



HAL
open science

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le recyclage des électrodes positives de type NMC contenues dans les batteries lithium-ion usagées

Wen Xuan

► **To cite this version:**

Wen Xuan. Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le recyclage des électrodes positives de type NMC contenues dans les batteries lithium-ion usagées. Génie chimique. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0074 . tel-03796693v2

HAL Id: tel-03796693

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03796693v2>

Submitted on 25 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention : GÉOSCIENCES

par **Wen XUAN**

Sous la direction d'Alexandre CHAGNES

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le recyclage des électrodes positives de type NMC contenues dans les batteries lithium-ion usagées

le 30 juin 2022

Directeur de thèse :	M. Alexandre Chagnes	Professeur des Universités, Laboratoire Georessources, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	Mme. Juliette Sirieix-Plenet	Maîtresse de Conférences, Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université, Paris
	M. Laurent Cassayre	Directeur de Recherche, Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, Toulouse
Examineurs :	M. Baptiste Laubie	Maître de Conférences, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Université de Lorraine, Nancy
	Mme. Kerstin Forsberg	Professeure des Universités, Resursätvervining, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm
	M. Denis Beltrami	Ingénieur de Recherche, Département Hydrométallurgie, ERAMET IDEAS, Trappes
Membres invités :	M. Gérard Cote	Professeur Émérite, Chimie-ParisTech, Université Paris Sciences et Lettres, Paris
	M. Olivier Durupthy	Professeur des Universités, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université, Paris

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été très courtes parce que ce sont des années intensives du travail et de bonheur, grâce à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer sur mon chemin.

En premier lieu, je remercie Madame Juliette Sirieix-Plenet, Monsieur Laurent Cassayre, Monsieur Baptiste Laubie, Madame Kerstin Forsberg, Monsieur Denis Beltrami, Monsieur Gérard Cote et Monsieur Olivier Durupthy d'avoir montré un intérêt pour mon sujet de thèse et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens à remercier Professeur Alexandre Chagnes pour m'avoir accepté en thèse et pour m'avoir soutenu à chaque petite étape. Grâce à sa confiance, j'ai pu m'adapter rapidement à la vie du laboratoire et trouver mon propre rythme de travail. Nos discussions ont toujours été motivantes et fructueuses. Ses instructions m'ont permis de partir sur la bonne voie avec toutes les ressources nécessaires dès le début de cette thèse. Sa bienveillance m'a poussé à aller plus loin. Grâce à sa pédagogie, j'ai pu explorer une nouvelle facette de la métallurgie extractive, et lever de nombreux obstacles, que ce soit pour la partie expérimentale, pour le calcul numérique ou pour la rédaction.

Mes travaux de thèse ne seraient pas ce qu'ils sont aujourd'hui sans l'appui de tous les membres du laboratoire, en particulier Monsieur Lev Filippov, Madame Inna Filippova et Monsieur Ndue Kanari. Je suis heureux de la présence des autres doctorants qui ont vécu une partie de leurs thèses avec moi au même bâtiment : Lucas, Yann, Claire, Klaydison, Allen Yushark, Abdoul, Rima, Bastien, Chloé et Adèle. Les échanges entre les doctorants m'ont toujours été un soutien. Parmi eux, je remercie particulièrement Lucas qui m'a accueilli et qui était toujours présent quand je me formais au MP-AES, l'outil analytique clé de cette thèse. Merci aux post-docs qui ont généreusement partagé leurs savoir-faire : Soumaya, Hatem, Rodolfo, Bilel, Neymayer et Amany. Merci également aux stagiaires qui ont passé

Remerciements

de longues journées avec moi au laboratoire : Antônio et Chloé, ils ont contribué à ce travail de thèse. Je remercie les autres stagiaires avec qui nous avons passé de bons moments à Steval : Gaëlle, Juliette, Carlos, Anna, Alexandre, Aliza et Luciana. Je suis très reconnaissant aux autres personnes de l'équipe : Pabla, Pierrick, Éric, Frédéric, Robert, Olga, Alexandra, Delphine et Catherine, parce que leurs supports techniques quotidiens sont indispensables, et aussi parce qu'ils ont passé beaucoup de temps à créer une ambiance conviviale au sein de l'équipe. Les repas dans la halle, les décorations du bureau et les pauses-café vont sûrement me manquer.

Je remercie les membres du projet ANR MiRelib avec qui j'ai échangé en détail durant cette thèse : Monsieur Olivier Durupthy, Madame Stéphanie Ognier, Monsieur Simeon Cavadias et Mélissa Richard. Les discussions qu'on a eues dans les revues de projet m'ont toujours aidé à progresser. C'est très encourageant de travailler dans un projet où deux thèses sont connectées. Je ne peux pas oublier les longues discussions avec Madame Clothilde Boulanger et Monsieur Baptiste Laubie, membres de mon comité de suivi, qui ont apporté de bons conseils scientifiques et administratifs aux moments clés de ma thèse mais aussi pour en prévision de ma future carrière.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé à réaliser une partie du travail analytique. L'analyse granulométrique des particules a été réalisée par Frédéric Diot. Jérôme Marin m'a aidé à doser les ions chlorure en solution, et il a vérifié une bonne partie de mes analyses. La diffraction des rayons-X a été faite par Renaud Gley et Xiong Xiao. La microscopie électronique à balayage a été faite avec l'aide de Lise Salsi et Richard T. Olsson. Je me suis beaucoup inspiré de mes échanges avec eux, notamment les discussions avec Jérôme pour améliorer mes méthodes.

Je tiens à remercier tout particulièrement Professeur Kerstin Forsberg qui m'a accueilli dans son laboratoire à KTH pour un séjour estival où j'ai pu apprendre beaucoup de choses sur les opérations de précipitation. Elle m'a transmis

beaucoup de connaissances scientifiques avec grande patience et m'a montré un nouveau mode de vie professionnelle. Je remercie vivement Professeur Richard T. Olsson et Dr. Xiong Xiao qui m'ont donné beaucoup de nouvelles idées et qui m'ont aidé à faire certaines analyses à KTH. Je remercie aussi les membres du laboratoire, Edward, Meher, Chunyan, Yiqian, Tzu-En, Elise et Saiman pour leurs astuces techniques et pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Je remercie sincèrement Professeur Anne-Sylvie André-Mayer et Professeur Judith Sausse pour m'avoir accepté respectivement au laboratoire GéoRessources, et comme enseignant-vacataire à l'ENSG durant cette thèse, Monsieur Philippe Marion et Frédéric Diot pour leur aide à préparer les cours, et les étudiants de l'ENSG et d'Emerald pour leurs bonnes participations aux enseignements que je dispensais. Les échanges avec les géologues sont toujours passionnants. Je pense à mes collègues de GéoRessources et membres de l'association SGA, Monsieur Jean Cauzid, Célestine, Alix, Margarita, Clémentine, Émeline et Martin, qui ont passé beaucoup de temps à m'apprendre quelques notions de géologie.

Cette liste risque d'être très longue. De plus, il y a beaucoup de personnes qui m'ont soutenu mais je ne les connais que par leur visage. Un geste d'amabilité à la bibliothèque, un sourire à la cantine, ou un petit mot bienveillant au sport parfois suffit pour surmonter les difficultés techniques ou psychologiques. Je souhaiterais dédier cette thèse au 10^{ème} anniversaire de mon université (2012-2022) qui apporte beaucoup de possibilités à ses étudiants pour que chacun d'entre nous puisse bénéficier les différentes ressources dans tous les campus en Lorraine pour se former, se rencontrer et pour apprécier la vie universitaire.

Pour finir, je pense à ma famille, à mes amis et à Monsieur Armando Corrêa de Araújo, expert en traitement de minerai, qui m'a toujours encouragé à faire une thèse et qui nous a quitté le 16 décembre 2021.

Communications

PUBLICATIONS

- 1, Xuan, W.; Chagnes, A.; Xiao, X.; Olsson, R.; Forsberg, K. Antisolvent Precipitation for Metal Recovery from Citric Acid Solution in Recycling of NMC Cathode Materials. *Metals (Basel)* **2022**, *12*, 607-, doi:[10.3390/met12040607](https://doi.org/10.3390/met12040607).
- 2, Xuan, W.; de Souza Braga, A.; Chagnes, A. Development of a Novel Solvent Extraction Process to Recover Cobalt, Nickel, Manganese, and Lithium from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS sustainable chemistry & engineering* **2022**, *10*, 582–593, doi:[10.1021/acssuschemeng.1c07109](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07109).
- 3, Xuan, W.; de Souza Braga, A.; Korbel, C.; Chagnes, A. New Insights in the Leaching Kinetics of Cathodic Materials in Acidic Chloride Media for Lithium-Ion Battery Recycling. *Hydrometallurgy* **2021**, *204*, 105705-, doi:[10.1016/j.hydromet.2021.105705](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105705).
- 4, Xuan, W.; Otsuki, A.; Chagnes, A. Investigation of the Leaching Mechanism of NMC 811 (LiNiMnCoO) by Hydrochloric Acid for Recycling Lithium Ion Battery Cathodes. *RSC advances* **2019**, *9*, 38612–38618, doi:[10.1039/c9ra06686a](https://doi.org/10.1039/c9ra06686a).

COMMUNICATIONS ORALES

- 1, Wen Xuan, Séminaire de l'École Doctorale SIRENA, 26 mars 2021 (Vandoeuvre-lès-Nancy, France), “*Investigation of the leaching mechanism of NMC811 (LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂) by hydrochloric acid for recycling lithium-ion battery cathodes*”.
- 2, Wen Xuan, Alexandre Chagnes, 241st ECS Meeting, 29 Mai - 2 Juin 2022 (Vancouver, Canada), “*Acidic chloride leaching of NMC cathodes combined with solvent extraction for the production of value metals from spent lithium-ion battery*”.

Remerciements

3, Wen Xuan, Conseil Scientifique et Industriel (CSI) du Carnot Ic el, 9 juin 2022 (Bar-le-duc, France), « *Les batteries lithium-ion et leur recyclage* ».

4, Wen Xuan, Alexandre Chagnes, International Solvent Extraction Conference, 26-30 Septembre 2022 (Göteborg, Suède), “*Recovery of nickel, manganese and cobalt from NMC cathode of lithium ion batteries by a hydrometallurgical process in acid chloride media*”.

Liste des abréviations

Alamine® 336	Tri- <i>n</i> -octyl/decyl amine
Aliquat® 336TG	Chlorure de méthyltrioctyl/décylammonium
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
Cyanex® 272	Acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)-phosphinique
Cyanex® 301	Acide bis (2,4,4-triméthylpentyl)-dithiophosphinique
Cyanex® 302	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)-monothiophosphinique
Cyanex® 936	Mélange de composés organophosphorés
DEHPA	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
DRX	Diffraction des rayons X
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ICP-OES	Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif
LCO	LiCoO ₂
D2EHPA	Acide bis(2-éthyl-hexyl) phosphorique
LIB	Batterie Li-Ion
LFP	LiFePO ₄
LMO	LiMn ₂ O ₄
LNMO	LiNi _x Mn _(2-x) O ₄
LNO	LiNiO ₂
LTO	Oxyde de titane lithié
MP-AES	Spectromètre d'émission atomique par plasma micro-ondes
MIBC	Méthylisobutylcétone
MTOAC	Chlorure de méthyltrioctylammonium
NiMH	Accumulateur nickel-hydrure métallique
NMC	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂
O/A	Rapport des volumes entre la phase organique et la phase aqueuse
PC88A	Acide 2-éthylhexyl-phosphonique et ester mono-2-éthylhexyl
PEHD	Polyéthylène haute densité

Liste des abréviations

PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RE	Rendement d'extraction
RL	Rendement de lixiviation
RP	Rendement de précipitation
S/F	Rapport des débits entre la phase organique et la phase aqueuse
S/L	Rapport de solide en suspension dans le liquide

Table des matières

Remerciements	1
Communications.....	5
Liste des abréviations.....	7
Introduction générale.....	13
Chapitre I. Les batteries lithium-ion et leur recyclage.....	15
1. La place des batteries dans la transition énergétique.....	17
2. Généralités sur les batteries.....	18
2.1. Les batteries au plomb-acide	19
2.2. Les batteries nickel-cadmium.....	20
2.3. Les batteries nickel métal-hydrure	21
3. Les batteries lithium-ion	21
3.1. Principe de fonctionnement.....	22
3.2. Les électrodes positives	23
3.3. Les électrodes négatives	27
3.4. Électrolytes et séparateurs	29
4. Les enjeux du recyclage des batteries Li-ion.....	30
4.1. Le risque pour la sécurité et l'environnement	30
4.2. Le marché des batteries	31
4.3. Approvisionnement en métaux pour la production de batteries lithium-ion.....	32
5. Réglementation et recyclage en Europe.....	34
6. Les principes du recyclage	37
6.1. Préparation des batteries lithium-ion usagées.....	38
6.2. Séparations physiques ou physico-chimiques	39
6.3. Métallurgie extractive.....	41
6.4. Exemples de procédés industriels.....	44
7. Conclusion	50
Chapitre II. Lixiviation de matériaux d'électrodes positives	53
1. État de l'art sur la lixiviation des matériaux d'électrodes positives.	55

2. Étude expérimentale des équilibres de dissolution de NMC811 par l'acide chlorhydrique	59
2.1. Expérience.....	59
2.2. Proposition d'un mécanisme	63
2.3. Validation du mécanisme.....	65
2.4. Bilan.....	72
3. Cinétique de lixiviation appliquée à d'autres types de NMC.....	72
3.1. Résultats expérimentaux	73
3.2. Modèle basé sur la consommation de chlorure	74
3.3. Modèle à cœur rétrécissant (Shrinking Core Model)	79
3.4. Modèle du premier ordre.....	90
3.5. Effet de la température et le temps de séjour	92
4. Conclusion	98
Chapitre III. Séparation des métaux par extraction liquide-liquide.....	101
1. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	103
2. Séparation lithium-nickel-manganèse-cobalt par l'extraction liquide-liquide	106
3. Physico-chimie de l'extraction de métaux en milieu chlorure par les amines. 108	
3.1. Extractant	109
3.2. Diluant.....	111
3.3. Modificateur de phase	112
4. Conditions expérimentales de départ.....	113
4.1. Phase aqueuse	113
4.2. Phase organique	115
5. Extraction liquide-liquide du Co(II) et du Mn(II)	116
5.1. Extraction du Co(II)	116
5.2. Extraction du Mn(II)	125
5.3. Séparation Ni(II)-Li(I)	128
6. Proposition d'un schéma de procédé.....	131
Chapitre IV. Précipitation par anti-solvant	135
1. Aspects théoriques	137
1.1. La sursaturation.....	137
1.2. Nucléation	142
1.3. Croissance	144

2. Résultats et discussions	145
2.1. Méthodologie.....	147
2.2. Précipitation sur des S	150
2.3. Précipitation à partir du jus de lixiviation de NMC111	156
3. Conclusion	161
Conclusion générale	163
Annexes	167
1. Partie expérimentale.....	169
1.1. Lixiviation des matériaux d'électrode positive (Chapitre II).....	169
1.2. Séparation des métaux par extraction liquide-liquide (Chapitre III)	174
1.3. Précipitation par anti-solvant (Chapitre IV)	176
2. Résultats	179
2.1. Chapitre II. Lixiviation des matériaux d'électrode positive	179
2.2. Chapitre IV. Précipitation par anti-solvant	199
Références bibliographiques	203
Résumé de la thèse.....	217

Introduction générale

La transition énergétique repose sur la substitution à plus ou moins long terme de l'énergie fossile par des sources d'énergie dites intermittentes qui nécessitent le développement de systèmes de stockage de l'énergie performants comme les batteries lithium-ion. Le développement des équipements électroniques sans fils comme les ordinateurs et les téléphones portables, et surtout la place centrale des batteries lithium-ion dans la mobilité électrique ont pour conséquence une croissance exponentielle de la production de ces batteries depuis les années 1990.

Une grande partie des batteries lithium-ion des véhicules électriques se trouveront sur le marché du recyclage dans une dizaine d'année. Ces déchets sont potentiellement dangereux pour l'Homme et pour l'environnement et elles sont constituées d'éléments stratégiques comme le lithium et le cobalt. En plus d'avoir de la valeur, les métaux présents dans les batteries (mais aussi le graphite) sont en effet sujets à de fortes tensions sur le marché selon la situation géopolitique pouvant conduire à des risques majeurs d'approvisionnement.

Plusieurs procédés de recyclage existent aujourd'hui. La plupart d'entre eux reposent aujourd'hui sur la pyrométallurgie qui ne permet pas de récupérer tous les métaux et qui consomme beaucoup d'énergie. Les procédés hydrométallurgiques ont énormément de potentiels pour extraire et séparer les métaux contenus dans les batteries lithium-ion mais ceux-ci sont encore peu mis en œuvre à l'échelle industrielle même si de nombreux projets ont récemment vu le jour. Toutes les lignes de recyclage sont encore à petite échelle par rapport à la quantité de batteries usagées générées.

C'est dans ce contexte que le projet MiReLIB, dans lequel cette thèse s'inscrit, a été financé par l'ANR. Il a pour objectif de développer un nouveau procédé hydrométallurgique pour récupérer les métaux contenus dans les électrodes positives des batteries lithium-ion. Ce procédé vise à réduire le temps, l'énergie, le volume de solvant et la production de déchets en combinant les opérations de lixiviation et d'extraction liquide-liquide des ions métalliques en une seule étape au sein d'un système biphasique millifluidique assisté par micro-ondes. Ce projet est porté par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, en collaboration avec l'Institut de Recherche de Chimie Paris et le Laboratoire GéoRessources. Le présent travail de thèse s'inscrit dans ce projet et a pour but de

développer un schéma de procédé incluant des opérations de lixiviation et d'extraction liquide-liquide qui pourraient être intégrées dans le système millifluidique développé par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, en collaboration avec l'Institut de Recherche de Chimie Paris.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés d'extraction et de séparation en milieu chlorure du cobalt (Co), du nickel (Ni), du manganèse (Mn) et du lithium (Li) contenus dans des matériaux d'électrodes positives NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) de batteries lithium-ion, et d'intégrer les opérations unitaires étudiées (lixiviation, extraction liquide-liquide et précipitation) dans un schéma de procédé.

La première partie de ce manuscrit de thèse apporte toutes les informations nécessaires au lecteur pour comprendre les enjeux sociétaux, économiques et techniques associés au recyclage des batteries lithium-ion. En particulier, ce chapitre s'attarde à décrire de façon détaillée la technologie lithium-ion, et les différentes opérations unitaires qui sont mises en œuvre dans ce travail de thèse.

La deuxième partie de ce manuscrit concerne l'optimisation des conditions expérimentales pour lixivier efficacement les matériaux d'électrodes de type NMC par de l'acide chlorhydrique. L'ensemble des données recueillies au cours de cette étude a permis notamment de proposer un mécanisme réactionnel de lixiviation et d'appliquer des modèles cinétiques décrivant parfaitement la lixiviation.

Dans la troisième partie du manuscrit, nous avons développé la stratégie à mettre en œuvre pour extraire sélectivement les différents métaux contenus dans le jus de lixiviation produit dans la seconde partie de cette thèse. Les conditions opératoires d'extraction, de dés extraction et de précipitation ont également été optimisées.

La dernière partie de ce travail de thèse s'attache à explorer une nouvelle voie : la précipitation par anti-solvant. Cette méthode pourrait faciliter la précipitation et réduire la consommation des réactifs et/ou d'énergie, parce qu'au lieu de précipiter les métaux par l'ajout de réactifs et/ou par l'évaporation du solvant, elle nécessite uniquement l'ajout d'un solvant organique comme l'acétone ou l'éthanol.

Enfin, l'ensemble de ces travaux permet de proposer un schéma de procédé global et cohérent permettant d'extraire et de séparer le cobalt, le nickel, le manganèse et le lithium quelle que soit la stœchiométrie des électrodes NMC à recycler.

Chapitre I. Les batteries lithium-ion et leur recyclage

1. La place des batteries dans la transition énergétique

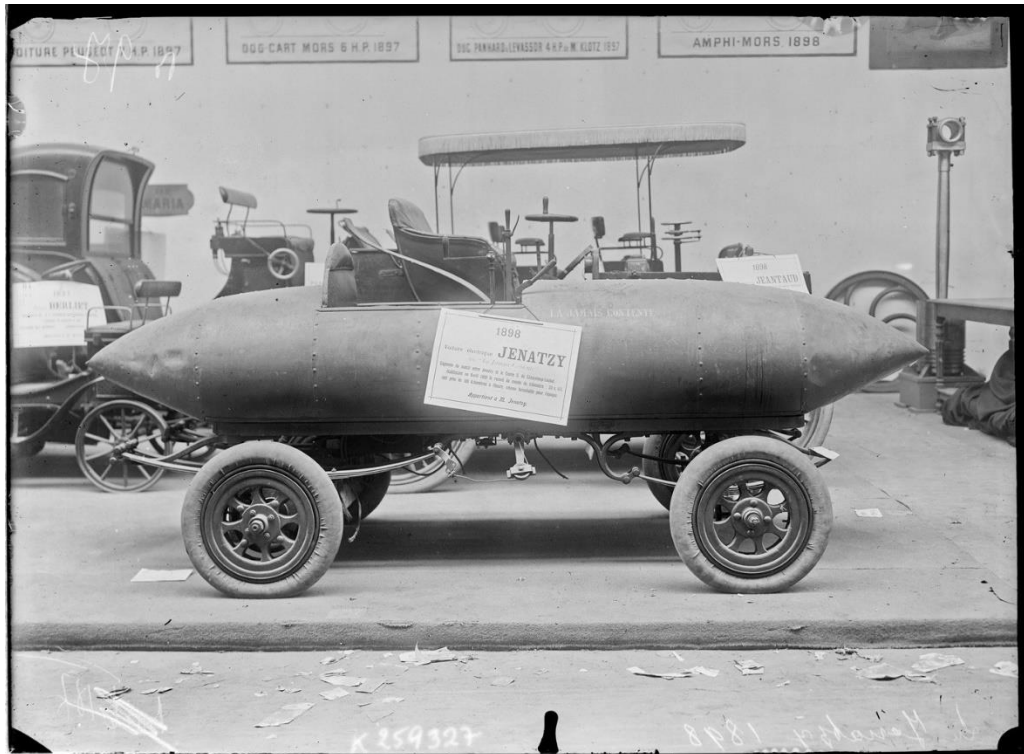
La transition énergétique est considérée comme la troisième révolution industrielle par Rifkin [1]. La précédente révolution industrielle fondée sur les énergies fossiles va laisser sa place dans les années à venir à une nouvelle révolution dans laquelle les métaux auront une place centrale : la révolution énergétique vers un avenir énergétique propre où les besoins énergétiques pourront être couverts en ajustant au mieux les besoins, la production et la quantité d'énergie stockée disponible. Le stockage réversible de l'énergie est crucial du fait du caractère intermittent de la plupart des énergies renouvelables sur lesquelles reposera la révolution énergétique. L'énergie peut être stockée sous forme d'énergie mécanique (libération d'eau stockée en hauteur dans des barrages afin de récupérer l'énergie potentielle emmagasinée), ou encore sous forme d'énergie chimique (pile à combustible, batterie). Actuellement, le stockage électrochimique de l'énergie par les batteries est le plus répandu avec le marché de la mobilité électronique (téléphonie mobile, informatique portable), et celui des véhicules électriques dont la croissance est indéniable pour les prochaines décennies.

La mobilité électrique est en effet très soutenue depuis quelques années et va continuer de se développer fortement dans les décennies à venir parce qu'elle répond à plusieurs enjeux [2] :

- La raréfaction prévisible des hydrocarbures et l'augmentation des coûts de production ;
- La lutte contre les nuisances des véhicules thermiques traditionnels, telles que la pollution atmosphérique ou le bruit ;
- La réduction des gaz à effet de serre ;
- Le développement de nouveaux services de mobilités, tel que les véhicules en libre-service ou partagés.

La batterie est un élément clé dans les véhicules électriques car c'est elle qui fixe l'autonomie du véhicule électrique, sa durée de vie et son impact environnemental. Même si la communication sur le véhicule électrique est relativement récente, les premiers modèles de véhicules électriques ont été exposés il y a bien longtemps, notamment durant le salon des Tuileries en 1899 à côté des moteurs à vapeur, et des moteurs thermiques [3]. La **Figure I-1** illustre la dite « Jamais contente » de Camille Jenatzy capable de rouler à

100 km/h [4]. Cette voiture électrique est chargée de 750 kg de carrosserie et de 750 kg d'une batterie composée de 100 éléments d'accumulateurs Fulmen au Pb de 2 V.



Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

Figure I-1 : La Jenatzy 1898 dite « La Jamais Contente » [5].

Mais il faut attendre la fin du XX^{ème} siècle pour voir émerger des véhicules électriques grâce aux progrès réalisés dans le développement des moteurs électriques (fonctionnant avec des aimants permanents à base de terres-rares) et des équipements de stockage de l'énergie (principalement les batteries Lithium-ion (LIB), et moins largement aujourd'hui les piles à combustible).

2. Généralités sur les batteries

Les batteries reposent sur la conversion réversible de l'énergie électrique en énergie chimique et son stockage permettant de réaliser des cycles de charge et de décharge contrairement aux piles qui sont chargées et ne peuvent être déchargées qu'une seule fois [6].

Alessandro Volta (1745-1827) est connu pour ses travaux sur l'électricité, et notamment ceux qui ont conduit à fabriquer la première pile voltaïque. Pour cela, il conçut une colonne (pila en latin) de 1,5 m constituée de nombreux couples de disques de Zn et de Cu. Volta

présenta sa pile à Napoléon Bonaparte en 1801 devant l'Institut de France. En 1881, l'unité de tension électrique devint le Volt, en hommage au savant [7].

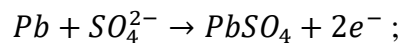
En 1859, Gaston Planté (1834-1889) inventa le premier accumulateur au plomb-acide [8]. Depuis son apparition, plusieurs modifications lui ont été apportées. De nombreux types de batteries rechargeables sont commercialisées depuis. Cette partie présente les différentes batteries qui ont été développées au cours des siècles.

2.1. Les batteries au plomb-acide

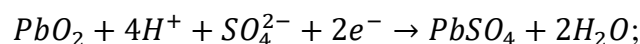
À partir des années 1850, le physicien Gaston Planté travailla sur l'électrolyse de l'eau en milieu acide. En remplaçant le platine par des électrodes en Pb, il observa l'apparition d'un courant qu'il attribua à la décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène (principe de la pile à combustible) et à l'oxydation de la surface de l'électrode. Planté avait en fait inventé un nouveau type de piles capable de se recharger. Il le nomma « pile secondaire ». Ce fut le premier modèle d'accumulateur au Pb-acide. Cet accumulateur est devenu l'acteur majeur dans le stockage de l'énergie pour les véhicules thermiques.

Dans un accumulateur au Pb-acide, l'électrode positive est constituée de dioxyde de plomb (PbO_2), l'électrode négative est une électrode en Pb métallique et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) joue le rôle d'électrolyte.

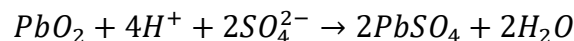
Lors de la décharge, le Pb est oxydé en sulfate de plomb à l'électrode négative :



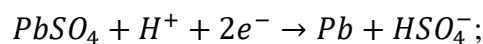
tandis que le dioxyde de plomb est réduit en sulfate de plomb ($PbSO_4$) à l'électrode positive :



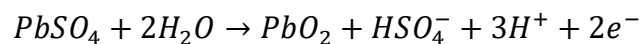
La réaction globale de la décharge peut donc s'écrire ainsi :



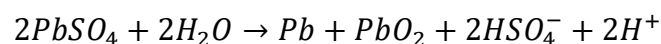
Lors de la charge, le sulfate de plomb de l'électrode négative est réduit en Pb :



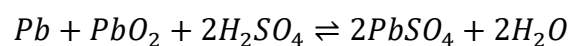
tandis que le sulfate de plomb de l'électrode positive est oxydé en dioxyde de plomb :



La réaction globale de la charge s'écrit ainsi :



Finalement, l'équation globale de ces deux réactions réversibles peut s'écrire :

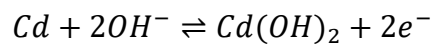


Les batteries Pb-acide ont une bonne cyclabilité, une puissance massique élevée par rapport à ce qui existait à l'époque (200 W kg^{-1}), et les ressources nécessaires à leur fabrication sont facilement accessibles. Ces batteries permettent d'atteindre des charges rapides et leur coût de production reste peu élevé. Cette technologie est également recyclée à plus de 95 % dans le monde. En revanche, la densité d'énergie massique est limitée (35 Wh kg^{-1}), la puissance dépend de l'état de la charge et les performances aux basses températures (inférieures à $-10 \text{ }^\circ\text{C}$) sont modérées [9].

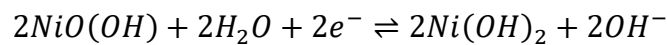
2.2. Les batteries nickel-cadmium

Les batteries Ni-Cd ont été inventées par Waldemar Jungner (1869-1924) et Thomas Alva Edison (1847-1931) aux alentours de 1890 justement pour stocker de l'énergie pour les véhicules électriques. Ce furent les batteries rechargeables les plus utilisées après les batteries Pb-acide. Elles possèdent une électrode négative en Cd (Jungner) ou en Fe (Edison) et une électrode positive en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH). Un électrolyte alcalin d'hydroxyde de potassium (KOH) est utilisé pour assurer la conduction du courant entre l'électrode négative et l'électrode positive [10].

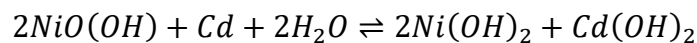
La réaction suivante a lieu à l'électrode négative :



La réaction à l'électrode positive est :



Ainsi, l'équation globale s'écrit :



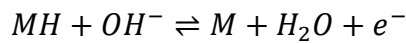
Ces batteries ont une cyclabilité élevée, elles peuvent fournir une puissance élevée même après une décharge partielle et de bonnes performances à basse température (inférieure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$). La recharge peut être rapide. En revanche, la charge à une température supérieure à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ est faible, il y a un effet mémoire et le coût est plus élevé que celui des batteries Pb-acide. La puissance massique atteint 175 W kg^{-1} et l'énergie massique est de 40 Wh kg^{-1} [9]. De plus, la toxicité du Cd rend aujourd'hui impossible l'utilisation de cette technologie qui a été remplacée par les batteries Ni métal-hydrure (NiMH) dans un premier temps, puis par les technologies Li-ion plus récemment.

2.3. Les batteries nickel métal-hydrure

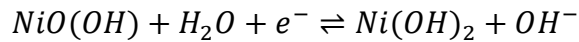
Les batteries Ni métal-hydrure (NiMH) ont eu beaucoup de succès sur le marché du portable. Par rapport à la technologie Ni-Cd, elles présentent un gain énergétique et l'avantage de ne pas utiliser de Cd.

Ces batteries se composent d'une électrode négative en alliage capable d'adsorber l'hydrogène pour former un hydrure métallique, d'une électrode positive en hydroxyde de nickel (NiOH)₂ et d'un électrolyte. En revanche, ces batteries ont une durée de vie plus faible que les batteries Ni-Cd.

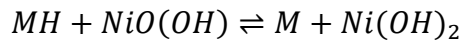
La réaction à l'électrode négative est l'oxydation réversible de l'hydrure métallique MH :



tandis que la réaction à l'électrode positive est :



L'équation globale peut ainsi s'écrire :



La puissance massique de ces batteries atteint 90 - 120 W kg⁻¹ et l'énergie massique est de 44 - 53 Wh kg⁻¹ [11].

3. Les batteries lithium-ion

Les batteries Pb-acide, Ni-Cd ou Ni métal-hydrure sont lourdes, coûteuses, peu durantes et elles possèdent une faible densité d'énergie. Depuis la fin du XX^{ème} siècle, les applications mobiles se tournent vers les batteries au Li, et plus particulièrement les batteries Li-ion (LIB). Le Li métallique est un des éléments les plus légers (6,94 g mol⁻¹), il a un potentiel d'oxydoréduction très négatif (-3,04 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH) et il possède une capacité spécifique théorique élevée (3 862 Ah kg⁻¹). Toutes ces propriétés lui permettent d'être un très bon candidat pour une utilisation comme électrode négative dans les batteries à très haute densité d'énergie [12].

Les accumulateurs à base de Li font partie des dispositifs électrochimiques les plus récents. Ils peuvent être classés en deux catégories actuellement : Li-métal et Li-ion. La principale différence entre la technologie Li-métal et la technologie Li-ion est la nature de l'électrode négative. Les batteries Li-métal utilisent du Li métallique tandis que les batteries Li-ion utilisent un matériau d'insertion.

Les technologies Li-métal et Li-ion posent d'importants problèmes de sécurité. L'utilisation du Li métallique en tant qu'électrode négative dans les accumulateurs est contrainte par la difficulté de maîtriser l'état de surface de l'électrode au cours des cycles de charge et de décharge. Il peut en effet se former des dendrites qui peuvent être responsables de courts-circuits résultant d'un contact entre l'électrode négative et l'électrode positive [13].

Dans LIB, la présence à la fois de matières combustibles (électrolyte organique liquide à base de carbonates d'alkyle) et d'électrodes positives hautement réactives (notamment à l'état déchargé) ainsi que les risques de formation de dendrites de Li métallique sur l'électrode de graphite en cas de dysfonctionnement sont responsables de risques d'incendies ou d'explosion [14]. Malgré tout, la technologie Li-ion occupe aujourd'hui la plus grande place sur le marché du fait de sa haute densité d'énergie compatible avec le développement des véhicules électriques [15].

3.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une LIB repose sur l'utilisation de matériaux d'électrodes qui peuvent insérer ou désinsérer des ions Li^+ de façon réversible. La **Figure I-2** illustre le fonctionnement général d'une LIB.

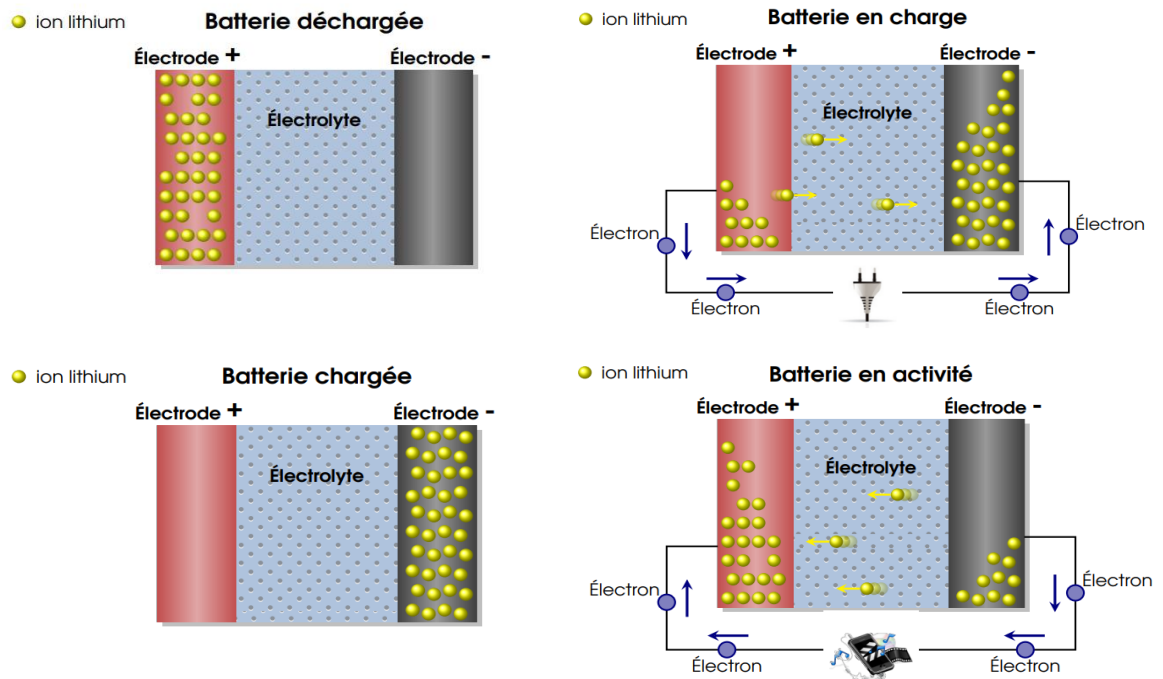
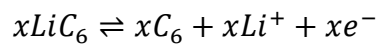


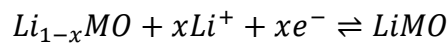
Figure I-2 : Fonctionnement général d'une batterie Li-ion [16].

L'accumulateur est fabriqué à l'état partiellement déchargé. Lors de la première charge, les ions Li^+ migrent de l'électrode positive vers l'électrode négative en graphite à travers l'électrolyte contenu dans le séparateur en polyéthylène/polypropylène. La LIB fonctionne sur l'échange réversible de l'ion Li^+ entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié noté LiMO (dioxyde de cobalt ou de manganèse lithié par exemple de formules LiCoO_2 et LiMn_2O_4) et une électrode négative en graphite comme le montre la **Figure I-2**.

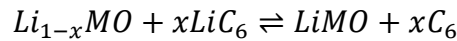
La réaction suivante a lieu à l'électrode négative :



La réaction à l'électrode positive est :



Ainsi, l'équation globale s'écrit :



3.2. Les électrodes positives

L'électrode positive est le composant le plus coûteux d'une batterie et les performances intrinsèques du matériau d'électrode positive conditionnent largement le comportement de la batterie.

Les matériaux d'électrodes positives commercialisées appartiennent à trois familles cristallographiques : les spinelles, les olivines et les oxydes lamellaires que nous allons brièvement décrire dans les parties qui suivent [17].

3.2.1 Matériaux à structure spinelle

Les matériaux d'électrode positive à structure spinelle ont été découverts dans les années 1980. On compte parmi eux LiMn_2O_4 (LMO) dont le Li peut être extrait chimiquement et électrochimiquement sans perturber la structure spinelle initiale du matériau [18]. Sans éléments coûteux ou toxiques, ce matériau peut atteindre une capacité spécifique théorique de 148 Ah kg^{-1} pour un potentiel de 4V vs. Li^+/Li . Toutefois, une perte progressive de capacité a systématiquement lieu et devient particulièrement rapide à partir de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Une stratégie pour y remédier est de diminuer la teneur en Mn^{3+} dans le spinelle en substituant une fraction du Mn^{3+} par un cation de valence inférieure ou égale à 3 et stable dans un environnement octaédrique [20]. Une autre stratégie est d'introduire un peu de Ni dans la structure spinelle pour atteindre une tension au voisinage de 5V vs. Li^+/Li ,

en particulier pour les spinelles « LNMO » de composition $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. La capacité théorique correspondant à l'oxydation de Ni(II) à 4,70 - 4,75 V vs. Li^+/Li pour le système redox $\text{LiNi}_{0,5}(\text{II})\text{Mn}_{1,5}(\text{IV})\text{O}_4 / \text{LiNi}_{0,5}(\text{IV})\text{Mn}_{1,5}(\text{IV})\text{O}_4$ est de $146,7 \text{ Ah kg}^{-1}$ et la densité d'énergie théorique est de 705 Wh kg^{-1} [21].

3.2.2 Matériaux de structure lamellaire

Les oxydes à structure lamellaire de formule générale LiMO_2 (M pouvant être un ou plusieurs élément(s) parmi Co, Ni, Mn et/ou Al) sont largement utilisés aujourd'hui. Ce matériau est constitué d'octaèdres de type MO_6 partageant des arrêtes et qui sont arrangées sous forme de feuillets. L'espace inter-feuillet est occupé par les ions Li qui peuvent diffuser dans le matériau grâce à la structure lamellaire [22].

LiCoO_2 (LCO) a été le matériau d'électrode positive commercialisé avec une électrode négative en graphite dans les premières LIB produites par Sony en 1991 [23]. Ce matériau a notamment été utilisé pour la fabrication des batteries de téléphones portables ou d'ordinateurs portables dans les années 1990 mais cette technologie est aujourd'hui systématiquement remplacée par des technologies plus récentes de type LiFePO_4 (LFP) ou NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$). Lorsque la batterie est déchargée, l'oxyde de cobalt est sous sa forme lithiée LiCoO_2 tandis qu'il est sous sa forme délithiée Li_xCoO_2 lorsque la batterie est chargée (x proche de 0,5) [6]. LiCoO_2 a une densité d'énergie élevée (110 Wh kg^{-1} [24]), une conductivité électrique suffisante, une tension élevée de 4.0 V vs. Li^+/Li et conduit à peu d'autodécharge. En revanche, ses performances se dégradent quand le taux de délithiation est supérieur à 50 %. Sa capacité théorique est de 274 mAh g^{-1} mais sa capacité réelle maximale est en fait de 165 mAh g^{-1} [25].

Au-delà des aspects de sécurité et de performance, le coût de production de cette électrode dépend fortement du prix du Co qui est un métal critique dont le marché est tendu. Ainsi, de nombreuses études se sont intéressées à substituer le Co par Ni, Mn, ou Al. Par exemple, l'électrode LiNiO_2 (LNO) s'avérait être une alternative intéressante à LCO parce que le Ni coûte moins cher que le Co et que sa capacité théorique élevée de 274 Ah kg^{-1} est utilisable dans une plage raisonnable de potentiels compris entre 2,6 et 4,2 V vs. Li^+/Li [26]. Cependant, la cyclabilité de cette électrode est moins bonne que LCO, notamment à cause de transformation de phases en cours de cyclage [27]. LiMnO_2 a aussi été considéré comme un matériau potentiellement intéressant pour les LIB du fait de sa capacité élevée qui est de 285 Ah kg^{-1} mais aussi parce que Mn coûte moins cher que Co ou Ni [28]. Là encore, le

changement de phase au cours du cyclage de LiMnO_2 en LiMn_2O_4 est responsable d'une réduction de la cyclabilité de l'électrode [27], [29].

Plus récemment, les matériaux d'électrodes mixtes de type $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ (NMC) ont été découverts. Ces matériaux sont aujourd'hui largement utilisés dans les LIB pour de nombreuses applications comme les ordinateurs portables ou le véhicule électrique, comme c'est le cas pour les véhicules électriques produits par Nissan, Toyota, Mitsubishi et Honda [22]. Les électrodes de type NMC ont en effet une densité d'énergie et une cyclabilité supérieure à celle obtenue pour LCO tout en ayant un coût de production inférieur.

Les matériaux d'électrode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (couramment appelé « NMC111 ») ont été mis sur le marché en 2001. Depuis plusieurs années, les producteurs de NMC cherchent à réduire la teneur en Co et à augmenter celle en Ni. En augmentant la quantité de Ni, il devient possible de désinsérer et de réinsérer des quantités plus importantes de Li. On observe ainsi que les matériaux d'électrode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) sont de plus en plus présents sur le marché et ont tendance à remplacer le NMC111.

Il est généralement considéré que dans les électrodes NMC, le Mn permet d'améliorer la sécurité et le cycle de vie, le Co stabilise la structure lamellaire et améliore la capacité de la batterie, le Ni, en tant qu'élément actif principal ($\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{4+}$), apporte une densité énergétique élevée mais réduit la stabilité thermique du matériau [30]. La **Figure I-3** montre qu'il est nécessaire de trouver un bon compromis entre les performances électrochimiques du matériau d'électrode et sa stabilité thermique qui est gage de sécurité.

Les matériaux $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) sont d'autres oxydes lamellaires qui sont utilisés comme matériaux d'électrodes positives pour les LIB qui équipent les outils portatifs. Ils sont également intégrés dans les batteries de certains véhicules électriques comme Tesla. Ce matériau peut atteindre des capacités proches de 200 Ah kg^{-1} . Dans ces matériaux, l'Al permet d'améliorer la stabilité. Il y a aussi une tendance à augmenter la teneur en Ni dans les nouvelles générations d'électrode de type NCA.

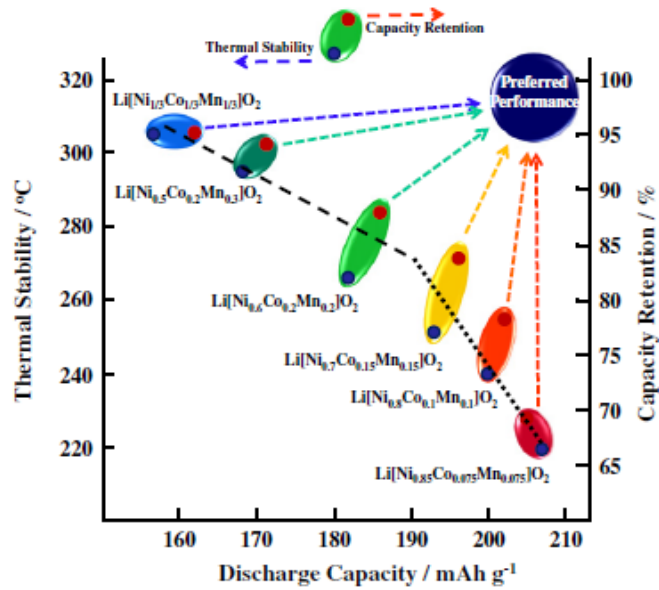


Figure I-3 : Relation entre la stabilité thermique, la cyclabilité et la capacité des électrodes pour différents types de NMC [31].

3.2.3 Matériaux de structure olivine

Les oxydes lamellaires tels que LCO et NMC ont une stabilité limitée. À une température élevée de l'ordre de 200 °C ou lors de la surcharge d'un accumulateur, ces oxydes sont susceptibles de libérer de l'oxygène dans l'électrolyte qui peut être responsable de l'emballement thermique de la batterie.

Le matériau LiFePO₄ (LFP), de structure olivine, est intéressant du fait de sa très bonne stabilité thermique, de son faible coût de production, et aussi parce qu'il ne contient pas d'élément a priori toxique. Le matériau LFP contient un groupement phosphate (PO₄)³⁻ constitué de liaisons covalentes P-O très stables qui ne libère pas d'oxygène y compris à haute température [32]. L'électrode LFP peut également être chargée et déchargée rapidement. Sa demande est de plus en plus forte pour des applications de type bus électriques, vélos électriques et les appareils électroportatifs, dont l'offre et la demande proviennent majoritairement de Chine.

Le plus grand inconvénient du matériau LFP est sa densité d'énergie limitée. Les batteries utilisant des électrodes positives de type LFP ont en effet une densité d'énergie de l'ordre de 120 Wh kg⁻¹ qui est deux fois plus faible que celle des batteries utilisant des oxydes lamellaires de type NMC.

La **Figure I-4** montre la production annuelle des matériaux d'électrodes positives entre 2000 et aujourd'hui, et prédites jusqu'en 2030. La production augmente d'une manière

exponentielle. La proportion de NMC est de plus en plus importante. Selon Avicenne Energy (2019), 350 000 tonnes de matériaux d'électrodes positives ont été produits en 2018 dont 41% sont de type NMC. Ces chiffres vont drastiquement augmenter en 2030 puisque 1,67 million de tonnes de matériaux d'électrodes positives seront produites en 2030 dont 87% seront de type NMC [33].

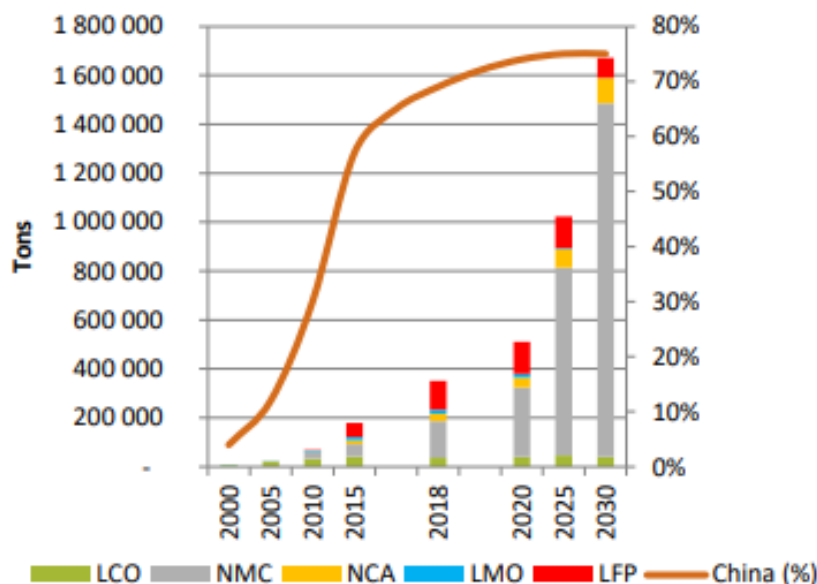


Figure 1-4 : Production des matériaux d'électrodes positives entre 2000 et 2030 [33].

3.3. Les électrodes négatives

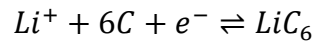
Actuellement les électrodes négatives représentent 12 % du coût total d'une LIB [34]. Envisagé dès 1973 par Armand en tant que matériau d'insertion du Li à l'anode [35], le graphite (naturel et artificiel) représente près de 90 % du marché mondial des matériaux d'électrode négative pour les LIB [33]. Les 10 % restant sont le carbone amorphe, les matériaux type silicium ou étain et le titanate de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Le potentiel doit être le plus proche possible de celui du couple Li^+/Li pour accroître la tension de fonctionnement des batteries, et la capacité spécifique doit être la plus élevée possible pour être en mesure de stocker le plus d'énergie possible [36]. Le graphite s'impose parce que son potentiel de travail est proche de 0 V vs. Li/Li^+ , et sa capacité spécifique théorique est élevée (372 Ah kg^{-1}), de plus il permet de cycliser sur de nombreux cycles sans perte notable de capacité. Les oxydes de titane lithiés (LTO) sont des alternatives au graphite, mais leurs potentiels sont plus élevés (1,5V vs. Li/Li^+) et leurs capacités sont plus faibles (50-165 Ah

kg⁻¹). Une autre alternative est le Li métallique qui a une capacité très élevée (3 860 Ah kg⁻¹) mais dont la cyclabilité pose problème actuellement [36].

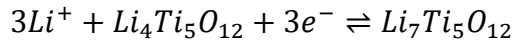
L'insertion du Li dans les matériaux d'électrode négative peut se produire selon trois mécanismes : l'intercalation, la conversion et la formation d'alliage :

Intercalation

Lors de l'intercalation des ions Li⁺, la structure cristalline du graphite est conservée mais le volume de la maille cristalline augmente et diminue d'environ 10 % lors des cycles de charge et de décharge [22]. La réaction d'intercalation pour le graphite s'écrit :



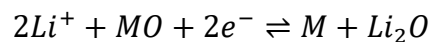
Quand il s'agit des matériaux de type LTO, la réaction d'intercalation est la suivante :



Les matériaux de type LTO possèdent une structure spinelle qui présente des tunnels permettant une diffusion rapide des ions Li⁺ dans le matériau même à des régimes de charge/décharge élevés. Au cours de l'insertion-désinsertion, il y a peu de dilatation ou de contraction. Quasiment aucune couche de passivation ne se forme à l'interface électrode/électrolyte, donc l'électrolyte ne se dégrade pas. Bien que les capacités des matériaux de type LTO soient plus faibles que celle du graphite, ces matériaux peuvent être une bonne alternative du fait de leur sécurité d'emploi et de leur cyclabilité [22].

Conversion

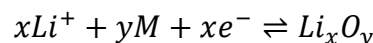
Lors de l'insertion du Li par conversion, la réaction est basée sur la réduction du centre métallique et la formation réversible d'oxyde, de phosphore, *etc.* La réaction de conversion dans le cas de l'oxyde est décrite ci-dessous :



Ces matériaux de conversion présentent des capacités spécifiques élevées entre 500 et 1 800 Ah kg⁻¹ qui peuvent permettre d'augmenter la densité d'énergie des cellules malgré un potentiel compris entre 0,5 et 1,5 V [22].

Formation d'alliage

Pour les matériaux d'électrode négative tels que Sn, Si, Ge ou Al, la réaction du Li avec ces métaux ou métalloïdes se traduit par la formation d'un alliage selon la réaction suivante :



Les alliages formés présentent de meilleures capacités massiques par rapport à celle du graphite. Par exemple, le silicium présente une capacité spécifique de 3 579 mAh g⁻¹ pour un potentiel de fonctionnement de 0,4 V vs. Li⁺/Li [22].

3.4. *Électrolytes et séparateurs*

L'électrolyte et le séparateur représentent respectivement 6 % et 7 % du coût total de la cellule élémentaire [33]. Les batteries Li-ion sont constituées d'électrolytes liquides contenus dans des séparateurs, de membranes gélifiées, d'électrolytes polymères et d'électrolytes céramiques ou composites [22]. Les membranes gélifiées, les électrolytes polymères et les électrolytes céramiques ou composites feront très vraisemblablement partie de la nouvelle génération d'accumulateurs dits « tout - solide » [12].

3.4.1 *Électrolytes liquides*

Un électrolyte pour batterie doit être à la fois conducteur ionique et isolant électrique. Les électrolytes pour les batteries Li-ion sont constitués d'un mélange de solvants organiques dipolaires aprotiques (mélange binaire ou ternaire constitué de carbonate d'éthylène, de carbonate de diméthyle, de carbonate de diéthyle, ou de carbonate de propylène dans lequel un sel de Li est dissout (classiquement l'hexafluorophosphate de lithium, LiPF₆). Le carbonate d'éthylène permet de former une couche de passivation de bonne qualité à la surface du graphite (SEI, *solid electrolyte interphase*) qui permet d'éviter l'exfoliation du graphite tout en permettant l'insertion du Li dans les feuillets de graphène [37]. L'hexafluorophosphate de lithium participe également à la formation de la couche de passivation par le biais de réactions complexes, et il permet aussi de passiver la surface du collecteur de courant en Al de l'électrode positive pour réduire sa corrosion [38].

3.4.2 *Séparateur*

Le séparateur est le substrat microporeux qui sépare physiquement les deux électrodes tout en assurant la conductivité ionique nécessaire au fonctionnement des batteries. Il doit présenter une bonne tenue mécanique et être inerte chimiquement et électrochimiquement [22]. Les séparateurs utilisés dans les LIB sont constitués soit de fines feuilles de polyéthylène ou de polypropylène, ou encore de plusieurs feuilles juxtaposées de polyéthylène et de polypropylène. En cas de dysfonctionnement de la batterie conduisant à une augmentation de la température anormale au-delà de 130 °C, les pores du polyéthylène s'obstruent, ce qui a pour conséquence de stopper le fonctionnement de la batterie, et

d'éviter dans certains cas l'emballement thermique de la batterie. Pour accroître la sécurité des LIB et réduire les risques d'emballement thermique, les fabricants ajoutent dans le séparateur de l'alumine, de la silice ou de l'aramide très résistants à haute température [22].

4. Les enjeux du recyclage des batteries Li-ion

Avec la transition énergétique et la nécessité de pouvoir stocker l'énergie produite de façon intermittente, et avec le développement des véhicules électriques, la production de LIB va augmenter de façon extrêmement rapide dans les années à venir. Il faudra donc être capable de faire face à une demande importante en matière première pour produire les LIB. Bien que le recyclage ne puisse jamais se substituer aux ressources primaires, recycler les LIB permettra de contribuer à l'approvisionnement en matières premières. La mise en œuvre d'une politique de recyclage des LIB sur un territoire contribue également à réduire la dépendance géopolitique en matériaux critiques. De manière générale, le recyclage est aussi un bon moyen de réduire le déséquilibre potentiel entre l'offre et la demande *via* la diversification de l'offre. L'activité du recyclage est aussi une source significative d'emplois locaux [39]. De plus, le recyclage des LIB permet de réduire les risques associés à ces objets dangereux. En effet, les LIB qui arriveront en fin de vie seront des déchets dangereux pouvant générer des pollutions ou des incendies si elles ne sont pas correctement mises en sécurité ou correctement entreposées.

4.1. *Le risque pour la sécurité et l'environnement*

De nombreux accidents causés par des LIB ont été signalés depuis leur mise sur le marché : explosion de batterie d'ordinateurs ou de téléphones portables, incendies de bus ou de voitures électriques, incendie dans des avions à cause de la surchauffe des batteries, *etc.* Les principales causes sont le court-circuit, la surchauffe ou encore le choc mécanique [40]. Les incidents peuvent aussi être causés par des batteries défectueuses lors de leur fabrication, des problèmes de stockage ou des problèmes au cours de la charge des batteries. Des fuites de l'électrolyte contenu dans les LIB ont également été rapportés générant des risques de pollutions. Le court-circuit ou une décharge trop rapide peut entraîner une surchauffe de la batterie pouvant aller jusqu'à l'emballement. Pendant l'emballement thermique, les batteries risquent alors de prendre feu et de dégager des gaz toxiques [41], [42].

De nombreux incendies liés à la présence de LIB dans des déchèterie ont été rapportés. La société Veolia a noté une augmentation de 38 % de ce type d'incidents depuis 2017 [43]. L'association « Environmental Services Association » estime qu'environ 250 incendies ont eu lieu dans les installations de traitement des déchets au Royaume-Uni à cause de la présence de petites LIB entre avril 2019 et mars 2020 [44]. Andreas Schwenter, président de la confédération allemande des recycleurs d'acier ou *Bundesvereinigung Deutscher Stahlrecycling-und Entsorgungsunternehmen e. V.* (BDSV), affirma en 2019 qu'il y a au moins une incendie par semaine dont 80 à 90 % sont causés par des batteries Li-ion [45].

4.2. Le marché des batteries

La capacité de stockage de l'énergie a été multipliée par plus de 8,5 en seulement 10 ans. En 2009, près de 25,6 GWh de capacité de stockage d'énergie par des LIB (équivalent à 134 000 tonnes de LIB) ont été mis sur le marché mondial. En 2019, il s'agissait d'environ 218 GWh (équivalent à plus de 1,2 million de tonnes de LIB), et on s'attend à ce que plus de 2 500 GWh (équivalent à plus de 12,7 millions de tonnes de LIB) soient sur le marché en 2030 [46].

La **Figure I-5** montre l'évolution de la répartition des différentes technologies de batteries entre 1990 et 2018. Les batteries au Pb-acide dominant encore le marché des accumulateurs aujourd'hui avec plus de 400 GWh en 2018. À partir des années 2010, la part des accumulateurs Li-ion a augmenté de manière significative du fait de la croissance du marché de la mobilité électronique d'abord, et de la croissance des véhicules électriques et hybrides ensuite. Avec les limitations progressives de l'utilisation du Pb et le développement des motorisations électriques, la part des accumulateurs Pb-acide devrait être dépassée très bientôt par celle des accumulateurs Li-ion.

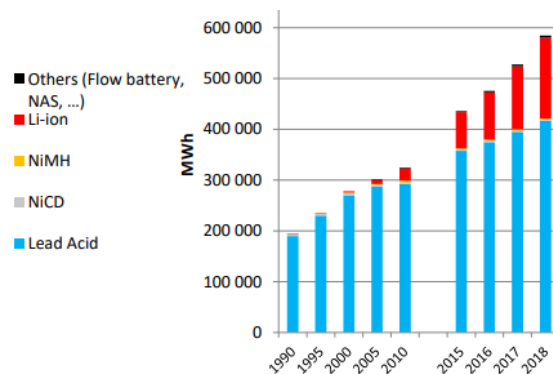


Figure I-5 : Puissances cumulées produites en fonction des technologies d'accumulateur (MWh) [33].

Le **Tableau I-1** montre l'estimation de la quantité des batteries Li-ion dans le monde selon le cycle de vie, le poids unitaire et le nombre d'unités produites annuellement. Cet inventaire comprend les batteries utilisées dans les équipements portables tels que des ordinateurs portables, des caméras, des appareils photographiques, des téléphones portables, des tablettes, ou dans les transports, essentiellement le véhicule électrique.

Le nombre d'unités de batteries usagées est sous-estimé parce que de plus en plus d'utilisateurs ont envie de changer de modèle avant que les batteries atteignent leur fin de vie. Il apparaît qu'il y aura une grande hétérogénéité dans les batteries à recycler car le nombre d'unités vendues est énorme et les technologies sont très variées.

Tableau I-1 : Inventaire des LIB mise sur le marché en 2016 [47].

Appareils	Durée de vie estimée (ans)	Poids de l'appareil (kg)	Part du poids de la batterie dans le poids total de l'appareil (%)	Nombre d'unités vendues	Quantité de batteries usagées (kt)
Téléphone portable	4,0	0,11–0,22	13,3–15,0	885 000 000	13-29
Caméra numérique	6,5	0,4–0,8	15–20	20 000 000	1-3
Véhicule électrique	9,0	1 200–2 500	15–30	487 000	88-365
Véhicule électrique hybride	9,0	1 200–2 000	5–15	286 000	17-86
Ordinateur portable	5,5	1,35–2,80	13,4–16,7	152 000 000	27-71
Smartphone	2,1	0,10–0,18	18–23	1 500 000 000	27-62
Tablette	5,1	0,4–0,7	7,7–15,0	182 000 000	6-19
Total				2 739 773 000	179-636

4.3. Approvisionnement en métaux pour la production de batteries lithium-ion

Le **Tableau I-2** indiquant la composition massique des LIB montre bien que les métaux stratégiques sont dans l'électrode positive. Parmi les éléments chimiques constituant une LIB, le Li et le Co sont en situation critique selon la commission européenne [48]. D'après une étude récente sur les ressources pour l'électromobilité, le pic de demande en métaux critiques devrait être atteint vers 2035. Quels que soient les scénarios, la demande s'approche de la réserve totale. Certains scénarios de simulation montrent que la demande peut même dépasser la réserve disponible dans un futur proche si l'on suit simplement les tendances [49].

Au-delà des réserves, il faut également prendre en compte les aspects géopolitiques et la distribution géographique des métaux qui peut conduire à une rupture d’approvisionnement. Le **Tableau I-3** montre l’approvisionnement des matières premières utilisées dans les batteries. Plusieurs d’entre elles sont produites par un nombre restreint de pays. L’instabilité locale peut bouleverser la gestion de la chaîne logistique mondiale.

Tableau I-2 : Composition des LIB [50].

Composant	Masse (%)	Matériaux les plus utilisés
Contenant	~25	Acier / Plastiques
Électrode positive	~27	LiCoO ₂ , NMC, LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄
Électrode négative	~17	Graphite, Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Feuille de Cu et d’Al et collecteur du courant	~13	Cu/Al
Électrolyte	~10	Solution de LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ , et LiSO ₂ dissous dans le carbonate de propylène, le carbonate d’éthylène, ou le diméthylsulfoxyde
Séparateur	~4	Polypropylène microporeux
Liant	~4	Polyfluorure de vinylidène

Tableau I-3 : Approvisionnement en matières premières pour produire les LIB en 2020 [48].

Matière première	Producteurs principaux	Producteurs principaux pour l’Union Européenne
Cobalt	Congo-Kinshasa (59 %)	Congo-Kinshasa (68 %)
	Chine (7 %)	Finlande (14 %)
	Canada (5 %)	Guyane (5 %)
Lithium	Chile (44 %)	Chile (78 %)
	Chine (39 %)	Les États-Unis (8 %)
	Argentine (13 %)	Russie (4 %)
Graphite naturel	Chine (69 %)	Chine (47 %)
	Inde (12 %)	Brésil (12 %)
	Brésil (8 %)	Norvège (8 %)
		Romania (2 %)
Roche Phosphate	Chine (48 %)	Maroc (24 %)
	Maroc (11 %)	Russie (20 %)
	Les États-Unis (10 %)	Finlande (16 %)
Phosphore	Chine (74 %)	Kazakhstan (71 %)
	Kazakhstan (9 %)	Vietnam (18 %)
	Vietnam (9 %)	Chine (9 %)
Titane	Chine (45 %)	
	Russie (22 %)	-
	Japon (22 %)	

Le **Tableau I-4** montre les indices de Herfindahl-Hirschmann de quelques métaux utilisés pour la production des LIB. Cet indice est mondialement accepté pour mesurer le monopole pour un marché donné. Il est égal à la somme des carrés des parts de marché de chacune des entreprises présentes sur le marché [51]. Il varie entre 0 (marché atomistique) et 10 000 (monopole pur). Si cet indice est compris entre 1 500 et 2 500, le marché est considéré comme quasiment en situation de monopole ; si cet indice est supérieur à 2 500, le marché est considéré comme en situation d'extrême monopole comme c'est le cas pour Co et Li [52].

Tableau I-4 : Indices de Herfindahl-Hirschmann (IHH) en 2020 pour quelques métaux utilisés pour produire des LIB [52].

Élément	Production	Réserve
Cobalt	5 028	3 017
Lithium	3 203	2 560
Nickel	1 427	1 577
Cuivre	1 148	883

Ainsi, le recyclage des LIB ou la substitution des métaux critiques peut réduire les risques d'approvisionnement en ressources primaires, réduire la tension sur les marchés ainsi que le monopole de certains pays sur ces métaux. Selon une étude de Habib et al. [49], la forte croissance du marché des véhicules électriques va contribuer à épuiser la réserve en Co d'ici 2035 si aucun recyclage n'est envisagé et que les technologies de LIB pour les véhicules électriques reposent toujours sur les électrodes positives de type NMC. Selon ces mêmes auteurs, il serait impossible d'éviter une rupture d'approvisionnement en Co d'ici 2025 même si 50 % en masse des batteries étaient recyclées. Il faudrait recycler au moins 75 % en masse de LIB pour assurer un approvisionnement durable en Co dans le monde. La situation du Li ou du Ni est relativement moins critique, mais les risques d'approvisionnement existent toujours si le recyclage de LIB n'est pas suffisamment développé [49].

5. Réglementation et recyclage en Europe

En Europe, La *Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la Directive 91/157/CEE du Conseil*, connu sous le nom de la Directive sur les batteries, régule la fabrication et l'élimination de batteries dans l'Union européenne. Cette directive

considère qu'il est souhaitable d'harmoniser les mesures nationales relatives aux piles et accumulateurs et aux déchets de piles et d'accumulateurs, afin de protéger, préserver et améliorer la qualité de l'environnement [53].

La directive considère que toutes les parties intéressées devraient pouvoir prendre part aux systèmes de collecte, de traitement et de recyclage, et qu'il faudrait utiliser les meilleures techniques disponibles de traitement et de recyclage afin de réduire au minimum les coûts et les effets négatifs du transport sur l'environnement. La valorisation énergétique est exclue dans la notion de recyclage. En matière de responsabilité, les producteurs de piles et d'accumulateurs et les producteurs d'autres produits dans lesquels sont incorporés une pile ou un accumulateur sont responsables de la gestion des déchets de piles et d'accumulateurs qu'ils mettent sur le marché [53].

L'article 8 (Systèmes de collecte) oblige les producteurs de batteries, considérés comme responsables de leur recyclage, de faire le nécessaire pour faciliter la collecte des batteries lorsqu'elles arrivent en fin de vie.

L'article 12 (Traitement et recyclage) fixe le délai et l'objectif: les États membres veillent à ce qu'au plus tard le 26 septembre 2009 : a) les producteurs ou des tiers instaurent des systèmes utilisant les meilleures techniques disponibles, en termes de protection de la santé et de l'environnement, afin d'assurer le traitement et le recyclage des déchets de piles et d'accumulateurs ; et b) toutes les piles et tous les accumulateurs identifiables collectés soient soumis à un traitement et à un recyclage [53].

L'article 13 (Nouvelles techniques de recyclage) encourage la recherche et le développement pour améliorer les techniques de recyclage. Les États membres encouragent la mise au point de nouvelles techniques de recyclage et de traitement et promeuvent la recherche en matière de méthodes de recyclage respectueuses de l'environnement, rentables et adaptées à tous les types de piles et d'accumulateurs [53].

Les processus de recyclage atteignent les rendements minimaux de recyclage suivants :

a) un recyclage d'au moins 65 % du poids moyen des piles et des accumulateurs Pb-acide, y compris un recyclage du contenu en Pb qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs,

b) un recyclage de 75 % du poids moyen des piles et des accumulateurs Ni-Cd, y compris un recyclage du Cd qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs, et

c) un recyclage d'au moins 50 % du poids moyen des autres déchets de piles et d'accumulateurs.

Les LIB font partie de la troisième catégorie, et doivent donc être recyclés au moins à hauteur de 50 % massique [53].

La France a transposé la directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil par l'adoption de l'ensemble des documents nationaux :

- Décret no 2009-1139 du 22 septembre 2009 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à l'élimination des piles et accumulateurs usagés et modifiant le code de l'environnement (dispositions réglementaires) ;
- Arrêté du 9 novembre 2009 relatif au transit, au regroupement, au tri et au traitement des piles et accumulateurs usagés ;
- Arrêté du 18 novembre 2009 fixant les cas et conditions dans lesquels les obligations relatives au taux de Cd dans les piles et accumulateurs portables ne s'appliquent pas ;
- Arrêté du 18 novembre 2009 relatif à la procédure d'enregistrement et de déclaration au registre national pour les piles et accumulateurs [54].

Il est fort possible que le taux de recyclage augmente dans quelques années. La *Proposition de Règlement du Parlement Européen et du Conseil relatif aux batteries et aux déchets de batteries, abrogeant la directive 2006/66/CE et modifiant le règlement (UE) 2019/1020* a été transmis au conseil et au parlement le 10 décembre 2020. L'annexe XII de cette proposition fixe les objectifs du rendement de recyclage et les niveaux de matières valorisées [55]. Ce texte n'est pas encore voté. La procédure législative ordinaire est en cours [56].

Selon ce texte, le 1^{er} janvier 2025 au plus tard, les processus de recyclage doivent atteindre les rendements de recyclage minimaux suivants :

- (a) un recyclage d'au moins 75 % du poids moyen des batteries au Pb ;
- (b) un recyclage d'au moins 65 % du poids moyen des batteries au Li ;
- (c) un recyclage d'au moins 50 % du poids moyen des autres déchets de batterie ;

ensuite, le 1^{er} janvier 2030 au plus tard, les processus de recyclage doivent atteindre les rendements de recyclage minimaux suivants :

- (a) un recyclage d'au moins 80 % du poids moyen des batteries au Pb ;
- (b) un recyclage d'au moins 70 % du poids moyen des batteries au Li ;

le 1^{er} janvier 2026 au plus tard, tous les processus de recyclage doivent atteindre les niveaux de valorisation des matières suivants :

- (a) 90 % pour le Co ;
- (b) 90 % pour le Cu ;
- (c) 90 % pour le Pb ;
- (d) 35 % pour le Li ;
- (e) 90 % pour le Ni ;

Le 1^{er} janvier 2030 au plus tard, tous les processus de recyclage doivent atteindre les niveaux de valorisation des matières suivants:

- (a) 95 % pour le Co ;
- (b) 95 % pour le Cu ;
- (c) 95 % pour le Pb ;
- (d) 70 % pour le Li ;
- (e) 95 % pour le Ni [55].

À partir du 1^{er} janvier 2030, les batteries devront contenir les proportions minimales suivantes de Co, de Pb, de Li ou de Ni issus de la valorisation de déchets de Co, de Pb, de Li ou de Ni dans leurs matières actives: 12 % de Co; 85 % de Pb, 4 % de Li et 4 % de Ni. À partir du 1^{er} janvier 2035, la proportion minimale de Co, de Li ou de Ni issu d'une valorisation sera portée à 20 % de Co, 10 % de Li et 12 % de Ni [55].

6. Les principes du recyclage

Le but du recyclage est la réutilisation d'un maximum d'éléments physiques et chimiques de la batterie. Cependant, dans le langage courant, le terme « recyclage » fait généralement référence à la collecte, au tri et au démantèlement des déchets de batteries, et n'inclut pas forcément la récupération des espèces métalliques à partir de ces déchets. En Australie au moins jusqu'en 2018, une fois que les déchets sont collectés, triés et démantelés, les précieuses poudres d'électrodes positives sont exportées pour un traitement ultérieur à l'étranger [57]. De plus, la disparité des technologies de batteries entraîne des difficultés pour la mise en œuvre des procédés de recyclage.

De nombreuses entreprises automobiles, comme BMW, BYD, Chevrolet, Nissan, Eaton, EcarACCU, Florida et Renault, investissent déjà dans la réutilisation des batteries des véhicules électriques pour qu'elles aient une seconde vie dans d'autres applications comme l'éclairage de rues, le stockage d'énergie, *etc.* [58]. Le recyclage le plus abouti consiste à

convertir les batteries usées en matières premières séparées pour qu'elles deviennent des produits nouveaux. La partie qui suit décrit les principales étapes mises en œuvre dans les procédés de recyclage.

6.1. Préparation des batteries lithium-ion usagées

Mise en sécurité par décharge profonde :

Si une batterie est concassée directement, la forte réactivité des matériaux des électrodes positives et les risques d'échauffement combinés avec la présence des solvants organiques inflammables contenus dans l'électrolyte peuvent être responsables d'incendies dans l'usine de recyclage. Afin de limiter les risques liés à la réactivité des électrodes positives, une décharge profonde de la batterie doit être réalisée. Celle-ci peut se faire par immersion des batteries dans de l'eau salée, mais cette méthode génère beaucoup d'effluents qui nécessitent la mise en place de traitements supplémentaires [59]. La décharge électrique permet potentiellement de récupérer l'énergie si cela est économiquement viable. L'immersion dans l'eau contenant de la poudre de Fe peut provoquer des courts-circuits quand la batterie est encore fermée [60].

Démantèlement :

Après la décharge, les batteries des appareils portables peuvent être concassées directement mais les batteries des véhicules électriques doivent d'abord être démontées afin de séparer les composants tels que les câbles ou encore le module électronique de gestion de charge qui peuvent être réutilisés ou bien envoyés vers d'autres filières de recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Le démontage peut être réalisé manuellement, ou à l'aide de systèmes automatiques utilisant des robots avec l'aide d'opérateurs humains ou non [61].

Déchiquetage :

Le déchiquetage (« shredding ») a pour but de désintégrer les batteries, de réduire leur taille et d'homogénéiser les matières à traiter. Le déchiquetage est souvent employé pour traiter les déchets électroniques. Il fait référence à une torque élevée et une vitesse de rotation basse de lames ou de couteaux entrecroisés. La granulation est un autre procédé qui fonctionne à haute vitesse de rotation. Le concasseur à marteau, qui a déjà de nombreuses applications industrielles dans le domaine du recyclage, écrase les agrégats en petits morceaux sous les coups répétés de petits marteaux [62]. Le déchiquetage et le broyage

cryogénique permettent de réduire les risques d'échauffement au cours de ce traitement mécanique [63].

6.2. Séparations physiques ou physico-chimiques

Le but de la séparation physique est de séparer et de concentrer les matériaux constituant les LIB préalablement déchiquetés et broyés dans plusieurs flux : un flux contenant les plastiques, un flux contenant les collecteurs de courant de l'électrode négative et de l'électrode positive qui pourront être à leur tour séparés, un flux contenant les métaux ferreux et un flux contenant les matériaux d'électrodes positives et négatives appelé *black mass* qui pourront éventuellement être séparés.

Les procédés tels que le concassage, le broyage, la séparation gravimétrique, la séparation magnétique et la flottation sont déjà bien établis dans l'industrie de traitement des minerais. Ils se caractérisent par leur coût relativement faible et leur flexibilité pour traiter des matériaux hétérogènes. L'utilisation de ces procédés comme étape de prétraitement avant d'utiliser des procédés hydrométallurgiques ou pyrométallurgiques réduira la quantité d'impuretés en entrée de procédé, ce qui à son tour réduira leur coût et augmentera leur sélectivité [64]. Les différentes technologies mises en œuvre dans l'étape de séparation physique ou physico-chimique (hors métallurgie extractive) sont présentées brièvement ci-après :

Classification par taille :

La méthode la plus simple est la séparation en fonction de la taille des constituants du flux à traiter [65]. Le concassage peut déjà permettre une concentration naturelle de certains éléments dans certaines fractions granulométriques [66]. Après la classification, les composants se retrouvent de préférence dans des fractions granulométriques spécifiques. Afin d'arriver à une bonne séparation en fonction de la taille, les procédés de concassage et de broyage doivent être optimisés. Une étude sur les caractéristiques des LIB usagées et broyées suggère qu'une coupe à 0,85 mm permet de récupérer les matières actives de l'électrode positive de façon optimale tout en minimisant la présence de Cu et Al. Cependant, la concentration dans des fractions granulométriques plus élevées peut parfois être nécessaire pour récupérer les matériaux actifs, notamment lorsqu'ils sont fortement liés avec le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [67].

Séparation magnétique :

La séparation magnétique est souvent utilisée pour enlever le fer contenu dans les batteries usées préalablement déchiquetées [68]. En revanche, de nouvelles techniques sont en voie de développement pour extraire la *black mass*. L'utilisation conjointe d'un séparateur magnétique à voie humide et d'ultrason permet par exemple de récupérer le Co [69]. Il est aussi envisageable de broyer les matériaux d'électrodes positives comme LiCoO_2 avec du poly(chlorure de vinyle) (PVC) à l'aide des boulets en acier, pour former des composants magnétiques qui contiennent du Fe et du Co, récupérables par séparation magnétique [70]. Un procédé de séparation magnétique pour séparer les matériaux d'électrodes des LIB à l'aide d'un séparateur du groupe Eriez a été breveté en 2018 [71].

Séparation par gravité :

La séparation par gravité permet de séparer les plastiques à faible densité contenus dans des mélanges de batteries. Ceci peut être réalisé en utilisant des tables à secousse, des cribles vibrants, la technique de liqueur dense ou un flux d'air [72]. Après avoir concassé des LIB usagées, les plastiques et les métaux tels que Cu et Al peuvent être séparés des matériaux actifs d'électrode par cyclonage à air [73], [74]. Le Cu et l'Al contenus dans les produits broyés de batteries à base de phosphate de fer lithié (LiFePO_4) usagées peuvent être éliminés par un séparateur pneumatique [75].

Flottation :

La flottation permet de séparer les solides présentant des propriétés hydrophiles/hydrophobes suffisamment différentes comme c'est le cas entre les matériaux d'électrodes positives qui sont hydrophiles et le graphite qui est hydrophobe [76]. Cependant, il est difficile d'atteindre une bonne sélectivité directement par flottation parce que les poudres d'électrodes positives et négatives sont recouvertes de liant généralement en polyfluorure de vinylidène (PVDF) pour l'électrode positive qui est un composé hydrophobe et en acétate de cellulose pour l'électrode négative qui est un composé hydrophile.

Après avoir éliminé le liant par traitement thermique à 500 °C, il est possible de récupérer les matériaux d'électrode positive tel que LiCoO_2 par flottation en ajoutant du kérosène comme collecteur et de la méthylisobutylcétone (MIBC) comme moussant [77], [78]. Il est aussi possible de faire de la flottation avec l'*o*-xylène [79] ou le *n*-dodécane [80]–[84] comme collecteur de graphite en présence de MIBC. Un traitement par ultrason

en amont de la flottation enlève certains résidus du traitement thermique et peut conduire à une séparation plus efficace [81], [82]. Un prétraitement par attrition avec des forces de cisaillement élevées permet aussi d'améliorer la sélectivité parce qu'il élimine une partie du liant recouvrant la surface des matériaux d'électrodes et aussi parce qu'il permet de créer de nouvelles surfaces en détruisant les agrégats de particules d'électrodes [85]. Une autre méthode consiste à utiliser de l'amidon comme dépressueur pour inhiber les oxydes à pH 10, et à injecter du MIBC pour flotter le graphite [86].

6.3. Métallurgie extractive

La **Figure I-6** monte un schéma général du procédé métallurgique de recyclage des batteries Li-ion.

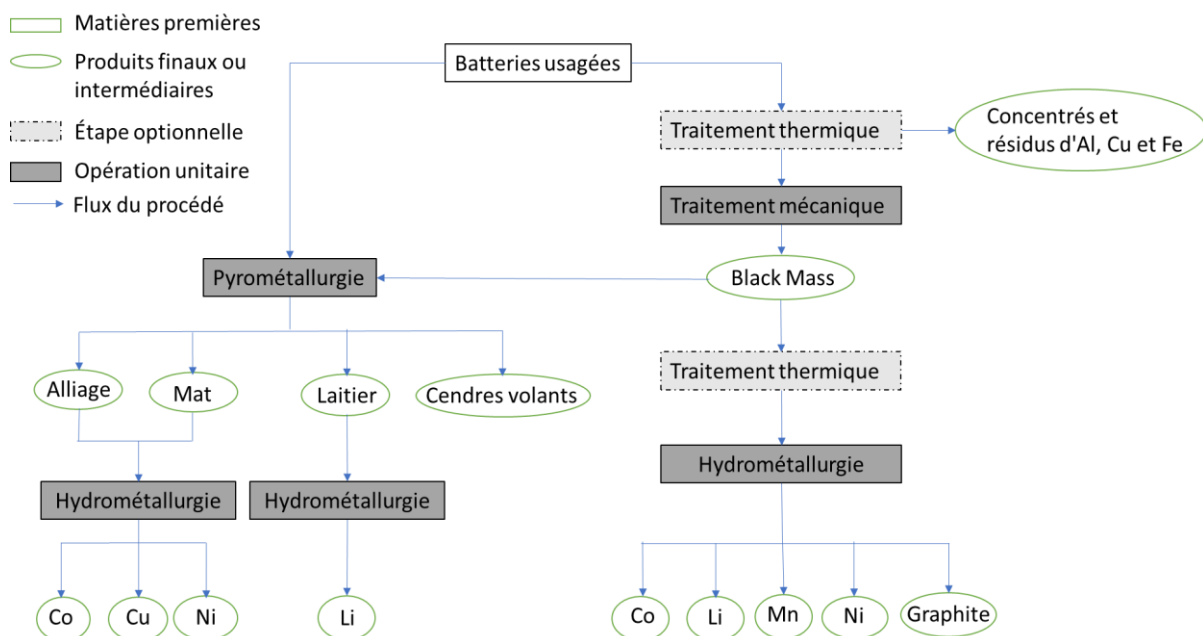


Figure I-6 : Schéma général du procédé de recyclage des batteries Li-ion [87].

La métallurgie extractive est au cœur du procédé de recyclage des LIB car elle permet de séparer et de valoriser chaque espèce métallique contenue dans les matériaux d'électrodes, et potentiellement dans l'électrolyte. La pyrométallurgie a été la première méthode employée dès l'Antiquité. L'hydrométallurgie, quant à elle, n'a commencé qu'à partir de la fin du XIX^e siècle : le procédé de cyanuration de l'or en 1887 puis celui de l'argent en 1900 [88]. L'hydrométallurgie s'est fortement développée depuis le début du XX^e siècle et complète souvent des procédés pyrométallurgiques pour la production de

métaux. D'abord utilisée pour le traitement de minerais ou de concentrés, elle est employée depuis la fin XX^e siècle dans le traitement de déchets contenant des métaux [88].

6.3.1 Pyrométallurgie

Les premiers procédés de recyclage des LIB reposaient sur la pyrométallurgie. Les procédés pyrométallurgiques ne nécessitent aucun traitement mécanique préalable. La matière organique contenue dans les LIB (plastique, graphite, solvant organique) est brûlée dans le four et le Li ainsi que l'Al et le Mn sont perdus dans les laitiers. Par contre, le Co, le Cu et le Ni sont récupérés sous forme d'alliage. Lorsque les batteries sont incinérées (combustion en présence d'oxygène), des oxydes métalliques comme CoMn_2O_4 et NiMn_2O_4 difficilement lixiviables sont générés [89]. En revanche, lorsque les batteries sont traitées par pyrolyse, les produits de la pyrolyse sont plus faciles à lixivier [90].

Aujourd'hui, ces procédés ont toujours leur place dans l'industrie du recyclage mais ils vont être remplacés au fur et à mesure par des procédés hydrométallurgiques afin de réduire la consommation énergétique et de récupérer et séparer plus efficacement les métaux contenus dans les LIB.

6.3.2 Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est une succession d'opérations chimiques qui permet de solubiliser les métaux en solution et de les extraire sélectivement. Elle comprend principalement les étapes de dissolution ou lixiviation, de séparation des éléments, et de raffinage pour la commercialisation. Par rapport à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie présente les avantages suivants : (i) fonctionnement à température proche de l'ambiante, (ii) mise en œuvre de petites unités à coûts réduits, et (iii) étape de séparation-purification efficace. Dans cette section, nous allons nous focaliser sur les étapes de lixiviation, d'extraction liquide-liquide et de précipitation qui constituent la plupart des procédés hydrométallurgiques.

6.3.2.1 Lixiviation

L'étape de lixiviation représente la première étape du procédé hydrométallurgique et se situe en aval des étapes de prétraitement mécanique. Ainsi, la lixiviation doit tenir compte du prétraitement mécanique et la variabilité des mélanges et des différentes chimies des LIB (LCO, NCA, LMO, NMC ou LFP) ainsi que de la présence d'impuretés métalliques provenant des collecteurs de courant.

Certains travaux évoquent des conditions de dissolution sélective des métaux par les acides minéraux, soit vis-à-vis du Li, soit vis-à-vis du Mn [91]. La biolixiviation a également fait l'objet d'une étude pour le recyclage des batteries [92]. Les propriétés RedOx de métaux et de systèmes enzymatiques généralement à base de Fe et de S sont le moteur de la lixiviation et permettent parfois de dissoudre d'avantage le Co que le Li, mais la limitation majeure est une cinétique lente [93].

La grande majorité des approches vise une dissolution complète et rapide afin d'envisager ensuite la séparation et la purification. Cette approche sera détaillée dans le Chapitre II.

6.3.2.2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire [94]. L'extraction liquide-liquide permet de séparer efficacement les espèces métalliques présentes dans une solution d'alimentation, et de les concentrer par la même occasion. L'extraction liquide-liquide repose sur la juxtaposition de plusieurs étapes de séparation, de désextraction et de lavage à la suite les unes des autres [22].

La méthode de l'extraction liquide-liquide pour séparer les métaux sera détaillée dans le Chapitre III.

6.3.2.3 Précipitation

La précipitation sélective est un processus chimique unique qui a été largement étudié et appliqué dans l'extraction de métaux à partir de systèmes complexes. Dans le cas d'une solution contenant Co(II) et Ni(II), il est difficile de précipiter un seul ion de la solution. En effet, d'après les diagrammes potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix), le chevauchement entre les zones stables de Co(OH)_2 et Ni(OH)_2 est si important que Ni^{2+} et Co^{2+} sont susceptibles d'être co-précipités *via* une réaction de neutralisation. Cependant, le chevauchement (même faible) des zones stables de Ni^{2+} et de Co(OH)_2 laisse penser qu'il est possible de transformer Co^{2+} en Co^{3+} pour obtenir une précipitation sélective de Co^{3+} dans cette zone étroite du diagramme de Pourbaix [95]. Avec NaClO comme oxydant, les rendements de récupération de Co et de Ni avoisinent les 100 % [95].

6.4. Exemples de procédés industriels

Par rapport au recyclage des batteries Pb-acide ou Ni-Cd, le recyclage des LIB est relativement nouveau. Le **Tableau I-5** rapporte quelques installations industrielles de recyclage et leurs capacités de production en 2018.

Tableau I-5 : Principaux procédés mis en œuvre à l'échelle industrielle pour le recyclage des LIB et capacité de recyclage pour ces procédés en 2018 [96]. NC : non communiqué.

Entreprise	Localisation	Capacité (tonnes par an)	Technologies	Produits principaux
Umicore (VAL'EAS)	États-Unis	7 000	Pyrométallurgie et hydrométallurgie	CoCl ₂
SNAM	France	300	Mécanique et pyrométallurgie	
Batrec AG	Suisse	200	Concassage, neutralisation, hydrométallurgie	
Inmetco	États-Unis	6 000	Pyrométallurgie	Alliage (Co/Ni/Fe)
Sumitomo-Sony	Japon	150	Pyrométallurgie et hydrométallurgie	CoO
AkkuSer Ltd.	Finland	4 000	Mécanique, physique, pyrométallurgie et hydrométallurgie	Poudre métallique
Toxco	Canada	4 500	Mécanique et hydrométallurgie	CoO, Li ₂ CO ₃
Recupyl Valibat	France	110	Mécanique et hydrométallurgie	Co(OH) ₂ , Li ₃ PO ₄
Accurec GmbH	Allemagne	6 000	Pyrométallurgie, mécanique et hydrométallurgie	Co alliage, Li ₂ CO ₃
AEA	Royaume-Uni		Hydrométallurgie	LiOH, CoO
Glencore plc. (Xstrata)	Canada/Norvège	7 000	Pyrométallurgie et hydrométallurgie	Alliage (Co/Ni/Cu)
Onto process	États-Unis	NC	Mécanique et hydrométallurgie	Poudre cathodique
LithoRec process	Allemagne	NC	Mécanique et hydrométallurgie	CoO, sel du Li
Green Eco-manufacture Hi-Tech Co	Chine	20 000	Hydrométallurgie	Sel de cobalt
Bangpu Ni/Co High-Tech Co	Chine	3 600	Hydrométallurgie	Matériaux cathodiques, Co ₃ O ₄
Nickelhütte	Allemagne	3 900	Hydrométallurgie	CoSO ₄ , NiSO ₄ , CuSO ₄

Les LIB usagées sont couramment recyclées en Asie où la majorité de celles-ci sont produites, et en Amérique du Nord. Une des premières lignes de recyclage des LIB aux USA a été développée par TOXCO Inc. en 1994 [64]. Cependant, le **Tableau I-5** montre bien que les installations existantes ont été développées pour traiter des quantités de LIB relativement faibles. Depuis 2013, le concept de « Gigafactory » prend son importance avec l'approche intégrée de la société Tesla [97]. Afin de faire des économies d'échelle, cette société a créé des usines géantes de batteries pour ses véhicules électriques [97]. La productivité croissante de batteries nécessite de plus en plus de mettre en place des filières de recyclage. Ainsi, de nouvelles entreprises sont apparues ces dernières années dans le domaine du recyclage des LIB. Des alliances entre producteurs de batteries et recycleurs se sont créées comme par exemple le consortium entre Renault, Solvay et Veolia [98]. En mai 2021, Eramet et Suez ont signé un accord visant à intensifier leurs travaux communs sur l'activité de recyclage des batteries de véhicules électriques en fin de vie [99].

Les produits du recyclage sont déjà utilisés dans la fabrication de nouvelles batteries. En novembre 2021, Northvolt a produit sa première batterie contenant du Ni, du Mn et du Co cent pourcent recyclés. Suite à la validation des matériaux, les tests de performance électrochimique des cellules produites avec des métaux recyclés démontrent des performances comparables à celles obtenues avec des cellules produites à partir de matières premières issues des mines. Northvolt vise à étendre la capacité de son usine de recyclage pour pouvoir recycler 125 000 tonnes de batteries par an, soit l'équivalent d'environ 30 GWh de batteries produites par an [100].

6.4.1 Procédés reposant uniquement sur des traitements mécaniques

La société Retrieve aux États-Unis travaille sur le recyclage des batteries depuis une vingtaine d'années [101]. Après le concassage et le broyage, les particules de grandes tailles sont séparées par tamisage. La fraction grossière est envoyée vers des tables à secousses pour séparer l'Al et les plastiques. La fraction fine est filtrée pour obtenir un gâteau riche en carbone et en oxydes métalliques ainsi qu'un filtrat riche en Li [50].

La société AkkuSer (Nivala, Finland) traite différents types de batteries en provenance d'Europe depuis 2006 [102]. Cette société utilise des méthodes physiques par voie sèche pour produire des matières premières qui seront valorisées en externe. Les LIB à haute teneur en Co sont traitées par concassage, séparation magnétique en voie sèche et par

séparation mécanique [103]. Les étapes du procédé permettant de traiter les LIB à basse teneur en Co ne sont pas communiquées.

Batrec (Suisse) réalise un prétraitement mécanique suivi d'une séparation physique permettant de séparer la *black mass* des collecteurs du courant (en Al ou en Cu) et des autres composants de la batterie.

6.4.2 Procédés pyrométallurgiques

6.4.2.1 Fonderies de métaux

Dans les fonderies métallurgiques de Co, Cu et Ni, les batteries usagées peuvent être une des matières premières. En revanche, le pourcentage des LIB doit être limité parce que certains composés dans les batteries LIB perturbent le fonctionnement des fonderies. Le fluor qui provient du PVDF est difficile à traiter. Le fluor et le Li peuvent attaquer les matériaux réfractaires. L'Al augmente la viscosité du laitier. De plus, la présence des autres composés peut augmenter la consommation énergétique.

Nickelhütte Aue GmbH (Aue, Allemagne) et Glencore Sudbury INO (Greater Sudbury, ON, Canada) utilisent ces procédés pour concentrer le Co, le Cu et le Ni dans une matte métallique. L'Al, le Li et le Mn vont dans le laitier. Il est difficile de récupérer le Li du laitier parce que sa concentration est très faible.

À Nickelhütte Aue GmbH, le procédé du traitement de la matte commence par un broyage suivi d'une lixiviation oxydante. Après avoir éliminé les impuretés par précipitation, le Cu, le Co et le Ni sont successivement séparés et purifiés par l'extraction liquide-liquide pour produire dans une étape ultérieure du sulfate de cobalt (CoSO_4), du sulfate de nickel (NiSO_4) et du sulfate de cuivre (CuSO_4).

À Glencore, la matte métallique produite par la fonderie de Sudbury INO est traitée à Nikkelverk AS à Kristiansand en Norvège. Le procédé repose sur la lixiviation, la précipitation, l'extraction liquide-liquide et l'électrolyse pour fabriquer des électrodes de Cu, de Co et de Ni.

6.4.2.2 Procédés dédiés au recyclage des batteries

Les procédés dédiés au recyclage des batteries sont conçus pour enrichir le Li dans le laitier. Ils permettent de traiter des matériaux corrosifs et le gaz halogéné généré. Accurec, sur le site de Krefeld en Allemagne, utilise le procédé Mercator qui est un procédé de pyrolyse [104]. Le procédé commence par le tri, le nettoyage et le démontage. Ensuite les

matières subissent un traitement thermique sous vide. Le produit est ensuite concassé et broyé. Après une série d'étapes de séparation physique (criblage, séparation magnétique, etc.), plusieurs fractions sont séparées : Fe-Ni, Al et Al-Cu. Le reste est aggloméré avant d'entrer dans un procédé pyrométallurgique en deux étapes : un four rotatif et un four à arc électrique. Un alliage de Co est produit alors que le Mn et le Li vont dans le laitier ou la poussière. Ensuite ce laitier broyé jusqu'à < 100 µm plus la poussière sont envoyés au traitement hydrométallurgique. Le Li est lixivié par H₂SO₄ ensuite précipité sous forme de Li₂CO₃. Le procédé Accurec peut récupérer 90 % de Li [50].

6.4.2.3 Exemple du Procédé Umicore

Le four UHT installé chez Umicore est une de plus grandes installations dédiées au recyclage des batteries Li-ion et NiMH dans le monde. Sa capacité est de 7 000 tonnes par an [105]. De plus, Umicore a annoncé que la productivité de l'usine sera multipliée par 10 vers 2025 [106]. La **Figure I-7** montre de façon non détaillée les étapes clés de ce procédé qui comprend un traitement mécanique, un traitement pyrométallurgique et un traitement hydrométallurgique. Les batteries sont démontées puis subissent des étapes de séparation physique. Le concentré alimente un four pour réaliser une pyrolyse. Ce four est divisé en trois sections où l'électrolyte est évaporé à 300 °C, les plastiques sont pyrolysés à 700 °C et le reste est fondu sous conditions réductrices entre 1 200 °C et 1 450 °C.

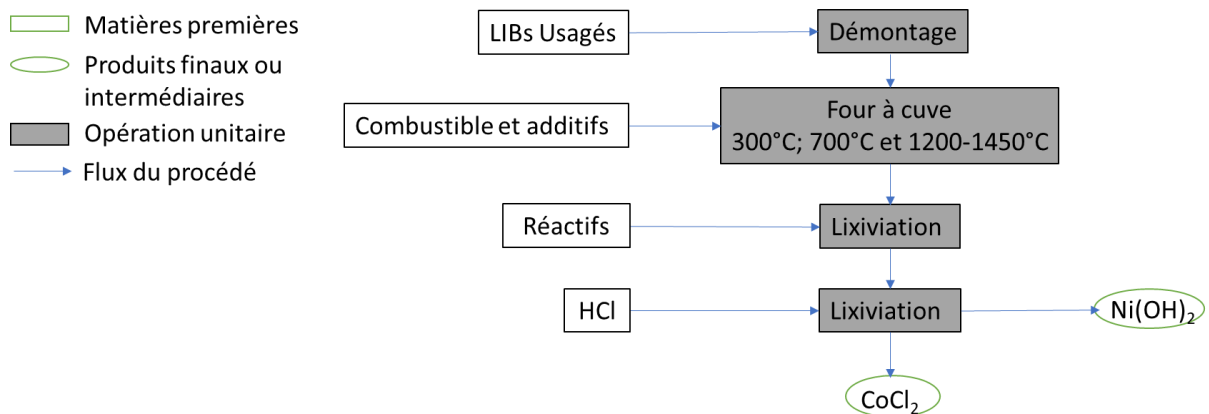


Figure I-7 : Procédé de recyclage Umicore [50].

Le Na, le Ca ou le ZnO sont introduits pour capturer le gaz halogéné et les composants volatils. Ce procédé produit un alliage de Cu, Co, Ni et Li, alors que Al, Si, Ca, Fe, Mn, Li et les terres-rares vont dans le laitier [50]. L'alliage est ensuite traité par voie

hydrométallurgique, c'est-à-dire que le Fe et le Cu sont enrichis dans une étape de lixiviation non décrite dans la littérature, et la fraction restante est traitée par HCl pour produire $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et CoCl_2 , dont le dernier peut être utilisé pour produire LiCoO_2 [50].

6.4.3 Procédés hydrométallurgiques

6.4.3.1 Procédé à circuit fermé de la société Battery Resources

La société *Battery Resources* a développé un procédé à circuit fermé qui est en phase de commercialisation depuis 2018 [50]. La **Figure I-8** montre les différentes étapes de ce procédé.

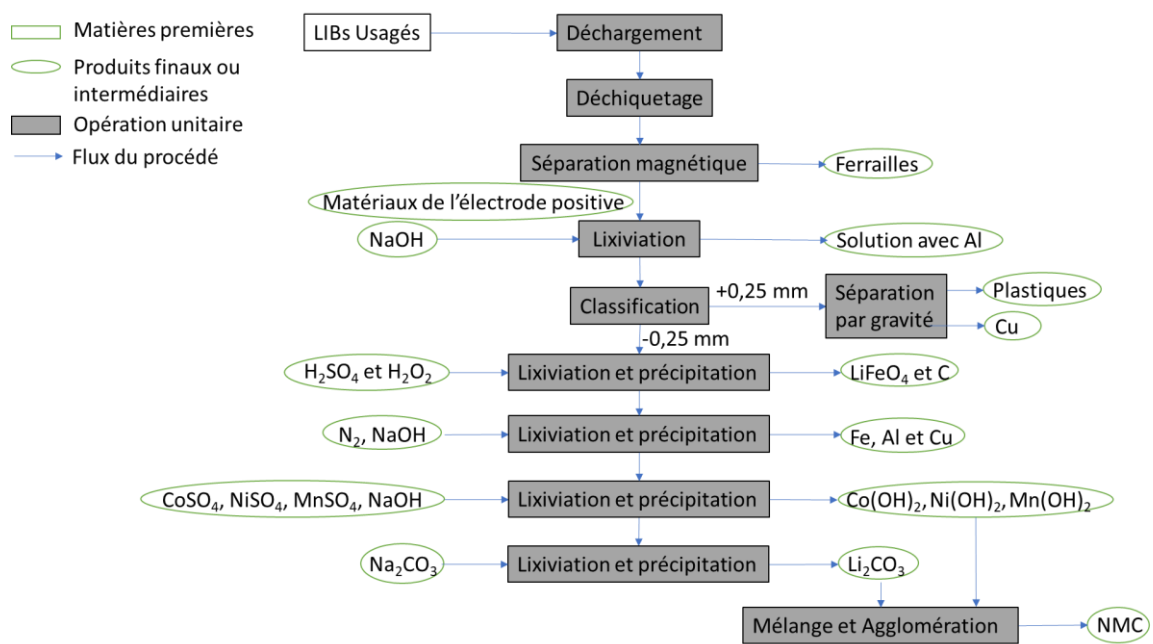


Figure I-8 : Schéma de procédé de la société Battery Resources [50].

D'abord, les LIB usagées subissent une décharge profonde avant d'être déchiquetées pour libérer les composants et réduire la taille à moins de 6,3 mm. Les ferrailles sont ensuite éliminées par séparation magnétique. La fraction non-magnétique contient les matériaux d'électrodes positives et négatives ainsi que les collecteurs de courant en Cu et en Al. Cette fraction est introduite dans une solution de NaOH pour extraire l'Al sous forme de NaAlO_2 . La suspension restante est ensuite filtrée puis séchée à 60 °C avant d'être classifiée à 0,25 mm.

La fraction grossière est traitée par séparation gravimétrique pour récupérer une fraction riche en Cu, tandis que la fraction fine est traitée par hydrométallurgie en quatre étapes :

- (i) La première étape élimine le graphite, LiFePO_4 et le plastique à l'aide d'une lixiviation à l'acide sulfurique en présence de H_2O_2 à 65-70 °C. Après filtration, la solution obtenue contient du Co, du Ni, du Mn, du Li, de l'Al et du Cu.
- (ii) Après ajustement à pH 6,5 avec NaOH sous azote, l'Al, le Fe et le Cu restants précipitent. L'azote est ajouté pour éviter l'oxydation de des ions Mn^{2+} .
- (iii) Ensuite, différentes quantités de MnSO_4 , NiSO_4 et CoSO_4 sont ajoutées dans la solution pour atteindre le ratio visé entre Ni, Mn et Co. Après avoir ajusté le pH à 11, Ni(OH)_2 , Mn(OH)_2 et Co(OH)_2 précipitent.
- (iv) Par la suite Na_2CO_3 est ajouté à la solution restante à 40 °C pour précipiter le Li sous forme de Li_2CO_3 .

Ni(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Co(OH)_2 et Li_2CO_3 sont ensuite mélangés avec une quantité définie de Li_2CO_3 , agglomérés en pastilles puis chauffés à 900 °C pour produire du NMC pour les LIB (battery grade).

6.4.3.2 Procédé Altero Recycling

Le brevet WO2017/145099A1, déposé par la société Altero Recycling Pvd. Ltd., propose un schéma de procédé qui permet de récupérer les métaux à partir des matériaux d'électrodes de LIB usagées. La **Figure I-9** présente le schéma de procédé proposé dans ce brevet.

Les batteries usagées sont d'abord déchiquetées en voie humide. Les plastiques sont séparés par gravité. Le flux restant est tamisé en voie humide à 0,6 mm. La fraction inférieure à 0,6 mm contient du Co, de l'Al, du Fe ainsi que des circuits imprimés déchiquetés qui pourront être traités par séparation par gravité. La fraction supérieure à 0,6 mm contient du Co, du Mn, du Li, du Cu, de l'Al et du graphite. Cette fraction est ensuite lixiviée par de l'acide sulfurique à 70 °C pendant 4 heures avant d'être filtré. Le gâteau de filtration est riche en graphite. Une solution de l'hypochlorite de sodium est ajoutée au lixiviat à pH 1,5 pour oxyder le Mn à 50 °C pendant 5 heures. Après la filtration, un gâteau riche en Mn sous forme de MnO_2 est récupéré. Le filtrat contient de l'Al, du Cu, du Co et du Li.

Une solution de 30 % (m/v) NaOH est ajoutée dans le filtrat pour atteindre pH 4,5, puis le mélange est laissé sous agitation pendant une heure. L'Al précipite sous forme d' Al(OH)_3 et il peut être récupéré par filtration. En continuant d'ajouter 30 % (w/v) NaOH dans le filtrat jusqu'à pH 5,5, Cu(OH)_2 précipite et peut être récupéré après 1 heure d'agitation.

Ensuite, une solution de 30 % (m/v) Na_2CO_3 est ajoutée jusqu'à pH 8,5. Après 2 heures d'agitation, plus de 99 % de Co précipite et peut être récupéré par filtration. CoCO_3 est séché avant d'être calciné à 900 °C pendant 2 heures pour produire la forme oxyde. Une solution saturée de Na_2CO_3 est ajoutée dans le filtrat à 90 °C. Après 4 heures d'agitation, Li_2CO_3 précipite et peut être récupéré par filtration.

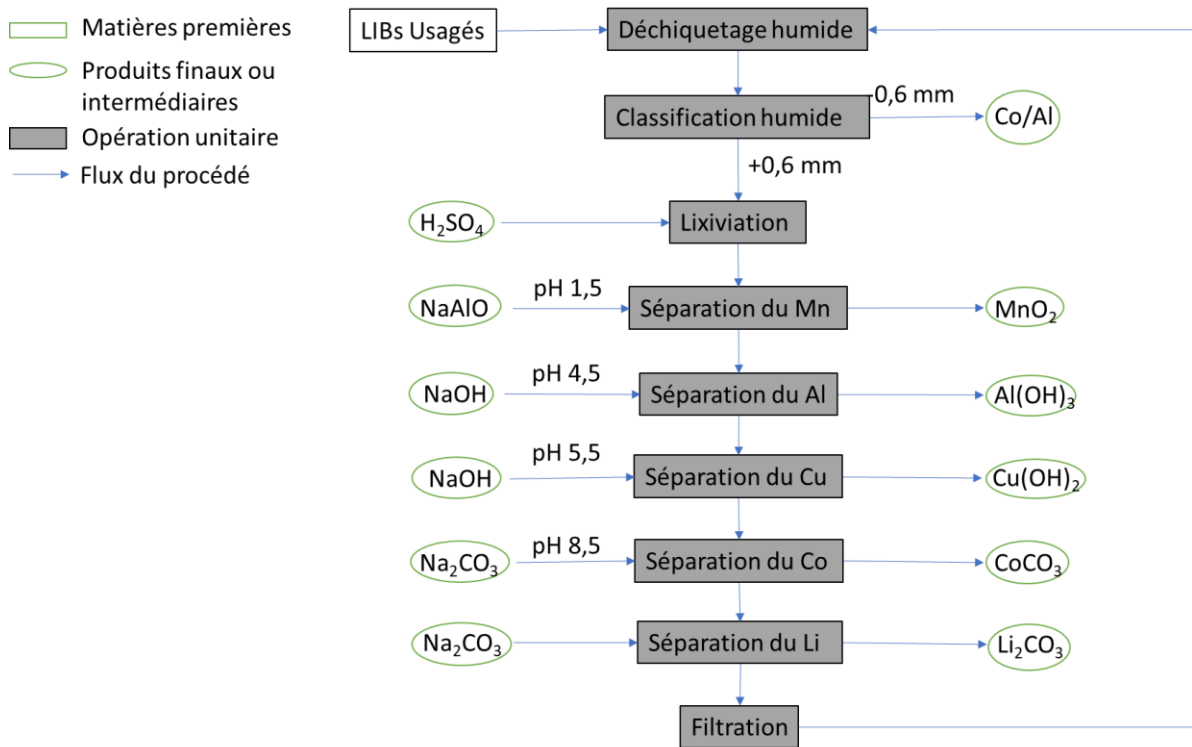


Figure I-9 : Schéma du procédé d'Altero Recycling tiré du brevet WO2017/145099A1.

7. Conclusion

Le recyclage des batteries Li-ion est une nécessité non seulement pour faire face aux enjeux de la transition énergétique mais aussi pour gérer nos ressources de façon durable. La filière de recyclage doit être développée et des technologies de recyclage efficaces doivent être mises en œuvre à l'échelle industrielle. Actuellement, les usines de recyclage sont davantage localisées en Asie ou en Amérique du Nord, mais l'Europe commence à se structurer pour produire ses propres batteries pour le véhicule électrique, et les recycler.

Les procédés mécaniques et physiques permettent de produire des concentrés qui peuvent être traités dans un second temps par voie hydrométallurgique. Les schémas de procédé classique en traitement de minerais peuvent être adaptés au recyclage des batteries.

Ceux-ci combinent des étapes de réduction de taille, de séparation par gravité, de séparation magnétique et/ou de séparation physico-chimique comme la flottation.

Contrairement aux procédés pyrométallurgiques qui sont énergivores et qui ne permettent pas de récupérer et de séparer facilement tous les métaux contenus dans les LIB, les procédés hydrométallurgiques permettent de traiter des batteries dont la composition est de plus en plus complexe. Dans ces procédés hydrométallurgiques, la lixiviation permet de dissoudre tous les métaux en solution. L'extraction liquide-liquide permet de bien séparer ces métaux, de les concentrer et de les purifier. La précipitation permet ensuite de produire des sels de hautes puretés qui peuvent être utilisés pour fabriquer de nouveaux matériaux d'électrodes pour les LIB.

Les lignes industrielles existantes ne permettent pas de traiter la totalité des batteries usagées qui seront sur le marché dans les années à venir, notamment avec l'émergence du véhicule électrique reposant sur la technologie de batteries Li-ion. Il est nécessaire d'améliorer les procédés existants et de continuer à développer des procédés plus performants et plus efficaces. Dans ce contexte le projet MiReLIB a été financé par ANR pour développer un procédé millifluidique combinant des opérations unitaires de la métallurgie extractive pour recycler les matériaux d'électrodes positives des batteries lithium-ion. C'est dans ce cadre que cette thèse est focalisée sur le développement d'un schéma de procédé hydrométallurgique pouvant être facilement intégré dans un système millifluidique dont la lixiviation pourra être assistée par micro-onde.

Chapitre II. Lixiviation de matériaux d'électrodes positives

1. État de l'art sur la lixiviation des matériaux d'électrodes positives.

Les oxydes de nickel-manganèse-cobalt lithiés (NMC) ont largement été utilisés comme électrodes positives au cours de ces dernières années. Le **Tableau II-1** montre la formule chimique des principaux matériaux d'électrodes actuellement sur le marché. On peut noter que la première électrode de type NMC mise sur le marché était le NMC111 dont les stœchiométries entre le nickel, le manganèse, le cobalt et le lithium sont identiques. Par la suite d'autres électrodes de type NMC à stœchiométries variables ont été développées, notamment pour réduire la teneur en cobalt au bénéfice du nickel dans le but de réduire le coût de production de l'électrode.

Tableau II-1 : Matériaux d'électrodes positives.

Abréviation	Formule chimique
LCO	LiCoO_2
LMO	LiMn_2O_4
LNO	LiNiO_2
LFP	LiFePO_4
NMC111	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMC532	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
NMC622	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
NMC811	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

Les propriétés électrochimiques et physico-chimiques des électrodes de type NMC dépendent de leurs compositions : une haute teneur en Ni est responsable d'une capacité spécifique élevée et conduit à des charges et des décharges rapides. Cependant, ces électrodes à haute teneur en Ni présentent des inconvénients au niveau de la sécurité d'utilisation. Au contraire, la sécurité d'utilisation et la cyclabilité des électrodes de type NMC est accrue en augmentant la teneur en Mn par rapport aux autres éléments métalliques présents tandis que des teneurs élevées en Co permettent de stabiliser la structure de l'électrode NMC tout en améliorant la vitesse de charge et de décharge [30].

Les procédés hydrométallurgiques visant à extraire et séparer les métaux contenus dans les électrodes positives des LIB usagées reposent sur une première étape appelée « lixiviation » qui vise à mettre en solution l'électrode positive.

Chapitre II. Lixiviation de matériaux d'électrodes positives

Tableau II-2 : Conditions expérimentales de lixiviation des matériaux d'électrodes positives

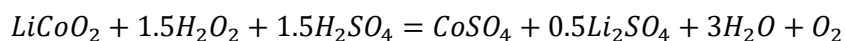
Électrode positive	Conditions expérimentales					Réf.
	Acide	Additif	Température (°C)	Solide/Liquide Solide % (g/ml)	Temps (h)	
NMC111	1M H ₂ SO ₄		30	4 % (w/w)		[107]
NMC111, LCO	2M H ₂ SO ₄	10 % H ₂ O ₂	70		1/30	1,5 [108]
NMC532	2M H ₂ SO ₄	3 % (v/v) H ₂ O ₂	60		1/20	1 [109]
LCO, LMO, LNO, NMC	2,5M H ₂ SO ₄	3,3 % (v/v) H ₂ O ₂	90			2,5 [110]
Électrodes positives usagées de LIBs	2M H ₂ SO ₄	4 % (v/v) H ₂ O ₂	50		1/20	2 [111]
Électrodes positives usagées de LIBs	1M H ₂ SO ₄	0,075 M NaHSO ₃	95		1/50	4 [112]
NMC usagé	2,5M H ₂ SO ₄	0,8 M NH ₄ Cl	80		1/10	1 [113]
Mélange de NMC, LCO, LMO, and LFP	2,5M H ₂ SO ₄	20 % (v/v) H ₂ O ₂	60		1/33	1 [114]
NMC, LCO	1M H ₂ SO ₄	1 % (v/v) H ₂ O ₂	40		1/25	1 [115]
LCO	3M HNO ₃	1,7 % (v/v) H ₂ O ₂	90		1/50	> 0,5 [116]
NMC111, LCO, LMO	4M HCl		80		1/50	1 [117]
Électrodes positives usagées de LIBs	1,75M HCl		50	20 % (w/v)		2 [118]

(Suite du **Tableau II-2**)

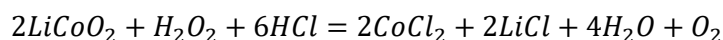
Électrode positive	Conditions expérimentales					Réf.
	Acide	Additif	Température (°C)	Solide/Liquide Solide % (g/ml)	Temps (h)	
NMC, LFP et autres électrodes positives de LIBs	6M HCl	H ₂ O ₂ /M ²⁺ = 2 (mole /mole)	60	1/8	2	[119]
Électrodes positives de LIBs usagées	4M HCl		80	1/50	1	[120]
Spent LIBs cathodes	0,2-0,4M H ₃ PO ₄ , l'acide citrique		90	1/50	0,5	[121]
<i>Black mass</i>	1,5M acide citrique	Ultrason	50	1/40	24	[122]

Le **Tableau II-2** résume les conditions expérimentales de lixiviation des électrodes positives de la littérature. Les principaux paramètres qui influencent l'efficacité de la lixiviation sont la nature du milieu de lixiviation et sa concentration, le rapport massique entre la phase solide et la phase liquide, la température, la présence ou non d'agent réducteur, le mode d'agitation, *etc.* L'acide sulfurique (H₂SO₄), l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide chlorhydrique (HCl) peuvent être utilisés pour lixivier les électrodes positives des LIB. L'ajout d'un agent réducteur comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) améliore l'efficacité de la lixiviation. Dans le cas de la lixiviation avec de l'acide sulfurique, l'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère significativement la dissolution du Ni, du Mn et du Co [108]. Les réactions de lixiviation en présence de peroxyde d'hydrogène s'écrivent ainsi :

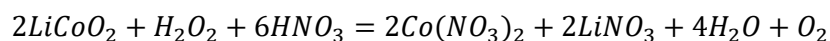
Équation II-1 :



Équation II-2 :



Équation II-3 :



Joulié [123] a étudié la cinétique de dissolution de NMC111 dans H₂SO₄ à 30 °C avec un rapport massique S/L de 4 %. Cette étude suggère que la dissolution de ces matériaux est essentiellement régie par des réactions d'oxydoréduction et que la cinétique de dissolution de ce type de matériau implique plusieurs étapes :

- Délithiation du matériau à dissoudre conduisant à l'oxydation des métaux de transition pour compenser cette perte de charge, libérant ainsi des électrons ;
- Ces électrons viennent réduire les métaux du matériau d'électrode jusqu'au degré d'oxydation(II), forme sous laquelle ils sont solubles ;
- Dans les cas où l'on observe des écarts de stœchiométrie vis-à-vis des électrons libérés (NMC et NCA), des réactions parallèles ont lieu telles que d'une part, la réaction de réduction du dioxygène dissous, d'autre part la réduction des métaux contenus dans le matériau sans dissolution ;
- Dans le cas des oxydes mixtes comme les matériaux d'électrodes de type NMC, un second régime de dissolution plus lent prend place dans lequel Mn(II) en solution joue le rôle de réducteur vis-à-vis des métaux de transition encore à l'état solide. Leur réduction jusqu'au degré d'oxydation (II) permet de les mettre en solution. Cette réaction de réduction est accompagnée de l'oxydation de Mn(II) en MnO₂ qui se dépose à la surface des particules de NMC.

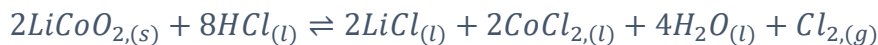
Les acides organiques, tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide malique et l'acide ascorbique sont aussi connus pour être capables de dissoudre les matériaux d'électrodes positives, tout en étant moins toxiques pour l'opérateur et moins polluant pour l'environnement [124]. En revanche, ce sont des acides faibles, ils sont plus chers et la cinétique de lixiviation est lente. En général, il faut ajouter un réducteur comme le peroxyde d'hydrogène ou le glucose, et appliquer des ultrasons [122] ou des microondes [125] afin d'atteindre des rendements de lixiviation et des cinétiques de lixiviation comparables à ceux obtenus avec les acides inorganiques cités précédemment.

Parmi les acides inorganiques, l'acide chlorhydrique est un milieu intéressant mais il a été peu étudié pour lixivier les différentes stœchiométries d'électrodes positives de type NMC (**Tableau II-2**). Il est intéressant car il permet d'envisager de nouvelles voies de séparation par extraction liquide-liquide à l'aide d'extractants de type amine en prenant avantage du pouvoir complexant des anions chlorure vis-à-vis de certains métaux de transition comme ceux présents dans les électrodes positives des LIB [126]. C'est aussi un

acide dont l'approvisionnement est aisé et qui ne nécessite aucune addition d'agent réducteur pour mettre en solution les matériaux d'électrodes positives comme le NMC. Cependant, l'acide chlorhydrique est plus coûteux que l'acide sulfurique, il est corrosif et son utilisation pour lixivier les matériaux d'électrodes positives conduit à la génération de chlore qu'il faut gérer.

D'après la littérature, l'équilibre impliqué au cours de la lixiviation de LCO par l'acide chlorhydrique est le suivant :

Équation II-4 :



L'équation précédente montre que la réaction implique la réduction de Co(III) contenu dans LCO en Co(II) et l'oxydation des ions chlorure en dichlore [127]. Cependant, la réaction précédente ne peut pas expliquer la cinétique de dissolution plus rapide du Li par rapport à celle du Co observée dans la littérature [127]. En effet, si la réaction avait lieu simplement selon l'équation ci-dessus, la courbe cinétique de la dissolution du Li devrait se superposer avec celle du Co.

Afin de compléter les études rapportées dans la littérature, nous avons choisi dans ce travail de thèse d'étudier les équilibres responsables de la lixiviation des électrodes de type NMC (NMC111, NMC532, NMC622, NMC811) par l'acide chlorhydrique, et d'étudier l'influence de la stœchiométrie de l'électrode sur les conditions optimales de lixiviation.

2. Étude expérimentale des équilibres de dissolution de NMC811 par l'acide chlorhydrique

2.1. Expérience

Afin d'identifier les équilibres de lixiviation de la NMC811 par l'acide chlorhydrique, une première dissolution de NMC811 dans de l'acide chlorhydrique à 4 mol L⁻¹ et à 25 °C pour un rapport solide/liquide S/L = 20 g/L a été réalisée pendant une heure dans un réacteur en verre de 1 L à double parois thermostaté [Lauda RM6] (**Figure II-1**). Les conditions expérimentales ont été choisies en se basant sur celles mises en œuvre par Wang et al. dans leur étude sur la lixiviation de NMC111 par l'acide chlorhydrique à 4 mol L⁻¹ et à 80 °C. [117]. Les prélèvements n'ont pas pu être réalisés à 80 °C comme dans l'article de Wang et al. car la dissolution est totale et en moins de dix minutes avec NMC811 contrairement à NMC11.



Figure II-1 : Réacteur utilisé pour les tests de lixiviation

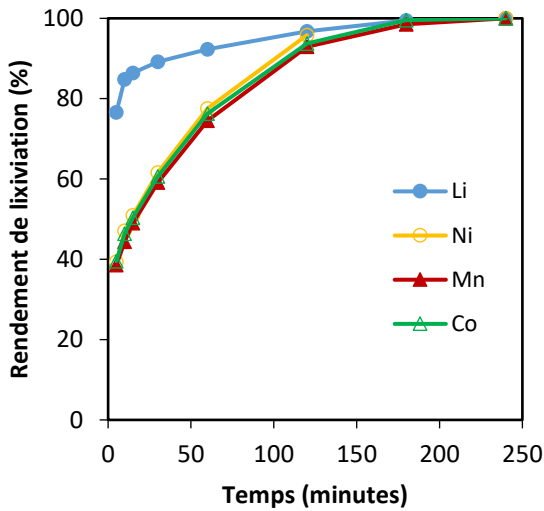
L'acide dilué a été ajouté dans le réacteur sous agitation avant d'introduire le matériau de NMC (sous forme de poudre, $d_{50} = 11 \mu\text{m}$). Des échantillons ont été prélevés régulièrement du réacteur puis ils ont été immédiatement filtrés. Les concentrations en Ni, en Co, en Mn et en Li ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique au plasma micro-ondes calibré à l'aide d'étalons appropriés (Agilent 4210 MP-AES).

La cinétique de lixiviation est caractérisée par le rendement de lixiviation en utilisant l'Équation II-5.

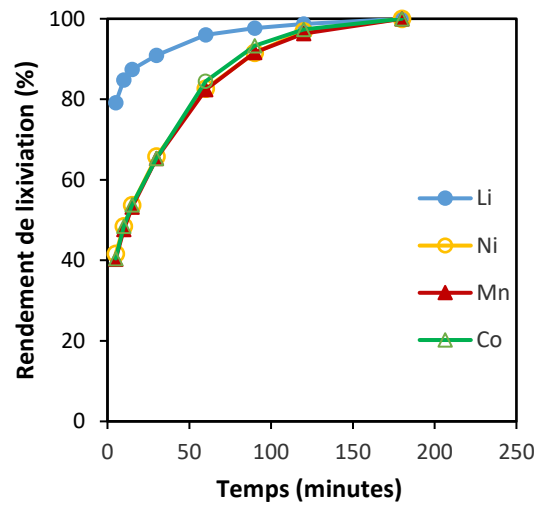
Équation II-5 :

$$\%E_i = \frac{C_f(i) - C_0(i)}{C_f(i)} \times 100\%$$

où $C_f(i)$ et $C_0(i)$ sont les concentrations finale et initiale de l'espèce i dans la solution de lixiviation. Les concentrations après la dissolution complète ont été utilisées pour recalculer la composition de l'électrode positive et ainsi vérifier le bilan matière. Le changement volumique au cours de la réaction est considéré comme négligeable.



(a)



(b)

Figure II-2 : Cinétique de lixiviation de NMC811 dans 4 mol L^{-1} HCl à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $S/L = 2 \text{ g/L}$ (a) et 20 g/L (b).

La **Figure II-2** montre les cinétiques de lixiviation de NMC811 par l'acide chlorhydrique à 4 mol L^{-1} et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenues pour les rapports $S/L = 2 \text{ g/L}$ et 20 g/L . Le rapport S/L a peu d'impact sur la cinétique de lixiviation tant que le solide n'est pas en excès par rapport à l'acide. La **Figure II-2a** montre qu'il a fallu environ trois heures pour dissoudre complètement le NMC811 à $S/L = 2 \text{ g/L}$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La cinétique de lixiviation de Ni, Mn et Co est presque la même alors que la vitesse de lixiviation de Li est deux fois plus rapide dès le début de la lixiviation. Un comportement très similaire a été observé à $S/L = 20 \text{ g/L}$ comme le montre la **Figure II-2b**.

À partir des observations ci-dessus, il semble que la réaction de lixiviation du NMC811 se déroule en deux étapes. Cependant, il est très difficile de prélever des échantillons lors de la première étape car la cinétique est trop rapide. Ainsi, la même expérience a été réalisée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en réduisant la concentration d'acide à 1 mol L^{-1} au lieu de 4 mol L^{-1} dans le but de ralentir la réaction (**Figure II-3**).

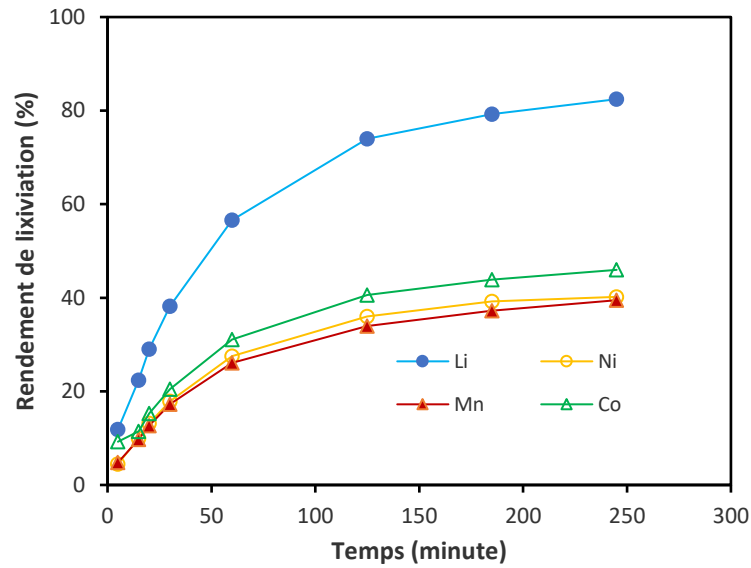


Figure II-3 : Cinétique de lixiviation de NMC811 dans $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $S/L = 20 \text{ g/L}$ et 25 °C .

Encore une fois, Ni, Mn et Co ont un comportement identique au cours de la lixiviation. Le Li a été lixivié environ deux fois plus vite que Ni, Mn et Co, jusqu'à ce qu'environ 80 % de Li et 40 % de Ni, Mn et Co aient été mis en solution, ce qui est très proche des rendements de lixiviation obtenus au bout de 5 minutes en présence de $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (**Figure II-2**). Nous considérerons que la cinétique de lixiviation dans $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ décrit assez bien celle obtenue avec $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ pour des durées de lixiviation inférieures à 5 minutes.

La **Figure II-4** présente la somme des concentrations de Ni, Mn, Co en fonction de la concentration en Li dans le lixiviat au cours de la lixiviation par HCl. Cette figure montre une première zone linéaire dont la pente est égale à 0,5 et une seconde zone linéaire dont la pente est égale à 2,8. Cela suggère que la réaction de lixiviation se déroule en deux étapes : dans la première étape, le Li est lixivié deux fois plus vite que le Ni, le Mn et le Co tandis que le Ni, le Mn et le Co sont lixiviés plus rapidement que le Li dans la deuxième étape. La première étape aboutit à la formation d'une phase intermédiaire contenant beaucoup moins de Li et qui est lixiviée lors de la deuxième étape.

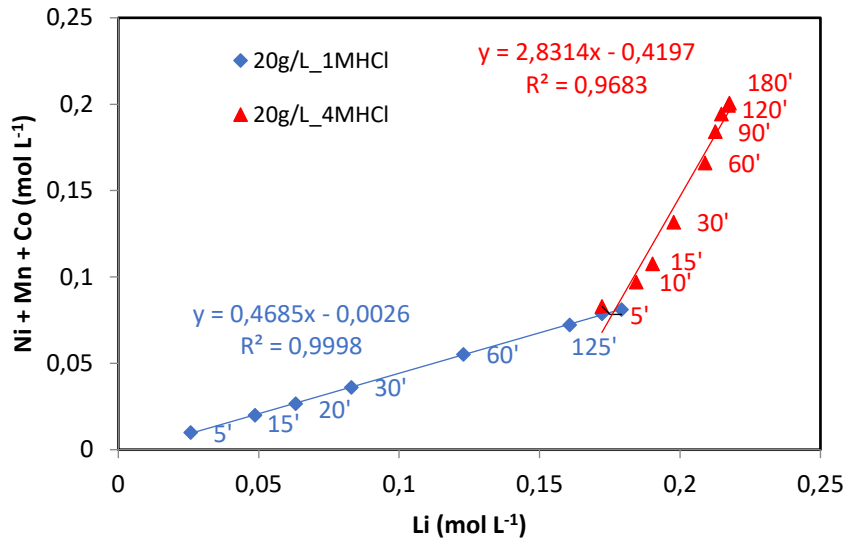


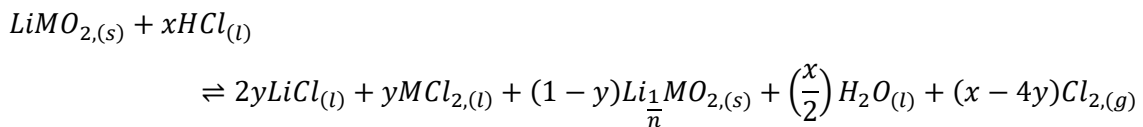
Figure II-4 : Somme des concentrations de Ni, Mn, Co en fonction de la concentration en Li dans le lixiviat au cours de la lixiviation de NMC811 à 25 °C par 1 mol L⁻¹ (losanges bleus) et par 4 mol L⁻¹ HCl (triangles rouges) à S/L= 20 g/L (temps de lixiviation indiqué pour chaque point expérimental).

2.2. Proposition d'un mécanisme

À partir de ces premiers résultats, on peut suggérer que le Ni, le Mn et le Co se comportent de la même manière, et qu'une phase intermédiaire $Li_{\frac{1}{n}}MO_2$ ($n > 1$, M = Ni, Mn ou Co) se forme. Ici, n désigne le rapport entre la somme des concentrations de Ni, Mn, Co et la concentration de Li, c'est-à-dire la valeur de la pente de la droite considérée dans la **Figure II-4**.

Supposons l'**Équation II-6** suivante pour décrire la dissolution de NMC811 :

Équation II-6 :



Le bilan de masse sur le lithium permet d'écrire la relation suivante :

Équation II-7 :

$$1 = 2y + \frac{1-y}{n}$$

De même, le bilan de masse sur l'oxygène conduit à l'équation suivante :

Équation II-8 :

$$2 = 2(1 - y) + \frac{x}{2}$$

A partir de ces deux équations, il est possible de déduire l'expression mathématique de y et de x :

Équation II-9 :

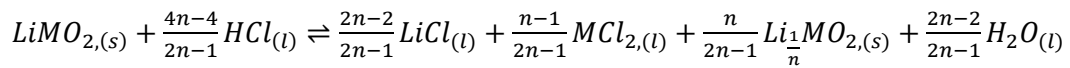
$$y = \frac{n-1}{2n-1}$$

Équation II-10 :

$$x = 4y = \frac{4n-4}{2n-1}$$

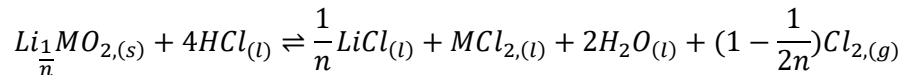
En combinant l'Équation II-6 et l'Équation II-10, on déduit qu'il n'y a pas de dégagement de dichlore pendant la première étape, et on peut donc écrire que la première étape impliquée dans la lixiviation de la NMC811 fait intervenir la réaction suivante :

Équation II-11 :



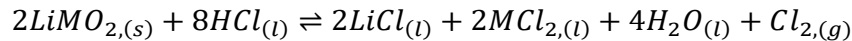
La seconde étape, la dissolution de cette phase intermédiaire s'écrit ainsi :

Équation II-12 :



En combinant les deux étapes, la réaction globale s'écrit ainsi :

Équation II-13 :



Cette équation globale est cohérente avec l'Équation II-4 rapportée dans la littérature pour la dissolution de LCO par l'acide chlorhydrique [127].

Ainsi, lorsque le rapport molaire entre NMC811 et HCl est 1/x dans le système de lixiviation, le rendement maximal de lixiviation de Li (RL_{Li} , RL = Rendement de lixiviation) et des autres métaux contenus dans NMC811 (RL_M avec $M = Co, Ni$ ou Mn) peut être estimé comme suit :

- Si $x \geq 4$, il y a suffisamment d'acide pour que la réaction puisse se terminer, et on a donc $RL_{Li} = RL_M = 100\%$.
- Si $x \leq \frac{4n-4}{2n-1}$, il n'y a pas assez d'acide pour terminer la première étape et le rendement maximal de lixiviation prend les valeurs suivantes :

Équation II-14 :

$$RL_{Li} = \frac{x}{2}$$

Équation II-15 :

$$RL_M = \frac{x}{4}$$

- Si $\frac{4n-4}{2n-1} < x < 4$, il y a assez d'acide pour terminer la première étape de lixiviation, mais pas suffisamment d'acide pour achever la seconde. Dans ce cas, l'Équation II-16 et l'Équation II-17 doivent être utilisées pour calculer le rendement maximum de lixiviation :

Équation II-16 :

$$RL_{Li} = 1 - \frac{1}{n} + \frac{x}{4n}$$

Équation II-17 :

$$RL_M = \frac{x}{4}$$

2.3. Validation du mécanisme

La Figure II-2 a montré que les rendements de lixiviation de Li, Ni, Mn et Co peuvent atteindre 100 % lorsque le rapport molaire entre HCl et NMC est supérieur à 4. Ce mécanisme peut être validé par deux approches. Un premier test de lixiviation est réalisé avec un excès de NMC811 pour vérifier la stœchiométrie. Un second test de lixiviation impliquant un léger excès de HCl pendant lequel la consommation de chlorure et l'évolution de la structure cristalline du matériau d'électrode positive au cours de la lixiviation sont suivies.

2.3.1 NMC811 en excès

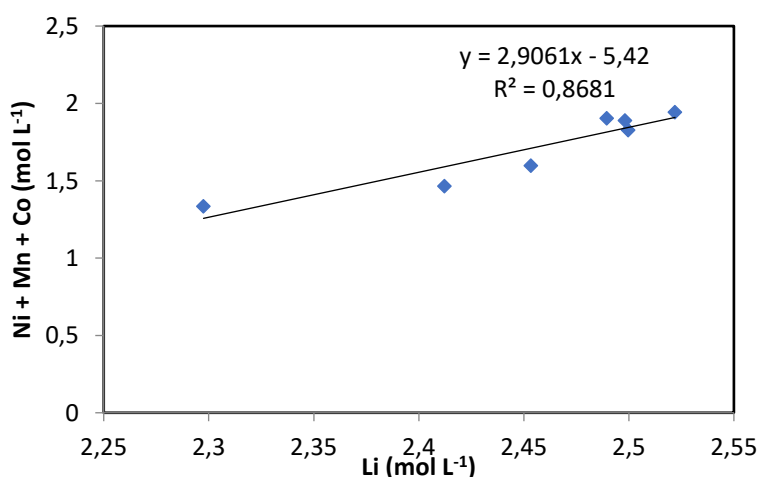


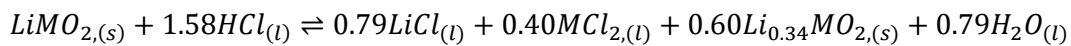
Figure II-5 : Somme des concentrations de Ni, Mn, Co en fonction de la concentration en Li dans le lixiviat à S/L= 120 g/L lors de la dissolution du NMC811 par 4 mol L⁻¹ HCl à 25 °C.

Le NMC811 a été lixivié à 25 °C par 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 120 g/L afin d'avoir un excès de NMC811 correspondant à un rapport molaire entre NMC811 et HCl d'environ 1 : 3,24 (x = 3,24).

La somme des concentrations de Ni, Mn, Co en fonction de la concentration de Li est une fonction linéaire dont la pente n = 2,91 (**Figure II-5**). Bien qu'il n'y ait pas assez d'acide pour la réaction globale, la quantité d'acide est suffisante pour finaliser la première étape et former Li_{0,34}MO₂. En appliquant l'Équation II-16, le rendement maximal de lixiviation devrait être RL_{Li} = 93,5 % pour Li. De la même manière, le rendement maximal de lixiviation devrait être RL_M = 80,7 % pour M = Ni, Mn ou Co en appliquant l'Équation II-17. Ces valeurs calculées sont en accord avec celles déduites des expériences de lixiviation comme l'illustre la **Figure II-6**: RL_{Li} = 98,0 %, RL_{Ni} = 81,2 %, RL_{Mn} = 75,5 % et RL_{Co} = 81,0 %.

En remplaçant n par la valeur déterminée expérimentalement dans la **Figure II-5**, on peut déduire l'Équation II-18 et l'Équation II-19 qui décrivent les réactions impliquées dans les deux étapes de lixiviation :

Équation II-18 :



Équation II-19 :

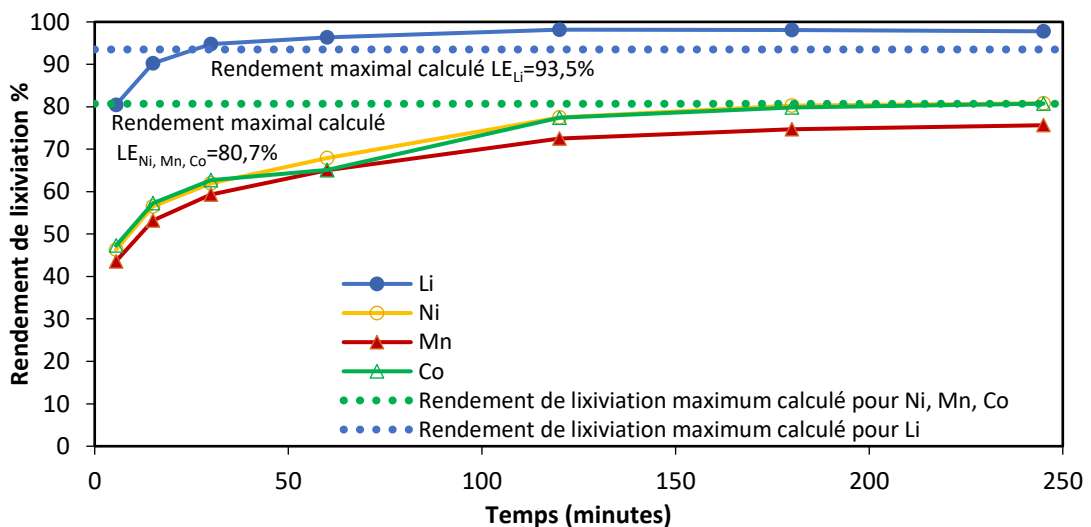
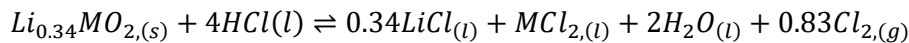


Figure II-6 : Cinétiques de lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 120 g/L et à 25 °C. Les lignes en pointillé montrent le rendement maximal de lixiviation calculé pour Li (ligne pointillée bleue) et pour Co, Ni et Mn (ligne pointillée verte).

On peut remarquer que des valeurs élevées de rapport S/L ne permettent pas une dissolution complète de Ni, Mn et Co car il n'y a pas suffisamment d'acide. En revanche, Li a été presque complètement dissous car il se dissout dès le début de la première étape du processus de lixiviation comme l'indique l'Équation II-11.

2.3.2 HCl en excès

Une expérience de lixiviation de NMC811 a été effectuée dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 80 g/L et à 25 °C, ce qui équivaut à un rapport molaire NMC/HCl de 0,21.

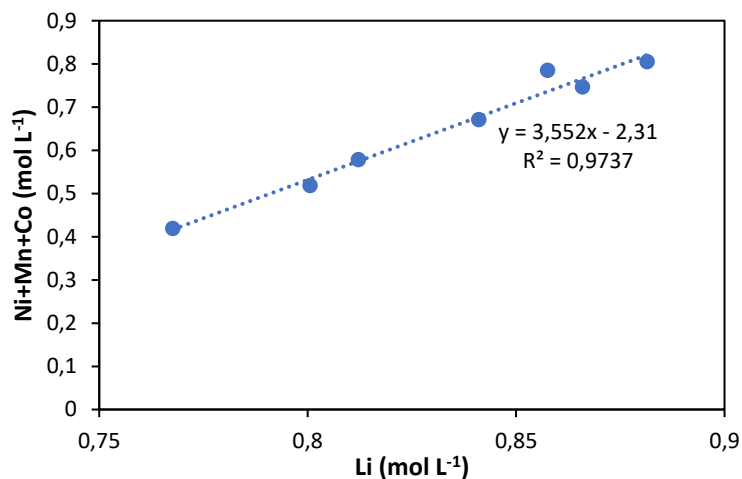
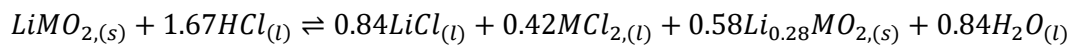


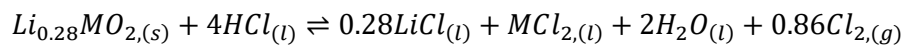
Figure II-7 : Somme des concentrations de Ni, Mn, Co en fonction de la concentration en Li dans le lixiviat à S/L= 80 g/L lors de la dissolution de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 25 °C.

Comme dans les cas précédents, la **Figure II-7** permet de déduire la valeur de la pente $n = 3,55$. En remplaçant cette valeur dans les réactions de lixiviation écrites précédemment, il est possible de déduire que les réactions suivantes ont lieu respectivement dans la première et la seconde étape:

Équation II-20 :



Équation II-21 :



La **Figure II-8** présente l'évolution de la concentration en chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation.

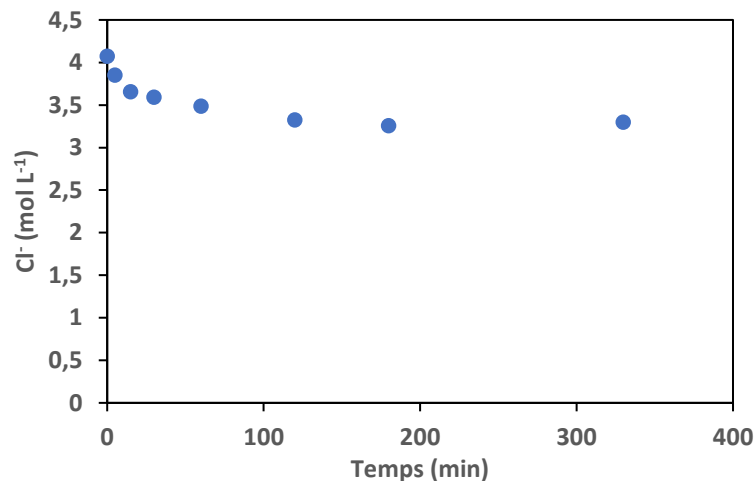


Figure II-8 : Concentration en chlorure dans le lixiviat à $S/L = 80$ g/L lors de la dissolution de NMC811 dans 4 mol L^{-1} HCl à 25 °C.

Au cours du processus de lixiviation, la concentration en chlorure diminue de façon continue jusqu'à la fin de la réaction car le chlorure se transforme en dichlore comme l'indique l'Équation II-12. La formation de dichlore a été confirmée par son odeur caractéristique.

Il est ainsi possible d'estimer les concentrations de Li, Ni, Mn et Co dans le lixiviat en combinant la consommation du chlorure, l'Équation II-20 et l'Équation II-21. La Figure II-9 montre la cinétique de lixiviation de NMC811 dans 4 mol L^{-1} HCl à $S/L = 80$ g/L et à 25 °C. La Figure II-10 compare les concentrations expérimentales en Li, Ni, Mn et Co à celles calculées. La Figure II-10 montre que les données expérimentales sont en accord avec celles calculées et justifie ainsi la réaction de lixiviation en deux étapes proposées dans l'Équation II-11 et l'Équation II-12. Les barres d'erreur correspondent à l'écart autorisé entre la valeur théorique et la valeur estimée à partir de la régression obtenue lors de la calibration. On peut observer sur la Figure II-10 que la dissolution de Li est plus rapide que la dissolution de Ni, Mn et Co. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que le mécanisme décrivant la dissolution de Li n'implique aucune réduction électrochimique contrairement à Ni, Mn et Co.

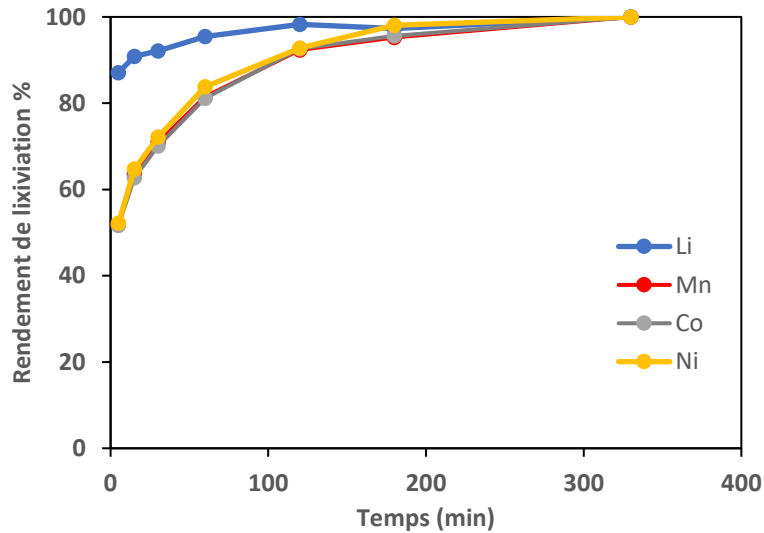


Figure II-9 : Cinétique de lixiviation de NMC811 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $S/L = 80 \text{ g/L}$ et à 25 °C .

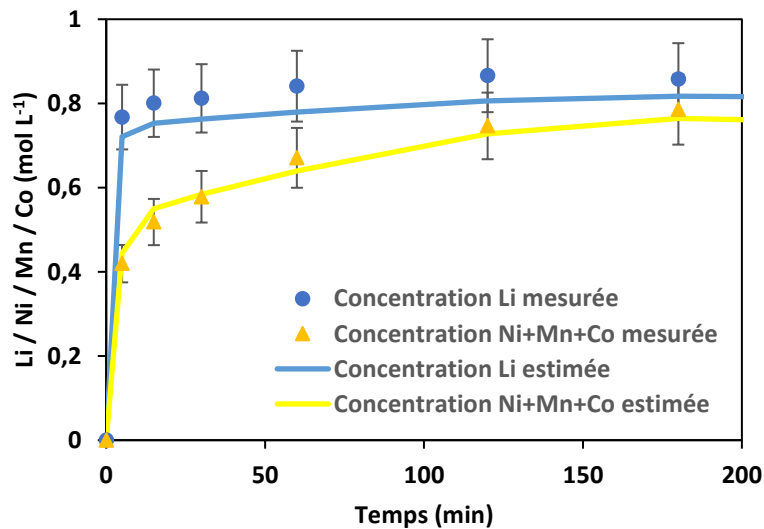
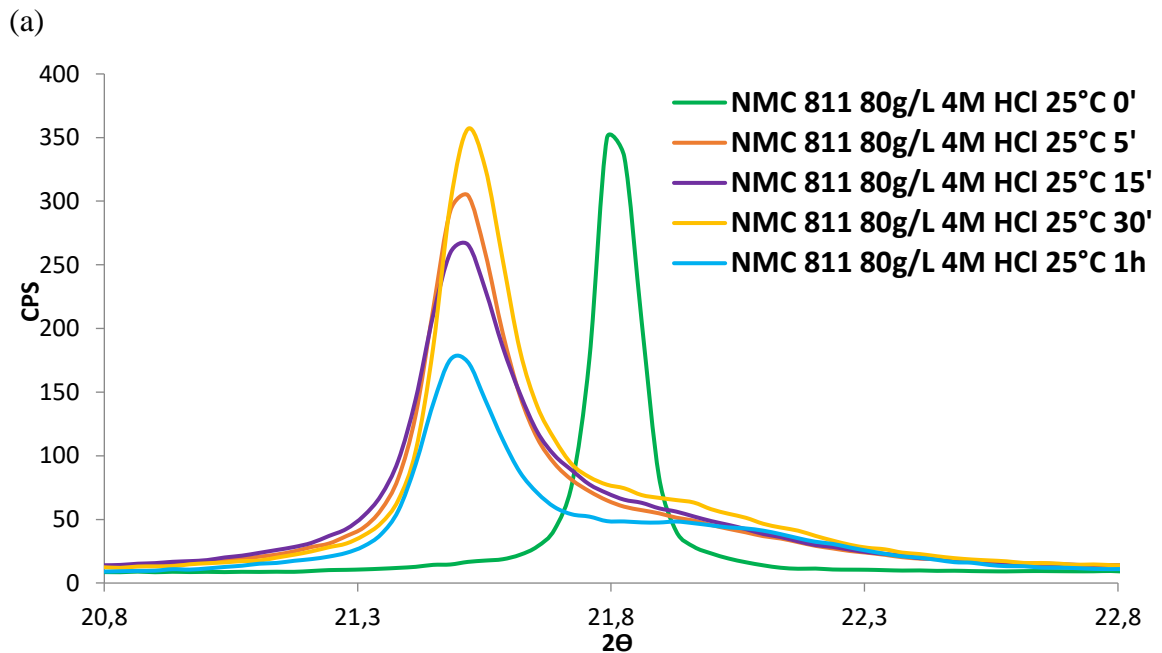
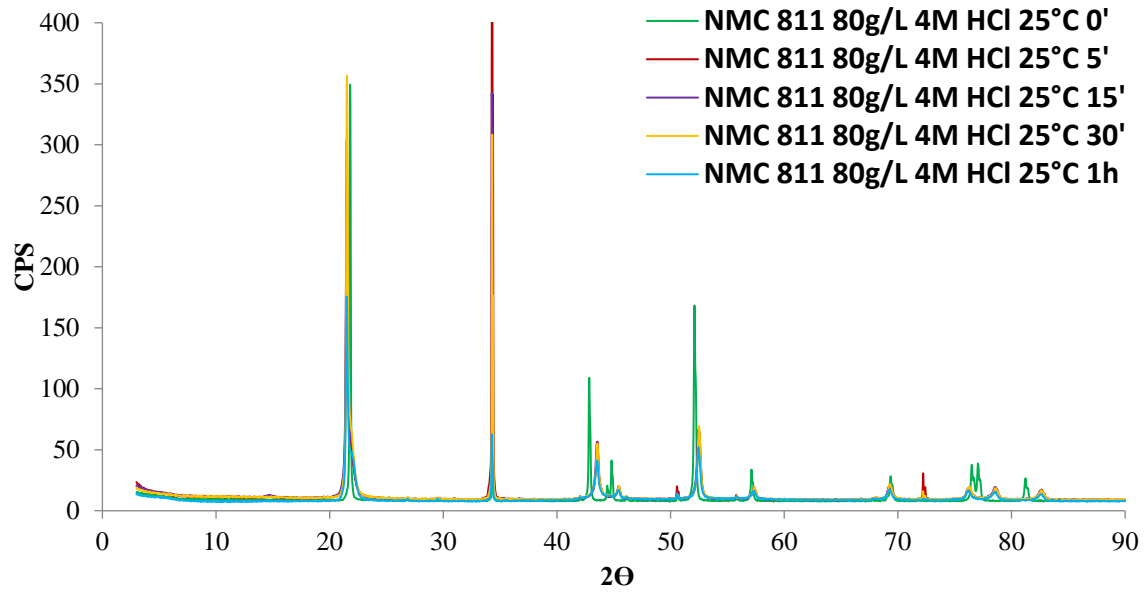


Figure II-10 : Comparaison de l'évolution des concentrations en Ni, Mn, Co et Li dans le lixiviat en fonction du temps déterminées expérimentalement et calculées (dissolution de NMC811 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $S/L = 80 \text{ g/L}$ et 25 °C).

Par ailleurs, afin de vérifier si un changement de la nature de solide a eu lieu au cours de la lixiviation de NMC811, des échantillons ont été prélevés régulièrement pendant le test de lixiviation de NMC811 par $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $S/L = 80 \text{ g/L}$ et 25 °C . La suspension a d'abord été diluée 4 fois avec de l'eau déminéralisée immédiatement après le prélèvement afin de ralentir la réaction, puis filtrée. Le gâteau de filtration a été séché puis analysé par la diffraction des rayons X (DRX).



(b)

Figure II-11 : Diffractogramme des Rayons X de NMC811 (a) et zoom sur le pic situé entre $2\theta = 20,8^\circ$ et $2\theta = 22,8^\circ$ (b) lors de la lixiviation de NMC811 dans 4 mol L^{-1} HCl à $S/L = 80 \text{ g/L}$ et à 25°C .

La **Figure II-11** montre la présence d'un pic principal dans le diffractogramme situé entre $2\theta = 20,8^\circ$ et $2\theta = 22,8^\circ$. Ce pic est décalé vers des valeurs basses de 2θ après 5 minutes de lixiviation démontrant une augmentation de la distance interréticulaire du plan (003). Aucune autre variation de la position du pic n'a été observée après 5 minutes. Par

conséquent, le diffractogramme met en évidence un changement de la nature du solide au début du processus de lixiviation, qui ne subit aucune transformation cristalline par la suite. La distance interréticulaire du plan (003) peut être calculée à partir de la position du pic. La variation de la distance inter-réticulaire en fonction du temps confirme que la nature du solide change très rapidement (moins de 5 minutes après le début de la lixiviation) au début de la lixiviation avant de se stabiliser.

Un déplacement similaire du pic correspondant au plan (003) a été rapporté lors de la délithiation de LiNiO_2 [128] et de LiCoO_2 en milieu acide [129]. Une telle augmentation de la distance interréticulaire du plan (003) pourrait être due à la répulsion électrostatique des couches Co-O causée par la désinsertion du Li de NMC811 comme suggéré par l'Équation II-11, c'est-à-dire la première étape du mécanisme de lixiviation. En même temps, les ions Li^+ pourraient également être remplacés par des protons par échange d'ions, entraînant la formation d'octaèdres $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ dans les couches de MO_2 , comme la formation de $\text{Co}(\text{O},\text{OH})_6$ dans le cas de la lixiviation de LiCoO_2 par un acide [129].

La Figure II-12 montre l'évolution de la distance interréticulaire du plan (003) au cours de la dissolution ainsi que le rendement de lixiviation des métaux en fonction du temps. Une augmentation de la distance interréticulaire est confirmée au début de la réaction de lixiviation. Ensuite, la distance interréticulaire ne varie plus.

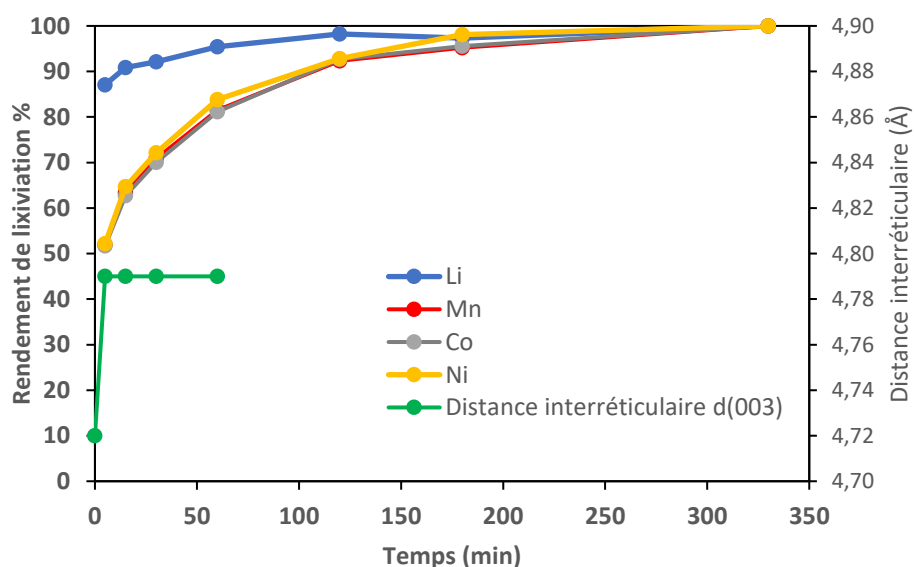


Figure II-12 : Dissolution de Li, Mn, Co et Ni et évolution de la distance interréticulaire du plan (003) au cours de la lixiviation de NMC811 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $S/L = 80 \text{ g/L}$ et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4. Bilan

L'ensemble de ces résultats confirme que l'acide chlorhydrique lixivie efficacement NMC811. Un nouveau mécanisme de lixiviation de NMC811 dans HCl a été proposé. Ce mécanisme suggère que la réaction de lixiviation se déroule en deux étapes. La première étape est une transformation de phase rapide qui conduit à la formation d'une nouvelle phase intermédiaire contenant moins de Li. La seconde étape est la dissolution de cette phase. La seconde étape est beaucoup plus lente que la première étape. La somme des réactions chimiques de ces deux étapes correspond à l'équation de réaction globale décrite dans la littérature [127]. Le mécanisme proposé est confirmé par les expériences pour lesquelles NMC811 est en excès ou celles pour lesquelles HCl est en excès, et le mécanisme est également cohérent avec l'évolution de la composition chimique du lixiviat et l'évolution des diffractogrammes des solides intermédiaires obtenus par la DRX.

Dans la partie précédente, nous avons fait l'hypothèse que la réaction de lixiviation avait lieu en deux étapes avec une première étape rapide conduisant à la formation d'une phase intermédiaire conduisant à un changement d'état d'oxydation des métaux de transition contenus dans l'électrode positive pour compenser la perte des ions lithium (ce changement d'état d'oxydation éventuel n'a pas été étudié dans ce travail de thèse). Cette phase intermédiaire est ensuite dissoute au cours de la seconde étape du mécanisme réactionnel proposé dans notre travail. Cependant, nous ne pouvons pas exclure que la première étape corresponde en fait à une réaction de délithiation du matériau d'électrode avec remplacement des ions lithium par des protons. Dans ce cas, aucun changement d'état d'oxydation des métaux de transition contenus dans l'électrode positive n'aurait lieu au cours de la première étape de lixiviation.

3. Cinétique de lixiviation appliquée à d'autres types de NMC

Dans la section précédente, un mécanisme a été proposé pour décrire la lixiviation de NMC811 à 25 °C. Pour développer un procédé de recyclage, il est nécessaire de considérer les autres types de matériaux susceptibles d'être traités ensemble. La cinétique de lixiviation de NMC811 est beaucoup plus rapide que celle publiée dans la littérature pour NMC111 [117]. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement cinétique des autres matériaux d'électrodes de type NMC pour les comparer avec le NMC811.

Dans cette thèse, trois autres matériaux d'électrodes de type NMC ont été choisis pour compléter l'étude : NMC111 parce qu'il est actuellement beaucoup utilisé et qu'il peut être

considéré comme une référence : NMC532 et NMC622 parce que ce sont des matériaux qui trouveront probablement leur place dans le marché des LIB.

3.1. Résultats expérimentaux

Les concentrations en métaux dans les résidus au cours de la lixiviation et après digestion complète ont été utilisées pour recalculer la composition de la cathode et vérifier le bilan de masse. Le **Tableau II-3** montre une comparaison de ces résultats avec la composition théorique du lixiviat. Cette comparaison a confirmé la validité de l'**Équation II-5** :

$$\%E_i = \frac{c_f(i) - c_0(i)}{c_f(i)} \times 100\%$$

Tableau II-3 : Vérification de l'**Équation II-5** par bilan de masse.

NMC	Composition % (w/w)									
	Ni		Co		Li		Mn		O	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
811	48,3	48,3	5,65	6,06	7,19	7,13	5,56	5,65	33,3	32,9
622	36,1	36,3	11,8	12,2	7,33	7,16	11,0	11,3	33,7	33,0
532	30,1	30,4	11,9	12,2	7,27	7,19	16,6	17,1	34,1	33,1
111	19,7	20,3	19,2	20,4	7,24	7,20	18,3	19,0	35,5	33,2

La même procédure de lixiviation que précédemment est utilisée pour cette étude. Les tests sont toujours réalisés avec un rapport solide/liquide S/L = 20 g/L et à une concentration en acide chlorhydrique de 4 mol L⁻¹. Par contre, les températures de lixiviation sont comprises entre 25 °C et 82 °C.

La **Figure II-13** montre l'influence de la température sur la dissolution du Ni, du Co, du Mn et du Li contenu dans NMC811 en fonction du temps. Les cinétiques de lixiviation des autres matériaux de type NMC sont présentées dans les Annexes (de la **Figure 0-16** à la **Figure 0-31**). Une dissolution totale de ces matériaux a été obtenue sous ces conditions expérimentales. Aucune différence significative entre les cinétiques de dissolution n'a été observée pour Ni, Mn et Co. En revanche, la cinétique de dissolution de Li dans tous les matériaux est toujours beaucoup plus rapide que celle de Ni, Mn et Co. De plus, il a été observé que la dissolution des matériaux contenant des teneurs élevées en Ni ou faibles en Mn était plus rapide (NMC811 et NMC622).

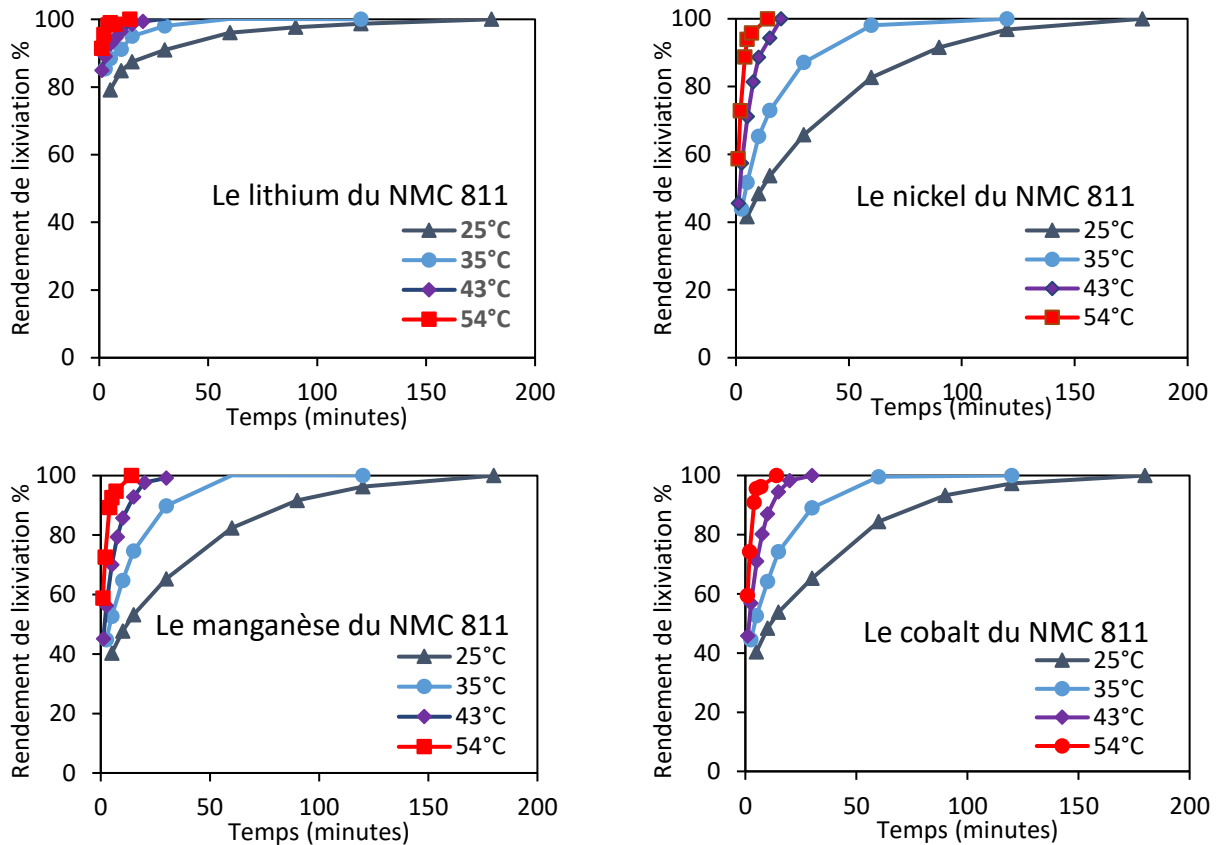


Figure II-13 : Cinétiques de dissolution de Li, Ni, Mn et Co contenus dans NMC811 lixivié par 4 mol L⁻¹ HCl à 25 °C, 35 °C, 43 °C et 54 °C (rapport de phase solide sur liquide S/L = 20 g/L).

La comparaison des courbes de lixiviation présentées dans la **Figure II-13** avec les figures dans les Annexes (de la **Figure 0-16** à la **Figure 0-31**) conduit à la conclusion que la cinétique de lixiviation à 54 °C suit cet ordre : NMC811 > NMC622 >> NMC532 > NMC111. Elle est en accord avec la stabilité des électrodes de NMC qui est plus élevée pour les matériaux riches en manganèse [30].

3.2. Modèle basé sur la consommation de chlorure

Selon le mécanisme proposé, il est possible d'estimer l'avancement de la réaction en suivant l'évolution de la concentration en chlorure dans le lixiviat qui diminue au cours de la lixiviation du fait de l'oxydation des ions chlorure en dichlore (**Équation II-12**). Cependant, il faut d'abord identifier la phase intermédiaire $Li_{\frac{1}{n}}MO_{2,(s)}$, dont le paramètre n peut être déterminé en utilisant la méthode décrite précédemment comme illustrée dans la **Figure II-5** et la **Figure II-7**. Le **Tableau II-4** présente toutes les valeurs de n calculées.

Tableau II-4 : Valeurs de n calculées en utilisant l'Équation II-11 et l'Équation II-12.

NMC	Température (°C)	S/L (g/L)	n
811	25	80	3,60
811	25	20	2,83
811	35	20	3,55
811	43	20	3,79
811	54	20	4,00
622	44	20	2,67
622	54	20	2,28
622	63	20	2,86
622	72	20	3,11
532	54	20	2,44
532	63	20	2,63
532	72	20	2,28
532	82	20	2,60
111	54	20	2,11
111	63	20	2,38
111	72	20	2,72
111	82	20	2,71

Les résultats expérimentaux montrent que les valeurs de n sont comprises entre 2,1 et 4,0 lorsque le rapport solide/liquide (S/L) varie entre 20 et 80 g/L et lorsque les températures de lixiviation sont comprises entre 25 et 82 °C.

Un dégagement de dichlore gazeux a été observé pendant la dissolution de NMC en raison de l'oxydation des ions chlorure (Équation II-12). La concentration en ions chlorure dans la solution en fonction du temps de lixiviation peut être décrite en utilisant l'équation semi-empirique ci-dessous lorsque la seconde étape est prédominante.

Équation II-22 :

$$[Cl^-]_t = ([Cl^-]_\infty - [Cl^-]_0)[1 - \exp(-at)] + [Cl^-]_0$$

où $[Cl^-]_0$, $[Cl^-]_t$ et $[Cl^-]_\infty$ désignent respectivement la concentration en ions chlorure dans la solution de lixiviation au début de l'expérience, au temps t et au bout d'un temps infini. Dans cette équation, la concentration initiale en ions chlorure correspond à la concentration initiale en acide chlorhydrique. La valeur théorique de la concentration en ions chlorure au bout d'un temps infini $[Cl^-]_\infty$ peut être calculées à partir de l'équation suivante :

Équation II-23 :

$$[Cl^-]_\infty = [Cl^-]_0 - \frac{1}{M_{NMC}} \left(\frac{S}{L} \right)$$

où M_{NMC} (en g mol^{-1}) est la masse molaire de NMC et S/L (en g/L) est le rapport de phase solide sur liquide. Lorsque $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl est utilisé pour lixivier les matériaux de NMC, la concentration en chlorure au temps infini $[\text{Cl}^-]_{\infty}$ est respectivement de $3,8 \text{ mol L}^{-1}$ et $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ à $S/L = 20 \text{ g/L}$ et 80 g/L .

La **Figure II-14** montre la variation de la concentration en ions chlorure en fonction du temps lorsque NMC532 est lixivié par 4 mol L^{-1} HCl à 82 °C et à $S/L = 20 \text{ g/L}$. Les données expérimentales sont bien cohérentes avec celles calculées en utilisant l'**Équation II-22**. Les autres résultats obtenus avec les autres types de NMC à d'autres températures sont présentés dans les Annexes (de la **Figure 0-32** à la **Figure 0-42**).

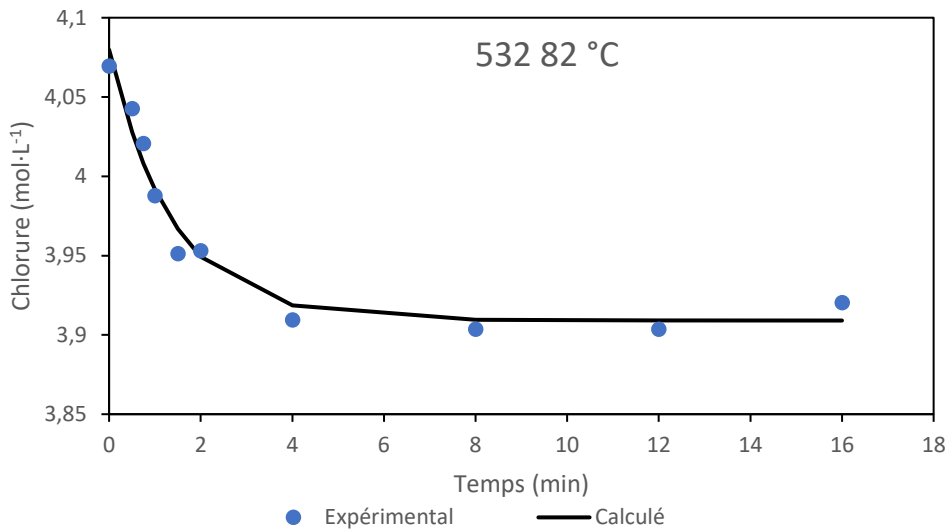


Figure II-14 : Concentrations en ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 dans 4 mol L^{-1} HCl à 82 °C et à $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'**Équation II-22**).

Pour évaluer la qualité du modèle semi-empirique appliqué à diverses conditions expérimentales (Annexes, de la **Figure 0-32** à la **Figure 0-42**), une analyse par régression linéaire a été utilisée :

Équation II-24 :

$$[\text{Cl}^-]_{t,exp} = u [\text{Cl}^-]_{t,calc}$$

où $[\text{Cl}^-]_{t,exp}$ et $[\text{Cl}^-]_{t,calc}$ représentent respectivement les valeurs calculées et expérimentales de la concentration en ions chlorure dans la solution de lixiviation au temps t , et u est le facteur de conversion.

Le **Tableau II-5** rassemble les paramètres utilisés pour représenter les points expérimentaux avec l'**Équation II-25** et l'**Équation II-26**. Les valeurs de u et R^2 déduites de l'**Équation II-24** donnent une indication sur la qualité de la corrélation.

L'**Équation II-22** décrit bien les données expérimentales puisque les valeurs de u et l'écart-type R^2 déduites de l'**Équation II-24** sont proches de l'unité (**Tableau II-5**). Les valeurs théoriques de $[Cl^-]_\infty$ déduites de l'**Équation II-22** sont en accord avec celles calculées par l'**Équation II-23** : $[Cl^-]_\infty = 3,7 - 3,9 \text{ mol L}^{-1}$ à $S/L = 20 \text{ g/L}$, $[Cl^-]_\infty = 3,2 - 3,3 \text{ mol L}^{-1}$ à $S/L = 80 \text{ g/L}$, alors que les valeurs théoriques sont respectivement égales à 3,8 et 3,2 mol L^{-1} pour $S/L = 20 \text{ g/L}$ et 80 g/L (**Tableau II-5**).

Tableau II-5 : Paramètres utilisés dans l'Équation II-22 pour calculer la consommation des ions chlorure lors de la lixiviation des matériaux de NMC à différentes températures.

NMC	Température (°C)	a (min ⁻¹)	[Cl ⁻] ₀ (mol L ⁻¹)	[Cl ⁻] _∞ (mol L ⁻¹)	u	R ²
811	25	0,03	4,06	3,28	0,99	0,96
622	44	0,07	4,07	3,87	1,00	0,95
622	54	0,11	4,01	3,78	0,97	0,97
622	63	0,60	4,06	3,83	1,00	0,98
622	72	2,00	4,13	3,90	1,00	0,92
532	63	0,12	4,10	3,92	1,00	0,94
532	72	0,28	4,06	3,89	1,00	0,97
532	82	0,72	4,08	3,91	1,00	0,97
111	63	0,10	4,02	3,84	1,00	0,93
111	72	0,39	4,06	3,88	1,00	0,97
111	82	0,69	4,06	3,89	1,00	0,95

Il est maintenant possible de calculer la concentration en Li, Ni, Mn et Co au cours de la lixiviation en combinant l'**Équation II-11**, l'**Équation II-12** et l'**Équation II-22**.

Équation II-25 :

$$[Li] = \frac{1}{M_{NMC}} \left(\frac{2n-2}{2n-1} \right) \frac{S}{L} + \frac{([Cl^-]_\infty - [Cl^-]_0)[1 - \exp(-at)] + [Cl^-]_0}{2n-1}$$

Équation II-26 :

$$[Ni] + [Mn] + [Co] = \frac{1}{M_{NMC}} \left(\frac{n-1}{2n-1} \right) \frac{S}{L} + \frac{([Cl^-]_\infty - [Cl^-]_0)[1 - \exp(-at)] + [Cl^-]_0}{2 - \frac{1}{n}}$$

où M_{NMC} (en g mol^{-1}) est la masse molaire de NMC et S/L (en g/L) est le rapport de phase solide/liquide.

L'**Équation II-25** et l'**Équation II-26** ont été utilisées pour calculer la concentration en métal en fonction du temps de lixiviation. La **Figure II-15** compare les données

expérimentales et les valeurs calculées pour la lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 82 °C et à S/L = 20 g/L à titre d'illustration.

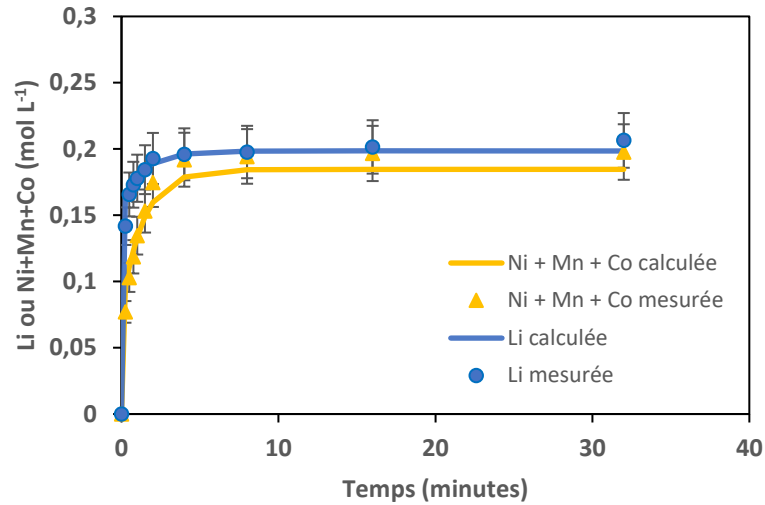


Figure II-15 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 82 °C et S/L= 20 g/L). Les courbes ont été calculées en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

Les autres résultats sont disponibles dans les Annexes (de la Figure 0-43 à la Figure 0-53). La Figure II-16 confirme que l'Équation II-25 et l'Équation II-26 peuvent être utilisées pour calculer les concentrations en Co, Ni, Mn et Li dans le lixiviat quelque soit le rapport solide/liquide (S/L) et pour les quatre matériaux de NMC testés.

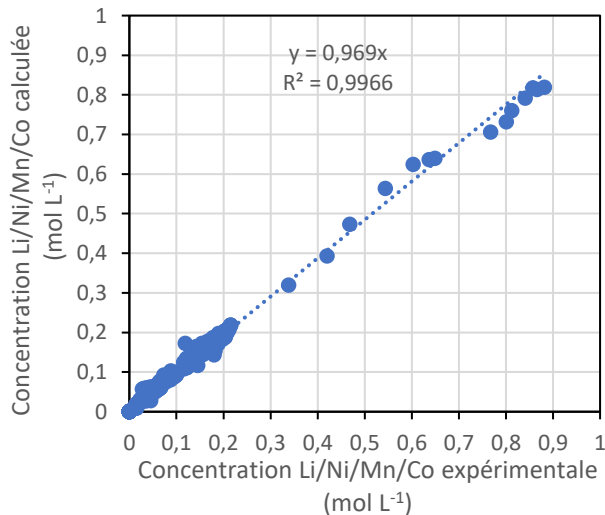


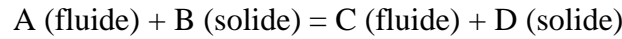
Figure II-16 : Comparaison des concentrations expérimentales et des concentrations calculées de Li, Ni, Co et Mn dans les solutions de lixiviation (voir l'Équation II-25 et l'Équation II-26).

3.3. Modèle à cœur rétrécissant (*Shrinking Core Model*)

3.3.1 Généralités

Le modèle à cœur rétrécissant (ou *Shrinking Core Model*) est utilisé pour décrire des situations dans lesquelles des particules solides sont consommées soit par dissolution soit par réaction dans un environnement dont les propriétés sont constantes.

On suppose que la réaction est élémentaire et du premier ordre par rapport à l'espèce A:



Dans ces conditions, il y a cinq étapes impliquées dans la réaction : 1) la diffusion de A du milieu liquide à la surface de la coque à travers un film liquide ; 2) la diffusion de A de la surface de la coque à la surface du noyau ; 3) la réaction à la surface du noyau B pour former C et D ; 4) la diffusion du produit C de la surface du cœur à la surface de la coque ; 5) la diffusion du produit C de la surface de la coque au milieu liquide à travers le film liquide [130]. Dans ce modèle, la 2^{ème} et la 4^{ème} étape sont similaires. De même, la 1^{ère} et la 5^{ème} étape sont similaires. La vitesse de la réaction est contrôlée par l'étape la plus lente.

Deux catégories sont possibles. Dans la première catégorie, à mesure que la réaction progresse, un front pénètre à l'intérieur de la particule réactive et laisse derrière lui une couche de produits solides (ou « cendres ») de même densité apparente que le solide initial. Dans ce cas, la particule réactive garde donc sa taille initiale tout au long de la réaction. Dans la seconde catégorie, le produit ne forme pas de cendre et la taille de la particule diminue au cours de la réaction [131].

Selon le mécanisme et l'étape déterminante, les équations suivantes peuvent décrire la cinétique de la réaction [131].

(a) Particules de taille constante (couche de cendres)

Régime chimique :

Équation II-27 :

$$1 - \frac{R}{R_0} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} = \frac{\nu M_B k C_A^n}{\rho_B R_0} t$$

où R est le rayon d'une particule au moment t , R_0 est le rayon initiale de la particule, x_B est le taux de conversion du réactif B, ν est le coefficient stœchiométrique, M_B est la masse molaire du constituant B, k est la constante de vitesse, C_A est la concentration molaire volumique du constituant A, n est l'ordre de réaction, ρ_B est la masse volumique du constituant B.

Régime de diffusion dans les cendres :

Équation II-28 :

$$1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - 3(1 - Y_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - Y_B) = \frac{6vM_B D_e C_A}{\rho_B R_0} t$$

où Y_B est le taux de produit utile R obtenu à partir de A ou rendement opératoire global, D_e est la diffusivité effective.

Régime de transfert externe :

Équation II-29 :

$$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 = x_B = \frac{3vM_B k_D C_A}{\rho_B R_0} t$$

où k_D est le coefficient de transfert de matière externe.

(b) Particules de taille décroissante

Régime chimique :

Ce régime est identique au régime chimique pour les particules de taille constante, donc l'Équation II-27 s'applique.

Régime de transfert externe (Stockes) :

Équation II-30 :

$$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = 1 - (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} = \frac{2vM_B D_A C_A}{\rho_B x_A R_0^2} t$$

où x_A est le titre molaire du constituant A .

Régime de transfert externe (turbulent) :

Équation II-31 :

$$1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^{3/2} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{2}} = \frac{vM_B C_A}{\rho_B R_0^{3/2}} t$$

L'observation de l'évolution de la taille des particules permet de déterminer la nature de la réaction : la taille des particules reste constante ou décroissante.

La **Figure II-17** montre la distribution granulométrique de NMC811 mesurée par Malvern Mastersizer 3000. La taille moyenne des particules est de 11 μm avec $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 17 \mu\text{m}$, c'est-à-dire que 50 % des particules (en volume) font un diamètre de moins de 12 μm , et que 80 % des particules (en volume) font un diamètre de moins de 17 μm . La même distribution a été observée pour tous les matériaux d'électrode étudiés.

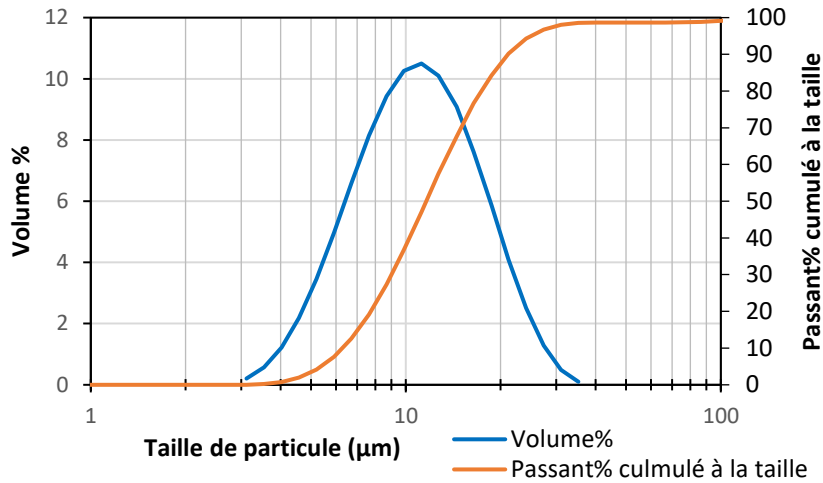


Figure II-17 : Distribution granulométrique du NMC811 déterminées par diffraction laser.

La **Figure II-18a** montre les images au microscope électronique à balayage de NMC811 avant la lixiviation. La **Figure II-18b** montre les particules du NMC811 après 5 minutes de lixiviation à 25 °C et à S/L = 80 g/L.

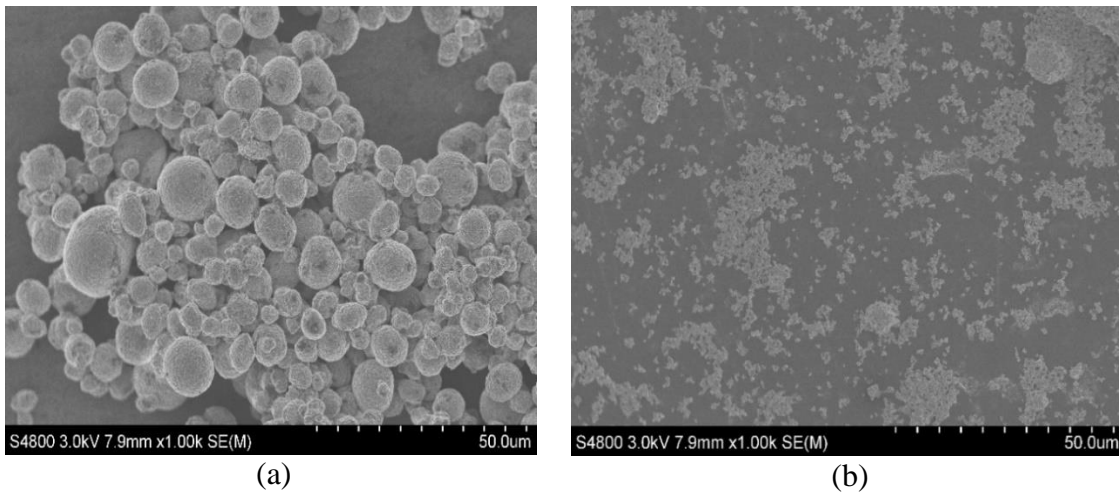


Figure II-18 : Images en microscopie électronique à balayage de (a) NMC811 avant la lixiviation, (b) NMC811 prélevé après 5 minutes de lixiviation par 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 80 g/L et à 25 °C.

Pour préparer les échantillons en vue de leur caractérisation au microscope électronique à balayage, la suspension prélevée est diluée dans l'eau afin de ralentir la réaction entre le NMC et l'acide, puis filtrée et séchée.

La **Figure II-12a** montre qu'il reste toujours du solide non-dissous dans le système au bout de 200 minutes. En conséquence, l'échantillon prélevé à 5 minutes montré dans la **Figure II-18b** correspond réellement à un échantillon du tout début de la réaction. En revanche, la **Figure II-18b** montre que la morphologie sphérique observée dans la **Figure**

II-18a a déjà été complètement détruite en très peu de temps. Cela montre que la taille des particules n'est pas constante au cours de la lixiviation, et que la taille ne diminue pas progressivement mais brusquement, et considérablement dès le début de la réaction. La cinétique de lixiviation n'est donc pas contrôlée par la diffusion des cendres, il est donc plus raisonnable de considérer le rétrécissement de petites particules en régime de Stokes, soit contrôlé par le transfert de matière par diffusion, soit contrôlé par la réaction chimique.

Par conséquent, le modèle à cœur rétrécissant pour les particules de taille décroissante peut être appliqué pour décrire la cinétique de lixiviation. Dans ce modèle, la fonction de conversion $f(x_i)$ de l'élément i ($i = \text{Li, Ni, Mn et Co}$) est proportionnelle au temps de réaction t . Ici x_i représente le taux de conversion de l'élément i , qui est égal au rendement de lixiviation de l'élément i . La fonction $f(x_i)$ dépend du mécanisme de la réaction [132]. Le rapport de $f(x_i)$ sur le temps de réaction t est appelé la constante de vitesse de la réaction. Dans le cas de la dissolution de plusieurs éléments, chaque élément i est caractérisé par sa constante de vitesse de réaction $k_{R,i}$ dans le cas d'un mécanisme de contrôle par réaction chimique ou sa constante de vitesse de diffusion $k_{DS,i}$ ou $k_{DT,i}$ dans le cas d'un mécanisme de contrôle respectivement par diffusion au régime de transfert Stokes ou turbulent. Ainsi, une des équations suivantes pourrait décrire la cinétique de lixiviation [131].

Dans le cas du régime chimique, la cinétique s'écrit ainsi :

Équation II-32 :

$$f(x_i) = 1 - (1 - x_i)^{\frac{1}{3}} = k_{R,i}t$$

Dans le cas du régime de diffusion de transfert externe (Stokes), la cinétique s'écrit selon l'équation suivante :

Équation II-33 :

$$f(x_i) = 1 - (1 - x_i)^{\frac{2}{3}} = k_{DS,i}t$$

Dans le cas du régime de transfert externe turbulent, la cinétique est décrite par l'équation ci-dessous :

Équation II-34 :

$$f(x_i) = (1 - x_i)^{\frac{1}{2}} = k_{DT,i}t$$

3.3.2 Application du modèle aux données expérimentales

À titre d'illustration, la **Figure II-19** montre les résultats obtenus en appliquant les modèles à cœur rétrécissant sélectionnés (trois régimes probables pour les particules de tailles décroissantes) à nos données expérimentales pour décrire la cinétique de lixiviation de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54 °C et à S/L = 20 g/L.

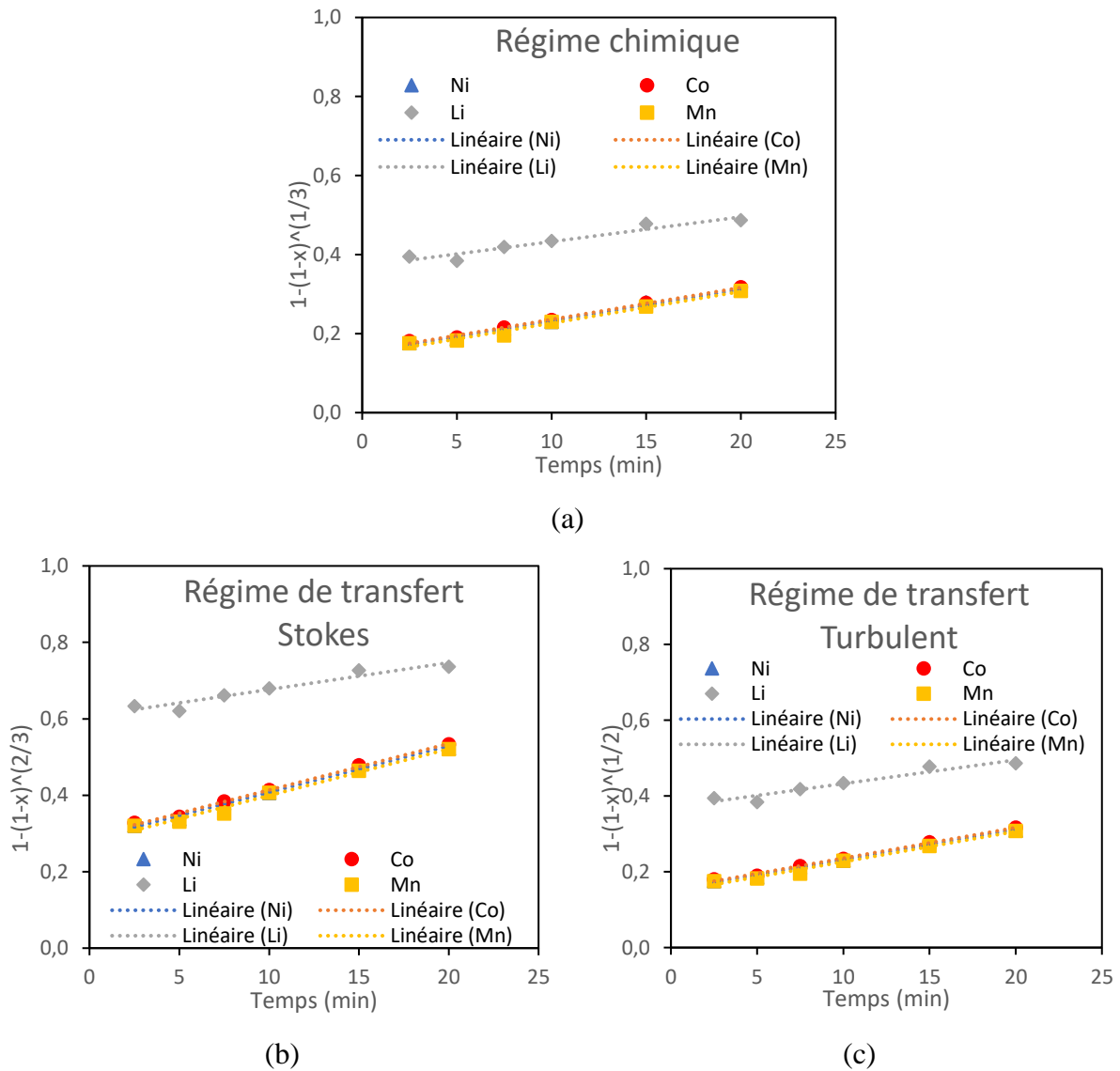


Figure II-19 : Application du modèle du cœur rétrécissant à la réaction globale de dissolution de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54 °C et à S/L = 20 g/L dans le cas d'un (a) régime chimique, (b) régime de transfert externe (Stokes) et d'un (c) régime de transfert externe turbulent.

La linéarité des équations est bien vérifiée mais aucune des droites ne passe par l'origine (0, 0) comme cela devrait être le cas d'après les équations du modèle. Les points

expérimentaux correspondent en fait à la deuxième étape du mécanisme de lixiviation. Étant donné que nous n'avons pu acquérir aucun point expérimental correspondant à la première étape de lixiviation car celle-ci est trop rapide, nous allons appliquer le modèle du cœur rétrécissant à la seconde étape du mécanisme de lixiviation. Pour cela, il faut soustraire la contribution de la première étape du mécanisme de lixiviation aux résultats expérimentaux.

Nous avons déterminé le temps de transition t_0 , et les concentrations en Li, Ni, Mn et Co au moment de la transition notés $[Li]_0$, $[Ni]_0$, $[Mn]_0$ et $[Co]_0$.

Pour la suite des calculs, nous définissons les grandeurs suivantes :

Équation II-35 : Echelle de temps dont l'origine correspond au début de la seconde phase t_0 .

$$t' = t - t_0$$

Équation II-36 : Concentration en Li au temps t' qui correspond à la concentration en Li extrait au cours de la seconde étape du mécanisme de lixiviation.

$$[Li]' = [Li] - [Li]_0$$

Équation II-37 : Somme des concentrations en Ni, Co et Mn au temps t' .

$$[Ni]' + [Mn]' + [Co]' = [Ni] + [Mn] + [Co] - ([Ni]_0 + [Mn]_0 + [Co]_0)$$

Le temps de transition t_0 peut être déterminé en utilisant l'approche ci-dessous. Selon l'**Équation II-11**, la stœchiométrie de la première étape de lixiviation doit suivre l'équation suivante pour respecter le bilan de masse :

Équation II-38 :

$$[Ni] + [Mn] + [Co] = \frac{1}{2}[Li]$$

Pour la même raison, pendant la seconde étape de la lixiviation, l'équation suivante doit être respectée en accord avec l'**Équation II-12** :

Équation II-39 :

$$[Ni] + [Mn] + [Co] = n[Li] + b$$

où n est défini dans l'**Équation II-12** et b est une constante empirique. Les grandeurs n et b peuvent être déterminées en traçant $[Ni]+[Mn]+[Co]$ en fonction de $[Li]$.

Ces deux équations sont égales au moment de la transition, qui correspond à la fin de la première étape et au début de la seconde étape du mécanisme de lixiviation. Par conséquent, la concentration en Li ainsi que la somme des concentrations en Co, Ni et Mn dans le lixiviat

au point de transition peuvent être calculées en utilisant l'Équation II-40 et l'Équation II-41, qui sont déduites de l'Équation II-38 et l'Équation II-39.

Équation II-40 :

$$[Li]_0 = \frac{2b}{1 - 2n}$$

Équation II-41 :

$$([Ni] + [Mn] + [Ni])_0 = \frac{b}{1 - 2n}$$

La Figure II-20 montre la méthode pour déterminer les concentrations des métaux au moment de la transition dans le cas de la lixiviation de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54 °C et S/L = 20 g/L. La droite rouge correspond à l'Équation II-38 tandis que la droite bleue correspond à l'Équation II-39. L'intersection des deux droites correspond aux concentrations de lithium [Li]₀, et à la somme des concentrations des Ni, Co et Mn ([Ni]+[Mn]+[Co])₀ dans le lixiviat au temps de transition t₀ entre les deux étapes de lixiviation.

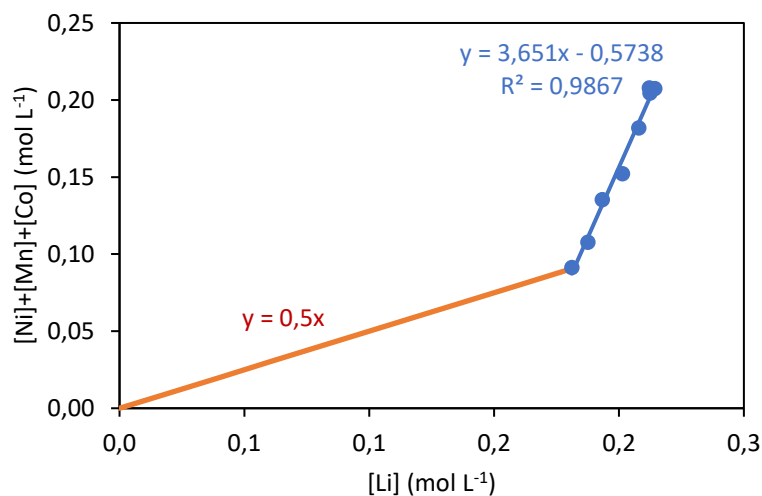


Figure II-20 : Détermination du point de transition entre la première étape (droite rouge) et la seconde étape (droite bleue) lors de la dissolution du NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54 °C et S/L = 20 g/L.

L'évolution de la somme des concentrations [Ni] + [Mn] + [Co] en fonction du temps peut être obtenue en utilisant l'équation empirique ci-dessous :

Équation II-42 :

$$[Ni] + [Mn] + [Co] = ([Ni] + [Mn] + [Co])_{max} [1 - e^{(-k_1 t + f_1)}]$$

La résolution de cette équation empirique permet de retrouver t₀.

Dans cette équation, $([Ni] + [Mn] + [Co])_{max}$ est la somme maximale théorique des concentrations en Ni, Mn et Co lorsque tout le solide est dissous. Cette grandeur peut être déduite du nombre total de moles de Ni, Mn et Co dans le matériau de NMC à lixivier. Les constantes k_1 et f_1 ont été déterminées en minimisant à l'aide du Solver d'Excel la somme des différences au carré entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par l'**Équation II-42**.

Après avoir déterminé k_1 et f_1 , le temps de transition t_0 peut être obtenu à l'aide du Solver d'Excel en minimisant la différence au carré entre le résultat de l'**Équation II-42** et le résultat de l'**Équation II-41**.

De même, l'évolution de la concentration en Li en fonction du temps peut être calculé par l'équation ci-dessous.

Équation II-43 :

$$[Li] = [Li]_{max}[1 - e^{(-k_2t+f_2)}]$$

Dans cette équation, $[Li]_{max}$ est la concentration maximale théorique en Li lorsque tout le solide est dissous. Celui-ci peut être déduit à partir du nombre total de moles de Li dans le matériau de NMC à lixivier. Les constantes k_2 et f_2 ont été déduites en minimisant à l'aide du Solver d'Excel la somme des différences au carré entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par l'**Équation II-43**.

Cette méthode permet de décrire parfaitement les données de lixiviation de tous les matériaux d'électrodes de type NMC étudiés dans ce travail de thèse à différentes températures de lixiviation. Le **Tableau II-6** montre le temps de transition t_0 et les paramètres empiriques k_1 , f_1 , k_2 et f_2 obtenus par cette méthode pour chaque expérience.

Tableau II-6 : Valeurs de t_0 et des paramètres empiriques nécessaires à décrire la lixiviation à différentes températures des matériaux d'électrodes de type NMC étudiés.

NMC	Température (°C)	t_0 (min)	k_1	f_1	k_2	f_2
811	25	7,54	0,02	-0,42	0,03	-1,51
811	35	2,32	0,06	-0,44	0,06	-1,71
811	43	0,83	0,15	-0,41	0,15	-1,72
811	54	0,18	0,41	-0,47	0,36	-2,04
622	44	2,20	0,06	-0,41	0,12	-1,23
622	54	1,90	0,20	-0,13	0,27	-1,64
622	63	0,50	0,47	-0,33	1,35	-0,74
622	72	0,21	1,43	-0,21	1,74	-1,14
532	54	3,04	0,04	-0,43	0,04	-1,40
532	63	0,56	0,11	-0,45	0,06	-1,36
532	72	0,39	0,16	-0,46	0,13	-1,59
532	82	0,25	0,86	-0,29	1,09	-1,01
111	54	3,46	0,04	-0,44	0,03	-1,30
111	63	0,87	0,09	-0,44	0,09	-1,33
111	72	0,56	0,25	-0,39	0,36	-1,24
111	82	0,28	0,60	-0,36	0,44	-1,43

L'Équation II-44 et l'Équation II-45 et les paramètres rapportés dans le **Tableau II-6** permettent ainsi de calculer la somme des concentrations en Ni, Mn et Co et la concentration en Li mis en solution lors de la seconde étape du mécanisme de lixiviation en fonction du temps t' .

Équation II-44 :

$$\begin{aligned}
 & [Ni]' + [Mn]' + [Co]' \\
 &= \{([Ni] + [Mn] + [Co])_{max} - ([Ni] + [Mn] + [Ni])_0\}(1 - e^{-k_1 t'}) \\
 &= \left\{([Ni] + [Mn] + [Co])_{max} - \frac{b}{1 - 2n}\right\}(1 - e^{-k_1 t'})
 \end{aligned}$$

Équation II-45 :

$$[Li]' = ([Li]_{max} - [Li]_0)(1 - e^{-k_2 t'}) = \left([Li]_{max} - \frac{2b}{1 - 2n}\right)(1 - e^{-k_2 t'})$$

La **Figure II-22** compare les concentrations expérimentales obtenues lors des tests de lixiviation à celles calculées pour la seconde étape de lixiviation. Il y a un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux.

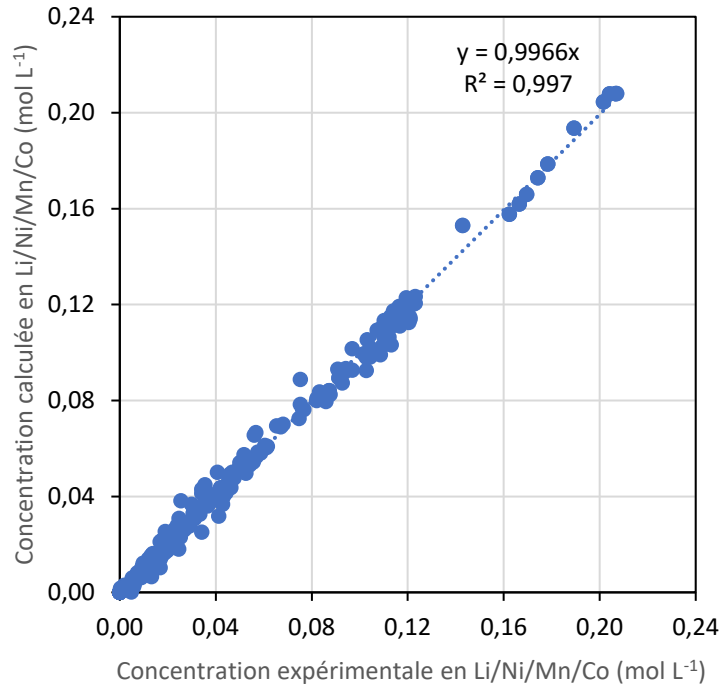
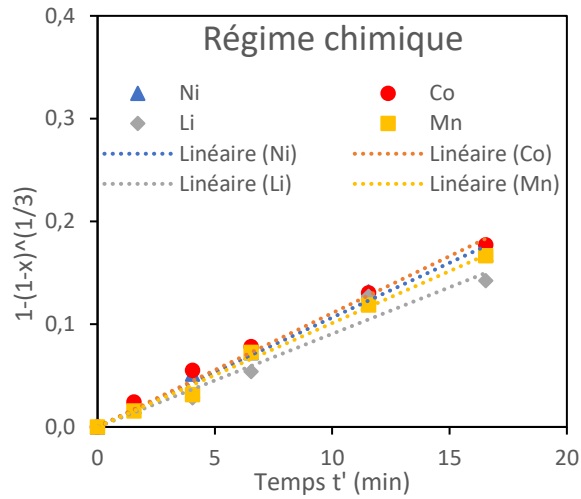


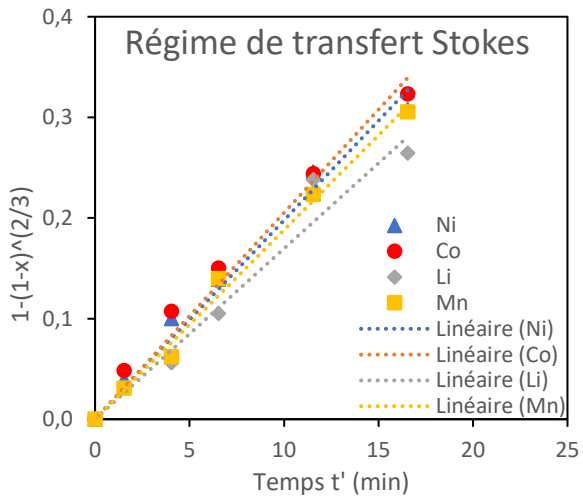
Figure II-21 : Comparaison entre les concentrations expérimentales en Li, Ni, Co et Mn dans le lixiviat au cours de la seconde étape de lixiviation et celles calculées par la méthode décrite dans ce travail.

Le modèle à cœur rétrécissant a pu être appliqué en utilisant les concentrations en Li, Co, Ni et Mn mis en solution au cours du temps pendant la seconde étape du mécanisme de lixiviation (en considérant donc le temps t'). La **Figure II-22** illustre ces calculs pour la dissolution de NMC111 dans 4 mol L^{-1} HCl à 54 °C en considérant un régime chimique, un régime de transfert externe Stokes et un régime de transfert externe turbulent.

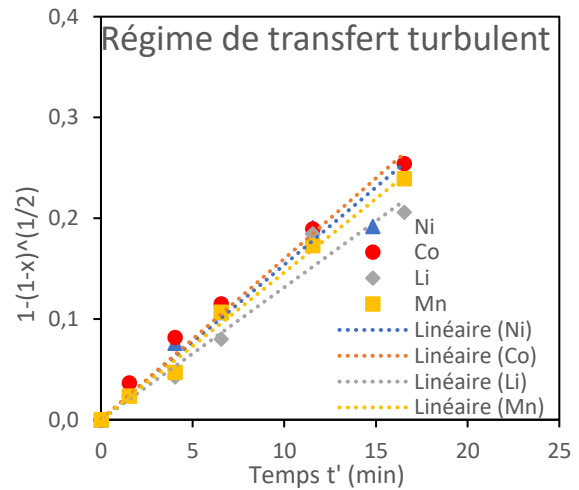
Après avoir transposé les temps pour nous focaliser uniquement sur la seconde étape du mécanisme de lixiviation, toutes les droites passent par le point (0,0) comme le montre la **Figure II-22** à titre d'illustration. C'est aussi le cas pour toutes les autres expériences de lixiviation. Les paramètres cinétiques obtenus pour chacun des matériaux d'électrode de type NMC étudiés à différentes températures sont présentés dans les Annexes (**Tableau 0-3**, **Tableau 0-4**, **Tableau 0-5** et **Tableau 0-6**).



(a)



(b)



(c)

Figure II-22 : Application du modèle à cœur rétrécissant à la seconde étape de la réaction de dissolution de NMC111 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à $54 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$ en considérant (a) un régime chimique, (b) un régime de transfert externe Stokes et (c) un régime de transfert externe turbulent.

Le **Tableau II-7** rassemble les coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les trois régimes dans le cas de particules de taille décroissante. Les trois régimes ont des coefficients de corrélation proche de l'unité mais l'analyse des valeurs de R^2 montre que le modèle du cœur rétrécissant considérant un régime chimique décrit le mieux les données expérimentales. L'écart-type des coefficients de corrélation pour le régime chimique est le plus faible. Il est raisonnable de conclure que la réaction de lixiviation suit un régime chimique, c'est-à-dire que l'étape déterminante est plutôt la réaction chimique que la diffusion de la matière.

Tableau II-7 : Coefficients de corrélation obtenus pour le modèle à cœur rétrécissant en considérant un régime chimique, un régime de transfert externe de Stokes et un régime de transfert externe turbulent.

R ²	Régime chimique	Régime de transfert externe Stokes	Régime de transfert externe turbulent
Moyenne	0,980	0,962	0,970
Écart-type	0,034	0,051	0,044

3.4. Modèle du premier ordre

3.4.1 Généralités

La loi de vitesse du premier ordre est souvent utilisée pour décrire la vitesse de nombreux systèmes chimiques dans la littérature [133].

Considérons une réaction simple de transformation de l'espèce A en l'espèce B :

Équation II-46 :



La décroissance de la concentration de l'espèce A peut s'écrire en utilisant l'équation suivante dans le cas d'une loi cinétique du premier ordre.

Équation II-47 :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^{1.0}$$

où [A] est la concentration de l'espèce A, et k est la constante de vitesse.

L'intégration de l'Équation II-47 conduit à l'Équation II-48.

Équation II-48 :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

où [A]₀ désigne la concentration initiale de l'espèce A. La concentration de l'espèce B peut s'écrire à l'aide de l'équation ci-dessous obtenue par un bilan de masse.

Équation II-49 :

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0(1 - e^{-kt})$$

3.4.2 Application du modèle aux données expérimentales

La **Figure II-23** présente l'évolution de la concentration des métaux en fonction du temps au cours de la lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 35 °C et à S/L = 20 g/L.

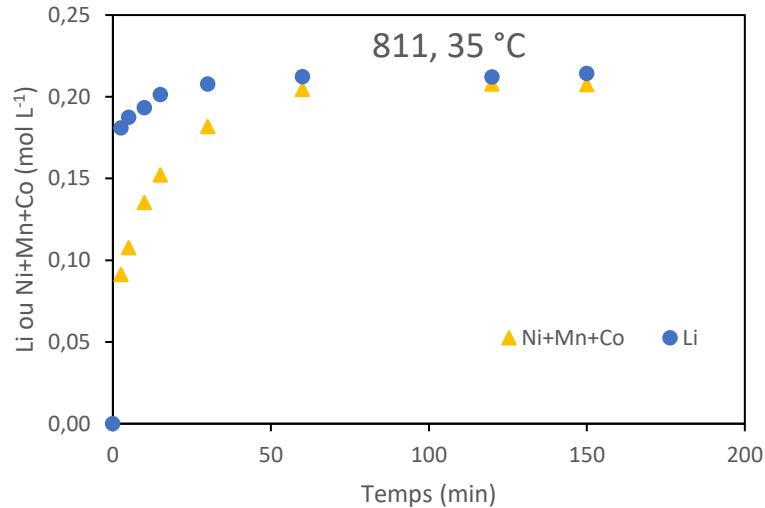


Figure II-23 : Somme des concentrations en Ni, Mn et Co et concentration en Li dans le lixiviat en fonction du temps au cours de la lixiviation du NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 35 °C et S/L= 20 g/L.

Les données brutes sont la combinaison de la lixiviation de la première et de la seconde étape. Nous devons donc soustraire la contribution de la première étape de lixiviation afin de pouvoir étudier uniquement la seconde étape. Pour cela nous allons, comme précédemment, faire une transposition dans le temps afin de nous focaliser uniquement sur la seconde étape pour laquelle nous avons des données expérimentales.

Selon l'Équation II-12, la contribution de la seconde étape suit l'équation ci-dessous.

Équation II-50 :

$$[Ni]' + [Mn]' + [Co]' = n[Li]' = \frac{[HCl]_0 - [HCl]}{4}$$

Selon la loi cinétique du premier ordre, la cinétique de la consommation de HCl lors de la seconde étape peut être décrite par l'équation ci-dessous.

Équation II-51 :

$$[HCl] = [HCl]_f + ([HCl]_0 - [HCl]_f)e^{-k_1 t'}$$

où [HCl] est la concentration de l'acide chlorhydrique au temps t' (temps de la seconde étape, $t' = t - t_0$), $[HCl]_0$ est la concentration d'acide au temps de transition t_0 et $[HCl]_f$ est la concentration d'acide finale après la dissolution totale de NMC. Ce modèle permet de suivre la dissolution du métal en suivant la consommation de l'acide chlorhydrique.

Par conséquent, la combinaison de l'Équation II-12, de l'Équation II-50 et de l'Équation II-51 permettent de déduire l'équation suivante :

Équation II-52 :

$$[Ni]' + [Mn]' + [Co]' = n[Li]' = \left(\frac{1}{M_{NMC}} \frac{S}{L} - [Ni]_0 - [Mn]_0 - [Co]_0 \right) (1 - e^{-k_1 t'})$$

La **Figure II-24** présente les résultats obtenus pour la cinétique de la seconde étape de lixiviation lors de la dissolution du NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 35 °C et à S/L = 20g/L. Les allures correspondent bien à la loi du premier ordre. Elles passent bien par l'origine (0,0). Les résultats calculés (courbe bleue et courbe jaune) à partir de l'**Équation II-52** sont bien en accord avec les résultats expérimentaux (points bleus et points jaunes).

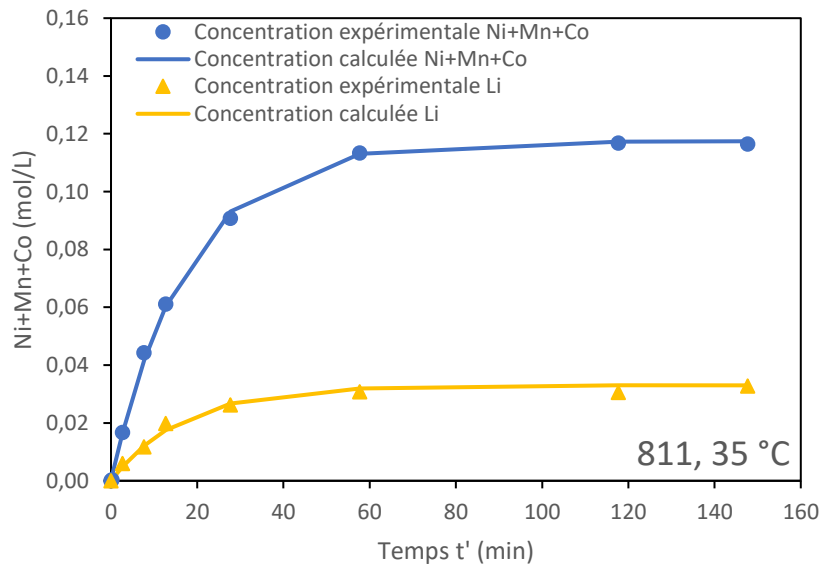


Figure II-24 : Somme des concentrations en Ni, Mn et Co et concentration en Li dans le lixiviat en fonction du temps $t' = t - t_0$ au cours de la seconde étape de lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 35 °C et S/L = 20 g/L.

Par cette méthode, on retrouve bien les mêmes valeurs de k_1 que ceux trouvés en utilisant le modèle du cœur rétrécissant (**Tableau II-6**).

3.5. Effet de la température et le temps de séjour

L'influence de la température sur les constantes de vitesse est généralement décrite par l'équation d'Arrhenius :

Équation II-53 :

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right)$$

où k_i (en min^{-1}) est la constante de vitesse de $i = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ou Co ($k_i = k_{R,i}$ dans le cas du modèle à cœur rétrécissant pour lequel la cinétique est contrôlée chimiquement ; $k_i = k_{DS,i}$ et $k_i = k_{DT,i}$ dans le cas du modèle à cœur rétrécissant pour lequel la cinétique est contrôlée par respectivement un transfert externe de Stokes et par un régime de transfert turbulent ; $k_i = k_{1,i}$ dans le cas de la loi du premier ordre). Le terme A_i est le facteur de fréquence de l'élément i (en min^{-1}), $E_{a,i}$ (en J mol^{-1}) est l'énergie apparente d'activation de l'élément i , R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), et T est la température absolue (en K).

La **Figure II-25** montre l'application de la loi d'Arrhenius aux résultats expérimentaux obtenus lors de mise en solution du Ni(II) contenu dans le NMC111 dans 4 mol L^{-1} d'acide chlorhydrique à $54 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $S/L = 20 \text{ g/L}$. Il est intéressant de souligner que les pentes sont très similaires, et donc les énergies d'activation sont quasiment identiques pour tous les modèles (loi du premier ordre, modèle à cœur rétrécissant en considérant le régime chimique, le régime de transfert externe Stokes et le régime de transfert externe turbulent).

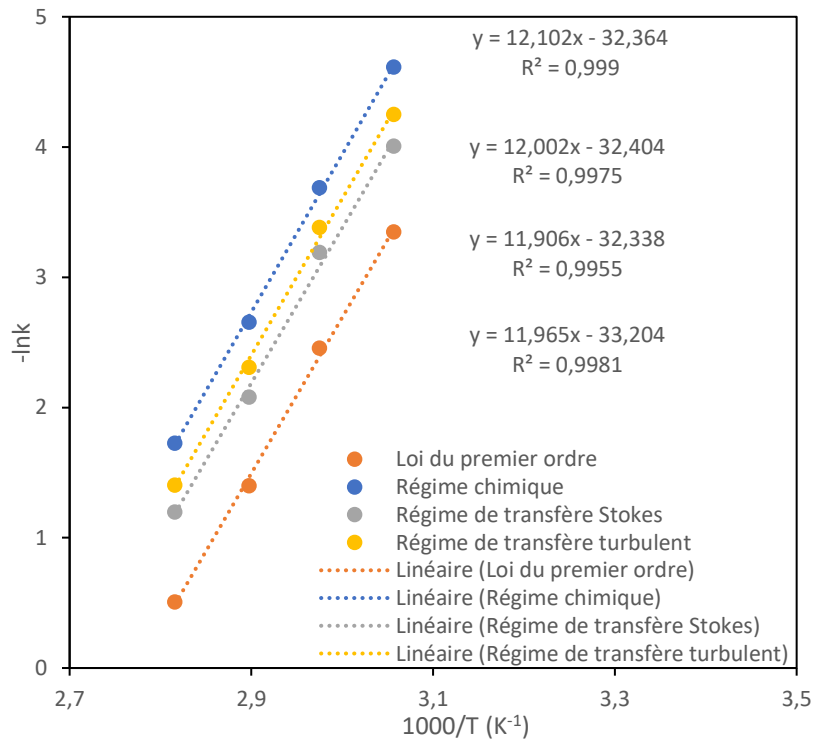


Figure II-25 : Application de la loi d'Arrhenius à la mise en solution du Ni(II) dans la seconde étape de la dissolution de NMC111 dans 4 mol L^{-1} HCl à $S/L = 20 \text{ g/L}$ pour des températures comprises entre $54 \text{ }^\circ\text{C}$ et $82 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir **Équation II-53**).

Selon Reid, des énergies d'activation autour de 20 kJ mol^{-1} correspondent généralement à une lixiviation contrôlée par la diffusion alors que des valeurs supérieures à 40 kJ mol^{-1} peuvent être attribuées à une lixiviation contrôlée par la réaction chimique [134]. Par conséquent, les valeurs des énergies d'activation confirment la conclusion précédente, c'est-à-dire que la seconde étape de la lixiviation de NMC est contrôlée par la réaction chimique.

Le **Tableau II-8** rassemble les valeurs des énergies d'activation correspondant à la mise en solution du Li(I), du Ni(II), du Mn(II) et du Co(II) contenus dans NMC811, NMC622, NMC532 et NMC111 calculées en utilisant la loi du premier ordre, et le modèle à cœur rétrécissant en considérant un régime chimique, un régime de transfert externe de Stokes et un régime de transfert externe turbulent. Les valeurs calculées par les différents modèles sont du même ordre de grandeur.

Tableau II-8 : Énergies d'activation $E_{a,i}$ pour $i = \text{Li, Ni, Mn et Co}$ calculées en utilisant l'Équation II-53.

NMC	Énergie d'activation (kJ/mol)					
	Loi du premier ordre			Régime chimique (kJ/mol)		
	Ni / Mn / Co	Li	Ni	Co	Li	Mn
811	82,2	72,7	85,3	84,5	87,3	84,5
622	100,7	94,8	103,1	103,9	95,0	102,2
532	96,5	111,3	101,8	103,1	90,5	103,0
111	99,5	96,8	100,6	100,0	102,7	100,9

NMC	Énergie d'activation (kJ/mol)s							
	Régime de transfert externe de Stokes (kJ/mol)				Régime de transfert externe turbulent (kJ/mol)			
	Ni	Co	Li	Mn	Ni	Co	Li	Mn
811	87,9	86,3	83,4	86,1	86,3	85,5	85,3	85,5
622	93,2	94,3	85,5	92,9	96,6	97,6	88,8	96,0
532	116,4	117,1	109,1	116,9	110,9	111,9	101,9	111,7
111	99,0	98,6	99,9	99,3	99,8	99,3	101,3	100,1

En combinant l'Équation II-32 (modèle à cœur rétrécissant en régime chimique) et l'Équation II-53 (loi d'Arrhenius), il est ainsi possible de calculer le rendement de mise en solution de chaque espèce métallique contenu dans le NMC à tout moment du processus de lixiviation et à toute température au cours de la seconde étape de la lixiviation :

Équation II-54 :

$$x_i = 1 - \left[1 - e^{\left(\ln(A_i) - \frac{E_{a,i}}{RT} \right) t'} \right]^3$$

où A_i est le facteur de fréquence de l'élément $i = \text{Li, Ni, Mn ou Co}$ (en min^{-1}) dont les valeurs sont rapportées dans le **Tableau II-8**. $E_{a,i}$ (en J mol^{-1}) est l'énergie d'activation apparente de $i = \text{Li, Ni, Mn ou Co}$. R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température absolue (en K) et t' (en minute) est le temps de lixiviation de la seconde étape.

Le temps nécessaire dans la seconde étape pour obtenir une dissolution totale de l'élément $i = \text{Li, Ni, Mn ou Co}$ peut être calculé à partir de l'**Équation II-55** qui repose sur le modèle à cœur rétrécissant :

Équation II-55 :

$$t'_{i,100\%} = e^{\left[\frac{E_{a,i}}{RT} - \ln(A_i) \right]}$$

Évidemment, la digestion complète de NMC sera atteinte en considérant la valeur la plus élevée de $t'_{i,100\%}$ parmi celles calculées pour Li, Ni, Mn et Co.

De la même manière, la loi du premier ordre peut être utilisée pour calculer la durée nécessaire pour obtenir une digestion complète de NMC. Le temps pour atteindre le rendement de lixiviation lors de la seconde étape ($t'_{i,RL}$) peut être déduit de la loi du premier ordre :

Équation II-56 :

$$t' = \frac{-\ln(100\% - RL_i\%)}{k_{1,i}} = \frac{-\ln(100\% - RL_i\%)}{A_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right)}$$

où $RL_i\%$ et $k_{1,i}$ sont le pourcentage de lixiviation de l'élément i ($i = \text{Li}$, ou la somme de Ni, Mn et Co) et la constante de vitesse du premier ordre de l'élément i , respectivement.

Le temps nécessaire pour dissoudre complètement le NMC est le temps pour terminer les deux étapes. Le **Tableau II-9** montre le temps pour terminer la première étape t_0 et le temps total pour terminer toute la réaction t_{total} . La durée de la première étape ne dépasse pas 7 % de la durée de la réaction globale.

Tableau II-9 : Durée nécessaire pour terminer la première étape (t_0) et durée totale pour que la réaction de lixiviation soit totale (t_{total}).

NMC	Température (°C)	t_0 (min)	t_{total} (min)	t_0/t_{total}
811	25	7,54	220	0,03
811	35	2,32	85,5	0,03
811	43	0,83	32,5	0,03
811	54	0,18	11,9	0,01
622	44	2,20	80,3	0,03
622	54	1,90	25,9	0,07
622	63	0,50	10,6	0,05
622	72	0,21	3,05	0,07
532	54	3,04	111	0,03
532	63	0,56	38,9	0,01
532	72	0,39	29,2	0,01
532	82	0,25	5,84	0,04
111	54	3,46	139	0,02
111	63	0,87	56,7	0,02
111	72	0,56	19,9	0,03
111	82	0,28	8,20	0,03

Il est donc possible de déterminer le temps de séjour global pour atteindre la dissolution complète des matériaux de NMC en prenant en considération le temps maximal de dissolution de la seconde étape entre les deux modèles et en multipliant cette valeur par 1,1 afin de prendre en compte la première étape qui représente généralement moins de 10 % du temps de lixiviation global.

Le **Tableau II-10** présente le temps de lixiviation nécessaire pour atteindre la mise en solution complète du Li(I), du Co(II), du Ni(II) et du Mn(II) à différentes températures en considérant le modèle à cœur rétrécissant et la loi du premier ordre dans le cas de la dissolution de NMC811. Les durées pour atteindre une dissolution totale de NMC622, NMC532 et NMC111 sont indiquées dans les Annexes (**Tableau 0-7**, **Tableau 0-8**, et **Tableau 0-9**). Ces tableaux montrent que les deux modèles donnent des résultats cohérents.

Tableau II-10 : Temps de séjour dans le réacteur pour obtenir une lixiviation complète de NMC811 à différentes températures. Le calcul du temps de séjour repose sur le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique et sur la loi du premier ordre (dissolution de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl, S/L = 20 g/L).

Température (°C)	Temps de lixiviation (min) pour NMC811				
	Modèle à cœur rétrécissant (régime chimique)				Loi du premier ordre
	Li	Ni	Mn	Co	Ni + Mn + Co
25	207	199	206	199	245
30	116	113	117	113	142
35	66,0	65,0	68,1	65,7	83,4
40	38,3	38,2	40,2	38,8	50,0
45	22,6	22,8	24,1	23,3	30,4
50	13,6	13,9	14,7	14,2	18,8
55	8,28	8,54	9,12	8,80	11,8
60	5,12	5,34	5,73	5,53	7,51
65	3,21	3,39	3,65	3,52	4,84
70	2,05	2,18	2,35	2,27	3,16
75	1,32	1,42	1,54	1,49	2,09
80	0,86	0,93	1,02	0,98	1,40
85	0,57	0,62	0,68	0,66	0,95
90	0,38	0,42	0,46	0,45	0,65

La **Figure II-26** montre la variation du temps de séjour en fonction de la température. La cinétique de lixiviation suit l'ordre suivant lorsque la température est comprise entre 25 °C et 90 °C : NMC811 > NMC622 >> NMC532 ~ NMC111. À haute température, le comportement de NMC811 devient proche de celui du NMC622. Cet ordre est cohérent avec le fait que le Ni diminue la stabilité thermique et que le manganèse améliore la stabilité des matériaux NMC [30] en raison des effets de la température sur la cinétique de lixiviation présentées dans le **Tableau II-8**.

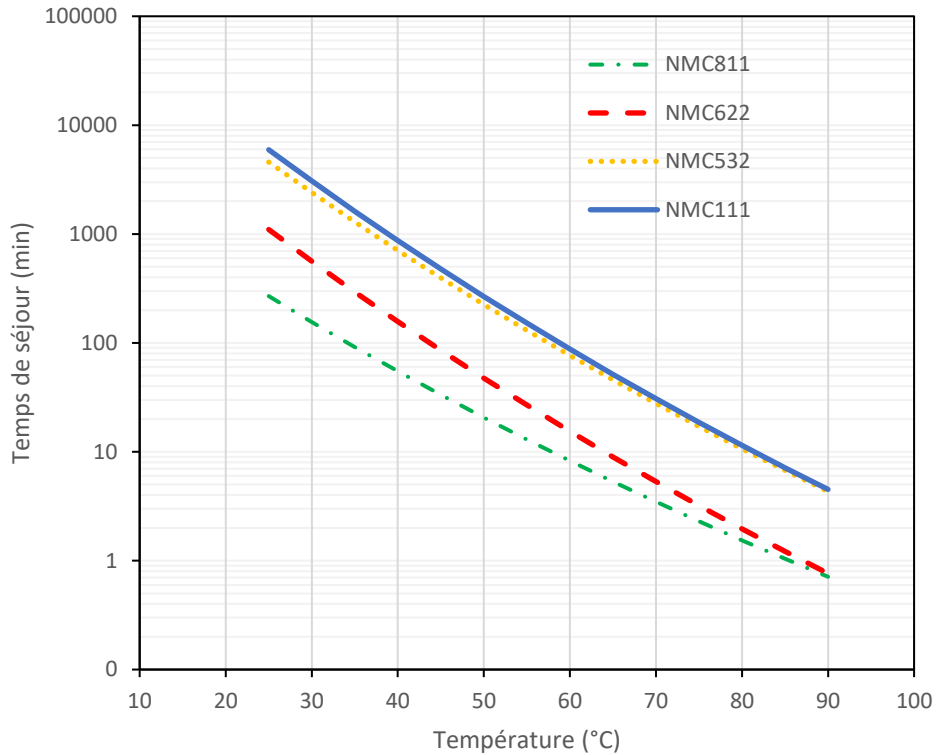


Figure II-26 : Temps de séjour pour atteindre la dissolution complète des matériaux de NMC dans 4 mol L^{-1} HCl en fonction de la température à $S/L = 20 \text{ g/L}$. Les données ont été calculées en utilisant l'Équation II-55 et l'Équation II-56.

4. Conclusion

L'acide chlorhydrique est efficace pour dissoudre les matériaux de NMC tels que le NMC811, le NMC622, le NMC532 et le NMC111. Le mécanisme de lixiviation des matériaux d'électrode de type NMC comprend deux étapes : la première étape est une transformation de phase rapide conduisant à la formation d'une nouvelle phase déficiente en lithium identifiée par diffraction des rayons X. Cette phase cristalline intermédiaire est ensuite dissoute au cours de la seconde étape qui est l'étape limitante. Ce mécanisme a été confirmé en étudiant l'évolution de la concentration des ions chlorures en fonction du temps.

Il est difficile d'appliquer les modèles cinétiques directement à cette réaction de lixiviation parce que la réaction a lieu en deux étapes. En appliquant le mécanisme proposé, la seconde étape de lixiviation peut être décrite par un modèle à cœur rétrécissant et par un modèle cinétique du premier ordre. Parmi les différents régimes testés pour le modèle à cœur rétrécissant, le régime chimique décrit le mieux les résultats expérimentaux.

Les constantes de vitesse apparentes ont été calculées pour chaque NMC à différentes températures. À 54 °C, la dissolution de NMC811 et NMC622 est plus rapide que la dissolution de NMC532 et NMC111. Cette observation est conforme au fait que l'on s'attend généralement à ce que le Ni augmente la vitesse de dissolution et que le Mn stabilise la structure de NMC. Le rapport solide-liquide n'affecte pas la cinétique de lixiviation tant que le rapport de phase solide-liquide ne dépasse pas la limite stœchiométrique. Trois modèles cinétiques semi-empiriques (modèle semi-empirique basé sur la consommation du chlorure, modèle à cœur rétrécissant et modèle cinétique de premier ordre) ont été appliqués avec succès. Le modèle à cœur rétrécissant confirme que la cinétique de la seconde étape est chimiquement contrôlée. Des équations déduites du modèle à cœur rétrécissant et de la loi cinétique du premier ordre ont été proposées pour calculer le temps nécessaire pour achever la seconde étape. Ces calculs ont permis de déterminer le temps de séjour nécessaire pour lixivier totalement les matériaux d'électrode de type NMC quelle que soit la température et la composition chimique. Cette équation peut être utilisée pour dimensionner facilement le réacteur de lixiviation pour une température de fonctionnement donnée et pour une composition du jus d'alimentation fixée.

Chapitre III. Séparation des métaux par extraction liquide- liquide

1. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire du génie chimique et du génie des procédés. Elle permet la séparation d'au moins deux constituants d'un mélange en mettant à profit leurs distributions inégales entre deux liquides non miscibles.

Dans un procédé d'extraction liquide-liquide, une solution d'alimentation contenant les constituants à séparer (solutés) est mise en contact avec une seconde phase liquide appelée solvant, souvent composée d'un extractant et d'un diluant, voire d'un modificateur de phase. Le solvant extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat. La **Figure III-1** illustre le principe de l'extraction liquide-liquide.

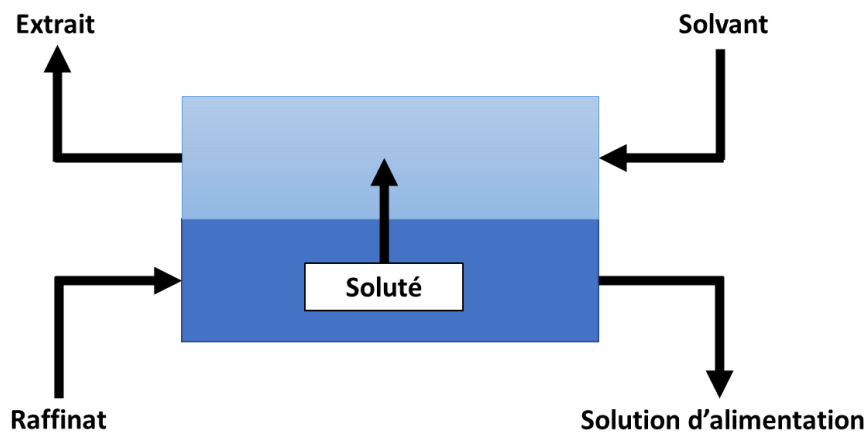


Figure III-1 : Principe de l'extraction liquide-liquide [94].

Le processus d'un étage d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- i. La première opération consiste à mélanger les deux phases liquides non miscibles durant un temps suffisant pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- ii. Dans la seconde opération, les deux liquides (extrait et raffinat) sont séparés sous l'effet de la gravité (décantation) auquel parfois peut s'ajouter une force centrifuge ou un champ électrique selon les technologies choisies.

Pendant le processus d'extraction, le soluté est partagé entre les deux phases liquides non miscibles. À l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque soluté (i) dans chacune des deux phases sont identiques :

Équation III-1 :

$$\mu_i = \bar{\mu}_i$$

où μ_i et $\bar{\mu}_i$ représentent respectivement les potentiels chimiques d'un soluté i dans la phase aqueuse et dans la phase organique (la barre au-dessus d'une grandeur ou d'une espèce signifie que la grandeur est définie dans la phase organique ou que l'espèce est présente dans la phase organique). L'absence de barre se réfère à la phase aqueuse.

Ces potentiels chimiques s'écrivent ainsi :

Équation III-2 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

Équation III-3 :

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln(\bar{a}_i)$$

Dans ces expressions, μ_i^0 et $\bar{\mu}_i^0$, désignent respectivement les potentiels chimiques standards de l'espèce i dans la phase aqueuse et dans la phase organique ; a_i et \bar{a}_i désignent respectivement l'activité de i dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

La constante thermodynamique de distribution de l'espèce i , $K_{D,i}$, peut être définie ainsi par le rapport d'activités de l'espèce i dans chacune des deux phases.

Équation III-4 :

$$K_{D,i} = \frac{\bar{a}_i}{a_i} = \frac{\bar{\gamma}_i[\bar{i}]}{\gamma_i[i]} = e^{\frac{\mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0}{RT}}$$

où γ_i et $\bar{\gamma}_i$ représentent respectivement les coefficients d'activités du soluté i dans les phases aqueuses et organiques, $[i]$ et $[\bar{i}]$ désignent respectivement les concentrations de l'espèce i dans les phases aqueuses et organiques. R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), et T est la température absolue (en K).

L'efficacité de l'extraction est définie par le coefficient de distribution de l'espèce i noté D_i :

Équation III-5 :

$$D_i = \frac{[\bar{i}]}{[i]}$$

La sélectivité d'un procédé d'extraction liquide-liquide entre deux espèces i et j , $S_{i/j}$, est définie par le rapport des deux coefficients de distribution des deux espèces.

Équation III-6 :

$$S_{i/j} = \frac{D_i}{D_j}$$

où D_i et D_j sont les coefficients de distribution des espèces i et j entre la phase aqueuse et la phase organique.

Le rendement d'extraction de l'espèce i , $RE(i)$, est donc la proportion de cette espèce présente en phase organique par rapport à sa quantité totale dans les deux phases.

Équation III-7 :

$$RE(i) = \frac{[i]V_o}{[i]V_o + [i]V_a} \times 100\% = \frac{D_i\theta}{1 + D_i\theta} \times 100\%$$

où V_o est le volume de la phase organique, V_a est le volume de la phase aqueuse, θ représente le rapport des volumes entre la phase organique et la phase aqueuse.

De manière générale, le transfert d'un soluté d'une phase d'alimentation vers un solvant peut nécessiter un transfert réciproque de matière (c'est-à-dire du solvant vers la phase d'alimentation) ou ne pas en nécessiter. On peut ainsi distinguer deux grands types de processus :

L'extraction non compensée :

L'extraction non compensée est un transfert simple d'une espèce de l'alimentation vers le solvant. Les extractions simples de molécules sont de nature purement physique où les solutés possèdent le plus souvent la même structure moléculaire dans les deux phases. Un exemple à l'échelle industrielle est la séparation des composés aromatiques (benzène, toluène et aromatiques en C_8) des composés aliphatiques (typiquement en C_6 et C_7) initialement présents dans certaines fractions pétrolières [135].

Dans les extractions à l'aide d'extractants solvatants, le transfert de matière résulte d'une interaction chimique relativement forte. Le soluté possède une structure différente dans chacune des deux phases.

Dans l'extraction par réaction acide-base, les ions H^+ peuvent être fortement retenus par les ions basiques comme les amines de sorte que les paires d'ions formées peuvent ensuite jouer le rôle d'échangeurs.

L'extraction par échange d'ions :

Dans l'extraction par échange d'ions, la phase d'alimentation reçoit une nouvelle espèce ou s'enrichit en une espèce déjà présente (par exemple des ions H^+) parallèlement à

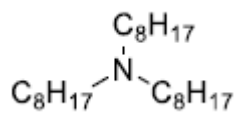
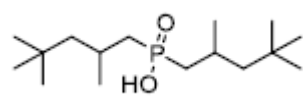
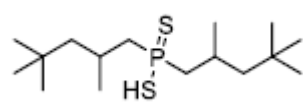
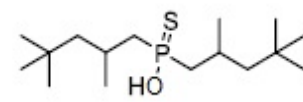
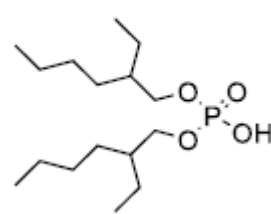
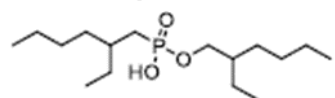
l'extraction du soluté vers la phase organique. Les extractions peuvent être fondées par un échange de cations ou un échange d'anions. Cette partie sera détaillée ultérieurement.

2. Séparation lithium-nickel-manganèse-cobalt par l'extraction liquide-liquide

De nombreuses études ont porté sur l'extraction liquide-liquide du Ni, du Mn et du Co. Les extractants les plus fréquemment utilisés pour récupérer le Co(II), le Mn(II) et/ou le Ni(II) sont rapportés dans le **Tableau III-1**, à savoir les acides phosphiniques tels que le Cyanex® 272 (acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique), les acides phosphoniques comme le PC88A (ester mono-2-éthylhexylique de l'acide 2-éthylhexyl-phosphonique) et les acides phosphoriques comme le D2EHPA (acide bis-2-éthyl-hexyl-phosphorique). Deux extractants thiophosphiniques, i.e. Cyanex® 301 (bis (2,4,4-triméthylpentyl)-dithiophosphinique) et Cyanex® 302 (acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique), ont également démontré leur capacité à récupérer le Ni(II) et le Co(II) [136]. Plus récemment, plusieurs études ont été consacrées à la conception de nouveaux échangeurs cationiques organophosphorés afin de comprendre l'influence de la structure chimique des extractants sur le comportement d'extraction du Co(II), du Ni(II) et du Mn(II) [137], [138].

Dans les années 1960 - 1980, de nombreuses études ont été réalisées sur l'extraction liquide-liquide pour séparer le Ni, le Mn et le Co à l'aide d'amines. Par la suite, les études rapportées dans la littérature se sont concentrées sur les propriétés d'extraction de composés organophosphorés [126], [139], [140]. Depuis 1980, les échangeurs cationiques organophosphorés comme le Cyanex® 301, le Cyanex® 272 ou encore le D2EHPA ou le PC88A ont été largement étudiés contrairement aux amines. L'extraction liquide-liquide en utilisant le Cyanex® 272 peut facilement séparer le Co(II) du Ni(II) mais il est plus difficile de séparer le Co(II) du Mn(II) sans augmenter considérablement le coût d'exploitation du procédé. Néanmoins, les amines ont des propriétés d'extraction intéressantes car elles peuvent extraire les métaux comme le Co et le Mn même si la solution de lixiviation est très acide contrairement aux acides organophosphorés [139]. Dans ce cas, la lixiviation, l'extraction liquide-liquide et la dés extraction pourront être réalisées à des valeurs de pH similaires, ce qui permet d'économiser les réactifs utilisés et de raccourcir et simplifier le schéma de procédé.

Tableau III-1 : Liste des quelques extractants utilisés en hydrométallurgie.

Extractants	Molécules extractantes	Formule chimique
Alamine® 336	Tri-octyl/decyl amine	
Cyanex® 272	Acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique	
sCyanex® 301	Acide bis (2,4,4-triméthylpentyl)-dithiophosphinique	
Cyanex® 302	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique	
Cyanex® 936	Mélange de composés organophosphorés	-
D2EHPA	Acide bis(2-éthyl-hexyl) phosphorique	
PC88A	Acide 2-éthylhexyl-phosphonique et ester mono-2-éthylhexyl	

Le **Tableau III-2** regroupe plusieurs systèmes d'amines pour la récupération du Co, du Mn et du Cu en milieu acide en présence d'ions chlorure. Ces systèmes nécessitent généralement une forte concentration en chlorure. Des applications existent déjà à l'échelle industrielle comme l'extraction du Co et du Cu par l'Ashland® 383 (10 % Triisooctylamine dilué dans le diluant Solvesso 100) dans l'usine hydrométallurgique traitant les minerais de la mine de Falconbridge Nikkelverk en Norvège [141]. Dans le procédé de traitement du minerai de la mine de Gullspång en Suède, le Co contenu dans une solution aqueuse chargée avec 200 g L⁻¹ de chlorure est extrait par un solvant d'extraction constitué de 25 % d'Alamine® 336 dilué dans du kérosène modifié par 15 % de *n*-dodécanol [141]. Dans l'usine hydrométallurgique d'Hoboken en Belgique, l'extraction du Co provenant d'une solution aqueuse contenant 110 g L⁻¹ de HCl est réalisée en utilisant une amine tertiaire (la structure chimique de l'amine utilisée n'a pas été mentionnée par l'auteur) [141]. Dans la

Société « Le Nickel » au Havre en France, le Co est extrait par 0,3 mol L⁻¹ d'Adogen 381 dilué dans du Naphtha 90/100 modifié par 3 % (vol.) de Shell oxytol [141]. Ces exemples industriels démontrent qu'il est possible d'extraire industriellement le Co contenu dans des milieux chlorure par extraction liquide-liquide à l'aide d'amines.

Tableau III-2 : Systèmes à base d'amines pour la récupération du Co(II), du Mn(II), du Ni(II) à partir de milieux acides en présence de chlorure.

Phase organique	Phase aqueuse	Réf.
Tridecylamine / Trioctylamine	8 M Cl ; 0,06 g/L Co	[140]
Alamine® 336 et Aliquat® 336 dans le diéthylbenzène modifié par 3 % (vol.) tridecanol	6-10 M Cl ; 0,06 g/L Co	[126]
Aliquat® 336 dans le xylène	6-8 M Cl ; Fe, Co, Mn	[139]
Ashland® 383 (10 % Triisooctylamine)	4,5 M Cl ; 165 Ni ; 2g/L Co/Fe/Cu	[141]
25 % Alamine® 336 et 15 % 1-dodécanol dans le kérosène	5,6 M Cl	[141]
Amine tertiaire	3,1 M Cl ; Co and Ni	[141]
0,3M Adogen 381 dans Naphtha 90/100 contenant 3%(vol.) Shell octylol	7,3 M Cl ; 56 g/L Ni ; 22 g/L Co ; 36 g/L Fe ; 0,15 g/L Cu ; 55 g/L Na ;	[141]
Alamine® 336 dans <i>m</i> -xylène	10 M Cl ; Co	[142]
1,3 M Méthyltrioctylammonium dans kérosène sulfoné et 5 % (vol.) alcool isopropylique.	5,5 M Cl ; 10,19 g/L Co ; 0,42 g/L Ni ; 0,03 g/L Li	[143]
0,4 M Alamine® 336 / 0,5 M Trioctylamine dans kérosène	6M Cl ; 1g/L Co ; 0,35 g/L Li ; 0,4 g/L Cu ; 0,1 g/L Al ; 0,1 g/L Ni	[144]
1,0 M Aliquat® 336 dans kérosène et décanol	5M Cl ; 0,9g/L Co ; 0,15g/L Mn ; 0,1 g/L Ni	[145]

Par analogie, il est donc envisageable d'extraire le Co contenu dans des jus de lixiviation générés par dissolution de matériaux d'électrodes positives de batteries Li-ion usagées, et d'intégrer ce procédé dans un procédé plus globale de recyclage de ces matériaux contenant non seulement du Co, mais aussi du Mn, du Ni et du Cu provenant du collecteur de courant.

3. Physico-chimie de l'extraction de métaux en milieu chlorure par les amines

L'extraction liquide-liquide des métaux par les amines est une extraction par échange anionique. Un solvant d'extraction comprend un extractant, un diluant et éventuellement un modificateur de phase.

3.1. Extractant

La solubilité des amines aliphatiques dans les solvants apolaires diminue avec la ramification des chaînes aliphatiques et l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques. Pour les molécules ayant le même nombre d'atomes de carbone, les amines primaires sont donc plus solubles que les amines secondaires, qui sont elles-mêmes plus solubles que les amines tertiaires. Les amines tertiaires utilisées en extraction liquide-liquide sont souvent complètement miscibles dans les solvants apolaires à température ambiante mais peu solubles dans les solvants polaires. La basicité des amines primaires et secondaires change légèrement avec l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques présentes dans la molécule, tandis que la basicité des amines tertiaires augmente avec le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes aliphatiques.

Les amines commerciales utilisées pour l'extraction par solvant extractant sont rapportés dans le **Tableau III-3**. En pratique, les amines contiennent généralement 12 à 36 atomes de carbone et leurs masses molaires varient de 250 à 550 g mol⁻¹ [146].

Pour le même type de molécules, les amines quaternaires extraient généralement plus efficacement le Co que les amine tertiaires, mais les amines tertiaires sont plus sélectives et permettent une séparation Co-Ni plus efficace [147]. L'efficacité d'extraction par les amines tertiaires et les amines quaternaires est supérieure à celle des amines secondaires, et l'efficacité augmente avec la longueur des chaînes aliphatiques tandis qu'elle est réduite lorsque les chaînes aliphatiques sont ramifiées. Si la chaîne carbonée est trop courte, la solubilité des amines dans l'eau peut être trop élevée et l'efficacité d'extraction peut devenir trop faible. Si la chaîne carbonée est trop longue, la synthèse peut devenir difficile, ce qui se traduit par un coût de production de l'amine élevé. Par conséquent, seulement les amines contenant entre 8 et 12 atomes de carbone dans chaque chaîne aliphatique sont étudiées dans cette thèse : la tri-*n*-octylamine et la tri-*n*-décylamine.

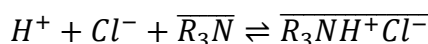
L'Alamine® 336, qui est majoritairement constituée de tri-*n*-octylamine et qui est utilisé industriellement, a donc été choisie pour cette étude. L'utilisation d'Alamine® 336 est privilégiée par rapport à l'Aliquat 336TG, qui est une amine quaternaire (chlorure de méthyltrioctyl/décylammonium), car cet extractant est plus visqueux que l'Alamine® 336. Le chlorure de méthyltrioctylammonium (MTOAC) n'a pas été retenu pour cette étude même s'il extrait efficacement le Co [143] car il n'est pas disponible à l'échelle industrielle contrairement à l'Alamine® 336.

Tableau III-3 : Amines commerciales utilisées pour l'extraction par solvant.

Type	Nom commercial	Structure	Masse molaire
Amine primaire	N1923	$(C_nH_{2n+1})_2CHNH_2$, n = 9~11	283-339
	Alamine® 21F81	$C_2H_5CH(C_4H_9)C_2H_4CH(NH_2)C_2H_4CH(C_2H_5)C_4H_9$	255,5
	Primene JMT	$H_3CC(CH_3)(CH_3)CH_2C(CH_3)(CH_3)NH_2$	297,5
Amine secondaire	Alamine® 9D-178	$C_{12}H_{25}NHCH(R)R'$	351-393
	Amberlite LA-2	$HN(CR'R''R)CH_2(CH_2)_{10}CH_3$	353-395
Amine tertiaire	N235	$(C_nH_{2n+1})_3N$, n = 8~10	365-398
	Alamine® 304	$(C_{12}H_{25})_3N$	522
	Alamine® 336	$(C_8H_{17})_3N$	353
	TIOA	$(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2)_3N$	353
	N208	$(C_7H_{15})_3N$	311,6
Ammonium quaternaire	Aliquat 336® TG	$(C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$ et $(C_{12}H_{25})_3N^+CH_3Cl^-$	403,5-529,5
	HBNC38	$(C_8H_{17})_3N^+CH_3 \cdot 1/2CO_3^{2-}$	298
	N263	$R_2N^+(R_1)(R_3)CH_3Cl^-$	448,5
	HBNC35	$R_2N^+(R_1)(R_3)CH_3 \cdot 1/2CO_3^{2-}$	443
	HBNS35	$R_2N^+(R_1)(R_3)CH_3 \cdot 1/2SO_3^{2-}$	461

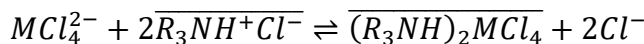
Contrairement au sel d'ammonium, l'amine doit être préalablement protonée pour pouvoir extraire des espèces métalliques, c'est-à-dire qu'elle doit être mise en contact avec un acide inorganique avant d'être utilisée dans une opération d'extraction par solvant :

Équation III-8 :



L'extraction liquide-liquide du Co(II) et du Mn(II) se fait selon la réaction ci-dessous (M = Co ou Mn) [148], [149] :

Équation III-9 :



Le Ni ne peut pas être extrait par les amines car le Ni ne peut pas former d'espèces anioniques comme $NiCl_4^{2-}$ [149].

La constante d'équilibre de l'équation ci-dessus s'écrit ainsi :

Équation III-10 :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{(R_3NH)_2MCl_4}][Cl^-]^2}{[MCl_4^{2-}][\overline{R_3NH^+Cl^-}]^2} = \frac{D_M[Cl^-]^2}{[\overline{R_3NH^+Cl^-}]^2}$$

où le coefficient de distribution de l'espèce M s'écrit :

Équation III-11 :

$$D_M = \frac{[(R_3NH)_2MCl_4]}{[MCl_4^{2-}]}$$

On peut donc réécrire l'Équation III-10 ainsi :

Équation III-12 :

$$\log(D_M) = \log(K_{ex}) + 2\log[R_3NH^+Cl^-] - 2\log[Cl^-]$$

L'Équation III-12 montre que le coefficient de distribution dépend de la concentration en extractant dans la phase organique à l'équilibre et de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse à l'équilibre.

3.2. Diluant

Le diluant permet de réduire le prix du solvant d'extraction, d'abaisser sa viscosité et de faciliter le transfert de matière entre les deux phases tout en permettant à la phase organique d'avoir une densité suffisamment différente de celle de la phase aqueuse pour améliorer la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique lors de l'étape de décantation.

Les diluants peuvent être aliphatiques ou aromatiques. La proportion des composants aromatiques dans le diluant ainsi que le paramètre de solubilité influencent le rendement d'extraction et la séparation des métaux [150]. L'utilisation de diluants aromatiques peut éviter la formation d'une troisième phase, mais ils sont cancérigènes.

Le **Tableau III-4** présente les caractéristiques de trois diluants :

Tableau III-4 : Propriétés d'un kérosène aliphatique, du toluène et du m-xylène (ces deux derniers diluants sont souvent étudiés dans la littérature mais il ne sont jamais utilisés industriellement du fait de leur caractère dangereux pour l'Homme et l'environnement).

Diluant	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Masse volumique (g mL ⁻¹)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C)
Kérosène [151]	C _n H _{2n+2} (n = 10-16)	-	0,80	131-301	71
Toluène [152]	C ₇ H ₈	92,14	0,87	111	4
m-Xylène [153]	C ₈ H ₁₀	106,17	0,87	138-139	27

Pour des raisons de santé et sécurité, il est préférable d'utiliser un diluant aliphatique. Le kérosène a donc été choisi pour la présente étude.

3.3. Modificateur de phase

Un modificateur de phase est parfois ajouté dans la formulation du solvant d'extraction afin d'améliorer la solubilité des complexes métalliques dans le diluant et d'éviter la formation d'une troisième phase. Le phénomène de troisième phase correspond à la séparation de la phase organique en deux phases distinctes sous certaines conditions, i.e. une phase riche en complexe métallique juste au-dessus de la phase aqueuse et une phase riche en diluant plus légère. Ces modificateurs de phase sont généralement des alcools ou des phosphates, comme le montre le **Tableau III-5**.

Tableau III-5 : Quelques modificateurs de phase rapportés dans la littérature [141].

Modificateur	Masse volumique (g cm ⁻³)	Point de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/100g d'eau)	Point éclair (°C)
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	0,97	-80	178	193
Isopropanol	0,79	-88,5	Miscible	12
2-éthylhexanol	0,83	-70	185	85
<i>Isodéc</i> anol	0,84	7	220	104
1-Dodécanol	0,83	24	261	121
1-Tridécanol	0,84	32	277	120
1-Tetradécanol	0,82	38	263	>93

L'analyse de la littérature montre que : (i) La formation de la troisième phase dépend de la température (l'augmentation de la température déstabilise généralement la troisième phase) ; (ii) Lorsque le diluant est aliphatique, il est plus probable de former une seconde phase organique ; (iii) La tendance à la formation d'une troisième phase lorsqu'une amine est utilisée comme extractant dépend de la nature des anions présents dans le système et suit l'ordre suivant: NO₃⁻ < Cl⁻ < SO₄²⁻. Par contre, aucun effet des anions n'a été observé lorsque le D2EHPA est utilisé comme extractant [150].

Afin d'éviter une éventuelle formation de troisième phase, nous avons choisi d'ajouter un modificateur de phase de type alcool dans la formulation du solvant d'extraction. Lorsque la chaîne moléculaire de l'alcool est trop courte, la solubilité de l'alcool dans l'eau est trop élevée. Lorsque la chaîne moléculaire est trop longue, le point de fusion devient trop élevé et l'alcool est solide à la température ambiante, ce qui ajoute une étape de dissolution (parfois difficile) dans la préparation du solvant d'extraction. Nous avons donc choisi d'utiliser dans cette étude le 1-dodécanol comme modificateur de phase.

4. Conditions expérimentales de départ

Nous sommes partis des conditions expérimentales rapportées dans la littérature pour choisir les conditions expérimentales à mettre en œuvre dans les premières expériences d'extraction liquide-liquide avant de les optimiser pour notre cas spécifique du traitement d'un jus de lixiviation obtenu par dissolution de NMC par de l'acide chlorhydrique concentré (voir Chapitre II de ce manuscrit de thèse). Cette partie justifie les différents choix que nous avons faits avant d'optimiser chaque paramètre jouant un rôle dans le processus d'extraction liquide-liquide.

4.1. Phase aqueuse

4.1.1 Concentration des cations métalliques

Une étude sur l'extraction du Co(II) par l'Alamine® 336 en milieu HCl a montré que la concentration initiale en métal a peu d'effet sur l'efficacité de l'extraction tant que le solvant d'extraction est loin d'être saturé [142]. On peut donc utiliser une des solutions de lixiviation obtenues dans le Chapitre II pour les essais d'extraction liquide-liquide. Nous avons choisi pour la suite de l'étude d'utiliser la solution de lixiviation obtenue par digestion de NMC111 à 80 °C dans l'acide chlorhydrique à 4 mol L⁻¹ pour un rapport S/L=20 g/L. Ce matériau d'électrode positive a été choisi car c'est actuellement le plus utilisé et parce que les teneurs en Co, Ni et Mn sont égales dans ce matériau.

En outre, il a été rapporté que dans l'extraction du Co(II) par la tri-*isooctylamine*, la présence du Ni(II) peut contribuer à améliorer l'efficacité de l'extraction du Co(II) car une concentration élevée en NiCl₂ permettrait de réduire la quantité d'eau co-extraite [147]. Cette affirmation est très encourageante pour envisager une extraction efficace du Co(II) en présence de Ni(II).

Le **Tableau III-6** présente la composition initiale de la phase aqueuse correspondant à une solution de lixiviation de NMC111 dans l'acide chlorhydrique à 4 mol L⁻¹ à S/L = 20 g/L.

Tableau III-6 : Composition de la phase aqueuse simulant un jus de lixiviation obtenu en lixiviant du NMC111 dans les conditions optimales définies dans le Chapitre II (NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 20 g/L).

Espèces	Concentrations (mol L ⁻¹)
Li	0,207
Ni	0,069
Mn	0,069
Co	0,069
HCl	4,0

4.1.2 Concentration de l'acide chlorhydrique

Dans le cas de l'extraction du Co par le chlorure de méthyltrioctylammonium en milieu acide chlorhydrique, il a été montré que l'efficacité de l'extraction est indépendante du pH lorsque le pH est compris entre 1 et 6 [143].

Dans cette thèse, nous fixerons la concentration en protons dans la solution aqueuse de sorte qu'elle corresponde à la concentration en protons dans la solution de lixiviation après mise en solution de la NMC, c'est-à-dire une concentration en protons comprise entre 4 et 7 mol L⁻¹.

4.1.3 Concentration en chlorure

En général, l'efficacité d'extraction des métaux par les amines en milieu chlorhydrique augmente lorsque la concentration en chlorure augmente [126], [154]. Dans une étude sur l'extraction du Co par le chlorure de méthyltrioctylammonium en milieu chlorhydrique, il a été montré que l'extraction du Ni(II) augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en chlorure dans la phase aqueuse alors que l'extraction de Co(II) augmente de manière beaucoup plus significative [143]. Une étude par résonance magnétique nucléaire de solutions aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique et du Co(II) a montré que plusieurs espèces de Co(II) existent en solution telles que $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ et CoCl_4^{2-} . Cependant, cette étude montre que le complexe CoCl_4^{2-} est majoritaire lorsque la concentration en chlorure est égale ou supérieure à 7 mol L⁻¹ [155]. Par conséquent, la lixiviation sera réalisée dans notre étude avec de l'HCl dont la concentration sera comprise entre 4 et 7 mol L⁻¹.

4.2. Phase organique

4.2.1 Concentration de l'amine

La concentration de l'extractant joue un rôle important sur l'extraction. Quand la concentration de l'amine augmente, le rendement d'extraction augmente de manière significative [140]. En revanche, une concentration trop élevée en amine/ammonium est responsable d'une viscosité élevée de la phase organique qui rend l'écoulement difficile dans les installations, et rend difficile la séparation par décantation [143].

Dans cette étude, la concentration initiale de l'amine dans le solvant d'extraction est fixée à $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.2 Concentration du modificateur de phase

Lorsque le diluant est aromatique, généralement aucun modificateur de phase n'est nécessaire. Le modificateur de phase doit être envisagé lorsque le diluant est aliphatique. Habituellement, la concentration du modificateur de phase requise dans un solvant est de 2 à 5 % en volume [150]. Dans une étude s'intéressant à l'extraction de 63 éléments par les amines, un mélange de diéthylbenzène et de 3 % (vol.) de 1-tridécanol a été utilisé pour éviter la formation d'une troisième phase [126].

Dans notre travail, nous fixerons à 10 % (vol.) la teneur en 1-dodécanol afin de nous assurer qu'aucune troisième phase ne se forme.

Au regard des données rapportées dans la littérature, le **Tableau III-7** résume les conditions expérimentales de départ que nous avons choisies avant de les optimiser.

Tableau III-7 : Conditions expérimentales initiales.

	Phase aqueuse	Phase organique	
Li	$0,2 \text{ mol L}^{-1}$	Extractant	Alamine® 336
Ni	$0,067 \text{ mol L}^{-1}$	Concentration de l'extractant	$0,2 \text{ mol L}^{-1}$
Mn	$0,067 \text{ mol L}^{-1}$	Diluant	Kérosène
Co	$0,067 \text{ mol L}^{-1}$	Modificateur de phase	1-dodécanol
H ⁺	$4-7 \text{ mol L}^{-1}$	Modificateur de phase	5-10 % (Vol.)
Cl ⁻	$4-7 \text{ mol L}^{-1}$		

5. Extraction liquide-liquide du Co(II) et du Mn(II)

5.1. Extraction du Co(II)

5.1.1 Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique

Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique, une série d'expériences de lixiviation ont été réalisées en faisant varier la concentration de l'acide de 4 à 7 mol L⁻¹. La **Figure III-2** montre que 0,2 mol L⁻¹ d'Alamine® 336 permet d'extraire le Co(II) et le Mn(II) sans extraire le Ni(II) ou le Li(I) lorsque la lixiviation a été réalisée avec de l'acide chlorhydrique à 7 mol L⁻¹, c'est-à-dire lorsque la concentration en chlorure est élevée.

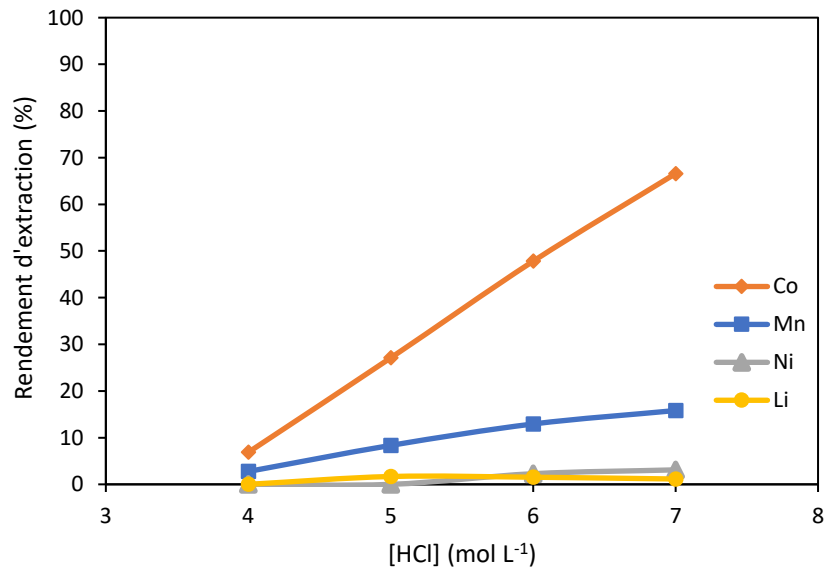


Figure III-2 : Rendement d'extraction de Co(II), Ni(II), Mn(II) et Li(I) en fonction de la concentration en acide chlorhydrique (0,2 mol L⁻¹ Alamine® 336 dilué dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol, rapport des volumes entre la phase organique et la phase aqueuse O/A = 2, composition initiale de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 599 mg L⁻¹ Ni(II), 3 613 mg L⁻¹ Mn(II), et 3 670 mg L⁻¹ Co(II) dans l'acide chlorhydrique).

Le rendement d'extraction du Co(II) et du Mn(II) augmente quand la concentration en acide augmente. Dans un milieu à 7 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique, le rendement d'extraction du Co(II) peut atteindre 70 % en une seule étape, l'extraction de Mn(II) est modérée et très peu de Ni(II) et de Li(I) sont co-extraits. Il est donc préférable de travailler avec de l'acide chlorhydrique à 7 mol L⁻¹ afin d'extraire efficacement le Co(II) tout en restant sélectif.

5.1.2 Effet de la concentration de l'extractant

L'influence de la concentration en Alamine® 336 sur l'efficacité de l'extraction a été étudiée à un rapport des volumes des phases O/A = 2 (**Figure III-3**).

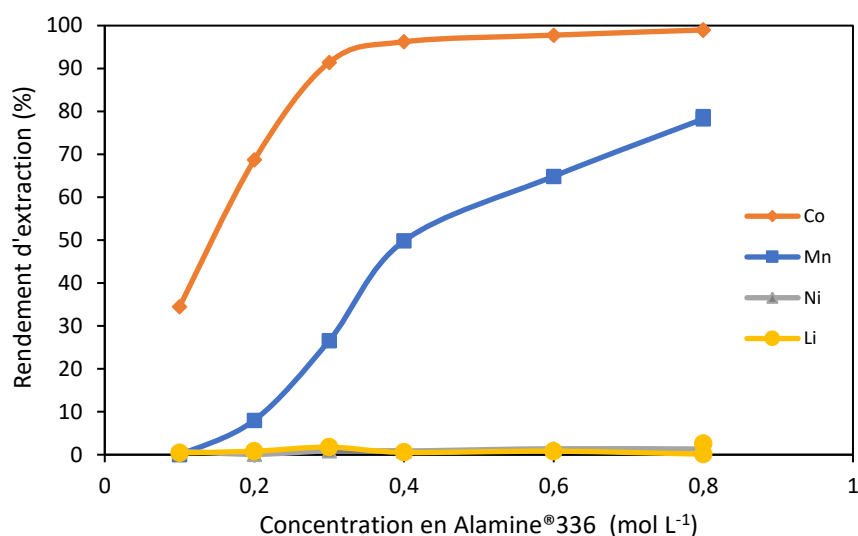


Figure III-3 : Rendement d'extraction du Co(II), du Ni(II), du Mn(II) et du Li(I) en fonction de la concentration en Alamine®336 (composition de la phase aqueuse = 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 599 mg L⁻¹ Ni(II), 3 613 mg L⁻¹ Mn(II), et 3 670 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl, composition de la phase organique = 0,1 - 0,8 mol L⁻¹ Alamine®336 dans du kérosène modifié par 10 %(vol.) 1-dodécaneol, rapport des volumes des phases O/A = 2).

Ces résultats montrent que les rendements d'extraction du Co(II) et du Mn(II) augmentent lorsque la concentration en Alamine® 336 augmente. Il est intéressant de souligner que l'augmentation de la concentration en Alamine® 336 n'augmente pas la co-extraction du Ni(II) et du Li(I). Enfin, l'utilisation de 0,4 mol L⁻¹ d'Alamine® 336 est un bon compromis car cela permet d'obtenir une bonne sélectivité pour Co(II) vis-à-vis du Mn(II) (coefficient de sélectivité $SC_{Co/Mn} = 25,7$) alors qu'aucune co-extraction de Ni(II) et de Li(I) n'a eu lieu.

De plus, le Co(II) peut être entièrement déséparé de la phase organique en utilisant de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol L⁻¹ ou 0,01 mol L⁻¹. La **Figure III-3** montre que l'efficacité d'extraction du Co(II) est élevée (%RE(Co) = 96,2 %) et que la co-extraction du Mn(II) est modérée (%RE(Mn) = 49,8 %) lorsque 0,4 mol L⁻¹ d'Alamine® 336 dilué dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécaneol est utilisé comme solvant d'extraction. La sélectivité élevée vis-à-vis du Ni(II) peut être expliquée par la faible stabilité du complexe extractible

NiCl_4^{2-} . Quant au Li, il ne forme pas d'espèce anionique pouvant être extraite par Alamine® 336.

5.1.3 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction a été étudié en mélangeant les deux phases immiscibles pendant 20 minutes à des températures comprises entre 25 °C et 55 °C. La **Figure III-4** montre qu'il y a peu d'effet de la température dans les conditions étudiées. Il a donc été décidé de réaliser tous les essais d'extraction liquide-liquide à température ambiante par la suite.

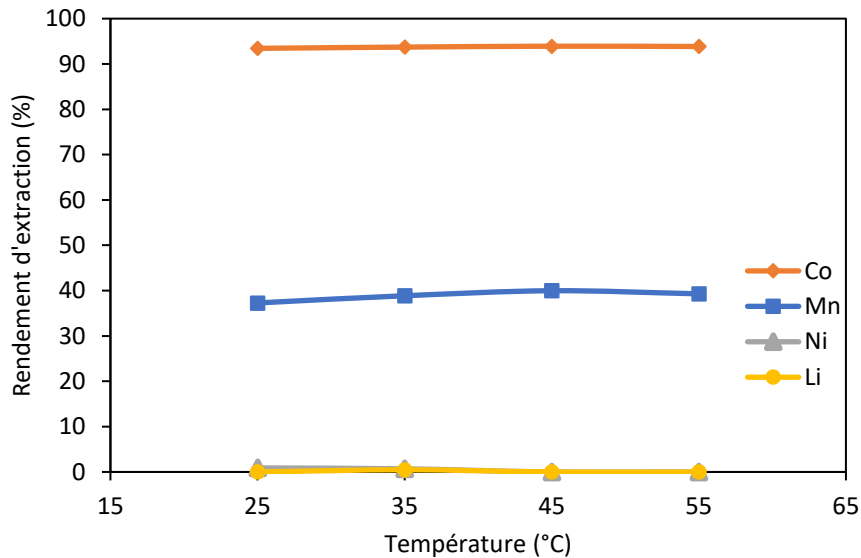


Figure III-4 : Rendements d'extraction du Co(II), du Ni(II), du Mn(II) et du Li(I) par Alamine® 336 en fonction de la température (composition de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 599 mg L⁻¹ Ni(II), 3 613 mg L⁻¹ Mn(II), et 3 670 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl ; composition de la phase organique : 0,32 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans un kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol; rapport des volumes des phases O/A = 2).

5.1.4 Effet du rapport des volumes des phases O/A

Les rendements d'extraction du Co(II) et du Mn(II) en fonction du rapport des volumes des phases O/A ont été déterminés en mettant en contact la solution d'alimentation (contenant initialement 3 854 mg L⁻¹ de Co(II), 3 675 mg L⁻¹ de Mn(II), 3 899 mg L⁻¹ de Ni(II) et 1 441 mg L⁻¹ de Li(I) dans 7 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique) et la phase organique (0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 dilué dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol) pour une série de rapports des volumes des phases O/A allant de 0,2 à 5.

Les résultats présentés dans la **Figure III-5** montrent que l'augmentation de O/A permet d'améliorer le rendement d'extraction du Co(II), mais la sélectivité pour le Co(II) vis-à-vis

du Mn(II) diminue. Quelles que soient les valeurs de O/A, aucune extraction significative de Ni(II) et de Li(I) n'a été observée.

Pour faciliter l'extraction du Co(II) et la séparation entre le Co(II) et le Mn(II), il est préférable de travailler à un rapport des volumes des phases O/A = 2.

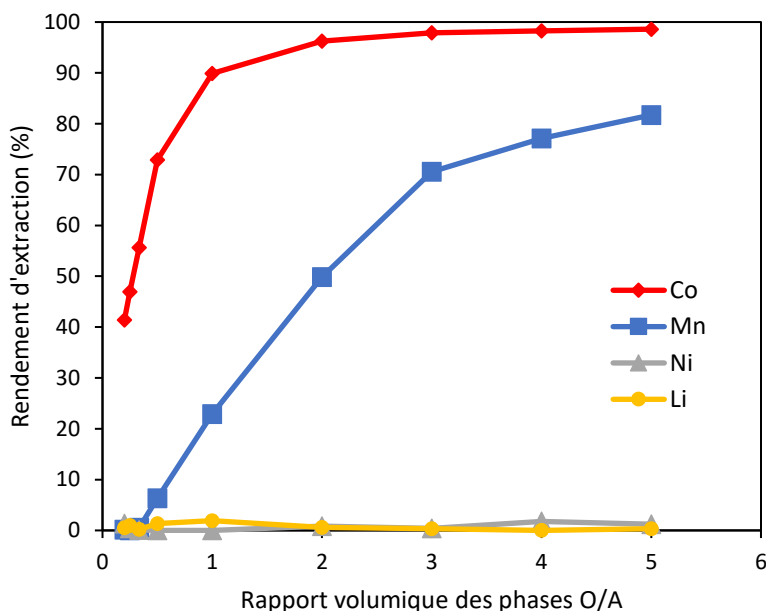


Figure III-5 : Effet du rapport des volumes des phases (O/A) sur l'efficacité d'extraction du Co(II), du Mn(II), du Ni(II) et du Li(I) (composition de la phase organique : 0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) de 1-dodécaneol ; composition de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 599 mg L⁻¹ Ni(II), 3 613 mg L⁻¹ Mn(II) et 3 670 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl).

5.1.5 Détermination du nombre de mélangeurs-décanteurs

Le nombre de mélangeurs-décanteurs nécessaire pour extraire efficacement les espèces métalliques ciblées peut être déterminé soit par la méthode graphique de McCabe-Thiele [141] soit par une méthode numérique reposant sur la résolution des bilans de matières en entrée et en sortie des mélangeurs-décanteurs [156].

Le bilan de matière associé à un mélangeur-décanteur i comme illustré ci-après (**Figure III-6**) conduit à l'Équation III-13.

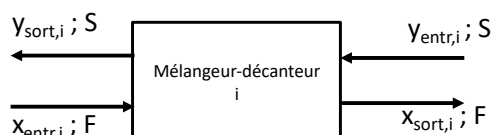


Figure III-6 : Le bilan matière associé à un mélangeur-décanteur.

Équation III-13 :

$$x_{sort,i} = x_{entr,i} - \frac{S}{F} (y_{sort,i} - y_{entr,i}) = x_{entr,i} - \frac{S}{F} [f_{ext}(x_{sort,i}) - f_{ext}(x_{entr,i})]$$

où les indices $sort,i$ et $entr,i$ correspondent respectivement à la sortie et à l'entrée du mélangeur-décanteur i considéré, x et y désignent respectivement les concentrations en métal dans la phases aqueuse et dans la phase organique à l'équilibre. S et F représentent respectivement le débit de la phase organique (Solvant) et le débit de la charge aqueuse (Feed).

La concentration en métal dans la phase organique à l'équilibre est reliée à la concentration en métal dans la phase aqueuse à l'équilibre par la fonction f_{ext} qui est l'expression mathématique de l'isotherme d'extraction du métal considéré :

Équation III-14 :

$$y_{entr,i} = f_{ext}(x_{entr,i})$$

$$y_{sort,i} = f_{ext}(x_{sort,i})$$

Afin de pouvoir déterminer le nombre de mélangeurs-décanteurs optimum en résolvant numériquement le bilan de matière pour chaque mélangeur-décanteur, nous avons dû déterminer les isothermes d'extraction expérimentales du Co(II) et du Mn(II) par Alamine® 336 (**Figure III-7, Figure III-8**).

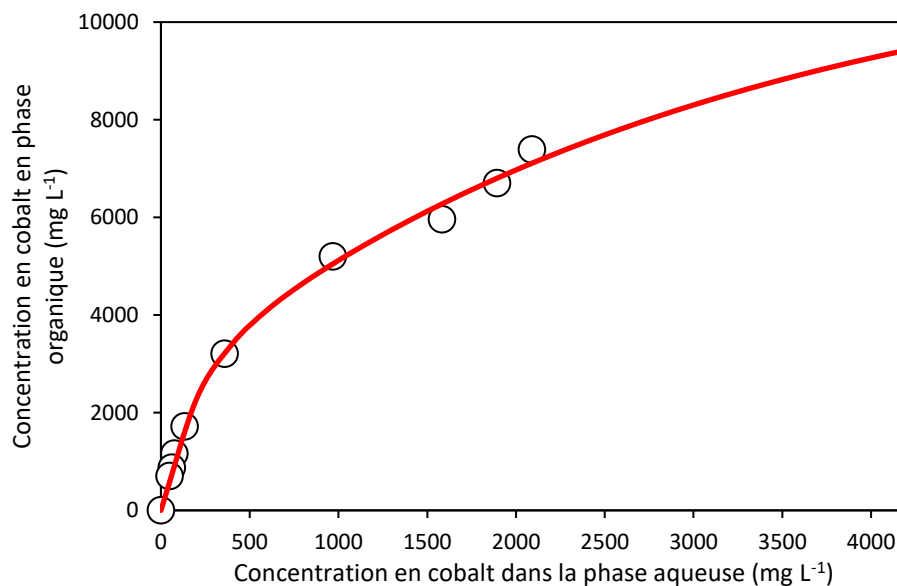


Figure III-7 : Isotherme d'extraction du Co(II) (Composition de la phase organique : 0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 899 mg L⁻¹ Ni(II), 3 675 mg L⁻¹ Mn(II) et 3 854 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl). Trait rouge : régression obtenue en appliquant l'Équation III-15.

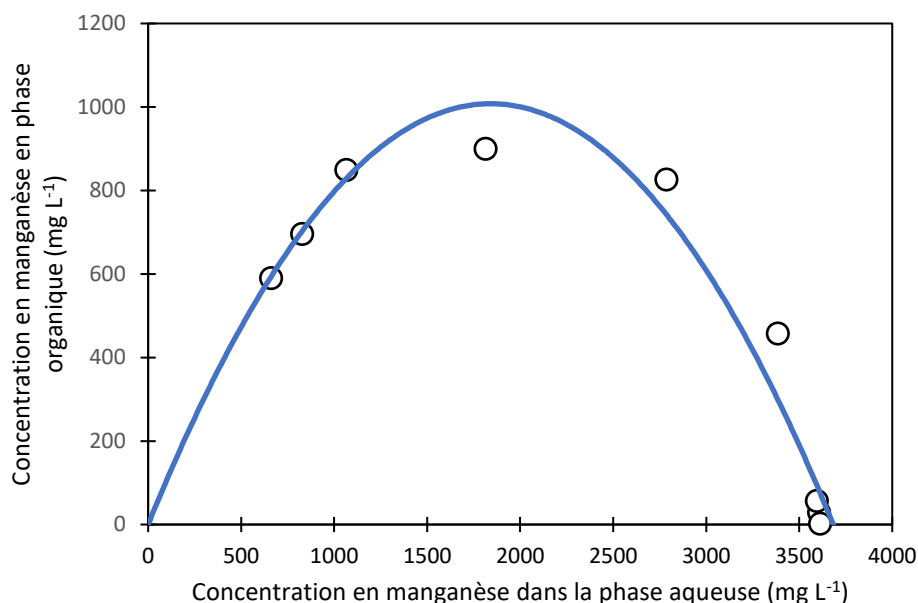


Figure III-8 : Isotherme d'extraction du Mn(II) (Composition de la phase organique : 0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécaneol ; composition de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 899 mg L⁻¹ Ni(II), 3 675 mg L⁻¹ Mn(II) et 3 854 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl). Trait bleu : régression polynomiale décrite par l'Équation III-16.

Les points expérimentaux de l'isotherme d'extraction du Co(II) de la **Figure III-7** sont parfaitement décrits par l'équation semi-empirique suivante :

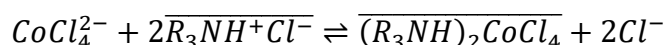
Équation III-15 :

$$f_{ext,Co}(x) = A[1 - \exp(-ax)] + B[1 - \exp(-bx)]$$

où $f_{ext,Co}(x)$ en mg L⁻¹ est la concentration en Co(II) dans la phase organique à l'équilibre lorsque la phase organique est en contact avec une phase aqueuse contenant x mg L⁻¹ de Co(II). Les paramètres $A = 2\,587,2$ mg L⁻¹, $B = 9\,198,3$ mg L⁻¹, $a = 5,36 \cdot 10^{-3}$ L mg⁻¹ et $b = 3,24 \cdot 10^{-4}$ L mg⁻¹ ont été déduits en ajustant les données expérimentales avec l'Équation III-15.

La somme A+B correspond à la concentration en Co dans la phase organique à saturation, qui peut être calculée à partir de la réaction d'extraction qui définit la stœchiométrie de l'espèce extrait.

Équation III-16 :



On peut alors calculer la concentration maximale en Co dans le solvant d'extraction en fonction de la concentration en amine en utilisant la relation suivante :

Équation III-17 :

$$[Co]_{org,max} = A + B = \frac{[Amine] \times M_{Co}}{2}$$

avec M_{Co} la masse atomique du Co. Pour une concentration en amine de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, on déduit de la relation précédente que :

$$A+B = 11786 \text{ mg L}^{-1}.$$

De même, les points expérimentaux de l'isotherme d'extraction du Mn(II) de la **Figure III-8** sont décrits avec une précision suffisante pour déterminer le nombre de mélangeurs-décanteurs en utilisant l'équation empirique polynomiale suivante (valable uniquement dans la gamme de concentration considérée dans la **Figure III-8**) :

Équation III-18 :

$$f_{ext,Mn}(x) = cx^2 + dx$$

où $f_{ext,Mn}(x)$ en mg L^{-1} est la concentration en Mn(II) dans la phase organique à l'équilibre après la mise en contact de la phase organique avec une phase aqueuse contenant $x \text{ mg L}^{-1}$ du Mn(II). Les paramètres $c = -2,973 \times 10^{-4}$ et $d = 1,095$ ont été déduits en ajustant les données expérimentales de l'isotherme d'extraction avec l'**Équation II-18**.

La forme de l'isotherme d'extraction du Co(II) sur la **Figure III-7** est classique car il y a peu de compétition entre l'extraction du Co(II) et l'extraction du Mn(II) du fait de la forte affinité du solvant d'extraction pour le Co(II). L'isotherme d'extraction du Mn(II) présente une courbe en forme de cloche mettant en évidence une compétition entre l'extraction du Mn(II) et du Co(II).

L'**Équation III-15** et l'**Équation III-18** décrivent assez bien les données expérimentales puisque les écarts-types R^2 sont respectivement égaux à 0,999 et 0,952 pour l'extraction du Co(II) et du Mn(II). Ces équations peuvent être utilisées pour déterminer le nombre de mélangeurs-décanteurs dans le procédé d'extraction liquide-liquide.

Les concentrations en métal à l'équilibre dans chaque mélangeur-décanteur sont calculées en utilisant le logiciel de résolution mathématique gratuit Scilab (SciLab, Copyright© 1989-2005, INRIA ENPC, www.scilab.org).

L'ensemble des équations non linéaires dérivées des isothermes d'extraction et du bilan de masse a été résolu en utilisant la méthode de Powell [157].

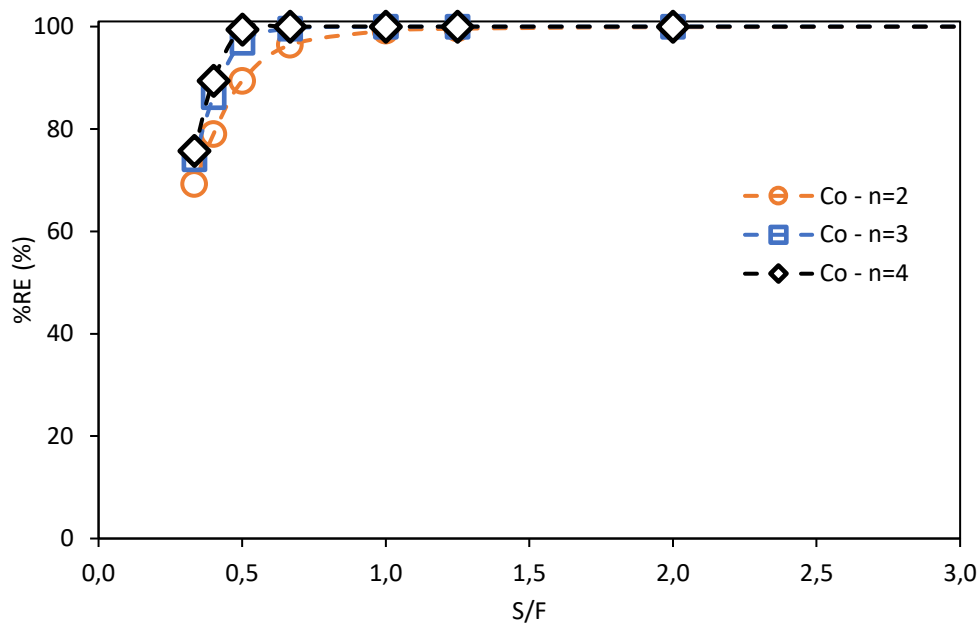
Il suffit donc de résoudre numériquement par la méthode de Powell à l'aide du logiciel mathématique SciLab le système de n équations non linéaires tirées des bilans de matière réalisés sur chacun des n mélangeurs-décanteurs reliés entre-eux en série (**Équation III-13**).

À partir de ces calculs, il est alors possible de déterminer $x_{sort,i}$ qui est la concentration en métal dans la phase aqueuse en équilibre avec le solvant d'extraction en sortie du mélangeur-décanteur i . La connaissance de cette valeur permet alors de calculer le rendement d'extraction du schéma de procédé défini par l'équation ci-dessous :

Équation III-19 :

$$\%RE = 100 \left(1 - \frac{x_{out,i}}{x_0} \right)$$

La **Figure III-9** montre le rendement d'extraction $\%RE$ du Co(II) en fonction du rapport entre le débit volumique du solvant (phase organique) et celui de la solution d'alimentation (phase aqueuse) noté S/F lorsque le nombre de mélangeurs-décanteurs varie entre 2 et 4.



*Figure III-9 : Rendement d'extraction ($\%RE$ défini par l'**Équation III-11**) pour le Co(II) en fonction du rapport des débits volumiques entre le solvant d'extraction et la solution d'alimentation (S/F) lorsque le nombre de mélangeurs-décanteurs (n) varie entre 2 et 4. (composition de la phase organique : 0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse : 1 441 mg L⁻¹ Li(I), 3 899 mg L⁻¹ Ni(II), 3 675 mg L⁻¹ Mn(II), 3 854 mg L⁻¹ Co(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl).*

Cette figure montre que même si le rapport S/F est faible, il est possible d'atteindre un rendement d'extraction supérieur à 99,9 % de Co(II) en utilisant 4 mélangeur-décanteurs. L'avantage d'un faible rapport S/F est une meilleure sélectivité entre le Co et le Mn. Son inconvénient est le faible rendement d'extraction du Co, qui peut être surmonté en rajoutant davantage de mélangeurs-décanteurs.

La **Figure III-10** montre le rendement d'extraction (%R) du Mn(II) en fonction du rapport de débit entre le solvant (phase organique) et la solution d'alimentation (phase aqueuse) S/F lorsque le nombre de mélangeurs-décanteurs varie entre 2 et 4. Cette figure montre que le nombre de mélangeurs-décanteurs a moins d'effet sur l'extraction du Mn(II) que ce qui a été observé pour le Co(II).

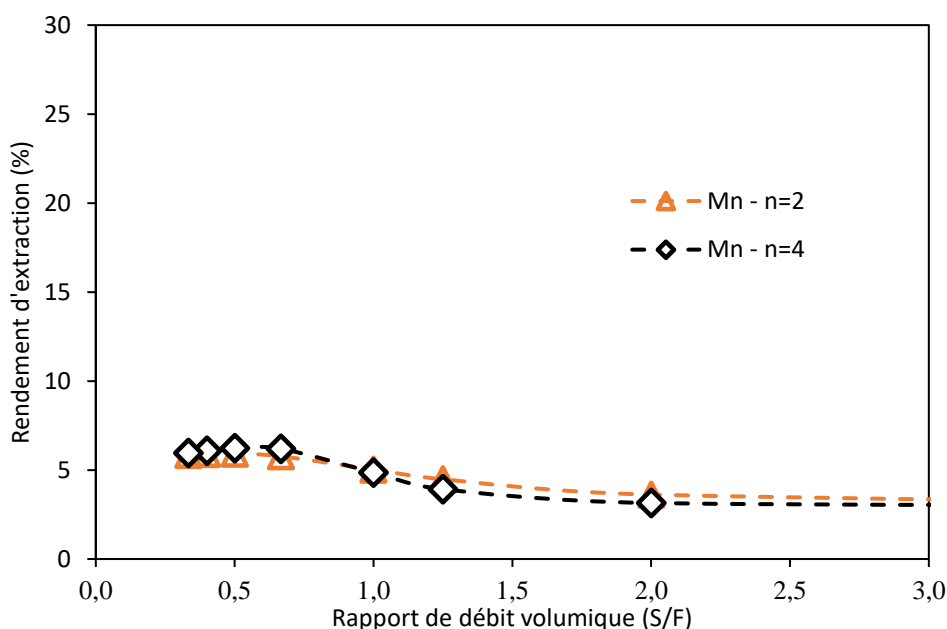


Figure III-10 : Rendement d'extraction (%RE défini par l'Équation III-11) pour le Mn(II) en fonction du rapport de débit volumique S/F entre le solvant d'extraction et la solution d'alimentation lorsque le nombre de mélangeurs-décanteurs (n) varie entre 2 et 4. (composition de la phase organique : $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse : $1\,441 \text{ mg L}^{-1}$ Li(I), $3\,899 \text{ mg L}^{-1}$ Ni(II), $3\,675 \text{ mg L}^{-1}$ Mn(II), $3\,854 \text{ mg L}^{-1}$ Co(II) dans 7 mol L^{-1} HCl).

Il est donc possible de travailler à de faibles valeurs de S/F pour extraire le Co(II) en réduisant au maximum la co-extraction du Mn(II) lorsque plusieurs mélangeur-décanteurs sont mis en œuvre. Pour une valeur de $S/F = 1/2$, quatre mélangeurs-décanteurs en série permettent d'extraire 99,9 % de Co(II) en limitant la co-extraction du Mn(II) à 5,4 %. Après dés-extraction de la phase organique par $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique, la phase aqueuse

de dés extraction contenait $7\,708\text{ mg L}^{-1}$ Co et 440 mg L^{-1} Mn [94,6 % de Co(II) et 5,4 % de Mn(II)].

Le Mn(II) et le Co(II) pourraient être séparés en ajoutant soit une étape d' extraction liquide-liquide, soit une étape d' extraction par résine échangeuse d' ions ou une étape de précipitation. Le D2EHPA (acide bis-2-éthyl-hexylphosphorique) est un extractant approprié pour la séparation du Co(II) et Mn(II) en milieu chlorhydrique puisque le $\text{pH}_{1/2}$ (pH pour lequel l' efficacité d' extraction est de 50 %) pour le Mn(II) et pour le Co(II) sont suffisamment éloignés (2,2 pour le Mn(II) et 3,2 pour le Co(II) [137]). Il a également été rapporté que le Mn(II) peut être complètement éliminé du lixiviat des électrodes positives des batteries Li-ion en utilisant la résine Lewatit TP260 (résine sur laquelle est greffée la fonction aminométhylphosphonique). Après avoir fait percoler le jus de lixiviation dont le pH est de 1,8 à travers la résine Lewatit TP260 afin d' extraire le Mn(II) (le Co(II), le Ni(II) et le Li(I) restent dans le raffinat), le Mn(II) chargé dans la résine est dés extrait à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en utilisant une première solution de dés extraction constituée de $2,0\text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 et une seconde solution contenant $0,4\text{ mol L}^{-1}$ oxalate de potassium [158]. L' utilisation d' un mélange oxydant de SO_2 et de O_2 a également été rapportée pour récupérer sélectivement le Mn en l' oxydant pour ensuite le précipiter sous forme de $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ à pH 3 - 4 et à $25 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette méthode permet de produire du Mn contenant moins de 1 % de Co et de Ni [159].

5.2. Extraction du Mn(II)

Après avoir extrait la totalité du Co(II) contenu dans le jus de lixiviation, le flux de solution aqueuse restant contient du Mn(II), du Ni(II) et du Li(I). Nous allons maintenant étudier comment extraire sélectivement le Mn(II) de ce flux contenant du Ni(II) et du Li(I).

5.2.1 Effet de la concentration d' amine

Une solution synthétique a été préparée de façon à ce que sa composition corresponde aux concentrations en Mn(II), en Ni(II) et en Li(I) dans la solution de lixiviation de NMC111 par 7 mol L^{-1} HCl.

La **Figure III-11** montre l' effet de la concentration en Alamine[®] 336 sur l' extraction du Mn(II) pour un rapport des volumes des phases O/A = 2.

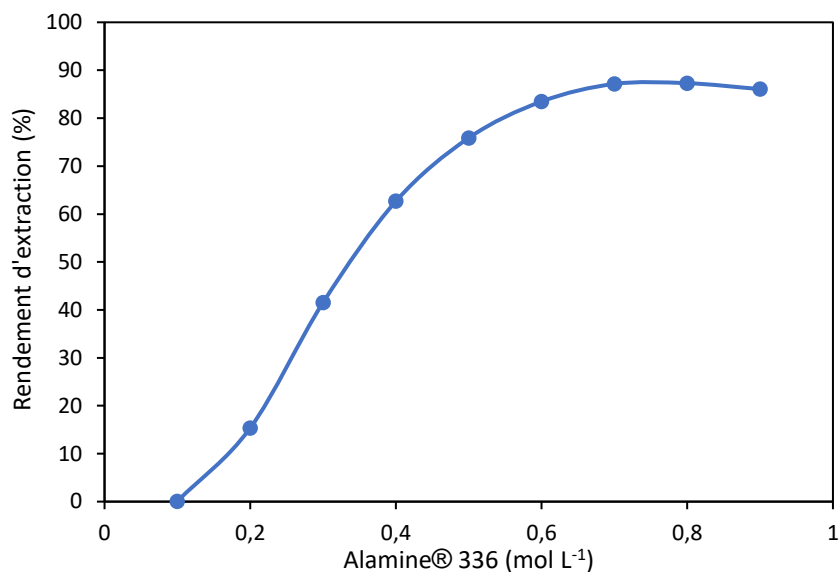


Figure III-11 : Effet de la concentration en Alamine® 336 sur l'extraction du Mn(II) à O/A = 2. (Composition de la phase organique : 0,1 - 0,9 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse = 1 534 mg L⁻¹ Li(I), 3 218 mg L⁻¹ Ni(II) et 3 863 mg L⁻¹ Mn(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl).

La **Figure III-11** montre que le rendement d'extraction du Mn(II) augmente lorsque la concentration en Alamine® 336 varie de 0,1 mol L⁻¹ à 0,7 mol L⁻¹. À partir de 0,7 mol L⁻¹, l'augmentation de la concentration de l'extractant n'améliore plus le rendement d'extraction du Mn(II). Ainsi, nous choisirons pour la suite de l'étude une concentration en Alamine® 336 de 0,7 mol L⁻¹.

5.2.2 Effet du rapport des volumes des phase (O/A)

Une fois que la concentration de l'extractant est fixée, une série de tests est réalisée en faisant varier le rapport des volumes des phases O/A (**Figure III-12**).

La **Figure III-12** montre qu'un rapport des volumes des phases de O/A = 2 permet d'atteindre un rendement d'extraction suffisamment élevé. Quand O/A est supérieur à 2, le rendement d'extraction n'augmente que légèrement. Ainsi, une valeur de O/A = 2 a été choisie pour la suite de l'étude.

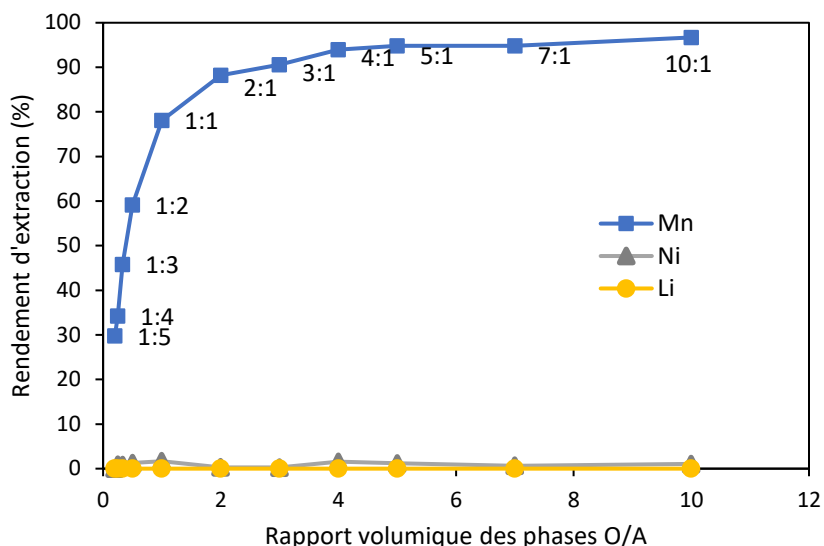


Figure III-12 : Effet du rapport des volumes des phases (O/A) sur l'extraction du Mn(II), du Ni(II) et du Li(I) à partir d'une solution ne contenant pas de Co(II) (Composition de la phase organique : 0,1 - 0,9 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse : 1 534 mg L⁻¹ Li(I), 3 218 mg L⁻¹ Ni(II), 3 863 mg L⁻¹ Mn(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl).

5.2.3 Détermination du nombre de mélangeurs-décanteurs

La **Figure III-13** présente le diagramme de McCabe-Thiele construit à partir des résultats de la **Figure III-12**. La ligne opératoire est une droite dont le coefficient directeur est égal à O/A=2.

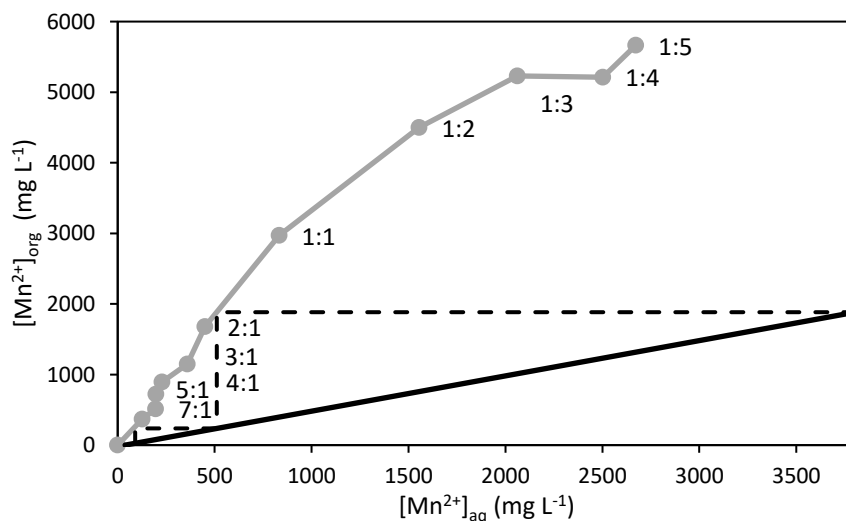


Figure III-13 : Diagramme de McCabe-Thiele appliqué à l'extraction du Mn(II) à partir d'une solution contenant du Mn(II), du Ni(II) et du Li(I) mais ne contenant pas de Co(II). (Composition de la phase organique : 0,7 mol L⁻¹ Alamine® 336 dans du kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol ; composition de la phase aqueuse : 1 534 mg L⁻¹ Li(I), 3 327 mg L⁻¹ Ni(II), 3 805 mg L⁻¹ Mn(II) dans 7 mol L⁻¹ HCl).

Le diagramme de McCabe-Thiele montre que trois mélangeurs-décanteurs sont suffisants pour récupérer la quasi-totalité du Mn(II) de la solution sans Co lorsque le rapport des volumes des phases est fixé à O/A = 2. La phase aqueuse de désextraction contenait 1 728 mg L⁻¹ Mn.

5.3. Séparation Ni(II)-Li(I)

5.3.1 Extraction liquide-liquide

Après l'extraction du Co(II) et du Mn(II), il ne reste que le Ni et le Li dans la phase aqueuse. Gibson et Rice ont rapporté une extraction réussie du Ni(II) par le Cyanex® 301 à partir d'une solution de lixiviation en milieu chlorure produite à partir de minerais de nickel latéritique [160]. Wang et Lee ont rapporté qu'une extraction presque complète du Ni(II) peut être obtenue à pH 1 avec le Cyanex® 301, et le Ni(II) peut être complètement désextrait en utilisant 10 mol L⁻¹ HCl [161].

L'extraction liquide-liquide du Ni(II) de la solution de lixiviation sans Co(II) ni Mn(II) a été réalisée à O/A = 0,5 en utilisant 10 % (vol.) de Cyanex® 301 dilué dans du kérosène après avoir ajusté le pH de la solution aqueuse avec de l'ammoniaque (7 mol L⁻¹) à pH = 8 (extraction complète, SC_{Ni/Li} = 395). La désextraction complète a été réalisée en utilisant 10 mol L⁻¹ HCl. Malgré l'excellente extraction du Ni(II) et le bon coefficient de sélectivité, l'utilisation du Cyanex® 301 a été exclue en raison de la dégradation chimique importante du Cyanex® 301 [162]. Le Cyanex® 272 a également été testé pour récupérer le Ni(II). Cependant, l'ajout de NaOH pour atteindre pH 9 était responsable de la précipitation du Ni(II) lors de l'étape d'extraction liquide-liquide.

5.3.2 Précipitation à l'aide d'hydroxyde de sodium

Une solution alternative est de précipiter le Ni(II) en milieu alcalin. La précipitation a été réalisée avec de l'hydroxyde de sodium pour récupérer sélectivement le Ni(II) à partir de la solution ne contenant ni du Co(II) ni du Mn(II). Une solution de 7 mol L⁻¹ NaOH a été ajoutée progressivement à la solution contenant du Ni(II) et du Li(I) dans 7 mol L⁻¹ HCl. Des précipités ont été observés pour un pH supérieur à 6. Le rendement de la précipitation de l'élément M, %RP(M), est défini par l'équation suivante.

Équation III-20 :

$$\%RP(M) = \frac{[M]_F - [M]_O}{[M]_F} \times 100\%$$

où $[M]_F$ est la concentration du métal M (Ni) en mol L^{-1} dans la phase aqueuse avant la précipitation, et $[M]_O$ est la concentration de ce métal M en mol L^{-1} dans la surverse après précipitation (la lettre o désigne « overflow » en anglais), considérant que le volume occupé par le précipité est négligeable.

La **Figure III-14** montre que la précipitation du Ni(II) a commencé entre pH 6 et pH 7.

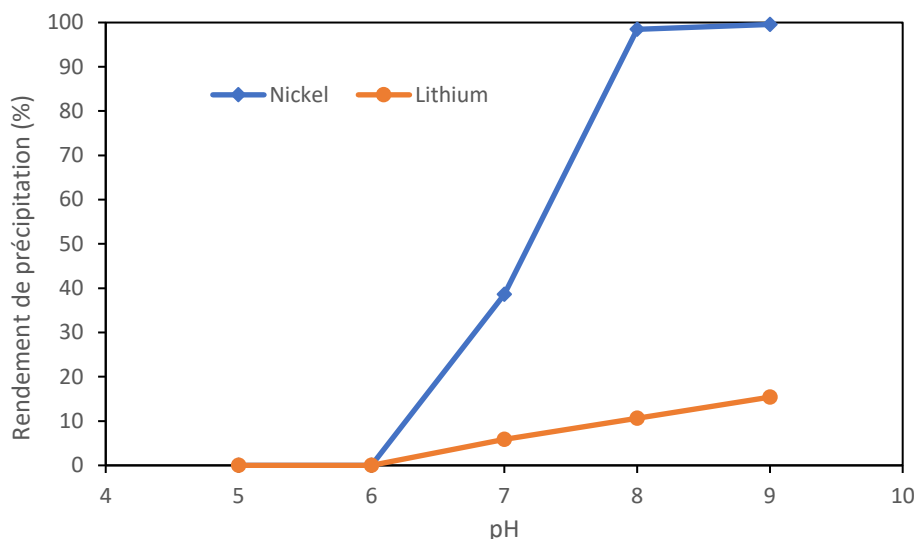


Figure III-14 : Rendement de précipitation (%RP) du Ni(II) et du Li(I) en fonction du pH ajusté avec NaOH (concentration initiale de la phase aqueuse = 1 406 mg L^{-1} de Li(I) et 4 219 mg L^{-1} de Ni(II), dans 7 mol L^{-1} HCl).

Il est intéressant de souligner que 98,5 % de Ni(II) et 10,7 % de Li(I) ont précipité à pH 8. En revanche, une augmentation significative de la perte de Li a été observée lorsque le pH est supérieur à 8. Par exemple, 15,4 % de Li(I) a été perdu dans le précipité à pH 9. Par conséquent, pH 8 est un bon compromis pour précipiter le Ni(II) en limitant la perte de Li(I).

Il est donc faisable de récupérer le Ni par précipitation. Néanmoins, le précipité contient du Li et du Na. Le précipité peut être purifié en le lavant avec NaOH dilué car les solubilités de Li(I) et de Na(I) sont beaucoup plus élevées que Ni(II) en milieu faiblement alcalin et à température ambiante. Par conséquent, le précipité a été lavé plusieurs fois selon la procédure ci-dessous :

- i. 90 % en volume de la solution de surverse ont été remplacés par de la solution de NaOH diluée à pH 8 ;
- ii. Mélanger la suspension pendant 10 minutes ;
- iii. Centrifugation de la suspension pour récupérer le solide lavé.

La **Figure III-15** montre l'évolution des concentrations en Ni(II), en Li(I) et en Na(I) dans la surverse après plusieurs lavages en utilisant la procédure précédente.

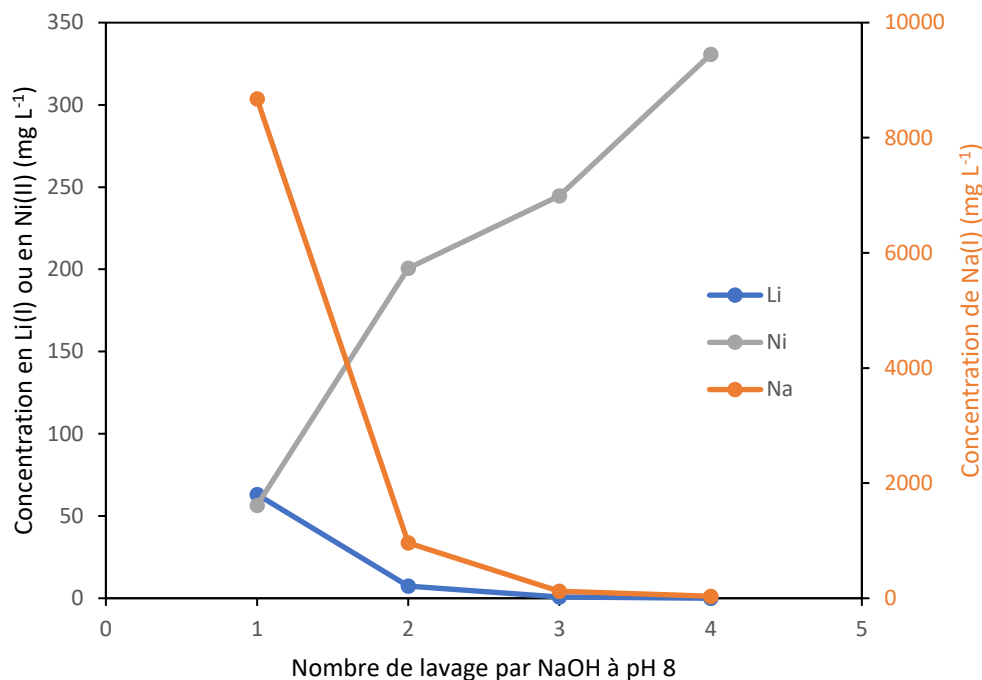


Figure III-15 : Évolution de la composition de la surverse en fonction du nombre de lavage du précipité $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par NaOH à pH 8.

Le Li(I) était presque entièrement dissous après la première étape de lavage, mais la teneur en Na(I) dans la surverse était encore trop élevée puisqu'elle atteignait 8 672 ppm. Après un deuxième lavage, la quasi-totalité du Li(I) et du Na(I) a été éliminée du précipité. À partir de trois lavages, la dissolution du Ni(II) était supérieure à la dissolution du Na(I) puisque 245 ppm du Ni(II) et 119 ppm du Na(I) étaient dissous dans la surverse.

Ainsi, deux lavages sont suffisants pour purifier l'hydroxyde de nickel(II) sans perdre trop de Ni(II) dans la surverse. Après deux lavages et une étape de séchage du précipité à 105 °C pendant 24 heures, la récupération globale du Ni calculée en utilisant l'**Équation III-20** est de 97,0 %. L'analyse du précipité lavé rapporté dans le **Tableau III-8** montre que le précipité contient 55,6 % de Ni(II) (équivalent à 87,9 % de $\text{Ni}(\text{OH})_2$), 7,85 % de chlorure, 2,4 % de Na(I) (équivalent à 6,4 % de NaCl) et 0,02 % de Li(I).

Tableau III-8 : Analyse élémentaire du précipité d'hydroxyde de nickel(II) lavé (* Équivalent à 87,9 % $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Élément	%Ni*	%Li	%Na	%Cl
Pourcentage en masse	55,64	0,02	2,42	7,86

Le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X (DRX) de la **Figure III-16** confirme que $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est le composé principal. La présence du NaCl a également été confirmée. Il est difficile de confirmer la présence du LiOH ou de LiCl car les pics de ces deux phases sont probablement masqués par le pic de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

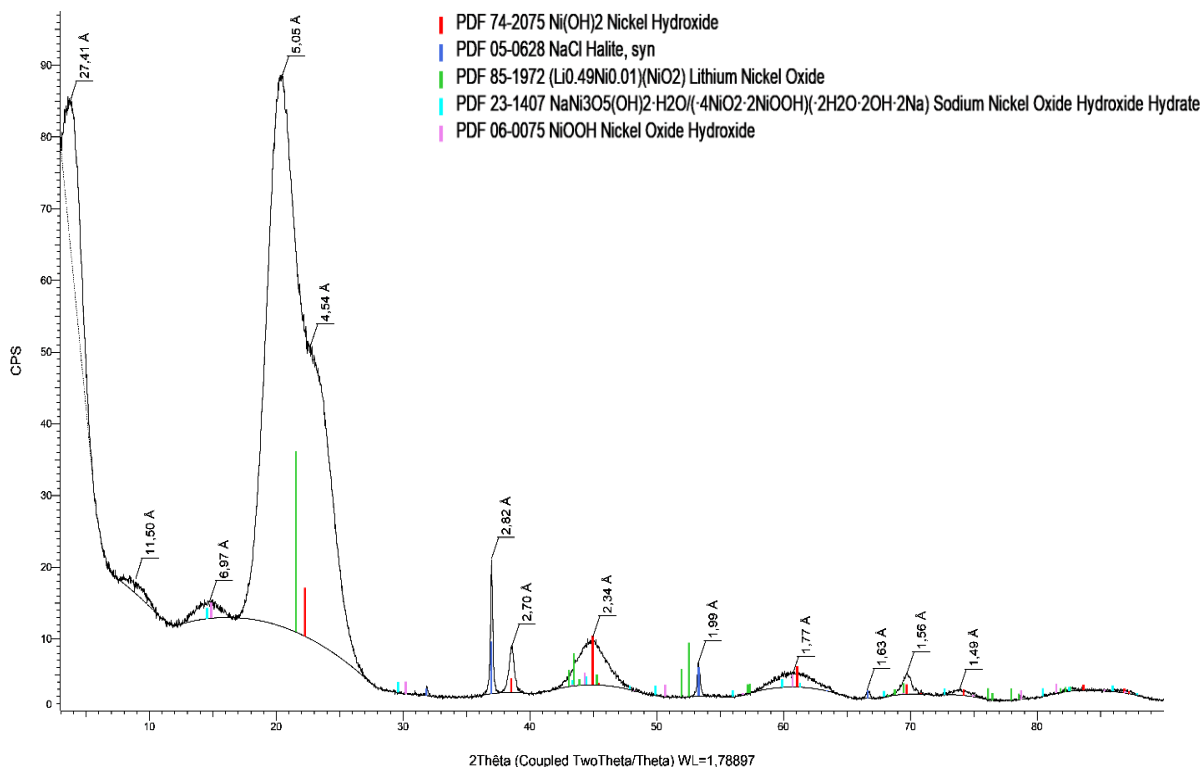


Figure III-16 : Diffractogramme obtenu par DRX du précipité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ après lavage.

La précipitation de l'hydroxyde de nickel(II) peut être encore optimisée de façon à améliorer le rendement de précipitation et sa pureté en optimisant la température, en ensemençant le milieu ou en utilisant un autre agent neutralisant tel que l'oxyde de magnésium (MgO) au lieu de la NaOH [163].

6. Proposition d'un schéma de procédé

Les résultats précédents ont montré qu'Alamine® 336 peut être utilisée pour séparer le $\text{Co}(\text{II})$ et le $\text{Mn}(\text{II})$ en optimisant la concentration en Alamine® 336 et le rapport des volumes des phases O/A. De plus, l'hydroxyde de $\text{Ni}(\text{II})$ peut être produit par précipitation par NaOH sans perte significative de $\text{Li}(\text{I})$. Un lavage à pH 8 est nécessaire pour purifier le précipité. Les ions $\text{Na}(\text{I})$ et $\text{Li}(\text{I})$ restant dans le flux sortant peuvent être séparés en utilisant le Cyanex® 936 (mélange de composés organophosphorés qui a été spécialement formulé pour la séparation Li-Na en milieux chlorure dans les saumures). Pour cela, le Cyanex® 936

serait dilué dans du kérosène et mis en contact avec la phase aqueuse dont le pH à l'équilibre aurait été ajusté à pour qu'il soit supérieur à 10 afin d'extraire Li(I) sans extraire Na(I) [164]. Une autre façon d'extraire Li(I) consisterait à précipiter le carbonate de lithium (Li_2CO_3) en utilisant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) saturé à 50 °C [165]. L'ensemble de tous ces résultats conduisent au schéma de procédé global présenté dans la **Figure III-17**.

Après une lixiviation complète de NMC111 dans de l'acide chlorhydrique à 7 mol L⁻¹, le Co(II) peut être efficacement extrait sans co-extraction significative de Mn(II) et sans co-extraction de Ni(II) ou de Li(I) en utilisant 0,4 mol L⁻¹ Alamine® 336 à un faible rapport volumique des phases O/A = 0,5. Le diagramme de McCabe Thiele a montré que l'utilisation de quatre mélangeurs-décanteurs en série permet d'extraire 99,9 % de Co(II) et de co-extraire 6 % de Mn(II). Après désextraction de la phase organique par 0,1 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique, une phase aqueuse contenant 7 708 mg L⁻¹ Co et 440 mg L⁻¹ Mn a été produite [94,6 % de Co(II) et 5,4 % de Mn(II)]. Ce flux peut être davantage purifié par extraction liquide-liquide, échange d'ions ou précipitation pour produire un sel de Co(II) de haute pureté.

Ensuite, le Mn(II) contenu dans le flux sans Co peut être extrait sélectivement en utilisant 0,7 mol L⁻¹ Alamine® 336 à O/A = 2. La phase organique chargée en Mn(II) peut être déséextraite efficacement par 0,1 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique, ce qui conduit à la production d'une phase aqueuse de désextraction contenant 1 728 mg L⁻¹ Mn. L'étape d'extraction-désextraction du Mn(II) permet de récupérer plus de 94,6 % de Mn(II) avec une pureté supérieure à 99,9 % en utilisant deux mélangeurs-décanteurs.

La phase aqueuse restante après extraction du Mn(II) contient du Ni(II) et du Li(I). Le Ni(II) peut être précipité sous forme d'hydroxyde de nickel (II) en utilisant une solution de NaOH à pH 8 qui est le pH optimal pour précipiter le Ni(II) en minimisant les pertes de Li(I). Après la séparation solide-liquide, la surverse contient du Na(I) et du Li(I). Le précipité est principalement composé de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La plupart du Li(I) et du Na(I) contenus dans le précipité peuvent être lavés à l'aide d'eau légèrement alcaline. Ce procédé permet de récupérer plus de 97,0 % du Ni(II) contenu initialement dans la solution. Le précipité résultant contient 55,64 % de Ni (équivalent à 87,9 % de $\text{Ni}(\text{OH})_2$), 7,85 % de chlorure, 2,42 % de Na et 0,02 % de Li. Le Li(I) restant dans la phase aqueuse résultante peut être récupéré par précipitation ou par extraction liquide-liquide avec du Cyanex® 936, spécialement développé pour l'extraction sélective du Li(I) contenu dans les saumures.

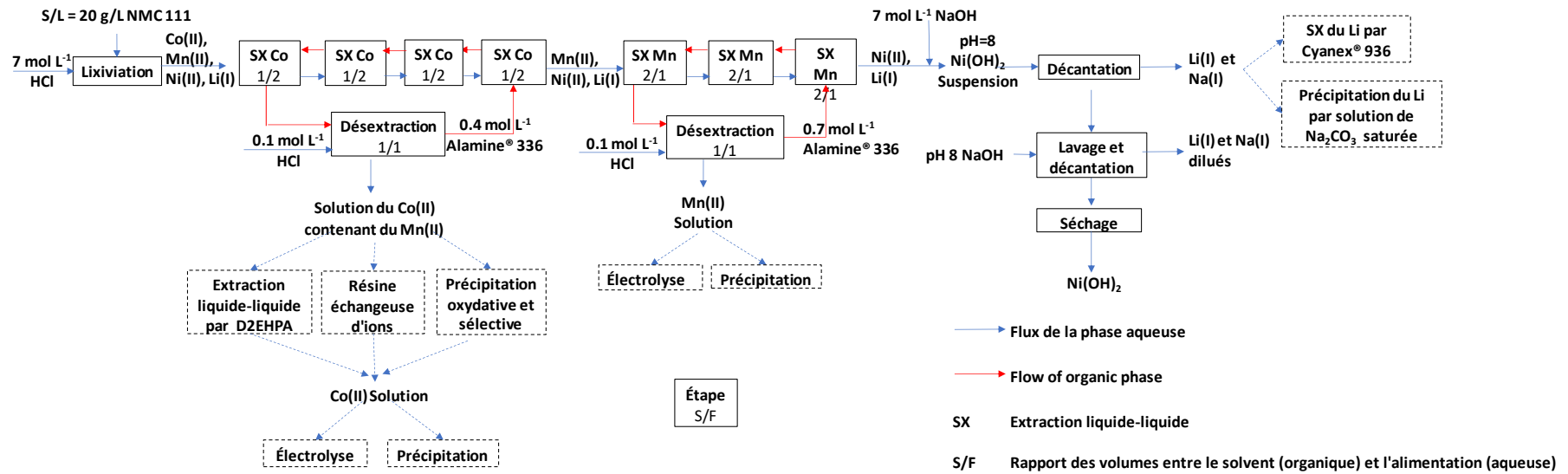


Figure III-17 : Schéma de procédé simplifié pour le recyclage du Co(II), du Mn(II), du Ni(II) et du Li(I) à partir d'un jus de lixiviation produit par digestion de NMC111 par de l'HCl à 7 mol L⁻¹ (le même schéma de procédé est envisageable pour traiter les jus de lixiviation produit à partir de la dissolution des autres matériaux d'électrodes de type NMC par HCl).

Chapitre IV. Précipitation par anti-solvant

La cristallisation est une opération unitaire du génie chimique utilisée dans de nombreux secteurs industriels consistant à isoler un produit sous forme de cristaux [166], [167]. Les cristaux générés suite à un changement d'état peuvent atteindre des tailles allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs millimètres, sous forme de particules individuelles ou d'agglomérats de particules [168].

Les termes « précipitation » et « cristallisation » sont souvent utilisés de manière confuse. La cristallisation est la formation de solides dont la structure est cristalline à partir d'une phase liquide tandis que la précipitation conduit à la formation d'un solide qui peut être amorphe à partir d'une phase liquide fortement sursaturée [169]. Le terme précipitation a souvent tendance à être appliqué aux processus impliquant des réactions chimiques suite à l'ajout de réactifs conduisant à la formation de produits dont la solubilité est très faible [169].

La production de cristaux repose sur l'enchaînement d'opérations de cristallisation ou de précipitation, de filtration, de lavage et de séchage [168].

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible de séparer le Ni et le Li par précipitation. Ce chapitre cherche à séparer le Li, le Ni, le Mn et le Co à partir d'un jus de lixiviation de NMC en utilisant la précipitation par anti-solvant.

1. Aspects théoriques

1.1. La sursaturation

1.1.1 Généralités

Les opérations de cristallisation et de précipitation débutent lorsque la concentration de l'espèce considérée est supérieure à sa solubilité dans un milieu donné à une température donnée. Dans certaines conditions particulières, le milieu peut être sursaturé, c'est-à-dire que la concentration du soluté en solution est supérieure à la solubilité sans qu'aucune précipitation ne soit observée. On dit alors que le système est métastable.

La sursaturation est définie de trois manières :

Équation IV-1 : Sursaturation absolue.

$$\Delta C = C - C^*$$

Équation IV-2 : Degré de sursaturation.

$$S = \frac{C}{C^*}$$

Équation IV-3 : Sursaturation relative.

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*}$$

où C et C^* sont respectivement la concentration du soluté et la concentration du soluté sursaturé à l'équilibre en solution à une température donnée.

La sursaturation est souvent atteinte en jouant sur la température comme l'illustre la **Figure IV-1**.

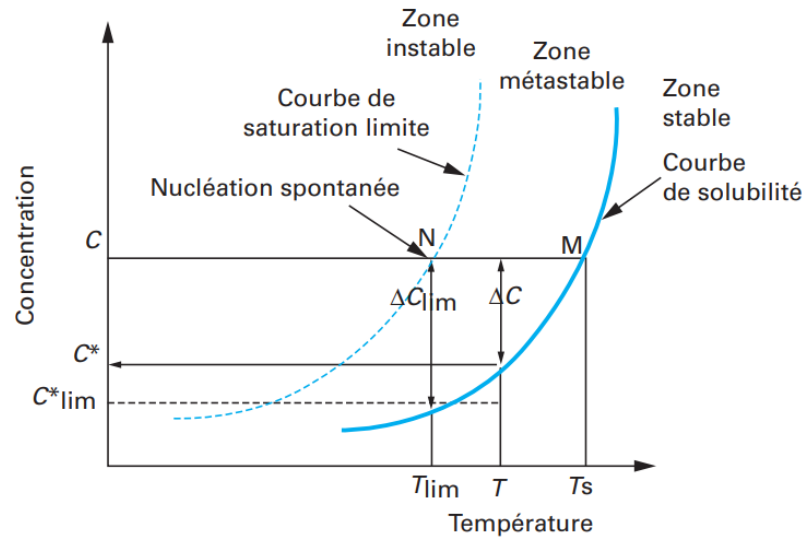


Figure IV-1 : Courbe de solubilité et courbe de sursaturation [168].

Sur cette figure, le point M définit la concentration en soluté C dans la solution à l'équilibre à la température T_s . En diminuant la température de T_s à T , la concentration en soluté à l'équilibre diminue en suivant la courbe de solubilité pour atteindre la concentration à l'équilibre C^* à la température T . Si le système est métastable, le soluté ne cristallise pas, et la concentration en soluté reste constante malgré la chute de la température. On dit alors que le soluté est sursaturé. Le système est alors défini par la sursaturation absolue ΔC (**Équation IV-1**). En diminuant davantage la température jusqu'à T_{lim} , la sursaturation atteint une valeur limite ΔC_{lim} à partir de laquelle de très petits cristaux se forment spontanément et grandissent. La limite de sursaturation ou la zone métastable est définie par la courbe en pointillée de la **Figure IV-1**. Contrairement à la solubilité, la sursaturation limite n'est pas une propriété physique du système, puisqu'il s'agit d'un état hors équilibre qui est influencé par le mode et la vitesse d'obtention de la sursaturation, la présence d'impuretés ou de chocs thermiques ou mécaniques.

La courbe de solubilité et la courbe de sursaturation permettent de définir les zones de cristallisation. Au-dessous de la courbe de solubilité, dans la zone stable, les solutions sont sous-saturées. Si un cristal est placé dans une telle solution, il se dissout. Entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation, c'est-à-dire dans la zone métastable, les solutions sont sursaturées. La cristallisation ne peut pas se produire spontanément, mais des cristaux introduits dans de telles solutions vont croître. Au-dessus de la courbe de sursaturation, la zone instable correspond à une zone de cristallisation spontanée conduisant à la formation de nuclei par un processus de nucléation.

1.1.2 Obtention de la sursaturation

La sursaturation peut être contrôlée soit en jouant sur la température (refroidissement ou chauffage), soit en jouant sur des différences de solubilité en ajoutant un ou des réactif(s) / solvant(s).

1.1.2.1 Procédés thermiques

Lorsque la solubilité varie de façon importante avec la température, la cristallisation par refroidissement simple conduit à des rendements de cristallisation élevés simplement en diminuant la température de façon modérée. En revanche, pour certains systèmes, le produit de solubilité varie peu avec la température, et il est alors impossible d'obtenir une cristallisation efficace en refroidissant la solution. Dans ce cas, il est donc préférable d'évaporer le solvant pour augmenter la concentration en soluté jusqu'à dépasser la solubilité pour atteindre la sursaturation souhaitée, et ainsi, contrôler la cristallisation. Ce processus peut atteindre des taux de croissance cristalline élevés en raison des températures élevées utilisées, mais la consommation énergétique reste élevée.

Par exemple, les solubilités du sulfate de cobalt (CoSO_4) et de sulfate de nickel (NiSO_4) dans l'eau sont très sensibles à la température. Il est ainsi possible de cristalliser ces deux sels à partir d'une solution aqueuse contenant du Co ou du Ni en évaporant l'eau dans un premier temps afin de concentrer les ions, puis en refroidissant la solution dans un second temps [169].

1.1.2.2 Procédés chimiques

Cristallisation par congélation eutectique :

La cristallisation par congélation eutectique (*Eutetic Freeze Crystallisation* en anglais) est une technique de cristallisation simultanée de la glace et du sel qui est énergétiquement plus efficace que la cristallisation utilisant un procédé thermique conventionnel [170]. La

séparation de la glace et des cristaux de sel est, en théorie, facilement réalisable en raison des différences de densité entre la solution, les cristaux de glace et les cristaux de sel [171]. Cette méthode a déjà été appliquée pour le traitement des eaux usées et le dessalement de saumures [172], [173].

Dans un jus de lixiviation en milieu acide sulfurique dilué, il est possible de récupérer NiSO_4 et CoSO_4 en utilisant la méthode de cristallisation par congélation eutectique [174].

Précipitation par réaction chimique :

Le terme précipitation est souvent utilisé pour désigner une cristallisation rapide (aussi appelée cristallisation réactive) impliquant une réaction chimique irréversible. Généralement, le pH est le moyen le plus utilisé en hydrométallurgie pour favoriser la précipitation en formant des hydroxydes métalliques mais certains procédés utilisent des sulfures pour former des sulfures métalliques faiblement solubles en solution aqueuse. La température joue évidemment un rôle important dans les procédés de précipitation puisque la solubilité des composés dépend de la température.

Le niveau de sursaturation est un facteur très important en précipitation. Le degré de sursaturation S (**Équation IV-2**) est souvent supérieur à 100 dans les processus de précipitation, ce qui a pour résultat de provoquer une nucléation rapide et l'apparition de cristaux très fins. Au fur et à mesure que la sursaturation diminue, le phénomène de croissance est de plus en plus prépondérant, et des étapes d'agrégation et d'agglomération des cristaux surviennent. Ceux-ci ont un impact important sur la morphologie et la distribution en taille du produit final.

Il est par exemple possible de précipiter Li_2CO_3 , à partir d'une solution suffisamment concentrée de Li en ajoutant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) saturé à 50 °C [165]. De même, les sels de Ni(II), Co(II) et Mn(II) peuvent être précipités en ajoutant divers réactifs contenant les anions hydroxyde, oxalate, carbonate, sulfure ou encore phosphate.

Addition d'un anti-solvant :

La cristallisation peut également être induite en ajoutant un solvant (aussi appelé agent relarguant, agent précipitant ou anti-solvant) au milieu qui permet d'abaisser la solubilité du composé d'intérêt. L'anti-solvant ajouté doit être totalement miscible dans le milieu réactionnel et le soluté doit être faiblement soluble dans cet anti-solvant. La plupart des études utilise l'éthanol ou l'acétone comme anti-solvant pour cristalliser des solutés dans l'eau.

L'inconvénient majeur de cette technique reste l'élimination de l'anti-solvant du milieu dans le but de le recycler pour une étape de cristallisation ultérieure. La distillation peut être envisagée si le point d'ébullition est suffisamment bas mais cette opération est coûteuse en énergie, et la présence d'un azéotrope dans certains systèmes peut compliquer le recyclage de l'anti-solvant.

1.1.3 Contrôle de la sursaturation

La sursaturation est un élément clé pour obtenir des cristaux de qualité avec un rendement de cristallisation élevé. Il est possible de maîtriser la sursaturation en contrôlant la vitesse de sursaturation et en ensemençant le milieu.

1.1.3.1 Contrôle de la vitesse de sursaturation

On peut prendre comme exemple la cristallisation par refroidissement simple dans un réacteur discontinu, mais le principe est le même pour tous les autres processus de création de la sursaturation. Un refroidissement rapide de la solution conduit à des nucléations spontanées incontrôlées lorsque la limite de sursaturation est dépassée. Des nuclei en grand nombre sont formés au détriment de la croissance de cristaux. Les cristaux formés sont ainsi nombreux, et de petites tailles.

Pour contrôler la nucléation, il est essentiel de pouvoir maîtriser le niveau de sursaturation de la solution. Pour cela, il faut maintenir la sursaturation constante dans la zone métastable pendant toute la durée de la cristallisation comme illustre la **Figure IV-2**.

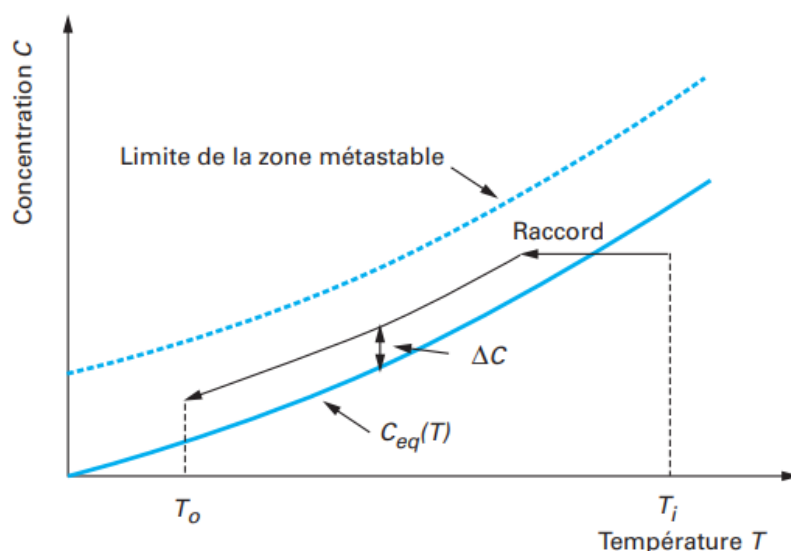


Figure IV-2 : Maintien de la sursaturation constante pendant l'étape de cristallisation afin de minimiser la vitesse de nucléation et de favoriser la croissance des cristaux [168].

Le contrôle de la sursaturation nécessite d'abord de refroidir très lentement la solution au début de l'opération de cristallisation puis d'augmenter la température très progressivement dans un second temps. Il faut adapter la sursaturation à la surface de croissance disponible.

1.1.3.2 Ensemencement

L'ensemencement est l'introduction d'une population de cristaux calibrés juste au début de la sursaturation. Il permet d'améliorer la cristallisation en favorisant la croissance directement sur les cristaux de semence plutôt que de devoir produire de nouveaux nuclei fins.

Dans les conditions idéales, la quantité de cristaux de semence nécessaire à une opération de cristallisation peut être calculée par l'équation suivante :

Équation IV-4 :

$$M_S = M_P \left(\frac{L_S}{L_P} \right)^3$$

où L_S est la taille des cristaux de semence en faisant l'hypothèse que les cristaux de semence possèdent une taille unique, L_P est la taille finale des cristaux produits, M_P est la masse des cristaux finaux et M_S est la masse des cristaux de semence.

1.2. Nucléation

La nucléation peut avoir lieu selon cinq processus qui ont des origines et des cinétiques différentes :

- La **nucléation primaire** est induite par la présence de germes dans la solution mère. Celle-ci est divisée en deux sous-types de nucléation : (i) la **nucléation primaire homogène** lorsque les germes se forment dans tout le volume de la solution et (ii) la **nucléation hétérogène** lorsque les germes se forment sur des zones spécifiques comme sur les parois du cristalliseur, sur l'agitateur ou sur des particules solides étrangères qui sont en suspension dans la solution ;
- La **nucléation secondaire** qui est induite par la présence des cristaux formés lors de la nucléation primaire. Celle-ci est divisée en trois sous-types de nucléation : (i) la **nucléation secondaire surfacique** qui est due à l'arrachement de germes en surface des cristaux, (ii) la **nucléation secondaire de contact** qui résulte de la libération de particules de tailles microscopiques à la suite de chocs lorsque la suspension est dense, et (iii) la **nucléation secondaire apparente** qui est due à l'ajout de semence qui libère des débris cristallins en solution qui feront office de germes [167].

Les nucléations primaires homogènes et hétérogènes, ainsi que la nucléation secondaire de surface sont des processus activés nécessitant le franchissement d'une barrière énergétique, qui peut s'apparenter à une énergie d'activation. Cela entraîne l'existence d'une zone métastable pour chacune de ces nucléations. À l'inverse, les nucléations secondaires de contact et apparente ne sont pas activées, et peuvent avoir lieu aux faibles sursaturations dès que le solide est présent [167].

La **Figure IV-3** compare les différents mécanismes de nucléation avec la courbe de solubilité et les limites de zone métastable des différents types de nucléation. La partie sursaturée peut être divisée en quatre zones.

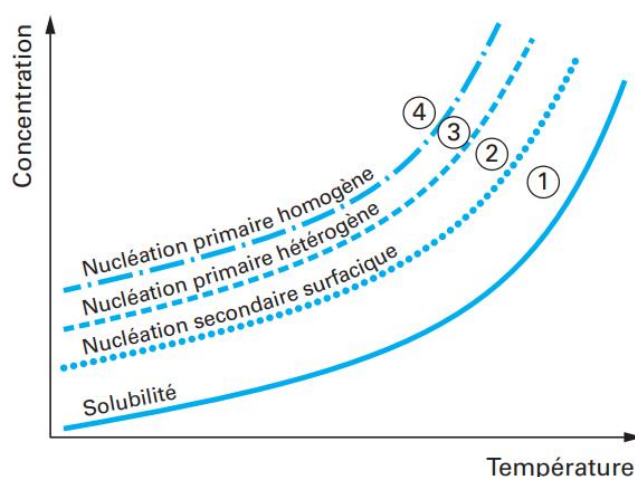


Figure IV-3 : Comparatif des différents mécanismes de nucléation (les différences entre les courbes de nucléation et la courbe de solubilité représente la sursaturation) [167].

Zone 1 : La force motrice n'est pas assez puissante et les nuclei se forment uniquement par la nucléation secondaire de contact, c'est-à-dire la libération de particules à la suite de chocs sur les cristaux déjà existants. Cette zone est idéale pour réaliser de l'ensemencement.

Zone 2 : La sursaturation est suffisante pour la nucléation secondaire surfacique qui peut avoir lieu sur des cristaux déjà présents. Cette nucléation est dominante devant la nucléation secondaire de contact toujours en cours, mais il n'y a pas de nucléations primaires.

Zone 3 : La nucléation primaire hétérogène se développe. Si aucun ensemencement n'est réalisé au début de cristallisation, il faut atteindre cette zone pour voir apparaître les premiers germes.

Zone 4 : La nucléation primaire homogène devient prédominante et peut masquer tous les autres mécanismes. Généralement, ce domaine de sursaturation a lieu lors de la précipitation.

1.3. Croissance

Lorsque le germe dépasse sa taille critique, il se met à croître et cette croissance durera tant que le milieu est sursaturé. Sauf cas exceptionnel, le cristal est toujours limité par des faces planes F , parce que les faces rugueuses en escaliers S ou en crans K disparaissent très rapidement à cause de leur vitesse de croissance trop élevée (**Figure IV-4**).

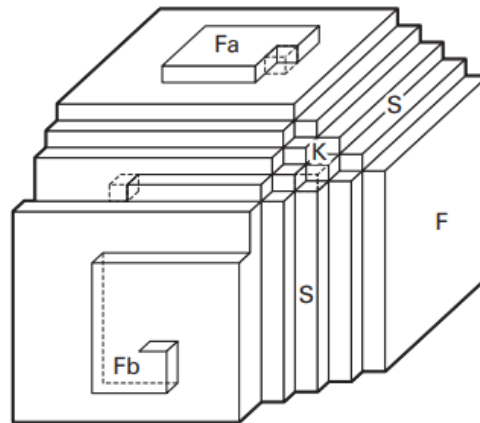


Figure IV-4 : Définition des faces planes (F), en escaliers (S) ou en crans (K) d'un cristal [167].

Les faces planes se développent par extension latérale de couches. Les cristaux parfaits croissent par germination bidimensionnelle (**Figure IV-4**, face Fa). Les cristaux qui présentent des dislocations croissent avec développement d'une spirale de croissance (**Figure IV-4**, face Fb).

Les dislocations vis sont générées par un cisaillement dans une partie du cristal. Ce cisaillement s'effectue le long d'une ligne de dislocation L (**Figure IV-5**). On dit que la dislocation émerge sur la face du cristal.

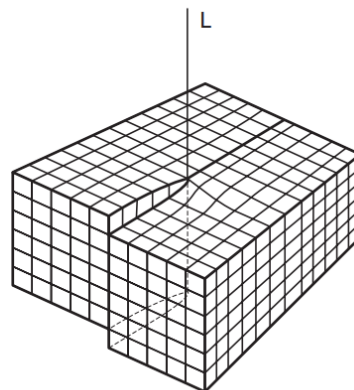


Figure IV-5 : Dislocation vis générée par un cisaillement le long de la ligne L [167].

Du point d'émergence part un gradin appelé arête exposée. Une face où une dislocation vis émerge n'est plus tout à fait plane ; c'est en fait une surface hélicoïdale. Les molécules de soluté qui s'adsorbent sur cette face sont piégées sur les sites de croissance le long du gradin. Le gradin avance en tournant autour du point d'émergence de la dislocation. Après une rotation complète, on retrouve la situation initiale mais le cristal a crû d'une couche atomique ou moléculaire. Une spirale se forme en s'enroulant autour du point d'émergence (**Figure IV-6**).

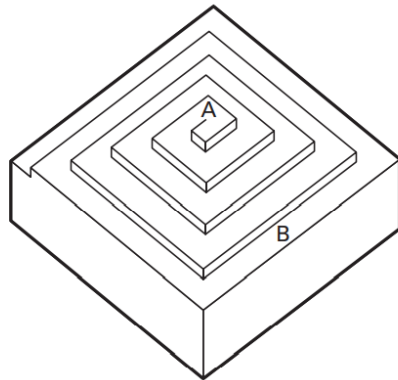


Figure IV-6 : Croissance d'un cristal en spirale où la face du cristal n'est pas plane à l'échelle atomique du fait de l'existence des gradins de la spirale [167].

2. Résultats et discussions

Seulement quelques travaux se sont concentrés à étudier les potentialités de la cristallisation par anti-solvant dans les procédés hydrométallurgiques. Par exemple, Korkmaz et al. [175] ont montré qu'il était possible de séparer les terres-rares du Ni et du Co contenus dans un jus de lixiviation produit à partir d'électrodes négatives de NiMH en mettant en œuvre une cristallisation par anti-solvant à 25 °C en ajoutant de l'éthanol ou de 2-propanol. Une seconde étape de précipitation à l'aide des mêmes anti-solvants ont ensuite permis de séparer le Ni du Co restant en solution. De même, Aktas et al. [176] ont montré que la cristallisation par anti-solvant à l'aide d'éthanol peut être utilisé pour extraire 96 % du cuivre provenant du collecteur de courant contenu dans un jus de lixiviation d'électrodes négatives des LIB usagées (dissolution réalisée par de l'acide sulfurique). Ces auteurs ont ainsi pu produire $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. De la même manière, ils ont pu produire CoSO_4 à partir d'un jus de lixiviation obtenu par dissolution de LiCoO_2 déposé sur un collecteur de courant en aluminium. La précipitation par anti-solvant a permis de cristalliser 92 % du Co. Le reste du Co a pu être

récupéré en ajustant le pH à 10 avec de l'hydroxyde de lithium (LiOH). Le Li a ensuite pu être récupéré sous forme de sulfate (Li_2SO_4) en ajoutant de l'éthanol comme anti-solvant [176].

En revanche, nos essais ont montré qu'il est impossible de précipiter les métaux en milieu chlorure en raison de la formation de chlorures métalliques qui sont très solubles en phase aqueuse [177]. Par la suite, nous avons donc étudié la possibilité d'utiliser la précipitation par anti-solvant dans un autre milieu de lixiviation pour récupérer le Li, le Ni, le Mn et le Co contenus dans des matériaux d'électrodes de type NMC. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un séjour dans le laboratoire Resursäterving (Division de la récupération des ressources) de KTH en Suède (Laboratoire du Prof. Kerstin Forsberg).

Les acides organiques peuvent être des alternatives intéressantes pour dissoudre les électrodes positives des batteries lithium-ion [178]. L'acide citrique a été considéré comme un réactif vert et efficace pour lixivier les électrodes de type NMC des LIB usagées car il n'émet pas de gaz toxique lors de la lixiviation (comme c'est le cas lorsque la lixiviation est réalisée avec HCl qui libère du dichlore) mais aussi parce que ce réactif peut être économiquement intéressant [122], [179], [180], [181]. L'acide citrique est un acide faible mais ses propriétés complexantes vis-à-vis des métaux sont intéressantes pour les opérations de lixiviation. Après l'étape de lixiviation à l'acide citrique, l'extraction liquide-liquide peut être mise en œuvre pour séparer et récupérer les principaux éléments (Ni, Mn, Co, Al et Li) [180]. L'acide bis(2-ethyl-hexyl) phosphorique (D2EHPA) dilué dans du kérosène permet d'extraire le Mn et l'Al à un pH de 2,5 et le Li à un pH de 5,5. Le Mn et le Li chargés dans le solvant d'extraction peut ensuite être désextrait en utilisant de l'acide citrique [180]. Malgré cette preuve de concept, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer un procédé complet de recyclage basé sur l'utilisation d'acide citrique en boucle fermée, en particulier pour ce qui concerne les étapes de purification et de séparation en aval [181].

Dans cette étude, la précipitation par anti-solvant a été envisagée pour précipiter le Ni(II), le Co(II) et le Mn(II) contenus dans une solution d'acide citrique. À notre connaissance, l'utilisation de la précipitation par anti-solvant pour extraire les métaux contenus dans un jus de lixiviation obtenu par dissolution de NMC par de l'acide citrique n'a pas encore été rapportée dans la littérature. Après avoir réalisé la lixiviation de NMC111 dans de l'acide citrique, nous avons étudié la précipitation par anti-solvant du Ni(II), du Co(II) et du Mn(II) contenus dans des solutions synthétiques mono-élémentaires modèles puis à partir du jus de lixiviation.

2.1. Méthodologie

Nous avons choisi de réaliser la lixiviation assistée par ultrason à 50 °C avec un rapport de solide en suspension dans le liquide $S/L = 40 \text{ g L}^{-1}$ en dissolvant le NMC111 dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide citrique. Les conditions de lixiviation optimisées sont issues des travaux de Xiao et al. [122]. Le **Tableau IV-1** montre la composition du lixiviat. Le détail de la préparation de cette solution est présenté dans les Annexes (2.1).

Tableau IV-1 : Composition du lixiviat après dissolution assistée par ultrason à 50 °C de NMC111 dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide citrique.

S/L (g/L)	pH	Composition du lixiviat (mmol kg ⁻¹)				Rendement de lixiviation (%)			
		Li	Ni	Mn	Co	Li	Ni	Mn	Co
20	2,53	189	57	73	63	82	74	95	81

Des solutions synthétiques mono-élémentaires contenant Li(I), Ni(II), Mn(II) ou Co(II) ont été préparées en dissolvant les sels correspondants d'hydroxyde de lithium (LiOH), d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)₂), de carbonate de manganèse (MnCO₃) et de carbonate de cobalt (CoCO₃) dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide citrique de façon à ce que la concentration pour chacun de ces éléments corresponde à celles rapportées dans le **Tableau IV-1**. Ces concentrations ont été choisies pour être cohérentes avec celles obtenues lors de la lixiviation de NMC111 par $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de l'acide citrique pour un rapport $S/L = 20 \text{ g/L}$ (voir le **Tableau IV-1**).

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales pour la préparation des solutions mono-élémentaires synthétiques utilisées pour l'étude de précipitation par anti-solvant.

Cation	Sel	Température (°C)	Temps d'agitation (h)	Concentration finale (mmol kg ⁻¹)
Li(I)	LiOH	25	8	189,5
Ni(II)	Ni(OH) ₂	60	10	56,3
Mn(II)	MnCO ₃	25	1	62,5
Co(II)	CoCO ₃	60	10	59,6

Les expériences de précipitation ont été réalisées dans des flacons en polyéthylène haute densité (PEHD) équipées de barreaux magnétiques recouverts de polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'agitation a été réalisée avec une plaque d'agitation submergée dans un bain-marie dont la température était thermostatée à 25 °C. Le volume initial de la phase aqueuse était de

10 mL. De l'acétone ou de l'éthanol a été ajouté soit en une seule fois à l'aide d'une burette (one-pot) soit à un débit de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ contrôlé par une pompe à seringue (KD Scientific 200P infusion) pour atteindre les rapports de volumes ciblés entre l'anti-solvant et la phase aqueuse. La **Figure IV-7** montre l'installation utilisée pour ajouter l'anti-solvant à la phase aqueuse à un débit contrôlé par une pompe à seringue.



Figure IV-7 : Installation utilisée pour ajouter l'anti-solvant à la phase aqueuse à l'aide d'une pompe à seringue.

Après avoir ajouté l'anti-solvant, les solutions sont laissées sous agitation. La vitesse d'agitation a été fixée à 400 tr min^{-1} pendant toute la durée des expériences afin de maintenir tout le solide en suspension. Les flacons en PEHD ont été scellés pour empêcher l'évaporation du solvant. La **Figure IV-8** montre l'installation utilisée pour étudier la précipitation en présence d'anti-solvant à température contrôlée.



Figure IV-8 : Installation utilisée pour étudier la cinétique de précipitation en présence d'anti-solvant.

Les conditions expérimentales choisies pour l'étude de précipitation par anti-solvant sont rassemblées dans le **Tableau IV-3**.

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales choisies pour les expériences de précipitation par anti-solvant à 25 °C à partir des solutions synthétiques mono-élémentaires préparées selon les conditions expérimentales rapportées dans le **Tableau IV-2**.

Exp	Cation	Concentration initiale (mmol Kg ⁻¹)	Anti solvant	Vitesse d'ajout (mL min ⁻¹)	O/A final	Durée d'expérience (h)
L1	Li	189,5	Acétone	One-pot	0,25	336
L2	Li	189,5	Acétone	One-pot	0,5	336
L3	Li	189,5	Acétone	One-pot	1	336
L4	Li	189,5	Éthanol	One-pot	0,25	336
L5	Li	189,5	Éthanol	One-pot	0,5	336
L6	Li	189,5	Éthanol	One-pot	1	336
L7	Li	189,5	Éthanol	One-pot	2	336
N1	Ni	56,3	Acétone	One-pot	0,25	380
N2	Ni	56,3	Acétone	One-pot	0,5	380
N3	Ni	56,3	Acétone	One-pot	1	380
N4	Ni	56,3	Éthanol	One-pot	0,25	380
N5	Ni	56,3	Éthanol	One-pot	0,5	380
N6	Ni	56,3	Éthanol	One-pot	1	380
N7	Ni	56,3	Éthanol	One-pot	2	380
N8	Ni	182,9	Acétone	0,5 mL min ⁻¹	2	250
M1	Mn	62,5	Acétone	One-pot	0,25	380
M2	Mn	62,5	Acétone	One-pot	0,5	380
M3	Mn	62,5	Acétone	One-pot	1	380
M4	Mn	62,5	Éthanol	One-pot	0,25	380
M5	Mn	62,5	Éthanol	One-pot	0,5	380
M6	Mn	62,5	Éthanol	One-pot	1	380
M7	Mn	62,5	Éthanol	One-pot	2	380
C1	Co	59,6	Acétone	One-pot	0,25	380
C2	Co	59,6	Acétone	One-pot	0,5	380
C3	Co	59,6	Acétone	One-pot	1	380
C4	Co	59,6	Éthanol	One-pot	0,25	380
C5	Co	59,6	Éthanol	One-pot	0,5	380
C6	Co	59,6	Éthanol	One-pot	1	380
C7	Co	59,6	Éthanol	One-pot	2	380
C8	Co	59,6	Acétone	0,5 mL min ⁻¹	2	321

Pendant l'agitation, des échantillons ont été prélevés régulièrement à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre à seringue stérile Whatman 6900-2502 GD/X 25 (taille des pores 0,2 µm). Les échantillons liquides ont été immédiatement dilués 100 fois avec une solution de HNO₃ à 5% (vol.) préparée par dilution d'acide nitrique à 69 % dans de l'eau déminéralisée. Les échantillons dilués ont été stockés dans des flacons en PEHD à la température ambiante

pendant une nuit avant de réaliser les analyses par ICP-OES. Le volume et la masse de chaque échantillon plus celui de l'anti-solvant ajouté ont été notés. Les solides ont été filtrés à l'aide d'un système de pompe à vide contenant un entonnoir Büchner et du papier filtre qualitatif (Muntktell Grade 3). Les échantillons solides ont été lavés avec le même mélange acide citrique-anti-solvant que celui qui avait été utilisé pendant les expériences de précipitation par anti-solvant. Ensuite, les solides ont été séchés à température ambiante sous une hotte pendant 24h avant d'effectuer des analyses.

Le rendement de précipitation a été systématiquement calculé à l'aide de l'équation ci-dessous en supposant que le changement de volume dans la phase liquide pendant la précipitation était négligeable.

Équation IV-5 :

$$\%RP(M) = \frac{[M]_i m_i - [M]_f m_f}{[M]_i m_i} \times 100\%$$

où $[M]_i$ est la concentration en mol kg^{-1} du métal (M) dans la solution initiale, m_i est la masse en kg du solvant initialement, c'est-à-dire la masse de solution d'acide citrique avant l'ajout de l'anti-solvant, $[M]_f$ est la concentration finale du métal (M) dans le mélange organo-aqueux exprimée en mol kg^{-1} après élimination du précipité par filtration, et m_f est la masse de solvant après avoir ajouté l'anti-solvant, c'est-à-dire la masse de la solution d'acide citrique et d'anti-solvant ajouté.

Les précipités ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) avec un PANalytical X'Pert Pro (Malvern Instruments). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage 2θ de 5° à 90° avec un pas de $0,02^\circ$ à 45 kV et 40 mA en utilisant le rayonnement Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm).

Des expériences de calcination ont été réalisées dans un four (TGA/SDTA851, Mettler Toledo) de 30°C à 900°C à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sous un débit d'oxygène de 50 mL min^{-1} . Les échantillons ont été maintenus à 900°C pendant 1h à l'intérieur du four avant un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante.

2.2. Précipitation sur des S

La précipitation du Li(I), du Mn(II), du Co(II) et du Ni(II) à partir de l'acide citrique a été étudiée à 25°C en ajoutant de l'éthanol ou de l'acétone comme anti-solvant. Une bonne

sélectivité vis-à-vis du Mn(II), du Co(II) et du Ni(II) a été observée car aucune précipitation de Li(I) ne s'est produite après l'ajout d'acétone ou d'éthanol même après 14 jours.

2.2.1 Précipitation du manganèse

La **Figure IV-9** présente les rendements de précipitation de Mn(II) par deux anti-solvants, l'acétone et l'éthanol, pour différentes valeurs de O/A qui représentent le rapport entre le volume d'anti-solvant organique ajouté (O) et le volume de la phase aqueuse (A) (solution de l'acide citrique dans lequel est dissout l'espèce métallique considérée). L'ajout de l'acétone ou de l'éthanol dans de l'acide citrique contenant initialement 63 mmol kg^{-1} de Mn(II) entraîne la précipitation de Mn(II) sauf dans le cas où de l'éthanol est ajouté pour une valeur de $O/A = 0,25$ (**Figure IV-9**). En présence d'éthanol, il est nécessaire d'augmenter le rapport O/A pour observer la précipitation du Mn(II). À $O/A = 0,5$, le Mn(II) a précipité mais le rendement de précipitation est plus faible qu'en présence d'acétone. Par contre, la cinétique de précipitation est quasi-similaire en présence d'éthanol ou d'acétone à $O/A = 1$. On peut en déduire que des valeurs élevées de O/A favorisent les processus de nucléation.

À $O/A = 2$, environ 93 % du Mn(II) a précipité lorsque l'éthanol est utilisé comme anti-solvant. L'utilisation d'acétone semble être plus appropriée pour la précipitation puisqu'une plus petite quantité d'acétone est nécessaire pour précipiter efficacement le Mn(II).

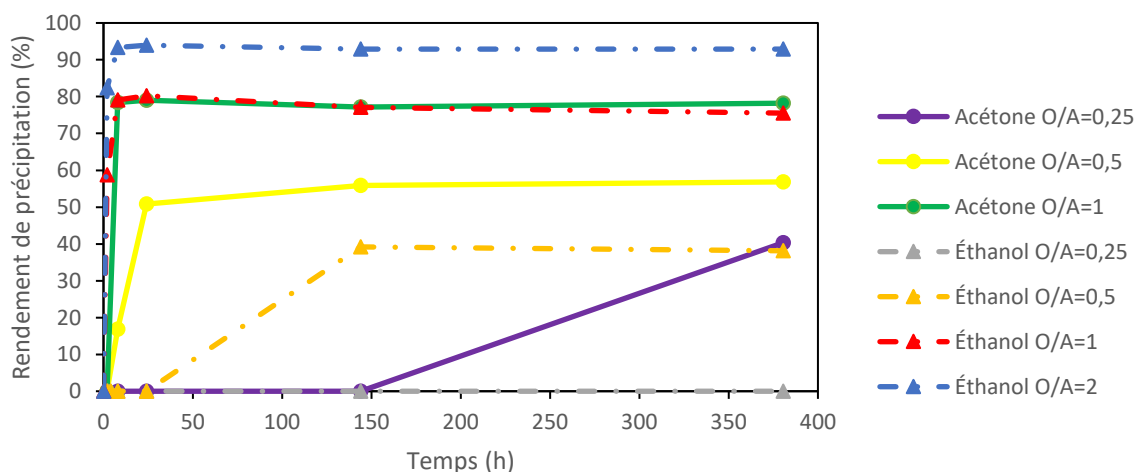


Figure IV-9 : Précipitation de Mn(II) à 25 °C par ajout d'acétone ou d'éthanol (Exp. M1-M7 du Tableau IV-3).

La loi de Coulomb montre que la force d'interaction entre les charges est inversement proportionnelle à la constante diélectrique. L'ajout d'un solvant dont la constante diélectrique est inférieure à l'eau [182] ($\epsilon_r(\text{eau}) = 79,99$ à 25 °C) comme l'éthanol ($\epsilon_r(\text{éthanol}) = 25,02$ à

25 °C) ou l'acétone ($\epsilon_r(\text{acétone}) = 21,30$ à 25 °C) dans la solution aqueuse d'acide citrique favorise la précipitation des espèces métalliques.

Le diffractogramme du précipité de Mn(II) enregistré pour Exp. M7 (**Tableau IV-3**) montre la présence de $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [183] et d'autres phases, qui n'ont pas été identifiées (**Annexes, Figure 0-55**). La calcination du précipité à 900 °C après une montée en température à 10 °C min^{-1} conduit probablement à la formation de Mn_2O_3 (fiche JCPDS n° 24-0508) comme le montre le diffractogramme de la **Figure IV-10**.

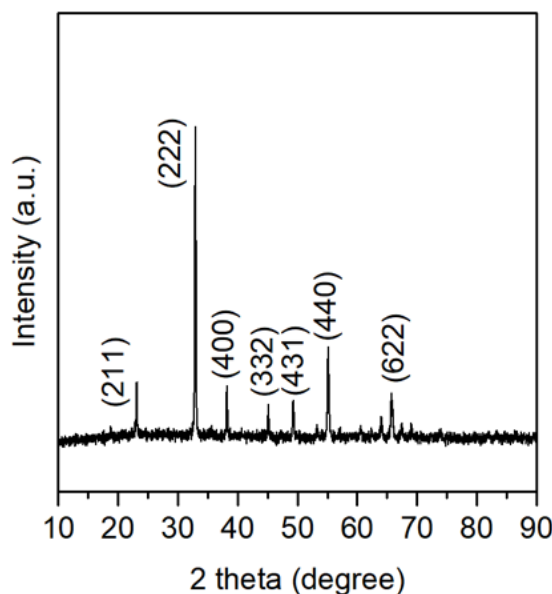


Figure IV-10 : Diffractogramme du précipité de Mn(II) après calcination (Exp. M7 du **Tableau IV-3**)

2.2.2 Précipitation du cobalt

La précipitation du Co(II) à partir de la solution d'acide citrique a été étudiée dans les mêmes conditions que pour le Mn(II) (**Figure IV-11**). Ces expériences de précipitation ont été réalisées uniquement à O/A = 1 avec de l'acétone et O/A = 2 avec de l'éthanol, parce que les résultats précédents ont montré que des valeurs élevées de O/A conduisent à une précipitation efficace et rapide du Mn(II).

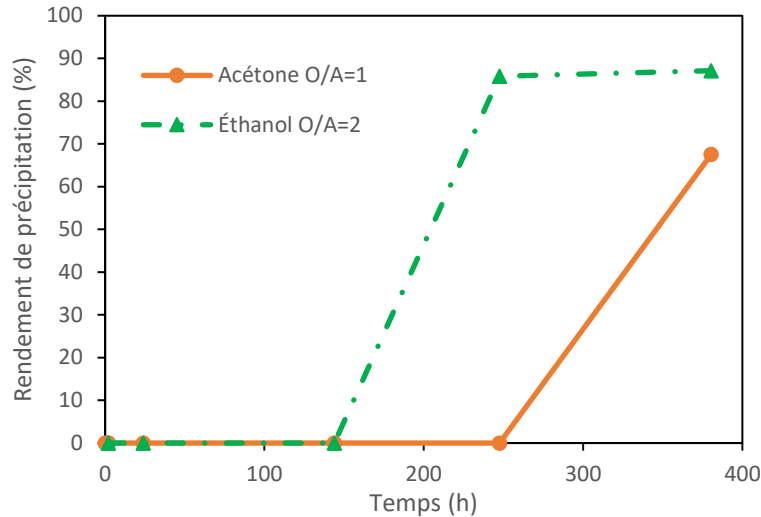


Figure IV-11 : Précipitation du Co(II) par ajout d'acétone à O/A = 1 et d'éthanol à O/A = 2 à 25 °C (Exp. C3 et C7 du **Tableau IV-3**).

Le comportement du Co(II) est assez différent de celui obtenu précédemment avec Mn(II) puisque Co(II) n'a commencé à précipiter que respectivement 10 jours et 16 jours après l'ajout d'acétone à O/A = 1 et d'éthanol à O/A = 2 alors que la précipitation du Mn(II) prenait moins de 2 heures.

L'acide citrique a tendance à former des précurseurs ou des gels de citrates métalliques amorphes [183]–[185]. Néanmoins, la qualité des cristaux peut potentiellement être améliorée en contrôlant la façon dont est ajoutée l'anti-solvant afin de maintenir un degré de sursaturation plus faible pendant la nucléation et la croissance cristalline [186]. C'est pourquoi dans l'expérience N8 (**Tableau IV-2**), l'anti-solvant a été ajouté à la solution de lixiviation à un débit de 0,5 mL/min.

Les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas permis d'identifier les phases formées (**Annexes, Figure 0-56**). Après calcination du précipité obtenu au cours de Exp C7 (**Tableau IV-3**), le diffractogramme a montré la présence probable de Co_3O_4 (fiche JCPDS n° 42-1467) (**Figure IV-12**).

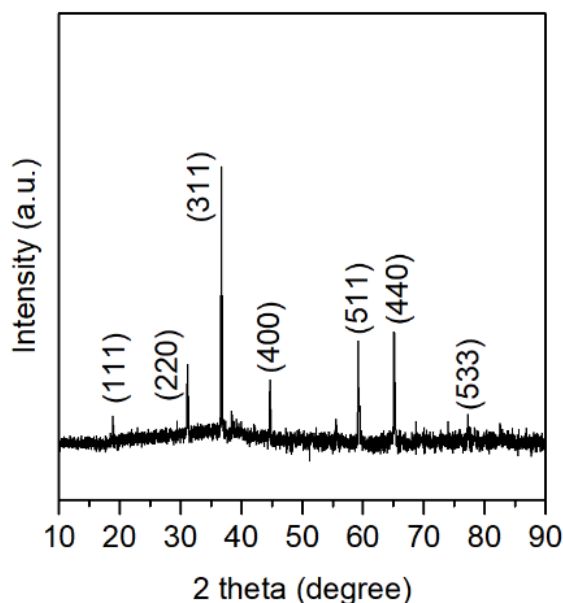


Figure IV-12 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu dans Exp. C7 (Tableau IV-2) après calcination.

2.2.3 Précipitation du nickel

Contrairement au Co(II), aucune précipitation du Ni(II) n'a été observée même 14 jours après l'ajout d'éthanol à O/A = 2. Une telle observation est surprenante puisque nous nous attendions à un comportement similaire à celui du Co(II) étant donné que ces deux éléments ont généralement des comportements physicochimiques similaires. Notamment, ces deux éléments précipitent ensemble entre pH 8,2 et 8,8 en présence d'un agent neutralisant tel que MgO [187].

Une expérience dans les conditions plus favorables à la précipitation a donc été réalisée en multipliant la concentration du Ni(II) par 3 et en remplaçant l'éthanol par l'acétone pour un rapport O/A = 2. La **Figure IV-13** montre que 24 % de Ni(II) a pu finalement précipiter après 10 jours (exp. N8 dans le **Tableau IV-2**).

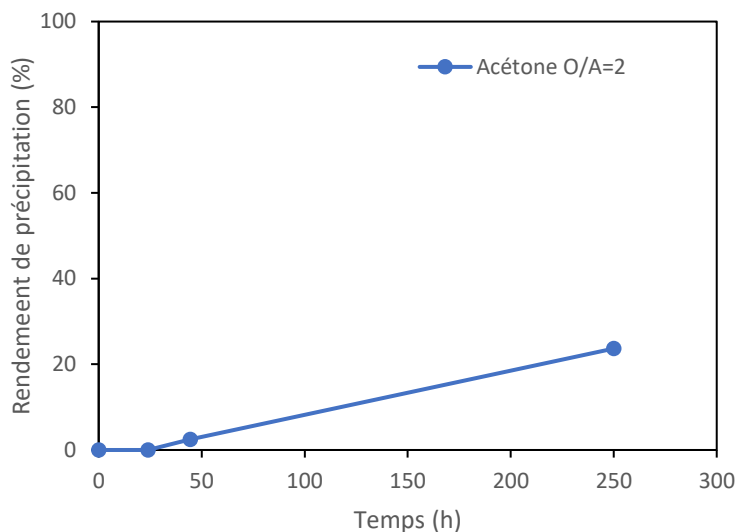


Figure IV-13 : Précipitation à 25 °C du Ni(II) en présence d'acétone à partir d'une solution d'acide citrique contenant 190 mmol kg⁻¹ Ni(II) (Exp. N8 dans le **Tableau IV-2**).

Le précipité obtenu dans Exp. N8 n'a pas pu être identifié par diffraction des rayons X (**Figure 0-57**). En revanche, après calcination, le diffractogramme (**Figure IV-14**) montre la présence probable de NiO (JCPDS card no. 47-1049).

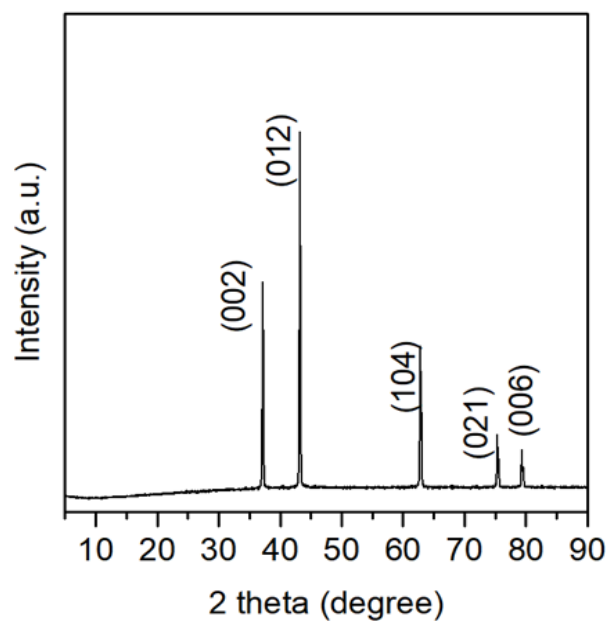


Figure IV-14 : Diffractogramme du précipité obtenu après calcination (Exp. N8 dans **Tableau IV-2**).

2.3. Précipitation à partir du jus de lixiviation de NMC111

Les conditions de précipitation par anti-solvant à partir du jus de lixiviation de NMC111 par l'acide citrique sont résumées dans le **Tableau IV-4**.

*Tableau IV-4 : Conditions expérimentales mises en œuvre pour les essais de précipitation par anti-solvant à 25 °C des espèces métalliques contenues dans le jus de lixiviation obtenue par dissolution à 50 °C de NMC111 avec 1,5 mol L⁻¹ d'acide citrique assistée par ultrason et un rapport S/L = 20 g/L (voir **Tableau IV-1**).*

Exp.	Anti-solvant	Mode d'addition de l'anti-solvant	O/A final	Durée d'expérience (h)
LNMC1	Acétone	One-pot	0,25	758
LNMC2	Acétone	One-pot	0,5	506
LNMC3	Acétone	One-pot	1	505
LNMC4	Acétone	One-pot	2	516
LNMC5	Éthanol	One-pot	0,25	758
LNMC6	Éthanol	One-pot	0,5	506
LNMC7	Éthanol	One-pot	1	505
LNMC8	Éthanol	One-pot	2	516
LNMC9	Acétone	0,5 mL min ⁻¹	1	24
LNMC10	Acétone	0,5 mL min ⁻¹	2	24

La **Figure IV-15** et la **Figure IV-16** montrent que le Mn(II), le Co(II) et le Ni(II) précipitent à 25 °C lorsque de l'éthanol ou de l'acétone est ajouté à la solution de lixiviation quand le rapport O/A est compris entre 0,25 et 2 tandis que le Li(I) ne précipite pas.

Le précipité obtenu après addition d'acétone à O/A = 2 (LNMC4, **Tableau IV-4**) contient 4,2 % Ni, 7,5 % Mn, 6,8 % Co et 0,09 % Li en masse.

Tout comme pour les systèmes modèles mono-élémentaires, le temps d'induction diminue significativement lorsque le rapport O/A augmente lorsque l'éthanol ou l'acétone est utilisé comme anti-solvant. Par exemple, aucune précipitation n'a été observée avant 100 h après avoir ajouté de l'éthanol à O/A = 0,25 tandis qu'une précipitation a été observée immédiatement pour un rapport O/A = 2. La sursaturation est probablement d'autant plus élevée que la quantité d'anti-solvant ajoutée dans la solution de lixiviation est importante, ce qui se traduit par une nucléation et une croissance favorisée. Pour une même condition, les rendements de précipitation suivent l'ordre suivant Mn > Co > Ni aussi bien lorsque la solution contenant les métaux est la solution modèle mono-élémentaire ou la solution de lixiviation.

Cependant, il est intéressant de noter que le temps d'induction pour Co(II) et Ni(II) est beaucoup plus court lorsque la solution de départ est le jus de lixiviation. Cela est probablement dû à la présence du Mn(II) qui forme des nuclei qui favorisent la nucléation secondaire de Ni(II) et de Co(II).

Pour un même rapport O/A, les rendements de précipitation de Mn(II), de Co(II) et de Ni(II) sont plus faibles en présence d'éthanol qu'en présence d'acétone comme le montrent la **Figure IV-15** et la **Figure IV-16**. Ceci est cohérent avec les valeurs des constantes diélectriques de l'acétone et de l'éthanol.

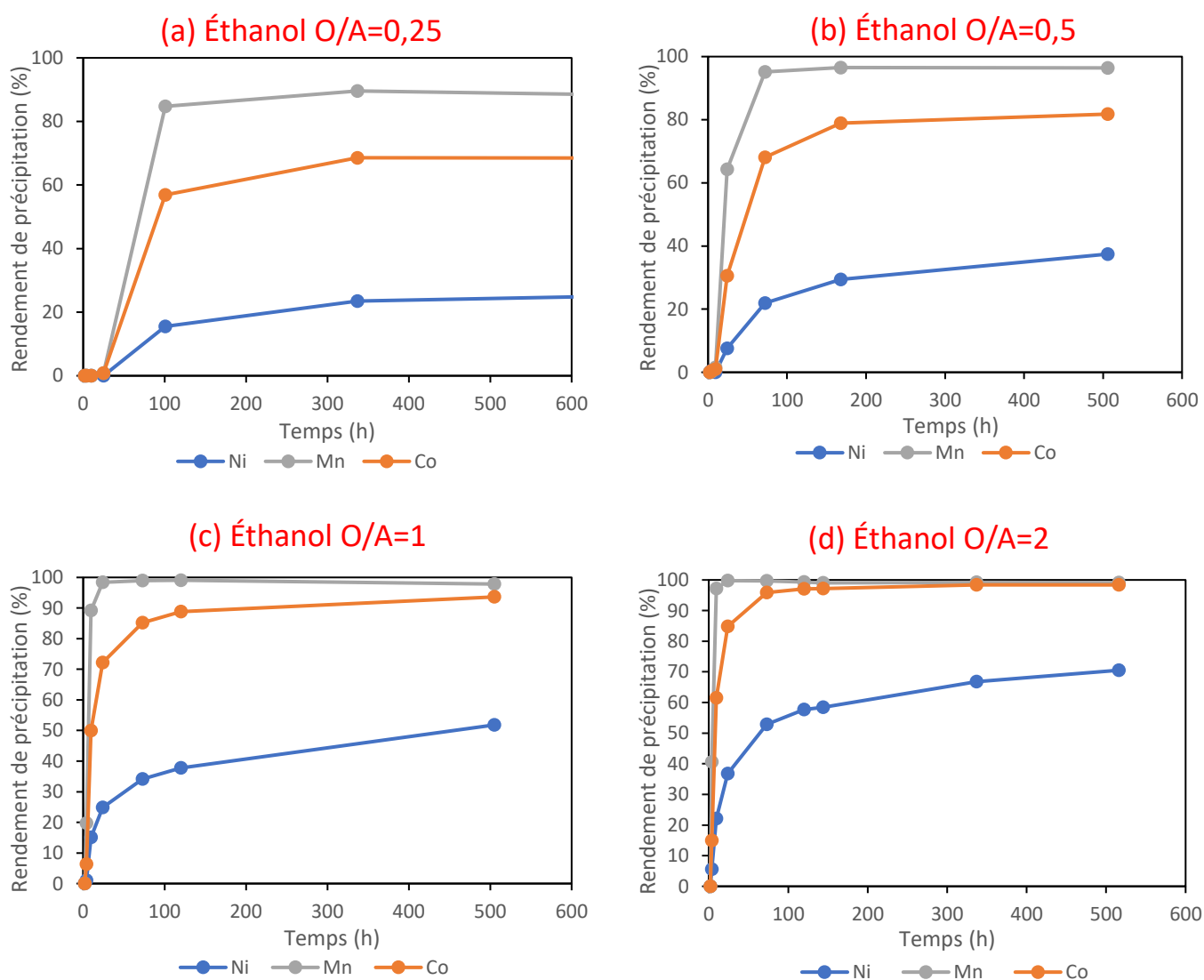


Figure IV-15 : Précipitation du Co(II), Ni(II) et Mn(II) présents dans le jus de lixiviation en présence d'éthanol pour (a) O/A = 0,25, (b) O/A = 0,5, (c) O/A = 1 et (d) O/A = 2.

Le rendement de précipitation le plus élevé pour tous les métaux a été obtenu pour un rapport O/A = 2 en présence d'acétone (**Figure IV-16d**). Dans ces conditions, 99,7 % (en masse) de Mn, 97,0 % (en masse) de Co et 86,9 % (en masse) de Ni ont été récupérés par précipitation.

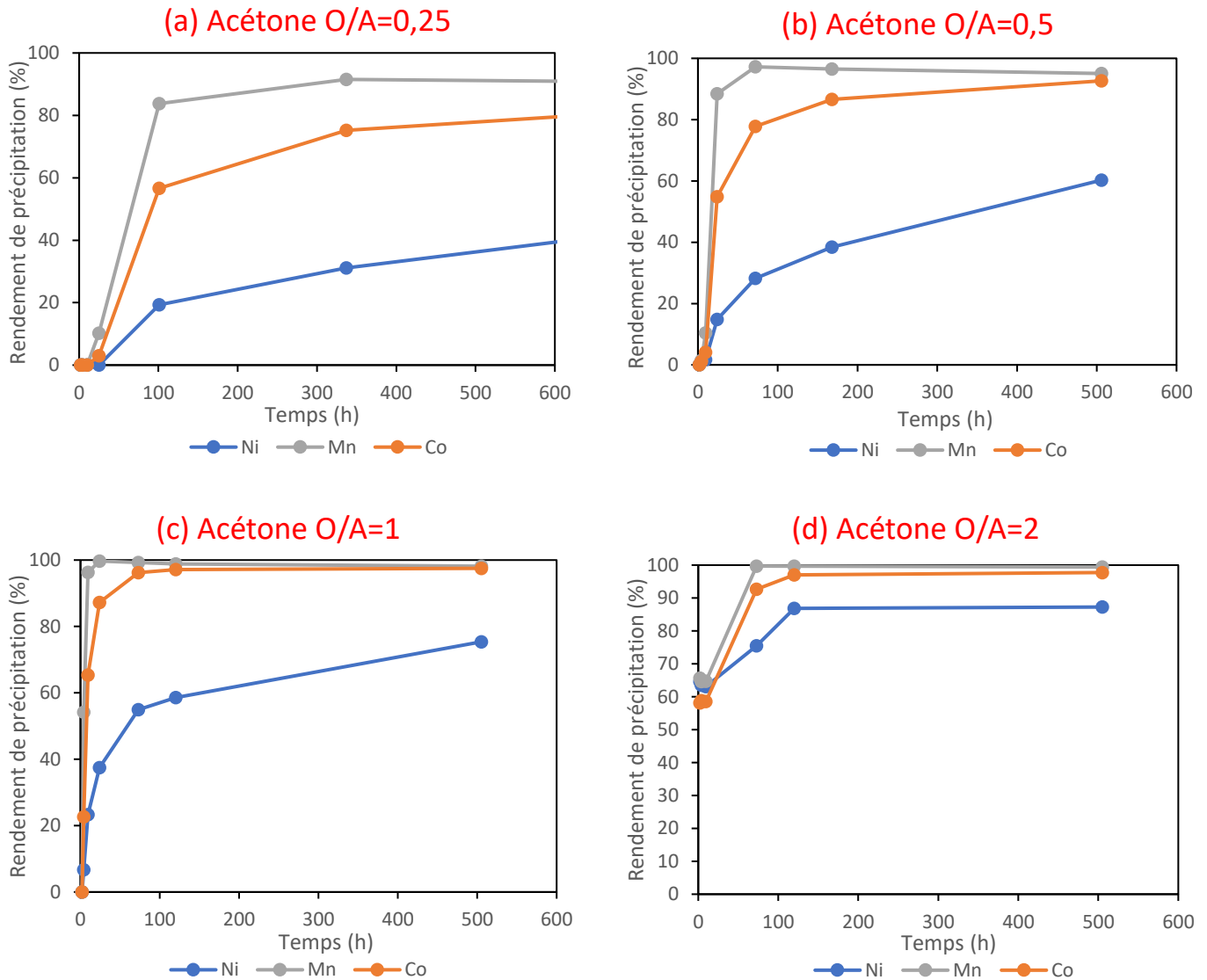


Figure IV-16 : Précipitation du Co(II), Ni(II) et Mn(II) présents dans le jus de lixiviation en présence d'acétone pour (a) O/A = 0,25, (b) O/A = 0,5, (c) O/A = 1 et (d) O/A = 2.

Les précipitations de chaque élément utilisant un anti-solvant à un O/A différent sont présentées dans la **Figure IV-17**. Pour chaque élément, une valeur de O/A plus élevée a permis d'augmenter le rendement de précipitation. L'acétone a eu un effet bénéfique pour précipiter les métaux par rapport à l'éthanol.

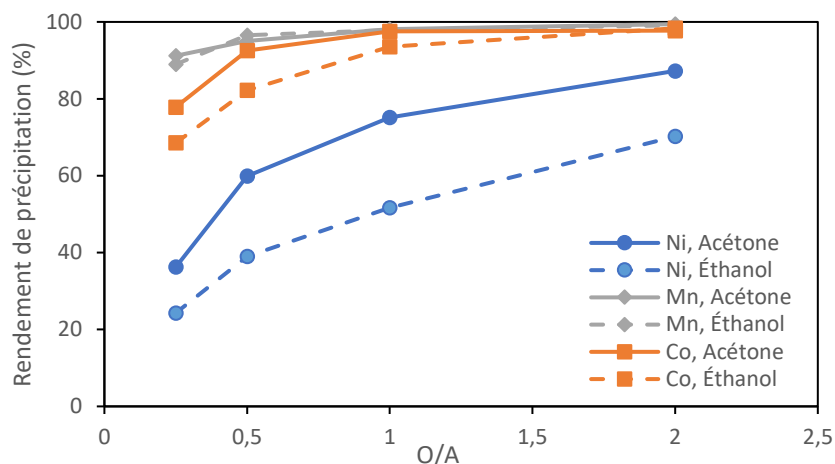


Figure IV-17 : Rendement de précipitation au bout de 500 h après l'ajout de l'acétone (lignes unies) et de l'éthanol (lignes tiret-point) dans les lixiviats à différents rapports des volumes anti-solvant/phase aqueuse (O/A). L'anti-solvant a été ajouté en une seule fois.

Le précipité obtenu dans Exp. LNMC4 (**Tableau IV-4**) a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre mais les phases n'ont pas pu être identifiées (**Annexes, Figure 0-58**). Il a également été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR, Perkin Elmer Spectrum Two) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Les thermogrammes ATG ont été enregistrés avec un Jupiter Netzsch STA 449 F3 (Netzsch Gruppe) entre 25 °C et 1 000 °C à une vitesse de balayage de 15 °C min⁻¹ sous air. Le précipité a également été dissous afin d'analyser sa composition par ICP-OES.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) du précipité est présenté sur la **Figure IV-18**. Les larges bandes proches entre 2 200 cm⁻¹ et 3 600 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement des molécules d'eau [184] indiquant la présence d'eau. Les pics plus intenses et mieux définis observés entre 1 625 et 1 575 cm⁻¹ et entre 1 485 et 1 375 cm⁻¹ peuvent être attribués à l'étirement asymétrique et symétrique des groupements carboxylate [188], indiquant que le précipité contient un ou des sel(s) de carboxylate.

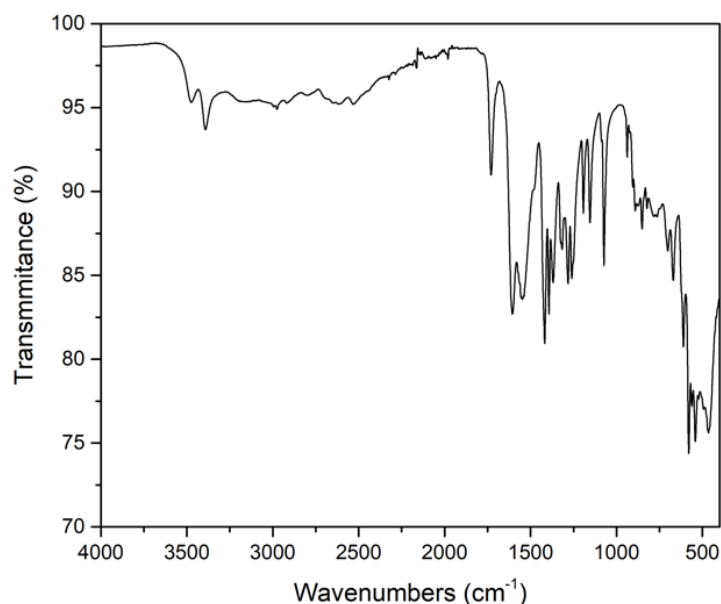


Figure IV-18 : Spectres FT-IR du précipité obtenu dans Exp. LNM4 (**Tableau IV-4**).

Ces résultats indiquent que le précipité pourrait être composé d'un mélange de citrates métalliques hydratés ou de solvates de manganèse, de Co et de Ni.

L'analyse thermogravimétrique du précipité est présentée dans la **Figure IV-19**.

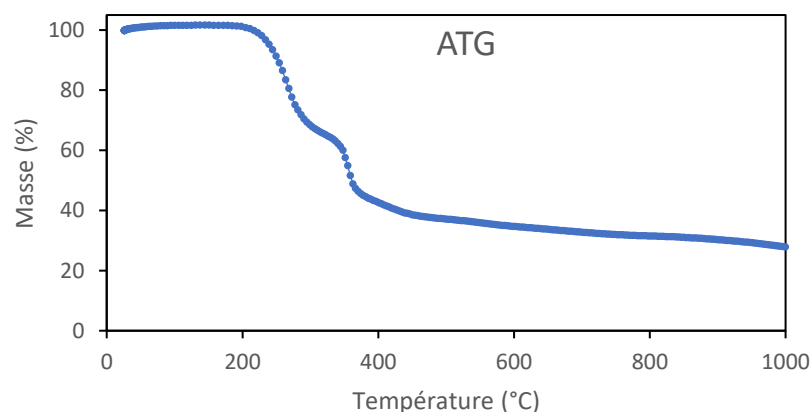


Figure IV-19 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du précipité obtenu dans Exp. LNM4 (**Tableau IV-4**).

Deux zones peuvent être observées : une première zone comprise entre 220 °C et 300 °C qui peut être attribuée à la perte d'eau, et une seconde zone comprise entre 350 °C et 380 °C qui peut être attribuée à la transformation du sel de citrate en oxydes [183]. La perte au feu à 1 000 °C est égale à 72,5 %. La composition du précipité analysée par ICP-OES correspond à 25,8 % d'oxydes métalliques en masse en supposant la présence de seulement Mn_2O_3 , Co_3O_4 et NiO dans le produit calciné.

Après calcination à 900 °C, le précipité s'est transformé en oxydes métalliques. Le diffractogramme du précipité (**Figure IV-20**) montre la présence probable de NiMn_2O_4 (JCPDS 01-1110) ou Co_2MnO_4 (JCPDS 84-0482). Cependant, d'autres oxydes de structure cristallographique similaire pourraient également être potentiellement envisagés [40].

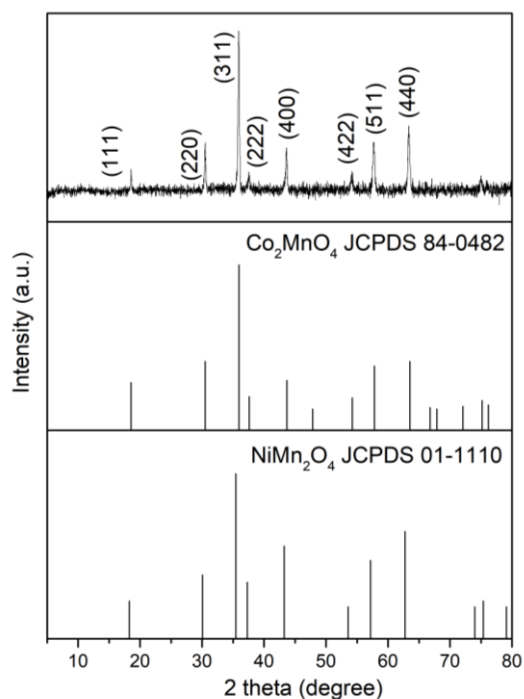


Figure IV-20 : Diffractogramme du précipité obtenu dans Exp. LNMC4 (**Tableau IV-4**) après calcination et fiches JCPDS de Co_2MnO_4 et NiMn_2O_4 .

3. Conclusion

Le Mn(II), le Co(II) et le Ni(II) peuvent être précipités à partir d'une solution d'acide citrique en ajoutant de l'acétone ou de l'éthanol comme anti-solvant. Le rendement de précipitation augmente à mesure que la quantité d'anti-solvant augmente. Une quantité d'acétone inférieure à celle de l'éthanol est nécessaire pour atteindre le même rendement de précipitation dans des conditions comparables. L'efficacité de la précipitation suit l'ordre $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$. Après l'addition de deux volumes d'acétone dans un volume de jus de lixiviation obtenu par dissolution de NMC111 dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ acide citrique à $\text{S/L} = 20 \text{ g/L}$, 99 % de Mn, 98 % de Co et 87 % de Ni en masse ont été récupérés sous forme solide après 120 h alors que le Li est resté en solution. Ce procédé ouvre la voie à la séparation du Mn(II), du Co(II) et du Ni(II par rapport au Li(I)). Le précipité peut être calciné pour produire des oxydes métalliques mixtes.

Chapitre IV. Précipitation par anti-solvant

Pour conclure, ce travail préliminaire a permis de montrer que la précipitation par anti-solvant est une méthode efficace pour précipiter le Mn, le Co et le Ni à partir d'une solution d'acide citrique afin de produire un oxyde mixte métallique après calcination et une solution contenant du Li pouvant être précipité par la suite. Il est envisageable de distiller l'anti-solvant contenu dans la solution d'acide citrique après l'étape de précipitation afin de le réutiliser. Il reste cependant à optimiser les conditions opératoires permettant de produire oxyde métallique mixte dont la composition permet de synthétiser des matériaux d'électrodes directement utilisables dans les LIB.

Conclusion générale

Ce travail s'est focalisé sur le développement d'un schéma de procédé intégrant des étapes de lixiviation, d'extraction liquide-liquide et de précipitation pour extraire et séparer les espèces métalliques contenues dans les matériaux d'électrodes de batteries lithium-ion de type NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$).

L'étude cinétique de la lixiviation du matériau d'électrode NMC811 à 25 °C a permis d'élucider le mécanisme de la réaction. Cette étude a montré que la lixiviation a lieu en deux étapes. La première étape consiste à délithier très rapidement le matériau d'électrode, ce qui conduit à la formation d'une phase solide intermédiaire pauvre en lithium. Dans la seconde étape qui est l'étape limitante, la phase obtenue au cours de la première étape est dissoute beaucoup plus lentement.

L'étude de l'influence de la stœchiométrie des électrodes de type NMC sur la cinétique de lixiviation a montré que la dissolution de NMC811 et NMC622 est plus rapide que la dissolution de NMC532 et NMC111 à 54 °C. Le modèle à cœur rétrécissant et un modèle du premier ordre ont été appliqués pour analyser les données cinétiques. Ces analyses ont montré que la seconde étape peut être bien décrite par le modèle à cœur rétrécissant en considérant que la cinétique est contrôlée chimiquement. Les constantes de vitesse déterminées pour chaque élément du chaque matériau d'électrode positive à chaque température ont permis de calculer les énergies d'activation dont les valeurs sont équivalentes quel que soit le modèle cinétique utilisé. Nous avons montré qu'il était possible de calculer le temps nécessaire pour dissoudre le matériau selon sa composition chimique, à une température donnée à partir des valeurs d'énergie d'activation et de dimensionner le réacteur de lixiviation.

Des essais d'extraction liquide-liquide ont ensuite été réalisés sur un jus de lixiviation produit à partir de NMC111. Un solvant d'extraction constitué de 0.4 mol L⁻¹ d'Alamine® 336 dilué dans le kérosène modifié par 10 % (vol.) 1-dodécanol a permis de co-extraire le Co(II) et le Mn(II) contenu dans un jus de lixiviation lorsque la concentration en acide chlorhydrique est de 7 mol L⁻¹. À un rapport de volume des phases O/A = 0,5, quatre mélangeurs-décanteurs ont été nécessaires pour extraire 99,9 % de Co(II). Sous ces conditions, 6 % de Mn(II) a été co-extrait. Après désextraction de la phase organique par 0,1 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique, la phase aqueuse de désextraction contenait 7 708 mg L⁻¹ Co et

Conclusion générale

440 mg L⁻¹ Mn [94,6 % de Co(II) et 5,4 % de Mn(II)]. Le Co n'étant pas suffisamment pur, il sera nécessaire d'ajouter une étape de purification qui peut être réalisée par extraction liquide-liquide, par échange d'ions ou par précipitation.

Le Mn(II) dans le flux restant a pu être extrait sélectivement en utilisant 0.7 mol L⁻¹ d'Alamine® 336 à un rapport des volumes des phases O/A = 2. Une dés extraction du Mn(II) contenue dans la phase organique en utilisant 0,1 mol L⁻¹ d'acide chlorhydrique a permis de générer une solution de dés extraction contenant 1 728 mg L⁻¹ Mn. Cette étape a permis de récupérer plus de 94,6 % du Mn(II) avec une pureté supérieure à 99,9 % avec deux mélangeurs-décanteurs. La phase aqueuse restante après les deux étapes d'extraction contenait du Ni(II) et du Li(I). Le Ni(II) a pu être précipité sous forme d'hydroxyde de nickel(II) en utilisant une solution de NaOH à pH 8 sans perdre des quantités significatives de Li(I). Après précipitation, la solution restante contenait du Na(I) et du Li(I). La plupart du Li(I) et du Na(I) contenus dans le précipité ont pu être éliminés à l'aide d'une phase aqueuse légèrement alcaline. Ce procédé a permis de récupérer plus de 97,0% de Ni(II) contenu dans la solution. Le précipité obtenu était composé de 55,6 % de Ni (équivalent à 87,9 % de Ni(OH)₂), 7,85 % de chlorure, 2,42 % de Na et 0,02 % de Li. Le Li(I) restant dans la phase aqueuse a pu être récupéré par précipitation mais il est aussi possible de le récupérer par extraction liquide-liquide en utilisant le Cyanex® 936 qui a été spécialement développé par Solvay pour l'extraction sélective du Li(I) contenu dans les saumures. L'ensemble de ces résultats a permis de proposer un schéma de procédé optimisé.

Nous avons ensuite choisi d'étudier une piste complètement différente reposant sur la mise en œuvre d'une opération de précipitation par anti-solvant. Cette étude préliminaire a permis de démontrer les difficultés d'utiliser la précipitation par anti-solvant pour précipiter les sels métalliques en milieu chlorure en ajoutant de l'acétone ou de l'éthanol comme anti-solvant. Nous avons donc décidé d'estimer l'intérêt de cette opération en considérant un milieu complètement différent, c'est-à-dire l'acide citrique. Il s'est avéré qu'il était possible de précipiter le Mn, le Co et le Ni en milieu citrique aussi bien en ajoutant de l'acétone ou de l'éthanol. Après l'addition de deux volumes d'acétone pour un volume de jus de lixiviation obtenu par dissolution de NMC111 dans 1,5 mol L⁻¹ d'acide citrique à S/L = 20 g/L, il a été possible de précipiter 99 % de Mn, 98 % de Co et 87 % de Ni en même temps après 120 heures d'agitation sans qu'aucune précipitation de Li(I) n'ait été observée. Il est donc possible d'utiliser la précipitation par anti-solvant pour séparer le Li(I) par rapport au Mn(II) au Co(II)

et au Ni(II) mais les phases constituant le solide sont difficilement identifiables. Il est envisageable d'améliorer cette opération unitaire en mettant en œuvre un ensemencement et en contrôlant la vitesse d'addition de l'anti-solvant.

Annexes

1. Partie expérimentale

1.1. Lixiviation des matériaux d'électrode positive (Chapitre II)

L'acide chlorhydrique (37 % poids) a été fourni par Sigma Aldrich. Les matériaux d'électrode NMC811, NMC622, NMC532 et NMC111 ont été fournis par Xiamen Tob New Technology Co., LTD.



Figure 0-1 : Matériaux d'électrode de type NMC811, NMC622, NMC532 et NMC111 (de gauche à droite).

Leurs compositions chimiques ont été déterminées par ICP-AES (**Tableau 0-1**).

Tableau 0-1 : Compositions chimiques des matériaux d'électrodes positives.

SampleList	Al 396.152 nm	Ca 393.366 nm	Cu 324.754 nm	Fe 240.488 nm	Mg 279.553 nm	Na 589.592 nm	Zn 202.548 nm	Li 670.784 nm	Ni 232.003 nm	Mn 257.610 nm	Co 237.862 nm
SampleLine	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
NMC811	< 0.01	< 0.005	< 0.005	< 0.02	< 0.005	0,021	0,003	7,10	47,46	5,32	6,13
NMC622	0,066	< 0.005	< 0.005	< 0.02	< 0.005	< 0.005	0,002	7,19	35,47	11,01	11,67
NMC532	< 0.01	< 0.005	< 0.005	< 0.02	0,017	0,009	0,004	7,35	29,54	16,91	11,83
NMC111	< 0.01	< 0.005	< 0.005	< 0.02	0,013	0,014	< 0.002	7,51	20,01	19,05	20,08

Le rapport molaire normé par rapport au lithium a été calculé, et les valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 0-2**.

Tableau 0-2 : Rapports molaires entre les éléments normé par rapport au lithium pour chaque matériau d'électrode de NMC étudié.

Matériau	Li	Ni	Mn	Co
NMC111	1,00	0,32	0,32	0,31
NMC532	1,00	0,48	0,29	0,19
NMC622	1,00	0,58	0,19	0,19
NMC811	1,00	0,79	0,09	0,10

L'analyse élémentaire a confirmé que la composition des matériaux fournis par Xiamen Tob New Technology Co correspond bien aux matériaux d'électrodes NMC811, NMC532, NMC622 et NMC111.

La mesure de la distribution granulométrique a été réalisée par diffraction laser à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 3000 (Figure 0-2).



Figure 0-2 : Granulomètre Malvern Mastersizer 3000.

La taille moyenne des particules dans le matériau d'électrode NMC811 était de $11\ \mu\text{m}$ avec $d_{50} = 12\ \mu\text{m}$ et $d_{80} = 17\ \mu\text{m}$. (Figure 0-3).

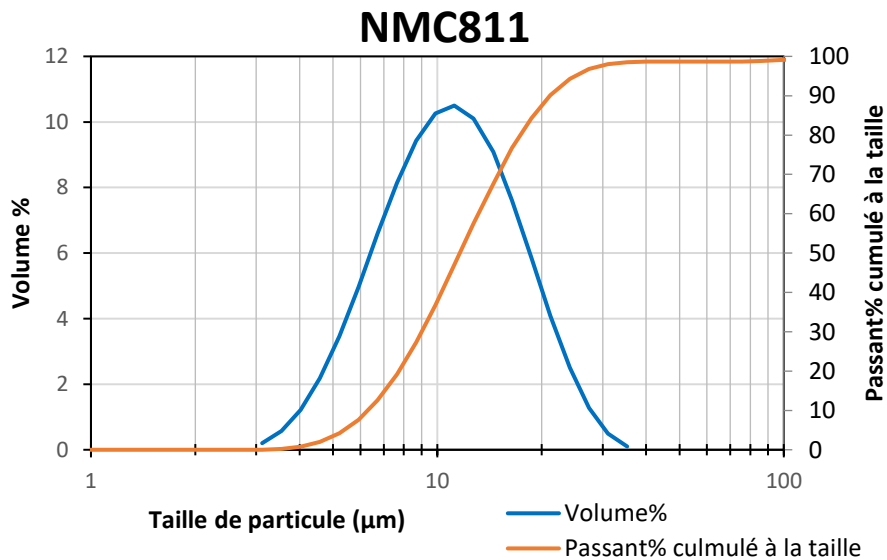


Figure 0-3 : Distribution granulométrique des particules dans le matériau d'électrode NMC811.

La taille moyenne des particules dans le matériau d'électrode NMC622 était de 11 μm avec $d_{50} = 11 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 16 \mu\text{m}$ (**Figure 0-4**).

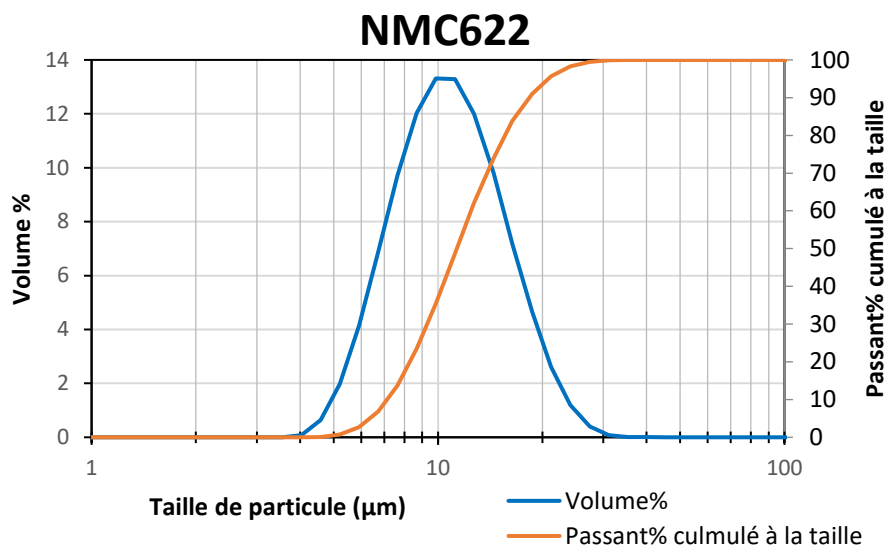


Figure 0-4 : Distribution granulométrique des particules dans le matériau d'électrode NMC622.

La taille moyenne des particules dans le matériau d'électrode NMC532 était de 11 μm avec $d_{50} = 13 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 19 \mu\text{m}$. (**Figure 0-5**).

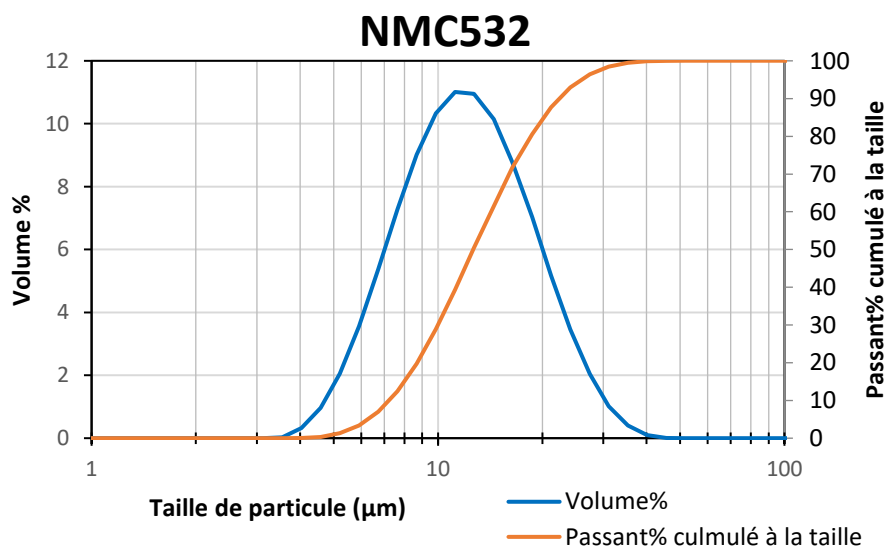


Figure 0-5 : Distribution granulométrique des particules dans le matériau d'électrode NMC532.

La taille moyenne des particules dans le matériau d'électrode NMC111 était de 10 μm avec $d_{50} = 11 \mu\text{m}$ et $d_{80} = 15 \mu\text{m}$ (**Figure 0-6**).

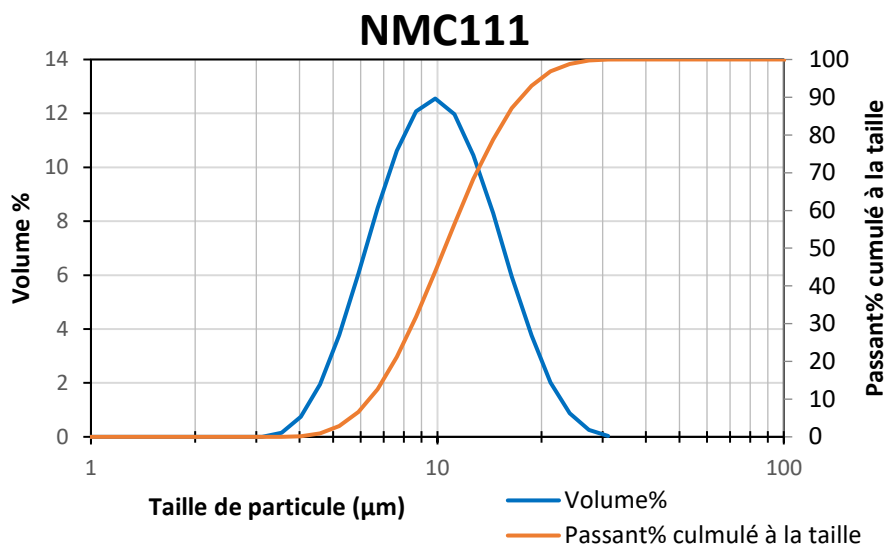


Figure 0-6 : Distribution granulométrique des particules dans le matériau d'électrode NMC111.

Les expériences de lixiviation ont été réalisées dans un réacteur en verre de 1L à double paroi thermostatée avec de l'eau chauffée par un thermostat Lauda (**Figure 0-7**).



Figure 0-7 : Réacteur utilisé pour les essais de lixiviation.

L'acide dilué a d'abord été ajouté dans le réacteur réglé à la température souhaitée. Il a été agité à 230 tr min^{-1} par un agitateur mécanique en acier revêtu par PTFE. La poudre du matériau d'électrode positive étudié pour un essai de lixiviation a ensuite été ajoutée. Durant la lixiviation, des échantillons d'environ 10 ml ont été prélevés régulièrement du réacteur et immédiatement filtrés à l'aide d'un filtre à seringue dont la taille des pores était de 200 µm .

Les échantillons ont ensuite été analysés par spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-ondes (Agilent 4210 MP-AES, Figure 0-8) à 460,289 nm, 497,175 nm et 610,365 nm pour Li, 352,454 nm pour Ni, 345,351 nm pour Co et 403,076 nm pour Mn. Des solutions standards de 1 000 mg/L de métaux dilués dans 2 % (vol.) HNO₃ fournies par Sigma-Aldrich ont été utilisés pour l'étalonnage. De l'acide chlorhydrique a été ajouté aux solutions étalons afin d'avoir la même concentration en chlorure que dans les échantillons à analyser.

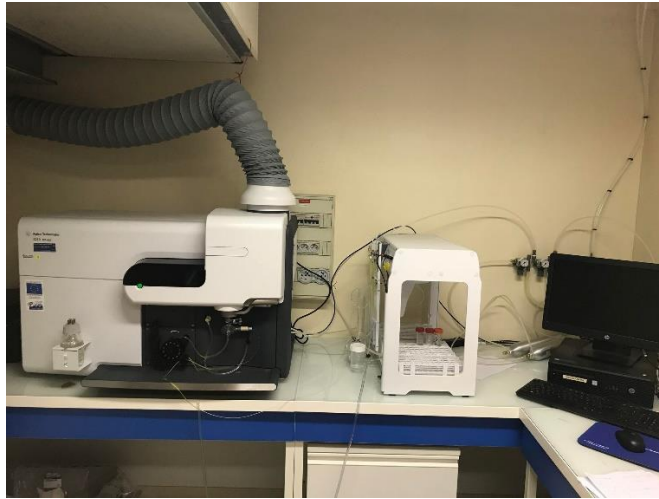


Figure 0-8 : Agilent 4210 MP-AES.

Les analyses ont permis de calculer les rendements d'extraction. Les concentrations en chlorure ont été déterminées à l'aide d'une chromatographie ionique ICS-900 Dionex équipé d'une colonne de séparation de type IC Dionex™ IonPac™ AS22 (**Figure 0-9**).



Figure 0-9 : Système de chromatographie ionique.

Le gâteau restant sur le filtre (résidu de lixiviation) a été séché puis mélangé avec 10 % en masse de calcite pure finement broyée pour pouvoir être analysé par diffraction des rayons X

(DRX). Les diffractogrammes ont été enregistrés entre $2\theta = 3^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$ à l'aide du diffractomètre D8 Advance Bruker (anode cobalt, $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur linéaire LynxEye.

Les résidus de lixiviation ont été observés avec un Microscopie Électronique à Balayage à effet de champs cathode froide (MEB-FEG) de marque Hitachi (modèle S-4800) .

1.2. Séparation des métaux par extraction liquide-liquide (Chapitre III)

L'extraction liquide-liquide a été effectuée en mettant en contact dans une tube à centrifugeuse (**Figure 0-10**) un volume fixé d'une solution d'acide chlorhydrique contenant les métaux étudiés avec un volume fixé du solvant d'extraction (extractant dilué dans du kérosène modifié par du 1-dodécanol jouant le rôle de modificateur de phase).

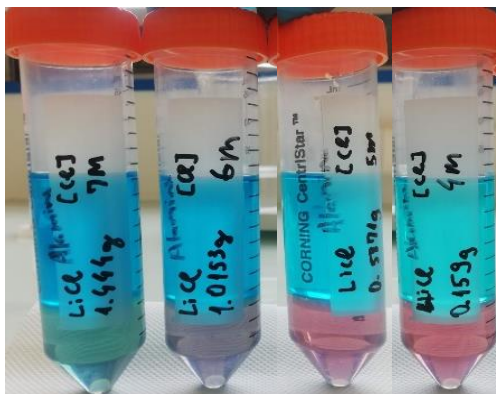


Figure 0-10 : Tubes à centrifugeuse utilisés lors des essais d'extraction liquide-liquide.

L'extractant (Alamine® 336, tri-octyl/décylamine fourni par BASF, Cyanex® 301 (bis (2,4,4-triméthylpentyl)-dithiophosphinique) ou Cyanex® 272 (acide bis-(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique) fournis par Solvay) a été dilué dans un kérosène aliphatique (Alfa Aesar) modifié par du 1-dodécanol (Sigma Aldrich, pureté = 98%) afin d'éviter la formation d'une troisième phase. Dans le cas de l'extraction à liquide-liquide à l'aide de l'Alamine® 336, la phase organique a été préalablement protonée avec de l'acide chlorhydrique à 1 mol L^{-1} .

Lors de l'extraction du cobalt(II), la solution aqueuse était le lixiviat de NMC111. Au cours des autres étapes, les solutions aqueuses ont été préparées par dissolution de quantités équivalentes de chlorure de lithium(I) anhydre (Alfa Aesar, pureté = 99 %), de chlorure de manganèse(II) (Acros Organics, pureté = 97 %) et de chlorure de nickel(II) (Sigma-Aldrich, pureté = 98 %) dans de l'acide chlorhydrique.

Les phases aqueuses et les phases organiques ont été mises en contact sous agitation pendant 10 minutes à $(25 \pm 0,2)$ °C (sauf si une autre température est précisée) à une fréquence d'agitation de 200 aller-retours par minute dans un agitateur mécanique thermostaté Thermoshaker (Gherardt, **Figure 0-11**). Le temps de mise en contact a été fixé à 10 minutes afin de s'assurer que l'équilibre thermodynamique était atteint au regard des données cinétiques rapportées dans la littérature pour ce type de solvant d'extraction.



Figure 0-11 : Agitateur thermostaté Thermoshake Gherardt.

À la fin de l'étape d'extraction, les deux phases ont été séparées par centrifugation à 3000 tours par minute pendant deux minutes à l'aide d'une centrifugeuse Sigma 316-L (**Figure 0-12**).



Figure 0-12 : Centrifugeuse Sigma 316-L.

Les valeurs de pH des phases aqueuses ont été ajustées à l'aide d'hydroxyde de sodium (Merck, pureté = 98 %). Après décantation, une centrifugation a été réalisée à 3000 tours par minute pendant 3 minutes.

Les concentrations en lithium, cobalt, nickel et manganèse dans les phases aqueuses ont été déterminées au moyen d'un spectromètre d'émission atomique à plasma micro-ondes (Agilent 4210 MP-AES) selon la procédure décrite dans Annexes 1.1.

1.3. Précipitation par anti-solvant (Chapitre IV)

L'oxyde nickel-manganèse-cobalt lithié (NMC111, pureté > 98 %) a été fourni par Sigma-Aldrich (Burlington, MA, USA). Le carbonate de manganèse (MnCO_3 , pureté = 99,9 %), l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2 , 61 % Ni) et l'hydroxyde de lithium anhydre (LiOH , pureté = 98 %) ont été fournis par Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA). L'hydrate de carbonate de cobalt ($\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 45,5 % Co) a été fourni par Acros Organics (Geel, Anvers, Belgique). L'acide nitrique (HNO_3 , 69 %) a été fourni par VWR (Radnor, Penna, USA). L'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, pureté $\geq 99,5$ %), l'acétone (CH_3COCH_3 , pureté > 99,5 %) et l'éthanol anhydre ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pureté $\geq 99,5$ %) ont été fournis par Sigma-Aldrich. Des solutions standards monoélémentaires contenant $1\ 000\ \text{mg L}^{-1}$ Li, Ni, Co ou Mn dans 2 à 5 % en masse de HNO_3 ou HCl (Alfa Aesar) ont été utilisées pour l'étalonnage du spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Tous les réactifs chimiques ont été utilisés tels que reçus sans autre purification. De l'eau Mi-liQ ($> 18,2\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) a été utilisée dans toutes les expériences.

Les solutions ont été mélangées dans le réacteur à l'aide d'un agitateur 2mag MIXdrive 60 (2magAG, Munich, Allemagne) avec une unité de contrôle MIXcontrol permettant d'agiter entre 40 à $400\ \text{tr min}^{-1}$. Le réacteur a été immergé dans un bain d'eau thermostaté (Lauda LCB 4743 modèle E 20 G). Une pompe à seringue KDS 100 Legacy (KD Scientific Inc., Holliston, MA, USA) a été utilisée pour contrôler le taux d'injection d'anti-solvant dans la phase aqueuse.

Les échantillons liquides ont été prélevés à l'aide d'une seringue puis filtrés à travers un filtre à seringue stérile Whatman 6900-2502 GD/X 25 (Whatman plc, Buckinghamshire, Royaume-Uni) (taille des pores = $0,2\ \mu\text{m}$). Ces échantillons ont ensuite été analysés par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP Thermo Scientific iCAP 7000 Series) à 460,286 nm et 610,362 nm pour Li, 221,647 nm, 300,249 nm et 352,454 nm pour Ni,

228,611 nm, 231,160 nm et 237, 862 nm pour Co et 257,610 nm, 259,373 nm et 403,076 nm pour Mn.



Figure 0-13 : ICP Thermo Scientific iCAP 7000 Series.

Les diffractogrammes ont été enregistrés entre $2\theta = 5^\circ$ et $2\theta = 90^\circ$ à une vitesse de $0,02^\circ$ par seconde à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 (**Figure 0-14**) possédant une anode en cuivre.



Figure 0-14 : Diffractomètre Siemens D5000.

L'analyseur thermogravimétrique Netzsch STA 449 F3 Jupiter (**Figure 0-15**) a été utilisé pour caractériser le comportement en température des phases solides obtenues lors des essais de précipitation anti-solvant avec une rampe de température allant de 25 °C à 900 °C à une vitesse de balayage de 15 °C min⁻¹.



Figure 0-15 : Analyseur thermogravimétrique Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

2. Résultats

2.1. Chapitre II. Lixiviation des matériaux d'électrode positive

Tableau 0-3 : Constantes de vitesse apparentes pour les modèles cinétiques et coefficients de régression calculés en utilisant l'Équation II-32, l'Équation II-33 et l'Équation II-34 avec les données acquises lors de la lixiviation de NMC 811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 20 g/L et 25, 35, 43 et 54 °C.

NMC 811		(a) Li				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
25	0,006	0,944	0,009	0,885	0,008	0,917
35	0,011	0,936	0,017	0,869	0,014	0,905
43	0,038	0,976	0,055	0,932	0,048	0,957
54	0,118	0,966	0,161	0,919	0,145	0,947

NMC 811		(b) Ni				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
25	0,006	0,998	0,009	0,937	0,007	0,989
35	0,012	0,987	0,017	0,849	0,015	0,963
43	0,039	0,981	0,065	0,902	0,050	0,965
54	0,109	0,988	0,181	0,923	0,139	0,977

NMC 811		(c) Mn				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
25	0,005	0,995	0,008	0,971	0,007	0,971
35	0,012	0,981	0,016	0,925	0,014	0,957
43	0,036	0,984	0,054	0,953	0,047	0,970
54	0,104	0,992	0,154	0,968	0,134	0,982

NMC 811		(d) Co				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
25	0,006	0,994	0,008	0,967	0,007	0,983
35	0,012	0,981	0,016	0,925	0,014	0,957
43	0,039	0,990	0,057	0,958	0,049	0,976
54	0,107	0,964	0,158	0,940	0,137	0,954

Tableau 0-4 : Constantes de vitesse apparentes pour les modèles cinétiques et coefficients de régression calculés en utilisant l'Équation II-32, l'Équation II-33 et l'Équation II-34 avec les données acquises lors de la lixiviation de NMC 622 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 20 g/L et 44, 54, 63 et 72 °C.

NMC 622		(a) Li					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
44	0,022	0,997	0,029	0,994	0,026	0,999	
54	0,047	0,895	0,082	0,872	0,066	0,884	
63	0,167	0,994	0,240	0,987	0,211	0,993	
72	0,368	0,982	0,368	0,982	0,368	0,982	

NMC 622		(b) Ni					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
44	0,019	0,992	0,027	0,998	0,024	0,998	
54	0,054	0,997	0,083	0,988	0,071	0,994	
63	0,150	0,990	0,220	0,994	0,192	0,994	
72	0,462	0,988	0,462	0,988	0,462	0,988	

NMC 622		(c) Mn					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
44	0,020	0,990	0,027	0,999	0,025	0,997	
54	0,054	0,995	0,084	0,983	0,071	0,990	
63	0,149	0,990	0,218	0,993	0,190	0,993	
72	0,468	0,990	0,468	0,990	0,468	0,990	

NMC 622		(d) Co					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
44	0,019	0,992	0,027	0,999	0,024	0,998	
54	0,055	0,996	0,085	0,985	0,072	0,992	
63	0,146	0,991	0,216	0,993	0,188	0,994	
72	0,483	0,982	0,483	0,982	0,483	0,982	

Tableau 0-5 : Constantes de vitesse apparentes pour les modèles cinétiques et coefficients de régression calculés en utilisant l'Équation II-32, l'Équation II-33 et l'Équation II-34 avec les données acquises lors de la lixiviation de NMC 532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 20 g/L et 54, 63, 72 et 82 °C.

NMC 532		(a) Li				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
54	0,012	0,994	0,013	0,994	0,013	0,994
63	0,031	0,936	0,047	0,917	0,038	0,927
72	0,079	0,782	0,148	0,719	0,114	0,751
82	0,166	0,976	0,291	0,959	0,233	0,968

NMC 532		(b) Ni				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
54	0,012	0,997	0,012	0,996	0,012	0,997
63	0,031	0,995	0,055	0,989	0,044	0,992
72	0,092	0,990	0,155	0,977	0,127	0,984
82	0,227	0,995	0,366	0,988	0,305	0,993

NMC 532		(c) Mn				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
54	0,013	0,997	0,013	0,997	0,013	0,997
63	0,031	0,996	0,054	0,991	0,043	0,994
72	0,092	0,991	0,155	0,978	0,126	0,986
82	0,240	0,993	0,381	0,989	0,320	0,993

NMC 532		(d) Co				
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
54	0,012	0,996	0,012	0,996	0,012	0,996
63	0,031	0,994	0,054	0,988	0,043	0,991
72	0,086	0,990	0,146	0,977	0,118	0,984
82	0,244	0,989	0,384	0,989	0,324	0,991

Tableau 0-6 : Constantes de vitesse apparentes pour les modèles cinétiques et coefficients de régression calculés en utilisant l'Équation II-32, l'Équation II-33 et l'Équation II-34 avec les données acquises lors de la lixiviation de NMC 111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à S/L = 20 g/L et 54, 63, 72 et 82 °C.

NMC 111		(a) Li					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
54	0,010	0,927	0,019	0,921	0,015	0,924	
63	0,025	0,983	0,043	0,968	0,034	0,977	
72	0,088	0,871	0,159	0,815	0,125	0,844	
82	0,178	0,977	0,302	0,975	0,246	0,977	

NMC 111		(b) Ni					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
54	0,010	0,989	0,018	0,985	0,014	0,924	
63	0,025	1,000	0,041	0,997	0,034	0,977	
72	0,070	0,989	0,125	0,980	0,099	0,844	
82	0,178	0,997	0,302	0,996	0,245	0,977	

NMC 111		(c) Mn					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
54	0,010	0,985	0,018	0,985	0,014	0,985	
63	0,025	0,999	0,042	0,997	0,034	0,999	
72	0,070	0,990	0,124	0,980	0,098	0,986	
82	0,178	0,996	0,303	0,996	0,246	0,997	

NMC 111		(d) Co					
Température (°C)	Régime chimique		Régime de transfert (Stokes)		Régime de transfert (Turbulent)		
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	
54	0,010	0,989	0,018	0,986	0,014	0,988	
63	0,025	0,999	0,041	0,997	0,034	0,999	
72	0,070	0,989	0,124	0,978	0,099	0,984	
82	0,177	0,997	0,301	0,996	0,245	0,997	

Tableau 0-7 : Temps de séjour pour la lixiviation de NMC622 à différentes températures. Le calcul du temps de séjour repose sur le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique pour Li, Ni, Mn, Co et sur la loi du premier ordre pour la somme des concentrations de Ni, Mn et Co dans le lixiviat au cours de la dissolution de NMC622 dans 4 mol L⁻¹ HCl, S/L = 20 g/L.

Température (°C)	Temps de lixiviation (min) NMC622				
	Modèle à cœur rétrécissant (Régime chimique)				Loi du premier ordre
	Li	Ni	Mn	Co	Ni + Mn + Co
25	506,3	679,0	646,0	696,7	766,4
30	269,1	342,0	327,4	348,9	383,8
35	146,0	176,2	169,6	178,7	196,5
40	80,8	92,7	89,7	93,5	102,8
45	45,5	49,7	48,4	49,9	54,9
50	26,1	27,2	26,6	27,2	29,9
55	15,2	15,2	14,9	15,1	16,8
60	9,0	8,6	8,5	8,5	9,9
65	5,4	5,0	4,9	4,9	6,0
70	3,3	2,9	2,9	2,8	3,7
75	2,1	1,7	1,7	1,7	2,3
80	1,3	1,0	1,1	1,0	1,4
85	0,8	0,6	0,6	0,6	0,9
90	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6

Tableau 0-8 : Temps de séjour pour la lixiviation de NMC532 à différentes températures. Le calcul du temps de séjour repose sur le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique pour Li, Ni, Mn, Co et sur la loi du premier ordre pour la somme des concentrations de Ni, Mn et Co dans le lixiviat au cours de la dissolution de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl, S/L = 20 g/L.

Température (°C)	Temps de lixiviation (min) NMC532				
	Modèle à cœur rétrécissant (Régime chimique)				Loi du premier ordre
	Li	Ni	Mn	Co	Ni + Mn + Co
25	1992,6	3130,4	3271,6	3349,6	3684,5
30	1091,5	1590,1	1648,5	1686,3	1854,9
35	609,6	825,6	849,3	868,0	954,9
40	346,9	437,8	446,9	456,4	502,1
45	200,9	236,8	240,0	244,9	269,4
50	118,4	130,5	131,4	133,9	147,3
55	70,9	73,3	73,2	74,6	82,1
60	43,1	41,9	41,6	42,3	47,4
65	26,6	24,3	24,0	24,4	29,2
70	16,6	14,3	14,1	14,3	18,3
75	10,5	8,6	8,4	8,5	11,6
80	6,8	5,2	5,1	5,1	7,5
85	4,4	3,2	3,1	3,1	4,8
90	2,9	2,0	1,9	2,0	3,2

Tableau 0-9 : Temps de séjour pour la lixiviation de NMC111 à différentes températures. Le calcul du temps de séjour repose sur le modèle à cœur rétrécissant en régime chimique pour Li, Ni, Mn, Co et sur la loi du premier ordre pour la somme des concentrations de Ni, Mn et Co dans le lixiviat au cours de la dissolution de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl, S/L = 20 g/L.

Température (°C)	Temps de lixiviation (min) NMC111				
	Modèle à cœur rétrécissant (Régime chimique)				Loi du premier ordre
	Li	Ni	Mn	Co	Ni + Mn + Co
25	3915,5	3744,7	3819,7	3619,3	4307,1
30	1977,6	1917,1	1951,4	1860,9	2175,4
35	1021,2	1003,1	1018,9	977,7	1123,3
40	538,6	535,8	543,1	524,3	597,5
45	289,8	291,9	295,3	286,8	324,8
50	159,0	162,0	163,6	159,8	180,0
55	88,8	91,6	92,3	90,6	101,5
60	50,5	52,6	53,0	52,3	58,3
65	29,2	30,8	30,9	30,7	34,0
70	17,1	18,3	18,3	18,3	20,1
75	10,2	11,0	11,0	11,0	12,1
80	6,2	6,7	6,7	6,8	7,4
85	3,8	4,2	4,2	4,2	4,6
90	2,4	2,6	2,6	2,7	2,9

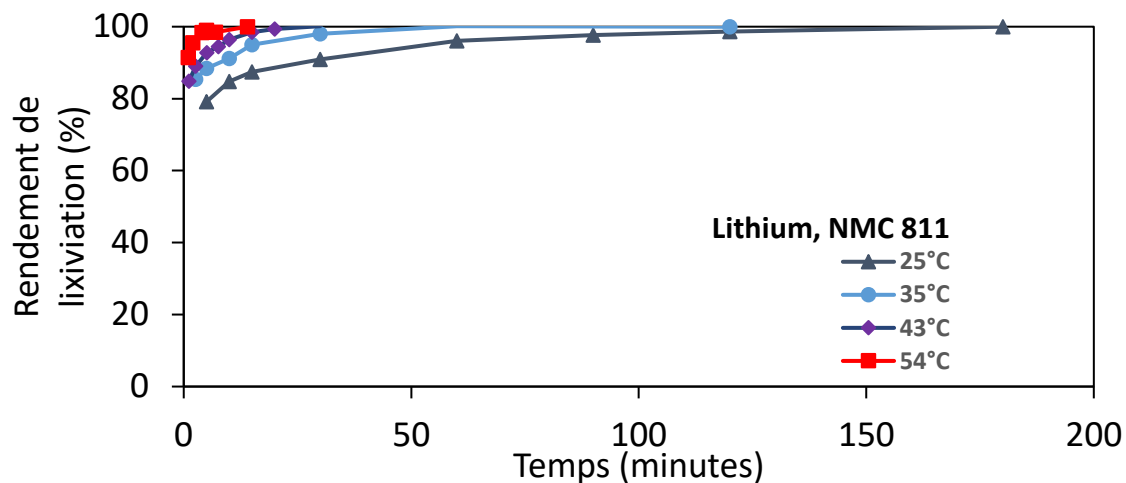


Figure 0-16 : Cinétique de lixiviation du Li lors de la lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 25, 35, 43 and 54 °C et S/L = 20 g/L.

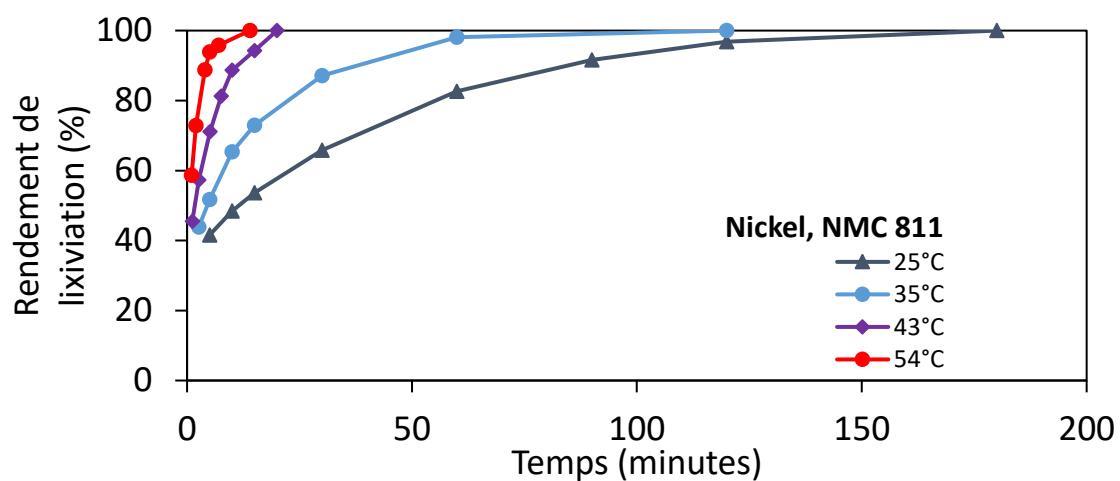


Figure 0-17 : Cinétique de lixiviation du Ni lors de la lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 25, 35, 43 and 54 °C et S/L = 20 g/L.

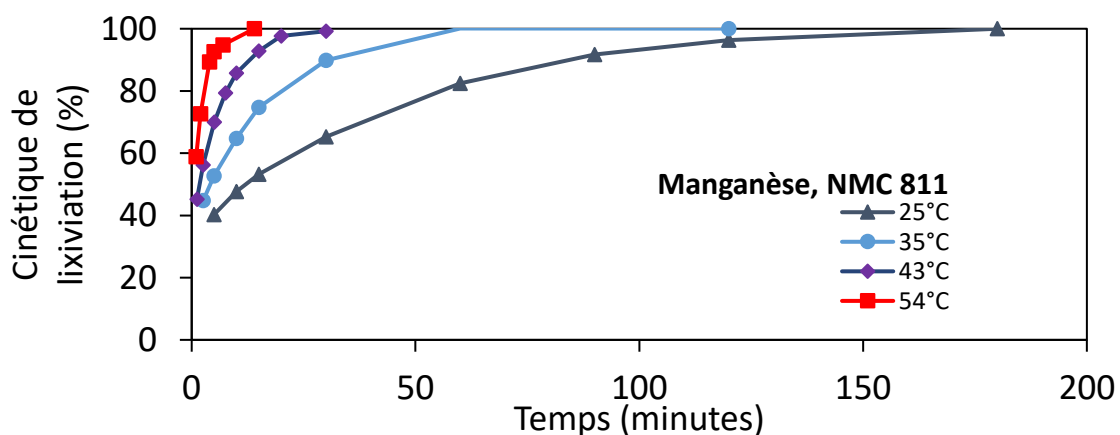


Figure 0-18 : Cinétique de lixiviation du Mn lors de la lixiviation de NMC811 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 25, 35, 43 and 54 °C et S/L = 20 g/L.

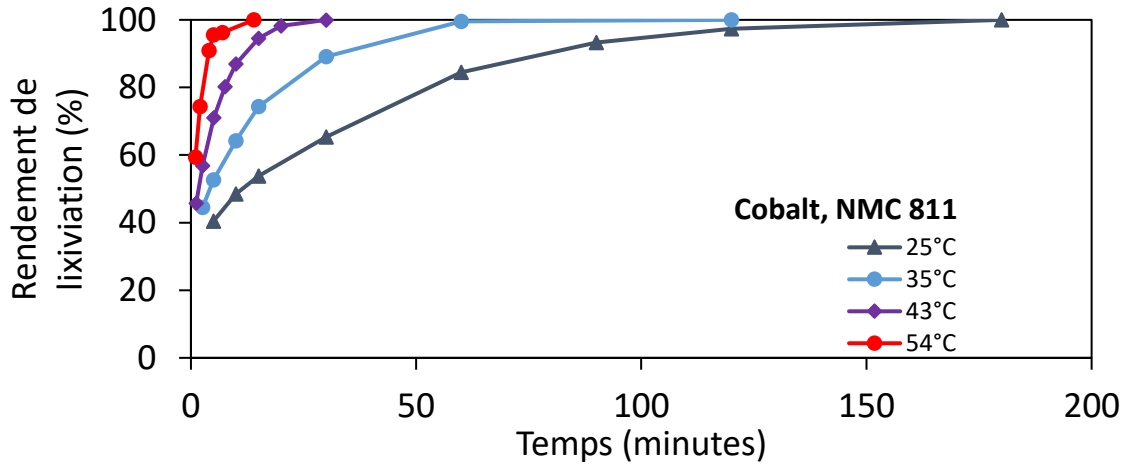


Figure 0-19 : Cinétique de lixiviation du Co lors de la lixiviation de NMC811 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 25, 35, 43 and 54 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

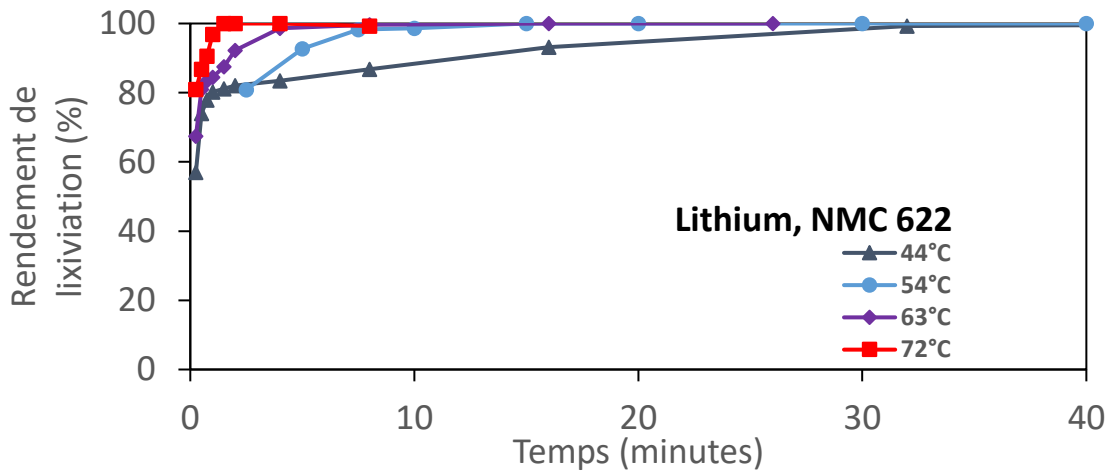


Figure 0-20 : Cinétique de lixiviation du Li lors de la lixiviation de NMC622 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 44, 54, 63 et 72 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

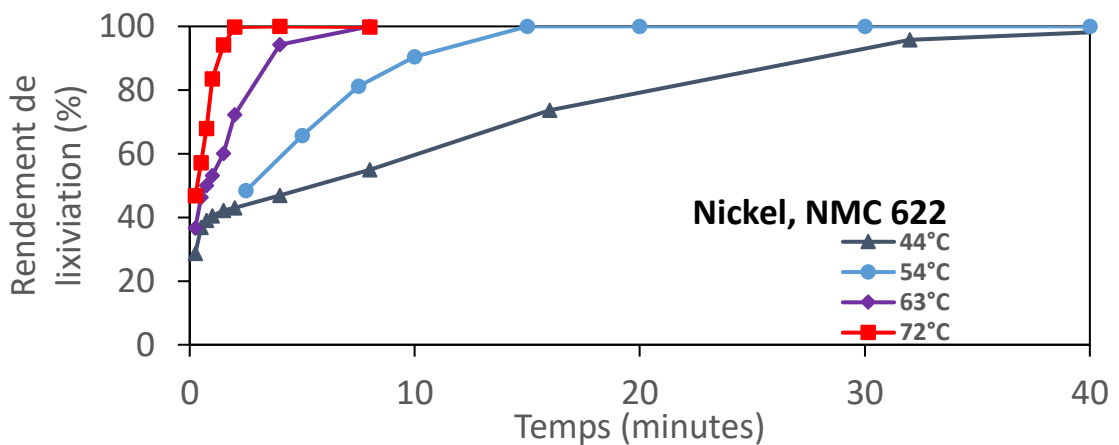


Figure 0-21 : Cinétique de lixiviation du Ni lors de la lixiviation de NMC622 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 44, 54, 63 et 72 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

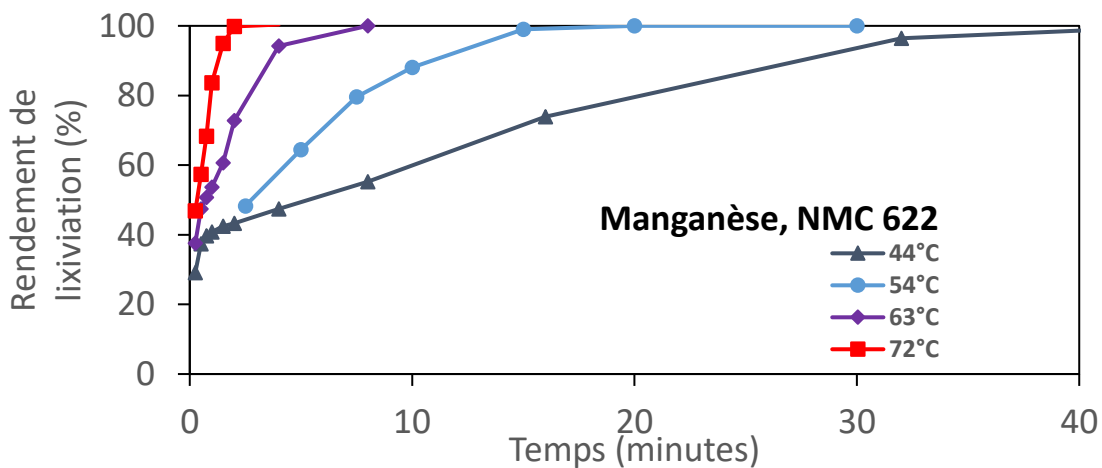


Figure 0-22 : Cinétique de lixiviation du Mn lors de la lixiviation de NMC622 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 44, 54, 63 et 72 °C et S/L = 20 g/L.

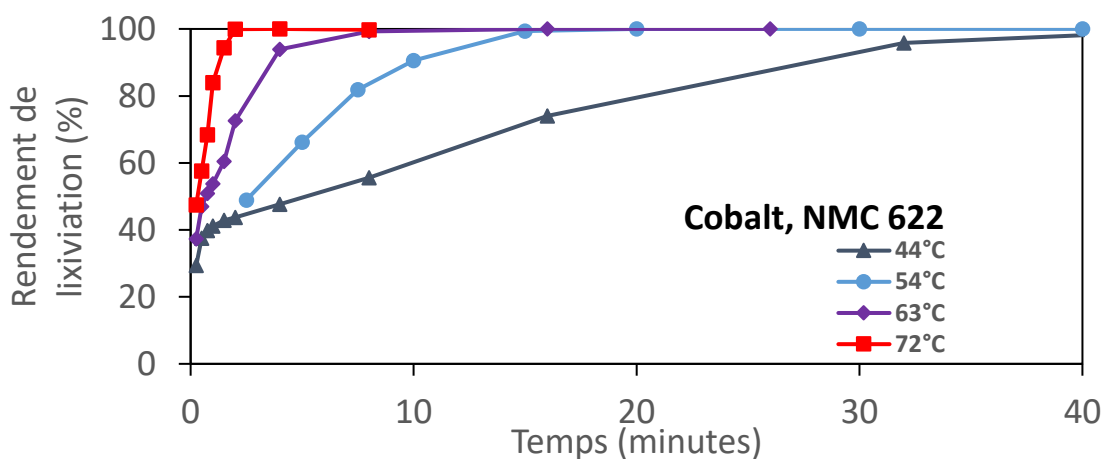


Figure 0-23 : Cinétique de lixiviation du Co lors de la lixiviation de NMC622 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 44, 54, 63 et 72 °C et S/L = 20 g/L.

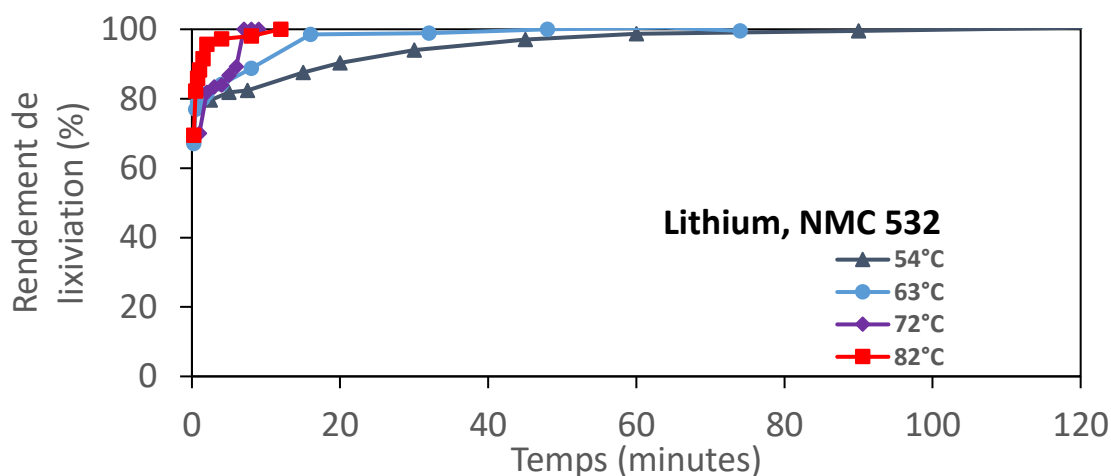


Figure 0-24 : Cinétique de lixiviation du Li lors de la lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et S/L = 20 g/L.

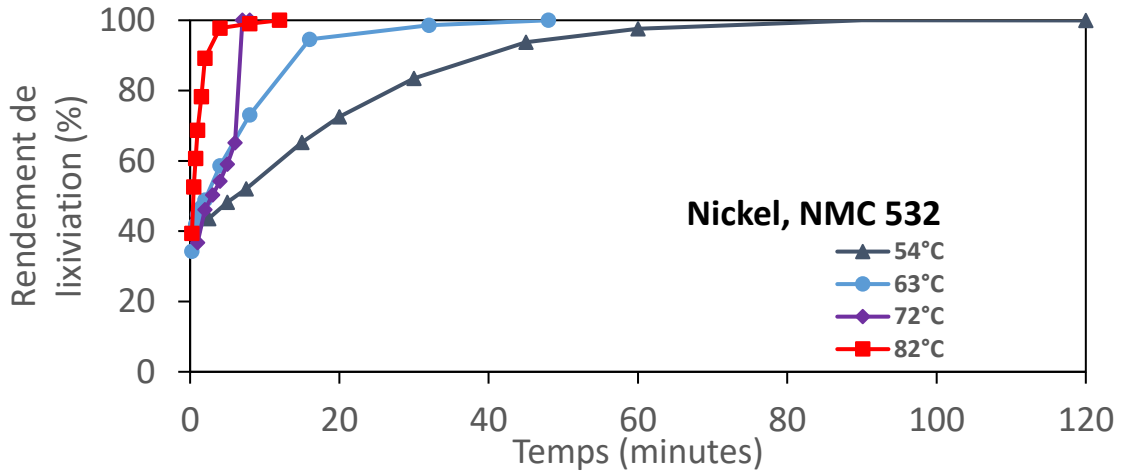


Figure 0-25 : Cinétique de lixiviation du Ni lors de la lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et S/L = 20 g/L.

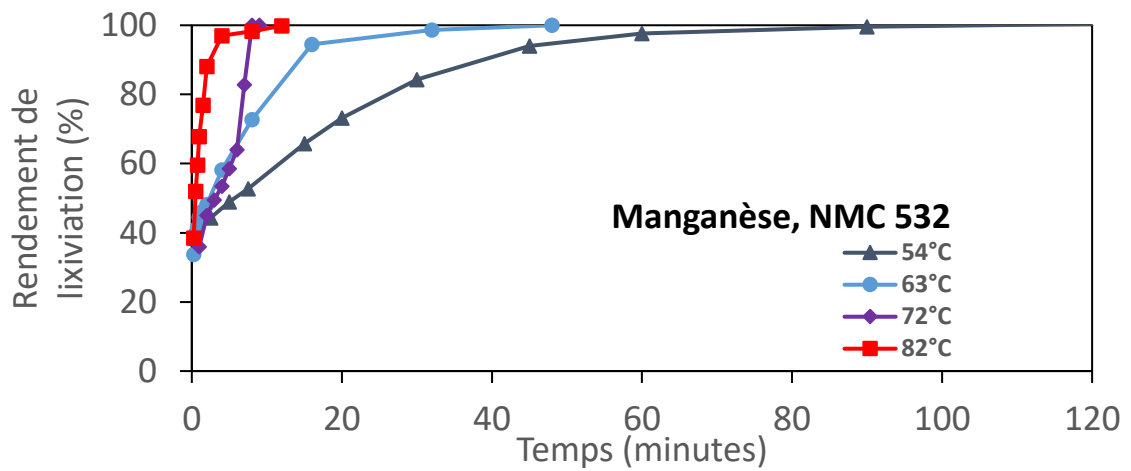


Figure 0-26 : Cinétique de lixiviation du Mn lors de la lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et S/L = 20 g/L.

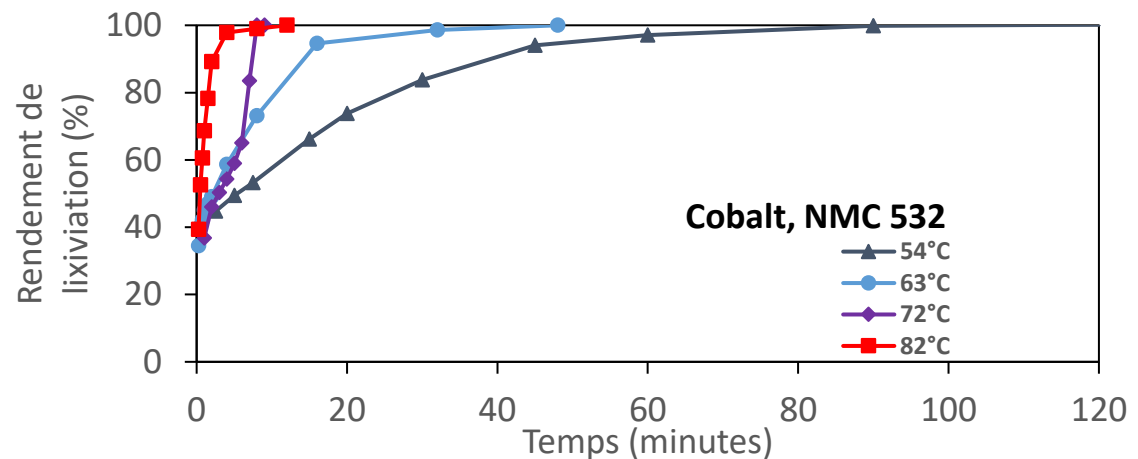


Figure 0-27 : Cinétique de lixiviation du Co lors de la lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et S/L = 20 g/L.

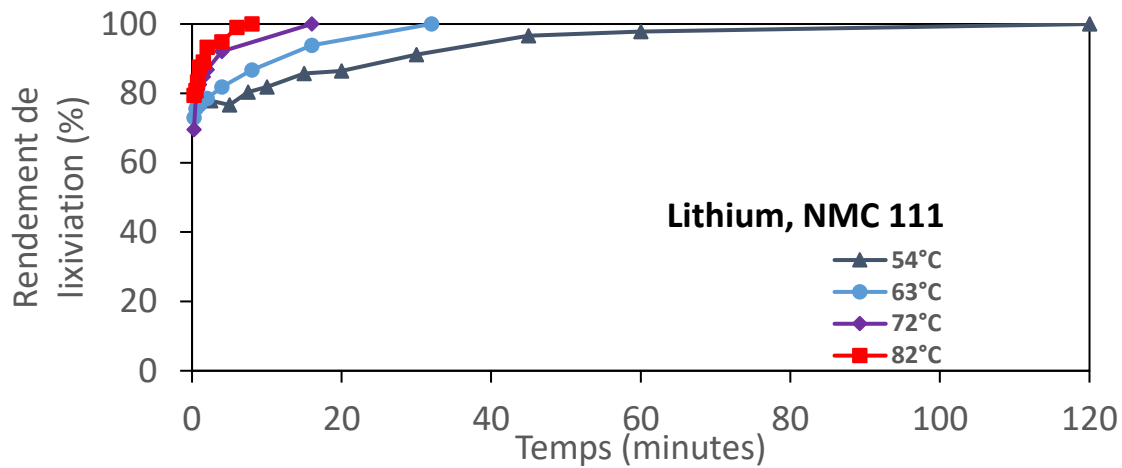


Figure 0-28 : Cinétique de lixiviation du Li lors de la lixiviation de NMC111 dans 4 mol L^{-1} HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

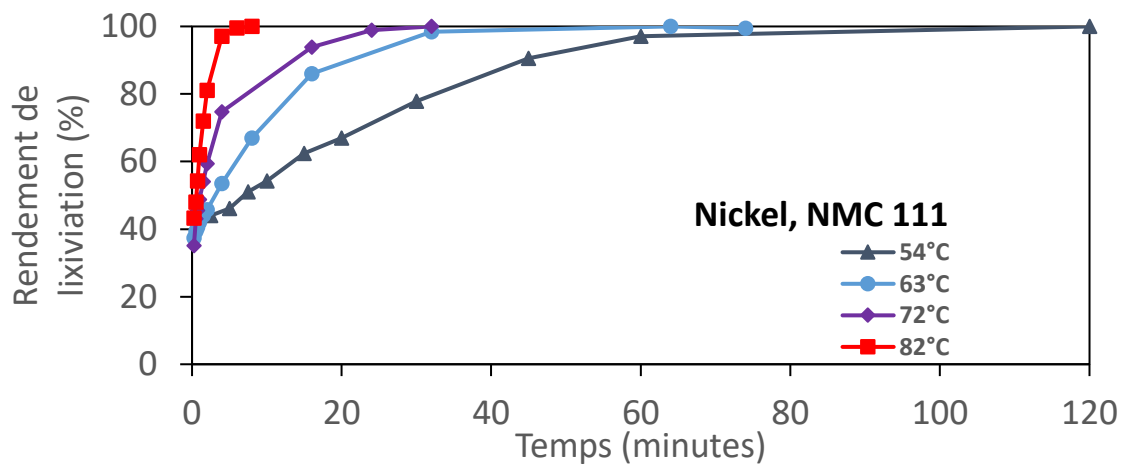


Figure 0-29 : Cinétique de lixiviation du Ni lors de la lixiviation de NMC111 dans 4 mol L^{-1} HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

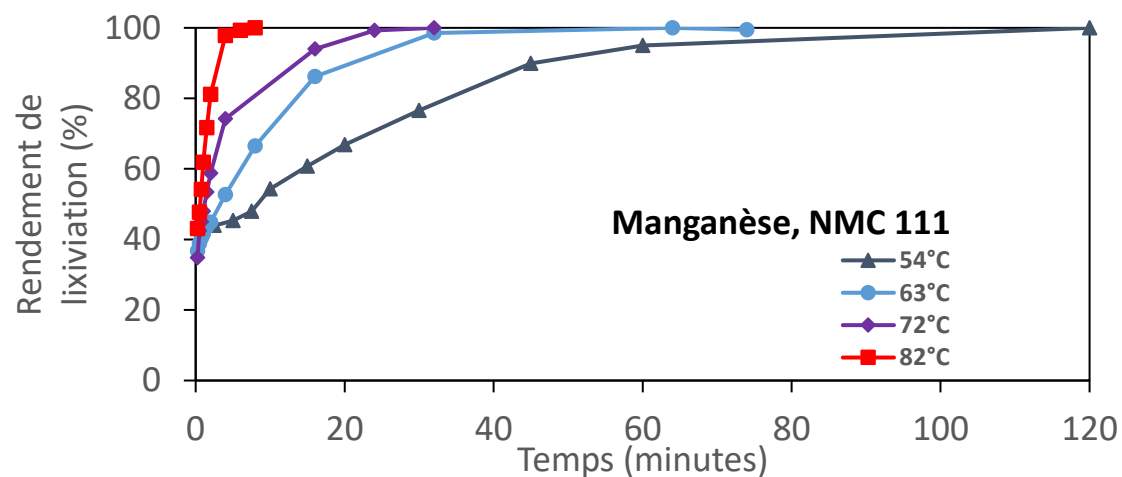


Figure 0-30 : Cinétique de lixiviation du Mn lors de la lixiviation de NMC111 dans 4 mol L^{-1} HCl à 54, 63, 72 et 82 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

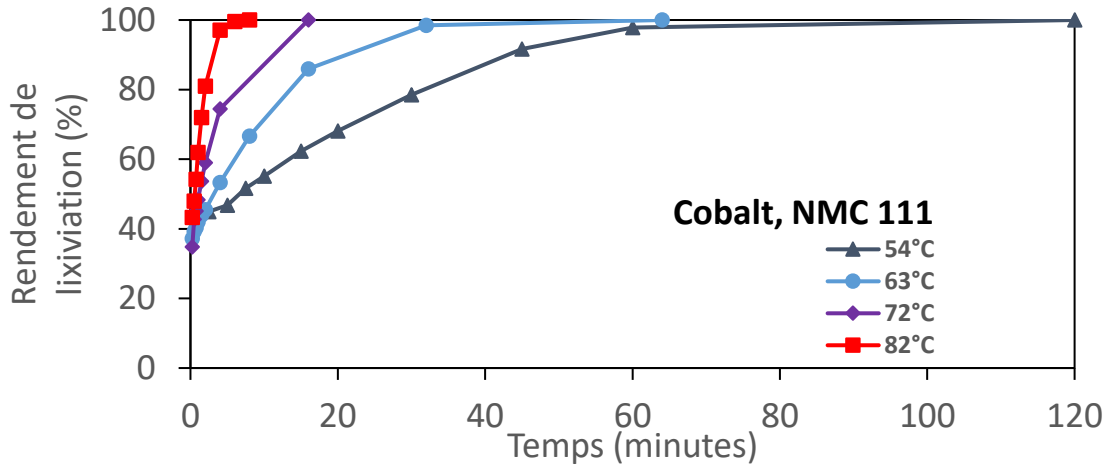


Figure 0-31 : Cinétique de lixiviation du Co lors de la lixiviation de NMC111 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 54, 63, 72 et 82 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$.

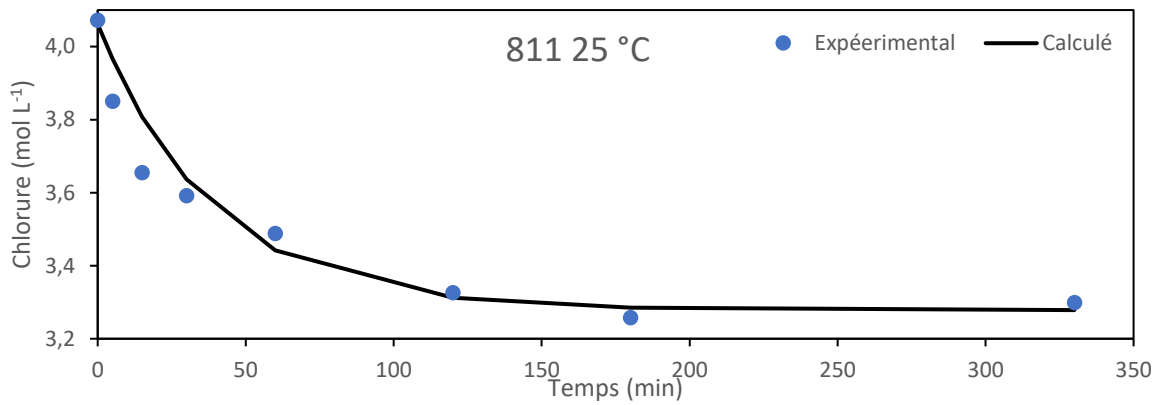


Figure 0-32 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC811 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 82 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

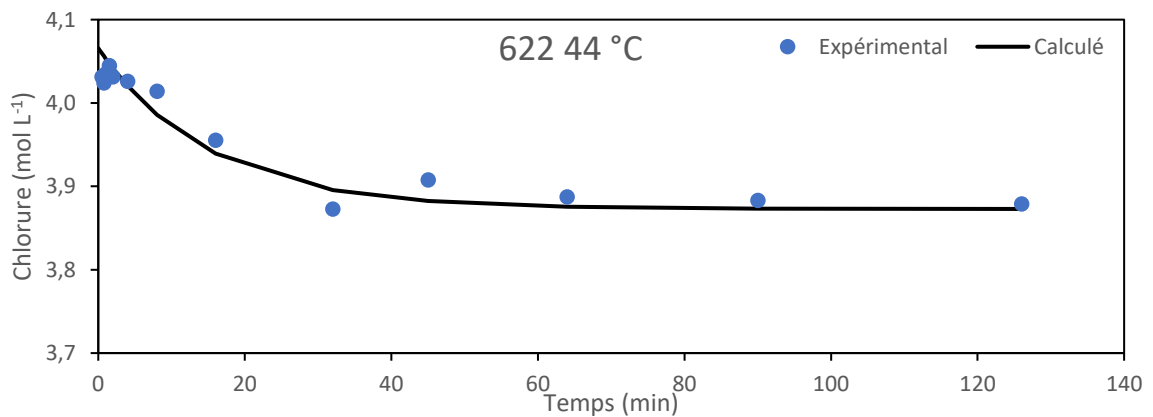


Figure 0-33 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ à 44 °C et $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

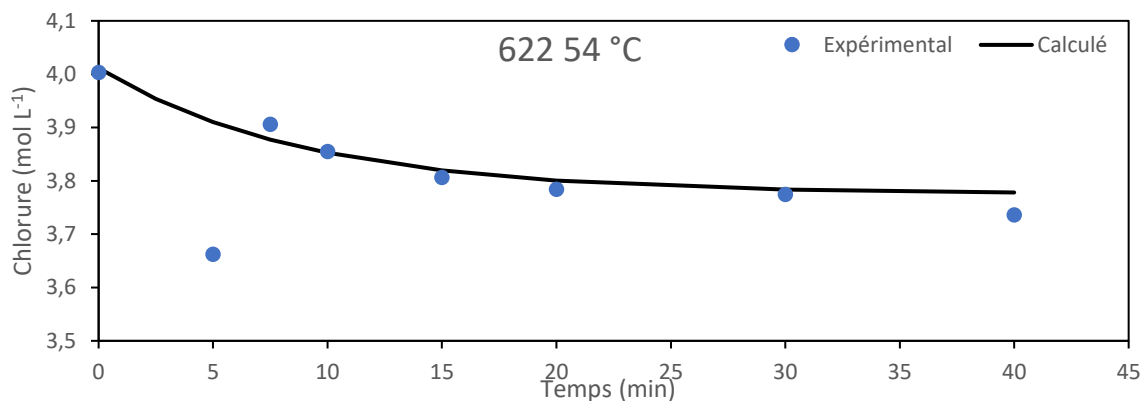


Figure 0-34 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 dans 4 mol L^{-1} HCl à $54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

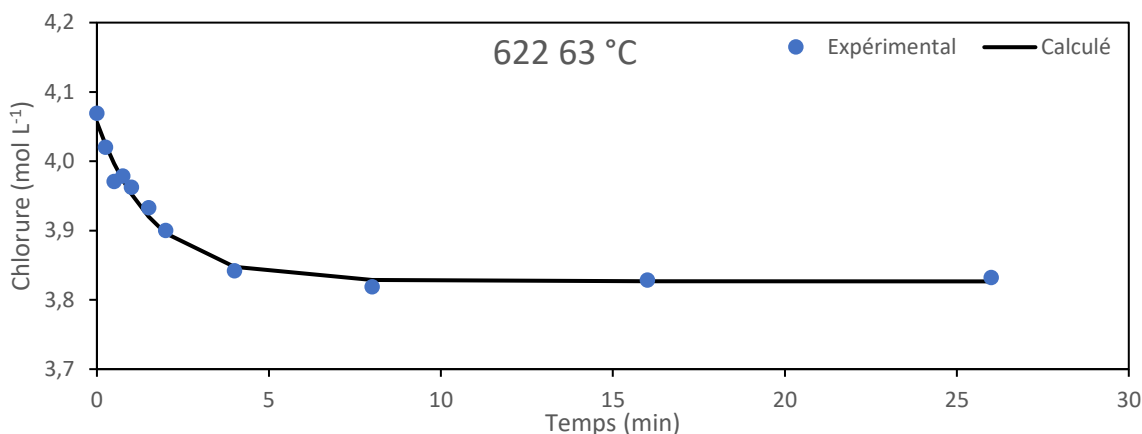


Figure 0-35 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 dans 4 mol L^{-1} HCl à $63 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

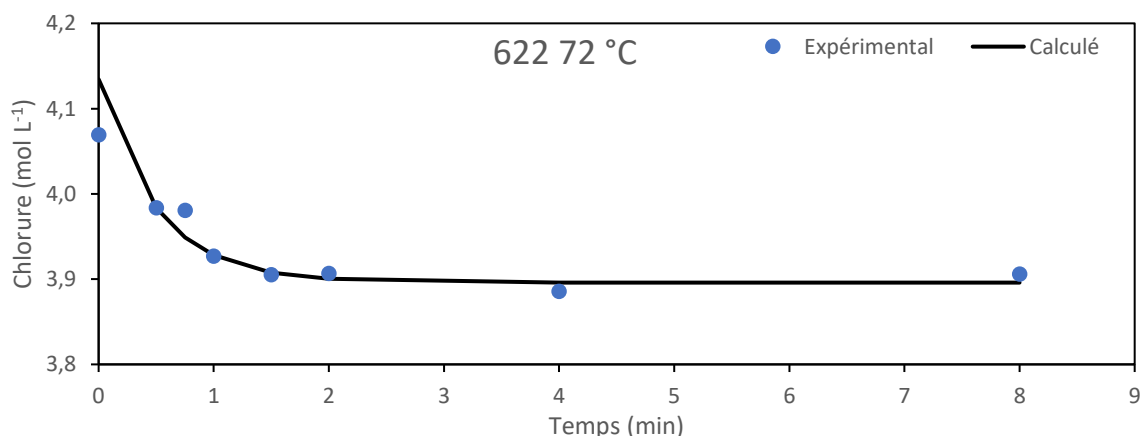


Figure 0-36 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 dans 4 mol L^{-1} HCl à $72 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$ (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

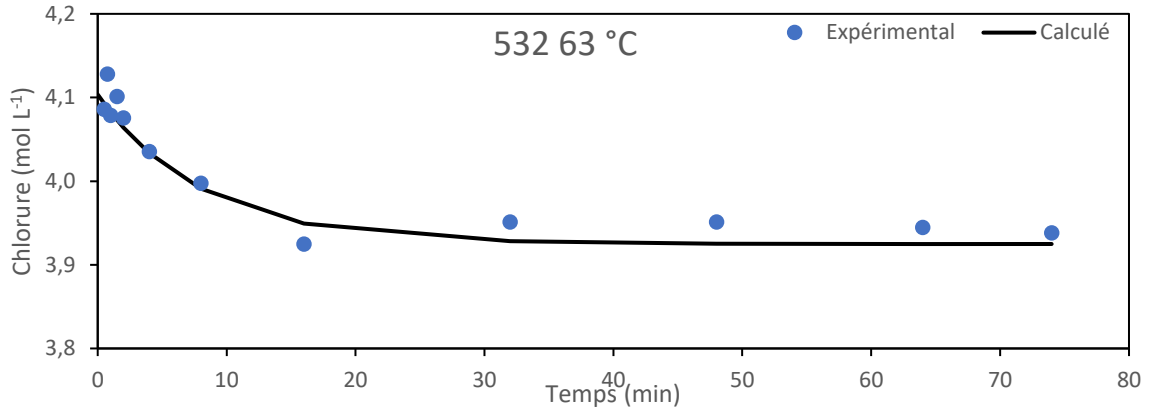


Figure 0-37 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 63 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

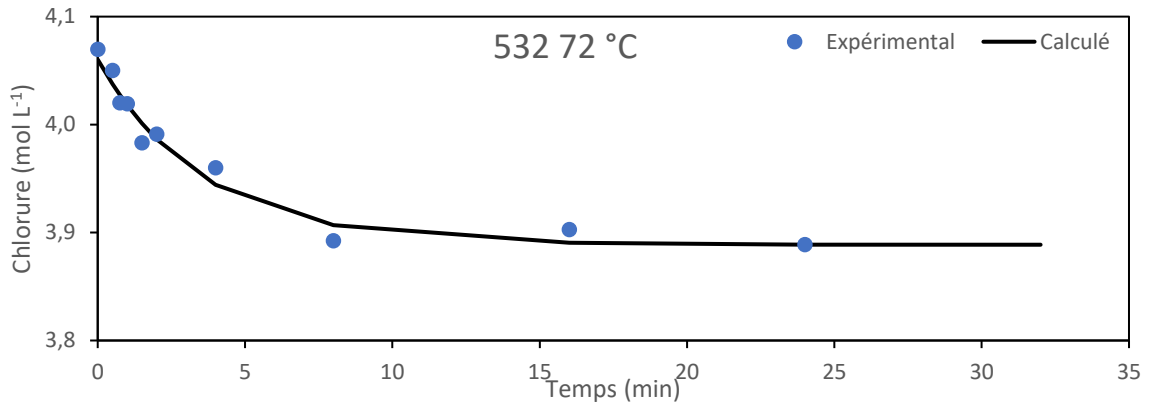


Figure 0-38 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 72 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

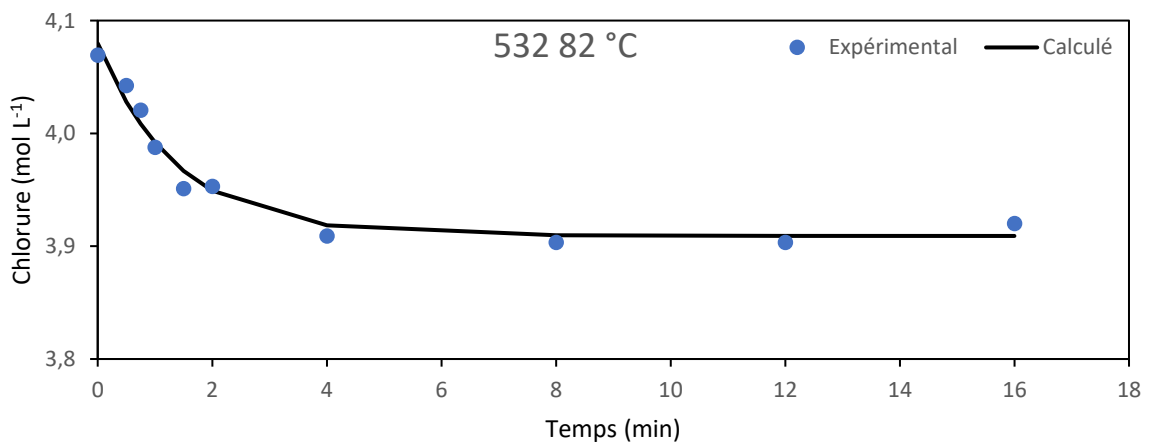


Figure 0-39 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 82 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

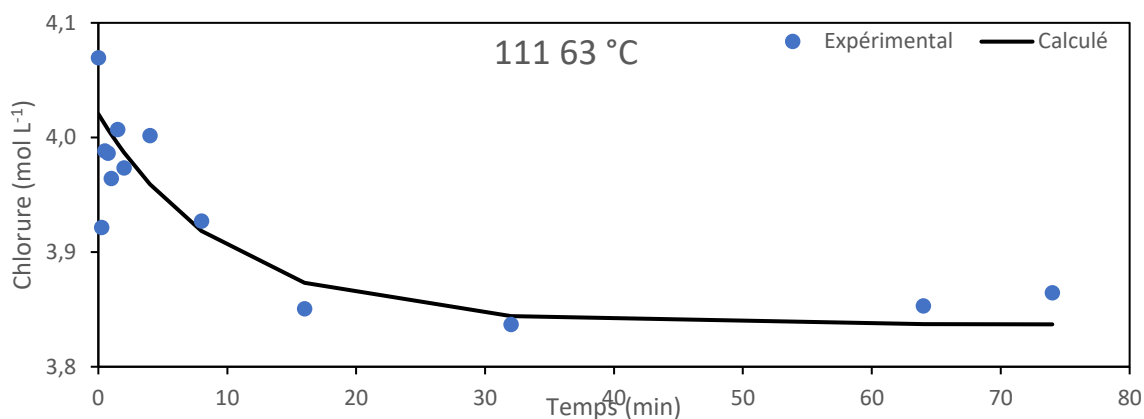


Figure 0-40 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 63 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

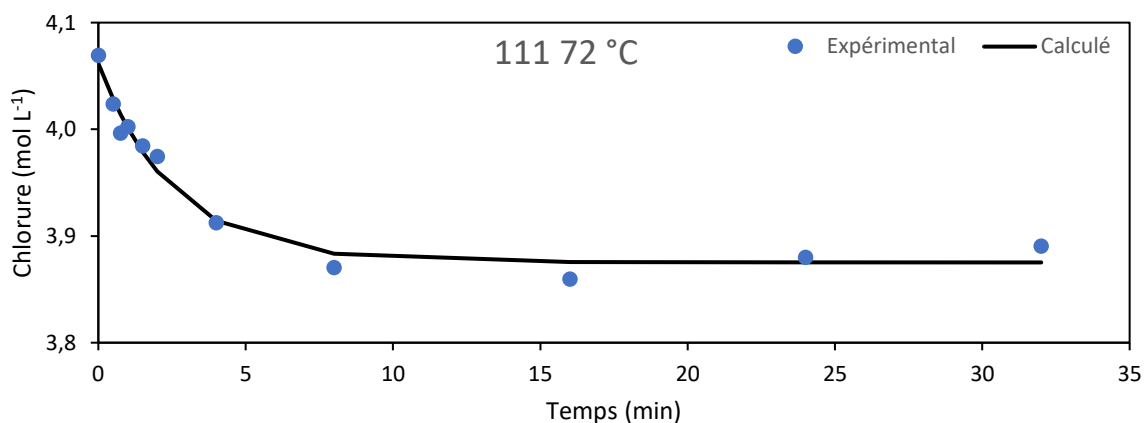


Figure 0-41 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 72 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

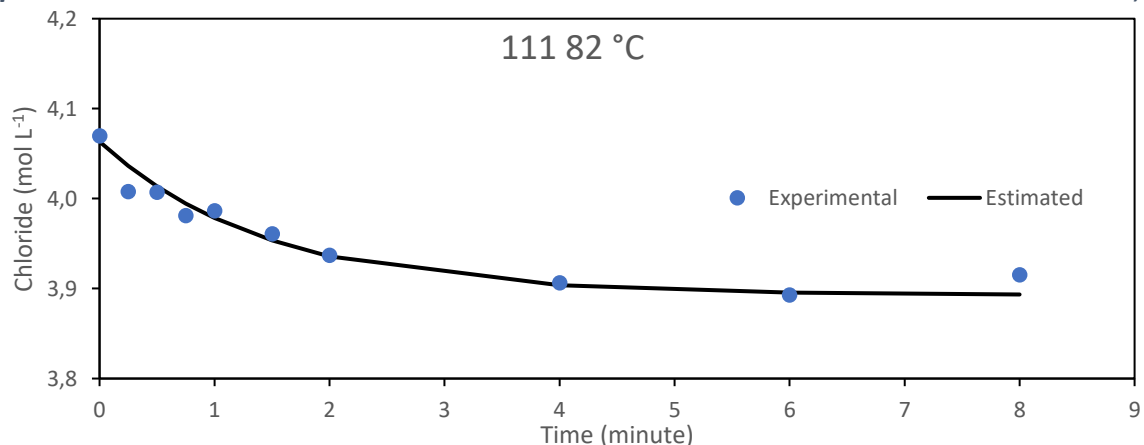


Figure 0-42 : Concentration des ions chlorure dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 dans 4 mol L⁻¹ HCl à 82 °C et S/L = 20 g/L (calculs réalisés à l'aide de l'Équation II-22).

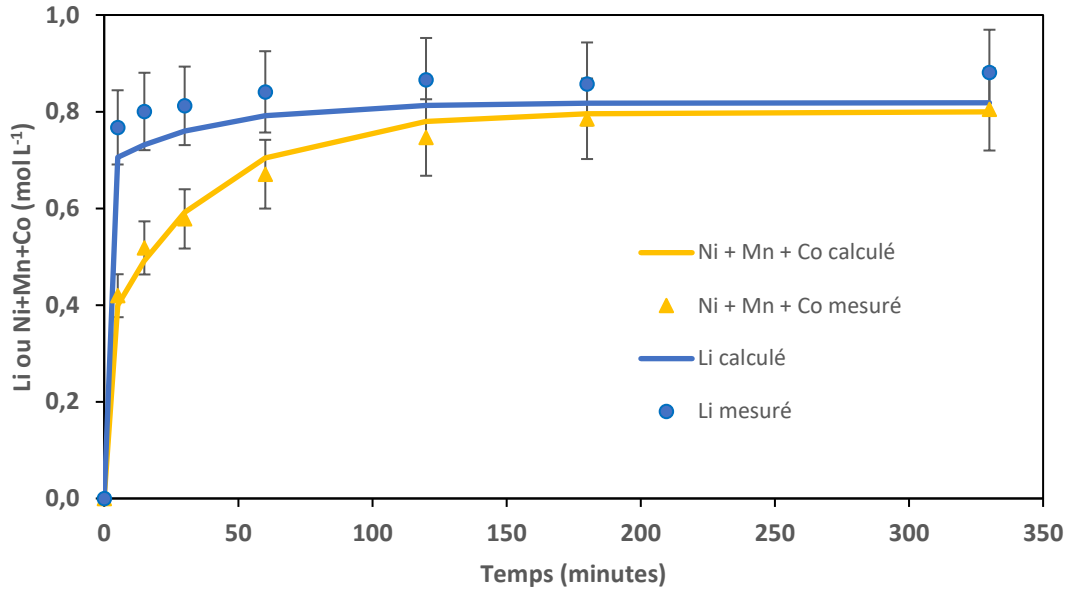


Figure 0-43 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC811 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 80 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

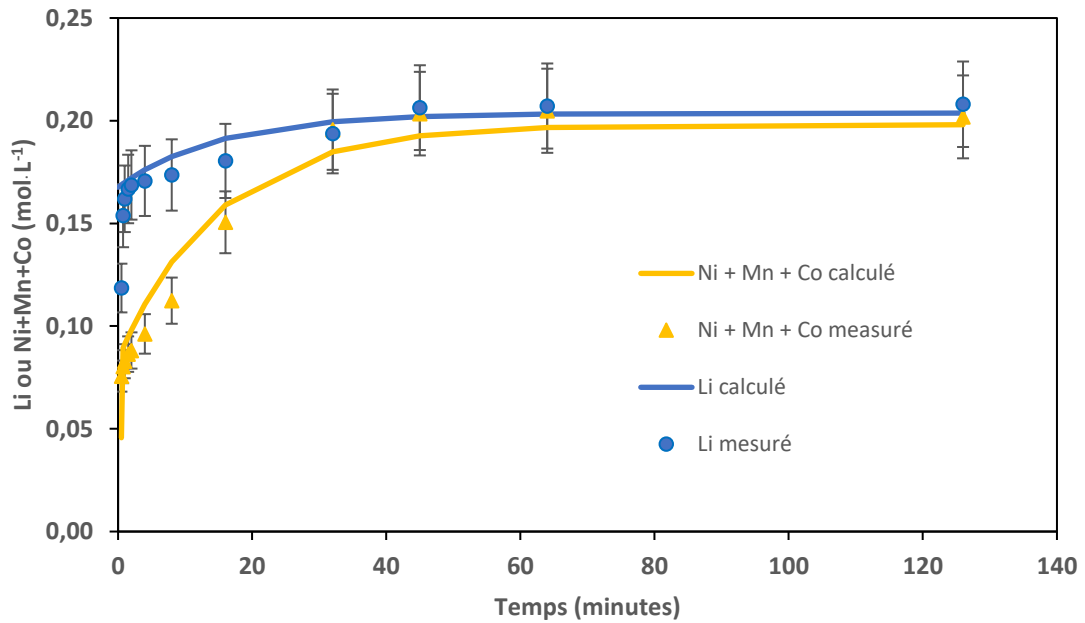


Figure 0-44 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $44 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

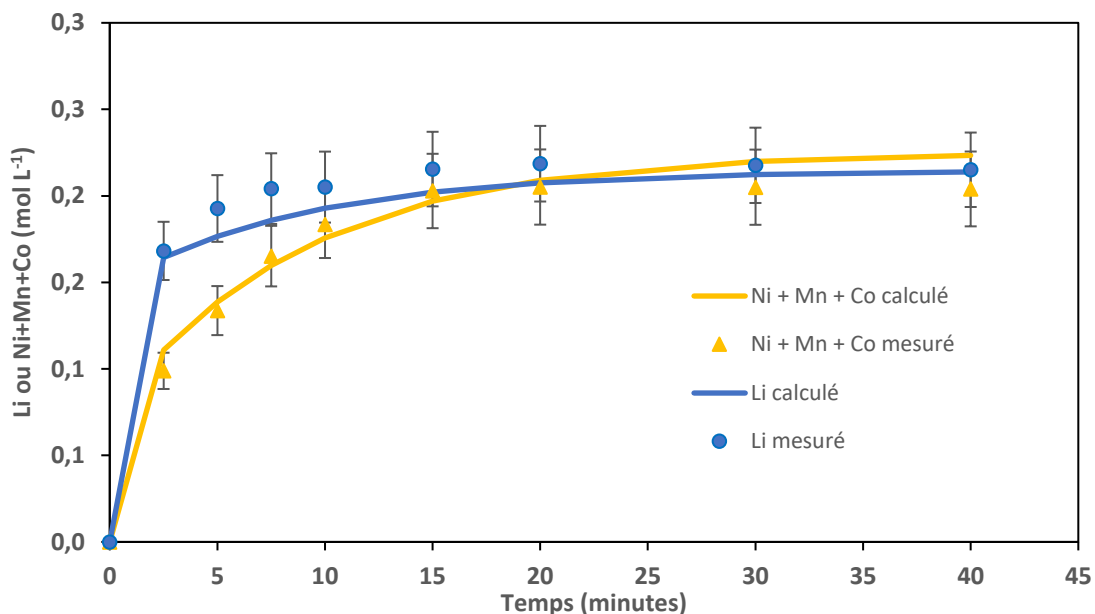


Figure 0-45 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $54 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

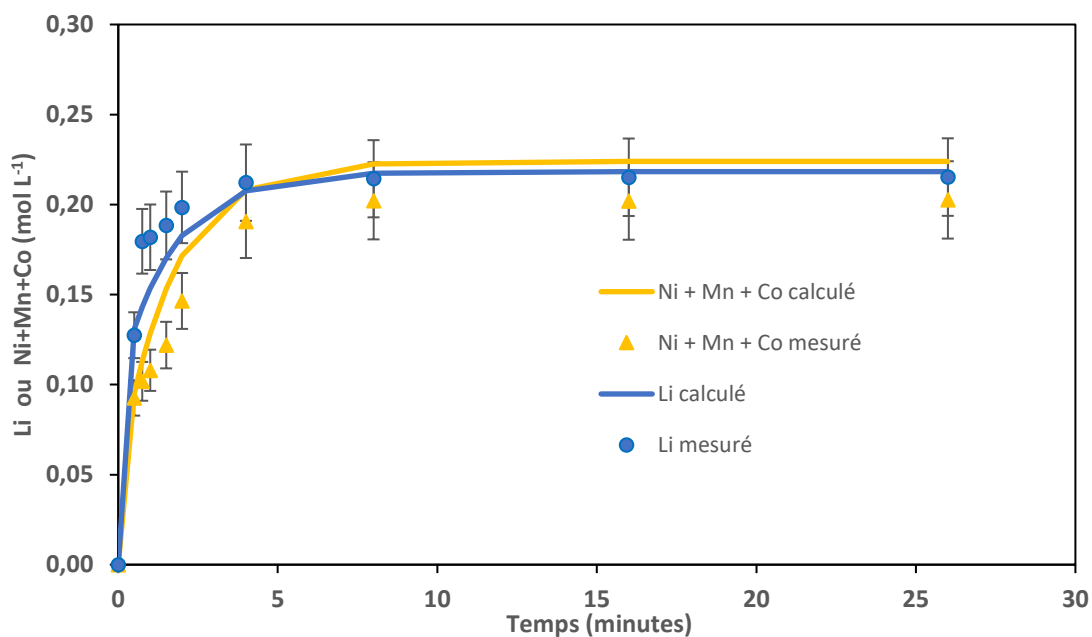


Figure 0-46 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $63 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

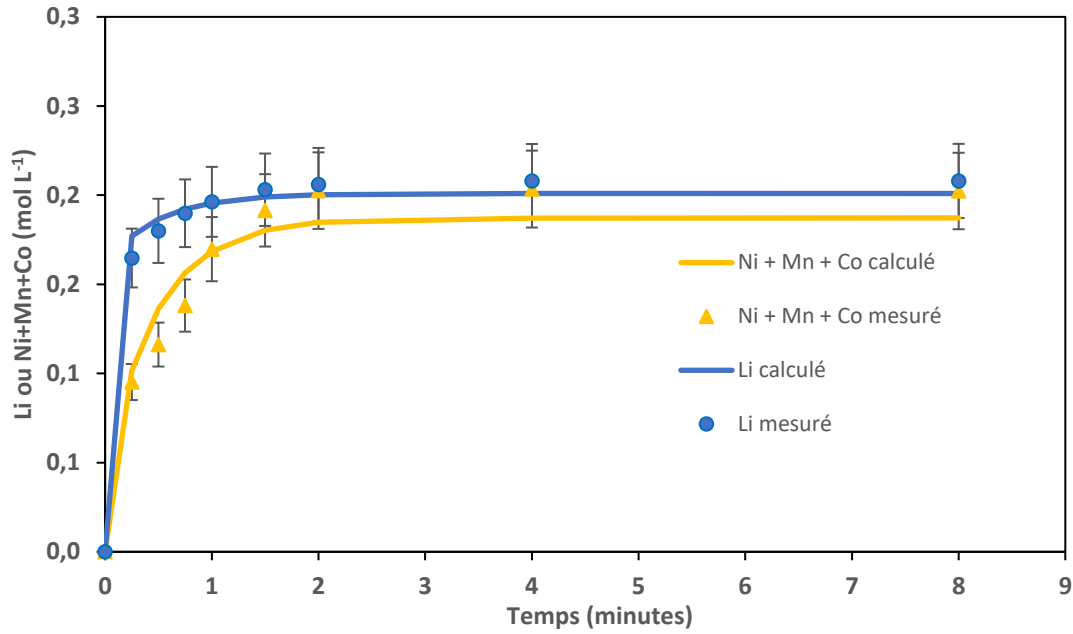


Figure 0-47 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC622 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $72 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

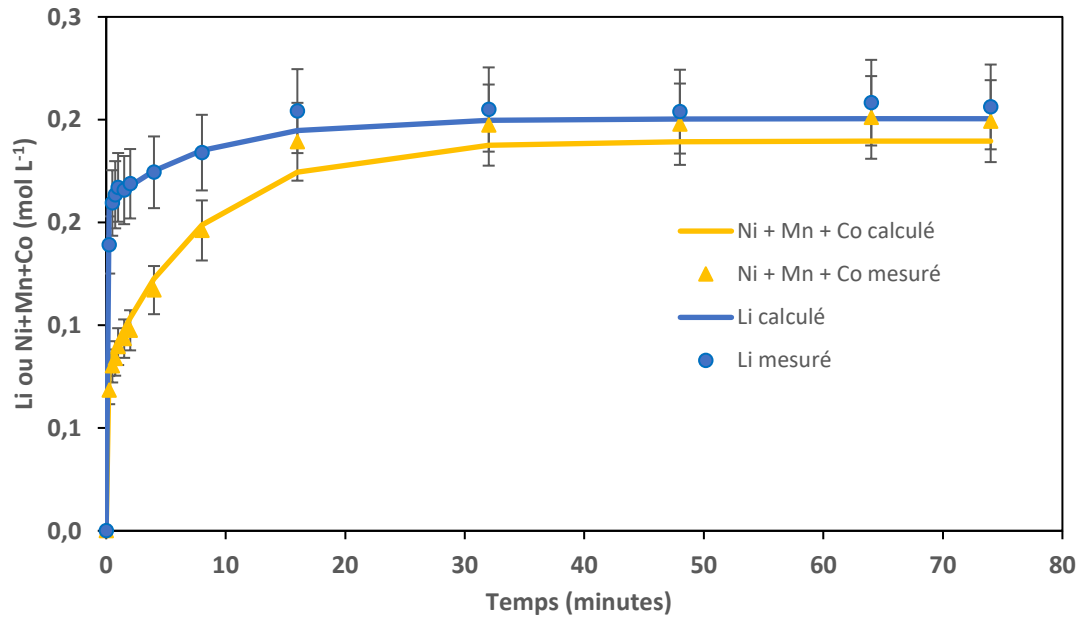


Figure 0-48 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 (agent de lixiviation : $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; température : $63 \text{ }^\circ\text{C}$ et $S/L = 20 \text{ g/L}$). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

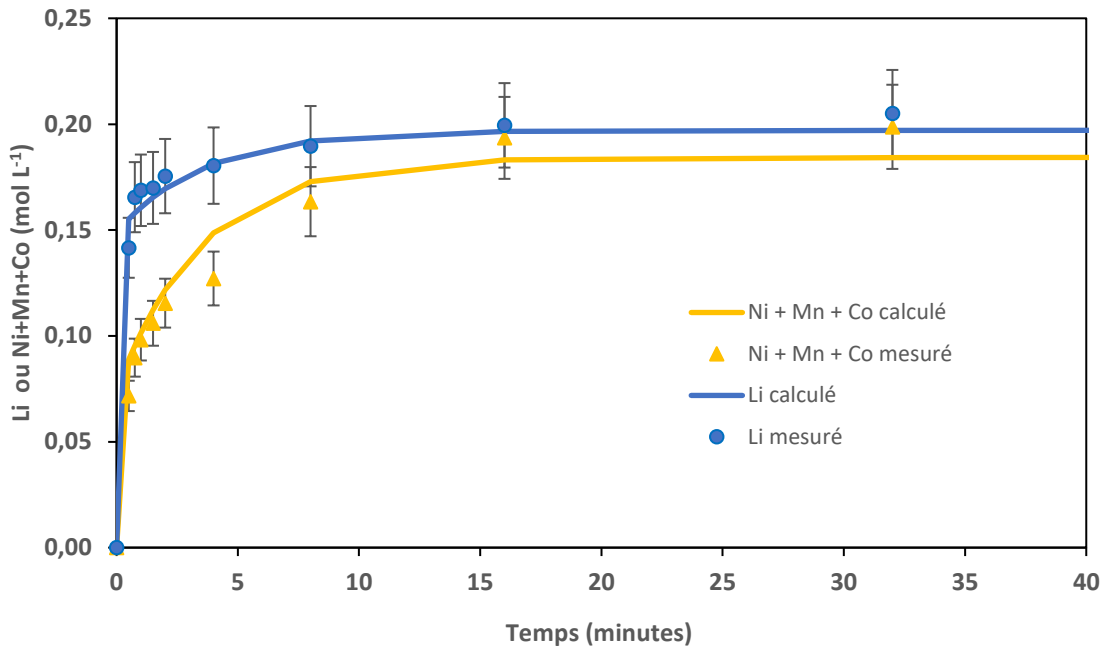


Figure 0-49 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 72 °C et S/L = 20 g/L). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

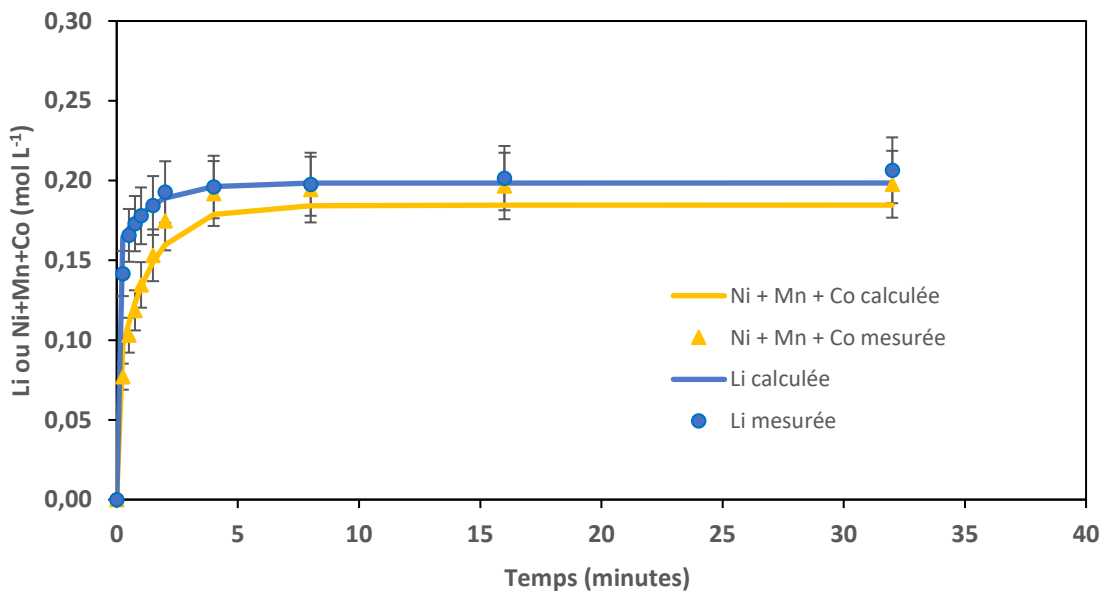


Figure 0-50 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC532 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 82 °C et S/L = 20 g/L). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

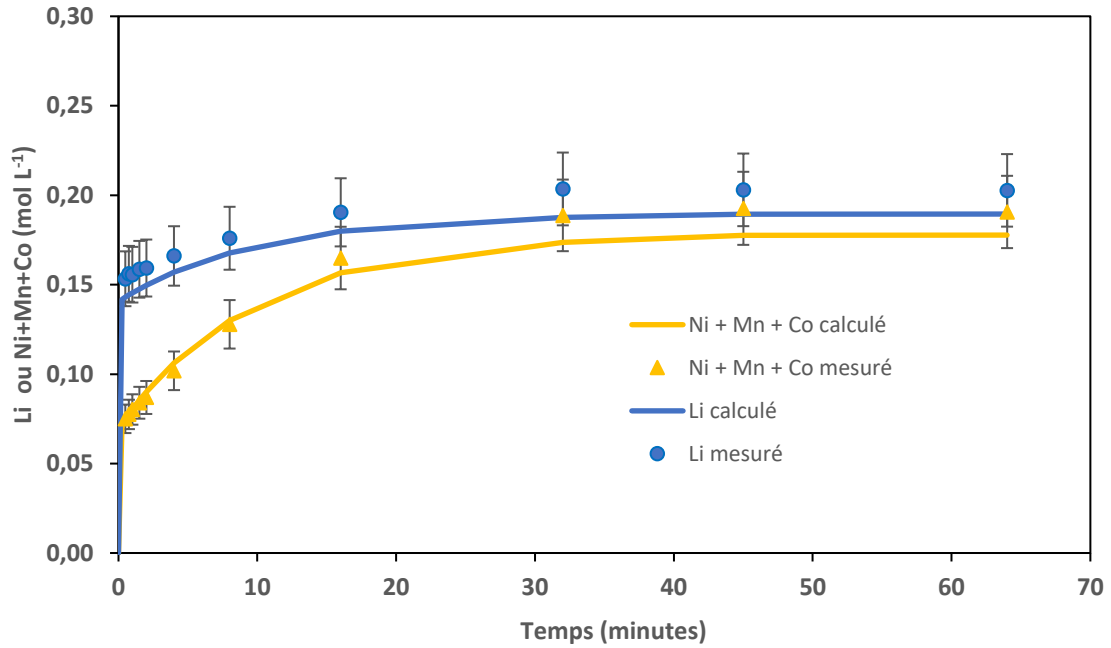


Figure 0-51 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 63 °C et S/L = 20 g/L). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

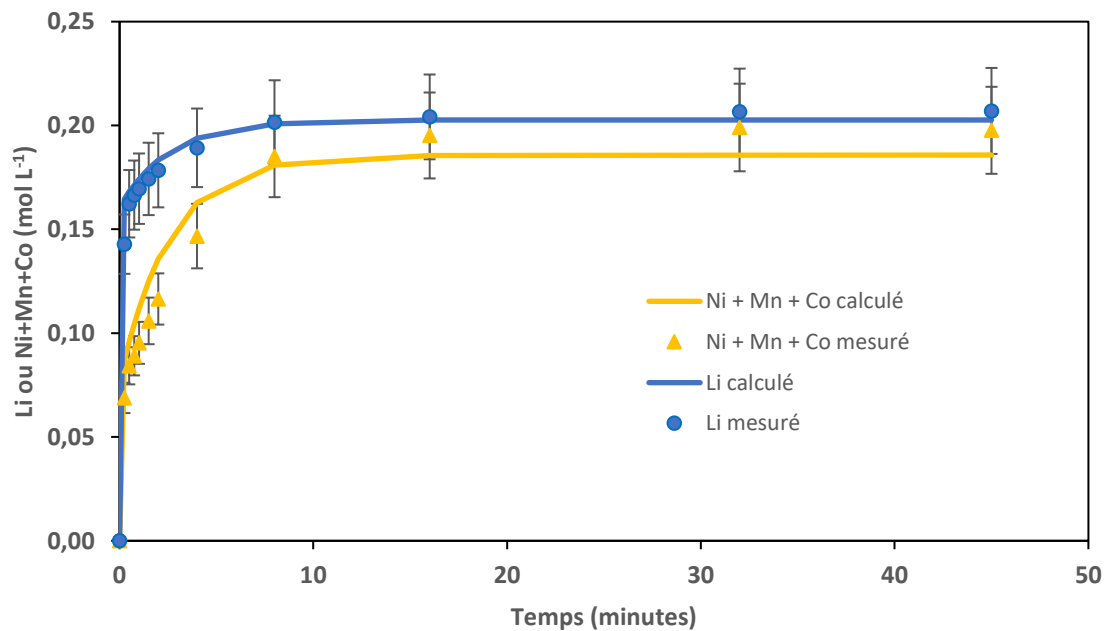


Figure 0-52 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 72 °C et S/L = 20 g/L). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

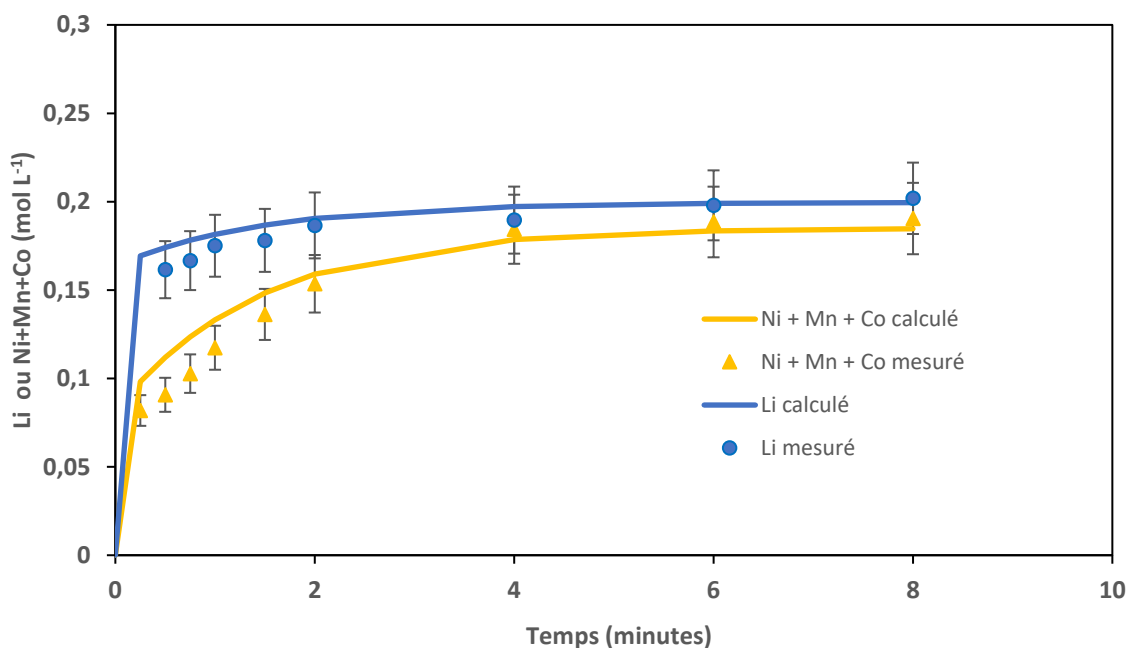


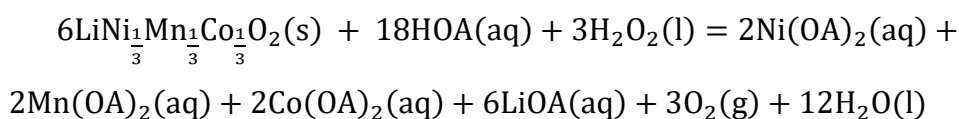
Figure 0-53 : Concentrations en Li et somme des concentrations en Ni, Mn et Co dans le lixiviat en fonction du temps de lixiviation de NMC111 (agent de lixiviation : 4 mol L⁻¹ HCl ; température : 82 °C et S/L = 20 g/L). Les calculs sont effectués en utilisant l'Équation II-25 et l'Équation II-26.

2.2. Chapitre IV. Précipitation par anti-solvant

2.2.1 Lixiviation par acide citrique

La lixiviation de NMC111 par un acide monoprotonique (représenté par HOA) se produit selon la réaction ci-dessous.

Équation 0-1 :



Il n'y a aucune information dans la littérature sur la réaction de lixiviation de NMC111 par l'acide citrique, mais on peut s'attendre à ce que les mécanismes soient proches de la réaction rapportée dans l'Équation 0-1.

Le peroxyde d'hydrogène permet d'améliorer les rendements de lixiviation en réduisant le Co(III) et le Mn(VI) en Co(II) et en Mn(II) [189]. Dans notre cas, nous avons choisi de ne pas utiliser de peroxyde d'hydrogène pour lixivier le matériau de NMC111. Par contre, nous avons réalisé la lixiviation sous ondes ultrasonores [190], [191]. Les conditions de lixiviation optimisées sont issues des travaux de Xiao et al. [122].

Nous avons choisi de réaliser une première lixiviation avec un rapport de solide en suspension dans le liquide $S/L = 40 \text{ g L}^{-1}$ puis une seconde à 20 g L^{-1} . Ces deux expériences ont conduit à l'obtention de deux lixiviats dont la composition est donnée dans le **Tableau IV-1**. Dans l'expérience Exp. 1 ($S/L = 40 \text{ g L}^{-1}$), une précipitation a été observée pendant la lixiviation. Après filtration et séchage, la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) a montré la présence probable de $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le solide (**Figure 0-54**) [192]. Par contre, aucune précipitation n'a été visuellement observée dans l'expérience Exp. 2 ($S/L = 20 \text{ g L}^{-1}$). Le lixiviât de l'expérience Exp. 2 a donc été utilisé pour réaliser les essais de précipitation par anti-solvant. Le pH de cette solution était de 2,5.

Tableau 0-10 : Composition du lixiviât après dissolution de NMC111 dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide citrique assistée par ultrason à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exp.	S/L (g/L)	pH	Composition du lixiviât (mmol kg^{-1})				Rendement de lixiviation (%)			
			Li	Ni	Mn	Co	Li	Ni	Mn	Co
1 *	40	2.9	404	99	24	62	87	63	15	39
2	20	2.5	189	57	73	63	82	74	95	81

*Des précipitations se sont produites pendant la lixiviation.

2.2.2 Caractérisation

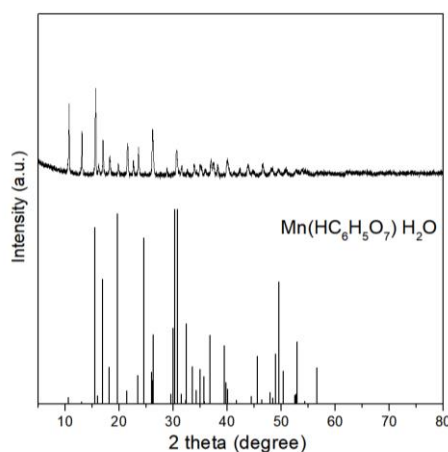


Figure 0-54 : Diffractogramme du résidu de lixiviation (Exp. 1) et la référence du citrate de manganèse monohydrate, $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [192].

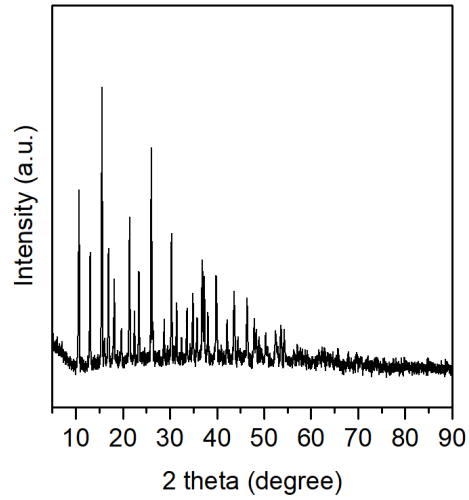


Figure 0-55 : Diffractogramme du précipité de Mn(II) dans Exp. M7 (Tableau IV-2)

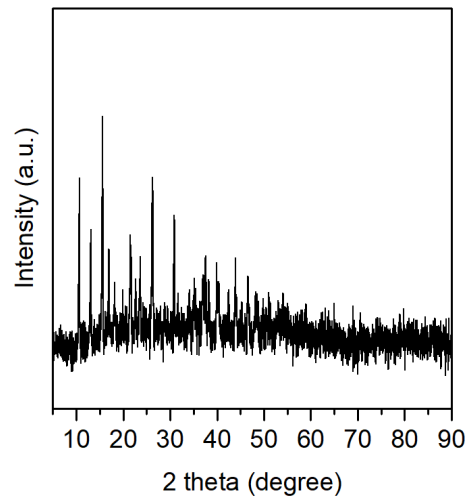


Figure 0-56 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu dans Exp. C7 (Tableau IV-2).

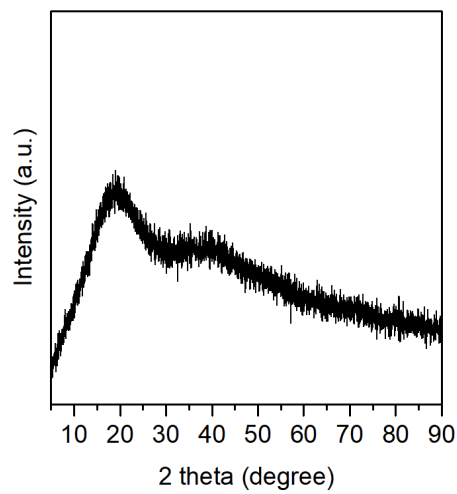


Figure 0-57 : Diffractogramme du précipité obtenu dans Exp. N8 (Tableau IV-2).

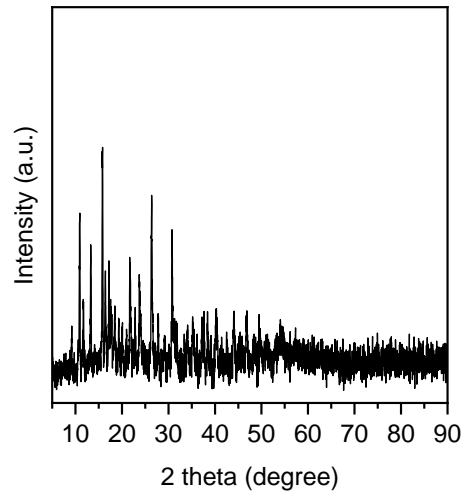


Figure 0-58 : Diffractogramme du précipité obtenu dans Exp. LNMC4 (Tableau IV-4).

Références bibliographiques

- [1] J. Rifkin, *La troisième révolution industrielle: comment le pouvoir latéral va transformer l'énergie, l'économie et le monde*; traduit de l'anglais par Françoise et Paul Chemla. Paris: LLL, les liens qui libèrent, 2012.
- [2] Électricité de France, *Le stockage de l'électricité: un défi pour la transition énergétique*. Paris: Lavoisier-Tec & doc, 2017.
- [3] A. Fouquier, *Histoire de la voiture électrique et de ses constituants*. London: ISTE editions, 2017.
- [4] « La voiture électrique en histoire : la Jamais Contente », *La Belle Batterie*, 13 décembre 2020. <https://www.labellebatterie.com/la-voiture-electrique-en-histoire-la-jamais-contente/> (consulté le 22 janvier 2022).
- [5] Agence Rol Agence photographique, *La Jenatzy 1898 dite « La Jamais Contente », exposition rétrospective décennale de l'automobile, novembre 1907: photographie de presse. 1907*. Consulté le: 22 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://ark.bnf.fr/ark:/12148/btv1b53208773d>
- [6] M.-L. Doublet, « Batteries Li-ion - conception théorique », *Techniques de l'Ingénieur*, 2009. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/energie-durable-et-biocarburants-42494210/batteries-li-ion-af6612/> (consulté le 7 janvier 2022).
- [7] *Pile électrique de Volta: 1799*. Consulté le: 22 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://ark.bnf.fr/ark:/12148/mm3202009079>
- [8] R. F. Nelson, « Evolution of gas-recombination lead/acid cells and batteries », *Journal of power sources*, vol. 31, n° 1, p. 3-22, 1990, doi: 10.1016/0378-7753(90)80049-J.
- [9] A. Chagnes, « Les batteries lithium-ions: formulation de l'électrolyte », *Éditions universitaires européennes*, Sarrebruck, 2010.
- [10] F. Von Sturm, « Secondary Batteries—Nickel-Cadmium Battery », in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Volume 3: Electrochemical Energy Conversion and Storage*, J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, et R. E. White, Éd. Boston, MA: Springer US, 1981, p. 385-405. doi: 10.1007/978-1-4615-6687-8_13.
- [11] N. Omar et al., « Rechargeable Energy Storage Systems for Plug-in Hybrid Electric Vehicles—Assessment of Electrical Characteristics », *Energies (Basel)*, vol. 5, n° 8, p. 2952-2988, 2012, doi: 10.3390/en5082952.
- [12] V. Viallet, *Les batteries tout solide monolithiques*. London: ISTE editions, 2018.
- [13] W. Xu et al., « Lithium metal anodes for rechargeable batteries », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 2, p. 513-537, janv. 2014, doi: 10.1039/C3EE40795K.
- [14] M. Armand et J.-M. Tarascon, « Building better batteries », *Nature*, vol. 451, n° 7179, p. 652-657, févr. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [15] A. Chagnes et B. Pospiech, « A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries: Technologies for recycling spent lithium-ion batteries », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, n° 7, p. 1191-1199, juill. 2013, doi: 10.1002/jctb.4053.
- [16] G. S. Vallverdu, « Principe de fonctionnement des batteries au lithium », *Université de Pau et des pays de l'Adour*, p. 44, 2020.

- [17] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, et H. Groult, « Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries », *Inorganics*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, mars 2014, doi: 10.3390/inorganics2010132.
- [18] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, et L. A. De Picciotto, « Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 », *Materials research bulletin*, vol. 19, n° 2, p. 179-187, 1984, doi: 10.1016/0025-5408(84)90088-6.
- [19] R. Wang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, et J. Wang, « Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of lithium manganese oxide spinel cathode at elevated temperature using p-toluenesulfonyl isocyanate as electrolyte additive », *Electrochimica acta*, vol. 180, p. 815-823, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.019.
- [20] A. D. Robertson, S. H. Lu, W. F. Averill, et W. F. J. Howard, « ChemInform Abstract: M³⁺-Modified LiMn_2O_4 Spinel Intercalation Cathodes. Part 1. Admetal Effects on Morphology and Electrochemical Performance. », *ChemInform*, vol. 29, n° 7, 1998, doi: 10.1002/chin.199807008.
- [21] S. Patoux et al., « High voltage nickel manganese spinel oxides for Li-ion batteries », *Electrochimica acta*, vol. 53, n° 12, p. 4137-4145, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.054.
- [22] D. Bloch, *Batteries Li-ion : du présent au futur*. Les Ulis (Essonne): EDP Sciences, 2020.
- [23] Y. Nishi, « Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future », *Journal of power sources*, vol. 100, n° 1, p. 101-106, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00887-4.
- [24] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, et J. Goodenough, « Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density », *Solid state ionics*, vol. 3-4, p. 171-174, 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90077-1.
- [25] Q. Liu et al., « Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping », *Nature Energy*, vol. 3, n° 11, p. 936-943, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0180-6.
- [26] J. Välikangas, P. Laine, M. Hietaniemi, T. Hu, P. Tynjälä, et U. Lassi, « Precipitation and Calcination of High-Capacity LiNiO_2 Cathode Material for Lithium-Ion Batteries », *Applied sciences*, vol. 10, p. 8988, 2020, doi: 10.3390/app10248988.
- [27] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, et Y. Qi, « Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies », *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, vol. 7, n° 7, p. 2942-2964, 2019, doi: 10.1039/c8ta10513h.
- [28] S. Chen et al., « Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of orthorhombic LiMnO_2 cathode materials for rechargeable lithium batteries », *RSC advances*, vol. 4, n° 26, p. 13693-13703, 2014, doi: 10.1039/C3RA47932C.
- [29] J. Reed et G. Ceder, « Layered-to-Spinel Phase Transition in Li_xMnO_2 », *Electrochemical and Solid-State Letters*, p. 4, 2001, doi: 10.1149/1.1368896.
- [30] J. Gong, Q. Wang, et J. Sun, « Thermal analysis of nickel cobalt lithium manganese with varying nickel content used for lithium ion batteries », *Thermochimica Acta*, vol. 655, p. 176-180, sept. 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.06.022.
- [31] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, et Y.-K. Sun, « Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 233, p. 121-130, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063.
- [32] D. H. Doughty et E. P. Roth, « A General Discussion of Li Ion Battery Safety », *The Electrochemical Society interface*, vol. 21, n° 2, p. 37-44, 2012, doi: 10.1149/2.F03122if.

- [33] C. Pillot, « The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020 », Avicenne Energy, p. 25, mai 2019.
- [34] G. Bhutada, « Breaking Down the Cost of an EV Battery Cell », Visual Capitalist, 22 février 2022. <https://www.visualcapitalist.com/breaking-down-the-cost-of-an-ev-battery-cell/> (consulté le 2 avril 2022).
- [35] W. V. Gool, *Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices*. New York, NY: North-Holland Pub. Co., 1973.
- [36] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, et C. Capiglia, « Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 257, p. 421-443, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [37] E. Peled et S. Menkin, « Review-SEI: Past, Present and Future », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, n° 7, p. A1703-A1719, 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [38] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, et H. Yashiro, « Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 1, p. 288-297, déc. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.051.
- [39] F. Fizaine, « Les métaux rares: opportunité ou menace ? : enjeux et perspectives associés à la transition énergétique », Éditions Technip, Paris, 2021.
- [40] C. Mikolajczak, *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment*, 1st ed. 2011. New York, NY: Springer New York, 2011. doi: 10.1007/978-1-4614-3486-3.
- [41] A. Nedjalkov et al., « Toxic Gas Emissions from Damaged Lithium Ion Batteries—Analysis and Safety Enhancement Solution », *Batteries*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, mars 2016, doi: 10.3390/batteries2010005.
- [42] D. Lisbona et T. Snee, « A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, n° 6, p. 434-442, nov. 2011, doi: 10.1016/j.psep.2011.06.022.
- [43] « Preventing Battery Fires », Veolia UK. <https://www.veolia.co.uk/press-releases/preventing-battery-fires> (consulté le 16 mars 2022).
- [44] B. Morris, « The explosive problem of “zombie” batteries », *BBC News*, 26 octobre 2020. Consulté le: 16 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bbc.com/news/business-54634802>
- [45] M. Reintjes, « ‘At least one scrap fire every week in Germany’ • Recycling International », *Recycling International*, 25 novembre 2019. <https://recyclinginternational.com/business/at-least-one-scrap-fire-every-week-in-germany/28831/> (consulté le 16 mars 2022).
- [46] H. E. Melin, M. A. Rajaeifar, A. Y. Ku, A. Kendall, G. Harper, et O. Heidrich, « Global implications of the EU battery regulation », *Science*, vol. 373, n° 6553, p. 384-387, juill. 2021, doi: 10.1126/science.abh1416.
- [47] K. M. Winslow, S. J. Laux, et T. G. Townsend, « A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries », *Resources, conservation and recycling*, vol. 129, p. 263-277, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.
- [48] « Résilience des matières premières critiques, la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité ». Commission européenne, 2020. Consulté le: 10 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>

- [49] K. Habib, S. T. Hansdóttir, et H. Habib, « Critical metals for electromobility: Global demand scenarios for passenger vehicles, 2015–2050 », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 154, p. 104603, mars 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104603.
- [50] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, et R. Serna-Guerrero, « A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective », *Batteries (Basel)*, vol. 5, n° 4, p. 68, 2019, doi: 10.3390/batteries5040068.
- [51] S. M. Obadi et M. Korcek, « QUANTIFYING THE ENERGY SECURITY OF SELECTED EU COUNTRIES », *International journal of energy economics and policy*, vol. 10, n° 2, p. 276-284, 2020, doi: 10.32479/ijeep.8847.
- [52] « IFPEN | Lithium in the energy transition: more than a resource issue? », IFPEN, 2021. <https://www.ifpennergiesnouvelles.com/article/lithium-energy-transition-more-resource-issue> (consulté le 30 janvier 2022).
- [53] « Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) - Légifrance », 2006. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000518605/> (consulté le 1 février 2022).
- [54] « EUR-Lex - 32006L0066 - FR - EUR-Lex ». <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/NIM/?uri=CELEX%3A32006L0066> (consulté le 1 février 2022).
- [55] Proposition de règlement du parlement européen et du conseil relatif aux batteries et aux déchets de batteries, abrogeant la directive 2006/66/CE et modifiant le règlement (UE) 2019/1020. 2020. Consulté le: 4 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A52020PC0798>
- [56] « EUR-Lex - 2020_353 - FR - EUR-Lex ». https://eur-lex.europa.eu/procedure/FR/2020_353 (consulté le 6 mai 2022).
- [57] S. King et N. J. Boxall, « Lithium battery recycling in Australia: defining the status and identifying opportunities for the development of a new industry », *Journal of cleaner production*, vol. 215, p. 1279-1287, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.178.
- [58] C. Giosuè et al., « An Exploratory Study of the Policies and Legislative Perspectives on the End-of-Life of Lithium-Ion Batteries from the Perspective of Producer Obligation », *Sustainability*, vol. 13, n° 20, Art. n° 20, 2021, doi: 10.3390/su132011154.
- [59] J. Shaw-Stewart et al., « Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells », *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 22, p. e00110, déc. 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00110.
- [60] J. Nan, D. Han, et X. Zuo, « Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction », *Journal of power sources*, vol. 152, p. 278-284, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.134.
- [61] W. J. Tan, C. M. M. Chin, A. Garg, et L. Gao, « A hybrid disassembly framework for disassembly of electric vehicle batteries », *International journal of energy research*, vol. 45, n° 5, p. 8073-8082, 2021, doi: 10.1002/er.6364.
- [62] R. Sommerville, J. Shaw-Stewart, V. Goodship, N. Rowson, et E. Kendrick, « A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries », *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, p. e00197, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00197.
- [63] P. G. Schiavi, L. Baldassari, P. Altimari, E. Moscardini, L. Toro, et F. Pagnanelli, « Process Simulation for Li-MnO₂ Primary Battery Recycling: Cryo-Mechanical and

- Hydrometallurgical Treatments at Pilot Scale », *Energies (Basel)*, vol. 13, n° 17, p. 4546-, 2020, doi: 10.3390/en13174546.
- [64] S. Al-Thyabat, T. Nakamura, E. Shibata, et A. Iizuka, « Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review », *Minerals Engineering*, vol. 45, p. 4-17, mai 2013, doi: 10.1016/j.mineng.2012.12.005.
- [65] X. Wang, G. Gaustad, et C. W. Babbitt, « Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation », *Waste Management*, vol. 51, p. 204-213, mai 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.10.026.
- [66] I. Vassura, L. Morselli, E. Bernardi, et F. Passarini, « Chemical characterisation of spent rechargeable batteries », *Waste management (Elmsford)*, vol. 29, n° 8, p. 2332-2335, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.03.033.
- [67] S. D. Widijatmoko, F. Gu, Z. Wang, et P. Hall, « Selective liberation in dry milled spent lithium-ion batteries », *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 23, p. e00134-, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00134.
- [68] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, et Y. Wang, « A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 262, p. 255-262, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.126.
- [69] Z. Huang, M. Lin, R. Qiu, J. Zhu, J. Ruan, et R. Qiu, « A novel technology of recovering magnetic micro particles from spent lithium-ion batteries by ultrasonic dispersion and waterflow-magnetic separation », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 164, p. 105172, janv. 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105172.
- [70] M.-M. Wang, C.-C. Zhang, et F.-S. Zhang, « Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process », *Waste Management*, vol. 67, p. 232-239, sept. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.05.013.
- [71] T. W. Ellis et J. A. Montenegro, « Magnetic separation of electrochemical cell materials ». 2018. Consulté le: 4 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20180814&DB=EPODOC&CC=US&NR=10046334B2>
- [72] P. Blazy et R. Joussemet, « Concentration par gravité », *Techniques de l'Ingénieur*. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/concentration-par-gravite-j3190/> (consulté le 4 février 2022).
- [73] D. A. Bertuol et al., « Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 275, p. 627-632, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.036.
- [74] J. Diekmann et al., « Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 1, p. A6184-A6191, 2017, doi: 10.1149/2.0271701jes.
- [75] H. Bi, H. Zhu, L. Zu, S. He, Y. Gao, et S. Gao, « Pneumatic separation and recycling of anode and cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries », *Waste Manag Res*, vol. 37, n° 4, p. 374-385, avr. 2019, doi: 10.1177/0734242X18823939.
- [76] P. Blazy et E.-A. Jdid, « Flottation », *Techniques de l'Ingénieur*. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/flottation-j3350/> (consulté le 5 février 2022).

- [77] Y. Kim, M. Matsuda, A. Shibayama, et T. Fujita, « Recovery of LiCoO₂ from Wasted Lithium Ion Batteries by using Mineral Processing Technology », *Resources Processing*, vol. 51, n° 1, p. 3-7, 2004, doi: 10.4144/rpsj.51.3.
- [78] W. N. Smith et S. Swoffer, « Recovery of lithium ion batteries », US8616475 (B1), 31 décembre 2013 Consulté le: 5 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20131231&DB=EPODOC&locale=&CC=US&NR=8616475B1&KC=B1&ND=2>
- [79] W. N. Smith et S. Swoffer, « Process for recovering and regenerating lithium cathode material from lithium-ion batteries », US8882007B1, 11 novembre 2014 Consulté le: 5 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US8882007B1/en>
- [80] F. Wang et al., « Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 185, p. 646-652, juin 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.069.
- [81] G. Zhang, Y. He, Y. Feng, H. Wang, et X. Zhu, « Pyrolysis-Ultrasonic-Assisted Flotation Technology for Recovering Graphite and LiCoO₂ from Spent Lithium-Ion Batteries », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, n° 8, p. 10896-10904, août 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02186.
- [82] G. Zhang, Z. Du, Y. He, H. Wang, W. Xie, et T. Zhang, « A Sustainable Process for the Recovery of Anode and Cathode Materials Derived from Spent Lithium-Ion Batteries », *Sustainability*, vol. 11, n° 8, Art. n° 8, janv. 2019, doi: 10.3390/su11082363.
- [83] G. Zhang, Y. He, H. Wang, Y. Feng, W. Xie, et X. Zhu, « Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries », *Journal of Cleaner Production*, vol. 231, p. 1418-1427, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.279.
- [84] J. Yu, Y. He, Z. Ge, H. Li, W. Xie, et S. Wang, « A promising physical method for recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation », *Separation and Purification Technology*, vol. 190, p. 45-52, janv. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.08.049.
- [85] A. Vanderbruggen, A. Salces, A. Ferreira, M. Rudolph, et R. Serna-Guerrero, « Improving Separation Efficiency in End-of-Life Lithium-Ion Batteries Flotation Using Attrition Pre-Treatment », *Minerals*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, janv. 2022, doi: 10.3390/min12010072.
- [86] X. Zhong et al., « Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO₄ batteries », *Waste Management*, vol. 89, p. 83-93, avr. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.068.
- [87] L. Brückner, J. Frank, et T. Elwert, « Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes », *Metals*, vol. 10, n° 8, Art. n° 8, août 2020, doi: 10.3390/met10081107.
- [88] L. Rizet et P.-E. Charpentier, « Métallurgie extractive », *Techniques de l'Ingénieur*, 2000. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42369210-metallurgie-extractive/download/m2235/metallurgie-extractive.html> (consulté le 8 avril 2022).
- [89] M. Armand et al., « Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments », *Journal of Power Sources*, vol. 479, p. 228708, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.
- [90] G. Lombardo, B. Ebin, M. R. St. J. Foreman, B.-M. Steenari, et M. Petranikova, « Chemical Transformations in Li-Ion Battery Electrode Materials by Carbothermic

- Reduction », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, n° 16, p. 13668-13679, août 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b06540.
- [91] D. Meyer, M. Joulié, B. E., et R. Laucournet, « Procédé de dissolution d'un oxyde métallique en présence d'un métal réducteur », FR1552546, mars 2015 Consulté le: 5 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.umontpellier.fr/hal-02120397>
- [92] J. Ordoñez, E. J. Gago, et A. Girard, « Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, p. 195-205, juill. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.363.
- [93] D. Mishra, D.-J. Kim, D. E. Ralph, J.-G. Ahn, et Y.-H. Rhee, « Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans* », *Waste management (Elmsford)*, vol. 28, n° 2, p. 333-338, 2008, doi: 10.1016/j.wasman.2007.01.010.
- [94] G. Cote, « Extraction liquide-liquide - Présentation générale », *Techniques de l'Ingénieur*, 10 juin 2017. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/extraction-liquide-liquide-j2760/> (consulté le 11 mars 2022).
- [95] M. Joulié, R. Laucournet, et E. Billy, « Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 247, p. 551-555, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.128.
- [96] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, et Z. Sun, « A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, n° 2, p. 1504-1521, févr. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03811.
- [97] P. Cooke, « Gigafactory logistics in space and time: Tesla's fourth gigafactory and its rivals », 2020, doi: 10.3390/su12052044.
- [98] « Groupe Renault, Veolia & Solvay join forces to recycle end-of-life EV battery... » <https://en.media.renaultgroup.com/news/groupe-renault-veolia-solvay-join-forces-to-recycle-end-of-life-ev-battery-metals-in-a-closed-loop-1564-989c5.html> (consulté le 2 avril 2022).
- [99] « Recyclage des batteries lithium-ion en Europe : Eramet et Suez renforcent leur coopération - SUEZ Groupe ». <https://www.suez.com/fr/actualites/communiques-de-presse/recyclage-batteries-lithium-ion-europe-eramet-suez-renforcent-cooperation> (consulté le 5 avril 2022).
- [100] « Northvolt produces first fully recycled battery cell », 12 novembre 2021. <https://northvolt.com/articles/recycled-battery/> (consulté le 5 avril 2022).
- [101] « COMPANY », Retrievtechnologies. <https://www.retrievtech.com/company> (consulté le 9 février 2022).
- [102] « Company », AkkuSer Oy. <https://www.akkuser.fi/en/company/> (consulté le 7 février 2022).
- [103] « High-grade cobalt Li-ion battery », AkkuSer Oy. <https://www.akkuser.fi/en/process-descriptions/high-grade-cobalt-li-ion-battery/> (consulté le 7 février 2022).
- [104] « Lithium – Accurec Recycling GmbH ». <https://accurec.de/lithium> (consulté le 9 février 2022).
- [105] « Our recycling process ». <https://csm.unicore.com/en/battery-recycling/our-recycling-process> (consulté le 8 février 2022).

- [106] « Umicore to ramp up recycling of electric car batteries », *electrive.com*, 7 août 2018. <https://www.electrive.com/2018/08/07/umicore-to-ramp-up-recycling-of-electric-car-batteries/> (consulté le 8 avril 2022).
- [107] E. Billy, M. Joulié, R. Laucournet, A. Boulineau, E. De Vito, et D. Meyer, « Dissolution Mechanisms of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Positive Electrode Material from Lithium-Ion Batteries in Acid Solution », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, n° 19, p. 16424-16435, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b01352.
- [108] W.-S. Chen et H.-J. Ho, « Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods », *Metals (Basel)*, vol. 8, n° 5, p. 321-, 2018, doi: 10.3390/met8050321.
- [109] T. Liu, J. Chen, H. Li, et K. Li, « An integrated process for the separation and recovery of valuable metals from the spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials », *Separation and Purification Technology*, vol. 245, p. 116869, août 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116869.
- [110] W. Chu et al., « Synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ from mixed cathode materials of spent lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 449, p. 227567, févr. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227567.
- [111] R. Sattar, S. Ilyas, H. N. Bhatti, et A. Ghaffar, « Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries », *Separation and Purification Technology*, vol. 209, p. 725-733, janv. 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.09.019.
- [112] P. Meshram, B. D. Pandey, et T. R. Mankhand, « Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching », *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, p. 418-427, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.071.
- [113] W. Lv et al., « A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride », *Waste Management*, vol. 79, p. 545-553, sept. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.027.
- [114] R. Zheng et al., « A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ from mixed cathode materials of lithium-ion batteries », *Green energy & environment*, vol. 2, n° 1, p. 42-50, 2017, doi: 10.1016/j.gee.2016.11.010.
- [115] L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Song, et J.-G. Yu, « Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries », *Waste Management*, vol. 64, p. 171-181, juin 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.011.
- [116] Yuliusman, R. Fajaryanto, A. Nurqomariah, et Silvia, « Acid leaching and kinetics study of cobalt recovery from spent lithium-ion batteries with nitric acid », *E3S web of conferences*, vol. 67, p. 3025-, 2018, doi: 10.1051/e3sconf/20186703025.
- [117] R.-C. Wang, Y.-C. Lin, et S.-H. Wu, « A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries », *Hydrometallurgy*, vol. 99, n° 3-4, p. 194-201, nov. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.08.005.
- [118] S. P. Barik, G. Prabakaran, et L. Kumar, « Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study », *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, p. 37-43, mars 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.095.
- [119] J. Li et al., « Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material », *Hydrometallurgy*, vol. 99, n° 1-2, p. 7-12, oct. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.05.018.

- [120] S. Dhiman et B. Gupta, « Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation », *Journal of Cleaner Production*, vol. 225, p. 820-832, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.004.
- [121] L. Zhuang, C. Sun, T. Zhou, H. Li, et A. Dai, « Recovery of valuable metals from LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant », *Waste Management*, vol. 85, p. 175-185, févr. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2018.12.034.
- [122] X. Xiao et al., « Ultrasound-assisted extraction of metals from Lithium-ion batteries using natural organic acids », *Green Chem.*, sept. 2021, doi: 10.1039/D1GC02693C.
- [123] M. Joulié, « Mécanisme de dissolution de matériaux actifs d'électrodes de type LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ d'accumulateurs Li-ion en vue de leur recyclage », Thèse de doctorat, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2015. Consulté le: 31 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015ENCM0011>
- [124] A. Mohanty et N. Devi, « A Review on Green Method of Extraction and Recovery of Energy Critical Element Cobalt from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) », *Mineral processing and extractive metallurgy review*, vol. ahead-of-print, n° ahead-of-print, p. 1-12, doi: 10.1080/08827508.2021.2017925.
- [125] J.-W. Choi, J. Kim, S.-K. Kim, et Y.-S. Yun, « Simple, green organic acid-based hydrometallurgy for waste-to-energy storage devices: Recovery of NiMnCo₂O₄ as an electrode material for pseudocapacitor from spent LiNiMnCoO₂ batteries », *Journal of hazardous materials*, vol. 424, p. 127481-127481, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127481.
- [126] F. G. Seeley et D. J. Crouse, « Extraction of Metals from Chloride Solutions and Amines. », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 11, n° 3, p. 424-429, juill. 1966, doi: 10.1021/je60030a043.
- [127] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, et D. Orac, « Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach », *Hydrometallurgy*, vol. 163, p. 9-17, août 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.03.007.
- [128] H. Arai et Y. Sakurai, « Characteristics of Li_xNiO₂ obtained by chemical delithiation », *Journal of power sources*, vol. 81-82, p. 401-405, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00115-9.
- [129] A. Basch, L. De Campo, J. H. Albering, et J. W. White, « Chemical delithiation and exfoliation of Li_xCoO₂ », *Journal of solid state chemistry*, vol. 220, p. 102-110, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.08.011.
- [130] V. Houzelot, B. Ranc, B. Laubie, et M.-O. Simonnot, « Agromining of hyperaccumulator biomass: Study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from Alyssum murale ashes by sulfuric acid », *Chemical engineering research & design*, vol. 129, p. 1-11, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2017.10.030.
- [131] J.-L. Houzelot, « Réacteurs chimiques polyphasés - Couplage réaction/diffusion », *Techniques de l'Ingénieur*, 2000. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42330210-reacteurs-chimiques/download/j4012/reacteurs-chimiques-polyphases.html> (consulté le 2 mars 2022).
- [132] Kn. C. Liddell, « Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation », *Hydrometallurgy*, vol. 79, n° 1, p. 62-68, sept. 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2003.07.011.

- [133] P. C. Jordan, « Determination of Rate Laws », in *Chemical Kinetics and Transport*, P. C. Jordan, Éd. Boston, MA: Springer US, 1979, p. 71-111. doi: 10.1007/978-1-4615-9098-9_4.
- [134] S. Reid, J. Tam, M. Yang, et G. Azimi, « Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pretreatment », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15457-8.
- [135] S. Kumar, V. Chandra Srivastava, S. M. Nanoti, B. R. Nautiyal, et S. Siyaram, « Removal of refractory sulfur and aromatic compounds from straight run gas oil using solvent extraction », *RSC advances*, vol. 4, n° 73, p. 38830-38838, 2014, doi: 10.1039/C4RA05841K.
- [136] B. K. Tait, « Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 », *Hydrometallurgy*, vol. 32, n° 3, p. 365-372, avr. 1993, doi: 10.1016/0304-386X(93)90047-H.
- [137] K. Omelchuk, P. Szczepański, A. Shrotre, M. Haddad, et A. Chagnes, « Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 10, p. 5660-5668, 2017, doi: 10.1039/C6RA21695A.
- [138] K. Omelchuk et A. Chagnes, « New cationic exchangers for the recovery of cobalt(II), nickel(II) and manganese(II) from acidic chloride solutions: Modelling of extraction curves », *Hydrometallurgy*, vol. 180, p. 96-103, sept. 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.07.003.
- [139] H. F. Aly, M. El-Garhy, et S. El-Reefy, « Extraction of iron, cobalt, and manganese from hydrochloric acid with quaternary amine, Aliquat-336 », *Microchemical journal*, vol. 17, n° 4, p. 431-435, 1972, doi: 10.1016/0026-265X(72)90111-7.
- [140] T. Sato, « Extraction of cobalt (II) from hydrochloric acid solutions by long-chain aliphatic amines », *J. Appl. Chem.*, vol. 16, n° 10, p. 305-310, 1966, doi: 10.1002/jctb.5010161007.
- [141] T. C. Lo, M. H. I. Baird, et C. Hanson, *Handbook of solvent extraction*. New York Chichester Brisbane etc: Wiley, 1983.
- [142] M. Filiz, N. A. Sayar, et A. A. Sayar, « Extraction of cobalt(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into alamine 336–m-xylene mixtures », *Hydrometallurgy*, vol. 81, n° 3-4, p. 167-173, mars 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.12.007.
- [143] J. Cheng et al., « Extraction of cobalt by methyltrioctylammonium chloride in nickel containing chloride solution from spent lithium ion batteries », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 39, p. 22729-22739, 2019, doi: 10.1039/C9RA02719J.
- [144] R. Torkaman, M. Asadollahzadeh, M. Torab-Mostaedi, et M. Ghanadi Maragheh, « Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process », *Separation and Purification Technology*, vol. 186, p. 318-325, oct. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.06.023.
- [145] V. N. H. Nguyen et M. S. Lee, « Separation of Co(II), Cu(II), Ni(II) and Mn(II) from synthetic hydrochloric acid leaching solution of spent lithium ion batteries by solvent extraction », *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 56, n° 4, p. 599-610, mai 2020, doi: 10.37190/ppmp/122784.
- [146] C. Hanson, *Recent advances in liquid-liquid extraction*. Oxford New York Toronto [etc: Pergamon Press, 1971.

- [147] E. M. Saoud, « Modélisation de l'extraction du cuivre et du cobalt en milieu chlorure par le chlorure de tri-iso-octylammonium », Thèse de doctorat, Lille 1, 1989. Consulté le: 12 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1989LIL10090>
- [148] L. V. D'yakova et A. G. Kasikov, « Manganese(II) extraction from chloride nickel solutions with the use of trioctylamine », *Russ J Appl Chem*, vol. 86, n° 7, p. 1090-1093, juill. 2013, doi: 10.1134/S1070427213070240.
- [149] Y. Shen, W. Xue, et W. Niu, « Recovery of Co(II) and Ni(II) from Hydrochloric Acid Solution of Alloy Scrap », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, n° 5, p. 1262-1268, 2008, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60214-9.
- [150] G. M. Ritcey et B. H. Lucas, « Some Aspects of the extraction of metal from acidic solutions by Kelex 100. », *CIM Bulletin*, vol. 66, n° 742, p. 87, 1974.
- [151] « 64742-47-8 - Kerosene, low odor - Kerosine - L14479 - Alfa Aesar ». <https://www.alfa.com/fr/catalog/L14479/> (consulté le 12 avril 2022).
- [152] « 108-88-3 - Toluene, 99% - Methylbenzene - L10967 - Alfa Aesar ». <https://www.alfa.com/fr/catalog/L10967/> (consulté le 12 avril 2022).
- [153] « m-Xylene 98% | Sigma-Aldrich ». <http://www.sigmaaldrich.com/> (consulté le 12 avril 2022).
- [154] Z. Zhu, P. Yoko, et C. Y. Cheng, « Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101 », *Hydrometallurgy*, vol. 169, p. 213-218, mai 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.02.002.
- [155] A. H. Zeltmann, N. A. Matwiyoff, et L. O. Morgan, « Nuclear magnetic resonance of oxygen-17 and chlorine-35 in aqueous hydrochloric acid solutions of cobalt(II). II. Relaxation and chemical exchange », *Journal of physical chemistry (1952)*, vol. 73, n° 8, p. 2689-2696, 1969, doi: 10.1021/j100842a039.
- [156] S. Collet, A. Chagnes, B. Courtaud, J. Thiry, et G. Cote, « Solvent extraction of uranium from acidic sulfate media by Alamine® 336: computer simulation and optimization of the flow-sheets », *Journal of chemical technology and biotechnology (1986)*, vol. 84, n° 9, p. 1331-1337, 2009, doi: 10.1002/jctb.2184.
- [157] M. J. D. Powell, « An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives », *The Computer Journal*, vol. 7, n° 2, p. 155-162, janv. 1964, doi: 10.1093/comjnl/7.2.155.
- [158] S. Virolainen, T. Wesselborg, A. Kaukinen, et T. Sainio, « Removal of iron, aluminium, manganese and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange », *Hydrometallurgy*, vol. 202, p. 105602, juin 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105602.
- [159] W. Zhang, P. Singh, et D. Muir, « Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel », *Hydrometallurgy*, vol. 63, n° 2, p. 127-135, 2002, doi: 10.1016/S0304-386X(01)00205-5.
- [160] R. W. Gibson et N. Rice, A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites. 1997.
- [161] L. Y. Wang et M. S. Lee, « Separation of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with Cyanex 301 », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 166, p. 45-52, sept. 2017, doi: 10.1016/j.minpro.2017.07.004.
- [162] K. Wieszczycka et W. Tomczyk, « Degradation of organothiophosphorous extractant Cyanex 301 », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, n° 2, p. 530-537, août 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.045.
- [163] M. Z. Mubarak et J. Lieberto, « Precipitation of Nickel Hydroxide from Simulated and Atmospheric-leach Solution of Nickel Laterite Ore », *Procedia Earth and Planetary Science*, vol. 6, p. 457-464, janv. 2013, doi: 10.1016/j.proeps.2013.01.060.

- [164] A. Q. Fritz, « CYANEX®936/TAT-Li Process, A new technology for Lithium extraction. », présenté à XV Congreso Internacional Expomin 2018, Santiago de Chile, 2018.
- [165] B. Han, R. Anwar UI Haq, et M. Louhi-Kultanen, « Lithium carbonate precipitation by homogeneous and heterogeneous reactive crystallization », *Hydrometallurgy*, vol. 195, p. 105386-, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105386.
- [166] N. S. Tavaré, *Industrial crystallization: process simulation analysis and design / Narayan S. Tavaré,...* New York London: Plenum Press, 1995.
- [167] F. Puel, S. Veessler, et D. Mangin, « Cristallisation - Aspects théoriques », *Techniques de l'Ingénieur*, 2005. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42332210-operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide/download/j2710/cristallisation.html> (consulté le 8 avril 2022).
- [168] B. Biscans, « Cristallisation en solution - Procédés et types d'appareils », *Techniques de l'Ingénieur*, 2013. <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42665210-production-des-medicaments-industrialisation/download/j2788/cristallisation-en-solution.html> (consulté le 8 avril 2022).
- [169] Y. Ma, M. Svärd, X. Xiao, J. M. Gardner, R. Olsson, et K. Forsberg, « Precipitation and crystallization used in the production of metal salts for Li-ion battery materials: A review », *Metals*, vol. 10, n° 12, p. 1609-, 2020, doi: 10.3390/met10121609.
- [170] F. Van der Ham, M. M. Seckler, et G. J. Witkamp, « Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: the cooled disk column crystallizer », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 43, n° 2, p. 161-167, févr. 2004, doi: 10.1016/S0255-2701(03)00018-7.
- [171] A. E. Lewis et al., « Design of a Eutectic Freeze Crystallization process for multicomponent waste water stream », *Chemical engineering research & design*, vol. 88, n° 9, p. 1290-1296, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2010.01.023.
- [172] M. Hasan, N. Rotich, M. John, et M. Louhi-Kultanen, « Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization », *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, vol. 326, p. 192-200, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.136.
- [173] D. G. Randall, J. Nathoo, et A. E. Lewis, « A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization—Approaching a zero waste process », *Desalination*, vol. 266, n° 1, p. 256-262, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2010.08.034.
- [174] Y. Ma et al., « Eutectic freeze crystallization for recovery of NiSO₄ and CoSO₄ hydrates from sulfate solutions », *Separation and Purification Technology*, vol. 286, p. 120308-, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120308.
- [175] K. Korkmaz, M. Alemrajabi, Å. C. Rasmuson, et K. M. Forsberg, « Separation of valuable elements from NiMH battery leach liquor via antisolvent precipitation », *Separation and purification technology*, vol. 234, p. 115812-, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115812.
- [176] S. Aktas, D. J. Fray, O. Burheim, J. Fenstad, et E. Açma, « Recovery of metallic values from spent Li ion secondary batteries », *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 115, n° 2, p. 95-100, juin 2006, doi: 10.1179/174328506X109040.
- [177] G. A. Moldoveanu et G. P. Demopoulos, « Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media », *Journal of chemical technology and biotechnology (1986)*, vol. 90, n° 4, p. 686-692, 2015, doi: 10.1002/jctb.4355.
- [178] P. Meshram, A. Mishra, Abhilash, et R. Sahu, « Environmental impact of spent lithium ion batteries and green recycling perspectives by organic acids – A review »,

- Chemosphere, vol. 242, p. 125291, mars 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125291.
- [179] D. Pant et T. Dolker, « Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries », Waste management (Elmsford), vol. 60, p. 689-695, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.039.
- [180] T. Punt, G. Akdogan, S. Bradshaw, et P. van Wyk, « Development of a novel solvent extraction process using citric acid for lithium-ion battery recycling », Minerals engineering, vol. 173, p. 107204-, 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2021.107204.
- [181] E. G. Okonkwo, G. Wheatley, et Y. He, « The role of organic compounds in the recovery of valuable metals from primary and secondary sources: a mini-review », Resources, conservation and recycling, vol. 174, p. 105813-, 2021, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105813.
- [182] M. Mohsen-Nia, H. Amiri, et B. Jazi, « Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study », Journal of solution chemistry, vol. 39, n° 5, p. 701-708, 2010, doi: 10.1007/s10953-010-9538-5.
- [183] K. V. Nefedova, V. D. Zhuravlev, Sh. M. Khaliullin, A. P. Tyutyunnik, et L. Yu. Buldakova, « Study of the Composition of a Precipitate Formed from Solutions for the Synthesis of Cathodic Materials Containing Manganese and Citric Acid », Theor Found Chem Eng, vol. 55, n° 1, p. 117-122, janv. 2021, doi: 10.1134/S0040579521010115.
- [184] C. Bohlender, M. Kahnes, R. Müller, et J. Töpfer, « Phase formation, magnetic properties, and phase stability in reducing atmosphere of M-type strontium hexaferrite nanoparticles synthesized via a modified citrate process », Journal of Materials Science, vol. 54, janv. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-2916-x.
- [185] M. Lackner, Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials. Bentham Science Publ., 2010. Consulté le: 27 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://www.academia.edu/17773085/Combustion_Synthesis_Novel_Routes_to_Novel_Materials
- [186] H. S. Demirel, M. Svärd, D. Uysal, Ö. M. Doğan, B. Z. Uysal, et K. Forsberg, « Antisolvent crystallization of battery grade nickel sulphate hydrate in the processing of lateritic ores », Separation and purification technology, vol. 286, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120473.
- [187] P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, et P. E. Tsakiridis, « Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent », Minerals engineering, vol. 19, n° 11, p. 1204-1211, 2006, doi: 10.1016/j.mineng.2005.11.006.
- [188] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, V. Papaefthymiou, N. Moon, et A. Salifoglou, « Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of the First Mononuclear, Water Soluble Iron–Citrate Complex, (NH₄)₅Fe(C₆H₄O₇)₂·2H₂O », J. Am. Chem. Soc., vol. 120, p. 13266-13267, 1998, doi: DOI: 10.1021/ja9807035.
- [189] W. Gao et al., « Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries », Waste management (Elmsford), vol. 75, p. 477-485, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.02.023.
- [190] R. Golmohammadzadeh, F. Faraji, et F. Rashchi, « Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review », Resources, Conservation and Recycling, vol. 136, p. 418-435, sept. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.04.024.

Références bibliographiques

- [191] L. Li et al., « Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process », *Journal of Power Sources*, vol. 262, p. 380-385, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.013.
- [192] Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, et S. W. Ng, « Δ -Aqua-S-citrato(2-)-manganese(II) », *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, vol. 59, n° 6, p. m310-m312, 2003, doi: 10.1107/S1600536803009383.

Résumé de la thèse

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le recyclage des électrodes positives de type NMC contenues dans les batteries lithium-ion usagées

Le stockage électrochimique de l'énergie est central pour la transition énergétique. Les batteries lithium-ion sont une des technologies privilégiées actuellement pour stocker l'énergie et la restituer réversiblement pour le véhicule électrique et de nombreuses autres applications. Dans le cadre de l'économie circulaire, ces batteries en fin de vie doivent être recyclées. L'hydrométallurgie est une des voies envisagées pour traiter les batteries et produire des matières premières pouvant être réutilisées pour fabriquer de nouvelles batteries. C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'est concentré sur le développement d'un procédé hydrométallurgique pour recycler des matériaux d'électrodes positives de type NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) des batteries Li-ion. Après une présentation détaillée du contexte et des technologies de recyclages des batteries lithium-ion dans le premier chapitre du manuscrit, le deuxième chapitre concerne le développement de la première étape d'un procédé hydrométallurgique : la lixiviation. Dans ce cette partie, nous nous sommes attachés à comprendre les mécanismes de lixiviation de plusieurs types de NMC par l'acide chlorhydrique. Un nouveau mécanisme a ainsi pu être proposé. Il suggère que la réaction a lieu en deux étapes : une transformation de phase rapide conduisant à la formation d'une nouvelle phase déficiente en lithium suivie de la dissolution de cette nouvelle phase. Les cinétiques de lixiviation ont été décrites avec succès par plusieurs modèles cinétiques semi-empiriques. Les données expérimentales nous ont également permis de trouver les conditions opératoires optimales permettant de lixivier efficacement différents matériaux d'électrodes positives de type NMC par l'acide chlorhydrique à 4 mol L^{-1} . Le travail réalisé dans le troisième chapitre nous a permis de proposer un schéma de procédés reposant essentiellement sur des étapes d'extraction liquide-liquide et de précipitation pour extraire les métaux contenus dans le jus de lixiviation. Le cobalt(II) dissous dans de l'acide chlorhydrique à 7 mol L^{-1} peut être extrait à température ambiante par $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ d'Alamine® 336 dilué dans un kérosène modifié par du 1-dodécaneol avec un rapport des volumes des phases O/A = 2 à l'aide de quatre mélangeurs-décanteurs, puis désextrait par une solution de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique. Le manganèse(II) peut être extrait à température ambiante par $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ d'Alamine® 336 dilué dans le kérosène également modifié par du 1-dodécaneol à un rapport des volumes des phases O/A = 2 à l'aide de deux mélangeurs-décanteurs, puis désextrait par une solution de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique. Le nickel(II) a été précipité à pH 8 sans co-précipitation du lithium, ce qui permet de récupérer à la fin du procédé une solution contenant du lithium qui peut être précipitée en carbonate de lithium. Enfin, le dernier chapitre de cette thèse a cherché à évaluer l'intérêt potentiel de la précipitation par anti-solvant pour son intégration dans un procédé de recyclage de batteries lithium-ion. Il s'avère que la précipitation par anti-solvant à l'aide d'éthanol ou d'acétone ne peut pas être appliquée pour précipiter le cobalt(II), le nickel(II), le manganèse(II) ou le lithium(I) en milieux chlorure. Par contre, ces éléments métalliques, à l'exception du lithium(I) peuvent être précipités lorsque la dissolution des électrodes de type NMC a été préalablement réalisée dans l'acide citrique. Après l'ajout de deux volumes d'acétone à un volume de jus de lixiviation obtenu par dissolution de NMC111 dans $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ acide citrique à $S/L = 20 \text{ g/L}$, 99 % de manganèse, 98 % de cobalt et 87 % de nickel en masse ont été récupérés sous forme solide après 120 heures alors que le lithium est resté en solution. Ce procédé ouvre la voie à la séparation du manganèse(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par rapport au lithium(I). Le précipité peut être calciné à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure pour produire des oxydes métalliques mixtes.

Mots clés : Batterie lithium-ion, recyclage, hydrométallurgie, lixiviation, extraction, précipitation

The development of a hydrometallurgical process for the recycling of NMC type electrodes contained in used lithium-ion batteries

Electrochemical energy storage is essential for energy transition. Currently, Lithium-ion batteries are one of the successful technologies to store and release energy reversibly for electric vehicles and many other applications. As a part of the circular economy, the spent lithium-ion batteries must be recycled. Hydrometallurgy is one of the solutions to process batteries and produce raw materials that can be reused to make new batteries. In this context, this PhD thesis focused on the development of a hydrometallurgical process for recycling NMC cathodic materials ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) contained in spent Li-ion batteries. After a detailed presentation of the context and the recycling technologies of lithium-ion batteries in the first chapter of the manuscript, the second chapter concerns the development of the first step of a hydrometallurgical process, i.e. the leaching operation. This part addresses the comprehension of the mechanisms of NMC leaching in hydrochloric acid. A new mechanism was proposed, which suggests that the reaction takes place in two steps: a fast phase transformation leading to the formation of a new lithium-deficient phase followed by the dissolution of this new phase which is the limiting step. Leaching kinetics have been successfully described by several semi-empirical kinetic models. The experimental data can be used to find optimal experimental conditions to efficiently leach NMC cathode materials in 4 mol L^{-1} hydrochloric acid. In the third chapter, a new flowsheet implementing solvent extraction and precipitation stages was designed based on the results found in the second chapter. It was shown that cobalt(II) could be extracted at room temperature from 7 mol L^{-1} hydrochloric acid by using 0.4 mol L^{-1} Alamine® 336 diluted in kerosene modified by 1-dodecanol at a phase volume ratio $O/A = 2$ by means of four mixer settlers. Afterwards, cobalt(II) was stripped by 0.1 mol L^{-1} hydrochloric acid. In a second step, manganese(II) could be extracted at room temperature by 0.7 mol L^{-1} Alamine® 336 diluted in kerosene modified by 1-dodecanol at a phase volume ratio $O/A = 2$ by means of two mixer settlers. Nickel(II) was precipitated at pH 8 without lithium co-precipitation. In the last chapter, the potentialities of antisolvent precipitation and its implementation into a lithium-ion battery recycling process was assayed. It turns out that antisolvent precipitation using ethanol or acetone cannot be applied to precipitate cobalt(II), nickel(II), manganese(II) or lithium(I) in acidic chloride media. Conversely, it was possible to precipitate all of the metals except for lithium(I) from a leaching solution produced from NMC dissolution in 1.5 mol L^{-1} citric acid at $S/L = 20 \text{ g/L}$. After mixing two parts of acetone in one part of the leachate, 99 (wt)% of manganese, 98 (wt)% of cobalt and 87 (wt)% of nickel were recovered in the precipitate after 120 hours while the Li remained in solution. This process paves the way for the separation of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) from lithium(I). The precipitate was calcined at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour to produce mixed metal oxides.

Key words : Lithium-ion battery, recycling, hydrométallurgy, leaching, extraction, precipitation