

Sommaire.....	1
Introduction générale.....	5
Chapitre I - Les terres rares : vers une production autonome de l'Europe.....	9
I) Contexte économique et métaux stratégiques.....	10
I-1) Utilisation, consommation et approvisionnement	10
I-2) Situation européenne.....	12
I-2-a) Evaluation des ressources en terres rares.....	13
I-2-b) Mine urbaine et recyclage.....	14
II) Production de terres rares métalliques et application à Nd et Dy	15
II-1) Réduction métallothermique	15
II-1-a) Calciothermie	15
II-1-b) Lanthanothermie.....	17
II-1-c) Conclusion sur les procédés métallothermiques.....	17
II-2) Electrolyse en milieux sels fondus – précurseur halogéné.....	17
II-2-a) Précurseur chloré	18
II-2-b) Précurseur fluoré	20
II-2-c) Conclusion sur l'électrolyse de précurseur halogéné.....	21
II-3) Electrolyse en milieux sels fondus – précurseur oxyde	22
II-3-a) Précurseur oxyde insoluble : procédés FFC et OS	22
II-3-b) Précurseur oxyde soluble : procédé de type Hall-Héroult	23
II-3-c) Conclusion sur l'électrolyse d'un précurseur oxyde.....	26
III) Points clés pour l'optimisation du procédé de production de Nd	26
III-1) Solubilité des oxydes et formation de boues dans LiF-NdF ₃	27
III-2) Réactions anodiques et effet d'anode	28
III-3) Production et récupération du métal	29
IV) Conclusions.....	30
Références	32

Chapitre II - Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyses.....37

I) Dispositifs expérimentaux.....	38
I-1) Montage expérimental	38
I-1-a) Le Four	38
I-1-b) La cellule de travail et le creuset.....	39
I-2) Les électrodes.....	40
I-2-a) Electrode de travail	40
I-2-b) Electrode auxiliaire.....	41
I-2-c) Electrode de quasi-référence	41
I-3) Les collecteurs	41
I-3-a) Le collecteur de métal	41
I-3-b) Le collecteur de gaz.....	42
I-4) Le mélangeur de gaz	43
II) Sels et oxydes.....	44
II-1) Le solvant	44
II-2) Les solutés	44
III) Techniques d'analyses	44
III-1) Méthodes d'analyses électrochimiques	44
III-1-a) La voltammétrie à vague carrée (SWV)	44
III-1-b) Chronopotentiométrie et chronopotentiométrie inverse	46
III-2) Spectrométrie IR	43
III-3) Analyseur d'oxygène solide.....	47
III-4) Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
Références	48

Chapitre III - Gestion des ajouts de Nd_2O_3 : mesure rapide et *in-situ* de la teneur en Nd_2O_3 et détermination de la solubilité49

I) Méthode d'analyse rapide et <i>in-situ</i> pour le dosage des oxydes	51
I-1) Matériaux d'électrode pour l'étude du système $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	52
I-2) Domaine d'application de la SWV	53
I-3) Détermination de l'espèce électroactive étudiée.....	54
I-3-a) Etude comparative des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$	55
I-3-b) Etude comparative des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$	56
II) Mesure de la teneur en Nd_2O_3 et détermination de la solubilité	59
II-1) Mesure de la teneur en Nd_2O_3	59
II-2) Détermination de la solubilité (S) de Nd_2O_3 par SWV.....	60
II-2-a) Détermination de la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 à 850 °C	60
II-2-b) Influence de la température sur la solubilité de Nd_2O_3	61
III) Conclusion	63
Références	64

Chapitre IV - Gestion de l'anode : étude des réactions d'oxydation du carbone....65

I) Mise en œuvre de l'analyse des gaz	66
I-1) Qualification du montage expérimental	67
I-1-a) Etalonnage du spectromètre IR pour le $\text{CO}_{2(g)}$	68
I-1-b) Régime transitoire et régime permanent	69
I-2) Bilan sur la production de $\text{CO}_{2(g)}$	70
I-3) Production et adsorption des CF_x sur anode en carbone	71
I-3-a) Détection des CF_x par spectroscopie IR.....	71
I-3-b) Mise en évidence du phénomène d'adsorption / désorption des CF_x sur carbone.....	72
II) Etude de la formation de $\text{CF}_{x(g)}$	73
II-1) Méthode de mesure de <i>ilim02</i> —	74
II-2) Influences des paramètres opératoires	76
II-2-a) Influence de la teneur en oxyde.....	76
II-2-b) Influence de la température	77
II-2-c) Influence du matériau d'anode	78
III) Conclusion	82
Références	84

Chapitre V : Rendement de production de Nd et changement d'échelle.....	85
I) Etude du rendement de production.....	86
I-1) Détermination du rendement faradique (η_F).....	87
I-1-a) Application de la méthode au système LiF-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃	87
I-1-b) Influence de la densité de courant cathodique.....	88
I-2) Taux de récupération du métal (η_{Recup}).....	90
II) Changement d'échelle	91
II-1) Dimensionnement de l'installation	92
II-1-a) Masse de solvant LiF-NdF ₃ utilisée	92
II-1-b) Dimensionnement de la cathode et du collecteur de métal.....	93
II-1-c) Teneur en oxyde et système anodique	93
II-1-d) Système d'alimentation en oxyde.....	95
II-1-e) Synthèse des conditions expérimentales	96
II-2) Suivi et résultats de l'électrolyse	97
II-2-a) Suivi de l'électrolyse.....	97
II-2-b) Analyse des systèmes cathodique et anodique	99
III) Conclusion.....	105
Références	108
 Conclusions générales et perspectives.....	 109
Conclusions générales	110
Perspectives	115
Références	122
 ANNEXE.....	 123
ANNEXE : Dosage des oxydes par SWV dans LiF-DyF ₃	124

Introduction générale

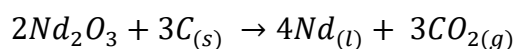
Les terres rares sont un ensemble de 17 métaux aux propriétés similaires comprenant le scandium, l'yttrium et l'ensemble des lanthanides. Ces éléments sont principalement utilisés dans des domaines tels que l'automobile, l'énergétique et l'électronique.

Avec le développement des énergies renouvelables et des nouvelles technologies ces deux dernières décennies, la consommation en terres rares sous la forme d'oxyde ne cesse d'augmenter atteignant 240 kilotonnes en 2020. La majorité de la production mondiale de terres rares (entre 80 à 90%) est assurée par la Chine depuis le début des années 2000. Cette hégémonie du marché se traduit par une forme d'instabilité des prix et d'insécurité en terme d'approvisionnement.

En Europe, les terres rares sont identifiées comme des ressources critiques pour l'économie. Une faible concentration en terres rares dans les sols et l'important coût écologique nécessaire au développement d'exploitations minières orientent alors la recherche vers le recyclage de ces éléments.

Dans ce contexte, entre 2015 et 2019, le programme européen REE4EU¹ a eu pour objectif d'étudier la mise en œuvre d'une chaîne de recyclage du néodyme contenu dans des aimants permanents en fin de vie. Les travaux réalisés ont permis de recycler le néodyme sous la forme d'oxyde Nd₂O₃ qui peut par la suite être converti en Nd métal par métallothermie ou électrolyse.

Le procédé retenu pour la production de Nd métal à partir de Nd₂O₃ est un procédé d'électrolyse analogue au procédé Hall-Héroult utilisé pour la production de l'aluminium primaire. Dans ce procédé, l'oxyde est dissous dans un mélange fondu LiF-NdF₃ à une température supérieure au point de fusion du néodyme métallique (1016 °C). Le métal est ainsi produit sous forme liquide sur une cathode inerte en molybdène et récupéré par décantation, tandis qu'une anode en carbone est oxydée en CO_{2(g)} selon la réaction globale suivante :



La production de néodyme métallique à partir d'oxydes issus du recyclage d'aimants a ainsi été démontrée, néanmoins diverses problématiques sont apparues :

- une pollution du métal due à la formation de boues denses liées à la teneur en Nd₂O₃ dans le milieu,
- la production de gaz indésirables à l'anode tel que CO_(g) ou CF_{x(g)} qui provoquent de fortes surtensions (entre les électrodes) jusqu'à ce que le courant ne puisse plus circuler (effet d'anode),

¹ REE4EU : Rare Earth Element for Europe

- des rendements de production en métal variant fortement avec notamment une récupération parfois difficile du métal produit.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité du programme REE4EU et ont été réalisés au sein du *Laboratoire de Génie Chimique* (LGC) en partenariat avec le *Stiftelsen for Industriell og Teknisk Forskning*² (SINTEF) en Norvège.

L'objectif a été d'optimiser la production de néodyme métal par électrolyse en milieux fluorures fondus à partir de son oxyde et d'en déterminer les conditions opératoires optimales.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres dont le premier situe le contexte économique et scientifique dans lequel cette thèse a été réalisée. Les raisons qui ont amené à choisir un procédé d'électrolyse en milieux fluorures fondus y sont notamment présentées.

Le deuxième chapitre est une description du matériel mis en œuvre pour l'étude des milieux fluorures fondus à haute température, ainsi que des démarches expérimentales et des techniques qui ont été employées.

Le Chapitre III présente la mise en place d'un outil d'aide au pilotage des ajouts de Nd_2O_3 qui sont destinés à assurer la réaction anodique, tout en évitant la formation de boues denses lorsque la solubilité de l'oxyde est dépassée. Il y est développée une méthode de dosage rapide et *in-situ* des oxydes dissous dans LiF-NdF_3 (77-23% molaire).

La méthode mise en œuvre est basée sur la technique électrochimique de voltammétrie à vague carrée (SWV). La première étape de cette étude a été de déterminer la forme solubilisée des oxydes dissous dans LiF-NdF_3 . La méthode de dosage a ensuite été établie en réalisant des ajouts contrôlés de Nd_2O_3 . La solubilité de Nd_2O_3 dans l'eutectique LiF-NdF_3 (77-23% molaire) entre 850 et 1050 °C a finalement été déterminée par SWV et vérifiée à l'aide d'un analyseur d'oxygène solide.

Dans le Chapitre IV, l'objectif a été de déterminer les conditions opératoires pour lesquelles seul $\text{CO}_{2(g)}$ est produit à l'anode, évitant ainsi la production de $\text{CF}_{x(g)}$ qui conduit à un blocage de l'électrode (effet d'anode). Pour cela, les réactions d'oxydation du carbone dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ont été étudiées entre 850 et 1050 °C.

² En norvégien, SINTEF signifie « fondation pour la recherche scientifique et industrielle ».

Comme les produits de réaction attendus sont gazeux ($\text{CO}_{(\text{g})}$, $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{CF}_{\text{x}(\text{g})}$), un système d'extraction des gaz anodiques a été développé, avec pour rôle de récupérer les gaz sans en modifier la nature.

Afin de déterminer les réactions ayant lieu à l'anode, l'analyse qualitative des gaz a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IR, ce matériel a été également étalonné pour analyser quantitativement le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ produit.

En couplant cette méthode d'analyse avec la technique de la voltammétrie à l'état stationnaire, les conditions pour lesquelles seul $\text{CO}_{2(\text{g})}$ est produit ont alors été plus précisément déterminées en fonction de la teneur en Nd_2O_3 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ entre 850 et 1050 °C.

Un dernier chapitre est dédié à l'optimisation du rendement de production de néodyme métallique. Une première approche consiste à étudier l'influence de la densité de courant sur le rendement faradique en utilisant une méthode basée sur la technique de la chronopotentiométrie inverse. Les résultats sont ensuite comparés avec des rendements obtenus par électrolyse afin d'évaluer l'influence de la densité de courant sur la récupération du métal.

En fin de chapitre, les données obtenues lors des études précédentes ont été utilisées pour mettre en œuvre une électrolyse à plus grande échelle afin de produire une quantité de métal significative (~100 g) : l'objectif étant d'évaluer l'influence du changement d'échelle sur l'opérabilité du procédé et sur la production de néodyme métallique.

- Chapitre I -

Les terres rares : vers une production autonome de l'Europe

Cette thèse traite de métaux d'intérêt nommés terres rares et plus particulièrement de l'optimisation d'un procédé pyrochimique permettant la production de néodyme métallique à partir de son oxyde.

Au cours de ce chapitre sont présentées l'importance économique des terres rares, ainsi que leur production dans le monde, afin de comprendre la situation de l'Europe vis-à-vis de ces éléments.

Par la suite, les divers procédés qui ont été étudiés pour la production de terres rares métalliques, tels que la métallothermie et les procédés d'électrolyse en milieux sels fondus, sont développés.

Un intérêt particulier est porté sur le procédé actuellement utilisé dans l'industrie pour la production de néodyme métallique : l'électrolyse en milieu fluorures fondus avec ajouts d'oxyde soluble. L'optimisation de points spécifiques de ce procédé est développée en fin de chapitre.

I) Contexte économique et métaux stratégiques

Cette première partie situe le contexte dans lequel a été réalisée cette étude. Elle présente les terres rares et leurs applications dans divers domaines de l'industrie, mais aussi le positionnement de l'Europe vis-à-vis de son indépendance et de ses capacités de production de terres rares.

I-1) Utilisation, consommation et approvisionnement

Le terme de terres rares désigne 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium ainsi que l'ensemble des lanthanides. Ils sont au cœur de nombreuses applications industrielles depuis la fin du XX^{ème} siècle [1–5] :

- Automobiles et transports (freins, enceintes, pots catalytiques, etc.)
- Energies et moteurs (turbines, alternateurs, batteries, etc.)
- Nouvelles technologies (écrans, condensateurs, etc.)
- Céramiques

La principale utilisation du néodyme concerne les aimants permanents néodyme-fer-bore ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) auxquels peuvent être ajoutés 3 à 6 % massique de dysprosium pour élargir la gamme d'utilisation en température.

En deux décennies, le développement de nouvelles technologies et des énergies renouvelables a entraîné une croissance de la consommation en terres rares, la production annuelle d'oxyde passant

de 130 kt en 2010 à 240 kt en 2020 [3, 6–8]. La *figure I-1* représente les principaux pays producteurs de terres rares sur la période de 2014 à 2019 [7].

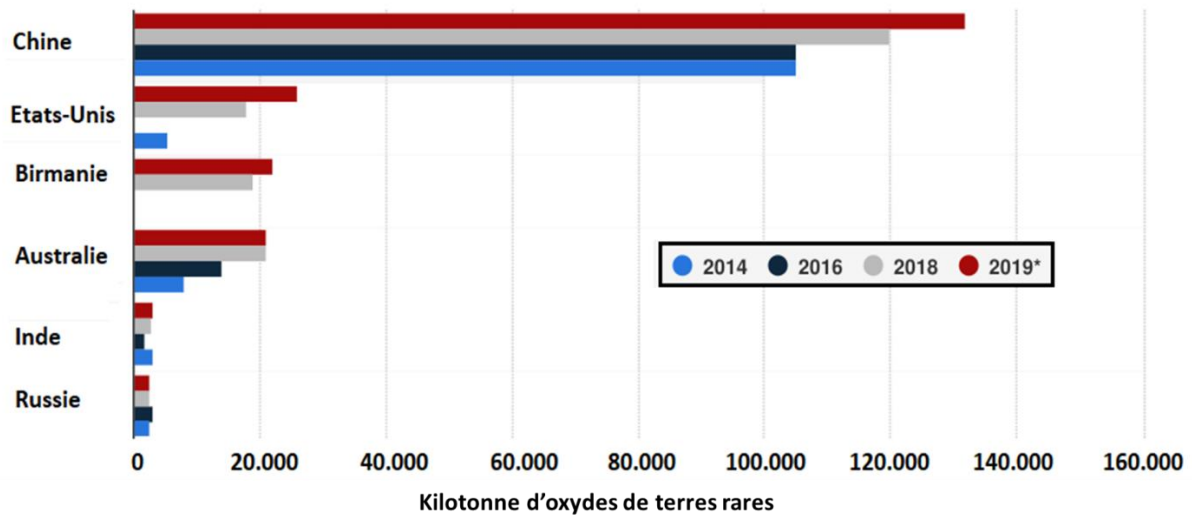


Figure I- 1 : Evolution de la production de terres rares dans le monde entre 2014 et 2019 [7]

La production mondiale est majoritairement réalisée en Chine depuis les années 2000 et atteint 90% en 2017, elle est de 61% en 2019. Cette baisse s'explique par un développement de mines dans des pays tels que les Etats-Unis, la Birmanie ou l'Australie, néanmoins ces pays n'exportent pas leur production [8, 9].

En 2011, le marché chinois a augmenté les taxes d'exportation d'éléments de terres rares tout en réduisant les volumes vendus, déclenchant ainsi une forte hausse des prix. La *figure I-2* représente l'évolution du prix des terres rares sur la période 2005 - 2018 [10]. Pour le néodyme, qui correspond à environ 20% du marché des terres rares sous forme métallique, le prix a été multiplié par 9.

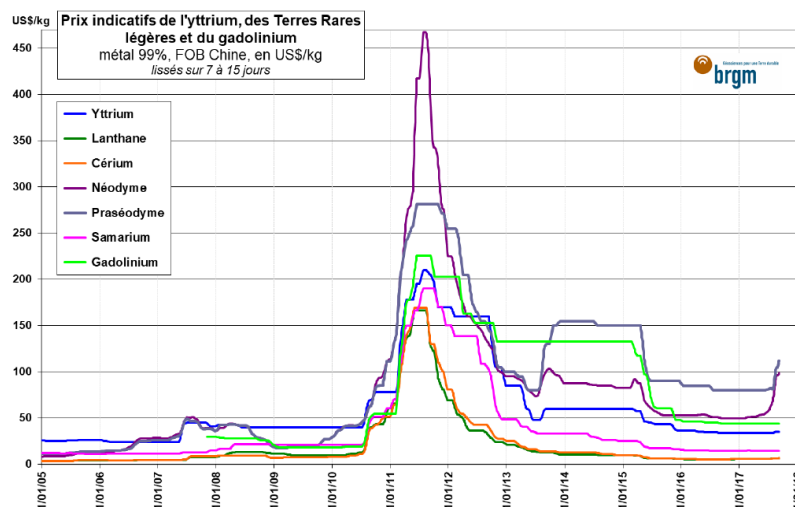


Figure I- 2 : Prix de diverses terres rares sous forme métallique entre 2005 et 2017 en US\$/kg [10]

Le contrôle du marché par la Chine crée une forme d'insécurité d'approvisionnement pour l'ensemble de la chaîne industrielle utilisant les terres rares, ce qui se traduit par une difficulté à maîtriser les coûts de production.

I-2) Situation européenne

Dans ce contexte, la Commission Européenne a identifié les terres rares comme étant des ressources stratégiques dites critiques. Ces ressources sont définies comme étant d'une importance économique majeure de par leurs nombreuses applications et haut risque d'approvisionnement. La liste des matières concernées en 2020 est disponible sur le site de la Commission Européenne, la figure I-3 est une représentation graphique d'éléments critiques et surveillés en 2017 [8].

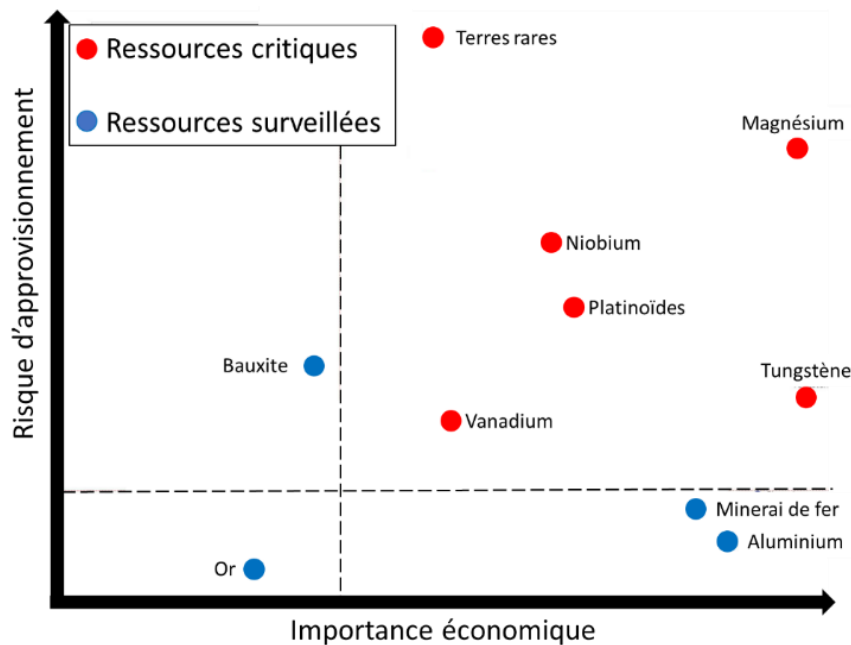


Figure I- 3 : Schéma représentatif de la criticité de matière première en 2017 [8]

Les terres rares présentent un très grand risque d'approvisionnement au regard des autres ressources critiques. Le principal enjeu pour l'Europe est alors d'être moins dépendante en terme de production pour assurer ses besoins industriels et économiques. Pour cela, des études approfondies sur la richesse du sol européen ont été menées.

I-2-a) Evaluation des ressources en terres rares

Le sol européen présente de nombreux sites miniers contenant des terres rares, ces sites ont été recensés par le programme européen EURARE (*figure I-4*) [11, 12].

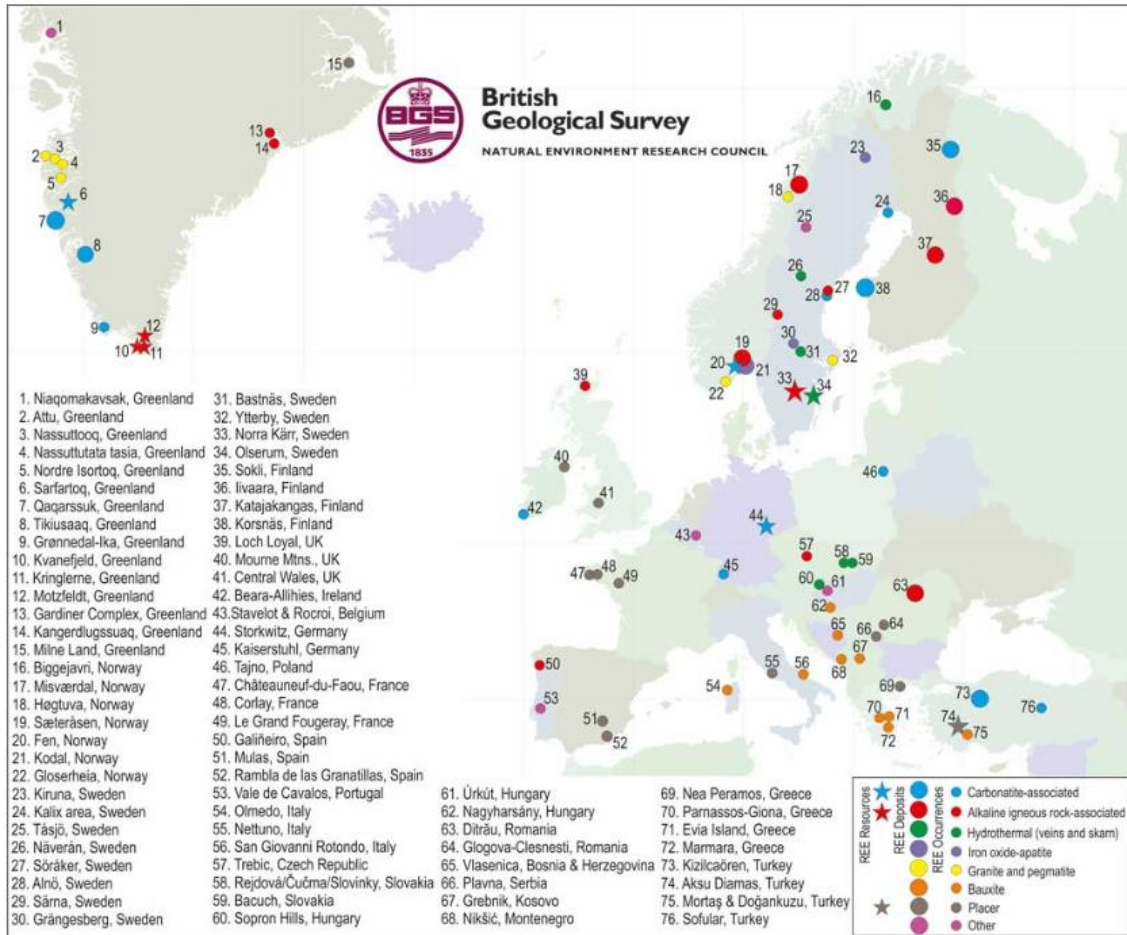


Figure I- 4 : Carte des gisements et occurrences de terres rares en Europe issue des travaux financés par le programme européen EURARE (2017) [11]

Ces études ont montré que la richesse en terres rares du sol est principalement constituée d'occurrences ne permettant pas la rentabilité d'une exploitation directe. Certains sites à grand tonnage déjà industrialisés pour d'autres ressources, par exemple la bauxite³ extraite sur les pourtours des mers Méditerranée et Adriatique, contiennent du lanthane, du cérium et du néodyme en concentrations suffisantes pour être exploités comme sous-produits.

Des gisements suffisamment concentrés en terres rares pour envisager une exploitation minière directe existent néanmoins dans les pays scandinaves, en Finlande ainsi qu'au Groenland.

Bien que les prospections sur la richesse en terres rares du sol européen se poursuivent [13, 14], les coûts environnementaux et industriels de telles extractions minières doivent être pris en

³ Bauxite : minerai extrait pour la production d'aluminium

considération. En effet, l'extraction de minerai de terres rares requiert beaucoup d'énergie et d'eau. Le rejet des eaux usées engendre une acidification et eutrophisation de l'environnement, ainsi que la génération d'un grand volume de déchets contenant des produits radioactifs tels que le thorium. Par exemple, l'extraction et la purification de 1 kg d'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) produit en Australie nécessite au total 743 MJ d'énergie diverses (électricité, fuel, etc.), 1,23 m³ d'eau pour une empreinte carbone équivalente à 38,5 kg de CO_2 [15, 16] ; à cela doivent s'ajouter les coûts supplémentaires de conversion en métal. A titre de comparaison, la production d'aluminium et de titane métallique requièrent respectivement 211 MJ/kg et 361 MJ/kg, pour une empreinte carbone de 22,4 et 35,7 kg CO_2 /kg de métal [17]. Il est donc plus coûteux d'un point de vue environnemental d'extraire et de purifier de l'oxyde de terres rares que de produire des métaux usuels de l'industrie tels que l'aluminium ou le titane.

I-2-b) Mine urbaine et recyclage

Une alternative permettant de limiter le recours aux exploitations minières est de recycler les terres rares contenues dans les produits en fin de vie. Cette source de matières premières est appelée mine urbaine. Actuellement, les déchets contenant des terres rares (électronique, électro-ménager, batteries, etc.) sont exportés principalement dans des pays d'Asie, comme la Chine, la Birmanie ou l'Inde [18].

Plusieurs travaux ont été menés pour évaluer la faisabilité technologique et économique du recyclage de sources de Lanthanides en France et en Europe comme par exemple :

- la récupération du lanthane contenu dans les alliages Ni-La des batteries rechargeables Ni-MH⁴ provenant de véhicules hybrides (ANR REPUTER) [19],
- la récupération du néodyme et du dysprosium des aimants permanents néodyme-fer-bore utilisés par exemple à raison d'une tonne de terres rares pour une éolienne offshore de 7 MW (programme REE4EU) [20, 21]

En accord avec la politique de l'Union Européenne sur le développement durable et la minimisation de l'impact environnemental, le recyclage des terres rares est alors privilégié.

⁴ Ni-MH : batterie nickel-hydrure métallique

II) Production de terres rares métalliques et application à Nd et Dy

Les oxydes de terres rares, provenant de minerais ou du recyclage de la mine urbaine, peuvent être convertis sous forme métallique par deux familles de procédés. D'une part les procédés métallothermiques et d'autre part les procédés d'électrolyse en milieux sels fondus à partir de précurseurs halogénés ou oxydes. Un intérêt est porté principalement au cas de la production de néodyme et également de dysprosium.

II-1) Réduction métallothermique

La réduction métallothermique consiste à réduire spontanément un élément (oxyde ou halogénure) par un métal réactif. La réaction est effectuée dans des réacteurs hermétiques en tantale chauffés à des températures comprises entre 700 et 1500 °C [5, 22–26]. La réaction globale de ce genre de procédé est la suivante :



avec REX_n le composé de terres rares à réduire (oxyde, chlorure ou fluorure), M le métal réducteur, RE la terre rare produite et $MX_{n/i}$ le sous-produit de réaction.

Historiquement Li, Na et Mg étaient utilisés comme métaux réducteurs mais sont maintenant désuets, les procédés associés ne sont donc pas développés par la suite. Seule l'utilisation de Ca et La subsiste aujourd'hui.

II-1-a) Calciothermie

La calciothermie est basée sur le procédé Ames pour l'uranium [27] et permet la production de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu et Y métalliques. Un oxyde ou halogénure de terres rares est introduit avec un excès de calcium dans le réacteur, les réactions associées sont présentées dans le *Tableau I-1*.

Précurseur	Réaction associée
RE_2O_3	$3Ca + RE_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2RE$ (I-2)
$RECl_3$	$\frac{3}{2}Ca + RECl_3 \rightarrow \frac{3}{2}CaCl_2 + RE$ (I-3)
REF_3	$\frac{3}{2}Ca + REF_3 \rightarrow \frac{3}{2}CaF_2 + RE$ (I-4)

*Tableau I- 1: Réactions calciothermiques pour divers composés de terres rares
avec RE = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu ou Y.*

La réduction des oxydes par calciothermie se fait en phase liquide et conduit à la formation d'un oxyde de calcium solide dont la température de fusion est élevée (2572 °C). La terre rare métallique produite est alors dispersée dans la matrice réactionnelle, principalement composée d'oxyde de calcium ; les rendements sont de l'ordre de 80% [28, 29]. Pour simplifier la récupération des métaux de terres rares dont la densité varie entre 4,5 et 10, des milieux réactionnels liquides dont les densités sont comprises entre 2 et 3 ont été sélectionnés. Deux principales méthodes existent pour obtenir un milieu réactionnel liquide :

- l'utilisation d'un solvant

D'après les travaux de *Sharma et al.* [30], l'utilisation d'un solvant $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (70-30 % mass.) permet de réduire un oxyde de terre rare (Nd_2O_3) par calciothermie à l'état liquide entre 710 et 790 °C. Le métal produit sous forme de particules solides décante puis est séparé du milieu réactionnel par l'utilisation d'une nappe de Zn en formant un alliage Zn-Nd liquide. Le rendement du procédé est de l'ordre de 95%. Zn est ensuite séparé par distillation sous vide à 900 °C et Nd est obtenu avec une pureté supérieure à 99%. Cette méthode engendre cependant un grand volume de déchets dus à la quantité de solvant utilisé et nécessite une étape de séparation supplémentaire.

- l'halogénéation préalable de l'oxyde de terre rare

Cette autre méthode consiste à chlorer ou fluorer en amont l'oxyde de terre rare pour obtenir respectivement RECl_3 ou de REF_3 . Ces composés réagissent ensuite avec le calcium métallique formant alors du CaCl_2 ou CaF_2 dont les températures de fusion (respectivement 772 et 1418 °C) permettent d'obtenir un mélange réactionnel liquide en limitant l'ajout d'additifs (10-20% massique). Les rendements de production sont de l'ordre de 95% pour la réduction des composés chlorés et entre 97% et 99% pour les composés fluorés [28, 29, 31, 32].

Ce traitement préalable nécessite l'utilisation d'acide fluorhydrique concentré dans le cas d'une fluoration et d'un mélange de chlorure d'ammonium concentré dans le cas d'une chloration :



L'utilisation de grandes quantités de produits chimiques, et notamment d'acides concentrés, représente le grand inconvénient de cette méthode.

II-1-b) Lanthanothermie

L'autre métal couramment utilisé pour la métallothermie est le lanthane, un des éléments les plus réducteurs de la famille des lanthanides. Toutefois ce procédé est réservé aux petites productions de haute pureté. La lanthanothermie est basée sur le procédé Pidgeon, pour la production de magnésium [33]. Les éléments Sm, Eu, Tb et Yb sont produits ainsi à partir de leurs oxydes à des températures de l'ordre de 1200 °C selon la réaction suivante :



Les tensions de vapeur de Sm, Eu, Tb et Yb sont plus importantes que les autres terres rares permettant leur distillation en continu pendant la réaction : le métal est alors récupéré par condensation des vapeurs sur la paroi supérieure du réacteur [23, 32]. Le métal obtenu a une pureté de 99,9% pour un rendement 95% [34, 35].

II-1-c) Conclusion sur les procédés métallothermiques

Dans le cas spécifique du néodyme, aucun des deux procédés métallothermiques cités n'est adapté :

- la calciothermie produit de grands volumes de déchets avec une étape de séparation par distillation d'un alliage Nd-Zn formé pour obtenir Nd, ou nécessite une étape supplémentaire préalable de chloration ou fluoration de l'oxyde de néodyme,
- la lanthanothermie entraîne à une augmentation drastique des coûts environnementaux et économiques et n'est donc pas adaptée aux grands volumes de production.

Dans l'objectif de réduire les volumes de déchets et les étapes supplémentaires de séparation et purification, la production de terres rares s'est tournée vers les procédés d'électrolyse permettant l'obtention de métal pur.

II-2) Electrolyse en milieux sels fondus – précurseur halogéné

Dans l'objectif de trouver une alternative aux procédés métallothermiques pour la production de terres rares, les procédés d'électrolyse ont été étudiés. De par leur fort caractère réducteur, les terres rares métalliques ne peuvent être obtenues par des procédés hydrométallurgiques. L'utilisation de solvants présentant une plus grande fenêtre électrochimique est donc nécessaire. Les solvants pouvant être utilisés sont des mélanges de chlorures ou de fluorures fondus d'alcalins ou alcalinoterreux appelés communément sels fondus.

Cette partie concerne les différents procédés électrochimiques permettant la production de terres rares en milieux sels fondus à partir de précurseur halogénure.

II-2-a) Précurseur chloré

Pour être mis en solution, les oxydes de terres rares sont chlorés avant d'être réduits électrochimiquement en milieux chlorures fondus.

De nombreux auteurs ont publié sur la réduction des chlorures de terres rares pour diverses conditions de température et composition de solvants. Le *Tableau I-2* présente la synthèse des principales conditions opératoires des études menées sur la réduction de chlorure de néodyme et de dysprosium par électrolyse en milieux chlorures fondus.

Élément	Solvant étudié	Température (°C)	Référence
Nd	LiCl / LiCl-KCl (eutectique)	450 - 650	[36]
	KCl-NdCl ₃ (équimolaire)	650	[37]
	KCl-NdCl ₃ (15-30% mass. NdCl ₃)	800 - 900	[38]
	LiCl-KCl-CsCl (eutectique)	300 - 670	[39]
	LiCl-KCl (eutectique)	450	[40]
	LiCl-KCl (eutectique)	550	[41]
	NaCl-KCl (eutectique)	700	[42]
	NaCl-KCl (équimolaire)	700 - 850	[43]
	LiCl-KCl (eutectique)	500 - 525	[44]
Dy	LiCl / LiCl-KCl (eutectique)	450 - 650	[36]
	LiCl-KCl (eutectique)	400-550	[45]
	LiCl-KCl (eutectique)	500	[46]

Tableau I- 2 : Conditions opératoires des principales études menées sur la réduction de chlorures de Nd et Dy en milieux chlorures fondus.

De nombreux auteurs ont mis en évidence une réduction en deux étapes du Nd^{III} dans divers solvants chlorés et à diverses températures [36, 38, 39, 41, 43, 47–49]:



Les travaux de Novoselova et Smolenski ont montré qu'en court d'électrolyse, Nd^{II} peut réagir avec le dichlore gazeux produit à l'anode pour reformer du NdCl_3 dans LiCl-KCl-CsCl entre 300 et 670 °C [39]:



L'existence de cet intermédiaire qui peut être oxydé électrochimiquement à l'anode ou chimiquement par Cl_2 , entraîne de faibles rendements faradiques, qui varient entre 20 et 40% en fonction des solvants utilisés [36, 37, 39, 41, 42, 44].

De manière équivalente, la présence de l'intermédiaire Dy^{II} lors de la réduction de DyCl_3 a également été observée par Castrillejo *et al.* sur tungstène dans LiCl-KCl entre 400 et 550 °C [45], résultats confirmés par Sridharan *et al.* avec une étude de NdCl_3 et DyCl_3 dans LiCl-KCl à 500 °C [46].

Les faibles rendements observés, dus à la présence d'un intermédiaire réactionnel pour la production de Nd et Dy en milieux chlorures fondus, font que cette méthode n'est pas envisageable d'un point de vue industriel.

Une des solutions envisagées a été d'utiliser des électrodes dites réactives dans le but de former des alliages liquides avec les terres rares en diminuant leur activité : l'alliage est alors formé à un potentiel moins cathodique que le métal pur (phénomène de dépolarisation) [42, 44, 45, 50, 51]. Chambers et Murphy ont ainsi pu produire du néodyme sous forme d'alliage Nd-Mg-Cd et Nd-Mg-Zn dans KCl-NdCl_3 à 650 °C avec un rendement faradique supérieur à 80%. Toutefois, le néodyme produit doit ensuite être séparé de l'alliage par distillation [37].

Les procédés d'électrolyse de précurseurs chlorés en milieux chlorures fondus pour la production de néodyme présentent donc plusieurs inconvénients :

- une étape de chloration préalable de l'oxyde pour obtenir le précurseur NdCl_3 ,
- l'existence de l'intermédiaire réactionnel Nd^{II} soluble qui réduit considérablement le rendement faradique,
- une étape supplémentaire de séparation pour récupérer le Nd formé par alliage.

II-2-b) Précurseur fluoré

De manière analogue à l'électrolyse en milieux chlorures fondus, plusieurs études ont été menées sur la réduction de précurseurs fluorure en milieux fluorures fondus.

Les travaux de Huang *et al.* dans LiF-NdF_3 (2-6% mass. NdF_3) à 1000 °C sur tungstène [52] et de Cvetković *et al.* dans LiF-NdF_3 (52.5 - 47.5% mol) à 1000 °C sur molybdène [53] s'accordent sur un mécanisme en deux étapes de réduction du Nd^{III} en Nd^{II} puis Nd métallique comme en milieux chlorures.

Au laboratoire, Hamel *et al.* ont réalisé une étude sur la réduction de NdF_3 dans l'eutectique LiF-CaF_2 entre 790 et 890 °C sur molybdène [54]. Le voltammogramme cyclique issu de cette étude est présenté à la figure I-5 :

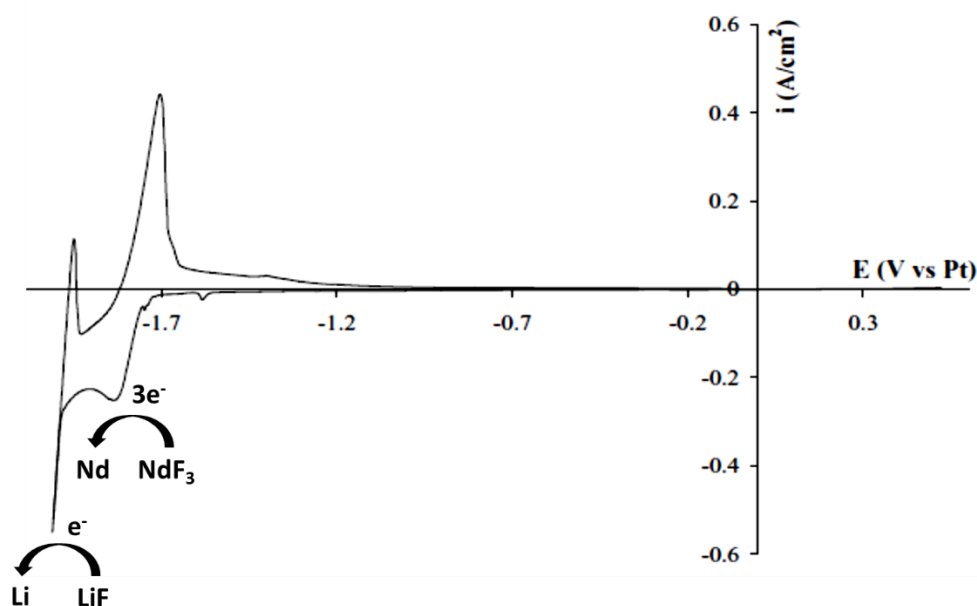


Figure I-5: Voltammétrie cyclique du système $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ (2,4 %mass), $T = 810$ °C, 100 mV.s^{-1} ,
Electrode de travail : Mo, Contre électrode : graphite, Référence : Pt [54].

Ce voltamogramme correspond à une réponse en intensité lors d'une variation de potentiel où chaque pic de courant est associé à une réaction électrochimique, le signal observé au potentiel le plus faible représentant la réduction du solvant. Dans cette étude, l'ajout de NdF_3 a entraîné l'apparition d'un seul signal dont l'intensité est linéairement liée à la concentration en NdF_3 . Il a été montré que la réduction de NdF_3 se réalise en une étape échangeant 3 électrons. Par la suite ces résultats ont été confirmés dans divers autres travaux en milieux fluorures fondus [36, 55–57].

Cette différence de comportement du Nd^{III} entre les milieux chlorures et fluorures peut s'expliquer par la stabilisation des complexes de hauts degrés d'oxydation par les ions F^- [58]. Dans le mélange

eutectique LiF-NdF₃ fondu, Nd^{III} est stabilisé sous la forme NdF₆³⁻ comme l'ont montré les travaux de Stefanidaki *et al.* par spectroscopie Raman [59]. Les rendements d'électrolyse obtenus en milieux fluorures pour Nd sont de l'ordre de 70% [60], supérieur à ceux observés en milieux chlorures (entre 20 et 40%), corroborant ainsi l'absence d'intermédiaire réactionnel en milieux fluorures. Pour la suite de l'étude, un mécanisme de réduction en une seule étape a été considéré.

Concernant le dysprosium, Saïla *et al.* ont montré que DyF₃ se réduisait en Dy en une étape échangeant 3 électrons dans l'eutectique LiF-CaF₂ entre 840 et 930 °C sur une électrode de molybdène [61].

L'électrolyse d'un précurseur fluorure présente néanmoins des inconvénients :

- une étape de fluoration préalable de l'oxyde est nécessaire pour obtenir le précurseur NdF₃,
- des coupures de courant ont été observées [60],
- une température de fonctionnement élevée.

II-2-c) Conclusion sur l'électrolyse de précurseur halogéné

Les électrolyses de précurseurs chlorés ou fluorés présentent des caractéristiques différentes :

- la réduction d'un précurseur chloré peut être réalisée à partir de 300 °C et la séparation entre le sel du métal produit une fois refroidi peut facilement se faire avec de l'eau. Néanmoins les rendements de production pour le Nd et le Dy purs sont faibles (20% - 40%), la formation d'alliage et une étape de séparation supplémentaire permettent d'améliorer les performances du procédé.
- la réduction d'un précurseur fluoré nécessite des températures opératoires plus élevées qu'en milieux chlorures (> 800 °C) et présente des problématiques de réaction d'anode. Cependant la stabilité de Nd^{III} et Dy^{III} en milieux fluorures permet d'obtenir des rendements faradiques de l'ordre de 70% sans formation d'alliage.

Chacun de ces deux procédés requiert néanmoins une étape d'halogénéation préalable de l'oxyde. Afin d'éviter cette étape, les procédés d'électrolyse en milieux sels fondus utilisant des précurseurs oxydes ont été étudiés.

II-3) Electrolyse en milieux sels fondus – précurseur oxyde

Plusieurs procédés d'électrolyse en milieux sels fondus utilisent un précurseur oxyde, ils se répartissent en deux principales sous-familles.

II-3-a) Précurseur oxyde insoluble : procédés FFC et OS

La production de métal à partir de la réduction directe d'un oxyde insoluble a été développée par Chen *et al.* pour former Ti métal à partir de TiO_2 par électrolyse dans $CaCl_2$ fondu. Le procédé, plus connu sous le nom de procédé FFC (Fray – Farthing – Chen), consiste en la réduction d'un oxyde métallique insoluble M_xO_y utilisé comme cathode tandis que l'anode en carbone est oxydée pour former du $CO_{2(g)}$ [62] :



Dans le cas d'un oxyde présentant une faible conductivité électrique, le métal est produit indirectement par l'action d'un agent réducteur obtenu *in-situ* par réduction du solvant historiquement composé de calcium, le nom du procédé associé est le procédé OS (Ono Suzuki) [63] :



Peu de travaux sur la production de terres rares métalliques par les procédés FFC et OS ont été publiés. Pour le néodyme, Abhishek *et al.* ont montré que Nd_2O_3 réagit avec $CaCl_2$ pour former un oxychlorure stable et insoluble : $NdOCl$ [64].



Par la suite Song *et al.* ont observé la réduction de $NdOCl$ en NdO puis en néodyme métallique dans $CaCl_2$ à 900 °C avec un rendement faradique de 37% [65].

La formation d'oxyhalogénure stable et insoluble a également été observée en milieux fluorures fondus par Ciumag *et al.* dans $LiF - CaF_2$ entre 900 et 1040 °C [66]. Dans ces travaux, $NdOF$ est coréduit avec CuO pour former un alliage $Nd-Cu$ avec un rendement faradique de l'ordre de 70%.

Les faibles rendements proposés dans la littérature, aussi bien pour le néodyme que pour d'autres terres rares [67], font que les procédés FFC et OS ne sont pas adaptés à la production de néodyme métallique.

II-3-b) Précurseur oxyde soluble : procédé de type Hall-Héroult

L'utilisation d'un précurseur oxyde soluble dans le solvant est le procédé utilisé actuellement pour la production de Nd et Nd-Fe. Ce procédé est basé sur le procédé Hall-Héroult utilisé pour la production d'aluminium depuis la fin du XIX^{ème} siècle [68]. Les principaux avantages d'un tel procédé sont d'une part de produire du métal à l'état liquide facilitant sa récupération et d'autre part d'utiliser un oxyde comme précurseur. La dissolution de l'oxyde se fait dans un mélange de fluorures fondus contenant le fluorure de l'élément métallique à produire.

Le solvant utilisé pour la production de néodyme est un mélange LiF-NdF₃ qui présente un eutectique à 23% molaire de NdF₃ avec une température de fusion de 720 °C [69] comme le montre la *figure I-6*. Sa densité est comprise entre 3 et 5 dépendant de la température et de la teneur en NdF₃ [70].

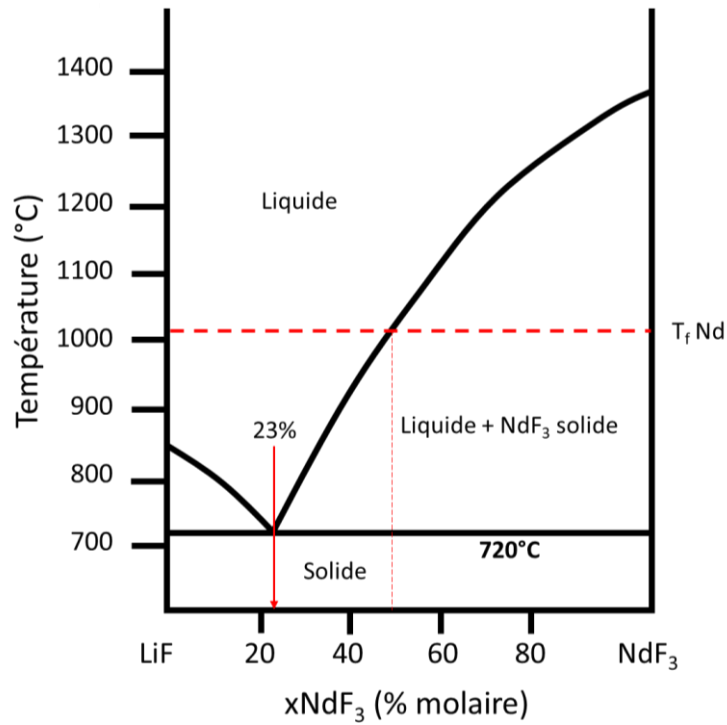
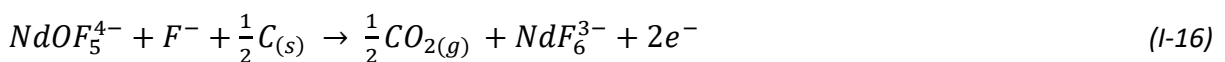


Figure I- 6: Diagramme de phase LiF-NdF₃ [69].

D'après les travaux de Stefanidaki *et al.*, l'oxyde Nd₂O₃ se dissout dans LiF-NdF₃ sous la forme d'un complexe oxyfluoruré NdOF₅⁴⁻ [59] :



Cette espèce est ensuite consommée lors de l'oxydation de l'anode en carbone en CO_{2(g)} tout en produisant NdF₆³⁻.



La réaction cathodique produit du néodyme liquide par réduction du solvant (NdF_6^{3-}) sur cathode inerte ($T > 1016^\circ\text{C}$) en une étape échangeant 3 électrons comme montré précédemment :



La réaction globale du procédé s'écrit alors :



Avec une densité de 6,89 à son point de fusion, le néodyme liquide décante au fond du réacteur et peut être soutiré en continu. Morrice *et al.* ont pu obtenir par ce procédé diverses terres rares telles que Nd avec une pureté de 99,9% à une température de 1100°C et des rendements faradiques de l'ordre de 80% [71].

Ce procédé permet également de produire un alliage Nd-Fe pour la fabrication d'aimants permanents ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) par réduction de NdF_6^{3-} sur une cathode réactive en fer. Le diagramme de phase Nd-Fe est présenté *figure I-7*.

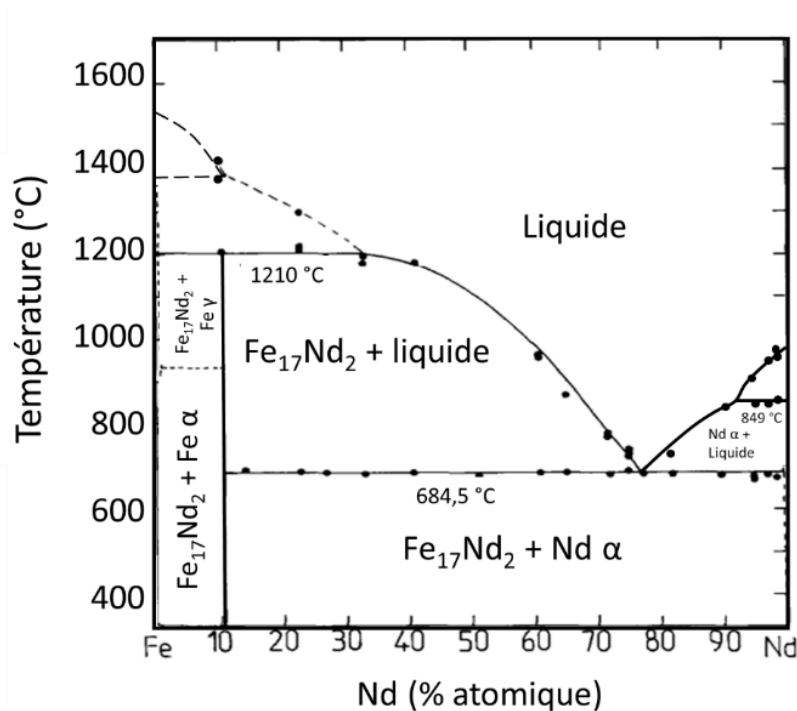


Figure I- 7 : Diagramme de phase néodyme-fer [72].

Ce diagramme met en évidence un eutectique composé à 77% atomique de Nd avec une température de fusion de $684,5^\circ\text{C}$. La production d'un alliage Nd-Fe conduit également à la formation d'un composé défini $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ dont la composition est proche de celle utilisée pour la fabrication d'aimants permanents ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

Les conditions opératoires utilisées dans les études décrites dans les principaux brevets pour la production de néodyme et alliage néodyme-fer en milieux fluorures fondus sont présentées dans le *Tableau I-3* :

Solvant	Température (°C)	Cathode (-)	Anode (+)	Rendement faradique	Détenteur Année de dépôt [Ref]
LiF-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ + BaF ₂ / CaF ₂	825	C			Showa Denko
	1000	Fe	C	30-85%	Kabushiki Kaisha 1990 [73]
LiF-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ + additifs	750				Aluminium Pechiney,
	1000	Fe	C	≈ 60%	1991 [74]
LiF-NdF ₃ -Nd ₂ O ₃ + CaF ₂	800	Fe			EMEC Consultants,
	1100	C	C	≈ 60%	1998 [60]

Tableau I- 3 : Principaux brevets déposés pour la production de Nd ou d'alliage Nd-Fe par électrolyse en milieux fluorures fondus

Les études menées par Showa Denko et Kabushiki Kaisha ont porté sur divers paramètres influençant les rendements de production de Nd et Nd-Fe tels que :

- la température avec un optimal à 880 °C,
- la teneur en NdF₃ avec un optimal à 20% molaire,
- la géométrie du réacteur électrochimique.

Lors de ces travaux, une couche de carbone provenant d'une dégradation de l'anode a été observée à la surface du solvant, entraînant des courts-circuits entre cathode et anode. La présence d'oxygène dans l'atmosphère du procédé permet la combustion de cette couche, au prix d'une dégradation de la partie non immergée de l'anode. La formation d'un film de gaz isolant sur les pourtour de l'anode a également été observé [73].

Par la suite, les travaux brevetés par Aluminium Pechiney ont porté sur l'influence d'additifs dans le solvant. Des composés tels que CaCl₂, MgCl₂, BaCl₂ ou LiCl ont été suggérés dans l'objectif de modifier les propriétés physico-chimiques comme la viscosité, la densité ou la résistivité électrique. De plus, il a été montré que l'ajout de borate de néodyme ou d'oxyde de bore permet d'accroître la cinétique de dissolution des oxydes, limitant la production de « boues » composées d'oxyde non dissous. Enfin, une passivation parfois irréversible de l'anode a été observée et attribuée à la production de CF_{4(g)} pour des densités de courant anodique pour lesquelles l'oxydation du carbone en CO_{2(g)} ne permet pas d'assurer seule le passage du courant [74].

Pour d'éviter la production de $\text{CF}_{4(g)}$, une géométrie de réacteur utilisant des anodes de très grande surface afin de conserver des densités de courant anodique inférieur à 1 A.cm^{-2} a été développé par EMEC consultant. La pollution du métal par les boues est également évitée en séparant la cathode et l'anode à l'aide d'une membrane poreuse en céramique et en réalisant les ajouts de Nd_2O_3 dans le compartiment anodique [60].

II-3-c) Conclusion sur l'électrolyse d'un précurseur oxyde

Les procédés FFC et OS consistant à réduire les oxydes insolubles ont montré de faibles rendements de production en néodyme. Ceci est lié à une réaction spontanée de l'oxyde avec les solvants chlorés ou fluorés pour former un oxyhalogénure stable difficile à réduire.

L'électrolyse du précurseur oxyde soluble (procédé de type Hall-Héroult) est actuellement utilisé pour la production de néodyme, néanmoins les études sur cette méthode de production font état des problématiques suivantes :

- lors d'un ajout d'oxyde en excès dans le solvant, ce dernier précipite sous forme de boues denses qui polluent le métal produit, son accumulation dans le réacteur correspond à de la matière première qui n'est pas utilisée par le procédé (perte de matière première).
- l'anode étant consommée lors des électrolyses, son remplacement est inévitable. De plus, de nombreux auteurs ont pu observer un blocage de l'électrode par la formation de gaz isolants adsorbés à sa surface. Ce phénomène appelé « effet d'anode » apparaît lorsque la surface de l'anode ou la concentration en oxydes est trop faible pour que l'oxydation du carbone en $\text{CO}_{2(g)}$ assure seule le passage du courant.
- les rendements faradiques en néodyme semblent sensibles à de nombreux paramètres comme la température ou la teneur en NdF_3 , les brevets cherchant à limiter les problématiques précédemment évoquées le font aux prix d'une forte chute du rendement.

III) Points clés pour l'optimisation du procédé de production de Nd

Cette partie concerne les points clés pour l'optimisation du procédé :

- gestion des ajouts de Nd_2O_3 au travers du contrôle de la teneur en oxyde,
- gestion de l'anode au travers de l'étude des réactions anodiques et des gaz produits,
- amélioration des rendements de production et de récupération du néodyme métallique.

Les problématiques liées à chacun de ces points ont déjà été le sujet de nombreuses études, il s'agit ici d'en réaliser une synthèse.

III-1) Solubilité des oxydes et formation de boues dans LiF-NdF₃

L'alimentation en oxyde Nd₂O₃ dans le solvant est un point important dans la gestion du procédé. Un ajout en trop grande quantité conduit à l'apparition et à l'accumulation de boues denses qui décantent au fond du réacteur et polluent le métal produit [75].

Dans le but d'éviter la formation de ces boues, plusieurs études ont été menées sur la solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ pour diverses teneurs en NdF₃, températures, mais également en présence d'additifs tel que CaF₂, MgF₂ ou BaF₂. Ces études ont été réalisées par analyse d'oxygène élémentaire solide d'échantillons recristallisés. Les données disponibles dans la littérature sont répertoriées dans le *tableau I-4*.

% mol. de NdF ₃	T (°C)	Additif (% mol.)	Solubilité de Nd ₂ O ₃	Références et Année
23 %	850		9,24 % mass	
28 %	750 - 850	/	8,3 - 9,40 % mass	
34 %	900		7,29 % mass	
20 %	850	4 % BaF ₂	9,14 % mass	<i>Wu et al. [76]</i> 1991
21 %	750 - 850	2 % BaF ₂	8,51 - 9,88 % mass	
24 %	750 - 850	4 % BaF ₂	8,07 - 10,10 % mass	
26 %	750 - 850	2 % BaF ₂	7,59 - 9,67 % mass	
30 %	850	5 % BaF ₂	8,93 % mass	
32 %	750 - 850	2 % BaF ₂	6,67 - 9,47 % mass	
5 %			2,93 % mass	<i>Dysinger & Murphy [77]</i> 1994
10 %	1030	Ratio LiF/CaF ₂ : 8:2 mol	3,15 % mass	
20 %			3,92 % mass	
15 %	750 - 900		0,54 - 0,96 % mass	
23 %	750 - 900	/	0,68 - 1,11 % mass	
30 %	850 - 900		0,45 - 1,61 % mass	
		5,6 % MgF ₂	0,74 - 0,92 % mass	<i>Stefanidaki et al. [59]</i> 2002
15 %	800 - 850	11,2 % MgF ₂	0,71 - 0,95 % mass	
		1 % MgF ₂	1,43 % mass	
30 %	850	2,7 % MgF ₂	1,38 % mass	
		10,8 % MgF ₂	1,21 % mass	
42 %			3,28 - 4,54 % mass	<i>Hu [78]</i> 2008
50 %	1050 - 1150	/	3,74 - 4,71 % mass	
60 %			4,20 - 4,97 % mass	

Tableau I- 4 : Solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ en fonction de la teneur en NdF₃, la température et l'ajout d'additif [79].

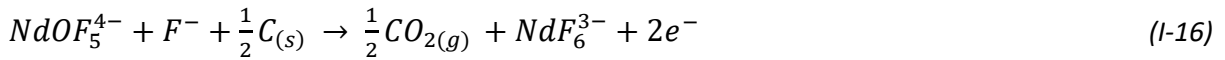
L'ordre de grandeur de la solubilité varie beaucoup d'un auteur à l'autre, ainsi Wu *et al.* observent une solubilité massique de 9,24% dans LiF-NdF₃ (77-23% molaire) à 850 °C [76] alors que celle fournie par Stefanidaki *et al.* dans des conditions similaires est de l'ordre de 1% massique [59].

Bien qu'il n'existe aucun consensus sur la valeur de la solubilité, les différents travaux montrent une influence plus importante de la température que de la teneur en NdF₃ ou de l'ajout d'additifs sur la solubilité des oxydes. Par exemple, les travaux de Hu montrent une augmentation de la solubilité de 3,28% à 4,54% massique dans LiF-NdF₃ (58-42% mol.) en augmentant la température de 1050 à 1150 °C, alors que l'augmentation de solubilité est de 3,28% à 4,20% massique en augmentant le ratio de NdF₃ de 42% à 60% molaire à 1050 °C.

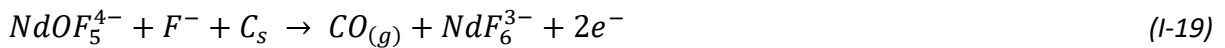
Il est donc impératif d'étudier en premier lieu la solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ et d'être capable de quantifier la teneur en Nd₂O₃ dans le solvant avec précision.

III-2) Réactions anodiques et effet d'anode

Concernant la partie anodique du procédé, les électrodes en graphite s'oxydent en CO_{2(g)} lors de l'électrolyse. L'apport en oxygène se fait par ajout de Nd₂O₃ dans le sel fondu. Comme évoqué précédemment (*cf. II-3-b*), l'oxyde se solubilise sous la forme NdOF₅⁴⁻ dans LiF-NdF₃ [59] et la réaction d'oxydation est :



Dans le cas d'un apport insuffisant en oxygène à l'électrode pour assurer cette réaction, Zhu *et al.* ainsi que Vogel *et al.*, font état de la formation de monoxyde de carbone [80, 81]:



La production de CO_(g) engendre une surconsommation de l'anode, ce qui se traduit par son renouvellement plus fréquent et donc une augmentation des coûts de production.

De la même manière, l'apparition de perfluorocarbure (CF_{x(g)}) dans les gaz anodiques a également été observée lors d'une déplétion en oxyde dans le solvant [81, 82]. La formation de CF_{x(g)} a été associée à l'apparition d'un film de gaz adsorbé, isolant la surface de l'électrode et menant à une brusque augmentation du potentiel d'électrolyse entraînant une coupure du courant (effet d'anode) [83, 84] :



Ces $CF_{X(g)}$ sont de puissants gaz à effet de serre avec un fort Potentiel de Réchauffement Global (PRG). Le PRG est un indice qui quantifie la contribution d'un gaz à effet de serre sur le temps, comparé mole à mole avec le $CO_{2(g)}$. Les durées de vie et PRG de divers $CF_{X(g)}$ sont répertoriés dans le *Tableau I-5*.

	CF₄	C₂F₆	C₃F₈
Durée de vie (année)	50 000	10 000	2 600
PRG sur 20 ans	7 320	16 340	17 260
PRG sur 100 ans	9 380	20 870	22 010
PRG sur 500 ans	23 570	51 620	53 990

Tableau I- 5 : Potentiel de réchauffement global de CF_x comparé au CO_2 (mole à mole) à 13km d'altitude en prenant en compte les durées de vie de chacun des composés [85, 86].

Aux vues des grandes durées de vie des $CF_{X(g)}$, la réglementation européenne en vigueur vise à diminuer les émissions de gaz à effets de serre fluorés [87] en évitant au leur production. Cela se traduit par un contrôle de la consommation de l'anode ainsi qu'une connaissance des paramètres influençant la production de $CF_{X(g)}$ (densité de courant anodique, teneur en Nd_2O_3 dans le solvant, température).

Le blocage de l'électrode par un effet d'anode est un problème bien connu des procédés de type Hall-Héroult et continue de susciter de nombreuses études dans le cadre de la production d'aluminium, notamment sur le développement d'anodes dite inertes [88]. L'objectif est d'utiliser un matériau durablement stable dans les conditions d'utilisation (milieux corrosifs, hautes températures, etc.) sans carbone, pour produire alors de l'oxygène à la place du $CO_{2(g)}$ ou des $CF_{X(g)}$. Concernant la production de Nd ou de Nd-Fe, l'utilisation d'une anode inerte en magnétite (Fe_3O_4) a été brevetée par Heraeus Elektrochemie GmbH et Moltech Invent SA en 1991 en Allemagne [89]. Néanmoins aucune donnée sur sa dégradation ou son comportement électrochimique n'a été fournie ou publiée.

III-3) Production et récupération du métal

Le néodyme métallique a une masse volumique de $6,89 \text{ g.cm}^{-3}$ à sa température de fusion (1016°C) tandis que la masse volumique du solvant est d'environ 4 g.cm^{-3} [70], la récupération du métal se fait donc par décantation.

Lors de leurs travaux, Morrice *et al.* ont pu produire du néodyme métallique dans $LiF-NdF_3$ (50% mol.) à 1098°C avec un rendement faradique de 77%. Dans cette étude, le fond du réacteur

électrochimique a été refroidi à une température inférieure à la température de fusion du métal afin d'en simplifier la récupération. Le néodyme est obtenu sous forme de nodule montrant que le métal est produit sous forme de gouttes à la cathode [71]. Ces gouttes croissent au cours de l'électrolyse jusqu'à atteindre une masse suffisante pour compenser les énergies de surface et ainsi se décrocher de la cathode.

Il a été montré par Shimada *et al.* que le néodyme métallique liquide était soluble dans LiF [90], le métal ainsi dissous ne peut pas être récupéré et peut s'oxyder à l'anode entraînant une chute du rendement faradique. Ce phénomène de dissolution du métal dans le sel a été relié à la présence d'ions F⁻ libres en solution.

Selon Franklin-Gutmann, la quantité d'ions F⁻ libres en solution est décrit par le concept de fluoroacidité [90]. Un fluoroacide est alors défini comme une espèce pouvant accepter un ion F⁻ et une fluorobase comme une espèce capable d'en céder :



Ce caractère donneur ou accepteur dépend du pouvoir polarisant du cation métallique du sel fluoré considéré [91]. Une basicité relativement plus importante de LiF que de NdF₃ explique la forme solvatée NdF₆³⁻ du fluorure de néodyme dans un mélange LiF-NdF₃ fondu. Une diminution de la teneur en F⁻ libres en solution par la complexation d'espèces comme Nd₂O₃ ou NdF₃ permet de limiter la dissolution de Nd dans le solvant comme le montre les travaux Hu *et al.* qui ont étudié la solubilité de Nd dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ pour diverses teneur en NdF₃ et Nd₂O₃ (solubilité comprise entre 0,2 et 0,4% à 1050 °C) [92].

IV) Conclusions

Les terres rares sont des métaux stratégiques dont la consommation croît d'année en année et dont la majeure partie de la production mondiale est assurée par la Chine. Dans un souci d'autonomie et de respect de l'environnement, l'Europe s'est intéressée au recyclage de ces terres rares. Parmi ces métaux, près de 20% du marché sont représentés par le néodyme qui est principalement utilisé pour la fabrication d'aimants permanents Nd₂Fe₁₄B auxquels peuvent être ajoutés 3 à 6% de Dy.

Parmi l'ensemble des procédés évalués pour la production de terres rares métalliques, le plus utilisé pour la production de Nd ou d'alliage Nd-Fe est un procédé de type Hall-Héroult. Ce procédé présente l'avantage d'utiliser l'oxyde de néodyme (Nd₂O₃), issu des mines ou du recyclage, comme matière première tout en limitant le volume de déchets produits. Il consiste en l'électrolyse d'un

mélange de fluorures fondus LiF-NdF_3 dans lequel est solubilisé Nd_2O_3 , une anode en carbone est également consommée pour former du $\text{CO}_{2(g)}$ durant le procédé.

Néanmoins, plusieurs problématiques liées à la production de Nd et Nd-Fe ont été mises en avant lors de l'étude bibliographique :

- la formation et l'accumulation de boues, liées à une suralimentation en oxydes, engendrent pollution du métal et pertes de matière première. Les études disponibles dans la littérature sur la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 font état de résultats très hétérogènes. Il devient alors indispensable de pouvoir mesurer rapidement et de manière *in-situ* la teneur en Nd_2O_3 mais également d'en connaître sa solubilité dans LiF-NdF_3 afin de gérer les ajouts de Nd_2O_3 nécessaire pour assurer la réaction d'anode.
- lorsque l'oxydation du carbone en $\text{CO}_{2(g)}$ ne permet plus d'assurer le passage du courant (teneur en oxyde ou surface d'anode trop faible), d'autres réactions anodiques prennent place. Des gaz tels que $\text{CO}_{(g)}$, voir $\text{CF}_{x(g)}$, sont alors formés. Les $\text{CF}_{x(g)}$ sont connus comme étant de puissants gaz à effet de serre qui s'adsorbent fortement à la surface de l'électrode. Ils forment ainsi une couche isolante stoppant le passage du courant ce qui arrête le procédé. Ce phénomène bien connu de l'industrie est appelé effet d'anode. Ainsi, il est donc indispensable d'étudier les paramètres influençant leur formation.
- les rendements obtenus semblent fortement impactés par plusieurs facteurs et peuvent varier entre 30 et 85%. Une explication possible peut être liée à la solubilisation et/ou une mauvaise coalescence des gouttes de néodyme produites.

Références

- [1] **A. de Pas**, « Terres Rares », *Doss. ENJEUX GÉOSCIENCES*, 2017.
- [2] **B. Zhou, Z. Li, et C. Chen**, « Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies », *Minerals*, vol. 7, n° 11, 2017.
- [3] **S. Massari et M. Ruberti**, « Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies », *Resour. Policy*, vol. 38, n° 1, 2013.
- [4] **X. de Logiviere**, « Terres rares : enjeux économiques et principales applications », *Tech. Ing.*, vol. Électronique-Photonique | Optique Photonique, 2013.
- [5] **A. Levêque et J. Helgorsky**, « Terres rares ». *Tech. Ing.*, vol. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, 1982.
- [6] British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Deloitte Sustainability, European Commission, I. Directorate-General for Internal Market Entrepreneurship and SMEs, et Toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, *Study on the review of the list of critical raw materials: final report*. 2017.
- [7] « Rare Earths Statistics and Information » :
<https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information>
- [8] « Critical raw materials », *Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs - European Commission*, 2016:
https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en.
- [9] « Rare earth mine production by country », *Statista*:
<https://www.statista.com/statistics/268011/top-countries-in-rare-earth-mine-production/>
- [10] « Sursaut sur le marché des Terres Rares en 2017 | Minéralinfo » :
<http://www.mineralinfo.fr/ecomine/sursaut-marche-terres-rares-en-2017>
- [11] « EuRare Project | Home »:
<http://www.eurare.eu/>
- [12] **K. M. Goodenough et al.**, « Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting », *Ore Geol. Rev.*, vol. 72, 2016.
- [13] **P. N. Gamaletsos, A. Godelitsas, A. Filippidis, et Y. Pontikes**, « The Rare Earth Elements Potential of Greek Bauxite Active Mines in the Light of a Sustainable REE Demand », *J. Sustain. Metall.*, vol. 5, n° 1, 2019.
- [14] **I. Francovschi, E. Grădinaru, R.-D. Roban, M. N. Ducea, V. Ciobotaru, et L. Shumlyanskyy**, « Rare earth element (REE) enrichment of the late Ediacaran Kalyus Beds (East European Platform) through diagenetic uptake », *Geochemistry*, 2020.
- [15] **N. Haque, A. E. Hughes, K. Lim, et C. Vernon**, « Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact », *Resources*, vol. 3, 2014.
- [16] **X. J. Yang, A. Lin, X.-L. Li, Y. Wu, W. Zhou, et Z. Chen**, « China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation », *Environ. Dev.*, vol. 8, 2013.
- [17] **T. E. Norgate, S. Jahanshahi, et W. J. Rankin**, « Assessing the environmental impact of metal production processes », *J. Clean. Prod.*, vol. 15, n° 8, 2007.
- [18] **B. Tansel**, « From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges », *Environ. Int.*, vol. 98, 2017.
- [19] « Récupération, purification et élaboration des terres rares pour le recyclage des batteries NiMH », *Agence nationale de la recherche* :

- <https://anr.fr/Projet-ANR-15-CE08-0017>
- [20] « REE4EU Project » :
<http://www.ree4eu.eu/>.
- [21] « Final Report Summary - European Rare Earth Magnet Recycling Network (EREAN) » :
<https://cordis.europa.eu/project/id/607411/reporting/fr>
- [22] **M. Ilayaraja, L. J. Berchmans, et S. R. Sankaranarayanan**, « Preparation of rare earth - transition metal (RE: Y, Tm: Co) intermetallic compounds by calciothermic reduction diffusion process », *Metall. Mater. Eng.*, vol. 20, n° 1, 2014.
- [23] **T. T. Campbell et F. E. Block**, « Europium and samarium reduction », *JOM*, vol. 11, n° 11, 1959.
- [24] **R. A. Sharma**, « Metallothermic reduction of rare earth oxides », US4578242A, 1986.
- [25] **V. Buissette et T. L. Mercier**, « Terres rares », *Tech. Ing.*, vol. Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, 2019.
- [26] **J. L. Moriarty**, « The industrial preparation of the rare earth metals by metallothermic reduction », *JOM*, vol. 20, n° 11, 1968.
- [27] **M. J. Stephenson, W. R. Golliher, P. A. Haas, et L. A. Lundberg**, « Process for the conversion of uranium oxide to uranium metal and uranium alloys », US5735932A, 1998.
- [28] **C. O. Norman, F. A. Schmidt, et J. A. Haefling**, « Purification of yttrium metal », US3150964A, 1964.
- [29] **O. Carlson, J. Haefling, et F. Schmidt**, « A process for purifying yttrium metal », *Ames Lab. Tech. Rep.*, sept. 1964.
- [30] **R. A. Sharma**, « Metallothermic reduction of rare earth chlorides », US4680055A, 1987.
- [31] **W. E. Domning**, « Production and separation of molten cerium from its reducing metal chloride which is in solid form », US3104166A, 1963.
- [32] **A. H. Daane, D. H. Dennison, et F. H. Spedding**, « The preparation of samarium and ytterbium metals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 9, 1953.
- [33] **T. Matsushima et T. Odajima**, « Process for production of magnesium », US3918959A, 1975.
- [34] **J. C. K. Lee et Z. Wen**, « Rare Earths from Mines to Metals: Comparing Environmental Impacts from China's Main Production Pathways », *J. Ind. Ecol.*, vol. 21, n° 5, 2017.
- [35] **R. Rumbu**, *Introduction a la metallurgie extractive des terres rares - 4eme Edition*. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2018.
- [36] **L. Diaz**, « Développement d'un procédé d'électrolyse des terres rares (néodyme et dysprosium) en milieux sels fondus », Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2018.
- [37] **M. F. Chambers et E. Murphy**, « Electrolytic Production of Neodymium Metal From a Molten Chloride Electrolyte », 1991.
- [38] **S. Singh, J. M. Juneja, et D. K. Bose**, « Preparation of neodymium-iron alloys by electrolysis in a fused chloride bath », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, n° 12, 1995.
- [39] **A. Novoselova et V. Smolenski**, « Electrochemical behavior of neodymium compounds in molten chlorides », *Electrochimica Acta*, vol. 87, 2013.
- [40] **C. ZING**, « Etude cinétique des réactions chimiques et électrochimiques mises en jeu lors de la réduction du néodyme(III) en néodyme (0) dans l'eutectique (LiCl+KCl) fondu à 450 °C », Thèse de doctorat, Paris 6, 1990.
- [41] **H. Yamana, B. G. Park, O. Shirai, T. Fujii, A. Uehara, et H. Moriyama**, « Electrochemically produced divalent neodymium in chloride melt », *J. Alloys Compd.*, vol. 408-412, 2006.
- [42] **K. Yasuda, S. Kobayashi, T. Nohira, et R. Hagiwara**, « Electrochemical formation of Nd-Ni alloys in molten NaCl-KCl-NdCl₃ », *Electrochimica Acta*, vol. 92, 2013.

- [43] **C. Zing, M. Su, S. Du, et D. Tang**, « Study of the deposition mechanism of neodymium on iron consumable cathode and a molybdenum unconsumable cathode in NaCl + KCl (1:1) in the temperature range 700-850 °C », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol.263, n° 2, 1989.
- [44] **S. Vandarkuzhali et al.**, « Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten LiCl-KCl eutectic », *Electrochimica Acta*, vol. 145, 2014.
- [45] **Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, et A. M. Martínez**, « Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 10, 2005.
- [46] **K. Sridharan, T. Allen, M. Anderson, et M. Simpson**, « Thermal Properties of LiCl-KCl Molten Salt for Nuclear Waste Separation », Univ. of Wisconsin, Madison, WI (United States); Idaho National Laboratory (United States), 2012.
- [47] **P. Masset, R. J. M. Konings, R. Malmbeck, J. Serp, et J.-P. Glatz**, « Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic », *J. Nucl. Mater.*, vol. 344, 2005.
- [48] **K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, et H. Yamana**, « Electrochemical and spectrophotometric study on trivalent neodymium ion in molten binary mixtures of LiCl and alkali earth chlorides », *J. Nucl. Mater.*, vol. 414, n° 2, 2011.
- [49] **A. Uehara, K. Fukasawa, T. Nagai, T. Fujii, et H. Yamana**, « Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides », 2011.
- [50] **M. R. Èarlam**, « Consumable cathode selection in the production of neodymium-iron alloys via molten salt electrolysis », *Metall. Trans. B*, vol. 21, n° 3, 1990.
- [51] **L.-L. Su et al.**, « Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl-KCl salts », *Electrochimica Acta*, vol. 147, 2014.
- [52] **C. Huang, X. Liu, Y. Gao, S. Liu, et B. Li**, « Cathodic processes of neodymium(III) in LiF-NdF₃-Nd₂O₃ melts », *Faraday Discuss.*, vol. 190, 2016.
- [53] **V. S. Cvetković, D. Feldhaus, N. M. Vukićević, T. S. Barudžija, B. Friedrich, et J. N. Jovićević**, « Investigation on the Electrochemical Behaviour and Deposition Mechanism of Neodymium in NdF₃-LiF-Nd₂O₃ Melt on Mo Electrode », *Metals*, vol. 10, n° 5, Art. n° 5, 2020.
- [54] **C. Hamel, P. Chamelot, et P. Taxil**, « Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, 2004.
- [55] **M. Mery**, « Développement d'un procédé électrochimique pour le recyclage du néodyme à partir de déchets électroniques », Thèse de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, 2018.
- [56] **C. Nourry, L. Massot, P. Chamelot, et P. Taxil**, « Electrochemical reduction of Gd(III) and Nd(III) on reactive cathode material in molten fluoride media », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, n° 6, 2009.
- [57] **E. Stefanidaki, C. Hasiotis, et C. Kontoyannis**, « Electrodeposition of neodymium from LiF-NdF₃-Nd₂O₃ melts », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 17, 2001.
- [58] **S. A. Kuznetsov**, « Electrochemical Study of Stabilization Higher Oxidation States of d- and f-Metals in Molten Salts », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016.
- [59] **E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, et T. Østvold**, « Oxide solubility and Raman spectra of NdF₃-LiF-KF-MgF₂-Nd₂O₃ melts », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, n° 11, 2002.
- [60] **R. Keller et K. T. Larimer**, « Electrolytic production of neodymium without perfluorinated carbon compounds on the offgases », US5810993A, 1998.

- [61] **A. Saïla, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, et A. M. Affoune**, « Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF-CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 642, n° 2, 2010.
- [62] **G. Z. Chen, D. J. Fray, et T. W. Farthing**, « Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride », *Nature*, vol. 407, n° 6802, Art. n° 6802, 2000.
- [63] **R. O. Suzuki**, « Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt », *JOM*, vol. 59, n° 1, 2007.
- [64] **A. Mukherjee, J. Van Dyck, B. Blanpain, et M. Guo**, « CSLM study on the interaction of Nd₂O₃ with CaCl₂ and CaF₂-LiF molten melts », *J. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 3, 2017.
- [65] **J. Song, M. Guo, A. Mukherjee, B. Blanpain, et J. Fransaer**, « Extraction of neodymium by direct reduction of NdOCl in molten calcium chloride », *Electrochimica Acta*, vol. 257, 2017.
- [66] **M. Ciumag, M. Gibilaro, L. Massot, R. Laucournet, et P. Chamelot**, « Neodymium electrowinning into copper-neodymium alloys by mixed oxide reduction in molten fluoride media », *J. Fluor. Chem.*, vol. 184, 2016.
- [67] **B. Claux, J. Serp, et J. Fouletier**, « Electrochemical reduction of cerium oxide into metal », *Electrochimica Acta*, 2011.
- [68] **M. H. Charles**, « Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis », US400664A, 1889.
- [69] **R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, et T. K. Keenan**, « Equilibrium relations and crystal structure of lithium fluorolanthanate phases », *Inorg. Chem.*, vol. 9, n° 5, 1970.
- [70] **X. Hu, Z. Wang, B. Gao, Z. Shi, F. Liu, et X. Cao**, « Density and ionic structure of NdF₃-LiF melts », *J. Rare Earths*, vol. 28, n° 4, 2010.
- [71] **E. Morrice et T. A. Henrie**, « Electrowinning High-purity neodymium, praseodymium, and didymum metals from their oxides. », Bureau of Mines, Washington, D. C., 1967.
- [72] **F. Faudot, M. Harmelin, J. Bigot, S. Argouin, et P. Guerou**, « Le diagramme de phases fer-neodyme (Fe-Nd) », *Thermochim. Acta*, vol. 147, n° 2, 1989.
- [73] **H. Tamamura**, « Process for preparation of neodymium or neodymium alloy », US4966661A, 1990.
- [74] **Y. Bertaud**, « Process for the Preparation of Mother Alloys of Iron and Neodymium by Electrolysis of Oxygen-Bearing Salts in a Medium of Molten Fluorides », AU1478588 (A), 1991.
- [75] **E. Morrice, E. S. Shedd, et T. A. Henrie**, « Direct electrolysis of rare-earth oxides to metals and alloys in fluoride melts. », Bureau of Mines, Reno, Nev. Reno Metallurgy Research Center, 1968.
- [76] **W. Wu, J. Sun, L. Hai, et H. Gao**, « Nd₂O₃ Solubility in Fluoride Melt », *Chin Rare Earths*, vol. 12, n° 3, 1991.
- [77] **D. K. Dysinger et J. E. Murphy**, « Electrowinning of Neodymium, From a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte », 1994.
- [78] **X. Hu**, « Study on Ionic Structure and Its Application of NdF₃-LiF-Nd₂O₃ System Melts », IEEE, Nanjing, China, 2008.
- [79] **X. Guo, Z. Sun, J. Sietsma, et Y. Yang**, « Semiempirical Model for the Solubility of Rare Earth Oxides in Molten Fluorides », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n° 16, 2016.
- [80] **H. Zhu et D. R. Sadoway**, « The electrode kinetics of perfluorocarbon (PFC) generation », Departement of Materials Science and Engineering, MIT, Cambridge 1999.
- [81] **H. Vogel, B. Flerus, F. Stoffner, et B. Friedrich**, « Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part I: Analysis of the Anodic Gas Formation », *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, n° 1, 2017.

- [82] **K. S. Osen et al.**, « Perfluorocarbon Formation During Rare Earth Electrolysis », in *Light Metals 2018*, O. Martin, Éd. Springer International Publishing, 2018.
- [83] **B. Li, S. Liu, H. Wang, et Z. Zhao**, « Electrochemistry for Nd Electrowinning from Fluoride-Oxide Molten Salts », in *Rare Metal Technology*, 2014.
- [84] **D. S. Wong, P. Fraser, P. Lavoie, et J. Kim**, « PFC Emissions from Detected Versus Nondetected Anode Effects in the Aluminum Industry », *JOM*, vol. 67, n° 2, 2015.
- [85] **C. M. Roehl, D. Boglu, C. Brühl, et G. K. Moortgat**, « Infrared band intensities and global warming potentials of CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, and C₆F₁₄ », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 22, n° 7, 1995.
- [86] **J. Mühle et al.**, « Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 10, n° 11, 2010.
- [87] *Règlement (UE) n ° 517/2014 du Parlement européen et du Conseil du 16 avril 2014 relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) n ° 842/2006, Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE*, vol. 150, 2014.
- [88] **P. Meyer**, « Mécanismes de dégradation d'anode de type cermet pour la production d'aluminium », Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [89] **U. Stroder, J.-J. Duruz, et J.-L. Jorda**, « Method for obtaining neodymium or neodymium-iron alloy by electrolysis of melts containing neodymium compounds », US5346608A, 1994.
- [90] **T. Shimada, N. Tedzuka, et Y. Shimizu**, « Dissolution of Lanthanide Metals into Molten Lithium Fluoride », in *Proceedings of the International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, 1993.
- [91] **M. Kergoat**, « Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus », Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2014.
- [92] **X. Hu et al.**, « Electrical conductivity and Nd solubility of NdF₃-LiF-Nd₂O₃ melts », *TMS Annu. Meet.*, 2007.

- Chapitre II -

Dispositifs expérimentaux et techniques d'analyses

Ce chapitre présente l'ensemble du matériel et des techniques d'analyse utilisés et développés pour mener à bien les études présentées dans ce manuscrit.

Une première partie est dédiée aux dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour l'étude de milieux sels fondus (four, cellule, amenée de courant, électrodes) et pour la récupération du métal et des gaz produit par électrolyse. Les sels et oxydes utilisés, ainsi que le traitement préalable à leurs utilisations, y sont également présentés.

Une seconde partie est consacrée à la description des techniques et méthodes d'analyse utilisées :

- électrochimique pour le dosage des oxydes (voltammétrie à vague carrée) et la détermination de rendement faradique à la cathode (chronopotentiométrie inverse),
- chimique pour l'analyse du solvant (analyseur d'oxygène solide) et des gaz anodiques (spectrométrie IR),
- physique pour la caractérisation de surface (microscopie électronique à balayage).

I) Dispositifs expérimentaux

L'utilisation de solvants composés de fluorures fondus à hautes températures (entre 850 et 1050 °C) nécessite des précautions expérimentales spécifiques. En effet, ces milieux sont particulièrement agressifs et sensibles aux oxydes ainsi qu'à l'humidité. Il est donc important de choisir des matériaux adaptés à de telles conditions et de réaliser les expériences sous une atmosphère contrôlée et inerte.

Les paragraphes suivants décrivent l'installation développée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse depuis une trentaine d'années et permettant la manipulation de sels fondus.

I-1) Montage expérimental

I-1-a) Le Four

La chauffe est assurée par un four puits (AET Technologies). Ce dernier est constitué d'un cylindre formé de résistances en Kanthal permettant d'atteindre une température de 1200 °C. Un régulateur Eurotherm connecté à deux thermocouples de type K assure le contrôle de la chauffe et le maintien en température.

I-1-b) La cellule de travail et le creuset

L'ensemble de l'installation comprenant cellule, creuset et électrode est présenté à la *figure II-1*.

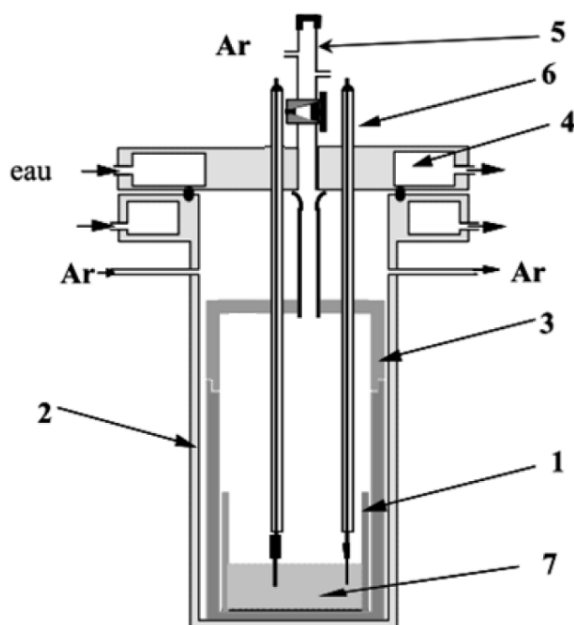


Figure II- 1 : schéma d'une cellule [1]

(1) : Creuset carbone vitreux ; (2) : Creuset graphite ; (3) : Réhausse et couvercle graphite ;
(4) : Circuit de refroidissement ; (5) : Sas d'introduction ; (6) : Electrode et amenée de courant ; (7) : Solvant

La cellule de travail est constituée d'un corps, en acier réfractaire (inox 301S), sur lequel une bride est soudée puis vissée à une tête de cellule. L'étanchéité du système est assurée par un joint torique et une atmosphère inerte d'argon (Linde 99,995% vol.) est maintenue en légère surpression afin de protéger le milieu en cas de fuite (+ 0,1 bar).

La bride, en acier inoxydable, est équipée d'un système de refroidissement (assuré par une circulation d'eau) et de trois orifices qui permettent une circulation d'argon dans la cellule (entrée + sortie) et le branchement d'une pompe à vide (Edwards).

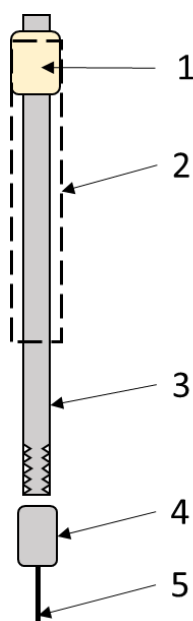
La tête de cellule, également en acier inoxydable, sert de couvercle au système. Plusieurs passages étanches à son sommet permettent l'insertion d'électrodes et l'installation d'un sas pour l'ajout de soluté, le prélèvement d'échantillon ou l'insertion d'électrode.

Un creuset en carbone vitreux (MERSEN) sert de contenant pour les mélanges de sels fondus. Ce dernier est installé dans un ensemble en graphite, constitué d'un creuset de garde surmonté d'une réhausse et d'un couvercle percé. Cet ensemble a pour objectif de confiner une grande partie des vapeurs issues des sels fondus.

I-2) Les électrodes

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage à trois électrodes (travail, auxiliaire et référence). Chaque électrode est connectée à une amenée de courant en inconel d'un diamètre de 4 mm.

Un tube en alumine, (Umicore) d'un diamètre externe de 8 mm, est fixé à l'aide d'une colle époxy à l'amenée de courant. Ce tube sert d'isolant électrique entre l'amenée de courant et le reste de la cellule. Un schéma représentatif d'une électrode est présenté à la *figure II-2*.



*Figure II- 2 : Schéma typique d'une électrode avec son amenée de courant
(1) : colle époxy ; (2) : tube alumine ; (3) : tige inconel ; (4) : embout (graphite ou inconel) ; (5) : électrode*

L'ensemble des métaux utilisés comme électrode ont été fournis par GoodFellow avec une pureté de 99,99%.

I-2-a) Electrode de travail

Dans ce manuscrit, la nature de l'électrode de travail varie en fonction de l'étude réalisée :

- or et platine sous forme de fil de 0,5 mm de diamètre pour les études de dosage des oxydes,
- diverses nuances de carbone sous forme de tiges d'un diamètre de 3 mm fournis par SGL carbon et MERSEN pour étudier les réactions d'oxydation du carbone,
- des tiges en molybdène d'un diamètre de 1 mm pour les études de rendement cathodique.

I-2-b) Electrode auxiliaire

Deux natures d'électrodes auxiliaires ont été utilisées :

- pour les études utilisant une électrode de travail en carbone, en platine ou en or, l'électrode auxiliaire est une tige en Mo avec un diamètre de 3 mm,
- lorsque l'électrode de travail est en Mo, l'électrode auxiliaire utilisée est une tige en graphite R6510 (SGL carbon) d'un diamètre de 3 mm.

I-2-c) Electrode de quasi-référence

L'électrode de quasi-référence consiste en une tige de carbone vitreux (MERSEN) d'un diamètre de 3 mm.

I-3) Les collecteurs

Pour récupérer le métal ou les gaz produits par électrolyse afin de pouvoir les analyser, un collecteur de métal ainsi qu'un collecteur de gaz ont été développés.

I-3-a) Le collecteur de métal

Le néodyme étant produit à l'état liquide, et plus dense que le solvant, le collecteur de métal consiste en un creuset vissé à l'extrémité inférieure d'une cathode en molybdène de 3 mm de diamètre. Un schéma ainsi qu'une photo du collecteur de métal sont présentés à la *figure II-3*.

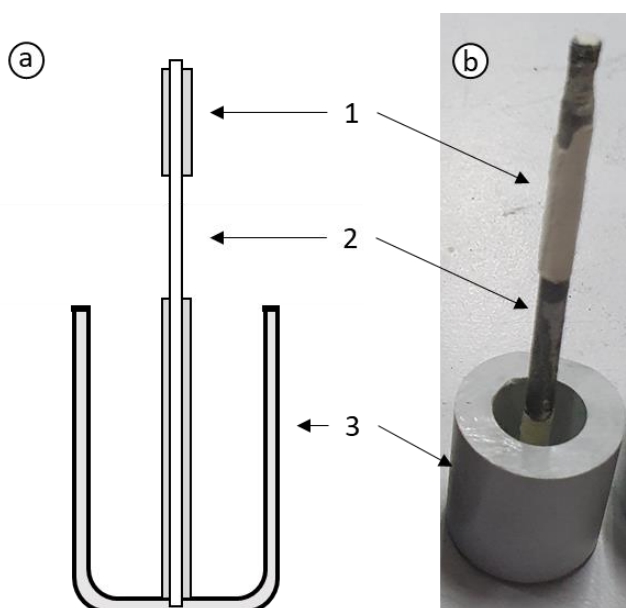


Figure II- 3 : Schéma (a) et photo (b) d'un collecteur de métal
(1) : couche en BN ; (2) Cathode en Mo ; (3) creuset BN.

Le creuset utilisé est en nitrure de bore (BN). Ce matériau présente l'avantage d'être un isolant électrique résistant aux agressions chimiques et aux températures de l'étude.

Afin de maîtriser la surface de l'électrode et par conséquent la densité de courant cathodique, une couche isolante en BN a été déposée sur une partie de l'électrode à l'aide d'un spray BN qui est appliqué à deux reprises, chaque bombage étant suivi d'un étuvage à 100 °C pendant 24 heures.

I-3-b) Le collecteur de gaz

Le collecteur consiste en une cloche en BN d'un diamètre de 4 cm. Cette cloche est vissée à un embout en inconel (diamètre extérieur 12 mm) lui-même vissé à une amenée de courant creuse (tube en inconel). Un schéma et une photo de ce montage sont présentés à la *figure II-4*.

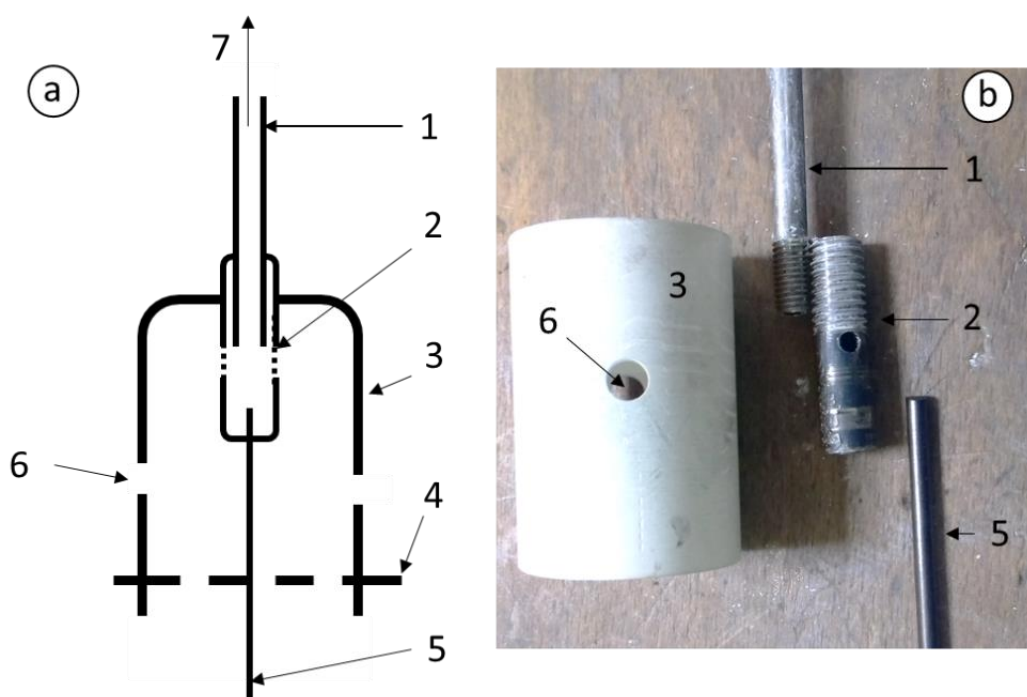


Figure II- 4: Schéma d'une anode équipée d'un collecteur de gaz (a) et photographie (b)
(1) : Tube inconel ; (2) : Embout en inconel ; (3) : Collecteur de gaz en nitrure de bore ;
(4) : Surface du bain de sel fondu ; (5) : Anode ; (6) : Entrée d'Argon ; (7) : Sortie des gaz vers spectromètre IR.

Une circulation d'argon contrôlée de 60 NL.h⁻¹ permet l'extraction continue des gaz anodiques vers un spectromètre IR.

I-4) Spectromètre IR

L'analyse des gaz anodiques a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IR TENSOR27 (BRUKER) piloté par le logiciel OPUS 6.5.

Ce spectromètre mesure l'absorption d'un rayonnement infra-rouge au travers d'un mélange gazeux. Ce rayonnement est absorbé en excitant à des niveaux d'énergie supérieurs les vibrations moléculaires des espèces qu'il rencontre.

Chaque bande d'absorption est associée à un mode de vibration d'une liaison covalente entre deux atomes et permet de discriminer divers constituants d'un mélange. Le signal obtenu est par ailleurs proportionnel à la quantité de matière traversée par le faisceau infra-rouge.

Pour cette étude, les mesures ont été réalisées pour des nombres d'onde compris entre 1200 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} afin de pouvoir observer les liaisons caractéristiques C=O et C-F de divers composés et dont les nombres d'onde caractéristiques sont présentés dans le *tableau II-1*.

Espèce	Nombre d'onde d'absorption caractéristique (cm ⁻¹)		
CO	2121 - 2171		
CO ₂	1388	2339 - 2365	
CF ₄	1283		
C ₂ F ₆	1205	1250	1328

Tableau II- 1: Nombres d'onde caractéristiques des liaisons C=O du CO et du CO₂, et des liaisons C-F du CF₄ et du C₂F₆ [4]

Ces nombres d'onde caractéristiques sont suffisamment éloignés pour permettre de différencier CF_{X(g)}, CO_(g) et CO_{2(g)}.

I-5) Le mélangeur de gaz

Une circulation contrôlée d'argon dans la cellule est assurée à l'aide d'un mélangeur de gaz développé par SERV'INSTRUMENTATION. Ce mélangeur a également été utilisé pour étalonner la mesure de la teneur en CO_{2(g)} dans les gaz par spectroscopie IR.

Le mélangeur permet de réaliser jusqu'à 60 NL.h^{-1} de mélange d'argon contenant au choix O₂, CO_{2(g)} et/ou N₂ entre 10 et 20000 ppm. La composition du mélange est régulée à l'aide de débitmètres massiques via des vannes pneumatiques.

II) Sels et oxydes

II-1) Le solvant

Le solvant utilisé est un mélange eutectique fondu LiF-NdF₃ (77-23 % molaire) dont la température de fusion est de 720 °C [2]. Les sels fournis par Fox Chemicals avec une pureté de 99,99% sont utilisés pour la préparation du solvant (400g de mélange).

Après mélange, les sels sont traités sous vide (environ 10⁻² mbar) à 600 °C pendant 5 à 6 jours pour éliminer l'humidité. La fusion s'opère sous une atmosphère inerte d'argon.

II-2) Les solutés

Trois solutés ont été utilisés : l'oxyde de néodyme (Nd₂O₃), l'oxyde de dysprosium (Dy₂O₃) et l'oxyde de lithium (Li₂O). Ces oxydes sont fournis sous forme de poudre déshydratée par Fox Chemicals (pureté de 99,99%) et sont conservés en boîte à gants.

III) Techniques d'analyses

III-1) Méthodes d'analyses électrochimiques

Les techniques électrochimiques présentées ci-dessous ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT302N, contrôlé par le logiciel NOVA 2.1.

III-1-a) La voltammétrie à vague carrée (SWV)

La voltammétrie consiste à mesurer le courant induit par une variation du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps.

La courbe courant vs. potentiel, appelée voltammogramme, est une représentation des réactions électrochimiques ayant lieu à l'électrode de travail dans la fenêtre de potentiel étudiée. Par convention, un courant positif traduit une réaction d'oxydation et un courant négatif une réaction de réduction [3].

Dans le cas de la voltammétrie à vague carrée, le balayage en potentiel est couplé avec un signal carré. Ces impulsions carrées permettent d'obtenir un courant différentiel en retranchant deux courants successifs mesurés en fin d'impulsion comme le montre la *figure II-5* [5].

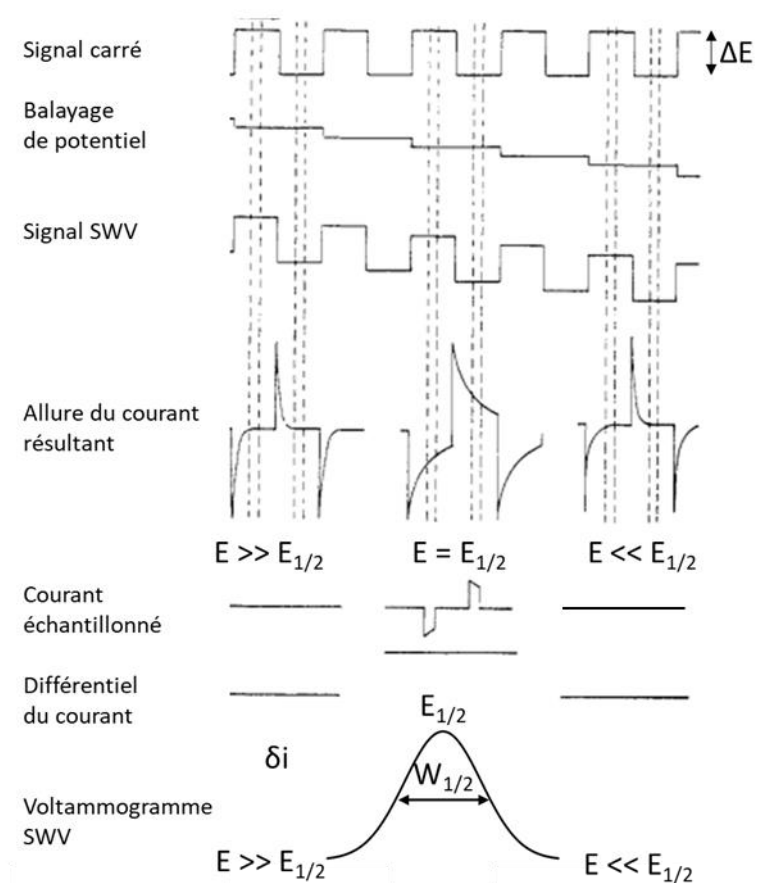


Figure II- 5 : Mise en place d'un balayage en potentiel pour une voltammétrie à vague carrée [5].

Dans le cadre d'une réaction réversible, ou quasi-réversible, et limitée par la diffusion, la densité de courant différentiel de pic est proportionnelle à la racine carrée de la fréquence du signal carré selon l'équation suivante [4] :

$$\delta i_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{Df}{\pi}} \text{ avec } \Omega = e^{nF\Delta E/2RT} \quad (II-1)$$

Avec δi_p la densité de courant différentiel de pic en $A.cm^{-2}$, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96 500 C), C la concentration de l'espèce électroactive en $mol.cm^{-3}$, D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en $cm^2.s^{-1}$, f la fréquence du signal carré imposée en Hz, ΔE l'amplitude du signal carré en V, R la constante des gaz parfait ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température en K.

Dans le domaine de fréquence où la réversibilité du système peut être vérifiée (δi_p proportionnel à \sqrt{f}), le signal se présente sous la forme d'un pic gaussien dont la largeur à mi-hauteur ($W_{1/2}$) est définie par la relation suivante [5]:

$$W_{1/2}(V) = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (II-2)$$

Cette mesure est utilisée pour déterminer le nombre d'électrons échangés lors d'une réaction électrochimique.

A l'origine développée en milieu aqueux, cette technique a été progressivement utilisée dans les verres fondus, puis dans les sels fondus au sein du laboratoire [6].

III-1-b) Chronopotentiométrie et chronopotentiométrie inverse

Classiquement la technique de chronopotentiométrie consiste à imposer pendant un court laps de temps (< 10 s) un courant (I) et à en mesurer la réponse en potentiel (E) dans le temps. Le graphique correspondant, nommé chronopotentiogramme, présente l'allure suivante [6] :

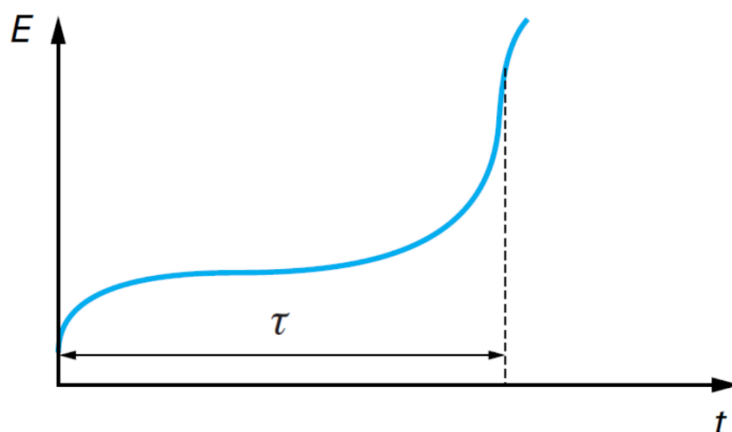


Figure II- 6 : Allure d'un chronopotentiogramme [6]

Un chronopotentiogramme se décompose en plateau de potentiel chacun représentatif d'une réaction électrochimique. Un plateau est défini par un « temps de transition » τ qui correspond au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive étudiée devienne nulle au voisinage de l'électrode [7].

Cette technique est couramment utilisée pour déterminer le nombre d'étapes d'une réaction électrochimique ou le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive.

Dans le cas de la chronopotentiométrie inverse, sont imposés successivement pendant un court laps de temps (< 10 s) un courant de réduction puis d'oxydation de même intensité (I). Pour une réaction en une étape, le chronopotentiogramme obtenu présente alors deux paliers correspondant à la réduction de l'espèce électroactive puis à sa réoxydation, les temps de transition des paliers sont notés respectivement, τ_{Red} en réduction, et τ_{Ox} en oxydation.

En accord avec la loi de Faraday, ces temps de transition sont proportionnels aux quantités de matière réduites et oxydées à l'électrode. L'étude du rapport $\frac{\tau_{Ox}}{\tau_{Red}}$ permet de déterminer la nature soluble ou insoluble d'une espèce formée à l'électrode. Ce ratio vaut 1/3 si l'espèce produite est soluble et 1 si l'espèce est insoluble.

Par la suite, il a été montré par Diaz *et al.*, lors d'étude sur la réduction d'halogénure d'actinide et de lanthanide en milieux chlorures fondus, que dans le cas de la formation d'un composé insoluble (métal). Pour un temps de réduction t_{Red} inférieur à τ_{Red} , pour lequel seul la réaction de dépôt est observé, le rapport $\frac{\tau_{Ox}}{t_{Red}}$ peut être utilisé pour déterminer le rendement faradique d'une réaction électrochimique (η_F) [8] :

$$\eta_F = \frac{\tau_{Ox}}{t_{Red}} \quad (II-3)$$

III-2) Analyseur d'oxygène solide

Un analyseur élémentaire EGMA (Horiba) permet le dosage de l'oxygène contenu dans un échantillon de sel refroidi.

L'échantillon (50 - 100 mg) est broyé sous forme de poudre puis placé dans une capsule en nickel. La capsule est alors déposée dans l'analyseur qui l'introduit dans un creuset en carbone.

L'ensemble est alors chauffé à plus de 2000 °C produisant ainsi du $CO_{2(g)}$ et du $CO_{(g)}$. Les gaz sont entraînés par un flux continu d'hélium vers un catalyseur CuO transformant $CO_{(g)}$ en $CO_{2(g)}$.

Le $CO_{2(g)}$ est finalement dosé par spectroscopie IR et la quantité d'oxyde dans l'échantillon est donnée en pourcentage massique. Un étalonnage de la mesure est réalisé à l'aide d'une matrice LiF-NdF₃ recristallisée dans laquelle est introduite une quantité connue d'élément oxygène sous forme de Nd₂O₃ (jusqu'à 6% massique du mélange).

III-3) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie d'une surface en projetant sur l'échantillon un faisceau d'électrons. Le MEB utilisé au laboratoire est de type PhenomWorld XL. Il est couplé avec une sonde EDS⁵ qui permet l'identification d'éléments chimiques ainsi que leur dosage.

⁵ EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (spectroscopie à dispersion d'énergie)

Références

- [1] **P. Chamelot**, « Le dépôt électrolytique de niobium dans les sels fondus : électrocristallisation ; contrôle et conduite de procédé par les techniques électrochimiques impulsionnelles », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 1994.
- [2] **P. Fedorov, et al.**, « Revised phase diagrams of LiF-RF₃ (R = La-Lu, Y) systems », *Growth of Crystals*, vol. 21, 2011.
- [3] **J. Wang**, *Analytical electrochemistry*, 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2000.
- [4] **G. Picard et al.**, « Chronopotentiométrie », *Techniques de l'ingénieur*, P2175V2, 2003.
- [5] **L. Ramaley et M. S. Krause**, « Theory of square wave voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 41, n° 11, 1969.
- [6] **P. Chamelot, B. Lafage, et P. Taxil**, « Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium », *Electrochimica Acta*, vol. 43, n°5-6, 1998.
- [7] **L. Diaz, et al.**, « Utilisation de la chronopotentiométrie inverse pour la production d'éléments chimiques à l'état métallique ou d'alliages de ceux-ci par réduction électrolytique en milieux de sels fondus », EP3431632A1, 2019.
- [8] **C. M. Roehl, et al.**, « Infrared band intensities and globalwarming potentials of CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, and C₆F₁₄ », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 22, n° 7, 1995.

- Chapitre III -

Gestion des ajouts de Nd_2O_3 :

mesure rapide et *in-situ* de la teneur en Nd_2O_3

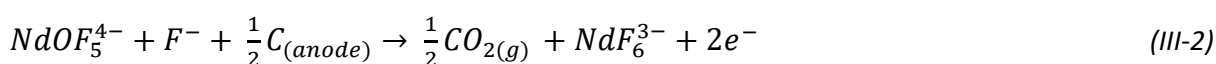
et détermination de la solubilité

La production de néodyme est réalisée par électrolyse à intensité imposée d'un mélange fondu LiF-NdF_3 dans lequel Nd_2O_3 est dissous. Selon Stefanidaki *et al.* [1] dans ce mélange fondu, les composés NdF_3 et Nd_2O_3 se présentent respectivement sous des formes de complexes NdF_6^{3-} et NdOF_5^{4-} .

Lors de l'électrolyse, le néodyme métallique est produit par la réduction de NdF_6^{3-} . Comme cette espèce est constitutive du solvant, cette réaction n'est limitée que par la vitesse de transfert électronique hétérogène à la cathode, on parle alors de régime d'activation :



Afin de permettre la circulation du courant électrique, une anode en carbone est oxydée en $\text{CO}_{2(g)}$ en présence de Nd_2O_3 dissous selon la réaction suivante proposée par Stefanidaki *et al.* [1] :



L'ordre de grandeur de la teneur en Nd_2O_3 dissous dans le sel est compris entre 1 et 5% massique (*cf. Chapitre I*), l'apport en élément oxyde à l'anode est alors assurée par la diffusion de l'espèce NdOF_5^{4-} . Par conséquent, la réaction III-2 est influencée par la teneur en Nd_2O_3 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (cette relation entre réaction d'anode et teneur en Nd_2O_3 est développée dans le *Chapitre IV*).

Si la teneur en Nd_2O_3 devient trop faible, la réaction III-2 ne pourra plus assurer seule le passage du courant alors qu'un ajout excessif de Nd_2O_3 conduit à la formation de précipités denses appelés communément « boues ». Pour illustrer ce point, une photographie en coupe d'un mélange $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ recristallisé après un ajout excessif de Nd_2O_3 est présentée à la *figure III-1*.

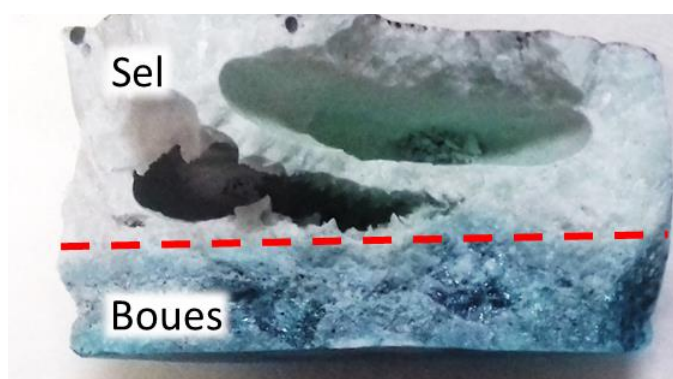


Figure III- 1 : Photo de coupe d'un mélange recristallisé $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ lors d'ajout en excès de Nd_2O_3 .

Sur cette photo, un changement de couleur peut être observé passant de bleu clair à bleu foncé. Ce changement de couleur est attribué à la formation de boues denses et riches en oxyde de néodyme. Ces boues peuvent se mélanger avec le néodyme métallique produit au fond du réacteur abaissant alors la pureté du métal [2].

La mesure de la teneur en oxyde est réalisée par analyse élémentaire d'échantillons recristallisés préalablement broyés sous forme de poudre : environ 2 h sont nécessaires pour doser la teneur en oxyde, offrant peu de réactivité pour le pilotage du procédé [1, 3].

L'objectif de ce chapitre est de mettre en œuvre une méthode de dosage rapide et *in-situ* de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 pour contrôler les ajouts d'oxyde.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la mise au point d'une méthode de dosage utilisant la voltammétrie à vague carrée. Pour cela, il a été nécessaire de déterminer :

- un matériau d'électrode adapté à la gamme de température de l'étude (850 - 1050 °C),
- le domaine d'utilisation de cette technique,
- la forme solubilisée de Nd_2O_3 une fois dissous.

Une seconde partie est consacrée à la mesure par SWV de la teneur en Nd_2O_3 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ entre 850 et 1050 °C. Comme dans la bibliographie les valeurs de solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 disponibles sont très hétérogènes (*cf. Chapitre I*), la méthode de dosage a ensuite été appliquée à la détermination de la solubilité, qui est un paramètre clé pour la gestion du procédé.

I) Méthode d'analyse rapide et *in-situ* pour le dosage des oxydes

Il a été montré lors de travaux précédemment réalisés au laboratoire qu'il était possible de doser la teneur en oxyde dans un solvant fluoré fondu par la voltammétrie à vague carrée (SWV). L'étude a été menée entre 750 et 880 °C dans LiF-NaF avec une électrode d'or pour des teneurs en Li_2O allant jusqu'à $4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. Un voltammogramme à vague carrée issu de cette étude est présenté à la *figure III-2* [4].

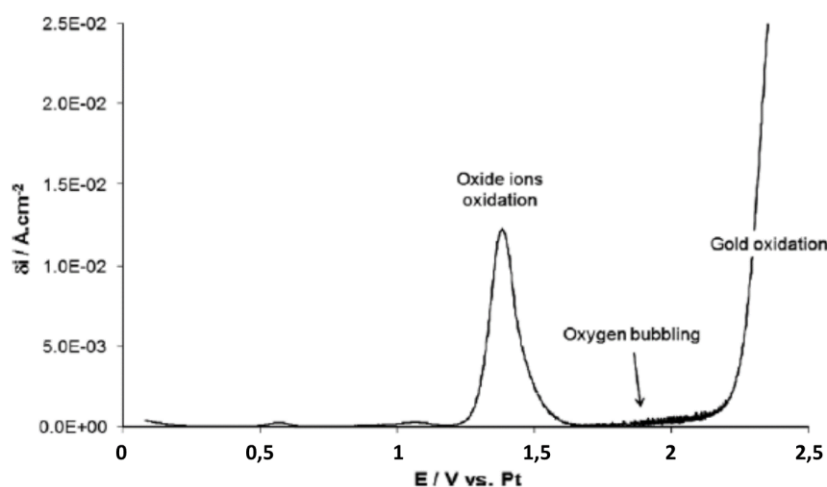


Figure III- 2: Voltammogramme à vague carrée du système $\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O}$ ($4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$, $f = 36 \text{ Hz}$, $T = 800 \text{ °C}$).
Electrode de travail : Au, Contre électrode : carbone vitreux, Référence : Pt [4].

Sur ce voltammogramme à vague carrée, un pic d'oxydation est observé à 1,4 V/Pt suivi par des perturbations du signal électrochimique caractéristiques d'un dégagement gazeux, puis de l'oxydation de l'or à partir de 2,2 V/Pt. Ce pic a été associé à l'oxydation des ions oxyde libres O²⁻ en O_{2(g)} :



Pour une réaction réversible ou quasi-réversible et limitée par la diffusion, la densité de courant différentiel de pic (δip) permet de remonter à la concentration de l'espèce électroactive étudiée selon l'équation III-4 [5, 6].

$$\delta ip = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{Df}{\pi}} \text{ avec } \Omega = e^{nF\Delta E/2RT} \quad (III-4)$$

Avec, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹), C la concentration de l'espèce électroactive en mol.cm⁻³, D le coefficient de diffusion en cm².s⁻¹, f la fréquence du signal carré en Hz, ΔE l'amplitude du signal carré en V, R la constante des gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température en K.

La méthode de dosage de Nd₂O₃ proposée dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ est directement inspirée des travaux réalisés dans LiF-NaF-Li₂O.

I-1) Matériaux d'électrode pour l'étude du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃

La température de fonctionnement du procédé pouvant s'élever jusqu'à 1100 °C, l'utilisation d'une électrode en or (température de fusion : 1064 °C) n'est pas envisageable. Le matériau de remplacement doit avoir un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'espèce à titrer mais également une température de fusion supérieure à 1100 °C.

Le choix du matériau d'électrode s'est porté sur le platine pour sa stabilité en milieux fluorures fondus, son haut point de fusion (1768 °C) et son potentiel d'oxydation proche de celui de l'or.

Pour valider ce choix, des voltammogrammes à vague carrée obtenus sur électrodes d'or et de platine, dans LiF-NdF₃ à 900 °C avant et après ajout de 0,127 mol.kg⁻¹ de Nd₂O₃, ont été comparés (figure III-3).

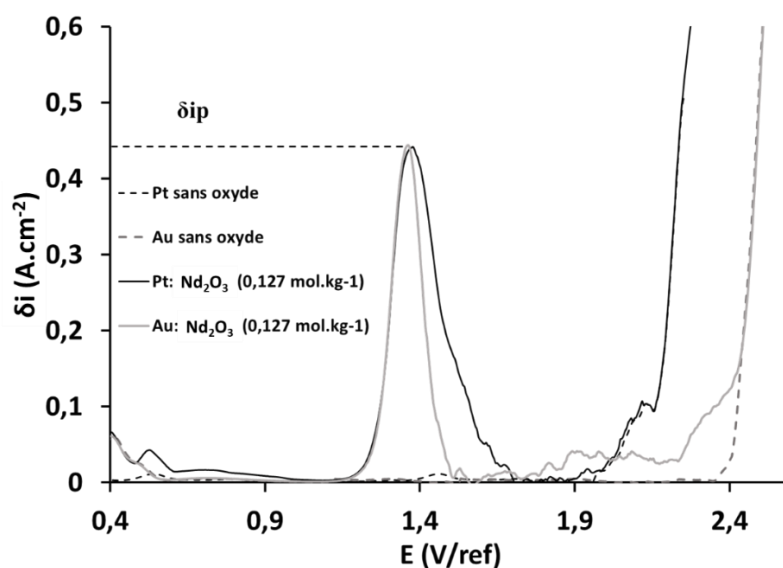


Figure III- 3: Voltammogrammes à vague carrée du système LiF-NdF_3 réalisés sur électrodes d'or et de platine avant et après ajout de $0,127 \text{ mol.kg}^{-1}$ de Nd_2O_3 ; $f = 100 \text{ Hz}$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$.
Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

L'ajout de Nd_2O_3 se traduit sur les voltammogrammes obtenus sur électrodes d'or et de platine par l'apparition d'un pic d'oxydation associé à Nd_2O_3 solubilisé. Les signaux obtenus présentent plusieurs points communs :

- un pic d'oxydation au potentiel $1,4 \text{ V/ref}$,
- des densités de courant différentiel de pic (δ_{ip}) identiques,
- des perturbations post-pic caractéristiques de la formation d'un gaz et associées à la formation de $\text{O}_{2(g)}$.

L'oxydation du platine et de l'or sont observées respectivement à partir de $2,1$ et $2,4 \text{ V/ref}$. Ces résultats montrent des similitudes avec ceux obtenus dans $\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O}$ [4] et confirment que le platine peut être utilisé à la place d'une électrode d'or pour l'étude en oxydation du système $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

I-2) Domaine d'application de la SWV

Afin de pouvoir utiliser la SWV comme technique d'analyse, il est important de définir son domaine d'application. Dans le cas d'un système limité par la diffusion, le domaine d'application est représenté par la plage de fréquence où il existe un rapport de proportionnalité entre δ_{ip} et la racine carrée de la fréquence du signal carré.

Les valeurs de δ_{ip} obtenues sur électrode de Pt pour différentes fréquences comprises entre 64 et 400 Hz dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,033 \text{ mol.kg}^{-1}$) à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ont été reportées à la *figure III-4*.

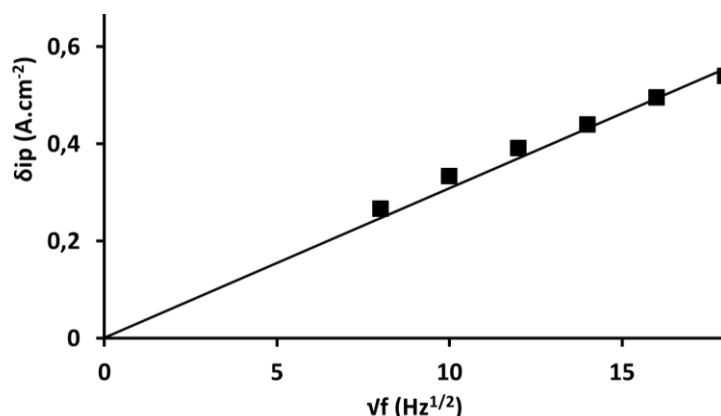


Figure III- 4: Relation linéaire entre la densité de courant différentielle de pic et la racine carrée de la fréquence dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,033 \text{ mol.kg}^{-1}$), $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$,
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Une relation linéaire est observée entre δ_{ip} et \sqrt{f} pour des fréquences variant de 64 à 400 Hz, montrant que la réaction étudiée est réversible et limitée par la diffusion.

Dans ces conditions, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés n à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic noté $W_{1/2}$:

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (\text{III-5})$$

La valeur moyenne de $W_{1/2}$ est de $156 \pm 14 \text{ mV}$ ce qui correspond à $2,2 \pm 0,2$ électrons échangés. Ce résultat montre une oxydation de l'espèce électroactive en une étape échangeant deux électrons.

I-3) Détermination de l'espèce électroactive étudiée

Les résultats précédents ont montré que l'espèce dosée correspond à la forme solubilisée de Nd_2O_3 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. En milieux fluorures fondus, deux formes solubilisées d'oxydes sont décrites dans la littérature : les ions oxyde libres O^{2-} et les complexes oxyfluorés comme NdOF_5^{4-} . Trois mécanismes de dissolution peuvent alors être proposés :



L'objectif a alors été de déterminer la forme de l'espèce électroactive qui est dosée par SWV (NdOF_5^{4-} ou O^{2-}). Pour cela, les systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ puis $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ont été comparés.

I-3-a) Etude comparative des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$

Il a été observé précédemment que la dissolution de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 conduisait à l'apparition d'un seul pic d'oxydation (une seule espèce électroactive). Il est alors possible de discriminer les mécanismes III-6 et III-7 du mécanisme III-8 pour laquelle deux espèces électroactives coexistent.

Pour cela, un oxyde se dissociant totalement en milieu fluorures fondus tel que Li_2O peut être utilisé :



Les systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ont donc été comparés en nombre de moles équivalent d'oxygène par kilogramme de solvant (mol de O.kg^{-1}).

Des voltammogrammes à vague carrée des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,126 \text{ mol de O.kg}^{-1}$) et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ($0,126 \text{ mol de O.kg}^{-1}$) réalisés sur électrode de platine à 850°C sont présentés à la figure III-5.

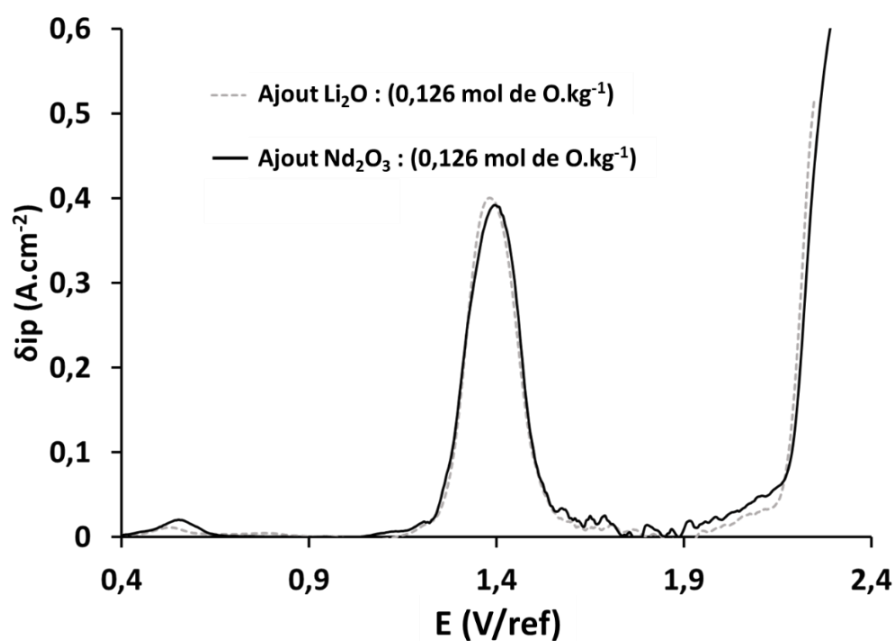


Figure III- 5 : Voltammogrammes à vague carrée des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,126 \text{ mol de O.kg}^{-1}$) et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ($0,126 \text{ mol de O.kg}^{-1}$), $T = 850^\circ\text{C}$, $f = 100 \text{ Hz}$
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

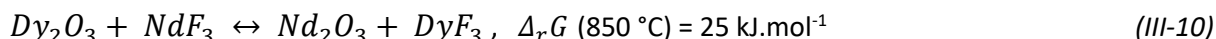
Ces voltammogrammes montrent un même comportement des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ avec la présence d'un seul pic d'oxydation à $1,4 \text{ V/ref}$ et des δip identiques.

Ces résultats indiquent qu'une mole de Nd_2O_3 libère 3 moles de l'espèce électroactive dosée, invalidant de ce fait le mécanisme de dissolution III-8.

I-3-b) Etude comparative des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Afin de déterminer la forme solubilisée de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 , il est possible de réaliser une étude comparative du comportement de Nd_2O_3 dissous avec celui d'un autre oxyde.

Le choix s'est porté sur l'oxyde de dysprosium (Dy_2O_3) qui a une formule brute similaire à Nd_2O_3 , la capacité de former un complexe oxyfluoré (DyOF_5^{4-}) et est plus stable que Nd_2O_3 à 850 °C avec une enthalpie libre ($\Delta_r G$) de la réaction III-10 positive:



Le calcul de $\Delta_r G$ a été effectué à l'aide du logiciel HSC Chemistry version 6.1.

Des voltammogrammes à vague carrée des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ à 850 °C ont donc été réalisés sur électrode de platine dans des conditions de molalité similaires et sont présentés à la figure III-6.

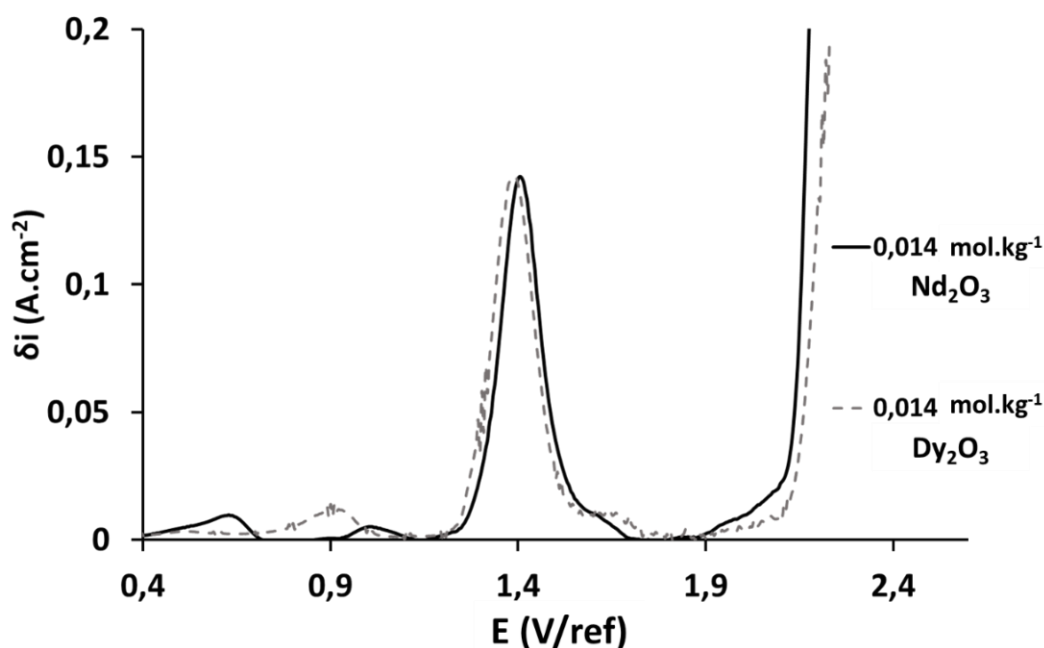


Figure III- 6: Voltammogrammes à vague carrée des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ($0,014 \text{ mol.kg}^{-1}$) et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ($0,014 \text{ mol.kg}^{-1}$), $T = 850 \text{ °C}$, $f = 100 \text{ Hz}$
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Ces voltammogrammes montrent un comportement identique des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ avec la présence d'un seul pic d'oxydation à 1,4 V/ref et dont les densités de courant différentiel de pics sont égales. Le nombre d'électrons échangés mesuré à partir de $W_{1/2}$ est identique pour chacun des deux systèmes ($2,2 \pm 0,2$).

Ces résultats indiquent un comportement électrochimique identique des oxydes Nd₂O₃ et Dy₂O₃ une fois dissous.

Il est connu que les éléments Nd et Dy ont des comportements électrochimiques similaires, leurs potentiels standards calculés sont proches (respectivement à -2,323 et -2,295 V/ESH [7]) et leurs nombres d'oxydation sont identiques en fluorures fondus (0 ou +III). Néanmoins il est possible de les discriminer par des propriétés physico-chimiques différentes et mesurables telles que leurs coefficients de diffusion : $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour NdF₃ et $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour DyF₃ dans LiF-CaF₂ à 810 °C [8], [9].

En utilisant les propriétés de la voltammétrie à vague carrée, il est possible de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive. Pour rappel δi_p est défini comme suit (équation III-4) :

$$\delta i_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{Df}{\pi}} \text{ avec } \Omega = e^{nF\Delta E/2RT} \quad (\text{III-4})$$

Ici l'amplitude du signal carré utilisé (ΔE) est égale à 20 mV. En réécrivant cette relation, le coefficient de diffusion des oxydes noté D_{oxyde} peut alors être exprimé ainsi :

$$D_{\text{oxyde}} = \left(\frac{\delta i_p}{\sqrt{f}} \right)^2 \frac{\pi}{\left(nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \right)^2} \quad (\text{III-11})$$

A 850 °C, la valeur calculée de D_{oxyde} est $3,6 (\pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $3,6 (\pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour les expériences où l'oxyde ajouté est Nd₂O₃ ou Dy₂O₃.

Les coefficients de diffusion calculés de la forme dissoute des oxydes de néodyme et de dysprosium dans LiF-NdF₃ à 850, 900, 950 et 1050 °C sont reportés dans le *Tableau III-1*.

<i>T(°C)</i>	<i>D_{oxyde} - Nd₂O₃ (cm²·s⁻¹) · 10⁵</i>	<i>D_{oxyde} - Dy₂O₃ (cm²·s⁻¹) · 10⁵</i>
<i>850</i>	<i>3,6 ± 0,4</i>	<i>3,6 ± 0,6</i>
<i>900</i>	<i>4,0 ± 0,4</i>	<i>4,0 ± 0,2</i>
<i>950</i>	<i>7,3 ± 0,4</i>	<i>7,9 ± 0,4</i>
<i>1050</i>	<i>12,1 ± 0,1</i>	<i>12,5 ± 0,4</i>

Tableau III- 1 : Coefficients de diffusion des oxydes dissous à diverses températures dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ et LiF-NdF₃-Dy₂O₃.

Il apparaît que le coefficient de diffusion des oxydes dans LiF-NdF₃ est indépendant du cation métallique de l'oxyde ajouté (Nd₂O₃, Dy₂O₃) dans la gamme de température étudiée. L'espèce électroactive issue de la dissolution de Nd₂O₃ et de Dy₂O₃ dans LiF-NdF₃ est donc l'ion oxyde libre O²⁻.

Cette forme solubilisée implique :

- la réaction de d'oxydation suivante sur une électrode de Pt :



- la possibilité de facilement transposer la technique à d'autres procédés de terres rares comme celui du dysprosium (*cf. ANNEXE*),
- une réaction anodique du procédé différente de celle proposée dans la bibliographie sur électrode de graphite :



Cette forme solubilisée O²⁻ libre est également en accord avec les observations de Taxil *et al.* qui ont mis en évidence que dans LiF-CaF₂-NdF₃ saturé en oxyde à 800 °C, la teneur en NdF₃ diminuée proportionnellement avec l'ajout de Li₂O tout en formant un précipité insoluble NdOF [10].

Remarque : Pour la suite de ce manuscrit, l'ensemble des teneurs en oxyde ont été exprimées en % massique de Nd₂O₃ dans le solvant, unité plus usuelle dans le milieu industriel.

Par ailleurs, la variation du coefficient de diffusion de O²⁻ avec la température dans LiF-NdF₃ suit une loi de type Arrhenius :

$$D = D^0 e^{(-Ea/RT)} \quad (III-13)$$

Où D^0 est le facteur pré-exponentiel en cm².s⁻¹ et Ea l'énergie d'activation en J.mol⁻¹. Il est possible de remonter à cette énergie d'activation en traçant le logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue (*cf. figure III-7*).

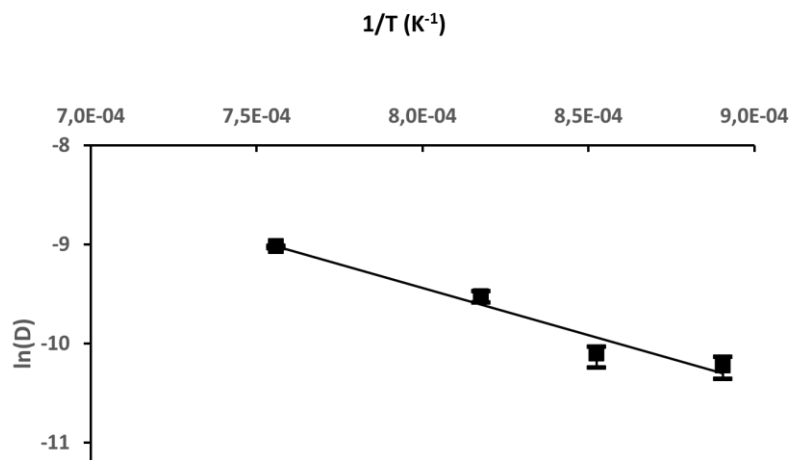


Figure III- 7: Corrélation entre le logarithme du coefficient de diffusion de O²⁻ et l'inverse de la température (K⁻¹) dans LiF-NdF₃,

A partir des résultats obtenus et en accord avec la *figure III-7*, la *relation III-13* peut s'écrire :

$$\ln D = -1,82 - \frac{9,53 \cdot 10^3}{T} \quad (\text{III-14})$$

Avec D exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et T en K.

L'énergie d'activation correspondant au processus de diffusion de O^{2-} dans LiF-NdF_3 entre 850 et 1050 °C est de 79 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

II) Mesure de la teneur en Nd_2O_3 et détermination de la solubilité

Dans le but d'assurer le suivi de la teneur en oxyde dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, δ_{ip} a été mesurée pour diverses concentrations en Nd_2O_3 entre 850 et 1050°C. Les droites d'étalonnage obtenues ont été utilisées par la suite pour déterminer la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 .

II-1) Mesure de la teneur en Nd_2O_3

En accord avec la *relation III-4*, la densité de courant différentiel de pic (δ_{ip}) est proportionnelle à la teneur de l'espèce électroactive étudiée. Une droite d'étalonnage de la teneur en Nd_2O_3 peut être obtenue en mesurant δ_{ip} dans des mélanges $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ contenant une quantité connue d'oxyde de néodyme.

Les valeurs des δ_{ip} obtenues pour diverses concentrations en Nd_2O_3 à 850 °C sur électrodes de platine sont reportées à la *figure III-8*.

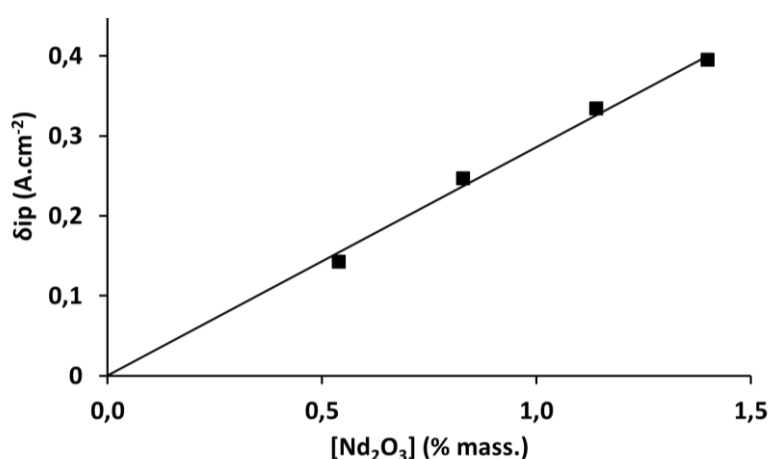


Figure III- 8: Relation linéaire entre δ_{ip} et la quantité d'oxyde de néodyme ajoutée dans LiF-NdF_3 ; $T = 850^\circ\text{C}$, $f = 100 \text{ Hz}$,
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Comme attendu, une relation linéaire passant par l'origine entre δi_p et la teneur en Nd_2O_3 est observée.

En accord avec la *figure III-8*, la droite d'étalonnage $\delta i_p = f[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ à 850 °C est :

$$\delta i_p (\text{A.cm}^{-2}) = 0,29 [\text{Nd}_2\text{O}_3] (\% \text{ mass.}) \quad (\text{III-15})$$

La voltammétrie à vague carrée sur électrode de platine permet donc le dosage rapide et *in-situ* de la teneur en Nd_2O_3 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Cette méthode d'étalonnage a été reproduite à plusieurs températures. Les coefficients de proportionnalité entre δi_p et la teneur en Nd_2O_3 à 850, 900, 950 et 1050 °C ont été reportés dans le *Tableau III-2*.

T(°C)	850	900	950	1050
δi_p vs. $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ ($\text{A.cm}^{-2}/\% \text{ mass. Nd}_2\text{O}_3$)	0,29	0,32	0,34	0,36

*Tableau III- 2 : Coefficients de proportionnalité entre δi_p et $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ dans LiF-NdF_3 à diverses températures, $f = 100$ Hz
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.*

Ces résultats montrent une augmentation de la proportionnalité entre δi_p et $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ avec la température, ce qui est en accord avec la limitation par la diffusion de O^{2-} de la réaction de dosage.

II-2) Détermination de la solubilité (S) de Nd_2O_3 par SWV

Le dosage de l'oxyde de néodyme dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ par SWV a été appliqué pour déterminer la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 . La méthode est présentée dans un premier temps à la température du 850 °C puis reproduite sur l'ensemble de la gamme de température.

II-2-a) Détermination de la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 à 850 °C

Afin de déterminer la solubilité, des ajouts successifs de Nd_2O_3 ont été réalisés dans LiF-NdF_3 . Pour chaque ajout, la teneur en Nd_2O_3 dans le milieu a été mesurée par SWV, jusqu'à atteindre une valeur stable. Les résultats obtenus à 850 °C sont reportés à la *figure III-9*.

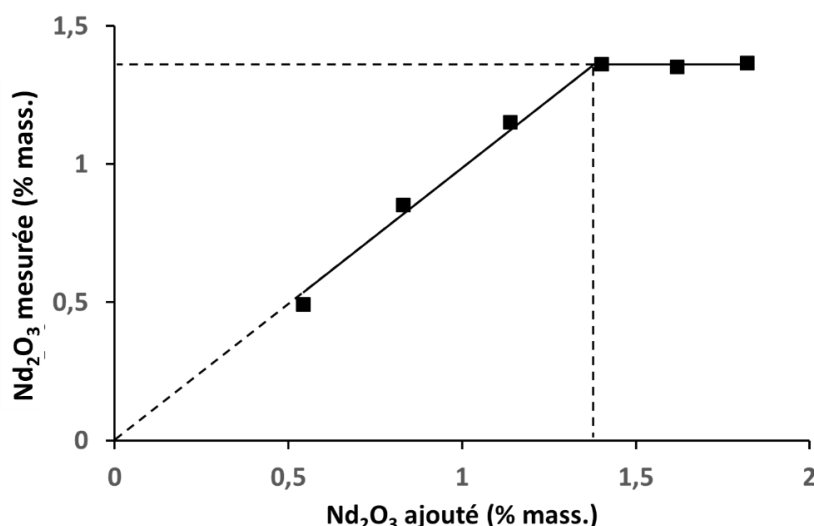


Figure III- 9: Teneur en Nd_2O_3 mesurée par SWV vs. quantité de Nd_2O_3 ajoutée, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $f = 100\text{ Hz}$
Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Comme prévu, la teneur en Nd_2O_3 mesurée augmente avec les ajouts en Nd_2O_3 jusqu'à l'apparition d'un palier pour des ajouts supérieurs à 1,4% massique. Ce palier est associé à la limite de solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 à $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Afin de vérifier ce résultat, des analyses de l'oxygène présent dans des échantillons recristallisés sont réalisées (noté « AOS » pour Analyse d'Oxygène Solide). La solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 mesurée à $850\text{ }^\circ\text{C}$ par cette seconde méthode est de $1,5 \pm 0,2\%$ massique. Les résultats obtenus par les deux techniques sont en très bon accord, confirmant la valeur de solubilité à $850\text{ }^\circ\text{C}$.

II-2-b) Influence de la température sur la solubilité de Nd_2O_3

L'étude de solubilité a été répétée pour diverses températures en utilisant les deux méthodes de dosage. Les solubilités obtenues par SWV et AOS à 850, 900, 950 et $1050\text{ }^\circ\text{C}$ sont reportées dans le *Tableau III-3*.

$T\text{ (}^\circ\text{C)}$	$S - \text{SWV (}\% \text{ mass.)}$	$S - \text{AOS (}\% \text{ mass.)}$
850	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
900	$2,4 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$
950	$3,0 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,3$
1050	$4,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,6$

Tableau III- 3: Solubilités en Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 mesurées par voltammétrie à vague carrée (SWV) et par analyse d'oxygène solide (AOS) pour diverses températures.

Les résultats obtenus par SWV et par AOS sont similaires sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, confirmant que la SWV permet de réaliser des mesures fiables de la teneur en oxyde dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Cette variation de la solubilité de Nd_2O_3 (S) entre 850 et 1050 °C peut être exprimée comme une relation linéaire entre $\ln(S)$ et l'inverse de la température (cf. figure III-10) [1].

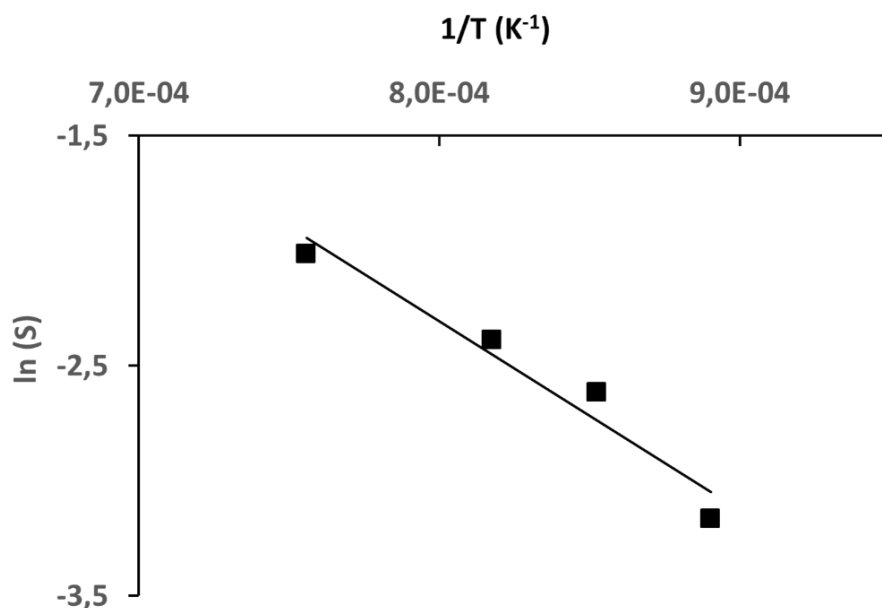


Figure III- 10: Variation linéaire du logarithme de la solubilité en Nd_2O_3 (mol.kg^{-1}) en fonction de l'inverse de la température (K^{-1}).

En accord avec la figure III-10 la variation de la solubilité de Nd_2O_3 entre 850 et 1050 °C peut être décrite par la relation suivante :

$$\ln S = \frac{-8386}{T} + 5,5114 \quad (\text{III-16})$$

Avec S exprimé en mol.kg^{-1} et T en K.

Ce résultat permet d'interpoler la valeur de solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 dans l'intervalle de température 850 - 1050 °C.

Remarque : Une fois la solubilité de Nd_2O_3 dépassée dans LiF-NdF_3 à 850 °C, la température du mélange a été augmentée à 900 °C et la concentration en oxyde mesurée sur une période de 72 heures. Les résultats obtenus, n'ont montré aucune augmentation de la concentration en Nd_2O_3 dissous, ce qui indique que la formation de boues dans le procédé peut être considérée comme irréversible. Tout oxyde de néodyme qui précipite n'est alors plus utilisable dans le procédé, il correspond donc à de la matière première perdue.

III) Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que la voltammétrie à vague carrée sur une électrode de platine est une méthode adaptée pour le dosage rapide et *in-situ* de la teneur en oxyde de néodyme dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

Des études comparatives des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{LiF-NdF}_3\text{-Li}_2\text{O}$ et $\text{LiF-NdF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ont permis de mettre en évidence que dans un mélange LiF-NdF_3 fondu, les oxydes (Nd_2O_3 , Dy_2O_3 et Li_2O) se solubilisent sous la forme d'ions oxyde libres O^{2-} . L'équation de dissolution proposée est alors la suivante :



Afin de pouvoir doser Nd_2O_3 , des droites d'étalonnage ont été réalisées à partir de mélanges $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ de concentrations en oxyde de néodyme connues. Les résultats obtenus ont par la suite été utilisés pour déterminer la solubilité de Nd_2O_3 dans LiF-NdF_3 entre 850 et 1050 °C. Les valeurs de solubilité mesurées par voltammétrie à vague carrée ont pu être confirmées par analyse de l'oxygène élémentaire présent dans des échantillons recristallisés. A 1050 °C, cette solubilité est de 4,4% massique dans LiF-NdF_3 à la composition eutectique.

Une méthode de dosage des oxydes rapide et fiable étant maintenant qualifiée, il est possible d'étudier l'influence de la teneur en Nd_2O_3 sur les réactions d'anode. Ces études sont présentées dans le chapitre suivant.

Références

- [1] **E. Stefanidaki, G. M. Photiadis, C. G. Kontoyannis, A. F. Vik, et T. Østvold**, « Oxide solubility and Raman spectra of $\text{NdF}_3\text{-LiF-KF-MgF}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ melts », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 0, n° 11, 2002.
- [2] **E. Morrice, T. A. Henrie, E. S. Shedd**, *Direct electrolysis of rare-earth oxides to metals and alloys in fluoride melts*. Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1968.
- [3] **S. Liu, L. Chen, B. Li, L. Wang, B. Yan, et M. Liu**, « Anode processes for Nd electrowinning from $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ melt », *Electrochimica Acta*, vol. 147, 2014.
- [4] **L. Massot, L. Cassayre, P. Chamelot, et P. Taxil**, « On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 606, n° 1, 2007.
- [5] **Louis. Ramaley et M. S. Krause**, « Theory of square wave voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 41, n° 11, 1969.
- [6] **M. S. Krause et Louis. Ramaley**, « Analytical application of square wave voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 41, n° 11, 1969.
- [7] **D. R. Lide**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition*. Taylor & Francis, 2008.
- [8] **C. Hamel, P. Chamelot, et P. Taxil**, « Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, 2004.
- [9] **A. Saïla et al.**, « Electrochemical behaviour of dysprosium(III) in LiF-CaF_2 on Mo, Ni and Cu electrodes », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 642, n° 2, 2010.
- [10] **Taxil et al.**, « Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing », *J. Fluorine Chem.*, vol. 130, n°1, 2009.

- Chapitre IV -

Gestion de l'anode :

étude des réactions d'oxydation du carbone

Le chapitre III a montré qu'il était possible de doser de manière rapide et *in-situ* les ions oxyde libres O^{2-} issus de la dissolution de Nd_2O_3 . La réaction anodique qui est souhaitée dans le procédé d'électrolyse de $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ sur une électrode en carbone est :



Dans le cas d'une déplétion en oxyde dans le procédé, l'apport en O^{2-} à l'électrode ne permet plus d'assurer cette réaction d'anode. La formation d'autres gaz tel que du monoxyde de carbone ou des perfluorocarbures, notés $CF_{x(g)}$, a été observée par divers auteurs [1], [2] :



Dans la bibliographie, la production de $CF_{x(g)}$ forme, par adsorption, une couche isolante à la surface de l'électrode conduisant à une brusque augmentation du potentiel d'électrolyse jusqu'à la coupure du courant et donc arrêt de la production. La coupure du courant par ce phénomène est appelée « effet d'anode » [3].

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'influence de la teneur en Nd_2O_3 sur l'oxydation du carbone dans le but de définir les conditions pour lesquelles la formation de $CF_{x(g)}$ peut être évitée. Pour cela, la densité de courant au-delà de laquelle des $CF_{x(g)}$ sont produits, et notée $i_{critique}$, a été déterminée pour diverses teneurs en Nd_2O_3 entre 850 et 1050 °C.

Dans une première partie est présenté le montage expérimental, développé spécifiquement pour l'analyse qualitative et quantitative, par spectroscopie IR, des gaz produits électrochimiquement à l'anode.

Après avoir déterminé la nature des gaz produits, la valeur de $i_{critique}$ a pu être déterminée en fonction de la teneur en Nd_2O_3 entre 850 et 1050 °C. L'influence de la nature du carbone, utilisé comme anode, sur la production de $CF_{x(g)}$ a également été étudiée.

I) Mise en œuvre de l'analyse des gaz

Deux méthodologies d'analyse des gaz produits sont mentionnées dans la bibliographie.

La première méthodologie, définie par l'U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) et l'IAI (International Aluminium Institute) [4], consiste à analyser un échantillon de l'atmosphère de la cellule. L'analyse des gaz est réalisée par chromatographie en phase gaz (CPG) [1, 6] ou par spectroscopie IR [5]. Les résultats obtenus mettent en lumière un problème de dégradation des

matériaux présents dans le réacteur (creuset, amenée de courant, tube de prélèvement, etc.) entraînant la détection de $\text{SO}_{2(g)}$, $\text{COS}_{(g)}$, $\text{CS}_{2(g)}$ ou $\text{SiF}_{4(g)}$ [5].

Une seconde méthodologie consiste à isoler les gaz anodiques du réacteur électrochimique en les collectant et en les accumulant dans une cloche en carbone ou nitrure de bore [7-9]. Dans ce cas, les gaz sont ensuite prélevés puis analysés par CPG. Les résultats présentés ont mis en évidence la présence de $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{CF}_{4(g)}$ et $\text{C}_2\text{F}_{6(g)}$.

Deux inconvénients majeurs pour ces méthodes ont été décrits :

- Le temps d'analyse par CPG, compris entre 10 et 15 min, ne permet pas de prévenir la production de $\text{CF}_{x(g)}$,
- Il est impossible de quantifier les proportions de $\text{CO}_{(g)}$ et de $\text{CO}_{2(g)}$ produits électrochimiquement dû à l'équilibre de Boudouard entre le carbone de l'anode, le $\text{CO}_{2(g)}$ et le $\text{CO}_{(g)}$ pour des températures supérieures à 350 °C :



Un montage expérimental a donc été développé pour cette étude afin de permettre une analyse des gaz la plus rapide possible et également d'éviter toute interaction entre les gaz produits et les matériaux constituant le montage.

Ce montage met en œuvre un collecteur de gaz en BN inerte (*cf. chapitre II : I-3-d*) couplé à une circulation d'argon de 60 NL.h⁻¹ (99,9995% vol.), servant de gaz vecteur.

Le mélange Ar - gaz anodiques est acheminé par des tubes en inconel et acier inoxydable depuis l'anode vers un spectromètre IR permettant de réaliser ainsi une analyse en continue. L'ensemble de l'installation représente un volume de 0,84 L.

L'ensemble des gaz attendus ($\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{CF}_{4(g)}$ et $\text{C}_2\text{F}_{6(g)}$) sont observables par spectroscopie IR dans une gamme de nombre d'onde comprise entre 1200 et 2500 cm⁻¹ [10] (*cf. Chapitre II*).

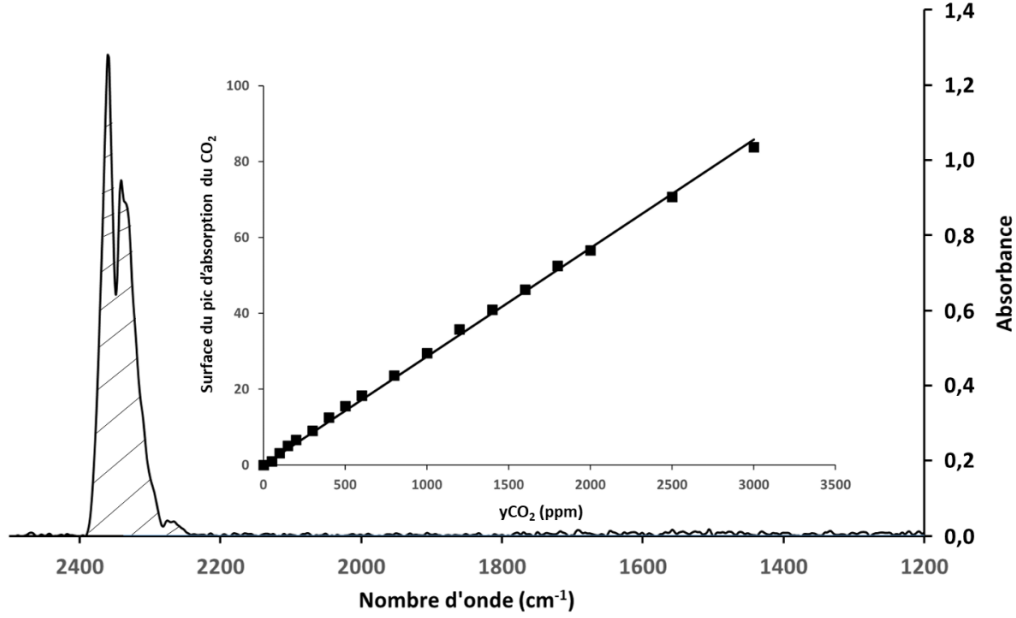
I-1) Qualification du montage expérimental

Afin de qualifier le montage expérimental, il a été tout d'abord nécessaire de réaliser un étalonnage du spectromètre IR avec du $\text{CO}_{2(g)}$ qui est le composé principalement attendu. Cet étalonnage a été réalisé à l'aide de mélanges de compositions contrôlées par un mélangeur de gaz utilisant de l'argon (99,995% vol.) et du $\text{CO}_{2(g)}$ (99,995% vol.) en bouteille.

Une fois étalonné, le spectromètre IR a été utilisé pour déterminer le temps nécessaire à l'établissement d'un régime permanent lors d'électrolyse qui est le temps minimum d'analyse.

I-1-a) Etalonnage du spectromètre IR pour le CO_{2(g)}

Un spectre IR typique, obtenu pour un mélange à 2000 ppm de CO_{2(g)}, est présenté à la *figure IV-1*.



*Figure IV- 1: Spectre IR d'un mélange Ar-CO₂ à 2000 ppm de CO₂
Insert IV-1 : Droite d'étalonnage du spectromètre IR : $Spic = f(yCO_2)$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25 \text{ °C}$.*

Le double pic caractéristique des vibrations d'élongation antisymétrique des liaisons C=O du CO_{2(g)} est observé entre 2250 et 2390 cm⁻¹. La surface de ce pic, notée $Spic_{CO_2}$, est mesurée pour diverses teneurs en CO₂ comprises entre 0 et 3000 ppm et les résultats sont présentés en *Insert IV-1*. Une relation de proportionnalité entre $Spic_{CO_2}$ et la teneur en CO_{2(g)} (yCO_2) est observée :

$$Spic_{CO_2} = 0,029 * yCO_2 \text{ (ppm)} \quad (IV-5)$$

Cette droite d'étalonnage peut être utilisée pour déterminer la fraction molaire en CO₂ des mélanges gazeux étudiés :

$$yCO_2(\text{ppm}) = \frac{Spic_{CO_2}}{0,029} = 34,5 * Spic_{CO_2} \quad (IV-6)$$

Sachant que seuls CO₂ et Ar sont utilisés, yCO_2 peut être exprimé en fonction des débits molaires :

$$yCO_2 = \frac{\dot{C}O_2}{\dot{C}O_2 + \dot{A}r}, \text{ avec } \dot{C}O_2 \text{ et } \dot{A}r \text{ les débits molaires de CO}_2 \text{ et d'Ar en mol.s}^{-1}. \quad (IV-7)$$

$\dot{A}r$ est fixé à $7,43.10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$ correspondant au débit de 60 NL.h⁻¹.

En accord avec les *relations IV-6 et IV-7*, $\dot{C}O_2$ peut s'exprimer ainsi :

$$\dot{C}O_2 = \frac{Ar * y_{CO_2}}{1 - y_{CO_2}} = \frac{7,43 * 10^{-4} * 34,5 * Spic_{CO_2}}{1 - 34,5 * Spic_{CO_2}} = \frac{2,56 * 10^{-2} * Spic_{CO_2}}{1 - 34,5 * Spic_{CO_2}} \quad (IV-8)$$

Le débit en CO₂ des gaz anodiques a été calculé par la suite sur l'ensemble des expérimentations. La prochaine étape pour la qualification du montage expérimental est de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'une mesure stable du débit de CO_{2(g)} lors d'électrolyses (temps d'analyse).

I-1-b) Régime transitoire et régime permanent

Des électrolyses ont été réalisées afin de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'une mesure stable du débit de CO_{2(g)}. Le graphique obtenu lors d'une électrolyse pour une densité de courant imposé de 241 mA.cm⁻² dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,9 %mass.) à 900 °C est présenté à la figure IV-2.

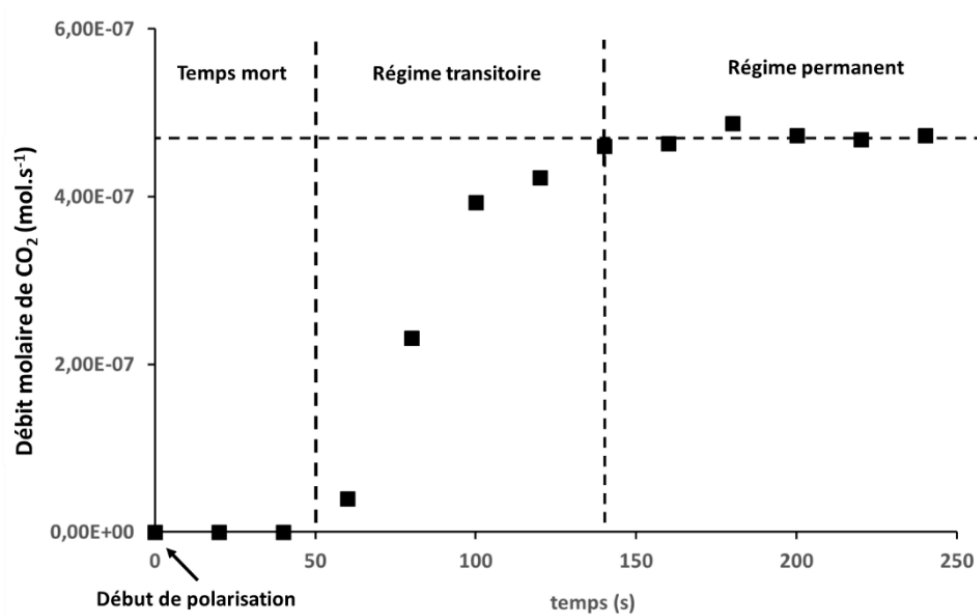


Figure IV- 2 : Evolution du débit de CO_{2(g)} mesuré dans les gaz anodiques en fonction du temps d'électrolyse lors d'une polarisation de 200 mA dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,9% mass.), T = 900 °C
Electrode de travail : graphite (S = 0,83 cm²), Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Trois zones distinctes sont observées :

- Pour t < 50 secondes aucun gaz n'est détecté, il s'agit du temps nécessaire pour acheminer les gaz produits depuis l'anode jusqu'au spectromètre IR. Ce temps est nommé temps mort et correspond à un volume de 0,83 NL. Ce résultat est cohérent avec le volume de l'installation mesuré (cloche + tubes) soit 0,84 L.
- Pour 50 < t < 140 secondes, le débit de CO_{2(g)} augmente (régime transitoire),
- Pour t > 140s, un débit stable de CO_{2(g)} (régime permanent) est obtenu.

Le temps minimal d'analyse est de 140 secondes, soit environ 5 fois plus rapide que les analyses menées par CPG. Il peut être envisagé d'utiliser cette méthodologie pour réaliser un suivi des gaz dans le procédé.

Le montage étant qualifié, la prochaine étape consiste à déterminer la quantité de $\text{CO}_{2(g)}$ produite jusqu'à l'apparition d'un effet d'anode et de caractériser l'ensemble des gaz produits.

I-2) Bilan sur la production de $\text{CO}_{2(g)}$

Pour réaliser un bilan sur la production de CO_2 , des électrolyses ont été réalisées à diverses densités de courant. Le débit de $\text{CO}_{2(g)}$ mesuré lors de ces électrolyses a ensuite été comparé au débit théorique de CO_2 , noté $\dot{C}\text{O}_{2(th)}$ calculé à partir de la loi de Faraday :

$$\dot{C}\text{O}_{2(th)} (\text{mol.s}^{-1}) = \frac{I (A)}{4F} = 2,59 * 10^{-6} * I \quad (IV-9)$$

où F est la constante de Faraday ($96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$) et I le courant imposé en A.

La *figure IV-3* présente les débits molaires de $\text{CO}_{2(g)}$ théoriques (trait plein), calculés à partir de la relation IV-9, et mesurés (carrés noirs) dans les gaz anodiques lors de plusieurs électrolyses intensiostatiques dans un mélange $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,4% mass.) à la température de 900°C .

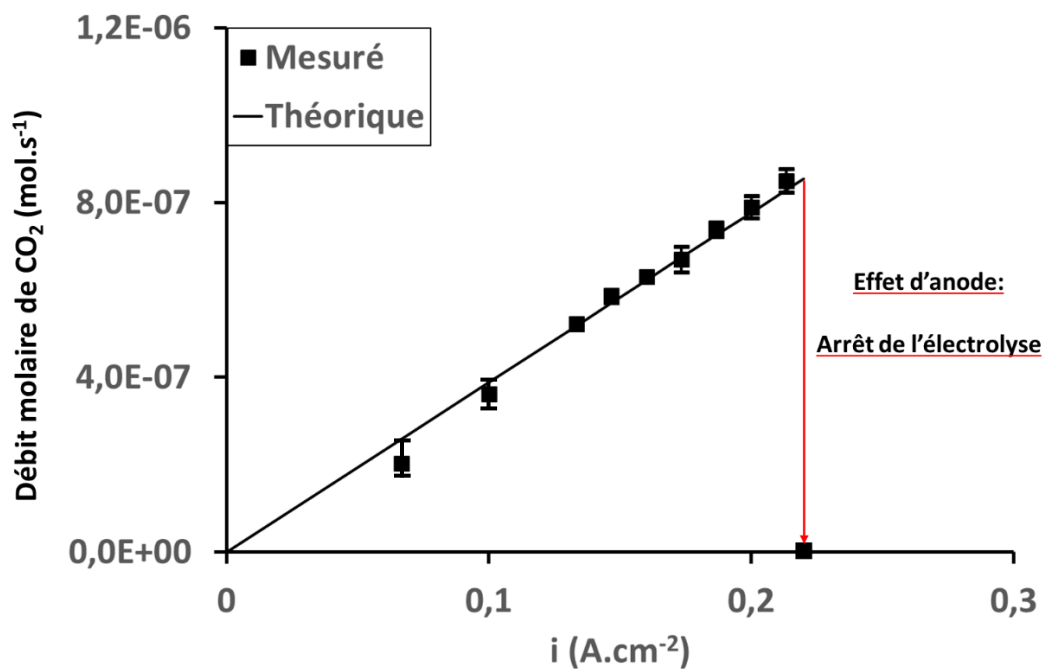


Figure IV- 3 : Débits de $\text{CO}_{2(g)}$ théoriques et mesurés lors d'oxydations intensiostatiques d'un barreau de graphite dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,4% mass.), $T = 900^\circ\text{C}$.
Electrode de travail : graphite ($S = 1,50 \text{ cm}^2$), *Contre électrode* : Mo, *Référence* : carbone vitreux.

Les débits molaires mesurés et théoriques de $\text{CO}_{2(g)}$ sont identiques (rendement de 100%) jusqu'à une densité de courant imposée de $0,22 \text{ A.cm}^{-2}$, où une coupure du courant apparaît. D'après la bibliographie, cette coupure du courant (effet d'anode) peut être attribuée à la production de $\text{CF}_{x(g)}$.

I-3) Production et adsorption des CF_x sur anode en carbone

Il est défini dans la bibliographie que l'effet d'anode est lié à la formation d'un film de gaz isolants adsorbés à la surface de l'électrode. Cette partie est dédiée à la mise en évidence par spectroscopie IR de la production de $\text{CF}_{x(g)}$ et de leur adsorption sur une électrode en carbone.

I-3-a) Détection des CF_x par spectroscopie IR

Lors des expériences précédentes, les gaz anodiques ont été analysés par spectroscopie IR. La *figure IV-4* présente 2 spectres IR typiques obtenus lors de polarisations à 68 et 220 mA.cm^{-2} dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,4% mass.) à 900°C .

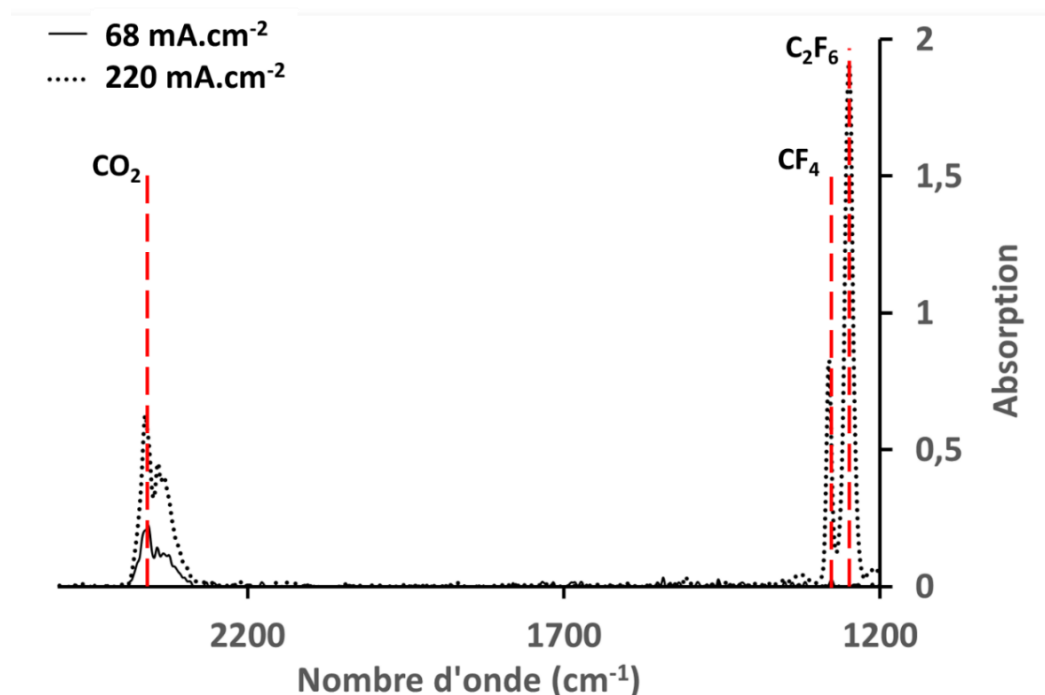


Figure IV- 4 : Spectres IR des gaz anodiques produits lors d'électrolyses réalisées à 68 et 220 mA.cm^{-2} dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,4% mass.), $T = 900^\circ\text{C}$
Electrode de travail : graphite ($S = 1,48 \text{ cm}^2$), *Contre électrode* : Mo, *Référence* : carbone vitreux.

Premièrement, le double pic caractéristique d'absorption du $\text{CO}_{2(g)}$ est observé sur les deux spectres. Pour une polarisation de 220 mA.cm^{-2} , deux pics supplémentaires apparaissent à 1283 et 1250 cm^{-1} , correspondant respectivement aux bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C-F de $\text{CF}_{4(g)}$ et de $\text{C}_2\text{F}_{6(g)}$. L'apparition de ces deux pics a été observée juste avant l'apparition d'un effet d'anode.

Ces résultats permettent de valider le montage expérimental mis en œuvre pour la détection de gaz anodiques carbonés.

I-3-b) Mise en évidence du phénomène d'adsorption / désorption des CF_x sur carbone

Afin de mettre en évidence le phénomène d'adsorption des $\text{CF}_{x(g)}$ à la surface de l'anode en carbone, les évolutions dans le temps des signaux caractéristiques du $\text{CO}_{2(g)}$ et du $\text{CF}_{4(g)}$ ont été comparées. La *figure IV-5* représente la variation des Spic caractéristiques du $\text{CO}_{2(g)}$ et du $\text{CF}_{4(g)}$ après des polarisations de type « impulsions » (durée < 1s) ne laissant pas le temps à un effet d'anode d'apparaître.

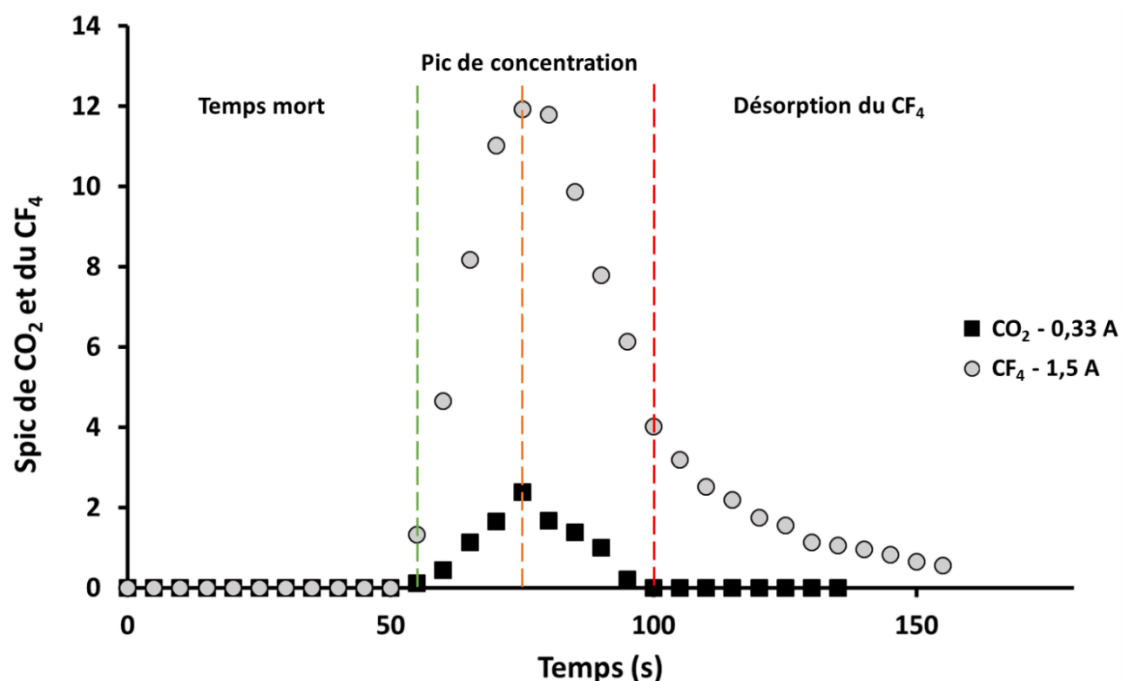


Figure IV- 5 : Evolution de l'intégration du signal en absorption IR du CO_2 et de CF_x aux nombres d'ondes 2349 et 1283 cm^{-1} après des polarisations de 330 mA et 1,5 A dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (2,2% mass.), $t \sim 1$ s, $T = 900$ °C, Electrode de travail : graphite ($S = 1,2$ cm^2), Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Sur ce graphique plusieurs zones peuvent être délimitées :

- Pour $t \leq 50$ secondes, aucun signal n'est observé en accord avec le temps mort précédemment évalué (cf. I-1-b),
- Pour $t \geq 55$ secondes, les teneurs en $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{CF}_{4(g)}$ augmentent jusqu'à atteindre un maximum à $t = 75$ secondes,
- Pour > 75 secondes, les teneurs en $\text{CO}_{2(g)}$ et en $\text{CF}_{4(g)}$ diminuent de manière symétrique pour le $\text{CO}_{2(g)}$ et amortie pour le $\text{CF}_{4(g)}$.

La décroissance amortie du signal du $\text{CF}_{4(g)}$ par rapport à celui du $\text{CO}_{2(g)}$ traduit un relargage progressif du $\text{CF}_{4(g)}$ dans le gaz vecteur. Cette observation traduit le phénomène d'adsorption/désorption du $\text{CF}_{4(g)}$ sur l'anode en carbone.

II) Etude de la formation de $\text{CF}_{X(g)}$

Le but de cette étude est de déterminer la densité de courant dite « critique » (i_{critique}) définie comme étant la densité de courant au-delà de laquelle l'anode s'oxyde en $\text{CF}_{X(g)}$. Pour rappel, la production de $\text{CF}_{X(g)}$ est associée à une déplétion de la teneur en oxyde au voisinage de l'électrode due à une limitation de la réaction par la diffusion de O^{2-} .

Pour le vérifier, la voltammétrie à vague carrée, technique déjà présentée dans le chapitre III, a été utilisée. Dans ce cas, le courant différentiel de pic (δi_p) est proportionnel à la racine carrée de la fréquence :

$$\delta i_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{Df}{\pi}} \text{ avec } \Omega = e^{nF\Delta E/2RT} \quad (\text{IV-10})$$

Avec, n le nombre d'électrons échangés, C la teneur en ions oxyde en mol.cm^{-3} , D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, f la fréquence du signal carré en Hz, ΔE amplitude du signal carré en V, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$) et T la température en K.

A la *figure IV-6* est présenté un voltammogramme à vague carrée du système $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (2,4% mass.) obtenu à 900°C sur graphite à 100 Hz. Ce signal a été déconvolué dans l'objectif de réaliser une mesure plus précise de δi_p .

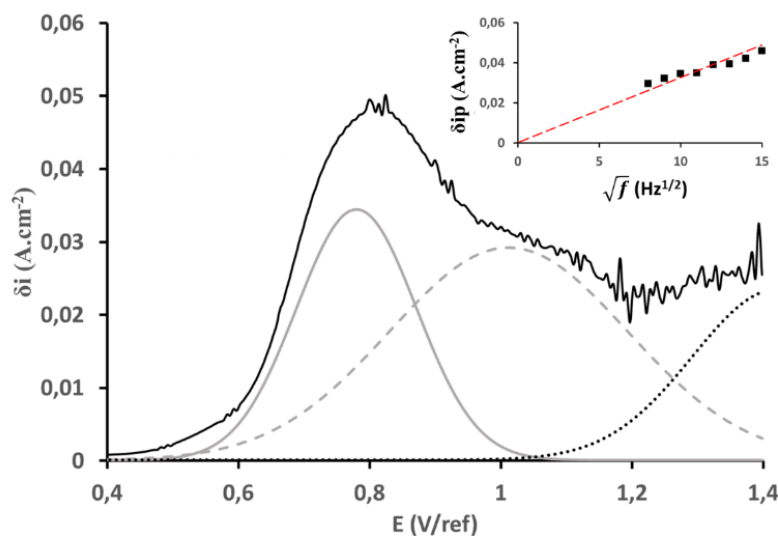


Figure IV- 6 : Voltammogramme à vague carrée du système $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (2,4% mass.), $f = 100 \text{ Hz}$, $T = 900^\circ\text{C}$
Insert IV-6 : Variation linéaire entre δi_p et \sqrt{f} entre 64 et 225 Hz,
Electrode de travail: graphite, Contre électrode: Mo, Référence: carbone vitreux

Sur ce voltammogramme, un pic d'oxydation est observé à 0,78 V/ref suivi par des perturbations de signal caractéristiques d'un dégagement gazeux. Une variation linéaire de δi_p avec la racine carrée de la fréquence est présentée en *insert IV-6*, montrant ainsi que la réaction d'oxydation du carbone en $\text{CO}_{2(g)}$ est limitée par la diffusion de O^{2-} . Deux autres pics en oxydation apparaissent mais n'ont pu être attribués à une réaction.

La densité de courant critique correspond à la densité de courant limite de diffusion des oxydes : $i_{lim_{\text{O}^{2-}}}$.

$$i_{critique} = i_{lim_{\text{O}^{2-}}} \quad (IV-11)$$

Par conséquent déterminer $i_{critique}$ revient à déterminer la valeur de $i_{lim_{\text{O}^{2-}}}$.

Dans la suite de ce chapitre, $i_{lim_{\text{O}^{2-}}}$ a été déterminé par voltammétrie à l'état stationnaire pour le système LiF-NdF₃-Nd₂O₃.

La production de $\text{CF}_{x(g)}$ a été étudiée en fonction des paramètres influençant $i_{lim_{\text{O}^{2-}}}$ comme la teneur en oxyde ou la température. Ces résultats, obtenus avec un graphite R6510 (SGL carbon), ont ensuite été comparés à ceux obtenus avec d'autres nuances de carbone telles que du carbone vitreux ou un carbone de qualité dite « industrielle ».

II-1) Méthode de mesure de $i_{lim_{\text{O}^{2-}}}$

Pour cette étude, des voltammogrammes à l'état stationnaire ont été construits point par point. Pour cela, des polarisations ont été réalisées à densité de courant imposée, le potentiel pris par l'électrode est alors mesuré après stabilisation pour chaque polarisation. La surface immergée de l'électrode est ensuite mesurée et l'électrode remplacée. La durée maximale d'électrolyse a été fixée à 500 secondes afin de pouvoir également analyser par spectroscopie IR les gaz produits.

La *figure IV-7* représente le voltammogramme à l'état stationnaire du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,4% mass.) à 900 °C ainsi que l'évolution du potentiel pris par l'anode pour des polarisations de 70 mA.cm⁻² (*Insert IV-7a*) et 210 mA.cm⁻² (*Insert IV-7b*).

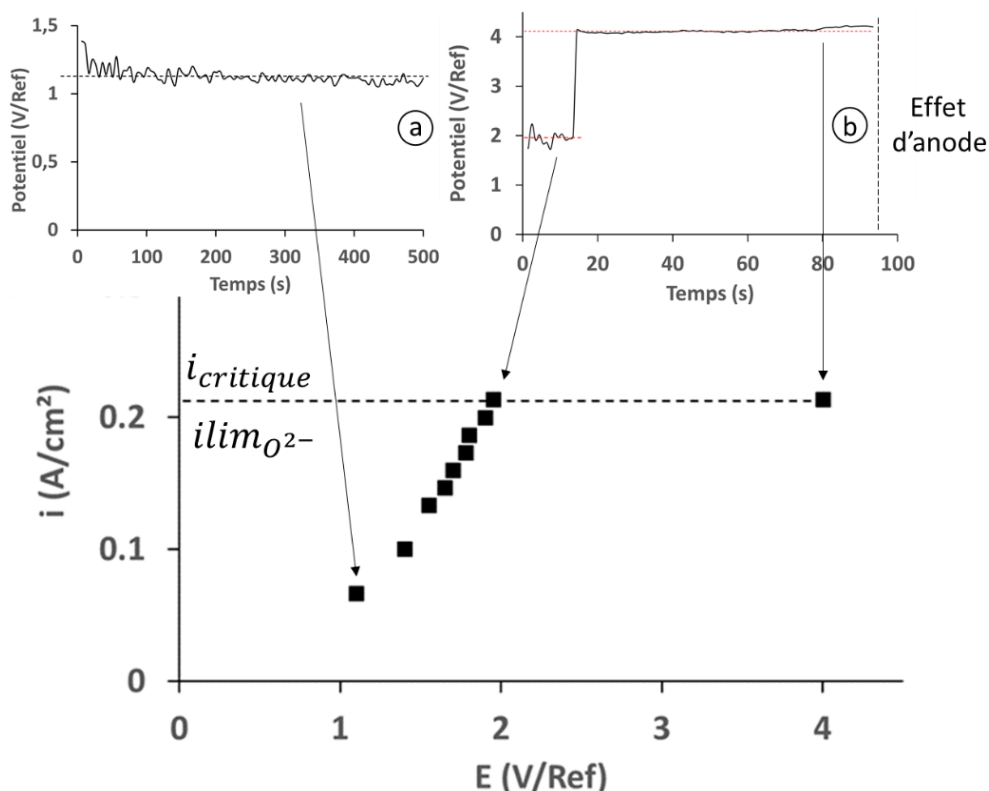


Figure IV- 7 : Voltammogramme à l'état stationnaire du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,4% mass.), T = 900 °C

Insert IV-7a : Evolution du potentiel d'anode lors d'une polarisation de 70 mA.cm⁻²

Insert IV-7b : Evolution du potentiel d'anode lors d'une polarisation de 210 mA.cm⁻²

Electrode de travail : graphite (S = 1,50 cm²), *Contre électrode* : Mo, *Référence* : carbone vitreux.

Ce voltammogramme présente deux zones distinctes :

- Pour $i < 210 \text{ mA.cm}^{-2}$, le potentiel mesuré est stable durant les 500 secondes d'électrolyse comme dans l'exemple présenté en *Insert IV-7a* lors d'une polarisation à 70 mA.cm⁻² où le potentiel est mesuré à 1,2 V/ref. Ce potentiel augmente avec la densité de courant imposée.
- Pour $i = 210 \text{ mA.cm}^{-2}$, une brusque augmentation du potentiel a été observée après 15 secondes d'électrolyse, passant de 2,0 à 4,1 V/ref (*Insert IV-7b*).

L'analyse des gaz réalisée lors des électrolyses montrent que seul du CO₂ a été produit pour une densité de courant inférieure à 210 mA.cm⁻² conformément aux résultats précédemment obtenus. Pour une densité de courant de 210 mA.cm⁻², CF_{4(g)} et C₂F_{6(g)} ont été détectés.

Ce graphe permet d'estimer la valeur de $ilim_{O^{2-}}$ à 210 mA.cm⁻² pour 1,4% massique de Nd₂O₃ à 900 °C. Ce résultat confirme les observations précédentes où CF_{4(g)} et C₂F_{6(g)} ont été détectés dans les mêmes conditions pour une densité de courant de 220 mA.cm⁻² (*cf. figure IV-4*).

La méthodologie de détermination de $ilim_{O^{2-}}$ étant validée, la prochaine étape de cette étude est de déterminer l'influence de la teneur en Nd₂O₃ sur $ilim_{O^{2-}}$ entre 850 et 1050 °C.

II-2) Influences des paramètres opératoires

Pour rappel $ilim_{O^{2-}}$ est définie de la manière suivante :

$$ilim_{O^{2-}} (A.cm^{-2}) = ne^{-Fk} * [O^{2-}] (mol.cm^{-3}), \text{ avec } k = \frac{D_{O^{2-}}}{\delta} \quad (IV-12)$$

Avec, k le coefficient de transfert de matière en $cm.s^{-1}$, $D_{O^{2-}}$ le coefficient de diffusion de O^{2-} en $cm^2.s^{-1}$ et δ l'épaisseur de la couche de diffusion en cm.

Cette relation met en évidence deux paramètres influençant $ilim_{O^{2-}}$: la teneur en O^{2-} et la température au travers du coefficient de transfert de matière.

En complément de ces deux paramètres, l'influence de la nuance de carbone utilisé comme anode sur la production de $CF_{x(g)}$ et l'apparition d'un effet d'anode ont également été étudiées.

II-2-a) Influence de la teneur en oxyde

Afin de quantifier l'influence de la teneur en Nd_2O_3 sur la production de $CF_{x(g)}$, la valeur de $ilim_{O^{2-}}$ a été déterminée, comme indiqué précédemment, pour diverses concentrations en oxyde de néodyme. Les résultats obtenus à la température de 900 °C sont présentés à la figure IV-8.

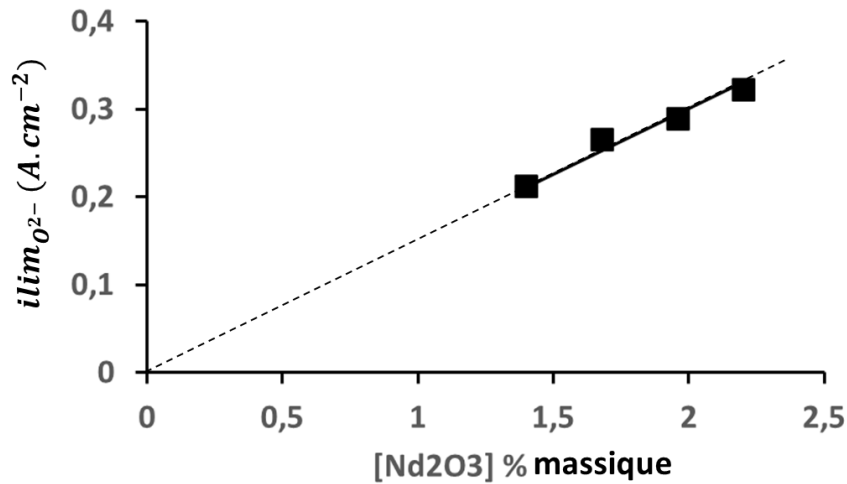


Figure IV- 8 : Variation linéaire de la densité de courant de production des CF_x avec la teneur en oxyde de néodyme dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$, $T = 900$ °C.

Comme attendu, une variation linéaire de $ilim_{O^{2-}}$ avec la teneur en Nd_2O_3 est observée confirmant que l'oxydation du carbone en $CO_{2(g)}$ est limitée par la diffusion de O^{2-} . En accord avec les résultats obtenus, l'influence de $[Nd_2O_3]$ sur $ilim_{O^{2-}}$ à 900 °C est décrite par la relation suivante :

$$ilim_{O^{2-}} (A.cm^{-2}) = 0,13 [Nd_2O_3] (\% \text{ mass.}) = 290 [O^{2-}] (mol.cm^{-3}) \quad (IV-13)$$

La conversion de la teneur en Nd_2O_3 en mol.L^{-1} de O^{2-} a été réalisée en utilisant les valeurs de masse volumique de mélange fondu LiF-NdF_3 obtenues par Hu *et al* [11] :

$$\rho_{\text{LiF-NdF}_3} (g.cm^{-3}) = -0,0077 T(K) + 13,9 \quad (IV-14)$$

En accord avec les *relations IV-12 et IV-13*, la valeur du coefficient de transfert de matière k de O^{2-} à 900 °C est :

$$k_{\text{O}^{2-}}^{900\text{ °C}} = 1,5.10^{-5} m.s^{-1} \quad (IV-15)$$

Ce résultat est du même ordre de grandeur que les coefficients de transfert qui ont pu être déterminés dans LiF-BeF_2 entre 550 et 700 °C pour le fluorure de tritium, compris entre 3.10^{-6} et $5.10^{-6} m.s^{-1}$ [12], ou divers métaux solubilisés (Np, Pa, Ce, Eu, La), compris entre 2.10^{-6} et $1.10^{-5} m.s^{-1}$ [13].

Connaissant $D_{\text{O}^{2-}}$ (*cf. Chapitre III*), il est possible, malgré les incertitudes causées par un dégagement gazeux, d'estimer un ordre de grandeur de l'épaisseur la couche de diffusion δ à environ 300 μm à 900 °C.

II-2-b) Influence de la température

Afin de quantifier l'influence de la température sur $ilim_{\text{O}^{2-}}$, l'étude réalisée à 900 °C a été reproduite à diverses températures. Les coefficients de transfert de matière de O^{2-} calculés ainsi que les relations entre $ilim_{\text{O}^{2-}}$ et $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ à 850, 900, 950 et 1050 °C sont reportés dans le *tableau IV-2*.

T(°C)	850	900	950	1050
$k.10^5 (m.s^{-1})$	1,2	1,5	2,2	7,0
$\frac{ilim_{\text{O}^{2-}}}{[\text{Nd}_2\text{O}_3]} \left(\frac{A.cm^{-2}}{\% mass.} \right)$	0,11	0,13	0,17	0,43

Tableau IV- 1 : Influence de la température sur $ilim (\text{O}^{2-})$ vs. $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ et coefficients de transfert de matière à diverses températures.

Comme attendu, il apparaît une augmentation significative du coefficient de transfert de matière de O^{2-} et par conséquent du rapport $\frac{ilim_{\text{O}^{2-}}}{[\text{Nd}_2\text{O}_3]}$ avec la température. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus lors des études menées sur le coefficient de diffusion des oxydes dans LiF-NdF_3 (*cf. chapitre III : I-3*).

II-2-c) Influence du matériau d'anode

L'influence de la teneur en Nd_2O_3 et de la température sur la production de $\text{CF}_{\text{x(g)}}$ étant connue, il est désormais important de vérifier s'il existe un impact de la nuance de carbone utilisé comme anode sur la production de $\text{CF}_{\text{x(g)}}$. Pour cette étude, $i\text{lim}_{\text{O}^{2-}}$ a été mesurée en utilisant les carbones suivants :

Carbone	R6510 (SGL Carbon)	R6710 (SGL Carbon)	Ringsdorff RWO (SGL Carbon)	Vitreux (MERSEN)
Densité	1,83	1,88	1,78	1,50
Type de porosité	Ouverte	Ouverte	Ouverte	Fermée
Diamètre de pores	1,8 μm	0,6 μm	2 - 30 μm	/

Tableau IV- 2 : Propriétés caractéristiques des différentes nuances de carbones évaluées.

Le carbone R6510 utilisé précédemment dans ce chapitre sert de référence. Les caractéristiques évaluées avec les différents carbones présentés sont la densité du carbone, le type de porosité (ouverte ou fermée) et le diamètre des pores.

Le *tableau IV-4* présente les valeurs de $i\text{lim}_{\text{O}^{2-}}$ correspondant à chaque carbone pour une même concentration et température : $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (2,3% mass.) à 1050 °C.

Carbone	R6510	R6710	Ringsdorff RWO	Vitreux
$i\text{lim}_{\text{O}^{2-}}$ (A.cm ⁻²)	1,00 ± 0,05	1,04 ± 0,05	1,09 ± 0,05	1,12 ± 0,05

Tableau IV- 3 : Densité de courant limite de O^{2-} dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (2,3% mass.) à 1050 °C pour diverses nuances de carbone.

Les valeurs de $i\text{lim}_{\text{O}^{2-}}$ obtenues pour l'ensemble des carbones évalués sont identiques. La production de $\text{CF}_{\text{x(g)}}$ est toujours accompagnée d'un saut de potentiel suivi d'un effet d'anode comme observé précédemment. Le type de carbone constituant l'anode n'a donc pas d'impact significatif sur la densité de courant d'apparition des $\text{CF}_{\text{x(g)}}$, ce résultat est cohérent avec une limitation par la diffusion des ions O^{2-} de la réaction d'anode.

Afin de mieux appréhender la production de $\text{CF}_{\text{x(g)}}$ dans le procédé, un carbone réalisé à partir de coke de pétrole calciné, et spécialement développé pour limiter l'apparition d'un effet d'anode, a été étudié. Ce carbone sera nommé par la suite « carbone de qualité industrielle ». Les caractéristiques de ce matériau sont indiquées dans le *Tableau IV-5*.

Densité	Type de porosité	Diamètre des pores
1,51	Ouverte	10 - 300 μm

Tableau IV- 4 : Propriétés caractéristiques du carbone de qualité industrielle.

Comparé aux carbones précédemment étudiés, ce matériau présente des tailles de pores très hétérogènes. Les *figures IV-9a* et *IV-9b* présentent respectivement des micrographies MEB de surface d'un graphite R6510 et d'un carbone industriel.

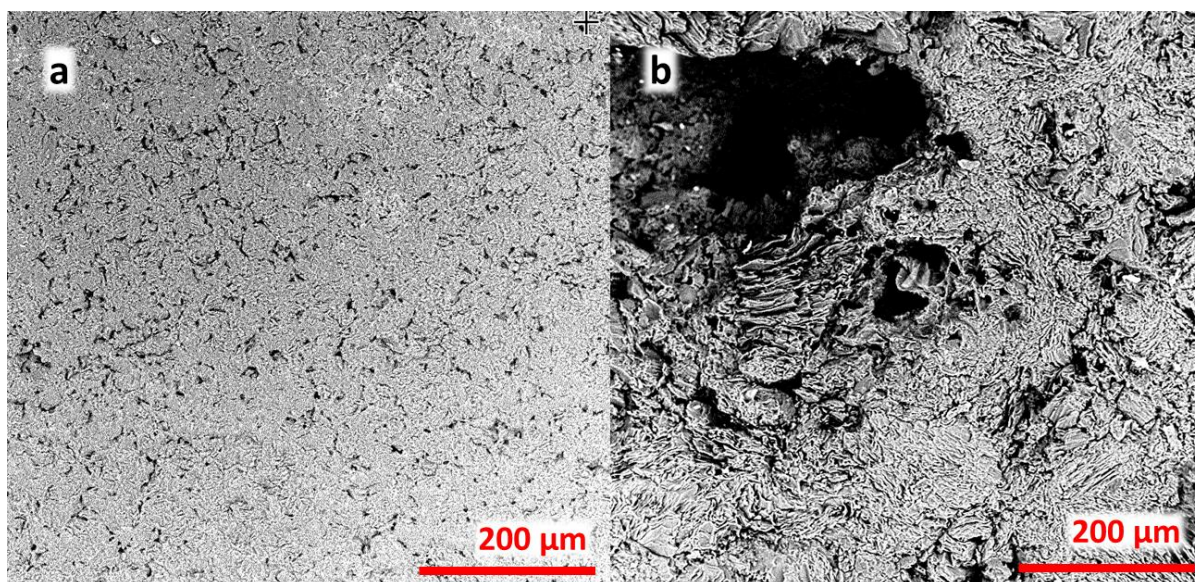


Figure IV- 9a: Image MEB carbone R6510
Figure IV- 9b : Image MEB carbone industriel

Les observations MEB du graphite R6510 et du carbone industriel mettent en avant de fortes différences d'état de surface entre les deux matériaux, le carbone industriel apparaissant comme ayant une porosité et une surface spécifique bien plus importantes.

La *figure IV-10* compare les voltammogrammes à l'état stationnaire obtenus avec un carbone industriel et un R6510 dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,2% mass.) à 950 °C.

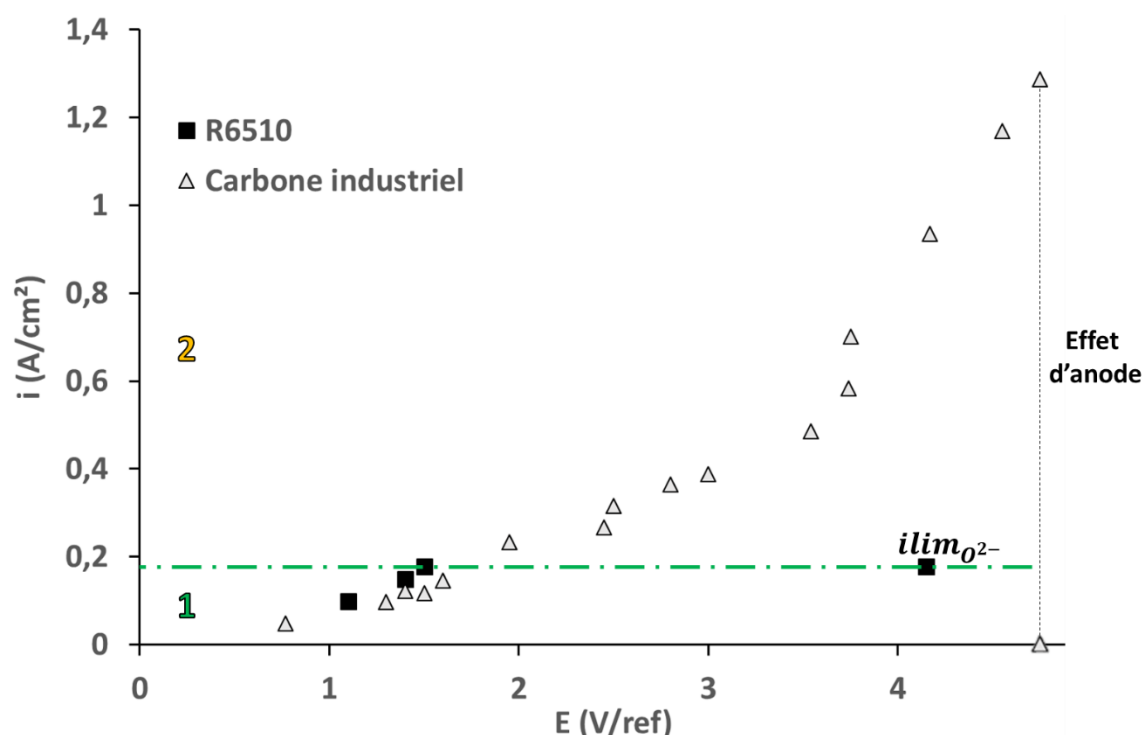


Figure IV- 10 : Reconstruction des voltammogrammes à l'état stationnaire du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (1,2% mass.) sur électrode de graphite R6510 et graphite industriel, T = 950 °C,
Zone 1 (vert) : CO₂, Zone 2 (orange): CO₂ + CF_x
Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Deux zones distinctes sont observées sur ces voltammogrammes :

- Pour $i < 0,18 \text{ A.cm}^{-2}$ (**zone 1** en vert), les variations du potentiel avec la densité de courant sur carbone industriel et R6510 sont semblables, $ilim_{O_2-}$ est mesuré à $0,18 \text{ A.cm}^{-2}$ sur R6510.
- Seul le carbone industriel permet de réaliser des électrolyses pour $i > 0,18 \text{ A.cm}^{-2}$ (**zone 2** en orange) où la densité de courant augmente exponentiellement vis-à-vis du potentiel jusqu'à l'observation d'un effet d'anode pour une densité de courant imposée de $1,28 \text{ A.cm}^{-2}$.

Pour étudier cette différence de comportement entre R6510 et carbone industriel, l'intensité des pics d'absorption correspondant aux CF_{4(g)} et C₂F_{6(g)} obtenus sur carbone industriel ont été mesurés en fonction de la densité de courant imposée. Les résultats obtenus sont présentés à la *figure IV-11*.

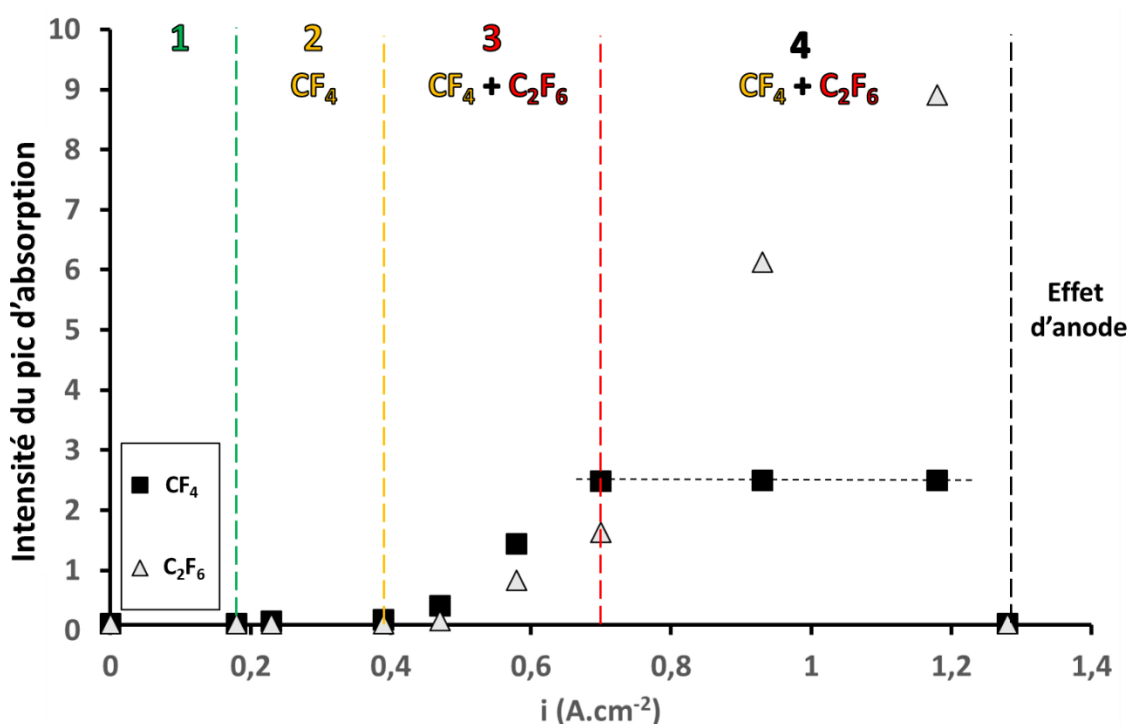


Figure IV- 11: Variation de l'intensité de pic de CF₄ et C₂F₆ avec la densité de courant, T = 950 °C, Zone 1 (vert) : CO₂, Zone 2 (orange): CO₂ + CF₄, Zone 3 (rouge): CO₂ + CF₄ + C₂F₆, Zone 4 (noir) : CO₂ + CF₄ + C₂F₆. Electrode de travail : graphite industriel (S = 0,86 cm²), Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

La variation de production des CF_{x(g)} avec la densité de courant peut être découpée en 4 étapes :

- Pour $i < 0,18 \text{ A.cm}^{-2}$ aucun CF_{x(g)} n'est détecté dans les gaz anodiques, ce résultat est en accord avec la valeur de $ilim_{O_2-}$ obtenu sur graphite R6510.
- Pour $i > 0,19 \text{ A.cm}^{-2}$, du CF_{4(g)} est détecté dans les gaz anodiques,
- Pour $i > 0,39 \text{ A.cm}^{-2}$, la production de CF_{4(g)} augmente plus fortement et C₂F_{6(g)} est également détecté dans les gaz anodiques,
- Pour $i > 0,70 \text{ A.cm}^{-2}$, la production de CF_{4(g)} devient constante tandis que la production de C₂F_{6(g)} continue de fortement augmenter jusqu'à l'apparition d'un effet d'anode à $i = 1,28 \text{ A.cm}^{-2}$.

Ces résultats montrent que sur carbone industriel, pour des densités des courants supérieures à $ilim_{O_2-}$, du CF_{4(g)} est produit dans un premier temps sans engendrer un blocage de l'électrode. Une augmentation de la densité de courant anodique conduit par la suite à la production C₂F_{6(g)} et à une forte augmentation de la production de CF_{x(g)}. La production de CF_{4(g)} finit par atteindre un maximum tandis que celle de C₂F_{6(g)} augmente jusqu'au blocage de l'électrode par un effet d'anode. Il peut être supposé que C₂F_{6(g)} est plus fortement adsorbé que CF_{4(g)} sur le carbone industriel, réduisant ainsi la surface active de l'électrode et conduisant ainsi à une formation de CF_{x(g)} plus importante. Lorsque la

vitesse de production de $C_2F_{6(g)}$ devient supérieure à sa vitesse de désorption, la surface de contact entre le solvant et l'électrode diminue se traduisant par une augmentation de la densité de courant et favorisant la production de $CF_{x(g)}$ jusqu'à l'isolation totale de l'électrode.

Ces observations sont en accord avec la littérature qui fait état d'une production continue de $CF_{4(g)}$ dans le procédé et d'une augmentation de la teneur en C_2F_6 dans les gaz anodiques avant la coupure de courant par formation d'un film de gaz isolant [1, 2, 10, 11]. L'effet d'anode étant lié à la production de $C_2F_{6(g)}$ sur carbone industriel, la gestion de l'anode est primordiale pour éviter le rejet de $CF_{4(g)}$ dans l'atmosphère.

III) Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la teneur en Nd_2O_3 sur l'oxydation du carbone dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ a été étudiée afin de déterminer les conditions pour lesquelles (densité de courant, température) la production de $CF_{x(g)}$ peut être évitée. Pour cela, un montage expérimental utilisant la spectroscopie IR et permettant une analyse rapide des gaz carbonés a été développé. Ce dernier a également été étalonné pour réaliser des mesures quantitatives de la production de $CO_{2(g)}$ lors d'électrolyses.

Les résultats obtenus ont montré que seul $CO_{2(g)}$ est produit électrochimiquement à l'électrode (rendement faradique de 100%) jusqu'à une densité de courant $i_{critique}$. Pour des densités de courants supérieures à $i_{critique}$, des $CF_{x(g)}$ ($CF_{4(g)}$ et $C_2F_{6(g)}$) sont également produits et forment un film isolant à la surface de l'électrode stoppant le passage du courant appelée (effet d'anode). Dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ (1,4% mass.) à 900 °C, $i_{critique}$ est de 210 mA.cm⁻². Durant cette étude, la présence de $CO_{(g)}$ n'a pas été détecté.

En étudiant le système $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ par SWV sur électrode de carbone, il a été montré que l'oxydation du carbone en $CO_{2(g)}$ était limitée par la diffusion de O^{2-} , permettant ainsi d'associer $i_{critique}$ et $ilim_{O^{2-}}$ (densité de courant limite de diffusion de O^{2-}).

Afin de pouvoir déterminer la valeur de $ilim_{O^{2-}}$ en fonction de la teneur en Nd_2O_3 , une méthode utilisant la voltammétrie à l'état stationnaire a été mise en œuvre. Les résultats obtenus ont été confirmés par spectroscopie IR et ont permis de déterminer le coefficient de transfert de matière (k) de O^{2-} entre 850 et 1050 °C. A 1050 °C, la valeur de k est de 7,0.10⁻⁵ m.s⁻¹ et la relation entre la teneur en Nd_2O_3 et $ilim_{O^{2-}}$ est :

$$ilim_{O^{2-}}(A.cm^{-2}) = 0,43 [Nd_2O_3](\% mass.) \quad (IV-16)$$

La production de $\text{CF}_{x(g)}$ a finalement été étudiée en utilisant un carbone de qualité industrielle, réalisé à partir de coke de pétrole calciné, et spécialement développé pour retarder l'effet d'anode. Il a été observé, dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (1,2% mass.) à 950 °C, que sur ce matériau seul $\text{CF}_{4(g)}$ se formait dans un premier temps ($i < 0,39 \text{ A.cm}^{-2}$) sans apparition d'un effet d'anode sur le temps d'électrolyse fixée (500 secondes).

Pour des densités de courant plus importantes, la production de $\text{C}_2\text{F}_{6(g)}$ a pu être observée puis l'apparition d'un effet d'anode sans que d'autres $\text{CF}_{x(g)}$ ne soient détectés. Il peut alors être conclu que dans le procédé, la détection du composé $\text{C}_2\text{F}_{6(g)}$ permet d'anticiper l'apparition d'un effet d'anode.

Les limites de la réaction anodique dans le procédé étant connues, le chapitre suivant s'intéresse à la réaction cœur du procédé : la réduction de NdF_6^{3-} en Nd métal.

Références

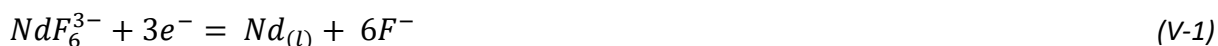
- [1] **H. Vogel, B. Flerus, F. Stoffner, et B. Friedrich**, « Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part I: Analysis of the Anodic Gas Formation », *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, 2017.
- [2] **K. S. Osen et al.**, « Perfluorocarbon Formation During Rare Earth Electrolysis », in *Light Metals 2018*, O. Martin, Éd. Springer International Publishing, 2018.
- [3] **J. Thonstad, T. A. Utigard, et H. Vogt**, « On the anode effect in aluminum electrolysis », in *Essential Readings in Light Metals: Volume 2 Aluminum Reduction Technology*, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [4] O. US EPA, « PFC Emissions Measurement Protocol for Primary Aluminum », *US EPA*, 2016.
- [5] **J. L. Johnson, G. H. Cobb, et H. H. Heady**, *Infrared Analysis of Gases Produced During Molten-salt Electrolysis of Metals*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1964.
- [6] **G. Rhoderick et al.**, « Development of perfluorocarbon (PFC) primary standards for monitoring of emissions from aluminum production », *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 370, n° 7, 2001.
- [7] **F. Nordmo et J. Thonstad**, « On the anode effect in cryolite-alumina melts—IV. Gas composition and faradaic efficiency », *Electrochimica Acta*, vol. 30, n° 6, 1985.
- [8] **H. Zhu et D. R. Sadoway**, « THE ELECTRODE KINETICS OF PERFLUOROCARBON (PFC) GENERATION », 2010.
- [9] **R. Keller et K. T. Larimer**, « Electrolytic production of neodymium without perfluorinated carbon compounds on the offgases », US5810993A, 1998.
- [10] **C. M. Roehl, D. Boglu, C. Brühl, et G. K. Moortgat**, « Infrared band intensities and global warming potentials of CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, and C₆F₁₄ », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 22, 1995.
- [11] **X. Hu, Z. Wang, B. Gao, Z. Shi, F. Liu, et X. Cao**, « Density and ionic structure of NdF₃-LiF melts », *J. Rare Earths*, vol. 28, 2010.
- [12] **J. Oishi, H. Moriyama, S. Maeda, et Y. Asaoka**, « Tritium recovery from molten LiF-BeF₂ salt », *Fusion Eng. Des.*, vol. 8, 1989.
- [13] **H. Moriyama, M. Miyazaki, Y. Asaoka, K. Moritani, et J. Oishi**, « Kinetics of reductive extraction of actinide and lanthanide elements from molten fluoride into liquid bismuth », *J. Nucl. Mater.*, vol. 182, 1991.
- [14] **H. Vogel et B. Friedrich**, « Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part II: Basics of a Process Control Avoiding PFC Emission », *Int. J. Nonferrous Metall.*, vol. 06, 2017.
- [15] **R. Keller et K. T. Larimer**, « Electrolysis of neodymium oxide. Final report for the period August 19, 1991 through February 28, 1997 », EMEC Consultants, Export, PA (United States), 1997.

- Chapitre V -

**Rendement de production de Nd
et changement d'échelle**

Dans le chapitre précédent, l'influence de la teneur en Nd_2O_3 sur la réaction anodique entre 850 et 1050 °C a été étudié. Il a ainsi été déterminé une densité de courant anodique à ne pas dépasser dans le procédé pour garantir que seul $\text{CO}_{2(\text{g})}$ soit produit à l'anode.

Ce chapitre s'intéresse à présent à la réaction de réduction du précurseur NdF_6^{3-} en néodyme métallique liquide ($T > 1016$ °C). Cette réaction se déroule en une seule étape échangeant 3 électrons [1, 2] :



L'espèce NdF_6^{3-} , consommée lors de la réaction, est un élément constitutif du solvant LiF-NdF_3 dont la composition eutectique est, pour rappel, 77-23% molaire. Cette forte proportion de l'espèce électroactive dans la composition du solvant implique une limitation de la réaction par le phénomène d'activation (aucune limitation par la diffusion n'est donc attendue).

L'objectif est d'optimiser la densité de courant cathodique afin d'obtenir le meilleur rendement de production de Nd pour les conditions de l'étude (solvant LiF-NdF_3 à la composition eutectique à la température de 1050 °C).

Une seconde partie est consacrée à un changement d'échelle du procédé afin d'évaluer son influence sur la production de néodyme.

I) Etude du rendement de production

Plusieurs études concernant le rendement global de production de Nd sont présentes dans la bibliographie (*cf. Chapitre I*). Ces études ont été réalisées en fonction de divers paramètres opératoires tels que la proportion de NdF_3 composant le solvant, la température ou encore l'ajout d'additifs comme CaF_2 et BaF_2 : les rendements observés varient fortement entre 30 et 85% [3, 4].

Le rendement global de production, noté η , est défini comme étant le rapport entre la quantité de métal récupérée dans le procédé (M_R) et la quantité de métal théoriquement produite (M_{TH}) :

$$\eta = \frac{M_R}{M_{\text{TH}}} \quad (\text{V-2})$$

Ce rendement peut être décomposé en deux principaux facteurs : le rendement faradique d'une part et le taux de récupération d'autre part.

Le rendement faradique, noté η_F , correspond au rendement de la réaction électrochimique. Il est défini comme le rapport entre la quantité de métal produite à l'électrode (M_P) et la quantité de métal théoriquement produite :

$$\eta_F = \frac{M_P}{M_{TH}} \quad (V-3)$$

Le taux de récupération, noté η_{Recup} , quant à lui, correspond à la quantité de métal qui est récupérée (M_R) par rapport à la quantité de métal qui a été effectivement produite à l'électrode (M_P) :

$$\eta_{Recup} = \frac{M_R}{M_P} \quad (V-4)$$

Le rendement global de production revient donc au produit de η_F et de η_{Recup} :

$$\eta = \eta_F * \eta_{Recup} \quad (V-5)$$

Afin d'évaluer le rendement faradique η_F , la réaction de réduction a été étudiée sur cathode de Mo en fonction de la densité de courant. Pour cela, la méthode mise en œuvre est basée sur la technique de la chronopotentiométrie inverse. Les résultats obtenus ont par la suite été utilisés pour déterminer l'influence de la densité de courant sur le taux de récupération du métal (η_{Recup}) à partir des quantités de métal récupérées lors d'électrolyses.

I-1) Détermination du rendement faradique (η_F)

Dans le cas d'une réaction produisant un composé insoluble, il a été montré par Diaz *et al.* qu'il est possible de déterminer le rendement faradique d'une réaction en adaptant la technique de la chronopotentiométrie inverse [5]. En imposant une même intensité en réduction puis en oxydation, le rendement faradique est obtenu à l'aide des temps t_{Red} , durant lequel un courant cathodique est appliqué ($t_{Red} < \tau_{Red}$), et τ_{Ox} , nécessaire pour réoxyder l'espèce produite à l'électrode (*cf. Chapitre II*) :

$$\eta_F = \frac{\tau_{Ox} (s)}{t_{Red} (s)} \quad (V-6)$$

I-1-a) Application de la méthode au système LiF-NdF₃-Nd₂O₃

Le système étudié ici présente plusieurs spécificités :

- la réaction étudiée est limitée par l'activation,
- l'espèce réduite (Nd) est liquide à la température de l'étude.

Un chronopotentiogramme inverse typique du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (4,4% mass.) à 1050 °C, réalisé sur une électrode de Mo pour une densité de courant imposée de 3,70 A.cm⁻², est présenté à la *figure V-1*.

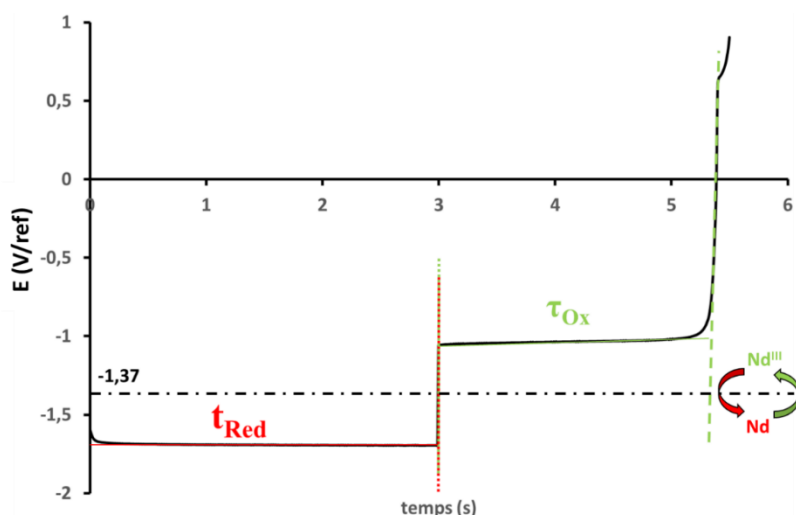


Figure V-1 : Chronopotentiogramme inverse du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (4,4% mass.),
 $i = 3,70 \text{ A.cm}^{-2}$, $T = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
Electrode de travail : Mo, Contre électrode : graphite, Référence : Carbone vitreux

Sur ce chronopotentiogramme inverse, deux paliers sont observés aux potentiels de -1,69 et -1,04 V/ref et sont respectivement associés à la réduction de NdF_6^{3-} en Nd métallique et à la réoxydation du métal en Nd^{III} .

Les temps t_{Red} et τ_{Ox} sont respectivement de 3 et 2,35 secondes, ce qui correspond à un rendement faradique de la réaction cathodique de 78%.

I-1-b) Influence de la densité de courant cathodique

La méthode est appliquée pour différentes densités de courant cathodique. Les exemples de chronopotentiogrammes inverses obtenus pour des densités de courant de 0,66 ; 1,98 et 5,94 A.cm⁻² sont présentés à la figure V-2.

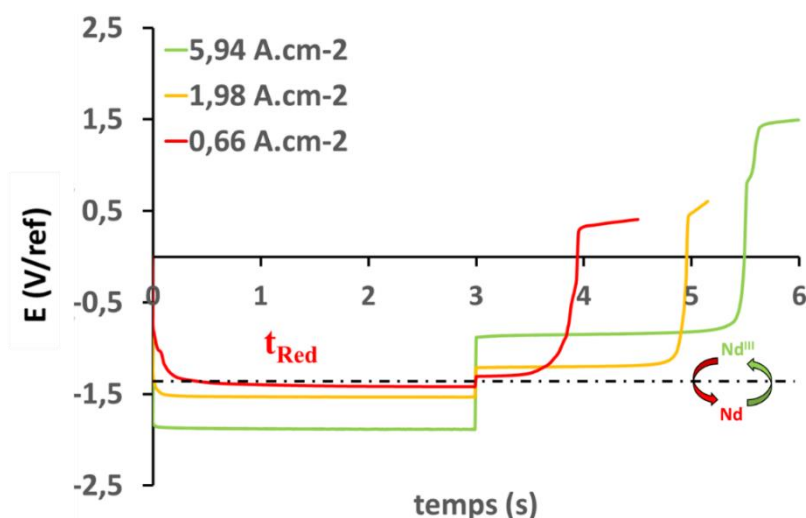


Figure V-2 : Chronopotentiogrammes inverses du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (4,4% mass.), $T = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$
 $i = -0,66 \text{ A.cm}^{-2}$ (rouge), $i = -1,98 \text{ A.cm}^{-2}$ (orange), $i = -5,94 \text{ A.cm}^{-2}$ (vert)
Electrode de travail : Mo, Contre électrode : graphite, Référence : Carbone vitreux

Il peut être observé des potentiels de réduction plus cathodiques lorsque les densités de courant imposées sont plus importantes.

A partir des densités de courant imposées et des potentiels associés qui sont mesurés sur le palier correspondant à t_{Red} , la courbe de polarisation du système LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (4,4% mass.) à 1050 °C sur électrode de Mo a été reconstruite (cf. figure V-3).

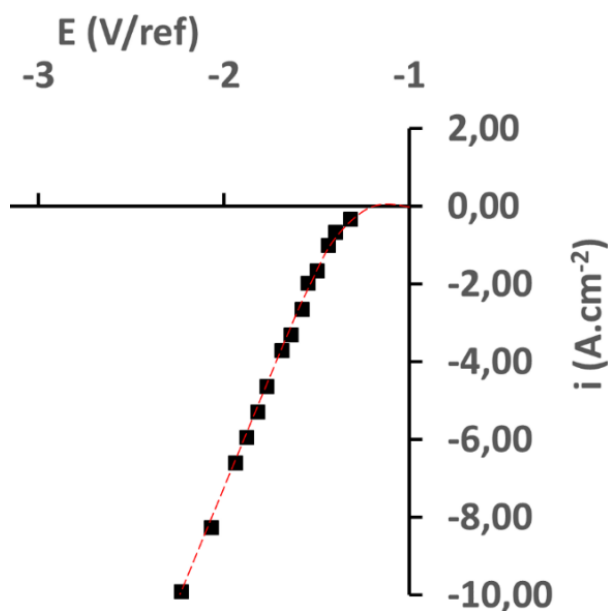


Figure V- 3: Courbe de polarisation reconstituée à partir des couples i - E obtenus par chronopotentiométrie inverse dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (4,4% mass.), $T = 1050$ °C, Electrode de travail : Mo, Contre électrode : graphite, Référence : Carbone vitreux

Comme attendu, la courbe de polarisation permet de vérifier que la réaction cathodique correspond bien à un régime d'activation et ce même pour des densités de courant très élevées (10 A.cm⁻²).

La variation du rendement faradique (calculé à partir de τ_{Ox}/t_{Red}) obtenu par chronopotentiométrie inverse en fonction de la densité de courant imposée est présentée à la figure V-4.

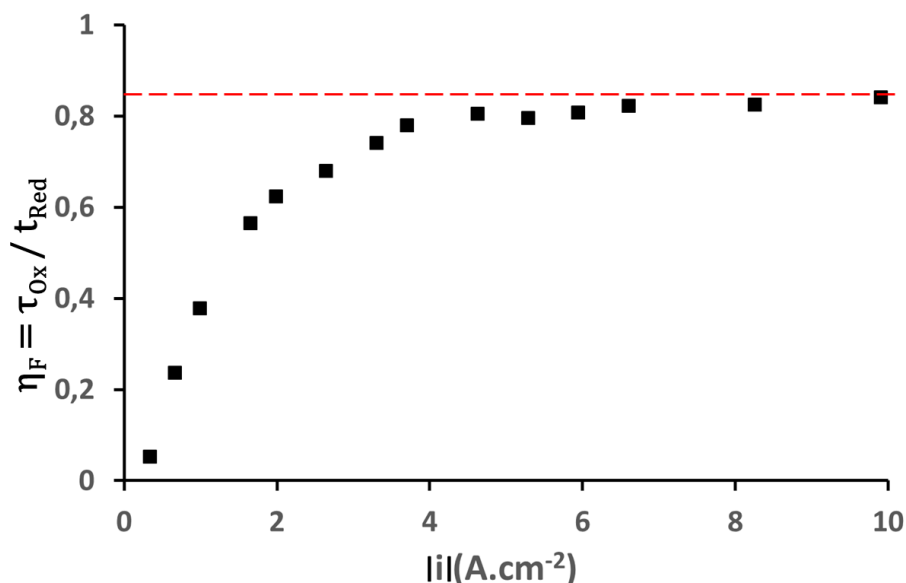


Figure V- 4: Influence de la densité de courant sur le rendement faradique de la réduction de NdF_6^{3-} (η_F) obtenus par chronopotentiométrie inverse dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ (4,4% mass.) à 1050 °C.
Electrode de travail : Mo, Contre électrode : graphite, Référence : Carbone vitreux.

Une augmentation du rendement faradique avec la densité de courant cathodique est observée et tend vers une valeur asymptotique de 85% qui correspond au rendement faradique maximal qu'il est possible d'atteindre dans les conditions de l'étude (eutectique LiF-NdF₃ à 1050 °C). Ce résultat est comparable aux meilleurs rendements qui ont pu être observés dans la littérature avec ce procédé (compris entre 30 et 85%) [3, 4].

I-2) Taux de récupération du métal (η_{Recup})

Dans le but d'évaluer l'influence de la densité de courant sur la récupération du métal, des électrolyses ont été réalisées à différentes densités de courant. L'objectif est alors de produire puis de récupérer une quantité significative de métal pour établir un rendement global d'électrolyse (η) et ainsi calculer le taux de récupération (η_{Recup}) à l'aide des rendements faradiques (η_F) précédemment établis (cf. équation V-5).

Les électrolyses ont été réalisées pour une charge fixe de 10 044 C qui correspond à une masse théorique de néodyme de 5 g (rendement de 100%).

La récupération du néodyme est assurée par un collecteur en BN fixé sous la cathode (cf. Chapitre II). Après électrolyse, l'ensemble cathodique est extrait du solvant et refroidi sous argon avant d'être analysé.

Le néodyme récupéré, pour des électrolyses réalisées à diverses densités de courant, est présenté à la figure V-5.



Figure V- 5 : Photos du Nd métallique récupéré après des électrolyses dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$
 $i = -0,82 \text{ A.cm}^{-2}$ (rouge), $i = -1,18 \text{ A.cm}^{-2}$ (orange), $i = -3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ (vert), $T = 1050^\circ\text{C}$, $Q = 10\,044\text{C}$,
Cathode : Mo, Anode : graphite, Référence : carbone vitreux

Le néodyme produit se présente sous différentes formes en fonction de la densité de courant imposée :

- pour $i = -0,82 \text{ A.cm}^{-2}$ (rendement faradique de 36%), Nd se présente sous forme de grains millimétriques d'une masse totale de 0,2 g soit un rendement global (η) de 4 %. Le taux de récupération peut être calculé à 11%.
- pour $i = -1,18 \text{ A.cm}^{-2}$ ($\eta_F = 42\%$), des gouttes de Nd sont récupérées avec une masse totale de 1,8g soit $\eta = 36 \%$. Le taux de récupération est de 86%.
- pour $i = -3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ ($\eta_F = 74\%$), Nd a été récupéré sous forme d'un bloc métallique dense de 3,5 g soit $\eta = 70 \%$. Le taux de récupération est de 95%.

L'ensemble de ces résultats indique que le rendement faradique et la récupération de néodyme métallique par réduction de NdF_6^{3-} sont tous deux favorisés pour des densités de courant élevées. Une récupération optimale ($\eta_{\text{Recup}} > 90\%$) est obtenue pour une densité de courant cathodique supérieure à 3 A.cm^{-2} et un rendement faradique compris entre 80 et 85 % pour des densités de courant supérieures ou égale à 4 A.cm^{-2} .

II) Changement d'échelle

Afin de vérifier l'influence d'un changement d'échelle sur le rendement global de production de Nd, pour une densité de courant cathodique optimisée, une électrolyse visant à produire une quantité représentative de métal ($\sim 100 \text{ g}$) est mise en œuvre sur une durée significative de 24 heures à la température de 1050°C .

Ce changement d'échelle a été effectué en utilisant une cellule de plus grande dimension disponible au laboratoire. Les photos des ensembles cellules et creusets en carbone vitreux, qui ont été utilisés

pour les études classiques et pour l'électrolyse avec changement d'échelle, sont présentées sur la figure V-6.

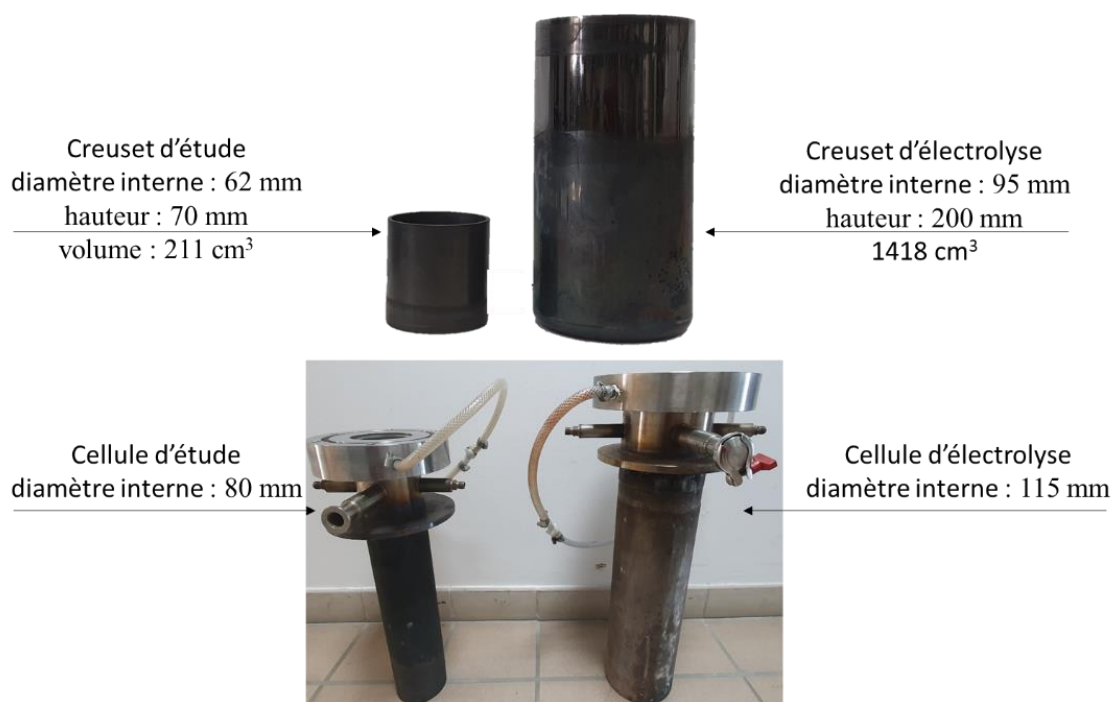


Figure V- 6 : Photos comparatives de l'ensemble cellule et creuset en carbone vitreux utilisés pour les études d'optimisation et pour l'électrolyse.

A partir des paramètres fixés (temps d'électrolyse et quantité de néodyme à produire), une première partie est dédiée au dimensionnement des paramètres d'électrolyse : densités de courant cathodique et vitesse d'alimentation en soluté (Nd_2O_3) notamment.

Une seconde partie est consacrée au suivi de l'électrolyse puis à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus.

II-1) Dimensionnement de l'installation

II-1-a) Masse de solvant LiF-NdF_3 utilisée

La contenance du creuset d'électrolyse est d'environ 1400 cm³, son remplissage par le mélange LiF-NdF_3 (77-23% mol.) sous forme de poudre permet l'utilisation au maximum de 3,0 kg de solvant (soit 7,5 fois plus de sels que lors des études précédentes). En considérant que la masse volumique de l'eutectique LiF-NdF_3 à 1050 °C est de 3,7 g.cm⁻³ [6], ce mélange occupe un volume de 810 cm³ après fusion, soit un peu plus de la moitié du creuset.

II-1-b) Dimensionnement de la cathode et du collecteur de métal

La cathode consiste en un barreau de Mo de diamètre 4 mm qui sert également de support pour un collecteur de métal en nitrure de bore (BN) d'une contenance d'environ 30 cm³. Une photo et un schéma du montage cathodique sont présentés à *figure V-7*.

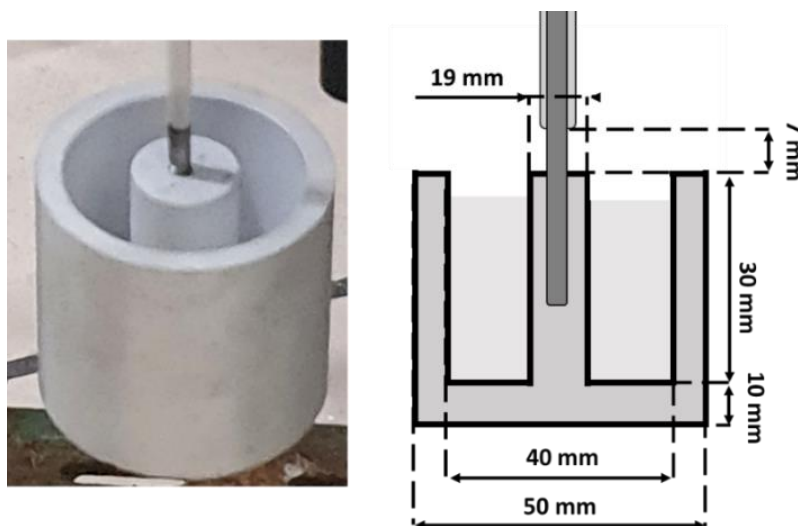


Figure V- 7 : photo et schéma de la cathode en Mo avec collecteur de métal et couche isolante en nitrure de bore.

La surface active d'électrode est délimitée à l'aide d'une couche isolante en nitrure de bore (*cf. Chapitre II*), la surface obtenue après le dépôt de cette couche est d'environ 0,9 cm².

Pour une densité de courant de 4 A.cm⁻², ce qui correspond à un rendement global attendu de 76%, ($\eta_F = 80\%$ et $\eta_{\text{Récup}} = 95\%$) l'intensité à imposer (I) est alors de 3,5 A. Pour une durée d'électrolyse de 24 heures, la quantité d'électricité consommée (Q) est de 302 400 C. La masse de néodyme attendue (m_{Nd}) peut alors être calculée :

$$m_{Nd} = \frac{Q}{3F} \frac{M(Nd)}{1} \eta = \frac{302\,400 \times 144}{3 \times 96500} \times 0,76 \approx 114 \text{ g} \quad (V-7)$$

Avec $M(Nd)$ la masse molaire de Nd en g.mol⁻¹ et F la constante de Faraday en C.mol⁻¹.

Le volume de métal correspondant à 114 g de Nd est de l'ordre de 17 cm³ (densité de Nd_(l) = 6,89), soit environ la moitié du volume disponible dans le collecteur de métal.

II-1-c) Teneur en oxyde et système anodique

Pour prévenir la formation de boues, la teneur initiale en oxyde ne doit pas dépasser la limite de solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ à 1050 °C, soit 4,4% massique (*cf. Chapitre III*). La teneur initiale en Nd₂O₃ a donc été fixée à 4,0% massique (le système permettant son maintien durant l'électrolyse est présenté ultérieurement : *cf. II-1-d*).

Afin d'éviter la formation de $CF_{x(g)}$ susceptible de conduire à un effet d'anode stoppant l'électrolyse, la densité de courant anodique doit être inférieure à la densité de courant limite de diffusion des oxydes ($ilim_{O^{2-}}$). A l'aide des résultats obtenus dans le *Chapitre IV*, il est possible de déterminer la valeur de $ilim_{O^{2-}}$ dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ (4,0% mass.) à 1050 °C.

$$ilim_{O^{2-}} = 0,43[Nd_2O_3] = 0,43 * 4,0 = 1,72 \text{ A.cm}^{-2} \quad (V-8)$$

Avec $[Nd_2O_3]$ la teneur en Nd_2O_3 dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ en % massique.

L'électrode en graphite utilisée a une surface de 32,33 cm^2 , la densité de courant anodique correspondante (ia) en début d'électrolyse est alors de 0,11 A.cm^{-2} . Cette valeur est largement inférieure à $ilim_{O^{2-}}$, la production de $CF_{x(g)}$ n'est donc pas attendue lors de l'électrolyse.

L'anode est équipée d'un collecteur de gaz en BN similaire à celui développé dans le *Chapitre IV* pour l'extraction des gaz anodiques produits. Un schéma du montage anodique (anode + collecteur de gaz) utilisé lors de l'électrolyse est présenté à la *figure V-8*.

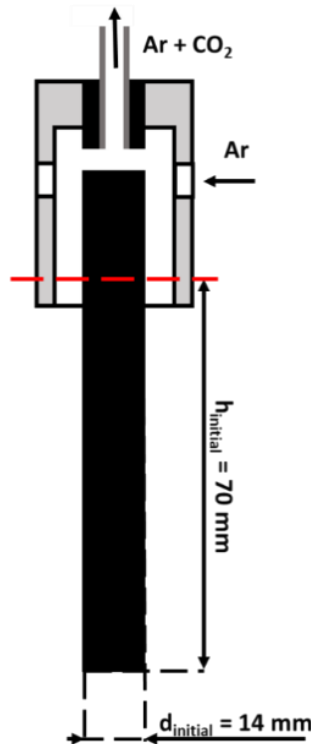


Figure V- 8 : Schéma de l'anode avec collecteur de gaz.

La réaction d'oxydation produit du $CO_{2(g)}$ en consommant l'électrode en carbone. Le débit de $CO_{2(g)}$ produit qu'il faut évacuer ainsi que la quantité de carbone consommée lors de l'électrolyse peuvent être évalués.

◆ Extraction des gaz anodiques :

Le débit de $\text{CO}_{2(g)}$ à évacuer lors de l'électrolyse ($n\dot{C}O_2$) est :

$$n\dot{C}O_2 = \frac{Q}{4Ft} = \frac{302\,400}{4 \cdot 96\,500 \cdot 24} = 0,033 \text{ mol. h}^{-1} \quad (V-10)$$

Afin d'éviter l'accumulation de $\text{CO}_{2(g)}$ dans la cellule, son extraction est assurée par un débit d'argon de 60 NL.h^{-1} ($2,67 \text{ mol.h}^{-1}$). Les gaz, dont la teneur en $\text{CO}_{2(g)}$ est estimée à 1,2% molaire, sont acheminés vers un spectromètre IR pour détecter l'éventuelle formation de $\text{CF}_{x(g)}$.

◆ Consommation de l'anode :

La masse de carbone théoriquement consommée (mC) pour rendement de 100% est :

$$mC = \frac{Q M(C)}{4F} = \frac{302\,400 \cdot 12,0}{4 \cdot 96\,500} = 9,4 \text{ g} \quad (V-11)$$

II-1-d) Système d'alimentation en oxyde

Afin de maintenir une teneur en oxyde stable dans le solvant et ainsi assurer la réaction d'anode, des ajouts de Nd_2O_3 doivent être réalisés. Pour cela, un système d'alimentation en poudre de Nd_2O_3 a été mis au point. Une photo et un schéma de ce système sont présentés à la *figure V-9*.

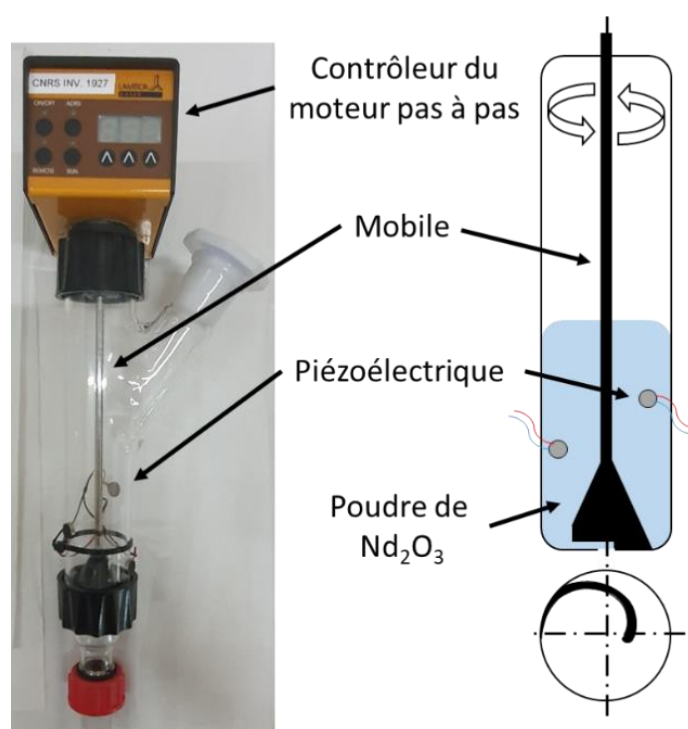


Figure V- 9 : photo et schéma du système d'alimentation en oxyde utilisé pour l'électrolyse.

Ce système d'alimentation est constitué d'un tube en verre contenant Nd_2O_3 sous forme de poudre et équipé d'un mobile dont la vitesse de rotation est contrôlée grâce un moteur pas à pas. La rotation du mobile conduit la poudre au centre du système d'alimentation pour son introduction dans l'électrolyseur. La vitesse d'alimentation en poudre de Nd_2O_3 est fixée pour correspondre à la vitesse de consommation des oxydes ($n\dot{O}^{2-}$) lors de l'électrolyse :

$$n\dot{O}^{2-} = \frac{Q}{2Ft} = \frac{302\,400}{2 \cdot 96500 \cdot 24} = 0,065 \text{ mol. h}^{-1} \quad (V-12)$$

Un dispositif piézoélectrique fixé à la surface extérieure du tube en verre permet de faire vibrer le système afin d'éviter la formation de bouchons qui pourrait entraîner un arrêt de l'alimentation en Nd_2O_3 .

II-1-e) Synthèse des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de l'électrolyse sont résumées dans le *Tableau V-1* :

Q (C)	t (h)	I (A)	masse de solvant (kg)	[Nd_2O_3] (% mass.)	Ajout de Nd_2O_3 (g.h^{-1})	η attendu	mNd attendu (g)
302 400	24	3,5	3,0	4,0	7,3	0,76	114

Tableau V- 1 : Récapitulatif des conditions expérimentales fixées pour l'électrolyse.

Une photo du placement relatif des électrodes ainsi qu'un schéma du montage adapté à l'électrolyse sont présentés en à la *figure V-10*.

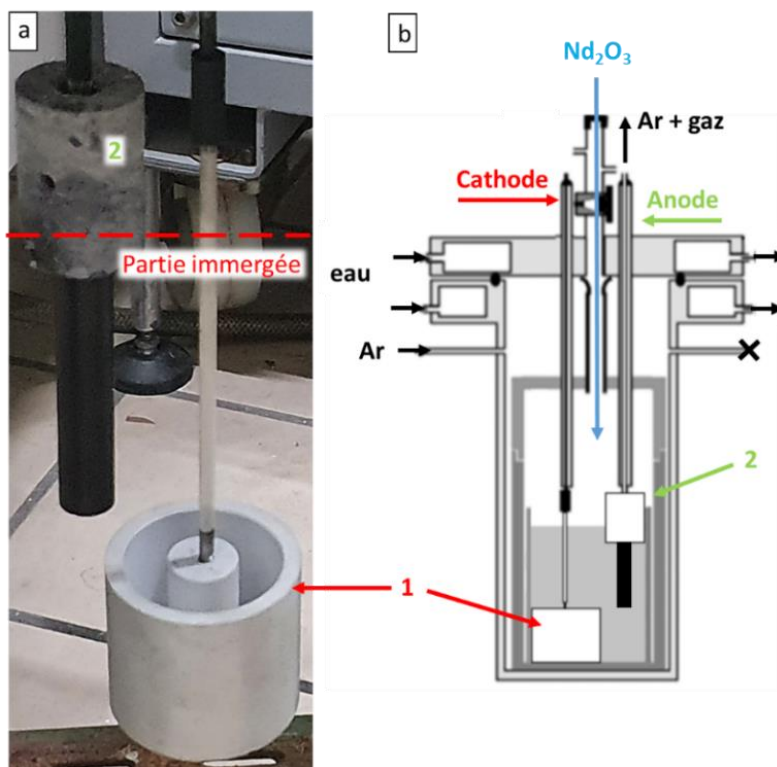


Figure V-10a : Photo du placement relatif des électrodes dans la cellule électrolytique

Figure V-10b : Schéma de l'installation pour électrolyse longue durée

1 : Collecteur de métal, 2 : Collecteur de gaz.

II-2) Suivi et résultats de l'électrolyse

Cette partie est dédiée au suivi de la tension aux bornes de l'électrolyseur au cours du temps ainsi qu'au contrôle des gaz produits à l'anode pendant l'électrolyse. Une analyse des systèmes cathodique et anodique après démontage de la cellule ainsi que des rendements obtenus sont ensuite présentés. Les résultats sont finalement comparés aux valeurs attendues pour être discutés.

II-2-a) Suivi de l'électrolyse

◆ Evolution de la tension aux bornes de l'électrolyseur :

A la figure V-11 est présentée l'évolution de la tension aux bornes de l'électrolyseur au cours du temps pour un courant imposé de 3,5 A.

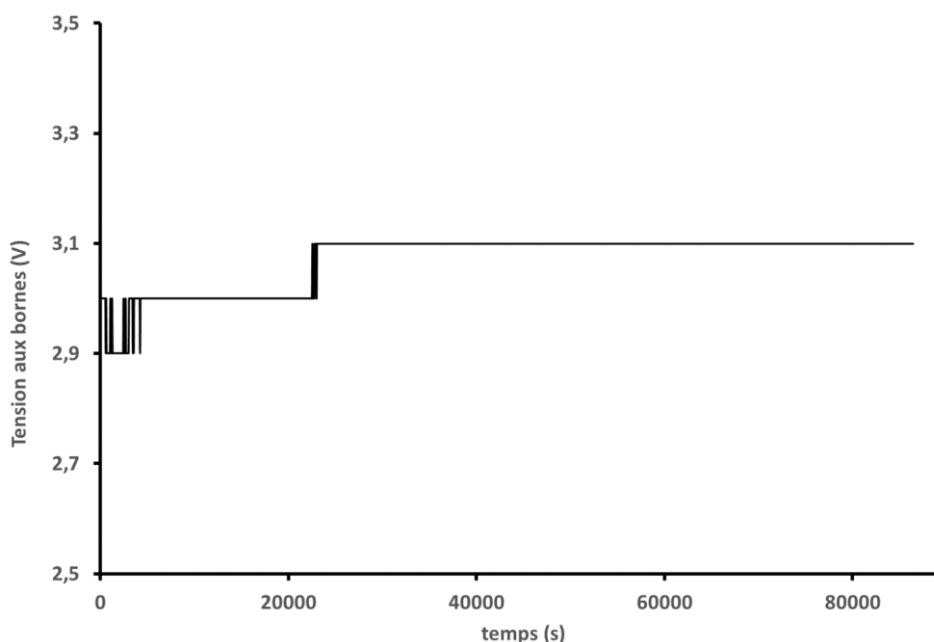


Figure V- 11 : Evolution dans le temps de la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Sur toute la durée de l'électrolyse (24 heures), une différence de potentiels aux bornes de l'électrolyseur (*ddp*) stable est observée (comprise entre 2,9 et 3,1 V). Cette évolution permet de conclure qu'aucun effet d'anode ne s'est produit pendant l'électrolyse.

Cette tension aux bornes peut être comparée aux potentiels pris par l'anode et par la cathode lors des études menées précédemment (*cf. Chapitre IV et figure V-3*) : pour une densité de courant anodique de $0,11 \text{ A.cm}^{-2}$, le potentiel pris par une électrode en carbone est de $0,76 \text{ V/ref.}$, tandis que pour une densité de courant cathodique de 4 A.cm^{-2} , le potentiel pris par une électrode en Mo est de $-1,72 \text{ V/ref}$ soit une différence de potentiel entre les électrodes de $2,48 \text{ V}$.

L'écart entre la *ddp* mesurée lors de l'électrolyse et les résultats obtenus lors des études analytiques est de l'ordre de $0,5 \text{ V}$, cette différence peut être associée en partie à la résistance occasionnée par le dégagement gazeux à l'anode.

◆ Contrôle de la nature des gaz produits :

Les gaz extraits au cours de l'électrolyse ont été analysés par spectroscopie IR à intervalle de temps régulier de 30 min. Les spectres obtenus au bout de 30 minutes et 8 heures d'électrolyse sont présentés à la *figure V-12*.

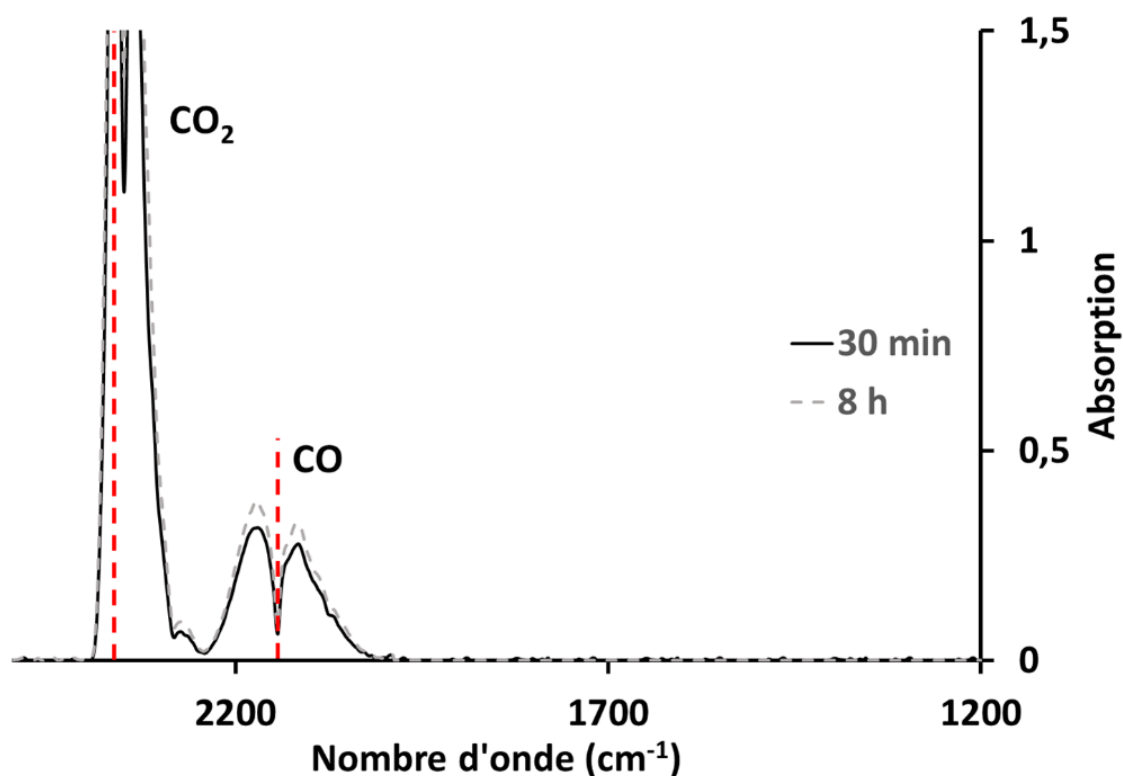


Figure V- 12 : Spectres IR des gaz anodiques après 30 minutes et 8 heures d'électrolyse.

Ces spectres permettent de vérifier qu'aucun $CF_{x(g)}$ n'a été produit en cours d'électrolyse. Toutefois, sur les deux spectres, les pics caractéristiques du $CO_{(g)}$ sont observés. Par comparaison aux résultats obtenus au *Chapitre IV*, ces pics ne devraient pas être observés. La détection de $CO_{(g)}$ peut donc être attribuée à une extraction insuffisante du $CO_{2(g)}$ produit à l'anode qui réagit alors, selon l'équilibre de Boudouard, avec les éléments en carbone (anode, creuset, réhausse) présents dans l'électrolyseur :



Cette extraction insuffisante des gaz traduit soit un sous-dimensionnement de la cloche d'extraction soit un débit d'argon trop faible pour extraire suffisamment le $CO_{2(g)}$ produit (débit maximal applicable avec le système utilisé).

A la fin de l'électrolyse, les systèmes cathodique et anodique ont été extraits du solvant et refroidis sous atmosphère d'argon.

II-2-b) Analyse des systèmes cathodique et anodique

◆ Analyse du système cathodique et rendement de production :

Le système cathodique après électrolyse est présenté à la *figure V-13*.



Figure V- 13 : Photo de la cathode et du récupérateur de métal après électrolyse de $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (4,0 %mass.),
 $I = 3,5 \text{ A}$, $S = 0,88 \text{ cm}^2$, $t = 24 \text{ h}$, $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

La partie supérieure du système cathodique est recouverte d'une structure noire, présentant des reflets métalliques. Après séparation mécanique, le contenu du collecteur de métal peut être observé : seule cette même structure noire est présente à l'intérieur.

Afin de pouvoir analyser le contenu de cette structure, une coupe de la cathode a été réalisée. Des vues de profil et en coupe de la cathode sont présentées respectivement à la figure V-14a et V-14b.

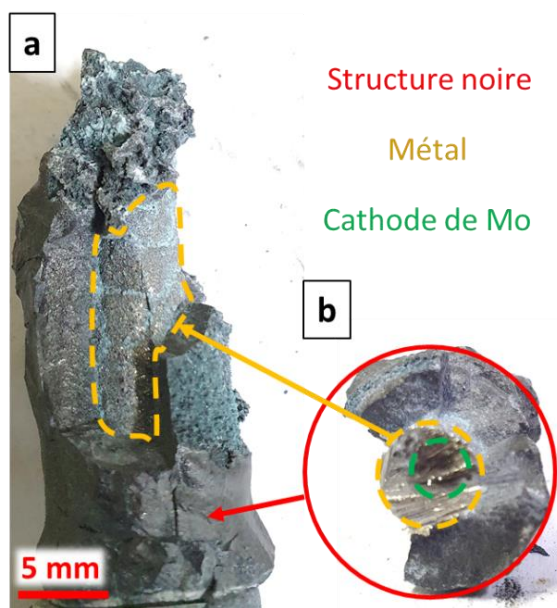


Figure V- 14a : Photo de profil de la cathode après électrolyse

Figure V- 14b : Photo de coupe de la cathode après électrolyse

Rouge : structure noire, Orange : dépôt métallique, Vert : cathode en molybdène

Sur ces photos, plusieurs phases peuvent être distinguées :

- à l'extérieur, la structure noire qui présente un aspect dense et des reflets métalliques avec une épaisseur de 4,5 à 5 mm (indiquée en rouge),
- à l'intérieur, une phase métallique dense constitue le dépôt de Nd, dont l'épaisseur est comprise entre 1,5 à 2,0 mm,
- au cœur, la cathode en Mo avec un diamètre de 4,0 mm.

Le dépôt métallique, d'une masse d'environ 40 g, est récupéré le long de l'électrode, puis observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une sonde EDS afin d'en analyser la composition élémentaire. Un cliché MEB d'un échantillon de ce dépôt est présenté à la *figure V-15*.

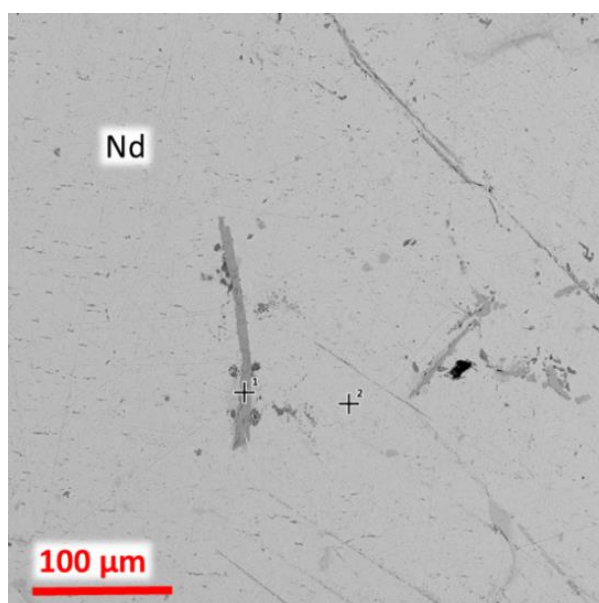


Figure V- 15 : Observation MEB du dépôt métallique.

Le dépôt observé comporte une structure dense pour laquelle seul du néodyme est détecté lors de l'analyse par EDS de l'échantillon.

La production de 40 g de Nd correspond à un rendement global de 27%, bien inférieur au rendement global attendu de l'ordre de 76%.

Afin de déterminer la composition de la structure noire, une analyse de l'interface métal - structure noire est réalisée au MEB dans le but de mettre en évidence la présence ou non de Nd métallique (*figure V-16*).

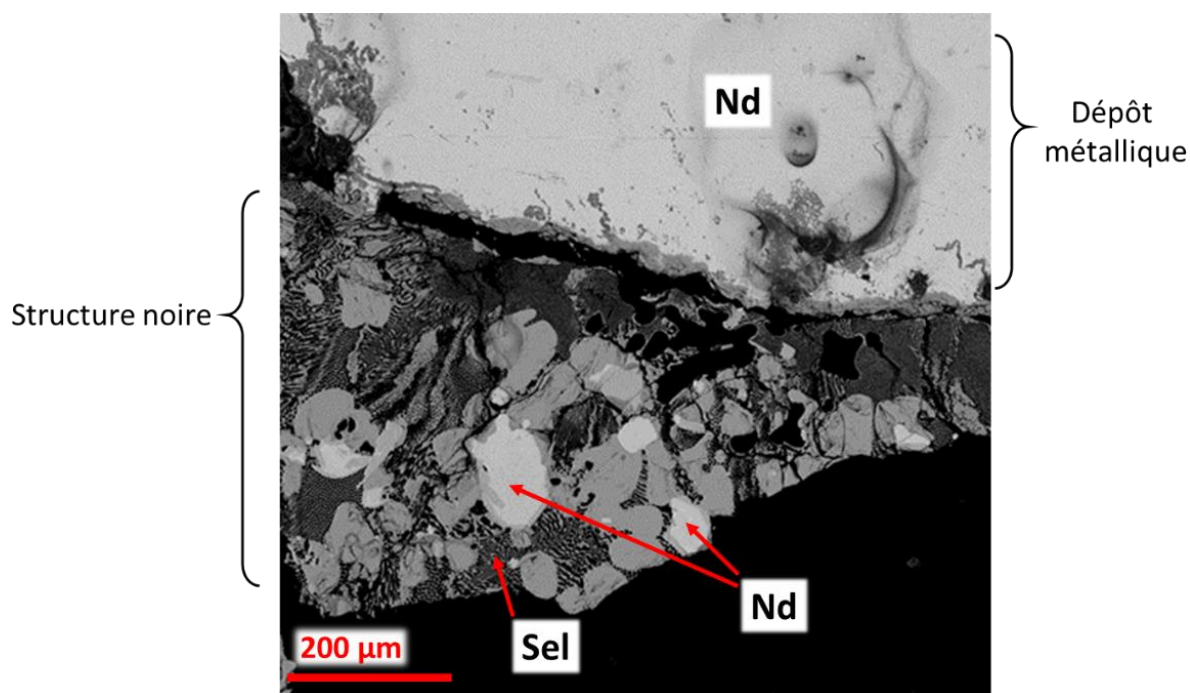


Figure V- 16 : Observations MEB de l'interface Nd - dépôt noir.

Sur ce cliché MEB, plusieurs phases représentées par des nuances de gris sont observées. Plus les éléments constitutifs d'une phase ont une masse atomique élevée plus la phase est représentée dans des tons clairs.

Sur la partie supérieure du cliché, la phase claire observée correspond au dépôt de néodyme métallique. La partie inférieure, qui représente la structure noire, montre la présence de particules de deux teintes distinctes, entouré d'une structure saline (solvant). Une première analyse EDS des particules les plus claires indique la présence de néodyme métallique.

Afin d'analyser plus finement ces particules, un agrandissement est réalisé. Le cliché MEB correspondant est présenté à la *figure V-17*.

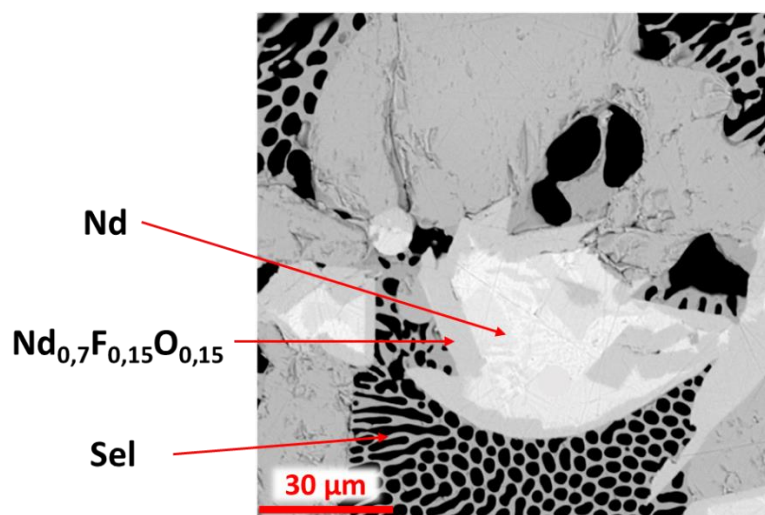


Figure V- 17 : Observation MEB d'une particule de Nd présente dans la couche noire.

Il peut être observé que la particule de Nd (au centre du cliché) n'est pas homogène avec des teintes allant du blanc (à l'intérieur), associé au néodyme métallique, au gris qui indique une densité plus faible. L'analyse EDS de ces zones grises révèle la présence des éléments O et F dans des proportions significatives (approximativement de 10 à 15% atomique chacun).

La structure noire observée autour du dépôt de néodyme est donc constituée d'une phase saline (solvant), de particules dispersées de Nd métal et de Nd associés aux éléments O et F.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour les phases grises correspondant au Nd associés aux éléments O et F :

- dans une première hypothèse, les particules de Nd métal réagissent avec le solvant, formant une couche plus ou moins insoluble et défavorisant leur coalescence,
- la seconde hypothèse est associée au processus de dissolution des particules de Nd dans le solvant lorsqu'elles ne sont plus polarisées cathodiquement. Dans $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, Hu *et al.* ont estimé une solubilité de Nd comprise entre 0,2 et 0,4 % massique à la température de 1050 °C [7], ce qui correspondrait à une quantité de néodyme dissous d'environ 10 g pour un mélange de 3 kg.

L'association des deux hypothèses peut également être envisagée.

Lors du changement d'échelle, il est donc observé dans les conditions de l'étude une forte diminution de rendement global du procédé, passant de 76% à 27%. Une partie du néodyme produit à l'électrode n'a pas coalescé et s'est retrouvée ainsi dispersée sous forme de particules dans le sel. Ce phénomène peut impacter les réactions d'anode, par réoxydation du Nd dissous dans le sel.

Il apparaît donc que pour une densité de courant de 4 A.cm^{-2} , des particules de Nd métal n'ont pas coalescé avec le dépôt formé à l'électrode, indiquant un impact du changement d'échelle sur la production de Nd métal. Afin de pallier aux problématiques de coalescence, une géométrie de réacteur électrochimique différente peut être envisagée : géométrie type Hall-Héroult avec une cathode en métal liquide au fond du réacteur électrochimique. Le néodyme produit, jouant alors le rôle de cathode, restera polarisé pour favoriser la coalescence du métal et limiter sa dispersion dans le sel.

◆ Consommation de l'anode :

Après l'électrolyse, le système anodique est extrait du réacteur et les dimensions de l'électrode de carbone sont mesurées afin d'en estimer la consommation. Sur la *figure V-18*, l'anode en carbone après électrolyse est présentée, une zone en pointillées, correspondant à la taille initiale de l'électrode, y est également indiquée.

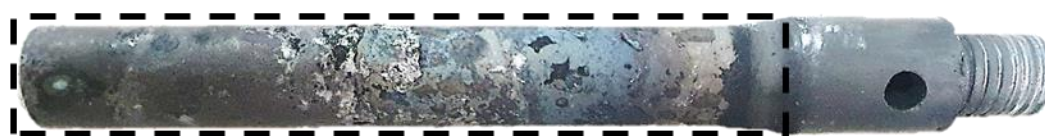


Figure V- 18 : photo de l'anode en carbone après électrolyse.

La consommation de l'anode présente deux aspects, le diamètre de l'électrode est réduit de manière homogène et son sommet est consommé de façon conique.

La partie immergée de l'électrode est passée d'un diamètre initial de 14 mm à 12 mm et d'une hauteur initiale de 7 cm à 6,9 cm. Le volume de carbone consommé est de $3,0 \text{ cm}^3$. La masse volumique du graphite utilisé (R6510) est de $1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui correspond à une masse de carbone consommée de 5,3 g. Le rendement faradique de la réaction anodique par la consommation seule de l'anode en carbone pour former $\text{CO}_{2(g)}$ est alors aux alentours de 55%.

Ce faible rendement de la réaction anodique implique une consommation moindre de O^{2-} pendant l'électrolyse. Autrement dit, l'alimentation en Nd_2O_3 , devant assurer une teneur stable en oxyde dans le solvant, est trop importante, générant ainsi des boues au fond du creuset. Ces boues sont effectivement observées dans le fond du sel comme le montre la figure V-19 qui présente une vue de coupe du solvant après recristallisation.

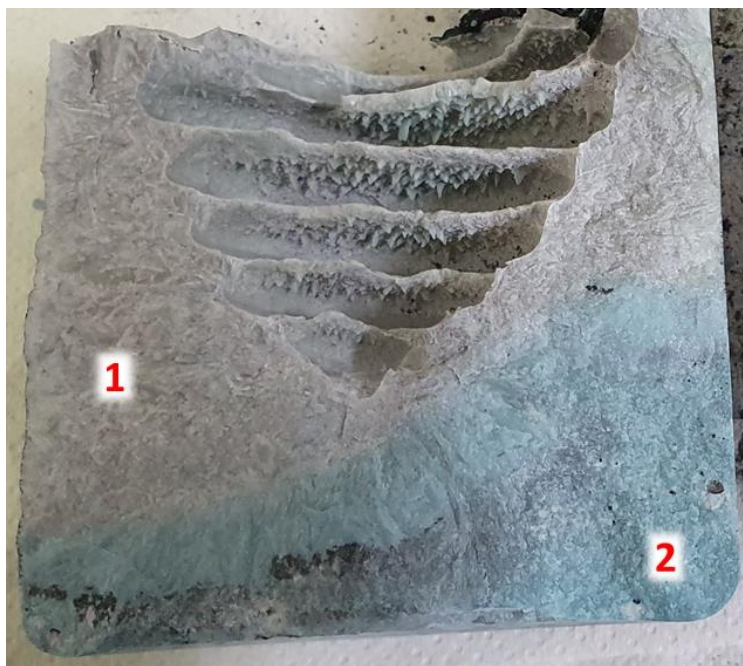


Figure V- 19 : vue en coupe du mélange $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ recristallisé après électrolyse.
1 : Sel recristallisé, 2 : boues denses riches en oxyde

A partir des rendements faradiques des réactions cathodique (27% au lieu de 76%) et anodique (environ 55% au lieu de 100%), il peut être supposé qu'une partie significative du courant a servi à réoxyder le néodyme métallique dissous dans le sel.

III) Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la densité de courant cathodique sur la réaction cœur du procédé (réduction de NdF_6^{3-} en Nd métal) a été étudiée dans le but d'optimiser le rendement de production. Ce rendement de production est composé du rendement faradique et du taux de récupération.

Le rendement faradique, qui correspond au rendement de la réaction électrochimique, a été déterminé, par une méthode adaptée de la chronopotentiométrie inverse. Les résultats ont montré que le rendement faradique augmente avec la densité de courant approchant une valeur maximale de 85% qui correspond à la limite de production dans les conditions de l'étude (eutectique LiF-NdF_3 à 1050 °C). Pour une densité de courant de l'ordre de 4 A.cm^{-2} , le rendement faradique est estimé à 80%.

Le taux de récupération correspond à la quantité de métal qui est réellement récupérée par rapport à la quantité de métal qui a été produite à la cathode. Afin de l'estimer, des électrolyses ont été réalisées pour diverses densités de courant imposées. Les rendements de réaction global de ces électrolyses ainsi que les rendements faradiques précédemment obtenus ont alors été utilisés pour déterminer les taux de récupération. Les résultats obtenus ont également permis de mettre en

évidence l'influence de la densité de courant sur la coalescence du métal produit sous forme liquide à la cathode. Après recristallisation, Nd a ainsi été récupéré sous la forme de grains millimétriques pour de faibles densités de courant ($0,82 \text{ A.cm}^{-2}$) et de bloc dense pour de fortes densités de courant ($3,32 \text{ A.cm}^{-2}$). Ce phénomène de coalescence influence fortement l'extraction du métal ainsi que sa séparation du sel. Pour les plus fortes densités de courant un taux de récupération de 95% a pu être obtenu.

L'ensemble de ces résultats indique que l'obtention d'un rendement global pour la production de Nd, compris entre 75 et 80%, peut être obtenu pour des densités de courant cathodique imposées $\geq 4 \text{ A.cm}^{-2}$.

La densité de courant cathodique ayant été optimisée, l'impact d'un changement d'échelle sur la production de néodyme a été étudié. Pour cela, une cellule et un creuset de plus grandes dimensions ont été utilisés pour réaliser une électrolyse visant à produire environ 100 g de métal sur une durée de 24 heures.

Pour l'électrolyse, une densité de courant cathodique de 4 A.cm^{-2} a été fixée, correspondant à un rendement global estimé à 76%. A partir de cette densité de courant et des contraintes techniques (dimension de la cellule, taille de creuset, système anodique disponible et quantité maximale de solvant utilisable), les système cathodiques et d'ajout en Nd_2O_3 ont été dimensionnés.

Le suivi de l'électrolyse, assuré par la mesure de la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur et par analyse des gaz anodiques, n'a montré ni effet d'anode, ni production de $\text{CF}_{x(g)}$ sur la durée de l'expérience. Néanmoins, il est apparu que le système d'extraction mis en place pour l'électrolyse était sous dimensionné, ainsi une partie du $\text{CO}_{2(g)}$ produit a réagit avec du carbone pour former du $\text{CO}_{(g)}$ selon l'équilibre de Boudouard. Une étude d'optimisation de ce système d'extraction est à envisager.

Lors de l'analyse du système cathodique, il a été observé une production de néodyme métallique dense à la surface de la cathode en Mo, recouvert d'une structure noire aux reflets métalliques : la masse de Nd métal récupérée correspond à un rendement global d'électrolyse de 27%. Afin de comprendre ce faible rendement (comparé au 76% attendu), la structure noire a été analysée par MEB-EDS. Cette structure est composée de sels dans lesquels sont dispersées des particules de néodyme métallique non coalescées, dont une partie peut se dissoudre et se réoxyder en Nd^{III} à l'anode. La présence de Nd associé aux éléments O et F a également été observée sur le pourtour de ces particules de Nd métal. Deux hypothèses concernant cette couche ont alors été proposées : soit le Nd métal non polarisé réagit avec le solvant et les oxydes dissous, soit cette couche est issue d'un

mécanisme de dissolution du métal. Une combinaison de ces deux phénomènes supposés est également envisageable.

L'analyse du système anodique a montré une sous-consommation de l'anode en graphite, le rendement faradique pour l'oxydation du carbone en $\text{CO}_{2(g)}$ est de 55%. Cette sous-consommation de l'anode engendre une consommation moindre des oxydes entraînant une alimentation en Nd_2O_3 trop importante tout au long de l'électrolyse, impliquant la formation de boues, confirmée par analyse du solvant après recristallisation.

L'analyse des rendements cathodique (27% au lieu de 76%) et anodique (environ 55% au lieu de 100%) amène à supposer qu'une part significative du courant a été utilisée pour réoxyder du néodyme métallique qui a été dissous dans le solvant.

Il apparaît donc que le changement d'échelle influence fortement la production de néodyme métallique et notamment sa coalescence. Afin de pallier à cette problématique de coalescence, il peut être envisagé d'utiliser des densités de courant cathodique plus importantes ou une géométrie de réacteur n'utilisant pas un système cathodique vertical. Un système cathodique horizontal (type procédé de Hall-Héroult), utilisant comme cathode du néodyme liquide au fond de réacteur, peut être proposé. Le principe est de maintenir polarisé le métal produit, favorisant sa coalescence, au fond du réacteur, limitant la dispersion de particule métallique dans le solvant.

Références

- [1] **E. Stefanidaki et al.**, « Oxide solubility and Raman spectra of $\text{NdF}_3\text{-LiF-KF-MgF}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ melts », *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, vol. 0, n° 11, 2002.
- [2] **C. Hamel**, « Séparation actinides-lanthanides (néodyme) par extraction électrolytique en milieux fluorures fondus », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2005.
- [3] **H. Tamamura**, « Process for preparation of neodymium or neodymium alloy », US4966661A, 1990.
- [4] **Y. Bertaud**, « Procédé de préparation d'alliages mères de fer et de néodyme par électrolyse de sels oxygénés en milieu fluorures fondus », EP0289434B1, 1991.
- [5] **L. Diaz et al.**, « Utilisation de la chronopotentiométrie inverse pour la production d'éléments chimiques à l'état métallique ou d'alliages de ceux-ci par réduction électrolytique en milieux de sels fondus », EP3431632A1, 2019.
- [6] **X. Hu et al.**, « Density and ionic structure of $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ melts », *J. Rare Earths*, vol. 28, n° 4, 2010.
- [7] **X. Hu et al.**, « Electrical conductivity and Nd solubility of $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ melts », *TMS Annu. Meet.*, 2007.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Cette étude s'est inscrite dans la continuité du programme européen REE4EU dont le but était d'évaluer une chaîne de recyclage du néodyme contenu dans des aimants permanents en fin de vie. Après plusieurs étapes d'extraction et de purification, le néodyme est finalement récupéré sous forme d'oxyde (Nd_2O_3), dont l'étape de conversion en Nd métal est possible via plusieurs procédés pyrochimiques : métallothermie (calciothermie - lanthanothermie) ou électrolyse (FFC - OS - procédé type « Hall-Héroult »).

Le procédé retenu, pour la production de Nd métal à partir de Nd_2O_3 , est un procédé électrochimique en milieux fluorures fondus LiF-NdF_3 à une température supérieure au point de fusion de Nd métal (1016 °C) et dans lequel le précurseur Nd_2O_3 est dissous. Le néodyme métallique est alors produit liquide à la cathode puis récupéré par décantation, tandis qu'une anode en carbone est oxydée en $\text{CO}_{2(g)}$:



Trois principales problématiques de ce procédé ont été soulevées dans la bibliographie :

- la pollution du métal due à la formation et l'accumulation de boues denses issues d'une sur concentration en Nd_2O_3 ,
- la production de gaz indésirables à l'anode, tels que des $\text{CF}_{x(g)}$ qui, adsorbés à l'électrode, forment une couche isolante pouvant conduire à un arrêt de l'électrolyse (effet d'anode),
- des rendements de production variant fortement (30 à 85 %) et une récupération du métal difficile.

L'objectif a été de développer des outils aidant à la gestion du procédé et d'en déterminer les conditions opératoires optimales. Pour cela, les études réalisées se sont axées suivant trois thématiques répondant chacune à l'une des problématiques citées précédemment.

Thématique n°1 : Développer une méthode de dosage rapide et in-situ de Nd_2O_3 pour gérer les ajouts d'oxyde de néodyme et ainsi éviter la formation de boues lorsque la solubilité dans LiF-NdF_3 est dépassée.

Le point de départ de ce travail concerne un paramètre clé du procédé : la teneur en Nd_2O_3 . Cette teneur conditionne la réaction anodique, elle est en effet liée à l'approvisionnement en élément oxygène nécessaire pour la production de $\text{CO}_{2(g)}$ par oxydation du carbone. Néanmoins, un ajout d'oxyde supérieur à sa solubilité dans le sel fondu conduit à la formation irréversible de boues denses qui polluent le néodyme produit. Il a alors été proposé de développer une méthode de dosage rapide

et *in-situ* de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ pour assister au pilotage du procédé, puis d'utiliser cette méthode pour déterminer la solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ entre 850 et 1050 °C.

Cette étude a conduit à investiguer la forme solubilisée de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃. Pour cela une analyse comparative des systèmes LiF-NdF₃-Oxyde (Oxyde = Nd₂O₃, Li₂O ou Dy₂O₃) à 850 °C a été réalisée. Il a été observé, que pour une quantité équivalente d'oxyde ajoutée, des signaux électrochimiques identiques, ainsi que des coefficients de diffusion des oxydes de mêmes valeurs, étaient obtenus quel que soit le cation métallique de l'oxyde ajouté. Ces résultats ont permis de conclure qu'il existait une forme solubilisée commune de ces oxydes : l'ion oxyde libre O²⁻.

Cette dissolution des oxydes sous la forme O²⁻ implique une réaction anodique différente de celle proposée dans la littérature :



L'objectif a alors été de développer une méthode de dosage des ions oxyde libres O²⁻. La méthode mise en œuvre a directement été inspirée de travaux précédemment réalisés au laboratoire utilisant la technique de la voltammétrie à vague carrée (SWV). Dans un premier temps, il a été nécessaire de développer cette technique d'analyse dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ à l'aide d'un matériau d'électrode adapté à la fois à un milieu agressif (fluorures fondus) et à la température d'étude (850 - 1050 °C) : le platine.

La réaction permettant le dosage de O²⁻ sur électrode de platine est la suivante :



En mesurant la densité de courant différentiel de pic (δip), correspondant à l'oxydation de O²⁻ en O_{2(g)}, pour diverses quantités de Nd₂O₃ ajouté dans LiF-NdF₃, des droites d'étalonnage ont pu être construites entre 850 et 1050 °C. A la température de 1050 °C, cette droite d'étalonnage est donnée par la relation :

$$\delta ip (A.cm^{-2}) = 0,36 [Nd_2O_3] (\% \text{ mass.}) \quad (C-4)$$

La méthode de dosage a finalement été utilisée pour déterminer la solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ entre 850 et 1050 °C dans le but de définir la limite au-delà de laquelle l'ajout de Nd₂O₃ conduit à la formation irréversible de boues. Pour cela, des ajouts successifs en Nd₂O₃ ont été réalisés jusqu'à l'obtention d'une teneur stable en oxyde dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ qui correspond à la solubilité de Nd₂O₃. Les solubilités ont été mesurées par SWV et confirmées par analyse de l'oxygène élémentaire d'échantillon recristallisé entre 850 et 1050 °C. A 1050 °C cette solubilité est de 4,4% massique de Nd₂O₃.

Thématique n°2 : Etudier l'influence de la teneur en Nd₂O₃ sur l'oxydation du carbone afin de déterminer les densités de courant pour lesquelles seul CO_{2(g)} est produit à l'anode.

Dans la bibliographie, il a été décrit que l'oxydation du carbone dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ pouvait conduire à la production de CO_(g), CO_{2(g)}, CF_{4(g)} et C₂F_{6(g)} :



L'oxydation du carbone en CO_{2(g)} est préférée à la production de CO_(g), qui engendre une surconsommation de l'anode, ainsi qu'à la production de CF_{x(g)}, dont les réglementations européennes visent à réduire les émissions [1]. Un phénomène d'adsorption des CF_{x(g)} sur l'anode en carbone a par ailleurs été mis en évidence en comparant l'évolution dans le temps de la teneur en CO_{2(g)} et en CF_{4(g)} dans les gaz anodiques suite à une polarisation de type « impulsion » (< 1 s). L'accumulation de CF_{x(g)} adsorbés à la surface de l'électrode conduit à la formation d'une couche de gaz isolante qui engendre une brusque augmentation du potentiel jusqu'à la coupure du courant, ce phénomène est appelé « effet d'anode ».

Afin de prévenir la formation de CO_(g) et de CF_{x(g)}, il a été proposé d'étudier l'oxydation du carbone en fonction de divers paramètres (teneur en oxyde, température et densités de courant anodique) dans le but de déterminer les conditions opératoires pour lesquelles seul du CO_{2(g)} est produit électrochimiquement.

Pour déterminer les gaz produits par l'oxydation du carbone, un système d'extraction et d'analyse rapide de ces gaz a été développé. Pour cela, un matériau inerte chimiquement et isolant électrique, le nitrure de bore, a été utilisé pour collecter les gaz anodiques. Ces gaz, une fois extraits à l'aide d'un flux d'argon, ont été analysés avec un spectromètre IR préalablement étalonné pour quantifier la production de CO_{2(g)}. Il a alors pu être déterminé que seul CO_{2(g)} était formé à l'électrode avec un rendement de 100% jusqu'à une densité de courant dite « critique », noté $i_{critique}$, au-delà de laquelle, du CF_{4(g)} et du C₂F_{6(g)} sont également produits.

Comme l'oxydation du carbone en CO_{2(g)} est limitée par la diffusion des ions oxyde libres O²⁻, $i_{critique}$ a alors été associée au courant limite de diffusion de O²⁻ : $ilim_{O^{2-}}$. Afin de déterminer plus précisément la valeur de $ilim_{O^{2-}}$ en fonction des conditions opératoires (teneur en oxyde et température), le système d'analyse des gaz a été utilisé conjointement avec la technique de la voltammétrie à l'état stationnaire. Les résultats obtenus ont ainsi permis de

déterminer le coefficient de transfert de matière (k) de O^{2-} entre 850 et 1050 °C. A 1050 °C, la valeur de k est de $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et la relation entre $ilim_{O^{2-}}$ et la teneur en Nd_2O_3 est :

$$ilim_{O^{2-}} (A.cm^{-2}) = 0,43 [Nd_2O_3](\% \text{ mass.}) \quad (C-7)$$

Enfin une étude comparative menée sur diverses nuances de carbone a mis en évidence que la production de $CF_{X(g)}$ était indépendante du carbone utilisé comme anode. Lors de cette étude, il a néanmoins été observé que sur un carbone de qualité industrielle (issu de coke de pétrole calciné), la production de $CF_{4(g)}$ n'était pas liée à l'apparition d'un effet d'anode. Le blocage de l'électrode a ainsi pu être associé à une vitesse de production de $C_2F_{6(g)}$ supérieure à sa vitesse de désorption.

Thématique n°3 : Etudier l'influence de la densité de courant sur le rendement faradique de la réaction cathodique et sur la récupération du métal liquide produit afin d'optimiser la production de néodyme.

Afin de déterminer des conditions opératoires optimales pour la production de néodyme métallique liquide, la première approche a été d'étudier l'influence de la densité de courant sur le rendement faradique (η_F) de la réaction cathodique :



Une méthode inspirée de la chronopotentiométrie inverse a été mise en œuvre dans $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ à 1050 °C. Cette étude a mis en avant une augmentation de η_F avec la densité de courant cathodique jusqu'à une valeur asymptotique de 85%. Cette valeur correspond au rendement maximal qu'il est possible d'atteindre dans le procédé.

Il a par la suite été montré que la densité de courant cathodique influence également sur la coalescence du néodyme liquide produit pendant les électrolyses. Du néodyme métallique a ainsi été récupéré sous forme de billes millimétriques ($-0,82 \text{ A.cm}^{-2}$), de gouttes ($-1,18 \text{ A.cm}^{-2}$) et de bloc dense ($-3,32 \text{ A.cm}^{-2}$). Une bonne coalescence, obtenue pour de fortes densités de courant cathodique, permet de récupérer plus de 90% du métal produit et de le séparer facilement du sel.

Des densités de courant cathodique élevées ($\geq 4 \text{ A.cm}^{-2}$) sont à privilégier pour assurer un rendement faradique entre 80 et 85% et une bonne récupération du métal.

A l'issu de ce travail, une électrolyse a été effectuée sur une durée de 24 heures, visant à produire une quantité significative de métal ($\sim 100 \text{ g}$) avec une densité de courant cathodique de 4 A.cm^{-2} (rendement global attendu de 76%). Afin d'évaluer les éventuelles influences d'un changement d'échelle sur la production de néodyme métallique liquide, une cellule et un creuset de plus grandes

dimensions ont été mis en œuvre, la masse de solvant LiF-NdF_3 utilisé a alors pu être multipliée par 7,5 soit 3 kg de sels.

Plusieurs phénomènes ont alors pu être mis en évidence :

- une partie du néodyme produit ne coalesce pas et se retrouve dispersé dans le sel, se réoxydant ainsi à l'anode en Nd^{III} (baisse de rendement),
- une couche de Nd associé aux éléments O et F se forme spontanément sur le néodyme métallique non polarisé.

Il apparaît donc que le changement d'échelle influence le rendement de production de Nd métal et en particulier la coalescence de particules métalliques qui se retrouvent dispersées dans le sel. Une solution envisagée pour pallier aux problématiques de coalescence et de dispersion du Nd métal, est d'adopter une géométrie d'électrolyseur semblable à celle du procédé Hall-Héroult, pour la production d'aluminium. Le néodyme métallique produit servirait alors de cathode liquide en fond d'électrolyseur, favorisant ainsi la coalescence du métal tout en le maintenant polarisé.

Perspectives

En perspectives des travaux présentés, deux principales pistes de recherche peuvent être proposées.

Perspective n°1 : Etudier les phénomènes de mouillabilité intervenant dans le procédé.

La tension de surface est un facteur important en électrochimie, elle a un impact sur l'ensemble du procédé : mouillabilité des matériaux, surface immergée des électrodes, coalescence de gouttes, tailles de bulles, etc. [2].

Pour ce genre d'étude en milieux sels fondus, un banc de visualisation à rayons X a été développé au laboratoire. Ce banc permet l'acquisition d'images, voire de films en temps réel avec une fréquence pouvant aller jusqu'à 15 images par seconde.

Ce banc est composé d'une puissante source de rayons X (160 kV ; 11,25 mA), d'une plaque réceptrice de rayon X (20 cm par 20 cm, 1024 par 1024 pixels, avec une résolution de 81 μm par pixel) et d'un four (1000 °C max à l'intérieur de la cellule). Un schéma du banc de visualisation à rayons X est présenté en *figure C-1* :

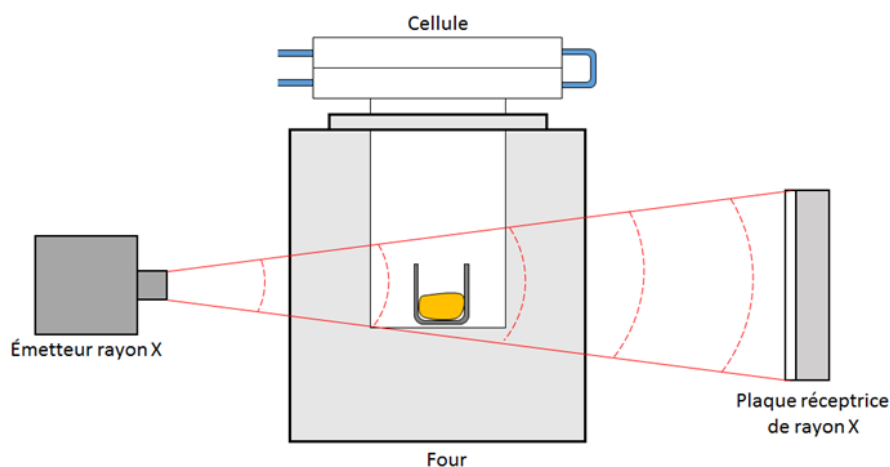


Figure C- 1 : Schéma du banc de visualisation à rayons X

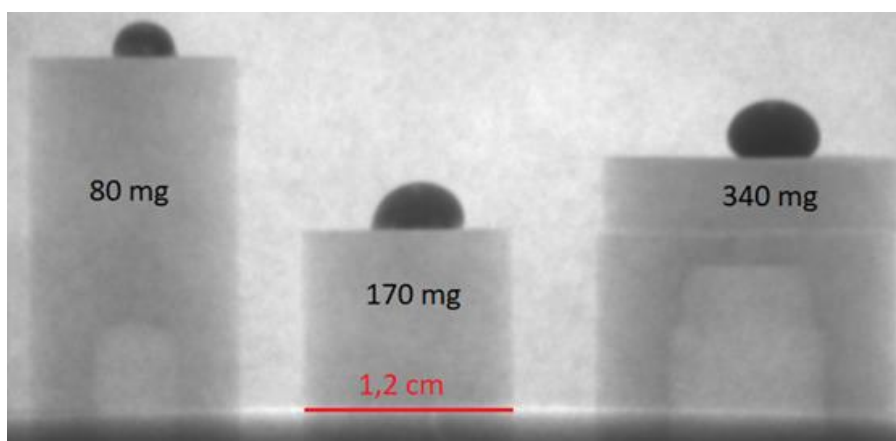
Compte-tenu de la puissance de l'émetteur RX, avec un débit de dose à 10 cm d'environ $10^9 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ (à comparer à la limite de $50 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ pour une zone non contrôlée), l'appareil est placé à l'intérieur d'un bunker en plomb (1 cm d'épaisseur) et le pupitre de commande de l'appareil à l'extérieur pour des raisons évidentes de sécurité.

En guise de première approche, trois méthodes permettant d'évaluer les phénomènes de mouillabilité et déterminer des tensions de surface ont été évaluées à l'aide du banc à visualisation à rayons X.

◆ La méthode de la goutte posée :

La première méthode expérimentée est la méthode de la goutte posée. Le principe consiste à analyser la forme d'une goutte de liquide au repos sur une surface plane pour déterminer le caractère mouillant ou non mouillant du liquide ainsi que sa tension de surface.

La *figure C-2* présente une radiographie à rayons X de la méthode de la goutte posée réalisée avec différentes masses de mélange eutectique LiF-NdF_3 fondu à 950 °C sur une surface en nitrure de bore sous atmosphère d'argon.



*Figure C- 2 : Radiographie par rayons X de la méthode de la goutte posée avec différentes masses de LiF-NdF_3
Sources rayons X : 160 kV, 11,25 mA, Température : 950 °C, Atmosphère : argon.*

Dans cet essai, il apparaît des formes différentes des gouttes posées en fonction des masses de sel utilisées. La méthode de la goutte posée requiert une forme symétrique de la goutte, les gouttes de 80 et 170 mg ne peuvent donc pas être analysées.

Une fois l'image de la goutte de sel de 340 mg binarisée, sa forme peut être numériquement analysée à l'aide du plugin « LB-ADSA » du logiciel imageJ [3]. Ce plugin est dédié à la mesure des angles de contacts et au calcul de la tension de surface d'une goutte posée. L'image binarisée de la goutte de 340 mg et le modèle obtenu à l'aide du plugin sont présentés à la *figure C-3*.

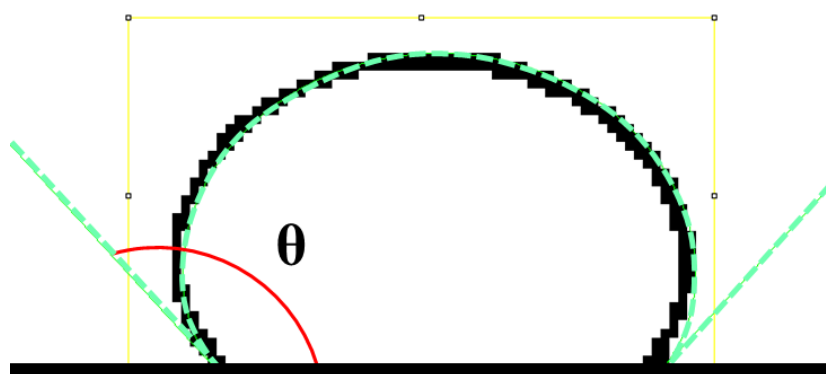


Figure C- 3 : Contour de la goutte de LiF-NdF_3 de 340g après binarisation
Ligne verte : contour théorique défini par le plugin « LB-ADSA » pour le calcul de la tension de surface [3].

En noir sont représentés le contour de la goutte et le support en nitrure de bore tandis que la modélisation de la goutte est représentée en pointillés vert. Un angle θ de 130° est trouvé montrant que LiF-NdF_3 est non mouillant sur le BN.

En première estimation, la valeur calculée de la tension de surface $\gamma_{\text{LiF-NdF}_3}$ est d'environ 300 mN.m^{-1} . Afin d'obtenir une valeur plus précise, une étude supplémentaire sur la masse de sel utilisé et la maîtrise de l'état de surface des substrats utilisés est nécessaire.

Remarque : Moyennant de pouvoir augmenter la température maximale à l'intérieur de la cellule du banc de visualisation à rayons X au-dessus du point de fusion du néodyme (1016°C), cette méthode pourrait être utilisée pour étudier la mouillabilité du néodyme liquide sur divers substrats et d'étudier l'effet de la polarisation sur le Nd liquide.

◆ La méthode de l'ascension capillaire :

Une autre méthode de détermination la tension de surface du sel est l'ascension capillaire. Cette méthode consiste à mesurer le déplacement d'un liquide au travers d'un capillaire (tube) immergé [4]:

- dans le cas d'un liquide mouillant ($\theta < 90^\circ$), le niveau à l'intérieur du tube est situé au-dessus de la surface (cf. figure C-4a : ascension capillaire),
- dans le cas d'un liquide non mouillant ($\theta > 90^\circ$), le niveau à l'intérieur du tube se retrouve sous la surface (cf. figure C-4b : dépression capillaire).

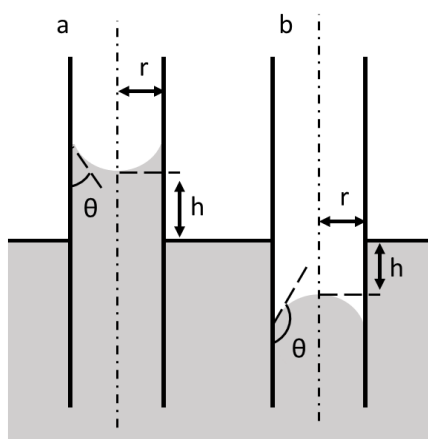


Figure C- 4a: Schéma représentatif d'une ascension capillaire,
Figure C- 4b : Schéma représentatif d'une dépression capillaire.

Dans le cas où, la forme du ménisque s'apparente à une sphère (hypothèse vérifiée pour un rayon de tube suffisamment petit devant la hauteur de liquide déplacée), la loi Jurin décrit l'équilibre des forces (pression hydrostatique et pression de Laplace) auxquelles obéissent les molécules de liquide formant le ménisque :

$$h = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{r\rho g} \quad (C-9)$$

Avec, h la hauteur de liquide dans le capillaire en m, γ la tension de surface en N.m^{-1} , θ l'angle de contact entre le liquide et la surface solide en degré, r le rayon du tube en m, ρ la masse volumique du liquide en kg.m^{-3} et g l'accélération de la pesanteur en m.s^{-2} .

Deux radiographies à rayons X du phénomène d'ascension capillaire d'un mélange eutectique fondu LiF-NdF_3 à la température de 950°C dans des tubes en acier 316L de diamètre intérieur 1,6 mm et 2,9 mm sont présentées à la figure C-5.

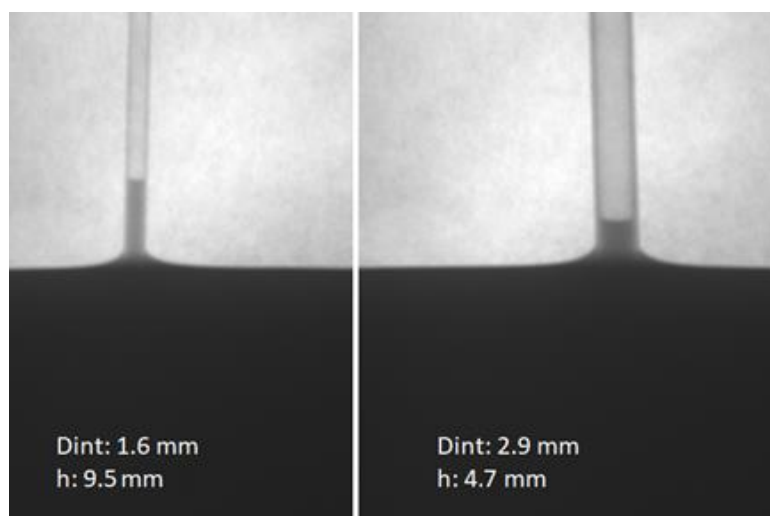


Figure C- 5 : Radiographie par rayons X de la remontée d'un sel fondu LiF-NdF_3 dans des capillaires en acier 316L de 1,6 et 2,9 mm de diamètre intérieur,
Sources rayons X : 160 kV, 11,25 mA, Température : 950°C , Atmosphère : argon.

Il apparaît que LiF-NdF_3 est mouillant sur acier 316L et, comme attendu, un déplacement du sel plus important est observé pour le tube de plus petit diamètre. Néanmoins la résolution d'image actuelle ne permet pas une mesure suffisamment précise de l'angle de contact θ pour pouvoir calculer la tension de surface.

Une technique dérivée de l'ascension capillaire est la mesure de la hauteur du ménisque face à une surface verticale (H). Cette mesure de H permet de déterminer la valeur de la tension de surface d'après l'équation C-10 [5].

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g H^2 \left(\frac{1}{1 - \sin \theta} \right) \quad (\text{C-10})$$

En couplant les équations C-9 et C-10, il est alors possible de s'affranchir de la mesure de l'angle de contact :

$$\gamma = \frac{\rho g}{4H^2} (r^2 h^2 + H^4) \quad (\text{C-11})$$

La surface verticale utilisée ici est la paroi extérieure du tube utilisé pour la méthode de l'ascension capillaire. La méthode de mesure de H sur le tube d'un diamètre intérieur de 2,9 mm est présentée à la figure C-6.

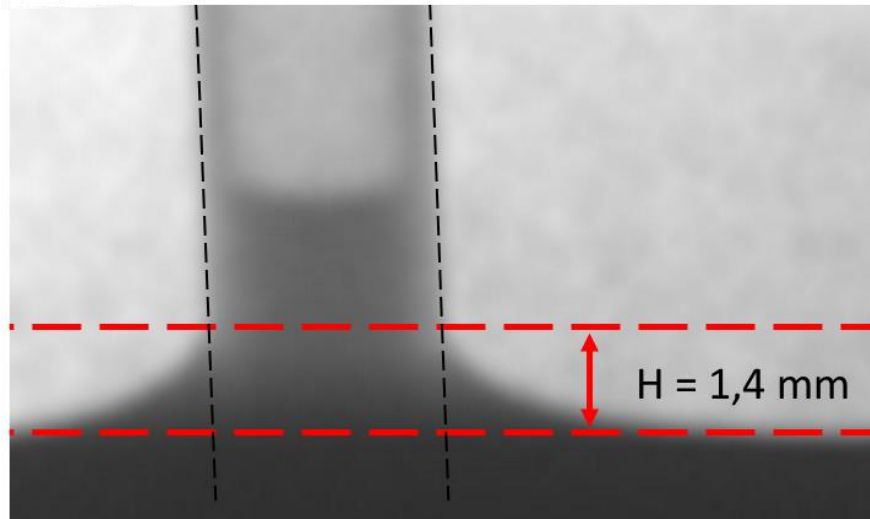


Figure C-6 : Méthode de mesure de la remontée du sel à l'extérieur du tube.

La valeur mesurée de H est de $1,4 \pm 0,1$ mm pour les deux capillaires.

La valeur de $\gamma_{\text{LiF-NdF}_3}$ obtenue est alors de 310 ± 30 mN.m⁻¹, ce résultat est en accord avec celui obtenu par la méthode de la goutte posée (~ 300 mN.m⁻¹).

Afin d'améliorer la précision des mesures, une étude supplémentaire peut être réalisée sur :

- le système d'attache des capillaires pour garantir leur verticalité,
- l'utilisation d'autres diamètres de capillaire pour affiner la loi de Jurin,
- l'utilisation d'une plaque verticale pour la mesure de H .

◆ La méthode de la goutte pendante :

La méthode de la goutte pendante a été utilisée pour mesurer la tension de surface du métal sous l'effet de la polarisation. L'objectif a été de photographier la forme de la goutte de métal liquide formée à l'électrode au moment où les forces gravitationnelles et capillaire se compensent (point de rupture) pour ensuite numériquement remonter à la tension de surface du métal.

Etant limité à la température de 1000 °C dans la cellule, le dispositif actuel ne permet pas d'atteindre le point de fusion du néodyme (1016 °C). Afin d'expérimenter cette méthode, il a alors été décidé d'utiliser une cathode en acier afin de former un alliage Nd-Fe dont la température de fusion est plus basse (684,5 °C à la composition eutectique : 76,8% at. en Nd).

La *figure C-7a* présente une radiographie par rayons X d'une goutte métallique Nd-Fe formée par réduction de NdF_6^{3-} dans LiF-NdF_3 (0,44% mol.) à 950 °C sur acier 304.

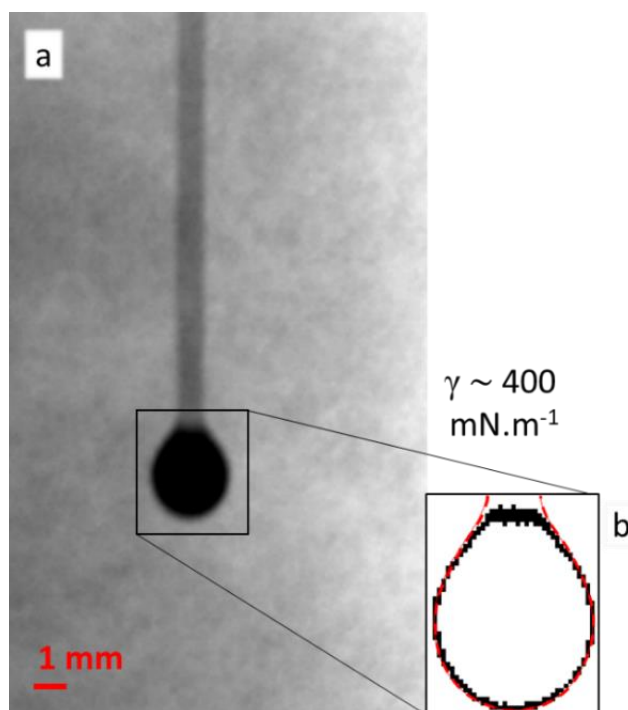


Figure C- 7a : Radiographie par rayons X d'une goutte pendante Nd-Fe sur cathode en acier 304 observée lors de l'électrolyse de LiF-NdF_3 (0,44 % mol.),

Sources rayons X : 160 kV, 11,25 mA, Température : 950 °C, Atmosphère : argon.

Figure C-7b : contour de la goutte Nd-Fe obtenue après binarisation de l'image,

Ligne rouge : contour théorique défini par le plugin « pendent drop » pour le calcul de la tension de surface [6]

Bien que les conditions de mesure restent à optimiser (détermination du point de rupture), une première estimation de la tension de surface de l'alliage Nd-Fe peut être obtenue à partir de la forme de la goutte. Après binarisation (*figure C-7b*) et en utilisant le programme « pendent drop » du logiciel imageJ, la tension de surface de l'alliage formée est estimée à 400 mN.m^{-1} .

A titre d'indication, la tension de surface du néodyme liquide déterminée par la méthode de la pression de bulle par Lazarev et Pershikov est d'environ 680 mN.m^{-1} entre 1030 et 1186 °C [7].

L'ensemble de ces premiers tests préliminaires réalisés à l'aide du banc de visualisation à rayons X sont encourageant pour étudier l'influence de divers paramètres sur les tensions de surface et les phénomènes de mouillabilité (température, composition du solvant, densités de courant, etc.).

Perspective n°2 : Transposer la méthode de dosage de O^{2-} par SWV à d'autres procédés de production de terres rares ou alliage à base de terres rares par électrolyse de mélange $\text{LiF-REF}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ fondus (RE = terres rares).

Une première étude de transposition de la méthode de dosage de O^{2-} par SWV pour la production d'une autre terre rare (le dysprosium) a été réalisée au cours du *Chapitre III (cf. ANNEXE I)*. Les résultats ont montré un comportement identique en oxydation des systèmes $\text{LiF-NdF}_3\text{-Oxyde}$ et $\text{LiF-DyF}_3\text{-Oxyde}$ composés à 76-77% molaire de LiF sur une électrode de platine.

A partir de ce résultat, plusieurs études complémentaires peuvent être réalisées pour déployer la méthode de dosage des oxydes par SWV à d'autres procédés de terres rares :

- vérifier la transposition de la méthode dans d'autres mélanges $\text{LiF-REF}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Ce, Pr,...) ayant une teneur en LiF similaire,
- quantifier l'influence de la composition du solvant LiF-REF_3 (équimolaire ou eutectique par exemple) sur la méthode de dosage des oxydes (droite d'étalonnage),
- vérifier la transposition de la méthode pour des mélanges $\text{LiF-REF}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ contenant plusieurs élément de terres rares (RE_a et RE_b) et quantifier l'influence de leur teneur relative $\left(\frac{\text{RE}_a\text{F}_3}{\text{RE}_b\text{F}_3}\right)$.

Lors de ces études, les paramètres clés du procédé que sont la solubilité des oxydes et le coefficient de diffusion de O^{2-} seraient également déterminés pour pouvoir s'intéresser par la suite aux conditions opératoires permettant de ne pas produire de $\text{CF}_{\text{x(g)}}$ à l'anode (détermination de $\text{ilim}_{\text{O}^{2-}}$).

Références

- [1] Règlement (UE) n ° 517/2014 du Parlement européen et du Conseil du 16 avril 2014 relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) n ° 842/2006 : Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE, vol. 150, 2014.
- [2] **K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, et J. Thonstad**, « Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall-Héroult process », 2^e éd. Aluminium-Verlag, 1982.
- [3] **A. F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Sage, T. Blu, et M. Unser**, « Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 364, 2010.
- [4] **J. Jurin**, « An Account of Some Experiments Shown before the Royal Society; With an Enquiry into the Cause of the Ascent and Suspension of Water in Capillary Tubes », *Philos. Trans.* 1683-1775, vol. 30, 1717.
- [5] **B. L. Neindre**, « Tensions superficielles et interfaciales », *Techniques de l'ingénieur*, K475, 1993.
- [6] **A. Daerr et A. Mogné**, « Pendant_Drop: An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendant Drop », *J. Open Res. Softw.*, vol. 4, n° 1, 2016.
- [7] **V. B. Lazarev et A. V. Pershikov**, « Experimental determination of the surface tension of molten neodymium », *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1962.

ANNEXE

ANNEXE : Dosage des oxydes par SWV dans LiF-DyF₃

Dans le *Chapitre III* la technique de la SWV a été transposée depuis le système LiF-NaF-Li₂O vers LiF-NdF₃-Nd₂O₃ pour le dosage de Nd₂O₃. Il a également été démontré que les oxydes Nd₂O₃, Li₂O et Dy₂O₃ se dissolvent sous la forme d'ions oxyde libres O²⁻ dans LiF-NdF₃.

La transposition de cette technique au procédé de production du dysprosium a également été étudiée. Pour cela les systèmes LiF-NdF₃-Nd₂O₃ et LiF-DyF₃-Nd₂O₃ ont été comparés.

Le diagramme de phase du mélange LiF-DyF₃ est présenté à la *figure ANNEXE I-1* [1].

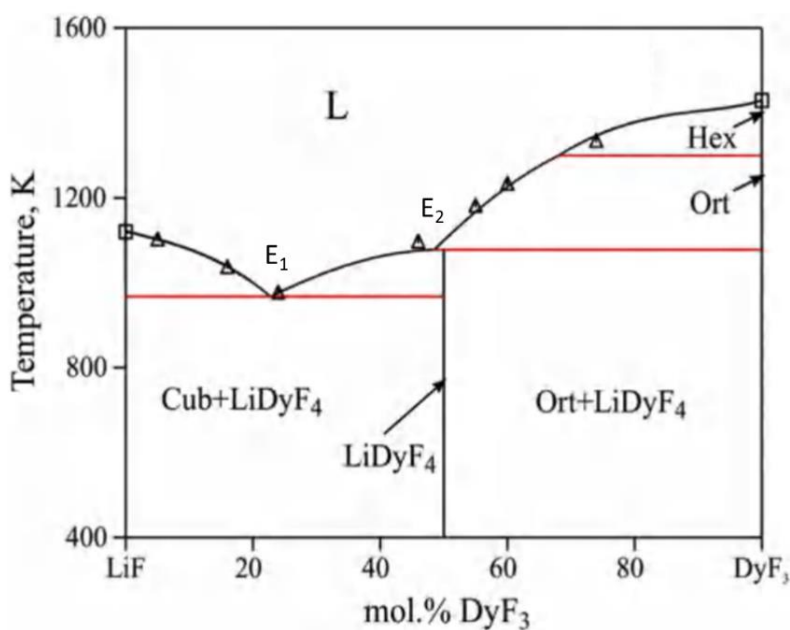


Figure ANNEXE I- 1 : Diagramme de phase LiF-DyF₃ [1].

Ce mélange présente deux eutectiques E₁ et E₂ aux compositions 24 et 48% molaire en DyF₃ et dont les températures de fusion sont respectivement 697 et 805 °C. Afin d'obtenir des résultats comparables avec l'eutectique LiF-NdF₃ (77-23% mol.), le mélange à la composition eutectique E₁ de LiF-DyF₃ a été utilisé pour cette étude.

Des voltammogrammes à vague carrée obtenus sur électrode de platine des systèmes LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (2,4% mass.) et LiF-DyF₃-Nd₂O₃ (2,4% mass.) obtenus à 950 °C sont présentés à la *figure ANNEXE I-2*.

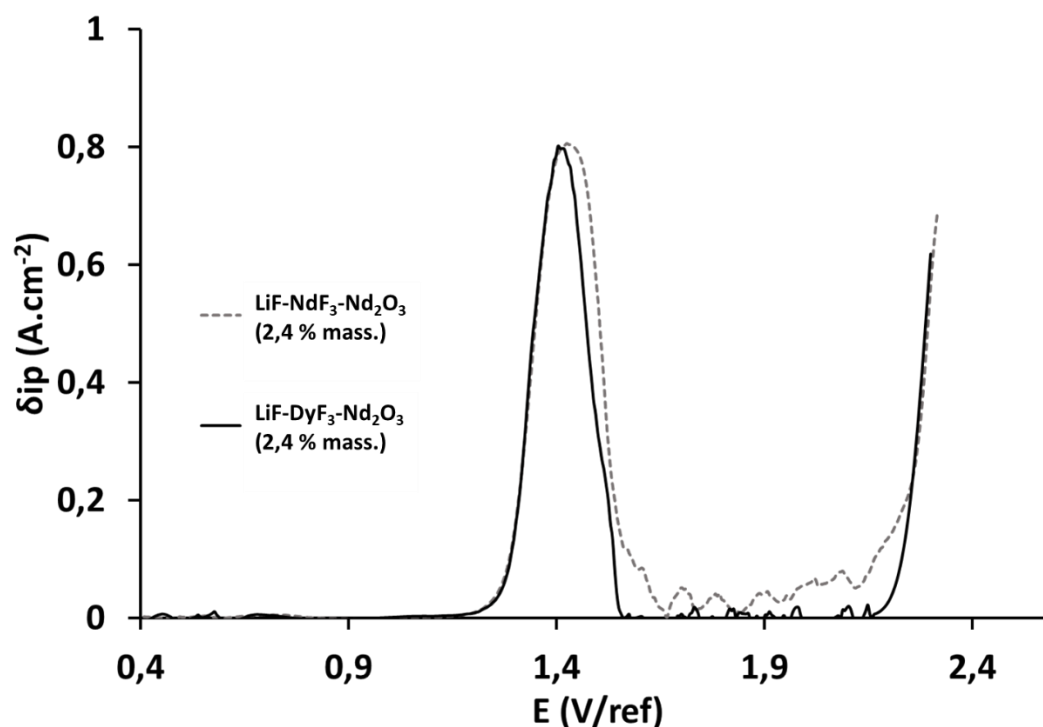


Figure ANNEXE I- 2 : Voltammogrammes à vague carrée des systèmes $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ (2,4% mass.) et $LiF-DyF_3-Nd_2O_3$ (2,4% mass.), $T = 950^\circ C$, $f = 100$ Hz, Electrode de travail : Pt, Contre électrode : Mo, Référence : carbone vitreux.

Ces voltammogrammes présentent des caractéristiques similaires : un seul pic d'oxydation à 1,4 V/ref, une densité de courant différentiel de pic (δip) de 0,8 $A \cdot cm^{-2}$, un nombre d'électrons calculés de $2,1 \pm 0,2$.

Ces résultats indiquent que les oxydes de terres rares se dissolvent également sous la forme O^{2-} dans $LiF-DyF_3$. Il est alors possible de mesurer la teneur en oxyde par SWV indépendamment du fluorure de terres rares composant le solvant pour un mélange $LiF-REF_3$ composé à environ 77% molaire de LiF.

L'évolution de δip en fonction de la teneur en Nd_2O_3 dans $LiF-DyF_3$ à $950^\circ C$ est présentée à la figure ANNEXE I-3, les valeurs obtenues à la même température lors de l'étude du système $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ y sont également reportées à titre de comparaison.

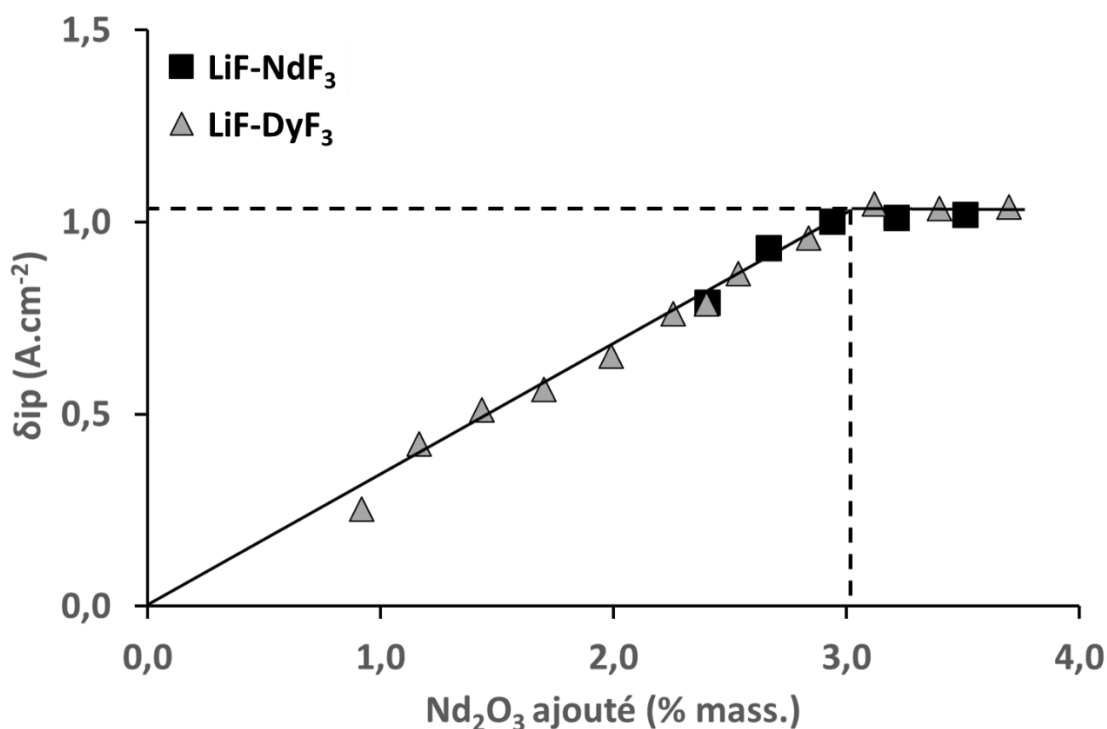


Figure ANNEXE I- 3 : Variation de δip dans les eutectiques LiF-NdF₃ et LiF-DyF₃ en fonction de la quantité de Nd₂O₃ ajoutée, T = 950 °C.

Les mêmes droites d'étalonnage sont observées pour les deux systèmes étudiés ainsi qu'une solubilité identique de Nd₂O₃ dans les deux solvants. Par extension, des résultats similaires peuvent être attendus pour un mélange ternaire LiF-REF₃ (76/77% mol. de LiF) quel que soit le ratio $\frac{NdF_3}{DyF_3}$, mais aussi pour d'autres solvants fluorés contenant des terres rares.

Référence

- [1] R. E. Thoma, G. D. Brunton, R. A. Penneman, et T. K. Keenan, « Equilibrium relations and crystal structure of lithium fluorolanthanate phases », *Inorg. Chem.*, vol. 9, n° 5, 1970.

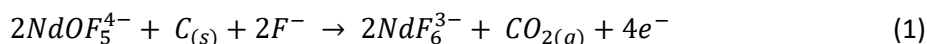
Autor: **Christophe REMAZEILLES**

Thesis supervisors: **Pierre CHAMELOT – Mathieu GIBILARO**

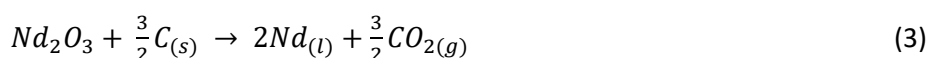
Thesis defend the 10 Décembre 2021 at Université Paul Sabatier, Toulouse

Resume:

This thesis follows previous works realized in the REE4EU¹ European program, dedicated to the deployment of neodymium permanent magnets recycling chain. At the end of this program, neodymium oxide (Nd₂O₃) is obtained then and converted into Nd metal by electrolysis of a LiF-NdF₃-Nd₂O₃ mixture at high temperature (analog to Hall-Heroult process). In this process, Nd₂O₃ is solubilized into an oxyfluoride complexe NdOF₅⁴⁻ that is consumed by anodic reaction to produce CO_{2(g)} (1), meanwhile NdF₃ compound (complexed as NdF₆³⁻) is reduced into liquid metal (2).



The global reaction of the process is:



The main objectives were to develop tools and methods that help to operate the process and determine optimized parameters. This works was divided into three problematics:

- (I) Develop a fast and *in-situ* Nd₂O₃ titration method in order to manage Nd₂O₃ feeding and prevent sludge formation that pollutes the produced metal. In this study, it was observed that Nd₂O₃ dissolution leads to O²⁻ formation. A titration method of O²⁻ using square wave voltammetry on Pt electrode was then developed in LiF-NdF₃-Nd₂O₃. This method was also used to determine Nd₂O₃ solubility in LiF-NdF₃ in the 850 - 1050 °C temperature range.
- (II) Investigate the influence of Nd₂O₃ content on the oxidation of carbon anode in LiF-NdF₃-Nd₂O₃ in order to prevent CF_{x(g)} formation that could lead to an anode effect. IR spectroscopic analysis of anodic gas shows that oxide depletion leads to CF_{4(g)} and C₂F_{6(g)} production instead of CO_{2(g)}. The influence of Nd₂O₃ content on the critical current density, above which one CF_{x(g)} are produced, was determined by steady state voltammetry in the 850 - 1050 °C temperature range.
- (III) Investigate the influence of cathodic current density on neodymium production in order to optimize current efficiency and facilitate metal recovering. The chronopotentiometry with current reversal method allowed to observe a current efficiency increase with current density. In our experiment conditions, maximum that could be obtained is 85%. Moreover, a better liquid neodymium coalescence (and then recovery) was observed for high current density (above 3 A.cm⁻²).

Finally, an electrolysis able to produce 100 g of Nd metal was realized in order to study the scale up influence on Nd production with optimized cathodic current density. Dispersed neodymium particles and neodymium dissolution were observed and impacted the neodymium production. The results permit then to propose new research thematic to improve neodymium process.

¹ REE4EU : Rare Earth Element for Europe

Keywords: Neodymium, electrochemistry, process operability, molten salts.

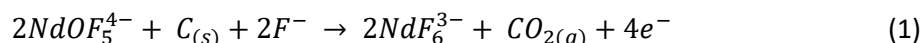
Auteur : **Christophe REMAZEILLES**

Directeurs de thèse : **Pierre CHAMELOT – Mathieu GIBILARO**

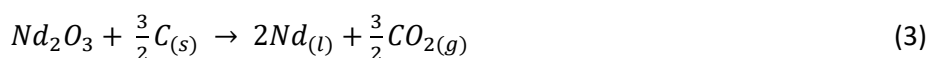
Thèse soutenue le 10 Décembre 2021 à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Résumé :

Cette thèse s'inscrit dans la continuité du programme européen REE4EU¹ dont l'objectif était d'étudier la mise en œuvre d'une chaîne de recyclage du néodyme contenu dans les aimants permanents. A l'issue de ce programme, l'oxyde de néodyme (Nd₂O₃) obtenu est converti en Nd métallique par électrolyse à haute température d'un mélange LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (procédé de type Hall-Héroult). Dans ce procédé, Nd₂O₃ est dissout sous la forme d'un oxyfluorure NdOF₅⁴⁻ qui est consommé lors de l'oxydation d'une anode en carbone (1), tandis que le composé NdF₃ du solvant, qui se présente sous la forme NdF₆³⁻, est réduit en néodyme sous la forme de métal liquide (2).



La réaction globale du procédé est alors la suivante :



L'objectif principal a été de développer des outils aidant à la gestion de ce procédé tout en déterminant des conditions opératoires optimales. Pour cela, trois thématiques de recherche ont été étudiées :

- (I) Développer une méthode de dosage de l'oxyde de néodyme qui soit rapide et *in-situ* pour gérer les ajouts de Nd₂O₃ et éviter la formation de boues denses polluant le métal produit. Dans cette étude, il a été montré que la dissolution de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ conduit à l'apparition d'ion oxyde libre O²⁻. Une méthode de dosage de O²⁻ par voltammétrie à vague carrée utilisant une électrode de Pt est alors développée dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃. Cette méthode de dosage est finalement utilisée afin de déterminer la solubilité de Nd₂O₃ dans LiF-NdF₃ entre 850 et 1050 °C.
- (II) Etudier l'influence de la teneur en Nd₂O₃ sur l'oxydation d'une anode en carbone dans LiF-NdF₃-Nd₂O₃ afin d'éviter la production de CF_{x(g)} pouvant engendrer un effet d'anode. En analysant par spectroscopie IR les gaz anodiques produits par électrolyse, il a été montré que lorsque l'apport en élément oxyde à l'électrode ne permettait pas d'assurer seule l'oxydation du carbone, du CF_{4(g)} et du C₂F_{6(g)} étaient également produits. L'influence de la teneur en Nd₂O₃ sur la densité de courant limite de diffusion de l'oxyde de néodyme dissout a alors été déterminée par voltammétrie à l'état stationnaire entre 850 et 1050 °C.
- (III) Etudier l'influence de la densité de courant cathodique sur la production de Nd liquide pour optimiser le rendement et faciliter la récupération du métal. En utilisant la technique de la chronopotentiométrie inverse, il a été mis en avant une augmentation du rendement faradique avec la densité de courant. Dans les conditions de l'étude, le rendement faradique maximal est de 85%. Il a également été observé que la coalescence du néodyme liquide était favorisée pour des densités de courant cathodique élevées (> 3 A.cm⁻²) facilitant alors sa récupération.

A l'issue de ce travail, l'influence d'un changement d'échelle sur le rendement de production de Nd a été étudié en réalisant une électrolyse visant à produire environ 100 g de métal, avec les paramètres opératoires optimisés (densités de courant anodique et cathodique). Un impact significatif du changement d'échelle sur le procédé a ainsi pu être observé avec la dispersion et la dissolution de particules de Nd métal dans le sel. Les résultats obtenus ont permis de proposer des pistes d'étude pour poursuivre l'optimisation du procédé.

¹ REE4EU : Rare Earth Element for Europe