

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI**

**Spécialité: CHIMIE ANALYTIQUE**

**présentée par Mahy DIAW**

**pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI**

Sujet:

**DETERMINATION ET DOSAGE DES METAUX PRECIEUX  
CONTENUS DANS LES CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION  
AUTOMOBILE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE**

soutenue le 18 Mai 1990 devant le jury composé de:

M. B. TREMILLON	Président
M. P. S. BATANERO	Examineur
Mme D. BAUER	#
M. C. COLIN	#
M. D. REGNAULT	#

## Résumé:

Notre travail porte sur l'étude des métaux précieux contenus dans les catalyseurs de post-combustion automobile. Ceux-ci sont constitués d'une matrice solide de grande surface spécifique sur laquelle le métal précieux concerné est déposé sous forme de sel, puis réduit (ou non).

Nous avons utilisé une méthode électrochimique déjà éprouvée dans notre laboratoire, la méthode de l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur, qui permet d'étudier des composés solides: les identifier et déterminer leur composition de façon quantitative.

Dans le cas des platinoïdes, du fait de leur potentiel rédox élevé, et, le plus souvent, pour des raisons cinétiques, la difficulté rencontrée pour la réalisation d'une telle étude réside dans le choix de l'électrolyte conducteur.

La première partie de ce travail est consacrée à l'établissement des conditions opératoires pour l'étude du comportement électrochimique du rhodium, du platine, du palladium et de leurs dérivés à l'aide de la méthode que nous avons signalée plus haut. Il s'agit notamment de trouver des liants électrolytiques qui, en formant des complexes avec ces éléments, favorisent l'abaissement de leur potentiel d'oxydation. Nous avons choisi de travailler en milieu acide sulfurique pour le rhodium et en milieu acide chlorhydrique pour le platine et le palladium. Le palladium a été ainsi identifié sous plusieurs formes chimiques (métal, oxyde et sels), alors que, pour le platine et le rhodium, les espèces identifiables sont très limitées: sels sous forme de chlorure de platine (II) et (IV) et de rhodium (III). Pour le palladium, nous avons établi les conditions qui permettent de distinguer les différents degrés d'oxydation présents dans l'électrode et, pour le degré d'oxydation (II), de distinguer l'oxyde d'un sel. Nous avons par ailleurs défini, pour cet élément, les conditions d'une détermination quantitative à partir de l'aire des pics enregistrés sur les courbes intensité-potentiel.

La deuxième partie est consacrée à la détermination du palladium contenu dans les catalyseurs de post-combustion automobile. Nous avons montré que, dans un catalyseur neuf, le palladium est entièrement sous forme métallique et les voltampérogrammes révèlent la présence de fer (II), utilisé probablement pour stabiliser le support catalytique de cordiérite. Nous avons fait subir des tests de vieillissement thermique au catalyseur

neuf pour simuler son usure. Nous avons montré que, sous certaines conditions de température, une partie du palladium initialement présent sous forme métallique s'oxyde. Nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus avec un catalyseur de même nature, usagé, c'est-à-dire ayant été soumis aux gaz d'échappement d'un moteur à explosion. Dans ce dernier cas, on constate qu'une fraction notable du palladium se trouve sous forme d'oxyde. Toutefois, selon les prises d'essai effectuées, on observe des variations importantes du rapport PdO/Pd, ce qui traduit une usure hétérogène du catalyseur.

Enfin, nous avons montré, qu'en présence de sel de fer (III), le palladium contenu dans les catalyseurs de post-combustion automobile passe en solution, en milieu acide chlorhydrique, sous sa forme soluble, le palladium (II). Ceci peut être mis à profit pour sa récupération et son recyclage.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Analytique des processus industriels dirigé, par M. le professeur R. ROSSET. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Madame D. BAUER, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, a suivi mes recherches depuis mon entrée au laboratoire. Je tiens particulièrement à la remercier du profit que j'ai tiré de sa compétence, et de ses conseils qui m'ont sans cesse servi de guide pour la réalisation de ce travail.

Monsieur B. TREMILLON, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, a bien voulu m'accueillir pour suivre l'enseignement de 3<sup>ème</sup> cycle de Chimie Analytique, et m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Qu'il me permette de lui exprimer mes remerciements les plus respectueux.

Monsieur C. COLIN, maître-assistant à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris a encadré cette étude avec beaucoup de compétence et de rigueur scientifique et a accepté de la juger; je lui adresse mes sincères remerciements.

Monsieur P. S. BATANERO, professeur à l'Université de Valladolid (ESPAGNE) a bien voulu s'intéresser à ce travail en acceptant de le juger; je l'en remercie très vivement.

Je remercie également monsieur D. REGNAULT, de la société Comptoir Lyon-Alemand Louyot (CLAL) d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier la sympathie que j'ai rencontrée auprès des membres du laboratoire, ni l'aide que certains d'entre eux m'ont apportée.

## SOMMAIRE:

PREMIERE PARTIE: IDENTIFICATION ET DOSAGE DE QUELQUES PLATINOIDES PAR L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE A COMPOSE ELECTROACTIF INCORPORE ET A LIANT CONDUCTEUR

INTRODUCTION GENERALE: GENERALITES SUR LES PLATINOIDES, RESSOURCES ET PRODUCTION:

CHAPITRE I: LA METHODE DE L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE:

I. Introduction

II Caractérisation de l'électrode à pâte de carbone

II. 1. Réalisation et comportement

II. 2. Tracé des courbes

II. 2. 1. Allure des voltampérogrammes

II. 2. 2. Equation de la courbe intensité-potentiel

II. 3. Fonctionnement de l'électrode, mécanisme de transfert de charge

III. Application de l'électrode à pâte de carbone à liant conducteur

CHAPITRE II: ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE Pt, Pd Rh ET LEURS DERIVES:

I. Introduction

II. Conditions opératoires

II. 1. Domaine d'électroactivité

II. 2. Traitement préalable

III. Résultats expérimentaux

III. 1. Cas du rhodium et du platine

III. 1. 1. Cas du rhodium

III. 1. 2. Cas du platine

III. 2. Cas du palladium

III. 2. 1. cas du noir de palladium

III. 2. 1. 1. Cas d'un sel de palladium (II),  $\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

III. 2. 1. 2. Cas d'une solution étalon de Pd(II)

III. 2. 2. Cas de l'oxyde de palladium, PdO

- III. 2. 3. Autres composés du palladium
- III. 2. 3. 1. Cas de l'hydruure de palladium
- III. 2. 3. 2. Cas du fluorure du palladium
- III. 3. Procédure à adopter pour reconnaître le degré d'oxydation du palladium dans une matrice donnée

#### IV. Conclusion sur l'étude électrochimique des éléments étudiés

### CHAPITRE III: ASPECT QUANTITATIF: DOSAGE DU PALLADIUM A PARTIR DU TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL:

- I. Etablissement des conditions de dosage sur le pic de réduction du palladium (II)
- II. Influence de la vitesse de défilement des potentiels sur la quantitativité des réactions électrochimiques
- III. Influence de la teneur en palladium métallique dans la pâte

### DEUXIEME PARTIE: APPLICATION A LA CARACTERISATION DU PALLADIUM CONTENU DANS LES CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION AUTOMOBILES NEUF ET USAGE. ATTAQUE DU PALLADIUM METALLIQUE D'UN CATALYSEUR PAR OXYDATION CHIMIQUE EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE:

### CHAPITRE IV: LES CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION: ROLE ET PRESENTATION:

- I. Rôle du catalyseur
- II. Effet de l'oxydation du catalyseur sur l'efficacité de la catalyse
- III. Types de catalyseurs
- III. 1. Catalyseur d'oxydation
- III. 2. Catalyseur trifonctionnel
- IV. Causes de vieillissement des catalyseurs

## CHAPITRE V: CARACTERISATION DU PALLADIUM CONTENU DANS UN CATALYSEUR NEUF:

- I. Résultats et discussion
  - I. 1. Allure générale des courbes intensité-potentiel
  - I. 2. Identification des pics du fer
  - I. 3. Identification des pics du palladium
    - I. 3. 1. Identification par leur suppression
    - I. 3. 2. Identification par ajouts dosés

## CHAPITRE VI: CARACTERISATION DU PALLADIUM CONTENU DANS UN CATALYSEUR NEUF SOUMIS A DES TESTS DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE: COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX OBTENUS AVEC UN CATALYSEUR USAGE DE MEME NATURE

- I. Traitement thermique à 820°C
- II. Traitement thermique à 1050°C
- III. Analyse du catalyseur usagé
- IV. Conclusion

## CHAPITRE VII: DOSAGE DU PALLADIUM DES CATALYSEURS NEUF OU USAGE

Protocole adopté

## CHAPITRE VIII: ETUDE SUR LA POSSIBILITE DE RECUPERATION DU PALLADIUM

- I. Choix de l'agent oxydant
- II. Influence des divers paramètres sur la cinétique d'oxydation
  - II. 1. Influence de la concentration des ions chlorure
  - II. 2. Influence du temps de contact
- III. Conclusion

## **CONCLUSION GENERALE**

**ANNEXE 1. Recherche de la présence de plomb dans les catalyseurs usagés par l'électrode à pâte de carbone**

**ANNEXE 2. Dosage du palladium contenu dans le catalyseur usagé par spectroscopie d'émission atomique.**

**ANNEXE 3. Influence de la nature du complexe palladium (II)/chlorure sur la position du pic d'oxydation du palladium**

**ANNEXE 4. Partie expérimentale**

## **BIBLIOGRAPHIE**



**INTRODUCTION:****GENERALITES SUR LES PLATINOIDES, RESSOURCES ET PRODUCTION**

Six éléments forment les métaux de la mine de platine appelés également platinoïdes: le palladium (Pd), le platine (Pt), le rhodium (Rh), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et l'osmium (Os). Ils appartiennent au groupe VIII du tableau périodique et se trouvent sur les deuxième et troisième lignes, comme le montre le tableau 1 sur lequel nous avons fait figurer leurs voisins de même que la température de fusion de tous les éléments représentés. Ils sont utilisés dans beaucoup de domaines, du fait de leurs comportements chimiques extrêmement variés, dépendant de leur degré d'oxydation et de leur environnement chimique.

	Gpe VII	Gpe VIII			Gpe I
élément	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
n° atom.	25	26	27	28	29
m	54,94	55,85	58,93	58,71	63,54
élément	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
n° atom.	43	44	45	46	47
m	99	101,07	102,91	106,4	107,87
tf, °C		2310	1960	1552	960,8
élément	Re	Os	Ir	Pt	Au
n° atom.	75	76	77	78	79
m	186,23	190,2	192,2	195,09	196,97
tf, °C	3180	3045	2443	1769	1063

**Tableau 1:** Platinoïdes dans le tableau périodique

m=masse atomique

Deux platinoïdes placés sur la même colonne présentent des propriétés physiques et chimiques similaires. On a ainsi les couples suivants: (Ru, Os), (Rh, Ir) et (Pt, Pd) [1].

L'importance qu'on accorde à ces métaux est justifiée par leurs propriétés physiques remarquables, en particulier leur température de fusion élevée (cf Tableau 1), leur grande résistance vis à vis des agents corrosifs et leur rôle catalytique dans d'innombrables réactions chimiques. De ce fait, ils suscitent beaucoup d'intérêt et de nombreux travaux leur ont été consacrés, dont [1-10].

Les domaines d'application qui font intervenir les platinoïdes ont beaucoup changé depuis la découverte de ces éléments en 1557 par l'italien Scalinger, en partie à cause de l'évolution technologique. Leur différenciation n'eut lieu que plus tard: Wollaston isola le palladium et le rhodium en 1803, Tennant l'osmium et l'iridium en 1804, C. Klaus le ruthénium en 1844. On trouve l'une des premières applications du platine, sous l'empire russe comme pièce de monnaie alors que, à la même époque, une partie substantielle de sa production était destinée à assurer la protection des appareils appelés à fonctionner dans des conditions chimiques corrosives [11].

Selon le même auteur, Squire et Messel commercialisèrent en 1875 le procédé d'obtention de l'acide sulfurique à partir du dioxyde de soufre, en présence de platine finement divisé comme catalyseur. Aujourd'hui, beaucoup de réactions chimiques s'effectuent ou sont accélérées grâce à la présence de platinoïdes, de leurs sels, ou de de leurs alliages. On peut citer:

- les réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation, par exemple la production du dioxyde de carbone à partir de l'acide formique en milieu acide et en présence de palladium [12],

- l'obtention de certaines vitamines ou précurseurs de vitamines sur platine ou palladium [11],

D'autres qualités de ces métaux sont mises à profit dans les types d'activité suivants:

- leur résistance à l'oxydation: électrode inattaquable dans des processus électrochimiques, par exemple dans le cas de la fabrication des perchlorate; différentes connexions dans l'industrie du téléphone (aux Etats Unis, l'industrie du téléphone est l'un des plus gros consommateurs de palladium),

- leur tenue à haute température: thermomètre de précision en platine et thermocouples en alliages rhodium-iridium ou rhodium-platine

Actuellement, on cherche de plus en plus à substituer, quand c'est possible, les platinoïdes par des matériaux moins coûteux. Ainsi, le platine comme catalyseur est supplanté par le pentoxyde de vanadium dans la production industrielle de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque [13].

Toutefois, leur importance ne cesse de croître à cause leur utilisation en chimiothérapie [14] et l'introduction des pots catalytiques d'échappement devenus obligatoires dans l'industrie automobile de certains pays.

Le besoin grandissant pour ces métaux s'accompagne d'un réel problème d'approvisionnement. En effet, à l'état naturel, ils sont rarement exploités pour eux-mêmes à cause de leur faible concentration dans l'écorce terrestre. En revanche, ils sont activement recherchés dans les minerais de cuivre, nickel, chrome et cobalt, éléments avec lesquels ils sont le plus souvent associés. Cet handicap est renforcé par leur présence géographique très fortement localisée. En 1987, l'Afrique du Sud et l'Union Soviétique détenaient les 95% des ressources mondiales avec respectivement 55 et 40%. Le Canada venait en troisième position avec 2% [15].

Du fait de l'importance et de la multitude des domaines dans lesquels ils interviennent d'une part et de leur faible teneur d'autre part, la production mondiale des platinoïdes à partir des gisements exploités est très largement inférieure à la demande. Cette réalité a fait naître, dans les pays industrialisés, une autre source de production basée sur le recyclage des matériaux usagés. En France, selon la dernière référence citée, en 1987, les deux tiers du platine industriellement utilisé étaient recyclés.

Le travail que nous présentons ici entre dans le cadre d'une activité de recherches menées au laboratoire sur des métaux précieux. Il porte, dans un premier temps, sur l'identification du métal, de son degré d'oxydation et sur son dosage. Dans un deuxième temps, il porte sur la reconnaissance du métal des pots catalytiques d'échappement et sur le choix d'une solution d'attaque. En effet, dans le schéma général d'extraction des platinoïdes, après une phase de concentration, la deuxième étape consiste à attaquer la gangue par une solution, qui, de par sa composition, doit posséder des propriétés oxydantes ou réductrices et complexantes [16]; le choix des agents de solubilisation, tient compte, par conséquent, de l'état d'oxydation du métal et des éléments associés.

Ainsi, afin de proposer un milieu qui mettrait sous une forme extractible le palladium d'un catalyseur usagé, nous nous sommes fixé comme objectif de déterminer son degré d'oxydation. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode électrochimique: ***l'électrode à pâte de carbone à composé électroactif incorporé et à liant conducteur***. Cette méthode permet de tracer des courbes intensité-potentielle sur le **matériau brut**, donc d'éviter un passage en solution et enfin d'effectuer, dans certaines conditions des analyses à la fois qualitatives et quantitatives.

Après avoir présenté la méthode choisie et quelques unes de ses applications, nous présenterons les résultats de l'identification de la nature chimique de quelques platinoïdes (Pt, Rh et Pd) et l'application concrète du recours à cette méthode dans la recherche des modifications subies par ces éléments et leur détermination quantitative quand ils sont utilisés dans les pots d'échappement catalytiques. Nous proposerons enfin un oxydant chimique qui, en milieu acide chlorhydrique permettra de mettre le palladium sous une forme soluble.

## **CHAPITRE. I:**

### **LA METHODE DE L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE**

#### **I. INTRODUCTION:**

Les électrodes à pâte de carbone, constituées par une dispersion de produit électroactif dans la poudre de graphite mélangée à un liant, sont utilisées pour l'étude des propriétés électrochimiques de composés insoluble.

On peut distinguer deux types d'électrodes selon la nature du liant:

- lorsque le liant n'est pas conducteur, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface pâte de carbone-électrolyte externe [17-19] et mettent en jeu uniquement les espèces présentes à cette interface. De ce fait, la quantité de composé transformée est faible. Ce type d'électrode donne lieu principalement à la réalisation d'électrodes indicatrices. Les liants les plus couramment utilisés sont le bromonaphtalène et le nujol (huile de parafine).

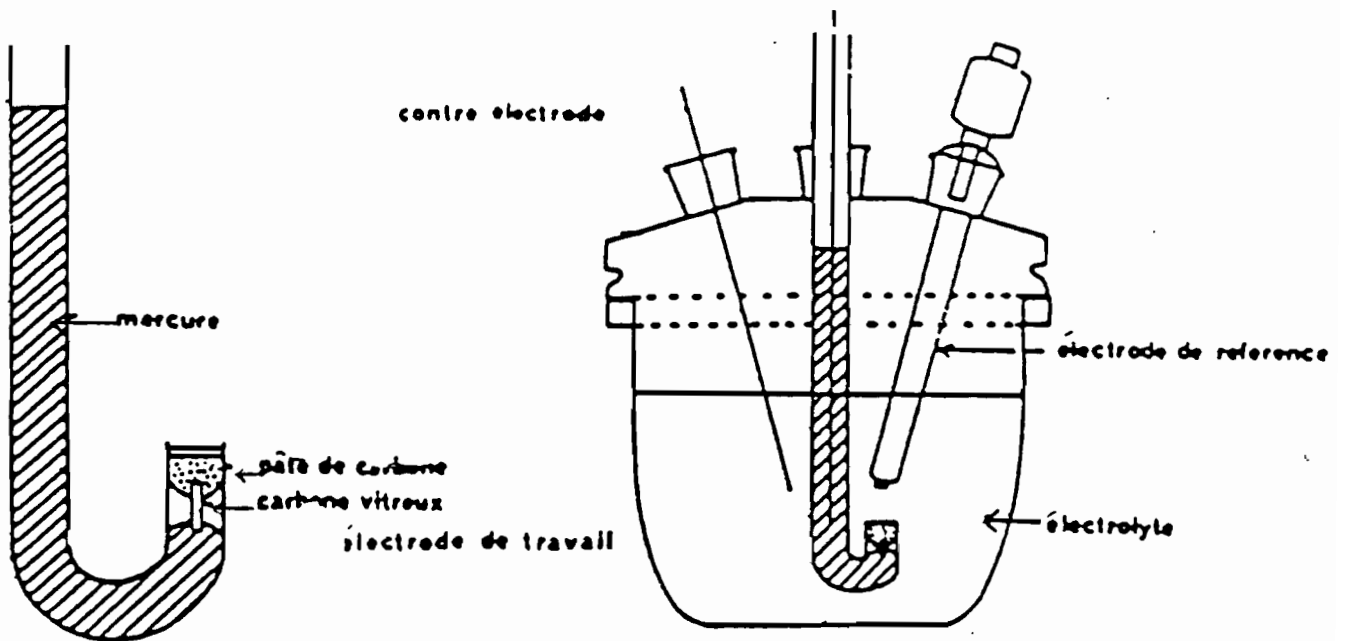
- lorsque le liant est un électrolyte, les réactions électrochimiques se produisent dans la masse de la pâte, et dans certaines conditions opératoires, la transformation totale des composés électroactifs est possible, ce qui permet la réalisation de dosages coulométriques [20-23]. C'est ce second type d'électrode que nous avons utilisé.

#### **II CARACTERISTIQUES DE L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE:**

##### **II.1. Réalisation et comportement de l'électrode à pâte de carbone:**

La pâte de carbone est composée par un mélange de poudre de graphite (50 à 100 mg), du solide à étudier et d'un électrolyte (40ml). Elle est introduite dans un tube de verre au fond duquel une tige de carbone vitreux assure le contact électrique (fig. 1a), et recouverte de poudre de silice ou d'un fritté qui sert à éviter sa dispersion dans le milieu réactionnel externe. L'ensemble est compacté de façon à assurer un bon contact entre la pâte et la tige de carbone.

Cette électrode constitue l'électrode de travail d'un appareillage classique à trois électrodes (fig. 1 b) comprenant également une électrode de référence et



**Figure 1:** a) Electrode à pâte de carbone; b) Cellule électrolytique

une électrode auxiliaire. L'ensemble est relié à un dispositif de mesure comportant un poste de pilote et un enregistreur et permettant d'enregistrer des courbes voltampérométriques ou chronoampérométriques.

D'autres types d'électrodes peuvent être utilisés, comme par exemple les électrodes rigides imprégnées et les pastilles. Elles ont été décrites en particulier par MATICALI [24,25] et BARD et al. [26,27] et comportent en général une plus grande quantité de matière que celles précédemment décrites (100 mg pour 100 mg de carbone); le mélange graphite-solide à étudier est soigneusement broyé et homogénéisé au mortier en absence de liant, puis compressé sous pression jusqu'à 5 tonnes/cm<sup>2</sup>, ce qui permet d'obtenir une bonne tenue mécanique; il se présente sous forme de pastilles de 1 mm d'épaisseur et 0,5 cm<sup>2</sup> de surface [28]. Dans ce cas, l'inconvénient principal est lié à la quantité de matière mise en jeu. De ce fait, les courants observés sont généralement importants (supérieurs à 100 mA), ce qui entraîne des chutes ohmiques élevées, la résistance de l'électrode n'étant pas extrêmement faible. Par ailleurs, avec ce type d'électrode on observe parfois une évolution dans le tracé des courbes au fur à mesure que la pastille sèche s'imprègne du liant extérieur. C'est pourquoi nous avons préféré la méthode décrite plus haut.

## II.2. Tracé des courbes:

Les données électrochimiques permettant de caractériser les composés étudiés et la réversibilité des réactions mises en jeu sont obtenues par le tracé de chronoampérogrammes ou de voltampérogrammes. Dans ce dernier cas, les courbes intensité-potential sont obtenues par balayage anodique ou cathodique à partir du potentiel à courant nul de l'électrode. Les balayages sont toujours très lents de façon à permettre la diffusion des espèces dans les masses solides, ce qui permet de transformer le maximum de composé introduit dans l'électrode.

### II.2.1. Allure des voltampérogrammes en présence de composé électroactif:

Les courbes enregistrées ont la forme de pics dont le potentiel et l'intensité dépendent de différents facteurs tels que la teneur du composé dans l'électrode, la composition du liant, la réversibilité du système électrochimique, la vitesse de variation des potentiels, etc. Le rendement de la réaction électrochimique, c'est-à-dire le pourcentage de matière électroactive transformée dépend de la granulométrie du composé [23] et la possibilité de diffusion ionique dans le réseau cristallin du solide.

La figure 2a représente les courbes obtenues lorsque des quantités variables de ferrocène (Fc) sont introduites dans une électrode contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M comme liant, les balayages de potentiel étant effectués à  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  [22]. Dans le milieu considéré la solubilité du ferrocène est inférieure à  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , si bien que la quantité de composé électroactif dissoute avant tout traitement électrochimique est négligeable ( $2,5 \times 10^{-8}$  mole, soit 4mg).

On observe que pour les faibles masses de ferrocène ( $m_0 < 1 \text{ mg}$ ) chaque partie de la courbe (anodique ou cathodique) présente un axe de symétrie vertical; les pics sont légèrement décalés mais la demi-somme  $(E_{\text{poX}} + E_{\text{pred}})/2$  est égale au potentiel normal  $E^0$  du couple ferrocène-ferricinium (+0,25 V/E C. S.) [20].

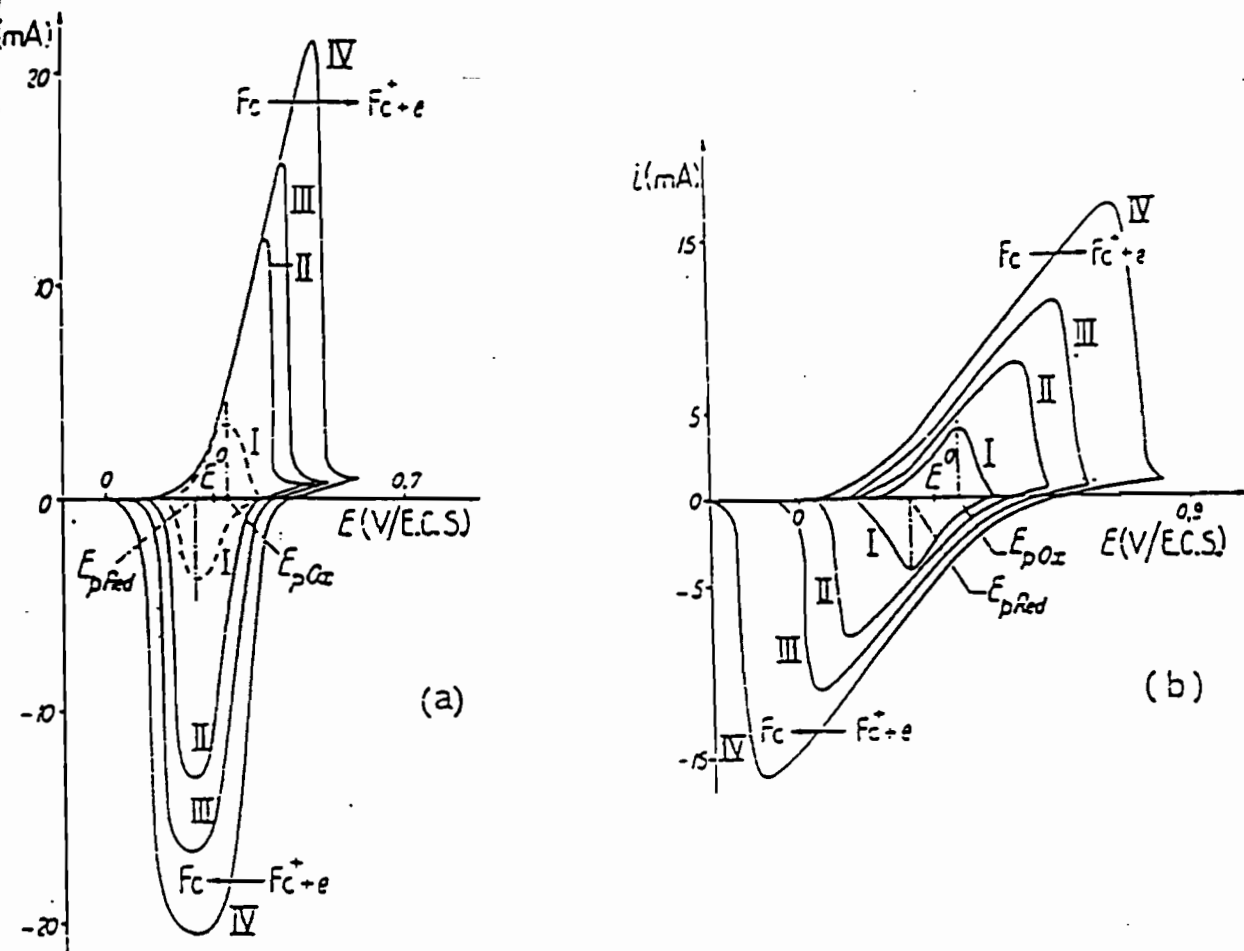
Lorsque la masse de composé électroactif introduite  $m_0$  augmente, les courbes se déforment essentiellement dans la partie anodique correspondant à la transformation de l'espèce peu soluble (Fc) en l'espèce soluble ( $\text{Fc}^+$ ); dans la partie cathodique, par contre, les courbes restent symétriques. Pour les masses élevées du ferrocène,  $E_{\text{poX}}$  augmente, tandis que  $E_{\text{pred}}$  reste sensiblement constant.

La figure 2b représente les courbes obtenues pour différentes vitesses de balayage de potentiel, lorsqu'une masse constante de ferrocène est introduite dans l'électrode. On remarque que si cette masse est faible ( $m_0 < 1 \text{ mg}$ ), la demi-somme  $(E_{\text{poX}} + E_{\text{pred}})/2$  reste égale à  $E^0$  quelle que soit la vitesse de balayage appliquée.

### II.2.2. Equation de la courbe intensité-potentiel:

Lorsque la masse du composé électroactif introduite dans l'électrode est faible, ou le balayage lent, l'ensemble du système se comporte comme une électrode en couche mince et les relations démontrées pour cette dernière sont valables [29]. L'expression du courant en fonction du potentiel s'écrit:





masse de ferrocène:

I: 0,6 mg  
 II: 2,3 mg  
 III: 3,5 mg  
 IV: 6,8 mg

Vitesse de défilement des potentiels

I: 60 mV.min.<sup>-1</sup>  
 II: 150 mV.min.<sup>-1</sup>  
 III: 300 mV.min.<sup>-1</sup>  
 IV: 600 mV.min.<sup>-1</sup>

**Figure 2:** Courbes intensité-potential du ferrocène

a) influence de la teneur du composé dans la pâte de carbone  
 liant: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M; v- 60 mV.min.<sup>-1</sup>

b) influence de la vitesse de défilement des potentiels  
 liant: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M; m- 0,8 mg

$$i = \frac{n^2 F^2 v m_0}{MRT} \times \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} (E-E^0)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E-E^0)\right)^2\right]}$$

où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique,  $F$  le faraday,  $v$  la vitesse de balayage de potentiel,  $m_0$  la masse de solide incorporée dans l'électrode, et  $M$  la masse molaire de ce composé.

L'intensité du courant de pic est proportionnelle à  $v$  et  $m_0$ ; elle est donnée par la relation:

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 MRT} v m_0$$

Cette proportionnalité a été vérifiée dans le cas de l'oxydation du ferrocène en ferricinium [22].

Aux fortes valeurs de  $m_0$  ou de  $v$  correspondant aux valeurs élevées de  $i_p$ , la relation précédente n'est plus valable, en partie à cause de l'existence d'une chute ohmique non négligeable qui a pour effet de déformer les courbes.

A partir du voltampérogramme, on peut déduire la quantité d'électricité mise en jeu lors d'une réaction d'oxydation ou de réduction, en mesurant l'aire sous le pic. Cette mesure coulométrique permet de connaître le nombre de faraday échangé par mole de composé lorsque la transformation électrochimique est totale et la réaction électrochimique inconnue, ou d'estimer la quantité de solide transformé lorsque la nature de la réaction électrochimique, (donc la valeur de  $n$ ) est connue par ailleurs.

### II.3. FONCTIONNEMENT DE L'ELECTRODE, MECANISME DU TRANSFERT DE CHARGE:

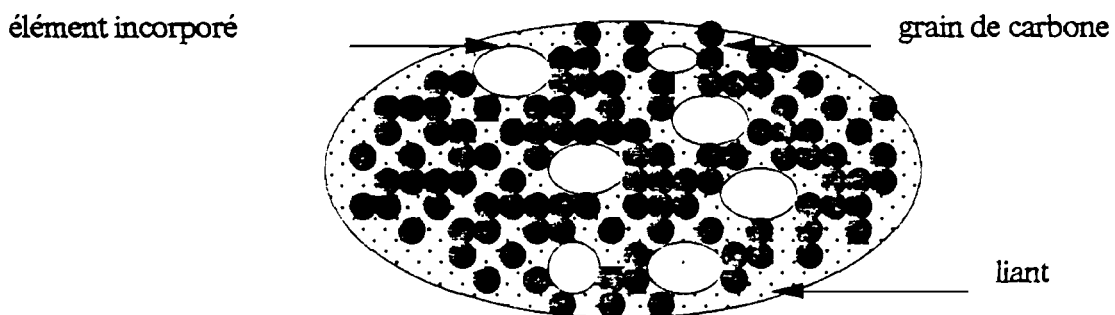
L'ensemble des observations précédentes permet de proposer un processus expliquant le fonctionnement de l'électrode et l'allure des courbes intensité-potential: les grains de carbone assurent la conduction électrique et constituent une électrode de grande surface. Si le composé incorporé dans la pâte est finement broyé, on peut admettre que chaque grain est complètement entouré par le graphite (fig. 3) et qu'il participe directement à la réaction électrochimique. Cependant, sa transformation n'est que partielle si la diffusion

des espèces dans le réseau cristallin est lente. La réaction électrochimique a lieu à l'interface solide-grains de carbone, les espèces réagissant arrivant à cette interface par diffusion cristalline.

Deux mécanismes différents peuvent être envisagés pour le transfert de charge:

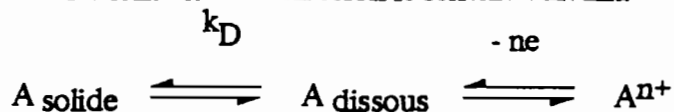
- oxydation ou réduction directe de la particule solide,
- oxydation ou réduction précédée de la dissolution du matériau.

La distinction entre ces mécanismes n'est pas facile, il est possible qu'ils interviennent simultanément. Toutefois, on peut remarquer que des composés de conductivité très différente, tels que le ferrocène ( $\sigma = 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ ) [31], l'oxyde cuivrique ( $10^{-7} < \sigma < 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) ou le sulfure cuivrique ( $\sigma > 1 \text{ S cm}^{-1}$ ) [31] peuvent être totalement transformés, alors qu'il est admis que l'oxydation directe d'un solide n'est possible que si sa conductivité est supérieure à  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  [32]. Par ailleurs, il a été observé expérimentalement que lorsque la dissolution du composé étudié conduit à formation d'ions susceptibles d'être complexés par le liant, les potentiels de pic dépendent de la nature de ce dernier: ainsi, l'oxydo-réduction de la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ou de la covellite ( $\text{CuS}$ ) s'effectue à des potentiels différents selon que la nature du liant utilisé, acide sulfurique ou fluorure d'ammonium, [33-34]. Il en est de même du palladium en milieu acides chlorhydrique et perchlorique et nous le verrons plus loin.



**Figure 3:** Représentation schématique de la pâte de carbone

Ces remarques, rapprochées de différentes études théoriques [20,35,36] sur l'électrode à pâte de carbone montrent que dans certains cas, le transfert électronique a lieu entre le carbone et les ions en solution selon le schéma suivant:



la réactivité électrochimique du solide serait alors d'autant plus élevée que sa constante de vitesse de dissolution ( $k_D$ ) serait plus grande.

### III. APPLICATIONS DE L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE A LIANT CONDUCTEUR:

A ce jour, la principale application de cette électrode se situe au niveau de l'étude des mécanismes d'oxydo-réduction et de stœchiométrie de composés minéraux ou organiques, dont: oxydes de fer [37-42], de manganèse [44, 45], sulfures de cuivre [32,33], de fer [28, 45, 46], de plomb [47], ferrocène [17, 20, 22], anthraquinone et ses dérivés substitués [48]; dosages de l'uranium dans ses minerais [21], de la chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$  en présence de chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ )).

Il faut enfin signaler qu'elle permet la réalisation d'électrodes indicatrices [49,50] ou la fabrication de piles de haute capacité [24,51].

PREMIERE PARTIE:

IDENTIFICATION ET DOSAGE DE  
QUELQUES PLATINOIDES PAR LA  
METHODE DE L'ELECTRODE A PATE DE  
CARBONE A COMPOSE ELECTROACTIF  
INCORPORE ET A LIANT CONDUCTEUR

**CHAPITRE II:****ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
DE Pt, Pd, Rh ET DE LEURS DERIVES:****I. INTRODUCTION:**

En étude préliminaire à la détermination du degré d'oxydation des platinoïdes contenus dans les pots catalytiques d'échappement, nous passons en revue les différentes formes sous lesquels il est possible de retrouver ces éléments dans les catalyseurs usagés. Nous avons, par conséquent, étudié le platine, le rhodium et le palladium qui sont les plus utilisés. Nous avons représenté sur le tableau 1 bis ci-dessous leurs potentiels redox normaux [84].

élément	couple d'oxydo-réduction	potentiel en V/E. N. H.
Platine (Pt)	Pt(2+)/Pt	1,2
	Pt(OH)2/Pt	0,98
	Pt(II)/Pt milieu chlorure	0,73
	Pt(IV)/Pt(II) milieu chlorure	0,73
Palladium (Pd)	Pd(2+)/Pd	0,92
	Pd(OH)2/Pd	-0,19
	Pd(II)/Pd milieu chlorure	0,62
	Pd(IV)/Pd(II) milieu chlorure	1,29
Rhodium (Rh)	Rh(III)/Rh milieu chlorure	0,44
	Rh(IV)/Rh(III) milieu sulfate	1,43

**Tableau 1 bis:** Potentiels redox normaux des principaux éléments étudiés dans différents milieux

La littérature est riche en travaux qui expliquent les raisons de la faible réactivité du platine et du rhodium vis-à-vis des réactions d'oxydation. Cette résistance n'est pas seulement imputable au caractère noble que leur confère leur potentiel normal élevé, mais aussi au fait que les réactions mises en jeu sont essentiellement gouvernées par la cinétique [8, 52-54].

Quant au palladium, il perd son appellation de métal noble en milieu complexant où il devient beaucoup plus facilement attaqué. en milieu chlorure par exemple, on trouve des données concordantes concernant le potentiel du couple Pd (II)/Pd: en milieu HCl 1M 0,59 V pour Kravtsov et Zelenskii [55], 0,62 V pour Templeton et al. [56] et Fasman et al [57]. Ces derniers auteurs ont trouvé 0,60 V en milieu KI 1M. (Toutes ces valeurs de potentiel sont exprimées par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Nous avons repris l'étude du comportement électrochimique de ces trois éléments ainsi que certains de leurs composés au moyen de l'électrode à pâte de carbone. Cette méthode, comme nous l'avons indiqué plus haut, a été surtout utilisé pour des composés insolubles.

solubilité des élt's dans les milieux étudiés				
Composé	Aspect	HCl 2M	H2SO4 2M	HClO4 0,5 M
Pd(II) étalon	solution	soluble		
PdO	poudre	insoluble	insoluble	insoluble
PdCl <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	poudre	soluble		
PdF <sub>2</sub>	poudre	?		
Hydruire de Pd	poudre	?		
PtCl <sub>2</sub>	poudre	soluble		
(PtCl <sub>6</sub> ) <sup>2-</sup>		soluble		
RhCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	poudre	insoluble	insoluble	

**Tableau 2:** Récapitulatif des produits et des milieux étudiés; solubilité des produits dans les milieux expérimentés.

■ le produit n'a pas été étudié dans le milieu correspondant  
 ? solubilité non précisée dans la référence consultée

Cependant, pour préciser certains résultats, nous avons quelquefois eu recours à des produits solubles. Nous représentons sur le tableau ci-dessus la liste des dérivés des platinoïdes que nous avons expérimentés et leur état physique dans les milieux utilisés [58].

## II. CONDITIONS OPERATOIRES:

### II.1. Domaine d'électroactivité:

En absence de platinoïde incorporé, la courbe intensité-potentiel tracée sur la pâte de carbone montre un courant résiduel faible (inférieur à 4 mA pour une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ). Le domaine d'électroactivité est étendu: il est limité en région cathodique, pour les milieux  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M ou  $\text{HCl}$  2M par la réduction des ions  $\text{H}^+$  sur carbone à  $-700 \text{ mV/E}$ . C. S. et en région anodique par l'oxydation des chlorure à  $1050 \text{ mV}$  en milieu  $\text{HCl}$  2M ou celle de l'eau à  $1200 \text{ mV}$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M et  $\text{HClO}_4$  0,5M. Lors du premier balayage cathodique, il apparaît un pic à  $0 \text{ V/E}$ . C. S. qui correspond à la réduction de l'oxygène adsorbé sur le grain de carbone. Elle s'effectue irréversiblement et disparaît, au second balayage comme on le voit sur la figure 4.

En présence de platinoïde, le domaine d'électroactivité se retrécit du côté cathodique en raison de la moindre surtension de la réduction de  $\text{H}^+$  sur ces métaux que sur carbone. Ils possèdent en outre un pouvoir dissolvant vis à vis de l'hydrogène. Par exemple, le palladium peut en capter jusqu'à 300 fois son volume à température ordinaire et jusqu'à 650 fois à  $100^\circ\text{C}$  [1]. L'absorption de l'hydrogène par le palladium formerait un hydrure [59,60]. Ce dernier se forme selon la réaction électrochimique:

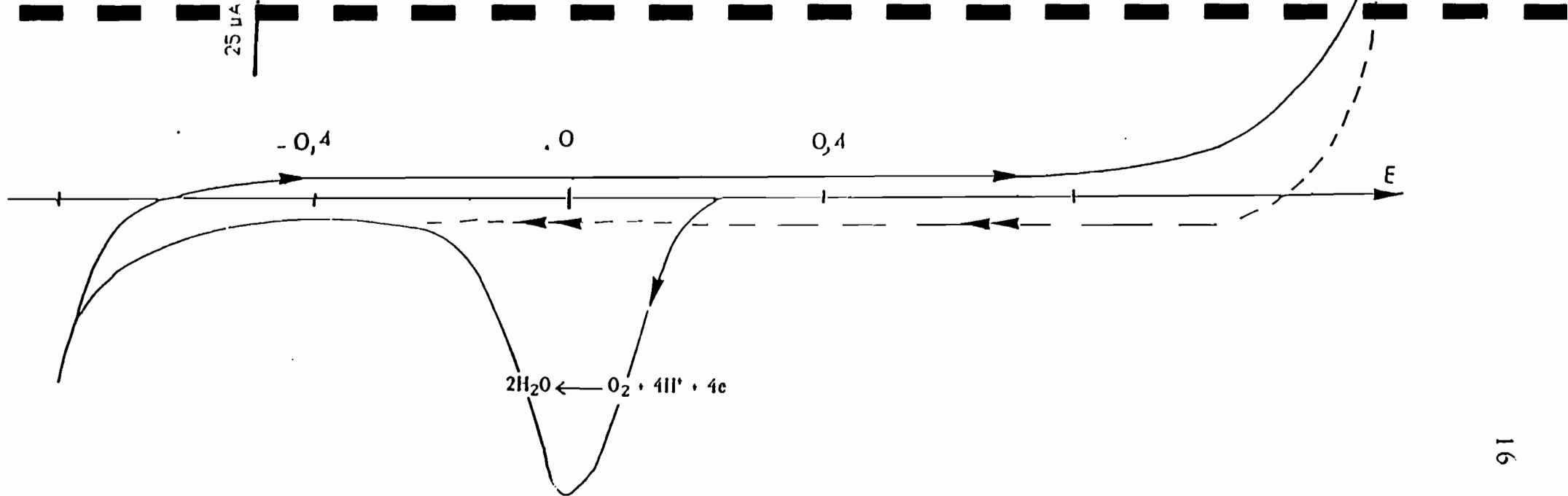


Cette réduction s'observe à  $-195 \text{ mV/E}$ . C. S. [61]. En raison de la forte concentration des ions  $\text{H}^+$  dans les milieux utilisés, elle se manifeste par un "mur" de réduction. Dans le cas de l'électrode à pâte de carbone, ce mur intervient entre  $-195$  et  $-140 \text{ mV}$  en présence de palladium, à  $-250 \text{ mV}$  en présence de platine et à  $-230 \text{ mV}$  dans le cas du rhodium.

### II.2. Traitement préalable:

Bien que réputés nobles par un comportement qui les rend réfractaires à toute oxydation même quand ils sont chauffés au rouge à l'air, les platinoïdes réagissent en réalité avec l'oxygène, en formant des oxydes volatils. Excepté le platine, ils laissent tous échapper de l'oxygène quand ils sont chauffés sous vide. Ceux qui sont disponibles dans le commerce contiennent en moyenne 0,4% de ce gaz. Il serait présent sous forme d'oxyde qui prend





**Figure 4:** Courant résiduel: réduction électrochimique de l'oxygène présent dans l'électrode à pâte de carbone

Traits pleins: premier balayage des potentiels; pointillés: second balayage.  
 C: 50 mg;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M: 40  $\mu\text{L}$  ;  $v$ : 60  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$

place au niveau des interstices, entre les différents grains [62].

L'oxygène s'adsorbe sur le platine et le rhodium, se combine avec eux et les empêche de participer aux réactions électrochimiques, même en milieu complexant [63].

Pour ce qui est du palladium, d'après [63], en milieu acide et en présence d'anions chlorure, l'oxydation du palladium est stoppée par deux zones de passivation. La première serait due à la fois à la formation d'un film protecteur et à la présence d'oxyde de palladium de formule PdO ou Pd(OH)<sub>2</sub>. La seconde serait due à la formation de PdO<sub>2</sub> [64] et [90].

Nous pouvons rapprocher la première passivation confirmée par des travaux relativement récents [65] des observations suivantes: si, après avoir incorporé du palladium métallique dans la pâte de carbone, nous effectuons un premier balayage anodique à partir du potentiel de repos de l'électrode (environ 300 mV/E. C. S.), le pic que nous enregistrons en oxydation est précédé d'un épaulement. Celui-ci disparaît si on effectue au préalable une électrolyse de deux minutes à - 120 mV ou si le premier balayage qui est alors cathodique atteint ce potentiel avec une vitesse de défilement des potentiels très lente (15 mV.s<sup>-1</sup>).

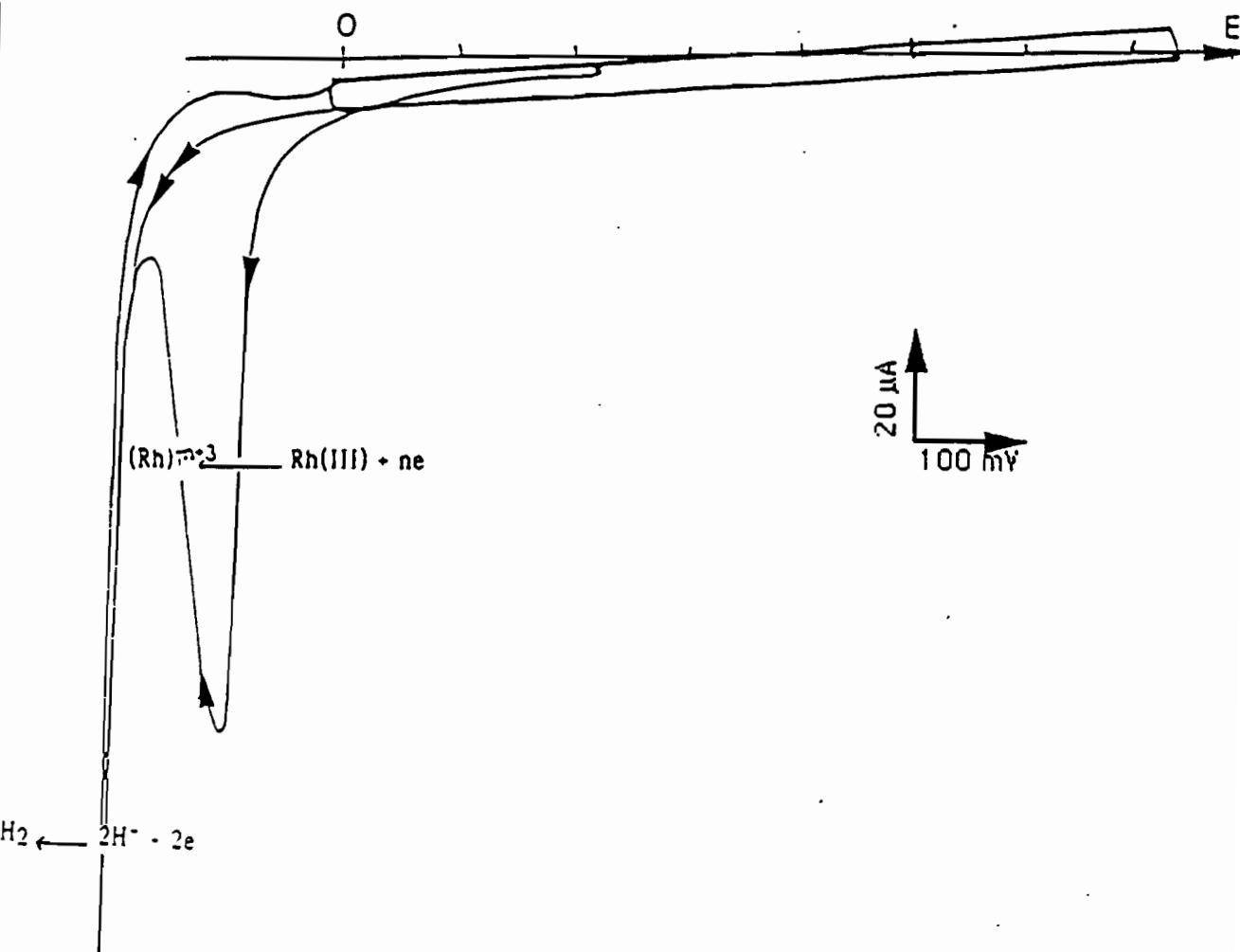
L'oxygène adsorbé sur les grains de carbone ne peut former un oxyde de palladium avant d'être préalablement réduit. La formation de l'épaulement sur le pic d'oxydation du palladium, dans les conditions expérimentales décrites, si l'hypothèse de Heumann [90] est exacte serait donc due à la présence de l'oxyde interstitiel. De ce fait, quel que soit leur degré d'oxydation de l'élément étudié, on effectue systématiquement une électrolyse préalable à - 120 mV ou un premier balayage cathodique jusqu'à ce potentiel.

### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS AVEC LES TROIS ELEMENTS ETUDIES:

#### III.1. Cas du rhodium et du platine:

##### III.1.1. Cas du rhodium:

Nous avons choisi pour l'étude du comportement électrochimique du rhodium le milieu acide sulfurique où son attaque a été observée [59]. Nous avons d'abord utilisé le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M à température ambiante puis le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à chaud (70°C). Les résultats obtenus dans les deux cas sont identiques. Nous rendons compte des résultats enregistrés en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (fig. 5). Nous avons incorporé dans la pâte de carbone le



**Figure 5:** Voltampérogramme du chlorure de rhodium (III),  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 2 mg; C-51.1 mg;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M: 40  $\mu\text{L}$ ;  $v$ : 15  $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 290 mV;  
 $E_1$ : -225 mV;  $E_2$ : 750 mV

sel de rhodium III,  $\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . La courbe intensité-potentiel tracée vers les potentiels cathodiques à partir du potentiel à courant nul (290 mV/E. C. S.) montre un pic à -120 mV suivi de la réduction des ions  $\text{H}^+$  à -230 mV. Après avoir inversé le sens de balayage des potentiels, nous n'observons aucune réaction anodique jusqu'à 750 mV. Le produit de la réduction du sel de rhodium (III) ne se réoxyde donc pas dans notre intervalle de potentiels.

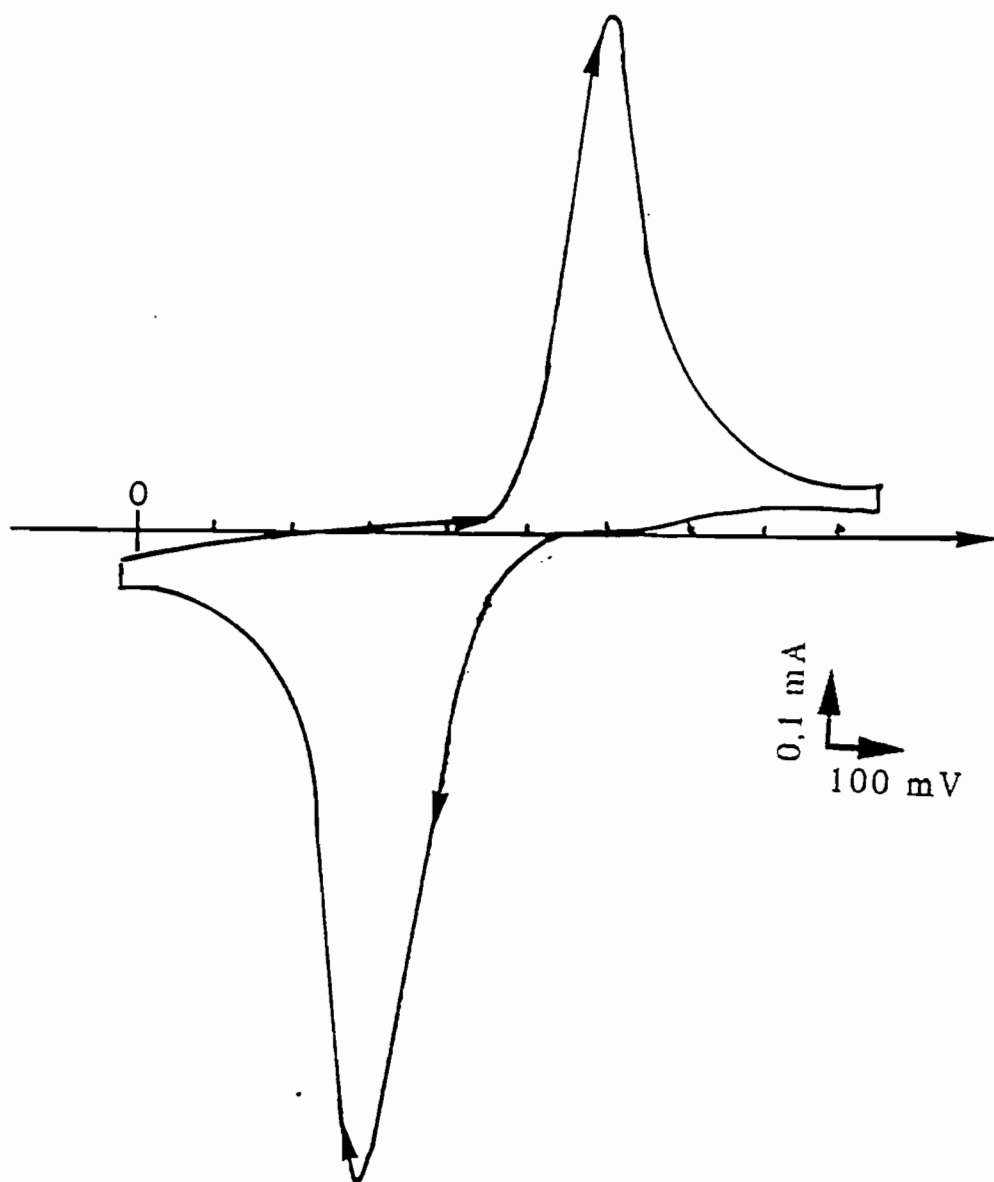
La mesure de l'aire sous le pic de réduction à -120 mV montre que 70 mC ont été échangés pour 0,2 mg de chlorure de rhodium (III) ( $\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ) incorporé. Ceci correspond à une mole d'électrons mise en jeu par mole de rhodium dans l'hypothèse où la réaction est totale. Ceci serait conforme à la réduction du rhodium (III) en rhodium (II). Or ce dernier, selon la littérature n'est pas stable. Il se dismute en rhodium (I) et en rhodium (III) et donnerait dans ce cas une réaction à 2 électrons [66]. Cependant, cette hypothèse n'a pas été vérifiée et on peut penser que la réduction du rhodium (III) n'a pas été totale et que son produit est néanmoins du rhodium (0) puisque la réduction des ions  $\text{H}^+$  observée se situe à -200 mV/E. C. S. comme c'est le cas sur les métaux nobles et non à -750 mV/E. C. S. comme c'est le cas sur carbone. L'oxydation du produit de réduction n'a pu être obtenue dans ce milieu. De même, l'incorporation de mousse de rhodium n'a donné aucune réaction d'oxydation en milieux HCl 2 et 6M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et à chaud (70°C).

### III.1.2. Cas du platine:

Nos produits de départ sont des sels de chlorure de platine (II) et (IV) et de la mousse de platine. Nous avons choisi HCl 2M comme liant conducteur du fait de l'existence de complexes chlorure du platine favorables à l'abaissement de son potentiel d'oxydation.

Dans le cas du chlorure de platine (II),  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , il se développe au cours des balayages successifs deux pics: l'un en réduction à 300 mV/E. C. S. et l'autre en oxydation à 600 mV. La mesure de l'aire des deux pics indique que l'aire anodique est égale à l'aire cathodique. Pour les plus grands courants obtenus cette aire représente 20 mC. Confrontée à la masse de  $\text{PtCl}_4^{2-}$  incorporée (0,4 mg), ceci correspond à 0,14 mole d'électrons échangée.

Dans le cas du chlorure de platine (IV) dont la courbe intensité-potentiel a été représentée sur la figure 6, on enregistre également deux pics (l'un en oxydation et l'autre en réduction) exactement aux mêmes potentiels que dans le cas du sel de platine (II) mais dont les aires diminuent au cours des cycles de balayage.

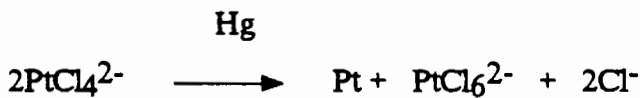


**Figure 6:** Voltampérogramme du chlorure de platine (IV), PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>: 2,9 mg; C: 51,4 mg; HCl 2M: 40 μL; v: 15 mV.min.<sup>-1</sup>; E<sub>0</sub>: 530 mV;  
E<sub>1</sub>: -30 mV; E<sub>2</sub>: 950 mV

L'étape finale de la réduction du platine (IV) doit être le platine (II) alors que celle de la réduction du platine (II) le platine (0). Les couples platine (IV)/platine (II) et platine (II)/platine (0) sont difficiles à dissocier en milieu acide chlorhydrique à cause de leurs potentiels thermodynamiques très proches l'un de l'autre [91].

Mais, d'après M. J. D. Brand et al. [66], en milieu acide chlorhydrique, sur une électrode à goutte de mercure, le platine (IV) est réduit en platine (II) et ce dernier se dismute pour donner du platine (0) et du platine (IV):



Sans cet effet de catalyse, cette réaction chimique n'est déplacée vers la droite qu'après un mois au minimum [66].

Ainsi, dans les deux cas décrits ci-dessus, si la réaction de dismutation est rapide, le système d'oxydo-réduction du platine mis en jeu est le couple platine (IV)/platine (II). Autrement, il est possible d'observer les deux couples du platine, platine (IV)/platine (II) et platine (II)/platine (0) sans être à mesure de les différencier.

Dans le cas de la mousse de platine, la courbe intensité-potentiel enregistrée ne diffère de celle du courant résiduel que par une surtension de réduction des ions  $\text{H}^+$  plus faible. Nous avons déjà signalé que cette dernière s'observait à - 250 mV/E. C. S..

Ce dernier résultat ne permet donc d'étayer l'hypothèse de la possibilité d'oxyder le platine (0) en milieu HCl 2M. Cependant, étant admis que le comportement électrochimique du platine dépend de son histoire, on peut penser que les grains de la mousse de platine incorporés dans la pâte de carbone ne sont pas tout à fait comparables au platine fraîchement déposé, donc vierge. Il n'est donc pas étonnant d'arriver à des résultats différents.

### III.2. Cas du palladium:

Pour l'étude du comportement électrochimique du palladium métallique, nous avons utilisé le milieu acide chlorhydrique, où, comme nous l'avons signalé plus haut, divers auteurs ont trouvé des valeurs concordantes concernant le potentiel du couple Pd(II)/Pd(0).

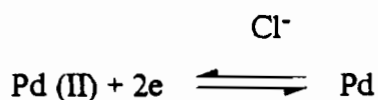
Le résultat de cette expérience s'étant avéré satisfaisant, nous avons incorporé divers dérivés du palladium afin de pouvoir les identifier selon leur degré d'oxydation et les éléments associés (sels ou oxyde), préciser les couples redox mis en jeu et définir les conditions d'une analyse quantitative.

### III.2.1. Cas du noir de palladium:

La figure 7 représente le voltampérogramme obtenu avec le noir de palladium. Nous avons préalablement effectué une électrolyse à - 120 mV afin d'éliminer l'oxygène adsorbé sur les grains de carbone et l'oxyde de palladium interstitiel. La courbe montre, dans la région des potentiels négatifs le système de l'hydrogène sur palladium et dans la région des potentiels positifs deux pics: A en oxydation à 440 mV et C en réduction à 150 mV/E. C. S.. Pour connaître le nombre d'électrons mis en jeu au niveau de chaque pic, nous incorporons un sel de palladium (II) dont on connaît les transformées électrochimiques.

#### III.2.1.1 Cas d'un sel de palladium (II), PdCl<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O:

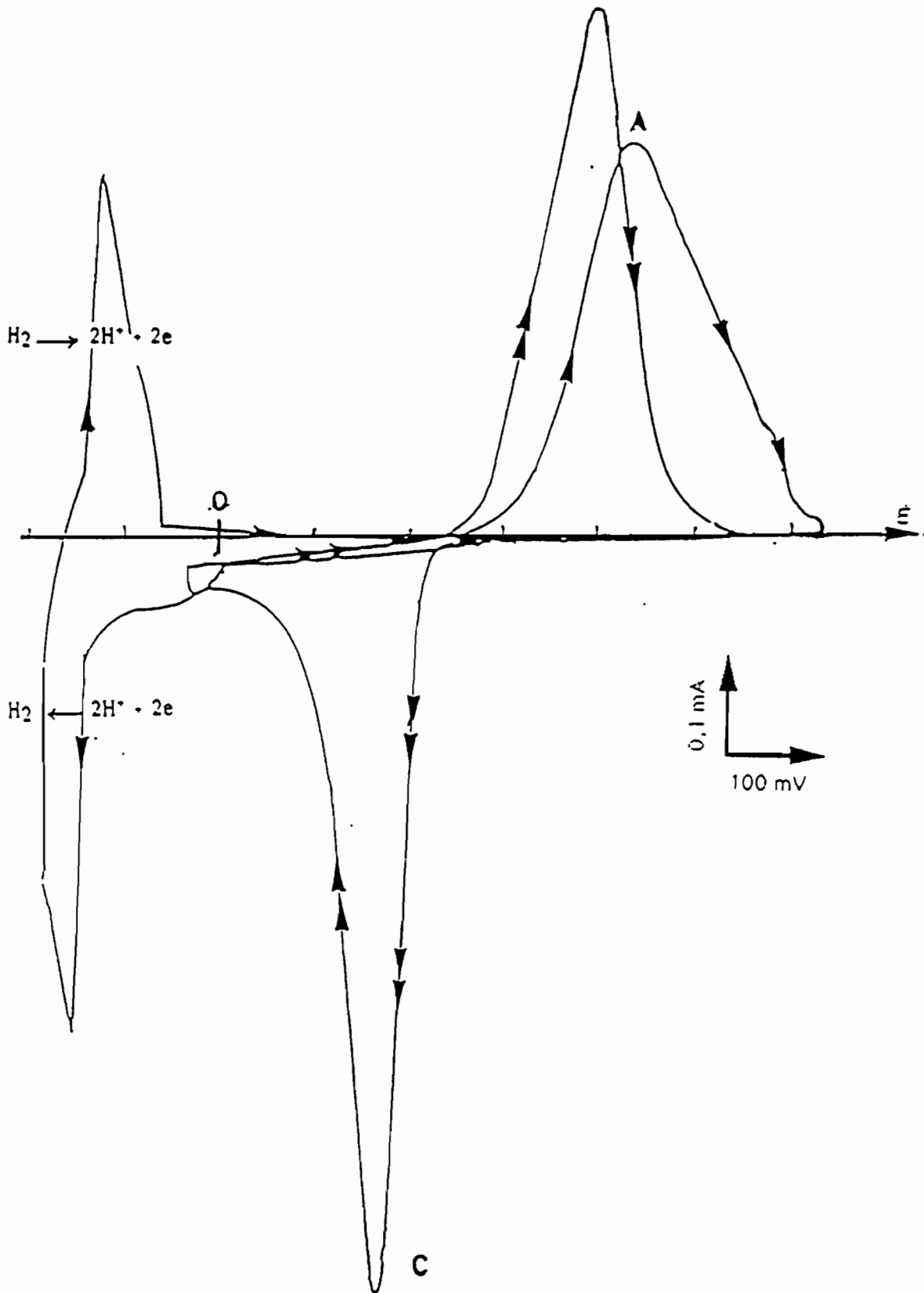
La figure 8 représente la courbe intensité-potential tracée à partir du potentiel à courant nul de l'électrode, 320 mV/E. C. S., après incorporation de PdCl<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Le premier balayage, cathodique, a été arrêté à - 100 mV afin d'éviter le système de l'hydrogène. Elle montre un pic de réduction C à 140 mV à laquelle correspond un pic A en oxydation à 380 mV. Ces deux pics correspondent au couple redox:



C'est un système lent mais la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique est en accord avec la valeur du potentiel apparent du couple Pd(II)/Pd dans ce milieu, soit 260 mV/E. C. S. [20].

La poursuite du balayage jusqu'à la limite du domaine d'électroactivité n'a pas permis une oxydation du palladium (II) en palladium (IV), ce qui est conforme à la littérature [29].

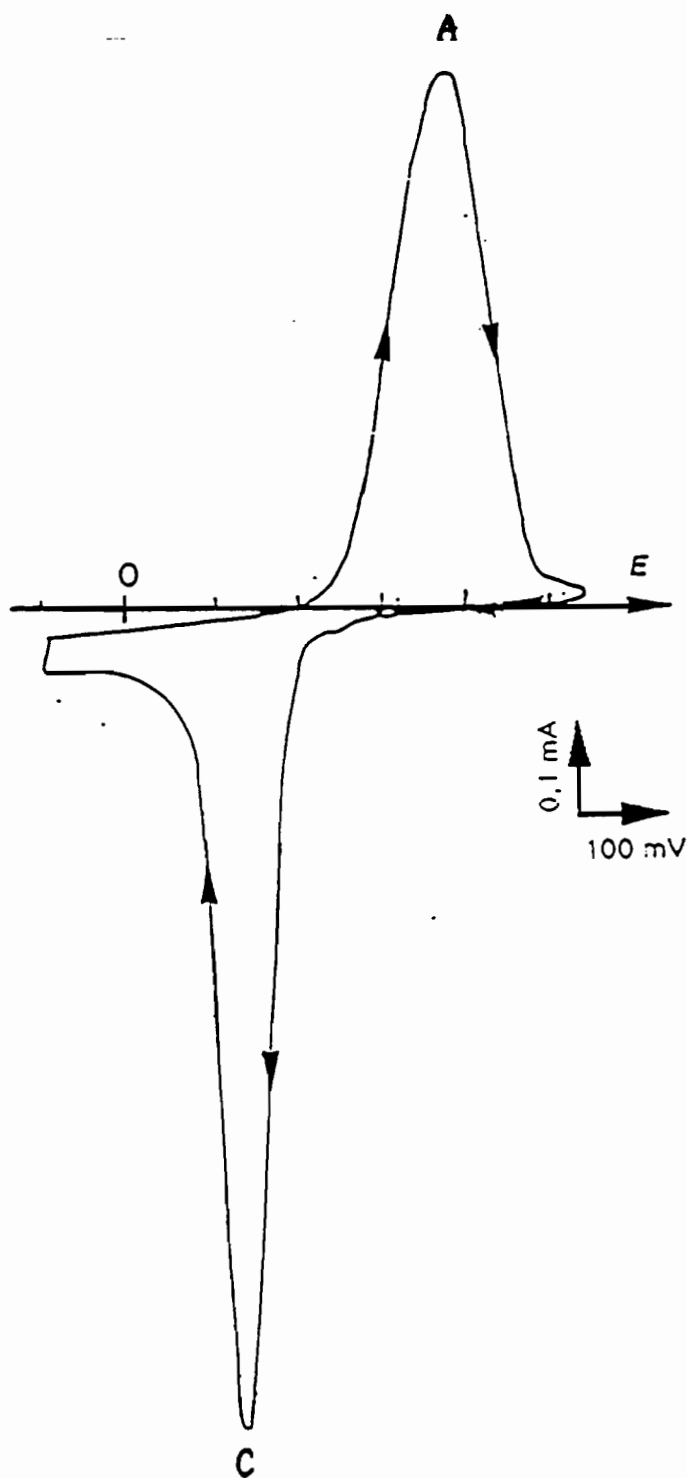
Le produit incorporé étant très hygroscopique, la masse de palladium introduite dans l'électrode ne peut être connue avec exactitude. Toutefois, la comparaison des aires des pics



**Figure 7:** Voltampérogramme du palladium métallique; HCl 2M.

Pd: 0,2 mg; C: 51,8 mg; HCl 2M: 40  $\mu$ L;  $v$ : 15 mV.min.<sup>-1</sup>;  $E_0$ : 320 mV;  
 $E_1$ : -200 mV;  $E_2$ : 650 mV





**Figure 8:** Voltampérogramme du chlorure de palladium (II),  $\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en milieu HCl 2M

HCl 2M: 40  $\mu\text{L}$ ; m: 0,36 mg; C: 50 mg; v: 15  $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 280 mV;  
 $E_1$ : -100 mV;  $E_2$ : 650 mV

anodique et cathodique montre que la totalité de ce qui a été réduit à 140 mV se réoxyde à 380 mV.

Ce résultat est très intéressant, du point de vue quantitatif par le fait que la totalité du palladium solide fraîchement déposé à partir du palladium (II) s'oxyde complètement en milieu HCl 2M, à la vitesse de balayage appliquée. Par conséquent, il est possible de procéder à la détermination quantitative du palladium sur son pic d'oxydation s'il est initialement présent au degré d'oxydation (0).

En milieu HCl 2M, le noir de palladium réagit, en oxydation, à un potentiel supérieur de 60 mV environ à celui où réagit le palladium métallique formé dans l'électrode, après la réduction de  $\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Les potentiels deviennent les mêmes à partir du second balayage. Dans les deux expériences, c'est le même système rédox qui est mis en jeu.

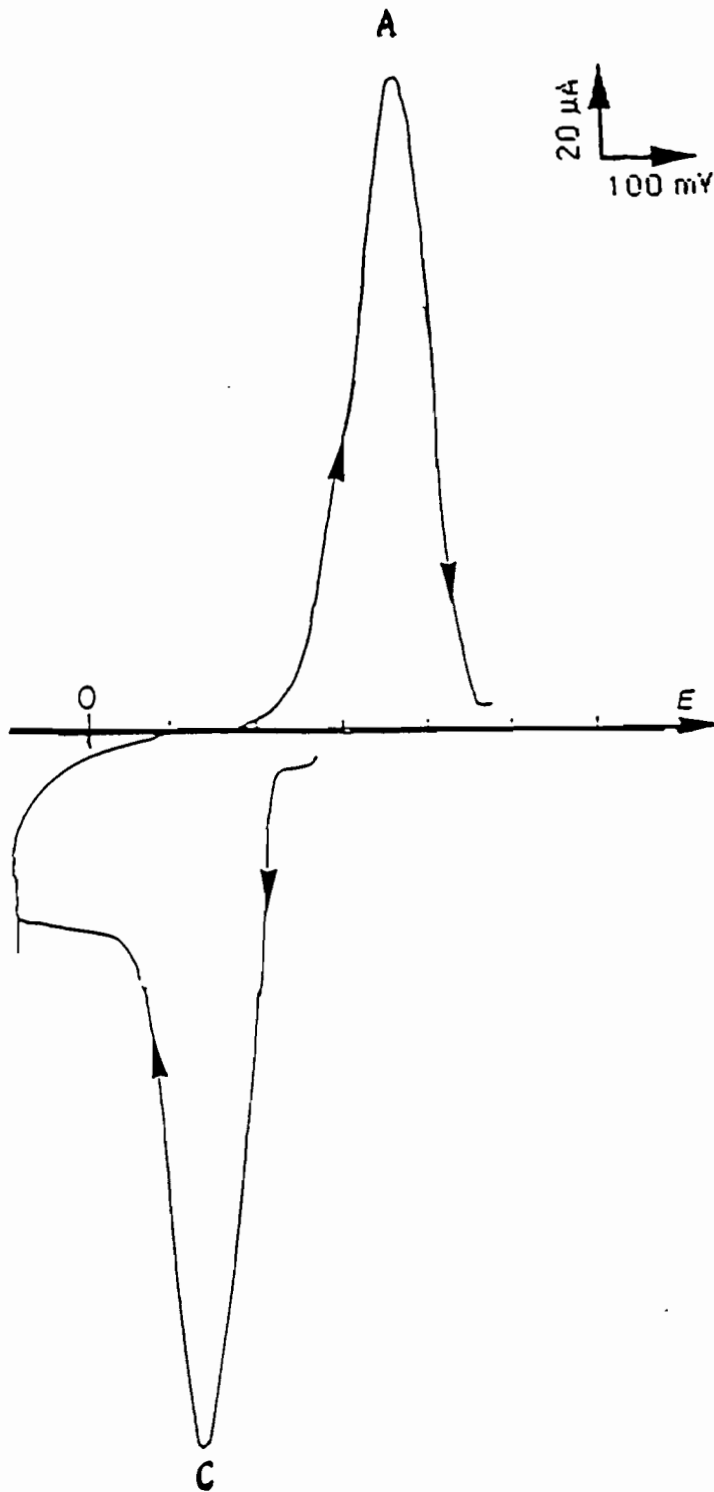
Pour savoir si on peut envisager de faire le dosage du palladium sur son pic en réduction, nous avons incorporé dans la pâte de carbone, une solution étalon de palladium (II), donc une masse incorporée connue.

### III.2.1.2. Cas d'une solution étalon de palladium (II):

La figure 9 représente la courbe intensité-potential tracée sur une pâte de carbone contenant une solution étalon de palladium (II) en milieu HCl 2M comme liant conducteur. Elle montre un pic cathodique C à 140 mV auquel correspond, en oxydation, un pic A à 360 mV. La quantité de palladium présente dans le liant est de 0,039 mg. L'aire sous le pic en réduction (62,5 mC) indique que seulement 90% du palladium (II) a été réduit alors que, comme au paragraphe précédent, tout ce qui a été réduit est réoxydé. Or le palladium (II) étalon devait réagir plus facilement parce que soluble. On peut imaginer qu'une perte de palladium (II), échappant de l'électrode par diffusion, peut expliquer ce rendement de 90%.

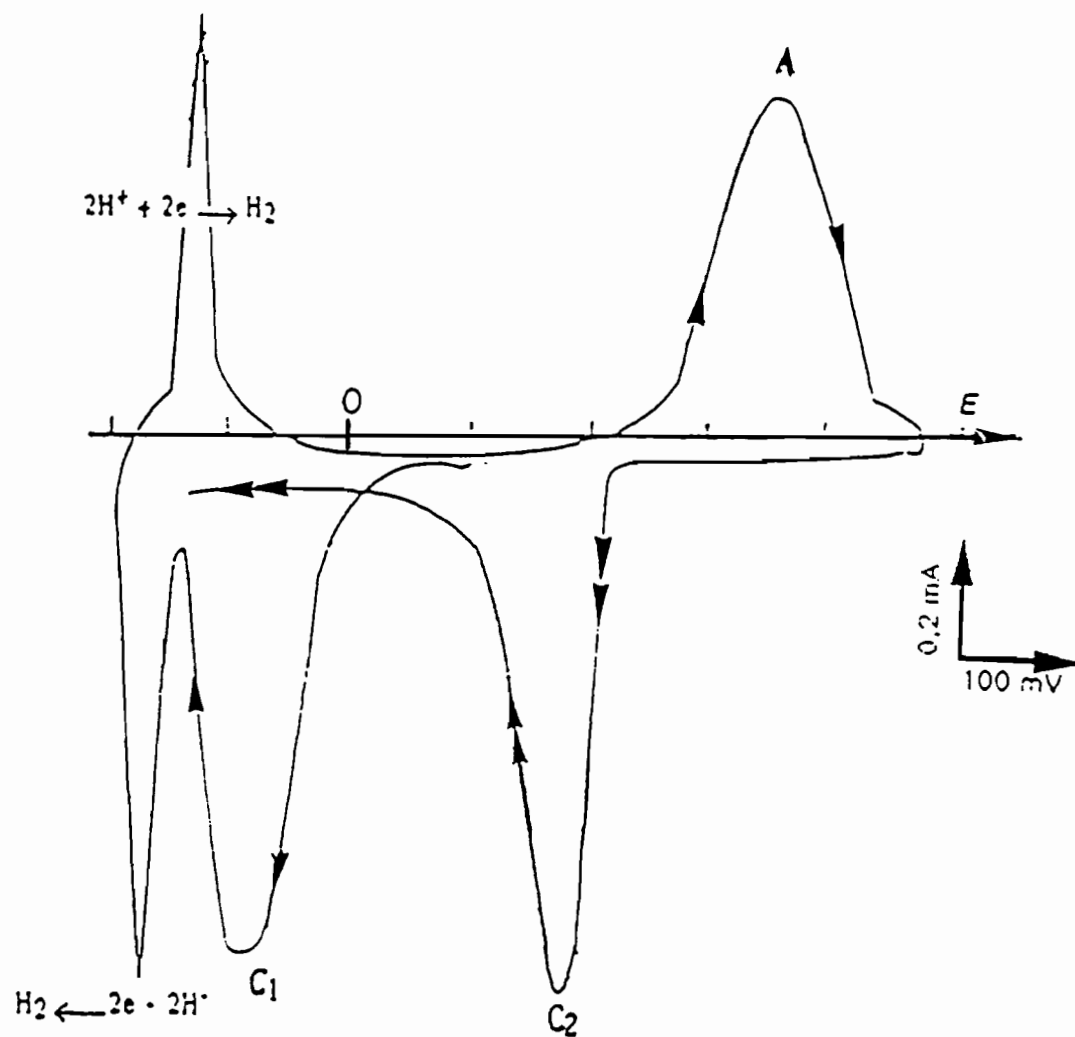
### III.2.2. Cas de l'oxyde de palladium, PdO:

La figure 10 représente le voltampérogramme obtenu avec l'oxyde de palladium en milieu HCl 2M. Elle montre un pic en oxydation à 360 mV et deux pics en réduction: C1 à -100 mV obtenu au premier balayage cathodique et qui disparaît par la suite, et C2 au second balayage.



**Figure 9:** Voltampérogramme obtenu à partir d'une solution étalon de palladium (II), en milieu HCl 2M

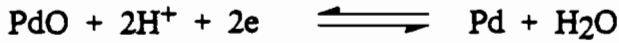
Pd(II) en milieu HCl 2M: 48 µL, soit 0,039 mg; C: 60 mg; v: 15 mV.min<sup>-1</sup>;  
E<sub>0</sub>: 280 mV; E<sub>1</sub>: -100 mV; E<sub>2</sub>: 480 mV



**Figure 10:** Voltampérogramme de l'oxyde de palladium (II); HCl 2M.

PdO: 0,29 mg; C: 51,2 mg; HCl 2M: 40  $\mu$ L; v: 15 mV.min.<sup>-1</sup>; E<sub>0</sub>: 295 mV;  
E<sub>1</sub>: -200 mV; E<sub>2</sub>: 500 mV

Le pic C1 correspond à la réduction complète et irréversible de PdO:



Les pics A et C2 correspondent au système palladium (II)/palladium (0) en milieu HCl 2M que nous avons déjà identifié, en incorporant du noir de palladium et du sel de palladium (II). Les aires de pic indiquent que le même nombre de coulombs a été échangé sous C1 et sous A alors que C2 représente 90% de A.

On peut confirmer l'hypothèse de l'attribution correcte des pics de la figure 10 en utilisant un milieu non complexant. Dans ce cas, le potentiel d'oxydation du palladium métallique se situe alors en dehors du domaine d'électroactivité. Le pic A doit donc disparaître. Il en est de même du pic C2 qui résulte de la réduction du produit qui se forme en A. Il ne restera donc plus que C1 dont le potentiel ne dépend que de l'acidité de la solution.

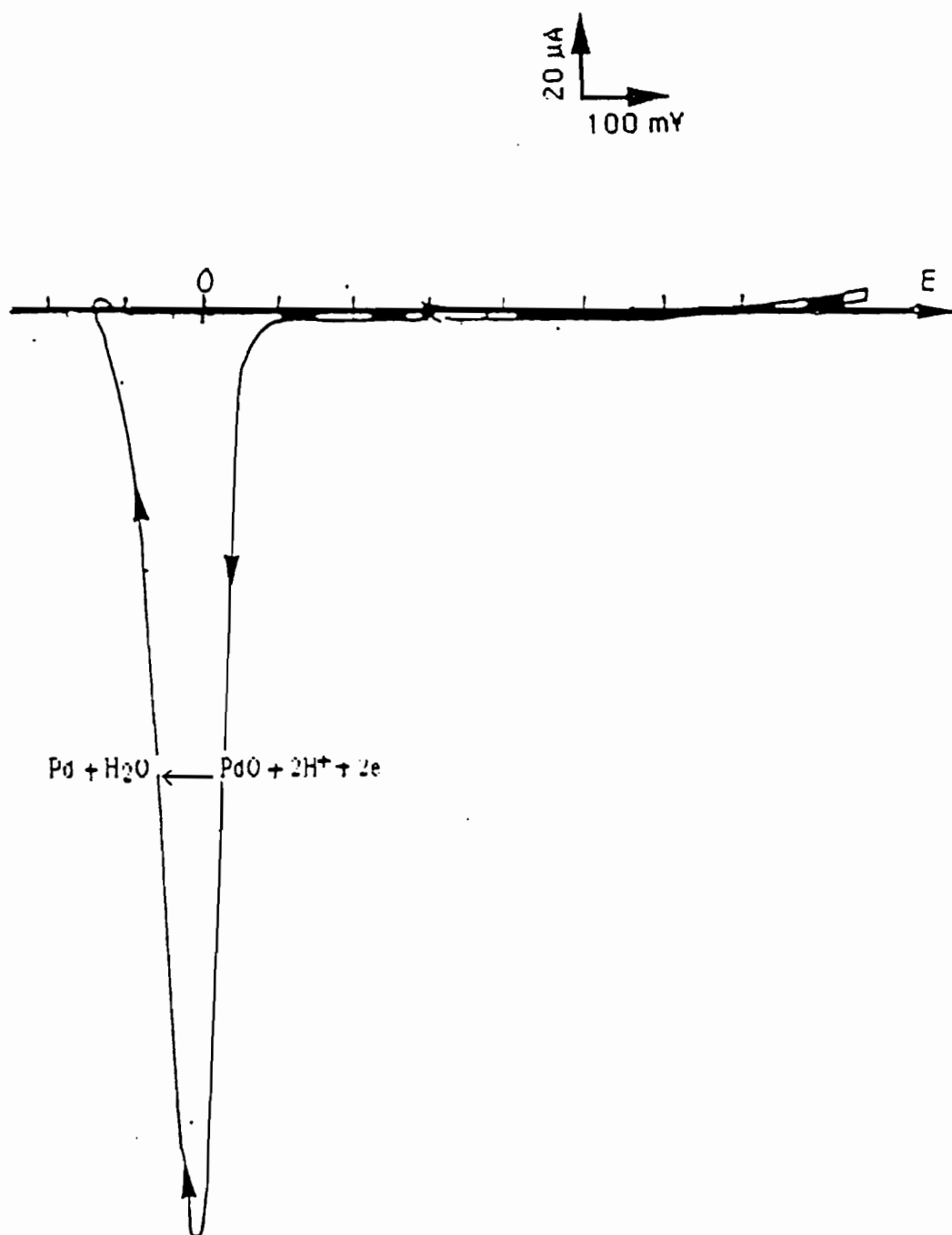
Sur la figure 11, nous avons représenté la courbe obtenue en incorporant de l'oxyde de palladium en milieu HClO<sub>4</sub> 0,5M (non complexant). Le voltampérogramme montre un pic unique en réduction, à -20 mV. L'absence de pic en oxydation à l'inversion du sens de balayage est tout à fait conforme au résultat attendu.

La courbe tracée avec l'oxyde de palladium en milieu HCl 2M permet de visualiser l'ensemble des pics que nous avons obtenus avec les dérivés du palladium que nous avons étudiés. A savoir un pic de réduction de l'oxyde dont le potentiel varie selon l'acidité du liant entre -20 et -100 mV/E. C. S., un pic d'oxydation vers 360 mV auquel correspond en réduction un pic vers 150 mV.

### III.2.3. Autres dérivés du palladium:

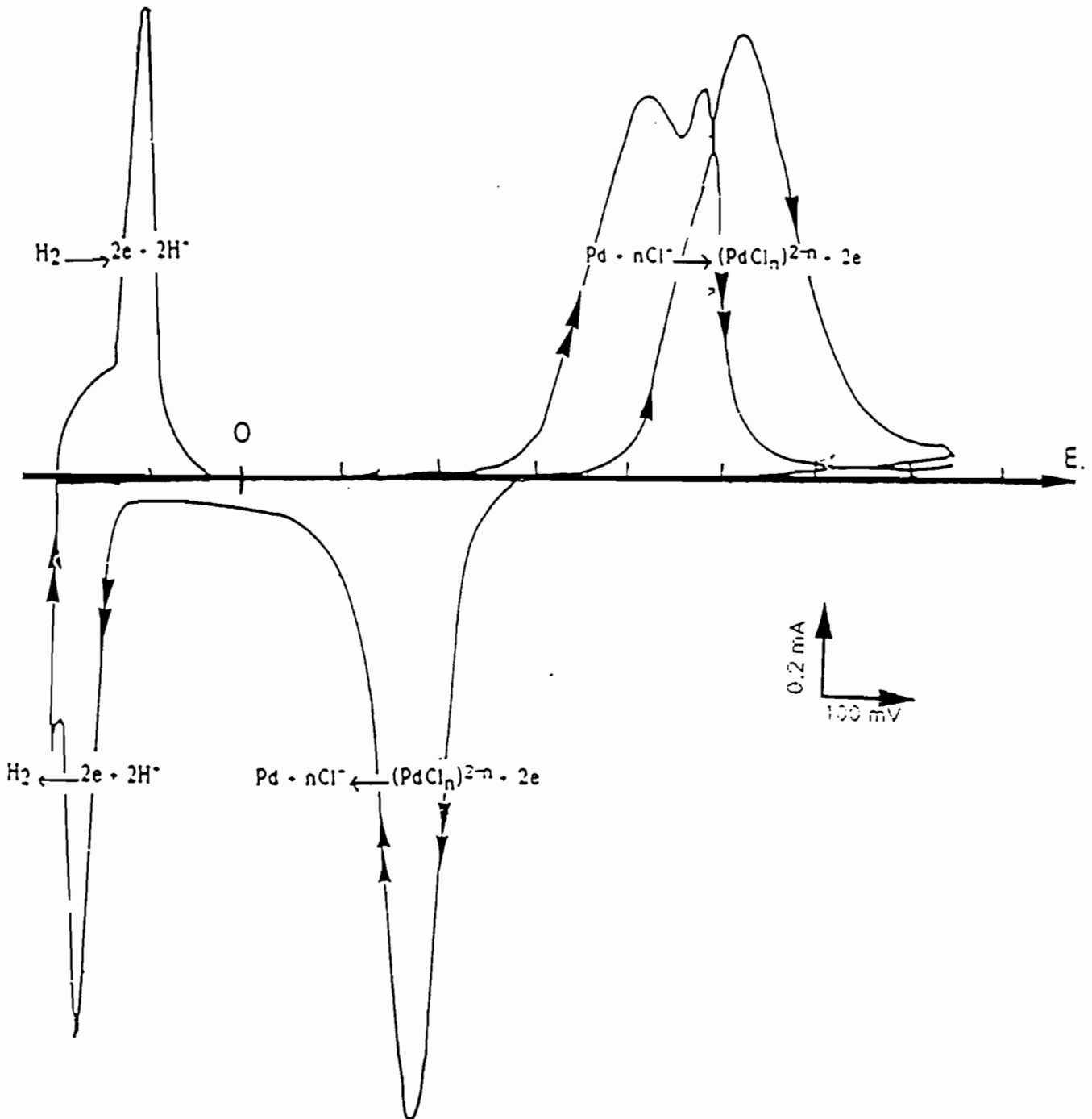
#### III.2.3.1. Cas de l'hydrure du palladium:

Nous avons représenté sur la figure 12 la courbe intensité-potentiel relative à l'hydrure de palladium. Une première exploration vers les potentiels cathodiques ne montre pas la réduction des ions H<sup>+</sup> qu'on avait observée en présence de palladium entre -195 et -140 mV/E. C. S.. Celle-ci est donc reléguée à un potentiel plus faible mais elle prend place à



**Figure 11:** Voltampérogramme de l'oxyde de palladium (II);  $\text{HClO}_4$  0,5M.

PdO: 1 mg; C: 48,6 mg;  $\text{HClO}_4$  0,5M: 40  $\mu\text{L}$ ;  $v$ : 15  $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 270 mV;  
 $E_1$ : -130 mV;  $E_2$ : 600 mV



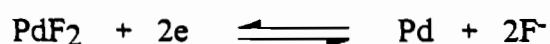
**Figure 12:** Voltampérogramme de l'hydrure de palladium; HCl 2M

Masse introduite: 0,406 mg; C=52,1 mg; HCl 2M: 40  $\mu$ L; v: 15 mV.min<sup>-1</sup>;  
 E<sub>0</sub>: 310 mV; E<sub>1</sub>: -210 mV; E<sub>2</sub>: 750 mV;

- 150 mV à partir du second balayage. La courbe montre un système plus lent que celui du palladium métallique dans le même milieu puisque l'oxydation est repoussée à 530 mV alors que la réduction se produit au potentiel habituel (160 mV/E. C. S.). L'hydrure que nous avons étudié ne se comporte donc pas comme on le dit dans la littérature [24]. Nous signalons toutefois que la nature de ce produit ne nous a pas été garantie.

### III.2.3.2. Cas du fluorure de palladium:

Nous avons représenté sur la figure 13 le voltampérogramme obtenu avec le fluorure de palladium, PdF<sub>2</sub>. Le pic de réduction obtenu au premier balayage cathodique et qui doit correspondre à la réaction:



intervient à peu près au même potentiel que le pic de réduction de PdCl<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat: on peut penser que, dans ce milieu très riche en chlorure, le fluorure de palladium a eu le temps de disparaître à la faveur de la formation in situ du chlorure de palladium (II); on peut également admettre que, le potentiel de réduction du sel de palladium (II) devant dépendre de la nature de l'anion qui lui est associé, les forces de liaison palladium (II)-halogénure sont, dans les deux cas, assez voisines .

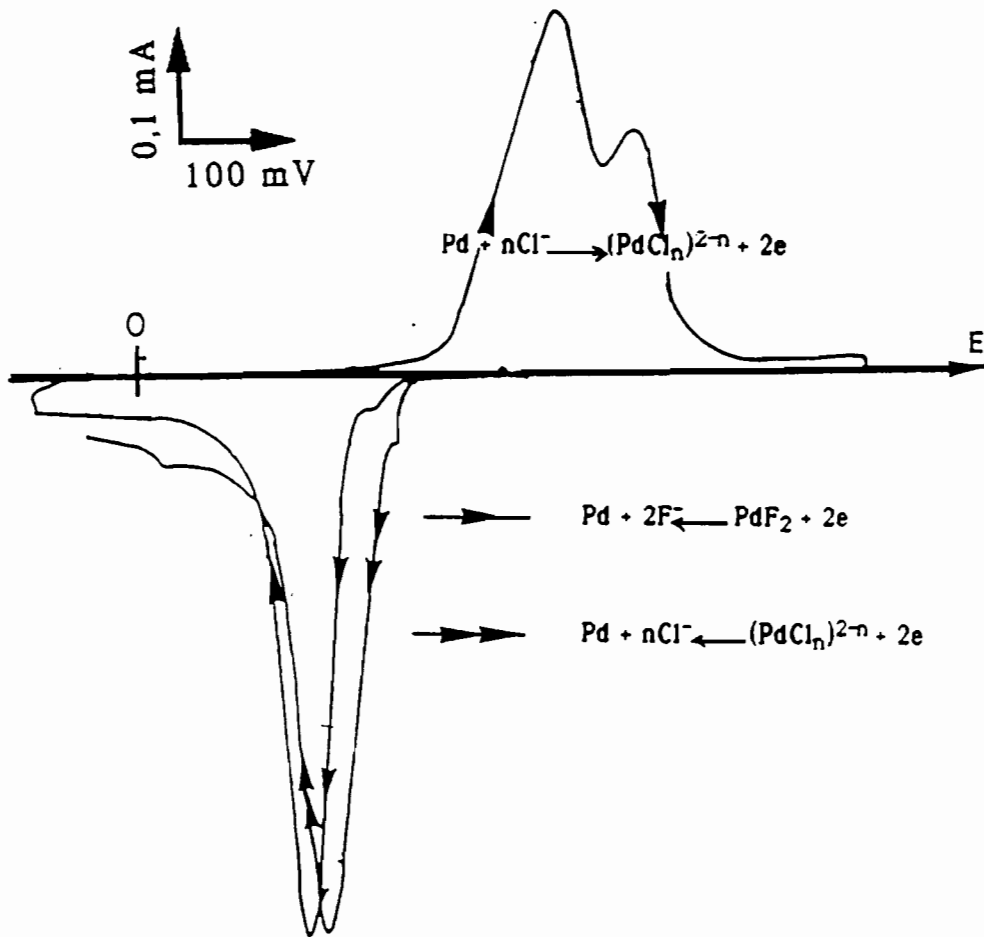
### III.3. Procédure à adopter pour reconnaître le degré d'oxydation du palladium dans une matrice donnée:

Les études présentées ci-dessus permettent de définir une procédure pour reconnaître sous quelle forme se trouve le palladium contenu dans une matrice donnée.

En effet, suivant le degré d'oxydation du palladium contenu dans une pâte de carbone, une première exploration cathodique donnera une courbe dont les caractéristiques sont les suivantes:

- élimination de l'oxygène dissous et réduction de la monocouche d'oxyde interstitiel si le palladium est sous forme métallique. Il faut atteindre le potentiel de - 120 mV/E. C. S. en utilisant une vitesse de défilement des potentiels lente.





**Figure 13:** Voltampérogramme du fluorure de palladium (II); HCl 2M

PdF<sub>2</sub>: 0,28 mg; C: 50,6 mg; HCl 2M: 40 μL; v: 15 mV.min<sup>-1</sup>; E<sub>0</sub>: 340 mV;  
 E<sub>1</sub>: -100 mV; E<sub>2</sub>: 650 mV.

- apparition d'un pic à:

+ 150 mV dans le cas de  $\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou du  $\text{PdF}_2$ ,

- 120 mV dans le cas de  $\text{PdO}$ .

Au balayage anodique suivant, le palladium (0) se manifestera en oxydation soit à 370 mV s'il s'est formé dans l'électrode soit à une valeur plus élevée (jusqu'à 530 mV) s'il était initialement présent dans la prise d'essai. Dans ce dernier cas, le potentiel d'oxydation dépend de la granulométrie du métal [3].

#### IV. CONCLUSION SUR L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE Pt, Pd, Rh ET LEURS DERIVES AVEC L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE:

L'étude du comportement électrochimique de Pt, Pd, Rh et leurs dérivés au moyen de l'électrode à pâte de carbone comme moyen d'analyse n'est envisageable, pour les électrolytes que nous avons expérimentés qu'avec le palladium.

Nous allons consacrer le prochain chapitre au dosage du palladium à partir de l'aire du pic qu'il donne en réduction et en application de cette méthode, nous allons étudier les modifications de la nature du palladium contenus dans les catalyseurs usagés.

### CHAPITRE III:

#### **ASPECT QUANTITATIF: DOSAGE DU PALLADIUM A PARTIR DU TRACE DES COURBES INTENSITE-POTENTIEL**

##### **I. ETABLISSEMENT DES CONDITIONS DE DOSAGE SUR LE PIC DE REDUCTION DU PALLADIUM (II):**

Lors du tracé des voltampérogrammes, en milieu HCl 2M, à la vitesse de balayage appliquée ( $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ), la quantité d'électricité échangée sous les aires de pic d'oxydation du palladium est égale à celle qui a été mise en jeu lors de la réduction précédente; on retrouve seulement 90% de la quantité attendue si on mesure l'aire du pic de réduction après avoir incorporé un produit soluble, par exemple une solution étalon de palladium (II). Autrement dit, si nous incorporons du palladium métallique, la quantité d'électricité échangée sous le pic d'oxydation est prévisible à partir de la loi de Faraday, ce qui n'est pas le cas quand si la mesure est effectuée sur le pic de réduction enregistré au balayage cathodique suivant. Cependant, une réduction totale du palladium (II) a pu être obtenue comme le montre la figure 14 qui est une courbe chronoampérométrique effectuée sur une pâte de carbone contenant 0,0188 mg de palladium (II) prise de la solution étalon, à 100 mV/E. C. S.

Le rendement inférieur à 100% n'est donc observé que pour les résultats obtenus quand on intègre les pics enregistrés lors du tracé des courbes intensité-potentiel. Ce déficit peut avoir deux origines: soit il se produit une perte par diffusion en dehors de l'électrode du produit soluble, soit il reste une partie du palladium (II) réfractaire à la réduction en palladium (0) comme le fait penser la morphologie du pic qui correspond à cette réaction et qui présente, à partir de 0 V une "traîne" jusqu'à -150 mV (voir fig. 9).

L'hypothèse d'une perte de palladium (II) par diffusion est étayée par les observations suivantes: après avoir oxydé une quantité de palladium proche du milligramme, la silice qui recouvre la pâte pour la tasser se colore en jaune, couleur caractéristique des complexes chlorure du palladium (II). La silice n'étant pas conductrice, cette quantité qui a diffusé en son sein ne sera pas concernée par la réduction au balayage cathodique suivant. Par conséquent, la totalité du palladium oxydé ne pourra pas être représentée par l'aire du pic de réduction du palladium (II). La vitesse de diffusion étant constante à température constante pour des conditions reproductibles, la quantité qui a diffusé dépend de la vitesse de balayage appliquée et du temps écoulé depuis l'oxydation du palladium métallique. Le temps écoulé est fonction du potentiel anodique d'inversion du sens de défilement des potentiels.

En maintenant ces deux paramètres constants, on pourra introduire un facteur correctif qui permettra d'effectuer le dosage du palladium à partir de l'aire sous le pic de réduction du palladium (II).

Sur le tableau 3, nous avons représenté la quantité d'électricité échangée sous les aires de pics enregistrés au premier balayage mené vers les potentiels décroissants ( $Q_{c1}$ ), au balayage anodique suivant ( $Q_a$ ) et enfin au deuxième balayage cathodique ( $Q_{c2}$ ). Nous avons fixé le potentiel anodique d'inversion du sens de défilement des potentiels à 650 mV. Nous avons introduit le palladium (II) d'une solution étalon sous forme de liant de la pâte de carbone.

Pd (II) mg	$Q_{th}$ mC	$Q_{c1}$ mC	$Q_a$ mC	$Q_{c2}$ mC	$Q_{c1}/Q_{th}$ %	$Q_a/Q_{c1}$ %	$Q_{c1}/Q_{c2}$ %
0,0247	44,8	40,2	39,05	-	89,7	98,2	-
0,039	70,8	62,2	62,7	-	87,8	100,8	-
0,0272	49,3	41,8	42,2	-	84,8	100,9	-
0,0283	51,3	48,15	48,8	36,5	93,8	101,3	1,32
0,0371	67,3	62,6	62,4	50,9	93,0	99,6	1,23
0,0364	66,05	59,3	59,06	45,4	89,8	99,6	1,31

**Tableau 3:** dosage du palladium (II) d'une solution étalon par la mesure des aires de pic sur plusieurs cycles de balayage; HCl 2M;  $v=15 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ; potentiel anodique d'inversion des potentiels: 650 mV/E. C. S.

Sur les trois dernières colonnes du tableau 3, nous avons comparé  $Q_{c1}$  à  $Q_{th}$ ,  $Q_a$  à  $Q_{c1}$  et enfin  $Q_{c1}$  à  $Q_{c2}$ . On peut en tirer les conclusions suivantes:

-  $Q_{c1}/Q_{th} = 0,898 \pm 3,324$ : nous n'avons retrouvé la totalité du palladium (II) que nous pensions avoir introduite.

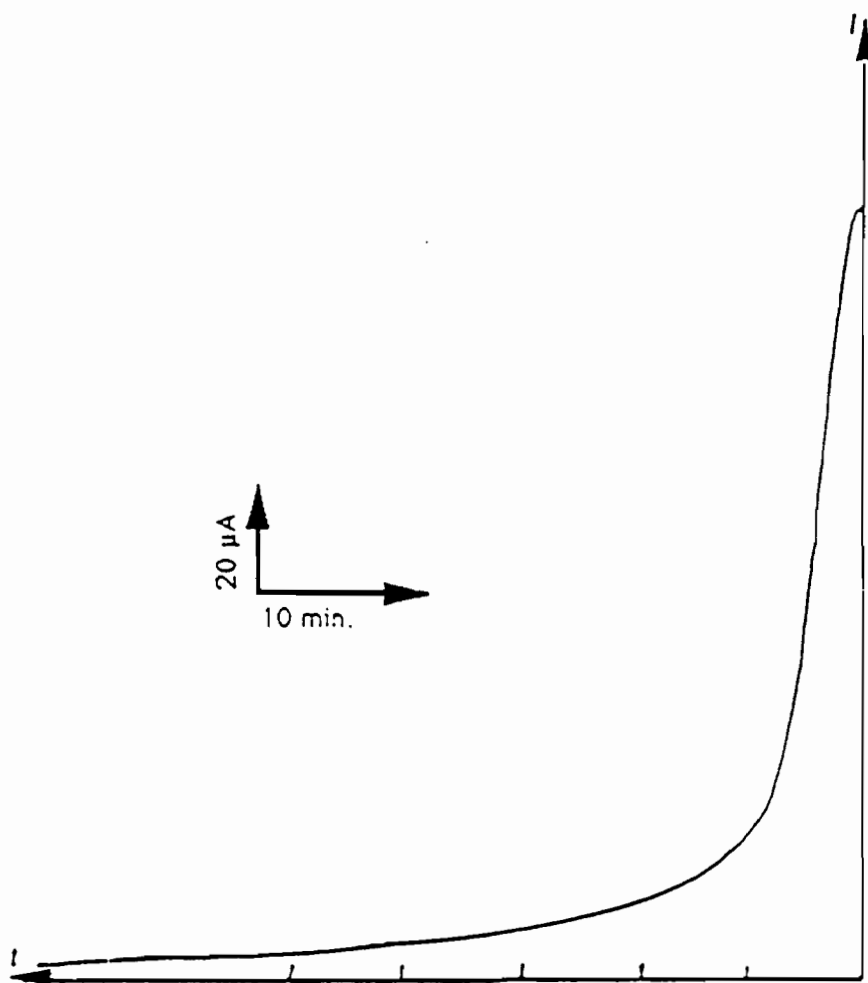
-  $Q_2/Q_{c1} = 1,000 \pm 1,155$ : tout le palladium réduit se réoxyde. La vitesse de balayage appliquée ( $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ) est suffisante pour permettre au palladium présent dans la prise d'essai, dans certaines conditions que précisons de participer en totalité aux réactions électrochimiques.

-  $Q_{c2}/Q_{c1} = 1,286 \pm 0,049$ : on perd une partie du palladium (II) obtenu après oxydation du palladium métallique à 360 mV et inversion du sens de défilement des potentiels à 650 mV. Nous pensons à une perte par diffusion pour expliquer ce résultat.

L'hypothèse d'une partie de palladium échappant à la réduction, bien que présente dans l'électrode s'expliquerait par une cinétique de réduction plus lente à la fin qu'au début de la réaction. Ce phénomène serait justifié par le fait qu'on passe d'une réduction sur graphite à une réduction sur palladium fraîchement déposé. La réduction des traces ultimes de palladium (II) nécessiterait donc un temps plus long.

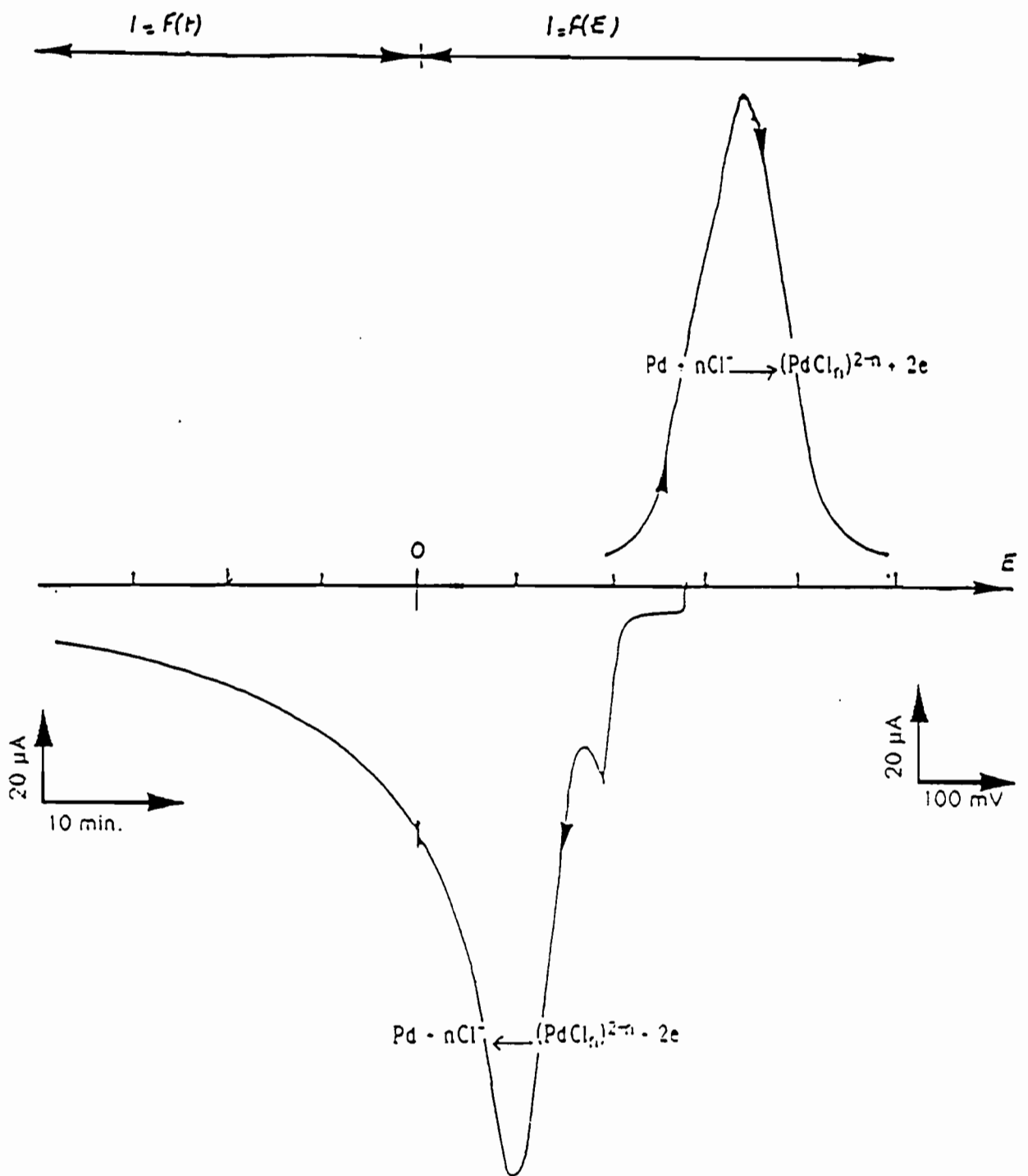
En effet, l'intensité enregistrée après la réduction du palladium (II) tend vers une constante  $i_0$  (voir fig. 9) différent du courant résiduel mesuré en absence de palladium. La proximité du mur de réduction des ions  $H^+$ , la rapidité du système  $H^+/H_2$  sur palladium et la complexité des phénomènes qui se produisent entre le métal et le gaz nous font penser que le palladium (II) se réduit en même temps que le palladium (0) réagit avec l'hydrogène. C'est pourquoi (cf fig. 15), pour avoir une réaction quantitative, juste après avoir tracé le pic de réduction du palladium (II), nous avons imposé à - 20 mV une électrolyse de 25 minutes. Pour connaître la quantité totale de palladium (II) réduite à ces deux étapes successives nous avons, à partir du potentiel à courant nul (190 mV/E. C. S.) enregistré le pic d'oxydation du palladium métallique qui en a résulté. Nous avons incorporé  $2,793 \cdot 10^{-2}$  mg de palladium (II) ( $Q_{th} = 50,67 \text{ mC}$ ). Le pic d'oxydation équivaut à 45,8 mC, soit 90,4% de la quantité attendue. Ce résultat est le même que celui qui serait obtenu si seule l'aire du pic de réduction avait été prise en compte (voir tableau 3 ci-dessus). Il montre que le palladium (II) avait totalement réagi quand l'électrolyse a été entreprise.

On peut donc en déduire que  $i_0$  ne correspond pas à la réduction de palladium (II) et est en fait le courant résiduel en présence de palladium. D'autre part l'hypothèse de la perte par diffusion est raisonnable. Cette explication est corroborée par la dernière colonne du



**Figure 14:** Chronoampérogramme obtenu avec une pâte de carbone contenant du palladium (II) en milieu HCl 2M.

Masse introduite: 0,0188 mg;  $E_i$ : 100 mV; durée: 37 min.



**Figure 15:** Voltamperometrie suivie d'une chronoamperometrie sur une pâte de carbone contenant du palladium (II) en milieu HCl 2M.

Pd (II): 0,0279 mg;  $i - f(E)$ :  $E_0 - 280 \text{ mV}$ ;  $E_1 - -20 \text{ mV}$  puis après  $i - f(t)$ :  
 $E_0$ : 190 mV;  $E_1$ : 500 mV;  $v$ :  $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $i - f(t)$ :  $E_i$ :  $-20 \text{ mV}$ ;  $v$ :  $0,15 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$

tableau 3. Elle exclut, de ce fait, l'hypothèse d'une partie du palladium (II) réfractaire à la réduction.

Ainsi, il faudrait multiplier par 1,3 la quantité d'électricité échangée sous le pic de réduction du palladium (II) pour retrouver la quantité de palladium métallique oxydée au balayage anodique précédent. Ce résultat est valable pour une vitesse de balayage de  $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$  et un potentiel d'inversion des potentiels de 650 mV. Nous utiliserons ce facteur correctif dans la suite.

## II. INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEFILEMENT DES POTENTIELS SUR LA QUANTITATIVITE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES:

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de balayage sur l'aspect quantitatif des réactions en incorporant dans l'électrode une solution étalon de palladium (II). Les résultats sont rassemblés sur le tableau 4 ci-dessus.

Dans tous les cas de figure, le rendement coulométrique calculé à partir de la mesure de l'aire du pic de réduction du palladium (II) est inférieur à 100%. Aux faibles vitesses de balayage ( $6$  et  $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ), une partie du palladium (II) introduit diffuse alors qu'aux grandes vitesses la réaction est limitée par des problèmes cinétiques [35]. Nous avons choisi de travailler à  $15 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ .



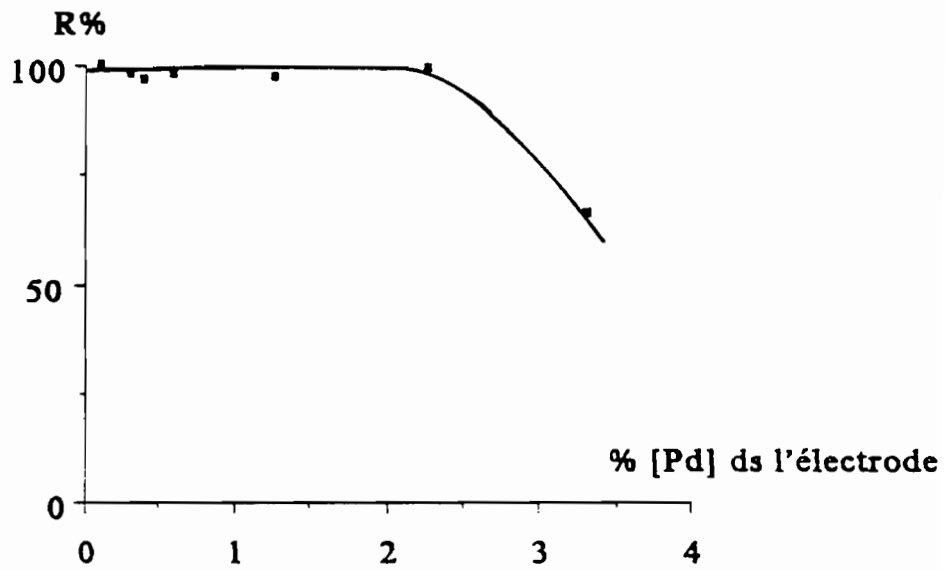
Pd (II) x 100 mg	v mV/min.	Qth mC	Qex mC	R %	Observations
2,28	6	43,23	29,12	67,4	v trop lente Pb diffusion
2,79	15	50,67	45,8	90,4	v trop lente Pb diffusion
2,13	30	38,68	30,15	78	v rapide Pb cinétique
3,08	60	55,83	24,12	43,2	v rapide Pb cinétique

**Tableau 4:** Rendement coulométrique mesuré à partir des aires de pic en fonction de la vitesse de défilement des potentiels; HCl 2M; Solution étalon de palladium (II)

### III. INFLUENCE DE LA TENEUR DE PALLADIUM METALLIQUE DANS LA PATE DE CARBONE:

Sur la figure 16, nous avons représenté le rendement d'électrolyse ( $R\% = Q_{ex}/Q_{th}$ ) en fonction de la teneur de palladium métallique dans le mélange humide (on tient compte du poids du liant). Jusqu'à une teneur de 2,8% de palladium dans le mélange humide, tout le palladium introduit participe aux réactions électrochimiques. Au delà de cette valeur, le rendement d'électrolyse chute brutalement et les aires des pics obtenus ne sont plus représentatives de la masse de la palladium contenue dans la prise d'essai.

Bien que relativement faible, cette teneur limite est suffisante pour identifier et doser le palladium, que ce soit dans les gisements naturels ou dans les échantillons provenant du milieu industriel. En effet, dans les deux cas, le métal ne se trouve qu'à une teneur très faible, au mieux de l'ordre de quelques milligrammes par gramme de la matrice dans laquelle il est incorporé dans le deuxième cas.



**Figure 16:** Rendement coulométrique obtenu en fonction de la teneur de palladium dans la pâte.

Ei: 400 mV; C # 50 mg; HCl 2M: 40  $\mu$ L; masse variable de palladium

DEUXIEME PARTIE:

APPLICATION A LA CARACTERISATION  
DU PALLADIUM CONTENU DANS LES  
CATALYSEUR DE POST-COMBUSTION  
AUTAMOBILES NEUF ET USAGE;  
ATTAQUE DU PALLADIUM CONTENU  
DANS LE CATALYSEUR NEUF PAR  
OXYDATION CHIMIQUE EN MILIEU  
ACIDE CHLORHYDRIQUE

## CHAPITRE IV:

### CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION AUTOMOBILES: ROLE ET PRESENTATION

Une partie importante de la pollution atmosphérique est causée par l'activité industrielle, notamment chimique. Dès 1968, aux Etats Unis, l'opinion a été alertée par les taux élevés des principales molécules incriminées [67]. Nous les avons reportés sur le tableau 5.

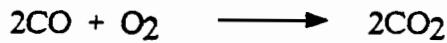
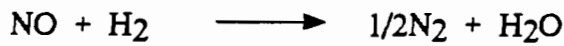
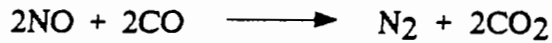
domaine d'activité	CO en million de T	SOx en million de T	NOx en million de T	hydrocarb. en million de T
Transport	51,8	0,7	7,3	15,1
Centrales électriques	0,6	15,2	3,6	4,3
Industries	9,1	11,2	4,8	4,3
Elimination de déchets	7,1	0,1	0,5	1,5
Divers	16,1	3,0	2,5	8,0
Totaux	91,0	30,2	18,7	29,1

**Tableau 5:** Pollution non naturelle de l'environnement aux Etats Unis en 1968

Pour lutter contre la pollution liée au rejet des gaz d'échappement des véhicules automobiles (en grisé sur le tableau 2, soit 81,2 million de tonnes en 1968), les Etats Unis ont adopté en 1970 une réglementation qui oblige toutes les grosses cylindrées à être équipées de pot catalytique [68]. En 1975, toutes les voitures vendues au Japon et aux Etats Unis en étaient équipées. En Europe, elles devront l'être progressivement, selon la cylindrée, entre 1988 et 1992.

## I. ROLE DU POT CATALYTIQUE:

Le rôle du pot catalytique est de favoriser certaines réactions entre les gaz d'échappement, qui doivent conduire à l'élimination des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrûlés qui résultent de la combustion incomplète du carburant, suivant les processus ci-dessous [69]:

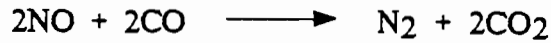


Ces réactions peuvent être conduites sur les métaux nobles, essentiellement les platinoïdes et sur les oxydes de certains métaux de base, comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  [68,70,71]. Toutefois, l'élimination des oxydes d'azote produits soit par combustion des hétérocycles azotés du carburant, soit par réaction des constituants de l'air à haute température est plus délicate. Elle implique leur réduction en azote, en présence de l'hydrogène, de certains alcanes ou de l'ammoniac [72]. Les deux premiers ont tendance à réagir plus facilement avec l'oxygène qu'avec les oxydes d'azote. L'utilisation de l'ammoniac est économiquement une solution très coûteuse. Actuellement, la solution adoptée consiste à éliminer les oxydes d'azote en présence des hydrocarbures et du monoxyde de carbone provenant de la combustion des carburants. Le choix du catalyseur pour effectuer les réactions souhaitées, sur une plage de températures allant de 0 à 1000°C, dans des conditions opératoires mal définies et inconstantes s'est naturellement porté sur les platinoïdes.

## II. EFFET DE L'OXYDATION DU CATALYSEUR SUR L'EFFICACITE DE LA CATALYSE:

Le rôle du catalyseur est d'adsorber les différents gaz résultant de la combustion des carburants afin de faciliter les réactions qui doivent se produire entre eux [80-82]. La faculté d'adsorption varie avec le degré d'oxydation du catalyseur [68]. Dans le cas du palladium,

sa transformation en oxyde se traduit par une diminution de son activité catalytique vis à vis du monoxyde de carbone [70]. Il est alors moins bien transformé qu'avant. En raison de la température élevée des gaz d'échappement, les constituants de l'air réagissent entre eux [68], et l'élimination du monoxyde de carbone ne s'effectuerait que par réaction avec les oxydes d'azote, selon la réaction que nous avons déjà signalée:



Dans une atmosphère pauvre en oxygène, une partie du monoxyde de carbone ne serait donc pas convertie en gaz carbonique.

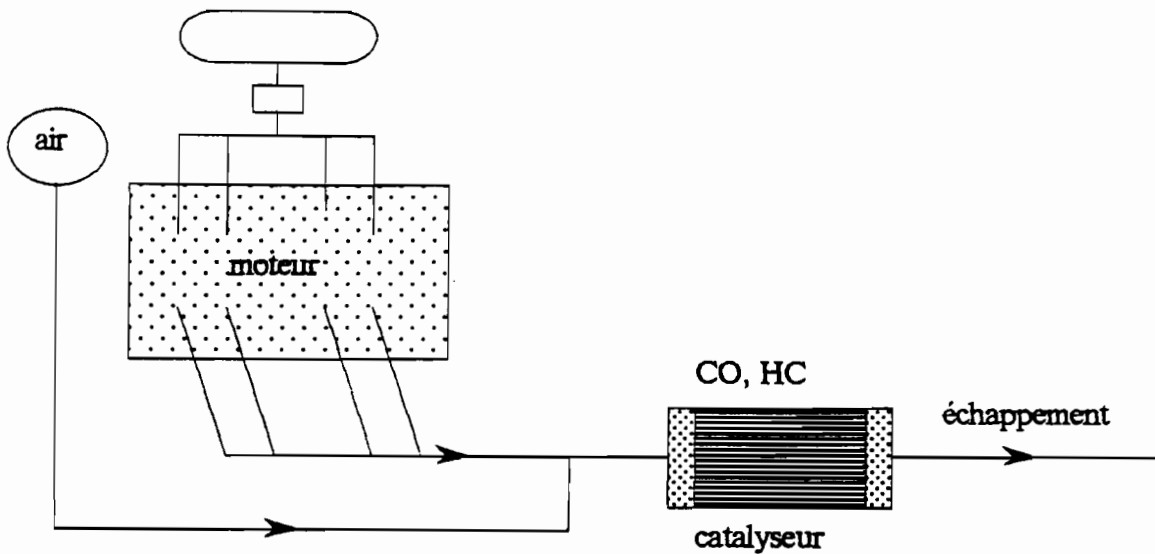
### III. TYPES DE POTS CATALYTIQUES:

Le pot catalytique est formé d'un support de nature variable dont la fonction principale est de permettre une efficacité maximale pour les réactions souhaitées, d'une couche d'alumine de grande surface qui assure la bonne dispersion des métaux précieux et de la phase active proprement dite. Celle-ci est composée généralement d'un mélange de platinoïdes. Il est indispensable que les particules du catalyseur soient les plus fines possibles afin de développer une grande surface de contact avec les gaz d'échappement [73]. On distingue deux types de pots catalytiques: le catalyseur d'oxydation et le catalyseur trifonctionnel dit "trois voies". Tous les deux contiennent une certaine quantité de palladium et de platine. Seul le catalyseur trifonctionnel contient du rhodium. En dehors des métaux précieux, on trouve d'autres additifs qui interviennent pour soit pour éviter le frittage des métaux précieux ou tout simplement au niveau de l'acte catalytique.

#### III. 1. Catalyseur d'oxydation:

Il permet l'élimination du monoxyde de carbone et des alcanes imbrûlés par simple combustion catalytique. On assiste uniquement à des réactions d'oxydation. Il faut donc assurer une insufflation d'air dans le collecteur d'échappement pour obtenir un bon fonctionnement aux basses températures, notamment pour le démarrage.

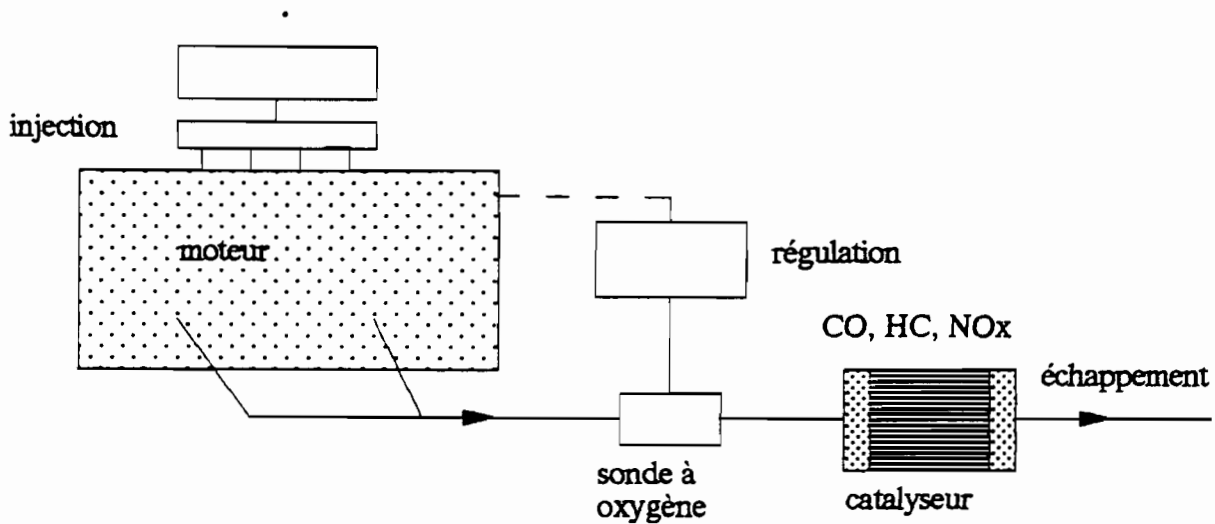
Ce type de catalyseur est utilisé sur les véhicules produisant peu d'oxyde d'azote: moteurs à mélange pauvre ou moteurs munis d'un recyclage partiel des gaz. Nous avons représenté ci-dessous le schéma de son principe de fonctionnement.



**Schéma de principe du catalyseur d'oxydation**

### III. 2. Catalyseur trifonctionnel:

L'élimination des oxydes d'azote n'est possible que sur ce type de catalyseur qui doit provoquer deux réactions antagonistes: l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés et du monoxyde de carbone d'une part, la réduction des oxydes d'azote d'autre part. Il demande par conséquent des conditions très précises de fonctionnement au niveau du rapport air/carburant à l'admission. Une catalyse satisfaisante des trois types de gaz à traiter nécessite un mélange air-carburant bien défini dit "stoechiométrique" à l'admission. De telles conditions ne peuvent être obtenues qu'à partir d'une injection commandée du moteur. La sonde à oxygène dans le schéma du principe de fonctionnement ci-dessous a pour rôle de contrôler la composition des gaz en réglant le mélange à l'admission.



**Schéma de principe d'un catalyseur trifonctionnel**

#### IV. CAUSES DE VIEILLISSEMENT DES CATALYSEURS:

On parle de vieillissement du catalyseur à partir du moment où il n'effectue plus de façon satisfaisante l'élimination des effluents toxiques. Il peut avoir deux origines:

La première vient du fait que les catalyseurs sont très sensibles à l'empoisonnement par le plomb. Celui-ci est généralement utilisé dans les carburants pour améliorer leur indice d'octane. Il réapparaît dans les gaz d'échappement [74], ayant subi des modifications chimiques. Il formerait avec le sulfate et le cuivre présents soit dans le carburant, soit dans l'atmosphère des précipités qui se déposent sur le pot et empêchent le contact entre les gaz et le catalyseur [75]. Pour que le pot catalytique ait une durée de vie équivalente à celle du véhicule sur lequel il est monté, son usage nécessite l'usage exclusif d'essence sans plomb.

La deuxième est due à des effets thermiques: les catalyseurs peuvent perdre leur efficacité quand ils sont soumis à des températures élevées soit par oxydation du catalyseur, soit par un grossissement de ses particules qui offrent ainsi une moindre surface de contact, soit par suite d'une fusion locale du support. Ce dernier cas se produit lors d'une anomalie dans le fonctionnement des systèmes d'alimentation ou d'allumage du moteur qui provoque



une élévation anormale de la température qui peut alors atteindre ou même excéder 1000°C. En effet, la matière du support, généralement en céramique, ne supporte pas des températures aussi élevées si elles sont fréquemment atteintes [68].

Le catalyseur que nous avons étudié est de type "pot d'oxydation" contenant uniquement du palladium. Il se présente en un bloc unique de structure alvéolaire. Sa matrice est formée d'un support de cordiérite qui est un silicoaluminate de magnésium ( $2\text{MgO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{SiO}_2$ ). Celui-ci est recouvert d'une couche d'alumine  $\gamma$  (d'une surface spécifique de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dont le principal rôle est de permettre au palladium finement divisé qu'elle contient d'évoluer avec le maximum d'efficacité en même temps qu'elle sert de catalyseur de déshydratation [68]. L'incorporation du catalyseur au sein du support se fait soit au cours de la phase de précipitation de ce dernier, soit il est postérieurement déposé sous forme de sel qui est donc réduit. Pour le dernier mode d'incorporation du catalyseur, on distingue quatre étapes [68]: formation d'un précurseur sur la phase active du support qui se fait habituellement en phase aqueuse; une phase de séchage suivie d'une calcination qui n'est pas toujours nécessaire et enfin la réduction du sel de platinoïde en phase métallique.

Nous avons broyé au mortier d'agate une partie du catalyseur à une granulométrie de  $200 \mu\text{m}$  et avons incorporé dans l'électrode à pâte de carbone la poudre brute.

## CHAPITRE V

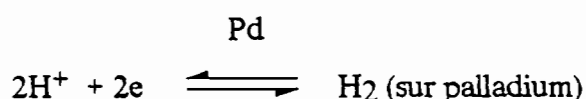
### **CARACTERISATION DU PALLADIUM CONTENU DANS UN CATALYSEUR NEUF:**

Comme dans le cas du palladium et de ses dérivés, nous avons utilisé le milieu HCl 2M comme liant conducteur de la pâte de carbone. Le voltampérogramme obtenu après avoir incorporé de la poudre brute du pot catalytique montre, pour les potentiels positifs, en oxydation un pic à 460 mV précédé d'un épaulement, et en réduction deux pics à 460 et à 170 mV. Nous les avons appelés respectivement A, E, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>. Dans un premier temps, pour les identifier, nous avons cherché à supprimer, par le choix judicieux d'un électrolyte utilisé comme liant, le pic de l'oxydation du palladium et celui que la réduction du produit qui se formerait entraîne. Dans un deuxième temps, nous avons procédé par ajouts dosés en utilisant comme liant de la pâte une solution étalon de palladium (II).

#### I. RESULTATS ET DISCUSSION:

##### I.1. Allure générale des courbes intensité-potential:

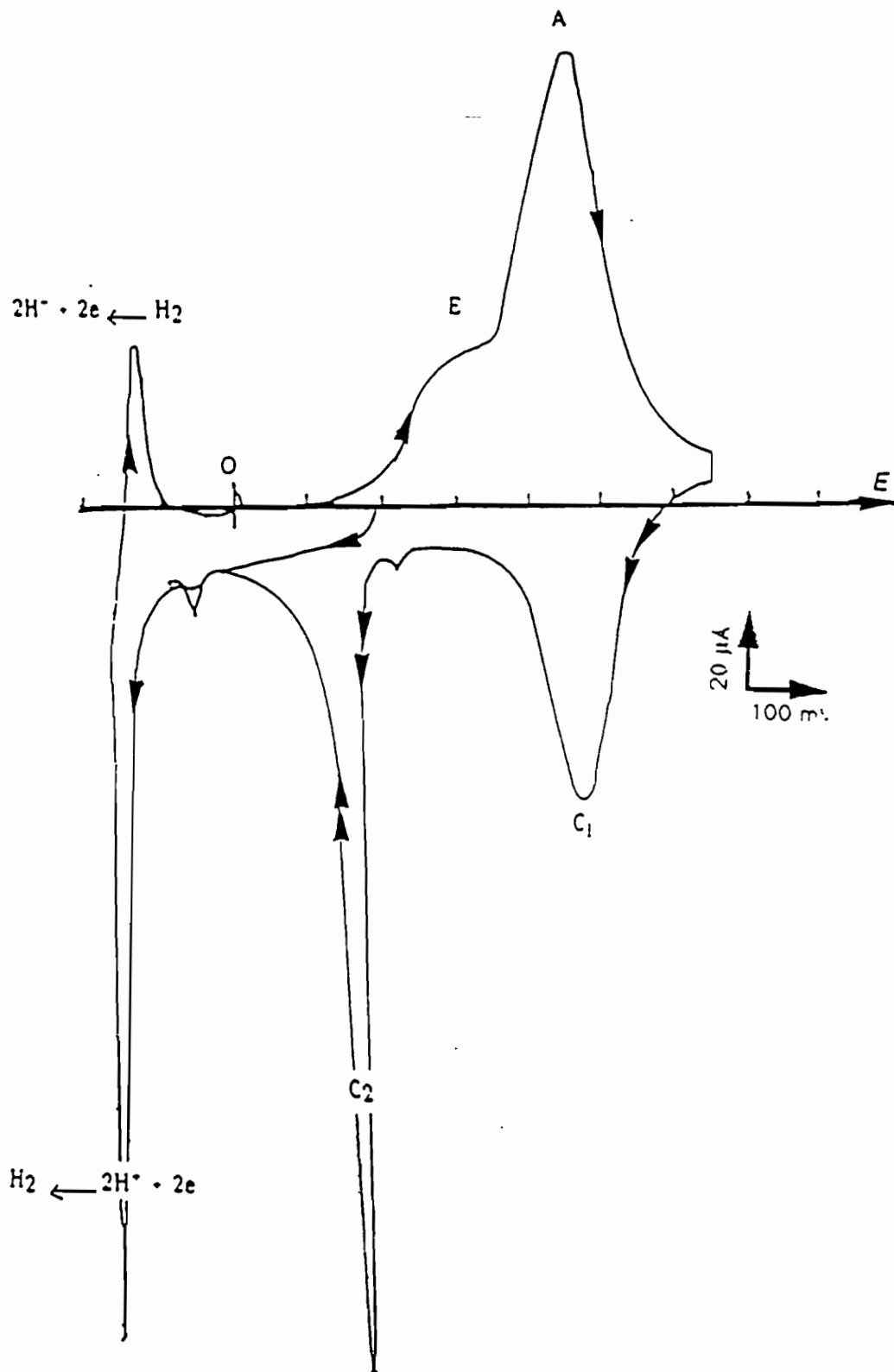
La figure 17 représente la courbe intensité-potential typique obtenue avec une pâte de carbone contenant de la poudre brute du pot catalytique en milieu HCl 2M. Le potentiel à courant nul est 190 mV/E. C. S.. Au premier balayage cathodique, la réduction des ions H<sup>+</sup> sur palladium s'effectue à -170 mV selon la réaction :



Cette réaction prend en compte l'hypothèse de la formation d'un hydrure de palladium dont le comportement électrochimique spécifique n'a pas pu être prouvé.

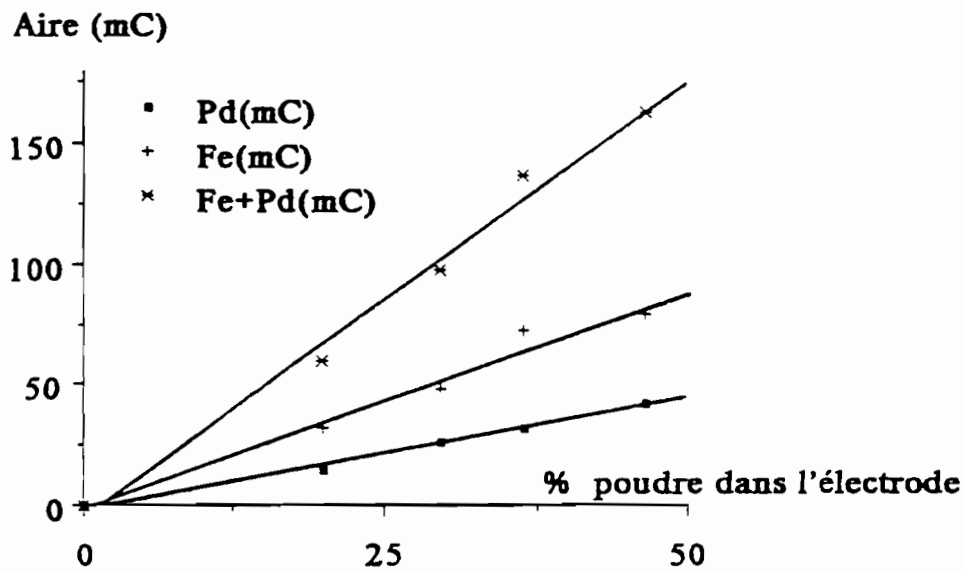
La figure montre en outre, dans les potentiels positifs les pics dont nous avons signalé la présence plus haut.

La variation de la quantité d'électricité échangée sous les pics A, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> (on considère que l'épaulement et A forment un pic unique) en fonction de la masse de poudre brute du pot catalytique incorporée dans l'électrode est linéaire. Ceci indique que l'homogénéité du pot broyé et la reproductibilité de la mesure des masses sont bonnes, comme le montre la figure 18.



**Figure 17:** Caractérisation des éléments électroactifs contenus dans le catalyseur neuf.

Masse de poudre: 17,3 mg; ; HCl 2M: 40  $\mu\text{L}$ ; v: 15  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 190 mV;  
 $E_1$ : -190 mV;  $E_2$ : 650 mV



**Figure 18:** Homogénéité du catalyseur neuf: quantité d'électricité échangée sous les pics visibles sur la courbe obtenue avec la poudre en milieu HCl 2M en fonction de la quantité de poudre introduite.

HCl 2M: 80  $\mu$ L; C # 60 mg; v: 15 mV.min.<sup>-1</sup>; E0: 190 mV; E1: -100 mV; E2: 650 mV

### I.2. Identification des pics A et C<sub>1</sub>:

On vérifie aisément que A et C<sub>1</sub> sont identiques aux pics obtenus avec le sel de Mohr dans le même milieu (fig. 19). Ils correspondent au couple rédox fer(III)/ fer(II):



L'analyse par microscopie électronique à balayage a permis en effet de détecter du fer sur un échantillon du pot catalytique.

### I.3. Identification de l'épaulement E et de C<sub>2</sub>:

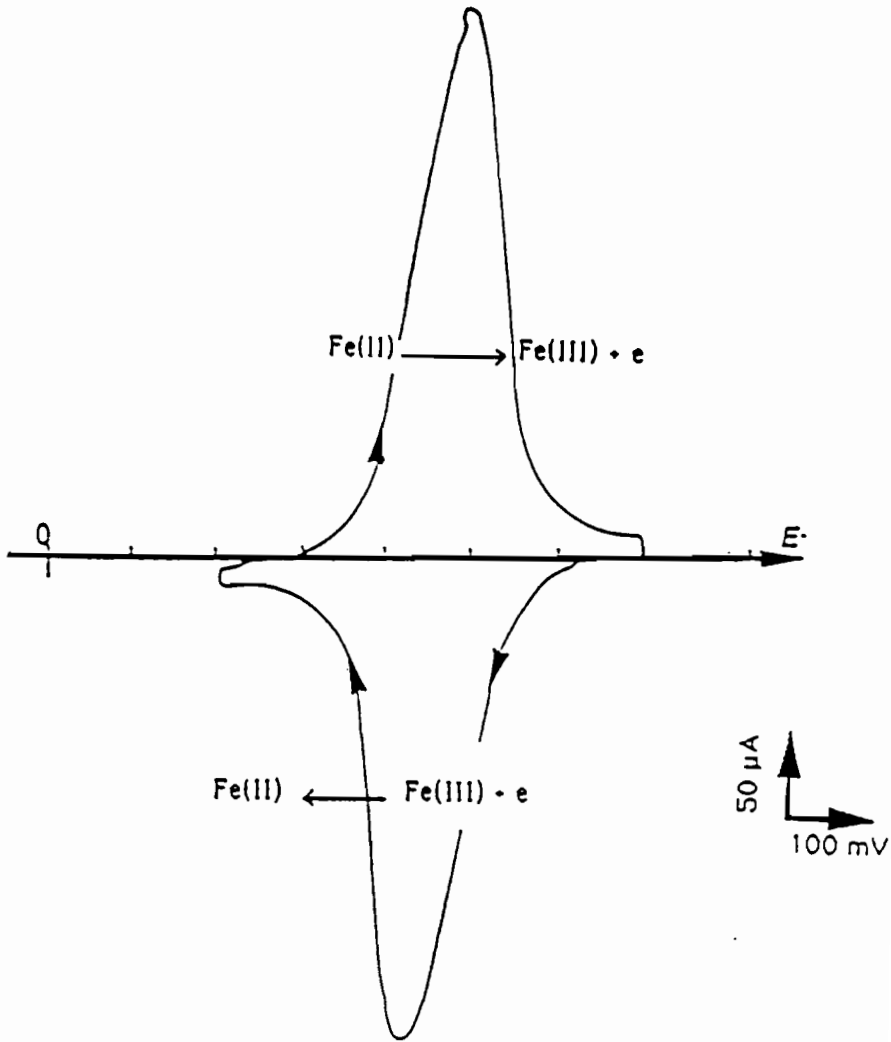
On soupçonne évidemment le palladium comme étant responsable de l'épaulement E sur A et du pic C<sub>2</sub>. Pour vérifier cette hypothèse, nous utilisons deux méthodes: l'une consiste à choisir un milieu où le palladium n'est pas électroactif, et où, donc, nous éliminons les pics qu'il provoque; l'autre consiste à procéder par ajout dosé d'une solution étalon de palladium (II) comme liant de la pâte de carbone.

#### I.3.1. Identification par suppression des pics du palladium:

Nous avons représenté sur la figure 20 la courbe tracée sur une pâte de carbone de la poudre brute du pot en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Elle montre dans les potentiels positifs un pic en oxydation à 470 mV et en réduction un pic à 460 mV, soit quasiment aux mêmes potentiels qu'en milieu HCl 2M, et correspond aux pics du fer. Ce résultat confirmerait une partie de notre hypothèse.

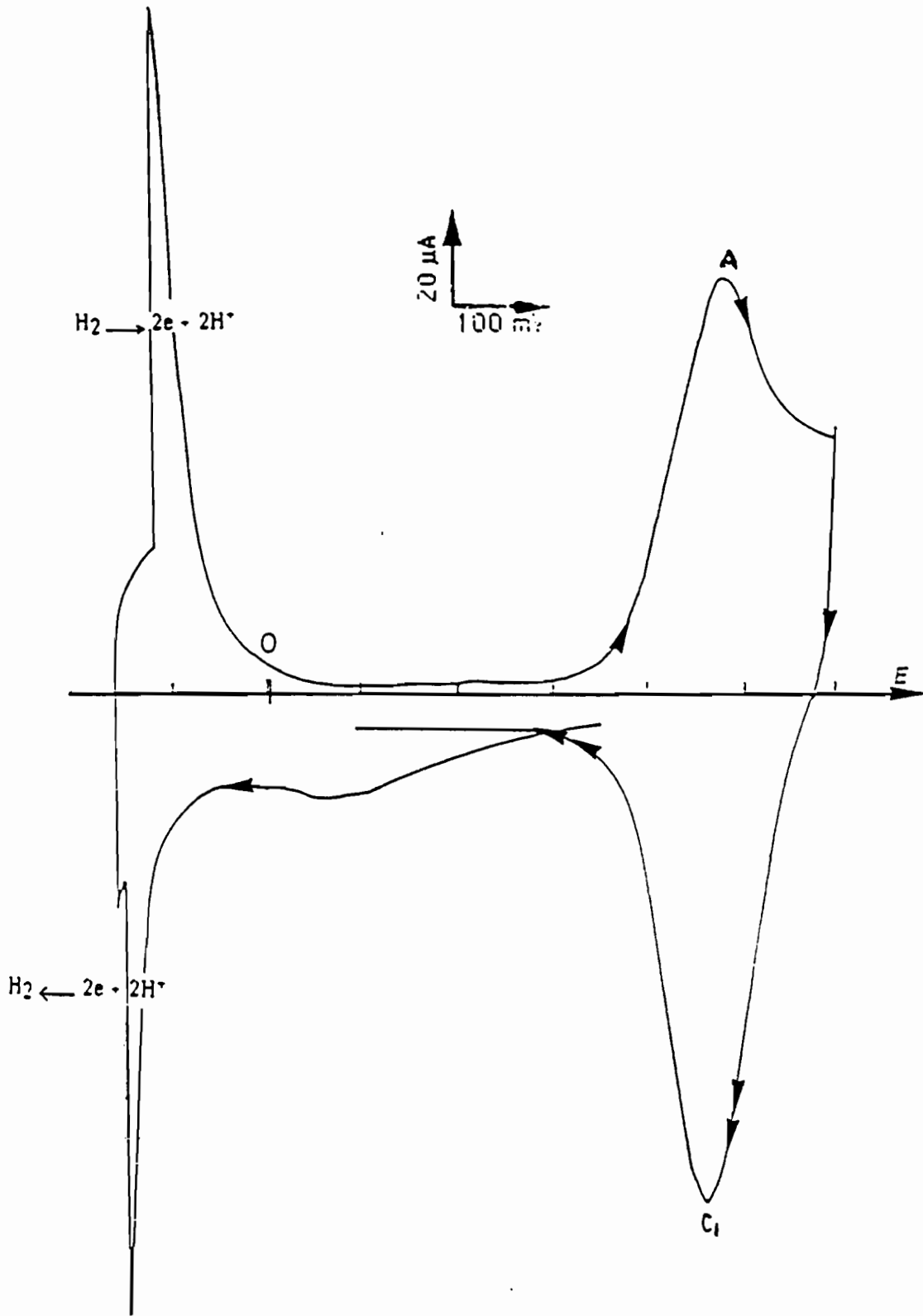
#### I.3.2. Identification par ajouts dosés:

Nous avons représenté sur la figure 21 le voltampérogramme de la poudre brute avec comme liant de la pâte de carbone une solution étalon de palladium (II). Les pics du système rédox palladium (II)/palladium (0) que nous avons déjà identifié se superposent exactement à l'épaulement et à C<sub>2</sub>. On peut donc raisonnablement penser qu'il s'agit du même élément.



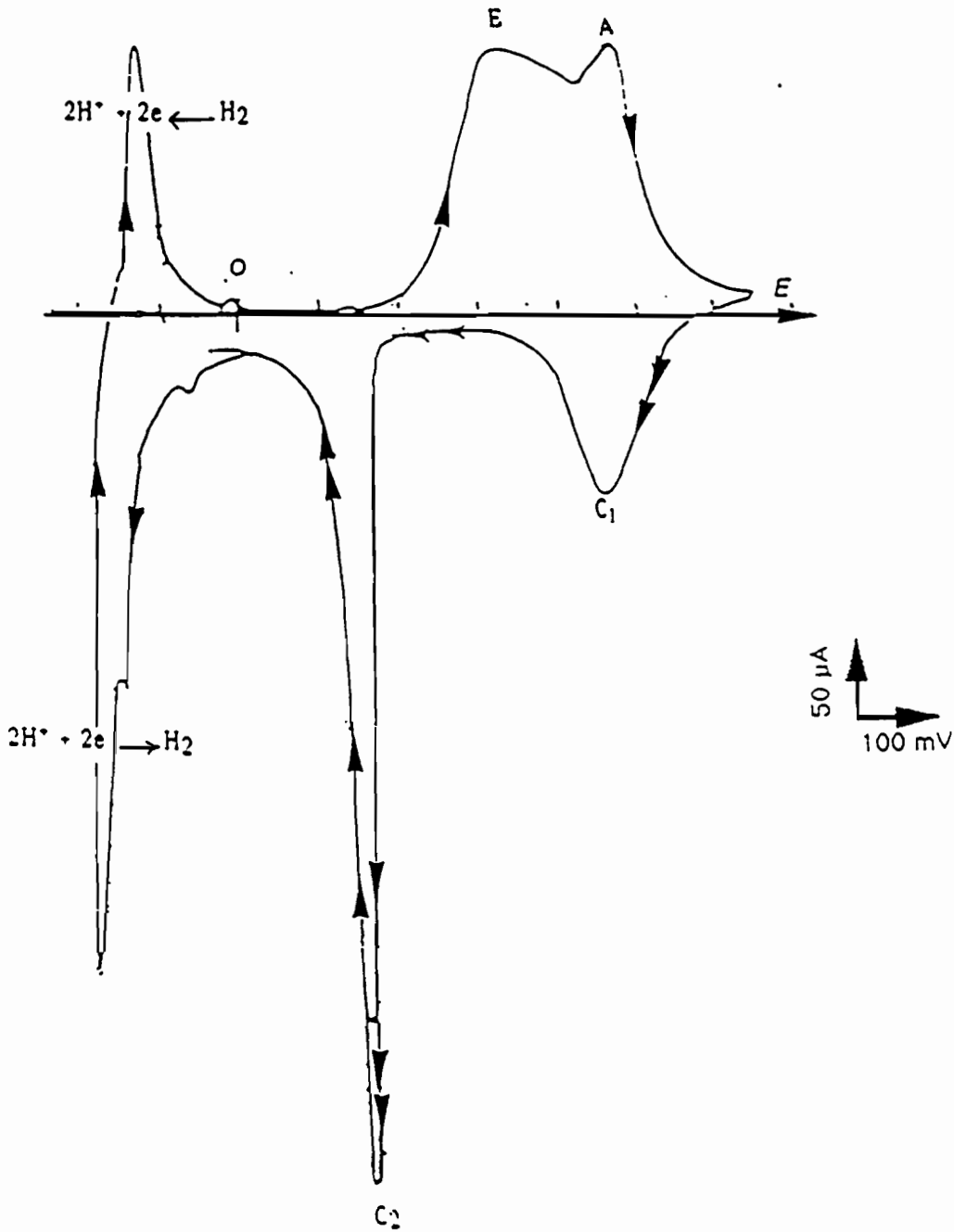
**Figure 19:** Voltampérogramme du fer (II) en milieu acide sulfurique

$\text{H}_2\text{SO}_4$  2M: 40  $\mu\text{L}$ ; C: 49 mg; Fe(II): 0,42 mg soit 2,94 mg de sel de Mohr;  
 $v$ : 30  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 630 mV;  $E_1$ : 200 mV;  $E_2$ : 700 mV



**Figure 20:** Caractérisation du pot catalytique neuf;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M

Masse de poudre: 12,9 mg;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M: 40  $\mu\text{L}$ ;  $v$ : 15  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : 345 mV;  
 $E_1$ : -250 mV;  $E_2$ : 700 mV

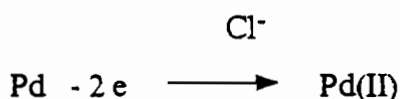


**Figure 21:** Identification des pics obtenus sur le voltampérogramme de la poudre du pot catalytique par utilisation d'une solution étalon de Pd (II) comme liant de l'électrode en milieu HCl 2M.

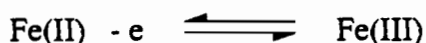
Pd(II): 29,2 µg; masse introduite: 20,7 mg; v: 15 mV.min<sup>-1</sup>; E<sub>0</sub>: 215 mV;  
E<sub>1</sub>: -200 mV; E<sub>2</sub>: 650 mV



Pour tracer les voltampérogrammes que nous avons montrés dans ce chapitre, nous avons toujours fait une première exploration cathodique des potentiels. Ce programme permet d'éliminer l'oxygène adsorbé sur les grains de carbone et la monocouche d'oxyde interstitielle. Il permet également aux éléments électroactifs réductibles contenus dans la poudre du pot catalytique de réagir. Or, à cette étape du programme de défilement des potentiels, la seule réduction qui s'effectue est celle des ions  $H^+$  et celle d'une espèce à l'état de trace à -60 mV (il lui correspond en oxydation un pic à -20 mV) que nous n'avons pas identifiée. Si nous nous référons à la procédure que nous avons établie plus haut pour reconnaître la nature chimique du palladium présent dans l'électrode, on s'aperçoit qu'aux potentiels où se manifestent les sels (chlorure et fluorure) de palladium (II), à savoir de 130 à 150 mV, aucun pic n'est enregistré. Il en est de même au potentiel où s'effectue la réduction de l'oxyde de palladium (II). Les premières réactions observées, concernant les éléments électroactifs majoritairement présents dans le pot catalytique se produisent au cours du premier balayage anodique. Elles sont représentées par le pic A précédé de l'épaule E qui, comme nous l'avons vu, correspondent respectivement aux réactions suivantes:



et



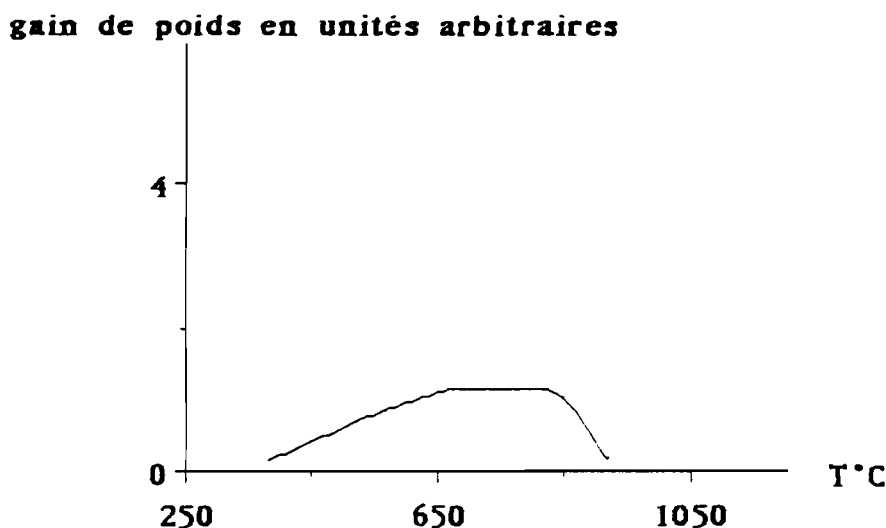
Le palladium et le fer sont donc présents dans le pot catalytique sous forme de palladium (0) et de fer (II).

Pour l'aspect quantitatif sur lequel nous reviendrons plus tard, nous voyons, sur la figure 17 que la présence du pic du fer (II) gêne pour effectuer la détermination quantitative du palladium à partir de son pic d'oxydation. En revanche, cette détermination est possible soit à partir de son pic de réduction, soit par ajouts dosés.

La méthode de l'électrode à pâte de carbone nous a permis de connaître la nature chimique du palladium d'un pot catalytique neuf. Nous pensons qu'elle peut être utilisée sur un catalyseur usagé pour contrôler son degré d'oxydation. Nous nous sommes notamment intéressés à l'effet de la température des gaz d'échappement en faisant subir au pot catalytique neuf des tests de vieillissement. Nous donnons les principaux résultats au chapitre suivant.

**CHAPITRE VI:****CARACTERISATION DU PALLADIUM CONTENU DANS UN CATALYSEUR NEUF SOUMIS A DES TESTS DE VIEILLISSEMENT THERMIQUES; COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX OBTENUS AVEC UN CATALYSEUR USAGE DE MEME NATURE:**

Le palladium est oxydable à l'air à certaines températures [78]. Sous atmosphère normale, il se transforme partiellement en oxyde de palladium entre 400 et 920 °C comme le montre la figure ci-dessus [79].

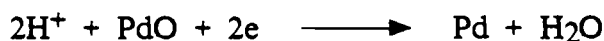


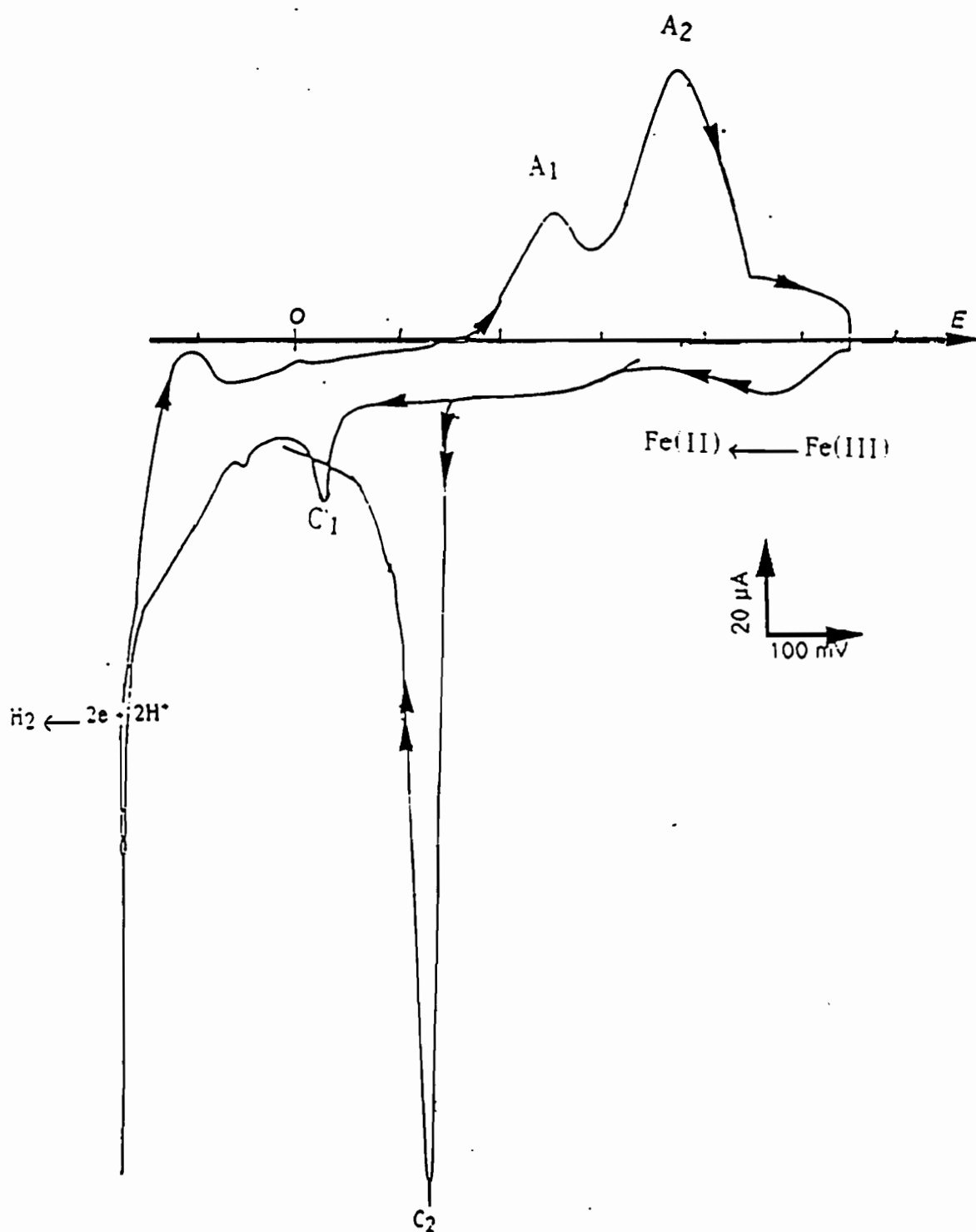
Gain de poids d'un fil de palladium chauffé à l'air en fonction de la température en unités arbitraires

Au delà de 920 °C, l'oxyde se décompose en ses constituants (palladium et oxygène). Nous avons donc choisi d'expérimenter à 820°C et à 1050 °C pour examiner les deux situations.

**I. TRAITEMENT THERMIQUE A 820 °C:**

La poudre du pot broyé est portée à 820°C pendant une heure dans un four électrique. Une prise d'essai incorporée dans l'électrode à pâte de carbone, en milieu HCl 2M (fig. 22) montre un pic C'1 (30 mV) au premier balayage en réduction. Celui-ci n'existait pas avant le traitement thermique. Il correspond à la réduction complète et irréversible de l'oxyde de palladium:





**Figure 22:** Caractérisation du pot catalytique neuf ayant subi des tests de vieillissement thermiques à 820°C.

Durée du chauffage: 1 heure; masse de pot introduite: 18,3 mg;  
 C: 62 mg; HCl 2M: 60  $\mu L$ ; v: 15  $mV \cdot min^{-1}$ ;  $E_0$ : 340 mV;  $E_1$ : -200 mV;  
 $E_2$ : 650 mV

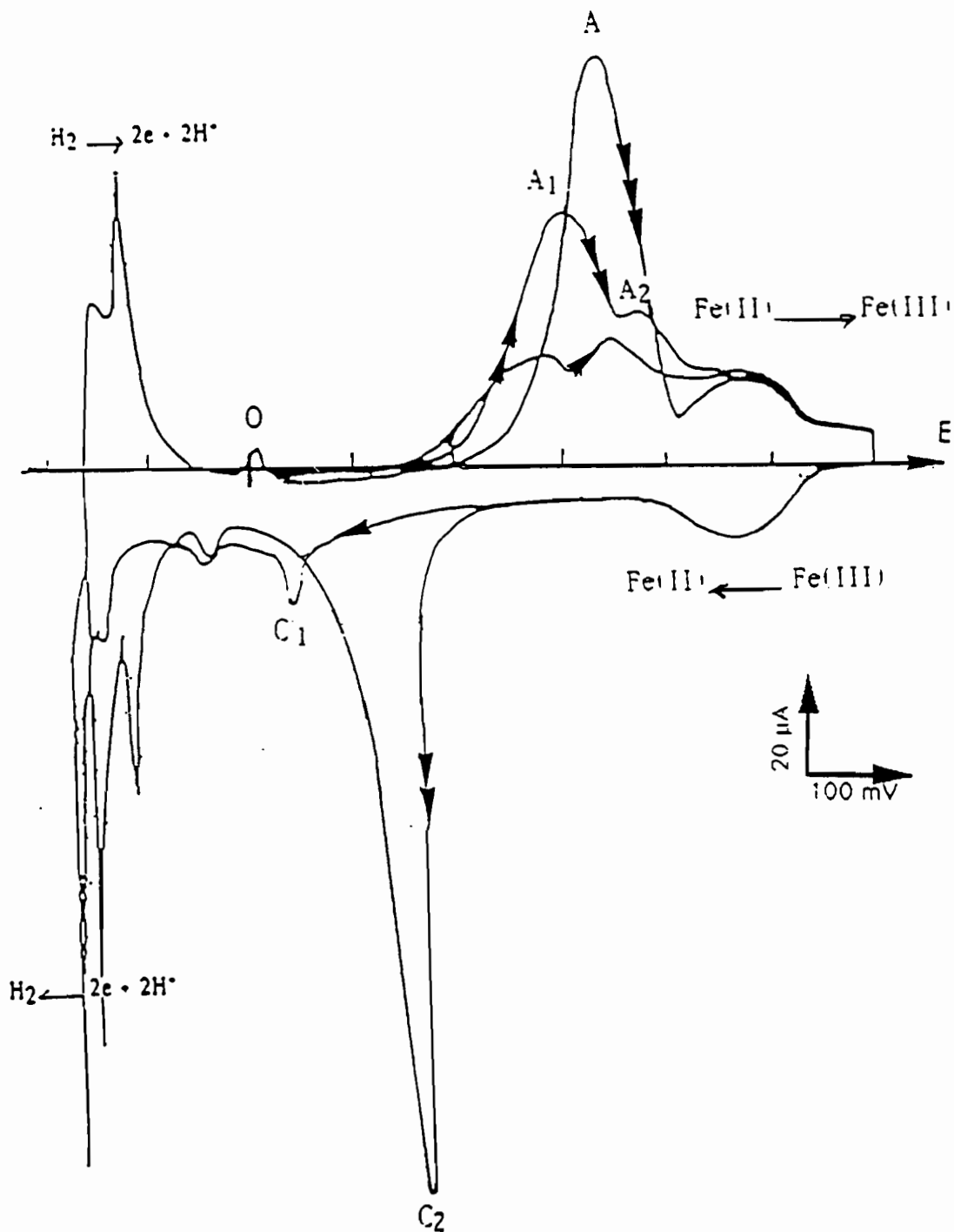
On obtient également deux pics proches l'un de l'autre en oxydation: A<sub>1</sub> (250 mV) et A<sub>2</sub> (360 mV); en réduction un pic C<sub>2</sub> qui apparaît au second balayage cathodique. Les pics du fer (II) (460 mV en oxydation et du fer (III) (460 mV en réduction) sont très fortement atténués par rapport au pot neuf non traité thermiquement. Plusieurs cycles de balayage effectués entre - 150 mV et 650 mV (fig. 23) provoquent la transformation des pics A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> alors en un pic unique A (340 mV).

Nous avons vu par ailleurs que le pic d'oxydation du palladium métallique est précédé d'un épaulement si, à partir du potentiel à courant de l'électrode, on effectue un premier vers les potentiels croissants. Celui-ci disparaît si on effectue un traitement préalable. Après le traitement thermique, bien que le premier balayage ait été cathodique, il ne modifie pas la morphologie du pic d'oxydation puisque celui-ci se dédouble très nettement. Cela laisse donc supposer que le chauffage tendrait à stabiliser l'oxyde interstitiel, ce qui explique le nombre de cycles effectués avant la disparition du dédoublement.

## II. TRAITEMENT THERMIQUE A 1050°C:

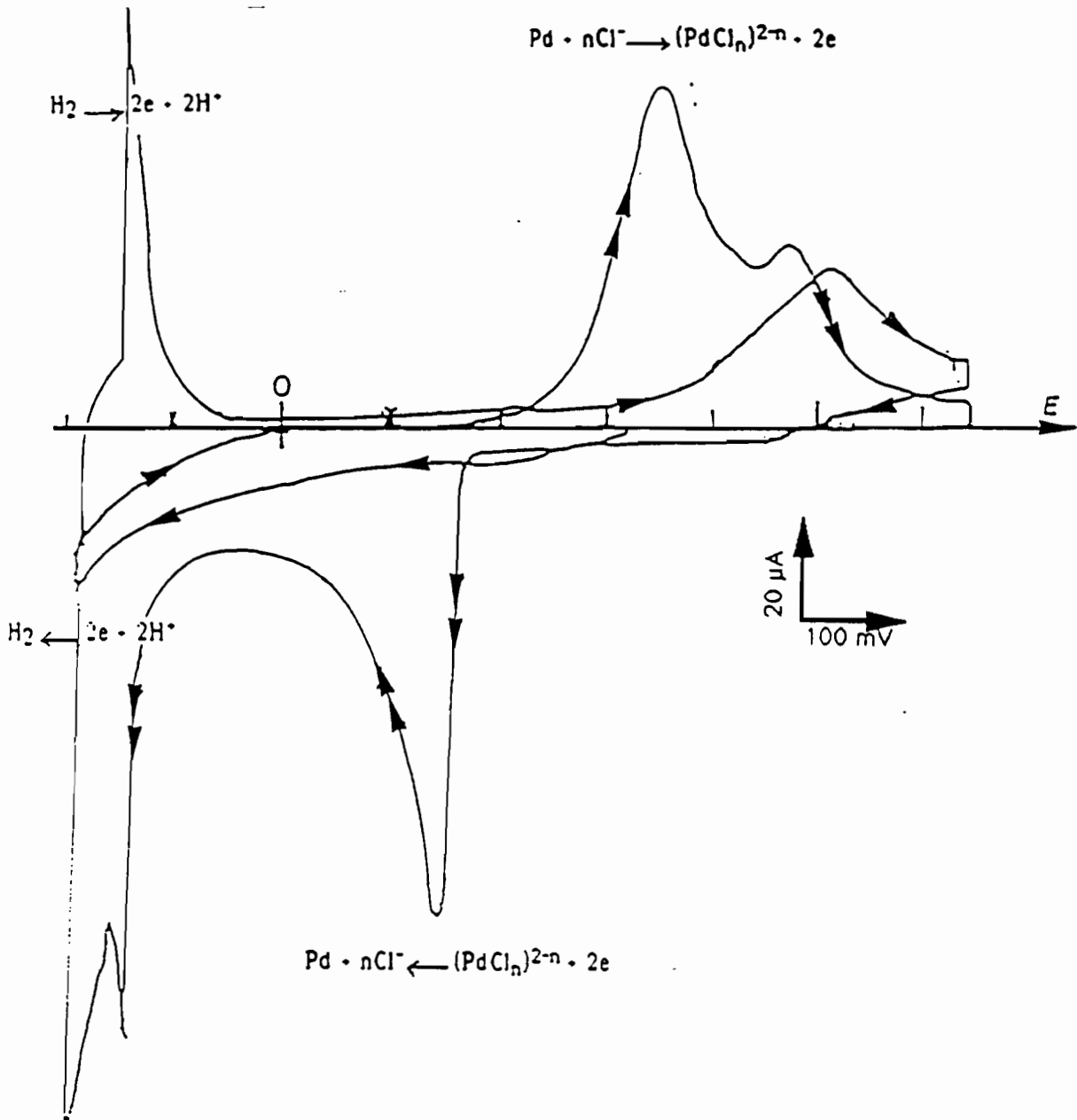
Nous avons effectué un traitement thermique à 1050°C. Il ne se forme pas d'oxyde de palladium comme le montre la figure 24. Le premier balayage effectué d'abord en réduction à partir du potentiel à courant nul (340 mV) ne montre pas la réduction des ions H<sup>+</sup> à -170 mV, contrairement à ce qui s'est passé jusqu'à présent avec la poudre du pot catalytique neuf. Elle est donc reléguée à un potentiel plus bas. Au balayage anodique suivant, nous observons un pic d'oxydation, sans épaulement ni dédoublement à 500 mV (à ce potentiel, le film qui provoquait la passivation semble donc déjà détruit). Il lui correspond en réduction un pic à 170 mV. Nous attribuons ce système au couple palladium (II)/palladium (0) qui est devenu plus lent après le traitement thermique. Les pics du fer ont, cette fois, complètement disparu.

La courbe établie par [79] et que nous schématisée au début de ce chapitre prédit ainsi, de façon satisfaisante, le comportement du palladium aux deux températures expérimentales que nous avons choisies. Ainsi, sur le voltampérogramme tracé sur une pâte de carbone contenant de la poudre brute du catalyseur chauffée à 820°C, nous observons un pic que l'on peut attribuer à la réduction de l'oxyde de palladium qui se formerait à cette température. Par contre, à 1050°C, l'oxyde de palladium ne peut plus exister, ce qui est vérifié sur le voltampérogramme correspondant à cette température.



**Figure 23:** Evolution du dédoublement du pic d'oxydation du palladium obtenu après le vieillissement thermique à 820°C. au cours des cycles de balayage appliqués à l'électrode.

Durée du chauffage: 1 heure; masse de pot introduite: 18,6 mg; C=60 mg; HCl 2M: 60  $\mu L$ ; v: 15  $mV \cdot min^{-1}$ ;  $E_0$ : 300 mV;  $E_1$ : -190 mV;  $E_2$ : 650 mV



**Figure 24:** Caractérisation du pot catalytique neuf ayant subi des tests de vieillissement thermiques à  $1050^\circ C$ .

Durée du chauffage: 4 heures; masse de pot brut introduite: 15,8 mg;  
 C: 59 mg; HCl 2M:  $60 \mu L$ ; v:  $15 mV \cdot min^{-1}$ ;  $E_0$ : 320 mV;  $E_1$ : -200 mV;  
 $E_2$ : 650 mV

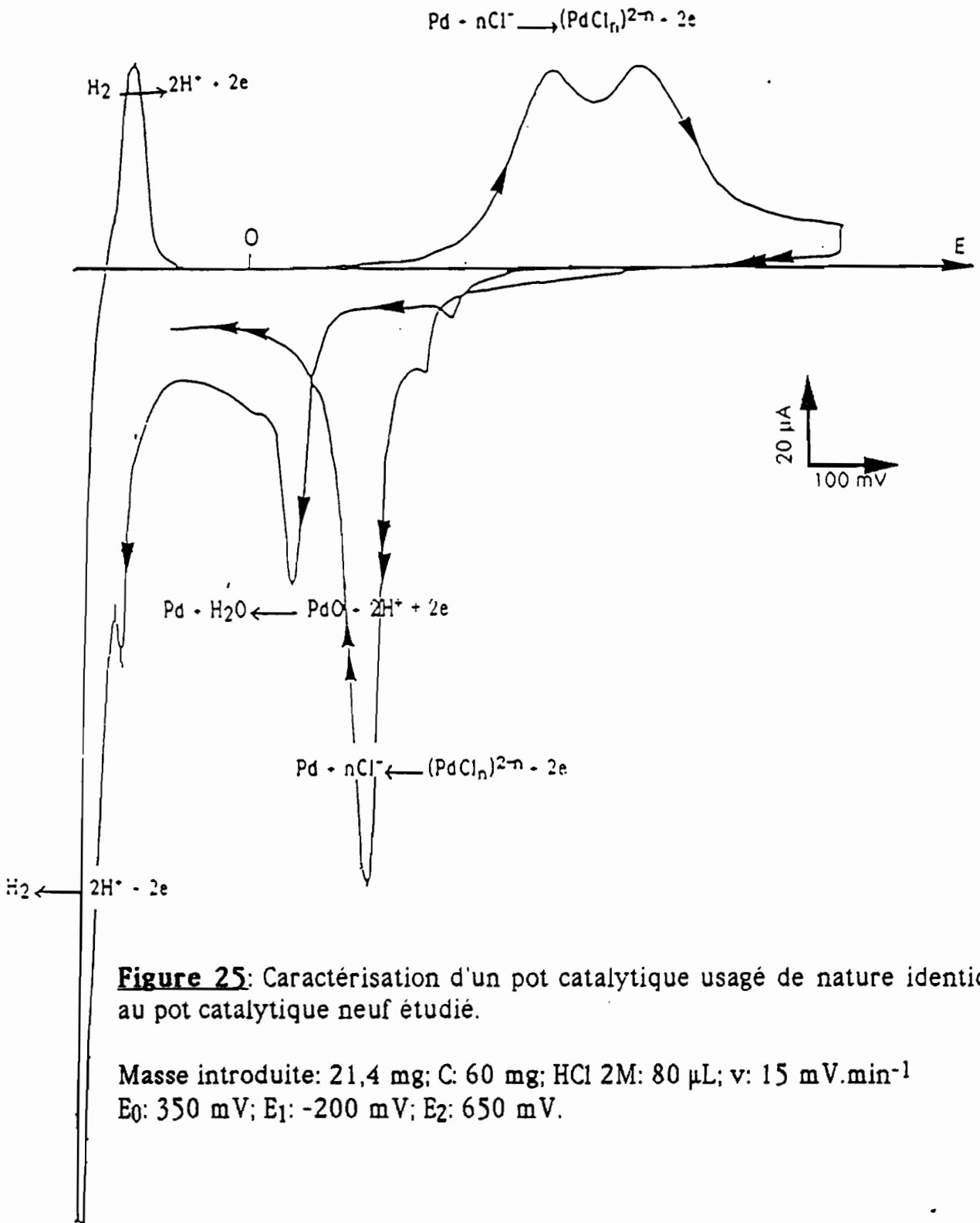
La disparition des pics du fer est intéressante du fait qu'elle permet de faire une détermination directe du palladium à partir du pic qu'il donne en oxydation. Il se formerait probablement du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existant sous une phase (cristal verre) dans laquelle il n'est pas accessible. Il est à craindre toutefois que le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ainsi formé n'emprisonne dans son réseau du palladium qui ne serait alors pas accessible à l'expérience.

### III. ANALYSE D'UN POT CATALYTIQUE USAGE:

La courbe obtenue avec le catalyseur usagé (fig. 25) est superposable à celle que nous avons enregistrée après avoir soumis le pot catalytique neuf à un traitement thermique de  $820^\circ\text{C}$ . A savoir, une fraction du palladium initialement introduit se transforme en oxyde au cours de l'usage du pot en mode normal de fonctionnement. Vous verrons au chapitre suivant l'aspect quantitatif et la détermination du rapport PdO/Pd.

### IV. CONCLUSION:

Des tests de vieillissement, effectués sur un pot catalytique neuf, à différentes températures, nous a permis de simuler l'usure du catalyseur utilisé pour diminuer la pollution liée au rejet des substances incomplètement oxydées des gaz d'échappement. Les résultats, comparés à ceux obtenus avec un catalyseur usagé montrent que le palladium ne conserve pas le même degré d'oxydation tout au long du fonctionnement du pot. Ce changement de degré d'oxydation modifie l'adsorption de certaines molécules polluantes, donc, à terme amoindrirait l'efficacité de la catalyse.





**CHAPITRE VII:****DOSAGE DU PALLADIUM DES POTS CATALYTIQUES NEUF ET USAGE:****PROTOCOLE ADOPTE:**

Nous résumons sur le tableau 6 ci-dessous les principales réactions qui se produisent au cours du tracé des courbes intensité-potentielle sur une pâte de carbone contenant de la poudre brute d'un pot neuf ou usagé. Le programme de balayage appliqué est le suivant: à partir du potentiel à courant nul (environ 340 mV/E. C. S.), nous allons d'abord en réduction jusqu'à - 170 mV puis en oxydation jusqu'à 650 mV et à nouveau en réduction jusqu'à -170 mV.

Réactions qui se produisent selon la nature du pot				
n° et sens du balayage	Pot neuf	Ep m V	Pot usagé	Ep m V
1er cathodique	réduction d'une espèce à l'état de trace	-20	$\text{PdO} \longrightarrow \text{Pd}$	30-50
1er anodique	épaulement suivi de $\text{Fe(II)} \longrightarrow \text{Fe(III)}$	460	$\text{Pd} \longrightarrow \text{Pd(II)}$	340-430
2nd cathodique	$\text{Fe(III)} \longrightarrow \text{Fe(II)}$ et $\text{Pd(II)} \longrightarrow \text{Pd}$	460 140-160	$\text{Pd(II)} \longrightarrow \text{Pd}$	120-140

**Tableau 6:** Principales réactions électrochimiques qui se produisent lors du tracé des voltampérogrammes sur les pots catalytiques neuf et usagé; HCl 2M;  $v=15 \text{ mVmin}^{-1}$

Nous avons vu par ailleurs, lors de l'étude du palladium ou de ses dérivés en milieu HCl 2M, que l'aire obtenue sous le pic en oxydation ou en réduction permet, par l'application de la loi de Faraday, de connaître directement la masse qui a participé aux réactions électrochimiques si le produit initialement introduit est insoluble. En revanche, quand le produit incorporé est soluble, sa diffusion à l'extérieur de la pâte n'est pas nulle et la masse de palladium mise en jeu n'est plus mesurable à partir de l'aire sous le pic d'oxydation ou de réduction. Le dosage du palladium nécessite alors l'introduction d'un facteur correctif.

Pour le pot catalyseur neuf n'ayant pas subi de traitement thermique, le dosage du palladium ne peut se faire que sur le pic de réduction du palladium (II) à cause de la présence du pic du fer (II). Ceci nécessite l'introduction d'un facteur correctif que nous avons pris égal à 1,3, les conditions expérimentales étant identiques à celles du chapitre III. Nous avons effectué le dosage du fer sous l'aire du pic qu'il donne en réduction. Le système fer(III)/fer(II) étant très rapide, on peut considérer que rien n'est perdu entre l'oxydation du fer (II) à 460 mV et la réduction du fer (III) au même potentiel. En effet, l'inversion des potentiels a été effectuée juste après avoir enregistré le pic d'oxydation du fer (II) en fer (III).

Pour le catalyseur neuf ayant subi des traitements thermiques à 1050°C, la disparition du pic du fer(II) aidant, le dosage du palladium est effectué à partir de l'aire du pic qu'il donne en oxydation. On voit que malgré la disparition des pics du système fer(II)/fer(III), on retrouve la totalité du palladium présent. Celui-ci n'est donc pas emprisonné dans le réseau du fer.

Pour le catalyseur usagé, nous retrouverons le palladium initialement introduit soit sous forme de palladium métallique, soit sous forme d'oxyde. Ces deux espèces sont insolubles dans le liant. Nous effectuerons, par conséquent le dosage de la portion de palladium transformée en oxyde à partir de l'aire du pic obtenu au premier balayage cathodique et la totalité du palladium présent dans la prise d'essai à partir de l'aire qui se trouve sous le pic anodique, au balayage anodique qui suit.

Nous présentons sur le tableau 7 le dosage du palladium sur le pic qu'il donne en réduction en utilisant un facteur correctif de 1,3 qui tient compte de la quantité de matière qui a diffusé; sur le tableau 8 le dosage du fer sur son pic de réduction mais nous n'avons utilisé de facteur correctif puisque nous changeons de sens de défilement des potentiels juste après l'oxydation du fer (II); sur le tableau 9 le dosage du palladium du catalyseur neuf après un

traitement thermique à 1050°C sur le pic d'oxydation du palladium puisque celui du fer (II) a disparu; sur le tableau 10 le dosage du palladium métallique et de la fraction transformée en oxyde sur un catalyseur usagé.

Pour le catalyseur neuf, les dosages effectués donnent une teneur de palladium voisine de 0,7 milligramme par gramme de poudre de pot. La teneur en fer est de 1,3 milligrammes par gramme. La valeur du dosage du palladium est confirmée par les analyses effectuées en spectroscopie d'émission atomique après attaque chimique à l'eau régale (voir annexe 2).

Pour le catalyseur usagé, les dosages effectués sur trois prises d'essai donnent une fraction de palladium transformée en oxyde par rapport à la quantité initialement introduite très variable, d'où un écart-type assez important: il est de 0,225. Ce résultat traduit une usure hétérogène du catalyseur. Cette hétérogénéité pourrait être due à l'existence de chemins préférentiels des gaz d'échappement.

L'électrode à pâte de carbone, par la faible quantité de matière incorporée à chaque prise d'essai, peut permettre ainsi d'établir une carte de l'usure du catalyseur.

Quantité de pot introd. mg	Teneur ds l'élect. %	Réduction de Pd (II) mC	Masse de Pd équivalente mg	Teneur de Pd mg/g
20,12	22,25	19,12	0,0105	0,67
16,7	22,03	15,64	0,0086	0,67
17,9	23,3	18,2	0,0100	0,71

**Tableau 7:** Dosage du palladium du pot catalytique neuf à partir de l'aire du pic de réduction du palladium (II); HCl 2M; v-15 mV/min. potentiel anodique d'inversion des potentiels: 650 mV/E. C. S.; facteur correctif utilisé: 1,3

Quantité de poudre en mg	teneur dans l'électrode %	Aire du pic cathodique mC	masse équivalente de fer en mg	teneur de fer en mg/g
20,12	22,25	43,5	0,025	1,25
16,7	22,03	38,07	0,022	1,32
17,9	23,3	40,44	0,023	1,31

**Tableau 8:** Dosage du fer contenu dans le pot catalytique neuf à partir de l'aire de pic de réduction de Fe (III); HCl 2M; v-15 mV/min.; Teneur moyenne en fer: 1,29 mg/g

Quantité de poudre introduite mg	Teneur dans d'électrode %	Aire de Pd mC	masse équivalente mg	teneur de Pd mg/g
18,3	20,3	23,2	0,0128	0,69
19,7	24,6	26,7	0,0147	0,74
18,6	21,3	22,6	0,0124	0,66

**Tableau 9:** Dosage du palladium du pot catalytique neuf à partir de son pic d'oxydation après un traitement thermique à 1050°C qui permet d'annuler le pic du fer; HCl 2M; v=15 mV/min.; teneur moyenne: 0,70 mg/g

Qtité de poudre introduite mg	PdO formé x1000 mg	Palladium total x1000 mg	PdO /Pd	Teneur en Pd mg/g
21,4	6,5	19	0,34	0,88
18,7	4,8	17,4	0,27	0,92
19,7	5,8	8,3	0,69	0,42

**Tableau 10:** Dosage du palladium contenu dans un pot catalytique usagé et de la fraction transformée en oxyde à partir du tracé des courbes intensité-potentiel; HCl 2M; v=15 mV/min.; Fraction transformée en oxyde: 43%

## **CHAPITRE VIII:**

### **ETUDE SUR LA POSSIBILITE DE RECYCLAGE DU PALLADIUM:**

Nous envisageons de récupérer le palladium contenu dans le catalyseur que nous avons étudié par voie hydrométallurgique. Cette méthode consiste à provoquer la dissolution d'un ou de plusieurs éléments du support catalytique et à mettre à profit des réactions préférentielles pour soustraire un élément donné de l'ensemble. Or, du milieu acide chlorhydrique, le palladium, sous forme de palladium (II), peut être isolé par extraction liquide-liquide, par le sulfure de di-n-hexyle par exemple. Cette extraction est sélective aussi bien vis-à-vis des autres platinoïdes que des métaux de base [86-89] et le temps mis pour y arriver est relativement court [89, 92]. Nous nous sommes donc fixés comme objectif de mettre le palladium sous cette forme extractible.

Dans le catalyseur usagé, une partie du palladium est sous forme métallique, l'autre sous forme d'oxyde. Cette dernière fraction peut être solubilisée en milieu acide et en présence de réactifs complexants alors que, pour la fraction métallique, il est nécessaire d'ajouter un agent oxydant.

Nous nous sommes intéressés à la solubilisation de la partie métallique. C'est pourquoi, nous avons effectué toutes nos expériences sur le catalyseur neuf.

#### **I. CHOIX DE L'AGENT OXYDANT:**

Les courbes tracées à la pâte de carbone contenant de la poudre brute du catalyseur neuf montrent que, en milieu HCl 2M, de par la position de leur potentiel respectif, que le palladium métallique est oxydable par le fer (III). Nous avons donc utilisé un sel de fer (III) comme agent oxydant.

Il est bien entendu que le pH de la solution d'attaque doit être suffisamment acide (au plus égal à 1) pour éviter la perte de réactif par précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [84].

Notre solution d'attaque a la composition suivante: agent oxydant fer (III)  $10^{-2}\text{M}$ , et des anions chlorure à des concentrations variables. Nous avons travaillé à une température constante de  $50^\circ\text{C}$  et à des durées de contact solution d'attaque/poudre du pot catalytique variables.

Pour être sûrs de faire passer le maximum de palladium métallique de la poudre du pot catalytique dans la solution d'attaque, nous avons utilisé une concentration de chlorure 5M et des temps de contact comprise entre une et six heures. Nous avons représenté les résultats sur la figure 26. Ils montrent qu'une mise en contact d'une heure à deux heures est suffisante pour que tout le palladium contenu dans le pot catalytique passe dans la solution d'attaque.

## II. INFLUENCE DES DIVERS PARAMETRES SUR LA CINETIQUE D'OXYDATION:

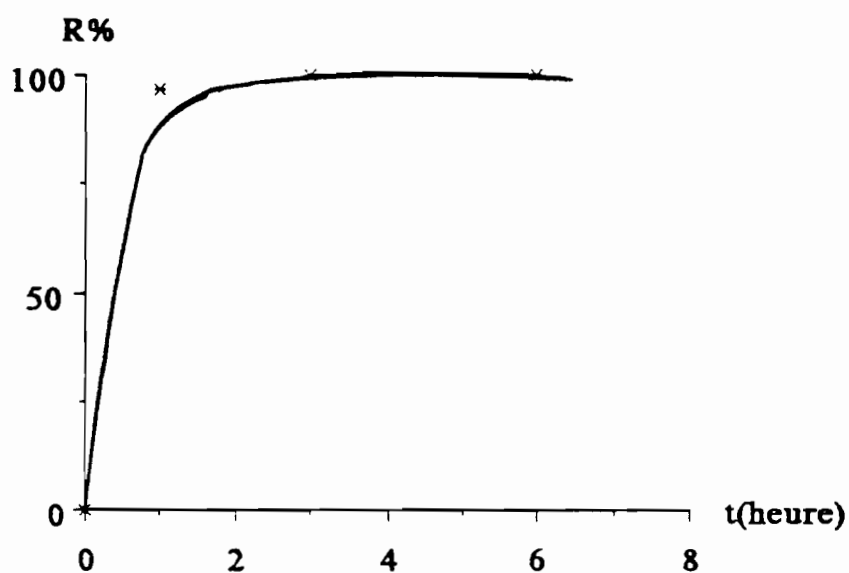
L'écart entre les potentiels des couples palladium (II)/palladium (0) et fer(III)/fer(II) devenant plus important quand on augmente la concentration des chlorure dans la solution d'attaque, on peut penser que plus la concentration en chlorure est élevée, plus les conditions sont favorables à une oxydation rapide du palladium. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de deux paramètres cinétiques: la concentration des anions chlorure dans la solution d'attaque et la durée de contact solution d'attaque/poudre du pot catalytique.

### II. 1. Influence de la concentration des ions chlorure:

Nous avons maintenu constantes la durée d'attaque (une heure), la température expérimentale (50°C) et la concentration du fer (III) ( $10^{-2}$ M) et étudié l'influence de la concentration de l'agent complexant sur la cinétique de l'oxydation du palladium.

Sur la figure 27, nous avons représenté la variation du rendement d'attaque en teneur de palladium oxydée sur la teneur en palladium du pot prise égale à 0,65 mg/g, en fonction de la concentration en chlorure dans la solution d'attaque. Nous obtenons une droite. Il y a donc une proportionnalité entre la concentration des chlorure et le rendement.

Afin de confirmer que l'attaque est incomplète à la concentration de 0,2 M en HCl, nous avons effectué une prise d'essai sur la boue jaunâtre non attaquée, asséchée et nous l'avons introduite dans l'électrode à pâte de carbone. La figure 28 montre ainsi des pics attribuables au palladium. Le premier pic observé sur la figure a été enregistré lors du premier balayage effectué, à partir du potentiel à courant nul, vers les potentiels croissants. Il s'agit de palladium métallique non attaqué. Pour une attaque pour laquelle le rendement obtenu est de 100%, la courbe intensité-potentiel tracée sur une prise d'essai effectuée dans les mêmes conditions ne montre aucun pic.

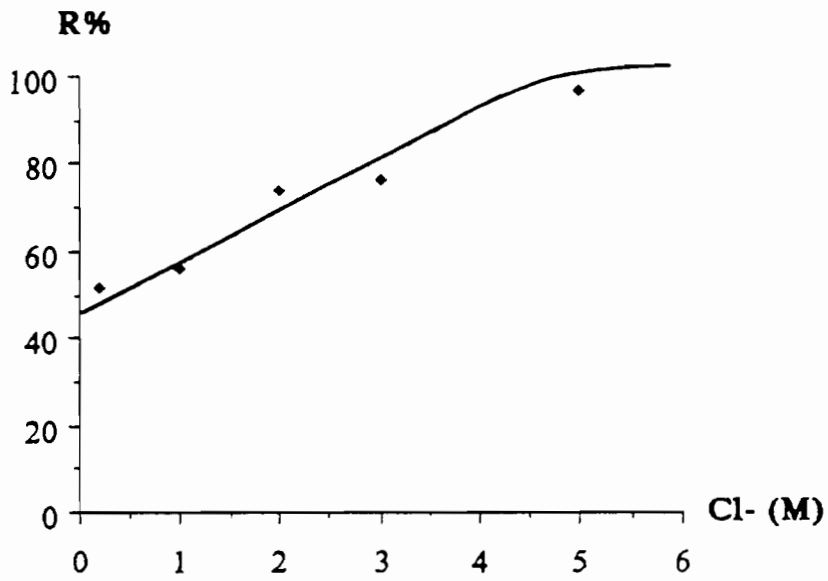


**Figure 26:** Rendement de l'oxydation par attaque chimique du palladium contenu dans le catalyseur neuf en fonction du temps de contact poudre du catalyseur/solution d'attaque

Composition de la solution d'attaque: HCl 5M; Fe(III): 0,01M

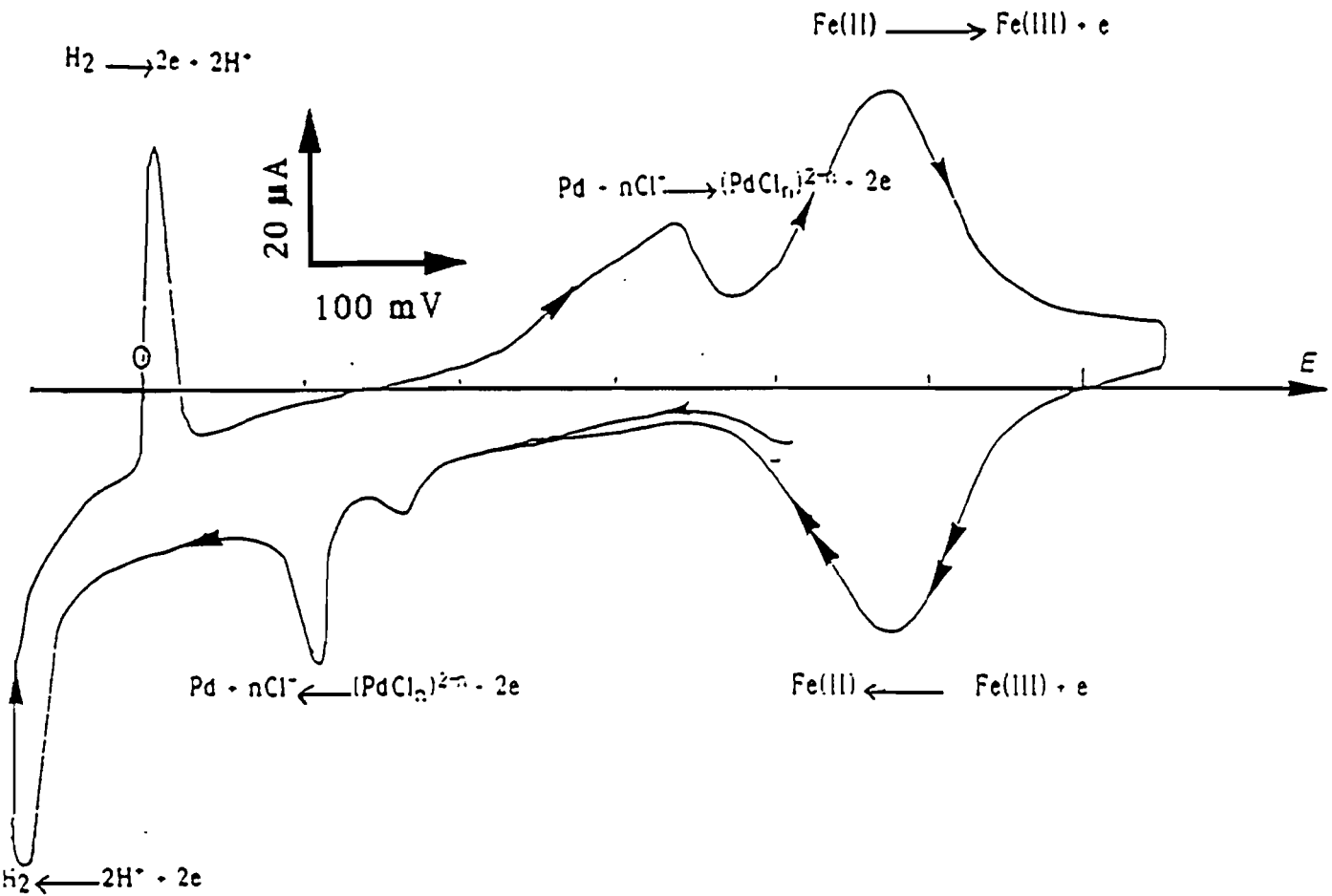
Température expérimentale: 50°C





**Figure 27:** Rendement de l'oxydation du palladium contenu dans le catalyseur neuf en fonction de la concentration des ions chlorure dans la solution d'attaque.

Fe(III): 0,01 M; temps de contact poudre catalyseur/solution d'attaque: 1 heure;  
température expérimentale: 50°C



**Figure 28:** Courbe intensité-potentiel obtenue avec du résidu sec de la poudre du pot catalytique neuf après une attaque chimique incomplète en milieu HCl 2M.

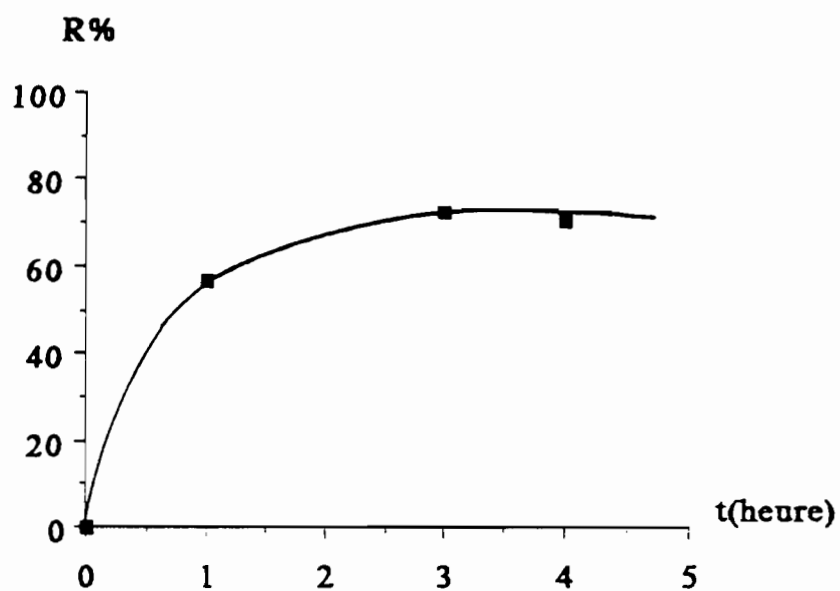
HCl 2M: 40 μL; m: 18.8 mg; C: 50 mg; v: 15 mV.min<sup>-1</sup>; E<sub>0</sub>: 430 mV;  
E<sub>1</sub>: -100 mV; E<sub>2</sub>: 650 mV

## II. 2. Influence de la durée de contact:

Nous avons maintenu constantes la température ( $50^{\circ}\text{C}$ ), la concentration du fer (III) ( $10^{-2}\text{ M}$ ) et la concentration des chlorure ( $1\text{ M}$ ) et étudié l'influence du temps de contact sur la teneur de palladium oxydée. Nous avons représenté sur la figure 29 la variation du rendement de la teneur de palladium attaquée en fonction de la variation du temps de contact. La courbe tracée montre que la teneur de palladium oxydée tend rapidement vers une un plateau égal à 70% et que l'oxydation n'est jamais totale dans l'intervalle de temps étudié.

## IV. CONCLUSION:

Cette étude montre qu'il est possible d'attaquer le palladium du pot catalytique par un agent oxydant de force moyenne en milieu acide chlorhydrique. En milieu  $\text{HCl } 5\text{ M}$  et  $\text{Fe (III) } 10^{-2}\text{ M}$ , la totalité du palladium est oxydée en une heure environ.



**Figure 29:** Rendement de l'attaque chimique en fonction de la durée d'attaque.

Composition de la solution d'attaque: Fe(III): 0,01M; ions chlorure: 1M; température expérimentale: 50°C.

## CONCLUSION GENERALE:

Le recours à l'électrode à pâte de carbone à élément électroactif incorporé et à liant conducteur nous a permis de caractériser le palladium contenu dans un catalyseur usagé. Nous pensons que cette méthode peut être utilisée pour caractériser d'autres métaux dont les platinoïdes. Le problème majeur qui est posé semble être le choix de l'électrolyte conducteur de l'électrode.

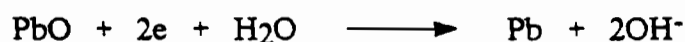
Cependant, pour l'aspect quantitatif, cette méthode doit être améliorée pour que les quantités de composé électroactif incorporées puissent être connues avec une meilleure précision. En effet, bien que tous les paramètres mis en jeu soient absolus, cette imprécision fait que cette méthode ne peut réellement concurrencer les autres méthodes de dosage. Nous pensons notamment aux méthodes spectroscopiques qui procèdent par comparaison, les effets de matrice n'étant pas toujours être négligeables.

Le palladium métallique contenu dans le support en cordiérite peut être mis, dans un temps relativement court (une à deux heures), en milieu acide chlorhydrique, sous sa forme soluble et extractible, le palladium (II). L'agent oxydant testé, un sel de fer (III), par sa valeur marchande rend cette opération de solubilisation peu coûteuse.

**ANNEXE 1:****RECHERCHE DE LA PRESENCE DE PLOMB DANS LES POTS CATALYTIQUES USAGES PAR L'ELECTRODE A PATE DE CARBONE:**

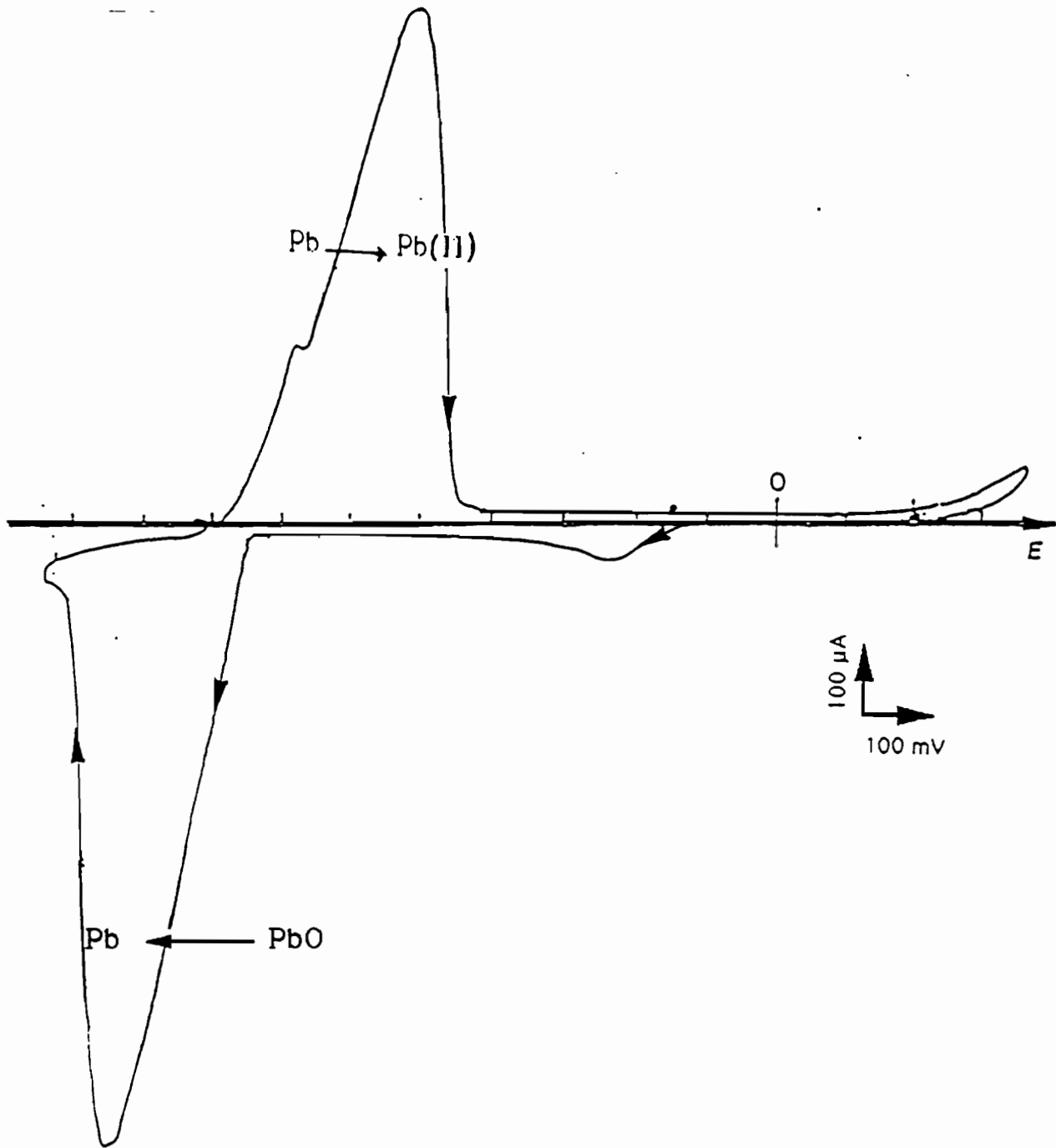
Comme nous l'avons signalé plus haut, les pots catalytiques sont sensibles à l'empoisonnement par le plomb présent dans l'essence pour améliorer son indice d'octane et dans l'environnement. Cet élément se retrouve sous forme oxydée et précipite en présence d'autres composés (le sulfate par exemple) sur le support catalytique. C'est pourquoi, nous avons cherché un milieu où il est possible de le caractériser. Comme liant conducteur de l'électrode, nous avons utilisé le milieu  $\text{NaOH } 10^{-1}\text{M}$  qui favorise la formation des complexes  $\text{Pb}(\text{OH}^-)$ , notamment  $\text{PbO}_2\text{H}^-$  et  $\text{PbO}_2^{2-}$  au détriment de plusieurs autres dérivés du métal [84].

Nous avons représenté sur la figure 30 le voltampérogramme obtenu en incorporant dans l'électrode de l'oxyde de plomb,  $\text{PbO}$ . Le premier pic obtenu en réduction (-950 mV/E. C. S.) correspond à la réaction:



Il lui correspond à 500 mV/E. C. S. l'oxydation du plomb métallique formé dans l'électrode. Le potentiel normal apparent  $E'_0$  [ $E'_0 = 1/2 \cdot (E_{pa} + E_{pc})$ ] est sensiblement le même que celui qui est donné par [84]

La quantité de plomb ainsi fixée pourrait être déterminée soit par la mesure de l'aire sous les pics obtenus, soit par voie coulométrique.



**Figure 30** Voltampérogramme de l'oxyde de plomb (II),  $\text{PbO}$

$\text{PbO}$ : 0,4 mg; C: 52,4 mg;  $\text{NaOH}$  0,1M: 40  $\mu\text{L}$ ;  $v$ : 30  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $E_0$ : -120 mV;  
 $E_1$ : -1050 mV;  $E_2$ : 350 mV

## ANNEXE 2:

### **DOSAGE DU PALLADIUM CONTENU DANS LE POT CATALYTIQUE NEUF PAR SPECTROSCOPIE ATOMIQUE:**

Nous avons dosé par spectroscopie atomique la teneur du palladium contenu dans le pot catalytique neuf. Nous avons attaqué 9 g de poudre par l'eau régale, qui dissout le palladium, qu'il soit sous forme compacte ou broyée [83]. Cet oxydant est très puissant et l'attaque n'est pas sélective. Nous avons donc oxydé le fer (II) présent dans le pot en fer (III).

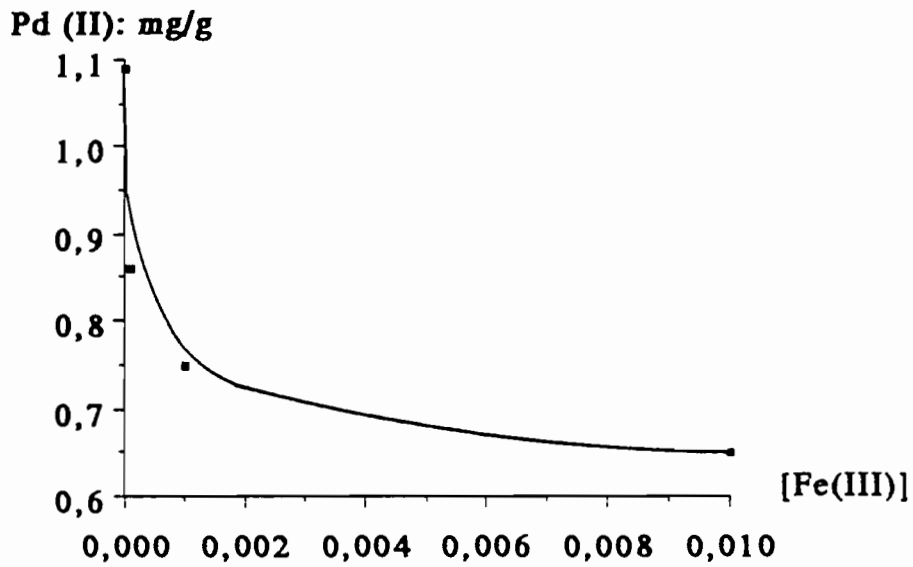
Après une décantation et une filtration pour la séparer d'un résidu jaunâtre, nous avons récupéré la solution d'attaque et l'étendue à un volume de 250 mL. Le palladium (II) qu'elle contient a été dosé par spectroscopie d'émission atomique à une longueur d'onde de 363,5 nm. Nous avons obtenu une teneur de 1,09 milligramme de palladium (II) par gramme de poudre de pot attaqué alors que, par voie électrochimique, nous avons trouvé 0,67 mg/g.

Nous attribuons cette différence à la présence non négligeable de fer (III) résultant de l'oxydation du fer (II) contenu dans la matrice attaquée. Cette présence provoque une interférence à la longueur d'onde choisie. La connaissance exacte de la teneur en palladium nécessite par conséquent l'élimination des effets de matrice. Pour cela, il faut mettre autant de fer (III) dans la solution étalon qu'il y en a dans la solution d'attaque.

Pour connaître la contribution du fer (III) dans la valeur mesurée de la teneur en palladium, nous en avons ajouté à doses variables de fer (III) dans la solution étalon. Sur la figure 31, nous avons tracé la variation de la teneur mesurée en palladium dans la solution d'attaque en fonction de la variation de la concentration en fer (III) dans la solution étalon. On voit que la concentration mesurée en palladium est très sensible à la présence du fer (III).

Pour connaître la quantité de fer (III) à rajouter dans la solution étalon de palladium (II) pour avoir à peu près la même matrice que la solution d'attaque, il faut connaître la masse de fer (II), transformée en fer (III) après oxydation, que contient le prélèvement à l'eau régale. Par voie électrochimique, nous avons trouvé 1,29 milligrammes de fer (II) par gramme de poudre attaqué et nous en avons prélevé 9 grammes. La masse de fer (III) dans le prélèvement est de 11,6 mg. Le volume de récupération étant de 250 mL, la concentration de fer (III) y est donc de  $8,3 \cdot 10^{-4}$  mg/L. Si on reporte ce résultat sur la figure 31, nous obtenons une teneur en palladium dans le pot de 0,67 mg de palladium par gramme de catalyseur au lieu de (0,69 mg/g) par voie électrochimique.



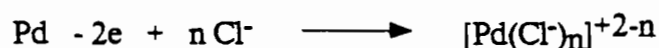


**Figure 31:** Concentration, en spectroscopie d'émission atomique, du palladium (II) dans la solution d'attaque en fonction de la concentration en fer (III) dans la solution de référence.

Agent oxydant: l'eau régale; masse de poudre attaquée: 9g;  $\lambda$ : 363,5 nm

**ANNEXE 3:****INFLUENCE DE LA NATURE DU COMPLEXE PALLADIUM (II) /  
CHLORURE ET DE LA CONCENTRATION DES CHLORURE SUR LA  
POSITION DU PIC D'OXYDATION DU PALLADIUM:**

En milieu HCl le palladium s'oxyde selon la relation suivante:



La position du potentiel d'oxydation du palladium, à 25°C est donnée par la relation :

$$E = E'_0 + 0,03 \log ([\text{Pd}(\text{Cl}^-)_n]^{+2-n}) - 0,03.n \log [\text{Cl}^-]$$

A la formation du complexe  $[\text{Pd}(\text{Cl}^-)_n]^{+2-n}$  correspond une constante de stabilité  $\beta_n$  avec,

$$\log \beta_n = (2-n) \log [\text{Pd}(\text{Cl}^-)_n] - \log [\text{Pd}^{2+}] - n \log [\text{Cl}^-]$$

d'où

$$E = E'_0 + \log \beta_n + \log [\text{Pd}^{2+}] - 0,03.n \log [\text{Cl}^-]$$

nous avons  $(E'_0 + \log \beta_n)$  qui est égal à  $E_0$  défini dans les conditions standard et qui est donc connu.

$$E = E_0 - 0,03 \log \beta_n - 0,03.n \log [\text{Cl}^-] + 0,03 \log ([\text{Pd}(\text{Cl}^-)_n]^{+2-n})$$

Le complexe qui se forme est  $\text{PdCl}_4^{2-}$  [85];  $\log \beta_4 = 11$  [5]. Pour  $[\text{Cl}^-] = 2\text{M}$  et  $E_0 = 0,92$  V/E. N. H. [ $E'_0$  est égal à 0,55 V/E. N. H., soit 0,3 V/E. C. S.]. Il y a donc un assez bon accord entre le potentiel apparent calculé et celui qui est expérimentalement déterminé avec  $E'_0 \text{ exp}$  pris comme étant égal à la demi-somme des potentiels de pic anodique et cathodique et égal à 260 mV/E. C. S.

**ANNEXE 4:****PARTIE EXPERIMENTALE:****I. DONNEES QUANTITATIVES:****1. Incorporation dans l'électrode de faibles quantités de palladium (II):**

Nous avons incorporé, par pesée, de faibles quantités de palladium (II) dans l'électrode. Nous procédions comme suit: à une masse connue de poudre de graphite, nous ajoutons un volume donnée de la solution étalon de palladium (II). La masse de palladium introduite, le mélange ainsi obtenu étant homogène est égale à la différence de poids du creuset avant et après la prise d'essai.

**2. Mesure de la quantité d'électricité obtenue sous les pics:**

Le nombre de coulombs mis en jeu sous les pics est obtenu par planimétrie. On coupe une surface de papier à laquelle correspond une quantité d'électricité donnée en fonction de la gamme choisie en intensité et de la vitesse de défilement des potentiels. Il y a une proportionnalité entre l'aire du pic et la quantité de matière mise en jeu au cours de la réaction électrochimique.

**II. APPAREILLAGE ET PRODUITS:****1. Appareillage:**

Le tracé des courbes est réalisé à l'aide d'un montage potentiostatique comprenant: un potentiostat type PRT 20-2, une tension pilote type Pilonum, un enregistreur EPL 3 et un millivoltmètre Minisis 6000. L'électrode à pâte de carbone fonctionne comme une électrode de travail dans un système électrochimique à trois électrodes avec une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium comme référence et par rapport à laquelle tous les potentiels dans ce travail sont exprimés et un fil de platine comme électrode auxiliaire.

## 2. Produits:

graphite: la poudre de graphite utilisée dans l'électrode est d'origine Johnston-Matthey, référence "non pelletable, grade II".

acides et quelques composés incorporés dans la pâte:

Désignation	Origine	d	% min.	Valeur utilisée pour les calculs
HCl	Prolabo	1,19	37	37
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Prolabo	1,83	95	pur
HClO <sub>4</sub>	Merck	1,67	70	70
Pd(II) solution étalon	Sigma			1001mg de palladium par litre de solution
PdCl <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	Merck	-	-	-
PtCl <sub>2</sub>	Merck	-	-	-

Tous les autres produits utilisés nous ont été fournis par le Comptoir Lyon Aleman Louyot.

**BIBLIOGRAPHIE:**

- [1] Pascal, P. *Nouveau traité de Chimie Minérale*, 1958, vol. 19, Masson et Cie (Paris)
- [2] Griffith, W. P. *The Chemistry of Rarer Platinum Metals (Os, Ir, Ru, and Rh)*, 1967, Interscience.
- [3] Beamish, F. E. *The Analytical Chemistry of Noble Metals*, 1966, Pergamon, Oxford
- [4] Hartley, F. R. *Chemistry of Platinum and Palladium*, 1973, Wiley, New York
- [5] Golberg, R. N., and Hepler, L. G. Thermochemistry and oxydation potentials of the platinum metals and compounds, *Chem. Rev.* **68**, 229
- [6] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1966, Pergamon, New York
- [7] Toma, S. A., and Murphy, S. The composition and properties of some native platinum concentrates from different localities, *Can. Mineal* **15**, 1977, 59
- [8] Allen J. Bard *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, 1976, Tome VI, New York
- [9] Cabri L. J. Some observations on the geochemistry of the platinum group elements, *Trans. Geol. Soc. S. A.* **77**, 1974, 65
- [10] Cabri, L. J. *Platinum Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery*, 1981, CIM vol. 23
- [11] Kirck and Othmer, *Encyclopedia of the chemical technology*, 2° ed. vol 15, 1968
- [12] Pavèse, A. G., Solis V. M. and Giordano M. C., *Electrochimica acta*, **32**(8), 1987, 1213
- [13] Couturier, G. et Kirk, D. W., *Electrochimica acta*, **32**(7), 1987, 995

- [14] Rosenberg, B., Van Camp, L., Trosko J. E., Mansour V. H., *Platinum compounds. A new class of potent antitumor agents*. *Nature (London)*, **222**, 1969, 385
- [15] Rapport interne du B. R. G. M., 1987
- [16] Boldyrev, V. V., *Reactivity of solids*, **4**, 1987, 181
- [17] Kuwana T., French W. G., *Anal. Chem.* **36**, 1964, 241
- [18] Ruby W. R., Tremmel C. G. *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 1965, 95
- [19] Schulz F. A., Kuwana T. *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 1965, 95
- [20] Bauer D., Gaillochot Ph. *Electrochimica Acta*, **19**, 1974, 597
- [21] Gaillochot Ph., Bauer D. Hennion M.C. *Analisis*, **3**, 1975, 513
- [22] Lamache M., *Electrochimica Acta*, **24**, 1979, 79
- [23] Brage M. C., Lamache M. Bauer D., *Analisis*, **6**, 1978, 284
- [24] Matricali G., Dieng M. M., Dufeu J. F., Guillou M., *Electrochimica Acta*, **21**, 1976, 943
- [25] Matricali G., Dieng M. M., Dufeu J. F., Guillou M. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **284C**, 1977, 301
- [26] Jaeger C. D., Bard A. J., *J. Amer. Soc.* **101**, 1979, 1690
- [27] Jaeger C. D., Bard A. J. , *J. Amer. Soc.* **102**, 1980, 5435
- [28] Iwakura C., Isobe N. Tamura H., *Electrochimica Acta*, **28**, 1983, 269
- [29] Hubbard A. T., Anson F. C. *Analyt. Chem* **38**, 1966, 58
- [30] Watanabe H., Motoyama I., Hata K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1966, 850

- [31] Leblanc M., Sachse H., Schöpel H., *Ann. Physik*, **17**, 1933, 334
- [32] Dowsheva M. R., Songina O. A., *Russ. Chem. Rev.*, **42**, 1973, 136
- [33] Lamache M., Kende D., Bauer D., *Nouv. J. Chimie*, **1**, 1977, 377
- [34] Brage M. C., Lamache M., Bauer D., *Electrochimica Acta*, **24**, 1979, 25
- [35] Laviron E., *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 1978, 33
- [36] Lamache M., Bauer D., *J. Electroanal. Chem.*, **79**, 1977, 359
- [37] Lecuire J. M., *Analisis*, **2**, 1973, 489
- [38] Lecuire J. M., *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 1977, 331
- [39] Lecuire J. M., Pillet Y., *J. Electroanal. Chem.*, **91**, 1978, 99
- [40] Mouhandess M. T., Chassagneux F., Vittori O., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **290 C**, 1980, 267
- [41] Mouhandess M. T., Chassagneux F., Vittori O.J. Paris, *Résumés de la 33<sup>ème</sup> Réunion de la S. I. E.* (Lyon 1982) p. 360
- [42] Allen R. D., Hampson N. A., *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 1979, 299
- [43] Chouib F., Cauquil O., Lamache M., *Electrochimica Acta*, **26**, 1981, 325
- [44] Breen J. Mc., *Electrochimica Acta*, **20**, 1975, 221
- [45] Henry B., Lecuire J.M., Bessière J., *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 1977, 111
- [46] Iwakura C., Isobe N. Tamura H., *Electrochimica Acta*, **28**, 1983, 277
- [47] Lamache M., Bauer D., Pegouret J., *Electrochimica Acta*, **26**, 1981, 1845
- [48] Matricali G., Kergreis A., Auclair G., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **278C**, 1974, 829

- [49] Mesaric S., Dahmen E. A. M. F., *Analyt. Chem. Acta*, **64**, 1973, 431
- [50] Gaillochet Ph., Bauer D., *C. R. Acad. Sci* **277**, 1973, 199
- [51] Alt H., Binder H., Kohling A., Sandstede G., *Electrochimica Acta*, **17**, 1972, 873
- [52] Angerstein et al., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochim* **43**, 1973, 9
- [53] Cataldi Z., Lezma R. O. and Arvia *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 1988, 61
- [54] Gossner K. and Mizera E., *J. Electroanal. Chem.*, **125**, 1981, 347
- [55] Kravtsov, V. I. and Zelenskii, *Elektrokhimiya*, **2**, 1966, 1138
- [56] Templeton, D. H., Watt G. W. and Garner C. S. *J. Amer. Soc.* **65**, 1943, 1608
- [57] Fasman, A. B., Kutuykov G. G. and Sokol'skii D. V. *Zh. Neorg. Khim.* **10**, 1965, 727
- [58] *The Merck Index*, 9<sup>th</sup> ed., 1976
- [59] Pourbaix M., *atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier Villar, 1963
- [60] Menet J.(de) Dake M. C. and Roberts E. R., *Rarer metals, palladium*, Temple press, London, p. 190
- [61] Hund D. T., *an Introduction of the chemistry of the hydrides*, The Noble metals, Wiley and sons, N. Y. 1952, p. 190
- [62] Cabri L. J., *Platinum group elements, Mineralogy, Geology, Recovery*, ed. L. Cabri, 1981, chap. II
- [63] Allen J. Bard *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, 1976, Tome VI, New York, p. 261
- [64] Harrison J. A. and Whitfield T. A., *Electrochimica Acta*, **28(9)**, 1983, 1229



- [65] Pallota C., De Tacconi N. R. and Arvia A. J., *Electrochimica Acta*, **26**, 1981, 261
- [66] [66] Brand M. J. D., Corain B., Fleet B. and Poë A. J., *J. Electroanal. Chem.*, **24**, 1970, 155
- [67] N. A. P. C. A. Publication n° AP-73 (U.S. Department of Health, Education and Welfare, Washington, D. C. 1970) *Nationwide Inventory of Air Pollutant Emissions* 1968
- [68] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, 2° Ed., Clarendon Press, Oxford, 1987
- [69] Shinjoh, H.; Muraki H.; Fujitani Y. *Stud. Surf. Sci. Catal* **30**, 1987, 187
- [70] Berlowitz Paul J. and al. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1988, 5213
- [71] Ragnan Larsson, *Catalysis Today*, **4**, 1989, 235
- [72] Ingemar Odenbrand, *Catalysis Today*, **4**, 1989, V
- [73] E. I. Altman and R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1989, 1993
- [74] Kilpin, M. A. et al. *Stud. Surf. Sci. Catal* **30**, 1987, 445
- [75] Laine et al., *Acta Cient. Venez.*, **37(5)**, 1986, 495
- [76] Genesca J. and Duran R., *Electrochimica Acta*, **32(4)**, 1987, 541
- [77] Hampel A., *Rare Metals Handbook*, Ed. Clifford A. Hampel, 1954
- [78] Sidgwick N. V., *Chemical Elements and their Compounds*, 1950, Oxford press, p. 1558
- [79] Pascal, P. *Nveau traité de Chimie Minérale*, 1958, vol. 19, Masson (Paris), p. 586
- [80] Taylor, J. L. and al., *Surf. Sci.*, **90**, 1979, 37

- [81] Gland J. L., Kollin E. B., *J. Chem. Phys.* **78**, 1983, 963
- [82] Matolin V., Gillet E. et Gillet M. *Surf. Sci.*, **162**, 1985, 354
- [83] Kallmann S., *Talanta*, **34**(8), 1987, 677
- [84] Charlot G., *Les réactions chimiques en solution aqueuse*, 7° ed., Masson, 1983
- [85] Droll H. A., Block B. P. and Fernelius W. C., *J. Phys. Chem.*, **61**, 1957, 1000
- [86] Danet, Andrei, *Rev.Roum.*, **26**(1), 1981, 141 (C. A.:95: 226487N)
- [87] Roderick E., Natrass M. J., Ger. Offen 2,726,557 [Cl C 22 B 11/04], 29 Dec. 1977, S. African Appl. 76/3, 679, 21 Juin 1976, 21 pp (C. A.: 88: 108 659 C)
- [88] Belova, V. V., vasil'Eva, A. A. *Izv. Sit. Otd. Akad. SSSR, Ser. Khim. Nauk* (**6**), 1982, 87 (C. A.: 98: 41586N)
- [89] S. Daamach, Thèse de l'Université de Paris VI, 1988
- [90] Heumann T. and Schürmann R., *Z. Phys. Chem.*, **226**, 1964, 193
- [91] Charlot G., *Tables de constantes U. I. C. P. A., potentiels d'oxyda-réduction*, Ed. Pergamon Press, 1958
- [92] Diaw M., Stage de D. E. A. 1987, travaux non publiés