

Atelier Terres Rares

Nice, 10 & 11 septembre 2012

Introduction

Bernard Dussardier

plan

- historique
- applications
- réserves & exploitation
- programme



références



- fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
- www.ambafrance-uk.org/Terres-rares-et-enjeux-economiques
- ecologie.blog.lemonde.fr/2012/08/01/
- POSTNOTE 368 January 2011 Rare Earth Metals (U.-K. Houses of Parliament)
- Assemblée Nationale / Sénat, audition publique 8/3/11: www.senat.fr/rap/r10-782/r10-782.html
- ...

que font-elles?

- *« elles jouent un rôle crucial en termes d' amélioration du rendement énergétique et de facilitation des technologies numériques. »*
 - www.ambafrance-uk.org/Terres-rares-et-enjeux-economiques
- *« Elles sont les «vitamines» du high-tech [...]. Sans elles, plus d'écrans plats, de téléphones portables, d'éoliennes, de panneaux solaires... et dites surtout «adieu» aux [...] véhicules hybrides du constructeur Toyota... »*
 - Arte Reportage 27/01/12

terres rares

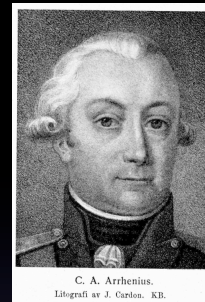
- 17 éléments métalliques
 - La <-> Lu
 - Sc, Y
- chimiquement similaires
 - « légers »: La-Sm
 - « lourds »: Eu-Lu

The image shows a standard periodic table of elements. The lanthanide series (La to Lu) and the actinide series (Ac to Lr) are highlighted with a red oval. Additionally, the elements Scandium (Sc) and Yttrium (Y) are circled in red. The periodic table is color-coded by groups: alkali metals (blue), alkaline earth metals (orange), transition metals (red), post-transition metals (green), metalloids (purple), nonmetals (yellow), halogens (pink), noble gases (grey), and hydrogen (white).

1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18						
H	He											Ne	Ar	Kr	Xe	Rn										
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																		
		57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71																								
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
		89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112																								
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	No	Lr										

découvertes

- C. A. Arrhénius: Ytterby (1787)
- J. Gadolin: ytterbine (1794)
 - ytterbium (1878), yttrium (1794), terbium & erbium (1842)



- J.J. Berzélius, W. Hisinger / M.H. Klaproth
 - cériite ~1803
 - cérium ~1807



- 1907: identification / séparation 14 éléments de ces 2 minerais



Applications possibles des terres rares dans la conception d'un véhicule hybride

www.bulletins-electroniques.com/actualites/66180.htm

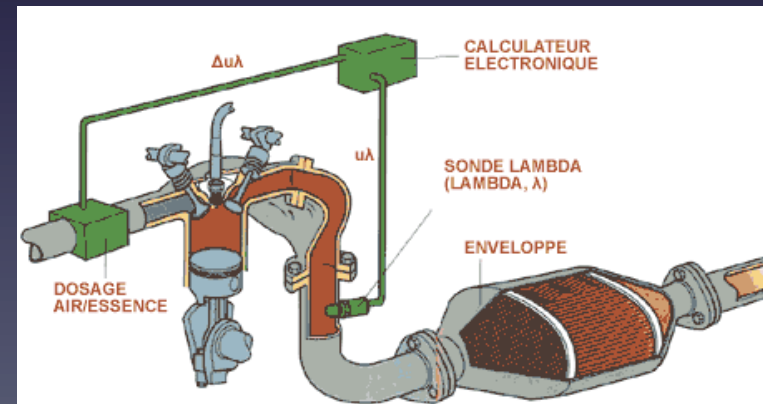
Crédits : Molycorp Inc. 2010

FM

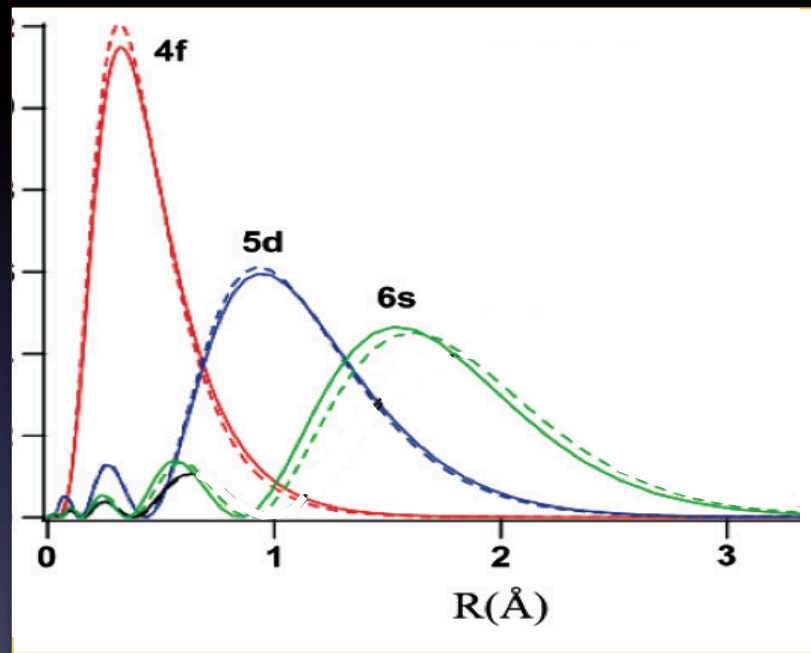
- Toyota Prius hybride:
 - moteur: 1 kg Nd
 - batterie: 10-15 kg de La.

propriétés chimiques

- 75-80% du tonnage: utilisé non séparé
- Métaux de TR: très réducteurs.
 - en métallurgie
 - acier
 - graphite pour fonderie
 - catalyseur
 - dans zéolites: craquage (pétrole)
 - automobiles (échappement)
 - sondes oxygène
 - combustion (automobile)
 - pyrophorique
 - pierres à briquet (+ Fe)



propriétés électroniques



Sm³⁺ (d'après Giesbrechta & Gordon, Dalton Trans., 2004)

- couche *4f* incomplète et *contractée*
 - couplage faible avec 5p et 6s.
 - écrantage

propriétés magnétiques

- exceptionnelles ... mais en dessous de T ambiante

- $T_{\text{Curie}}(\text{Gd}) = 20^{\circ}\text{C}$.

- alliages : aimants miniatures

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dopés Dy : $T_C = 310^{\circ}\text{C}$

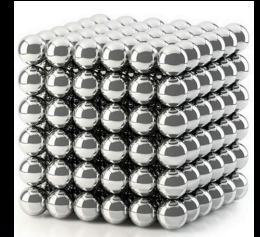
- automobiles actuelles: 1 - 2 kg
 - têtes de lecture des disques durs

- SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $T_C > 700^{\circ}\text{C}$

- moteurs pas à pas
 - écouteurs miniatures

- éoliennes

- kg/MW : Nd = 155 kg , Pr = 27,5 kg.



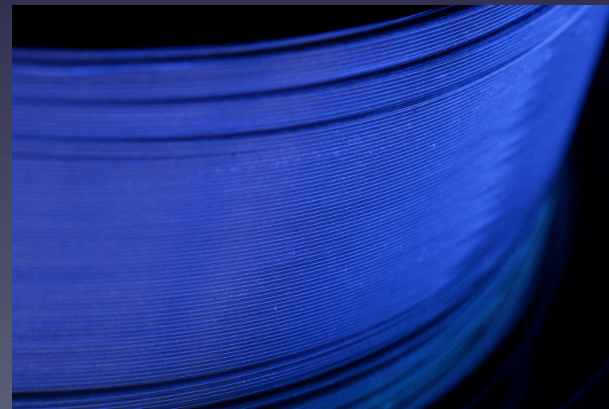
propriétés optiques

- Céramiques : Y_2O_3 : stabilisateur de la 'zircone cubique'
 - imitation du diamant.
- Coloration des verres et céramiques
 - violet (Nd); vert clair (Pr); rose pale (Er); jaune à orange (Ce)
- La_2O_3 : ↗ indice de réfraction et ↘ dispersion chromatique.
 - optique de précision

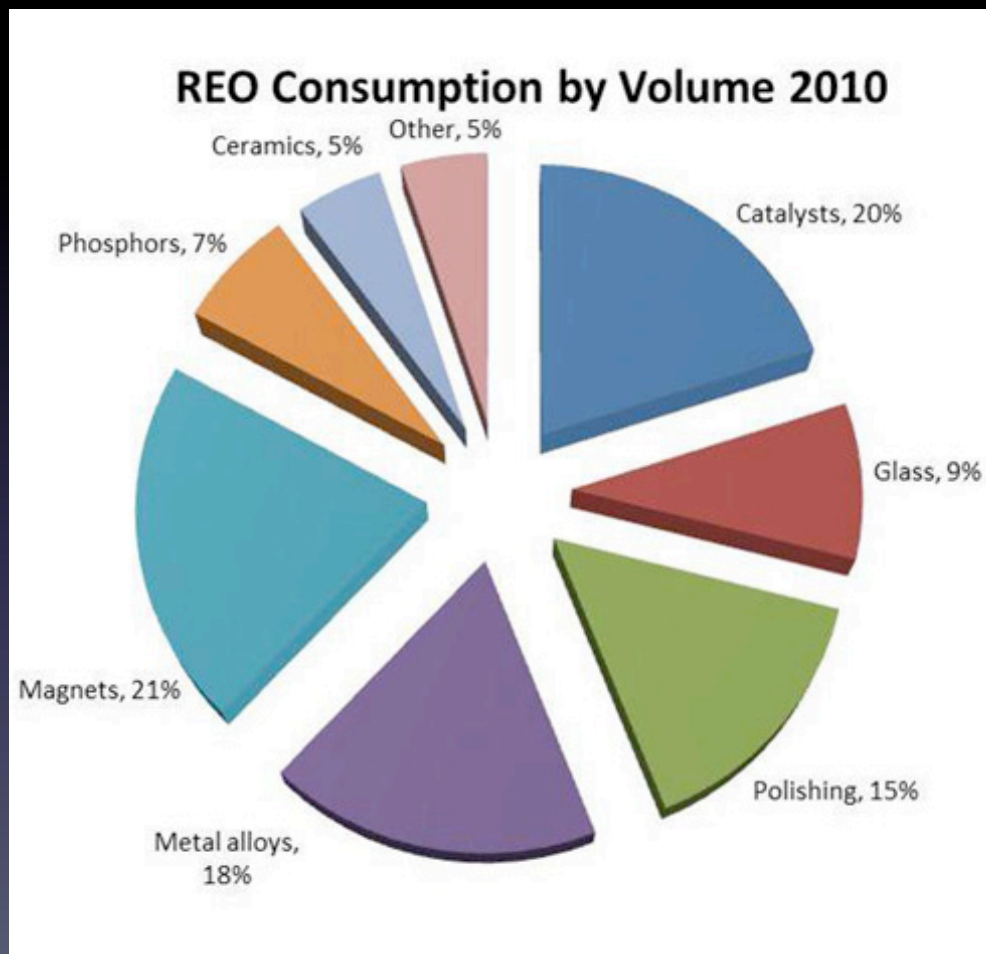


propriétés optiques (2)

- Emission
 - phosphores, lampes, LED
 - lasers
 - amplificateurs à fibre optique



répartition (volume) 2010

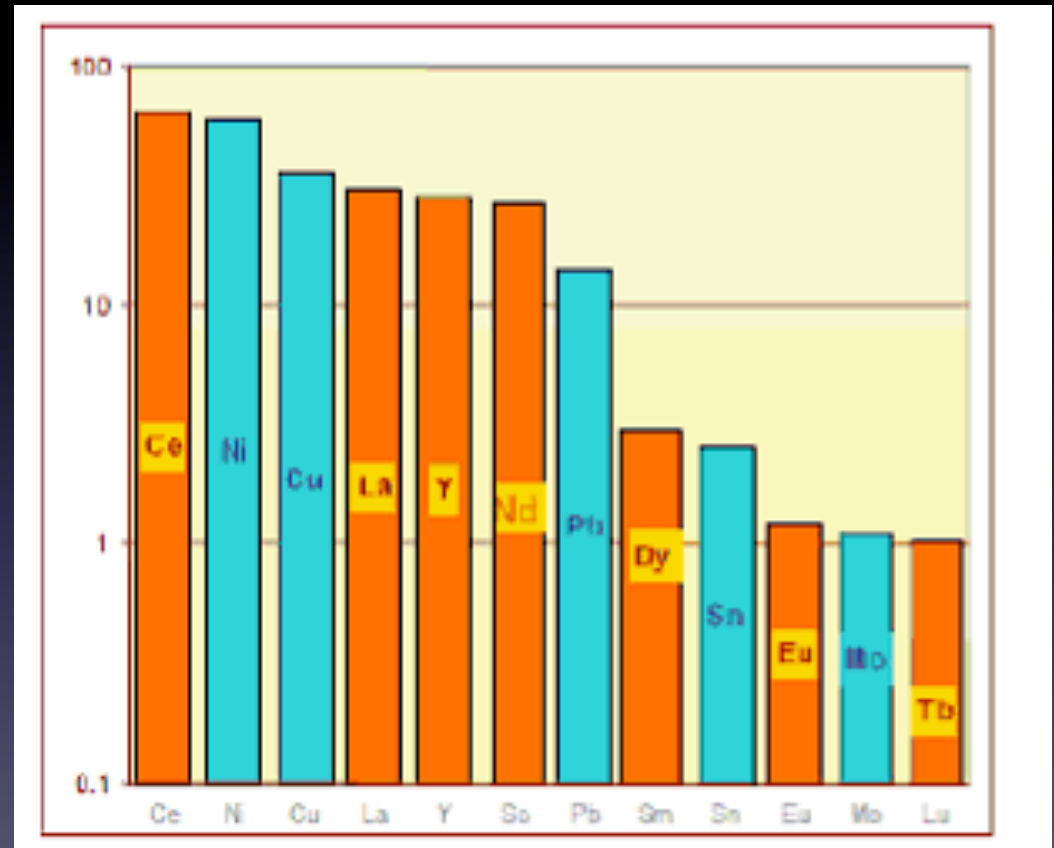


Industrial Minerals Company of Australia Pty Ltd

pas si rares...

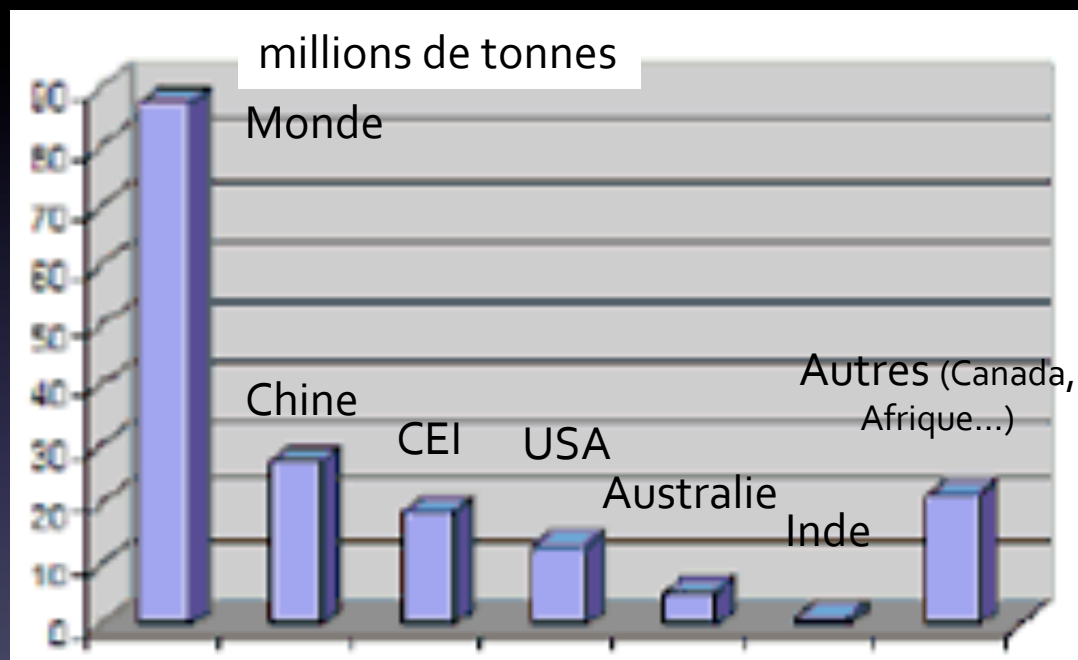
- les + abondantes ~
Cu, Ni et Pb
- Ce 33 ppm
- Dy, Tb ~ 1 ppm
- Lu 0,3 ppm

abondance relative des éléments dans l'écorce terrestre (ppm)



d'après F. Carencotte, Directeur industriel de Rhodia Terres Rares.

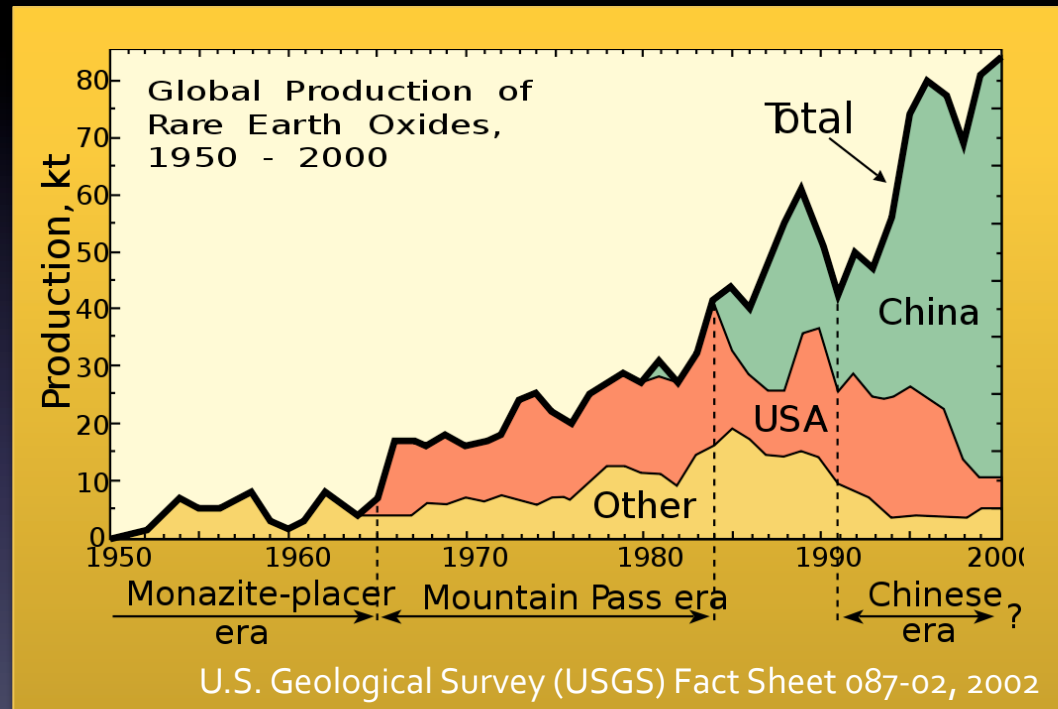
ressources mondiales



d'après F. Carencotte, Rhodia Terres Rares.

production historique

- < 1940: Inde, Brésil
- 1940-60: + Australie, Malaisie
- 1960-80: + E.-U. (1^{er})
- 1980's: + Chine, 1^{er} en 1988.



production actuelle



- Augmentation globale: + 100% / 15 ans

gisements, exploitation

- roches sédimentaires, ignées ou métamorphiques
- + éléments radioactifs (pour 1 t d'oxydes de TR extraits):
 - 60000 m³ déchets gazeux (H₂S, HF)
 - 200 m³ eau acide
 - 1,4 t déchets radioactifs
- énergivore
 - par ex. charbon (Chine)
- technologies vertes = polluantes!

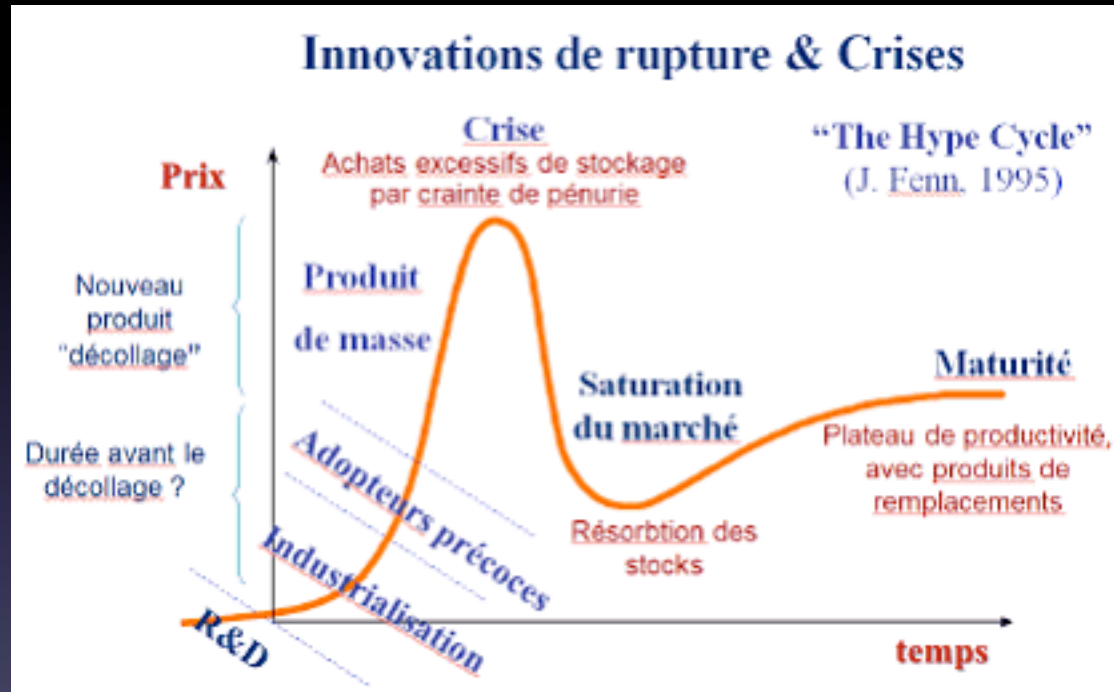
www.ambafrance-uk.org/Terres-rares-et-enjeux-economiques



épuisement des ressources ?

- éoliennes: 4⁰% emploient des TR
 - projection: 15⁰% en 2015
- Véhicules électriques
 - + 8 à 11%/an (2011 à 2014)
- Réserves chinoises:
 - Dy, Tb: 10 ans (projection)
 - en 2014: consommation domestique = production
 - quotas d'exportation en baisse

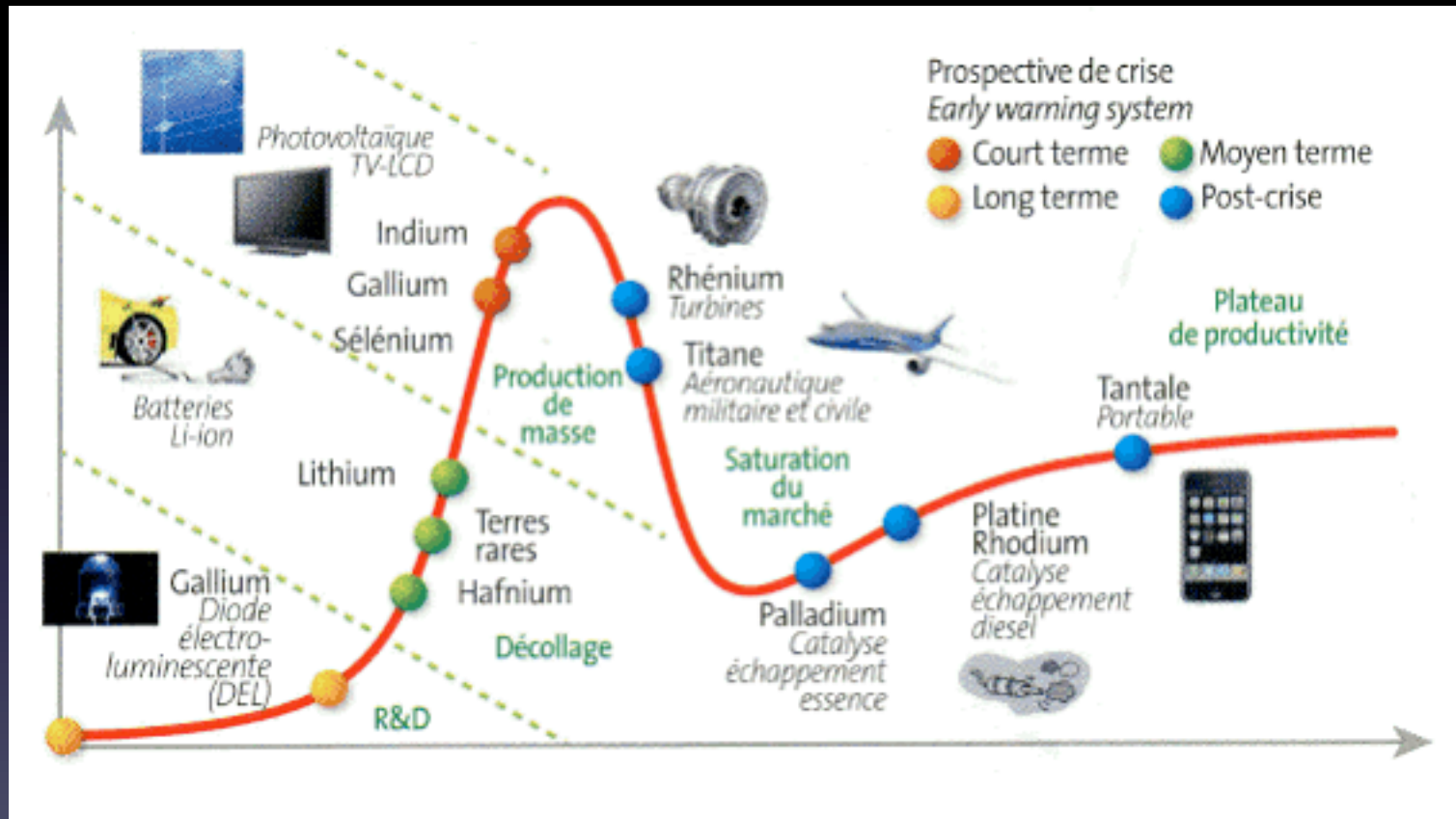
crise des métaux rares



Mécanisme typique d'une crise de métaux rares à travers l'industrialisation massive d'un nouveau produits high-tech (adaptation C. Hocquard).

<http://www.senat.fr/rap/r10-782/r10-782.html>

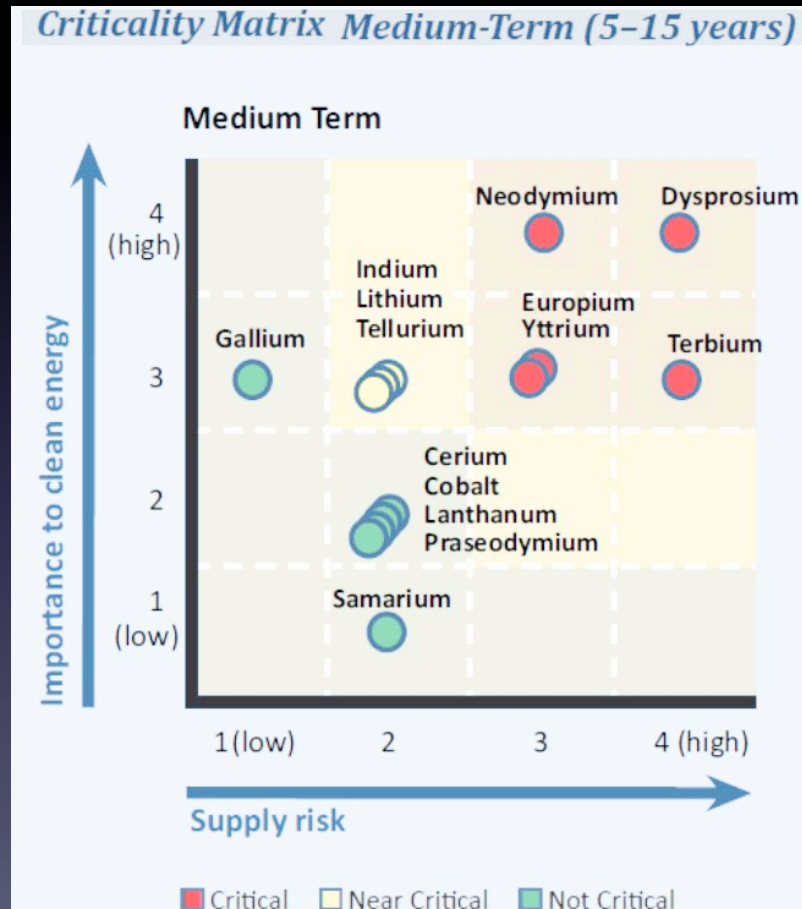
crise des métaux rares



Principales technologies innovantes et métaux rares associés
(C. Hocquard, BRGM)

<http://www.senat.fr/rap/r10-782/r10-782.html>

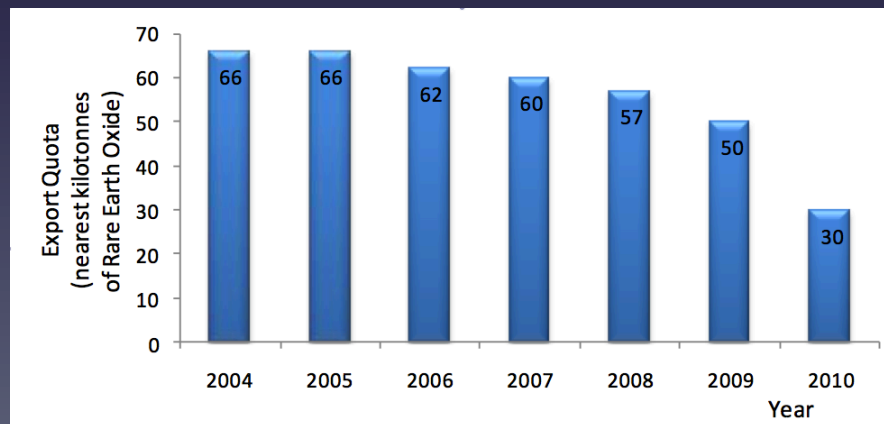
Criticality Matrices for Green Technology Substrates



US Department of Energy 2010

Mesures adoptées

- Chine
 - Quotas export
 - prix + (parfois x 10)
- E.-U., Australie, Europe, ...
 - reprise d'exploitations
 - accord multinationaux
- Recyclage?
 - secteurs « lourds » (aimants)
 - pas de marché « TR de 2nde main »
- Substitution et innovation
 - procédés
 - alternatives

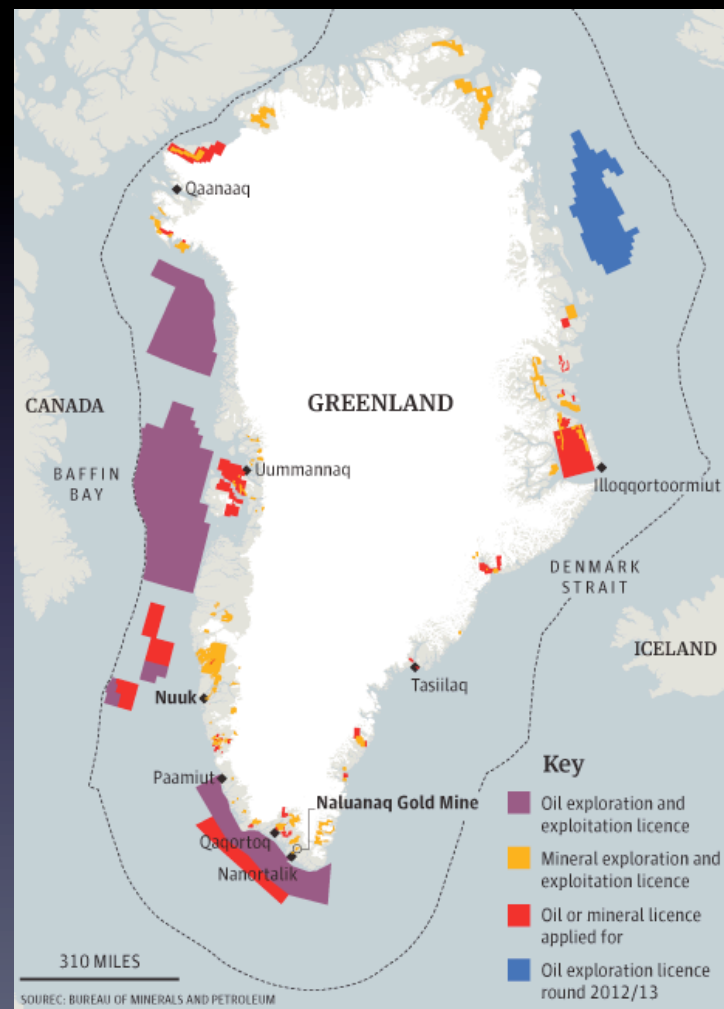


Yearly Chinese Quotas of the RE oxide
(Rare Earths, November 2010, ABSCO Materials Presentation)

nouvelles ressources

- projets assez avancés (TR légères)
 - Lynas et Mount Weld, puis Arafura (Australie),
 - Mountain Pass (Californie)
 - Orissa (Inde)
- futur?
 - TR lourdes « hors Chine »
 - > 2014, en étude (stratégique)
 - fonds marins
 - Pacifique (AFP 2011), Japon (AFP 2012)
 - Groenland
 - « minerais urbains »

- Assemblée Nationale / Sénat: CR audition publique 8/3/2011 et conclusions 21/6/2011
- Nature Geoscience 4, 535–539 (2011)
- ecologie.blog.lemonde.fr/2012/08/01/





8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON F-ELEMENTS

AUGUST 26-31, 2012
UDINE, ITALY

PROGRAM



- Applications in **biology** and **medicine**
- Catalysis, **energy** and fuel cells
- Coordination, organic and organometallic **chemistry**
- **Magnetism**
- Solid state chemistry and physics, intermetallic compounds, **materials**
- **Spectroscopy** and theory
- **Optical materials** (lasers, telecommunication, lighting, sensors, photovoltaics.....)
- Solution chemistry, **extraction**, separations
- **Resources**, recovery and **recycling**

programme

Simulations et méthodes de caractérisation

- Stéphane Chaussedent, *LPhiA*, Angers
dynamique moléculaire
- Hervé Vezin, *LSIR*, Lille
résonance paramagnétique électronique,
- Francesco d'Acapito, *ESRF*, Grenoble
spectroscopie d'absorption X

programme

structures des verres et céramiques

- Daniel Caurant, *ENSCP*, Paris
verres silicatés complexes
- Pierre Florian, *CEMHTI*, Orléans,
verres aluminosilicates
- Véronique Jubera, *ICMCB*, Bordeaux,
*borates, oxynitrures, oxydes
cristallisés*
- Michel Mortier, *ENSCP*, Paris,
vitro-céramiques oxyfluorures

programme

propriétés optiques

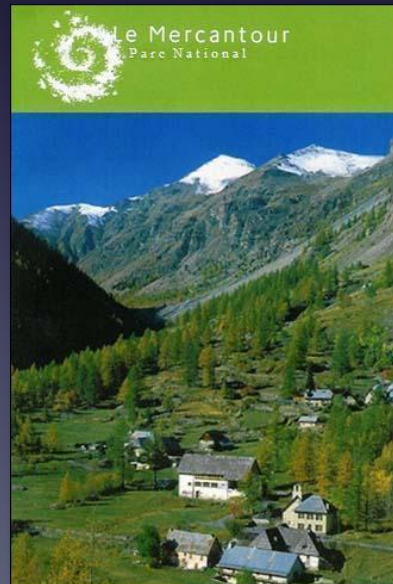
- Jean-Jacques Mesnil , *Baccarat*
colorants dans le cristal
- Anne-Marie Jurdyc, *LPCML*,
Villeurbanne
luminescence des TR
- Virginie Nazabal, *SCR*, Rennes
chalcogénures
- Ekaterina Burov, *Draka Comteq*,
fibres optiques

programme

énergie et ressources

- Isabelle Giboire, *CEA*, Marcoule
*conditionnement de déchets
nucléaires*
- Marie-Marguerite Quéméré, *EDF*,
énergie et néodyme
- Bruno Goffé, *INSU-CNRS*,
Ressources et recherche

une autre terre rare ?



Faune,
Flore,
Lacs
et
massifs
du
Mercantour