Figure 48 et la Figure 49.

Sur la gamme de concentration de platine [0 - 3] $g.L^{-1}$, les équilibres d'extraction du platine par le mélange Cyanex 923/octanol sont linéaires. La Figure 48 montre que l'extraction du platine à partir du lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol est plus efficace qu'à partir du mélange HCl/HNO_3-5%vol. Les courbes représentant les équilibres de régénération des phases organiques peuvent également être assimilées à des droites. De plus, les équilibres de régénération des phases organiques après extraction du platine des deux types de lixiviats sont superposables. Ceci montre que pour des faibles concentrations en oxydant, le type d'oxydant n'a pas d'influence sur les régénérations du Cyanex 923 par de la soude.

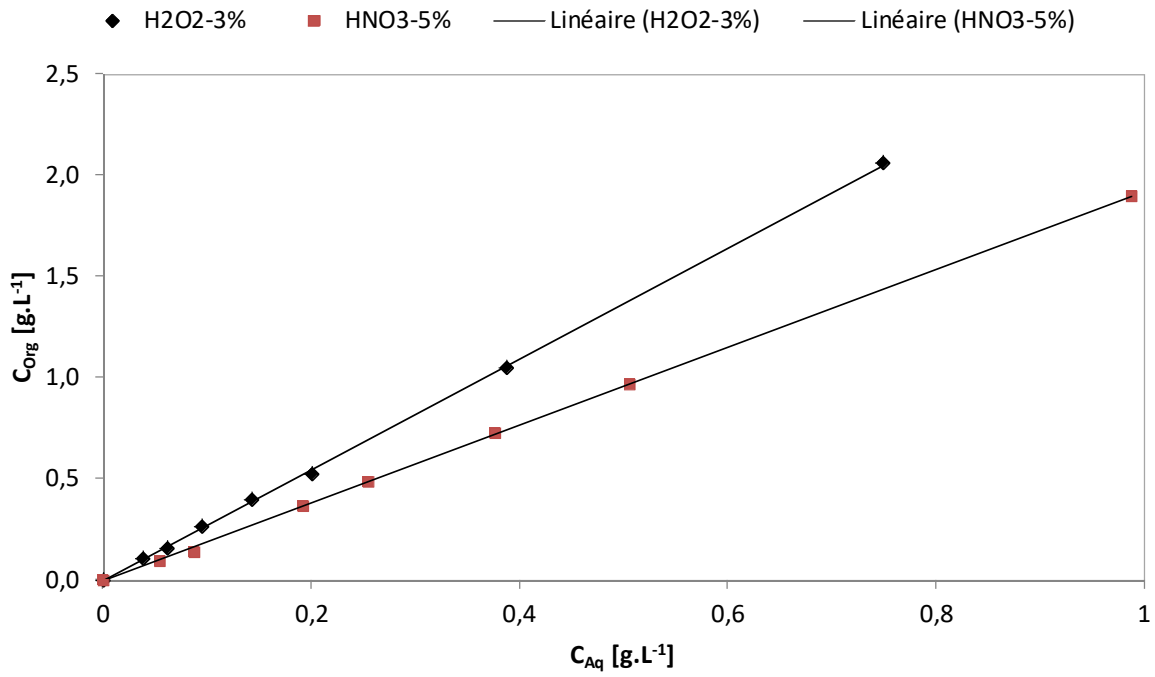

Figure 48 : Courbes d'équilibres d'extraction du platine des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl HNO_3 par le mélange C-15%/Oc (T = 25 °C, O/A = 1).

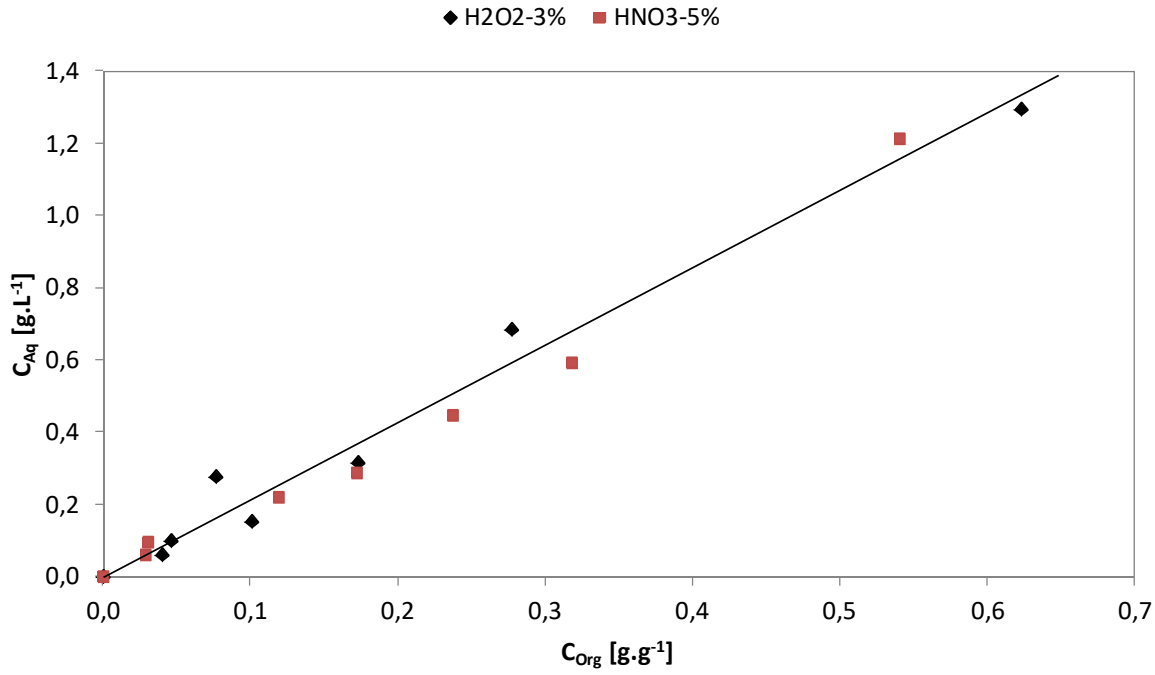

Figure 49 : Courbe d'équilibre de régénération de la phase C-15%/Oct par la soude (T = 25 °C, O/A = 1, C_{Rg}^{NaOH} = 1,5M).

Les équilibres d'extraction du platine par le mélange Cyanex 923/octanol étant linéaires dans les conditions étudiées, ils peuvent donc être définis selon l'expression : $C_j^{Org} = \alpha_{Ext} \times C_j^{Aq}$. Dans ce cas, le nombre d'étages théoriques d'équilibre peut être déterminé par calcul de façon analogue à la méthode de Kremser. Le bilan sur un étage j donne :

$$C_{j-1}^{Aq} \times V_{j-1}^{Aq} + C_0^{Org} \times V_0^{Org} = C_j^{Aq} \times V_j^{Aq} + C_j^{Org} \times V_j^{Org} \quad \textbf{Équation [18]}$$

En considérant l'équilibre linéaire pour une configuration en courants croisés :

$$C_j^{Aq} = \frac{C_{j-1}^{Aq} \times V_{j-1}^{Aq}}{\left(V_j^{Aq} + \alpha \times V_j^{Org}\right)} \quad \textbf{Équation [19]}$$

En utilisant l'Eq. [19], l'efficacité d'extraction par solvant peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$\%E_{Ext}^{solvant} = \frac{C_j^{Org} \times V_j^{Org}}{C_{j-1}^{Aq} \times V_{j-1}^{Aq}} = \alpha_{Ext} \frac{C_j^{Aq} \times V_j^{Org}}{C_{j-1}^{Aq} \times V_{j-1}^{Aq}} = \alpha_{Ext} \frac{V_j^{Org}}{\left(V_j^{Aq} + \alpha_{Ext} \times V_j^{Org}\right)} \quad \textbf{Équation [20]}$$

Finalement, l'équation suivante peut être utilisée afin de déterminer le nombre d'étages théorique et l'efficacité d'extraction par solvant correspondante.

$$\%E_{Ext}^{solvent} = \frac{\alpha_{Ext} \times \beta_{Ext}}{\left(1 + \alpha_{Ext} \times \beta_{Ext}\right)} \quad \textbf{Équation [21]}$$

Avec :

$$\beta_{Ext} = \frac{V_j^{Org}}{V_j^{Aq}} \quad \textbf{Équation [22]}$$

En utilisant l'Eq. [21] et l'Eq. [22], le rendement d'extraction par solvant peut être déterminé en fonction du nombre d'étage théoriques d'équilibre.

L'optimisation de l'étape de régénération des phases organiques a été réalisée de manière analogue, les bilans de matière effectués ne sont donc pas détaillés dans ce rapport. En considérant l'équilibre $C_j^{Aq} = \alpha_{Rg} \times C_j^{Org}$, l'efficacité de régénération par étage a été calculée selon l'équation suivante :

$$\%E_{Rg}^{solvent} = \frac{\alpha_{Rg} \times \beta_{Rg}}{\left(1 + \alpha_{Rg} \times \beta_{Rg}\right)} \quad \textbf{Équation [23]}$$

Avec :

$$\beta_{Rg} = \frac{V_j^{Aq}}{V_j^{Org}} \quad \textbf{Équation [24]}$$

Les rendements globaux d'extraction ou régénération par résine et par solvants pour les étages j compris sur l'intervalle [0 – n] ont été calculés selon l'Eq. [25] en fixant $E_0 = 0$:

$$\%E_n^{global} = \sum_{j=1}^{n} E_j \prod_{j=n-1}^{0} (1 - E_j) \qquad \textbf{Équation [25]}$$

Les résultats obtenus et les paramètres utilisés pour la réalisation des calculs de détermination des nombres d'étages théoriques sont regroupés dans le Tableau 20.

Etape du procédé	Solution de lixiviation	α	R^2	β	Rendements globaux			
					1 Etage	2 Etages	3 Etages	4 Etages
Extraction	H_2O_2-3%vol/HCl	2,7	0,997	1,47	80%	96%	99,2%	99,97%
	HNO_3-5%vol/HCl	1,9	0,998	1,47	74%	93%	98,2%	99,9%
Régénération	H_2O_2-3%vol/HCl HNO_3-5%vol/HCl	2,1	0,972	1,56	77%	95%	98,7%	99,9%

Tableau 20 : Efficacités d'extraction et de régénération du platine par solvant (C-15%/Oct) en configuration courants croisés en fonction du nombre d'étages théoriques (T = 25 °C, O/A = 1, C_{Rg}^{NaOH} = 1,5M).

Les résultats montrent que la mise en place de trois étages d'extraction successifs permettrait d'extraire 99,2% et 98,2% du platine, respectivement à partir des lixiviats HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol. En disposition courant croisés, la mise en place de trois étages de régénération successifs permettrait d'assurer la régénération de 98,7% du platine contenu dans les phases organiques.

2.3. Extraction par résine

Sur la gamme de concentration de platine [0 - 3] M, les équilibres d'extraction du platine par la résine Lewatit-MP-62 à partir des lixiviats HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol sont superposables (Figure 50). Ces équilibres d'adsorption du platine ont des allures de types isothermes de Langmuir ou Freundlich. Les expressions décrivant ces types d'isothermes ont été testées afin de déterminer le phénomène d'extraction du platine sur la résine échangeuse d'ions.

- modèle d'adsorption du platine en monocouche de Langmuir :

$$w_{Résine} = \frac{C_{Ads}\overline{K}w_{Résine}^{\infty}}{C_{Ads}\overline{K} + 1} \qquad \textbf{Équation [26]}$$

- modèle empirique multicouches de Freundlich :

$$w_{Résine} = a(C_{Ads})^b \qquad \textbf{Équation [27]}$$

Avec $w_{Résine}$ la charge en Pt à l'équilibre sur la résine en [$mg.g^{-1}$] et C_{Ads} la concentration en métal dans la phase aqueuse en [$g.L^{-1}$].

Les deux équations dépendent des paramètres suivants :

- la charge maximale de platine sur la résine : $w^{\infty}_{Résine}$,
- les constantes d'équilibre : $\overline{K}$, a et b.

En inversant l'Eq. [26] et en transformant l'Eq. [27] avec la fonction logarithme on obtient :

$$\frac{1}{w_{Résine}} = \frac{1}{w^{\infty}_{Résine}} + \frac{1}{C_{Ads}\overline{K}w^{\infty}_{Résine}}$$ **Équation [28]**

$$\log(w_{Résine}) = b \times \log(C_{Ads}) + \log(a)$$ **Équation [29]**

Les modèles de d'adsorption peuvent être testés en traçant les fonctions suivantes :

- pour le modèle de Langmuir : $\frac{1}{w_{Résine}} = f\left(\frac{1}{C_{Ads}}\right)$
- pour le modèle de Freundlich : $\log(w_{Résine}) = f\left(\frac{1}{C_{Ads}}\right)$

Les valeurs des coefficients directeurs et des pentes des droites de régression obtenues (Tableau 21) ont été utilisées afin de déterminer les paramètres des expressions des modèles d'adsorption à partir de leurs linéarisations (Eq. [28] et Eq. [29]). Les courbes d'équilibres obtenues à partir des deux lixiviats étant superposables, seul l'étude d'optimisation a été réalisée en considérant uniquement le lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol.

Freundlich			Langmuir		
b	**a**	**R^2**	**$w^{\infty}_{Résine}$ [mg.g^{-1}]**	**$\overline{K}$**	**R^2**
0,702	1,13	0,973	230	$1,54.10^{-3}$	0,998

Tableau 21 : Paramètres de modélisation de l'adsorption sur résine à partir du lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

Les coefficients de régression R^2 sont élevés pour les deux modèles. Cependant la comparaison avec les points expérimentaux sur la Figure 50 montre que l'adsorption du platine sur résine est la mieux décrite par le modèle d'isotherme de Langmuir.

Les équilibres de régénération de la résine Lewatit-MP-62 sont représentés sur la Figure 51.

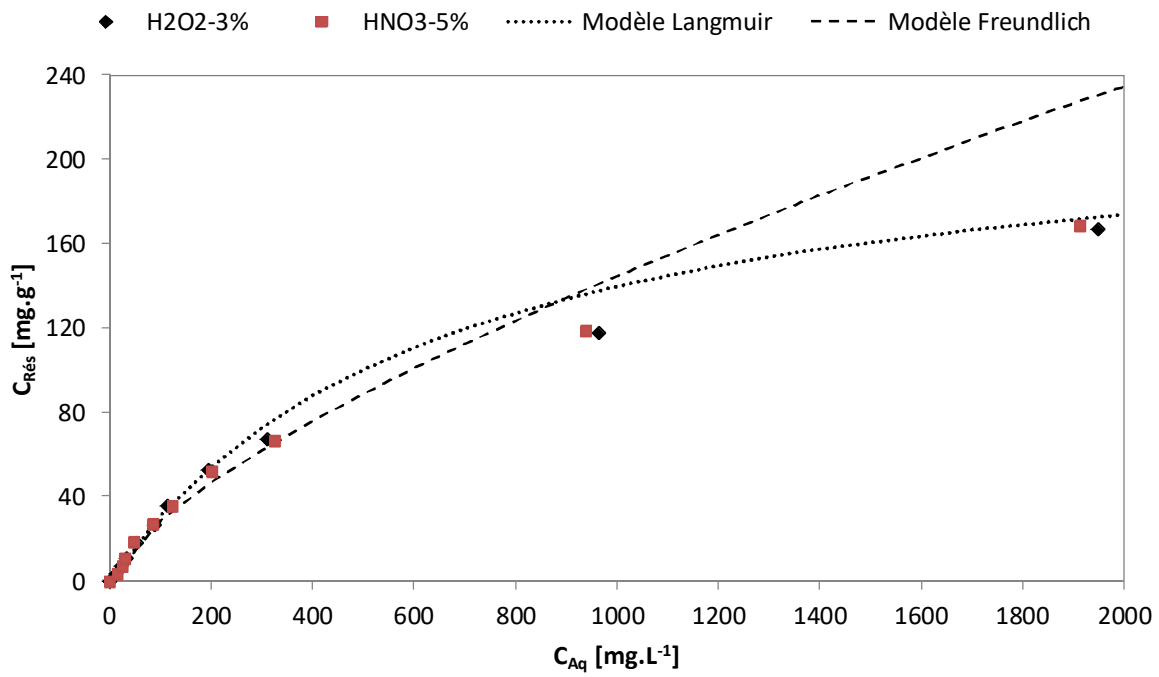

Figure 50 : Courbes d'équilibres d'extraction du platine des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl HNO_3 par la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

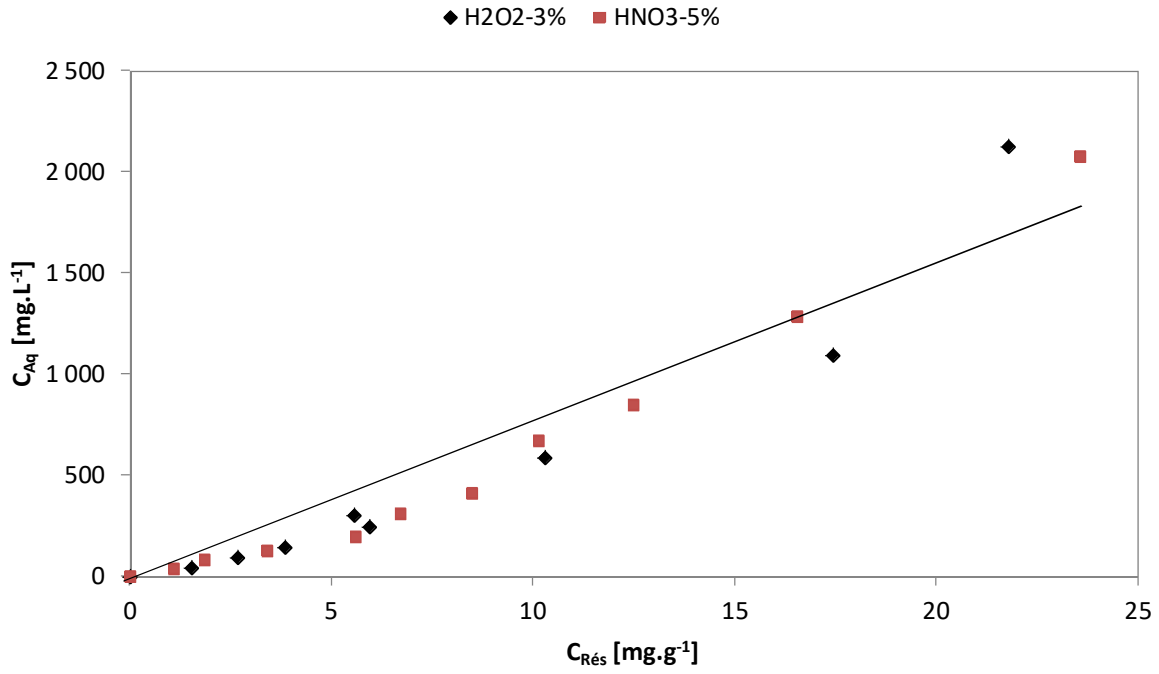

Figure 51 : Courbes d'équilibres de régénération de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}, C_{Rg}^{NaOH} = 1 M).

Les équilibres de régénération de la résine par de la soude à 1 M sont les mêmes pour les deux types de lixiviat utilisés lors de l'extraction. En première approximation, les courbes d'équilibres correspondantes (Figure 51) ont été assimilées à des droites.

La méthode graphique de Mc Cabe-Thiele a été utilisée pour définir le nombre d'étages théoriques d'extraction à partir du modèle de Langmuir. Le bilan sur un étage j donne :

$$C_{j-1} \times V_{j-1} + w_0^{Rés} \times m_{j-1} = C_j \times V_j + w_j^{Rés} \times m_j \qquad \textbf{Équation [30]}$$

Avec $w_j^{Rés}$ et m_j respectivement, la masse de platine adsorbée par masse de résine en [$g.g^{-1}$] et la masse de résine. Les volumes de lixiviats et masses de résine étant constantes :

$$C_{j-1} \times V + w_0 \times m^{Rés} = C_j \times V + w_j \times m^{Rés} \qquad \textbf{Équation [31]}$$

L'équation des droites opératoires permettant la détermination des teneurs en platine en fonction du rapport volume de lixiviat sur masse de résine est la suivante :

$$-\frac{V}{m^{Rés}} = \frac{w_0 - w_j}{C_{j-1} - C_j} \qquad \textbf{Équation [32]}$$

La construction de Mc Cabe Thiele réalisée pour la détermination du rendement d'extraction par résine est représentée sur la Figure 52. Pour les deux types de lixiviats l'Eq. [32] et de la courbe d'isotherme théorique de Langmuir ont été utilisées.

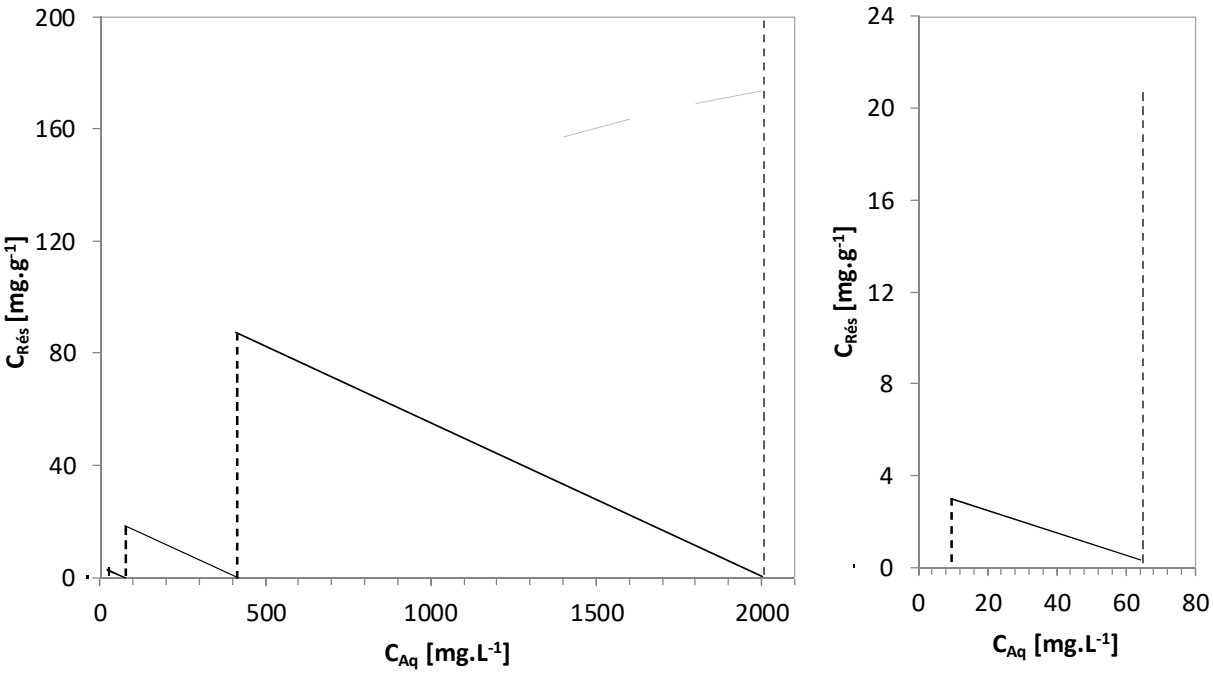

Figure 52 : Construction de McCabe-Thiele pour la détermination de nombre d'étages théoriques d'extraction du platine par la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

Les équilibres de désorption du platine de la résine Lewatit-MP-62 pouvant être assimilés à des droites de pente $C_j^{Aq} = \alpha_{Rg} \times w_j^{Rés}$, une méthode linéaire analogue à la méthode présentée pour l'extraction liquide-liquide a été utilisée. L'efficacité de régénération par étage a été calculée selon l'équation suivante :

$$\%E_{Rg}^{solvant} = \frac{\alpha_{Rg}}{(\%_{Résine} + \alpha_{Rg})} \qquad \textbf{Équation [33]}$$

Les efficacités des étapes de séparation en fonction du nombre d'étages théoriques sont regroupées dans le Tableau 22.

Etape du procédé	Méthode	α	R^2	Rendements globaux		
				1 Etage	2 Etages	3 Etages
Adsorption	McCabe-Thiele	/	/	80%	97%	99,6%
Desorption	Calcul	76	0,97	79%	96%	99,8%

Tableau 22 : Efficacités d'extraction et de régénération du platine par résine en configuration courants croisés en fonction du nombre d'étages théoriques (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}, C_{Rg}^{NaOH} = 1 M).

Les résultats montrent qu'en configuration courants croisés, la mise en place de trois étages d'extraction successifs permet d'adsorber 99,3% du platine contenu dans les lixiviats HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol. Ensuite, 99,8% du platine contenu dans les résines devrait être desorbé en effectuant trois régénération successives par de la soude à 1 M.

2.4. Conclusions sur l'optimisation multi-étage

Les nombre d'étages devant être mis en place afin de séparer le platine par résine ou solvant avec des efficacités au moins égales à 99% sont regroupés dans le Tableau 23. Les valeurs mentionnées correspondent aux nombres d'étages théoriques, elles sont uniquement valables si les équilibres de séparations par solvant et résine sont atteints.

Etape	Nombre d'étages
Extraction liquide-liquide	3
Régénération	3
Séparation	3 × 3
Extraction par résine	3
Régénération	3
Séparation	3 × 3

Tableau 23 : Nombres minimaux d'étages nécessaires à la séparation d'au moins 99% du platine par courant croisés.

Les efficacités théoriques des étapes de séparation correspondant aux deux configurations précédemment définies ont été calculées et regroupés dans le Tableau 24. Les deux configurations choisies devraient permettre de récupérer au moins 97% du platine contenu dans les lixiviats.

Alternatives de récupération	A	B	C	D
Séparation (2 × 1) étages	69%	71%	77%	77%
Séparation (3 × 3) étages	97%	98%	99%	99%

Tableau 24 : Efficacités théoriques de séparation du platine selon la configuration en courants-croisés (T = 25 °C).

Suite à cette étude d'optimisation, tous les essais laboratoire ont été conduits à partir d'assemblages membrane-électrodes.

Chapitre 3 : Récupération du Pt à partir d'assemblages membranes électrodes de PEMFC

A la suite des études préliminaires réalisées sur des catalyseurs Pt/C, la récupération du platine été réalisée directement à partir d'AME neuves.

Deux types d'AME ont été utilisés dans ce chapitre

- des CCM Paxitech : ensemble membrane-électrode chargé à 1 mg.cm^{-2} en platine,
- des rebuts de fabrication d'AME issus de la chaîne de production du CEA-LITEN de Grenoble et fournis gracieusement. Ces AME ont pour caractéristique un faible chargement et la présence d'un catalyseur PtCo/C.

Quatre études ont été plus particulièrement menées dans cette partie :

- Une première étude portant sur l'établissement d'un bilan complet du procédé de récupération du platine en configuration batch comprenant des étapes de séparation multiétagées.
- Une deuxième sur la mise en œuvre d'une voie innovante et alternative à la précipitation.
- Une troisième sur l'influence du recyclage des réactifs.
- Enfin, une dernière sur l'étude des processus limitants lors de la lixiviation et de la séparation en vue de rassembler les paramètres nécessaires au dimensionnement d'un procédé de récupération du platine d'AME de PEMFC.

1. Récupération de platine à partir de CCM

Afin de vérifier les prédictions calculées à partir des études précédentes, des essais de récupération du platine ont été menés à partir de lixiviats réels obtenus avec des CCM.

Dans un but de simplification, les étages de séparation seront nommés selon la formule (E; R) avec E et R, respectivement les numéros des étages d'extraction et de régénération. Les numéros étant compris entre 1 et n, l'étage 1 d'extraction correspondant au premier étage après lixiviation, l'étage 1 de régénération correspond au premier étage après extraction.

1.1. Matériels et méthodes

Des CCM de 25 cm^2 produites par la société Paxitech ont été lixiviées selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2 - §1.1.1 et en utilisant les paramètres définis dans le Chapitre 2 - Tableau 19. Ces CCM sont produites par impression par jet d'une encre contenant du catalyseur Pt/C (70% en masse de platine) sur une membrane en fluoropolymère.

La charge de platine totale sur les deux électrodes étant de 1 $mg_{Pt}.cm^{-2}$ un AME a été traité par un volume de lixiviant de 12,5 mL, afin de respecter un ratio masse de platine/volume de lixiviant de 2 $g.L^{-1}$. Les CCM ont été découpées en morceaux de 2 × 2 mm avant d'être lixiviés par les mélanges HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-5%vol.

Le platine a ensuite été extrait des lixiviats par résine ou par solvant selon les protocoles décrit dans le Chapitre 2 - §1.1.2, en utilisant les paramètres définis dans le Tableau 19. Les volumes de lixiviats récoltés étant très faibles, les nombres d'étage d'extraction et de régénération ont été réduits par rapport aux valeurs déterminées lors de l'optimisation. En effet la mise en place d'un plus grand nombre d'étages aurait permis l'amélioration de l'efficacité mais aurait entrainé d'importantes incertitudes expérimentales.

Après récupération des phases de régénération, des essais de récupération du platine ont été menés par précipitation avec le chlorure d'ammonium selon un protocole analogue à celui détaillé dans le Chapitre 2 - §1.1.3. Pour chaque alternative, les solutions de platine obtenues après régénération ont été mélangées. Ensuite, des solutions de NH_4Cl et d'HCl ont été ajoutées afin d'obtenir les conditions de concentrations indiquées dans le Tableau 19.

1.2. Récupération du platine à partir de CCM

Les nombres d'étages de séparation ont été limités aux valeurs indiqués dans le Tableau 25.

Etape	Nombre d'étages
Extraction	2
Régénération	1
Séparation	2 × 1

Tableau 25 : Nombres d'étages mis en place pour la séparation du platine des CCM Paxitech par courant croisés.

Les résultats obtenus pour les étapes des quatre alternatives sont regroupés dans le Tableau 26. Afin de comparer les alternatives, les incertitudes sur les rendements globaux de récupération en Pt, calculées d'après les erreurs maximales commises sur chaque procédé (Annexe 2.6 - Tableau 58) sont également indiquées dans le Tableau 26.

Alternatives de récupération	**A**	**B**	**C**	**D**
Lixiviation	93%	91%	93%	91%
Séparation (2 × 1) étages	81%	86%	86%	89%
Précipitation	85%	97%	90%	89%
Efficacité de récupération	**64±4%**	**76±4%%**	**72±4%%**	**72±4%%**

Tableau 26 : Efficacités expérimentales de récupération du platine à partir des CCM Paxitech (T = 25 °C).

La lixiviation directe du platine contenu dans les AME par le mélange HCl/H_2O_2-3%vol (procédé B et D) permet une hausse de l'efficacité de dissolution de 88,9 à 91% par rapport au catalyseur seul (Chapitre 2 - §0). En utilisant le lixiviant, HCl/HNO_3-5%vol (procédés A et C) le rendement de dissolution en platine augmente de 88,2% à partir des catalyseurs Pt/C à 93% à partir des CCM. Cette faible hausse peut être expliquée par la présence des groupements sulfonés acides du fluoropolymère présents dans la membrane et les électrodes dans le cas de la lixiviation directe des CCM. La lixiviation d'électrodes de PEMFC est légèrement plus efficace avec le mélange HCl/HNO_3-5%vol qu'avec le lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol.

Pour toutes les alternatives, les efficacités de séparation obtenues expérimentalement (Tableau 26), sont d'environ 10% supérieures par rapport aux valeurs théoriquement obtenues (Chapitre 2 - Tableau 24). La différence peut être expliquée par la variation de composition entre les lixiviats synthétiques et réels. Dans les deux cas, l'efficacité de séparation du platine par la résine Lewatit-MP-62 (86 et 89%) est supérieure à l'efficacité de séparation par le mélange Cyanex 923/octanol (81 et 86%). La séparation du platine est plus efficace après lixiviation par le mélange HCl/H_2O_2-3%vol en comparaison aux cas où l'acide nitrique est utilisé.

Enfin les efficacités de précipitation obtenues dans le cadre de la récupération du platine à partir des CCM sont proches de celles mesurées dans le cadre de l'étude de cette étape (Chapitre 2 - §1.5.3). Pour l'alternative B le rendement de précipitation a baissé d'environ 98,6 à 97% pour l'essai avec les solutions réelles. En ce qui concerne l'alternative D, le rendement a augmenté de 81 à 89%. La différence des conditions de lixiviation (présence de la membrane), impactent les compositions des solutions de régénération entrainant certainement des variations de rendement de précipitation.

Dans le cas où l'extraction liquide-liquide est mise en œuvre, le rendement global de récupération de platine est supérieur lorsque le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme oxydant. Si la séparation est effectuée par résine, le type de lixiviat a peu d'influence sur l'efficacité globale de récupération. Aux vues des incertitudes sur les rendements de récupération les alternatives B, C et D ont des efficacités proches et sont plus efficaces que l'alternative A.

Les efficacités des différentes étapes et les bilans de consommation de réactifs, d'énergie et d'émissions des procédés ont permis de réaliser l'analyse du cycle de vie du procédé présentée en détail dans le Chapitre 4 - §3.3). D'après cette première analyse du cycle de vie, seul le lixiviat HCl/H_2O_2 a été conservé pour l'étape de lixiviation. En effet, dans les cas où ce lixiviat est utilisé, les impacts environnementaux des cycles de vie (CdV) d'AME sont inférieurs ou égaux à ceux obtenus en cas de l'emploi du mélange HCl/HNO_3. De plus, l'utilisation d'H_2O_2 permet d'éviter le dégagement de NO_x lors de la lixiviation, dont le traitement n'a pas été intégré à l'ACV (Chapitre 4 – §2.2).
L'alternative la plus efficace dans nos conditions opératoires semble être l'alternative B avec un taux de récupération du platine contenu dans une CCM de 76 %. Bien que légèrement moins efficace, le rendement de l'alternative D peut être amélioré en augmentant les étages de séparation. **Les alternatives B et D ont donc été utilisées pour traiter les AME CEA contenant un catalyseur Pt/Co et susceptibles d'être produites à plus grande échelle.**

2. Récupération du Pt et du Co à partir d'AME.

Comme indiqué précédemment la particularité des AME CEA est l'utilisation d'un catalyseur bimétallique PtCo. Les deux alternatives retenues (HCl/H_2O_2 avec Cyanex 923/octanol et Lewatit-MP-62) ont donc été testées dans ce cas.

Comme mentionné au chapitre 1, les chloro-complexes de cobalt sont peu stables dans des solutions contenant des concentrations en chlorures inférieures à 12 M. De plus, ce métal peut être précipité en milieu alcalin. Il semble donc possible *a priori* de séparer le cobalt du platine par changement des conditions de pH ou de concentration en chlorures.

2.1. Matériels et méthodes

Les AME fournies par le CEA ont une surface d'environ 200 cm^2. Elles sont composées d'une membrane, de deux couches catalytiques, de deux couches de diffusion et d'un support. Les couches catalytiques contiennent des catalyseurs bimétalliques PtCo (environ 0,6 $mg_{Pt}.cm^{-2}$) déposés sur des nanoparticules de carbone.

La lixiviation directe de ces AME a été testée dans un premier temps. Afin de limiter la quantité de matériau dans le réacteur de lixiviation, les AME ont été débarrassés d'une grande partie de leur support par découpe. Ensuite ils ont été prétraités de différentes façons, détaillées ci-dessous afin de pouvoir être introduits dans le réacteur de lixiviation :

- découpe en morceaux de 1 cm^2 (1 × 1cm),
- découpe en morceaux de 16 cm^2 (4 × 4cm),
- broyage des AME sous forme de poudre,
- délamination manuelle puis découpe en morceaux de 16 cm^2 (4 × 4cm).

Le broyage des morceaux d'AME a été réalisé grossièrement dans un broyeur alimentaire. La délamination (séparation membrane/couche de diffusion) a été réalisée manuellement après imprégnation des AME avec de l'éthanol à 70%vol.

Afin de respecter un rapport masse de platine/volume de lixiviant d'environ 2 $g_{Pt}.L^{-1}$, dans chaque batch, 3 AME ont été traités par 201 mL d'acide chlorhydrique à 37% et 6,2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%.

Les lixiviations ont été conduites dans un réacteur de 250 mL en verre équipé d'une double enveloppe afin de réaliser les expérimentations dans des conditions de température contrôlées. Ces systèmes ont été placés sous reflux total pour limiter l'évaporation du mélange réactionnel. Le mélange des phases a été assuré par des agitateurs de type hélice recouverts de Teflon®. Un système constitué d'une grille de Teflon® sur un support en verre maintenu par le couvercle du réacteur a été ajouté afin d'éviter toute flottation des morceaux d'AME compte tenu de leur hydrophobicité et de leur faible densité.

Afin de déterminer les masses de catalyseurs n'ayant pas été lixiviées à faible température, les AME récupérés après toutes les lixiviations réalisées à 25 °C ont été lixiviées une seconde fois par de l'eau régale à 109 °C pendant 5h. En effet, Angeledis et Skouraki [119] ont indiqué que plus de 99% du platine contenu dans des catalyseurs pouvait être dissous après 30 min de lixiviation dans de l'eau régale à 109 °C.
Les rendements de lixiviation à froid ont ainsi été calculés selon l'équation suivante :

$$\%E_{lix} = \frac{C_{Lix}^{25\,°C} \times V_{Lix}^{25\,°C}}{C_{Lix}^{25\,°C} \times V_{Lix}^{25\,°C} + C_{Lix}^{109\,°C} \times V_{Lix}^{109\,°C}} \quad \textbf{Équation [34]}$$

Avec $V_{Lix}^{T\,°C}$ (L) le volume et $C_{Lix}^{T\,°C}$ (g.L^{-1}) la concentration de Pt dans le lixiviat à une température T.

Les solutions de lixiviation récupérées ont été utilisées pour réaliser la séparation du platine par résine ou par solvant. Le mélange Cyanex 923-15%vol/Octanol a été utilisé pour l'extraction du platine en conservant un ratio O/A de 1. Les extractions par résine ont été réalisées à partir de volumes de lixiviats de 10 mL avec la Lewatit-MP-62 en conservant une concentration de 20 g.L^{-1}.
Les régénérations des phases organiques et des résines récupérés après un étage d'extraction ont été effectuées avec des volumes de solution de soude respectivement de 4 et 10 mL. L'influence de la concentration en NaOH a été étudiée en la faisant varier entre [0 et 3] M dans le cas des solvants et entre [0 et 1] M pour la résine.
Afin de quantifier la séparation des métaux, des rapports d'efficacité ont été calculés selon les équations suivantes :

$$Rapport_{Pt/Co}^{Solvant} = \frac{\%E_{Ext\text{-}Pt}^{Solvant}}{\%E_{Ext\text{-}Co}^{Solvant}} \quad \textbf{Équation [35]}$$

$$Rapport_{Pt/Co}^{Résine} = \frac{\%E_{Ads-Pt}^{Résine}}{\%E_{Ads-Co}^{Résine}} \quad \textbf{Équation [36]}$$

Avec $\%E_{Ext\text{-}Pt}^{Solvant}$ et $\%E_{Ext\text{-}Co}^{Solvant}$ et $\%E_{Ads-Pt}^{Résine}$ et $\%E_{Ads-Co}^{Résine}$, respectivement les taux d'extraction en Pt et Co par solvant et résine calculés de façon analogue aux rendements définis dans le Chapitre 2 - Eq. [2] et Eq.[5].
Pour les essais de régénération des solvants, le ratio molaire d'espèces métalliques en solution a été indiqué afin de quantifier la séparation platine / cobalt.

$$Ratio\ espèces\ dissoutes = \frac{C_{Rg-Co}^{Aq}}{C_{Rg-Pt}^{Aq}} \quad \textbf{Équation [37]}$$

Avec C_{Rg-Co}^{Aq} et C_{Rg-Pt}^{Aq} [mol.L^{-1}], les concentrations respectives en cobalt et platine dans les solutions de régénération.

A la suite de ces expérimentations, des bilans en platine et cobalt ont été réalisés en considérant les étapes de lixiviation et de séparation. Pour des raisons de faisabilité en procédé discontinu, les étapes de séparations ont été conduites selon une configuration en courants croisés.

Chaque phase organique obtenue a été régénérée successivement trois fois avec de la soude conformément à l'étude d'optimisation multiétage (Chapitre 2).

Les résines chargées en métaux ont été régénérées une fois à l'eau en fixant une concentration de résine de 400 $g.L^{-1}$, dans le but de maximiser la concentration de cobalt dans les solutions récupérées. Puis les résines ont été régénérée successivement trois fois par de la soude 1M selon l'étude de d'optimisation multiétage (Chapitre 2).

Enfin, la précipitation du platine a été réalisée à partir des solutions de Pt en sortie des étages de régénération (1;1) et (1;2) respectivement après séparation par solvant et par résine en fixant les paramètres suivants : C^{HCl} = 1,5 M et C^{NH_4Cl} = 25 $g.L^{-1}$. Des volumes de solution de régénération de 90 mL ont été utilisés pour ces manipulations.

Le sel obtenu après la voie de séparation par résine a été séché pendant 15 h à 100 °C puis analysé par diffractométrie de rayons X (DRX) afin de vérifier qu'il était majoritairement composé d'hexachloroplatinate d'ammonium. Cette analyse a été réalisée par un diffractomètre Rigaku Minifelx.

De même que pour le platine, toutes les concentrations en cobalt ont été analysées avec un spectromètre Varian 700.

2.2. Essais préliminaires de lixiviation

Les premiers essais ont consisté à étudier l'influence du prétraitement des AME sur l'efficacité de lixiviation par le mélange HCl/H_2O_2, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 27.

Prétraitement	Efficacités de lixiviation		Concentrations moyennes	
	Co	Pt	Co [$g.L^{-1}$]	Pt [$g.L^{-1}$]
Découpe 1 cm^2	98,3%	95,4%	0,2	2,2
Découpe 16 cm^2	99,5%	95,9%		
Délamination	99,7%	96,5%	Co [M]	Pt [M]
Broyage	98,8%	96,1%	$3,4.10^{-3}$	$1,1.10^{-2}$
PtCo/C	85%	91%		

Tableau 27 : Influence du prétraitement des AME sur l'efficacité de lixiviation à 25 °C.

Les efficacités de lixiviation mesurées d'environ 99% pour le cobalt et 96% pour le platine, sont très proches les unes des autres. Les faibles différences observées peuvent être dues à la variation du chargement en catalyseur ou de la structure des électrodes induites au niveau du procédé de production des AME. **Cette étude montre que les prétraitements mis en œuvre n'ont pas une influence significative sur les taux de dissolution des catalyseurs.**

Cependant, comme remarqué dans le cas des CCM, la lixiviation des métaux présents au sein des électrodes est plus efficace que lorsque le catalyseur est lixivié seul. En effet dans le cas du catalyseur PtCo/C, seul 85 % et 91% de rendement en Co et Pt ont été respectivement obtenus pour le Co et le Pt. Cette différence qui est nettement plus marquée dans le cas des catalyseurs PtCo/C que pour les catalyseurs Pt/C est certainement due à la présence des groupements acides du fluoropolymère présent dans les électrodes.

Par ailleurs, des observations au microscope électronique en transmission (MET) dont le principe est détaillé en partie 3.1.2, ont montré que :

- les petites particules métalliques ont été dissoutes (Figure 53. a)),
- du Pt et du Co subsistaient sous forme de nanoparticules de 20 nm de diamètre (Figure 53. b)).

Ces "grosses" particules n'ont certainement pas été dissoutes du fait de la faible concentration en oxydant en fin de lixiviation (voir essais cinétiques en partie 5.2.2).

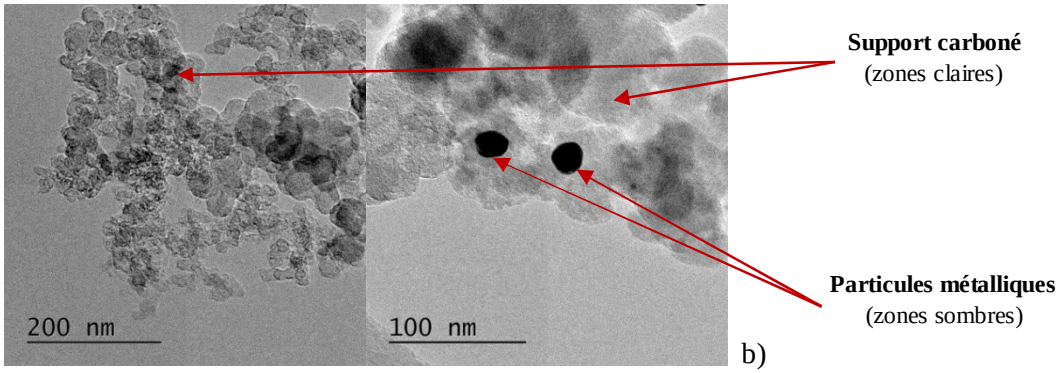

Figure 53 : Images MET du catalyseur PtCo/C après lixiviation.

La découpe des AME en morceaux de 16 cm^2 étant la plus simple à mettre en œuvre, ce prétraitement a été conservé pour la récupération de lixiviats dans les autres études.

2.3. Essais préliminaires d'extraction du platine

Le cobalt devrait pouvoir être isolé du platine lors de l'étape de séparation. En effet, ce métal étant très faiblement présent sous des formes anionique (voir Chapitre 1 - Figure 25), il ne devrait être extrait que très faiblement par la résine Lewatit-MP-62. Concernant l'extraction liquide-liquide, une étude menée par B. Gupta et al [148] a montré que le platine contenu dans des solutions d'HCl 6 M pouvait être extrait sélectivement du cobalt par le mélange Cyanex 923-4%/toluène. Les essais d'extraction du platine réalisés sur un étage à partir des lixiviats d'AME sont regroupés dans le Tableau 28.

	Efficacités d'extraction		Rapports d'efficacités
	Co	Pt	Pt/Co
Solvant	60%	82%	1,4
Résine	37%	72%	2,0

Tableau 28 : Influence de la technique utilisée sur les efficacités d'extraction des métaux de lixiviats réels à 25 °C.

Les résultats montrent que pour les deux techniques utilisées, un fort taux de cobalt est co-extrait avec le platine. Sur un unique étage, la résine permet une meilleure séparation des métaux, cependant comme pour le cas des autres études, elle extrait moins efficacement le platine.

Suite à ces résultats, des essais de séparation des métaux ont été menés lors de l'étape de régénération.

2.4. Essais de régénération des phases d'extraction

2.4.1. Régénération des extractants

Les phases organiques chargées en platine et en cobalt ont été régénérées en conservant un ratio O/A de 1 et en faisant varier la concentration en soude lors de la régénération entre 0 et 3 M. Les efficacités de régénération obtenues sont regroupées sur la Figure 54.

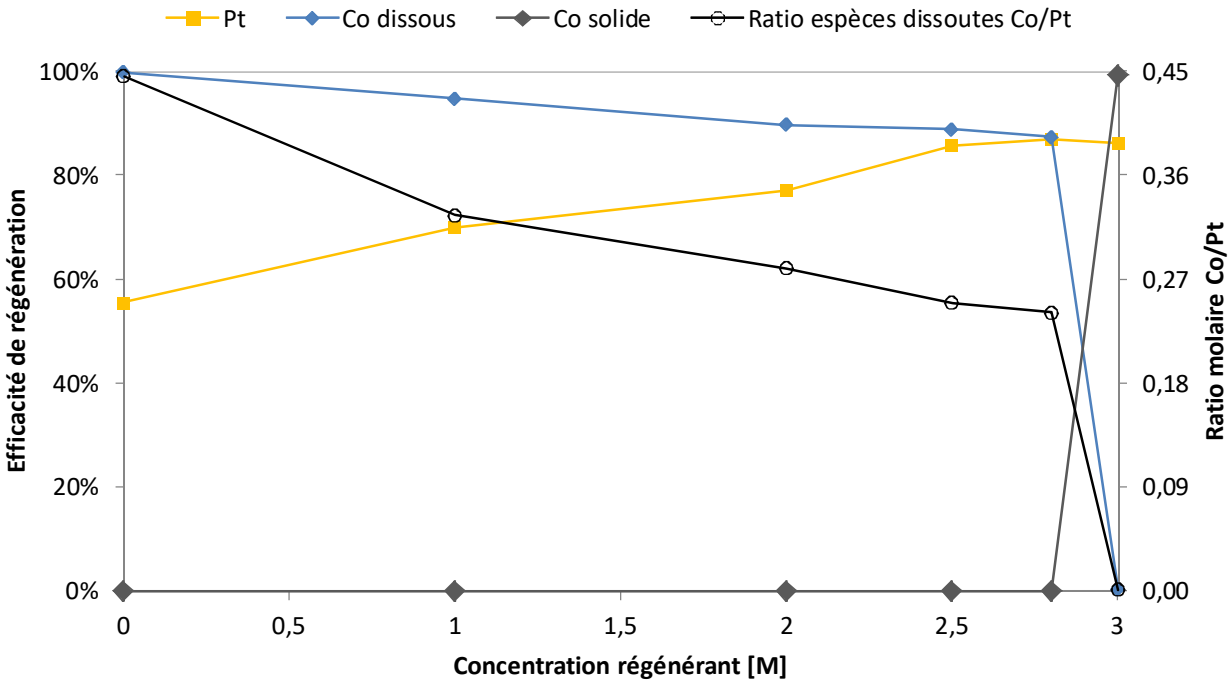

Figure 54 : Influence de la concentration en soude sur la séparation Pt-Co à partir de la phase Cyanex 923-15%vol/Octanol (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, C_{Lix}^{Co} = 0,2 g.L^{-1} O/A = 1).

Une partie du cobalt contenu dans les phases organiques a pu être récupérée en solution pour les faibles concentrations en soude. Pour une solution de régénération à 3 M de soude, la régénération du mélange Cyanex 923/Octanol a entraîné la précipitation du cobalt. Le taux de récupération du cobalt en phase aqueuse diminue d'environ 99% à 88% avec l'augmentation de la concentration en soude sur l'intervalle [0-2,8] M. Ce phénomène qui est certainement dû aux variations de la spéciation du cobalt en fonction du pH n'a pas été étudié en détail.

Les résultats montrent que sur l'intervalle [0-3] M l'augmentation de la concentration en soude lors de la régénération permet une amélioration de l'efficacité de régénération du platine de 56 à 86%. Les rendements de régénération en platine sont proches de ceux obtenus pour l'étude d'optimisation multiétage (Chapitre 2). La présence de cobalt n'a donc pas une influence significative sur l'efficacité de régénération par la soude.

L'augmentation de la concentration en soude entraîne une diminution du ratio d'espèces métalliques dissoutes de 0,45 à 0,001 sur tout l'intervalle d'étude. Afin de séparer efficacement les deux métaux, ce ratio doit être très largement supérieur à 1 ou très faible.

D'après les valeurs de ce ratio, la séparation platine cobalt est la plus efficace pour une concentration en soude de 3 M en solution de régénération. Ainsi le platine peut être récupéré en solution puis séparé du cobalt solide par filtration.

2.4.2. Régénération des résines

Une étude analogue à la précédente a été réalisée afin d'analyser l'influence de la concentration en soude dans les solutions de régénération sur la séparation platine cobalt. Les résultats obtenus pour une concentration en soude variant entre 0 et 1 M sont regroupés sur la
Figure 55.

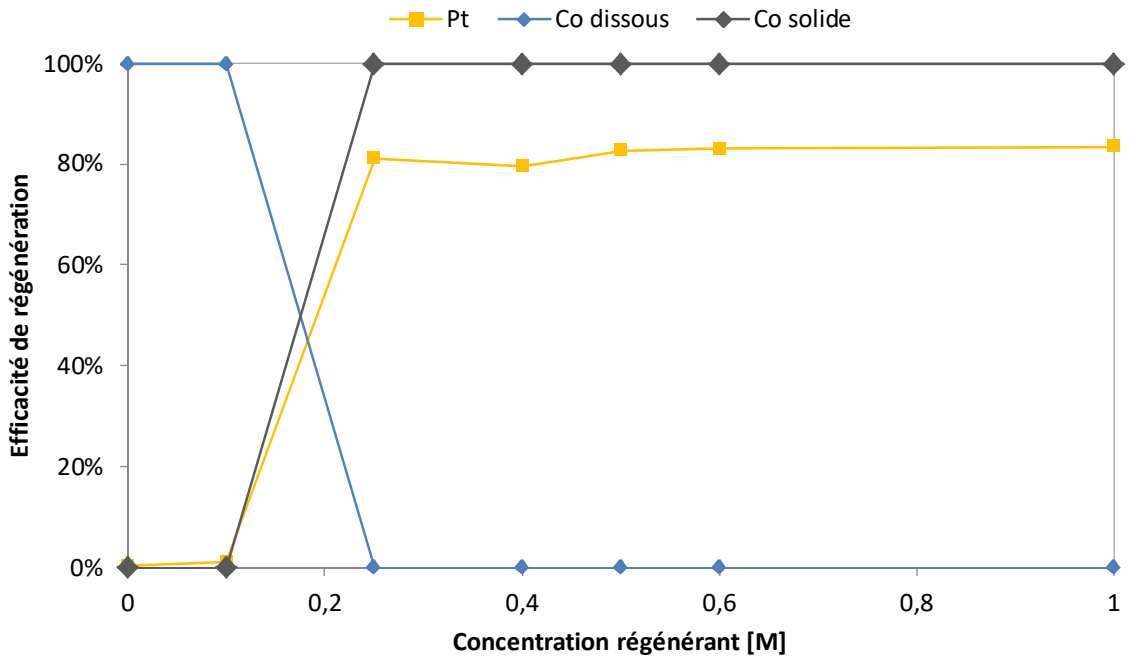

Figure 55 : Influence de la concentration en soude sur la séparation Pt/Co à partir de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, C_{Lix}^{Co} = 0,2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}).

Plus de 99% du cobalt contenu dans la résine a pu être récupéré en solution en régénérant les résines avec des solutions de concentration en soude inférieures à 0,1 M. Les régénérations avec des solutions de soude de concentrations supérieures ou égales à 0,25 M ont entraîné la précipitation du cobalt. L'efficacité de désorption du platine est d'environ 1% pour des concentrations en soude comprises entre 0 et 0,1 M puis elle augmente brusquement jusqu'à 81% avec la hausse de la concentration en soude entre 0,1 et 0,2.

Sur l'intervalle de concentration en NaOH [0 – 0,25] M, la masse de platine récupérée correspond certainement à la quantité présente en phase liquide dans les pores de la résine (voir Figure 56). En effet les résines macroporeuses peuvent entraîner une partie de la phase avec laquelle elles ont été en contact. Une prise de masse de 150% a été mesurée entre la résine neuve et la résine après extraction et séparation du lixiviat. Si on considère que la phase liquide "encapsulée" à la même composition que le lixiviat à l'équilibre d'extraction, la quantité de Pt dans ce lixiviat représente environ 1% de la masse de platine adsorbée sur la résine (soit les taux de régénération mesurés pour les faibles concentrations en soude).

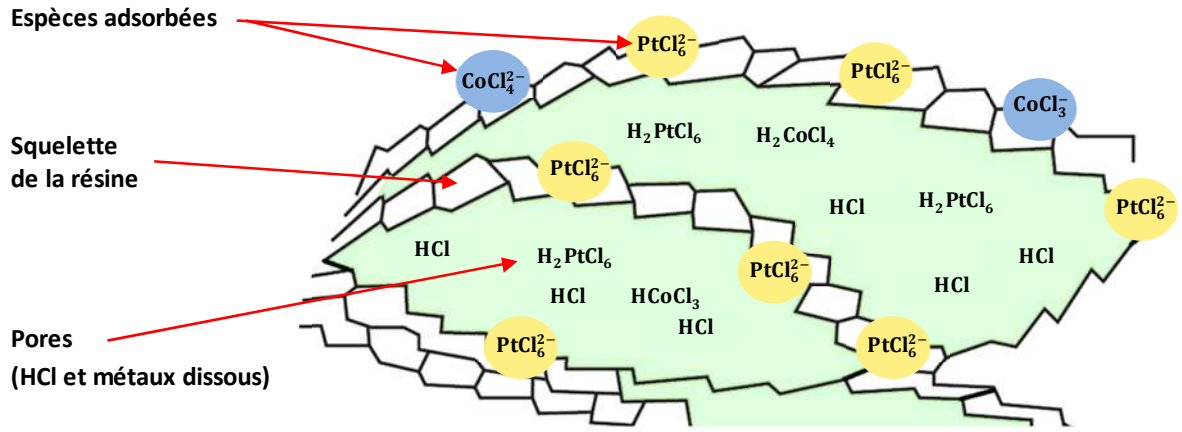

Figure 56 : Schéma du squelette d'une résine macroporeuse chargée après extraction.

De même que pour le cas de régénération des extractants, la présence de cobalt a un impact négligeable sur la désorption du platine de la résine.

D'après les remarques précédentes, la séparation des métaux peut être réalisée en désorbant le cobalt avec de l'eau puis en récupérant le platine grâce à une solution de soude de concentration supérieure à 0,25 M. La précipitation du cobalt en présence de la résine n'a pas été testée car cela compliquerait sa récupération et pourrait entraîner la dégradation de l'adsorbant. De plus la formation de grandes quantités de précipité au sein des pores de la résine entraînerait une dégradation prématurée de l'adsorbant.

2.4.3. Comparaison des voies de séparation

Le cobalt et le platine présents dans les solutions de lixiviation étant difficilement séparables lors de l'extraction sur résine ou par solvant ces deux métaux peuvent être séparés lors de la régénération.

La régénération des extractants par une solution de soude 3 M permet de récupérer 86 % du platine contenu en phase organique et de récupérer la majeure partie du cobalt par précipitation puis filtration. Cependant, une étape de lavage du cobalt solide serait dans ce cas nécessaire afin d'enlever des éventuelles traces d'organiques.

La régénération des résines permet la récupération du cobalt en phase aqueuse ou solide si elle est effectuée en deux ou trois étapes :

1. régénération à l'eau,
2. régénération avec une solution de soude de concentration supérieure à 0,25M,
3. précipitation éventuelle en augmentant le pH par ajout de soude.

2.5. Bilans de matières sur des étapes de séparation

2.5.1. Bilans en courant croisés

Suite à ces expériences, un bilan complet des deux procédés a été effectué en mettant en place les étapes de séparation par résine ou solvant après lixiviation des AME par le mélange HCl/H_2O_2-3%vol. Pour les deux types de séparation, plusieurs étages d'extraction successifs ont été mis en place, puis chaque phase organique obtenue a été régénérée trois fois, chaque résine a été régénérée quatre fois. Les efficacités suivantes ont été calculées et regroupées dans le Tableau 29 et le Tableau 30 :

- rendement par étage d'extraction ou régénération (en italique),
- rendements de séparation par rapport aux quantités de métaux dans les lixiviat :
  - rendement par étage d'extraction (dernières lignes),
  - rendement global par étape (dernières colonnes).

Etape	Phase de régénération	Rendements par étape						Rendements globaux	
		Etage 1		Etage 2		Etage 3			
		Co	Pt	Co	Pt	Co	Pt	Co	Pt
Extraction	/	*60%*	*82%*	*48%*	*84%*	*27%*	*82%*	**85%**	**99,5%**
Régénération 1	NaOH 3 M	*non mesuré*	*86%*	*non mesuré*	*92%*	*non mesuré*	*89%*	/	**87%**
Régénération 2	NaOH 3 M		*10%*		*3%*		*2%*	/	**88%**
Régénération 3	NaOH 3 M		*2%*		*1%*		*1%*	/	**88%**
Séparation	/	/	**72%**	/	**14%**	/	**2%**	/	**88%**

Tableau 29 : Bilan des efficacités de séparation des métaux de lixiviats réels à 25 °C par solvant

Les résultats montrent qu'avec le mélange Cyanex 923-15%/Octanol, l'efficacité d'extraction du platine par étage est d'environ 83%, cette dernière ne semble pas dépendre du nombre d'étage (courbe d'équilibre linéaire). Cependant, l'efficacité d'extraction du cobalt par étage diminue de 60 à 27% avec le nombre d'étage. Cette évolution est probablement due à la variation de concentration ou de coordination du cobalt en solution aqueuse. Après les premières régénérations des phases organiques, les efficacités de récupération en platine par la soude sont supérieures à 86%. Cependant, pour les régénérations 2 et 3, les rendements de récupération du platine contenu dans les phases organiques sont inférieurs à 10.

La mise en place des trois étages d'extraction permet la récupération de 99,5% du platine contenu dans les lixiviats. La mise en place d'un étage de régénération après chaque étage d'extraction permet la récupération de 80% du platine contenu dans les lixiviats. L'ajout des deuxièmes étages de régénération permet une faible augmentation du rendement global de séparation de 87 à 88%. Enfin la mise en place des troisièmes étages de régénération a très peu d'impact sur le rendement de séparation globale en platine.

Les efficacités de récupération du platine dans les étages de régénération 2 et 3 sont inférieures à celles attendues. Ceci montre qu'une partie du platine extrait reste au sein des phases organiques.

Etape	Phase de régénération	Rendements par étape						Rendements globaux	
		Etage 1		Etage 2		Etage 3			
		Co	Pt	Co	Pt	Co	Pt	Co	Pt
Extraction	/	*37%*	*72%*	*43%*	*83%*	*50%*	*80%*	**82%**	**99,0%**
Régénération 1	H_2O	*74%*	*0%*	*57%*	*0%*	*87%*	*0%*	**59%**	**0,3%**
Régénération 2	NaOH 1 M	*non mesuré*	*82%*	*non mesuré*	*77%*	*non mesuré*	*80%*	/	**80%**
Régénération 3	NaOH 1 M		*9%*		*5%*		*11%*	/	**82%**
Régénération 4	NaOH 1 M		*1%*		*2%*		*2%*	/	**82%**
Séparation	/	/	**61%**	/	**18%**	/	**3%**	/	**82%**

Tableau 30 : Bilan des efficacités de séparation des métaux de lixiviats réels à 25 °C par résine.

En ce qui concerne la séparation par résine, l'efficacité d'extraction du platine sur les étages 2 et 3 sont d'environ 10% supérieures à l'efficacité d'extraction du platine sur le premier étage. Le taux d'extraction du cobalt augmente de 37 à 50% en fonction du nombre d'étages d'extraction. Ces évolutions peuvent être expliquées par la baisse de concentration en métaux dans le lixiviat en fonction de l'augmentation du nombre d'étages d'extraction. Les régénérations des résines avec l'eau permettent la récupération d'environ 59% du cobalt adsorbé sur les résines. Environ 80% du platine adsorbé peut être récupéré dans les étages de régénération 2 en présence de soude 1 M. Cependant, les rendements de récupération du platine au niveau des étages de régénération 3 et 4 sont inférieurs à 11%.

Les trois étages d'extraction permettent l'extraction de 99,0% du platine contenu dans les lixiviats. La mise en place des étages de régénération 1 permet la séparation de 59% du cobalt. Pour l'étage de régénération de la première résine par de l'eau, l'augmentation de la concentration en résine de 20 à 400 $g.L^{-1}$ permet une augmentation de la concentration en cobalt de 0,08 à 1,1 $g.L^{-1}$ mais entraîne une diminution du rendement de plus de 99% (
Figure 55) à 74% (Tableau 30).
La mise en place des étages de régénération 2 permet la récupération en phase aqueuse d'une quantité de platine correspondant à 80% de la quantité initialement présente dans le lixiviat. L'ajout d'un troisième étage de régénération permet l'amélioration du rendement global de séparation en platine de 80 à 82%. L'ajout du quatrième étage de régénération a très peu d'impact sur le rendement global de séparation en platine.

De même que pour les essais de séparation par solvant, les efficacités de régénération des résines par les étages 3 et 4 sont inférieures à celles attendues d'après l'optimisation multiétage (Chapitre 2). Mêmes après trois régénérations successives, une partie du platine extrait reste donc adsorbée sur les résines.

2.5.2. Essais de précipitation

Des essais de précipitation ont été menés à la suite des régénérations en sortie des étages (1 ;1) après séparation du platine par résine et par solvant. Les efficacités de précipitation obtenues sont regroupées dans le Tableau 31.

Alternative	Efficacité (%)
Solvant	98,8%
Résine	83 %

Tableau 31 : Essais de précipitation à partir de solution de régénération prévenant du traitement d'AME PtCo (T = 25 °C, C^{NH_4Cl} = 25 $g.L^{-1}$, C^{HCl} = 1,5 M).

Le sel de platine formé après précipitation à partir de la solution de régénération des résines a été analysé par DRX sur la plage d'angle de déviation [10-100] degrés. La manipulation a été répétée en utilisation de l'hexachloroplatinate d'ammonium d'une pureté de 99,999% fourni par Sigma Aldrich. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 57 et la Figure 58.

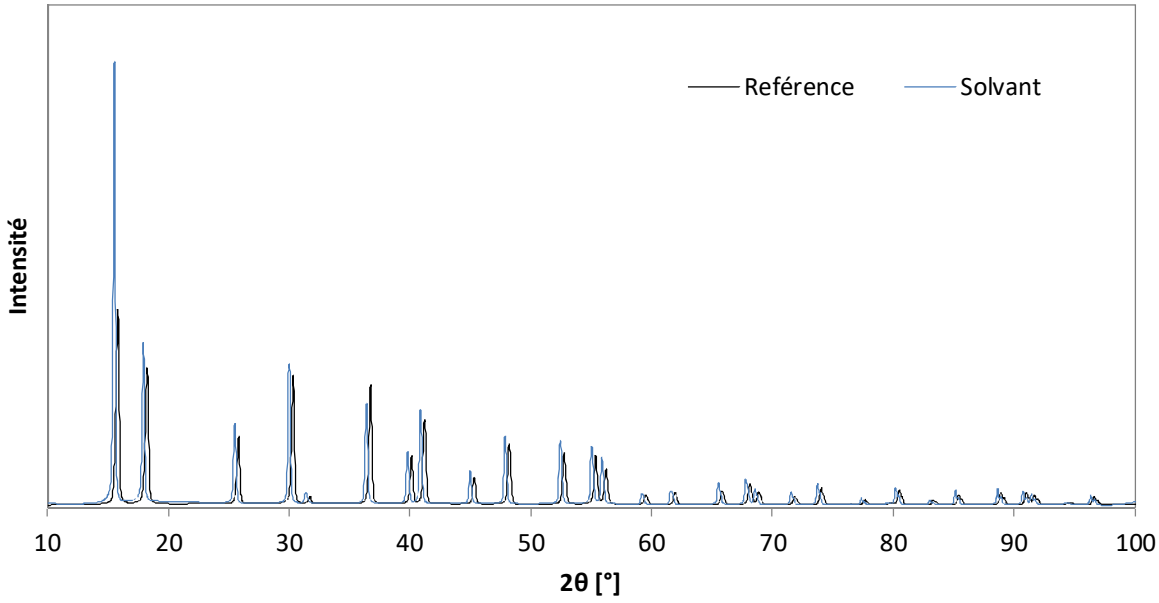

Figure 57 : Spectre DRX du sel de platine produit par la voie B comparé au sel de référence $(NH_4)_2PtCl_6$.

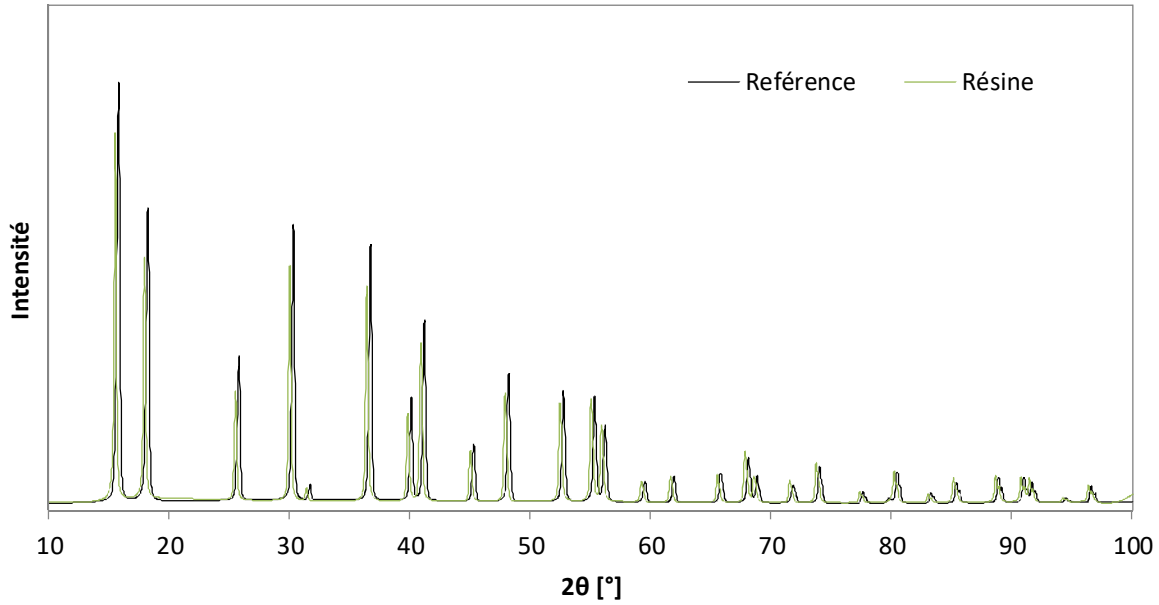

Figure 58 : Spectre DRX du sel de platine produit par la voie D comparé au sel de référence $(NH_4)_2PtCl_6$.

Les diffractogrammes obtenus confirment que les sels de platine récupéré sont majoritairement composés d'hexachloroplatinate d'ammonium, cependant, ils ne permettent pas de conclure quant à sa pureté.

Les résultats des essais de précipitation montrent que la récupération du platine après séparation par résine est moins efficace que dans le cas de la séparation par solvant (comme observé lors de l'étude de cette étape dans le Chapitre 2).

2.5.3. Conclusion sur les séparations multi-étagées

La mise en place de trois étages d'extraction permet la récupération de plus de 99% du platine et de plus de 82% du Co contenu dans les lixiviats d'AME de PEMFC.

Dans le cas de l'utilisation de la résine, les régénérations avec de l'eau permettent la séparation de 59% du cobalt et sa récupération en phase aqueuse.

La mise en place d'une étape de régénération par la soude a permis la récupération de 87 et 80% du platine contenus dans les lixiviats respectivement avec le mélange Cyanex 923-15%vol/octanol et la résine. Cependant, seule une très faible proportion du platine restant dans les extractants et les résines a pu être récupérée en réalisant des régénérations supplémentaires. L'état de coordination du platine résiduel empêche surement sa récupération en phase aqueuse (Annexe 3.2 - Figure 95).

Globalement, le rendement de séparation du platine par résine est inférieur au rendement de récupération par solvant. Cependant, ces valeurs sont fortement dépendantes des efficacités de régénération qui reste une étape importante pouvant être optimisée.

Les efficacités globales des procédés sont comparées dans le Tableau 32 avec celles obtenues dans les cas de l'extraction du Pt à partir des CCM Paxitech.

Type de PEMFC	**AME Pt/C**		**AME PtCo/C**	
Alternative	**B**	**D**	**B**	**D**
Lixiviation	91%	91%	95%	
Séparation	86%	89%	88%	82%
Précipitation	97%	89%	99%	83%
Total	**76%**	**72%**	**83%**	**65%**

Tableau 32 : Efficacités globale des procédés de récupération du platine à partir d'AME réelles.

Les résultats montrent que les efficacités de la récupération du platine à partie d'AME sont proches de celles obtenues à partir de CCM. Les écarts entre les deux cas peuvent être imputés à l'incertitude expérimentale plus importante dans le cas des CCM. Cependant, ils peuvent aussi être liés aux facteurs suivants :

- présence de Co dans les AME CEA,
- différence de composition entre les fluoropolymères utilisés dans les AME et les CCM.

Les consommations de matière et d'énergie des diverses étapes des procédés de récupération ont été utilisées pour réaliser une seconde ACV concernant le recyclage d'AME PtCo/C. Les résultats obtenus (Chapitre 4 - §4.3) ont montré que l'impact environnemental du CdV considérant l'alternative B était encore inférieur à celui prenant en compte la voie D. Cependant, l'impact du fonctionnement du procédé de récupération du platine (défini par masse de platine en entrée de procédé) par la voie D est plus important que pour la voie B du fait de l'impact de la production des solvants organiques.

De plus, la séparation du platine par extraction liquide-liquide entraîne une migration d'environ 50% du lixiviat vers la phase organique sur trois étages d'extraction. Les taux de réduction des volumes de lixiviats après extractions sont donnés dans le Tableau 33.

	Taux de réduction du volume de lixiviat	
	Masse	**Volume**
Etage 1	76%	77%
Etage 2	80%	78%
Etage 3	84%	85%
Global	**51%**	**52%**

Tableau 33 : Perte de lixiviat par entraînement dans la phase organique lors de la séparation du platine à partir de lixiviats réelles.

Ce phénomène d'extraction d'acide et d'eau a déjà été expliqué lors d'une étude de l'extraction des métaux par divers extractants [173]. En solutions acides, les complexes métalliques sont extraits au sein de micelles inverses contenant une phase aqueuse acide (voir Figure 59).

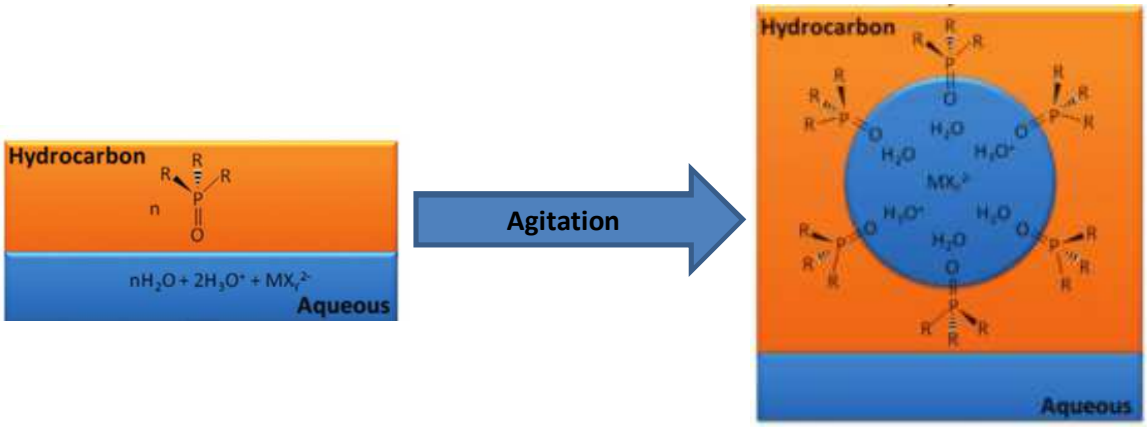

Figure 59 : Formation de micelles lors de l'extraction d'anions métallate par les oxydes de phosphines (adapté de [173]).

Des dosages ont confirmé qu'après le premier étage d'extraction, la phase organique contenait 15% massiques d'eau et $3{,}3.10^{-3}$ mol.g^{-1} d'acide (soit une teneur massique d'HCl équivalente à 44%).

Par ailleurs, l'analyse environnementale a montré que l'impact de l'utilisation du cobalt était négligeable en comparaison à celui du platine, sa récupération n'a donc pas été approfondie expérimentalement.
Si elle est optimisée, la récupération du platine par résine pourrait-être plus pertinente que la voie solvant pour des raisons de faisabilité de la séparation Pt/Co. De plus, elle parait plus intéressante en prévision d'une minimisation des impacts environnementaux liés au fonctionnement des procédés de récupération (consommation de matière et d'énergie).

Des essais de recyclage des réactifs ont donc ensuite été conduits en anticipation d'une réduction de l'impact environnement de procédés et pour améliorer les rendements de séparation par résine.

3. Recyclage des réactifs

Une étude expérimentale a été menée afin de vérifier la possibilité de récupération des lixiviats et des résines échangeuse d'ion utilisées pour la séparation du platine. Cette étude a été conduite afin de réduire l'impact environnemental du procédé de récupération du platine.

Le recyclage de la résine a aussi été mené afin de comprendre les raisons de l'impossibilité de régénérer tout le platine adsorbé sur la résine après extraction. Suite aux résultats de l'étude du recyclage des lixiviats, le recyclage des solvants n'a pas été réalisé.

3.1. Matériels et méthodes

Pour l'étude du recyclage des réactifs, 4 x 3 AME découpées (en morceaux de 16cm^2) ont été lixiviés une première fois avec un volume de 4 x 207,1 mL de solution HCl/H_2O_2-3%vol (conditions identiques à la partie 2.1).

Les lixiviats ont ensuite été mélangés afin d'obtenir une seule solution de Pt et Co dans de l'HCl dont deux volumes de 120 mL ont été prélevés. Le platine a alors été séparé des lixiviats selon les méthodes suivantes

- extraction par solvant sur deux étages,
- extraction par résine sur trois étages.

Les lixiviats récupérés après extraction ont été utilisés pour lixivier d'autres AME. Pour ces essais, un AME a été traité par 70 mL du mélange lixiviat-récupéré/H_2O_2-3%vol dans des conditions identiques à la première lixiviation. De l'oxydant neuf a été ajouté dans ce cas afin de renouveler la partie s'étant probablement dégradée lors de la première lixiviation. Pour des raisons de faisabilité à cause de la réduction des volumes, ces opérations n'ont été réalisées que sur deux cycles.

Pour l'étude de recyclage des résines, des extractions du Pt et Co ont été menées sur des durées de 15h en mettant en contact 1 g de résine avec 50 mL de lixiviat. Des régénérations et rinçages multiples ont alors été menés à partir des résines chargées selon l'ordre suivant :

1. régénération avec 45 mL d'eau sur 1 h,
2. rinçage avec 45 mL d'eau sur 1 h,
3. régénération avec 45 mL de soude sur 1 h,
4. régénération avec 45 mL de soude sur 1 h,
5. rinçage avec 45 mL d'eau sur 1 h.

Cette opération a été réalisée sur 3 cycles d'extraction / régénérations et rinçages pour deux masses de résines de 0,9 g afin de contrôler sa reproductibilité. Les analyses conduites après les différentes étapes de ces essais ont permis de calculer les pourcentages d'accumulation en métaux ($\%Acc_j$) par rapport aux masses adsorbées par cycle j. Un pourcentage d'accumulation global $\left(\%Acc_j^{Global}\right)$ est déterminé par rapport à la masse totale de métaux ayant été adsorbé sur la résine après n cycle j.

En d'autres termes, ce paramètre permet d'évaluer le taux de métaux restant dans la résine en comparaison à la quantité totale de métaux ayant été extraite par la résine. Les expressions de ces deux paramètres sont présentées ci-après.

$$\%Acc_j = \frac{n \times m_{Lix} \times \%Ext - \sum_{j=1}^{n} \sum m_{Des-E}^{j}}{m_{Lix} \times \%Ext} \quad \textbf{Équation [38]}$$

$$\%Acc_j^{Global} = \frac{n \times m_{Lix} \times \%Ext - \sum_{j=1}^{n} \sum m_{Des-E}^{j}}{n \times m_{Lix} \times \%Ext} \quad \textbf{Équation [39]}$$

Avec m_{Lix} [g], la masse de métal dans les lixiviats, $\sum m_{Des-E}^{j}$ [g], la somme des masses de métal desorbées par cycle j et %Ext, le taux d'extraction en platine.

3.2. Réutilisation des lixiviats

Les analyses de concentration des métaux dans les lixiviats avant et après le deuxième cycle de lixiviation et les efficacités de lixiviation associées sont regroupées dans le Tableau 34.

	Concentration en métaux [mg.L^{-1}]				Efficacités de lixiviation	
	Avant lixiviation-2		Après lixiviation-2			
	Co	Pt	Co	Pt	Co	Pt
Alternative B	70	147	254	2343	98,5%	95,2%
Alternative D	39	21	225	2283	98,5%	95,0%

Tableau 34 : Compositions des lixiviats recyclés et efficacités de lixiviation.

Les résultats montrent que les efficacités de lixiviation sont très proches de celles obtenues pour le premier cycle d'extraction (voir Tableau 27). Ni le changement de composition des lixiviats lié aux extractions par résine ou par solvant, ni la présence de faibles concentrations en métaux n'ont une influence significative sur le rendement de lixiviation.

Le type de séparation ne semble donc pas avoir d'impact sur la "recyclabilité" des lixiviats, seule la séparation par résine a été testé dans l'étude suivante car elle permet un séparation Pt/Co plus simple et elle permet d'éviter l'entraînement d'importantes quantités de lixiviat.

3.3. Recyclage des résines

Les taux d'accumulation en platine $\%Acc_j$, les $\%Acc_j^{Global}$ et les efficacités de régénération globales associées sont regroupées dans le Tableau 35. Le nombre de cycle théorique permettant d'obtenir un $\%Acc_j^{Global}$ de 1% (soit une efficacité de 99%), a été calculé en considérant un taux d'accumulation moyen correspondant à 13% de la masse de platine extraite (moyenne de tous les essais).

Les taux d'accumulation en cobalt sont compris entre -0,6 et 0,5%. Ces faibles valeurs étant inferieures à l'incertitude de mesure, la quantité de cobalt accumulée sur la résine semble donc négligeable.

	Essai 1			Essai 2		
	$\%Acc_j$	$\%Acc_j^{Global}$	% régénération	$\%Acc_j$	$\%Acc_j^{Global}$	% régénération
Cycle 1	10%	**10%**	90%	11%	**11%**	89%
Cycle 2	16%	**8%**	92%	17%	**8%**	92%
Cycle 3	11%	**4%**	96%	12%	**4%**	96%
Cycle 13 théorique	13%	**1%**	99%	13%	**1%**	99%

Tableau 35 : Essais de recyclage des résines et taux d'accumulation en platine associés.

Les taux d'accumulation $\%Acc_j$ varient très peu au cours des cycles. Ceci signifie que même si une partie du platine reste constamment sur la résine après régénération, cette masse n'augmente plus après le premier cycle. En effet le taux d'accumulation global diminue de 13% à une valeur de 4% en fonction de l'augmentation du nombre de cycles.

Une partie du platine reste probablement sous forme anionique après régénération à la soude, ce qui empêcherait sa désorption. Lors d'un cycle d'extraction ultérieur, ce platine se retrouve certainement sous forme $PtCl_6^{2-}$ du fait du contact avec le lixiviat contenant une forte concentration en HCl. Le platine est ensuite desorbé selon le même mécanisme que lors du premier cycle entraînant une accumulation moyenne représentant 13% de la masse de platine présente sur la résine après l'extraction.
Donc si le nombre de cycle augmente, l'efficacité globale de l'étape de régénération du platine ($1-\%Acc^{Global}$) augmentera également pour se rapprocher de 100%. Dans tous les cas l'efficacité de régénération du cobalt est très proche de 100%.

3.4. Conclusion de l'étude du recyclage des réactifs

Cette étude a montré que pour les alternatives B et D les lixiviats peuvent être recyclés au moins une fois au sein du procédé de récupération du platine.
L'alternative B ayant été délaissée, l'utilisation de la résine pour la séparation des métaux contenus dans le lixiviat a été testée sur trois cycles d'extraction régénération. Les résultats ont montré d'une part que le recyclage de la résine était possible sur trois cycles et d'autre part que l'augmentation du nombre d'utilisation de la résine permettait d'augmenter le rendement de séparation.

Suite à cette étude, on a cherché à déterminer les phénomènes gouvernant les cinétiques de lixiviation et d'extraction par résine, dans un but d'amélioration de ces étapes et en anticipation d'un dimensionnement de procédé.

4. Pré-étude de dimensionnement d'un procédé

Cette partie regroupe les études qui ont été réalisées afin de déterminer les processus limitant les opérations mises en jeu dans le procédé de récupération du platine à partir d'AME de PEMFC.

Les étapes de lixiviation, d'adsorption sur résine et la régénération des résines qui ont été étudiées dans cette partie sont gouvernées par des cinétiques hétérogènes solide-liquide.

Les étapes d'extraction liquide/liquide (de cinétique rapide) et la précipitation du platine (qui n'a pas été approfondie) n'ont pas été intégrées à cette étude.

Différents processus peuvent interagir lors d'une réaction hétérogène entre un solide A et une espèce en solution B formant une espèce soluble C (voir Figure 60) :

- les transferts de matière par convection et diffusion,
- l'adsorption et la désorption (chimique ou physique).
- les réactions de transformation chimique.

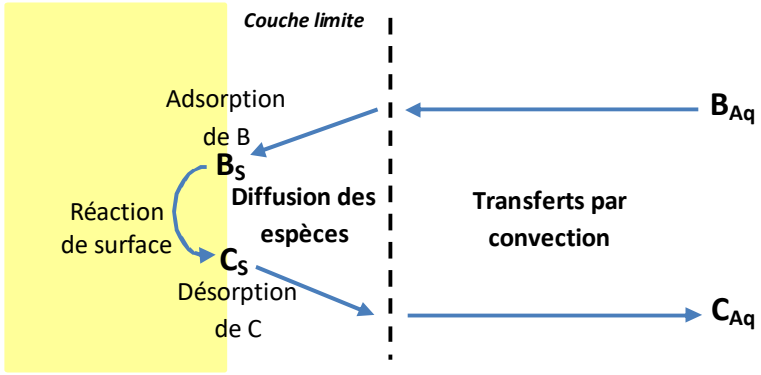

Figure 60 : Processus élémentaires d'une réaction solide-liquide.

Les vitesses de ces processus peuvent être significativement influencées par les paramètres suivants :

- la température,
- la taille et la morphologie de la phase solide (AME, catalyseur ou grains de résine),
- la composition des solutions aqueuse (lixiviants ou lixiviats et solutions de régénération),
- le type d'agitation (mécanique, micro-ondes…).

Le processus global d'une réaction hétérogène étant composé d'une série de processus élémentaires, sa vitesse est donc limitée par la vitesse du (ou des) processus le (ou les) plus lents.

4.1. Matériels et méthodes

La lixiviation du platine a été réalisée à partir de catalyseur PtCo/C seul ou de morceaux d'AME dans le même montage que celui décrit en partie 2.1, en suivant le mode opératoire suivant :

1. introduction des catalyseurs ou morceaux d'AME dans le réacteur,
2. montage du reflux,
3. ajout bref d'HCl à la température étudiée (sur moins de 10s),
4. ajout bref de peroxyde d'hydrogène (sur moins de 3s),
5. réaction et prélèvement des échantillons,
6. filtration du contenant des réacteurs sur filtre papier et récupération du filtrat.

Des échantillons de quelques millilitres ont été prélevés à l'aide d'un tuyau et d'une seringue puis filtrés au travers des filtres pour seringue en téflon ou fibre de verre. Afin de prélever une fraction volumique moins importante de mélange réactionnel, pour conserver les conditions d'agitation, des volumes de lixiviats de 207,1 mL ont été utilisés et une dizaine d'échantillons de 1 mL ont été prélevés.

Afin de maîtriser les transferts convectifs des espèces chimiques dans le réacteur les morceaux d'AME de 16cm^2 ont été découpés, puis percés en leur centre afin de les insérer dans une tige fixée au moteur d'agitation. Ce processus dépendant à la fois du prétraitement des AME et du type d'agitation ne sera donc pas étudié.

Le volume de gaz produit au cours de la lixiviation a été mesuré, sa concentration en chlore a été analysée grâce à un détecteur Gasbadge Pro Cl_2 après dilution adéquate.

Les essais de cinétique d'adsorption ont été menés à partir des lixiviats obtenus selon le protocole suivant :

1. introduction de lixiviat dans le bêcher,
2. ajout bref de résine (sur moins de 1s),
3. adsorption et prélèvement des échantillons,
4. séparation résine/lixiviat par filtration.

Des volumes de lixiviats de 150mL ont été utilisés puis les métaux ont été extraits avec des masses de 3g de résine sur des durées d'environ 400 min. Au cours de l'adsorption, un dizaine d'échantillons de phase aqueuse de volumes de 0,150 mL ont été prélevés.

Les résines chargées ont été utilisées pour étudier la désorption du cobalt avec de l'eau, puis la désorption du platine avec de la soude 1M, selon le protocole suivant :

1. introduction de résine dans le bécher,
2. ajout bref de solution de régénération (sur moins de 2s),
3. adsorption et prélèvement des échantillons,
4. séparation résine/solution de régénération par filtration.

Ces expérimentations ont été réalisées avec des volumes de solution de régénération de 150 mL. Au cours de chaque désorption, 6 échantillons de 0,150 mL ont été prélevés.

Dans les trois types de cinétiques étudiées, le temps initial t=0s est fixé après les étapes suivantes

- ajout des deux réactifs pour la lixiviation,
- ajout de la résine pour l'adsorption,
- ajout de la solution de régénération pour la désorption.

Les résultats des essais de cinétiques de lixiviation et d'adsorption ont été utilisés pour la modélisation, dans le but de déterminer les phénomènes limitants.

4.2. Réacteur de lixiviation

4.2.1. Modèles cinétiques

Cette étude a été réalisée dans le but de modéliser les cinétiques de lixiviation du platine dans les deux conditions suivantes :

- nanoparticules PtCo (diamètre moyen = 4 nm) sur un support carbone type Vulcan XC72,
- catalyseurs PtCo/C en AME afin d'étudier l'impact de la présence de la GDL et du fluoropolymère sur la vitesse de lixiviation.

Dans le cas des AME, on a supposé une limitation supplémentaire du fait de la diffusion des espèces :

- limitation par transfert dans la GDL hydrophobe,
- limitation par transfert dans les électrodes, dans ce cas, une couche de diffusion liquide créée suite à la consommation du platine (voir Figure 61).

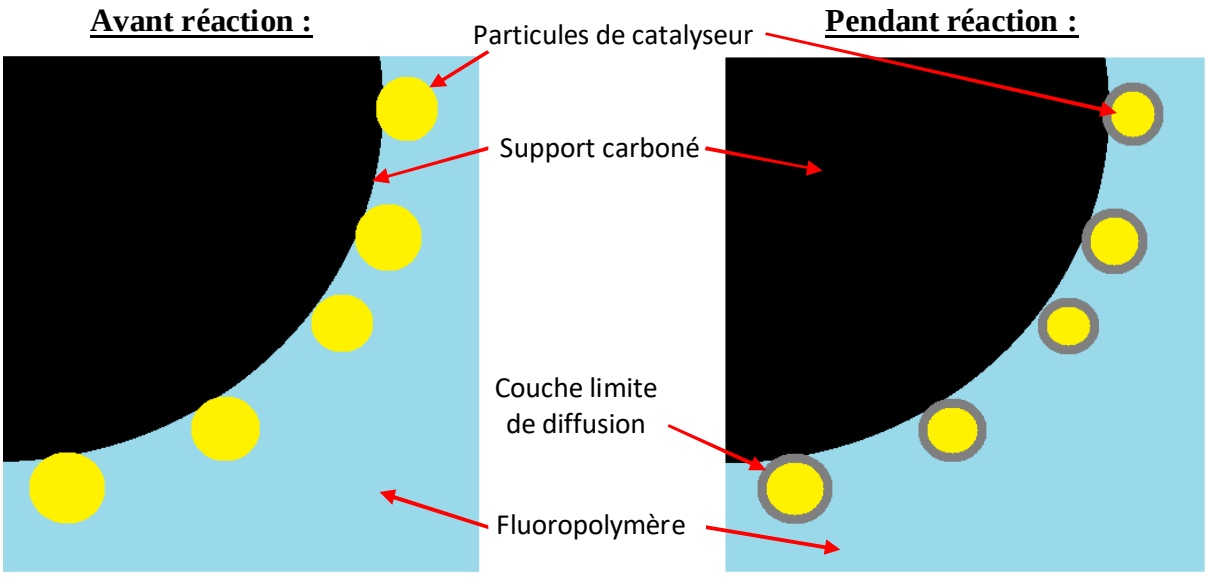

Figure 61 : Schéma explicatif du phénomène supposé de lixiviation des catalyseurs en AME.

Du fait du large excès molaire, la concentration en HCl a été supposée constante. En considérant la réaction d'ordre 1 entre H_2O_2 et le platine (Chapitre 1 - Réact. [13]), de stœchiométrie α, le bilan molaire donne :

$$\frac{dn_{Pt}}{dt} = \alpha \frac{dn_{H_2O_2}}{dt}$$ **Équation [40]**

La vitesse de réaction par rapport au platine peut être écrite selon la formule générale suivante :

$$r_{Pt}\,[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}] = \frac{1}{S} \times \frac{-dn_{Pt}}{dt} = \alpha \times \overline{K} \times C_{H_2O_2} \qquad \textbf{Équation [41]}$$

Avec $S\,[m^2]$ la surface de réaction, $\overline{K}$ [m.s^{-1}] la constante globale de réaction intégrant les différents phénomènes limitants et $C_{H_2O_2}$ [mol. m^{-3}], la concentration en H_2O_2 considérée comme constante en tout point de la phase liquide.

Les équations décrivant les deux phénomènes pouvant être mis en jeu sont détaillées dans cette partie.

Limitation de la lixiviation par la réaction chimique :

Dans ce cas, la réaction d'oxydoréduction entre le Pt et le mélange HCl/H_2O_2 est supposée limitante.

Le modèle de cinétique de "cœur rétrécissant" suivant est obtenu après intégration de l'Eq. [41] en considérant une géométrie sphérique :

$$t = 1 - (1 - X_{Pt})^{1/3} \times \tau \qquad \textbf{Équation [42]}$$

Avec :

$$\tau = \frac{R_0 \times \rho_{Pt} \times v_{Pt}}{M_{Pt} \times \alpha \times K_{réaction} \times C_{H_2O_2}} \qquad \textbf{Équation [43]}$$

Avec X_{Pt} le taux de conversion du platine, R_0 [m], le rayon des particules, ρ_{Pt} [kg. m^{-3}], la masse volumique du platine métallique, v_{Pt}, le taux volumique du platine dans les particules PtCo, M_{Pt} [kg. mol^{-1}], la masse molaire du platine, $K_{réaction}$ [m. s^{-1}], la constante de vitesse de la réaction.

Limitation par diffusion dans une géométrie sphérique :

Un modèle de cinétique analogue au modèle de "cœur rétrécissant avec couche de cendre adhérente" suivant est obtenu après intégration de l'Eq. [41] en considérant la diffusion dans une géométrie sphérique :

$$t = \left(1 + 2(1 - X_{Pt}) - 3(1 - X_{Pt})^{2/3}\right) \times \tau \qquad \textbf{Équation [44]}$$

Avec :

$$\tau = \frac{{R_0}^2 \times \rho_{Pt} \times v_{Pt}}{M_{Pt} \times \alpha \times D \times C_{H_2O_2}} \qquad \textbf{Équation [45]}$$

Avec D [m^2.s^{-1}], le coefficient de transfert des réactifs dans la couche de diffusion.

Les taux de conversion du platine ont été recalculés en considérant une transformation totale du platine après 240 min de réaction (équilibre apparent). En effet comme expliqué précédemment, le platine non lixivié est présent sous forme de nanoparticules de taille supérieure à 20 nm, leur dissolution n'a donc pas été considérée lors de cette étude.

Le modèle de "cœur rétrécissant" a été utilisé pour la détermination des cinétiques de lixiviation des catalyseurs PtCo/C et des AME. Le modèle de "cœur rétrécissant avec couche de cendre adhérente" a été uniquement utilisé pour le cas de la lixiviation d'AME.

Les paramètres suivants ont été définis pour les deux types de modélisations :

- R_0 = 10 nm ou 10.10^{-9} m,
- ρ_{Pt} = 21450 kg.m^{-3},
- v_{Pt} = 82%,
- M_{Pt} = 0.195 kg.mol^{-1},
- α = 0.5.

4.2.2. Résultats

La Figure 62 représente les taux de conversion de platine et de l'H_2O_2 expérimentaux obtenus au cours de la lixiviation de catalyseurs PtCo/C, ainsi que le modèle cinétique de dissolution du platine.

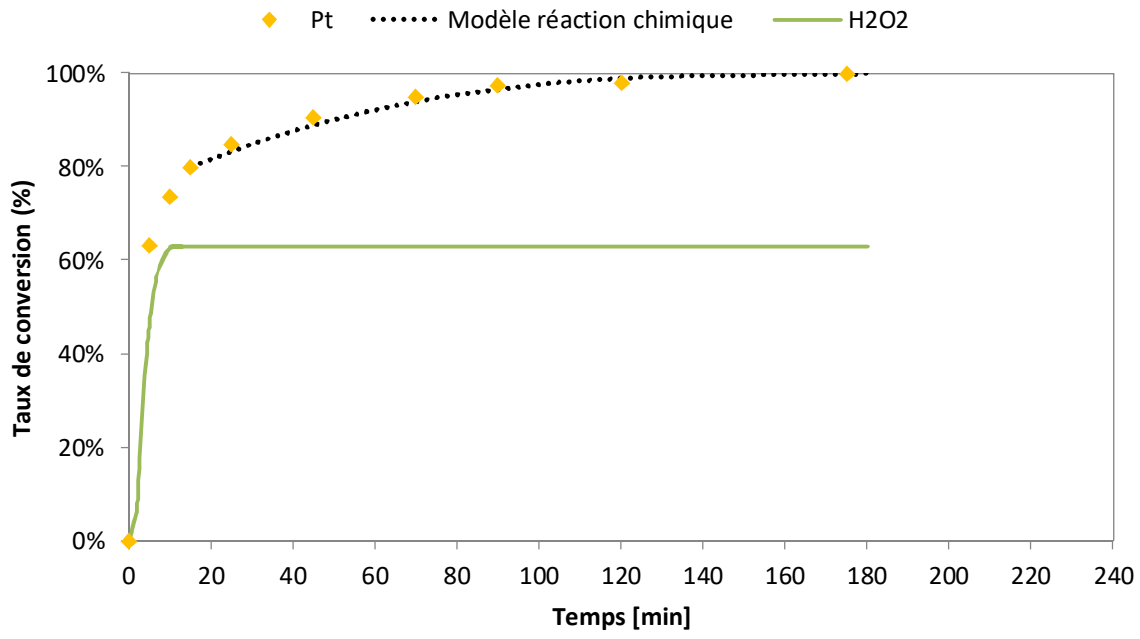

Figure 62 : Cinétique de dissolution du platine à partir de catalyseurs PtCo/C (T = 25 °C, C_{Lix}^{Pt} = 2 g.L^{-1}, C_{Lix}^{Co} = 0,2 g.L^{-1}, HCl/H_2O_2 3%vol).

Au cours de la lixiviation, un important dégagement gazeux a été observé durant les dix premières min. Cette production de gaz provient de la réaction exothermique de dismutation de l'H_2O_2 (Chapitre 1 - Réact. [15]). Des analyses ont également montré qu'il contenait du chlore, certainement produit selon la Réact. [14], également exothermique.

La concentration d'acide chlorhydrique peut être considérée constante au cours de la lixiviation. En effet les quantités consommées selon la Réact. [13]. Et la Réact. [14] représentent moins de 1% de la masse d'HCl introduite dans le réacteur. Par contre l'évolution rapide de la concentration en H_2O_2 et de la température rend l'utilisation du modèle difficile dans les premiers instants. En effet, le modèle cinétique avec limitation par réaction chimique impose une concentration en H_2O_2 fixe et une température constante.

Le Tableau 36 regroupe les valeurs des paramètres du modèle déterminés sur l'intervalle [15 – 180] min, sur lequel la concentration en H_2O_2 et la température peuvent être considérées comme constantes. Un approfondissement de l'étude serait nécessaire pour modéliser les vitesses de lixiviation sur l'intervalle [0–15] min. Les résultats montrent que la cinétique de lixiviation des catalyseurs PtCo/C est certainement limitée par la vitesse de réaction (selon R. [13]) sur l'intervalle [15 – 180] min. L'étape de lixiviation pourrait donc surement être optimisée en ajoutant le peroxyde d'hydrogène en plusieurs temps.

Catalyseurs	**PtCo/C**	**AME**	
Limitation	**Réaction chimique**	**Réaction chimique**	**Diffusion**
Plages d'étude [min]	[15 - 180]	[15 - 240]	[0 - 240]
R^2	0,98	0,986	0,996
τ [min]	286	285	228
C_{H2O2} [mol.m^{-3}]	1,7.10^{-4}	6,8.10^{-5}	6,8E-05
$K_{réaction}$ [m.s^{-1}]	1,7.10^{-8}	2,8. 10^{-8}	/
D [m^2.s^{-1}]	/	/	5,510^{-8}

Tableau 36 : Paramètres des modèles de cinétiques de lixiviation

La Figure 63 montre le taux de conversion du platine et d' H_2O_2 dans le cas de la lixiviation des AME, ainsi que les deux modèles cinétiques proposés.

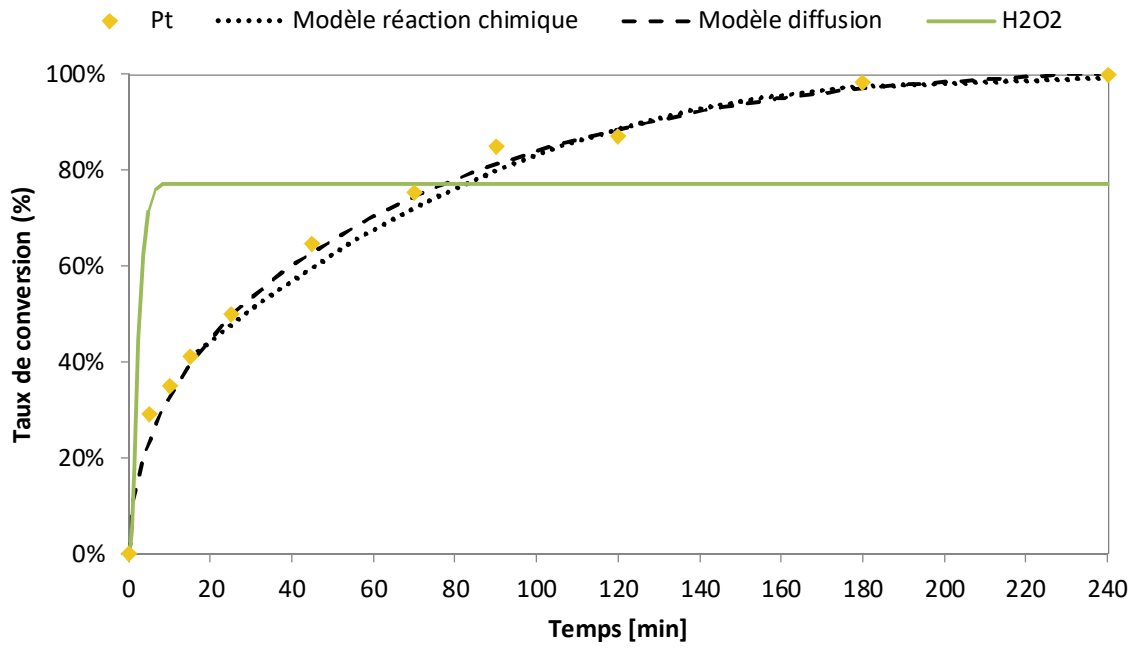

Figure 63 : Cinétique de dissolution du platine à partir d'AME de PEMFC (T = 25 °C, $C_{Lix}^{Pt} \approx 2$ g.L^{-1}, $C_{Lix}^{Co} \approx 0{,}2$ g.L^{-1}, HCl/H_2O_2 3%vol).

De la même manière que précédemment, un dégagement gazeux correspondant à la dismutation d' H_2O_2 et à la Réact. [14] est observé dans les 5 premières min. Le modèle cinétique par limitation réactionnelle n'est donc applicable que sur l'intervalle [15 – 240] min. Par contre, le modèle cinétique avec limitation par diffusion est valable sur toute la plage temporelle considérée.

D'après la Figure 63, la cinétique de lixiviation des AME peut-être limitée par la diffusion sur toute la réaction. Cette étape peut également être limitée par la réaction chimique du fait d'une plus faible concentration en H_2O_2 par rapport au cas des catalyseurs. La limitation par la diffusion semble plus plausible en début de réaction sur l'intervalle [0 - 15] du fait du transfert des réactifs en solution vers les particules de catalyseur. La constante $K_{réaction}$ étant proche de celle obtenue dans le cas de la lixiviation des catalyseurs sur la plage [10 – 240] min, le phénomène est certainement majoritairement limité par la réaction chimique en fin de réaction. Globalement le phénomène limitant résulte surement d'une combinaison de ces deux processus.
La lixiviation des catalyseurs en AME vieillis serait donc envisageable si seulement une faible part de platine migrait vers la membrane au cours de la phase d'utilisation des PEMFC. En effet, la lixiviation directe des AME est plus lente mais elle est plus efficace que la lixiviation des catalyseurs.

L'étude des cinétiques en début de réaction pourrait être approfondie en réalisant des essais en faisant varier la concentration initiale en H_2O_2 ou en réalisant un ajout d'oxydant en deux temps.
L'influence de la taille de particules et de leur composition (taux de cobalt) sur les cinétiques de lixiviation pourrait également être étudiée en synthétisant des catalyseurs de caractéristiques données. Cette étude permettrait de mieux appréhender le recyclage des AME de PEMFC en fin de vie.

4.3. Séparation par résine

4.3.1. Modèles cinétiques

Les cinétiques d'adsorption d'espèces métalliques sur résines ont été largement étudiées par différents auteurs. Des modèles cinétiques ont donc été établis en fonction du phénomène limitant la vitesse globale de réaction, parmi ceux-ci on trouve plusieurs cas.

Limitation par le transfert interne [174] **et** [149] **:**
F est défini comme étant le rapport charge en platine à l'instant t/charge en platine à l'équilibre :

$$F = \frac{w_{Résine}^{t}}{w_{Résine}^{\infty}} \qquad \textbf{Équation [46]}$$

B est défini selon l'équation suivante :

$$B = \frac{1.08^2 \times F^2}{t} \qquad \textbf{Équation [47]}$$

Deux cas se distinguent si la cinétique est limitée par le transfert interne :

- si Bt = f(t) est linéaire, la diffusion gel (dans les grains de résine) est limitante,
- si log (1 − F)= f(t) est linéaire, la diffusion dans le film (la couche limite) et limitante.

Limitation par la cinétique de réaction entre espèces adsorbées et [175]**,** [176] **et** [177] **:**

Deux modèles de cinétiques réactionnelles du premier et deuxième ordre ont été respectivement développés par Lagergren et Ho.

Modèle premier ordre (Lagergren) :

$$\frac{dw_{Résine}}{dt} = k_1 \times \left(w^{\infty}_{Résine} - w^{t}_{Résine}\right) \qquad \textbf{Équation [48]}$$

Après intégration :

$$\ln\left(w^{\infty}_{Résine} - w^{t}_{Résine}\right) = \ln\left(w^{\infty}_{Résine}\right) - k_1 t \qquad \textbf{Équation [49]}$$

Modèle "pseudo" deuxième ordre (Ho) :

$$\frac{dw_{Résine}}{dt} = k_2 \times \left(w^{\infty}_{Résine} - w^{t}_{Résine}\right)^2 \qquad \textbf{Équation [50]}$$

Après intégration :

$$\frac{t}{w^{t}_{Résine}} = \frac{1}{k_2 \times {w^{\infty}_{Résine}}^2} + \frac{t}{w^{\infty}_{Résine}} \qquad \textbf{Équation [51]}$$

Les modèles de cinétiques de réaction peuvent être testés en traçant les fonctions suivantes :

- pour le modèle de Lagergren : $\ln\left(w^{\infty}_{Résine} - w^{t}_{Résine}\right) = f\,(t)$
- pour le modèle de Ho : $\frac{t}{w^{t}_{Résine}} = f\,(t)$

4.3.2. Résultats

Les quatre modèles ont été testés afin de modéliser l'évolution de la charge en métaux sur la résine en fonction du temps. Les coefficients de détermination obtenus et les paramètres cinétiques associés sont regroupés dans le Tableau 37.

Modèle	Diffusion gel	Diffusion film	Premier ordre	Deuxième ordre		
Paramètre	R^2	R^2	R^2	R^2	$w^{\infty}_{Résine}$ (mg.g^{-1})	k_2
Pt	0,224	0,968	0,966	0,999	83,3	4,97E-04
Co	0,843	0,995	0,940	0,999	3,58	2,70E-02

Tableau 37 : Essais de modélisation des cinétiques d'adsorption sur résine.

Les résultats montrent que le modèle cinétique du second ordre permet la meilleure représentation de l'évolution de la charge en Pt et en Co sur la résine Lewatit MP-62 en fonction du temps. Les paramètres cinétiques k_2 et $w^{\infty}_{Résine}$ ont ensuite été déterminés à partir des équations des droites de régression correspondant à la forme linéarisée du modèle de Ho (Eq. [51]).

Les paramètres cinétiques déterminés (voir Tableau 37) ont été intégrés à l'Eq. [51] afin de déterminer théoriquement les cinétiques d'adsorption des métaux sur la résine Lewatit MP-62. Les courbes expérimentales et les modèles d'évolution des charges en métaux sur la résine en fonction du temps ont été représentés sur la Figure 64.

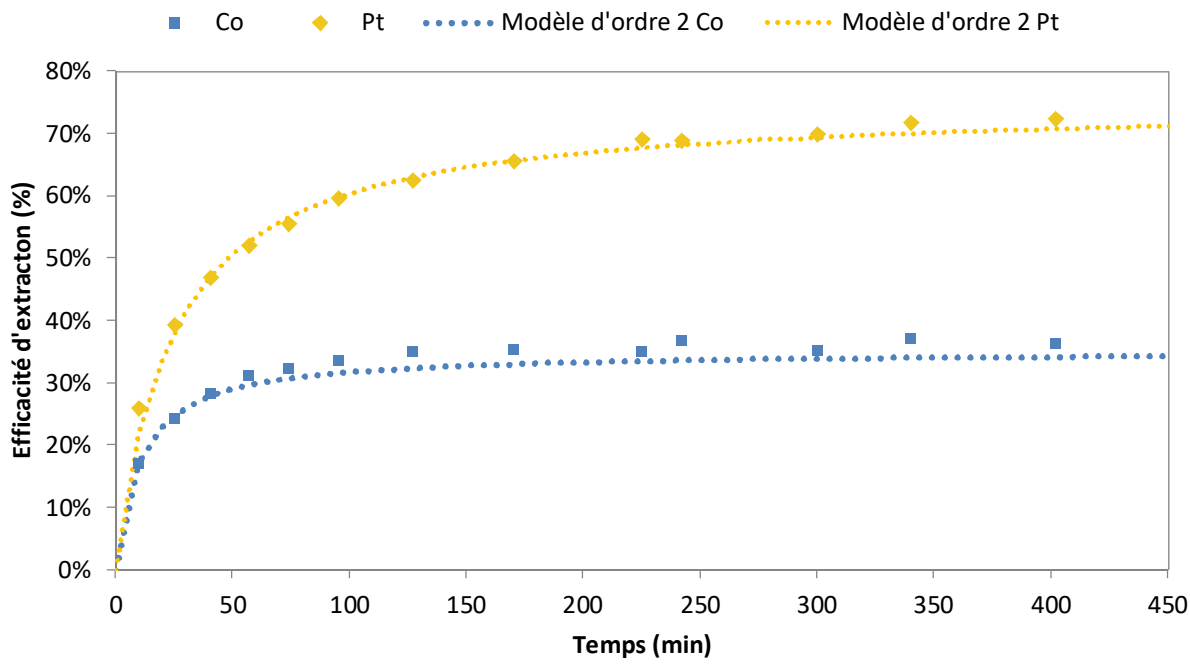

Figure 64 : Cinétique d'adsorption du cobalt et du platine à partir des lixiviats réels d'AME de PEMFC (T = 25 °C, C^{Pt}_{Lix} = 2 g.L^{-1}, C^{Co}_{Lix} = 0,2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}).

La comparaison de modèle cinétique du second ordre et des valeurs obtenues expérimentalement indique que ce modèle permet de décrire convenablement l'évolution des taux d'adsorption des métaux sur la résine Lewatit MP-62 en fonction du temps. Cependant, une différence entre les valeurs théoriques et expérimentales subsiste pour les taux d'extraction proches de l'équilibre dans le cas du cobalt. D'après l'étude d'Azizian [177], la correspondance entre le modèle et l'expérience permet de montrer que l'adsorption du platine et du cobalt sont limités par l'absorption chimique, selon une réaction de second ordre.

4.3.3. Cinétiques de désorption

Les courbes expérimentales d'évolution des charges en métaux sur la résine en fonction du temps ont été représentées sur la Figure 65.

Les résultats montrent que ces cinétiques sont très rapides, en effet, un temps inférieur à 5 min permet la désorption de la quasi-totalité du cobalt et du platine respectivement avec les solutions d'eau et de soude 1M. La désorption des métaux étant très rapide, cette étape ne sera pas déterminante pour le dimensionnement d'un procédé de séparation du platine par résine. L'étude des cinétiques de désorption n'a donc pas été approfondie. L'étude effectuée permet cependant de supposer une limitation de la vitesse de désorption par les phénomènes de transport par convection et diffusion. La comparaison entre les cinétiques d'adsorption et de désorption renforce le fait que l'extraction n'est pas limitée par les transferts par convection.

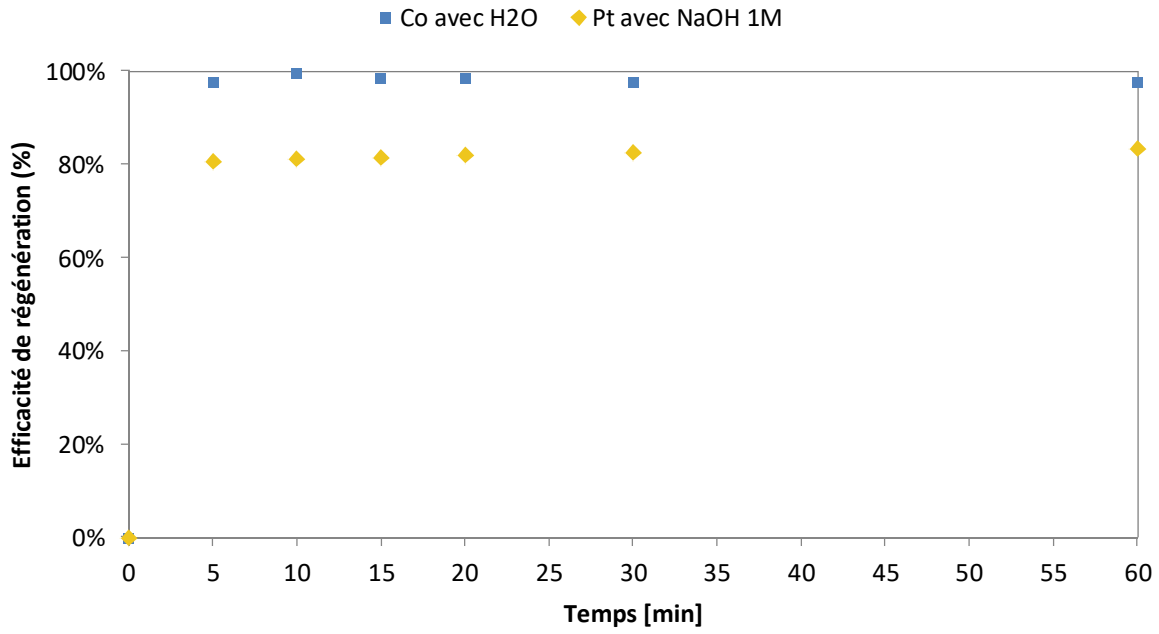

Figure 65 : Cinétique de désorption du cobalt et du platine à partir des résines chargées en métaux de lixiviats réels d'AME de PEMFC (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}).

4.4. Conclusion et perspectives des études cinétiques

L'étude des cinétiques de lixiviation et d'adsorption sur résine a permis de déterminer les phénomènes limitant leur vitesse. Selon les produits recyclés, la lixiviation semble limitée par les phénomènes suivants :

- PtCo/C : limitation par la cinétique de dissolution du Pt ([15 – 180] min),
- AME limitation par au moins un des phénomènes suivants :
  - cinétique de dissolution ([15 – 240] min),
  - transfert d'èspèces par diffusion ([15 – 180] min).

L'extraction par résine semble limitée par la réaction d'adsorption du platine.

Des essais de cinétique de lixiviation sur la plage de temps [0–15] min permettraient d'approfondir la compréhension des limitations de réaction. L'étude de la cinétique d'adsorption sur résine en lit fixe permettrait de considérer d'éventuelles limitations du fait du transfert d'espèces à l'extérieur des grains.
Par ailleurs, l'obtention des paramètres cinétiques pourrait permettre de mieux appréhender le recyclage de catalyseur de PEMFC à partir d'AME usagées. En effet, l'augmentation de la taille des particules de catalyseur au cours de la vie de la PEMFC impactera l'étape de lixiviation.

L'étude de la synthèse de nouveaux catalyseurs a été envisagée afin de tester la "recyclabilité" du platine récupéré en sortie des procédés hydrométallurgiques développés. Le platine étant présent sous forme ionique dans les solutions de régénération, ces dernières ont été utilisées afin de tester la synthèse directe de Pt/C permettant de s'affranchir de l'étape de précipitation.

5. Production de Pt/C alternative à la précipitation NH_4Cl

Au cours de cette thèse, une seconde voie de récupération du platine alternative à la récupération sous forme d'hexachloroplatinate d'ammonium a été envisagée. L'intégration de cette étape dans le procédé de récupération du platine permet de s'affranchir de l'étape de précipitation. Ainsi, les consommations en réactifs du procédé et les quantités d'effluents peuvent être réduites. De plus la suppression d'une étape permet de diminuer les pertes en platine. Le métal présent sous forme ionique en solution peut ainsi être réduit sous forme de nanoparticules selon de nombreuses voies. Parmi celles qui sont regroupées dans ce rapport, les méthodes les plus simples à mettre en place sont :

- les méthodes d'imprégnation réduction (IR),
- les synthèses colloïdales (synthèses : water-in-oil, dans l'eau (IR+t) et en milieu polyols),
- la réduction par UV,
- le plaquage par électrolyse.

Ces voies de synthèses sont toutes efficaces mais le type de synthèse peut avoir une influence sur la qualité des catalyseurs produits (taille, morphologie et distribution des nanoparticules). La méthode de synthèse en phase aqueuse en présence de tensioactif (IR+t) et les techniques polyols ont été testées afin de vérifier la faisabilité de l'alternative à la précipitation envisagée. La voie de synthèse polyols a été retenue car elle permet une bonne maîtrise de la taille des particules de platine produite.

Lors de cette étude, on a cherché à produire des catalyseurs Pt/C contenant 20% de platine en masse sous forme de particules sphériques d'un diamètre de 4 nm.

Cette partie détaille les essais préliminaires de synthèse de catalyseurs réalisés suivant ces deux méthodes à partir de solutions de platine issues du procédé de récupération. Les résultats des caractérisations des catalyseurs produits sont détaillés dans un deuxième temps. Les expérimentations de synthèse de particules ainsi que les caractérisations des catalyseurs ont été réalisées en étroite collaboration avec R. Chattot et L Dubau du LEPMI.

5.1. Matériel et méthodes

5.1.1. Etude de faisabilité

Les AME fournis par le CEA ont été découpés en morceaux de 16 cm^2, puis lixiviés avec le mélange HCl/H_2O_2-3%vol. Une partie des métaux en solution a été extrait par la phase Cyanex 923-50%vol/octanol en fixant un ratio O/A à 1 et l'autre partie par la résine à une concentration de 20 $g.L^{-1}$. Les extractants et les résines ont ensuite été régénérées respectivement avec des solutions de soude de 5 et 1 M en fixant un rapport O/A de 1 et une concentration en résine de 56 $g.L^{-1}$ afin de récupérer le platine en phase aqueuse et de le séparer du cobalt.

Le taux de Cyanex en phase organique a été augmenté et les conditions de régénérations de la résine ont été modifiées afin d'obtenir des phases aqueuses concentrées en Pt dont les compositions sont regroupées dans le Tableau 38. Les solutions de régénération ont été conservées dans l'obscurité puis utilisées pour réaliser la synthèse de catalyseurs Pt-20%/C dans les deux semaines après leur récupération. En effet les ions $PtCl_6^{2-}$ qui sont peu stables en milieu faiblement acide peuvent être réduits photochimiquement. Les deux voies de synthèses mise en œuvre sont détaillées ci-après, les paramètres de fonctionnement associés sont résumés dans le Tableau 39.

Solution de platine	**B**	**D**
Voie de récupération	Alternative B	Alternative D
Concentration Pt [$g.L^{-1}$]	1 ,73	3,6
Concentration NaOH de régénération	5 M	1 M
pH	14,3	13,3

Tableau 38 : Composition des solutions de régénérations utilisées pour les synthèses de catalyseurs.

La synthèse polyols a été réalisée en mélangeant un volume de 140 mL d'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$) avec 70 mL de solution de platine diluée dans l'eau dans un ballon de 500 mL. Le mélange a été placé sous agitation et sous atmosphère d'argon (Ar) puis chauffé à 160 °C sous reflux total pendant 3h. A la fin de la synthèse, le mélange obtenu a été doucement refroidi sous agitation à environ 25 °C pendant 1 h et 15 min, puis à l'air ambiant pendant 12 h. Enfin, une masse adéquate de Vulcan XC72 a été ajoutée à la suspension puis le dépôt du catalyseur a été effectué sur 20 h après la baisse du pH par ajout d'acide sulfurique. Cette synthèse a été réalisée à partir des solutions B et D.

Des essais de réduction directe ont été menés en introduisant un volume de solution de Pt diluée dans l'eau de 100 mL puis en ajoutant le citrate de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$) puis une masse adéquate de Vulcan XC72. Le mélange a été placé sous agitation à 25 °C et recouvert d'un film de paraffine. Enfin, 12,5 mL de solution de tétraborohydrate de sodium à 0,1M M a été ajouté progressivement afin de réduire le platine sous forme métallique Pt^0. Le réactif a ainsi été introduit dans une seringue puis ajouté à débit contrôlé pendant 30 min à l'aide d'une pompe péristaltique, l'agitation a ensuite été maintenue pendant 1h30.

Les nanoparticules de platine supportées sur carbone ou non supportées ont dans un premier temps été observées au microscope électronique en transmission (MET) afin de contrôler la taille et la morphologie des particules produites.

Ensuite des tests électrochimiques d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène ont été conduits afin de mesurer l'activité électrochimique des catalyseurs synthétisés. Ces caractérisations ont été réalisées par R. Chattot, doctorant au LEPMI. Suite aux premiers résultats avec les catalyseurs Pt-20%/C, d'autres synthèses ont été menées en visant un chargement de platine de 40%.

Enfin des tests sur banc de pile à combustible ont été conduits au CEA à partir de certains catalyseurs produits par la méthode polyols dans le but de vérifier leurs efficacités en conditions proches des réelles.

Voie de synthèse		**IR+t**	**Polyols**
Synthèse	Atmosphère	Air	Argon
	Température maximale	25 °C	160 °C
	Durée de synthèse	1h	3h
	Durée refroidissement	/	12h
	Milieu [%vol]	Eau	Ethylène glycol-66%-Eau
	C_{Pt} globale [$g.L^{-1}$]	0,33	0,33
	Agent tensioactif	$Na_3C_6H_5O_7$	/
	Masse/masse Pt [$kg.g^{-1}$]	4.10^{-3}	/
	Agent réducteur	$NaBH_4$	Ethylène glycol
	Masse/masse Pt [$kg.g^{-1}$]	2.10^{-3}	2,2
Refroidissement		/	13h15
Dépôt	Durée	1h	20h
	Réactifs	H_2SO_4	H_2SO_4
	Masse/masse Pt [$kg.g^{-1}$]	$< 10^{-2}$	$< 10^{-2}$
Rinçage	Milieu	Eau	Eau

Tableau 39 : Paramètres de fonctionnement des voies de synthèses de catalyseurs testées.

5.1.2. Caractérisation au MET et taux de chargement

La première étude a été réalisée afin de vérifier la taille des catalyseurs grâce au MET. Cet appareil est constitué d'une colonne mise sous vide poussé dont une des extrémités est équipée d'un canon à électrons. Une série de lentilles magnétiques disposées dans la colonne permet de focaliser le faisceau électronique émis par le canon sur certaine partie d'un échantillon à observer. Ce dernier est supporté sur des filaments de carbone maintenus par une grille de cuivre, le tout formant une couche très mince (< 100 nm). Les interactions entre les électrons faisceau émis par le canon et les atomes de l'échantillon vont produire différents types de rayonnement dont l'analyse permet d'obtenir la composition et la morphologie des éléments constituant l'échantillon.

En mode d'observation "champ clair", un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal afin d'observer le faisceau transmis par l'échantillon dans la même direction que le faisceau émis. Les électrons non diffractés par interaction avec l'échantillon formeront une image claire sur un écran situé à la seconde extrémité de la colonne.

Les chargements en platine ont été contrôlés après dissolution du platine durant 24h dans de l'eau régale. Les solutions obtenues sont ensuite analysées par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA). Le rendement de dépôt a été calculé selon l'expression suivante :

$$\%E_{Syn} = \frac{w_{déposée}^{Pt/C}}{w_{visée}^{Pt/C}} \qquad \textbf{Équation [52]}$$

Avec : $w_{déposée}^{Pt/C}$, la charge en platine mesurée après dépôt et et $w_{visée}^{Pt/C}$, la charge en platine visée avant synthèse.

Cette opération étant réalisée à 25 °C elle ne permet surement pas la dissolution des grosses particules qui seraient produites lors des synthèses. En effet, les essais de lixiviation sur 24 h ont montré que 7% du platine restait sous forme solide après 24 h de lixiviation de Pt/C Sigma Aldricht dans l'eau régale (Chapitre 2 - §0 et Chapitre 3 - §2.2).

5.1.3. Caractérisation électrochimiques

Suite à l'observation au MET l'activité électrochimique de certains catalyseurs a été mesurée par voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel. Cette technique consiste à imposer à une électrode de travail une variation linéaire de potentiel E(t) entre deux valeurs limites et à enregistrer la réponse en courant I(t) au niveau d'une contre-électrode.

La réponse est généralement représentée sous la forme d'une courbe I=f(E). Un dispositif composé des trois électrodes suivantes permet la réalisation des mesures :

- l'électrode de travail, un disque de carbone vitreux supportant le catalyseur.
- une électrode de référence : électrode réversible à hydrogène (RHE),
- une contre-électrode en carbone vitreux.

Les électrodes de travail utilisées dans ce cas sont constituées d'embouts de Téflon® usinés dans lesquels sont introduites des tiges de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. Le catalyseur est dispersé dans un solvant puis mélangé à du Nafion® en solution sous ultrasons afin obtenir une suspension dont la concentration est maîtrisée. Une quantité bien définie, préalablement homogénéisée, est prélevée et déposée à la surface d'un disque de carbone vitreux. Ensuite l'évaporation du solvant organique va permettre la production d'une électrode à la surface du carbone vitreux.

Des mesures d'adsorption de l'hydrogène sont ensuite effectuées à 25 °C, sous atmosphère d'argon, dans un électrolyte acide ($HClO_4$ 0,1 M) désaéré. Les voltampérogrammes obtenus entre 0,05 to 1,23 V vs. RHE pour une vitesse de balayage cyclique de 20 mV s^{-1} permettent la détermination de la surface active (SA) de platine par coulométrie. Cette mesure est effectuée en considérant les facteurs suivants :

- la charge faradique associée à la désorption d'une monocouche d'H_2 sur surface de Pt de 210 µC.cm^{-2},
- le courant capacitif de double couche qui est constant sur la gamme de potentiels étudiée doit être soustrait au courant d'oxydation de l'hydrogène.

L'allure des voltampérogrammes cycliques obtenus et l'origine des courants déterminés sont représentés sur la Figure 66.

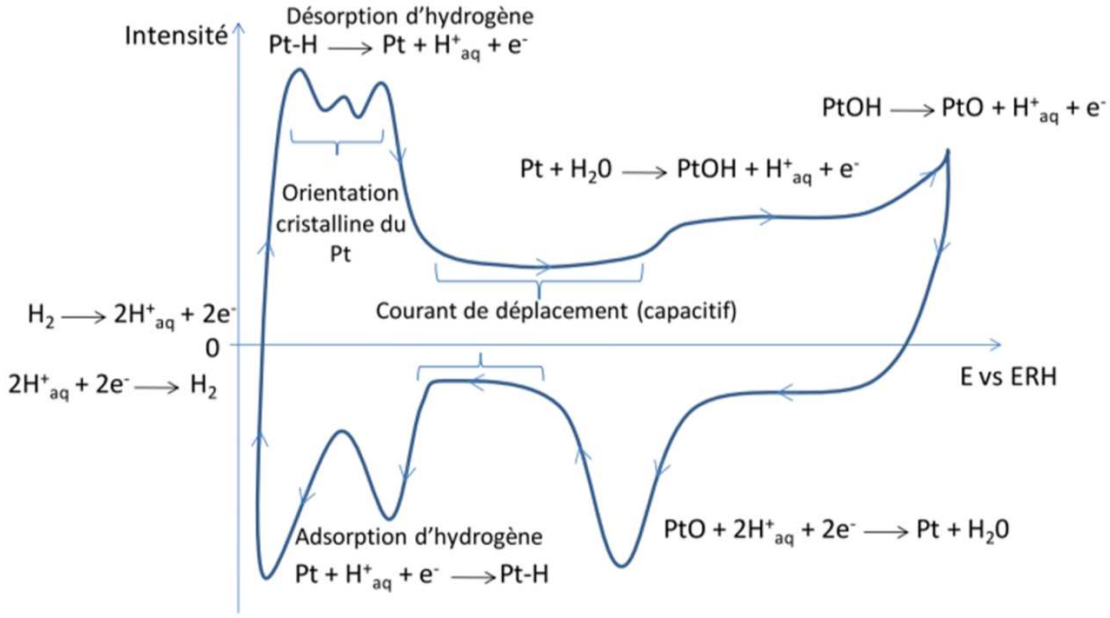

Figure 66 : Diagramme explicatif des courants mis en jeu lors de la voltampérométrie cyclique [178].

La mesure de l'activité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est réalisée à partir du même électrolyte que celui utilisé pour la détermination de la SA mais dans ce cas saturé en oxygène. Une électrode tournante est utilisée comme électrode de travail afin contrôler la diffusion de l'oxygène dans la couche limite et de déterminer sa contribution. En effet, la cinétique de l'ORR qui est une réaction hétérogène dépend de plusieurs processus (réaction, diffusion et convection). La variation de potentiel est effectuée entre 0,20 et 1,05 V vs. RHE pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (400, 900, 1600, et 2500 tour.min^{-1}), en fixant une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1}.

La densité de courant j_k peut être obtenue en fonction de potentiel après soustraction de la contribution de la diffusion dans la couche limite. Sa valeur est ensuite relevée à 0,95V vs. RHE afin de déterminer l'activité du catalyseur. En effet, dans ces conditions, le courant de transfert de charge est limitant face à la diffusion d'oxygène dans l'électrode et l'adsorption de l'oxygène à la surface du catalyseur.

5.1.4. Test en banc de piles à combustible

Après la réalisation des tests électrochimiques, les catalyseurs produits selon la méthode polyols ont été testés en AME sur banc de pile à combustible. L'anode et la cathode sont respectivement alimentées en H_2 et O_2, dans certaines conditions de température et d'humidité relative (HR) puis une charge est connectée entre les électrodes. La densité de courant débité par la pile est alors tracée en fonction de la différence de potentiel à ces bornes. Cette mesure permet d'obtenir visuellement une indication sur leur efficacité par interprétation des courbes de polarisation.

Lorsque la pile débite du courant, sa tension diminue par rapport à une valeur thermodynamique théorique de 1,23V du fait de l'apparition de surtensions de diverses origines :

- surtension de fuite, liée à la perméabilité de la membrane à l'hydrogène et à sa résistance électrique,
- surtension cinétique, liée à l'activation de la réaction de réduction de l'oxygène, **celle-ci dépend donc de l'activité du catalyseur**,
- surtension ohmique, liée aux résistances ionique, électriques et de contact entre matériaux,
- surtension de concentration, liée au transfert d'espèces

L'influence de chaque surtension peut varier selon le courant débité par la PAC (voir Figure 67).

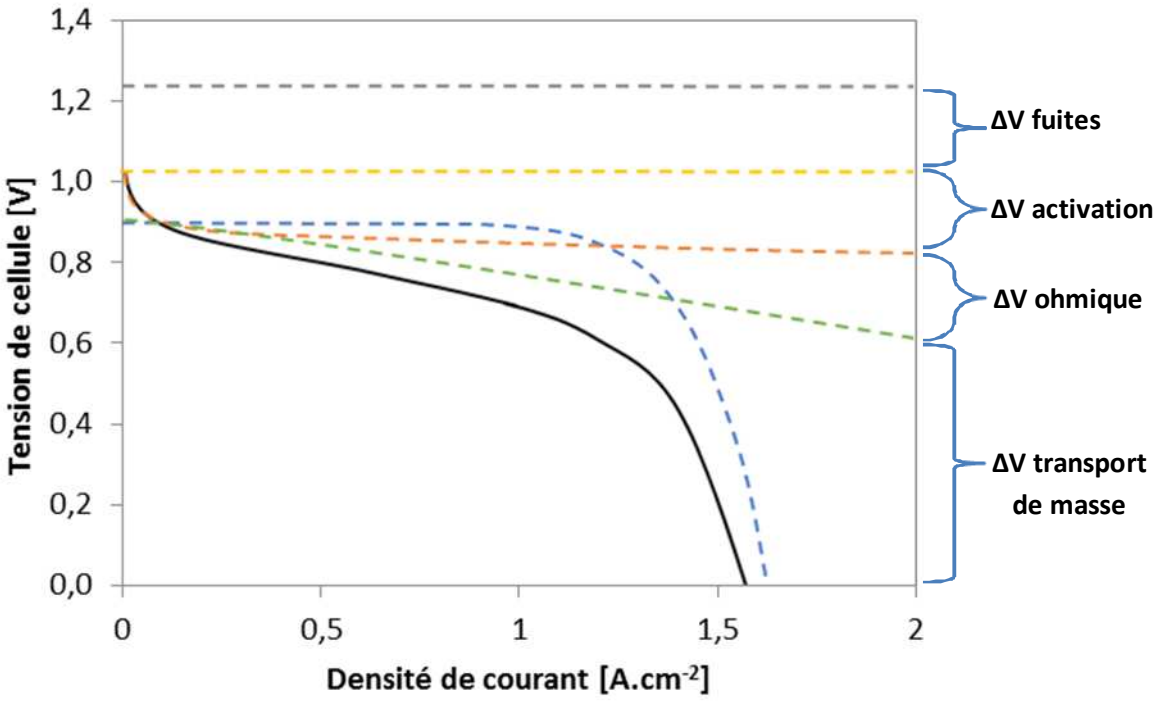

Figure 67 : Influence des surtensions sur l'évolution de la tension de cellule en fonction du courant débité [178].

La préparation des AME a été réalisée selon le protocole suivant

- pour les cathodes : un mélange de solution de Nafion (20% Nafion® DE2020, DuPont) et de catalyseur (soit le catalyseur recyclé, soit le catalyseur de référence TKK) a été déposée par spray sur une GDL commerciale (SGL 24BC). Un ratio solution de Nafion /catalyseur a été fixé à 1,8/1 et le chargement ciblé varie entre 0,3 et 0,4 $mg_{Pt}cm^{-2}$.
- des anodes chargées à 0.2 $mg_{Pt}cm^{-2}$ ont été préparées par sérigraphies avec un catalyseur Pt/C commercial Tanaka Kikinzoku Kogyo (TKK).
- des AME de 28 cm^2 ont été obtenues en pressant à 135 °C une cathode et une anode avec une membrane (Gore® 735.18).

Les AME ont été testées dans les trois conditions suivantes :

- conditions automobiles : (80 °C; air/H_2; 1,5 bar; 50%HR),
- conditions asséchantes : (80 °C; air/H_2; 1,3bar; 30% HR),
- conditions noyantes : (60 °C; air/H_2; 1,5bar; 100% HR).

5.2. Résultats de l'étude de faisabilité

5.2.1. Méthode polyols

Des catalyseurs de platine ont été produits par la méthode polyol à partir des solutions issus des procédés B et D. Les images MET obtenues sont regroupées sur la Figure 68 et la Figure 69. Les parties claires représentent le support carboné et les parties sombres représentent les particules de Pt.

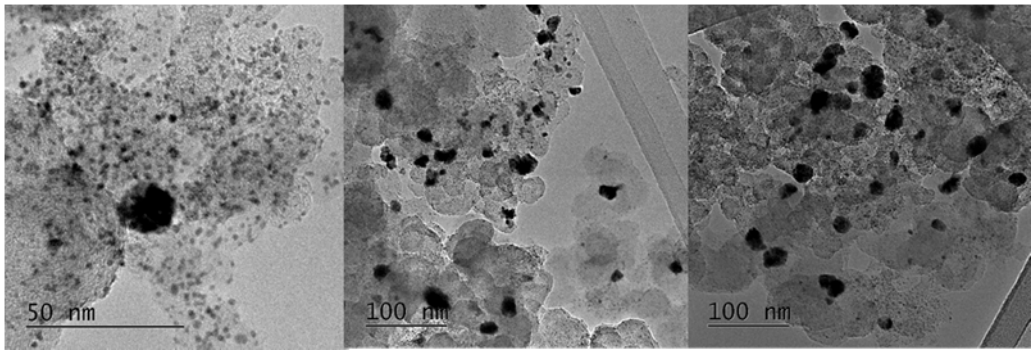

Figure 68 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode polyols à partir de la solution D.

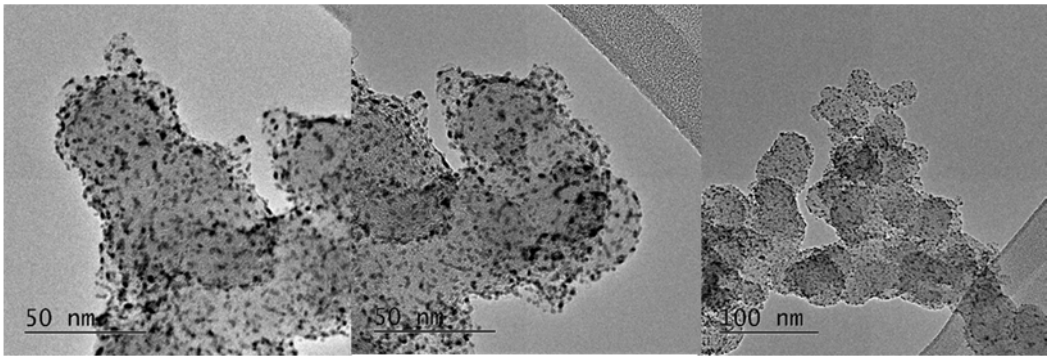

Figure 69 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode polyols à partir de la solution D.

Deux groupes de tailles de particules ont été synthétisés à partir des solutions de régénération B (Figure 68) :

- des petites particules de quelques nanomètres,
- des plus gosses particules (ou amas) de quelques dizaines de nanomètres.

Dans le cas de la voie D (Figure 69), des particules de quelques nanomètres de diamètre dont la taille est relativement bien distribuée ont pu être synthétisées.

Les chargements en platine de 10 et 19,4% ont pu respectivement être obtenus à partir de solutions B et D, ces catalyseurs seront nommés respectivement Pt-10%/B/Polyols et Pt-19,4%/D/Polyols.

Les résultats permettent de démontrer une nette influence de la voie de récupération du Pt sur la morphologie et le chargement des catalyseurs obtenus. Ceci peut être expliqué par la présence d'octanol ou d'oxydes de phosphine constituant le Cyanex 923 dans la solution B. Du fait de leurs propriétés tensio-actives, ces espèces pourraient influer sur la taille des colloïdes formés lors de la synthèse et donc sur la taille des particules de platine. D'autre part la différence de concentration de soude utilisée lors de la régénération induisant une différence de pH et de concentration en ions sodium peut également impacter la taille des particules synthétisées.

5.2.2. Méthode de synthèse dans l'eau avec tensioactif

Les images MET des catalyseurs de platine synthétisés en phase aqueuse en présence de tensioactif sont regroupées sur la Figure 70.

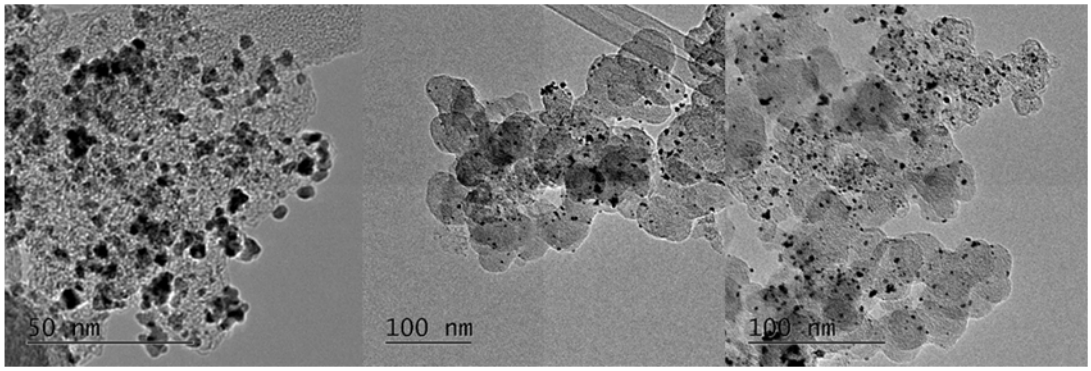

Figure 70 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode de synthèse IR+t à partir de la solution B.

Les nanoparticules de platine produites ont une taille comprise entre quelques nanomètres et environ 10 nm. Dans ce cas le chargement final en platine est d'environ 18,4% de la masse totale en catalyseur celui-ci sera dénommé Pt-18,4%/D/IR+t.

5.2.1. Rendements des synthèses

Les rendements des synthèses calculés d'après les rapports chargements visé/chargement obtenus sont regroupés dans le Tableau 40.

Voie de synthèse	**Polyols**			**H_2O+t**
Catalyseur	**Pt-10%/B**	**Pt-19,4%/D**	**Pt-31%/D**	**Pt-18,4%/D**
Rendement [%]	50%	97%	78%	92%

Tableau 40 : Rendements expérimentaux des synthèses de catalyseurs.

Ces rendements calculés après dissolution du platine dans l'eau régale à 25 °C sont certainement sous-estimés par rapport aux rendements réels. En effet, comme expliqué précédemment (§2.2), les particules de tailles nettement supérieures à 4 nm n'ont certainement pas été dissoutes.

5.2.2. Conclusion étude de faisabilité

Parmi les deux méthodes de production de catalyseurs testées, la voie polyols est celle qui permet d'obtenir la meilleure distribution en taille des nanoparticules de platine (proche de 3,5 nm).
Par ailleurs, la synthèse à partir de solutions de régénération des résines permet l'obtention d'une meilleure distribution des nanoparticules de platine constituant les catalyseurs en comparaisons aux solutions de régénération des solvants.

Suite à ces résultats des catalyseurs Pt-31%/D/Polyols, ont été obtenus par la voie polyols alors qu'un chargement de 40% était visé. Ce résultat est certainement dû au fait que certaines particules de platine n'ont pas pu être déposées sur le carbone. Il est en effet difficile de respecter les chargements visés sur des nanoparticules de carbone pour des valeurs supérieurs à 20% dans le cadre d'une synthèse par voie polyols [179].

Ce problème pourrait être résolu en utilisant un support carboné développant une plus grande surface comme le Ketjenblack EC300J (800 $m^2.g^{-1}$) au lieu du Vulcan (254 $m^2.g^{-1}$). Les catalyseurs Pt-10%/B/Polyols, Pt-19,4%/D/Polyols, Pt-31%/D/Polyols et Pt-18,4%/D/IR+t ont été ensuite caractérisés électrochimiquement.

5.3. Tests électrochimiques

Pour des raisons expérimentales, seuls les résultats des voltamétries réalisées avec les catalyseurs Pt-31%/D/polyols sont présentés dans cette partie. Le voltampérogramme cyclique (normalisé par rapport à la surface de platine développée), et les courants cinétiques obtenus (pour une même surface d'électrode) ont été comparés avec la référence TKK, les résultats sont respectivement représentés sur la Figure 71 et la Figure 72.

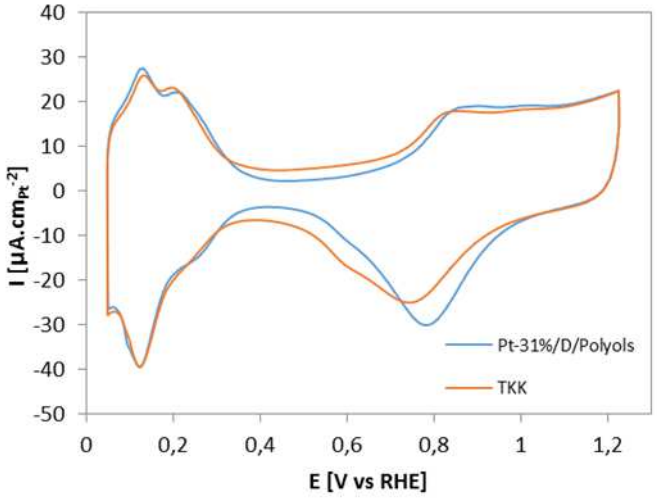

Figure 71 : Voltampérogrammes en milieu désaéré (Pt-31%/C et TKK).

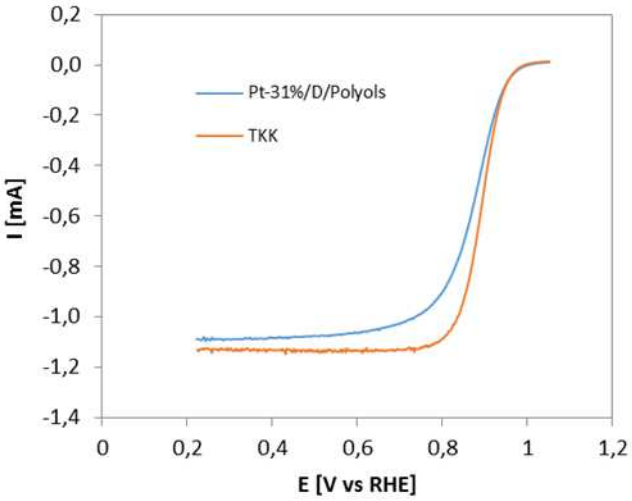

Figure 72 : Voltampérogrammes en milieu oxygéné (Pt-31%/C et TKK).

Les valeurs des surfaces actives et des courants cinétiques mesurées électrochimiquement sont respectivement regroupés dans Tableau 41.

Voie de synthèse Catalyseur	Référence TKK-20%	Polyols Pt-31%/D
Surface active [$m^2.g^{-1}_{Pt}$]	91	73
$j_{k,\,corr}$ à 0,95V vs. RHE [$\mu A.cm^2_{Pt}$]	23	35,7
$j_{k,\,corr}$ à 0,95V vs. RHE [$A.g_{Pt}$]	20,9	26

Tableau 41 : Caractérisations électrochimiques des catalyseurs dans les conditions 1.

Les résultats montrent que les catalyseurs synthétisés par la méthode polyols présentent une moins grande surface spécifique en comparaison aux références TKK. Ceci est dû à l'augmentation du phénomène d'agglomération des nanoparticules de platine du fait de la hausse du chargement en platine.
Cependant les activités spécifiques massiques et surfaciques du catalyseur Pt-31%/D sont supérieures à celles du TKK. En effet, les valeurs normalisées des courants cinétiques de l'ORR sont plus élevées pour le catalyseur recyclé (Tableau 41).

Les autres catalyseurs n'ayant pas pu être caractérisés, les performances massiques du catalyseur Pt-19,4%/D/polyol ont été jugées au moins égales à celles du TKK-20%, compte tenu de sa morphologie. En effet d'après les images MET, ce catalyseur semble développer une plus grande surface que la référence TKK car les particules le constituant une taille faiblement distribuée autour de la valeur de 4 nm.

5.4. Tests en banc de pile

Suite aux caractérisations électrochimiques, les courbes de polarisation ont été mesurée en mono-cellule pour le catalyseur Pt-31%/D/polyol, afin de contrôler l'activité des catalyseurs en conditions réelles. Les courbes tension/intensité obtenues dans les conditions automobiles, asséchantes et noyantes sont respectivement représentée sur la Figure 73, la Figure 74 et la Figure 75.

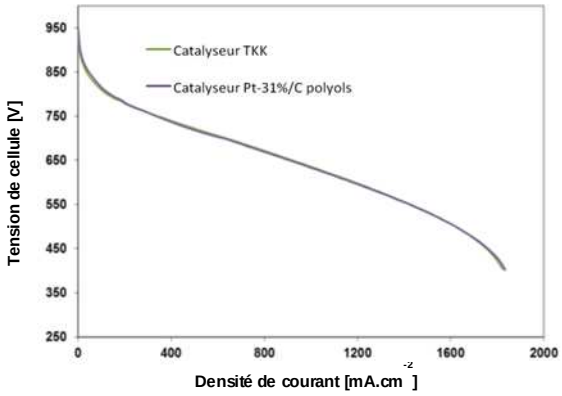

Figure 73 : Performances en conditions automobile (80 °C; air/H_2; 1,5 bar; 50%HR).

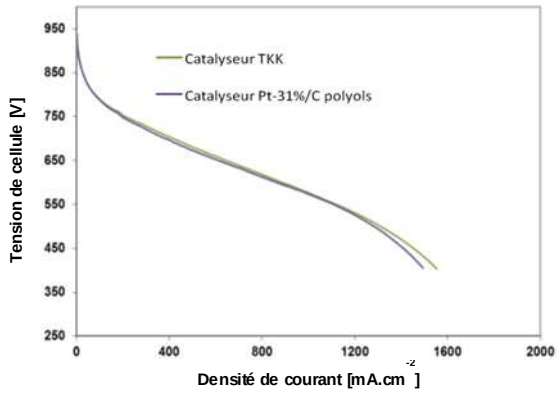

Figure 74 : Performances en conditions asséchantes (80 °C ; air/H_2 ; 1,3bar ; 30%HR).

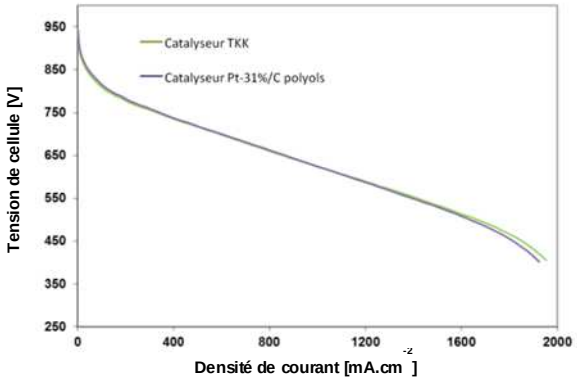

Figure 75 : Performances en conditions noyantes (60 °C ; air/H_2 ; 1,5bar ; 100%HR).

Les résultats obtenus montrent que les performances de l'AME fabriquée à partir du catalyseur Pt-31%/D/Polyol sont très proches de celles de l'AME de référence, dans les trois conditions étudiées, pour les faibles potentiels (zone de limitation cinétique). Ces observations sont également valables dans la zone limitée par la surtension ohmique.

Enfin, une différence de densité de courant liée aux transferts d'espèces est observable pour des valeurs supérieures à 1,2 $A.cm^{-2}$ dans les conditions extrêmes noyantes et asséchantes. Les écarts observés peuvent-être liés à la qualité du dépôt de l'encre (procédé manuel) et/ou à la morphologie des catalyseurs Pt/C. PEMFC. On retiendra néanmoins, que les résultats obtenus avec un catalyseur recyclé et synthétisé en conditions de laboratoire restent bons comparés aux catalyseurs commerciaux sur l'ensemble des conditions, ouvrant ainsi une voie prometteuse.

5.5. Conclusion de l'étude de production de catalyseurs

L'étude de la production de catalyseurs alternative à la précipitation par le chlorure d'ammonium a permis de montrer la faisabilité avec deux méthodes de synthèse (polyols ou IR+t). Dans les conditions des essais mis en place, la méthode polyols permet la synthèse de catalyseurs de meilleure qualité en comparaison à la méthode dans l'eau. Les bonnes performances des catalyseurs Pt/31%/D produits selon la méthode polyols ont été confirmées électrochimiquement et en AME. Leurs performances sont jugées comme équivalentes à celles des catalyseurs commerciaux. Par ailleurs, les meilleurs résultats ont été obtenus à partir des solutions de régénération issues du procédé résines.

Les résultats de cette étude ont été obtenus sans que les procédés de production de catalyseur n'aient été optimisés. De plus les séparations du platine ont été réalisées dans des conditions particulières afin de maximiser la concentration en platine. Les consommations de matière et d'énergie associées ont donc été utilisés afin de modéliser l'impact environnemental de la production de catalyseurs et d'en déduire des axes d'optimisation.

6. Conclusions de la partie expérimentale

Les premières expériences ont permis de déterminer les paramètres optimaux de fonctionnement d'un procédé de récupération du platine selon les quatre alternatives À, B, C et D. Ces essais ont notamment montré que des taux d'oxydant de quelques pourcents était suffisants pour réaliser la lixiviation du platine avec le mélange HCl/oxydant à 25 °C. Par ailleurs l'influence de la présence de nitrates sur la réduction des efficacités de séparation a pu être montrée. Ensuite les nombres d'étages nécessaires à la séparation du platine par voie liquide-liquide ou par résine ont été déterminés par calcul ou grâce à la méthode de Mc Cabe-Thiele.

Les procédés développés ont permis la récupération de 76% du platine contenu dans une CCM sous forme $(NH_4)_2PtCl_6$ grâce à l'alternative B en fixant les paramètres aux optimums déterminés. Ce rendement a été obtenu pour une séparation en courants croisés constituée de 2 ×1 étages.

Une première étude d'ACV a permis de sélectionner le mélange H_2O_2/HCl afin d'effectuer la dissolution du platine contenu dans les AME de PEMFC.

Des AME contenant des catalyseurs bimétalliques platine et cobalt ont été récupérés auprès du département LITEN du CEA de Grenoble. Les premiers essais de lixiviation ont permis de montrer que le prétraitement des AME (découpe ou broyage) avait peu d'influence sur l'efficacité de cette étape. En revanche, les essais de lixiviation directement à partir de CCM ou d'AME ont prouvé une amélioration de l'efficacité en comparaison à la lixiviation des catalyseurs.

Des essais de régénération des phases organiques et résines ont permis d'optimiser la séparation Pt/Co par variation de la concentration en chlorures lors de cette étape. Ces résultats ont permis de montrer que le cobalt pouvait être récupéré en solution sous forme Co^{2+} par régénération des résines avec de l'eau. Il peut être séparé du platine par précipitation en régénérant les phases Cyanex/octanol avec une solution de soude de concentration supérieur à 3M.

Ensuite, un bilan de séparation en métaux a été effectué en réalisant une lixiviation et une séparation par résine ou par solvant en configuration courants croisés 3 × 3 étages pour la voie liquide-liquide et 3 × 4 étages avec la résine. Les résultats ont permis d'obtenir des efficacités de récupération de 84 et 78% respectivement par les procédés solvant et résine. Des efficacités des régénérations inférieures à celles attendues ont été obtenues.

A ce stade, l'étude de l'extraction par solvant a été délaissée car en configuration courants croisés, le mélange Cyanex 923/octanol provoque l'entraînement d'une importante proportion du lixiviat. De plus la séparation Pt/Co est plus aisée par utilisation de la résine.

Des essais de régénération des lixiviat et des résines ont permis de montré que ces produits étaient respectivement utilisables sur 2 et 3 cycles. De plus les réutilisations de la résine permettent d'améliorer le rendement global de séparation en évitant une accumulation du platine après le premier cycle.

Les études de cinétiques des étapes de lixiviation et d'extraction par résine ont été réalisées afin de déterminer leurs paramètres limitants qui devront être pris en compte en prévision d'un éventuel dimensionnement de procédé. Cette étude pourra être approfondie afin de mieux anticiper un recyclage éventuel des catalyseurs en fion de vie.
Enfin, la faisabilité de l'intégration d'une étape de production de catalyseur par la voie polyols alternative à la précipitation par le NH_4Cl a été démontrée. Cette étape n'a pas été optimisée au cours de cette thèse. Cependant les résultats obtenus ont permis de montrer que des catalyseurs performants pour l'application PEMFC pouvaient être synthétisés grâce à cette voie.

Le procédé qui a été développé pour le recyclage du platine à partir d'AME contenant des catalyseurs Pt/Co/C comprennent les étapes suivantes (voir Figure 76) :

1. lixiviation d'AME,
2. séparation des métaux par solvant ou résine
3. production de Pt/C par la méthode polyols.

La séparation des métaux est composée des étapes suivantes pour l'adaptation de la voie B (Solv) :

a. extraction des métaux des lixiviats par solvant,
b. séparation Pt/Co par précipitation du Co lors de la régénération avec de la soude,
c. récupération sous forme $(NH_4)_2PtCl_6$,

ou des étapes suivantes pour l'adaptation de la voie D (Rés) :

a. extraction des métaux des lixiviats par résine,
b. séparation Pt/Co par régénération avec de l'eau,
c. récupération du Pt en solution par régénération avec de la soude.

L'étape de lixiviation pourra éventuellement être précédée de la dissolution du polymère constituant la membrane dans le cas où une quantité significative de platine s'y retrouvait en fin de vie. En considérant que le $(NH_4)_2PtCl_6$, peut être utilisé pour la production de Pt/C les rendements de récupération en platine par les deux voies développées et les taux de recyclages associés sont regroupés dans le Tableau 42. Afin de comparer les alternatives, les incertitudes sur les rendements globaux de récupération en Pt on été calculées (Annexe 2.6 -Tableau 59) et regroupées dans le Tableau 42. Si la perte de platine lors de la délamination est négligeable les taux de recyclage selon les procédés Solvant et Résine seraient de 80 et 76% respectivement. Aux vues des incertitudes sur les rendements globaux de récupération en Pt, les voies Solv et Rés ont des efficacités proches.

Les données expérimentales recueillies lors de la récupération de Pt à partir d'AME CEA et lors des resynthèses de catalyseurs Pt/C, ont été utilisée pour la comparaison environnementale des voies de récupération (Chapitre 4 – §2.5).

Alternatives de récupération	Solv	Rés
Lixiviation	95%	
Séparation (3 × 3) étages	88%	82%
Précipitation	99%	/
Synthèse polyols	97%	
Taux de recyclage	**80±3%%**	**76±3%**

Tableau 42 : Rendement globaux de récupération en platine grâce aux procédés développés.

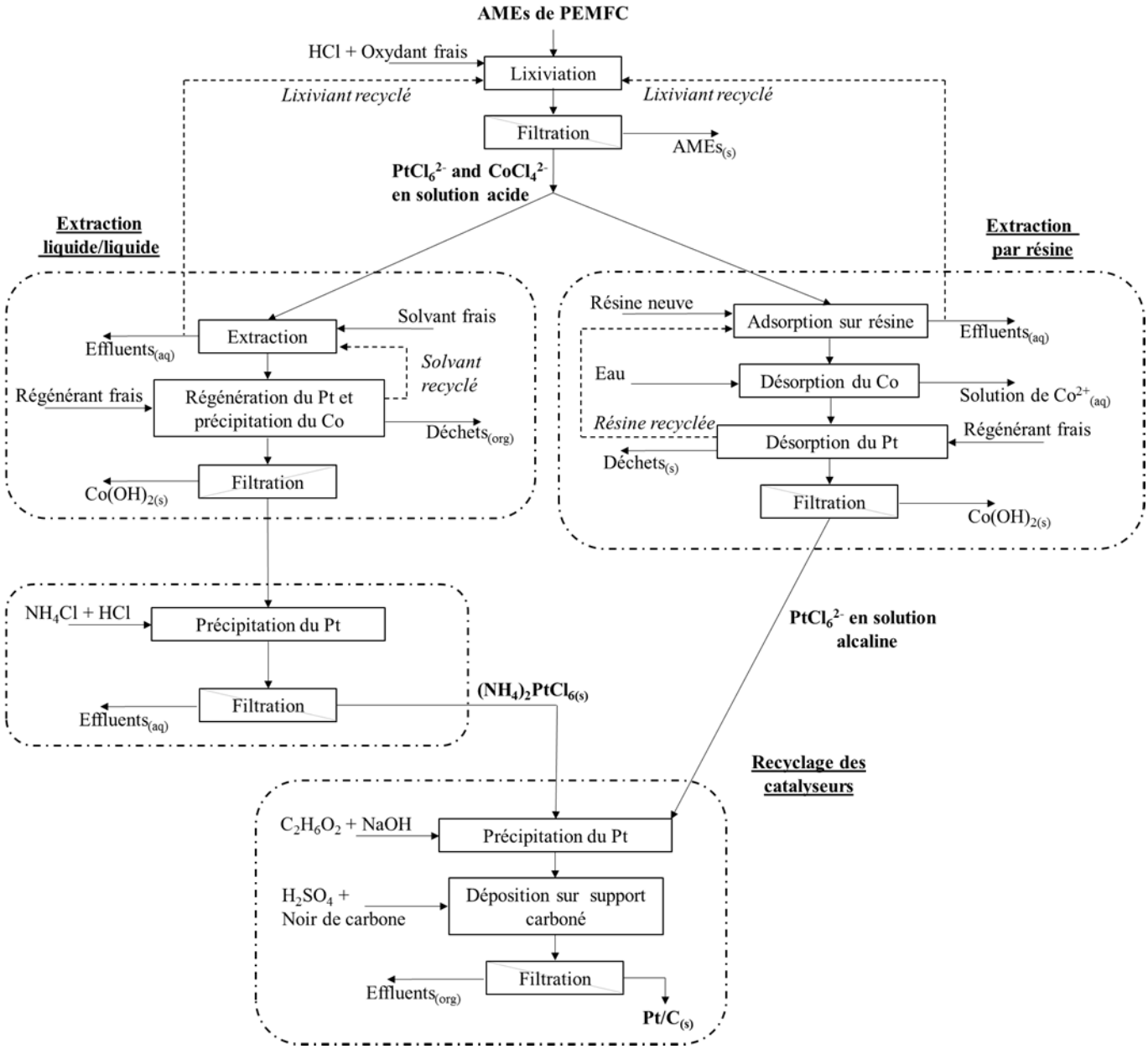

Figure 76 : Schéma de principe du procédé de récupération du platine intégrant la séparation du cobalt.

Les études d'analyse du cycle de vie d'AME de PEMFC, basées sur les résultats des expérimentations présentées dans les Chapitres 2 et 3, sont présentées dans le Chapitre suivant.

Chapitre 4 : ACV d'un AME de PEMFC

Selon l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), l'analyse du cycle de vie est l'outil le plus abouti en matière d'évaluation globale et multicritère des impacts environnementaux [180]. Cette méthode normalisée permet de mesurer les effets quantifiables de produits sur l'environnement du "berceau à la tombe" ou depuis leur production jusqu'à leur traitement en fin de vie. Les principales étapes du cycle de vie d'un produit sont les suivantes (voir Figure 77) :

1. extraction des matières premières,
2. transformation et assemblage des matières en produits,
3. transport des matériaux et produits en chaque étape,
4. utilisation du produit,
5. fin de vie du produit (incinération, enfouissement, recyclage, réutilisation…).

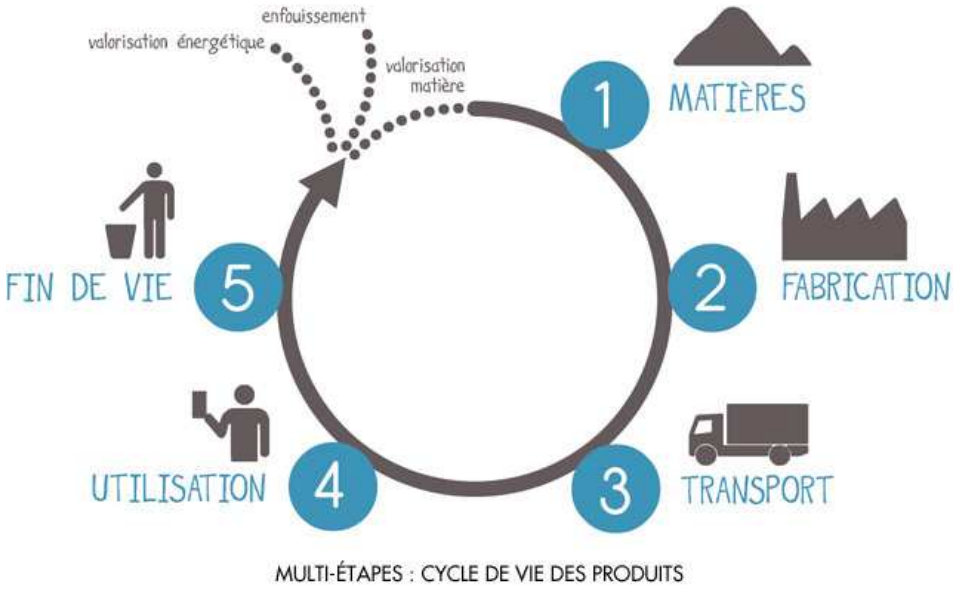

Figure 77 : Schéma général du cycle de vie d'un produit [181].

Cette partie présente dans un premier temps un état de l'art concernant les analyses de cycles de vie des PEMFCs.

La méthodologie adoptée pour l'établissement du modèle d'analyse du cycle de vie d'un AME de PEMFC comprenant le recyclage du platine est décrite dans un second temps.

Ensuite, les résultats de la première modélisation de la récupération du Pt et les pistes d'amélioration sont exposés.

Puis d'autres ACV et des analyses de sensibilité réalisées dans le but d'améliorer la robustesse du modèle établi sont détaillées.

Enfin, les résultats de l'étude de l'impact environnemental du recyclage du Pt par le procédé développé sont détaillés en fin de ce chapitre.

1. Bibliographie sur les ACV de PEMFC

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs analyses du cycle de vie de piles à combustibles de type PEMFC ont déjà été réalisés. Garraín [182] a effectué une ACV prenant en compte les étapes de production et d'utilisation afin de comparer un véhicule propulsé par une PEMFC et une voiture à moteur à combustion interne (MCI). Deux études environnementales entre les véhicules PEMFC et MCI ([4, 5]) ont été réalisés pour les trois étapes du CdV (production, utilisation et fin de vie) cependant le recyclage des piles n'a pas été pris en compte dans ces études. Pehnt ([6, 7]) a réalisé l'ACV d'un système de pile à combustible pour les applications automobile et stationnaire en considérant les étapes de production, utilisation et fin de vie. Dans ces études des taux de recyclage du catalyseur en platine après utilisation stationnaire ou mobile ont été fixés respectivement à 90 et 75% par l'auteur.

Plus récemment, [187] Simons et Bauer ont réalisé l'ACV d'une automobile propulsée par un moteur electrique alimenté par un système de pile à combustible PEMFC. Leur étude concerne toutes les étapes du cycle de vie de la pile à combustible et intègre le recyclage éventuel des systèmes en fin de vie. L'analyse environnementale de la production des PEMFCs est basée sur des données fournies par l'USDOE. La fin de vie du véhicule est prise en compte en considérant qu'à l'avenir, 85% de sa masse devrait être recyclée (valeur de la directive : 2000/53/EC de l'Union Européenne sur la fin de vie des véhicules). Le traitement des AME usagées est considéré séparément des autres composants du véhicule et le recyclage des catalyseurs en platine n'est pas considéré en fin de vie.

Notter et al [188] ont également réalisé l'ACV de systèmes de PEMFC pour les applications automobiles et stationnaires. Toutes les étapes du cycle de vie sont comprises dans cette étude et le recyclage des systèmes est considéré en fin de vie. Dans ce cas un recyclage du platine est considéré par traitement direct des AME en procédé pyrométallurgique. Un taux de récupération en platine de 95% est considéré selon les données de faisabilité technique basées sur les taux de récupération du platine à partir de cartes électroniques par voie pyrometallurgique [189]. L'impact du recyclage du catalyseur est pris en compte en considérant les impacts du recyclage du platine contenu dans les pots catalytiques répertorié sur la base de données EcoInvent.

Le champ d'une ACV qui dépend d'hypothèses peut varier selon l'objectif visé par l'étude et influencer significativement les résultats obtenus [190]. Voilà pourquoi différents cadres ont pu être définis parmi diverses ACV de PEMFC déjà réalisées. A notre connaissance, aucune des analyses du cycle de vie de PEMFC publiées n'est basée sur des données réelles de récupération des composants d'AME de PEMFC. Dans ce contexte, une étude d'ACV complète d'un AME de PEMFC prenant en compte le recyclage des catalyseurs en platine a été effectué durant cette thèse. Les objectifs de cette étude sont d'aider à la décision quant au choix des procédés à mettre en place pour la récupération des catalyseurs en platine et de quantifier l'impact de cette récupération. Ainsi, un scénario considérant une incinération de l'AME complète en fin de vie a été comparé à un scénario prenant en compte le recyclage du platine par voie hydrométallurgique.

2. Positionnement méthodologique et cadre de l'ACV réalisée

L'ACV utilisée dans cette étude est basée sur la méthodologie proposée par les normes ISO 14040 et 14044. Cette méthode est composée de quatre étapes interdépendantes :

1. la définition du cadre et de l'objectif,
2. l'analyse de l'inventaire,
3. l'analyse des impacts environnementaux,
4. l'interprétation des résultats.

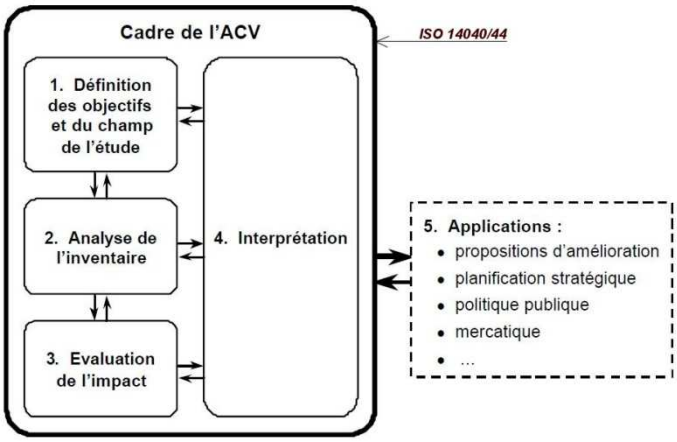

Figure 78 : Méthodologie générale d'ACV basée sur les recommandation fournies par les normes ISO 14040 et 14044 [193].

La modélisation et la simulation des impacts environnementaux ont été réalisées avec le logiciel SimaPro 8 couplé avec la base de données EcoInvent 3.1. Les impacts environnementaux ont été calculés en utilisant la méthode CML-IA baseline V3.02 (fournissant des impacts de type Midpoints). Cette méthode, déjà été utilisée par Zucaro et al [194] pour l'ACV d'une pile à combustible de type MCFC est en accord avec les recommandations de l'association européenné pour l'hydrogène et les piles à combustible (Afhypac) sur la réalisation d'ACV de PEMFC [195]. La méthode ReCIPe Midpoints (H) V1.11 a également été utilisée dans un but de comparaison avec la méthode CML.

La normalisation a été utilisée pour la comparaison des impacts des différentes catégories, dans ce cas l'impact de chaque catégorie a été normalisé par rapport à l'impact moyen d'un européen (Europe des 25).

2.1. Etape 1 : Cadre et objectifs de l'ACV

Le premier objectif de cette ACV est de déterminer les étapes influençant l'impact environnemental de la production et de la fin de vie des AME. Le deuxième objectif est de comparer les alternatives A, B, C et D de récupération du platine développées en laboratoire (Chapitre 2 - §1) en termes d'impact environnemental, afin d'orienter le choix des procédés. Enfin le but ultime est d'étudier l'impact environnemental du CdV d'un AME de PEMFC comprenant une récupération du platine par voie hydrométallurgique en fin de vie. Ainsi, un scénario de cycle de vie (1), comprenant l'utilisation du platine primaire est comparé avec un scénario (2), utilisant en partie du platine secondaire (Figure 79).

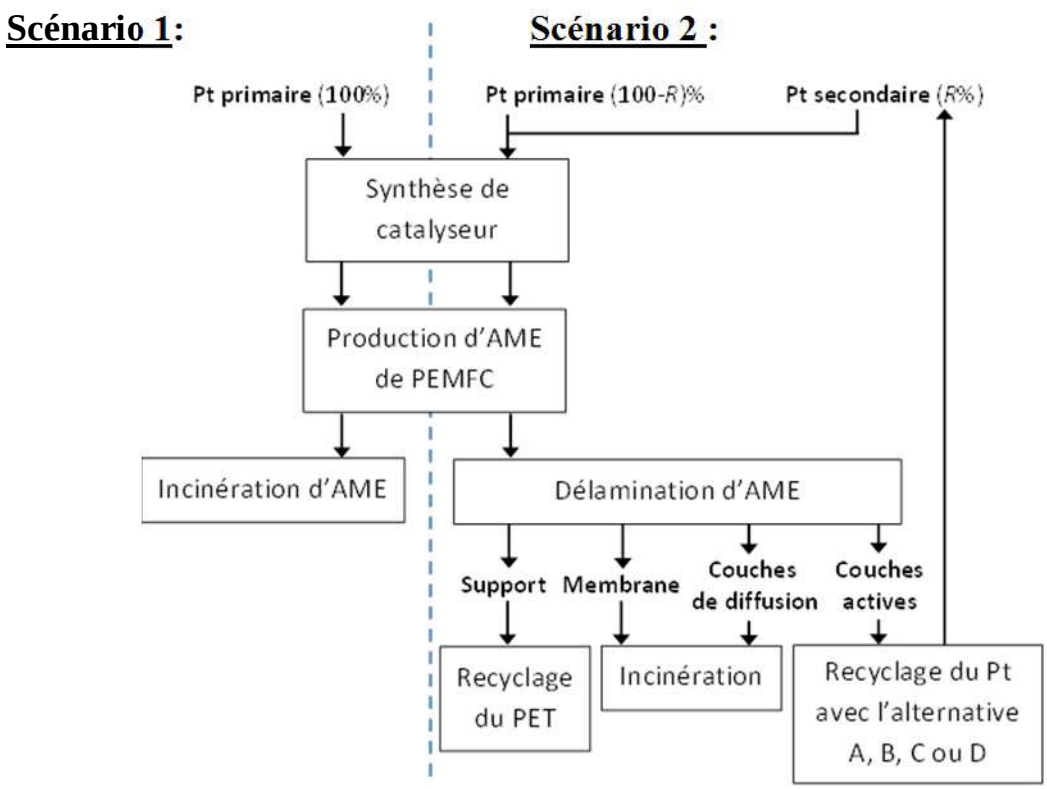

Figure 79 : Schéma global des scénarios d'incinération (1) et de recyclage (2) avec R le taux de recyclage du platine.

En fin de vie, les AME de PEMFC peuvent facilement être récupérés des stacks après le démontage du système de serrage. Les plaques bipolaires et autres composants des stacks peuvent être recyclés avec des procédés classiques, cette ACV a donc été focalisée sur les AME. Ainsi l'unité fonctionnelle (UF) permettant d'évaluer les impacts a été définie comme : **produire et recycler un AME de 25 cm^2 de surface active**. Cette surface peut facilement être corrélée à une puissance électrique fournie à l'échelle d'un stack en considérant une densité de puissance d'environ 0,7 $W.cm^{-2}$.

Les principales étapes du cycle de vie de l'AME sont : (i) la production (assemblage de la membrane des couches actives et des couches de diffusion), (ii) l'utilisation (par exemple pour la propulsion d'une automobile), (iii) la fin de vie (incinération d'AME ou recyclage du platine), et (iv) le transport des matériaux entre et dans chaque étape du cycle de vie. Seules les étapes de production et de fin de vie ont été considérées dans cette étude. Ni l'étape d'utilisation, ni les étapes de transport n'ont été prises en compte.

En effet, les flux entrant et sortant de la phase d'utilisation d'un AME sont directement liés à l'utilisation de la PAC elle-même. La consommation en réactifs (hydrogène et oxygène de l'air) et les émissions (chaleur et eau) dépendent de la puissance fournie par la PEMFC. Les impacts de la production d'H_2 diffèrent grandement selon la voie utilisée pour sa synthèse :

- à partir de biomasse (gazéification ou production biologique par des microorganismes),
- à partir d'énergie électrique (solaire ou éolienne),
- après reformage de composés issus des industries pétrolières.

Pour une voie de production d'H_2 donnée, sa contribution à l'impact environnemental d'un AME (ou d'un système complet de PEMFC) peut donc être modélisée comme une "boite noire" d'impact environnemental constant.

Par ailleurs, des ACV ont déjà été réalisées afin d'évaluer l'impact environnemental des procédés de production d'hydrogène ([17, 18, 19]). Une étude réalisée à l'échelle de systèmes de PEMFC (stack et système de gestion) [185] a montré que l'étape de production du stack représentait une part significative des impacts environnementaux en comparaison à la production d'hydrogène (étape d'utilisation). Ceci a été confirmé par de nombreuses études plus précises comparant divers procédés de production d'H_2 ([7, 8, 9]).

En ce qui concerne la phase de transport, les impacts vont dépendre du scénario choisi et des lieux de production, d'utilisation et de traitement en fin de vie (Europe ou autres continents). Les données à ce sujet sont peu abondantes, de plus l'organisation géographique des étapes du cycle de vie ne font pas l'objet de cette étude. Les impacts environnementaux engendrés par les phases de transport ont donc été considérés comme constants d'un scénario à un autre.

2.2. Etape 2 : Analyse de l'inventaire

Les données relatives à l'inventaire ont essentiellement été récupérées à partir de la base de données EcoInvent 3.1. Néanmoins, plusieurs procédés et matériaux ont dû être définis afin de construire un modèle fiable (Tableau 43). La modélisation des nouveaux procédés et matériaux est détaillée ci-après pour chaque étape du cycle de vie.

Etape de production.

Quatre composés principaux sont inclus dans le modèle de simulation de l'étape de production d'un AME : (i) la membrane, constituée d'un polymère fluoré à base sulfonée, (ii) la couche de diffusion (GDL) en papier carbone et noir de carbone imperméabilisés par du PTFE, (iii) support de la membrane en polymère dont la composition est proche de polyéthylène téréphtalate (PET) et (iv) des couches catalytiques en platine supporté par du carbone (Pt/C) et Nafion®. La composition considérée par UF et les références associées sont regroupées dans le Tableau 43. Des pertes de 15 et 20%, liées au découpage des matériaux d'AME commercialisés sous formes de rouleaux, ont été respectivement considérées pour la GDL et la membrane.

Les données sur la consommation d'énergie et de matière première pour la phase de production ont été obtenues auprès du département LITEN du CEA, fabriquant des AME par procédé de sérigraphie. Cependant, pour des raisons de confidentialité, certaines informations n'ont pas pu être fournies, les données manquantes ont été remplacées par d'autres données trouvées dans la littérature (Tableau 43).

En ce qui concerne la synthèse du catalyseur, la voie d'imprégnation réduction en phase liquide (IR) et le procédé de pulvérisation cathodique [55] ont été choisies pour modéliser la production de Pt/C, respectivement à partir du sel de platine ou du métal pur. Les impacts de ces deux voies de synthèse ont été modélisés en considérant les hypothèses suivantes :

- les rendements de synthèse des deux voies envisagées sont égaux,
- le type de voie mise en œuvre n'a pas d'influence sur la qualité des catalyseurs produits.

Composants d'AME	**Matériaux**	**Donnée disponible sur EcoInvent**	**Masse/surface d'AME (kg.m^{-2})**	**Référence**
Couche catalytique (encre)	Noir de carbone platiné	Non	$1{,}4.10^{-2}$	[165] et [62]
	Eau	Oui	$3{,}0.10^{-2}$	
	Propanol	Oui	$1{,}1.10^{-1}$	
	Nafion®	Non	$7{,}4.10^{-3}$	
	Cyclohexanol	Oui	$5{,}5.10^{-2}$	
	Ethylène glycol	Oui	$4{,}8.10^{-2}$	
Membrane	Nafion®	Non	$5{,}1.10^{-1}$	[165] et [199]
Couche de diffusion (papier carbone)	Fibre de carbone	Oui	$1{,}8.10^{-1*}$	[63] et [65]
	Résine phénolique	Oui	$3{,}2.10^{-2}$	
	Noir de carbone	Oui	$4{,}0.10^{-2}$	
	PTFE	Oui	$3{,}4.10^{-2}$	
Support	Approximé par PET	Oui	$1{,}7.10^{-2}$	CEA/LITEN
Etape de production	**Energie**	**Donnée disponible sur EcoInvent**	**Energie/surface d'AME (MJ.m^{-2})**	**Référence**
Production d'encre	Electricité	Oui	5,0	CEA/LITEN
Assemblage d'AME	Electricité	Oui	8,8	CEA/LITEN

Tableau 43 : Données de production d'AME de PEMFC.

Comme montré dans le Tableau 43, certains produits ne sont pas présents dans la base de données EcoInvent. De nouveaux matériaux ont donc été intégrés afin de simuler le plus précisément possible la composition d'un AME (Tableau 44) parmi ceux-ci :

- le Nafion®, considéré comme un tétrafluoroéthylène (TFE) sulfoné,
- le platine supporté sur carbone (Pt/C).

Les consommations de produits associées à leur production ont été calculées à partir des compositions de ces nouveaux matériaux. Dans ce cas, les consommations d'énergie et les pertes de matières ont été négligées et des rendements de synthèses de 100% ont été considérés. Par exemple, les taux de PTFE et d'acide sulfurique respectivement $\%_{PTFE}$ et $\%_{H_2SO_4}$ ont été calculés avec l'Eq. [52] et l'Eq. [53].

Dans l'Eq. [52], le Nafion® est considéré comme un matériau composé de PTFE et de groupements SO_3. L'Eq. [53] a été utilisée pour estimer la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la production de Nafion®.

$$\%_{\mathrm{PTFE}} = 1 - \frac{\mathrm{M_{SO_3}}}{\mathrm{M_{Nafion}}} \qquad \textbf{Équation [53]}$$

$$\%_{\mathrm{H_2SO_4}} = \frac{\mathrm{M_{SO_3}}}{\mathrm{M_{Nafion}}} \times \frac{\mathrm{M_{H_2SO_4}}}{\mathrm{M_{SO_3}}} = 0{,}15 \times \frac{\mathrm{M_{H_2SO_4}}}{\mathrm{M_{SO_3}}} \qquad \textbf{Équation [54]}$$

Avec $\mathrm{M_x}$ la masse molaire d'une espèce chimique x.

Matériaux	Produit associé sur SimaPro	Composition produit/matériau Ratios massiques ($kg.kg^{-1}$)	Procédé SimaPro
Nafion®	PTFE + H_2SO_4	0,85 + 0,18	/
Pt/C (70%Pt)	Pt + Carbon black	0,7 + 0,3	*Metal sputtering*
Cyanex® 923	$POCl_3$ + C_8H_{18}	0,4 + 0,88	/

Tableau 44 : Matériaux crées sur SimaPro.

La base de données EcoInvent comprend plusieurs processus "par défaut", certains d'entre eux étant très précis et spécifiques. Tous les processus sont caractérisés du berceau à la tombe, et comprennent la consommation de matières premières et d'énergie et les émissions. Néanmoins, de nouveaux processus ont dû être redéfinis et modélisées avec SimaPro afin de considérer les impacts suivants :

- l'évaporation des différents solvants utilisés au cours de l'étape de production (par exemple le glycérol, le propanol et l'eau), en tenant compte des émissions chimiques dans l'air,
- la consommation d'énergie du processus d'assemblage de l'AME.

Etape de fin de vie du scénario d'incinération (1).

La fin de vie des supports d'AME et des couches catalytiques a été modélisée avec SimaPro en utilisant le module "*hazardous waste, for incineration*" présent dans la base de données EcoInvent, conçu pour les déchets spéciaux de composition inconnue. L'impact des émissions de fluorure d'hydrogène dues à l'incinération des produits contenant des quantités élevées de fluor a été modélisé en créant de nouveaux procédés de traitement des déchets en utilisant le processus d'incinération d'EcoInvent : "*Waste polyvinylfluoride*". La part du module d'incinération du polyfluorure de vinyle (PVF) : %PVF a été calculé (Eq. [54]) pour chaque traitement de polymère fluoré en utilisant les teneurs en fluor dans le PVF et le produit concerné, respectivement $\%\mathrm{F_{PVF}}$ et $\%\mathrm{F_{Produit}}$.

$$\%\mathrm{PVF} = \frac{\%\mathrm{F_{Produit}}}{\%\mathrm{F_{PVF}}} = \frac{\%\mathrm{F_{Produit}}}{0{,}53} \qquad \textbf{Équation [55]}$$

Les procédés d'incinération ont été modélisés pour le Nafion et le PTFE, afin d'évaluer l'impact de la membrane et de la couche de diffusion en fin de vie (Tableau 45). La couche de diffusion (la couche microporeuse et le papier carbone) contient 15% de PTFE et 85% d'autres composés organiques, donc sa fin de vie a été modélisée en créant un nouveau scénario de déchets en allouant une part massique de 15% au processus de traitement de PTFE et de 85% au module "*hazardous waste, for incinération*".

	Teneur en fluor	**Incinération du PVF ($kg.kg_{produit}^{-1}$)**
Incinération Nafion®	59%	1,1
Incinération PTFE	76%	1,4

Tableau 45 : Processus de traitement des déchets solides crées sur SimaPro.

Etape de fin de vie du scénario de recyclage (2).

Dans le cas d'un recyclage d'AME en fin de vie, un prétraitement sera éventuellement nécessaire afin de dissoudre la membrane dans le cas où une importante quantité de Pt se retrouvait dans ce composant en fin de vie (Chapitre 1 - §1.4.1). **L'impact de la délamination n'a dans un premier temps pas été considéré dans l'inventaire**.

La fin de vie des quatre composants de l'AME a été modélisée par des procédés d'incinération ou de recyclage, selon les données disponibles : (i) la membrane et la couche de diffusion sont traitées par les incinérateurs de déchets définis dans le Tableau 45 pour le scénario précédent, (ii) le support en PET est recyclé et (iii) les couches catalytiques sont recyclées pour récupérer le platine, en utilisant les quatre alternatives développées durant cette thèse (à savoir A, B, C et D).

Les données figurant dans l'inventaire de l'ACV, à savoir les consommations d'électricité (mesurées avec des consomètres), la consommation de matières premières et les émissions (dans l'eau, l'air et les déchets) proviennent des essais en laboratoire effectués en mode batch sur la récupération platine à partir des CCM Paxitech. Dans ce cas, le recyclage des réactifs ou des phases d'extraction n'ont pas été considérés. Le traitement de ces produits a donc été modélisé grâce aux processus de traitement de la base de données EcoInvent. Les efficacités des quatre alternatives de recyclage sont celles mentionnées dans le Chapitre 3 - Tableau 26. Les bilans de matière et d'énergie du procédé complet utilisés pour la modélisation des processus sur SimaPro sont répertoriés dans le Tableau 46. Toutes les quantités de matière des produits ou d'énergie sont exprimées pour 1 kg de platine entrant dans le procédé de recyclage. Ainsi les valeurs pour un AME commercial (Paxitech) traité peuvent être calculées dans les mêmes unités en multipliant les quantités données par $2{,}5.10^{-5}$ $kg_{Pt}.AME^{-1}$. Pour chaque réactif disponible en solution aqueuse, la masse indiquée dans le Tableau 46 a été calculée en considérant que les produits sont purs, sans tenir compte de la quantité d'eau présente, afin d'être cohérent avec les données fournies par EcoInvent 3.1. Les consommations d'électricité ont été considérées en prenant en compte le mix énergétique européen.

	Flux d'entrée				
	Produits/ *Energie*	**Alternatives**			
		A	**B**	**C**	**D**
	Nafion® (kg)	0,7	0,7	0,7	0,7
	Pt/C (kg)	1,4	1,4	1,4	1,4
	HCl without water (kg)	279	284	265	269
	HNO_3 without water (kg)	25	/	25	/
	H_2O_2 without water (kg)	/	5	/	5
	Deionised water (kg)	1900	1900	1700	1700
	Cyanex® 923 (kg)	117	117	/	/
	Pentanol (kg)	620	620	/	/
	Anionic resin (kg)	/	/	40	40
	NaOH without water (kg)	74	74	40	40
	NH_4Cl (kg)	26,6	26,6	21,4	21,4
	Electricity low voltage {RER} (MJ)	800	800	1300	1300
	Flux de sortie				
	Déchets ou produits/ *Procédés de traitement*	**Alternatives**			
		A	**B**	**C**	**D**
Déchets solides	Pt (kg)	0,36	0,24	0,28	0,28
	C (kg)	0,4	0,4	0,4	0,4
	Hazardous waste, for incineration {GLO} (kg)	0,8	0,7	0,7	0,7
	Nafion® (kg)	0,7	0,7	0,7	0,7
	Nafion incinerator (kg)	0,7	0,7	0,7	0,7
	Anionic resin (kg)	/	/	40	40
	Spent anion exchange resin from potable water production {GLO} (kg)	/	/	80	80
Effluents aqueux	HCl (kg)	279	283	264	268
	HNO_3 (kg)	24	/	24	/
	Hydrochloric acid neutralization (kg)	279	284	265	269
	Nitric acid neutralization (kg)	25	/	25	/
	Water (kg)	1900	1900	1700	1700
	H_2O_2 (kg)	/	4	/	4
	NaOH (kg)	74	74	40	40
	NH_4Cl (kg)	26,2	26,1	21,0	21,0
	Wastewater, average {CH} treatment of capacity 4.7E10l/year (m3)	1,9	1,9	1,7	1,7
Effluents organiques	Cyanex® 923 (kg)	117	117	/	/
	Pentanol (kg)	620	620	/	/
	Spent solvent mixture {GLO] (kg)	737	737	/	/
Produits	$(NH_4)_2PtCl_6$ (kg)	1,47	1,73	1,64	1,64

Tableau 46 : Bilans de matière et d'énergie du procédé de recyclage incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimées par kg de Pt en entrée de procédé).

Les résultats expérimentaux montrent que la meilleure efficacité de récupération en platine a été obtenue après le traitement par l'alternative B (H_2O_2/extraction par solvant), cette voie sera donc utilisée comme exemple pour l'explication de la méthodologie adoptée. Chaque processus de recyclage a été modélisé avec SimaPro comme étant une boîte noire en prenant en compte les consommations d'énergie (pointillés) et les entrées (lignes continues) et sorties (tirets) de matériaux et des procédés de traitement des déchets. Le bilan détaillé des consommations de matière et d'énergie des différentes étapes du procédé est détaillé sur la Figure 80 pour l'alternative B. Les quantités mentionnées sont équivalentes à 1 g de platine en entrée (soit 1,4 g de catalyseur Pt/C à 70% utilisé dans les AME Paxitech). Le platine est récupéré comme produit principal sous forme d'hexachloroplatinate d'ammonium ($(NH_4)_2PtCl_6$).

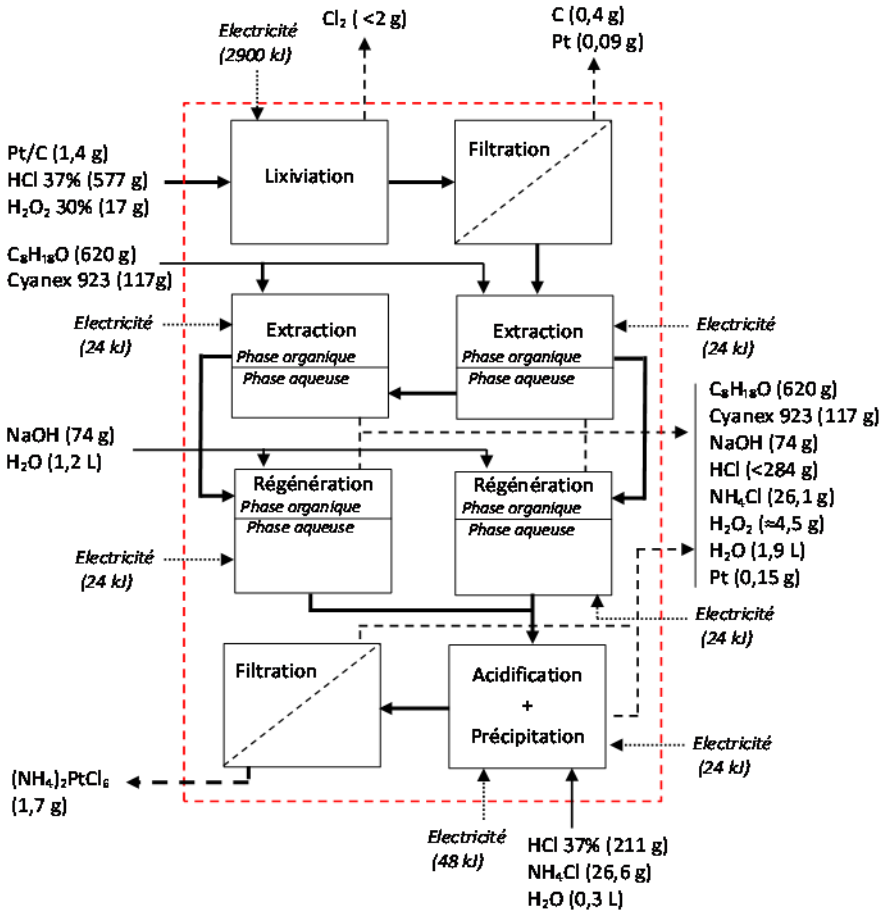

Figure 80 : Bilan de masse et d'énergie réalisé après extraction du platine de CCM par l'alternative B (H_2O_2/extraction par solvant) pour une séparation en configuration : 2 × 1 étages.

Le Cyanex® 923 est un mélange d'oxydes de trialkylphosphines qui peut être considéré comme étant de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Une voie de synthèse du TOPO consiste à faire réagir un organomagnésien comme le 2-ethylhexyl bromure de magnésium ($C_8H_{17}MgBr$) (considéré comme de l'octane sur SimaPro) avec du trichlorure de phosphoryl [200]. Ainsi, la production de Cyanex 923 a été modélisée en adoptant la même méthodologie que celle adoptée pour le cas du Nafion® (voir composition dans le Tableau 44).

Les résines usagées provenant des alternatives C et D sont traitées par incinération modélisée selon le module "*Spent anion exchange resin from potable water production*". La fin de vie des phases organiques utilisées dans les voies A et B sont modélisées avec le processus de traitement des déchets organiques liquides "*Spent solvent mixture d'EcoInvent*". Le Nafion® et le carbone sont incinérés selon le processus : "*Hazardous waste, for incineration*". Les traitements des effluents aqueux sont modélisés à l'aide du module "*Wastewater, average {CH} treatment of capacity 4.7E10l/year*".

Les processus manquants comme des unités de neutralisation acide par ajout de soude solide ont été créés avec SimaPro en considérant les réactions suivantes :

$$NaOH + HCl \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$ **Réaction [37]**

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$$ **Réaction [38]**

D'après la solubilité du chlorure de sodium (358 $g.L^{-1}$ à 20 °C), le traitement de l'acide chlorhydrique par cette voie entraînera la formation d'un précipité solide. En effet en considérant la neutralisation d'HCl 12M par NaOH solide, la concentration massique des ions Na^+ + Cl^- sera supérieure à 700 $g.L^{-1}$. Le nitrate de sodium étant très soluble en phase aqueuse (874 $g.L^{-1}$ à 20 °C), aucun précipité n'est formé dans les conditions du procédé de traitement. Après neutralisation d'HNO_3 70% dilué à 25%vol par de la soude une concentration massique des ions Na^+ + NO_3^- sera inférieure à 400 $g.L^{-1}$. La consommation de soude et les émissions associées aux neutralisations sont regroupées dans le Tableau 47.

Le dichlore (Cl_2) produit au cours de l'étape de lixiviation a été traité par barbotage à travers une solution de NaOH [201], selon la réaction utilisée pour la production d'hypochlorite. Dans ce cas, des solution de soude à 20% ou 50% (soit respectivement 6 et 19M) sont couramment utilisées pour la production d'eau de javel de bas ou haut titres [202] :

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$ **Réaction [39]**

L'hypochlorite formé peut à son tour être décomposé en chlorure de sodium sur un catalyseur ou en présence d'un oxydant selon la réaction :

$$2NaClO \rightarrow 2NaCl + O_2$$ **Réaction [40]**

La quantité de Cl_2 émise a été mesurée afin de calculer le volume de solution d'hydroxyde de sodium maximal nécessaire pour traiter les émissions gazeuses. Ce procédé de traitement n'a pas été inclus dans l'inventaire en raison de son faible impact environnemental en comparaison avec les autres étapes des quatre alternatives inhérentes au procédé de récupération du platine. En effet la consommation de soude associée est plus de 100 fois plus faible que celle nécessaire à la neutralisation de l'HCl. La consommation de soude et les émissions associées au traitement, en considérant une production de NaCl de 2 moles par mole de dichlore, sont regroupées dans le Tableau 47.

L'impact du dégagement de NO_x lors de la lixiviation du platine par les lixiviats contenant de l'HNO_3, (alternatives A et C) n'a pas été considéré car la mesure de ces émissions n'a pas pu être effectuée.

	Consommation NaOH ($kg.kg^{-1}$)	Emissions vers l'eau	
		Produit SimaPro	Quantité ($kg.kg^{-1}$)
Traitement HCl	1,10	Salt unspecified	2,10
Traitement HNO_3	0,63	Salt unspecified	1,63
Traitement Cl_2	1,13	Salt unspecified	1,67

Tableau 47 : Processus de traitement des effluents et émissions gazeuses crées sur SimaPro.

Après la récupération d'hexachloroplatinate d'ammonium, du Pt/C neuf peut-être produit et de nouvelles électrodes pourraient être fabriquées en utilisant ce sel Pt recyclé [203]. Le procédé d'imprégnation réduction (IR) [40] a été choisi afin de modéliser la resynthèse de catalyseurs Pt/C dans le scénario (2) pour deux raisons. Premièrement, cette méthode est très efficace (rendement supérieur à 99% à partir du sel H_2PtCl_6). De plus, une ACV réalisée sous certaines conditions a montré le faible impact environnemental de ce type de synthèse en comparaison aux autres voies (Annexe 3.2).

On a donc supposé dans un premier temps que l'hexachloroplatinate d'ammonium pouvait être utilisé pour la synthèse de Pt/C par la voie IR avec un rendement proche de 100%.

Les modèles des scénarios d'incinération (1) et le scénario comprenant le procédé de recyclage (2) selon l'alternative B, sont décrits sur la Figure 81. Les produits sont représentés par des rectangles et les processus par des cases arrondies. Les produits et procédés initialement présents dans EcoInvent sont colorés, tandis que les nouveaux modules créés sont représentés en blanc. Les lignes continues représentent les flux élémentaires des matières premières (RM), d'énergie (E) et les émissions (Em), les lignes pointillées représentent les connexions logiques entre les différents produits et procédés. Le flux principal de platine, y compris les processus de recyclage est représenté par une ligne en pointillés gras.

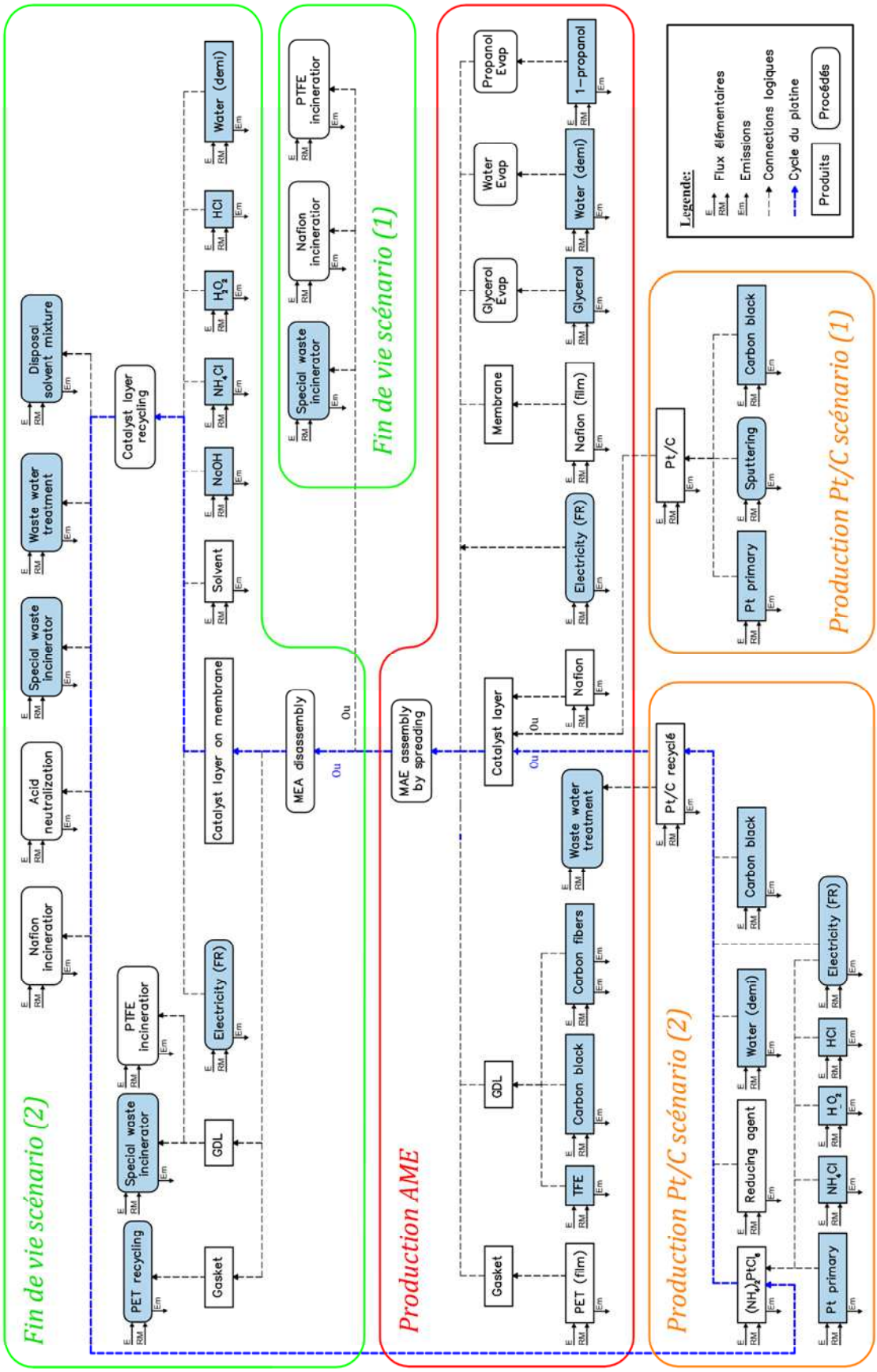

Figure 81 : Schéma détaillé des modèles globaux de cycle de vie d'AME établis pour les scénarios (1) et (2) en considérant l'alternative B.

2.3. Etape 3 : Evaluation des impacts : méthodes de caractérisation et catégories d'impacts

Les impacts sont évalués selon la méthode CML-IA V3.02 et ses indicateurs d'impact associés. Les catégories d'impacts évaluées et leurs unités caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 48. Les impacts environnementaux évalués avec l'ACV sont des impacts potentiels. En effet, ils sont déterminés à partir de références de produits ou procédés, à des échelles données et pour certaines localisations (pays ou région).

Catégorie d'impact	Unité	Abréviation
Abiotic depletion	(kg Sb eq)	A-depl
Abiotic depletion fossil fuels	(MJ)	A-depl FF
Acidification	(kg SO_2 eq)	Acid
Eutrophication	(kg PO_4^{3-} eq)	Eutroph
Global warming potential	(kg CO_2 eq)	GWP
Ozone layer depletion	(kg CFC-11 eq)	ODP
Photochemical oxidation	(kg C_2H_4)	Ph-O
Human toxicity	(kg 1.4-DB eq)	HT
Fresh water aquatic ecotoxicity	(kg 1,4-DB eq)	FW-ecotox
Marine aquatic ecotoxicity	(kg 1.4-DB eq)	M-ecotox
Terrestrial ecotoxicity	(kg 1.4-DB eq)	T-ecotox

Tableau 48 : Catégories d'impacts analysées avec la méthode CML-IA baseline V3.02.

Cette étape concerne la classification et la caractérisation des impacts.

La classification permet d'attribuer les résultats de l'inventaire du cycle de vie aux catégories d'impacts sélectionnées.

Le calcul de chaque indicateur par catégorie d'impact constitue la caractérisation. Elle se base sur les résultats de l'inventaire de cycle de vie (ICV) et est effectuée par conversion des résultats de l'ICV en impacts via les facteurs de caractérisation.

L'équation suivante présente le calcul des impacts par catégorie I_{cat} pour plusieurs produits P :

$$I_{cat} = \sum_{P} I_{cat}^{P} \times m_P \qquad \textbf{Équation [56]}$$

Avec I_{cat}^{P}, l'impact du produit P pour la catégorie et m_P, la masse de produit P. En ce qui concerne les méthodes de type Midpoint, les impacts calculés sont exprimés en équivalent d'une molécule ou d'un élément de référence voir Tableau 48.

Ces résultats peuvent être comparés à un impact de référence comme celui d'habitants d'une région donnée (Pays, union de pays, monde…), durant une période donnée. L'équation suivante présente le calcul d'impact normalisé par catégorie $I_{Cat}^{normalisé}$ (sans dimension) :

$$I_{Cat}^{normalisé} = \frac{I_{cat}}{I_{région}} = I_{cat} \times F^{norm} \qquad \textbf{Équation [57]}$$

Avec $I_{région}$, l'impact des habitants d'une région donnée et F^{norm}, le facteur de normalisation.

La plupart des méthodes de calculs d'impact comportent un module, permettent la conversion de l'impact d'une catégorie exprimé dans des unités de référence, en un score unique en points. Les facteurs de conversion définis par les développeurs des méthodes dépendent de leurs appréciations. En effet, le processus de pondération d'impacts de catégories différentes dans un but de comparaison pourrait se révéler très complexe. Il faudrait dans ce cas modéliser les importances relatives des catégories à long terme ce qui compte tenu des moyens actuels semble difficilement réalisable.

Il est cependant important d'attribuer une importance relative entre les catégories d'impact. Afin d'aider à la sélection des catégories étudiées pour les CdV considérés, les scores normalisés de chaque type d'impact calculés selon la méthode CML ont été comparés à la somme des scores de toutes les catégories selon l'équation suivante :

$$\%P = \frac{I_{Cat}^{normalisé}}{\sum_{cat} I_{cat}^{normalisé}} \qquad \textbf{Équation [58]}$$

Plusieurs scénarios ont été effectués et les résultats sont présentés dans la partie 3 suivante.

3. Résultats obtenus à partir de CCMs Pt/C

L'incinération de tous les composants a été choisie comme option de fin de vie dans le scénario (1). Dans le scénario (2), le platine est récupéré par une des quatre alternatives du procédé hydrométallurgique développées, alors que les autres composants sont incinérés (membrane et couches de diffusion) ou recyclés (support PET) en fin de vie d'AME. Le scénario (1) a donc été modélisé en boucle ouverte, ainsi du platine primaire est utilisé pour l'étape de production (métal raffiné en sortie de procédé). Pour le scénario (2), un cycle partiellement fermé a été établi entre la production et la fin de vie, ainsi le recyclage du Pt est comptabilisé en impact évité. Par conséquent, le platine utilisé pour la phase de production comprend un mélange entre le métal recyclé (lors de l'étape de fin de vie d'AME) et le platine primaire. Les taux de platine primaire et secondaire sont calculés en fonction de l'efficacité de récupération de platine dans la phase de fin de vie.

Le platine d'Afrique du Sud est extrait avec deux autres platinoïdes (le palladium et le rhodium), et d'autres métaux en plus faibles concentrations. En Russie, les platinoïdes sont co-extraits avec deux autres métaux présents en plus grandes concentrations dans le minerai (le nickel et le cuivre) qui sont également valorisés. Une série de procédés de concentrations gravitaires et procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques permet le raffinage des métaux. Les impacts de ces opérations sont alloués suivant la valeur économiques moyenne des métaux extraits entre 1989 et 2003 [204]. L'impact du platine est calculé en considérant une purification selon les deux types de raffineries : Bushveld (Afrique du Sud) et Noril'sk (Russie). La production mondiale de platine est considérée comme étant assurée pour 78% par l'Afrique du Sud et 22% par la Russie.

3.1. Identification des étapes impactantes du scénario (1)

L'impact a été évalué pour chaque produit et processus compris dans le scénario (1), en utilisant la méthode de caractérisation Midpoint CML-IA baseline V3.02 . La part des étapes les plus impactantes dans l'impact global est résumé sur la Figure 82.

Les résultats montrent que la production de platine (platine primaire en tant que matière première) représente la majeure partie des impacts sur le cycle de vie d'AME pour presque toutes les catégories d'impacts prises en compte, sauf les deux suivantes : "*GWP*" et "*ODP*". Le second facteur principal est la production de tétrafluoroéthylène (TFE), principalement utilisé dans l'étape de fabrication de la membrane, qui contribue à chaque impact et représente respectivement 40% et plus de 99% du total des impacts pour les catégories GWP et ODP. En effet des fluorocarbures sont émis vers l'atmosphère lors de la fabrication de TFE, ces gaz ont un grand potentiel d'effet de serre et provoquent la destruction d'ozone stratosphérique.

L'extraction de platine et sa purification par voies pyrométallurgiques et hydrométallurgiques ont un impact très important sur l'environnement. En effet ces opérations entraînent des émissions de métaux lourds (béryllium, mercure, nickel, sélénium ...) vers les milieux aquatiques et des émissions d'oxydes d'azote, de fluorure d'hydrogène et de dioxyde de soufre vers l'atmosphère (inventaire EcoInvent).

Par conséquent, la récupération du platine est la première solution pour la réduction des impacts environnementaux du cycle de vie (production et fin de vie) et du coût des AME, en prévision d'une production à grande échelle. Ainsi, la récupération du catalyseur doit être prise en compte en priorité avant le recyclage des autres composants. Les mêmes tendances ont été observées après calcul des impacts selon la méthode ReCIPe Midpoints (H) V1.11 (Annexe 3.3).

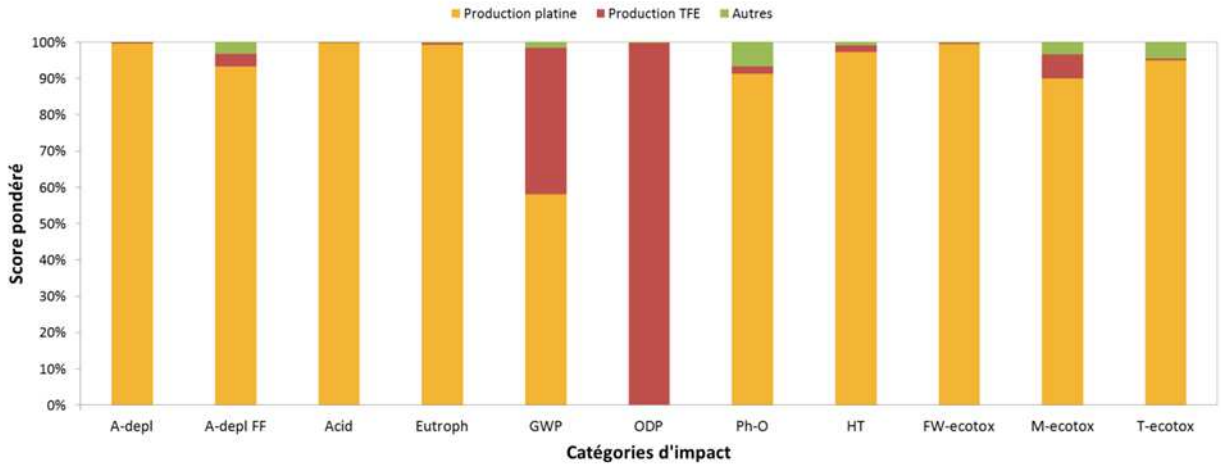

Figure 82 : Identification des étapes impactantes du cycle de vie d'AME de PEMFC selon la méthode CML.

3.2. Choix des catégories d'impact

Les quatre alternatives de recyclage du platine intégrées au scénario (2) de cycle de vie ont été comparées. Les résultats obtenus pour toutes les catégories d'impact ont été pondérés selon la méthode CML-IA V3.02 afin de convertir les unités d'impact en points. Les parts de chaque catégorie dans le score final (%P) sont présentées dans le Tableau 49 pour l'alternative B. La même procédure a été appliquée pour les résultats calculés selon la méthode ReCIPe Midpoints (H) V1.11 à titre de comparaison avec la méthode CML. Afin de faciliter la lecture, les catégories de la méthode ReCIPe ont été placées sur les mêmes lignes que leur équivalente CML dans le Tableau 49.

Les résultats montrent que selon la méthode CML, les trois catégories d'impact les plus affectées sont les suivantes : "*acidification*", "*FW-ecotox*" et "*M-ecotox*". Les pondérations réalisées pour les trois autres scénarios de recyclage montrent que ces catégories sont également les plus impactées.

En plus de ces indicateurs, la catégorie "*abiotic depletion*" a aussi été sélectionnée afin de prendre en compte l'épuisement des métaux du fait de l'utilisation de platine. Enfin, les catégories "GWP" et "ODP" ont également été choisies dans le but de considérer les émissions de fluorocarbones causés par la fabrication et l'incinération du Nafion®.

CML-IA V3.02		ReCIPe Midpoints (H) V1.11	
Catégorie d'impact	**%P**	**Catégorie d'impact**	**%P**
Abiotic depletion	0,9%	Metal depletion	12%
Abiotic depletion (fossil fuels)	0,5%	Fossil depletion	1%
Acidification	4%	Terrestrial acidification	5%
Eutrophication	0,7%	Fresh water eutrophication	13%
/	/	Marine eutrophication	0,1%
Global warming potential	0,9%	Climate change	1%
Ozone layer depletion	0,8%	Ozone depletion	7%
Photochemical oxidation	0,6%	Photochemical oxidant formation	0,4%
Human toxicity	0,4%	Human toxicity	14%
Fresh water aquatic ecotoxicity	6%	Fresh water ecotoxicity	22%
Marine aquatic ecotoxicity	86%	Marine ecotoxicity	24%
Terrestrial ecotoxicity	<0,1%	Terrestrial ecotoxicity	0,1%
/	/	Ionising radiation	0,1%
/	/	Particulate matter formation	3%

Tableau 49 : Part des catégories dans le score d'impact normalisé selon les méthodes CML-IA baseline V3.02 et ReCIPe Midpoints (H) V1.11 pour le scénario (2 alternative B) de cycle de vie d'AME.

En comparant les résultats avec ceux issus de la méthode ReCIPe, la part de l'impact sur le milieu marin baisse de 86 % pour la catégorie "*MA-ecotox*" à 24% pour la catégorie "*marine ecotoxicity*". En contrepartie, les parts des catégories "*metal depletion*", "fresh water eutrophication", "ozone depletion", "*human toxicity*" et "*fresh water ecotoxicity*" *de la méthode ReCIPe* sont respectivement plus importantes que celle des catégories "*abiotic depletion*", "eutrophication", "ozone layer depletion", "human toxicity" et "fresh water aquatic ecotoxicity" de la méthode CML. Les catégories "*ionising radiation"* et *"particulate matter formation"* n'ont pas d'équivalent selon la méthode CML-IA V3.02.

Mis à part les impacts sur l'eutrophisation, l'émission de produits toxiques pour l'homme et le changement climatique, les catégories les plus impactées selon la méthode ReCIPe sont les mêmes que pour la méthode CML.

3.3. Comparaison des quatre alternatives de recyclage du scénario (2)

Afin de les comparer, les quatre alternatives de récupération étudiées (A, B, C, et D) ont été considérées en fin de vie d'AME dans le scénario (2) de CdV d'AME. Les impacts environnementaux calculés sont comparés sur la Figure 83 pour les six catégories précédemment sélectionnées.

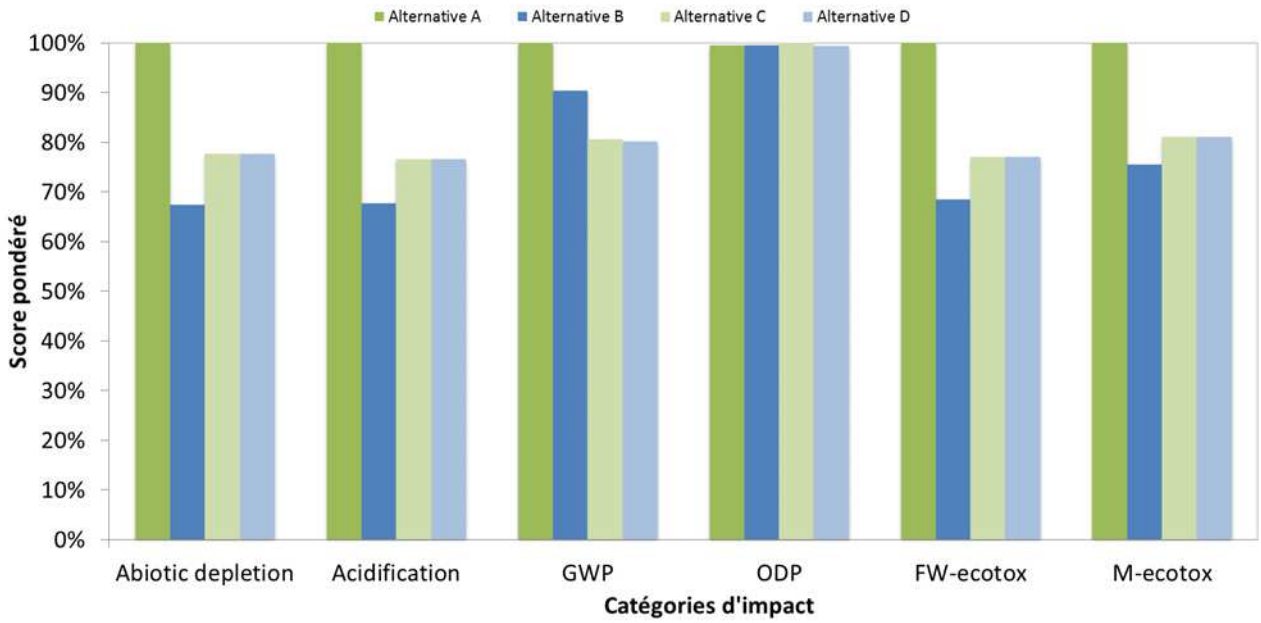

Figure 83 : Analyse d'impact du cycle de vie d'AME de PEMFC considérant la production et le scénario de fin de vie (2) selon les alternatives (A, B, C et D).

La récupération suivant l'alternative B semble être la moins impactante, alors que le processus de A est le plus impactant des quatre. En effet, pour les trois catégories les plus touchées: "*acidification*", "*FW-ecotox*" et "*M-ecotox*", les scores d'impact du cycle de vie d'AME sont les plus bas dans le cas du recyclage du platine avec le processus de B et les plus élevés avec l'alternative A. Cependant, l'alternative B est plus impactante que les scénarios de recyclage C et D en ce qui concerne l'émission de gaz à effet de serre.

De plus, les processus C et D ont les mêmes impacts environnementaux pour toutes les catégories étudiées. Or, comme mentionné précédemment, le dégagement de NO_x lors de la lixiviation du Pt n'a pas été pris en compte dans les ICV des scénarios (2-A) et (2-C).

Les mêmes tendances ont été observées pour les six catégories de la méthode ReCIPe correspondant à celles étudiées selon la méthode CML.

D'après ces remarques, il est plus judicieux d'utiliser le mélange HCl/H_2O_2 (alternatives B et D) que le mélange HCl/HNO_3 (alternatives A et C) pour la lixiviation du platine. Seules les alternatives B et D seront donc considérées dans la suite de cette étude.

Mis à part le cas de la catégorie "*ODP*", essentiellement affectée par la production de la membrane, le rapport des impacts environnementaux des cycles de vies d'AME dépend essentiellement de l'efficacité de récupération du Pt (Chapitre 3 - Tableau 26). En effet, plus le Pt est récupéré efficacement en fin de vie, plus son utilisation compense la consommation de Pt primaire lors de l'étape de production d'AME. En effet d'après les résultats d'ACV du scénario (1) (Figure 82), la production de platine primaire est nettement plus influente que toutes les autres étapes de la fabrication d'AME. Les impacts du fonctionnement des procédés de recyclage sont donc très faibles sur le cycle de vie d'AME considéré.

3.4. Comparaison des deux scénarios de fin de vie (1) et (2)

Les résultats obtenus pour le scénario (1) et le scénario de recyclage (2) selon l'alternative B ont été comparés afin d'analyser l'effet du recyclage du platine sur l'impact environnemental des étapes de production et fin de vie d'AME de PEMFC. Les résultats pour les six catégories sélectionnées sont regroupés sur la Figure 84.

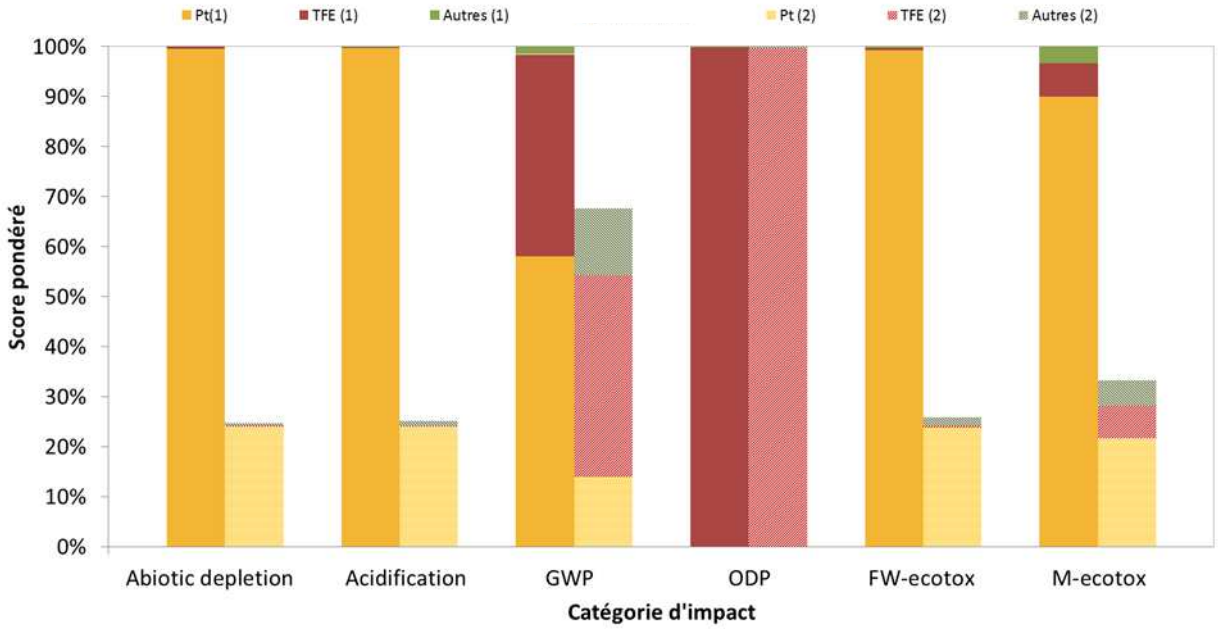

Figure 84 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative B.

La comparaison des scénarios (1) et (2) montre que le recyclage du platine permet une réduction de plus de 60% de l'impact environnemental pour les catégories : "*AD*", "acidification" "*FW-ecotox*" et "*M-ecotox*". Cette réduction est due à la diminution de la quantité de platine primaire utilisée pour la synthèse de catalyseurs. Le recyclage du platine selon l'alternative B provoque une réduction d'environ 30% des émissions de gaz à effet de serre. Enfin ce recyclage a très peu d'influence sur la catégorie "*ODP*" qui est très majoritairement impactée par la production de Nafion®.

Le recyclage du platine permettrait une forte réduction de l'impact environnemental du cycle de vie d'AME de PEMFC. Cependant, la part de la production de ce métal reste très importante vis-à-vis de l'impact global. L'amélioration des efficacités des différents procédés de récupération permettrait de réduire d'avantage les impacts liés à la production de platine primaire.

4. Approfondissement du scénario (2)

Le modèle de scénario (2) d'ACV comprenant une récupération du Pt en fin de vie a été établi à partir de données expérimentales sur le traitement de CCM produites par Paxitech.

Cependant, dans le but de réduire la charge en platine, l'utilisation de catalyseurs multimétalliques est prévue par l'USDOE [9] (teneurs massiques regroupées dans le Tableau 50).

De plus, la surface des membranes (SM) contenues dans les CCM commerciales, est nettement supérieure à la surface active (SA). Or dans une optique industrielle de réduction des consommations de matière et d'énergie, ces deux surfaces seront très proches.

Catalyseur	Teneur	Charge (mg.cm^{-2})	Masse/AME (mg.25cm^{-2})
Pt	73%	0,150	3,75
Co	24%	0,049	1,23
Mn	2%	0,004	0,10

Tableau 50 : Charges en catalyseurs prévue dans les PEMFC par l'USDOE.

Le modèle du scénario (2) réalisé sur SimaPro a été modifié afin de considérer les modifications de composition des AME.

Ensuite l'impact des environnemental des procédés a été détaillé afin d'étudier l'effet de la multiplication de certaines étapes sur l'impact du CdV d'AME.

4.1. Baisse de la charge en platine

La simulation des impacts du cycle de vie d'AME de PEMFC a été réalisée en considérant une charge de platine dans les AME de 0,15 mg.cm^{-2} [9]. La réduction de la charge en platine doit cependant être accompagnée de l'utilisation de cobalt (0,05 mg.cm^{-2}) et de manganèse (0,004 mg.cm^{-2}) afin de maintenir les performances électrochimiques des catalyseurs.

Les calculs ont été réitérés en conservant les impacts des procédés de récupération B et D par surface d'AME traité. En effet comme expliqué dans le Chapitre 2, un AME de 25 cm^2 de couche active peut être traité par environ 12,5 mL de lixiviat, ce volume dépend donc de la quantité d'AME et non de la charge en platine. De plus, l'hypothèse a été émise que les catalyseurs PtCo/C peuvent être produits par la voie d'imprégnation réduction sans modification de l'impact de ce procédé de synthèse ramené à la quantité de catalyseur produit. Les impacts des étapes majoritaires du scénario de réduction de la quantité de platine calculés avec la méthode CML sont regroupés sur la Figure 85. Les impacts de la production de cobalt et de manganèse, pondérés par rapport aux impacts des CdV d' AME sont regroupés dans le Tableau 51.

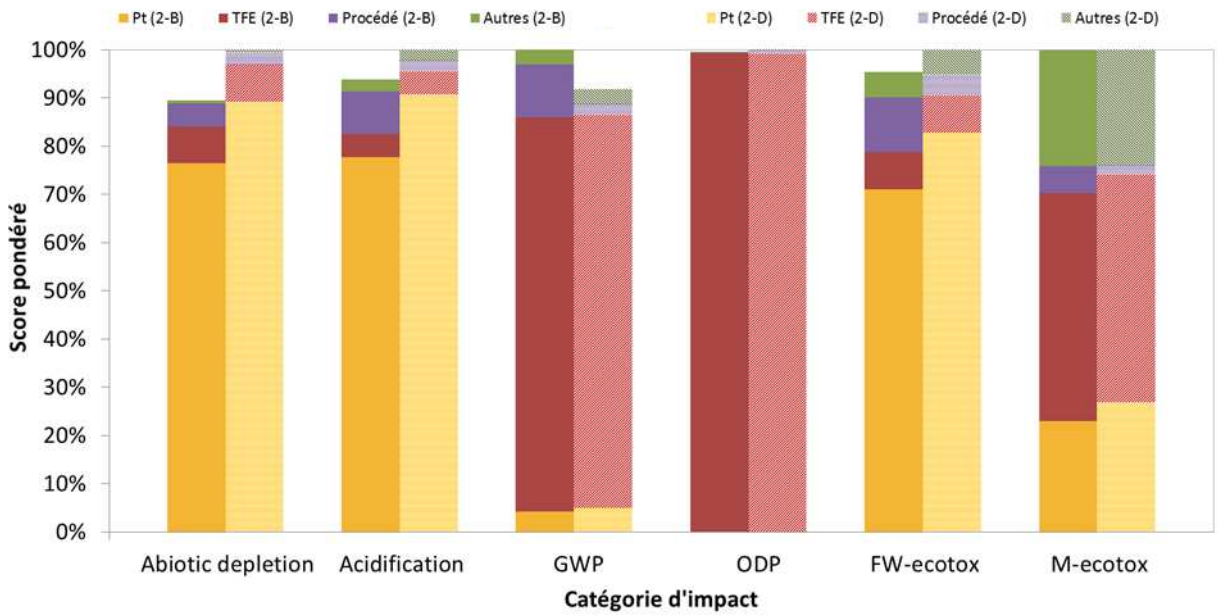

Figure 85 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, SM/SA = 1,4 cm².cm^{-2}données CCM Paxitech).

En comparaison avec la Figure 84, les résultats sur la Figure 85 montrent que la réduction de la charge en platine entraîne une augmentation significative des parts de la production de TFE et des procédés de recyclage du platine dans l'impact du CdV d'AME. Dans le cas d'une réduction de la charge en platine la part du Nafion dans les impacts du cycle de vie d'AME devient comparable à celle du platine. En effet, même si l'impact de la production de platine reste majoritaire pour les catégories : "*Abiotic Depletion*", "acidification" et "*FW-ecotox*". L'impact de la production de TFE devient majoritaire pour la catégorie "*M-ecotox*".

De plus, la part des autres étapes (Autres) deviendrait significative pour la catégorie "*M-ecotox*". Cette part est majoritairement liée à l'impact de l'incinération de la membrane en fin de vie (modélisé par le module : "*Waste polyvinylfluoride*").

Par ailleurs, le Tableau 51 montre que l'augmentation des impacts environnementaux du CdV d'AME liés aux utilisations de cobalt et de manganèse est négligeable. En effet elles représentent moins de 0,1% des impacts des scénarios (2)-B et (2)-C pour toutes les catégories considérées. Par ailleurs, l'impact de la production de manganèse est très faible vis-à-vis de la production de cobalt, en considérant les teneurs massiques préconisés par l'USDOE (rapport massique Co/Mn = 12). Les utilisations de ces métaux ne seront donc pas considérées dans la suite de l'ACV.

Dans un but de pertinence, la charge de platine de 0,15 mg.cm^{-2} plus représentative que celle des AME Paxitech (1 mg.cm^{-2}) sera conservée dans la suite de cette étude.

Catégorie d'impact	Parts des métaux Co et Mn dans les catégories d'impact		Rapport des impacts Co/Mn
	Scénario (2)-B	Scénario (2)-D	
Abiotic depletion	**0,0033%**	**0,0030%**	**86,8**
Acidification	**0,0039%**	**0,0037%**	**44,9**
GWP	**0,0021%**	**0,0023%**	**34,8**
ODP	**0,0000%**	**0,0000%**	**39,0**
FW-ecotox	**0,0059%**	**0,0056%**	**1,8**
M-ecotox	**0,0023%**	**0,0023%**	**7,4**
Abiotic depletion (fossil fuels)	0,0066%	0,0103%	33,0
Eutrophication	0,0094%	0,0103%	39,5
Human toxicity	0,0009%	0,0009%	34,5
Photochemical oxidation	0,0043%	0,0043%	9,0
T-ecotox	0,0081%	0,0092%	33,0

Tableau 51 : Part du cobalt dans les catégories d'impact de méthode CML-IA baseline V3.02 pour les alternatives B et D du scénario (2) de cycle de vie d'AME.

4.2. Baisse de la surface de la membrane

Le rapport surface de la membrane/surface de couche active (SM/SA) qui est de 1,4 $cm^2.cm^{-2}$ pour les CCM Paxitech sera certainement plus proche de 1 pour les AME susceptibles d'être produits à plus grande échelle. Cette différence a donc été considérée puis les impacts environnementaux des scénarios de CdV d' AME (2-B) et (2-D) ont été réévalués, les résultats pondérés par rapport aux impacts du scénario (2-D) sont regroupés sur la Figure 86.

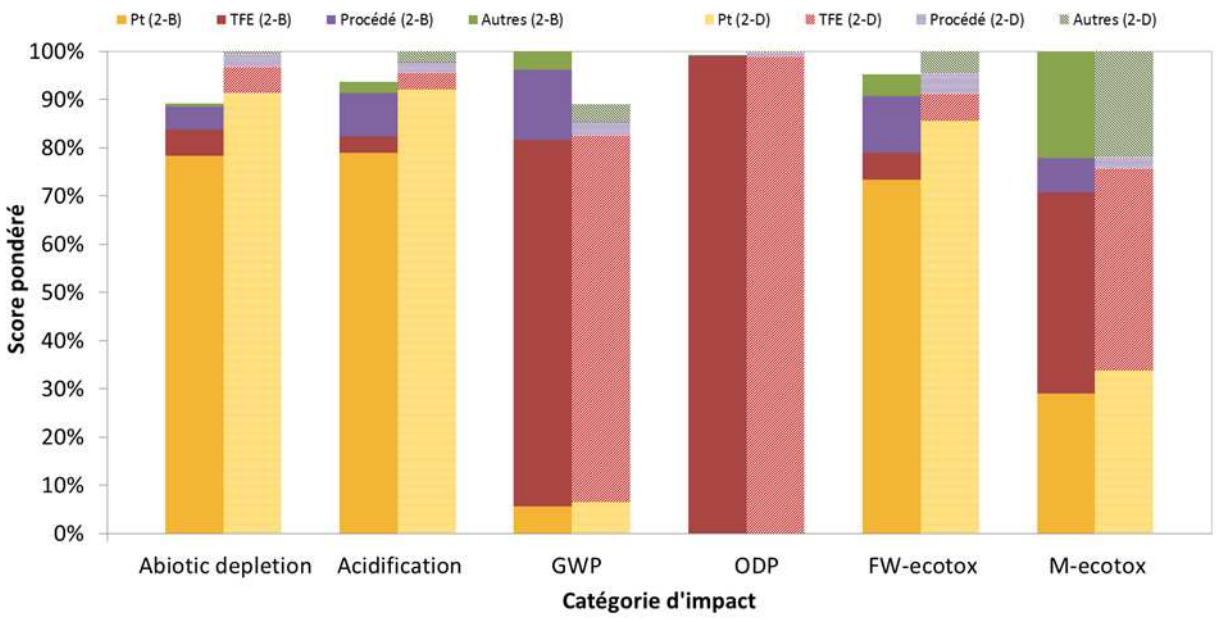

Figure 86 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 $mg.cm^{-2}$, SM/SA = 1 $cm^2.cm^{-2}$, données CCM Paxitech).

En comparant les résultats obtenus sur les Figure 85 et Figure 86, la réduction du rapport SM/SA de 1,4 à 1 $cm^2.cm^{-2}$ entraîne un baisse très faible de l'impact environnemental de la production de Nafion® qui ne change pas significativement la répartition des parts des étapes dans les impacts du CdV d'AME. De ce fait, pour des raisons de simplification, ce rapport sera fixé à 1 pour la suite de cette étude environnementale.

Les études suivantes ont montré que si une composition d'AME prévue par l'USDOE était considérée, la part du fonctionnement des procédés de récupération du Pt deviendrait significative au niveau de l'impact du CdV d'AME. Des changements au sein des procédés nécessaires à l'amélioration du rendement de récupération en Pt pourraient donc provoquer une hausse de l'impact environnemental du CdV considéré. Une étude a donc été conduite afin de vérifier l'effet environnemental d'une éventuelle augmentation des rendements de récupération en platine.

4.3. Influence de la modification des procédés de récupération sur l'impact du CdV d'AME

Une analyse des résultats d'impacts des procédés de recyclage envisagés a permis d'étudier l'influence de chaque processus de récupération. Les scores obtenus ont été comparés à l'impact du module de recyclage du platine à partir de catalyseurs automobiles par la voie pyrométallurgique modélisé par EcoInvent (P). Ce processus prend en compte les étapes suivantes :

- transport des catalyseurs (0,25% en masse de PGM) vers une usine de traitement européenne,
- traitement : broyage, fonte des métaux et récupération dans un métal collecteur (Cu).

Les parts des étapes les plus impactantes des procédés sont représentées sur la Figure 87.

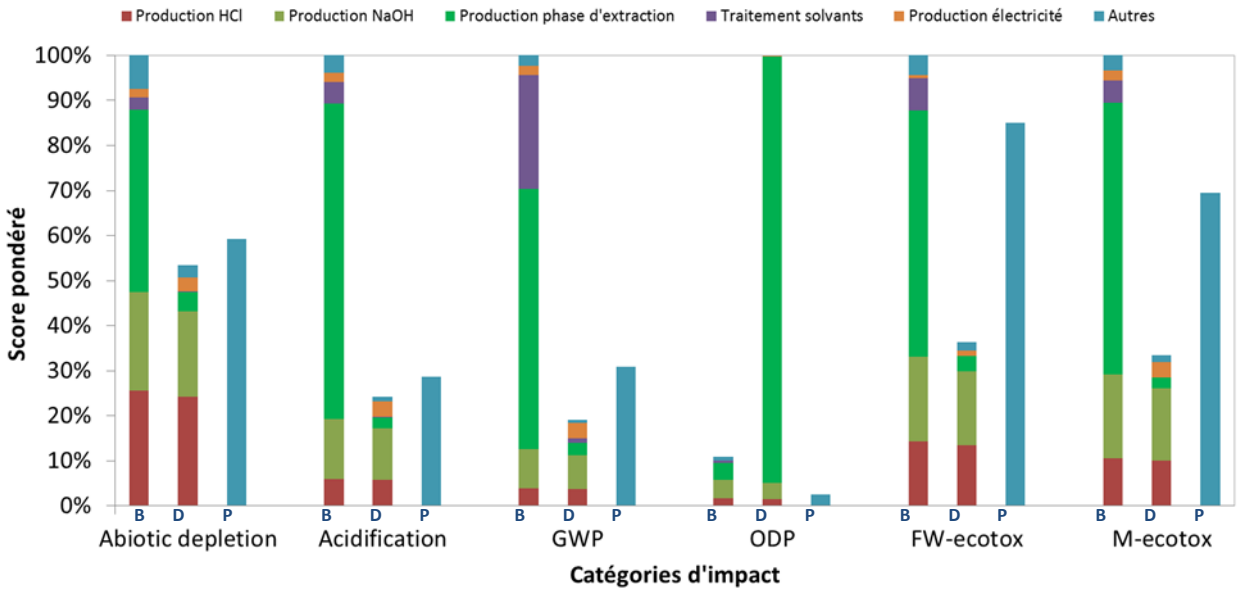

Figure 87 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives P, B et D.

En considérant uniquement les impacts engendrés par le fonctionnement des procédés par masse de platine en entrée (Figure 87), le procédé B est plus impactant que le D pour 5 des 6 catégories d'impact étudiées. Le procédé D a un impact environ dix fois supérieur au processus B pour la catégorie "*ODP*".
D'après la Figure 87, l'impact des procédés de recyclage selon l'alternative B est surtout dû à l'étape de séparation (production et traitement de l'extractant et du diluant). En revanche les impacts du procédé D sont principalement causés par l'utilisation d'acide chlorhydrique et de soude (neutralisation de l'acide et régénération des résines). Cependant, la production de résines impacte très fortement la catégorie ODP.
L'augmentation des rendements des procédés nécessiterait une augmentation du nombre d'étages de séparation. Cette modification entraînerait une hausse de l'impact du fonctionnement du procédé de récupération qui serait faible pour l'alternative D et forte pour la voie B. L'augmentation du nombre d'étapes des procédés semble donc être une option intéressante afin de réduire l'impact environnemental du CdV d'AME de PEMFC.

Ces résultats montrent par ailleurs que l'utilisation de résines pour la séparation du platine contenu dans le lixiviat pourrait permettre une réduction de l'impact du procédé de récupération D si le recyclage des lixiviats était possible (réduction de l'impact de production de NaOH et HCl). Cette remarque est valable pour les solvants organiques dans le cas où ils peuvent être recyclés dans le procédé B.
A titre de comparaison, l'impact environnemental du procédé D est inférieur à l'étape de récupération du platine dans du cuivre par voie pyrométallurgique (procédé P Figure 87). Donc si les rendements du procédé D sont améliorés, cette voie de récupération serait surement moins impactante qu'une éventuelle voie de récupération par des processus pyro et hydrométallurgiques combinés. Par contre, si le recyclage des solvants et des réactifs utilisés dans l'alternative B ne sont pas assurés, l'impact environnemental du fonctionnement de cette voie de récupération est supérieur à celui de l'étape pyrométallurgique. Cependant, les étapes de purification nécessaires à la séparation du platine ne sont pas prises en compte dans ce module de production de platine secondaire. De plus les émissions de gaz fluorocarbonés (combustion du PTFE et du Nafion®) devraient être considérées en cas de traitement direct d'AME par voie pyrométallurgique. Le module qui a été utilisé pour la modélisation des impacts environnementaux du CdV de PEMFC ([188]) n'est donc pas complet.

5. Modifications du procédé de récupération du Pt

Le procédé de récupération du Pt développé a été modifié afin d'intégrer les étapes ayant été modélisées en se basant sur des hypothèses :

- séparation Pt/Co (AME PtCo/C fournies par le CEA),
- synthèse de catalyseurs,
- dissolution éventuelle du fluoropolymère.

Les modélisations des impacts de ces modifications sont présentées dans la partie suivante.

5.1. Augmentation du nombre d'étages de séparation

Le modèle précédent a été mis à jour en considérant les expérimentations réalisées en laboratoire à partir d'**AME produites par le CEA**. Afin d'améliorer l'efficacité de séparation, le nombre d'étages a été augmenté par rapport aux essais de récupération du platine à partir de CCM fournies par Paxitech. Les taux de récupération en platine obtenus (Chapitre 3 - Tableau 42) ont été utilisés pour la modélisation environnementale. Dans ce modèle, les opérations suivantes ont été considérées :

1. lixiviation directe des AME sans délamination,
2. séparation des métaux par résine ou solvant,
3. récupération du Pt sous forme $(NH_4)_2PtCl_6$,
4. production de catalyseurs par la méthode IR.

Les charges en catalyseurs étant confidentielles, la teneur en platine a été fixée à 0,15 $mg.cm^{-2}$ et il a été considéré que 25 cm^2 de couche active pouvait être traitée par 12,5 mL de lixiviat. Les scores d'impact pondérés par rapport au scénario (2-D) sont regroupés sur la Figure 88.

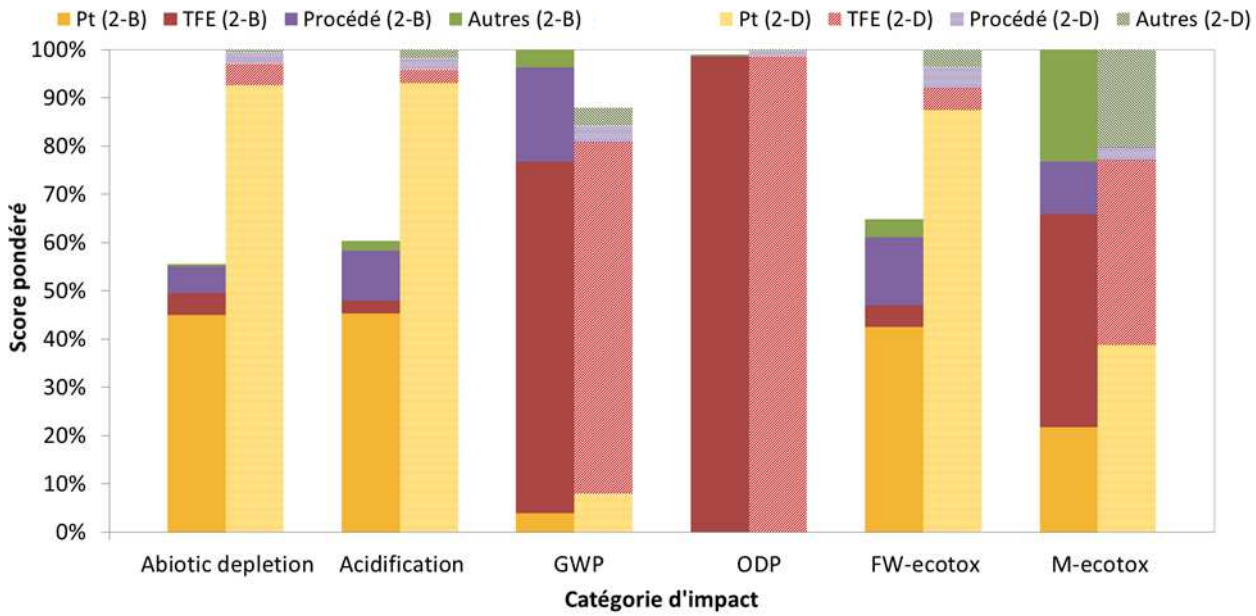

Figure 88 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 $mg.cm^{-2}$, SM/SA = 1, données AME CEA).

Les résultats montrent que pour le scénario (2-B), les parts des procédés dans l'impact global du CdV d'AME sont plus importantes que pour les AME Paxitech (Figure 85). Ceci est dû au fait que l'impact du CdV d'AME a diminué du fait de l'amélioration de l'efficacité de récupération du Pt. De plus les impacts des procédés ont augmenté du fait de la mise en place d'étages de séparation supplémentaires.
Les proportions des différentes étapes du CdV selon le scénario (2)-D n'ont pas significativement changé par rapport aux résultats de l'étude précédente (Figure 85). En effet, la part de l'impact de la production de Pt a augmenté du fait de la baisse de rendement du procédé de récupération de 72 à 65%. De plus la part de l'impact du fonctionnement des procédés de récupération du Pt a faiblement augmenté du fait de l'ajout des étages de séparation supplémentaires.

Les variations de rendements des CdV d'AME expliquent l'augmentation de la différence d'impact environnemental entre les alternatives de récupération B et D.

L'étape de synthèse directe de nouveaux catalyseurs n'a pas été réalisée expérimentalement. Les rendements et les impacts de ces étapes n'ont donc pas été considérés dans le scénario de recyclage du platine. De plus, l'étape de dissolution de la membrane, nécessaire en cas de migration importante du platine vers la membrane n'a pas été considérée dans cette étude. Ces deux étapes ont donc été intégrées au scénario (2) du CdV d'AME dont les impacts ont été réévalués.

5.2. Synthèse de catalyseurs

La synthèse directe de catalyseurs a été modélisée sur SimaPro comme alternative à l'étape de précipitation. Les essais en laboratoire ont permis de montrer que les synthèses suivantes étaient réalisables à partir de solutions de régénération :

- réduction dans l'eau avec tensioactif (IR+t),
- synthèse polyols.

L'impact du fonctionnement des procédés de production de catalyseurs a donc été modélisé pour comparer ces voies de synthèse. De même que pour la première ACV (Annexe 3.2) cette étude a été réalisée sans tenir compte de l'impact de production du Pt et en considérant l'unité fonctionnelle suivante : **production de 1 kg de nanoparticules de platine.** Les consommations de matière et d'énergie relevées lors des expérimentations utilisées pour la modélisation sur SimaPro, sont regroupés dans le Tableau 52 pour 1 kg de nanoparticules produites.

Les impacts environnementaux des étapes les plus impactantes pondérés par rapport à ceux du traitement d'1 kg de Pt par la voie polyol sont représentés sur la Figure 89.

	Flux d'entrée		
	Produit/ Energie	**Alternative**	
		IR+t	**Polyols**
	Deionised water (kg)	2030	750
	Ethanol 95% without water (kg)	/	/
	Ethylene glycol (kg)	/	2200
	$NaBH_4$ (kg)	2	/
	$Na_3C_6H_5O_7$	4	/
	Ar (kg)	/	340
	H_2SO_4	9	9
	Electricity low voltage {RER} (MJ)	80	120000
	Flux de sortie		
	Déchets/ procédés de traitement	**Alternative**	
		IR+t	**Polyols**
Emissions de gaz	Argon (kg)	/	9
Effluents aqueux	Water (kg)	3000	1000
	Wastewater, average {CH} treatment of capacity 4.7E10l/year (m3)	3	1
Effluents organiques	Ethanol (kg)	/	0
	Ethylene glycol (kg)	/	2200
	Spent solvent mixture {GLO] (kg)	/	2200

Tableau 52 : Bilans de matière et d'énergie des procédés de synthèse de catalyseurs incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimée par kg de nanoparticules de Pt produites).

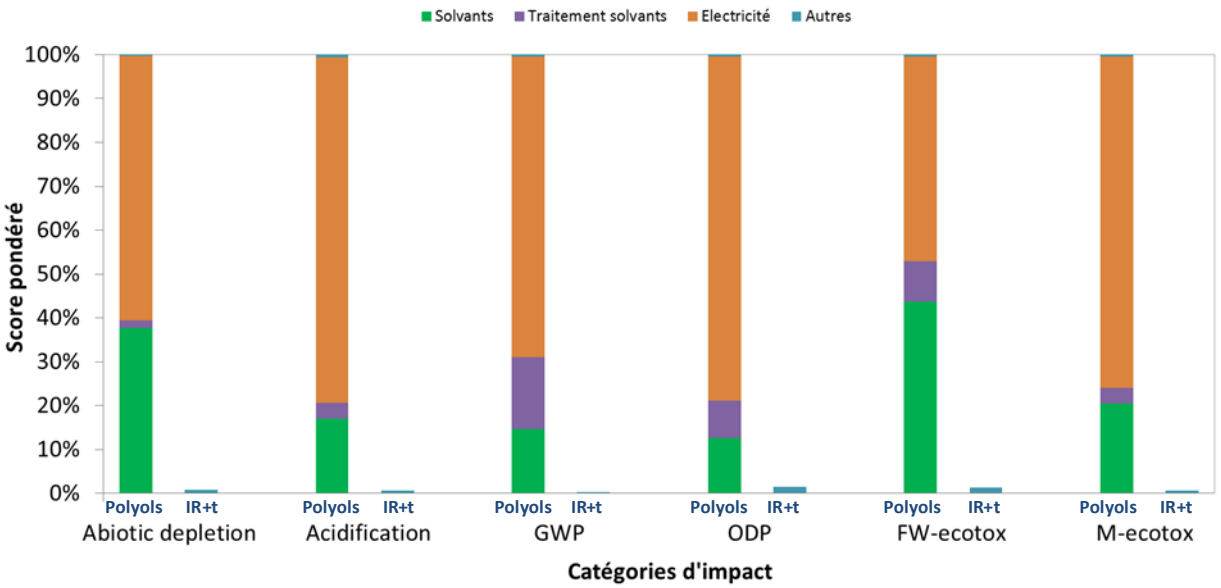

Figure 89 : Identification des étapes impactantes des procédés de synthèse de particules de platine par voie polyols (Polyols) et réduction dans l'eau (IR+t).

Les résultats montrent que dans le cadre de l'étude, la production de catalyseurs par la voie polyols est beaucoup plus impactante en comparaison à l'autre méthode. En effet les impacts environnementaux de cette voie sont environ 100 fois supérieurs à ceux de la voie IR+t.
Cependant d'après les résultats des caractérisations (Chapitre 3 - §5.1.2), dans les conditions des essais réalisés, la voie polyols est très efficace et permet l'obtention des catalyseurs de grande surface spécifique (particules d'environ 4 nm). Sa mise en œuvre permet donc une réduction de la masse de platine utilisée lors de l'étape de production des PEMFCs en comparaison à la voie IR+t. La production de Pt représentant une grande part des impacts liés à la production d'AME, la réduction de la quantité utilisée pourrait permettre de compenser l'augmentation de l'impact liée au fonctionnement de la voie de synthèse. Les catalyseurs produits selon la voie IR+t n'ayant pas pu être caractérisés ni électrochimiquement ni en AME, la voie polyol a été considérée dans la suite de l'étude environnementale.

Une grande partie de l'impact de la production de Pt/C par la voie polyols est due à la consommation électrique. Sa réduction n'a pas été étudiée, mais elle pourrait être envisagée. En effet les durées de mise à l'air et de dépôt (soit 32 h pour une durée totale de 38 h) auraient certainement pu être raccourcies.

Modification de la voie de recyclage du scénario de recyclage (2).
L'impact environnemental du CdV d'AME de PEMFC selon le scénario (2) a alors été réévalué en intégrant les consommations de matières et d'énergie associées et la variation de rendement engendrée par la production de catalyseur selon la voie polyol (Chapitre 3 - Tableau 42). Dans le cas de la séparation du platine par résine, la synthèse Pt/C peut être réalisée directement à partir des solutions de régénération, l'étape de précipitation n'a donc pas été intégrée au scénario (2-D). Les résultats obtenus pour les procédés de recyclage intégrant la séparation par solvant (Solv) et résine (Rés) sont regroupés sur la Figure 90. Afin de les différencier des scénarios (2-B) et (2-D), les scénarios intégrant la récupération du Pt et la synthèse de catalyseurs par la voie polyol seront respectivement nommés (2-Solv) et (2-Rés).

Les résultats montrent que le procédé polyols impacte très faiblement la catégorie ODP (moins de 1% de l'impact). En revanche, en considérant une consommation d'électricité de faible tension (< 1000 V) selon le mix européen, l'impact de la production de Pt/C représente une part significative de l'impact environnemental du CdV d'AME pour les cinq autres catégories (10% en moyenne).

Après intégration de la production de catalyseur selon la voie polyols, les résultats montrent que la voie de séparation (résine ou solvant) n'a pas une grande influence sur l'impact environnemental global de récupération du CdV d'AME. En effet, la séparation par solvant permet d'obtenir un meilleur rendement de récupération en Pt, mais elle entraîne une hausse de l'impact lié au fonctionnement du procédé (production des solvants organiques utilisés).

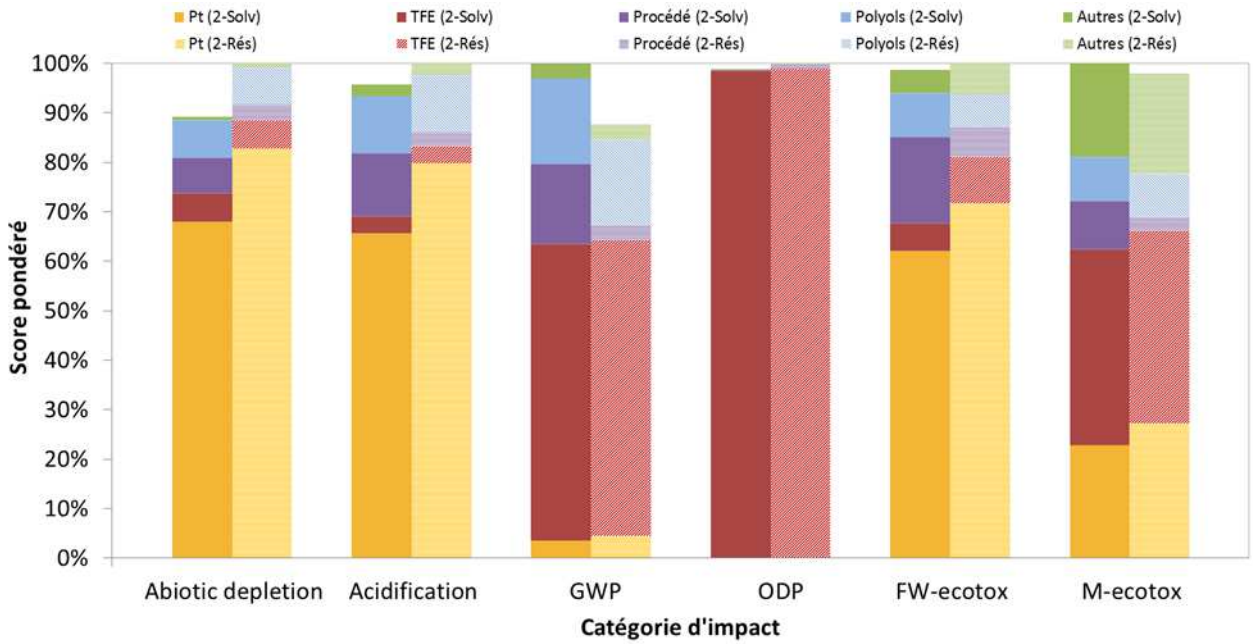

Figure 90 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D en considérant la synthèse de catalyseurs selon la méthode polyols (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, données AME CEA).

Cette étude pourrait être approfondie en réalisant une comparaison environnementale des voies de synthèse de catalyseurs d'après des données expérimentales (synthèse et caractérisations). Les catalyseurs pourraient être comparés selon l'unité fonctionnelle suivante : "synthétiser un catalyseur de PEMFC permettant de produire une certaine surface d'électrode".

5.3. Dissolution de la membrane

Une partie du platine présent dans les couches actives peut migrer vers la membrane lors du fonctionnement des piles à combustibles. Si cette quantité était non négligeable en comparaison à la masse initialement présente dans l'AME, le polymère constituant la membrane devrait éventuellement être dissous afin de faciliter la lixiviation des particules de platine. Deux principales techniques ont été développées pour dissoudre les membranes de PEMFC en fluoropolymère :

- la dissolution à chaud dans le diméthylsulfoxide (DMSO),
- la dissolution en autoclave dans un mélange eau/alcool.

De plus, la dissolution de la membrane permettrait d'éviter son incinération en fin de vie dans l'hypothèse d'une réutilisation pour une autre application. Les étapes suivantes ont donc été considérées afin de modéliser l'impact de la dissolution dans un solvant :

- dissolution dans un solvant,
- évaporation du solvant et récupération du fluoropolymère,
- condensation des solvants (refroidissement par de l'eau),
- incinération des solvants.

La dissolution de la membrane dans le mélange eau-50%vol/alcool a pu être réalisée expérimentalement en utilisant de l'éthanol et de l'isopropanol (impacts de production très proches selon la méthode CML). Le protocole associé au procédé utilisant le DMSO a été adapté de la littérature ([109]) par des membres de l'équipe Matériaux Interfaces Electrochimie (MIEL) du LEPMI. Ces procédés nécessitent une neutralisation préalable de la membrane dont la capacité en groupement acides est d'environ 1 meq.g^{-1} [199]. La quantité de solution de soude équivalente pour atteindre la neutralité a donc été calculée en considérant la réaction suivante (R représentant le squelette du fluoropolymère) :

$$RSO_3H + NaOH \rightarrow RSO_3Na + H_2O$$ **Réaction [41]**

Les quantités de matière ont été déterminées en considérant un ratio masse de Nafion®/masse de solution de Nafion® de 5% (concentrations des solutions commerciales de fluoropolymère). La consommation d'électricité du procédé de dissolution dans le DMSO n'ayant pu être mesurée, elle a été surestimée.

L'énergie nécessaire à l'évaporation des solvants a été estimée en sommant les chaleurs latentes et sensibles permettant leur évaporation depuis la température de 25 °C.

La condensation des solvants peut être effectuée par refroidissement à l'eau au travers un échangeur de chaleur. La consommation d'eau associée a été déterminée en considérant une élévation maximale de sa température de 10 °C. Le pompage de l'eau a été modelisé avec le module : *"Tap water {Europe without Switzerland}| tap water production, underground water without treatment"*.

Le traitement des solvants a été considéré avec le module d'incinération : *"Spent solvent mixture {GLO]"*.

A titre de comparaison, les impacts de l'incinération de la membrane ont également été modélisés selon le processus défini dans le Tableau 45.

Les consommations de matière et d'énergie liées à la mise en place de ces procédés ont été regroupées dans le Tableau 53. Ces données dépendant directement de la surface d'AME, les valeurs indiquées correspondent au traitement d'1 m^2 d'AME. Les impacts environnementaux calculés avec SimaPro ont été pondérés en fonction de l'impact du procédé Autoclave puis regroupés sur la Figure 91.

	Flux d'entrée			
	Produit/*Energie*	**Dissolution en autoclave**	**Alternative Dissolution DMSO**	**Incinération**
	Deionised water (kg)	8,4	5	/
	Ethanol (kg)	2,7	/	/
	Dymethylsulfoxide (kg)	/	7,5	/
	NaOH without water (kg)	0,01	0,01	/
	Electricity low voltage {RER} (MJ)	1500	40	/
	Flux de sortie			
	Déchets/*Procédés de traitement*	**Dissolution en autoclave**	**Alternative Dissolution DMSO**	**Incinération**
Effluents fluorés	Nafion® (kg)	/	/	0,36
	Nafion incinerator (kg)	/	/	0,36
Effluents aqueux	Water (kg)	8,4	5,0	/
	Wastewater, average {CH} treatment of capacity 4.7E10l/year (m3)	0,008	/	/
Effluents organiques	Ethanol (kg)	2,7	/	/
	Dymethylsulfoxide (kg)	/	7,5	/
	Spent solvent mixture {GLO] (kg)	2,7	7,5	/
Séparation solvants /Nafion®	*Electricity low voltage {RER} (MJ)*	23	7	/
	Tap water production, underground water without treatment (kg)	560	170	/

Tableau 53 : Bilans de matière et d'énergie des procédés de dissolution de membrane incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimée par m^2 d'AME en entrée de procédé).

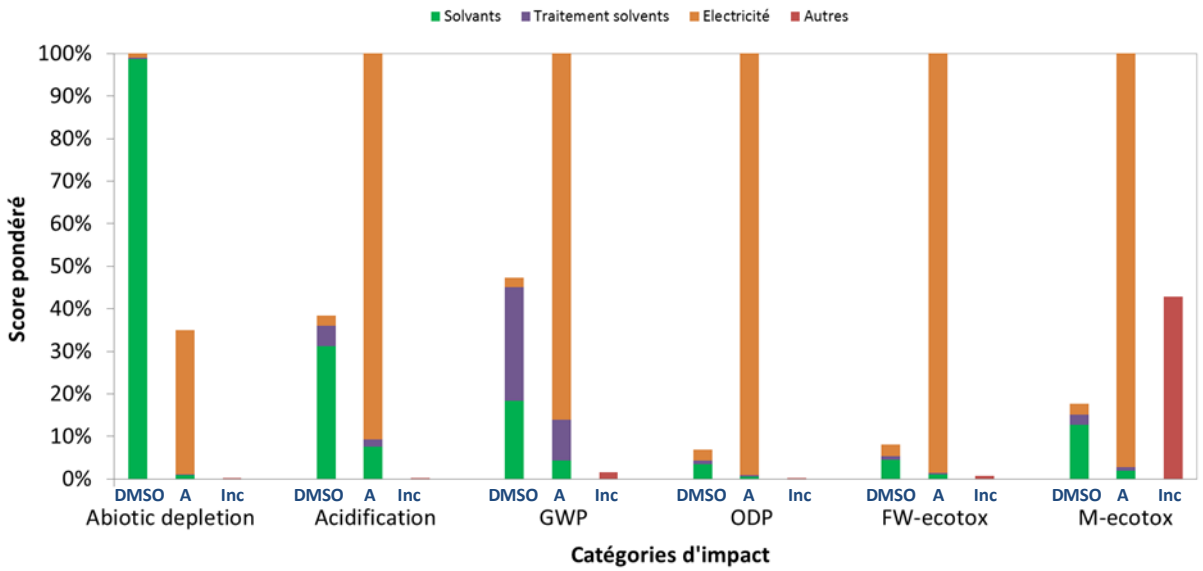

Figure 91 : Identification des étapes impactantes des procédés de dissolution de la membrane en fluoropolymère en autoclave (A) ou en réacteur à pression atmosphérique dans le DMSO (DMSO).

D'après la Figure 91, le procédé de délamination en autoclave (A) est plus impactant que le procédé utilisant le DMSO même en ayant surestimé la consommation électrique du procédé pour cinq des catégories étudiées. Cependant, son impact environnemental est environ trois fois inférieur à celui du procédé DMSO pour la catégorie "*AD*".

Par ailleurs, l'ajout de l'étape de dissolution avec le DMSO permettrait une réduction par 2 de l'impact pour la catégorie "*M-ecotox*" en comparaison au procédé d'incinération. En revanche les impacts de l'incinération de la membrane sont négligeables pour les autres catégories. Les impacts du procédé de dissolution de la membrane en autoclave sont très majoritairement dus à la consommation électrique du procédé. Alors que l'impact environnemental de la dissolution de la membrane dans le DMSO est principalement engendré par l'utilisation de ce solvant.

Ces deux procédés qui n'ont pas été étudiés en détail pourraient être optimisés en étudiant la réduction des temps de dissolution et le recyclage des réactifs de dissolution.

Modification de la voie de recyclage du scénario de recyclage (2).

Le procédé de dissolution du Nafion® dans le DMSO a donc été ajouté aux scénarios (2-Solv) et (2-Rés) de cycle de vie d'AME intégrant la production de catalyseurs Pt/C. L'impact de l'incinération du Nafion® modélisé avec le module : "*Waste polyvinylfluoride*" a quand même été comptabilisé dans ce cas. Les résultats obtenus pour les procédés de recyclage solvant et résine sont regroupés sur la Figure 92.

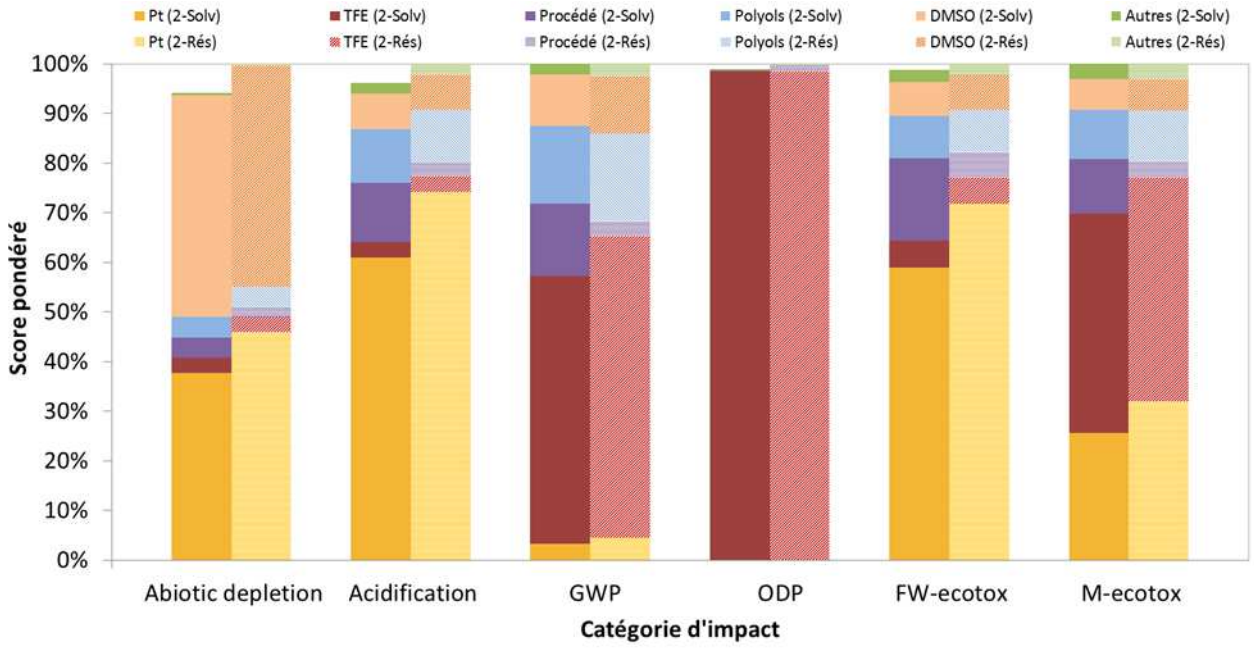

Figure 92 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D en considérant la synthèse polyols et la dissolution de la membrane (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, données AME CEA).

La Figure 92 montre que l'utilisation du procédé de dissolution de la membrane aurait un impact négligeable sur la destruction de la couche d'ozone en comparaison à la production de Nafion®. En ce qui concerne les catégories : "*acidification*", "*GWP*", "*FW-ecotox* " et "*M-ecotox*", la dissolution de la membrane représenterait entre 5 et 10% de l'impact du CdV d'AME. Enfin la production de DMSO représenterait environ 50% de l'impact environnemental pour la catégorie "*abiotic depletion*".

Par ailleurs, les impacts modélisés sans prendre en compte une optimisation du procédé DMSO ou un recyclage de la membrane, montrent que la dissolution de la membrane permettrait une réduction de l'impact pour la catégorie "*FW-ecotox*"(comparaison Figure 90 et Figure 92). Cependant, l'ajout de cette étape entraînera une augmentation des impacts pour les cinq autres catégories étudiées en comparaison à l'impact d'incinération. Ces catégories étant moins prépondérantes que la catégorie "*FW-ecotox*" (voir Tableau 49), la mise en place de la dissolution de la membrane semble pertinente.

6. Modélisation finale et analyse de sensibilité

6.1. Impact du recyclage de Pt par voie hydrométallurgique

Les impacts environnementaux des scénarios (1) et (2-Rés) ont été comparés en considérant la production de nanoparticules de platine selon la voie polyols. Les résultats pondérés par rapport aux impacts du scénario (1) sont regroupés sur la Figure 93.

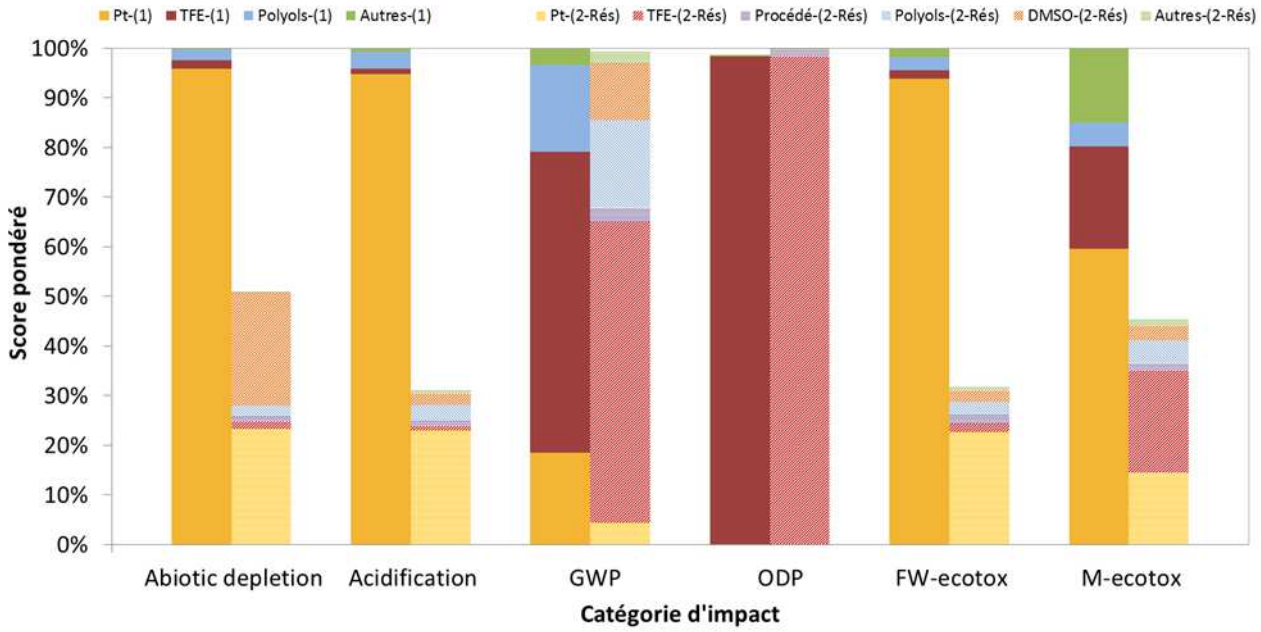

Figure 93 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative D (électricité produite en Europe).

La Figure 93 montre que le recyclage du platine selon le scénario (2-Rés) permet une réduction de l'impact environnemental du CdV d'AME de PEMFC. En effet, il permet une baisse de plus de 60% de l'impact d'acidification de l'environnement et sur la pollution d'eau douce (catégories "*Acidification*" et "*FW-Ecotox)*. De plus, en cas de recyclage l'épuisement des ressources et la pollution des milieux marins pourrait diminuer d'environ 50%. Enfin, le recyclage du platine aurait très peu d'impact sur les émissions de gaz à effet de serre ou destructeurs de la couche d'ozone. En effet au niveau du CdV d'AME, les émissions de ces gaz sont principalement causées par l'étape de production du fluoropolymère constituant la membrane.

Suite à ces résultats plusieurs pistes sont envisagées pour réduire les impacts environnementaux liés à la production de platine du CdV d' AME selon le scénario (2-Rés) :

- l'amélioration de l'efficacité de recyclage du Pt :
  - recyclage des résines afin de limiter l'accumulation de métal après régénération,
  - amélioration de l'étape de dépôt du Pt sur carbone, en remplaçant le Vulcan XC72 par un autre support.

D'autres voies pourraient permettre de réduire les impact environnementaux du CdV d'AME de PEMFC :

- réduction des impacts liés au fonctionnement du procédé polyol :
  - réduction de la quantité d'éthylène glycol consommée par masse de catalyseur,
  - réduction des temps de dépôt des particules de Pt,
- réduction des impacts liés à la production et au traitement de la membrane :
  - augmentation du ratio masse de Nafion®/masse de solution de Nafion®,
  - recyclage du fluoropolymère constituant la membrane.

6.2. Impacts de la production d'électricité

Les impacts liés aux consommations d'électricité ont été modélisés en considérant le mix énergétique européen pour des basses tensions (< 1000 V). La consommation d'énergie électrique a été considérée dans plusieurs processus dont elle représente une part plus ou moins importante selon les catégories d'impacts (sans considérer l'extraction et le raffinage du Pt) :

1. synthèses de Pt/C (de 47 à 79%),
2. production d'AME sans les impacts du Pt et du Nafion® (de moins de 2 à 72%),
3. délamination des AME (de 1 à 41%),
4. récupération du Pt (de moins de 1 à 18%).

Une étude a été menée afin d'estimer l'influence du mix énergétique sur l'impact des procédés de recyclage du platine. Les impacts des consommations d'électricité de divers endroits ont été pondérés par rapport aux impacts du mix européen puis regroupés dans le Tableau 54. Les parts des différentes voies de production d'électricité dans les mix étudiés ont été regroupées dans le Tableau 55.

	Chine	US-SERC	Russie	France	Norvège
Abiotic depletion	67%	72%	73%	71%	65%
Acidification	439%	199%	187%	24%	5%
Global warming potential	206%	136%	135%	21%	4%
Ozone layer depletion	26%	214%	148%	355%	8%
Fresh water aquatic ecotoxicity	782%	1054%	1294%	586%	542%
Marine aquatic ecotoxicity	331%	334%	265%	54%	25%

Tableau 54 : Impacts de la production d'électricité de à faible tension de divers pays pondérés par rapport aux impacts du mix électrique Européen (méthode CML-IA baseline V3.02).

Les rapports calculés montrent que pour les catégories "*acidification*", "*GWP*", "*M-ecotox*" et "*FW-ecotox*", l'impact de la consommation d'électricité en Chine, dans la partie Sud-Est des Etats-Unis (US-SERC) ou en Russie (plus de 60% d'énergies fossiles) peut être jusqu'à plus de dix fois supérieur par rapport au mix énergétique européen.

En ce qui concerne les mix énergétiques français (76% d'énergie nucléaire) ou Norvégien (98% d'hydroélectricité), les impacts de la consommation d'électricité sont plus faibles que ceux du mix européen pour les catégories : "*abiotic depletion*", "*acidification*", "*GWP*" et "*M-ecotox*".

Type	Ressources	Chine	US-SERC	Russie	France	Norvège
Fossiles	Charbon	**76,7**	**50,2**	**17,3**	3,9	0
	Gaz naturel	0,9	**16,9**	**44,9**	3,6	0,3
	Pétrole	0,7	0,7	1,7	1	0
	Autres	0,6	0	0,6	0,6	0,1
Nucléaire	Uranium	2,1	26,6	17	**76,4**	0
Renouvelables et déchets	Hydroélectricité	**18,6**	3,8	18,3	12,5	**98,6**
	Eolien	0,4	1,75	0	1	0,6
	Autres	0,07	0	0	0,35	0,224
Taux d'importation dans le mix		<1%	<1%	<1%	≈2%	≈2%
Part dans le mix mondial		18%	6%	6%	3%	1%

Tableau 55 : Part des voies de production d'électricité dans différents mix énergétiques des pays étudiés [205].

Globalement, les impacts des consommations électriques des procédés considérés sont sous-estimés en comparaison au mix énergétique mondial. Cependant, les impacts de la consommation d'énergie électrique auraient été de 1 à 3 fois inférieures (selon les catégories et le mix considérés) si une consommation de moyenne tension avait été considérée (entre 1000 et 24000 V). Les scores d'impact, de scénarios (1) et (2-Rés) recalculés en considérant le mix de consommation d'électricité de moyenne tension en Chine sont regroupées sur la Figure 94.

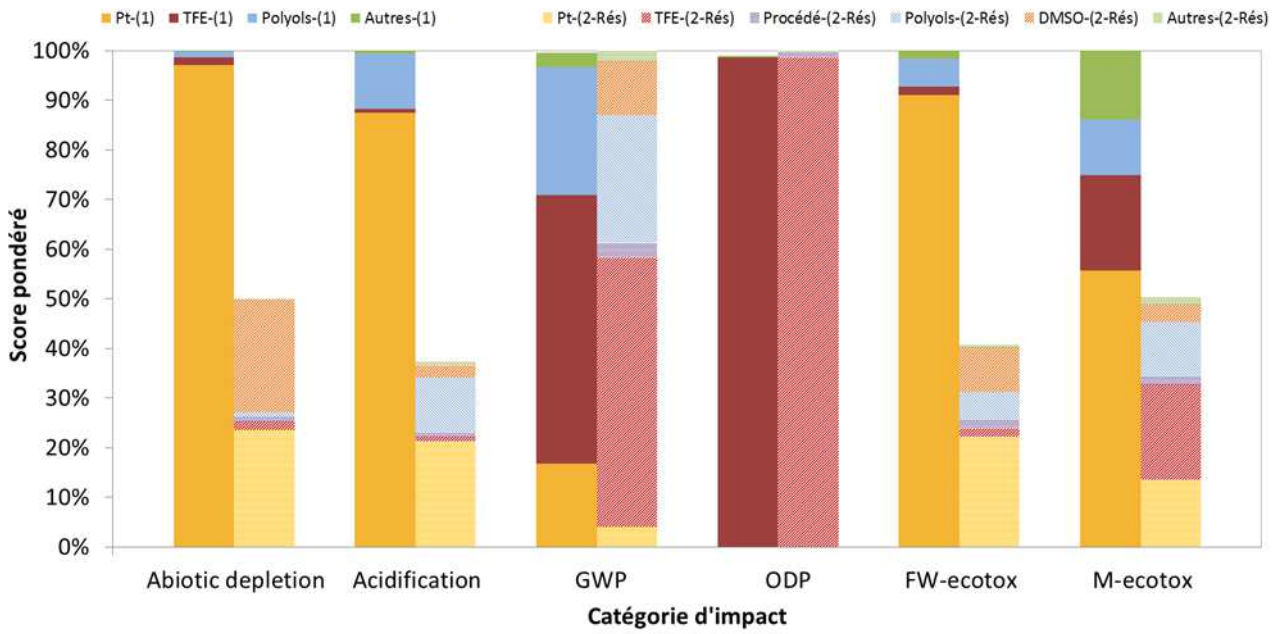

Figure 94 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative D (électricité produite de Chine).

Les résultats montrent que la modification de l'impact de la production de catalyseur réduit faiblement les ratios entre des impacts environnementaux du scénario (1) / scénario (2-Rés) pour les catégories : *"Acidification", "FW-ecotox"* et *"M-ecotox"*. De plus l'impact du scénario (1) devient légèrement inférieur à celui de scénario (2-Rés) pour la catégorie *"GWP"*. En effet la hausse de l'impact de la production de catalyseurs entraîne une réduction de l'écart entre les impacts des scénarios (1) et (2-Rés) de CdV. De plus la hausse de l'impact de la dissolution de la membrane entraîne une faible augmentation de l'impact environnemental du scénario (2-Rés).
En conclusion, la modification de la source d'électricité ne modifierait pas les conclusions de l'étude.

6.3. Impacts du traitement des rejets des procédés

Les impacts des traitements des effluents gazeux et organiques des procédés ont été estimés avec des modules appartenant à la base de données EcoInvent ou en concevant ces modules (traitement du Cl_2, neutralisation des acides…). L'impact du traitement des eaux a été modélisé en considérant le fonctionnement d'une station d'épuration suisse de classe 1 ($4{,}7.10^{10}$ $m^3.an^{-1}$). Les petites stations d'épuration définie sur EcoInvent qui sont de classe 5 ($1{,}6.10^{5}$ $m^3.an^{-1}$) ont un impact environ deux fois supérieur selon la méthode CML utilisée. Vu que l'impact du traitement d'eau est négligeable, sa multiplication par deux ne sera pas significative par rapport aux autres étapes du CdV d'AME.

Les effluents aqueux émis par le procédé étudié selon l'alternative D contiennent essentiellement du chlorure de sodium (NaCl) et des traces d'organiques et de métaux. Les stations d'épuration modélisées sur EcoInvent sont dimensionnées pour traiter des effluents contenant environ 70 $g.m^{-3}$ de carbone organique en entrée de station d'épuration [206], ces systèmes seront capables d'absorber la pollution organique.
Cependant, les métaux ne sont pas traités dans ces stations d'épuration et se retrouvent donc dans les boues ou dans les effluents. La toxicité du platine ou du cobalt varie selon leur forme (complexes, nanoparticules métalliques..). Comme EcoInvent ne comprend pas de module permettant l'évaluation environnementale des émissions de Pt ou de complexes de cobalt vers les milieux aquatiques, leurs impacts n'ont donc pas pu être estimés. Les résidus obtenus après traitement des effluents devront donc être retraités ou stockés en prenant certaines précautions.

6.4. Impacts liés au transport

Le transport des matériaux et réactifs utilisés n'ont pas été considérés au niveau du CdV. Afin d'estimer les impacts liés à un transport en Europe, des valeurs de distances moyennes ont été définies par EcoInvent (voir Tableau 56). Ces dernières ont été utilisées pour le calcul des distances équivalentes définies par m^2 d'AME ($t.km.m^{-2}$) sur le CdV d'AME en fonction de l'utilisation de chaque type de produit définie en ($kg.m^{-2}$). Les impacts liés au transport du Pt depuis l'Afrique du Sud ou la Russie sont déjà considérés avec sa production.

		Train	Camion 32t	kg.m^{-2}
Recommandations EcoInvent	Plastiques	200	100	0,8
	Produits Inorganiques	600	100	1,2
	HCl	200	100	0,8
	Organiques	600	100	11,0
	Gaz	200	100	0,5
Transport sur CdV d'AME (t.km.m^{-2})		7,7	1,4	

Tableau 56 : Considération des distances moyennes de transport par matériaux ou réactifs [207].

Les modules suivants ont été utilisés pour la modélisation des impacts de transport en camion et train : *"Transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO3 {RER} "* et *"Transport, freight train {Europe without Switzerland}"*. Les transports routiers ont été modélisés en considérant les émissions maximales définies par la norme Euro3, afin de maximiser leurs impacts par rapport aux normes plus récentes comme Euro6. Les impacts obtenus pour les six catégories étudiées ont été pondérés par rapport aux impacts du scénario (2-Rés) de CdV d'AME de PEMFC puis regroupés dans le Tableau 57.

Catégorie d'impact	Impact transport/ impact CdV
Abiotic depletion	0,1%
Acidification	0,2%
GWP	0,3%
ODP	0,0%
FW-ecotox	0,4%
M-ecotox	0,2%

Tableau 57 : Impact de la phase de transport en comparaison à l'impact du CdV d'AME selon le scénario (2-Rés).

Les résultats obtenus montrent que si les produits considérés sont fabriqués en Europe à des distances inférieures à 300km des lieux de production et de recyclage des catalyseurs, l'impact environnemental lié à leur transport est négligeable. Cet impact resterait faible si les distances étaient multipliées par 2.

7. Conclusions de la partie ACV

Les premiers résultats du scénario (1) d'ACV du CdV de PEMFC (production et fin de vie) ont permis de montrer que les étapes de production de platine et de fluoropolymère étaient très largement majoritaires en termes d'impact environnemental.

L'étude de la récupération de Pt en fin de vie de PEMFC grâce à la mise en place d'un procédé hydrométallurgique (scénario (2-B)) a permis de constater une réduction potentielle de l'impact environnemental d'environ 60% par rapport au scénario (1) pour les catégories fortement impactées.
Cette modélisation a également permis de choisir le lixiviat HCl/H_2O_2 au lieu de l'eau régale (HCl/HNO_3) afin d'assurer assurer la lixiviation du Pt contenu dans les CCMs de PEMFCs.
Enfin cette étude a montré que même après récupération du Pt, l'impact du fonctionnement du procédé hydrométallurgique développé était très faible en comparaison à celui de la production de platine. Les recherches ont donc été orientées vers l'augmentation de l'efficacité des procédés.

Les expérimentations de récupération du platine à partir d'AME de PEMFC contenant des catalyseurs PtCo/C ont été utilisées pour modéliser l'impact de la récupération de Pt en conditions plus proches d'un cas réel.
Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de Co ou de Mn avaient des impacts négligeables en comparaison au niveau du CdV d'AME. Cette étude révèle qu'en cas d'une baisse du taux de Pt de 1 à 0,15 $mg.cm^{-2}$ la production de ce métal resterait tout de même l'étape participant majoritairement aux impacts du CdV d'AME de PEMFC.

Ensuite l'intégration de l'impact de la production de catalyseurs par la voie polyols a été modélisée à partir de données expérimentales (scénario (2-Rés)). Cette étape, dont l'impact est non négligeable, a permis de montrer la faisabilité du recyclage des catalyseurs de PEMFC. Elle permettrait également une réduction de l'impact du CdV d'AME selon le scénario (2-D) en cas de suppression de l'étape de précipitation après la régénération des résines. A ce stade, des impacts de CdV d'AME très proches ont été trouvés pour les scénarios (2-Solv) et (2-Rés).

Enfin l'étape de dissolution du fluoropolymère constituant la membrane dans le DMSO a été intégrée au CdV d'AME en prévision d'une importante migration de platine vers la membrane. Les résultats ont montré que l'impact de cette étape était non négligeable face aux impacts globaux des CdVs d'AME.

Le fonctionnement du procédé de recyclage intégrant une séparation des métaux par résine (alternative D) est plus prometteur que la voie B pour des raisons de faisabilité et en prévision d'un recyclage des lixiviants au sein du procédé. L'impact du scénario de CdV (2-Rés) a donc été comparé au scénario (1). Les résultats obtenus ont permis de montrer que le recyclage du platine par voie hydrométallurgique permettrait une réduction significative de l'impact environnemental du CdV d'AME considéré (production et fin de vie).

Les impacts ont été estimés en réalisant plusieurs hypothèses, ces dernières sont présentées ci-après avec leurs limites.

Utilisation de la méthode de calcul

La méthode CML-IA baseline V3.02 a été choisie selon les recommandations de l'Afhypac et l'outil de normalisation a été utilisé afin d'estimer l'importance relative de chaque catégorie. Cependant, dans toutes les études qui ont été effectuées, les catégories : "*M-ecotox*" et "*FW-ecotox*" ont des poids très importants face aux autres catégories de la méthode CML baseline. Les facteurs de normalisation des deux catégories concernées sont peut-être surestimés. Les résultats obtenus ont donc été comparés avec ceux de la méthode ReCIPe Midpoints (H) V1.11. Les résultats obtenus ont globalement permis d'observer les mêmes tendances pour les catégories d'impact correspondantes.

La méthode de pondération utilisée permet une comparaison des différents types d'impacts par rapport à l'impact moyen du cycle de vie d'un européen. En effet, elle donne une indication sur une amélioration par rapport à l'impact moyen actuel d'un pays développé (Europe des 25) sur l'environnement. Cependant elle ne permet pas de comparer les impacts réels de chaque catégorie à long terme.

Provenance de l'énergie électrique

Une étude de sensibilité a été réalisée pour déterminer l'influence de la provenance et de la tension de l'énergie utilisée sur les impacts des CdV d'AME. Les résultats ont montré que les impacts de la consommation électrique étaient sous-estimés. Cependant, les variations entraînées ne modifient pas les conclusions de l'étude d'ACV étant donné que la consommation d'énergie a un impact environnemental faible au regard des productions des matériaux.

Etapes du cycle de vie

L'étape d'utilisation n'a pas été intégrée et peut être considérée comme indépendante de cette étude si l'activité des catalyseurs recyclés n'est pas dégradée en comparaison aux neufs. Ceci a été confirmé par les tests d'AME sur banc de pile à combustible.

Traitement des effluents

La modélisation du traitement des effluents est correcte si les impacts liés à la présence de métaux dans les rejets aqueux sont très faibles face à ceux du CdV d'AME considéré.

Provenance des données

Enfin, les consommations de réactifs et d'énergie ainsi que les émissions des procédés ont été mesurés à partir d'essais réalisés en laboratoire. Les valeurs mesurées seraient probablement différentes dans le cas d'un changement d'échelle vers un procédé industriel. En effet les impacts liés à la manutention des produits auraient dans ce cas dus être comptabilisés.

De plus certains des procédés étudiés n'ayant pas été optimisés, leur impact environnemental estimé pourrait évoluer.

Chapitre 5 : Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale

Les piles à combustible de type PEMFC sont des systèmes permettant de convertir efficacement l'hydrogène en énergie électrique. Dans une optique de production d'H_2 à partir d'énergie renouvelables, les PAC sont des alternatives aux systèmes fonctionnant à partir d'énergies fossiles (gaz naturel, pétrole, charbon…). A l'heure actuelle, la commercialisation de la première série d'automobiles équipées d'un système de PEMFC a déjà été lancée par Toyota en 2015. Cependant pour des raisons économiques, elles concurrencent difficilement les systèmes actuellement utilisés notamment du fait de l'utilisation de Pt dans les électrodes. De plus, les ressources mondiales en platine, estimées à environ 14 000 t, ne permettraient pas d'alimenter durablement le marché des PEMFCs en prévision de leur commercialisation à grande échelle. Le retraitement de ses systèmes doit être assuré à leur fin de vie afin d'aller dans le sens d'un système de production d'énergie "durable". Le but de cette thèse a donc été de développer un procédé afin d'assurer la récupération du platine en fin de vie de PEMFC afin d'anticiper leur retraitement en fin de vie.

Les électrodes de PEMFC sont contenues dans des AME qui peuvent être facilement séparés du système du système de génération de façon mécanique. La récupération du Pt à partir d'AME est ensuite plus délicate. Pour des raisons économiques et environnementales, la voie de récupération hydrométallurgique a été privilégiée face aux autres techniques existantes telles que la pyrométallurgie. L'utilisation d'alliages avec d'autres métaux de transition tels que le Mn permet de réduire les charge en Pt dans les AME.
Un procédé hydrométallurgique constitué des étapes majoritaires et techniques alternatives suivantes, a donc été développé afin d'assurer la récupération du Pt :

1. lixiviation du Pt et du Co :
    - mélange HCl/HNO_3,
    - mélange HCl/H_2O_2,
2. séparation des métaux du lixiviat et séparation Pt/Co :
    - par résine,
    - par solvant,
3. récupération du platine sous forme solide :
    - sous forme de sel.

Des essais en laboratoire ont été menés afin de sélectionner les paramètres optimaux de fonctionnement de ces étapes à 25 °C afin de récupérer le platine à partir de Pt/C. Puis les différentes alternatives de lixiviations et de séparation ont été testées pour extraire le platine de CCM Pt/C.
Suite aux résultats expérimentaux et au premier modèle d'ACV développé, le lixiviat HCl/H_2O_2, a été sélectionné puis les expérimentations ont été orientées vers l'amélioration des rendements de récupération en Pt.

Ensuite après étude de la séparation Pt/Co des essais de récupération de Pt à partir d'AME PtCo/C ont été menés et des résultats proches de ceux obtenus en CCM ont pu être observés. Les manipulations ont montré qu'avec les résines la séparation Pt/Co était plus prometteuse que dans le cas des solvants. A partir des rendements des étapes et de résultats d'ACV réalisés pour le cas des AME PtCo/C, trois axes d'approfondissement et d'amélioration du procédé de récupération ont été définis :

- amélioration de l'étape de régénération des résines et solvants,
- étude de la production de nouveaux catalyseurs Pt/C,
- étude de la dissolution de la membrane (en cas de migration du platine au cours de la phase d'utilisation des PEMFC).

Des expérimentations ont montré que le recyclage des résines permettrait une nette amélioration de l'efficacité de régénération.

Ensuite, des essais de resynthèse de nouveaux catalyseurs ont permis de montrer que cette étape pouvait être réalisée en utilisant les solutions de régénération des phases d'extraction. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant la voie de synthèse polyols à partir des solutions des résines. Cette étape a également montré que les catalyseurs produits présentaient une bonne activité pour la catalyse des réactions d'oxydoréduction mises en jeu en AME de PEMFC.

Enfin des tests réalisés en partie par l'équipe MIEL du LEPMI ont permis de montrer la faisabilité de la dissolution des membranes en fluoropolymère à basse température.

Les bilans de matières et d'énergie effectués sur les manipulations en laboratoire ont permis d'estimer les impacts environnementaux du recyclage du Pt comprenant les étapes suivantes :

1. dissolution éventuelle de la membrane en fluoropolymère,
2. lixiviation des AME avec le mélange HCl/H_2O_2,
3. séparation des métaux du lixiviat et séparation Pt/Co par résine,
4. synthèse de catalyseur Pt/C par la voie polyol.

Les scénarios de CdV (1) et (2) ont alors été comparés en considérant une charge en Pt dans les AME de $0{,}15 mg.cm^{-2}$ d'AME. Les résultats ont montré que la récupération du platine en fin de vie permettrait une réduction significative de l'impact environnemental du CdV d'AME (production et fin de vie). Après recyclage des catalyseurs, les étapes de production de Nafion® et de Pt restent les plus impactantes au niveau du CdV considéré.

2. Perspectives

D'après les résultats de cette étude, l'impact environnemental du CdV d'AME pourrait-être réduit en étudiant les possibilités suivantes :

- réduction de l'impact lié à la consommation de Pt :
  - utilisation d'un support carboné développant une plus grande surface spécifique que le Vulcan XC72 pour améliore l'efficacité de production des catalyseurs,
  - amélioration de l'étape de lixiviation : ajout d'oxydant en plusieurs temps afin d'éviter sa décomposition en début de réaction,
  - mise en place d'un recyclage des résines échangeuse d'ions dans le procédé développé,
- réduction des impacts des procédés de synthèse Pt/C et de dissolution dans le DMSO :
  - réduction de la quantité d'éthylène glycol consommée par masse de catalyseur,
  - réduction des temps de dépôt des particules de Pt sur le support carboné,
- réduction des impacts liés au traitement de la membrane :
  - augmentation du ratio masse de Nafion®/masse de solvant.

Par ailleurs, la voie de synthèse polyols pourrait-être remplacée par un autre procédé. Il serait donc intéressant de réaliser la comparaison environnementale de plusieurs voies de synthèse de catalyseurs en y intégrant la variation de performances du système de PEMFC, induite par la qualité du Pt/C (distribution en taille et activité des particules de Pt).

Les impacts environnementaux du scénario (2) de CdV d'AME ont été estimés d'après des essais en laboratoire à partir d'AME contenant des catalyseurs PtCo/C. Afin de modéliser plus précisément les impacts des procédés de recyclage du platine les expérimentations suivantes pourront être réalisées :

- récupération de platine à partir d'autres types de catalyseurs comme le PtCoMn/C,
- récupération du platine à partir de catalyseurs ou d'AME vieillis,
- dimensionnement puis essais en procédé pilote afin de mesurer plus précisément les consommations d'énergie liées à la manutention des fluides.

Afin de tester le procédé dans des conditions proches des AME en fin de vie, des catalyseurs contenant des nanoparticules de diamètre supérieur à 4 nm pourraient être synthétisés. L'influence de la composition (par exemple le taux de Co) et de la taille des catalyseurs sur l'étape de lixiviation (efficacité et cinétique) pourrait alors être étudiée. Des AME vieillies pourraient ensuite être traitées par le procédé hydrométallurgique développé. Dans ce cas, l'étape de dissolution de la membrane pourrait être approfondie expérimentalement.

D'autre part, la détermination de l'influence des paramètres de fonctionnement d'un procédé pilote pourrait permettre une optimisation environnementale du recyclage du platine. En effet une étude de simulation de procédé couplée avec l'ACV pourrait permettre de déterminer l'influence des paramètres de fonctionnement du procédé de recyclage sur les impacts environnementaux du CdV d'AME.

Afin d'approfondir la réduction des impacts environnementaux du CdV d'AME, le recyclage de la membrane pourrait être étudié. Cependant, des études ont déjà été menées sur la réutilisation [109] ou le recyclage de membranes d'AME de PEMFC en fin de vie [99], et les résultats ont montré une chute significative de performances. La meilleure solution pour la réduction des impacts liés à la production de la membrane serait certainement la conception d'un électrolyte moins ou non fluoré. Ce projet pourrait s'inscrire dans le cadre d'une étude d'éco-conception des systèmes de PEMFC.

Enfin, étant donnés les réserves mondiales de platine et le fort impact de production de ce métal, la réelle "durabilité" des systèmes de PEMFC est questionnable en anticipation d'une production à grande échelle. Ces systèmes pourraient être réservés à des applications particulières dans des lieux ou l'accès à l'énergie n'est pas aisé. Il serait donc intéressant de réaliser une comparaison environnementale du CdV d'une PEMFC intégrant le recyclage du Pt avec le CdV d'autres systèmes de stockage d'énergie.

Références bibliographiques

[1] "https://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_%C3%A0_combustible." .
[2] "http://hfcarchive.org/fuelcells/." .
[3] "http://www.greentechmedia.com/." .
[4] "http://www.fuelcellmarkets.com/fuel_cell_markets/1,1,1.html."
[5] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, and M. Cassir, "Piles à combustible," vol. 33, no. 0, pp. 0–28, 2013.
[6] A. Laurent, P.-C. Jean-Philippe, R. O. Y. Francis, and G. Xavier, "GENEPAC : pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC," *Tech. l'ingénieur, Véhicule propre*, vol. base docum, no. ref. article : in52, 2013.
[7] J.-M. Tarascon, "L'énergie : stockage électrochimique et développement durable." Collège de France, 2011.
[8] S. Laveissiere, "Les technologies de l'hydrogène au CEA," no. 33, pp. 1–24, 2012.
[9] B. James and A. Spisak, "Mass Production Cost Estimation of Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update," *Strateg. Anal. Inc.*, no. January, pp. 1–62, 2014.
[10] A. Steinbach, R. Atanasoski, G. Vernstrom, S. Hendricks, M. Kurkowski, A. Hester, J. Larson, and K. E. Martin, "V . E . 1 Advanced Cathode Catalysts and Supports for PEM Fuel Cells," vol. 68, pp. 1065–1074, 2015.
[11] J. Spendelow and J. Marcinkoski, "DOE Fuel Cell Technologies Office Record 14012: Fuel Cell System Cost - 2013," pp. 1–8, 2014.
[12] CEA, "Des concepts innovants pour les plaques bipolaires," pp. 76–84, 2005.
[13] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, and F. Lapicque, "Les membranes pour piles à combustible PEMFC," *Tech. l'Ingénieur*, 2016.
[14] L. Assumma, "Nouveaux Ionomères aromatiques nanostructurés pour les piles à combustible," Thèse Université Joseph Fourrier, 2014.
[15] C. Houchins, G. Kleen, J. Spendelow, J. Kopasz, D. Peterson, N. Garland, D. Ho, J. Marcinkoski, K. Martin, R. Tyler, and D. Papageorgopoulos, "U.S. DOE Progress Towards Developing Low-Cost, High Performance, Durable Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications," *Membranes (Basel).*, vol. 2, no. 4, pp. 855–878, 2012.
[16] T. Alleau, "Mémento de l'Hydrogène," *AFHYPAC*, pp. 1–14, 2014.
[17] "www.mapfre.com." .
[18] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, "A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies," *J. Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 104–119, Sep. 2008.
[19] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 61–76, May 2004.
[20] M. K. Debe, "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells," *Nature*, vol. 486, no. 7401, pp. 43–51, 2012.
[21] "http://fuelcellstore.com/fuel-cell-components." .
[22] "http://fuelcell.com/membrane-electrode-assemblies." .
[23] "http://fuelcellsetc.com/store/Membrane-Electrode-Assembly." .
[24] "http://www.nafionstore.com/store/products."
[25] M. E. Garnier, "Caractérisation des propriétés physiques et électrochimiques de nanoparticules de platine," *Thèse, Univ. Poitiers*, 2008.
[26] S. Ohyagi and T. Sasaki, "Durability of a PEMFC Pt-Co cathode catalyst layer during voltage cycling tests under supersaturated humidity conditions," *Electrochim. Acta*, vol. 102, pp. 336–341, 2013.
[27] M. J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J. I. Pardo, S. Perathoner, and R. Moliner, "Study and application of Vulcan XC-72 in low temperature fuel cells," in *Carbon Black: Production, Properties and Uses*, Nova Scien., I. J. Sanders and P. T. L., Eds. 2011, pp. 41–68.
[28] E. Antolini and E. R. Gonzalez, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 365, no. 1, pp. 1–19, 2009.
[29] H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler, "An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 893–900, 2006.
[30] K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, and M. Watanabe, "Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO 2-δ support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements," *Electrochim. Acta*, vol. 110, pp. 316–324, 2013.
[31] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. I. Yamazaki, and K. Yasuda, "Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 2, pp. 183–188, 2005.
[32] A. O. Neto, M. Linardi, and R. Nogueira, "Influence of the relative volumes between catalyst and Nafion ionomer in the catalyst layer efficiency," *Hydrog. energy*, vol. 9, pp. 1–10, 2014.
[33] S. Jeon, J. Lee, G. M. Rios, H. Kim, S. Lee, E. Cho, T. Lim, and J. H. Jang, "Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 18, pp. 9678–9686, 2010.
[34] "www.pemfc.princeton.edu." .
[35] A. Pozio, L. Giorgi, M. De Francesco, R. F. Silva, R. Lo Presti, and A. Danzi, "Membrane electrode gasket assembly (MEGA) technology for polymer electrolyte fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 112, no. 2, pp. 491–496, 2002.
[36] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *J. Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 32–53, Feb. 2003.
[37] X. Yu and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 133–144, Oct. 2007.
[38] M. Moreno, "Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre," Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

[39] Y. Verde, G. Alonso-Nuñez, M. Miki-Yoshida, M. José-Yacamán, V. H. Ramos, and A. Keer, "Active area and particle size of Pt particles synthesized from (NH4)2PtCl6 on a carbon support," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 826–830, Oct. 2005.

[40] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, and S. De Miguel, "Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 17910–17920, 2012.

[41] L. Ma, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, and J. Zhang, "High activity PtRu/C catalysts synthesized by a modified impregnation method for methanol electro-oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7274–7279, 2009.

[42] C. Liu, X. Xue, T. Lu, and W. Xing, "The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 1, pp. 68–73, 2006.

[43] N. Alonso-Vante, "Carbonyl tailored electrocatalysts," *Fuel Cells*, vol. 6, no. 3–4, pp. 182–189, 2006.

[44] X. Wang and I.-M. Hsing, "Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 18, pp. 2981–2987, Jul. 2002.

[45] D.-H. Lim, W.-D. Lee, D.-H. Choi, D.-R. Park, and H.-I. Lee, "Preparation of platinum nanoparticles on carbon black with mixed binary surfactants: Characterization and evaluation as anode catalyst for low-temperature fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 185, no. 1, pp. 159–165, Oct. 2008.

[46] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, and J. Clavilier, "Electrochemical characterisation of platinum-palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 554–555, no. 1, pp. 273–284, 2003.

[47] S. Rojas, F. J. Garcia-Garcia, S. Järas, M. V. Martinez-Huerta, J. L. G. Fierro, and M. Boutonnet, "Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: Electrocatalysts for fuel cell applications," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 24–35, 2005.

[48] H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong, and H. Kim, "Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7278–7285, 2007.

[49] S. Beyhan, N. E. Sahin, S. Pronier, J. M. Léger, and F. Kadirgan, "Comparison of oxygen reduction reaction on Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ni/C, and Pt-Sn-Ni/C catalysts prepared by Bönnemann method: A rotating ring disk electrode study," *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 565–573, 2015.

[50] J. C. Kennedy and A. K. Datye, "Photothermal Heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO_2," *J. Catal.*, vol. 179, pp. 375–389, 1998.

[51] L. A. Estudillo-Wong, Y. Luo, J. A. Díaz-Real, and N. Alonso-Vante, "Enhanced oxygen reduction reaction stability on platinum nanoparticles photo-deposited onto oxide-carbon composites," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 187, pp. 291–300, 2016.

[52] C. Paoletti, A. Cemmi, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serra, and M. Pasquali, "Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 84–91, Aug. 2008.

[53] I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, and N. Smirnova, "New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 431–432, pp. 120–125, Jul. 2012.

[54] B. Ruiz-Camacho, O. Martínez-Álvarez, H. H. Rodríguez-Santoyo, and V. Granados-Alejo, "Pt/C and Pt/TiO2-C electrocatalysts prepared by chemical vapor deposition with high tolerance to alcohols in oxygen reduction reaction," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 725, pp. 19–24, 2014.

[55] A. A. Fedotov, S. A. Grigoriev, P. Millet, and V. N. Fateev, "Plasma-assisted Pt and Pt-Pd nano-particles deposition on carbon carriers for application in PEM electrochemical cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 20, pp. 8568–8574, 2013.

[56] M. Harada, K. Saijo, and N. Sakamoto, "Characterization of metal nanoparticles prepared by photoreduction in aqueous solutions of various surfactants using UV-vis, EXAFS and SAXS," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 349, no. 1–3, pp. 176–188, 2009.

[57] Y. Qu, Y. Gao, F. Kong, S. Zhang, L. Du, and G. Yin, "Pt-rGO-TiO2 nanocomposite by UV-photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 28, pp. 12310–12317, 2013.

[58] N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, and Y. E. Sung, "Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications," *Nano Today*, vol. 9, no. 4, pp. 433–456, 2014.

[59] Y. Verde, G. Alonso, V. Ramos, H. Zhang, A. J. Jacobson, and A. Keer, "Pt/C obtained from carbon with different treatments and (NH4)2PtCl6 as a Pt precursor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 277, no. 1–2, pp. 201–207, Dec. 2004.

[60] C. L. Hui, X. G. Li, and I. M. Hsing, "Well-dispersed surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell application: Dispersion control and surfactant removal," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 711–719, 2005.

[61] D. J. Jones, "Membrane materials and technology for low temperature fuel cells," in *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology. Volume1: Fundamentals and Performance of Low Temperature Fuel Cells*, C. Hartnig and C. Roth, Eds. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Series in Energy, 2012, pp. 27–55.

[62] W. Wang, S. Chen, J. Li, and W. Wang, "Fabrication of catalyst coated membrane with screen printing method in a proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 13, pp. 4649–4658, 2015.

[63] S. Park, J.-W. Lee, and B. N. Popov, "Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 457–463, Mar. 2008.

[64] G. Velayutham, "Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 22, pp. 14845–14850, Nov. 2011.

[65] C.-J. Hung, C.-H. Liu, C.-H. Wang, W.-H. Chen, C.-W. Shen, H.-C. Liang, and T.-H. Ko, "Effect of conductive carbon material content and structure in carbon fiber paper made from carbon felt on the performance of a proton exchange membrane fuel cell," *Renew. Energy*, vol. 78, pp. 364–373, 2015.

[66] G. Dupupet, "Fibres de carbone," *Tech. l'ingénieur Matériaux Compos. présentation renforts*, vol. TIB142DUO., no. am5134, pp. 1–15, 2008.
[67] B. Koraishy, J. P. Meyers, and K. L. Wood, "Manufacturing of membrane electrode assemblies for fuel cells," 2009.
[68] C.-Y. Jung, W.-J. Kim, and S.-C. Yi, "Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell using the decal transfer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18446–18454, Dec. 2012.
[69] R. Fernández, P. Ferreira-Aparicio, and L. Daza, "PEMFC electrode preparation: Influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure," *J. Power Sources*, vol. 151, pp. 18–24, Oct. 2005.
[70] S. Shukla, K. Domican, K. Karan, S. Bhattacharjee, and M. Secanell, "Analysis of Low Platinum Loading Thin Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Prepared by Inkjet Printing," *Electrochim. Acta*, vol. 156, pp. 289–300, 2015.
[71] C. Bois, "Fabrication d'Assemblages Membrane-Electrodes de Piles à Combustible par Procédés d ' Impression," Thèse Université Grenoble-Alpes, 2012.
[72] S. Towne, V. Viswanathan, J. Holbery, and P. Rieke, "Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 575–584, 2007.
[73] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2443–2449, 2010.
[74] "http://cerig.efpg.inpg.fr." .
[75] M. Yazdanpour, A. Esmaeilifar, and S. Rowshanzamir, "Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11290–11298, 2012.
[76] H. Tang, S. Wang, S. P. Jiang, and M. Pan, "A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 140–144, Jun. 2007.
[77] J. Marcinkoski, J. Spendelow, A. Wilson, and D. Papageorgopoulos, "DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record n°15015," 2015.
[78] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J. C. Perrin, E. Moukheiber, A. Elkaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, and N. Caqu??, "A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, no. 6, pp. 540–560, 2014.
[79] K. Sasaki, M. Shao, and R. Adzic, "Dissolution and stabilization of platinum in oxygen cathodes," *Polym. Electrolyte Fuel Cell Durab.*, pp. 7–27, 2009.
[80] L. Dubau, M. Lopez-Haro, L. Castanheira, J. Durst, M. Chatenet, P. Bayle-Guillemaud, L. Gu??taz, N. Caqu??, E. Rossinot, and F. Maillard, "Probing the structure, the composition and the ORR activity of Pt3Co/C nanocrystallites during a 3422h PEMFC ageing test," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 801–808, 2013.
[81] P. Blazy, "Techniques de l'Ingénieur Métallurgie des platinoïdes Minerais et procédés," vol. 33, no. 0, 2013.
[82] J.-F. Labbé and J.-J. Dupuy, "2012 platinum group metals market panorama (french)," Orléans, France, 2014.
[83] "www.platinummetalsreview.com." .
[84] P. J. Loferski, "Platinum-Group Metals," *United States Geol. Surv.*, no. 703, pp. 120–121, 2015.
[85] World Platinum Investment Council, "WPIC Platinum Quarterly Q1 2015," no. March, pp. 1–16, 2015.
[86] "http://www.cmegroup.com/education/featured-reports/is-gold-pricey-relative-to-platinum.html." .
[87] "https://www.platinuminvestment.com/." .
[88] "The CPM Platinum Group Metals Yearbook 2015 | CPM Group." [Online]. Available: http://www.cpmgroup.com/shop/product/annual-yearbooks/cpm-platinum-group-metals-yearbook-2015. [Accessed: 07-Mar-2016].
[89] "http://www.platinum.matthey.com/." .
[90] 4thenergywave, "Fuel Cell and Hydrogen Annual Review 2015," p. 70, 2015.
[91] "www.afhypac.org." .
[92] R. Rose, J. Gangi, and S. Curtin, "Fuel Cell Technologies Market Report 2014," *DoE EERE*, 2013.
[93] "https://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json." .
[94] "http://www.netinform.net/H2/H2Stations/Default.aspx." .
[95] "http://cleantechnica.com/2014/12/01/fuel-cell-economics-vs-batteries/." .
[96] "Efficient process for previous metal recovery from cell membrane electrode assemblies," US 7709135 B2, 04-May-2010.
[97] "http://heraeus-recycling.com/en/key_markets/chemical_industry_fuel_cells/info.aspx." .
[98] A. Fornalczyk and M. Saternus, "Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter," vol. 48, no. 2, pp. 133–136, 2009.
[99] F. Xu, S. Mu, and M. Pan, "Recycling of membrane electrode assembly of PEMFC by acid processing," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2976–2979, Apr. 2010.
[100] J. Zhao, X. He, J. Tian, C. Wan, and C. Jiang, "Reclaim/recycle of Pt/C catalysts for PEMFC," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 450–453, Feb. 2007.
[101] P. Blazy and Y. Jehanne, "Recyclage des métaux précieux," *Tech. l'Ingénieur*, vol. m2394, no. 0, 2013.
[102] M. Benson, C. . Bennett, J. . Harry, M. . Patel, and M. Cross, "The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2000.
[103] "Process for recycling fuel cell components containing precious metals," WO 2006024507 A1, 09-Mar-2006.
[104] "Recycling of used perfluorosulfonic acid membranes," US 7255798 B2, 14-Aug-2007.
[105] "Process for recycling components of a PEM fuel cell membrane electrode assembly," US 8124261 B2, 28-Feb-2012.
[106] "Method for recycling membrane/electrode units of a fuel cell," WO 2015010793 A2, 29-Jan-2015.
[107] "Platinum recovery from fuel cell stacks," US 20060147791 A1, 06-Jul-2006.
[108] "Method for recovering platinum group metals from catalytic structures," WO 2014166494 A1, 16-Oct-2014.

[109] H. Xu, X. Wang, Z. Shao, and I. Hsing, "Recycling and regeneration of used perfluorosulfonic membranes for polymer electrolyte fuel cells," pp. 1337–1340, 2003.

[110] "Process for recycling components of a PEM fuel cell membrane electrode assembly," US 8124261 B2, 28-Feb-2012.

[111] T. Oki, T. Katsumata, K. Hashimoto, and M. Kobayashi, "Recovery of Platinum Catalyst and Polymer Electrolyte from Used Small Fuel Cells by Particle Separation Technology," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 7, pp. 1864–1870, 2009.

[112] M. Pourbaix, J. Van Muylder, and N. De Zoubov, *Atlas d'équilibres électrochimiques : à 25°C*. Gauthier-Villars et Cie, 1963.

[113] M. H. H. Mahmoud, "Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid/chloride solution," *Jom*, vol. 55, no. 4, pp. 37–40, Apr. 2003.

[114] J. Chen and K. Huang, "A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation," *Hydrometallurgy*, vol. 82, no. 3–4, pp. 164–171, Aug. 2006.

[115] B. P. Charlesworth, "Separating the Platinum Group Metals by Liquid-Liquid Extraction," pp. 106–112, 1981.

[116] M. . Barakat and M. H. . Mahmoud, "Recovery of platinum from spent catalyst," *Hydrometallurgy*, vol. 72, no. 3–4, pp. 179–184, Mar. 2004.

[117] D. Jafarifar, M. R. Daryanavard, and S. Sheibani, "Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst," *Hydrometallurgy*, vol. 78, no. 3–4, pp. 166–171, Aug. 2005.

[118] E. Kizilaslan, S. Aktas, and M. S. Kelami, "Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap," *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, vol. 33, pp. 83–90, 2009.

[119] T. N. Angelidis and E. Skouraki, "Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 142, no. 2, pp. 387–395, Aug. 1996.

[120] S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, and T. Fujita, "Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 1, pp. 129–135, 2006.

[121] W. J. Gerber, P.-H. van Wyk, D. M. E. van Niekerk, and K. R. Koch, "The fundamental flaw of the HSAB principle is revealed by a complete speciation analysis of the [PtCl(6-n)Br(n)](2-) (n = 0-6) system.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 8, pp. 5712–24, Feb. 2015.

[122] A. A. Sá Pinheiro, T. S. de Lima, P. C. Campos, and J. C. Afonso, "Recovery of platinum from spent catalysts in a fluoride-containing medium," *Hydrometallurgy*, vol. 74, no. 1–2, pp. 77–84, Aug. 2004.

[123] K. N. M. X. Han, "Redox Leaching of Ores and Spent Catalysts Using Halide-containing Solutions for Recovery of Platinum-group Metals and Rhenium," US Patent 5.542.957, 1996.

[124] A. Zanjani and M. Baghalha, "Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C," *Hydrometallurgy*, vol. 97, no. 1–2, pp. 119–125, Jun. 2009.

[125] A. Patel and R. Dawson, "Recovery of platinum group metal value via potassium iodide leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 219–225, 2015.

[126] M. Kim, S. Park, J. Lee, and P. K. Choubey, "A novel zero emission concept for electrogenerated chlorine leaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst," *Hydrometallurgy*, vol. 159, pp. 19–27, 2016.

[127] H. Shiroishi, S. Hayashi, M. Yonekawa, R. Shoji, I. Kato, and M. Kunimatsu, "Dissolution Rate of Noble Metals for Electrochemical Recycle in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochemistry*, vol. 2012, pp. 7–12, 2012.

[128] T. Suoranta, O. Zugazua, M. Niemelä, and P. Perämäki, "Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction," *Hydrometallurgy*, vol. 154, pp. 56–62, 2015.

[129] T. N. Angelidis, "Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts," pp. 419–423, 2001.

[130] D. Jimenez de Aberasturi, R. Pinedo, I. Ruiz de Larramendi, J. I. Ruiz de Larramendi, and T. Rojo, "Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters," *Miner. Eng.*, vol. 24, no. 6, pp. 505–513, May 2011.

[131] M. K. Jha, J. Lee, M. Kim, J. Jeong, B.-S. Kim, and V. Kumar, "Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review," *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 23–32, Feb. 2013.

[132] L. Sillén and A. E. Martell, *Stability constants of metal-ion complexes*. London: The Chemical Society, 1971.

[133] B. Swain, J. Jeong, S. Kim, and J. Lee, "Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300," *Hydrometallurgy*, vol. 104, no. 1, pp. 1–7, Jul. 2010.

[134] J.-Y. Lee, J. Rajesh Kumar, J.-S. Kim, H.-K. Park, and H.-S. Yoon, "Liquid-liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 424–9, Aug. 2009.

[135] P. P. Sun and M. S. Lee, "Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange," *Hydrometallurgy*, vol. 110, no. 1–4, pp. 91–98, Dec. 2011.

[136] P. P. Sun and M. S. Lee, "Separation of Pt(IV) and Pd(II) from the loaded Alamine 336 by stripping," *Hydrometallurgy*, vol. 109, no. 1–2, pp. 181–184, Sep. 2011.

[137] C. Nowottny, W. Halwachs, and K. Schiigerl, "Recovery of platinum , palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction," vol. 12, no. 97, pp. 135–144, 1997.

[138] B. R. Reddy, B. Raju, J. Y. Lee, and H. K. Park, "Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 253–8, Aug. 2010.

[139] J.-Y. Lee, J. R. Kumar, J.-S. Kim, D.-J. Kim, and H.-S. Yoon, "Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 359–364, May 2009.

[140] J. Y. Lee, B. Raju, B. N. Kumar, J. R. Kumar, H. K. Park, and B. R. Reddy, "Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 73, no. 2, pp. 213–218, Jun. 2010.

[141] B. Raju, J. R. Kumar, J.-Y. Lee, H.-S. Kwonc, M. L. Kantam, and B. R. Reddy, "Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 227–228, pp. 142–7, Aug. 2012.

[142] R. S. Marinho, J. C. Afonso, and J. W. S. D. da Cunha, "Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 488–94, Jul. 2010.

[143] A. P. Gaikwad, G. S. Kamble, S. S. Kolekar, and M. A. Anuse, "Liquid Anion Exchange Chromatographic Extraction and Separation of Platinum (IV) with n-Octylaniline as a Metallurgical Reagent : Analysis of Real Samples," *J. Chem.*, 2013.

[144] A. P. Paiva, G. I. Carvalho, M. C. Costa, A. M. Costa, C. A. Nogueira, D. Tecnologia, and C. De Gambelas, "New extractants form separation of platinum-group metals from chloride solutions and their application to recycling processes," in *4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*.

[145] M. C. Costa, A. Assunção, A. M. R. da Costa, C. Nogueira, and A. P. Paiva, "Liquid-Liquid Extraction of Platinum from Chloride Media by N,N ′-Dimethyl- N,N ′-Dicyclohexyltetradecylmalonamide," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 31, no. 1, pp. 12–23, Jan. 2013.

[146] S. Génand-Pinaz, N. Papaiconomou, and J.-M. Leveque, "Removal of platinum from water by precipitation or liquid–liquid extraction and separation from gold using ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 15, no. 9, p. 2493, 2013.

[147] A. a Mhaske and P. M. Dhadke, "Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts," *Hydrometallurgy*, vol. 61, no. 2, pp. 143–150, Jul. 2001.

[148] B. Gupta and I. Singh, "Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples," *Hydrometallurgy*, vol. 134–135, pp. 11–18, Mar. 2013.

[149] O. N. Kononova, T. a. Leyman, a. M. Melnikov, D. M. Kashirin, and M. M. Tselukovskaya, "Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 161–167, Jan. 2010.

[150] O. N. Kononova, a. M. Melnikov, T. V. Borisova, and a. S. Krylov, "Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 341–349, Jan. 2011.

[151] Z. Hubicki and G. Wójcik, "Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and zinc chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S 37.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 770–5, Aug. 2006.

[152] Z. Hubicki and G. Wójcik, "Studies of removal of platinum (IV) ion microquantities from the model chloride solutions on the ion exchangers of the functional quaternary ammonium groups," *Desalination*, vol. 197, no. 1–3, pp. 82–93, Oct. 2006.

[153] R. S. Marinho, C. N. da Silva, J. C. Afonso, and J. W. S. D. da Cunha, "Recovery of platinum, tin and indium from spent catalysts in chloride medium using strong basic anion exchange resins.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 1155–60, Sep. 2011.

[154] Z. Samczynski, B. Danko, and D. Rajmund, "Application of Chelex 100 ion exchange resin for separation and determination of palladium, platinum and gold in geological and industrial materials by neutron activation analysis," *Chem. Anal.*, vol. 45, no. 6, pp. 843–857, 2000.

[155] Z. Zainol and M. J. Nicol, "Ion-exchange equilibria of Ni2+, Co2+, Mn2+ and Mg2+ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3–4, pp. 175–180, Nov. 2009.

[156] A. Muşină, V. Bocokić, V. Lavric, and S. van Zutphen, "Phosphorus-based polymers for selective capture of platinum group metals," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 34, pp. 13362–13369, Aug. 2014.

[157] R. Shah and S. Devi, "Preconcentration and separation of palladium (II) and platinum (IV) on a dithizone anchored poly(vinylpyridine)-based chelating resin," vol. 341, pp. 217–224, 1997.

[158] A. M. Yousif, M. Nishioka, Y. Wakui, and T. M. Suzuki, "Adsorption of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) on a Ligand Encapsulated Polymer Resin Assisted by Thermal Heating or Microwave Irradiation," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 30, no. 1, pp. 77–87, Jan. 2012.

[159] F. De Dardel, "Échange d'ions - Principes de base," *Tech. l'Ingénieur*, vol. J2783, 2015.

[160] Z. Hubicki and D. Kołodyńska, "Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods," 2012.

[161] R. Rumpold and J. Antrekowitsch, "Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process," pp. 695–714, 2012.

[162] L. Erdey, *Gravimetric Analysis: International Series of Monographs on Analytical Chemistry, Volume 7*. 1965.

[163] C. H. Mark Debe, "Platinum recovery from nanostructured fuel cell catalyst," 2006.

[164] A. J. Gregory, W. Levason, R. E. Noftle, R. Le Penven, and D. Pletcher, "Studies of platinum electroplating baths Part III.," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 399, no. 1–2, pp. 105–113, Dec. 1995.

[165] "http://www.paxitech.com/." .

[166] J. E. Shepherd, C. D. Nuyt, and J. J. Lee, "Flash Point and Chemical Composition of Aviation Kerosene (Jet A)," no. Explosion Dynamics Laboratory Report FM99-4, p. 38, 2000.

[167] "http://gestis-en.itrust.de." .

[168] T. Information, G. M. Solutions, and P. T. Catalyst, "Aliquat ® 336," no. September, pp. 3–5, 2015.

[169] "CYANEX® 923 Extractant - Solvent Extraction Reagent."

[170] K. Pacławski and J. Piwowonska, "Kinetics and Mechanism of the Redox Reaction Between Pt(IV) Chloride Complex Ions and Sodium Thiosulfate in Aqueous Solution. Part I: Acidic Solution/ Kinetyka I Mechanizm Reakcji Redox Pomiędzy Chlorkowymi Jonami Kompleksowymi Pt(Iv) I Tiosiarczanem Sodu," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 59, no. 4, 2014.

[171] S. Y. Choi, V. T. Nguyen, J. chun Lee, H. Kang, and B. D. Pandey, "Liquid-liquid extraction of Cd(II) from pure and Ni/Cd acidic chloride media using Cyanex 921: A selective treatment of hazardous leachate of spent Ni-Cd batteries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 278, pp. 258–266, 2014.

[172] V. Arden and F. D. E. Dardel, "Échange d ions," vol. 33, no. 0, 2016.

[173] a M. Wilson, P. J. Bailey, P. a Tasker, J. R. Turkington, R. a Grant, and J. B. Love, "Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 123–34, 2014.

[174] A. N. Nikoloski and K.-L. Ang, "Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 35, no. 6, pp. 369–389, Nov. 2014.

[175] A. N. Nikoloski, K. L. Ang, and D. Li, "Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins," *Hydrometallurgy*, vol. 152, pp. 20–32, 2015.

[176] Y. S. Ho and G. McKay, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000.

[177] S. Azizian, "Kinetic models of sorption: A theoretical analysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 276, no. 1, pp. 47–52, 2004.

[178] M. Mougenot, "Elaboration et optimisation d'électrodes de piles PEMFC à très faible taux de platine par pulvérisation plasma," *Thèse de l'Université d'Orléans*, 2011.

[179] H. S. Oh, J. G. Oh, and H. Kim, "Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 600–603, 2008.

[180] "http://www.ademe.fr/en/node/14918." .

[181] "http://3etco.com/analyse-de-cycle-de-vie.html."

[182] D. Garraín, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) in Automotive Applications: Environmental Relevance of the Manufacturing Stage," *Smart Grid Renew. Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 68–74, 2011.

[183] B. Sørensen and D. Roskilde, "Total life-cycle assessment of PEM fuel cell car," in *15th world hydrogen energy conference*, 2004, pp. 1–8.

[184] M. M. Hussain, I. Dincer, and X. Li, "A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, no. 13, pp. 2294–2299, 2007.

[185] M. Pehnt, "Life-cycle assessment of fuel cell stacks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 1, pp. 91–101, Jan. 2001.

[186] M. Pehnt, "LCA Case Studies Assessing Future Energy and Transport Systems: The Case of Fuel Cells," *Int. J. Life Cycle Assess.*, vol. 8, no. 6, pp. 365–378, 2003.

[187] A. Simons and C. Bauer, "A life-cycle perspective on automotive fuel cells," *Appl. Energy*, 2015.

[188] D. a. Notter, K. Kouravelou, T. Karachalios, M. K. Daletou, and N. T. Haberland, "Life cycle assessment of PEM FC applications: electric mobility and μ-CHP," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 1969–1985, 2015.

[189] C. Hagelüken, "Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective," *Platin. Met. Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 29–35, 2012.

[190] D. Belchí Lorente, G. Mandil, L. Svecova, P.-X. Thivel, and P. Zwolinski, "Life Cycle and Sustainability," *Lithium Process Chem.*, pp. 269–288, 2015.

[191] "ISO 14040: Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework," 2006.

[192] "ISO 14044: Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework," 2006.

[193] N. Boeglin and D. Veuillet, "Introduction à l'Analyse de Cycle de Vie (ACV)," 2005.

[194] A. Zucaro, G. Fiorentino, A. Zamagni, S. Bargigli, P. Masoni, A. Moreno, and S. Ulgiati, "How can life cycle assessment foster environmentally sound fuel cell production and use?," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 1, pp. 453–468, 2013.

[195] P. Masoni and A. Zamagni, "Guidance Document for performing LCAs on Fuel Cells and Hydrogen Technologies," 2011.

[196] R. Bhandari, C. a. Trudewind, and P. Zapp, "Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review," *J. Clean. Prod.*, Aug. 2013.

[197] D. Iribarren, A. Susmozas, F. Petrakopoulou, and J. Dufour, "Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification," *J. Clean. Prod.*, vol. 69, pp. 165–175, Apr. 2014.

[198] D. Iribarren, J. F. Peters, and J. Dufour, "Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis," *Fuel*, vol. 97, pp. 812–821, Jul. 2012.

[199] "https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf." .

[200] A. Kadous, L. Meddour-boukhobza, M. A. Didi, and D. Villemin, "Synthesis and characterization of TOPO and HDADMDPA. Application in uranium (VI) extraction.," vol. X, no. 3, pp. 213–226, 2009.

[201] R. Procédés and D. Chlorochimie, "Chlore Chlore (Cl 2)," vol. 33, no. 0, 2007.

[202] F. D. E. D. D. E. Securite, "Hypochlorite de sodium," vol. 33, no. 0, pp. 1–11, 2011.

[203] Y. Verde-Gómez, G. Alonso-Nuñez, F. Cervantes, and A. Keer, "Aqueous solution reaction to synthesize ammonium hexachloroplatinate and its crystallographic and thermogravimetric characterization," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 30, pp. 4667–4672, Dec. 2003.

[204] M. Classen, H.-J. Althaus, S. Blaser, W. Scharnhorst, M. Tuchschmid, N. Jungbluth, and M. Emmenegger, "Life Cycle Inventories of Metals," no. 10, pp. 1–926, 2009.

[205] K. Treyer and C. Bauer, "Life cycle inventories of electricity generation and power supply in version 3 of the ecoinvent database-part II: electricity markets," *Int. J. Life Cycle Assess.*, pp. 1–14, 2014.

[206] G. Doka, "Life Cycle Inventories of Waste Treatment Services. ecoinvent report No. 13. Part IV 'Wastewater Treatment,'" *Life Cycle Invent. Waste Treat. Serv.*, no. 13, 2009.

[207] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hischier, T. Nemecek, G. Rebitzer, M. Spielmann, and G. Wernet, "Overview and Methodology," *ecoinvent Cent.*, no. 1, pp. 1–77, 2007.

[208] W. A. Spieker, J. Liu, J. T. Miller, A. J. Kropf, and J. R. Regalbuto, "An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV)," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 232, no. 1–2, pp. 219–235, Jun. 2002.

Annexes

Annexe1.1 : Détermination de la spéciation du platine en milieu chloré

Les constantes d'équilibre suivantes ont été considérées pour la détermination de la spéciation du platine en milieu chloré (§4.1.5) :

$$K_6 = \frac{[PtCl_6^{2-}]}{[PtCl_5^-] \times [Cl^-]} = 102.3 \iff [PtCl_5^-] = \frac{[PtCl_6^{2-}]}{K_6 \times [Cl^-]}$$ **Équation [59]**

$$K_5 = \frac{[PtCl_5^-]}{[PtCl_4] \times [Cl^-]} = 105,7 \iff [PtCl_4] = \frac{[PtCl_5^-]}{K_5 \times [Cl^-]} = \frac{[PtCl_6^{2-}]}{K_5 K_6 \times [Cl^-]^2}$$ **Équation [60]**

Le bilan sur le chlore donne :

$$[Cl] = [Cl^-] + 6[PtCl_6^{2-}] + 5[PtCl_5^-] + 4[PtCl_4]$$ **Équation [61]**

Ensuite, le bilan sur le platine donne :

$$[Pt] = [PtCl_6^{2-}] + [PtCl_5^-] + [PtCl_4] = 0.00102 = a$$ **Équation [62]**

La résolution du système d'équations suivant permet de déterminer $[Cl]$ puis les concentrations des complexes de platine :

$$\alpha_6 = \frac{[PtCl_6^{2-}]}{[Pt]} = \frac{K_5 K_6 \times [Cl^-]^2}{K_5 K_6 \times [Cl^-]^2 + K_5[Cl^-] + 1}$$ **Équation [63]**

$$\alpha_5 = \frac{[PtCl_5^-]}{[Pt]} = \frac{K_5 \times [Cl^-]}{K_5 K_6 \times [Cl^-]^2 + K_5[Cl^-] + 1}$$ **Équation [64]**

$$\alpha_4 = \frac{[PtCl_4]}{[Pt]} = \frac{1}{K_5 K_6 \times [Cl^-]^2 + K_5[Cl^-] + 1}$$ **Équation [65]**

$$[Cl] - [Cl^-] - 6\alpha_6 \times a - 5\alpha_5 \times a - 4\alpha_5 \times a = 0$$ **Équation [66]**

Annexe 1.2 : Détermination de la spéciation du platine dans l'eau

En solutions aqueuses très diluées, l'hexachloroplatinate peut être hydraté ou hydrolysé (voir Figure 95) [208]. A bas pH l'hydratation a lieu selon les réactions suivantes :

$$[PtCl_6]^{2-} + H_2O = [PtCl_5(H_2O)]^- + Cl^-$$ **Réaction [42]**

$$[PtCl_5(H_2O)]^- + H_2O = [PtCl_4(H_2O)_2] + Cl^-$$ **Réaction [43]**

Dans des conditions alcalines, les aqua-complexes se comportent comme des acides faibles et peuvent être hydrolysés selon les réactions suivantes :

$$[PtCl_5(H_2O)]^- + OH^- = [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_2O$$ **Réaction [44]**

$$[PtCl_4(H_2O)_2] + OH^- = [PtCl_4(OH)(H_2O)]^- + H_2O$$ **Réaction [45]**

$$[PtCl_4(OH)(H_2O)]^- + OH^- = [PtCl_4(OH)_2]^{2-} + H_2O$$ **Réaction [46]**

La mise en équation des équilibres suivants réalisée par Spieker et al [208] a permis de déterminer la spéciation de l'hexachloroplatinate dans l'eau en fonction du pH :

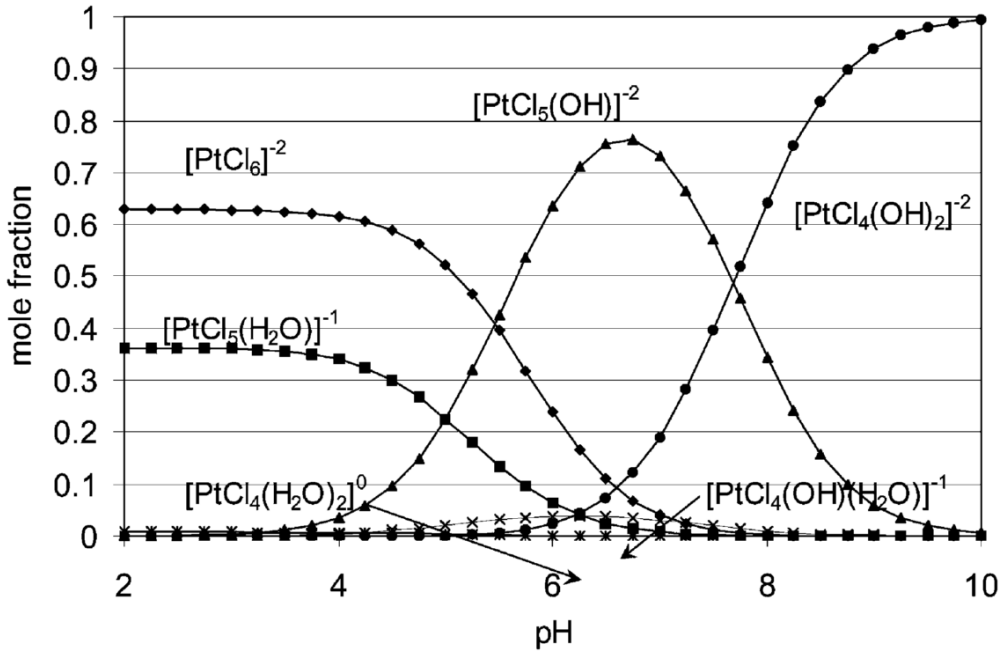

Figure 95 : Spéciation du platine en solution aqueuse en fonction du pH [208].

Annexe 1.3 : Détermination de la spéciation du cobalt en milieu chloré

Les constantes d'équilibre suivantes ont été considérées pour la détermination de la spéciation du cobalt en milieu chloré (§4.1.6) :

$$K_1 = \frac{[CoCl^+]}{[Co^{2+}] \times [Cl^-]} = 10^{-0.8} <=> [CoCl^+] = [Co^{2+}] \times [Cl^-] \times K_1$$ **Équation [67]**

$$K_2 = \frac{[CoCl_2]}{[CoCl^+] \times [Cl^-]} = 10^{-2.8} <=> [CoCl_2] = [Co^{2+}] \times [Cl^-]^2 \times K_1K_2$$ **Équation [68]**

$$K_3 = \frac{[CoCl_3^-]}{[CoCl_2] \times [Cl^-]} = 10^{-2.5} <=> [CoCl_3^-] = [Co^{2+}] \times [Cl^-]^3 \times K_1K_2K_3$$ **Équation [69]**

$$K_4 = \frac{[CoCl_4^{2-}]}{[CoCl_3^-] \times [Cl^-]} = 10^{-2.06} <=> [CoCl_4^{2-}] = [Co^{2+}] \times [Cl^-]^4 \times K_1K_2K_3K_4$$ **Équation [70]**

Le bilan sur le chlore donne :

$$[Cl] = [Cl^-] + [CoCl^+] + 2[CoCl_2] + 3[CoCl_3^-] + 4[CoCl_4^{2-}] = d$$ **Équation [71]**

Ensuite, le bilan sur le cobalt donne :

$$[Co] = [Co^{2+}] + [CoCl^+] + [CoCl_2] + [CoCl_3^-] + [CoCl_4^{2-}] = 0.0034 = c$$ **Équation [72]**

La résolution du système d'équations suivant permet de déterminer $[Cl]$ puis les concentrations des complexes de cobalt :

$$\alpha_0 = \frac{[Co^{2+}]}{[Co]} = \frac{1}{1 + K_1[Cl^-] + K_1K_2[Cl^-]^2 + K_1K_2K_3[Cl^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[Cl^-]^4}$$ **Équation [73]**

$$\alpha_1 = \frac{[CoCl^+]}{[Co]} = \alpha_0 \times K_1[Cl^-]$$ **Équation [74]**

$$\alpha_2 = \frac{[CoCl_2]}{[Co]} = \alpha_0 \times K_1K_2[Cl^-]^2$$ **Équation [75]**

$$\alpha_3 = \frac{[CoCl_3^-]}{[Co]} = \alpha_0 \times K_1K_2K_3[Cl^-]^3$$ **Équation [76]**

$$\alpha_4 = \frac{[CoCl_4^{2-}]}{[Co]} = \alpha_0 \times K_1K_2K_3K_4[Cl^-]^4$$ **Équation [77]**

$$[Cl] - [Cl^-] - \alpha_1 \times c - 2\alpha_2 \times c - 3\alpha_3 \times c - 4\alpha_4 \times c = 0$$ **Équation [78]**

Annexe 2.1 : Incertitudes sur les résultats de lixiviation

Les rendements de lixiviation sont définis par :

$$\%E_{Lix} = \frac{C_{Lix} \times V_{Lix}}{m_0^{Pt/C} \times w_0^{Pt}} \qquad \textbf{Équation [1]}$$

Ce rendement est calculé de la manière suivante :

$$\%E_{Lix} = \frac{m_{Lix} * C_{Lix-Ech} * V_{Fiole}}{m_{Lix-Ech} * m_0^{Pt/C} \times w_0^{Pt}} \qquad \textbf{Équation [79]}$$

Avec : m_{Lix}, [g] la masse de lixiviat, $C_{Lix-Ech}$, [g.L^{-1}] la concentration en Pt dans l'échantillon dilué analysé, $m_{Lix-Ech}$ [g], la masse de l'échantillon avant dilution et V_{Fiole} [L], le volume de la fiole utilisée pour la dilution de l'échantillon.

En appliquant la fonction logarithme à l'Équation [79], puis en dérivant l'expression obtenue, l'équation suivante exprimant l'incertitude sur le rendement de lixiviation en fonction des incertitudes relatives des différents paramètres est déduite :

$$\Delta\%E_{Lix} = \left(\frac{\Delta m_{Lix}}{m_{Lix}} + \frac{\Delta C_{Lix-Ech}}{C_{Lix-Ech}} + \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}} + \frac{\Delta m_{Lix-Ech}}{m_{Lix-Ech}} + \frac{\Delta m_{Pt/C}}{m_{Pt/C}} + \frac{\Delta w_0^{Pt}}{w_0^{Pt}}\right) * \%E_{Lix} \qquad \textbf{Équation [80]}$$

Annexe 2.2 : Calculs d'incertitudes sur les efficacités de séparation par solvant

Les rendements de séparation par solvant sont définis par :

$$\%E_{Sep}^{solvant} = \frac{C_{Rg}^{Aq} \times V_{Rg}^{Aq}}{V_{Récupéré}^{Org}} \times \frac{V_{Ex}^{Org}}{C_0^{Aq} \times V_0^{Aq}} \qquad \textbf{Équation [4]}$$

Ce rendement est calculé de la manière suivante :

$$\%E_{Sep}^{solvant} = \frac{\left(\frac{C_{Rg\text{-}Ech}^{Aq} * V_{Fiole} * m_{Rg}^{Aq}}{m_{Rg\text{-}Ech}^{Aq}}\right)}{\left(\frac{C_{0\text{-}Ech}^{Aq} * V_{Fiole} * m_0^{Aq}}{m_{0\text{-}Ech}^{Aq}}\right)} \qquad \textbf{Équation [81]}$$

Avec : m_0^{Aq} et m_{Rg}^{Aq}, [g] les masses des phases aqueuses, $C_{0\text{-}Ech}^{Aq}$ et $C_{Rg\text{-}Ech}^{Aq}$, [g.L^{-1}] les concentrations en Pt dans l'échantillon dilué analysé, $m_{0\text{-}Ech}^{Aq}$ et $m_{Rg\text{-}Ech}^{Aq}$ [g], les masses des échantillons avant dilution, respectivement avant extraction et après régénération.

De manière analogue au cas de la lixiviation l'erreur commise sur les rendements de séparation par solvant d'après l'Eq. Équation **[81]** peut être définie par l'Eq. Équation **[82]**. Dans ce cas, les incertitudes relatives sur les masses des phases aqueuses et des échantillons peuvent être considérées comme égales avant extraction et après régénération.

$$\Delta\%E_{Sep}^{solvant} = \left(\frac{\Delta C_{Rg\text{-}Ech}^{Aq}}{C_{Rg\text{-}Ech}^{Aq}} + \frac{\Delta C_{0\text{-}Ech}^{Aq}}{C_{0\text{-}Ech}^{Aq}} + 2 \times \frac{\Delta m_{0\text{-}Ech}^{Aq}}{m_{0\text{-}Ech}^{Aq}} + 2 \times \frac{\Delta m_{0}^{Aq}}{m_{0}^{Aq}} + 2 \times \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}}\right) * \%E_{Sep}^{solvant} \quad \textbf{Équation [82]}$$

Annexe 2.2 : Calculs d'incertitudes sur les efficacités de séparation par résine

Les rendements de séparation par solvant sont définis par :

$$\%E_{Sep}^{résine} = \frac{C_{Des}}{C_0} \quad \textbf{Équation [7]}$$

Ce rendement est calculé de la manière suivante :

$$\%E_{Sep}^{résine} = \frac{\left(\frac{C_{Des-Ech} * V_{Fiole} * m_{Des}}{m_{Rg\text{-}Ech}}\right)}{\left(\frac{C_{o-Ech} * V_{Fiole} * m_{0}}{m_{0\text{-}Ech}}\right)} \quad \textbf{Équation [83]}$$

Avec : m_0 et m_{Des}, [g] les masses des phases aqueuses, $C_{0\text{-}Ech}$ et $C_{Des\text{-}Ech}$, [$g.L^{-1}$] les concentrations en Pt dans l'échantillon dilué analysé, $m_{0\text{-}Ech}$ et $m_{Des\text{-}Ech}$ [g], les masses des échantillons avant dilution, respectivement avant extraction et après désorption.

Comme précédemment, les incertitudes relatives sur les masses des phases aqueuses et des échantillons peuvent être considérées comme égales avant extraction et après désorption. De manière analogue au cas précédents, l'erreur commise sur les rendements de séparation par résine d'après l'Eq. Équation **[83]** est la suivante :

$$\Delta\%E_{Sep}^{résine} = \left(\frac{\Delta C_{Des\text{-}Ech}}{C_{Des\text{-}Ech}} + \frac{\Delta C_{0\text{-}Ech}}{C_{0\text{-}Ech}} + 2 \times \frac{\Delta m_{0\text{-}Ech}}{m_{0\text{-}Ech}} + 2 \times \frac{\Delta m_{0}}{m_{0}} + 2 \times \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}}\right) * \%E_{Sep}^{résine} \quad \textbf{Équation [84]}$$

Annexe 2.4 : Calculs d'incertitudes sur les efficacités de précipitation

Les rendements de séparation par solvant sont définis par :

$$\%E_{Prec} = \frac{C_{Rg} \times V_{Rg} - C_{Prec} \times V_{Prec}}{C_{Rg} \times V_{Rg}} \quad \textbf{Équation [8]}$$

Ce rendement est calculé de la manière suivante :

$$\%E_{Prec} = \frac{m_{Pt-Rg} - m_{Pt-Prec}}{m_{Pt-Rg}} = 1 - \frac{m_{Pt-Prec}}{m_{Pt-Rg}}$$ **Équation [85]**

Avec : m_{Pt-Rg} et $m_{Pt-Prec}$, les masses totales de platine en solution avant et après précipitation.

$$m_{Pt-Prec} = \left(\frac{C_{Prec-Ech} * V_{Fiole} * m_{Prec}}{m_{Prec\text{-}Ech}}\right)$$ **Équation [86]**

$$m_{Pt-Rg} = \left(\frac{C_{Rg-Ech} * V_{Fiole} * m_{Rg}}{m_{Rg-Ech}}\right)$$ **Équation [87]**

Avec : m_{Rg} et m_{Prec}, [g] les masses des phases aqueuses, $C_{Rg\text{-}Ech}$ et $C_{Prec\text{-}Ech}$, [$g.L^{-1}$] les concentrations en Pt dans l'échantillon dilué analysé, $m_{Rg\text{-}Ech}$ et $m_{Prec\text{-}Ech}$ [g], les masses des échantillons avant dilution, respectivement avant et après précipitation.

L'erreur commise sur les rendements de précipitation peut être obtenue après dérivation de l'Eq. Équation [**85**] :

$$\Delta\%E_{Prec} = \frac{\Delta m_{Pt-Prec}}{m_{Pt-Rg}} + \frac{\Delta m_{Pt-Rg}}{m_{Pt-Rg}} \times \frac{m_{Pt-Prec}}{m_{Pt-Rg}}$$ **Équation [88]**

Avec :

$$\Delta m_{Pt-Rg} = \left(\frac{\Delta C_{Rg\text{-}Ech}}{C_{Rg\text{-}Ech}} + \frac{\Delta m_{Rg\text{-}Ech}}{m_{Rg\text{-}Ech}} + \frac{\Delta m_{Rg}}{m_{Rg}} + \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}}\right) * m_{Pt-Rg}$$ **Équation [89]**

$$\Delta m_{Pt-Prec} = \left(\frac{\Delta C_{Prec\text{-}Ech}}{C_{Prec\text{-}Ech}} + \frac{\Delta m_{Prec\text{-}Ech}}{m_{Prec\text{-}Ech}} + \frac{\Delta m_{Prec}}{m_{Prec}} + \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}}\right) * m_{Pt-Prec}$$ **Équation [90]**

Donc en considérant que les incertitudes relatives sur les masses de platine en solution sont égales :

$$\Delta\%E_{Prec} = \frac{\Delta m_{Pt-Rg}}{m_{Pt-Rg}} \times (1 - \%E_{Prec}) \times 2$$ **Équation [91]**

Annexe 2.5 : Calculs d'incertitudes sur les efficacités de synthèse polyol

Les rendements de lixiviation sont définis par :

$$\%E_{Syn} = \frac{w^{Pt/C}_{déposée}}{w^{Pt/C}_{visée}}$$ **Équation [52]**

Ce rendement est calculé de la manière suivante :

$$\%E_{Syn} = \frac{m_{Lix/Syn} * C_{Lix/Syn-Ech} * V_{Fiole}}{m_{Lix/Syn-Ech} * m_{Syn}^{Pt/C} \times w_{visée}^{Pt/C}}$$ **Équation [92]**

Avec : $m_{Syn}^{Pt/C}$, [g] la masse de catalyseur analysée, $m_{Lix/Syn}$, [g] la masse de lixiviat après dissolution du catalyseur analysé, $C_{Lix/Syn-Ech}$, [$g.L^{-1}$] la concentration en Pt dans l'échantillon dilué analysé, $m_{Lix/Syn-Ech}$ [g], la masse de l'échantillon avant dilution et V_{Fiole} [L], le volume de la fiole utilisée pour la dilution de l'échantillon.

En appliquant la fonction logarithme à l'Équation [79], puis en dérivant l'expression obtenue, l'expression suivante exprimant l'incertitude sur le rendement de lixiviation en fonction des incertitudes relatives des différents paramètres est déduite :

$$\Delta\%E_{Syn} = \left(\frac{\Delta m_{Lix/Syn}}{m_{Lix/Syn}} + \frac{\Delta C_{Lix/Syn-Ech}}{C_{Lix/Syn-Ech}} + \frac{\Delta V_{Fiole}}{V_{Fiole}} + \frac{\Delta m_{Lix/Syn-Ech}}{m_{Lix/Syn-Ech}} + \frac{\Delta m_{Pt/C}}{m_{Pt/C}} + \frac{\Delta w_0^{Pt}}{w_0^{Pt}}\right) * \%E_{Syn}$$ **Équation [93]**

Annexe 2.6 : Résultats des calculs d'incertitudes sur les rendements globaux des voies de récupération du Pt

De façon analogue aux déterminations d'incertitudes par étape de procédé, l'incertitude sur le rendement global est définie par l'équation suivante :

$$\Delta\%E_{Glob} = \left(\frac{\Delta\%E_{Lix}}{\%E_{Lix}} + \frac{\Delta\%E_{Sép}}{\%E_{Sép}} + \frac{\Delta\%E_{Préc}}{\%E_{Préc}} + \frac{\Delta\%E_{Syn}}{\%E_{Syn}}\right) * \%E_{Glob}$$ **Équation [94]**

Les incertitudes absolues sur les rendements par étapes et globaux calculées pour le cas des CCM Paxitech (Chapitre 3 - Tableau 26) et pour les AME CEA (Chapitre 3 - Tableau 42) déterminé à partir de l'Eq. Équation [**94**] sont respectivement regroupées dans le Tableau 58 et le Tableau 59.

Alternatives de récupération	**A**	**B**	**C**	**D**
Lixiviation	1,6%	1,5%	1,6%	1,5%
Séparation (2 × 1) étages	2,9%	2,9%	3,0%	3,0%
Précipitation	0,3%	0,1%	0,2%	0,2%
Efficacité de récupération	**3,6%**	**3,9%**	**3,9%**	**3,8%**

Tableau 58 : Incertitudes absolue sur les rendements de récupération en Pt à partir des CCM Paxitech.

Alternatives de récupération	**Solv**	**Rés**
Lixiviation	0,7%	
Séparation (3 × 3) étages	1,3%	1,2%
Précipitation	0,0%	/
Synthèse polyols	0,5%	
Taux de recyclage	**2,2%**	**2,1%**

Tableau 59 : Incertitudes absolue sur les rendements de récupération en Pt à partir des AME CEA.

Annexe 3.1 : Comparaison environnementale des régénérants

Une analyse environnementale a été menée afin de choisir un régénérant entre la soude et l'acide nitrique. L'acide nitrique permettant de s'affranchir de l'utilisation d'HCl lors de l'opération de précipitation.

Les deux techniques ont été comparées par rapport à l'unité fonctionnelle suivante : **régénérer un volume équivalent de phase Cyanex 923-50%/octanol chargée en platine**. Les valeurs des masses équivalentes ont été calculées à partir des concentrations en régénérant. Dans le cas de la régénération par de la soude, un ajout d'HCl correspondant à une concentration de 2M lors de la précipitation a été considéré pour l'acidification du milieu. Les efficacités de régénérations et les masses équivalentes ont été reportées dans le Tableau 60 pour les deux techniques de régénération.

Régénérant	Concentration	Efficacité de régénération	Masse en équivalente [$kg.kg_{NaOH}^{-1}$]
NaOH	3	96%	**1,00**
HCl	2		**0,61**
HNO_3	10	92%	**5,25**

Tableau 60 : Données de la comparaison environnementale des voies de régénération.

Les scores pondérés des impacts des productions des acides et de la soude pour six catégories d'impact sont regroupés sur la Figure 96.

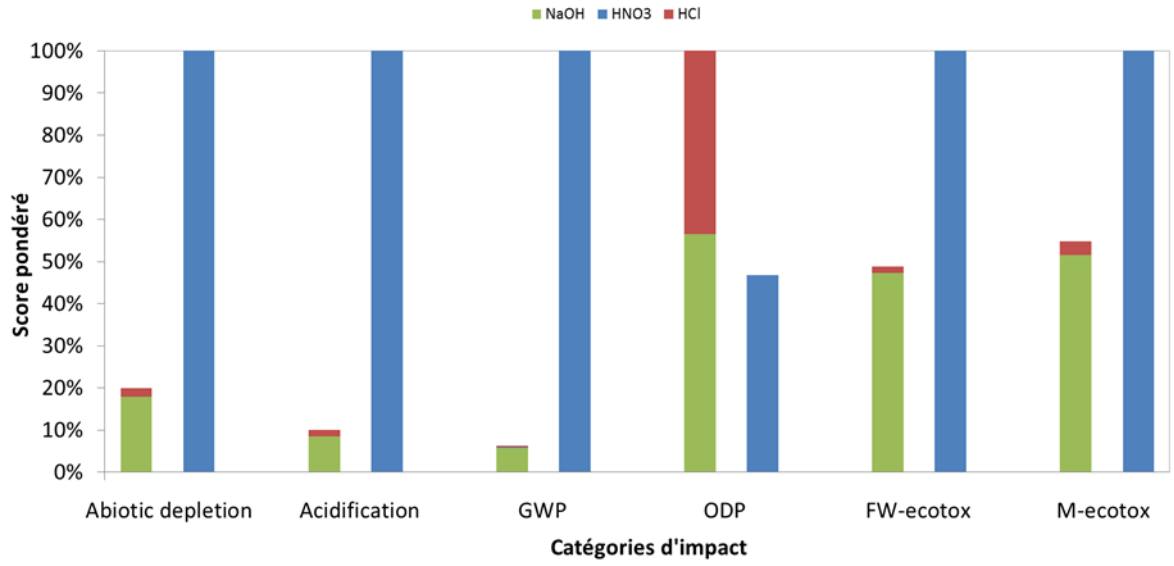

Figure 96 : Comparaison environnementale des voies de régénération NaOH et HNO_3.

Les résultats de cette étude montrent que l'impact environnemental de la voie de régénération NaOH est inférieur à la voie HNO_3 pour cinq des six catégories d'impact étudiée. La voie NaOH est plus impactante pour la catégorie : "ozone layer depletion", cependant cette catégorie à peu de poids face aux catégories : "FW-ecotox" ou "M-ecotox".

Il est donc préférable d'utiliser la soude au lieu de l'acide nitrique afin d'assurer la régénération des phases Cyanex 923/octanol, même si une acidification du milieu est nécessaire lors de l'étape de précipitation.

Annexe 3.2 : Pré-comparaison environnementale des voies de synthèse Pt/C

Une étude environnementale a été menée afin de comparer les impacts environnementaux des voies de synthèses de catalyseurs suivantes :

- réduction UV,
- voie polyols,
- voie d'imprégnation réduction (IR),
- synthèse water-in-oil.

Dans ce cas l'unité fonctionnelle a été définie comme : **la production de 1 kg de nanoparticules de platine.** Deux hypothèses importantes ont été émises :

- le rendement de l'étape de synthèse est identique pour toutes les voies,
- la voie de synthèse n'impacte pas la qualité des catalyseurs produits.

D'après ces hypothèses, l'impact de la production du platine qui est identique pour chaque voie n'a pas été considéré.

Les données d'inventaire proviennent d'expérimentations réalisées dans le cadre de cette thèse (voies UV et polyols), d'autres études réalisées au laboratoire (voie water-in-oil) ou de la littérature (voie IR). Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 97.

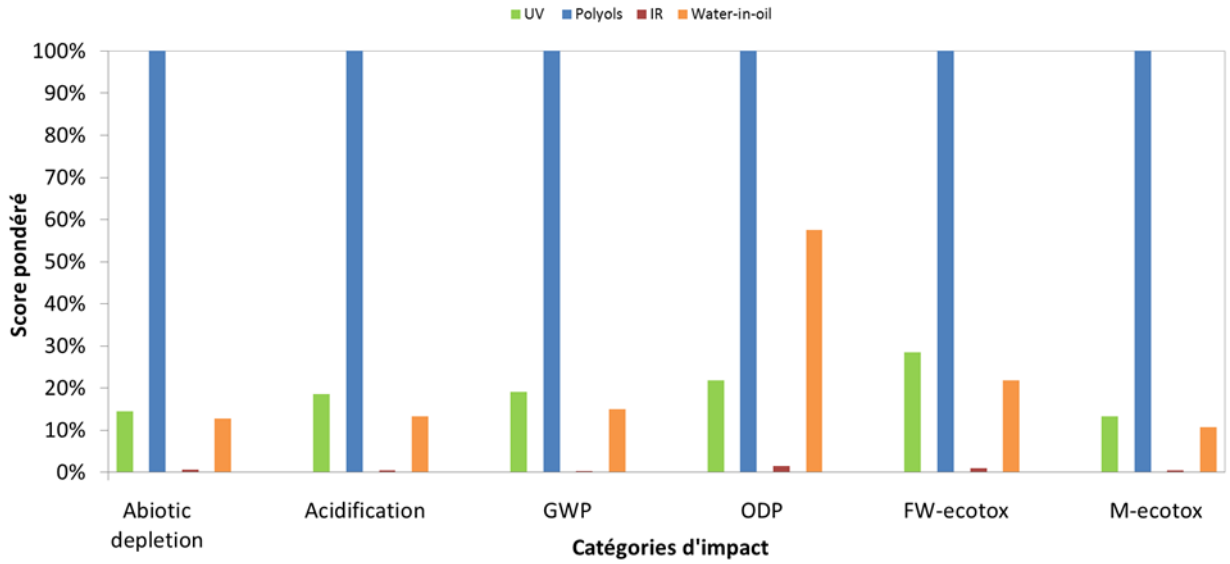

Figure 97 : Comparaison environnementale des voies de synthèse de catalyseurs.

Les résultats montrent que pour les six catégories d'impact étudiées, le procédé polyol est le plus impactant alors que la voie E+t est la moins impactante.

Annexe 3.3 : Résultats d'ACV du scénario (1) de CdV d'AME calculé avec la méthode ReCiPe

Les impacts environnementaux du scénario (1) de CdV d'AME ont été calculés selon la méthode ReCIPe Midpoints (H) V1.11 en considérant les catégories regroupées dans le Tableau 61.

Catégorie d'impact	Unité	Abréviation
Metal depletion	(kg Fe eq)	M-depl
Fossil depletion	(kg oil MJ)	F-depl
Terrestrial acidification	(kg SO_2 eq)	T-acid
Fresh water eutrophication	(kg P eq)	FW-eutroph
Marine eutrophication	(kg N eq)	M-eutroph
Climate change	(kg CO_2 eq)	C-change
Ozone depletion	(kg CFC-11 eq)	OD
Photochemical oxidant formation	(kg NMVOC)	Ph-O
Human toxicity	(kg 1.4-DB eq)	HT
Fresh water ecotoxicity	(kg 1.4-DB eq)	FW-ecotox
Marine ecotoxicity	(kg 1.4-DB eq)	M-ecotox
Terrestrial ecotoxicity	(kg 1.4-DB eq)	T-ecotox
Ionising radiation	(kg Bq U235 eq)	I-rad
Particulate matter formation	(kg 1.4-DB eq)	PM-emiss

Tableau 61 : Données de la comparaison environnementale des voies de régénération.

Les impacts environnementaux des étapes du CdV sont représentés sur la Figure 98.

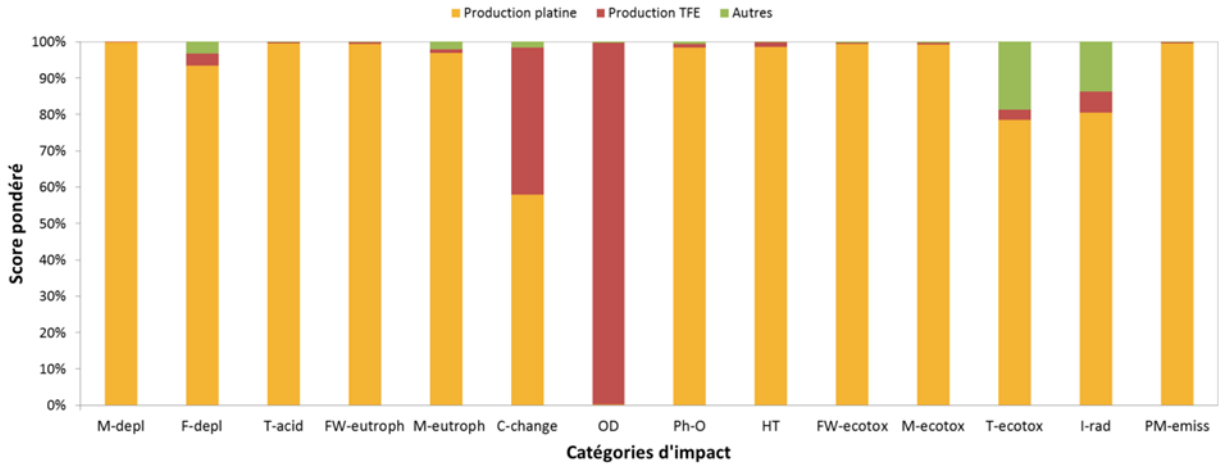

Figure 98 : Identification des étapes impactantes du cycle de vie d'AME de PEMFC selon la méthode ReCiPe.

Les résultats confirment ceux déterminés avec la méthode CML :

- la production de TFE représente une grande part des impacts pour les catégories : "*C-change*" et "*OD*",
- la production de Pt représente la majorité des impacts pour les autres catégories.

Liste des Figures

Figure 1 : Diagramme de Ragone [7]. 4
Figure 2 : Fonctionnement d'une PEMFC. 5
Figure 3 : Schéma d'une pile à combustible de type PEMFC. 6
Figure 4 : Schéma simplifié du groupe électrogène Hydro-Gen [12]. 6
Figure 5 : Structure du Nafion® [17]. 7
Figure 6 : Composition des électrodes des PEMFC [19]. 8
Figure 7 : Structure de la couche de diffusion des gaz (a. tissu carbone et b. papier carbone) [34]. 9
Figure 8 : Photographie d'un assemblage membrane électrodes de PEMFC. 10
Figure 9 : Plaques bipolaires (de gauche à droite : acier, graphite et composite). 10
Figure 10 : Voie de production globale d'AME de PEMFC. 11
Figure 11 : Schéma de principe de l'impression par jet d'encre. 16
Figure 12 : Schéma de principe de l'impression par sérigraphie. 17
Figure 13 : Schéma de principe de l'impression flexographique [74]. 17
Figure 14 : Schéma des quatre principaux processus de dégradation des catalyseurs Pt/C [78]. 19
Figure 15 : Localisation des réserves mondiales en platinoïdes [83]. 21
Figure 16 : Evolution de la production de platine par région entre 1977 et 2015 [88]. 22
Figure 17 : Evolution du cours du platine depuis 2000 en US$.once^{-1} (1 once ≈ 31 g) [89]. 23
Figure 18 : Ventes mondiales de PAC en puissance fournie en 2014 (par technologie et par application) [90]. 24
Figure 19 : Evolution de l'estimation (10% d'erreur) du coût de production d'un système PEMFC à échelle industrielle depuis 2006 (500 000 unités/an) [95]. 25
Figure 20 : Répartition des coûts d'une PEMFC composée de plaques bipolaires en acier inoxydable [9]. 26
Figure 21 : Diagramme de Pourbaix du système platine (1 M)-H_2O à 25 °C (adaptation [112]). 33
Figure 22 : Diagramme de Pourbaix Pt(0,001M)-Cl(10M)-H_2O à 25 °C [130]. 38
Figure 23 : Spéciation du platine en fonction de la concentration en chlorures (C_{Pt} = 2 g.L^{-1}). 39
Figure 24 : Diagramme de Pourbaix du système cobalt (1 M)-H_2O à 25 °C [112]. 40
Figure 25 : Spéciation du cobalt en fonction de la concentration en chlorures (C_{Co} = 0,2 g.L^{-1}). 40
Figure 26 : Principe de la séparation d'un métal par extraction liquide-liquide. 42
Figure 27 : Principe de la séparation d'un métal par résine. 47
Figure 28 : Stabilité des groupements iminodiacétate en fonction du pH [155]. 48
Figure 29 : Schéma explicatif de la démarche globale adoptée pour le développement de la voie de recyclage du Pt. 56
Figure 30 : Schéma de principe du procédé de récupération du platine développé en laboratoire. 57
Figure 31 : Influence de la concentration en platine dans les lixiviats (HCl/H_2O_2-3%vol et HCl/HNO_3-25%vol) sur l'efficacité de lixiviation (T= 25 °C). 66
Figure 32 : Influence du taux d'oxydant dans les lixiviats (HCl/HNO_3 et HCl/H_2O_2) sur l'efficacité de lixiviation du platine (T= 25 °C, 2g_{Pt}.L^{-1}). 68
Figure 33 : Troisième phase formée lors de l'extraction liquide-liquide. 69
Figure 34 : Influence de la concentration en nitrates sur l'efficacité d'extraction par C-50%/Oct et Al-20%/Oct (T = 25 °C, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, C_{HClLix} = 12,1M, O/A = 1). 72
Figure 35 : Influence de la teneur en extractant sur les efficacités d'extraction par Cyanex 923/Octanol et de régénération par NaOH 1 M et 2 M (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1). 74
Figure 36 : Influence de la teneur en extractant sur le mécanisme d'extraction par Cyanex 923/Octanol (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1). 75
Figure 37 : Influence de la concentration en réactif sur l'efficacité de régénération des phases C-50%/Oct (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 25%vol, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1). 76
Figure 38 : Influence de la concentration en soude sur l'efficacité de régénération des phases Cyanex 923/Octanol (T = 25 °C, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1). 78
Figure 39 : Influence du taux d'oxydant dans les lixiviats HCl/H_2O_2 les efficacités d'extraction et de régénération des phases C-15%/Oct (a).)et 50%/Oct (b).) (T = 25 °C, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1, C_{RgNaOH} = 1,5 M (a).) ou 3 M (b).)). 79
Figure 40 : Influence du taux de kérosène dans le diluant sur l'efficacité d'extraction par C-15%/diluant (T = 25 °C, lixiviat : HCl/H_2O_2 3%vol, C_{PtLix} = 2 g.L^{-1}, O/A = 1). 80
Figure 41 : Influence de la concentration en soude sur l'efficacité de désorption du platine de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 84
Figure 42 : Influence du taux d'oxydant (HNO_3 (a).) et H_2O_2 (b).)) dans les lixiviats HCl/oxydant sur les efficacités d'adsorption et de désorption de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, C_{LixPt} = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}, C_{RgNaOH} = 1 M). 85
Figure 43 : Influence de la concentration en NH_4Cl sur l'efficacité de précipitation du Pt contenu dans les solutions de régénération des alternatives B et D (T = 25 °C). 87

Figure 44 : Influences théoriques du pH et de la concentration chlorure d'ammonium sur l'efficacité de précipitation. 89
Figure 45 : Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur l'efficacité de précipitation du Pt contenu dans les solutions de régénération des alternatives B et D (T = 25 °C). 90
Figure 46 : Disposition des étages d'équilibres d'extraction liquide/liquide en configuration courant-croisés. 93
Figure 47 : Disposition des étages d'équilibres d'extraction par résine en configuration courant-croisés..... 94
Figure 48 : Courbes d'équilibres d'extraction du platine des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl HNO_3 par le mélange C-15%/Oc (T = 25 °C, O/A = 1). 95
Figure 49 : Courbe d'équilibre de régénération de la phase C-15%/Oct par la soude (T = 25 °C, O/A = 1, CRgNaOH = 1,5M)..... 95
Figure 50 : Courbes d'équilibres d'extraction du platine des lixiviats HCl/H_2O_2 et HCl HNO_3 par la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 99
Figure 51 : Courbes d'équilibres de régénération de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}, CRgNaOH = 1 M)..... 99
Figure 52 : Construction de McCabe-Thiele pour la détermination de nombre d'étages théoriques d'extraction du platine par la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 100
Figure 53 : Images MET du catalyseur PtCo/C après lixiviation. 110
Figure 54 : Influence de la concentration en soude sur la séparation Pt-Co à partir de la phase Cyanex 923-15%vol/Octanol (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, CLixCo = 0,2 g.L^{-1} O/A = 1). 111
Figure 55 : Influence de la concentration en soude sur la séparation Pt/Co à partir de la résine Lewatit-MP-62 (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, CLixCo = 0,2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 112
Figure 56 : Schéma du squelette d'une résine macroporeuse chargée après extraction. 113
Figure 57 : Spectre DRX du sel de platine produit par la voie B comparé au sel de référence $(NH_4)_2PtCl_6$. 117
Figure 58 : Spectre DRX du sel de platine produit par la voie D comparé au sel de référence $(NH_4)_2PtCl_6$. 117
Figure 59 : Formation de micelles lors de l'extraction d'anions métallate par les oxydes de phosphines (adapté de [173]). 119
Figure 60 : Processus élémentaires d'une réaction solide-liquide. 123
Figure 61 : Schéma explicatif du phénomène supposé de lixiviation des catalyseurs en AME. 125
Figure 62 : Cinétique de dissolution du platine à partir de catalyseurs PtCo/C (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, CLixCo = 0,2 g.L^{-1}, HCl/H_2O_2 3%vol). 127
Figure 63 : Cinétique de dissolution du platine à partir d'AME de PEMFC (T = 25 °C, CLixPt ≈ 2 g.L^{-1}, CLixCo ≈ 0,2 g.L^{-1}, HCl/H_2O_2 3%vol). 128
Figure 64 : Cinétique d'adsorption du cobalt et du platine à partir des lixiviats réels d'AME de PEMFC (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, CLixCo = 0,2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}). 131
Figure 65 : Cinétique de désorption du cobalt et du platine à partir des résines chargées en métaux de lixiviats réels d'AME de PEMFC (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20g.L^{-1}). 132
Figure 66 : Diagramme explicatif des courants mis en jeu lors de la voltampérométrie cyclique [178]. 138
Figure 67 : Influence des surtensions sur l'évolution de la tension de cellule en fonction du courant débité [178]. 139
Figure 68 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode polyols à partir de la solution D. 140
Figure 69 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode polyols à partir de la solution D. 140
Figure 70 : Images MET du catalyseur synthétisé par la méthode de synthèse IR+t à partir de la solution B. 141
Figure 71 : Voltampérogrammes en milieu désaéré (Pt-31%/C et TKK). 143
Figure 72 : Voltampérogrammes en milieu oxygéné (Pt-31%/C et TKK). 143
Figure 73 : Performances en conditions automobile (80 °C; air/H_2; 1,5 bar; 50%HR). 144
Figure 74 : Performances en conditions asséchantes (80 °C ; air/H_2 ; 1,3bar ; 30%HR). 144
Figure 75 : Performances en conditions noyantes (60 °C ; air/H_2 ; 1,5bar ; 100%HR). 144
Figure 76 : Schéma de principe du procédé de récupération du platine intégrant la séparation du cobalt. 148
Figure 77 : Schéma général du cycle de vie d'un produit [181]. 149
Figure 78 : Méthodologie générale d'ACV basée sur les recommandation fournies par les normes ISO 14040 et 14044 [193]. 152
Figure 79 : Schéma global des scénarios d'incinération (1) et de recyclage (2) avec R le taux de recyclage du platine. 153
Figure 80 : Bilan de masse et d'énergie réalisé après extraction du platine de CCM par l'alternative B (H_2O_2/extraction par solvant) pour une séparation en configuration : 2 × 1 étages. 159
Figure 81 : Schéma détaillé des modèles globaux de cycle de vie d'AME établis pour les scénarios (1) et (2) en considérant l'alternative B. 162
Figure 82 : Identification des étapes impactantes du cycle de vie d'AME de PEMFC selon la méthode CML. 166
Figure 83 : Analyse d'impact du cycle de vie d'AME de PEMFC considérant la production et le scénario de fin de vie (2) selon les alternatives (A, B, C et D). 168
Figure 84 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative B. 169
Figure 85 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, SM/SA = 1,4 $cm^2.cm^{-2}$données CCM Paxitech). 171

Figure 86 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, SM/SA = 1 cm².cm^{-2}, données CCM Paxitech). 172
Figure 87 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives P, B et D. 173
Figure 88 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, SM/SA = 1, données AME CEA). 175
Figure 89 : Identification des étapes impactantes des procédés de synthèse de particules de platine par voie polyols (Polyols) et réduction dans l'eau (IR+t). 177
Figure 90 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D en considérant la synthèse de catalyseurs selon la méthode polyols (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, données AME CEA). 179
Figure 91 : Identification des étapes impactantes des procédés de dissolution de la membrane en fluoropolymère en autoclave (A) ou en réacteur à pression atmosphérique dans le DMSO (DMSO). 181
Figure 92 : Identification des étapes impactantes des procédés de recyclage selon les alternatives B et D en considérant la synthèse polyols et la dissolution de la membrane (charge platine = 0,15 mg.cm^{-2}, données AME CEA). 182
Figure 93 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative D (électricité produite en Europe). 184
Figure 94 : Comparaison environnementale des scénarios de cycles de vie d'AME (1) et (2) comprenant le recyclage du platine par l'alternative D (électricité produite de Chine). 186
Figure 95 : Spéciation du platine en solution aqueuse en fonction du pH [208]. 203
Figure 96 : Comparaison environnementale des voies de régénération NaOH et HNO_3. 209
Figure 97 : Comparaison environnementale des voies de synthèse de catalyseurs. 210
Figure 98 : Identification des étapes impactantes du cycle de vie d'AME de PEMFC selon la méthode ReCiPe. 211

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principaux types de piles à combustible [2, 3, 4, 5]. 3
Tableau 2 : Exemple de composition d'encre pour la fabrication des couches actives selon les trois types de procédés (taux exprimés en pourcentages massiques) [60, 68, 69] . 16
Tableau 3 : Réserves mondiales en platinoïdes [84]. 21
Tableau 4 : La consommation et le recyclage du platine par secteur [85]. 22
Tableau 5 : Comparaison des types de procédés de récupération du platine. 29
Tableau 6 : Comparaison des types de procédés de délamination des AME. 32
Tableau 7 : Comparaison des voies de lixiviation du platine. 36
Tableau 8 : Présentation des extractants testés pour l'extraction liquide/liquide du platine en solution chlorée, et des conditions opératoires associées. 46
Tableau 9 : Présentation des résines testées pour l'extraction du platine en solution chlorée, et des conditions opératoires associées. 50
Tableau 10 : Dénomination des alternatives de récupération du platine étudiées. 59
Tableau 11 : Propriétés physiques à 25 °C et toxicité des diluants et extractants étudiés [166], [167], [168] et [169]. 61
Tableau 12 : Propriétés physiques des résines étudiées. 63
Tableau 13 : Résultats des essais de vieillissement et de dissolution des solutions de lixiviation. 67
Tableau 14 : Influence de l'extractant et du diluant sur l'efficacité d'extraction du platine (T = 25 °C, CPtLix = 2g.L-1, O/A = 1, $\%_{Extractant}$ = 20%). 70
Tableau 15 : Influence du réactif sur l'efficacité de régénération du platine des phases extractant/octanol (T = 25 °C, CPtLix = 2g.L^{-1}, O/A = 1, $\%_{Extractant}$ = 20%). 71
Tableau 16 : Influence du type de résine sur l'efficacité d'adsorption du platine (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1})... 81
Tableau 17 : Influence du réactif de régénération sur l'efficacité de désorption du platine (T = 25 °C, CLixPt = 2 g.L^{-1}, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 82
Tableau 18 : Composition des solutions aqueuses de platine après régénération des phases d'extraction. 86
Tableau 19 : Paramètres de fonctionnement optimaux des étapes du procédé de récupération du platine. 92
Tableau 20 : Efficacités d'extraction et de régénération du platine par solvant (C-15%/Oct) en configuration courants croisés en fonction du nombre d'étages théoriques (T = 25 °C, O/A = 1, CRgNaOH = 1,5M). 97
Tableau 21 : Paramètres de modélisation de l'adsorption sur résine à partir du lixiviat HCl/H_2O_2-3%vol (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}). 98
Tableau 22 : Efficacités d'extraction et de régénération du platine par résine en configuration courants croisés en fonction du nombre d'étages théoriques (T = 25 °C, $\%_{Résine}$ = 20 g.L^{-1}, CRgNaOH = 1 M). 101
Tableau 23 : Nombres minimaux d'étages nécessaires à la séparation d'au moins 99% du platine par courant croisés. 101
Tableau 24 : Efficacités théoriques de séparation du platine selon la configuration en courants-croisés (T = 25 °C). 102
Tableau 25 : Nombres d'étages mis en place pour la séparation du platine des CCM Paxitech par courant croisés. 104
Tableau 26 : Efficacités expérimentales de récupération du platine à partir des CCM Paxitech (T = 25 °C). 105
Tableau 27 : Influence du prétraitement des AME sur l'efficacité de lixiviation à 25 °C. 109
Tableau 28 : Influence de la technique utilisée sur les efficacités d'extraction des métaux de lixiviats réels à 25 °C. 110
Tableau 29 : Bilan des efficacités de séparation des métaux de lixiviats réels à 25 °C par solvant 114
Tableau 30 : Bilan des efficacités de séparation des métaux de lixiviats réels à 25 °C par résine. 115
Tableau 31 : Essais de précipitation à partir de solution de régénération prévenant du traitement d'AME PtCo (T = 25 °C, CNH4Cl = 25 g.L^{-1}, CHCl = 1,5 M). 116
Tableau 32 : Efficacités globale des procédés de récupération du platine à partir d'AME réelles. 118
Tableau 33 : Perte de lixiviat par entraînement dans la phase organique lors de la séparation du platine à partir de lixiviats réelles. 119
Tableau 34 : Compositions des lixiviats recyclés et efficacités de lixiviation. 121
Tableau 35 : Essais de recyclage des résines et taux d'accumulation en platine associés. 122
Tableau 36 : Paramètres des modèles de cinétiques de lixiviation 128
Tableau 37 : Essais de modélisation des cinétiques d'adsorption sur résine. 130
Tableau 38 : Composition des solutions de régénérations utilisées pour les synthèses de catalyseurs. 135
Tableau 39 : Paramètres de fonctionnement des voies de synthèses de catalyseurs testées. 136
Tableau 40 : Rendements expérimentaux des synthèses de catalyseurs. 142
Tableau 41 : Caractérisations électrochimiques des catalyseurs dans les conditions 1. 143
Tableau 42 : Rendement globaux de récupération en platine grâce aux procédés développés. 148
Tableau 43 : Données de production d'AME de PEMFC. 155
Tableau 44 : Matériaux crées sur SimaPro. 156
Tableau 45 : Processus de traitement des déchets solides crées sur SimaPro. 157

Tableau 46 : Bilans de matière et d'énergie du procédé de recyclage incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimées par kg de Pt en entrée de procédé).....158
Tableau 47 : Processus de traitement des effluents et émissions gazeuses crées sur SimaPro.....161
Tableau 48 : Catégories d'impacts analysées avec la méthode CML-IA baseline V3.02.....163
Tableau 49 : Part des catégories dans le score d'impact normalisé selon les méthodes CML-IA baseline V3.02 et ReCIPe Midpoints (H) V1.11 pour le scénario (2 alternative B) de cycle de vie d'AME.....167
Tableau 50 : Charges en catalyseurs prévue dans les PEMFC par l'USDOE.....170
Tableau 51 : Part du cobalt dans les catégories d'impact de méthode CML-IA baseline V3.02 pour les alternatives B et D du scénario (2) de cycle de vie d'AME.....172
Tableau 52 : Bilans de matière et d'énergie des procédés de synthèse de catalyseurs incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimée par kg de nanoparticules de Pt produites).....177
Tableau 53 : Bilans de matière et d'énergie des procédés de dissolution de membrane incluant les processus de traitements des déchets (valeurs exprimée par m^2 d'AME en entrée de procédé).....181
Tableau 54 : Impacts de la production d'électricité de à faible tension de divers pays pondérés par rapport aux impacts du mix électrique Européen (méthode CML-IA baseline V3.02).....185
Tableau 55 : Part des voies de production d'électricité dans différents mix énergétiques des pays étudiés [205].....186
Tableau 56 : Considération des distances moyennes de transport par matériaux ou réactifs [207].....188
Tableau 57 : Impact de la phase de transport en comparaison à l'impact du CdV d'AME selon le scénario (2-Rés).....188
Tableau 58 : Données de la comparaison environnementale des voies de régénération.....209
Tableau 59 : Données de la comparaison environnementale des voies de régénération.....211

Résumé

Les piles à combustible (PAC) de type PEMFC permettent d'assurer la conversion d'énergie chimique en énergie électrique en utilisant de l'hydrogène pouvant être produit à partir de sources renouvelables. La catalyse des réactions mises en jeu lors de cette conversion d'énergie nécessite l'utilisation de platine, dont les ressources sont faibles et la production (extraction et raffinage) complexe. De plus, du fait de son prix élevé, ce métal représente une part importante du coût de production des PEMFC. Aujourd'hui, le prix de cette technologie doit être réduit pour qu'elle soit économiquement compétitive et puisse être commercialisée à grande échelle. En outre, les charges en platine dans les électrodes de piles à combustible ne peuvent être réduites significativement sans altération de la performance et de la durabilité de ces systèmes. Donc, le développement d'une filière de recyclage pour assurer la récupération du Pt en fin de vie des PAC pourrait permettre une réduction du coût de production des PEMFC.

Cette thèse a consisté à mettre en place une voie de recyclage du platine d'assemblages membrane-électrodes (AME) de PEMFC. Un procédé hydrométallurgique composé des étapes suivantes : (i) lixiviation, (ii) séparation et (iii) récupération du platine a été développé. Différentes alternatives de lixiviation (HCl/H_2O_2, HCl/HNO_3), de séparation (par résine ou solvant), de récupération (sous forme de nanoparticules ou de sel) ont été testées. Le fonctionnement de ces processus de récupération du platine a alors été optimisé à partir de produits modèles (Pt/C et solutions synthétiques). Le choix de ces derniers a ensuite été orienté grâce à une étude d'analyse du cycle de vie (ACV) réalisée à l'échelle de l'AME.

Enfin, 76% du platine contenu dans des AME composées de catalyseurs Pt-Co a pu être récupéré. Ce rendement a pu être obtenu après mise en place du procédé composé des étapes suivantes : (i) dissolution du Pt par lixiviation avec le mélange HCl/H_2O_2, (ii) séparation du cobalt sur résine échangeuse d'ions, (iii) récupération sous forme de nanoparticules par la voie polyol. Les résultats finaux d'ACV ont montré que le recyclage du platine permettrait une nette réduction des impacts environnementaux du cycle de vie d'AME de PEMFC.

Abstract

The proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) can be used to convert chemical energy into electrical energy using hydrogen which can be produced from renewable sources. Platinum (Pt), is the best catalyst used to perform PEMFC electrochemical reaction catalysis. However, Pt resources are low and his production (extraction and refining) is complex. Moreover, the platinum price represents an important part of the PEMFC stack cost. Nowadays this technology is too expensive to be competitive with conventional energy conversion systems, and cannot be commercialized at a large scale. In addition, PEMFC electrode platinum loading could not be reduced without affecting the system performance and durability. Thus, PEMFC production cost could be reduced by recovering platinum from used fuel cells.

The main goal of this thesis was to develop a platinum recovery way from fuel cells membrane electrodes-assemblies (MEAs). In order to achieve this objective the following steps were combined in a hydrometallurgical process: (i) leaching, (ii) separation, (iii) recovery. Several alternatives were tested for each step: leaching (HCl/H_2O_2, HCl/HNO_3), separation (resin or solvent), and platinum recovery (as nanoparticles or as a complex). These platinum recovery steps were optimized using Pt/C catalysts and synthetic solutions. Then life-cycle analysis (LCA) methodology has been used to help with the process selection.

Finally, about 76% of the platinum contained in multi-metallic catalysts (PtCo/C) MEAs has been recovered. The following path has been followed in this case: (i) dissolution in HCl/H_2O_2 solution, (ii) separation from cobalt with an ion exchange resin, (iii) recovery has nanoparticles using the polyol process. The LCA study final results showed that a significant reduction of PEMFC MEA life-cycle environmental impact could be achieved by recycling Pt at these systems end-of-life.