



Séminaire 28 janvier 2022

Procédés



Nouveaux matériaux pour la captation de lithium, projet Li-Capt

Ghizlene ZENASNI ^{a,b}, Jean-François HOCHEPIED^a, Arnaud POIREL^b, Guillaume GROS^b

^a Centre des matériaux - CMAT, Mines ParisTech - PSL, UMR CNRS 7633 ; 63 - 65 rue Henri-Auguste

^b GeoLith Bâtiment 503, rue du Belvédère , 91400 ORSAY, France

Utilisé dans les batteries Li-Ion principalement (65% du marché), le lithium est une matière première convoitée à enjeu économique majeur. Il se trouve principalement dans les minerais et les saumures lithinifères. L'extraction de lithium contenu dans les minerais requiert des moyens coûteux, difficile à mettre en œuvre et polluant. Quant aux méthodes d'extraction du lithium des saumures lithinifères, elles sont, à ce jour, basées sur des techniques d'évaporation naturelle et non polluante, mais pouvant durer plusieurs années. Ainsi, dans le but de privilégier les méthodes d'extraction propres mais plus rapide, une méthode de filtration des saumures par un tamis à ion a été expérimentée¹. Un tamis à ion est un matériau de type oxyde permettant l'absorption d'un ion souhaité, ici l'ion lithium, au moyen d'un échange ionique. Cet échange ionique avec un cation de substitution, choisi selon des critères bien précis tels que la taille et la charge, se doit d'être réversible pour maintenir la cyclabilité du système.

Il existe plusieurs types de tamis répertoriés dans la littérature parmi lesquels on compte les titanates (LTO). Ces composés, peu présent dans la bibliographie contrairement à certains de ces homologues, ont une capacité d'absorption de lithium d'environ 26% contre 62% pour le tamis à ion leader à base de manganate. Cependant, les LTO présentent un réel intérêt industriel au vu de leur stabilité chimique et leur coût de production faible².

Dans le but d'augmenter la capacité d'échange entre le lithium et le cation d'échange pour la récupération du lithium dans les saumures, un changement de voie de synthèse a été réalisé. En effet, la voie hydrothermale, voie étant peu utilisée dans les articles contrairement à la voie solide, a été privilégié afin d'envisager un changement de précurseurs lors de la synthèse et ouvrir la voie vers une possible modification morphologie grâce à l'optimisation des paramètres de synthèse.

La caractérisation des LTO est primordiale pour comprendre les phénomènes d'insertion et de désinsertion du lithium. Pour cela, les produits synthétisés ont été caractérisés dans un premier temps par diffraction électronique et des rayons X, pour connaître leur structure cristallographique et identifier les sites lithinifères. La morphologie et la caractérisation des surfaces a été observée par microscopie (MEB) et par calcul de surface spécifique (BET).

Au vu des premiers résultats expérimentaux en captation réalisés sur les LTO sur plusieurs cycles d'absorption et de désorption, la capacité de capture se rapproche de celle de la bibliographie. De plus, les cycles de capture ont montré la réversibilité des mécanismes d'échange d'autant plus que la capacité du matériau augmente à mesure des cycles avec 1% de capture alors du 1^{er} cycle conte 20% pour le 4^{ème} cycle.

Dans le but d'industrialiser la production des LTO et la captation du lithium, un scale up de la production du LTO a été initié, avec l'utilisation de cuve de 30 L. Ces produits vont être testés en captation sur un pilote pouvant traiter 36L de saumure à un débit allant jusqu'à 60L/h.

¹Li, H.; Eksteen, J.; Kuang, G. *Hydrometallurgy* **2019**, *189*, 105129.

²Weng, D.; Duan, H.; Hou, Y.; Huo, J.; Chen, L.; Zhang, F.; Wang, J. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2020**, S1002007119304204.

Extraction Directe du Lithium (DLE) avec Li-Capt, un matériau hybride composé de fibres de polymère et de particules de LTO, développé par GeoLith

Arnaud POIREL^a, Guillaume GROS^a, Ghizlene ZENASNI^{a,b}, Jean-Philippe GIBAUD^a

^a GeoLith Bâtiment 503, rue du Belvédère, 91400 ORSAY, France

^b Centre des matériaux - CMAT, Mines ParisTech - PSL, UMR CNRS 7633 ; 63 - 65 rue Henri-Auguste

La demande de lithium s'envole actuellement avec l'augmentation des ventes de véhicules électriques. Les techniques actuelles d'extraction du lithium, telles que les procédés d'évaporation des saumures ou l'extraction à partir de minerais, ne pourront pas satisfaire la demande future. Ainsi, le développement de méthodes alternatives est désormais considéré comme essentiel, notamment d'un point de vue stratégique et environnemental. Le lithium contenu dans les eaux géothermales fait partie des sources étudiées pour développer un procédé d'extraction directe du lithium (DLE).

GeoLith a développé un média et un procédé capables de récupérer le lithium de manière efficace, sélective et réversible à partir de différents types de solutions aqueuses. Ce matériau Li-Capt® (pour Lithium Capture) a été spécialement conçu pour résister aux conditions industrielles telles que les hautes pressions, les hautes températures et les débits élevés. GeoLith a choisi de concentrer ses efforts sur un matériau échangeur d'ions. L'oxyde de titane et de lithium (LTO) a été choisi pour ses capacités d'adsorption, sa stabilité dans le temps, sa cinétique rapide et sa sélectivité vis-à-vis du Li. Le paramètre clé pour une application industrielle réside dans la mise en forme en 3D du matériau final. Les méthodes conventionnelles présentent des problèmes complexes classiques liés à la manipulation des boues, à des cinétiques lentes ou des difficultés à gérer des débits ou des pressions élevés.

GeoLith a choisi de développer une matrice fibreuse à base de polymère pour supporter ses LTO et capable de gérer des débits élevés jusqu'à 80°C et 40 bars, afin de pouvoir traiter les eaux géothermales.

Ce matériau a été inséré dans des cartouches de traitement et son efficacité a été testée sur différentes saumures. Les performances de récupération du lithium à partir d'une saumure géothermale de la Vallée du Rhin sont présentées ci-dessous.

Élément (ppm)	Li	Na	B	Mg	Ca	K
Saumure brute	200	29 000	40	30	4 000	4 000
Saumure traitée	8	/	/	/	/	/
Concentré de LiCl produit	400	500	<1	10	500	40

Ces valeurs ont été confirmées sur des saumures réelles provenant de diverses sources géothermales ainsi que de procédés pétroliers et gaziers ou de procédés de l'industrie du lithium avec une efficacité similaire. La sélectivité du Li-Capt® a été confirmée avec un facteur de purification d'environ 100 par rapport au sodium.



Le premier pilote GeoLith en fonctionnement sur un site de géothermie

Grâce à ces résultats et à la validation du procédé, GeoLith a augmenté sa production de Li-Capt® et exploite deux nouveaux pilotes pour démontrer l'efficacité de son procédé sur différentes installations.

Fusion laser de céramiques oxydes eutectiques par le procédé L-PBF :

Design de poudres et microstructures des bains solidifiés

Jorge MARTINEZ-DOSAL^a, Christophe COLIN^a, Marie-Hélène BERGER^a, Jean-Dominique BARTOUT^a,
Lyliat FERHAT^a

^a Centre des matériaux - CMAT, Mines ParisTech - PSL, UMR CNRS 7633 ; 63 - 65 rue Henri-Auguste

Les céramiques oxydes de composition eutectique obtenues par coulée sont des constituants potentiels pour de futures pièces aéronautiques sujettes à des sollicitations thermomécaniques au-delà de 1200°C sous atmosphère oxydante. Ces céramiques sont intrinsèquement résistantes à l'oxydation et ont de plus faibles densités que les superalliages base nickel actuellement utilisés. Leur microstructure spécifique leur confère une excellente résistance au fluage à hautes températures (>1200°C). Leur usage est cependant encore limité en particulier par la difficulté de réaliser par coulée des pièces de formes complexes et par leur faible tolérance à la propagation de fissures. Le procédé de fabrication additive Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) permet justement de réaliser des pièces avec des géométries complexes telles que des aubes de turbine par la fusion sélective de lits de poudre suivie de leur solidification.

L'application du procédé L-PBF aux céramiques oxydes a été fortement retardée par leur faible absorption aux rayonnements des lasers IR usuels et par leur faible résistance aux chocs thermiques. Il a donc été proposé de doper intrinsèquement les poudres céramiques eutectiques avec du carbone. Le carbone sert ici d'élément absorbant au rayonnement laser qui en chauffant émettra un rayonnement permettant de fondre la céramique. Des travaux antérieurs menés au Centre des Matériaux par Liliana Moniz ont démontré la faisabilité de fabriquer des pièces en Al_2O_3 - ZrO_2 de composition eutectique avec un dopage extrinsèque en carbone (mélange d'une poudre de carbone nanométrique à la poudre céramique eutectique). Les présentes recherches sur l'interaction laser/poudre nous ont amenées à développer une poudre céramique réduite (i.e. avec une sous-stœchiométrie en oxygène) et dopée intrinsèquement en carbone, en partenariat avec Saint-Gobain recherche Provence. La sous-stœchiométrie en oxygène d'une poudre céramique oxyde permet d'augmenter son absorbance aux rayonnements des lasers IR usuels. De plus, un dopage intrinsèque en carbone permet à la poudre d'avoir une répartition du carbone bien plus homogène qu'un dopage extrinsèque. Il s'ensuit une profonde modification de l'interaction laser/poudre qui devient plus surfacique que volumique. Il semblerait que les bains soient moins pénétrants et plus stables, élargissant la fenêtre de construction. Une meilleure connaissance des mécanismes d'interaction du laser IR avec une poudre dopée intrinsèquement et réduite, doit permettre une meilleure maîtrise et compréhension des microstructures obtenues en fin de fabrication. Cette étude passe par une caractérisation approfondie de la poudre et des substrats utilisés pour la réalisation de pièces de qualité. La chimie, les phases cristallines présentes et la porosité des lits de poudre et des substrats doivent être parfaitement connues car elles sont en étroite relation avec l'absorbance et donc avec le volume et la température du bain ce qui conditionnera les gradients thermiques et les vitesses de solidification à l'origine de la microstructure des pièces brutes de fabrication. La microstructure de l'eutectique binaire sera abordée au travers du MEB, du MET et de la DRX.

Étude du comportement d'une poudre céramique agglomérée lors d'une projection par le procédé cold spray

Geoffrey CELESTE^a, Vincent GUIPONT^a, Djamel MISSOUM-BENZIANE^a, Sergio SAO-JOAO^b, Séverine Girard-Insardi^b

^a Centre des matériaux - CMAT, Mines ParisTech - PSL, UMR CNRS 7633 ; 63 - 65 rue Henri-Auguste

^b Science des matériaux et des structures - SMS, Mines Saint-Etienne, UMR CNRS 5307 ; 158 cours Fauriel, 42023 SAINT-ETIENNE, France

Le procédé cold spray (CS) utilise des poudres propulsées, à des vitesses de l'ordre de 300 à 1200 m/s en fonction des dispositifs, pour l'obtention de revêtements en maintenant la poudre à l'état solide. Adapté aux métaux et alliages ductiles, les céramiques, fragiles de nature, sont actuellement expérimentées avec le procédé d'aerosol deposition method (ADM) de poudres submicroniques et à l'étude en cold spray pour le cas de poudres micrométriques. Dans le cas du cold spray, il semble que la nature et l'architecture des poudres influencent le comportement à l'impact et les possibilités du procédé. En effet, certains travaux récents sur les poudres de TiO₂ ou d'hydroxyapatite ont montré qu'une poudre de céramique agglomérée pouvait être déposée par cold spray. On estime que l'architecture poreuse d'une poudre céramique avec des grains ultrafins agglomérés joue un rôle important sur le comportement à l'impact. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de déformation à l'impact d'une poudre céramique agglomérée projetée par cold spray. Différentes poudres, par leur nature, leur dureté ou encore leur ténacité ; ont été sélectionnées. Leurs architectures (taille des particules, porosité, densité, taille des cristallites, etc.) ainsi que leurs caractéristiques physiques et mécaniques ont été analysées. Des expériences de projection à froid ont été réalisées avec différentes distances de projection afin de faire varier la vitesse des particules lors de l'impact. Des particules isolées (expériences « splat »), des zones avec cumul de particules à l'aide d'une buse stationnaire (expériences « spot ») et des cordons de poudres projetées (expériences « mono-trait ») ont été réalisées puis observées afin d'étudier les phénomènes de déformation et de fragmentation des particules de poudre adhérentes. En parallèle, une simulation de l'impact de particule est envisagée. Pour ce faire, des premiers essais de déformation in situ au MEB en condition de vitesse de déformation basse (10^{-2} s^{-1}) sur une poudre de zircone (3Y-TZP) en coupe transversale (nano-indentation « flatpunch » et compression sur micro-piliers) ont été réalisés pour identifier un premier modèle de Drücker-Prager adapté à une particule de céramique poreuse.