



L'ÉLECTROCHIMIE EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE EST ELLE UNE VOIE DE RECYCLAGE DES TERRES RARES CONTENUES DANS LES AIMANTS PERMANENTS ?

2^{ème} année de doctorat



Céline BONNAUD

Celine.Bonnaud@lepmi.grenoble-inp.fr

Directrice de thèse

Dr. BILLARD Isabelle
LEPMI, Grenoble

Encadrant de thèse

Dr. PAPAICONOMOU Nicolas
LEPMI, Grenoble

INTRODUCTION

LES AIMANTS PERMANENTS

SmCo		NdFeB	
Samarium	15-30%	Néodyme	17-20%
Cobalt	30-60%	Fer	62-66%
Cuivre	2-14%	Dysprosium	2-9%
Fer	6-34%	Praséodyme	5-7%
Zinc	1-4%	Bore	1%
		Cobalt	1%
		Cuivre	0-2%
		Nickel	1-2%



INTRODUCTION

LES AIMANTS PERMANENTS

SmCo		NdFeB	
Samarium	15-30%	Néodyme	17-20%
Cobalt	30-60%	Fer	62-66%
Cuivre	2-14%	Dysprosium	2-9%
Fer	6-34%	Praséodyme	5-7%
Zinc	1-4%	Bore	1%
		Cobalt	1%
		Cuivre	0-2%
		Nickel	1-2%

LEURS APPLICATIONS



Eoliennes



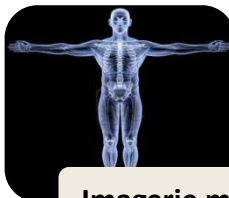
Radars



Lasers



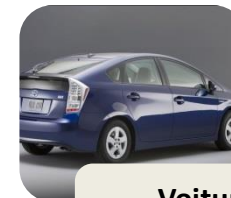
Panneaux solaires



Imagerie médicale



Electronique

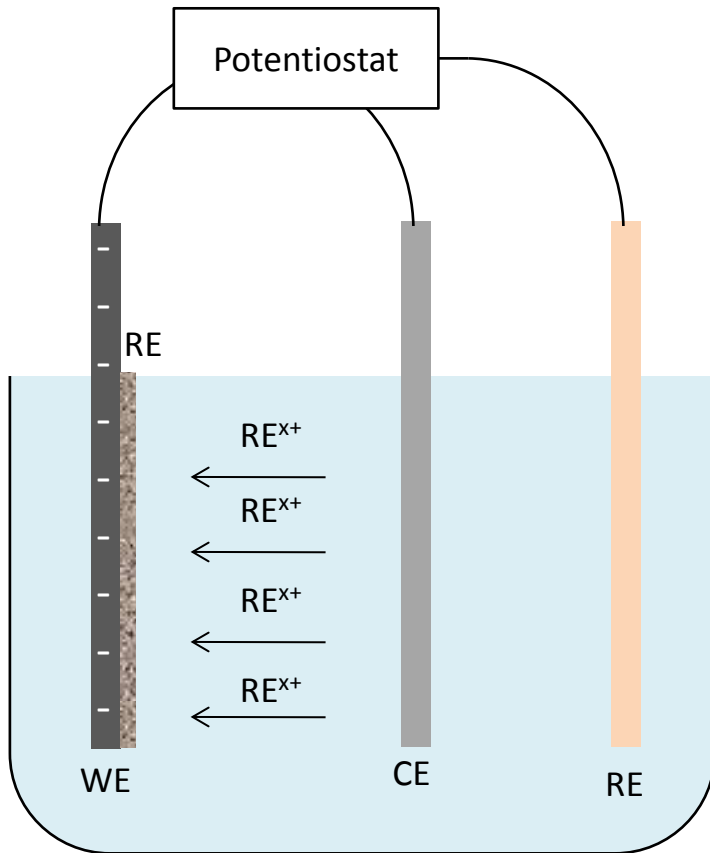


Voitures électriques et hybrides



INTRODUCTION

L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE



Matériaux

Contre électrode

Viscosité &
conductivité

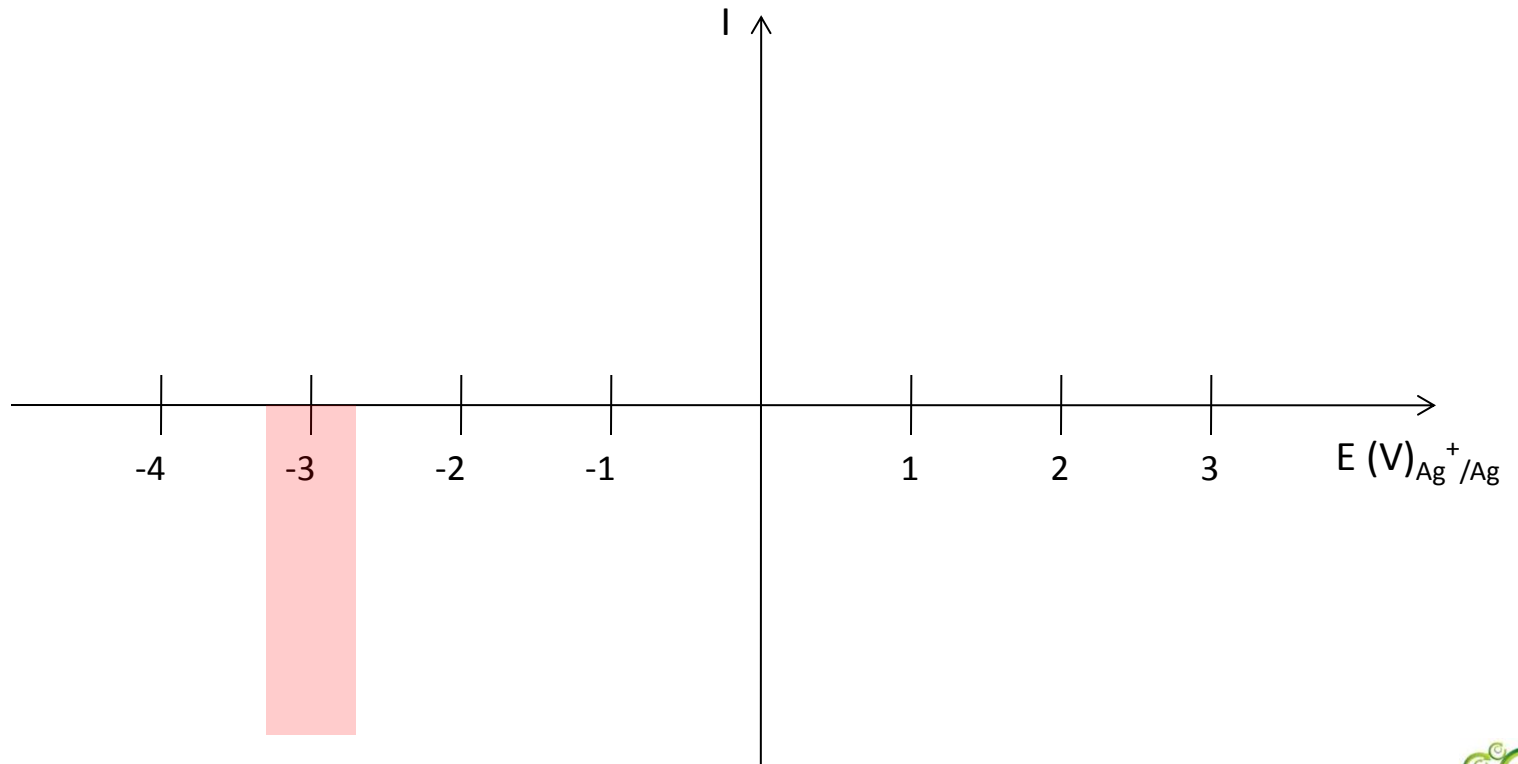
Référence

Fenêtre
électrochimique



INTRODUCTION

L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE

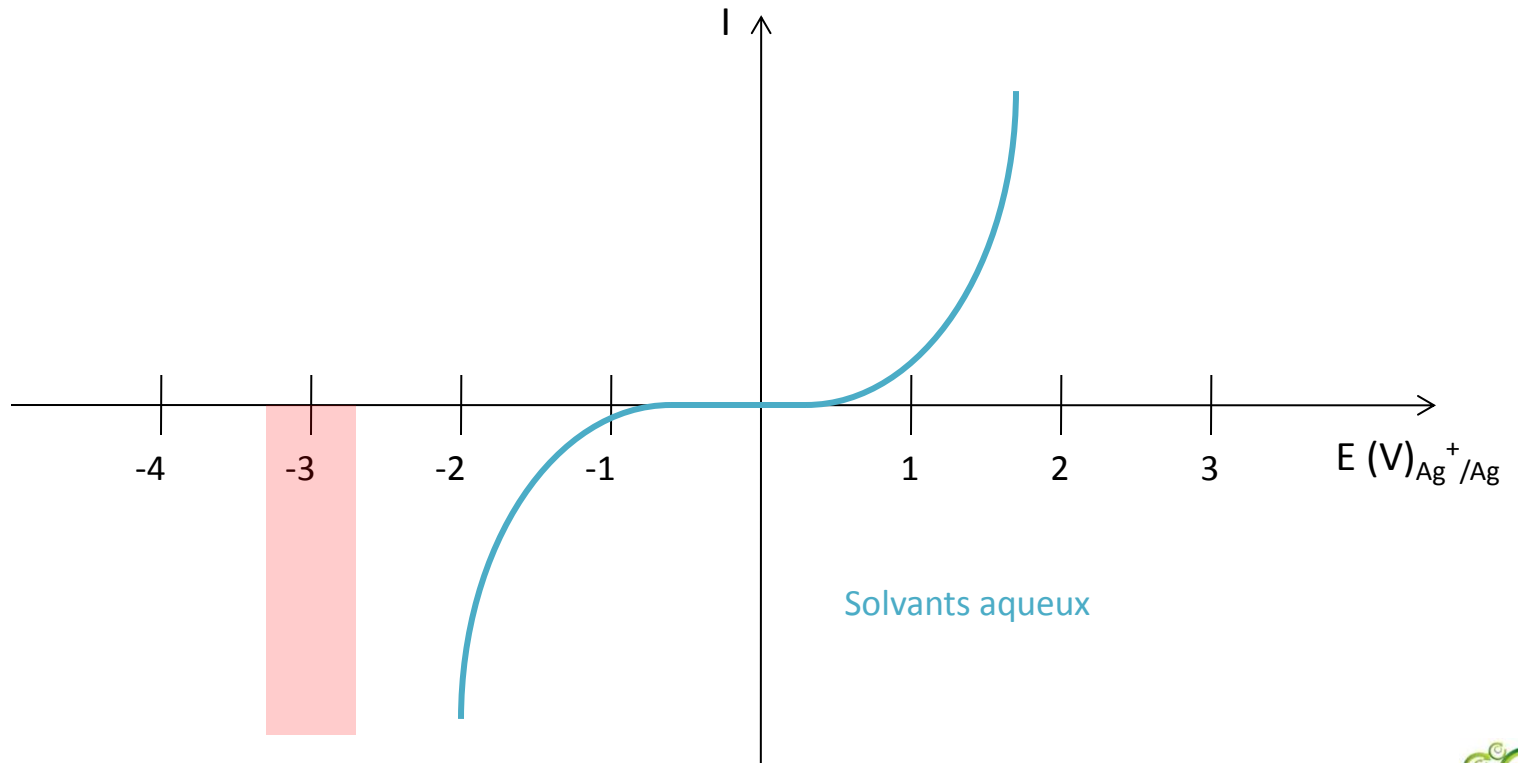


Réduction théorique des terres rares



INTRODUCTION

L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE

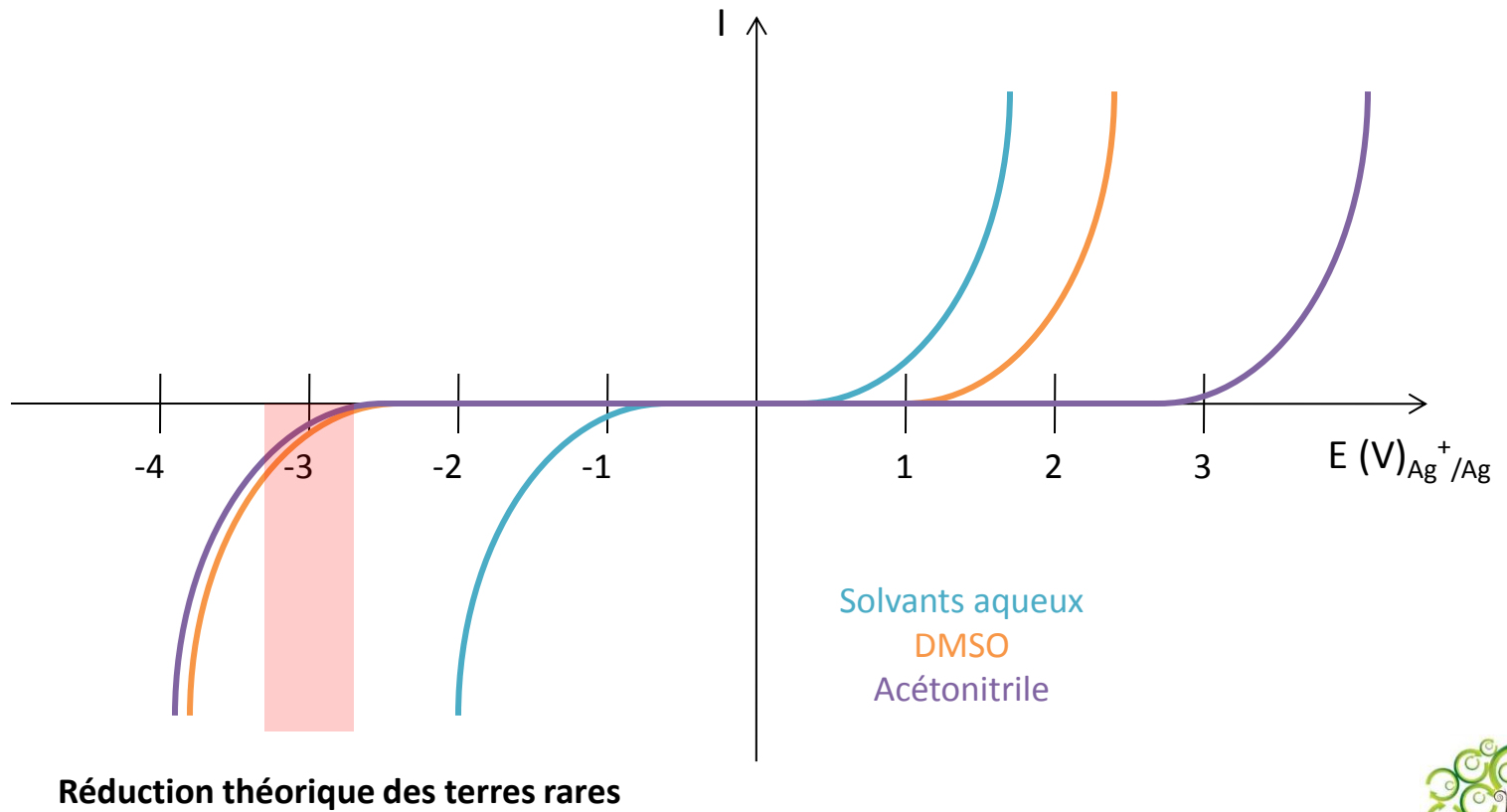


Réduction théorique des terres rares



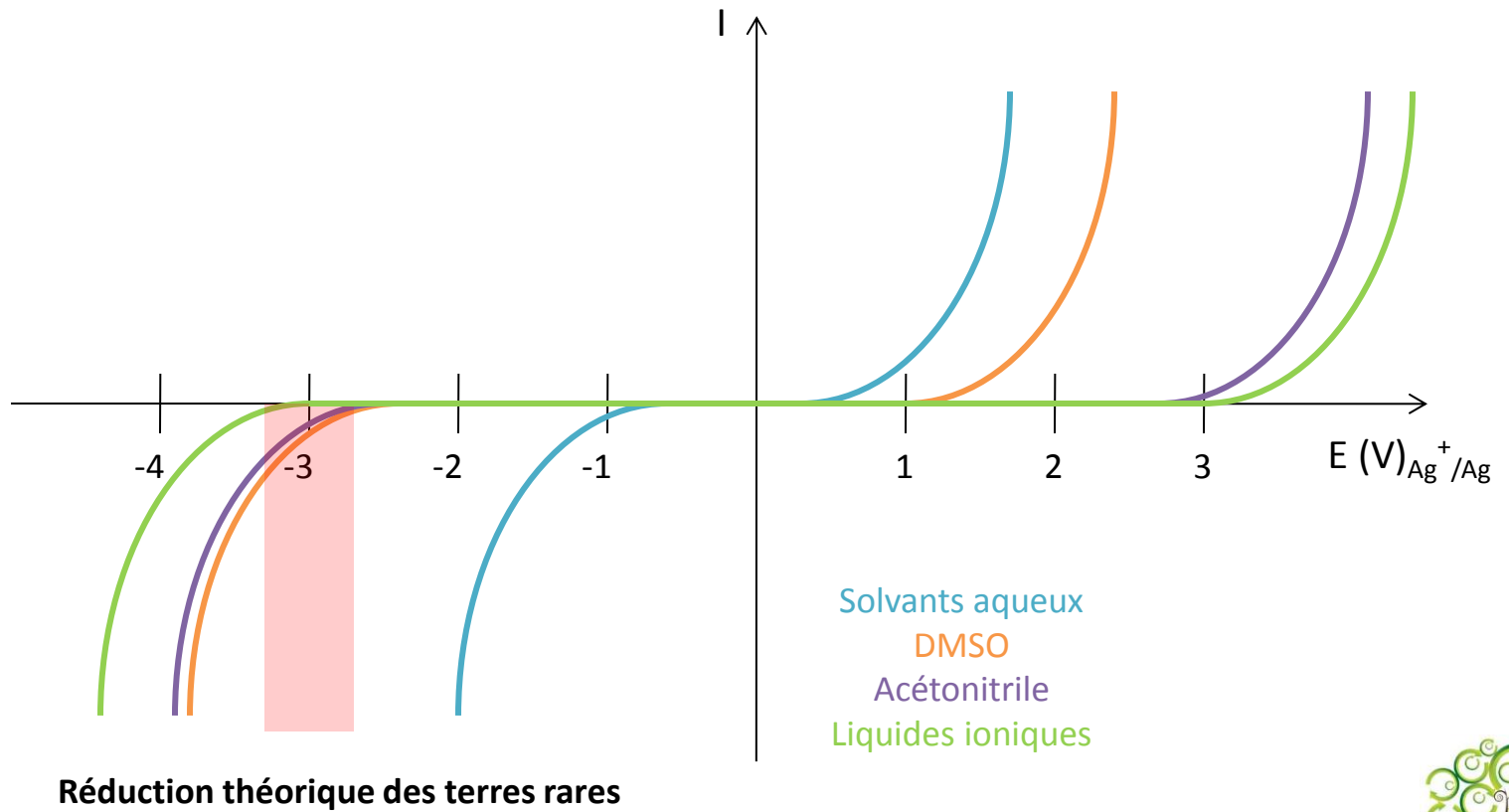
INTRODUCTION

L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE



INTRODUCTION

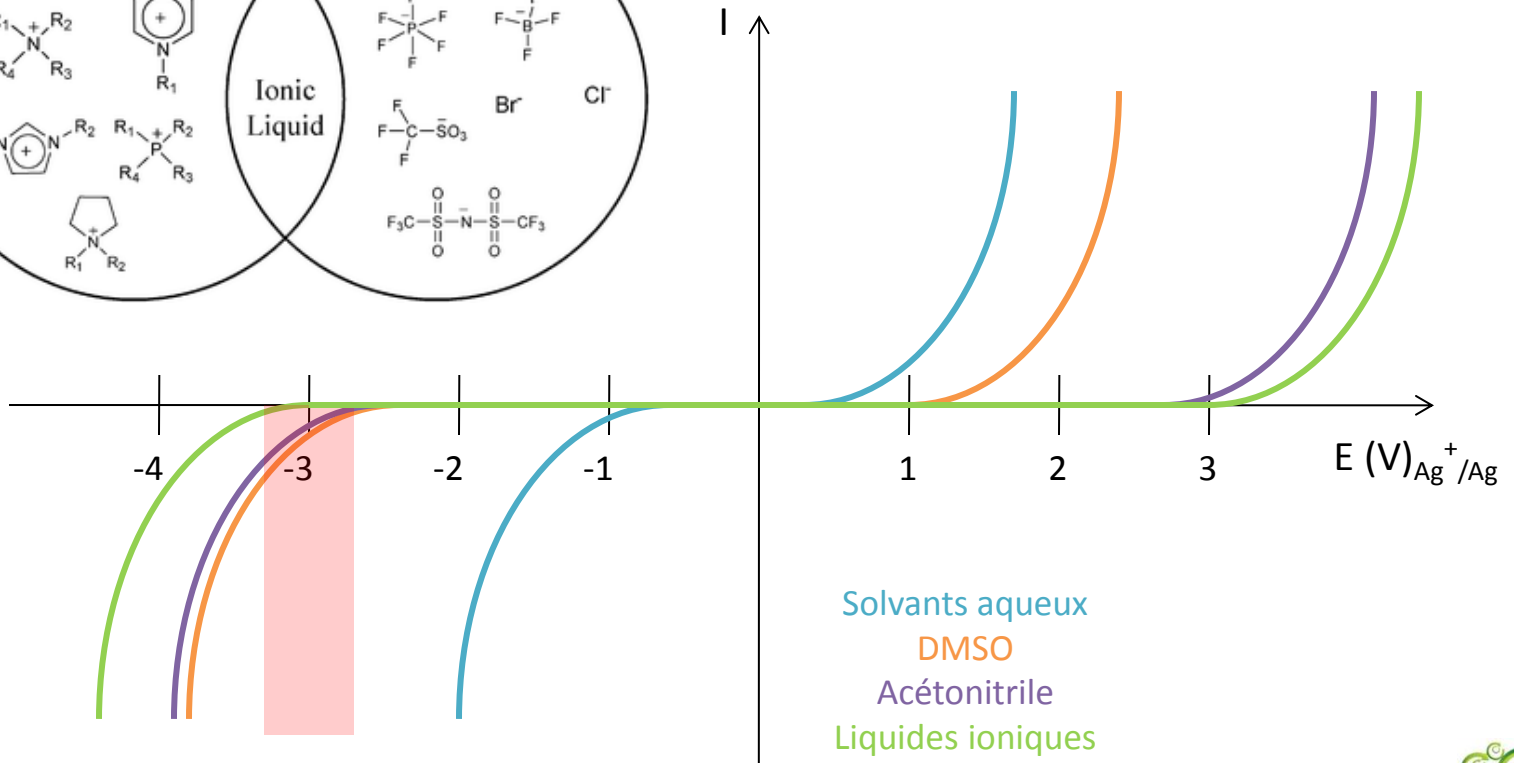
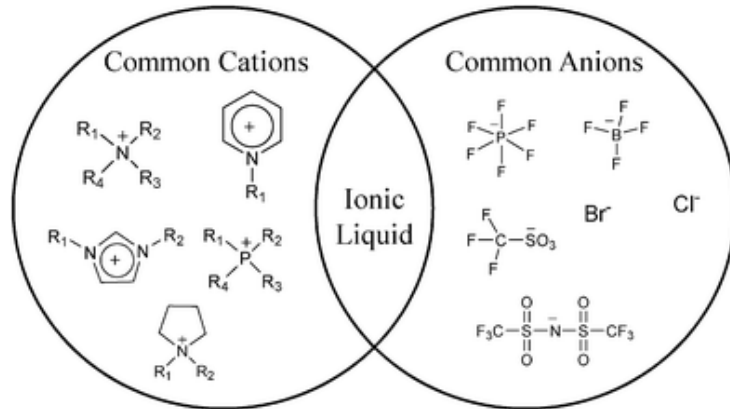
L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE



INTRODUCTION

L'ÉLECTRODÉPOSITION EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE

Liquides ioniques



Réduction théorique des terres rares



SOMMAIRE

L'électrochimie en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de terres rares ?



SOMMAIRE

L'électrochimie en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de terres rares ?

Le montage
électrochimique

Le comportement
cathodique

L'électrodéposition

Sans boîte à gants !



SOMMAIRE

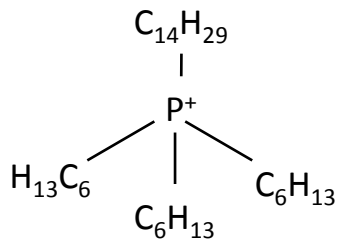
L'électrochimie en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de terres rares ?

Le montage électrochimique

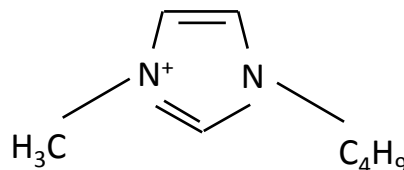
Le comportement cathodique

L'électrodéposition

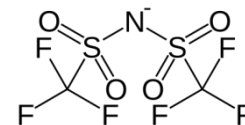
[P₆₆₆₁₄⁺]



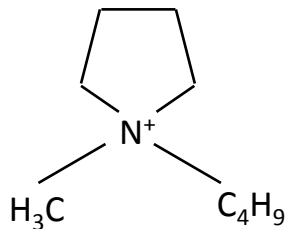
[BMIM⁺]



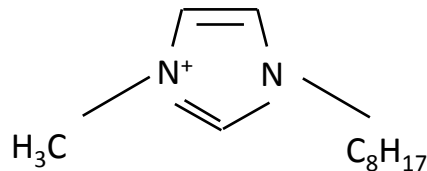
[Tf₂N⁻]



[BMPyr⁺]



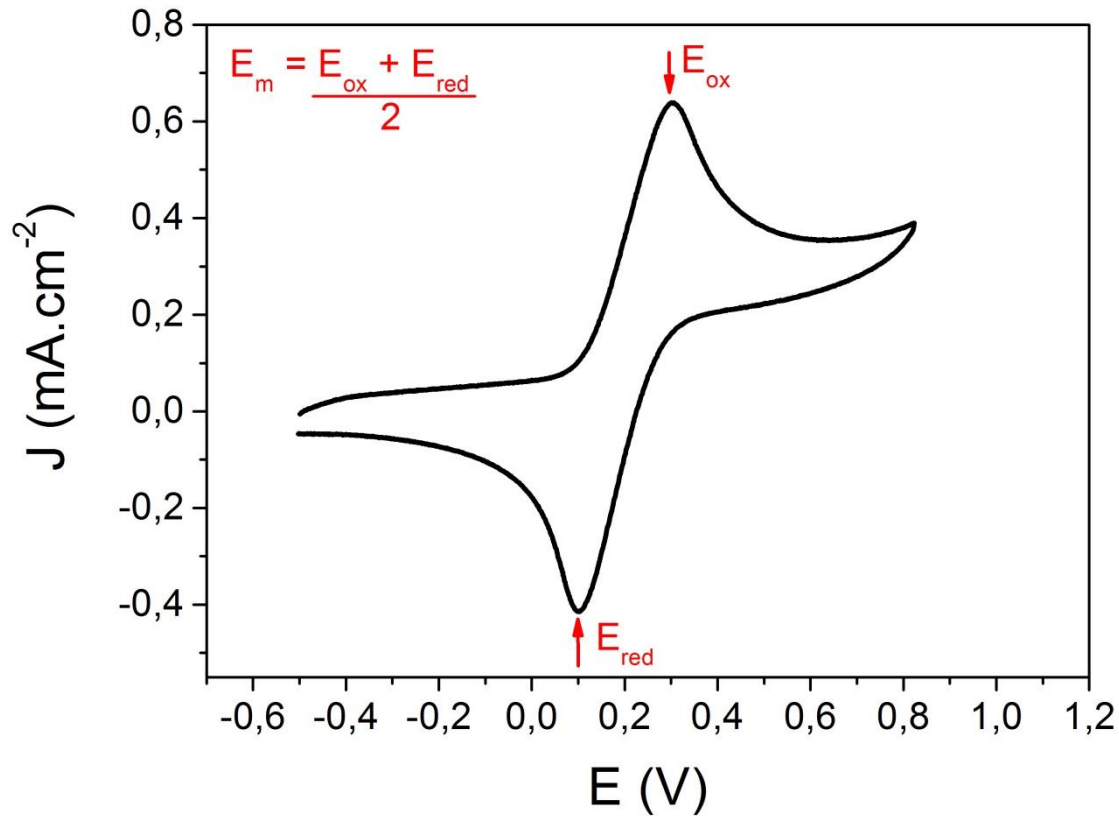
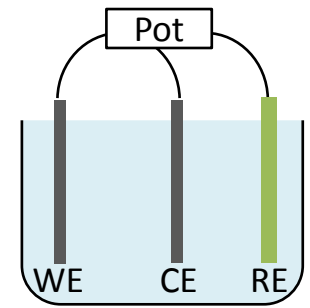
[OMIM⁺]



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

L'ELECTRODE DE REFERENCE

- Littérature confuse : observation de E_m dans le temps.



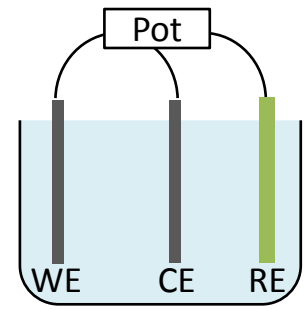
Couple redox observé
Fc⁺/Fc dans différents LI
et à différentes vitesses
de balayage.



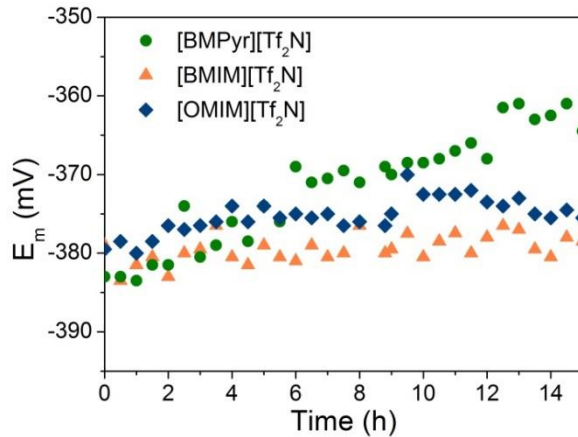
LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

L'ELECTRODE DE REFERENCE

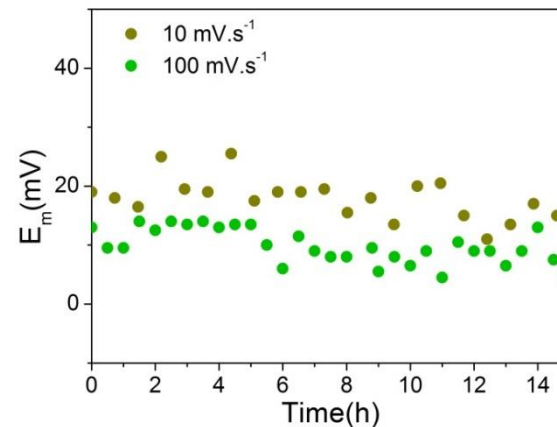
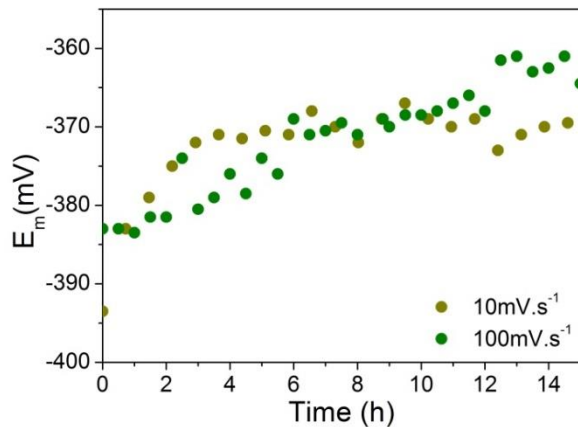
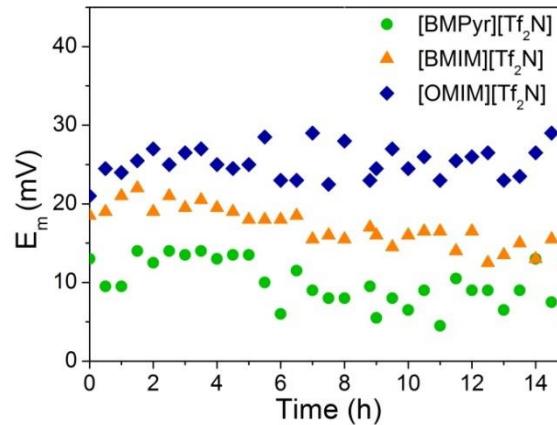
- Littérature confuse.
- Résultats¹ → couple redox dans LI avec un capillaire permet un potentiel redox stable pendant 15h.



Ag⁺/Ag



Fc⁺/Fc/Pt



Couple redox observé
Fc⁺/Fc dans différents LI
et à différentes vitesses
de balayage.

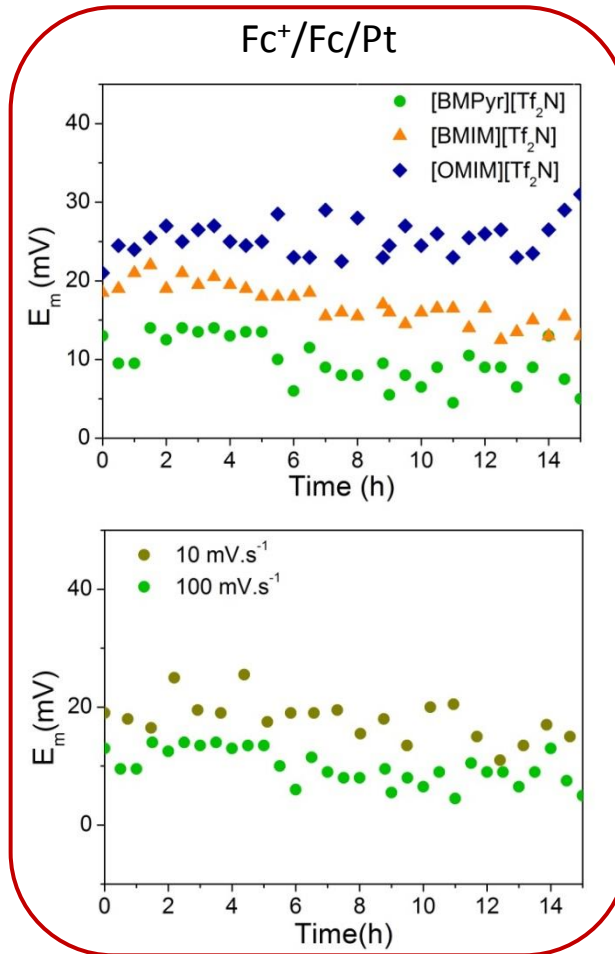
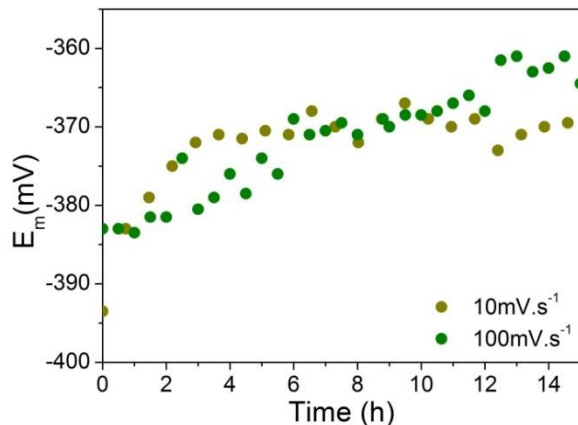
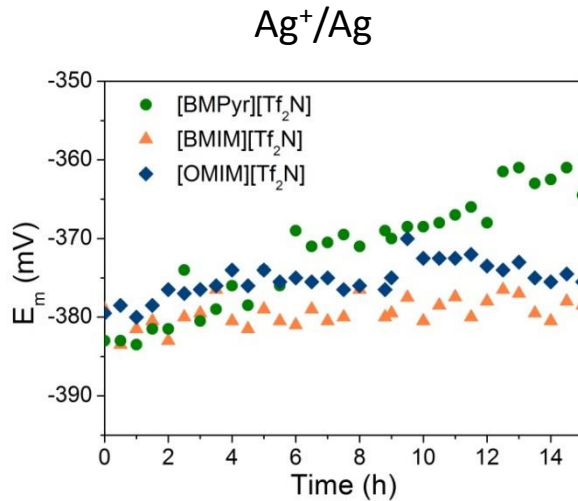
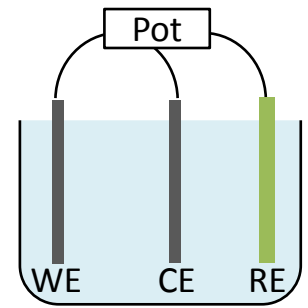
¹ C. Bonnaud et al. "Rationale for the implementation of reference electrodes in ionic liquids". *Phy Chem Chem Phys* 18 (2016) 8148



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

L'ELECTRODE DE REFERENCE

- Littérature confuse.
- Résultats¹ → couple redox dans LI avec un capillaire permet un potentiel redox stable pendant 15h.



Couple redox observé
Fc⁺/Fc dans différents LI
et à différentes vitesses
de balayage.

¹ C. Bonnaud et al. "Rationale for the implementation of reference electrodes in ionic liquids". *Phy Chem Chem Phys* 18 (2016) 8148

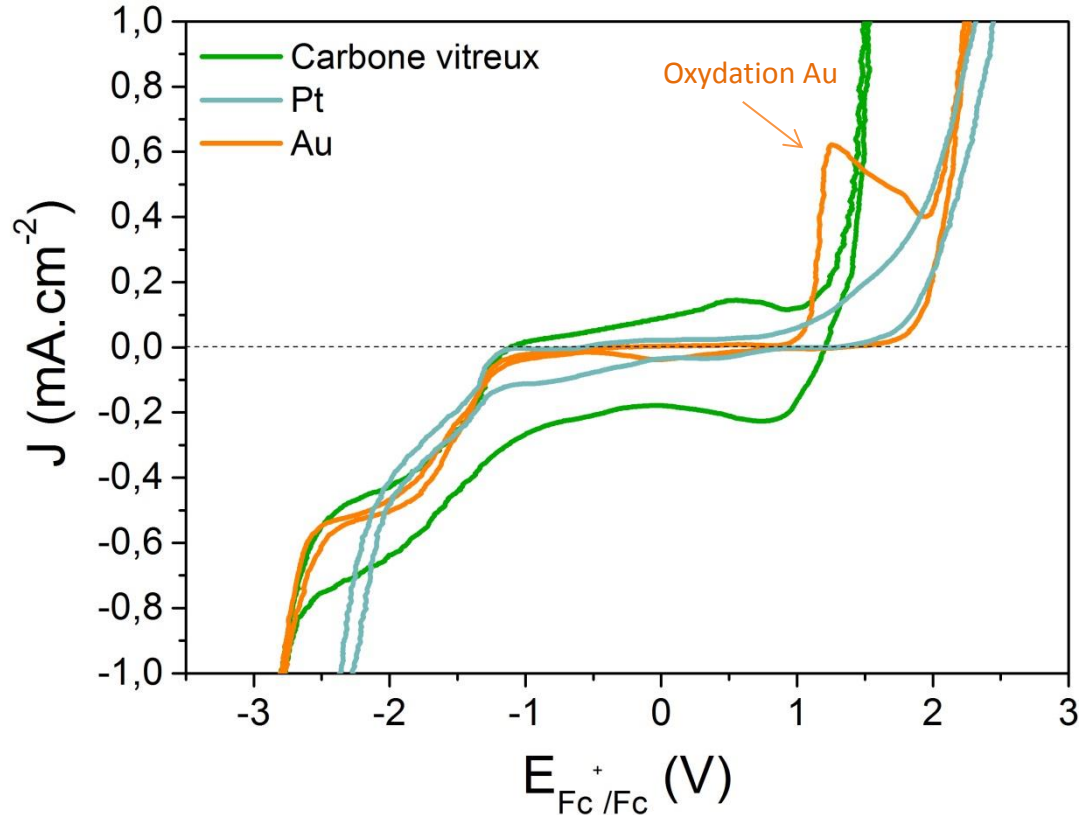
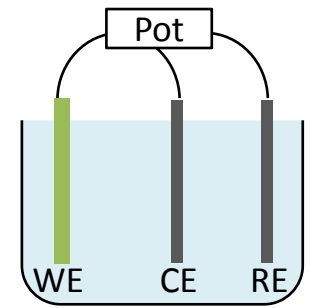
Choix de la référence
pour éviter
contamination
métallique dépôt



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

L'ELECTRODE DE TRAVAIL

- Littérature abondante avec Pt, Au ou carbone vitreux.



Au permet des surtensions plus importantes et une double couche moins épaisse

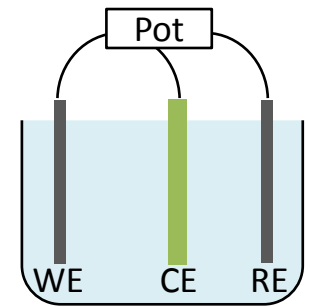
Fig. 1 Voltampérométries cycliques dans le LI $[P_{66614}][Tf_2N]$ avec différents matériaux d'électrode de travail. Scan rate : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **500 rpm**. Référence : $Fc^+/Fc/Pt$. Conditions atmosphériques 25°C .



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

LA CONTRE ELECTRODE

- Pas de littérature
- Résultats → oxydant dans un capillaire pour contrôler l'oxydation.



Non
isolée



Isolée



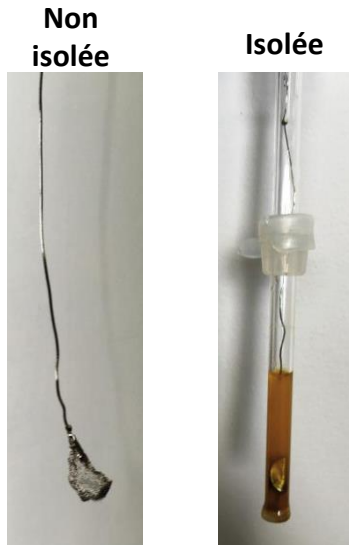
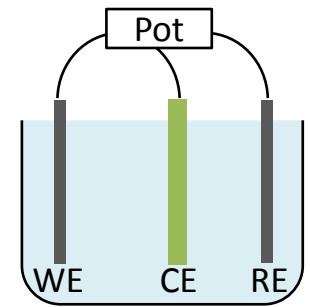
Contrôle de la réaction
à la contre électrode
pendant
l'électrodéposition



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

LA CONTRE ELECTRODE

- Pas de littérature
- Résultats → oxydant dans un capillaire pour contrôler l'oxydation.



Contrôle de la réaction à la contre électrode pendant l'électrodéposition

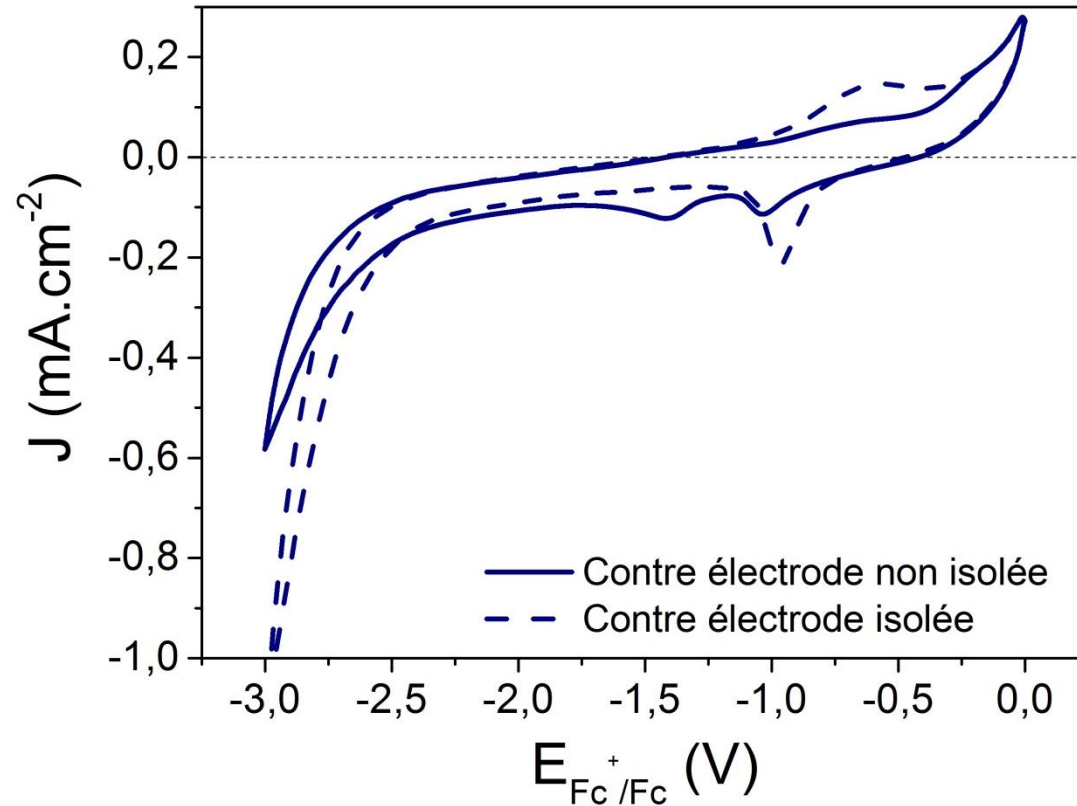


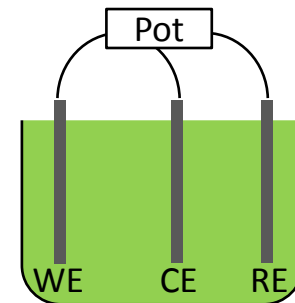
Fig. 2 Voltampérométries cycliques dans le LI [BMPyr][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt isolée par un capillaire ou non. Scan rate : 50mV.s⁻¹. 0rpm. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. Sous argon 25°C.



LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE

LE CHOIX DU LIQUIDE IONIQUE

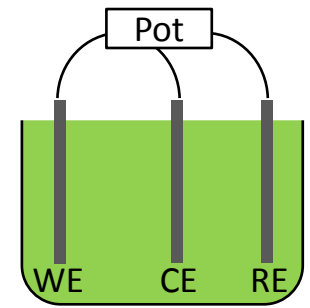
- Bonne conductivité et faible viscosité à T° ambiante
- Large fenêtre électrochimique
- Anion faiblement coordonnant : Tf₂N⁻.



**Limite fenêtre électrochimique :
1 mA.cm⁻².**

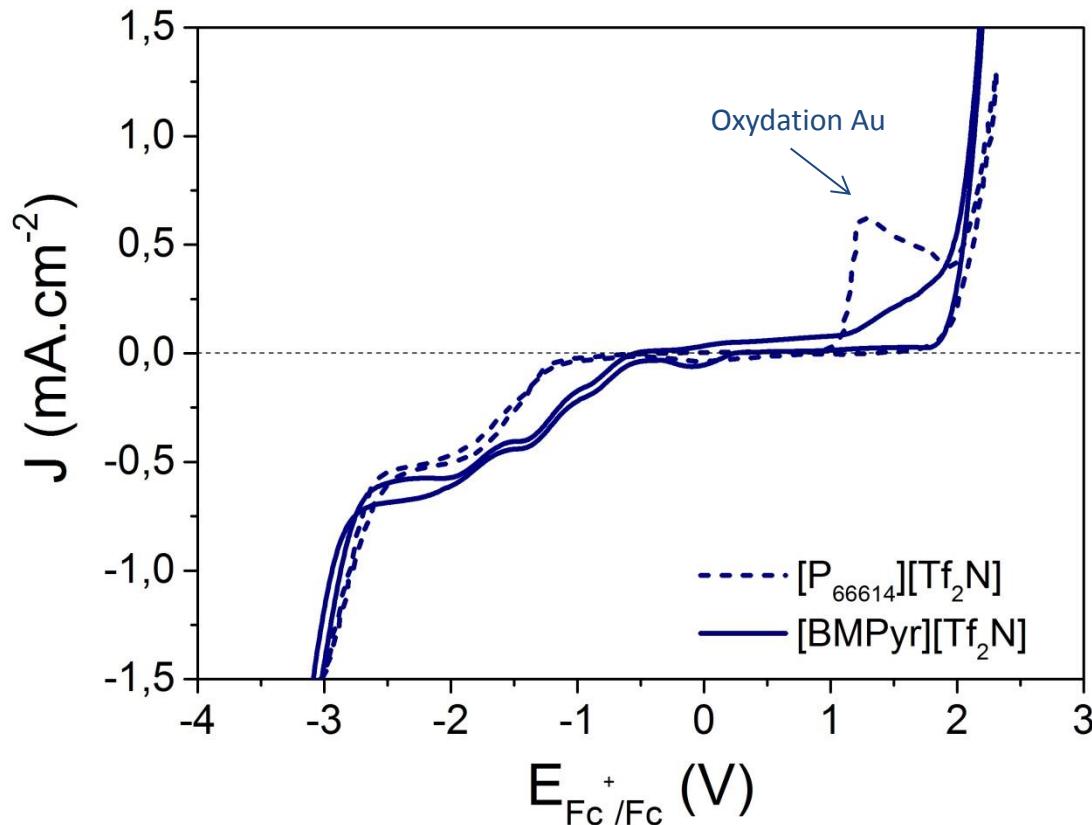


LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE



LE CHOIX DU LIQUIDE IONIQUE

- Bonne conductivité et faible viscosité à T° ambiante
- Large fenêtre électrochimique
- Anion faiblement coordonnant : Tf₂N⁻.



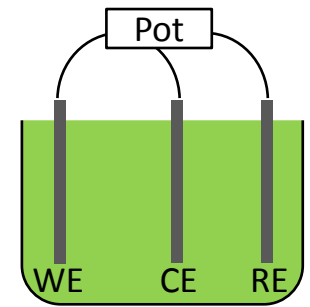
Limite fenêtre électrochimique :
1 mA.cm⁻².

LI	[BMPyr] [Tf ₂ N]	[P ₆₆₆₁₄] [Tf ₂ N]
E _{cat} (V _{Fc+/Fc})	-2,9	-2,8
ΔE (V _{Fc+/Fc})	5	5
R (Ω)	400	1 300

Fig. 3 Voltampérométries cycliques dans les LI [BMPyr][Tf₂N] et [P₆₆₆₁₄][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt, Scan rate : 5mV.s⁻¹. 0rpm. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. Conditions atmosphériques 25°C.

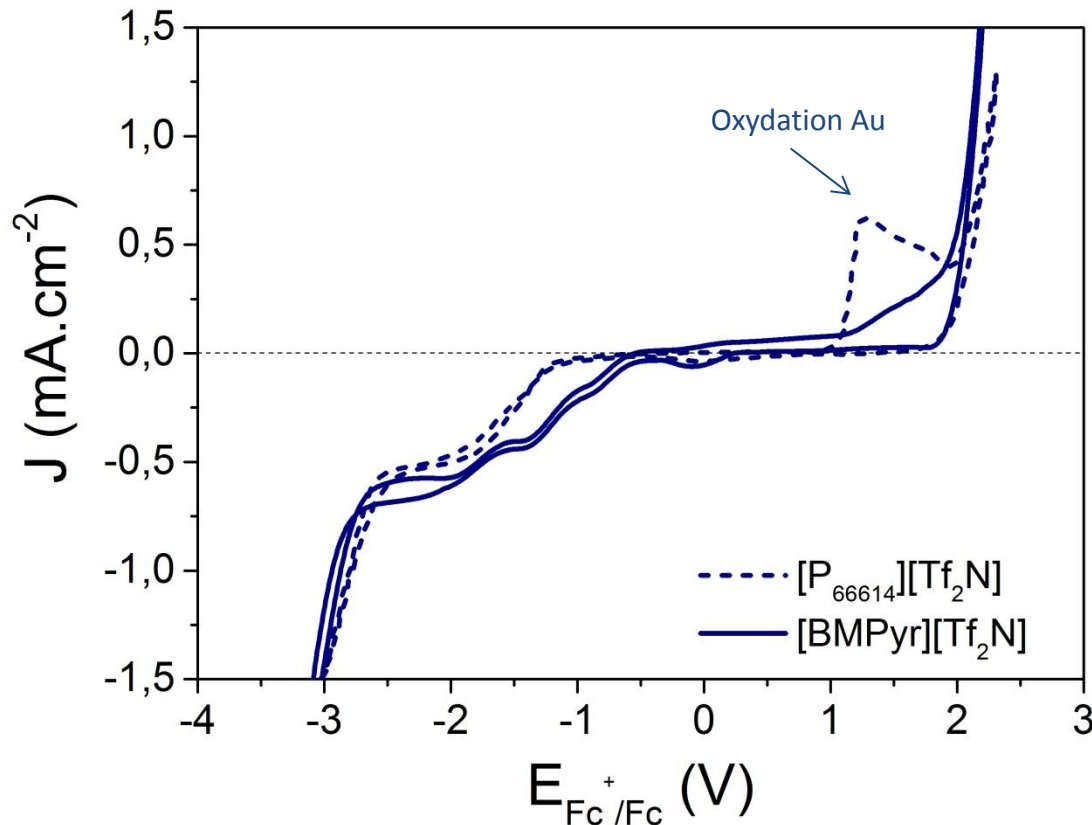


LE MONTAGE ELECTROCHIMIQUE



LE CHOIX DU LIQUIDE IONIQUE

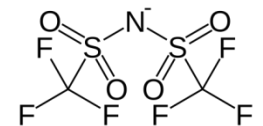
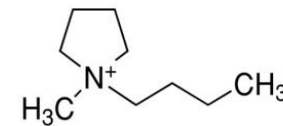
- Bonne conductivité et faible viscosité à T° ambiante
- Large fenêtre électrochimique
- Anion faiblement coordonnant : Tf₂N⁻.



Limite fenêtre électrochimique :

1 mA.cm⁻².

LI	[BMPyr][Tf ₂ N]	[P ₆₆₆₁₄][Tf ₂ N]
E _{cat} (V _{Fc+/Fc})	-2,9	-2,8
ΔE (V _{Fc+/Fc})	5	5
R (Ω)	400	1 300



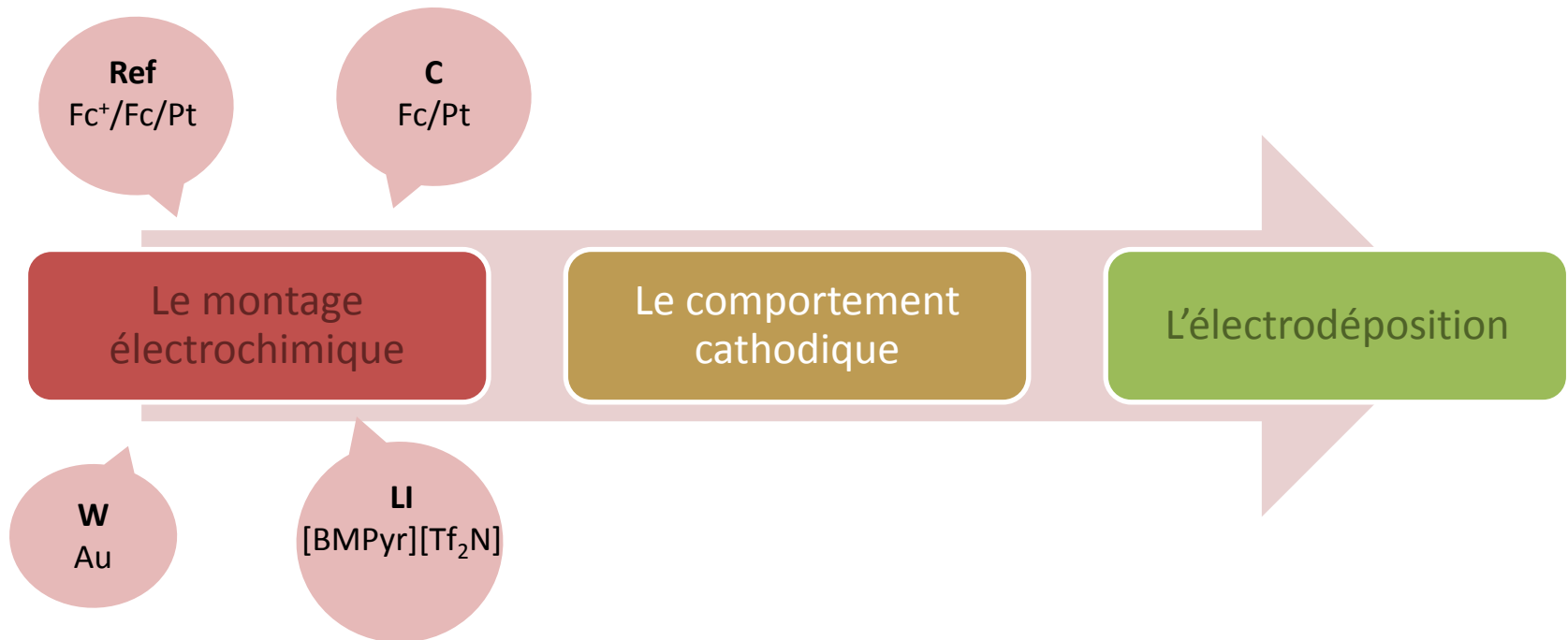
[BMPyr][Tf₂N] est le meilleur candidat

Fig. 3 Voltampérométries cycliques dans les LI [BMPyr][Tf₂N] et [P₆₆₆₁₄][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt, Scan rate : 5mV.s⁻¹. 0rpm. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. Conditions atmosphériques 25°C.



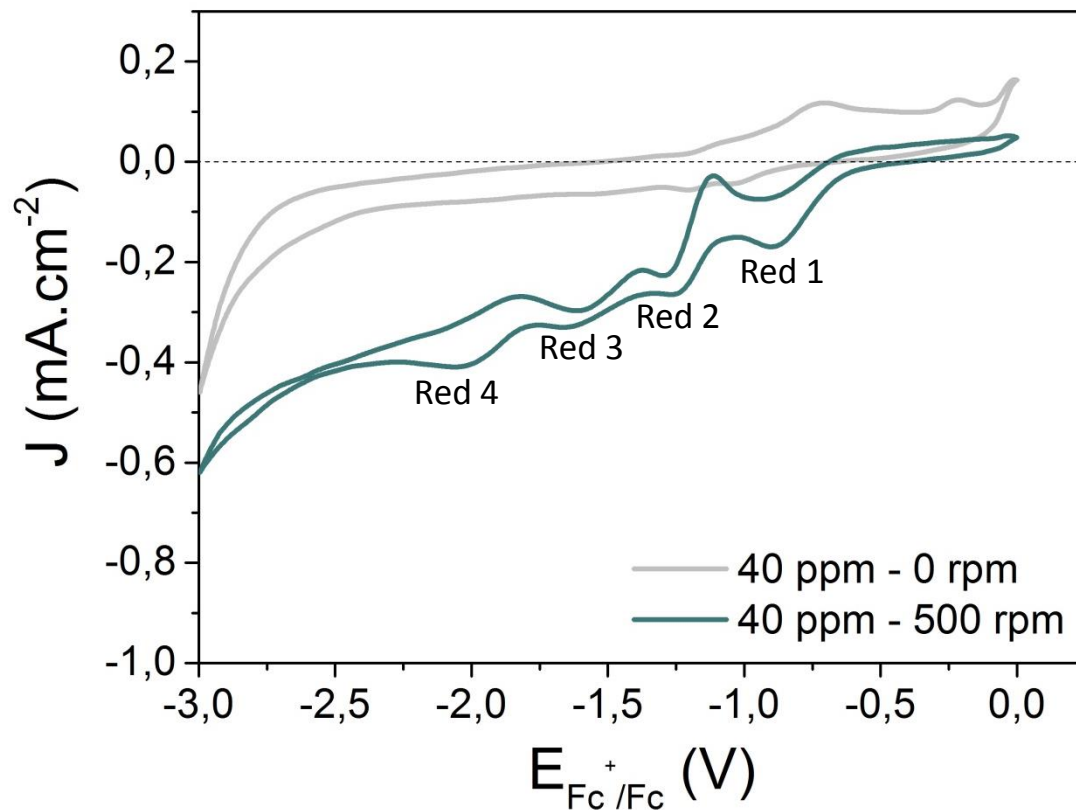
SOMMAIRE

L'électrochimie en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de terres rares ?



LE COMPORTEMENT CATHODIQUE

CONDITIONS ATMOSPHERIQUES SUR PAILLASSE



Pic	Potentiel (V _{Fc⁺/Fc})
Red 1	-0,9
Red 2	-1,3
Red 3	-1,6
Red 4	-2,0

Impuretés ? Eau ?
Oxygène ?

Fig. 4 Voltampérométries cycliques dans [BMPyr][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt. Dépendance de la vitesse de rotation de la RDE. Scan rate : 50mV.s⁻¹. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. Conditions atmosphériques 25°C.



LE COMPORTEMENT CATHODIQUE

CONDITIONS ATMOSPHERIQUES SUR PAILLASSE

- Comportement en présence d'eau

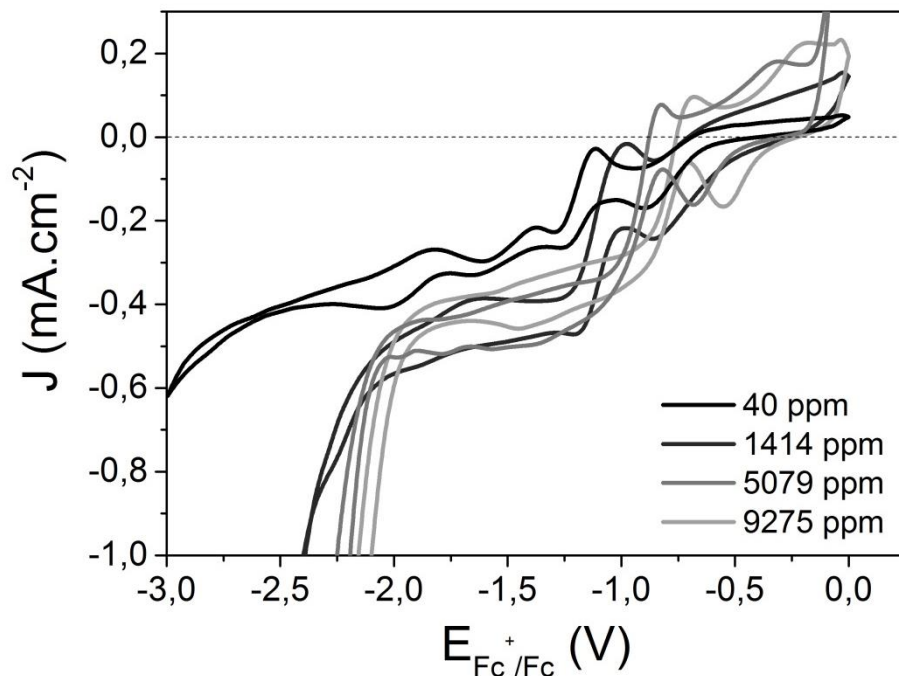


Fig. 5 Voltampérométries cycliques dans [BMPyr][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt en faisant varier la quantité d'eau dans le milieu.

Scan rate : 50mV.s⁻¹. 500rpm. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. Conditions atmosphériques 25°C.

Red 1 - non lié à la présence d'eau
Red 4 – lié à l'eau

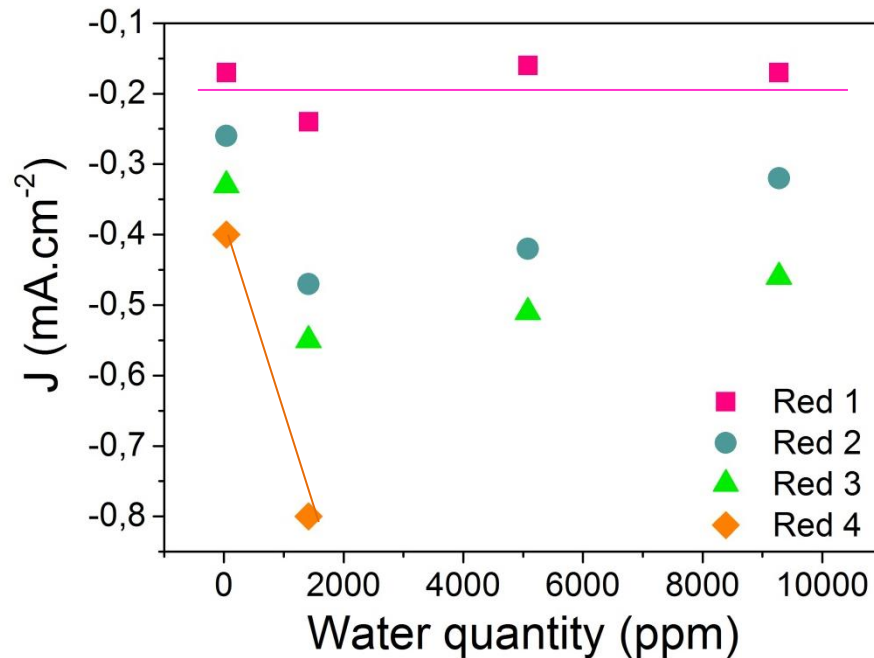
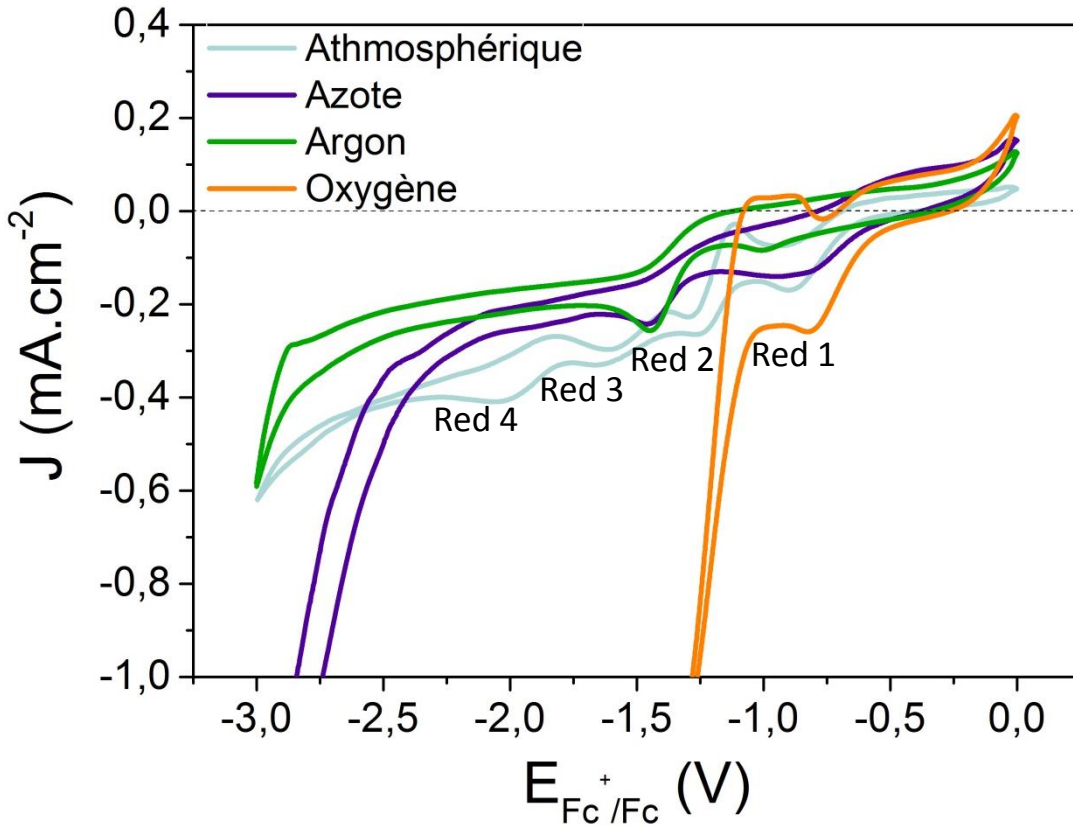


Fig. 6 Densité de courant des pics de réductions de la Fig 5 en fonction de la quantité d'eau dans le LI.



LE COMPORTEMENT CATHODIQUE

CONDITIONS ATMOSPHERIQUES SOUS GAZ



HYPOTHESES¹

Red 1 - adsorption O₂.

Red 2 - Réduction O₂ → O₂²⁻.

Red 3 - O₂ + H₂O + e⁻ → HO₂ + OH⁻.
(2HO₂ → O₂ + H₂O₂)

Red 4 - liée à l'eau

Sous argon

pic de réduction à -1,48 V & plateau de diffusion sans explication

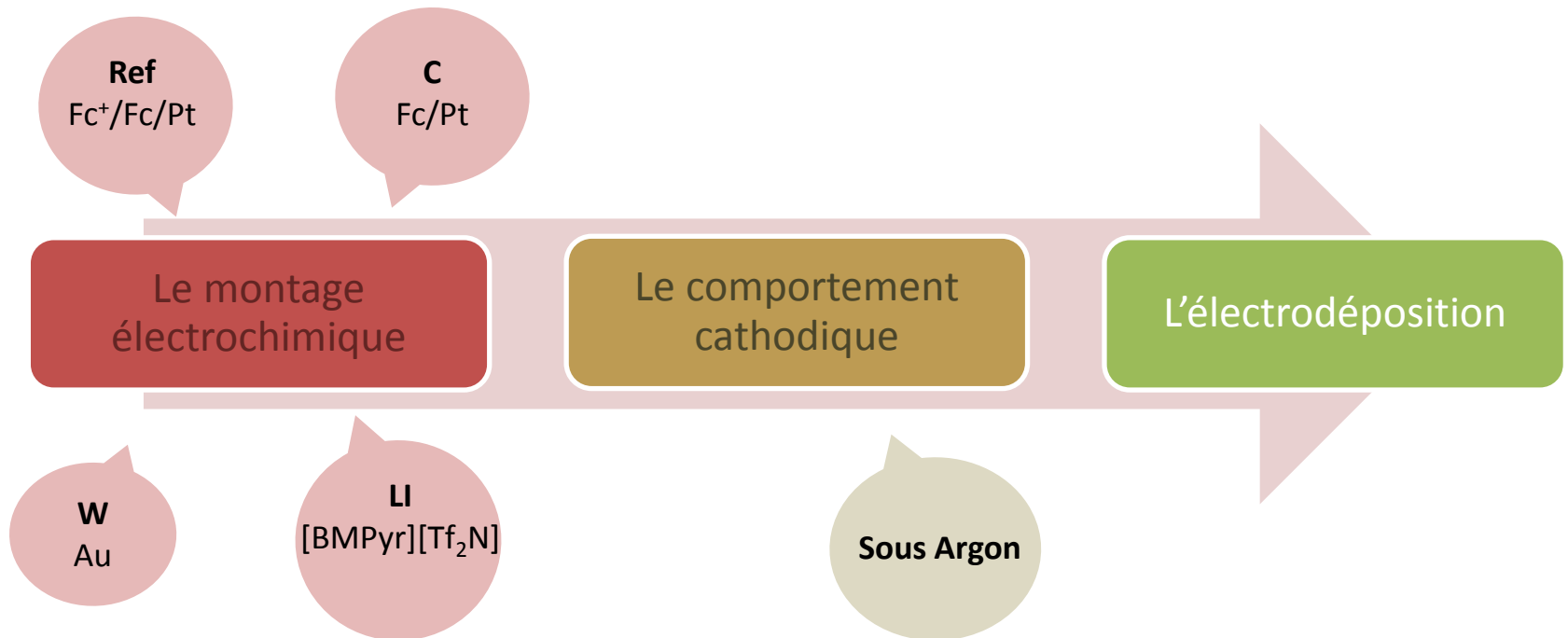
¹ S. Randström et al. " The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide". Electrochimica Acta 53 (2007) 1837

Fig. 7 Voltampérométries cycliques dans [BMPyr][Tf₂N] avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt sous différents gaz.
Scan rate : 50mV.s⁻¹. 500rpm. Référence : Fc⁺/Fc/Pt. 25°C.



SOMMAIRE

L'électrochimie en milieu liquide ionique pour l'électrodéposition de terres rares ?



LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

L'ÉLECTRODEPOSITION

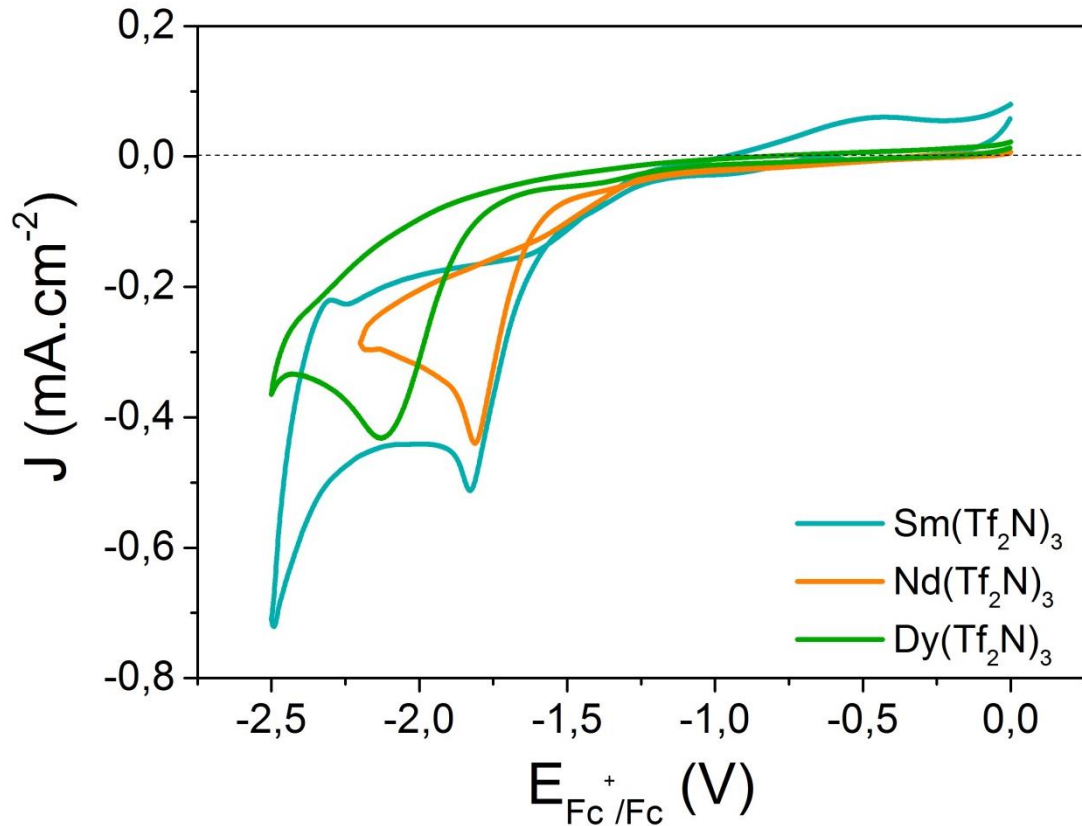


Fig. 8 Voltampérométries cycliques dans $[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt sous argon.

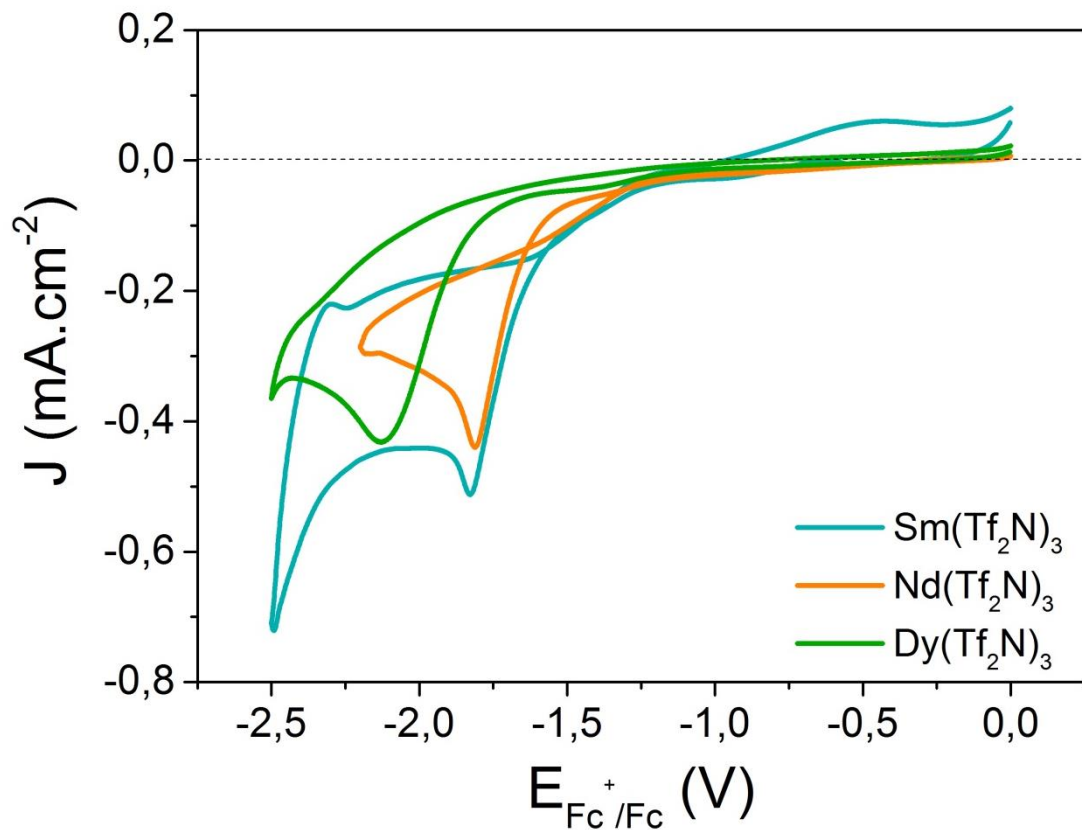
Scan rate : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 200rpm. Référence : $\text{Fc}^+/\text{Fc}/\text{Pt}$. 25°C .

Dépôts pendant 30min au potentiel de pic.

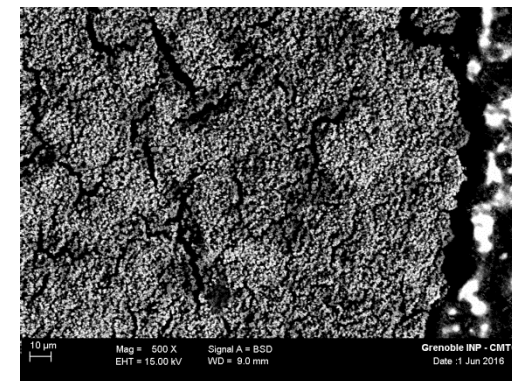


LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

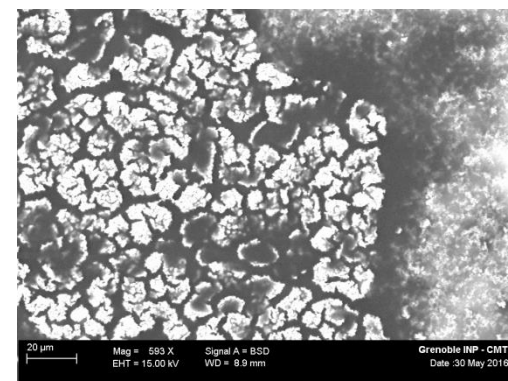
L'ÉLECTRODEPOSITION



Sm



Nd



Dy

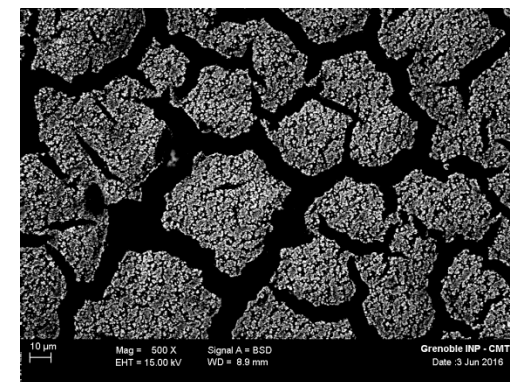


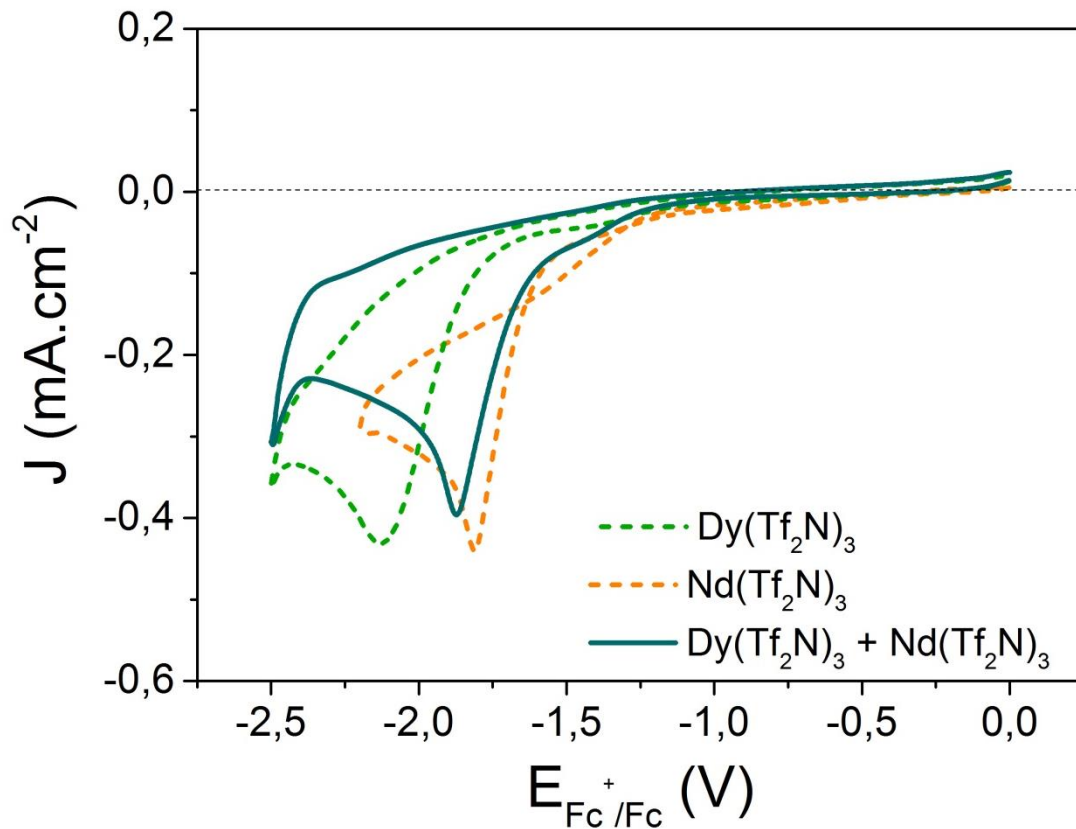
Fig. 8 Voltampérométries cycliques dans $[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt sous argon.

Scan rate : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 200rpm. Référence : $\text{Fc}^+/\text{Fc}/\text{Pt}$. 25°C .

Dépôts pendant 30min au potentiel de pic.

LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

L'ELECTRODEPOSITION DE 2 TERRES RARES



50% Nd & 50% Dy

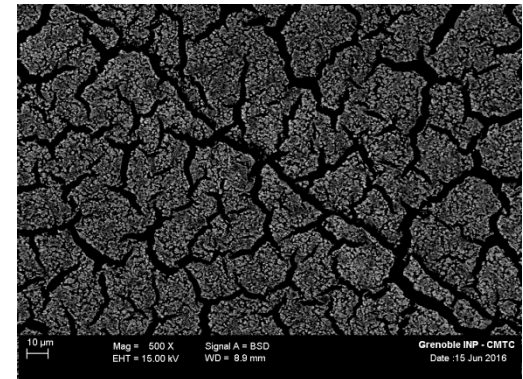


Fig. 9 Voltampérométries cycliques dans $[\text{BMPyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ avec une électrode de travail en Au (5mm) et une contre électrode en Pt sous argon.

Scan rate : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 200rpm. Référence : $\text{Fc}^+/\text{Fc}/\text{Pt}$. 25°C .



LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

PURETE DU DEPOT ?

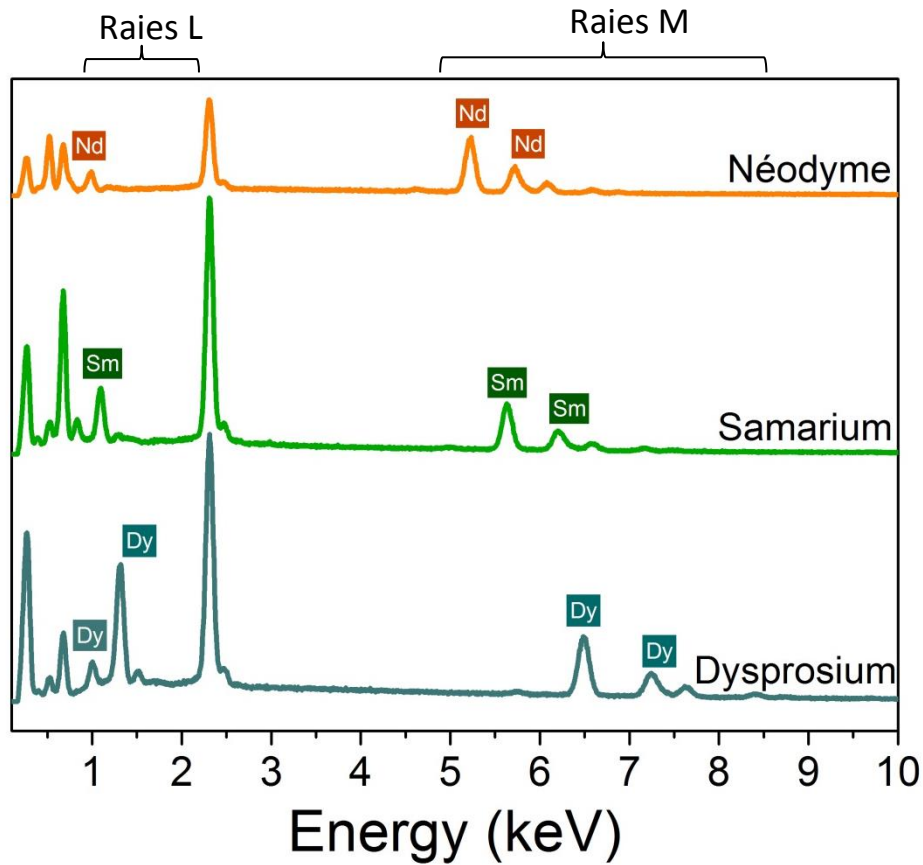


Fig. 10 EDX des surfaces de dépôts de Sm, Nd et Dy sur un plot d'au à 15keV de tension d'accélération sur un MEB FEG Ultra 55.



LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

PURETE DU DEPOT ?

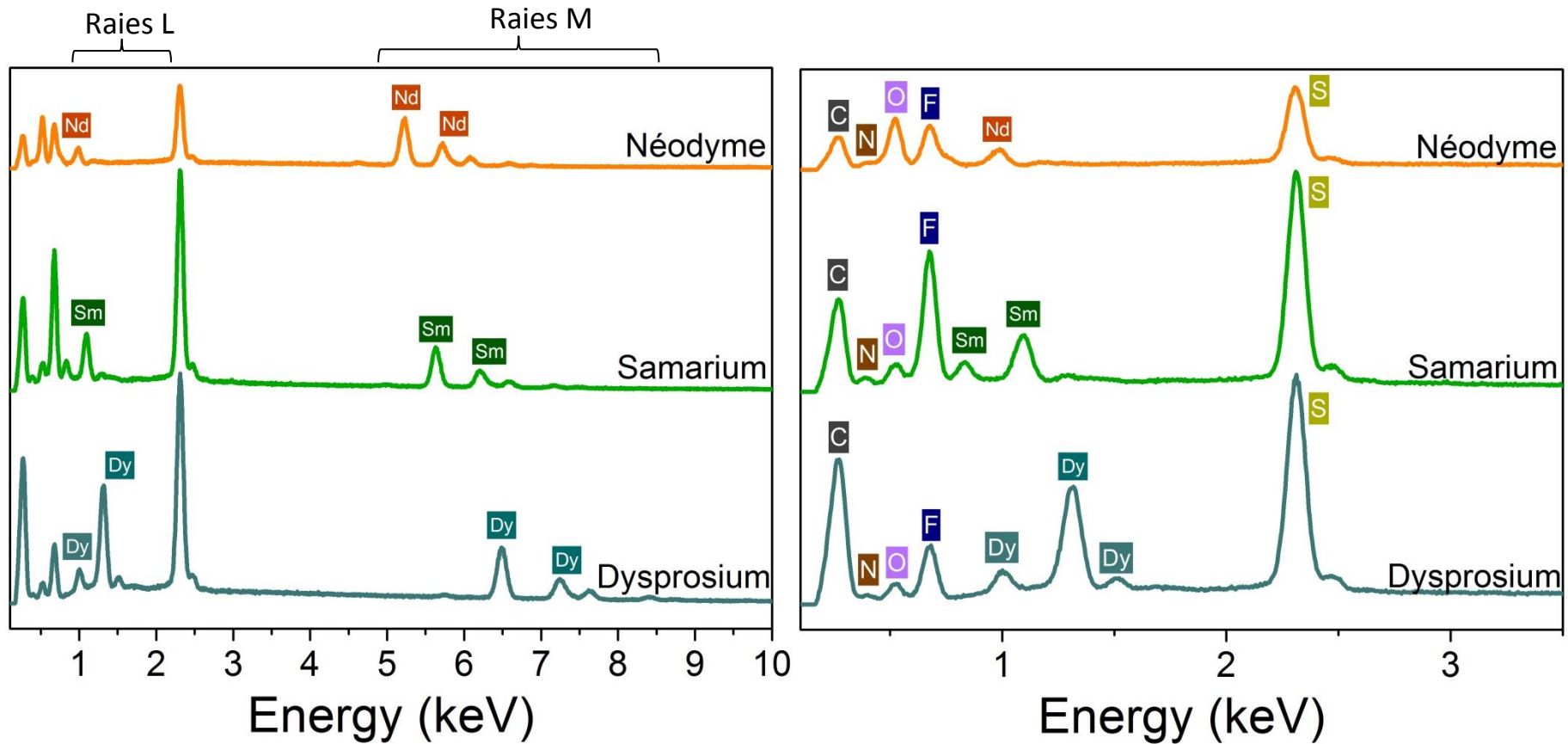


Fig. 10 EDX des surfaces de dépôts de Sm, Nd et Dy sur un plot d'Au à 15keV de tension d'accélération sur un MEB FEG Ultra 55.



LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

PURETE DU DEPOT ?

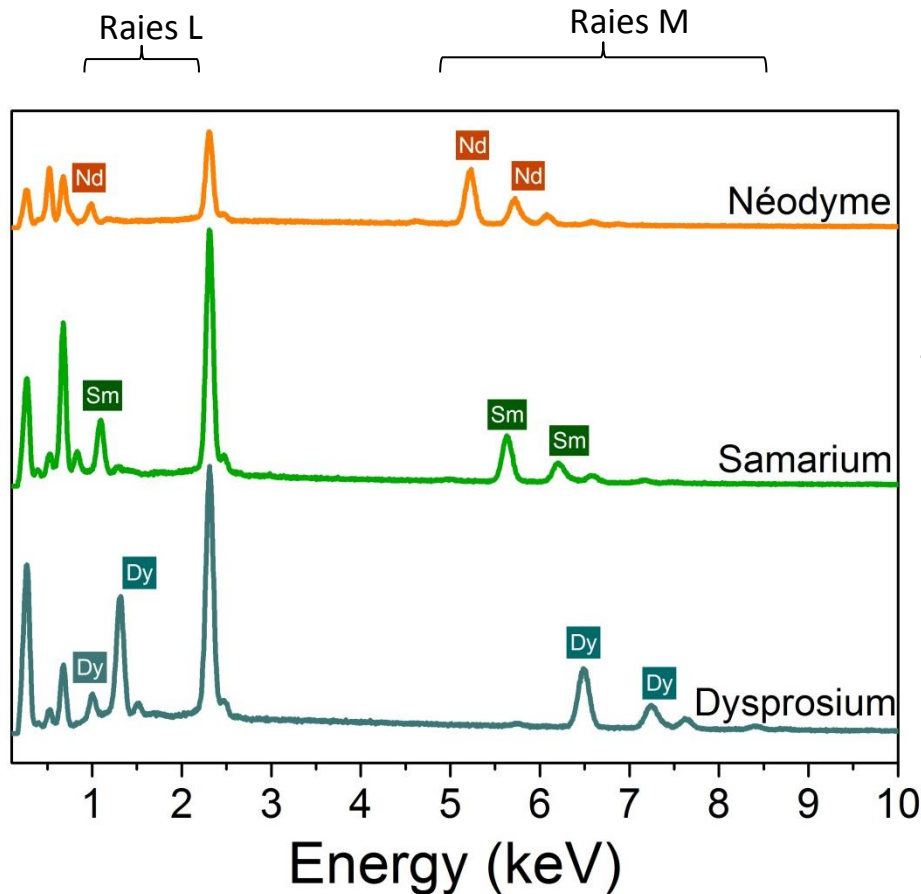


Fig. 10 EDX des surfaces de dépôts de Sm, Nd et Dy sur un plot d'au à 15keV de tension d'accélération sur un MEB FEG Ultra 55.

Eléments (%at)	Sm	Nd	Dy	Nd + Dy
REE	9	10	10	13 (7% Dy)
S	13	10	12	20
F	10	13	16	30
O	2	24	23	9
N	3	7	0	5
C	63	36	35	24

Fig. 11 Quantification EDX des éléments chimiques présents dans les dépôts de Sm, Nd et Dy.



LE RECYCLAGE DES TERRES RARES DES AIMANTS PERMANENTS

PURETE DU DEPOT ?

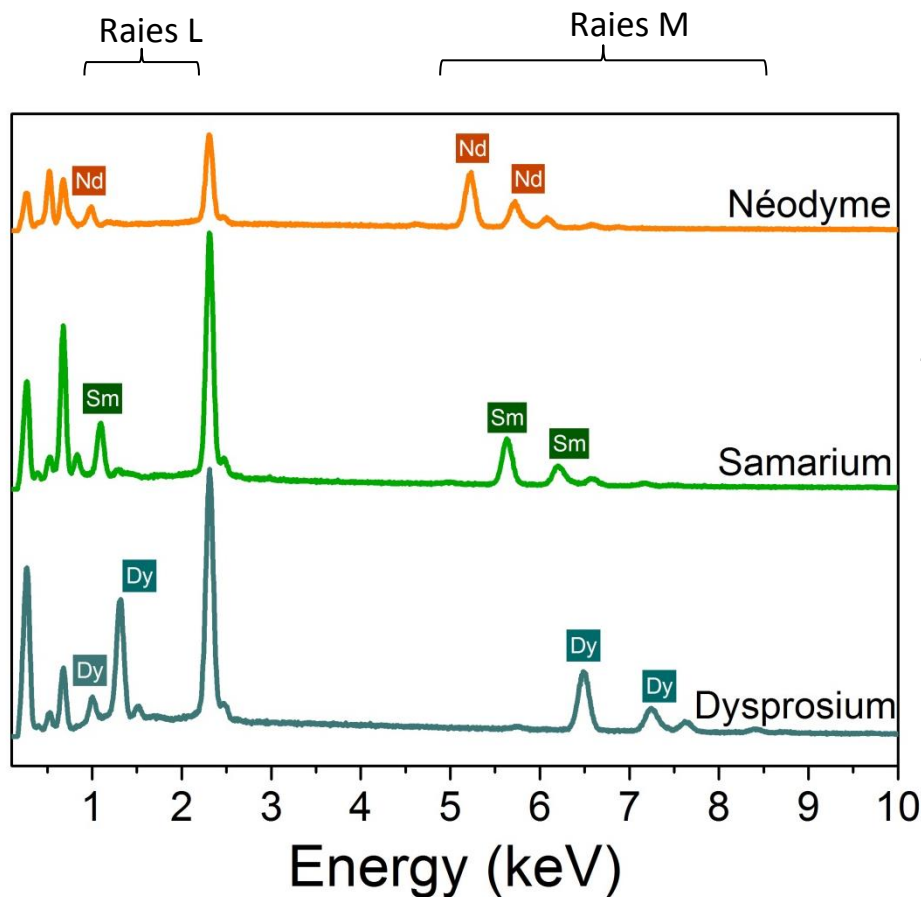


Fig. 10 EDX des surfaces de dépôts de Sm, Nd et Dy sur un plot d'au à 15keV de tension d'accélération sur un MEB FEG Ultra 55.

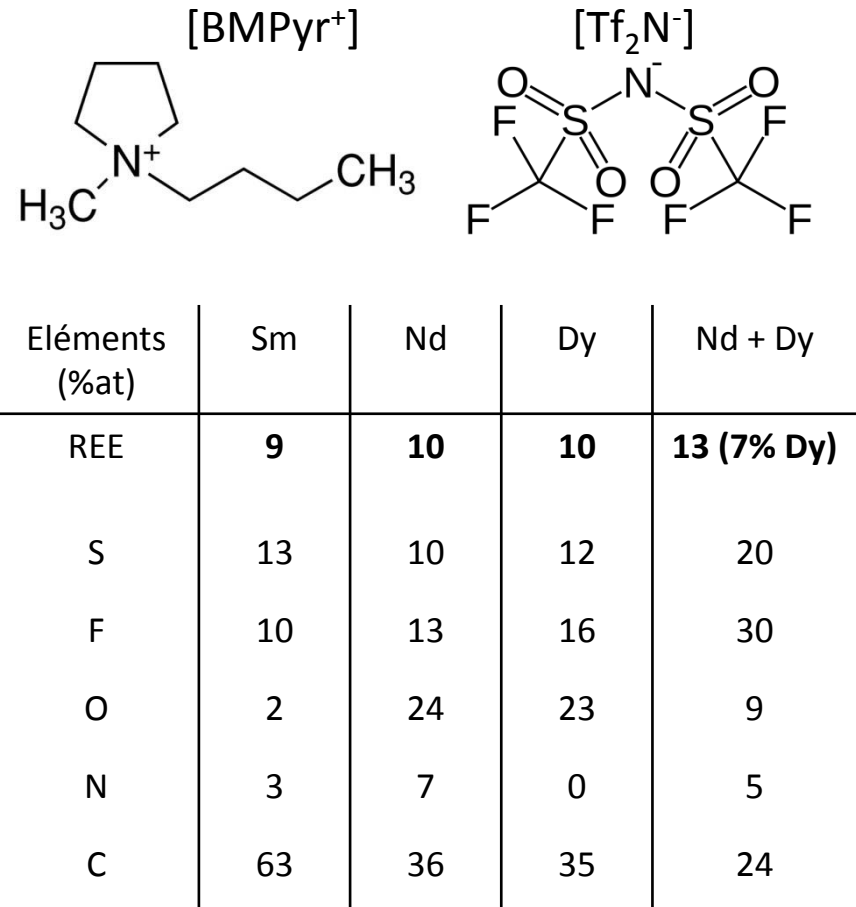


Fig. 11 Quantification EDX des éléments chimiques présents dans les dépôts de Sm, Nd et Dy.



CONCLUSION & PERSPECTIVES

- Montage électrochimique fiable : mesures reproductibles et comparables.
- Meilleure compréhension du comportement cathodique.
- Premiers dépôts de REE effectifs sur pailleasse.



CONCLUSION & PERSPECTIVES

- Montage électrochimique fiable : mesures reproductibles et comparables.
- Meilleure compréhension du comportement cathodique.
- Premiers dépôts de REE effectifs sur pailleasse.

Des résultats encourageants mais :

Pollution du dépôt
Réduction de l'anion ou du cation ?
Impureté ?
Mauvais nettoyage ?
Porosité ?

Adhérence du dépôt
Changer le matériau support

Mise en solution LI des aimants



CONCLUSION & PERSPECTIVES

- Montage électrochimique fiable : mesures reproductibles et comparables.
- Meilleure compréhension du comportement cathodique.
- Premiers dépôts de REE effectifs sur pailleasse.

Des résultats encourageants mais :

Pollution du dépôt
Réduction de l'anion ou du cation ?
Impureté ?
Mauvais nettoyage ?
Porosité ?

Adhérence du dépôt
Changer le matériau support

Mise en solution LI des aimants

MERCI DE VOTRE
ATTENTION :)

