

## Recyclage de terres rares par voie pyrochimique : étude des mécanismes de dégradation des matériaux et de dissolution des métaux

Proposé par Ana-Gabriela Porras-Gutierrez, Anne-Laure Rollet\* et Christian Simon. Laboratoire PHENIX (SU)

**Contexte scientifique. Positionnement du laboratoire dans ce contexte.** Les terres rares (TR) comptent parmi les métaux les plus stratégiques pour le développement du numérique et des nouvelles technologies vertes. Elles sont indispensables pour la fabrication de dispositifs de haute technologie tels que LED, puces de smartphone, écrans d'ordinateur portables... ainsi que pour la réalisation de dispositifs de production d'énergie renouvelable (panneaux photovoltaïques et éoliennes). La grande majorité des réserves mondiales (44 millions de tonnes) de ces éléments sont localisées en Chine qui domine le marché mondial (à hauteur de 61% en 2021)<sup>1</sup>. Dans le contexte géopolitique actuel, la réduction de la dépendance vis-à-vis du géant chinois représente un enjeu crucial pour de nombreux pays. Les déchets électroménagers, nommées mines urbaines, représentent un gigantesque gisement hors sol de TR. Leur réutilisation représente clairement une stratégie attractive pour s'approvisionner en TR. En outre, ce type de déchets doit être traité pour ne pas conduire à une pollution de l'environnement. Il s'agit donc d'un enjeu primordial pour la transition écologique.

Toutefois, leur recyclage est difficile à cause de la faible quantité de TR utilisés dans les produits finis (<mg jusqu'à quelque kg) et la difficulté de séparer individuellement chacune. En conséquence, seulement 1% des TR sont recyclées à partir des produits finis par les méthodes actuellement utilisées, hydrométallurgie et pyrométallurgie<sup>2</sup>. Il apparaît donc clairement que les efforts réalisés pour recycler les TR sont encore insuffisants et investir dans la recherche de méthodes plus efficaces pour leur recyclage est nécessaire.

Les sels fondus de type chlorure et fluorure ont été amplement utilisés pour récupérer et préparer des TR comme le Nd, Dy et Pr, en particulier dans le contexte de l'aval du cycle nucléaire. Plusieurs études rapportent la formation possible d'alliages avec des électrodes en Ni, Cu, Mg, Al et Fe par électrolyse dans ces milieux<sup>3</sup>. Toutefois, les déchets mixtes de haute technologie contiennent des variétés importantes de composants chimiques, notamment de la matière organique. Pour cette dernière, les sels fondus dits oxydants sont plus adaptés. Or peu d'études ont été dévolues au recyclage des TR et des éléments critiques et/ou valorisables dans les sels fondus très oxydants.

Le laboratoire PHENIX après avoir été fortement impliqué dans les questions du retraitement des déchets nucléaires<sup>4</sup>, s'est engagé plus récemment sur les problèmes des déchets liés à la transition énergétique (batterie lithium), avec une ANR en cours.

**Objectifs.** Ce projet s'intéresse aux réactions à l'œuvre lorsque des composants mixtes contenant des TR sont introduits dans des bains très oxydants, type hydroxydes fondus. Les études se focaliseront dans une première phase sur l'identification des espèces dissoutes et la compréhension des mécanismes de dissolution. Ces questions sont classiquement abordées en se concentrant sur des composés « purs » modèles, un oxyde de TR par exemple, et en analysant les changements potentiels de degré d'oxydation, de structure cristalline, d'échange chimique, etc. qui conduisent à la solubilisation. En présence de mélanges de composés, des réactions compétitives peuvent se produire ainsi que des processus de passivation de surface. La dégradation des matières organiques dans les sels fondus peut en effet conduire à la formation de graphite et de carbone amorphe qui peuvent recouvrir les particules de TR que l'on cherche à dissoudre. La démarche originale de ce projet, est de ne pas étudier seulement un composé modèle, mais également de caractériser la surface et la morphologie des particules à dissoudre, en considérant en particulier la façon dont la formation de dépôts parasites peut modifier les processus de dissolution. Pour ce faire, nous envisageons de former des dépôts contrôlés (par CVD ou plasma) de différents composants (organiques principalement) sur des particules de TR de taille micrométrique. Travailler sur des objets bien définis permettra de comprendre et de modéliser les processus de dissolution d'une particule en présence d'une barrière. Les résultats ainsi obtenus pourront orienter vers des solutions de récupération sélectives dans des sels fondus oxydants.

Plusieurs aspects devront être considérés. En premier lieu, il sera nécessaire d'ajuster la composition du bain d'hydroxydes afin d'obtenir une dissolution optimale des composés modèles, ce qui implique d'analyser l'influence de la température, de l'atmosphère, de la composition en alcalin et alcalino-terreux, ainsi que de l'acidité du bain. Dans un deuxième temps, il sera important de caractériser le comportement des espèces

dissoutes ; connaître leur état d'oxydation est en effet vital pour proposer une méthode de récupération adaptée. Finalement, il sera crucial de choisir judicieusement la nature des électrodes utilisées pour l'électrolyse. En effet, la nature de la cathode, électrode qui assure la réduction du précurseur métallique, influence fortement la forme du métal récupéré : pur ou allié, solide ou liquide. En parallèle, comme la réaction à l'anode conduit à la production de sous-produits très oxydants qui modifient la composition du bain, le choix de celle-ci doit permettre de limiter leur production et de contrôler le potentiel auquel se déroule la réaction afin qu'il reste le plus faible possible (minimisation de la consommation énergétique).

**Méthodologie.** La thèse s'appuiera particulièrement sur des études in-situ par des méthodes électrochimiques<sup>5</sup>, (voltamétrie cyclique, chrono-ampérométrie, voltamétrie linéaire) qui permettent d'identifier et séparer sélectivement les différentes espèces par électrolyse. La spéciation *in situ* des métaux dissous sera également suivie par spectroscopie d'absorption X.<sup>6</sup> La caractérisation des bains sera effectuée par analyse thermogravimétrique et par calorimétrie différentielle à balayage. Des analyses ex-situ et post-mortem seront réalisées en utilisant la diffractométrie et la diffusion aux petits angles de rayons X, différentes microscopies (TEM, MEB), la spectrométrie de fluorescence des rayons X en réflexion totale. Le développement de technique de caractérisation in situ de la morphologie des grains est envisagée, mais constitue un véritable défi technique (corrosivité des sels fondus, haute température).

**Résultats attendus et adéquation avec l'ITE.** La caractérisation des processus de dissolution des TR dans des bains de sels fondus très oxydants pourront orienter vers des solutions de récupération sélectives. Ce projet, dont le cadre est la gestion des ressources et le traitement des déchets, s'accorde parfaitement aux missions de l'institut de transition énergétique.

**Discuter l'équilibre entre la prise de risque et la faisabilité du projet.** Le laboratoire possède une grande expertise des réactions en milieu sels fondus (domaine de la synthèse et du traitement des déchets). Trois thèses récentes sur ce dernier aspect (batteries et filière nucléaire), nous ont permis d'asseoir l'environnement expérimental pour des études avec des sels fondus oxydants. Des tests préliminaires de dissolution des TR ont déjà été menés. Les différentes étapes proposées pour les matériaux modèles sont assurées de produire des résultats valorisables. La partie concernant les dépôts contrôlés, n'a pas été testée, il est possible que nos particules enrobées ne soient pas représentatives, de celles qui pourraient être produites en conditions réelles. Toutefois, cela constituera une base solide pour modéliser les processus de dissolution de grains enrobés dans les sels fondus oxydants. La partie récupération est la plus délicate du projet et les risques associés ont été évoqués dans le cœur du sujet.

**Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche.** La thèse sera environnée par les fonds propres de l'équipe qui ont bénéficié de l'apport de plusieurs contrats sur des thèmes voisins (ANR et contrats industriels). Des demandes de financement sont envisagés (ANR et PEPR recyclage) dans les mois à venir.

**Valorisation des travaux.** Les résultats feront l'objet de publications et de présentations à des conférences.

### Références bibliographiques.

1. USGS, Mineral Commodity Summaries 2021. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>, 2021.
2. S. M. Jowitt, T. T. Werner, Z. Weng and G. M. Mudd, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2018, 13, 1–7.
3. (a) L. Diaz, (Jun 2018). Development of a rare earth electrolysis process in molten salt medium (FRCEA-TH--10288). France. (b) T. Yin, Y. Xue, Y. Yan, Z. Ma, F. Ma, M. Zhang, G. Wang and M. Qiu, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2021, 28, 899–914.
4. par exemple: (a) M. Levesque, V. Sarou-Kanian, M. Salanne, M. Gobet, H. Groult, C. Bessada, P. A. Madden, A.-L. Rollet, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 184503. (b) T.-H. Vu, J.-P. Simonin, A.-L. Rollet, R. J.M. Egberink, W. Verboom, M. C. Gullo, A. Casnati, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 13477
5. N. Soulmi, A. G. Porras-Gutierrez, N. E. Mordvinova, O. I. Lebedev, C. Rizzi, J. Sirieix-Plénet, H. Groult, D. Dambournet and L. Gaillon, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6, 248–256.
6. Z. Safarzadeh, J. C. Gomes, J. Sirieix-Plénet, N. Ruiz, L. Hamitouche, L. Michot, L. Carré, L. Barthe, V. Briois and A. L. Rollet, *Rev. Sci. Instrum.*, 2022, 93, 075102.