

De nouveaux aimants permanents sans terre rare à base de nanoparticules métalliques anisotropes

Evangelia Anagnostopoulou, Marc Pousthomis, Lise-Marie Lacroix, Frédéric Ott, Jean-Yves Piquemal et Guillaume Viau

Résumé Le caractère stratégique des terres rares et les dommages écologiques causés par leur extraction incitent à développer de nouveaux matériaux avec des éléments de substitution. C'est le cas des aimants permanents très utilisés dans les énergies propres. Cet article montre que la chimie des nanoparticules et l'assemblage sous forme de matériaux denses peut apporter des solutions originales. Les matériaux anisotropes nanostructurés proposés présentent des performances supérieures aux aimants classiques sans terre rare (AlNiCo ou ferrites). L'approche bottom-up suivie a de plus l'avantage de permettre une miniaturisation adaptée aux systèmes micro-électromécaniques et à des applications biomédicales.

Mots-clés Aimants permanents, nanobâtonnets, cobalt, approche bottom-up.

Abstract **New rare earth free permanent magnets based of anisotropic particles**

The strategic nature of rare earths and the damages to environment caused by their extraction prompt to develop new materials with alternative elements. This is the case of permanent magnets that are widely used for clean energy. The chemical synthesis of nanoparticles and their assembly into dense materials can bring new solutions. This article shows that nanostructured anisotropic materials can exhibit higher performances than the classical rare earth free magnets (AlNiCo or ferrites). The bottom-up approach presents also the advantage to be well suited for small magnets, such as those required in microelectromechanical systems (MEMS) or biomedical applications.

Keywords Permanent magnet, nanorods, cobalt, bottom-up approach.

Un aimant est un matériau magnétique qui présente à la fois une forte aimantation interne, lui permettant de rayonner une induction magnétique élevée, et une forte capacité à rester aimanté. Ces deux points sont d'égale importance : pas d'aimants performants sans une forte aimantation par unité de volume.

Le fer, avec une aimantation de $1\,700\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, pourrait être un très bon candidat si ce n'était un matériau doux, à savoir que ce métal oppose une très faible résistance à la désaimantation. La capacité à rester aimanté des matériaux magnétiques durs est liée à leur anisotropie magnétique et se traduit sur la courbe d'aimantation $M(H)$ par un champ coercitif, H_c , élevé (figure 1).

La recherche de nouveaux matériaux pour aimants permanents consiste donc à concilier aimantation et anisotropie magnétique élevées. La figure de mérite d'un aimant permanent est la valeur maximum que peut atteindre le produit BH sur la courbe en induction. Ce produit $(BH)_{\max}$ s'exprime en $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$; c'est l'énergie volumique maximum pouvant être stockée dans l'aimant (figure 1). Augmenter ce produit permet donc de diminuer la taille des aimants [1].

Les aimants actuels les plus performants sont les alliages 3d-4f, NdFeB ou SmCo, qui cristallisent dans une structure anisotrope et combinent la forte aimantation des métaux de transition et la forte anisotropie des terres rares [1]. Les applications des aimants permanents sont nombreuses, la plus emblématique étant la production d'énergie éolienne (même si les aimants sont remplaçables par une bobine), la plus consommatrice étant les moteurs (une voiture

actuelle contient plusieurs dizaines de moteurs, une voiture électrique plusieurs kilo d'aimants).

La crise des terres rares au début de la décennie (et l'envol de leur prix lié à un mouvement spéculatif) a rappelé aux pays occidentaux leur dépendance vis-à-vis de la Chine

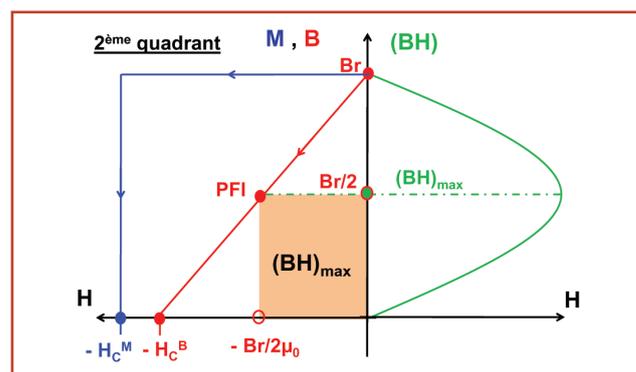


Figure 1 - Deuxième quadrant d'une courbe d'aimantation $M(H)$ idéale (bleu) et de la courbe d'induction $B(H)$ correspondante (rouge). H_c est le champ coercitif, champ qui annule l'aimantation, et B_r l'induction rémanente, induction en champ nul. Le produit BH (vert) le long de cette courbe passe par un maximum qui définit le point de fonctionnement idéal (PFI) de l'aimant. Dans le cas représenté, le produit $(BH)_{\max}$ est égal à $B_r^2/4\mu_0$: c'est la valeur maximale que l'on peut espérer du matériau. On comprend donc l'intérêt d'avoir l'aimantation rémanente la plus élevée possible. Toutefois, dans le cas où le champ coercitif est plus faible, on peut se retrouver dans une situation où le produit $(BH)_{\max}$ est limité par H_c .

quant à ces matières premières. Elle a aussi mis en lumière aux yeux de l'opinion publique le caractère polluant de leur extraction minière puisqu'elles sont mélangées à des éléments radioactifs. L'aspect géopolitique prégnant a ainsi incité l'Europe, les États-Unis et le Japon à financer des programmes de recherche, d'une part pour diminuer la quantité de terres rares dans les aimants actuels, et d'autre part pour proposer des solutions alternatives d'aimants sans terre rare.

L'approche bottom-up

Dans le contexte d'aimant sans terre rare, la question cruciale est d'obtenir une forte anisotropie magnétique avec des matériaux à base de métaux de transition 3d [2]. Deux pistes principales sont poursuivies : la première est l'obtention de nouveaux composés de structure anisotrope, comme des alliages FeCo [3] ou FeNi [4] de structure quadratique, MnAl ou MnBi de structure hexagonale [5] ; la seconde est d'utiliser des nanoparticules combinant anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline. C'est cette voie que nous avons suivie, motivés à la fois par les progrès de la « nanochimie » et par les modélisations micromagnétiques prévoyant des valeurs élevées de $(BH)_{\max}$ pour des alignements denses de nanoparticules anisotropes de cobalt [6].

Dans un bâtonnet de cobalt de structure hexagonale compacte (hc), les anisotropies magnétiques liées à la structure et à la forme de l'objet s'additionnent lorsque l'axe c de la structure hc est parallèle au grand axe des bâtonnets (figure 2a). Les axes de facile aimantation des deux contributions sont confondus, renforçant l'anisotropie globale. Toutefois, la résistance à la désaimantation ne devient grande que si le diamètre du bâtonnet est suffisamment fin. En effet, le retournement de l'aimantation nucléée à une extrémité du bâtonnet et se propage sous la forme d'une paroi magnétique. Plus le volume de nucléation est petit, plus l'énergie à fournir est grande, et donc plus le cycle d'aimantation est ouvert. L'approche « bottom-up » consiste alors à synthétiser des nanoparticules anisotropes de cobalt hc, à les aligner sous forme d'assemblées parallèles, et à les compacter pour atteindre la fraction volumique et l'aimantation volumique les plus élevées possibles, sans altérer la morphologie des nanobâtonnets (l'augmentation du diamètre ou la perte de l'anisotropie de forme lors de la compaction entrainera une chute importante du champ coercitif due à la plus grande facilité du retournement de l'aimantation).

Des nanoparticules de forme contrôlée aux propriétés magnétiques optimisées

Le procédé polyol est une méthode de synthèse de nanoparticules métalliques qui consiste à réduire un sel métallique dissous dans un polyol liquide, le plus souvent un α -diol comme l'éthylène glycol ou le 1,2-propane diol. Le polyol joue à la fois le rôle de solvant, d'agent réducteur et de milieu de croissance. Nous avons montré qu'il est possible de faire croître des nanobâtonnets de cobalt grâce à la réduction de carboxylates de cobalt dans des solutions basiques de 1,2-butanediol. Leur diamètre est compris entre 10 et 30 nm et leur rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre) varie entre 5 et 20 [7]. Ces particules cristallisent dans la structure hexagonale compacte (hc) du cobalt avec l'axe c parallèle à leur grand axe. Le contrôle précis de la morphologie nécessite un contrôle des étapes de nucléation et de croissance. L'étape de nucléation est assurée par la formation de germes

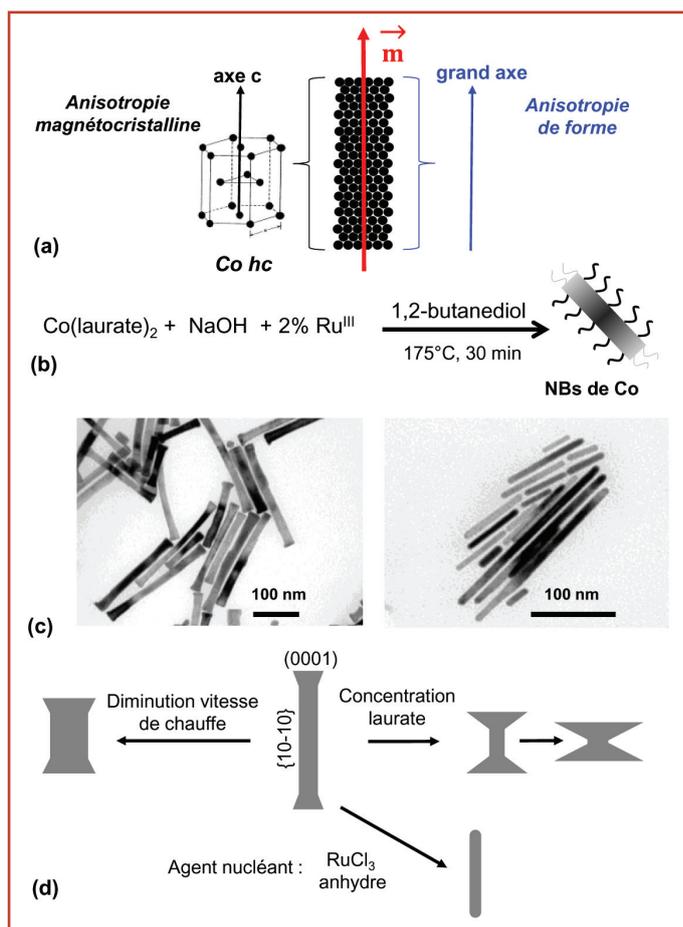


Figure 2 - (a) Représentation schématique d'un bâtonnet de cobalt et des axes de facile aimantation. (b) Réaction de formation des bâtonnets de cobalt par réduction du laurate de cobalt(II) en milieu 1,2-butanediol ; 2 % d'un sel de ruthénium sont ajoutés pour jouer le rôle d'agent nucléant. (c) Images de microscopie électronique en transmission de nanobâtonnets de cobalt. (d) Variété morphologique obtenue en jouant sur les conditions de nucléation/croissance.

de ruthénium issue de la réduction d'un chlorure RuCl_3 ajouté en faible quantité dans le milieu réactionnel (rapport molaire $\text{Ru}/\text{Co} = 2 \%$).

Nous avons montré récemment que la nature du chlorure de ruthénium modifie le diamètre final des bâtonnets de cobalt [8]. Il est plus petit avec RuCl_3 anhydre qui produit plus de germes dans le milieu que les chlorures hydratés. L'étape de croissance est contrôlée par la présence d'ions laurates en solution libérés par la réduction du laurate de cobalt et qui vont s'adsorber en surface du cobalt métallique. Des calculs théoriques (DFT) ont montré que l'énergie de surface des particules est modulée par la quantité d'ions adsorbés [9]. À faible concentration d'ions laurates, l'adsorption sur les faces $\{10\cdot10\}$ favorise la croissance de bâtonnets, alors qu'à forte concentration, l'adsorption sur les faces denses (0001) favorise la formation de plaquettes. Avec l'avancement de la réaction, la réduction du cobalt libère progressivement les ions laurates dans le milieu réactionnel, induisant une forme évasée de l'extrémité des bâtonnets (figure 2b) [9]. L'augmentation volontaire de la concentration d'ions laurates libres dans le milieu conduit à des particules sous forme de diabolos (figure 2d). Le contrôle précis du diamètre et de la forme des extrémités des bâtonnets ont permis d'augmenter le champ coercitif des nanobâtonnets. Les champs coercitifs les plus élevés

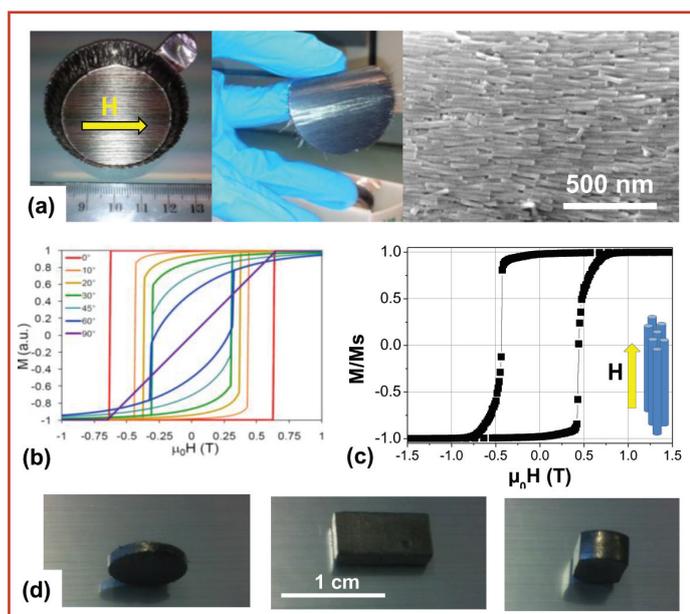


Figure 3 - (a) Exemple d'assemblage de nanobâtonnets de cobalt sous champ magnétique et image de microscopie électronique à balayage de l'assemblée. (b) Courbes d'aimantation théoriques d'un bâtonnet de cobalt pour différentes orientations du champ magnétique appliqué par rapport au grand axe du bâtonnet. (c) Courbe d'aimantation d'une assemblée montrant un cycle très rectangulaire, signe d'un très bon alignement. (d) Aimants macroscopiques obtenus par compaction de nanobâtonnets pré-alignés.

ont été obtenus avec les faibles diamètres et les extrémités arrondies, en accord avec les modèles micromagnétiques, atteignant la valeur $H_c = 620 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ($\mu_0 H_c = 0,78 \text{ T}$), ce qui peut se révéler suffisant pour des aimants de bonne qualité.

Des nanoparticules à l'aimant

Un des intérêts du procédé polyol est qu'il est adapté à une transposition à plus grande échelle [10], ce qui nous a permis de synthétiser des lots de 10 g de bâtonnets de cobalt et ainsi d'envisager la préparation d'échantillons massifs par compaction. Des assemblées denses de bâtonnets de cobalt alignés ont été obtenues par séchage de suspensions sous champ magnétique (figure 3). La qualité de l'alignement se caractérise aussi par une courbe d'aimantation très rectangulaire. La fraction volumique de matière magnétique dans ces assemblées a été déduite de manière indirecte des analyses thermogravimétriques et magnétiques. Elle se situe généralement dans l'intervalle 45-55 % selon les échantillons, le reste étant constitué d'une fine couche d'oxyde de cobalt présente en surface des bâtonnets (épaisseur moyenne 1,3 nm) et de matière organique (ions laurates adsorbés) [11]. À partir de la fraction volumique du cobalt magnétique, il est ensuite possible de calculer le cycle en induction $B(H)$ et la valeur maximale du produit BH . Les valeurs obtenues sur différents échantillons se situent dans l'intervalle 50-165 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Les valeurs les plus élevées correspondent aux échantillons présentant à la fois le meilleur alignement et la fraction volumique magnétique la plus grande [11].

Des échantillons massifs ont aussi été réalisés par compaction à froid (pression jusqu'à 1,5 GPa) ou à chaud (température 180 °C, pression 400 MPa) d'assemblées de bâtonnets pré-alignés. La compaction permet la réalisation d'échantillons consolidés avec différentes formes (figure 3)

dans lesquels la fraction volumique magnétique peut dépasser les 60 %. Toutefois, après compaction, le champ coercitif diminue, probablement à cause d'un frittage partiel des bâtonnets qui voient leur morphologie altérée, et le cycle d'aimantation perd sa rectangularité, la qualité de l'alignement dans les échantillons consolidés n'est jamais aussi bonne que dans les assemblées initiales. Ces deux facteurs contribuent à diminuer le produit énergétique des aimants consolidés. Malgré ces limitations, des valeurs de $(BH)_{\text{max}}$ de 65 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ont pu être obtenues.

L'amélioration des performances viendra d'une conservation de l'alignement lors de la compaction et d'une meilleure préservation de la morphologie des bâtonnets dans les matériaux consolidés. Pour améliorer la stabilité des bâtonnets à haute température et haute pression et améliorer ainsi les propriétés des aimants consolidés, une voie suivie est la croissance d'une fine couche non magnétique en surface des bâtonnets de cobalt. Un exemple de modification de surface est donné à la figure 4. La réduction de l'acétate d'antimoine dans une suspension de bâtonnets de cobalt dans l'oleylamine contenant du 1,2-tétradécanediol entre 200 et 250 °C mène à la formation d'une couche continue du composé $\alpha\text{-CoSb}$ en surface des bâtonnets. L'épaisseur de la couche de surface est modulée par le rapport molaire Sb/Co et la température de réaction. Nous avons montré que la compaction de ces bâtonnets cœur-coquille, Co@CoSb , à température ambiante sous une pression de 1,5 GPa ou à 200 °C sous 400 MPa, ne modifie en rien leur champ coercitif, prouvant l'intégrité des bâtonnets.

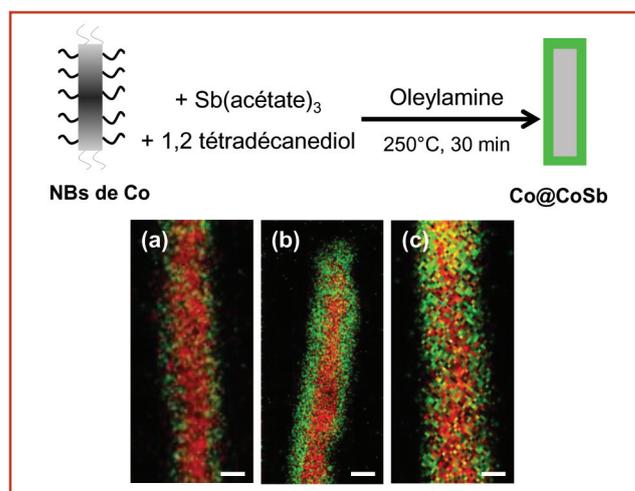


Figure 4 - Réaction d'enrobage de nanobâtonnets de cobalt par une fine couche d'alliage CoSb et cartographie chimique des éléments Co (rouge) et Sb (vert) à l'échelle nanométrique. L'épaisseur de la couche augmente de 5 à 15 nm progressivement lorsque le rapport molaire Sb/Co introduit dans le milieu augmente de 0,17 à 0,75 (la barre d'échelle indique 20 nm).

Conclusion

Ce travail a fait la démonstration que l'on peut obtenir des aimants macroscopiques grâce à un assemblage dense de nanobâtonnets de cobalt. Les performances de ces aimants sans terres rares sont d'ores et déjà meilleures que celles des hexaferrites et des AlNiCo et nous pensons qu'il reste encore une marge de progression. Ces résultats ont été possibles grâce à la bonne connaissance de la croissance des particules de cobalt en milieu polyol. Nous avons aussi

montré l'importance de maîtriser la physico-chimie de l'assemblage des nanobâtonnets pour produire des alignements aussi parfaits que possible.

Des interrogations subsistent quant à la question du coût et de la nature des éléments constituant ces nouveaux aimants. Le cobalt n'est pas un élément très abondant et son prix est très fluctuant, ce qui n'est pas un avantage pour une production de masse. Néanmoins, le savoir-faire acquis pendant ce travail pourra être étendu à la réalisation d'aimants millimétriques ou submillimétriques et à leur intégration dans des capteurs. Il y a un enjeu important à produire des micro-aimants, notamment pour la détection de molécules d'intérêt biologique. La voie métallurgique qui produit les aimants à base de terres rares et leur forte propension à l'oxydation rendent compliquée la miniaturisation. De ce point de vue, l'approche bottom-up possède indéniablement de réels atouts.

Les auteurs remercient I. Panagiotopoulos (Univ. Ioanina), U. Sanyal (LPCNO), P.-F. Fazzini (INSA Toulouse, LPCNO), C. Garcia (CEMES, Toulouse), B. Warot-Fonrose (CEMES, Toulouse), S. Ener (TU Darmstadt), O. Gutfleish (TU Darmstadt). Une partie de ce travail a reçu le soutien de la Commission européenne dans le cadre du projet FP7 REFREPERMAG (EU NMP3-SL-2012-280670).

Références

- [1] Gutfleish O., Willard M.A., Brück E., Chen C.H., Sankar S.G., Ping Liu J., Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, p. 821.
- [2] Coey J.M.D., Permanent magnets: plugging the gap, *Scr. Mater.*, **2012**, 67, p. 524.
- [3] Niarchos D., Giannopoulos G., Gjoka M. *et al.*, Toward rare-earth-free permanent magnets: a combinatorial approach exploiting the possibilities of modeling, shape anisotropy in elongated nanoparticles, and combinatorial thin-film approach, *JOM*, **2015**, 67, p. 1318.
- [4] Gong M., Ren S., Phase transformation-driven surface reconstruction of FeNi nanostructures, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 7795.
- [5] Coey J.M.D., New permanent magnets; manganese compounds, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2014**, 26, p. 064211.
- [6] Panagiotopoulos I., Fang W., Ott F., Boué F., Ait Atmane K., Piquemal J.-Y., Viau G., Packing fraction dependence of the coercivity and the energy product in nanowire based permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 114, p. 143902.
- [7] Soumare Y., Garcia C., Maurer T., Chaboussant G., Ott F., Fiévet F., Piquemal J.-Y., Viau G., Kinetically controlled synthesis of cobalt nanorods with high magnetic coercivity, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, p. 1971.
- [8] Pousthomis M., Anagnostopoulou E., Panagiotopoulos I., Boubekri R., Fang W., Ott F., Ait Atmane K., Piquemal J.-Y., Lacroix L.-M., Viau G., Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios, *Nano Research*, **2015**, 8, p. 2231.
- [9] Ait Atmane K., Michel C., Piquemal J.-Y., Sautet P., Beaudier P., Giraud M., Sicard M., Nowak S., Losno R., Viau G., Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back, *Nanoscale*, **2014**, 6, p. 2682.
- [10] Ouar N., Farhat S., Merccone S., Zighem F., Schoenstain F., Jouini N., Hinkov I., Wang G., Ricolleau C., Magnetic nanowire synthesis: a chemical engineering approach, *AIChE J.*, **2015**, 61, p. 304.
- [11] Anagnostopoulou E., Grindi B., Lacroix L.-M., Ott F., Panagiotopoulos I., Viau G., Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets, *Nanoscale*, **2016**, 8, p. 4020.



E. Anagnostopoulou



M. Pousthomis



L.-M. Lacroix



F. Ott



J.-Y. Piquemal

Evangelia Anagnostopoulou et **Marc Pousthomis** sont docteurs de l'Université de Toulouse, **Lise-Marie Lacroix**, maître de conférences, et **Guillaume Viau** (auteur correspondant), professeur à l'INSA Toulouse, Laboratoire LPCNO¹.



G. Viau

Frédéric Ott est chercheur au Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay².

Jean-Yves Piquemal est professeur à l'Université Paris-Diderot, Laboratoire ITODYS³.

- ¹ Université de Toulouse, LPCNO, UMR 5215 INSA Toulouse/CNRS/UPS, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4.
Courriel : gviau@insa-toulouse.fr
- ² Laboratoire Léon Brillouin, UMR 12 CEA/CNRS Centre d'Études de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
- ³ Université Paris-Diderot, ITODYS, UMR 7086, 5 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13.

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

