



EXPERIMENTARIUM
DE CHIMIE

Faculté
des
Sciences

ULB

PRINTEMPS DES SCIENCES 2024

Projet de communication scientifique CHIM-F-328

Terres rares : révolution magnétique

Benali Wassima – Giunta Clara – Kalas-Mijimbu Patrick-Clark – Mattiotti
Niccolo – Standaert Côme

Encadrante : LELOUP Jean-christophe & OUADI Sana

Titulaires : DE DECKER Yannick & LELOUP Jean-Christophe

Remerciements

Merci à Jean-Christophe LELOUP et Sana OUADI pour l'encadrement

Merci à Jennifer CHRISTOPHE, Nathan GOFFART, Dorkas MUSABYIMANA et Chloé TUBIER pour leur aide au laboratoire lors de la préparation des diverses manipulations

Table des matières

Descriptif du projet	3
Température de Curie.....	3
Corrosion et électrodéposition.....	4
Descriptif complet des protocoles d'expériences	5
Expérience 1 : Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle	5
Matériel et réactifs	5
Mode opératoire.....	5
Expérience 2 : électrodéposition du nickel	6
Matériel et réactifs	6
Mode opératoire.....	6
Expérience 3 : Température de Curie – Démonstration	7
Matériel et réactifs	7
Mode opératoire.....	7
Rapports	8
Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle	8
Électrodéposition du nickel	8
Liste des sites et documents de références utilisés	9
Annexes	10
Réponses aux questions des rapports de laboratoire :	10
Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle	10
Électrodéposition du nickel	11

Descriptif du projet

Selon un rapport de l'agence internationale de l'énergie (IEA), la majorité de la demande en terres rares (en particulier le néodyme, dysprosium, praséodyme et terbium) provient de la fabrication d'aimants permanents (*The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions – Analysis*, 2021). Ces aimants sont fabriqués à l'aide de mélanges complexes de terres rares, métaux et autres additifs, leur conférant des propriétés particulières. A travers cet atelier, nous illustrons certains processus physico-chimiques pris en compte lors de l'élaboration des aimants permanents.

Température de Curie

Les aimants permanents contenant des terres rares, sont des espèces dites « ferromagnétiques ». Les électrons non appariés (doublets non liants) des atomes qui constituent l'aimant s'alignent et s'associent en paquets, appelés domaines magnétiques. Pour créer un aimant permanent, nous appliquons un champ magnétique permanent jusqu'à ce qu'un seul domaine ne reste. A partir d'une certaine température, l'agitation thermique est telle que les électrons non appariés se désalignent, et retournent à un état désordonné, perdant ainsi leurs propriétés magnétiques. Cette température porte le nom de température de Curie. Nous pouvons observer ce phénomène lorsque nous chauffons un cube en métal ferromagnétique et que nous le suspendons à l'aide d'un champ magnétique (Kuntzleman, 2023) (Fig 1).

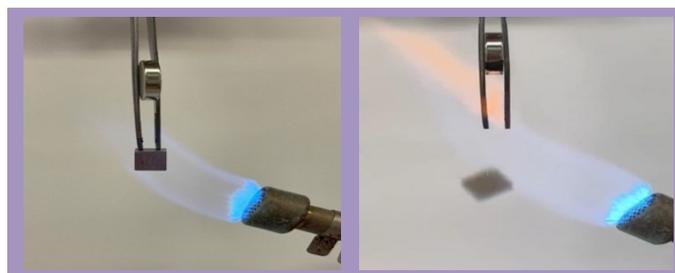


Figure 1 Cube de nickel perdant ses propriétés magnétiques.

Bien que les aimants composés de néodyme, fer et bore (NdFeB) soient plus économiques et plus couramment utilisés que leurs homologues SmCo composés de samarium et de cobalt, ces derniers ont une température de Curie plus élevée (800-850°C) que les premiers (310°C) en raison des propriétés magnétiques intrinsèques de ce matériau (moments magnétiques élevés), ce qui les rend plus attrayants pour des applications nécessitant une résistance à des températures élevées comme dans des secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale et les procédés industriels.

Corrosion et électrodéposition

Les aimants à base de terres rares, notamment les aimants au néodyme, sont particulièrement vulnérables à la corrosion (Lewis & Jiménez-villacorta, 2013). Comme ces espèces sont composés de mélanges complexes, ils peuvent être attaqués par de nombreux processus chimiques différents simultanément. Par exemple, la vapeur d'eau peut attaquer les zones riches en néodyme proche des joints de grains¹ et ainsi, déstabiliser le matériau (Cygan & McNallan, 1995; El-Moneim, 2004). Lors de l'atelier nous illustrons ce processus à l'aide d'une pile galvanique simple (Sanders et al., 2018). Ainsi, il est possible de faire le lien avec des concepts simples d'électrochimie et les applications des terres rares.

Ensuite, afin de protéger les aimants à base de terres rares, ceux-ci sont généralement recouverts de plusieurs couches de métal électrodéposé. L'une des plus communes est la triple couche Ni-Co-Ni (Bell, 2024). L'électrodéposition est un processus électrochimique dans lequel des ions en solution sont déposés sur une surface solide, lorsqu'un courant électrique est appliqué à travers un électrolyte contenant ces ions.

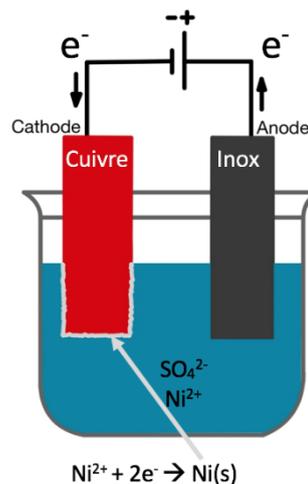


Figure 2 Processus d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition est illustré (Fig 2) à l'aide d'une cellule d'électrolyse contenant au moins une électrode de cuivre et une solution de sulfate de nickel alimentée par une pile de 4,5 V (Manjkow & Levine, 1986).

Un autre élément très couramment utilisé afin de créer des protections contre la corrosion est le zinc. Celui-ci est un élément chimique très important dans notre société actuelle. Il permet une protection cathodique : il empêche la corrosion de l'acier.

¹ Interfaces entre deux cristaux de même structure et de même composition, éléments majeurs de la microstructure d'un matériau.

Descriptif complet des protocoles d'expériences

Expérience 1 : Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle

Matériel et réactifs

- 1 bécher de 250 mL
- 1 lamelle de cuivre
- 1 lamelle de zinc
- 0,3g de NaCl
- Phénophtaléine
- Multimètre
- 2 cables avec pince croco
- Eau distillée
- Papier émeri

Mode opératoire

- 1) Transvaser 0,3 g de NaCl dans un bécher de 250 mL.
- 2) Ajouter de l'eau distillée jusqu'à 50 mL.
- 3) Mélanger la solution jusqu'à ce que tout le NaCl soit dissous.
- 4) Ajouter quelques gouttes de phénophtaléine dans la solution.
- 5) Plonger dans le bécher une lamelle de zinc et une lamelle de cuivre préalablement polies avec du papier émeri et rincées à l'eau distillée.
- 6) Connecter les lamelles de cuivre et de zinc au multimètre à l'aide de pinces croco.
- 7) Brancher le multimètre sur le mode ampère à 20 mA.
- 8) Après 3 minutes, ajouter si nécessaire 2 gouttes de phénophtaléine délicatement sur les lamelles de zinc et de cuivre.
- 9) Observer ce qu'il se passe au niveau des deux lamelles.

Expérience 2 : électrodéposition du nickel

Matériel et réactifs

- 15 mL de HCl 1M
- 2 g de sulfate de nickel (NiSO_4)
- 1 lamelle de cuivre
- 1 lamelle en inox
- 1 pile de 4,5 V
- 2 cables avec pinces croco
- 1 bécher de 50 mL
- 1 verre à pied
- Polissage des lamelles de cuivre (lamelles lavées par les encadrants avant de les donner aux étudiants)
 - Acide nitrique
 - 1 bécher de 250 mL

Mode opératoire

- 1) Dans un petit bécher de 50 mL, ajouter 2 g de NiSO_4 et 15 mL de HCl à l'aide d'un verre à pied.
- 2) Mélanger la solution jusqu'à dissolution complète du NiSO_4 .
- 3) Ajouter les lamelles de cuivre et en inox dans la solution et les connecter à la pile à l'aide de pinces croco.
- 4) La lamelle de cuivre est branchée à la borne positive et la lamelle en inox est branchée à la borne négative.
- 5) Attendre 60 secondes et observer ce qu'il se passe ou non au niveau des deux lamelles.
- 6) Noter les observations et interpréter les résultats.

Expérience 3 : Température de Curie – Démonstration

Matériel et réactifs

- 1 cube de nickel
- 1 aimant permanent
- 1 noix de serrage
- 1 cristalliseur
- 1 source de chaleur (chalumeau ou bec bensen)
- 1 pince brucelle

Mode opératoire

- 1) Placer sous la hotte un cristalliseur rempli d'eau (il servira à récupérer le cube de nickel chaud).
- 2) Positionner un aimant entre les deux parties plates de la pince brucelle.
- 3) Déposer le cube de nickel sur l'extrémité de la pince.
- 4) Approcher la pince brucelle du cube de nickel.
- 5) Le cube de nickel va s'aimanter à la pince.
- 6) Fixer la pince brucelle avec son aimant et le cube de nickel à un statif sous la hotte au-dessus du cristalliseur rempli d'eau.
- 7) Allumer la source de chaleur.
- 8) Approcher la source de chaleur du cube de nickel.
- 9) Après 45 secondes, le cube se détache de la pince brucelle et tombe dans le cristalliseur rempli d'eau.

Rapports

Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle

1. A quoi sert la phénolphtaléine ? Décrivez ce que vous observez après avoir ajouté l'indicateur coloré dans la solution.
2. Écrivez les équations de réaction qui ont lieu
 - À l'électrode de cuivre
 - À l'électrode de zinc
3. Quel est le rôle du NaCl dans la solution ?

Électrodéposition du nickel

1. Lors de cette expérience, nous avons connecté les deux lamelles à une pile. Expliquez pourquoi.
2. Que contient la solution utilisée lors de cette manipulation ?
3. Qu'observez-vous après la minute d'attente au niveau de l'électrode de cuivre ? Que pouvez-vous en conclure ?
4. Entourez la bonne réponse :
 - 1) Vous avez prélevé 15 mL de HCl 1 mol/L avec :
 - Un verre à pied
 - Un bécher
 - Un erlenmeyer
 - 2) Le dépôt argenté sur la plaque de cuivre est du :
 - Nickel
 - Cuivre
 - Fer
 - 3) La lamelle de cuivre est branchée à :
 - La borne positive de la pile
 - La borne négative de la pile

Liste des sites et documents de références utilisés

Bell, J. (2024). Rare Earth Magnets : Manufacturing and Applications. In Y. V. Murty, M. A. Alvin, & Jack. P. Lifton (Éds.), *Rare Earth Metals and Minerals Industries : Status and Prospects* (p. 295-317). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-31867-2_12

Cygan, D. F., & McNallan, M. J. (1995). Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150°C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139(1), 131-138. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)90037-3](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)90037-3)

El-Moneim, A. A. (2004). Passivity and its breakdown of sintered NdFeB-based magnets in chloride containing solution. *Corrosion Science*, 46(10), 2517-2532. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.12.002>

Kuntzleman, T. S. (2023). Estimation of the Curie Temperature of Nickel Using a Simple Thermodynamic Analysis. *Journal of Chemical Education*, 100(7), 2789-2792. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c01215>

Lewis, L. H., & Jiménez-villacorta, F. (2013). Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation. *Metallurgical and Materials Transactions: Physical Metallurgy and Materials Science, A*, 44, 2-20. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1278-2>

Manjkow, J., & Levine, D. (1986). Electrodeposition of nickel on copper. *Journal of Chemical Education*, 63(9), 809. <https://doi.org/10.1021/ed063p809.1>

Sanders, R. W., Crettol, G. L., Brown, J. D., Plummer, P. T., Schendorf, T. M., Oliphant, A., Swithenbank, S. B., Ferrante, R. F., & Gray, J. P. (2018). Teaching Electrochemistry in the General Chemistry Laboratory through Corrosion Exercises. *Journal of Chemical Education*, 95(5), 842-846. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00416>

The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions – Analysis. (2021, mai). IEA. <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>

Annexes

Réponses aux questions des rapports de laboratoire :

Protection de la corrosion de cuivre à l'aide d'une anode sacrificielle

1. A quoi sert la phénolphtaléine ? Décrivez ce que vous observez après avoir ajouté l'indicateur coloré dans la solution.

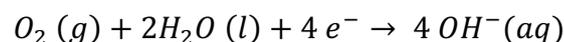
Réponse : La phénolphthaléine est un indicateur coloré incolore utilisé dans des réactions acido-basiques. Lorsque le milieu devient suffisamment basique, les ions hydroxydes réagissent avec la phénolphthaléine pour former un complexe coloré, passant de l'incolore au rose. Nous observons une coloration rose au niveau de la lamelle de cuivre, jouant le rôle de cathode (lieu de la réduction).

2. Écrivez les équations de réaction qui ont lieu

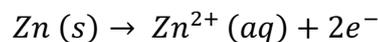
- À l'électrode de cuivre
- À l'électrode de zinc

Réponse :

- L'électrode de cuivre joue le rôle de la cathode, lieu de la réduction. La réaction se passant à la cathode est la suivante :



- L'électrode de zinc joue le rôle d'anode, lieu de l'oxydation. La réaction se passant à la cathode est la suivante :



3. Quel est le rôle du NaCl dans la solution ?

Réponse : Le NaCl joue le rôle d'électrolyte. En effet, les ions Na^+ et Cl^- sont chargés, permettant le passage d'un courant au travers de la solution.

Électrodéposition du nickel

1. Lors de cette expérience, nous avons connecté les deux lamelles à une pile. Expliquez pourquoi.

Réponse : En connectant les lamelles métalliques à la pile, nous faisons passer un courant électrique à travers celles-ci. Ceci induit une différence de potentiel entre les deux lamelles.

2. Que contient la solution utilisée lors de cette manipulation ?

Réponse : La solution contient des ions Ni^{2+} et SO_4^{2-} ainsi que du HCl

3. Qu'observez-vous après la minute d'attente au niveau de l'électrode de cuivre? Que pouvez-vous en conclure ?

Réponse : On observe une couche argentée sur la lamelle de cuivre, il s'agit d'une couche de nickel qui s'est électrodéposée.

4. Entourez la bonne réponse :

- 1) Vous avez prélevé 15 mL de HCl 1 mol/L avec :

- Un verre à pied
- Un bécher
- Un erlenmeyer

Réponse : Un verre à pied

- 2) Le dépôt argenté sur la plaque de cuivre est du :

- Nickel
- Cuivre
- Fer

Réponse : Nickel

- 3) La lamelle de cuivre est branchée à :

- La borne positive de la pile
- La borne négative de la pile

Réponse : La borne positive de la pile