

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par l'ENSCM

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences Chimiques Balard**  
Et de l'unité de recherche **UMR 5257 - ICSM**

Spécialité: **Chimie Séparative Matériaux et Procédés**

Présentée par **Marion Joulié**

**Mécanismes de dissolution  
de matériaux actifs  
d'électrodes de type  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$   
d'accumulateurs Li-ion en  
vue de leur recyclage**

Soutenue le 23 octobre 2015 devant le jury composé de

Catherine BESSADA	CEMHTI Orléans	Rapporteur
Hervé MUHR	LRGP Nancy	Rapporteur
André AYRAL	IEM Montpellier	Président du jury
Florent BOURGEOIS	LGC Toulouse	Examinateur
Frédéric SCHUSTER	CEA Saclay	Examinateur
Daniel MEYER	ICSM Marcoule	Directeur de thèse
Richard LAUCOURNET	CEA Grenoble	Co-encadrant
Emmanuel BILLY	CEA Grenoble	Co-encadrant



# Remerciements

Je souhaiterais en premier lieu remercier mon directeur de thèse, Daniel Meyer et mes co-encadrants, Richard Laucournet et Emmanuel Billy pour m'avoir fait confiance et m'avoir soutenue tout au long de ces trois années riches d'expérience. Par ailleurs, j'aimerais remercier les personnes ayant accepté de faire partie de mon jury de thèse, Madame Catherine Bessada, Messieurs Hervé Muhr, André Ayrat, Florent Bourgeois et Frédéric Schuster pour juger la qualité de ces travaux.

Je tiens également à remercier l'ensemble des équipes des laboratoires Recyclage et Valorisation de la Matière (LRVM) et Matériaux Avancés et mise en forme (LMA) pour la bonne humeur et l'entente qui a régné au bâtiment E durant ces trois années et pour toute l'aide précieuse que chacun a pu m'apporter.

Je souhaiterais particulièrement remercier Sandrine Barthélémy pour toute l'aide apportée au laboratoire, les conseils et l'écoute, mais également Nathalie Diaferia, Floriant Chapon et Aurélie Humez pour la multitude d'échantillons analysés par ICP-OES. J'exprime mes remerciements à Solène Iruela que j'ai eu la chance d'encadrer pendant ses deux mois de stage IUT.

Un merci également aux thésards et post-doc du bureau 228. Merci à Gaëlla Frajer pour toutes les discussions et fous rires partagés. Merci à Brice Hugonnet pour toutes les petites blagues qui donnent le sourire.

Un grand merci à tous. J'ai eu beaucoup de plaisir à vous connaître, travailler à vos côtés et partager un bout de chemin avec vous. J'ai rencontré des gens exceptionnels, d'une grande gentillesse qui ont rendu ces années de thèse très agréables.

Je remercie Nils Giordano et mes parents pour leur écoute, leurs conseils et leur soutien inconditionnel.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Contexte scientifique</b>	<b>5</b>
1.1 Accumulateurs et batteries . . . . .	6
1.1.1 Définition . . . . .	6
1.1.2 La diversité des types de batteries . . . . .	6
1.1.3 Les batteries Li-ion . . . . .	7
1.2 Le marché des métaux . . . . .	12
1.2.1 Le cobalt . . . . .	12
1.2.2 Le nickel . . . . .	13
1.3 Le recyclage . . . . .	14
1.3.1 Généralités . . . . .	14
1.3.2 Réglementation . . . . .	15
1.3.3 Les acteurs du recyclage des piles et accumulateurs . . . . .	16
1.4 Traitements des batteries Li-ion . . . . .	17
1.4.1 Pyrométallurgie . . . . .	17
1.4.2 Hydrométallurgie . . . . .	18
1.5 Bilan . . . . .	33
<b>2 Caractérisation du matériau actif d'électrode positive de batterie</b>	
<b>Li-ion étudié : le NMC</b>	<b>37</b>
2.1 Caractérisations physiques du matériau . . . . .	38
2.1.1 Distribution granulométrique . . . . .	38
2.1.2 Surface spécifique . . . . .	38
2.1.3 Cristallographie . . . . .	40

2.1.4	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX) . . . . .	42
2.1.5	Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) et analyse dispersive en énergie . . . . .	42
2.2	Caractérisation chimique du matériau . . . . .	44
2.2.1	Stœchiométrie du matériau . . . . .	44
2.2.2	Détermination des degrés d'oxydation des éléments constitutifs du NMC par spectrométrie photoélectronique X (XPS) . . . . .	46
2.3	Bilan . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Étude thermodynamique et cinétique de la dissolution du NMC en milieu acide</b>	<b>53</b>
3.1	Étude thermodynamique de la dissolution du NMC en milieu acide . . . . .	54
3.1.1	Objectifs de l'étude thermodynamique . . . . .	54
3.1.2	Méthode . . . . .	54
3.1.3	Résultats . . . . .	55
3.2	Étude cinétique de la dissolution du NMC : calcul des énergies d'activation et comparaison avec les modèles cinétiques . . . . .	58
3.2.1	Cinétiques de dissolution du NMC dans les acides inorganiques . . . . .	59
3.2.2	Énergies d'activation de la dissolution du NMC . . . . .	62
3.3	Bilan . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Étude mécanistique de la dissolution du NMC en milieu sulfurique</b>	<b>75</b>
4.1	Cinétique de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique . . . . .	76
4.2	Évolution structurale du NMC . . . . .	78
4.2.1	Étude structurale par diffraction des rayons X . . . . .	78
4.2.2	Étude des résidus par microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	80
4.2.3	Imagerie par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) des résidus de dissolution et cartographies EDX . . . . .	82
4.2.4	Caractérisations par spectrométrie photoélectronique X (XPS) . . . . .	84
4.2.5	Interprétations . . . . .	84
4.3	Étude électrochimique de la dissolution au cours de la première phase . . . . .	91
4.3.1	Approche électrochimique : considérations théoriques . . . . .	91
4.3.2	Méthode . . . . .	93

4.3.3	Résultats . . . . .	93
4.4	Rôle de l'oxygène en phase 1 . . . . .	97
4.5	Limitations de la dissolution en phase 1 . . . . .	99
4.5.1	Influence du pH et du potentiel . . . . .	99
4.5.2	Considérations structurales . . . . .	105
4.6	Bilan du mécanisme réactionnel . . . . .	106
4.7	Généralisation du mécanisme de dissolution à d'autres matériaux actifs d'électrodes de batteries Li-ion . . . . .	106
4.7.1	Étude cinétique . . . . .	108
4.7.2	Étude électrochimique . . . . .	112
4.8	Bilan . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Importance des agents réducteurs pour la dissolution du NMC</b>	<b>119</b>
5.1	État de l'art : agents réducteurs . . . . .	120
5.2	Dissolution en milieu très faiblement réducteur . . . . .	122
5.2.1	Plan d'expérience . . . . .	122
5.2.2	Résultats . . . . .	124
5.3	Dissolution dans les milieux fortement réducteurs couramment utilisés	129
5.4	Dissolution en présence des collecteurs de courant en tant qu'agents réducteurs . . . . .	133
5.4.1	Mise en solution totale du matériau grâce au pouvoir réducteur des collecteurs de courant . . . . .	133
5.4.2	Mise en solution sélective du matériau grâce à l'ajout maîtrisé des collecteurs . . . . .	137
5.5	Discussion : comparaison des milieux réducteurs pour une dissolution « verte » et « efficace » . . . . .	140
5.6	Bilan . . . . .	144
	<b>Perspectives</b>	<b>147</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>155</b>
	<b>Annexes</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>État de l'art : séparation par des résines échangeuses d'ions</b>	<b>161</b>
<b>B</b>	<b>État de l'art : séparation par technique électrochimique</b>	<b>163</b>

<b>C</b>	<b>État de l'art : séparation par extraction liquide-liquide</b>	<b>165</b>
<b>D</b>	<b>Certificat d'analyses du NMC lot n°50531</b>	<b>169</b>
<b>E</b>	<b>Bilans matières de l'étape de dissolution en phase 1</b>	<b>171</b>
E.1	Phase 1 : libération d'électrons . . . . .	171
E.1.1	Cas A : $n_{\text{Li}^+} \leq n_{\text{Ni}}$ . . . . .	171
E.1.2	Cas B : $n_{\text{Ni}} < n_{\text{Li}^+} < 2n_{\text{Ni}}$ . . . . .	172
E.1.3	Cas C : $n_{\text{Li}^+} \geq 2n_{\text{Ni}}$ . . . . .	172
E.2	Phase 1 : consommation des électrons libérés . . . . .	173
E.2.1	Cas A : $n_{\text{Li}^+} \leq n_{\text{Ni}}$ . . . . .	173
E.2.2	Cas B : $n_{\text{Ni}} < n_{\text{Li}^+} < 2n_{\text{Ni}}$ . . . . .	173
E.2.3	Cas C : $n_{\text{Li}^+} \geq 2n_{\text{Ni}}$ . . . . .	174
	<b>Résumé</b>	<b>200</b>

# Nomenclature

$\alpha$	Facteur stœchiométrique
$\Delta_r G(x)$	Énergie libre de réaction
$\rho$	Masse volumique du solide
$A$	Surface du solide
$a$	Activité chimique
$C$	Concentration en acide
$C_i$	Concentration interfaciale
$D$	Coefficient de diffusion
$E$	Potentiel électrochimique
$E^0$	Potentiel standard
$E_{App}^0$	Potentiel standard apparent
$E_A$	Énergie d'activation
$E_{déli}$	Potentiel de délithiation
$E_{eq}$	Potentiel d'équilibre
$F$	Constante de Faraday valant 96485 C/mol
$J$	Nombre de molécules de réactif diffusant au temps $t$ à travers la couche formée par le produit P
$k$	Constante de vitesse
$k'$	Constante de vitesse apparente
$k''$	Constante de vitesse apparente

$K_S$	Constante de solubilité
$M$	Masse molaire du solide
$N$	Nombre de moles de solide n'ayant pas réagit au temps t
$n$	Ordre de la réaction
$n_{e^- \text{ consommés}}$	nombre de moles d'électrons consommés par la mise en solution des métaux contenus dans le matériau
$n_{e^- \text{ libérés}}$	nombre de moles d'électrons libérés suite à la délithiation du matériau
$n_{M+DO}$	nombre de moles du métal M (Li, Ni, Mn, Co) au degré d'oxydation DO contenus dans le matériau
$n_{M^{y+}}$	nombre de moles du métal M (Li, Ni, Mn, Co) en solution
$n_M$	nombre de moles du métal M (Li, Ni, Mn, Co) contenus dans le matériau initial
$pK_i$	Constante de complexation
$pK_s$	Produit de solubilité
$R$	Fraction de réactif ayant réagit au temps t (taux de conversion)
$r$	Rayon de la particule
$r_0$	Rayon initial de la particule
$r_1$	Rayon de la particule au temps t
$R_{GP}$	Constante des gaz parfaits valant $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$T$	Température en Kelvin
$W$	Masse de solide au temps t
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
BET	Brunauer, Emmett et Teller
DEEE	Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques
Dmg	Dimethylglyoxime
DRX	Diffraction de rayons X

EDX	Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des photons X
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
ESH	Électrode Standard à Hydrogène
HRTEM	Microscopie Électronique en Transmission à Haute Résolution
ICP-OES	Spectrométrie à torche plasma et spectrométrie d'émission optique
LCO	$\text{LiCoO}_2$
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
LNO	$\text{LiNiO}_2$
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
NMC	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
O/A	Rapport volume de phase organique sur le volume de phase aqueuse
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVdF	Polyfluorure de vinyldène
S/L	Ratio solide / liquide en g/mL
t	Temps
TBP	Tributylphosphate
USD	Dollars américains
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X



# Introduction

Les batteries Li-ion usagées concentrent de nombreuses ressources stratégiques telles que le cobalt et le lithium associés à d'autres matières dangereuses. Elles sont à la fois considérées comme des polluants mais également comme une potentielle source secondaire de matières premières.

Les réglementations à l'échelle nationale et internationale récemment mises en places dans divers pays (Union Européenne, Amérique du Nord, Royaume-Uni) ont pour objectif de favoriser la collecte et de réduire l'impact environnemental des batteries usagées. La directive européenne 2006/66/CE incite notamment les industriels à optimiser le recyclage des accumulateurs en maximisant la récupération des métaux lourds (plomb, cadmium...). Le recyclage des batteries a également un intérêt économique, stratégique, environnemental et sociétal (santé et sécurité). Le défi général que pose le développement des nouvelles technologies est leur recyclage dans le but de limiter leur impact sur l'environnement.

Dans le cas des accumulateurs au plomb, l'objectif européen de 65% de rendement est dépassé. En effet, leur rendement de recyclage dépasse les 70% avec une récupération totale du plomb. Pour ce qui est des accumulateurs nickel/cadmium l'objectif européen (75%) est également respecté avec un rendement de recyclage de 79% et une récupération complète du cadmium. Dans le cas des batteries Li-ion, l'objectif fixé par les autorités est de 50% [1].

La pyrométallurgie ainsi que l'hydrométallurgie sont les deux approches conventionnelles pour traiter de tels déchets. En ce qui concerne le recyclage des batteries Li-ion, la première voie est déjà développée à l'échelle industrielle pour la récupération des métaux de valeur issus des batteries Li-ion usagées. Cette technique permet de traiter de grandes quantités de batteries usagées (capacité annuelle de traitement de 300 tonnes de batteries Li-ion usagées) [2]. En revanche, ce type de procédé implique la perte de matière (emballage, matériau de l'électrode négative), l'émission de gaz toxiques (HF provenant de l'électrolyte) et de poussières. Ils sont également très

énergivores et nécessitent d'importants investissements pour les infrastructures. De plus, les alliages obtenus par une telle technique nécessitent l'utilisation d'étapes hydrométallurgiques pour les raffiner (sous forme de sels, d'hydroxydes ou de métaux). La voie hydrométallurgique représente une alternative pour convertir les batteries Li-ion usagées en métaux purs ou sels de métaux avec un faible besoin en énergie et peut permettre d'augmenter la fraction récupérable des matériaux.

Actuellement, les recherches pour traiter les batteries usagées se concentrent principalement sur les conditions de lixiviation des matériaux actifs d'électrodes positives, tels que  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA),  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) ou  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LMNO) [3–12]. La diversité des systèmes à traiter via un seul et même procédé constitue un premier verrou technologique important indispensable à lever pour permettre le développement de la voie hydrométallurgique pour le recyclage des batteries Li-ion à l'échelle industrielle.

De plus, la présence de métaux de transition sous forme d'oxydes confère à ces matériaux d'électrodes une haute stabilité chimique vis-à-vis de la dissolution. Par conséquent, leur mise en solution requiert l'emploi conjugué de solutions acides, d'énergie thermique et d'un réducteur convenablement choisi. Ces études témoignent de l'efficacité de ce type de procédé pour la récupération des métaux de valeur. Néanmoins, le coût généré par de tels procédés n'est pas des moindre. Ce point constitue un second verrou qu'il est nécessaire de lever pour rendre rentables les procédés hydrométallurgiques.

La compréhension des mécanismes chimiques régissant la dissolution des matériaux actifs de batteries Li-ion est indispensable à l'optimisation de tels procédés et la levée des verrous précédemment cités. Malgré l'étendue de la littérature sur le sujet, la méconnaissance des mécanismes se produisant au cours de cette première étape du procédé hydrométallurgique demeure un verrou scientifique majeur.

Ce travail de thèse a ainsi pour objectifs :

- la compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu lors de la dissolution des matériaux actifs d'électrodes positives de batteries Li-ion ;
- la proposition de conditions de dissolution optimales d'un point de vue économique et environnemental intégrant les éléments de compréhension apportés.

Après avoir défini les termes d'accumulateur et de batterie, le premier chapitre présente le contexte économique basé sur le marché des métaux de valeurs contenus dans ces dispositifs. Le recyclage est ensuite abordé en précisant notamment le contexte réglementaire dans lequel il s'inscrit et les acteurs majeurs du secteur du

recyclage des batteries. Enfin, l'état de l'art des traitements de batteries présente les deux grandes voies envisagées.

Le second chapitre présente le  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC), matériau utilisé pour notre étude au travers de diverses caractérisations physico-chimiques.

Le troisième chapitre expose l'étude thermodynamique qui a été menée permettant de prédire le comportement du matériau lors de sa lixiviation. L'étude cinétique qui suit permet de préciser le comportement du NMC et de déterminer le phénomène contrôlant la vitesse de dissolution.

Le quatrième chapitre aborde l'étude mécanistique menée sur la dissolution du NMC dans l'acide sulfurique. Le suivi de l'évolution structurale du matériau lixivié ainsi que son comportement électrochimique permettent d'identifier les mécanismes chimiques mis en jeu au cours de la dissolution du matériau de batterie étudié et de mettre en évidence les limitations de telles réactions. Ce chapitre se conclut par une généralisation du mécanisme à d'autres matériaux actifs de batteries Li-ion couramment rencontrés, à savoir  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO),  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) et  $\text{LiFePO}_4$  (LFP).

Le cinquième chapitre témoigne de l'importance des agents réducteurs pour une dissolution efficace et maîtrisée des matériaux actifs d'électrodes positives de batteries Li-ion. Il vise à évaluer et à comparer le pouvoir réducteur des collecteurs de courant métalliques vis-à-vis des réducteurs usuels utilisés pour dissoudre ces matériaux.

Une dernière partie permet d'émettre des perspectives quant à la séparation des éléments mis en solution par précipitation.



# Chapitre 1

## Contexte scientifique

La première partie de ce chapitre définit les termes accumulateur et batterie, décrit le principe de fonctionnement des batteries de type Li-ion et fait un état de l'art des matériaux actifs d'électrodes positives les plus couramment rencontrés.

La seconde partie décrit le marché des métaux, et notamment des métaux de plus grande valeur retrouvés dans les matériaux actifs de batteries Li-ion, à savoir cobalt et nickel.

La troisième partie traite du recyclage en donnant une définition générale et fait état de la réglementation en vigueur dans le monde et plus particulièrement en Union Européenne et en France sur le recyclage des accumulateurs. Dans cette partie, il est également fait état des acteurs du recyclage, principalement en France.

La quatrième partie est consacrée à l'état de l'art des techniques de recyclage des batteries actuellement développées. Nous verrons qu'il existe deux grandes voies, la voie pyrométallurgique ainsi que la voie hydrométallurgique dont les principes et les conditions de fonctionnement décrites dans la littérature seront détaillés.

## 1.1 Accumulateurs et batteries

### 1.1.1 Définition

Un accumulateur est un système physicochimique capable de convertir de manière réversible l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydoréduction. L'énergie électrique fournie au système est stockée lorsque celui-ci se trouve en mode accumulateur, puis cette énergie est restituée lorsqu'il fonctionne en mode générateur. En général, plusieurs accumulateurs sont associés pour constituer une batterie [13].

### 1.1.2 La diversité des types de batteries

Plusieurs types d'accumulateurs sont actuellement sur le marché. Les caractéristiques importantes des batteries rechargeables sont ses performances énergétiques, sa durée de vie, sa sûreté ainsi que son prix. Le système le plus ancien est celui au plomb. Il s'agit d'un système économique, néanmoins ses performances énergétiques (30-50 Wh/kg) ainsi que sa durée de vie (200-300 cycles) demeurent relativement faibles. Il existe également des batteries nickel-cadmium qui sont très bien connues. Ces systèmes sont généralement utilisés dans des applications nécessitant une longue durée de vie comme les équipements médicaux d'urgence, les caméras professionnelles ou encore dans les radios bidirectionnelles. Néanmoins, en raison de préoccupations environnementales, ces systèmes tendent à être remplacés par d'autres chimies. Un exemple de remplacement sont les accumulateurs nickel-métal-hydrures qui possèdent une densité d'énergie élevée et contenant peu de métaux toxiques. Ces systèmes sont principalement utilisés dans les satellites. Enfin, le système le plus prometteur à ce jour sont les batteries de type lithium-ion, technologie utilisée notamment dans les véhicules hybrides et électriques. Le fort intérêt de cette technologie réside dans ses performances énergétiques (densité d'énergie élevée), sa cyclabilité élevée, son potentiel de travail élevé et sa faible propension à l'auto-décharge. En revanche, il s'agit de systèmes plus coûteux que ceux précédemment cités et qui nécessitent l'ajout de protections du circuit pour des raisons de sûreté. La famille des batteries Li-ion est divisée en plusieurs types de batteries, définis le plus souvent par le matériau de l'électrode positive [14].

### 1.1.3 Les batteries Li-ion

#### Constitution

Les accumulateurs Li-ion sont constitués de trois éléments principaux :

- une électrode positive : elle-même composée d'une feuille généralement d'aluminium métal jouant le rôle de collecteur de courant sur laquelle est déposé le matériau actif de l'électrode dans lequel vient s'insérer et se désinsérer le lithium ;
- une électrode négative : également composée d'un collecteur de courant sous forme d'une feuille généralement en cuivre recouverte le plus souvent de graphite, dans lequel s'intercalent et se désintercalent les ions  $\text{Li}^+$  ;
- un électrolyte : situé entre les deux électrodes et servant au transport des ions lithium entre les électrodes lors des cycles de charge et de décharge de l'accumulateur. Cet électrolyte peut être sous forme liquide, d'un gel ou sous la forme d'un polymère solide. Les électrolytes liquides sont généralement des solutions à base de sels de lithium telles que  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  ou  $\text{LiClO}_4$  dissous dans des solvants organiques comme l'éthylène carbonate, le diméthylcarbonate ou encore le diéthylcarbonate. Le mélange des solvants permet d'améliorer les performances en augmentant la conductivité du système. Le sel le plus couramment employé est le  $\text{LiPF}_6$  [14].

Les électrodes sont isolées par un séparateur, qui est un isolant électrique non-conducteur. Il joue néanmoins le rôle de catalyseur en promouvant le mouvement des ions lithium entre les deux électrodes lors des cycles de charge et décharge [14]. La figure 1.1 schématise la constitution d'une batterie cylindrique.

#### Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion repose sur des réactions d'oxydoréduction se produisant simultanément aux deux électrodes de la batterie : l'électrode positive (électrode de haut potentiel) et l'électrode négative (électrode de bas potentiel).

Les matériaux d'électrodes sont généralement des matériaux d'insertion (lamellaire ou spinelle) dont la caractéristique principale est de pouvoir intercaler ou désintercaler les ions  $\text{Li}^+$  de manière réversible. Au cours des cycles de charge et de décharge, les ions  $\text{Li}^+$  sont échangés entre les deux électrodes du système à travers un électrolyte

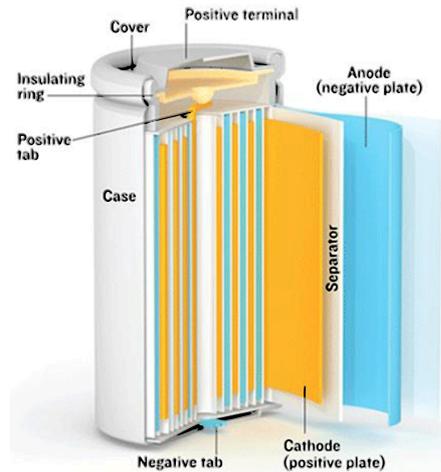


FIGURE 1.1 – Schéma d'une batterie Li-ion de géométrie cylindrique [14]

(généralement organique) jouant le rôle de conducteur ionique. Les électrons quant à eux, sont transportés par le circuit électrique externe de la batterie pour garantir la conservation de charge des électrodes.

En mode générateur, les réactions d'oxydoréduction aux électrodes sont spontanées. Comme représenté sur la figure 1.2, les ions  $\text{Li}^+$  sont désinsérés de l'électrode négative et diffusent à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive où ils viennent s'insérer. Simultanément, des électrons produits à l'électrode négative transitent au travers du circuit électrique vers l'électrode positive. Cela conduit donc à une oxydation de l'électrode négative (anode) et à une réduction de l'électrode positive (cathode), produisant ainsi un courant électrique.

En mode accumulateur, une énergie extérieure est fournie au système via un générateur de courant afin d'inverser les réactions précédentes et de stocker cette énergie sous forme d'énergie chimique. Dans ce cas, l'électrode négative et l'électrode positive deviennent respectivement, la cathode et l'anode [15].

Dans la suite de l'exposé, le système sera considéré en mode générateur. Ainsi, les termes cathode et anode seront utilisés pour distinguer respectivement l'électrode positive et l'électrode négative du système.

## Les matériaux

Il existe différents types de batteries dites Li-ion. Ces batteries diffèrent principalement par le matériau de l'électrode positive. Néanmoins de nouveaux matériaux

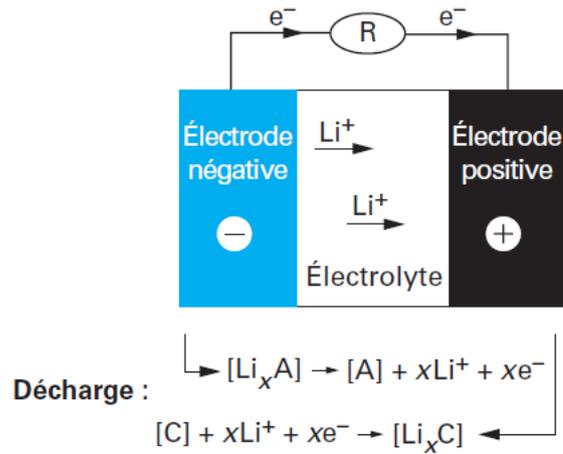
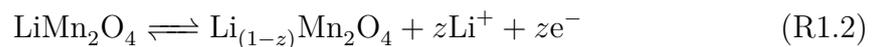
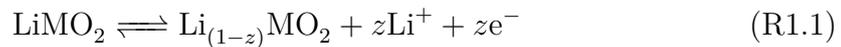


FIGURE 1.2 – Schéma de fonctionnement d’une batterie Li-ion en décharge et réactions d’oxydoréduction intervenant aux deux électrodes [15]

pour l’électrode négative sont en train de faire leur apparition afin de modifier ou de remplacer le graphite usuellement employé jusqu’ici [14].

L’usage est de distinguer les matériaux de cathode dits « basse tension » (2,2-3,2 V) de ceux dits « haute tension » (4 V). Les premiers sont en général utilisés dans les systèmes dits lithium primaire (non rechargeables) à anode de lithium métallique, tandis que les seconds interviennent généralement dans les systèmes à anode de carbone lithié. Les matériaux de batteries qui sont étudiés ont pour contre-électrode une électrode en graphite. Ainsi, nous ne détaillerons que les matériaux de cathode dits « haute tension ».

Les matériaux de cathode « haute tension » les plus couramment utilisés sont des oxydes de métaux de transition lithiés, plus particulièrement  $LiCoO_2$  (LCO),  $LiNiO_2$  (LNO) et  $LiMn_2O_4$  (LMO). Le processus d’insertion-désinsertion de l’ion lithium au sein de chacun des trois oxydes est décrit par l’une des relations R1.1 ou R1.2, avec M étant du nickel ou du cobalt.



Ces oxydes diffèrent par leur structure.  $LiCoO_2$  et  $LiNiO_2$  se caractérisent par une structure de type lamellaire. Il s’agit d’un empilement de couches d’oxydes de

TABLE 1.1 – Caractéristiques des principales électrodes positives de batteries Li-ion

Matériau	Tension (V)	Énergie (Wh/kg)	Cycles	Structure	Géométrie
LCO	3,6	150 - 200	500 - 1000	Lamellaire	2D
LMO	3,7	100 - 150	300 - 700	Spinelle	3D
NCA	3,6	200 - 260	500	Lamellaire	2D
NMC	3,6 - 3,7	150 - 220	1000 - 2000	Lamellaire	2D

métaux de transition munies d'espaces interstitiels à deux dimensions dans lesquels viennent se loger les ions lithium, tandis que celle de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est de type spinelle, munie d'espaces tridimensionnels dans lesquels les ions  $\text{Li}^+$  s'insèrent. Les principales caractéristiques des électrodes positives de batteries Li-ion sont résumées dans le tableau 1.1.

L'oxyde de cobalt  $\text{LiCoO}_2$  possède une valeur élevée de potentiel de travail (3,6 V) ainsi qu'une valeur honorable de la capacité (150-200 Wh/kg). De plus, dans le cas de l'oxyde de nickel  $\text{LiNiO}_2$ , des ions  $\text{Ni}^{2+}$  se logent dans les sites de la structure lamellaire destinés aux ions  $\text{Li}^+$ , engendrant une distorsion de celle-ci et perturbant les processus d'insertion-désinsertion du lithium. C'est pourquoi, dans un premier temps, les accumulateurs Li-ion présents dans les dispositifs nomades sont équipés d'électrodes positives à base de  $\text{LiCoO}_2$ , malgré de notables inconvénients dont le prix (29800 USD/tonne au 22 avril 2015 contre 12625 USD/tonne pour le nickel [16]), la toxicité et des problèmes de stabilité engendrant un emballement thermique. L'importance de ce marché a conféré à ce système un caractère de standard.

Néanmoins, dans le cas de plus gros systèmes la prédominance des systèmes à électrode positive à base de cobalt ne peut être conservée. En effet, le caractère élevé du prix de ce métal de transition ainsi que ses fluctuations empêchent une politique de développement industriel et commercial d'envergure. Les laboratoires de recherche se sont donc tournés vers les oxydes de manganèse et de nickel pour substituer le cobalt.

L'oxyde de manganèse lithié  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apparaît, à priori, comme un bon candidat, en termes de coût. Cependant, on note une faible durée de vie des cellules qui le mettent en œuvre (300-700 cycles). Cette cyclabilité médiocre est due à la solubilité de l'oxyde de manganèse dans l'électrolyte. En effet, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  se dismutent en ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Or les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont solubles dans l'électrolyte, ce qui a pour effet d'altérer la stabilité de la couche passivante par réduction des ions

manganèse au niveau du carbone de l'électrode négative. Ce phénomène, catalysé par la température, n'est pas immédiat et peut être toléré sur de petits systèmes destinés aux dispositifs nomades. Il n'en est pas de même pour de gros systèmes où les exigences en matière de performances, notamment en température et durée de vie sont bien plus élevées.

En ce qui concerne l'oxyde de nickel lithié  $\text{LiNiO}_2$ , dont les problèmes sont liés à la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ , il est apparu qu'en substituant une partie du nickel (environ 20 %) par du cobalt le taux de présence de cet ion est fortement diminué. De plus, l'aluminium s'est révélé être un additif efficace. L'oxyde de nickel à l'état totalement oxydé (sans lithium inséré) est thermiquement peu stable et a tendance à se décomposer à des températures peu élevées en  $\text{NiO}$  et dioxygène. Les ions aluminium repoussent ce risque de décomposition au-delà de 100 °C. Ils engendrent en outre, une meilleure stabilité à l'état chargé ou partiellement surchargé, vis-à-vis de l'électrolyte. La cinétique de décomposition plus lente rend l'emballement thermique plus difficile. Autre avantage, les composés Ni/Co/Al présentent une bonne stabilité structurale en cyclage, la structure étant voisine de celle de  $\text{LiCoO}_2$ . On est donc parvenu à des matériaux de formule générale  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  (NCA) [17].

D'après le tableau 1.1, on constate que deux structures sont privilégiées pour ce type de matériau, les structures de type lamellaire dans lesquelles le lithium s'insère et se désinsère selon une géométrie en deux dimensions, et les structures de type spinelle faisant intervenir une géométrie à trois dimensions. Enfin, nous avons pu voir que les métaux les plus couramment rencontrés dans ces matériaux sont des métaux de transition, cobalt, nickel et manganèse.

Désormais, les fabricants de batteries Li-ion se concentrent sur des électrodes positives à base de nickel, manganèse et cobalt (NMC). Le secret du NMC réside dans l'association du nickel et du manganèse. En effet, le nickel est connu pour sa densité d'énergie élevée mais également pour sa faible stabilité. Le manganèse quant à lui a la propriété de former des structures spinelles minimisant la résistance interne mais offre une faible densité d'énergie. La combinaison de ces deux métaux de transition permet de renforcer les qualités de ceux-ci. Le NMC est un des matériaux de choix pour la constitution des batteries destinées aux véhicules électriques. La stoechiométrie de type un tiers de nickel, un tiers de manganèse et un tiers de cobalt,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  offre un mélange unique permettant de diminuer le coût des matières premières en raison d'une teneur réduite en cobalt. Ce matériau possède les métaux de transition les plus couramment rencontrés dans les matériaux d'électrodes

positives de batteries Li-ion et s'avère être un bon candidat pour le marché des véhicules électriques et hybrides. De plus, il dispose d'une structure (lamellaire) et d'une composition en éléments couvrant une large gamme de compositions d'électrodes positives de batteries Li-ion. C'est pourquoi nous l'avons choisi comme matériau modèle.

## 1.2 Le marché des métaux

Les métaux de plus grande valeur contenus dans les matériaux actifs de batteries Li-ion sont le cobalt et le nickel, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés au marché de ces deux métaux. En effet, la valeur du lithium (6000 USD/tonne de carbonate de lithium [14]) et du manganèse (2090 USD/tonne au 28 février 2015 [18]) sont bien moindres.

### 1.2.1 Le cobalt

La répartition de la consommation du cobalt est illustrée sur la figure 1.3. Bien qu'il soit en grande partie utilisé dans les électrodes positives de batteries Li-ion, le cobalt est également utilisé dans l'industrie des aimants permanents (Samarium-Cobalt), dans la constitution des outils de coupe ou encore celle des alliages à haute résistance contenus dans les moteurs à réaction et les turbines à gaz. Ce métal est également utilisé comme pigment dans divers matériaux (verre, porcelaine...).

Le cobalt est un sous-produit des activités minières du nickel et du cuivre. Deux tiers du cobalt produit proviennent de l'industrie du cuivre, un peu moins d'un tiers provient de celle du nickel, le restant provenant des mines de cobalt. Le prix du cobalt est donc directement lié à la demande en cuivre et en nickel. On s'attend à ce que le prix du cobalt s'élève avec l'accroissement de la demande en batteries Li-ion. Le cours du cobalt s'élève à 29800 USD/tonne (22 avril 2015) [16]. En comparaison, une tonne de carbonate de lithium ne coûte que 6000 USD [14].

Une étude de la British Geological Survey de 2014 révèle que 50 % du cobalt est produit par la République Démocratique du Congo. La Chine, le Canada ainsi que l'Australie et la Russie sont également des producteurs importants de cobalt.

A cause de son prix élevé, les fabricants de batteries Li-ion ont cherché à substituer le cobalt par d'autres métaux dont les plus courants sont le nickel et le manganèse.

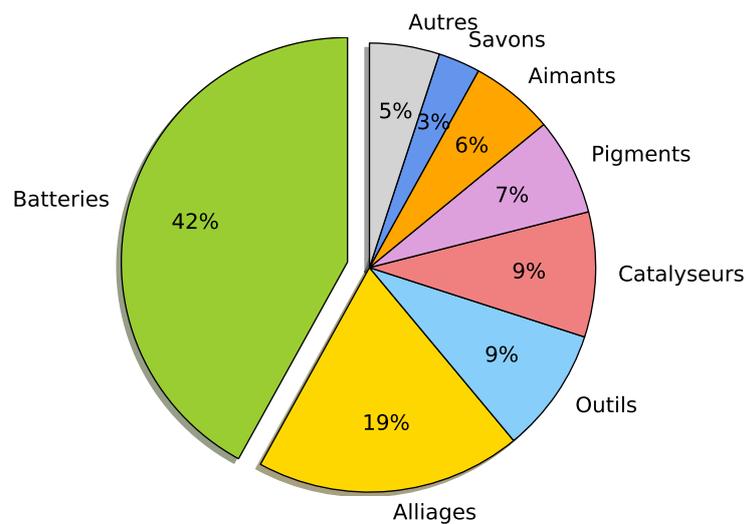


FIGURE 1.3 – Consommation du cobalt [19]

La seconde voie envisagée pour abaisser les coûts de fabrication est le recyclage et la récupération du cobalt contenu dans les batteries.

### 1.2.2 Le nickel

La figure 1.4 représente les domaines d'utilisation du nickel. Il n'est que très peu représenté dans les batteries contrairement au cobalt, seulement 3 % du nickel produit, tous types de batteries confondus. Il est en grande partie utilisé dans les aciers inoxydables et les alliages de nickel [19].

La production de nickel provient des mêmes pays que ceux cités pour le cobalt. Le prix du nickel est certes moins élevé que celui du cobalt mais reste néanmoins non négligeable puisqu'il est de 12625 USD/tonne (22 avril 2015) [16]. Le modèle économique montre que le recyclage du nickel n'est cependant pas rentable à ce jour. Celui-ci est recyclé pour des raisons réglementaires exposées plus loin.

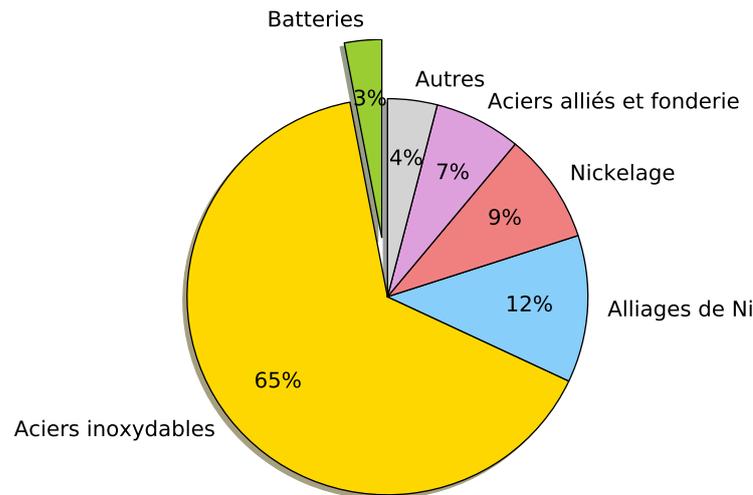


FIGURE 1.4 – Consommation du nickel (2011) [19]

## 1.3 Le recyclage

### 1.3.1 Généralités

D’après la définition donnée par le dictionnaire Larousse [20], le recyclage représente « l’ensemble des techniques ayant pour objectif de récupérer des déchets et de les réintroduire dans le cycle de production dont ils sont issus ». De manière moins restrictive, ils peuvent également être réintroduits dans toute autre chaîne de fabrication. Pour ce faire, la chaîne du recyclage passe par trois étapes :

- la collecte des déchets : la forme la plus répandue est la collecte sélective qui consiste à faire trier la personne qui jette le déchet. Par la suite, les déchets collectés sont pris en charge dans un centre de tri où des opérations mécanisées permettent d’optimiser ce tri.
- la transformation des déchets : une fois triés les déchets sont envoyés dans des usines de transformation pour être intégrés dans la chaîne de transformation qui est spécifique au type de déchet traité. À la sortie de la chaîne ils sont récupérés sous forme de matières premières prêtes à l’emploi.
- la commercialisation : une fois transformées, les matières premières recyclées sont réinjectées dans une chaîne de fabrication de produits neufs qui seront à leur tour commercialisés.

Le recyclage vise deux buts écologiques majeurs, la réduction du volume des déchets et donc de la pollution dont ils seraient responsables ainsi que la préservation des ressources naturelles. Il possède également un intérêt économique non négligeable. En effet, le coût des matières premières recyclées s'avère être moins élevé que celui des matières premières issues de l'extraction minière.

Afin de favoriser un tel mode de consommation, la législation, que ce soit à l'échelle nationale ou européenne impose des règles strictes à toutes les étapes de la chaîne du recyclage, et en particulier dans le domaine du recyclage des piles et accumulateurs. Ainsi, des éco-organismes sont nommés pour organiser la collecte et le traitement de ce type de déchets (entre autres).

### 1.3.2 Réglementation

Il n'existe à ce jour aucune réglementation étendue à l'échelle mondiale. Néanmoins, de nombreux pays sont engagés dans une démarche de recyclage des batteries. En effet, en Amérique du Nord l'industrie du recyclage des batteries a constitué la Rechargeable Battery Recycling Corporation qui a développé un programme de recyclage aux États-Unis et au Canada [21]. Le Japon quant à lui ne possède aucune loi règlementant le recyclage des batteries. Néanmoins, en 2004 le Japan Portable Rechargeable Battery Recycling Center fut créé pour soutenir et promouvoir le recyclage des batteries dans le pays [22].

Dans l'Union Européenne, La Directive 2006/66/CE établit des règles pour la collecte, le recyclage, le traitement et l'élimination des piles et accumulateurs usagés. Le but de cette directive est de limiter les rejets de substances nocives dans l'environnement telles que les métaux lourds (plomb, cadmium, mercure) ainsi que nickel, cuivre, zinc manganèse et lithium. Les batteries Li-ion sont donc concernées par cette directive. Ces règles sont destinées à élargir la législation existante afin d'améliorer la collecte et le recyclage de ce type de déchet. Cette directive vise à accroître les efforts de tous les opérateurs économiques, du producteur de piles et accumulateurs aux acteurs du recyclage en passant par les consommateurs. Afin d'assurer un taux de recyclage élevé, les États Membres doivent prendre toutes les mesures qui s'imposent pour promouvoir et maximiser la collecte et le tri de ces déchets afin de limiter leur présence dans les déchets ménagers. Le développement de piles et accumulateurs contenant le moins de substances nocives est également encouragé.

Le taux de collecte des piles et accumulateurs imposé par la directive en 2012 était de 25 % et sera de 45 % à partir de l'année 2016. Cette directive établit également des obligations en terme d'efficacité des procédés de recyclage auxquels les batteries sont soumises, et ce en fonction de leur composition chimique. Les rendements de récupération imposés sont de 65 % en masse pour les accumulateurs plomb-acide, 75 % pour les accumulateurs Ni-Cd et 50 % pour les autres types d'accumulateurs, dont les batteries Li-ion.

Le coût de la collecte, du traitement et du recyclage ainsi que celui des campagnes d'information destinées au grand public doit être supporté par les producteurs de piles et accumulateurs.

Cette directive ne s'applique cependant pas aux piles et accumulateurs embarqués dans des équipements liés à la sécurité des états, à des applications militaires ou encore spatiales.

Des éco-organismes sont investis par les pouvoirs publics pour organiser la collecte et le traitement des déchets mis sur le marché par leurs producteurs adhérents. Ces organismes à but non lucratif sont agréés par décret ministériel pour une durée limitée et reconductible. Parmi les éco-organismes impliqués dans le recyclage des DEEE (Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques) on peut citer Eco-systèmes, Ecologic et dans le cadre du recyclage des piles et accumulateurs on peut nommer Corepile et Screlec.

Dans la législation française, le décret 2009-1139 du 22 septembre 2009 s'appliquant à tous les types de piles et accumulateurs reprend et complète les obligations imposées par la directive européenne 2006/66/CE.

### 1.3.3 Les acteurs du recyclage des piles et accumulateurs

D'après un rapport de l'ADEME [23], en 2013 les acteurs du traitement des piles et accumulateurs usagés étaient au nombre de 13, répartis en 18 sites de traitement représentés sur la carte en figure 1.5. Dans le cas des batteries Li-ion, les acteurs principaux de leur traitement sont Recupyl (tri et broyage), SNAM (broyage, distillation et pyrolyse) et EURO DIEUZE (tri, broyage, hydrométallurgie extractive). On peut citer également au delà des frontières française Umicore, Battrec ou encore Accurec.

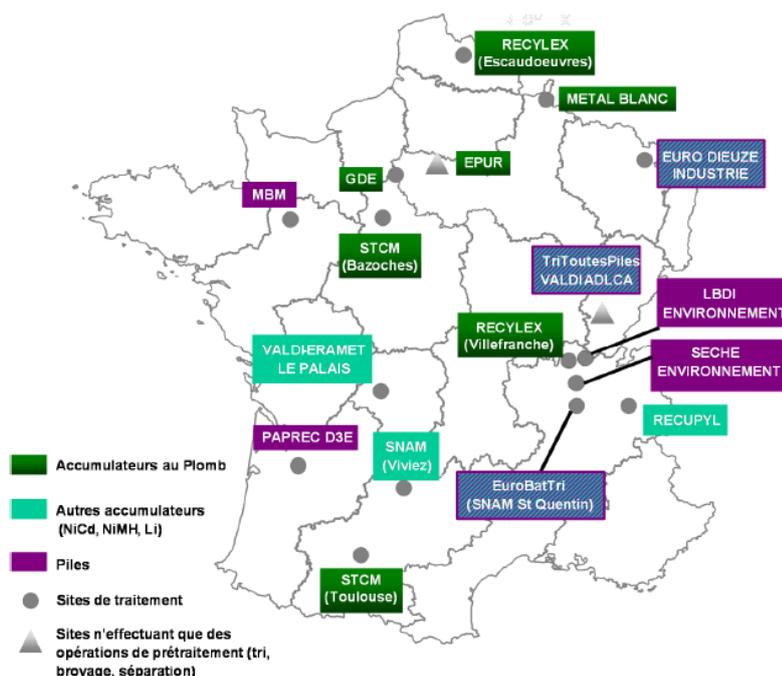


FIGURE 1.5 – Carte des acteurs du recyclage des piles et accumulateurs en 2013 [23]

## 1.4 Traitements des batteries Li-ion

De nos jours, deux voies principales sont utilisées pour le recyclage des accumulateurs : la voie pyrométallurgique et la voie hydrométallurgique.

### 1.4.1 Pyrométallurgie

Les traitements pyrométallurgiques consistent à brûler en totalité les batteries Li-ion à des températures supérieures à 1200 °C, ce qui permet de récupérer les éléments métalliques les plus lourds tels que le fer, le nickel, le cobalt et le cuivre sous la forme d'un alliage [24–26].

L'avantage majeur d'une telle technique est le traitement de grandes quantités. De plus, les unités permettant ce type de traitement existent déjà. Cependant, un tel procédé ne permet pas de valoriser les autres constituants de la batterie, tels que les alcalins. De plus, il est nécessaire de traiter les gaz en sortie du four à des températures d'au moins 1150 °C mais également de capturer les gaz halogène afin

de limiter leur impact sur l'environnement. L'alliage ainsi obtenu doit également subir des étapes supplémentaires d'hydrométallurgie afin d'être purifié.

## 1.4.2 Hydrométallurgie

La voie hydrométallurgique apparaît comme étant une alternative à la technique précédente pour convertir les batteries Li-ion usagées directement en sels métalliques ou métaux purs, et ce à moindre coût énergétique. De plus, ce type de technique permet de créer des unités de traitement locales à proximité des sources de déchets.

### Principe

Un procédé hydrométallurgique est constitué de plusieurs étapes unitaires successives résumées sur la figure 1.6. Les batteries sont au préalable mises en sécurité par déchargement électrique. Elles subissent ensuite divers pré-traitements mécaniques tels que du broyage, de la séparation magnétique ou encore des étapes de tamisage et flottation permettant de réaliser un premier tri des matériaux constituant ces batteries. Interviennent ensuite les étapes de traitements chimiques. Une première étape clé du procédé est la dissolution du matériau actif d'électrode positive aussi appelée lixiviation, permettant la solubilisation des métaux d'intérêt sous forme ionique. Cette dissolution peut se faire par attaque acide ou basique, en milieu oxydant ou réducteur et éventuellement en présence d'un complexant. Par la suite, une étape de séparation solide/liquide par centrifugation, filtration permet de séparer le solide résiduel non dissous de la solution lixiviante riche en métaux valorisables. La solution subit ensuite diverses étapes de séparation chimique par précipitation, extraction liquide-liquide, cémentation électrochimique ou encore à l'aide de résines échangeuses d'ions. Toutes ces étapes permettent de récupérer en bout de chaîne des métaux sous forme d'hydroxydes ou de sels métalliques pouvant être réintroduits en tant que matière première dans une chaîne de fabrication.

Actuellement, les travaux de recherche exposés dans la littérature sur le traitement des batteries Li-ion usagées se focalisent sur l'optimisation de différents paramètres de lixiviation (nature des réactifs, température, durée de réaction, ratio solide/liquide S/L) [5, 27, 28].

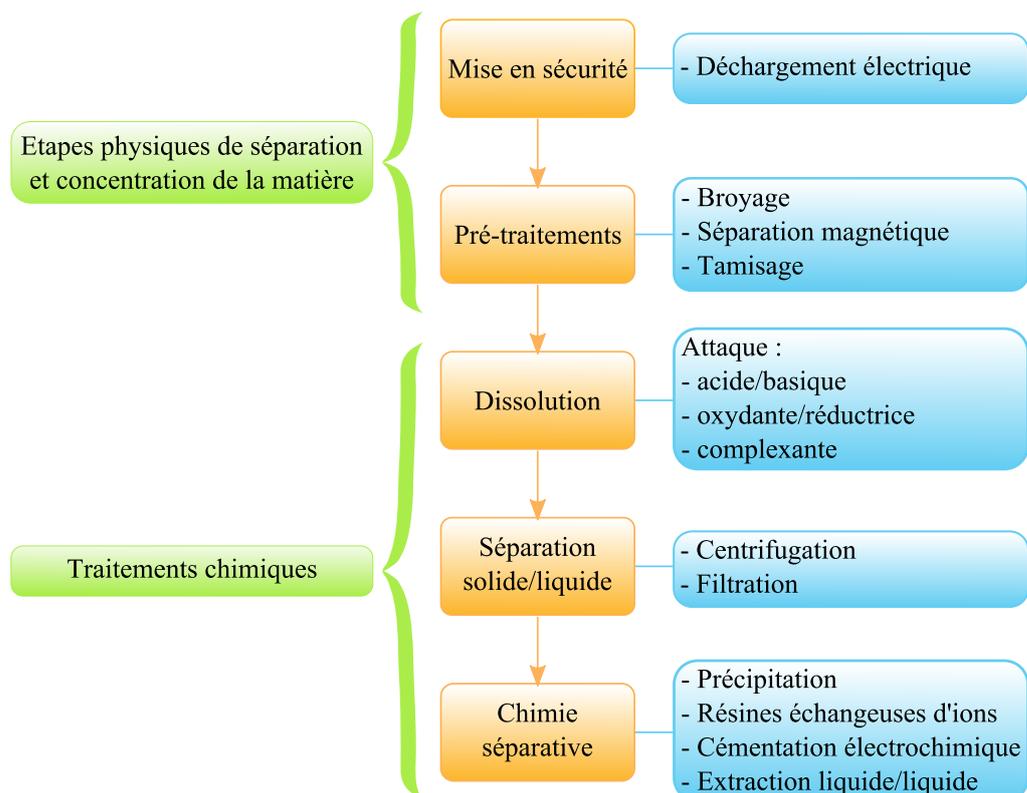


FIGURE 1.6 – Schéma de procédé hydrométallurgique de recyclage des batteries de type Li-ion [29]

## Lixiviation

**Approche générale des réactions hétérogènes solide-liquide** La lixiviation est un processus hétérogène faisant intervenir des réactions à l'interface entre un solide et un liquide. Lors des réactions hétérogènes, la réaction chimique se produit à l'interface entre la phase solide et la phase liquide. Les interactions entre la phase solide et la phase liquide passent par plusieurs étapes élémentaires :

1. diffusion des réactifs de la solution vers l'interface (surface externe de la particule solide) ;
2. adsorption du réactif à la surface de la particule ;
3. réaction chimique entre le réactif adsorbé et le solide pour former un produit qui est lui aussi adsorbé à la surface de la particule ;
4. désorption du produit de la réaction ;
5. diffusion du produit de la réaction de la surface interne de la particule vers la surface externe ;
6. diffusion du produit de l'interface vers la solution.

La vitesse de ce processus est alors contrôlée par l'étape la plus lente appelée étape cinétiquement déterminante. D'après les étapes élémentaires énoncées précédemment, deux types de régimes de contrôle peuvent avoir lieu :

- un contrôle par la réaction chimique si l'étape la plus lente du processus est une étape directement liée à la réaction chimique, ce qui est le cas des étapes 2, 3 et 4 ;
- un contrôle diffusionnel si l'étape la plus lente du processus est une étape de diffusion des réactifs ou bien des produits, ce qui est le cas des étapes 1, 5 et 6 [29].

De nombreux processus hétérogènes tels que la dissolution réductrice (ou oxydante) d'un solide sont des phénomènes contrôlés par des réactions de surface. Un solide peut adsorber les réducteurs à sa surface et ainsi modifier le pouvoir oxydo-réducteur de la solution et l'interface entre le solide et la solution. Les mécanismes de la plupart des processus contrôlés par des phénomènes de surface sont dépendant de l'environnement de coordination à l'interface solide-liquide. Ils sont fonction du type de liaison entre le solide et le soluté et de la géométrie de la sphère d'interaction.

Pour mieux comprendre la réactivité de cette interface vis-à-vis de la solution, il faut tout d'abord comprendre la chimie d'interaction de surface. En effet, un cation

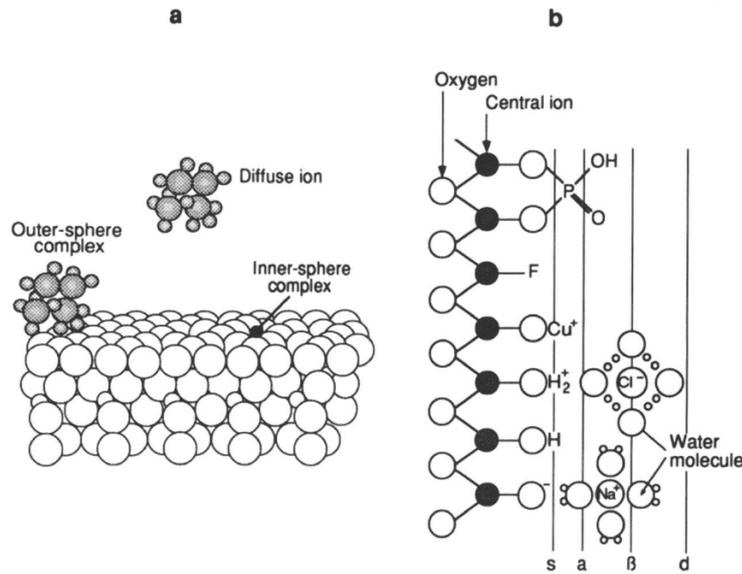
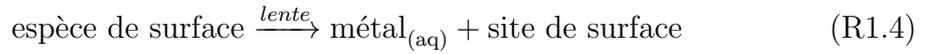
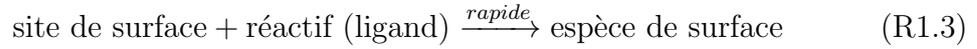


FIGURE 1.7 – Schéma de la formation d'un complexe de surface (schéma a) et portrait schématique d'un oxyde hydroxylé en surface (schéma b) montrant des plans associés à des groupes hydroxyles (s), les complexes de la sphère de coordination interne (a), la sphère de coordination externe ( $\beta$ ) et la couche d'ions diffuse (d) [30]

peut s'associer à une surface solide formant une sphère d'interaction interne ou externe, selon si une liaison chimique est formée (forte énergie de liaison) ou bien si un cation de charge opposée approche de la surface du solide à une distance critique (énergie de liaison plus faible) comme illustré sur la figure 1.7. Il est important de faire la distinction entre la sphère d'interaction interne et externe. Dans le cas de la sphère interne, les groupes hydroxylés se trouvant à la surface vont agir comme des ligands  $\sigma$ -donneurs, augmentant la densité d'électrons de l'ion métallique coordonné. La réactivité d'une surface solide est ainsi avant tout affectée par la sphère d'interaction interne.

Dans le cas de l'adsorption d'un ligand sur un oxyde métallique la surface peut être en première approximation comparée à la réaction de formation d'un complexe en solution. L'ion central appartenant à la surface minérale agit comme un acide de Lewis et échange son OH structural contre un autre ligand (échange de ligand). Un site acide de Lewis est un site de surface capable de recevoir une paire d'électrons provenant de l'espèce adsorbée. Cette réaction d'adsorption est fortement dépendante du pH de la solution.

Si l'on considère la dissolution d'un oxyde, la réaction se produisant peut être décrite par la séquence suivante :



De plus, chaque étape peut être constituée d'une série d'étapes élémentaires. La loi de vitesse d'une dissolution contrôlée par des phénomènes de surface est basée sur le fait que :

- la liaison des réactifs sur les sites de surface est un processus rapide ;
- la libération de l'espèce métallique de la surface du solide vers la solution est un processus lent et est ainsi l'étape cinétiquement déterminante ;
- les sites de surface sont continuellement régénérés.

Lors de la réaction R1.3, la réaction de dissolution est initiée par la coordination en surface des ligands qui ainsi polarise, affaiblit et finalement rompt la liaison métal-oxygène à la surface du solide. La réaction R1.4 étant l'étape cinétiquement déterminante, l'approche du régime permanent conduit à une dépendance de la loi de vitesse vis-à-vis de la concentration en espèce de surface.

$$\text{vitesse de dissolution} \propto C(\text{espèce de surface}) \quad (1.1)$$

Dans le cas d'une dissolution réductrice, l'étape cinétiquement déterminante est soit le transfert d'électrons, soit la désorption du métal [30].

**État de l'art** Dans le cas des matériaux actifs d'électrodes positives, la présence de métaux de transition de début de série (petits donc réfractaires) sous forme d'oxydes leur confère une haute stabilité chimique vis-à-vis de la dissolution. En conséquence, leur dissolution requiert l'emploi de solutions acides accompagnées d'énergie thermique et l'ajout d'un agent réducteur.

Les résultats de la littérature regroupés dans le tableau 1.2 montrent que la dissolution complète des électrodes de batteries Li-ion est réalisée dans des conditions relativement dures. On constate que les acides généralement utilisés sont des acides minéraux forts tels que les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique à des concentrations bien souvent élevées comprises entre 1 et 9 M. L'action de ces acides sur les matériaux actifs est favorisée par l'apport d'énergie thermique, avec une

température allant de 40 à 100 °C. Ces acides sont très souvent accompagnés de peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent réducteur à des teneurs qui vont de 1 à 10 % (vol.). Néanmoins, ces dernières années la volonté de se tourner vers une chimie plus « durable » a entraîné des efforts massifs et intenses pour améliorer les conditions de dissolution en utilisant des agents réducteurs dits « verts ». Ainsi, les acides carboxyliques tels que les acides citrique, malique, oxalique, aspartique ou encore ascorbique ont été intensément étudiés. Des réactifs carbohydrates ont également été employés tel que le glucose.

La plupart de ces travaux ont fait l'objet d'études paramétriques afin de trouver les conditions optimales de dissolution. Dans ce but, il serait utile de connaître les mécanismes régissant la dissolution de ces matériaux, afin d'optimiser au mieux les conditions de lixiviation. Malgré le nombre important de publications sur le domaine, nous n'avons pas connaissance des mécanismes qui régissent la dissolution de ce type de matériau. Il s'agit d'un verrou scientifique que nous nous attacherons à lever au cours de notre étude.

TABLE 1.2 – État de l'art des conditions optimales de dissolution de matériaux de batteries Li-ion

Réf	Réactif	Ratio S/L (g/mL)	T (°C)	Durée	Résultat
[27]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10% (vol.)	10%	85		95% Co ; 96% Li
[31]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6% (vol.)		60	1 h	98% Co ; 97% Li
[4]	Acide citrique 1,25 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	2%	90	30 min	> 90% Co ; 100% Li
[3]	Acide malique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% (vol.)	2%	90	40 min	93% Co ; 94% Li
[11]	HCl 4 M	5%	90	18 h	100% Li, Ni, Co, Al

*suite du tableau à la page suivante*

suite du tableau 1.2

Réf	Réactif	Ratio S/L (g/mL)	T (°C)	Durée	Résultats
[32]	HCl 6 M	12,5%	60	2 h	95% Ni, Co et Mn
[28]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4% (vol.) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)		40		97% Co; 100% Li
[5]	HCl 4 M	2%	80	1 h	> 99% Li, Co, Ni et Mn
[6]	HCl 4 M		80	2 h	99% Co; 97% Li
[33]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 9 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		90-100	2 h	
[34]	HCl 6 M	10%	95	3 h	
[7]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5% (vol.)	10%	75	30 min	93% Co; 94% Li
[8]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 M	20%	70	6 h	
[9]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10% (vol.)	5%	75		
[35]	HNO <sub>3</sub> 2 M		80	2 h	
[10]	HCl 4 M	10%	80	1 h	
[36]	HNO <sub>3</sub> 1 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,7% (vol.)	1-2%	75	30 min	100% Co et Li
[37]	Acide oxalique 1 M	5%	80	2 h	> 98% LiCoO <sub>2</sub> traité
[38]	Acide aspartique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4% (vol.)	1%	90	2 h	60% Co et Li
[38]	Acide citrique 1,25 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	2%	90	30 min	>99% Co et Li
[38]	Acide malique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% (vol.)	2%	90	40 min	>99% Co et Li

suite du tableau à la page suivante

suite du tableau 1.2

Réf	Réactif	Ratio S/L (g/mL)	T (°C)	Durée	Résultats
[39]	Acide ascorbique 1,25 M	2,5%	70	20 min	94,8% Co ; 98,5% Li
[40]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Glucose		90		

### Séparation chimique des éléments

Une fois le matériau actif d'électrode dissous, les métaux de transition présents en solution doivent être extraits sélectivement afin de pouvoir par la suite les valoriser sous forme de sels ou de métaux purs. Il est également nécessaire de tenir compte de la présence des métaux collecteurs de courant, aluminium et cuivre pour cette étape de séparation. En effet, ceux-ci sont présents de manière inhérente dans la fraction riche en matériau actif à l'issue des étapes mécaniques (broyage, tamisage) précédant les étapes chimiques, et seront donc au moins en partie dissous. Nous avons donc considéré également leur extraction lors de notre étude bibliographique.

Diverses techniques d'extraction ont été étudiées dans la littérature. Les principales techniques employées sont la précipitation qui conduit à des hydroxydes ou des sels de métaux, l'extraction par des résines échangeuses d'ions qui aboutit également à des sels ou hydroxydes de métaux, par technique électrochimique qui permet d'extraire les éléments sous forme de métaux purs ou encore par extraction liquide-liquide qui mène à des métaux sous forme de sels ou d'hydroxydes.

**Précipitation** La précipitation est la formation d'une phase dispersée hétérogène solide appelée précipité, dans une phase majoritaire liquide, la solution. Ce phénomène est dépendant de nombreux facteurs, dont la température, le pH ainsi que le potentiel de la solution. C'est une méthode qui a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et qui permet de maîtriser les propriétés physiques des métaux extraits mais qui peut être limitée par la proximité chimique des éléments à séparer.

En effet si l'on considère la précipitation des hydroxydes des métaux d'intérêt, d'après les diagrammes de Pourbaix [41] les hydroxydes de nickel, manganèse et cobalt précipitent dans une même gamme de pH, à respectivement pH 6, 7,5 et 6,2. Il sera donc impossible de les séparer ainsi. Seul le lithium ne précipite pas sous forme d'hydroxyde entre pH 0 et 14. L'aluminium et le cuivre quand à eux

TABLE 1.3 – État de l’art des conditions de précipitation des hydroxydes des éléments de matériaux de batteries Li-ion

Elément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Ni	Li, Ni, Al	NaOH jusqu’à pH = 11	99,99% de Ni	[11]
Mn	Li, Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Mo	NaOH jusqu’à pH = 10	Séparation de Mn et Li	[35]
Co	Li, Co, Mn, Ni	NaOH 1 M jusqu’à pH = 11	Séparation de Co et Li	[5]
Cu	Co, Li, Al, Ni, Fe, Cu, Mn	NaOH jusqu’à pH = 5	100% Fe, Al et 60% Cu	[40]
	Co, Li, Cu, Al, Fe	$4,5 < \text{pH} < 6,0$	Extraction de Cu, Al, Fe et faible perte en Co	[6]
Al	Co, Li, Ni, Fe, Mn, Cu, Al	NaOH 4 M + 50% (mass.) $\text{CaCO}_3$ jusqu’à pH = 6,5	Extraction de Al, Cu, Fe	[31]

commencent à s’hydrolyser et condenser à des pH plus faibles, respectivement 1,9 et 3,9. Il est donc également difficile de les séparer l’un de l’autre par précipitation de leurs oxy-hydroxydes.

Le tableau 1.3 fait une synthèse des conditions de précipitation d’hydroxydes étudiées dans la littérature pour les différents métaux qui nous intéressent ici. On constate que l’aluminium et le cuivre sont en général extraits ensemble, ce qui est en accord avec les diagrammes de Pourbaix de ces deux métaux [41]. Les autres métaux sont quant à eux généralement extraits sous forme d’hydroxydes lorsqu’il s’agit de les séparer du lithium.

Ainsi il s’est avéré judicieux d’utiliser d’autres voies de précipitation telles que la précipitation oxydante ou l’utilisation de réactifs spécifiques afin d’extraire sélectivement les métaux de la solution lixivante.

Le tableau 1.4 résume les différentes méthodes de précipitation sélective des métaux d’intérêt, à savoir Ni, Mn, Co, Cu et Al relevées dans la littérature. Les méthodes exposées y sont nombreuses.

Néanmoins, on remarque que le nickel est généralement précipité soit grâce à l’ajout d’un réactif spécifique, le diméthylglyoxime soit par précipitation de sulfures.

En ce qui concerne le manganèse, celui-ci subit une précipitation oxydante grâce à l'ajout de divers oxydants afin d'être extrait sous la forme  $MnO_2$ . Les oxydants les plus couramment employés sont  $SO_2$  et les persulfates. Des réactifs chlorés peuvent également être utilisés tels que l'acide chlorique, le dioxyde de chlore ou encore les hypochlorites.

Le cobalt précipite également grâce à l'ajout d'un oxydant. Les mêmes agents oxydants que ceux cités précédemment ont été utilisés pour extraire le cobalt.

Quant au cuivre celui-ci peut être précipité sous forme de sulfures. L'aluminium est pour sa part précipité sous forme de phosphates, réactifs généralement coûteux.

Les paramètres importants dont il faut tenir compte afin d'extraire sélectivement et efficacement ces métaux sont le pH de la solution, la température qui va avoir un effet sur la cinétique de précipitation ainsi que sur la solubilité du composé, et la quantité de réactif ajouté. Il est également indispensable de tenir compte du potentiel de la solution, notamment dans le cas des précipitations par oxydation.

TABLE 1.4 – État de l'art des conditions de précipitation sélective des éléments contenus dans les matériaux de batteries Li-ion

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Ni	Li, Co, Mn, Ni	$NH_3$ jusqu'à pH = 9 ; Dimethylglyoxime (Dmg) ratio Dmg/Ni = 2 ; 10 min ; Redissolution du complexe dans HCl 4 M ; NaOH jusqu'à pH = 11	Extraction de Ni de Li, Co	[5]
	Mn, Ni, Co	Ajout stœchiométrique $Na_2S$ ; 2h ; 50°C	Extraction de Ni et Co	[42]
	Ni, Co	Ajout $CoS$ ; $1 < pH < 5$ ; 80°C	Séparation du Ni de Co par précipi- tation de sulfures	[43]
	Li, Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Mo	Dimethylglyoxime	Précipitation sélec- tive de Ni	[35]

*suite du tableau à la page suivante*

suite du tableau 1.4

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Mn	Co, Li, Cu, Fe, Mn, Ni	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10%; pH = 4; 70°C	Extraction de Mn	[27]
	Li, Co, Mn, Ni	NaOH jusqu'à pH = 2; $\text{KMnO}_4$ goutte à goutte	Séparation du Mn de Li, Co, Ni	[5]
	Zn, Mn	$\text{O}_3$	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[44]
	Mn	$\text{H}_2\text{SO}_5$	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[44]
	Fe, Mn, Co, Ni	$\text{O}_2/\text{SO}_2$	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[44]
	Co, Mn, Ni et Fe	$\text{O}_2/\text{SO}_2$ (5,7% de $\text{SO}_2$ ) ou $\text{SO}_2/\text{air}$ ; pH = 3; 10 min	Mn séparé de Co et Ni	[45]
	Mn, Ni, Co	$\text{SO}_2$ ; pH = 1; Eh = 1200mV	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[46]
	Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Cd, Ni	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10%; pH = 4 - 4,5; 95°C; 40 min	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[47]
	Fe, Si, Mn, Cu, Ni, Co	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; pH < 1,25; 80 - 90°C; Stœchiométrie x4	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[48]
	Fe, Mn, Cu, Ni, Co	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; pH < 1,25; 80 - 90°C; Stœchiométrie x4; 1 h	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[49]
	Mn	$\text{O}_2/\text{SO}_2$ ou air/ $\text{SO}_2$ ; pH = 5; 50°C; 2 h	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[50]
	Mn, Zn	$\text{HClO}_3$ ; 40 - 80°C; 1 min - 4 h; Excès stœchiométrique 10 - 300%	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[51]
	Mn, Co, Ni, Tl, Zn, Cd	$\text{H}_2\text{SO}_5$ ; pH = 4,5; 50°C; 30 min; Stœchiométrie	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[52]
Zn, Mn	$\text{H}_2\text{SO}_5$ ; 70 - 90°C; Excès stœchiométrique 110 - 160%; Ajout en plusieurs étapes	Précipitation de $\text{MnO}_2$	[53]	

suite du tableau à la page suivante

suite du tableau 1.4

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
	Mn, Co	NaOCl; pH = 4 - 5 avant ajout puis contrôlé à 1,5 - 2,5 ensuite; 25 - 50°C; Eh = 1100 - 1300 mV (SHE); Vitesse d'ajout = 0,001 - 0,005 L/(volume du réacteur L * minutes)	Précipitation de MnO <sub>2</sub>	[54]
	Mn, Ni, Co	Ajout stœchiométrique Na <sub>2</sub> S; 2 h; 50°C	Extraction de Ni et Co	[42]
Co	Co, Cu Li, Al	Ajout d'oxalate d'ammonium; ratio Oxalate/Co = 3; 70°C	Séparation du Co de Li	[8]
	Ni, Co	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Séparation du Co de Ni par oxydation	[43]
	Ni, Co	O <sub>3</sub>	Séparation du Co de Ni par oxydation	[43]
	Ni, Co	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	Séparation du Co de Ni par oxydation	[43]
	Ni, Co	Chlore	Séparation du Co de Ni par oxydation	[43]
	Co, Ni	NaOCl; ratio ClO/Co = 1; 3 < pH < 4,5	Oxydation de Co(II) en Co(III) et précipitation sélective de Co(OH) <sub>3</sub>	[55]

suite du tableau à la page suivante

suite du tableau 1.4

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
	Li, Ni, Co, Al	NaOCl; ratio ClO/Co = 3; pH = 3	100% Co	[11]
<b>Cu</b>	Cu, Zn, Fe	soit : pH = 2,8 et ajout de NaHS à 20 mg/L; soit : pH = 5 (ajout de Ca(OH) <sub>2</sub> ) et ajout de NaHS à 10 mg/L	Précipitation complète de Cu après 5 minutes	[56]
	Co, Fe, Cu, Li, Mn, Ni, Al	pH = 1; 25°C; 30 min; ajout de Na <sub>2</sub> S avec un ratio molaire Na <sub>2</sub> S/Cu(II) = 3/1	99,9% Cu; 11% Al	[57]
	Co, Cu, Ni, Zn, Mn, Fe	pH = 1; Ajout de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S à un débit de 0,15 g S <sup>2-</sup> /min pour 1L	98% de Cu extrait	[58]
<b>Al</b>	Pt, Rh, Al, Mg, Fe	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 10% (mass.); pH = 3,4	Extraction quantitative de Al et Fe	[59]

De part sa facilité de mise en œuvre et son intérêt économique, nous avons fait le choix d'utiliser cette technique dans la suite de notre étude. Néanmoins, il existe d'autres méthodes de séparation que nous allons maintenant aborder. L'état de l'art pour chaque technique est résumé dans le tableau 1.5. Le détail des conditions optimales utilisées dans chacun des cas et pour chacune des techniques est reporté en annexes A, B et C.

**Séparation par résine échangeuse d'ions** L'échange d'ions est une technique de séparation dans laquelle les ions présents dans une solution sont extraits par adsorption sur un matériau solide (résine), et remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge électrique émis par le solide. Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera appelée cationique, et anionique dans le cas contraire. La matrice solide est généralement composée d'un type de copolymère réticulé, en général à base de polystyrène ou de polyacrylate, sous forme de billes de diamètre variable (de 0,3 à 1,2 mm de diamètre). Elle est insoluble dans l'eau, sa structure contient des ions et sa porosité doit être suffisante pour permettre la

TABLE 1.5 – Synthèse de l'état de l'art des autres techniques d'extraction

Technique	Elément	Réf
Résines échangeuses d'ions	Ni	[43, 60, 61]
	Co	[44, 62]
	Cu	[47, 63]
	Al	[64]
Technique électrochimique	Ni	[65–67]
	Mn	[68, 69]
	Co	[66, 70]
	Cu	[71]
Extraction liquide-liquide	Ni	[27, 43, 44, 67]
	Mn	[44]
	Co	[7, 10, 31, 34, 42, 44, 60, 66, 72, 73]
	Cu	[74]
	Al	[60, 74]

diffusion des ions dans sa structure. Il existe deux types de matrice : les résines de type gel et les résines macroporeuses. Ces dernières possèdent une porosité supérieure provenant de l'addition d'une substance porogène créant des canaux de large diamètre, ce qui permet l'absorption d'ions ou de molécules de grande taille. Les groupements fonctionnels d'échange sont en général de type sulfonique ou carboxylique dans le cas de résines cationiques et de type ammonium dans le cas des résines anioniques [75]. Il s'agit ici d'une technique un peu plus complexe à mettre en œuvre et plus coûteuse que la précédente en raison de l'achat de résines spécifiques. Cependant, ces résines peuvent être régénérées et donc réutilisées.

Le tableau en annexe A résume les conditions d'extraction par résine échangeuse d'ions citées dans la littérature pour les différents métaux qui nous intéressent. On constate que divers résines spécifiques à un ou plusieurs métaux (selon leur taille et leur valence) peuvent être employées afin d'extraire ceux-ci d'une phase liquide. La plupart des études de séparation menées sur ces métaux concernent la séparation du nickel et du cobalt.

**Séparation par des techniques électrochimiques** Il s'agit d'une technique d'électrodéposition ou de dépôt électrolytique qui consiste à réduire un métal en solution par l'application d'un courant, selon une réaction du type R1.5, où M désigne l'élément métallique.



Dans le sens de la réduction, l'ion  $M^{z+}$  est déchargé à la surface de l'électrode grâce aux électrons apportés par le courant, et se dépose à l'état métallique sur cette surface [76].

Le tableau en annexe B fait une synthèse des conditions utilisées pour la récupération des métaux d'intérêt, à savoir Ni, Mn, Co, Cu et Al par de telles techniques. Ces techniques, lorsqu'elles sont citées dans la littérature sont bien souvent utilisées pour récupérer les éléments d'intérêt sous forme d'un dépôt métallique et ce après séparation de ceux-ci. Ces méthodes ne sont pas utilisées directement pour faire de la séparation. Elles sont en général plutôt employées pour purifier les métaux.

**Séparation par extraction liquide-liquide** L'extraction liquide-liquide est une technique permettant la séparation de plusieurs espèces en mélange dans une solution, basée sur la distribution inégale de ces espèces entre deux liquides non-miscibles. La solution contenant le mélange d'espèces est mise en contact intime avec une seconde phase liquide, généralement un solvant organique qui extrait sélectivement une ou plusieurs espèces du mélange.

Cette technique fait intervenir deux étapes successives :

- la mise en contact intime des deux phases au cours de laquelle la distribution des espèces entre ces deux phases va être réalisée jusqu'à atteindre un équilibre ;
- la séparation des deux phases, généralement réalisée par décantation sous l'effet de la gravité [77].

Il s'agit d'une technique facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. Néanmoins, l'étape de dés-extraction qui suit est souvent difficile à réaliser du fait de la grande affinité du composé pour le solvant d'extraction. De plus, le choix du solvant obéit à trois critères importants :

- État physique : le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction ;
- Diagramme de phase : le solvant doit avoir un diagramme de phase compatible, c'est-à-dire être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire et il ne doit pas former de troisième phase ;

- Solubilité : le composé à extraire doit avoir une affinité pour le solvant d'extraction beaucoup plus grande que pour la solution contenant le mélange d'espèces [78].

Le tableau en annexe C fait un résumé des conditions d'extraction par solvant décrites dans la littérature pour les différents métaux qui nous intéressent. Il s'agit de la méthode de séparation la plus citée dans la littérature. On constate que les études de séparation par extraction par solvant font très souvent référence à la séparation de Ni, Co et Li. Les autres éléments (Mn, Al et Cu) sont moins cités.

L'extractant le plus couramment utilisé pour cette séparation est le Cyanex 272. D'autres extractants sont également employés tels que DEHPA, PC88A ou encore P507. Le rapport phase organique/phase aqueuse (O/A) est variable selon les travaux mais généralement supérieur à 1, ce qui implique une grande consommation de ce type de produit.

Les inconvénients d'une telle méthode sont tout d'abord l'utilisation d'un solvant organique comme le kérosène ou le toluène pour procéder à la mise en solution d'extractants coûteux à l'achat même s'ils peuvent être recyclés pour être réutilisés. De plus, ce type de technique nécessite généralement d'être réalisée sur plusieurs étages afin d'obtenir un bon facteur de séparation et donc d'utiliser de grandes quantités d'extractants.

**Alternatives** D'autres méthodes étudiées de manière beaucoup plus rare ont été relevées dans la littérature. C'est le cas notamment de la cristallisation permettant de séparer Li et Co [28]. On note aussi la possibilité d'une étape de lixiviation sélective [28], permettant de dissoudre sélectivement un élément, et ainsi le séparer des autres métaux.

## 1.5 Bilan

Nous avons vu qu'il existe une grande diversité des systèmes Li-ion. Cette diversité est liée à la variété de matériaux actifs que l'on peut trouver sur le marché. Cela représente un premier verrou technologique puisqu'il faut traiter toute cette diversité de systèmes au travers d'un même procédé. Pour notre étude, nous avons choisi de travailler sur un matériau modèle, le NMC.

La pression exercée par la réglementation actuelle devenant de plus en plus forte et le coût des métaux tels que le nickel et le cobalt devenant de plus en plus élevé, le développement des procédés de recyclage de ces métaux est alors favorisé.

Actuellement, des procédés pyrométallurgiques de récupération des métaux sont exploités à l'échelle industrielle. Néanmoins, la forte consommation en énergie de ce type de traitements, les produits nocifs qu'ils émettent ainsi que la perte de certains matériaux (alcalins) via ces procédés favorisent le développement d'une voie alternative, l'hydrométallurgie.

Ce type de procédés est constitué de plusieurs étapes successives, des étapes mécaniques de pré-traitement suivies d'étapes chimiques de mise en solution et d'extraction des métaux. Ces étapes chimiques ont été largement investiguées par la communauté scientifique.

Il a été démontré l'intérêt de l'utilisation d'un agent réducteur pour favoriser la mise en solution des matériaux actifs d'électrodes positives de batteries Li-ion. Le réducteur le plus couramment employé est le peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide minéral fort, en général l'acide sulfurique. La volonté de se tourner vers une chimie plus « durable » a entraîné ces dernières années le développement de procédés employant des réducteurs dits « verts » tels que les acides carboxyliques. Néanmoins, tous ces procédés emploient des conditions de dissolution relativement dures, avec des concentrations en acide allant jusqu'à 9 M et des températures atteignant les 100°C. Nous constatons également qu'il n'est jamais tenu compte dans ces études de l'impact de la présence des métaux collecteurs, cuivre et aluminium sur un tel procédé. La dissolution des divers types de matériaux de cathode en mélange dans des conditions plus douces (température proche de la température ambiante et faible concentration en acide) représente le verrou majeur d'un tel procédé hydrométallurgique. En effet, il n'est pas envisageable pour un recycleur de traiter séparément chaque type de matériau actif. Afin de lever un tel verrou, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes régissant cette étape de lixiviation, mécanismes qui demeurent aujourd'hui un véritable verrou scientifique.

En ce qui concerne l'étape d'extraction, diverses techniques ont été étudiées dans la littérature. Néanmoins, les deux techniques les plus employées à ce jour sont la précipitation ainsi que l'extraction liquide-liquide. Les résines échangeuses d'ions sont quant à elles moins étudiées, tandis que les techniques électrochimiques sont essentiellement employées pour purifier les métaux après séparation. Cette phase d'extraction est généralement coûteuse à cause de l'emploi de réactifs spécifiques

(réactifs de précipitation, extractants liquides, résines échangeuses d'ions) et du nombre d'étapes successives à réaliser afin de séparer les métaux, de les dés-extraire et de les convertir sous une forme valorisable (sels métalliques ou métaux purs). Le verrou technologique à lever ici est la minimisation des étapes d'extraction par la compréhension de la chimie des métaux à traiter.

Dans la suite de notre étude, nous allons donc nous attacher à lever les verrous scientifiques et technologiques qui subsistent, par l'étude des mécanismes régissant la dissolution du matériau modèle choisi à savoir le NMC. Puis ce mécanisme sera comparé au comportement des autres matériaux d'électrode positive de batterie Li-ion au cours de leur dissolution afin d'établir un mécanisme général. Une fois ce mécanisme établi, nous pourrions définir des conditions de dissolution optimales quelle que soit la composition du matériau à recycler. Enfin, nous aborderons la séparation des métaux grâce notamment à l'étude du comportement en milieu aqueux des métaux à extraire.



# Chapitre 2

## Caractérisation du matériau actif d'électrode positive de batterie Li-ion étudié : le NMC

Nous avons fait le choix de travailler sur un même lot de NMC tout au long de notre étude. Dans ce chapitre nous allons caractériser ce lot de NMC afin de mieux comprendre son comportement lors de sa dissolution en milieu acide. De plus, nous détaillerons dans ce chapitre les différentes méthodes de caractérisation employées tout au long de notre étude.

La première partie expose les résultats de caractérisations physiques telles que la distribution granulométrique de notre matériau, sa surface spécifique, sa structure cristalline et la distribution des éléments chimiques au sein des particules.

La seconde partie établit la composition du NMC employé pour notre étude et donne les degrés d'oxydation des éléments chimiques contenus dans le matériau grâce à une analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS).

## 2.1 Caractérisations physiques du matériau

### 2.1.1 Distribution granulométrique

#### Méthode

Le but de la granulométrie est de mesurer la taille des particules et de donner une distribution statistique de la taille de ces particules. Plusieurs méthodes de mesure existent dont la méthode optique, que nous avons employée lors de notre étude. Les mesures sont réalisées par granulométrie laser à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. Cette méthode est basée sur les lois de la diffusion de la lumière par des particules [79]. Un rayon laser traverse le solvant dans lequel les particules sont en suspension. Le choix du solvant se fait en fonction de sa constante diélectrique et de sa polarité. Les particules en suspension génèrent des extinctions et des rétrodiffusions du rayon laser caractéristiques de leur taille et de leur nombre. Afin de pouvoir être analysé, le matériau sous forme de poudre est mis en suspension dans de l'éthanol puis passé aux ultrasons 1 minute avant d'être analysé afin de casser d'éventuels agglomérats. Pour des tailles de particules inférieures à  $100 \mu\text{m}$  il est nécessaire d'indiquer au logiciel l'indice de réfraction des particules (ici 1,530) et du dispersant (1,360) afin de respecter la norme ISO 13320 [80].

#### Résultats

La distribution granulométrique obtenue sur le matériau NMC utilisé est représentée sur la figure 2.1. Une régression de type gaussienne nous a permis de déduire que la taille des particules est distribuée autour de  $7,68 \pm 0,05 \mu\text{m}$ . D'après la fiche de spécifications donnée par le fournisseur du matériau (annexe D) la taille moyenne des particules ( $d_{50}$ ) est de  $6,8 \mu\text{m}$  ce qui représente un écart de  $0,9 \mu\text{m}$  par rapport à la valeur mesurée. Il est possible que notre traitement aux ultrasons n'ait pas été suffisant pour casser correctement les agglomérats de particules.

### 2.1.2 Surface spécifique

#### Méthode BET

La mesure de surface spécifique d'un solide est basée sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui permet d'expliquer l'adsorption des molécules de gaz sur une surface solide. Ce concept repose sur la théorie de Langmuir qui définit le concept

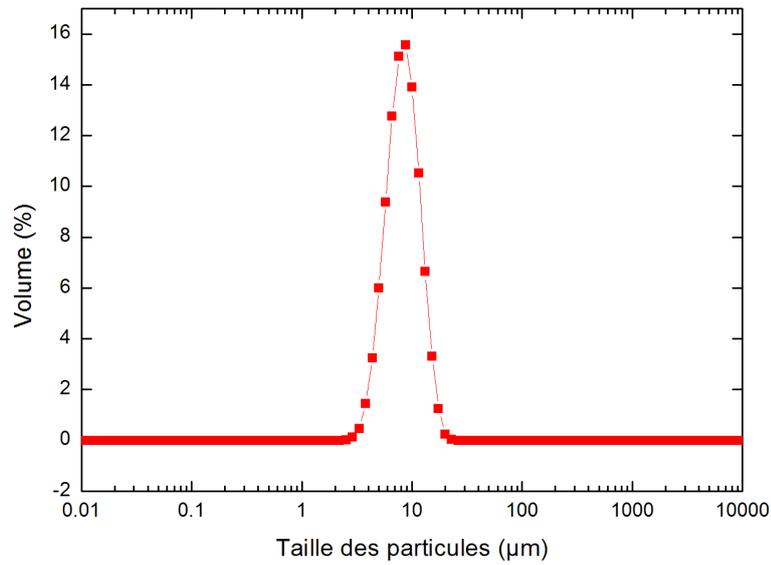


FIGURE 2.1 – Distribution granulométrique du lot de NMC utilisé pour l'étude

de couche mono-moléculaire et qui lie la fraction de sites d'adsorption recouverts à la pression partielle du gaz adsorbé. Ainsi, le concept de Brunauer, Emmett et Teller repose sur les hypothèses suivantes :

- il n'y a pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption ;
- la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche de gaz adsorbé.

Grâce à ces différentes hypothèses et aux équations qui en découlent on peut alors déterminer la surface spécifique d'un solide [81]. Les mesures de surface spécifique par BET sont réalisées à l'aide d'un analyseur de surface Beckman Coulter SA3100.

## Résultats

La mesure de surface spécifique du NMC étudié a permis d'établir que notre matériau possède une surface spécifique de  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , en accord avec la fiche de spécifications fournie par le producteur qui mentionne une surface spécifique de  $0,41 \text{ m}^2/\text{g}$  (annexe D).

### 2.1.3 Cristallographie

#### Technique de cristallographie par diffraction des rayons X

Cette technique, fondée sur la diffraction des rayons X par la matière cristallisée nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans notre matériau de départ ainsi que dans nos résidus de dissolution. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Brüker équipé d'un détecteur Lynxeyes de type  $\Theta$ - $2\Theta$ . La vitesse de balayage utilisée est de 1 s/pas de  $0,02^\circ$  et la raie  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$ ) est employée. Les mesures effectuées sont collectées par le logiciel XRD Commander et le traitement de ces données est réalisé avec le logiciel Eva. Tous les échantillons analysés ont été au préalable lavés à l'eau distillée, séchés à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$  et broyés à l'aide d'un mortier-pilon.

#### Résultats

Le diffractogramme de poudre réalisé sur le NMC étudié est présenté sur la figure 2.2. On constate que celui-ci est bien en accord avec la carte 00-056-0147 qui correspond à la référence du NMC. Il s'agit d'une structure de type rhomboédrique de groupe d'espace  $r\text{-}(3m)$ . L'exploitation du diffractogramme grâce au logiciel CelRef nous a permis de déterminer les paramètres de maille de notre matériau. D'après ce calcul, les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = b = 2,86 \text{ \AA} \quad (2.1)$$

$$c = 14,22 \text{ \AA} \quad (2.2)$$

Ces valeurs sont très proches (moins de 0,05 % d'écart) de celles fournies pour  $a$  et  $c$  par la référence 00-056-0147, respectivement 2,85730 et 14,22500 Å. La structure de la maille rhomboédrique du NMC est représentée sur la figure 2.3. On constate que l'on retrouve bien un empilement de lamelles constituées d'octaèdres de type  $\text{MO}_6$  avec M étant du nickel, du manganèse ou du cobalt et le lithium en position inter-lamellaire.

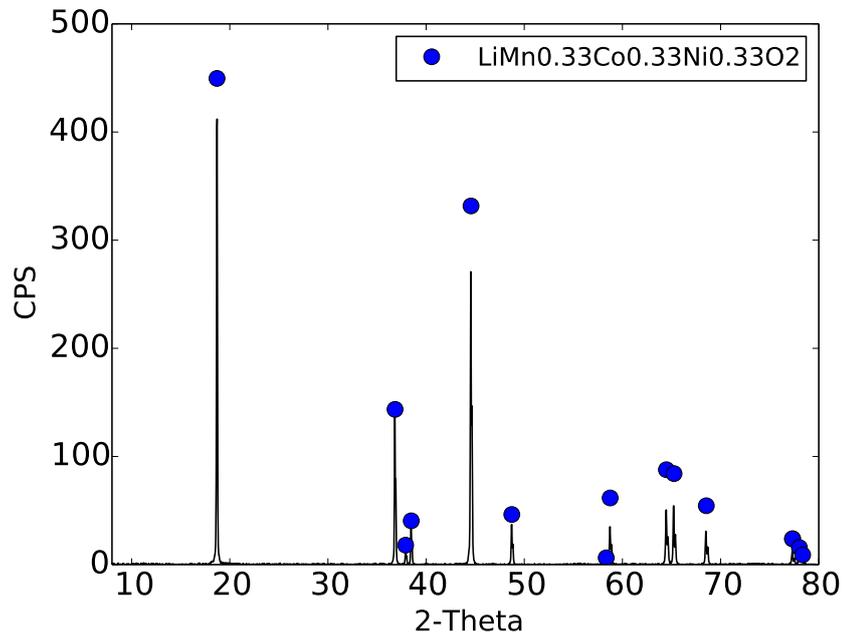


FIGURE 2.2 – Diffractogramme X de poudre du NMC utilisé pour notre étude

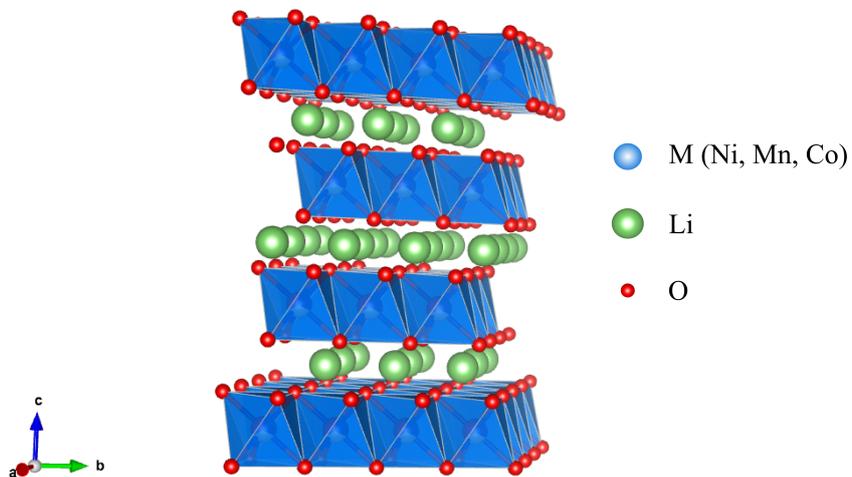


FIGURE 2.3 – Maille cristallographique du NMC (tracée à l'aide du logiciel Vesta)

### 2.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDX)

#### Méthode

Le microscope utilisé pour les analyses morphologiques est un microscope LEO 1530 FEG SEM couplé à un analyseur EDX (Spectroscopie de dispersion d'énergie des photons X). Cette technique permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé. Néanmoins l'inconvénient majeur de cette technique est l'impossibilité de doser avec précision les éléments légers tels que le lithium et l'oxygène.

Afin d'analyser nos poudres, celles-ci sont enrobées dans une résine époxy mélangée à un durcisseur. Le mélange est coulée dans un moule sous vide (environ 200 mbars) pour éviter la formation de bulles et les enrobés sont ensuite durcis dans une cloche sous environ 2 bars de pression pendant environ 10 heures afin de faire remonter les éventuelles bulles formées dans la résine. Les enrobés sont ensuite polis avec des feuilles de polissage au carbure de silicium puis à la pâte diamantée afin que la surface de l'échantillon soit complètement plane et exempte de rayures. Un dépôt de carbone est ensuite réalisé afin d'augmenter la conductivité électronique des échantillons.

#### Résultats

Une image du NMC prise par microscopie électronique à balayage ainsi que la cartographie EDX de la particule sont représentées sur la figure 2.4. On constate que la taille de la particule ici est proche de la taille moyenne évaluée par granulométrie laser. En effet, la particule en figure 2.4 a une taille d'environ 9  $\mu\text{m}$ . La cartographie EDX nous permet de voir que notre matériau a une composition homogène en nickel, manganèse et cobalt.

### 2.1.5 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) et analyse dispersive en énergie

#### Méthode

Le microscope utilisé pour ces analyses morphologiques et structurales est un microscope électronique à transmission à haute résolution TECNAI. Les cartographies

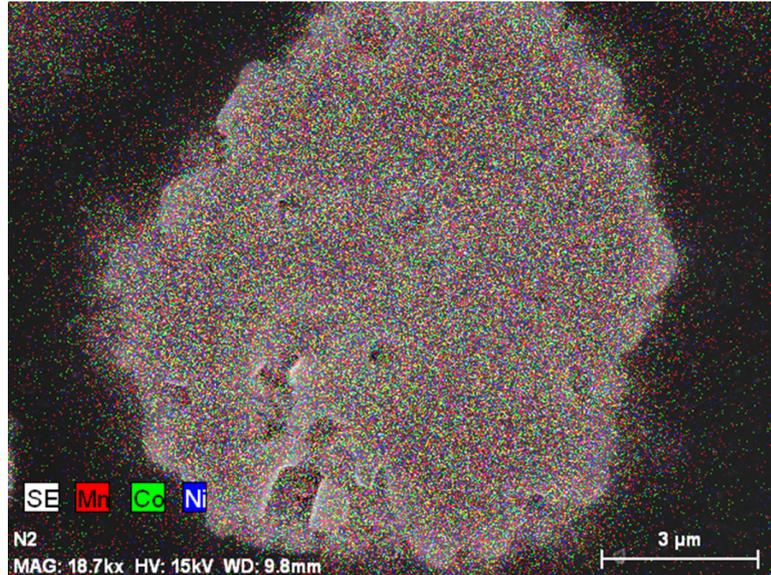


FIGURE 2.4 – Image par microscopie électronique à balayage du NMC et cartographie EDX

EDX ont été réalisées sur un autre microscope électronique à transmission OSIRIS couplé à un analyseur EDX.

Afin d'analyser nos poudres, celles-ci sont mises en suspension dans de l'éthanol. À l'aide d'une pipette Pasteur, une faible quantité du mélange (2 à 3 gouttes) est déposée sur une grille de cuivre. L'éthanol est évaporé laissant ainsi la poudre déposée sur la grille de cuivre.

## Résultats

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) présentées sur la figure 2.5a montrent que le NMC de départ est constitué de plaquettes hexagonales, ce qui corrobore les résultats de diffraction des rayons X qui ont démontré qu'il s'agit d'une structure cristalline rhomboédrique. L'image à plus fort grandissement permet de constater que le NMC a une structure lamellaire sans défaut, sans amorphe en surface ce qui est également en accord avec les observations faites en DRX. Nous avons également pu mettre en évidence que la distance interlamellaire est de 0,474 nm. Si on multiplie par 3 cette distance on retrouve le paramètre de maille  $c$  qui est alors de 14,22 Å ce qui correspond bien à ce qui a été déterminé à partir du diffractogramme de la poudre. La cartographie EDX de la

composition chimique des particules de NMC présentée sur la figure 2.5b montre que le matériau possède une composition homogène correspondant à la composition nominale. Ceci est en accord avec les observations faites au MEB-EDX.

## 2.2 Caractérisation chimique du matériau

### 2.2.1 Stœchiométrie du matériau

#### Méthode

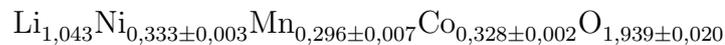
Une dissolution totale du matériau est réalisée dans un mélange acide 50% (vol.) de  $\text{HNO}_3$  4 M et 50% (vol.) de  $\text{HCl}$  4 M à l'aide d'un digesteur micro-onde Multiwave 3000, Perkin Elmer, Anton Paar. La solution est par la suite analysée par spectrométrie à torche à plasma (Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer ICP-OES) Agilent Technologies 700 series ICP-OES. Les mesures ont été effectuées sur 7 échantillons différents afin de pouvoir déterminer l'intervalle de confiance de la mesure.

#### Résultats

Les résultats des analyses sont résumés dans le tableau 2.1. Ces résultats nous ont alors permis de déterminer les ratios molaires M/Li avec M étant le nickel, le manganèse ou le cobalt. A partir de ces valeurs, nous avons pu établir la stœchiométrie de notre matériau grâce à l'égalité 2.3 avec  $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Mn}_\gamma\text{Co}_\delta\text{O}_2$ .

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 2 \quad (2.3)$$

La stœchiométrie finale de notre matériau d'étude est donc :



La sur-stœchiométrie en lithium du matériau est due à un défaut en métaux de transition dans la structure. En effet, la stœchiométrie en manganèse et cobalt est légèrement inférieure à la stœchiométrie théorique de 0,33. De plus, pour que le matériau possède une charge nulle il doit avoir un léger défaut en oxygène.

La fiche de spécifications de notre lot de NMC fournie par le fabricant (annexe D) indique les pourcentages massiques en lithium, nickel, manganèse et cobalt du

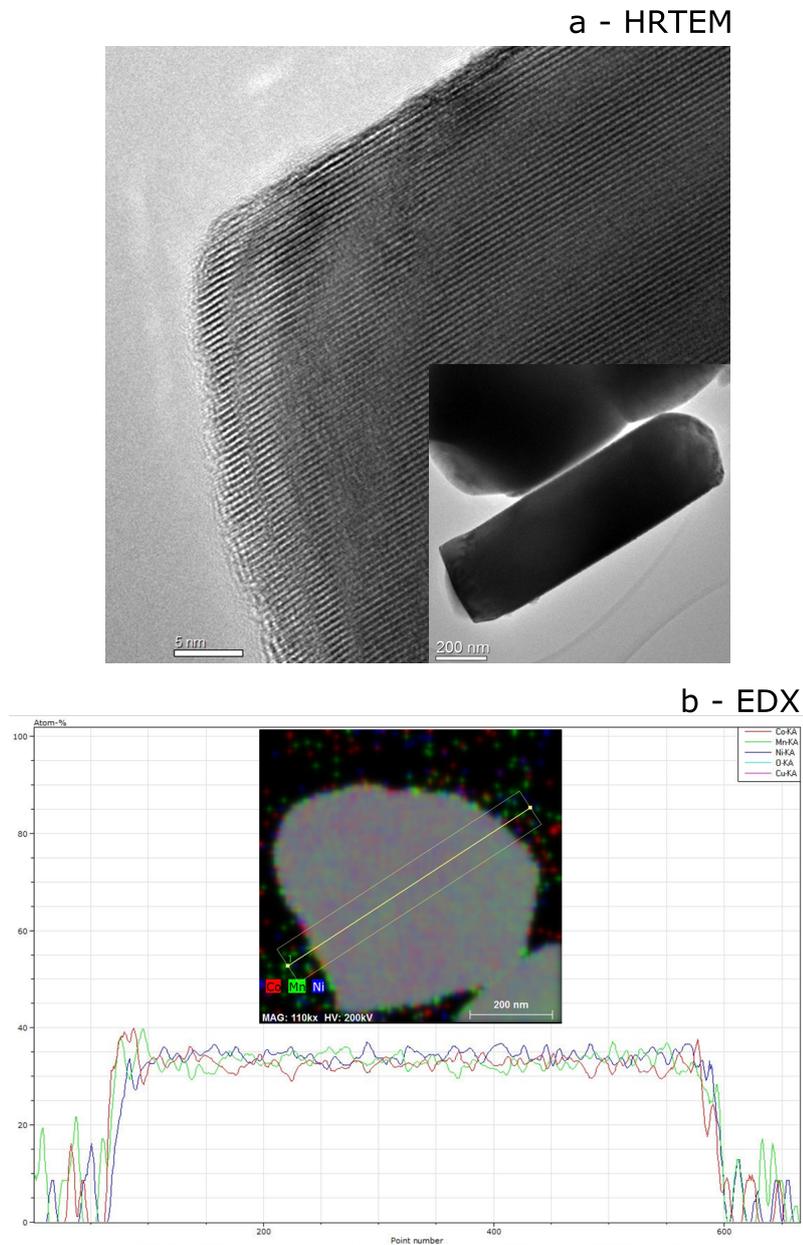


FIGURE 2.5 – Image par microscopie électronique à transmission du NMC (a) et cartographie EDX (b) avec les profils de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge)

TABLE 2.1 – Résultats des mesures pour la détermination de la stœchiométrie du NMC employé au cours de notre étude

Echantillon	Concentrations (mol/L)				Ratios molaires		
	Li	Ni	Mn	Co	Ni/Li	Mn/Li	Co/Li
MJ20-A	0,075	0,024	0,023	0,024	0,321	0,301	0,315
MJ20-B	0,075	0,024	0,022	0,023	0,314	0,292	0,308
MJ57-A	0,072	0,023	0,020	0,023	0,317	0,278	0,315
MJ57-B	0,073	0,023	0,020	0,023	0,318	0,279	0,315
MJ57-C	0,073	0,024	0,020	0,023	0,322	0,279	0,316
MJ57-D	0,075	0,024	0,021	0,024	0,323	0,277	0,316
MJ57-H	0,072	0,023	0,020	0,023	0,322	0,280	0,317
	<b>Moyenne</b>				<b>0,320</b>	<b>0,284</b>	<b>0,315</b>
	<b>Écart-type</b>				<b>0,003</b>	<b>0,009</b>	<b>0,003</b>
	<b>Erreur</b>				<b>1%</b>	<b>3%</b>	<b>1%</b>
	<b>Intervalle de confiance</b>				<b>0,002</b>	<b>0,007</b>	<b>0,002</b>

matériau. Les valeurs sont respectivement de 7,6 %, 19,9 %, 18,1 % et 19,6 %. À partir de ces données, nous sommes remontés à la stœchiométrie établie par le fabricant qui est  $\text{Li}_{1,045}\text{Ni}_{0,323}\text{Mn}_{0,314}\text{Co}_{0,317}\text{O}_{1,949}$ . L'écart avec celle que nous avons établi précédemment est de 0,2 % pour le lithium, 3 % pour le nickel et le cobalt, 6 % pour le manganèse et 0,5 % pour l'oxygène. La stœchiométrie déterminée est donc proche de celle établie par le fournisseur. Dans la suite de notre étude, nous tiendrons compte de la stœchiométrie que nous avons établie pour tous les calculs réalisés.

## 2.2.2 Détermination des degrés d'oxydation des éléments constitutifs du NMC par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

### Méthode

La poudre de NMC est déposée sur une plaque d'étain et ensuite pressée à 2 tonnes pour y adhérer. Les analyses des échantillons sont réalisées par spectrométrie photoélectronique X sur un appareil MPXPS Omicron.

## Résultats

Le spectre du carbone sur la figure 2.6 confirme que l'on n'a pas d'effet de charge notable. Le spectre de l'oxygène (figure 2.7) présente deux contributions correspondant à plusieurs états de l'oxygène, mais il est difficile de tirer des conclusions.

Le spectre Ni 2p présenté sur la figure 2.8 montre deux contributions à 854,6 eV et 857,1 eV. La première contribution (qui est aussi la plus intense) correspond à du Ni<sup>2+</sup>. La deuxième contribution est difficile à indexer, il pourrait s'agir d'un composé du Ni issu d'une contamination de surface (hydroxyde, sulfate, fluorure etc...).

Pour le cobalt, on observe sur la figure 2.9 un pic à 779,8 eV. Selon la façon de résoudre le spectre, en utilisant (figure 2.9a) ou pas (figure 2.9b) une fonction d'asymétrie de pic, mais qui est généralement pertinente pour les métaux à l'état d'oxydation 0, on peut faire apparaître une petite contribution à 781 eV. Selon une publication récente [82], la forme Co<sup>3+</sup> (780 eV) est située à plus basse énergie de liaison que la forme Co<sup>2+</sup> (782 eV). On peut raisonnablement dire que le pic observé correspond à la forme Co<sup>3+</sup>. La forme Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> correspond à un mélange de Co<sup>2+</sup> et de Co<sup>3+</sup>, ce qui se traduirait, si le pic le moins intense est lié à la présence de Co<sup>2+</sup>, par un ratio différent. De plus, il y a un satellite de shake-up avec CoO autour de 786 eV qui n'est pas présent ici. Il est donc probable que la résolution a (avec paramètre d'asymétrie) soit la bonne.

Le spectre Li 1s (figure 2.10) montre la présence d'au moins deux contributions, un premier pic à 53,7 eV et un deuxième pic à 55,1 eV. Le premier pic pourrait correspondre à Li<sub>2</sub>O, et le deuxième à du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La présence de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doit être liée à une carbonatation de surface.

Pour le Mn il est plus difficile de se prononcer. Les différents états chimiques du Mn sont difficiles à séparer en XPS. De plus, dans le cas de ce matériau, il y a une contribution supplémentaire, un électron Auger du nickel, Ni LMM, qui est situé dans le pic Mn2p3/2, ce qui rend l'analyse de ce pic encore plus difficile. Le pic observé sur la figure 2.11, peut être une convolution de Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> et Ni LMM.

## 2.3 Bilan

Ce chapitre nous a permis de voir que le matériau utilisé lors de notre étude est conforme aux spécifications données par le fournisseur. Nous avons un matériau NMC sous forme de poudre avec une taille de grains d'environ 7  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique

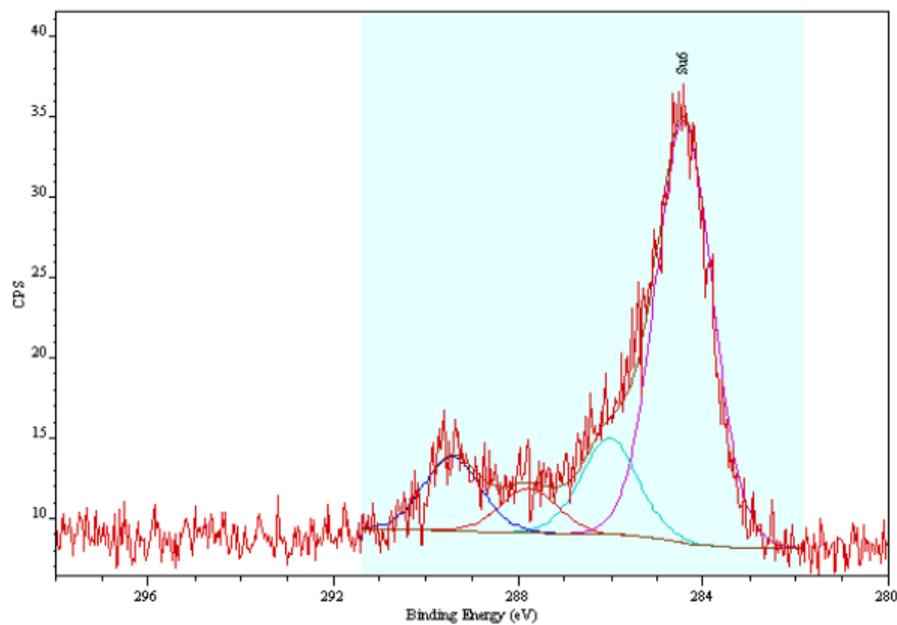


FIGURE 2.6 – Spectre XPS du carbone 1s

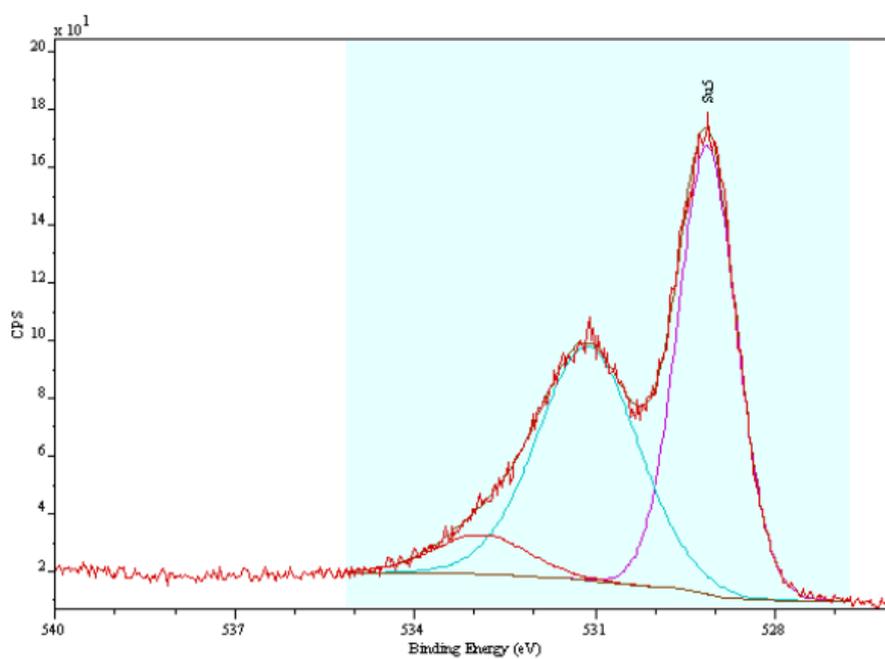


FIGURE 2.7 – Spectre XPS de l'oxygène 1s

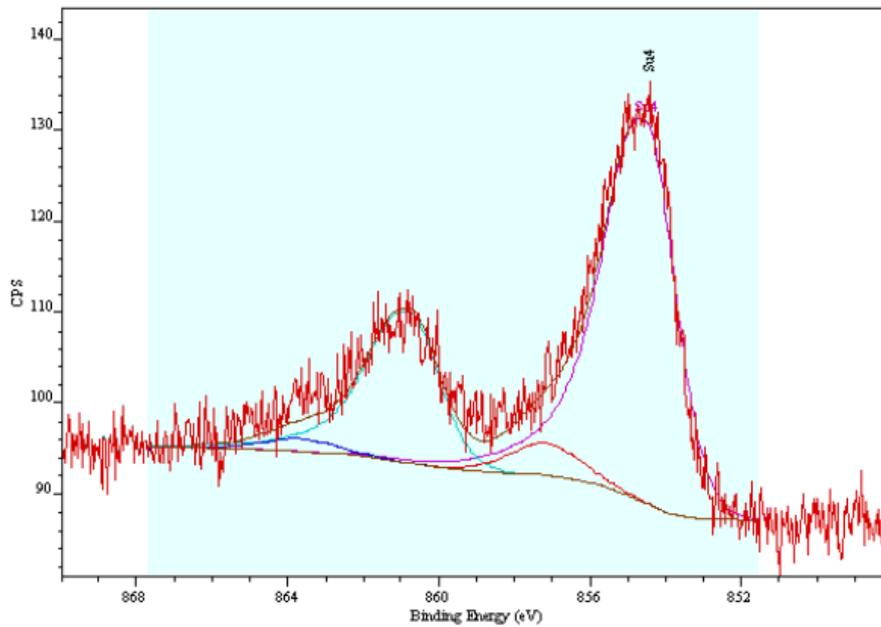


FIGURE 2.8 – Spectre XPS du nickel 2p

très peu développée, d'environ  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les analyses cristallographiques nous ont renseignés sur le caractère cristallin de notre matériau, de type rhomboédrique. Il s'agit effectivement d'un matériau de type lamellaire avec le nickel, le manganèse et le cobalt constituant les feuillets et les ions lithium en position inter-lamellaire. La distribution chimique des éléments au sein des particules est bien homogène et correspond à la composition nominale.

En terme de chimie, la stœchiométrie de ce lot de NMC obtenue expérimentalement reste proche de la composition théorique et de celle fournie par le fabricant. Les degrés d'oxydation des éléments constitutifs du NMC déterminés par XPS sont conformes aux données de la littérature [83, 84], à savoir Li(+I), Ni(+II), Mn(+III, +IV) et Co(+III).

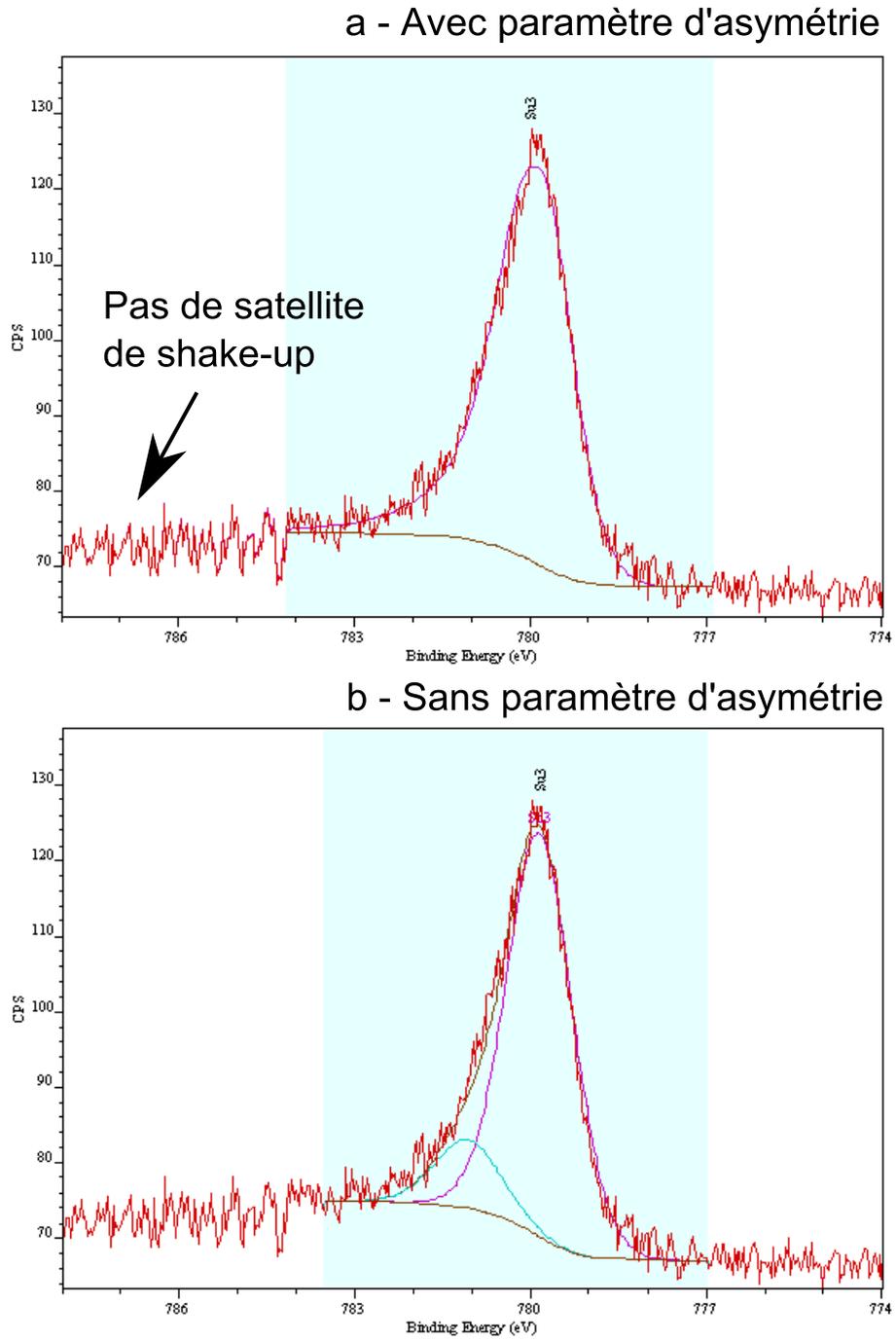


FIGURE 2.9 – Spectre XPS du cobalt 2p

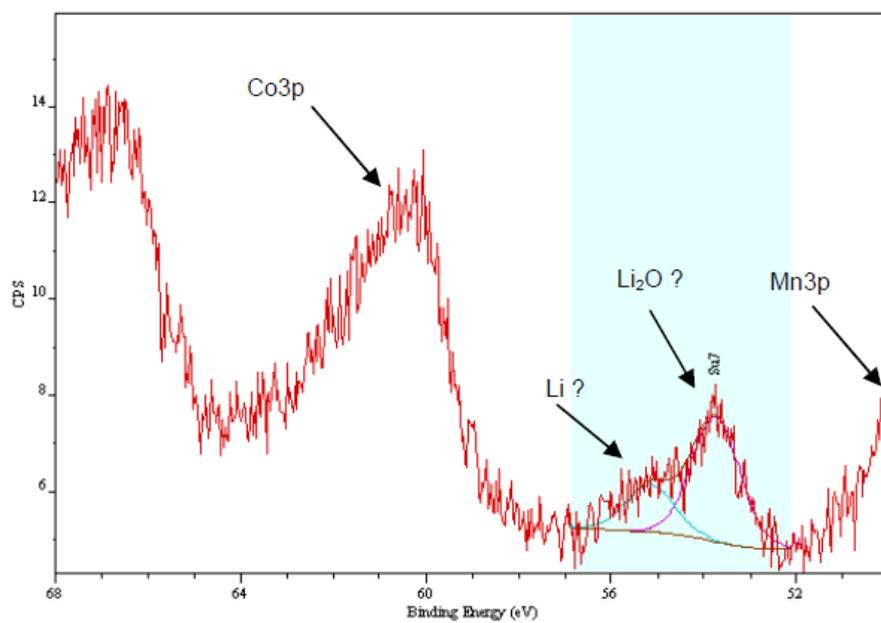


FIGURE 2.10 – Spectre XPS du lithium 1s

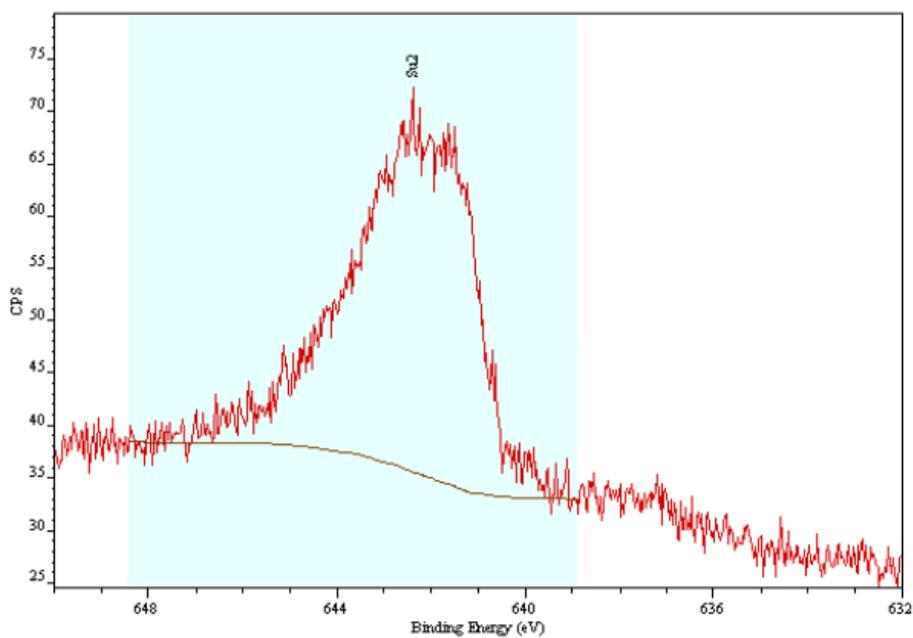


FIGURE 2.11 – Spectre XPS du manganèse 2p



## Chapitre 3

# Étude thermodynamique et cinétique de la dissolution du NMC en milieu acide

Ce chapitre traite de la dissolution des matériaux actifs de batteries Li-ion en milieu acide. Dans une première partie, nous exposerons l'étude thermodynamique menée sur la dissolution du NMC. Celle-ci permettra de faire des hypothèses sur le comportement du NMC en milieu acide.

La seconde partie de ce chapitre détaillera ensuite les cinétiques de dissolution du NMC dans trois acides minéraux forts (acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique) et permettra de définir le phénomène contrôlant sa dissolution au travers du calcul des énergies d'activation. La comparaison des résultats expérimentaux avec des modèles de calcul permettra de préciser les phénomènes se produisant en surface des particules de NMC au cours de leur lixiviation.

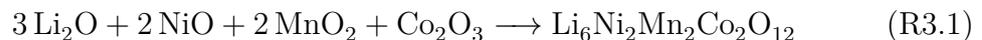
## 3.1 Étude thermodynamique de la dissolution du NMC en milieu acide

### 3.1.1 Objectifs de l'étude thermodynamique

L'objectif de cette étude est de prévoir le comportement du matériau NMC lors de sa lixiviation par une solution acide et d'évaluer la difficulté à dissoudre un tel matériau. La lixiviation du matériau d'électrode positive conduit à la désinsertion du lithium de la structure hôte. L'énergie de liaison du lithium dans une telle structure nous renseigne sur la capacité du matériau à se délithier et donc également à se dissoudre. L'énergie de liaison du lithium dans les oxydes mixtes se trouve à environ 4 eV [85]. Il faut alors une énergie d'environ 386 kJ pour désinsérer 1 mol de lithium. L'intérêt de notre approche est donc d'évaluer l'énergie nécessaire pour mettre en solution non seulement le lithium, mais également les autres métaux contenus dans le NMC.

### 3.1.2 Méthode

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés grâce au logiciel Factsage 6.4. Les données utilisées sont issues de la base de données FactPS. Néanmoins, les données concernant le matériau NMC étant absentes de toute base de données fournies avec le logiciel, la fonction « mixer » a été employée pour construire ce composé et prédire les valeurs des données thermodynamiques nécessaires pour les calculs. En utilisant la réaction de formation R3.1, l'enthalpie et l'entropie de formation de ce dernier ont pu être estimées. Les valeurs sont respectivement de -1973 kJ et 250 J/mol.



Une simple division permet ensuite de retrouver la stœchiométrie du NMC, à savoir  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .

Le même principe a été appliqué pour construire le matériau NMC sous forme délithiée. Lorsqu'il se délithie, le NMC compense cette perte de charge par l'oxydation du nickel et du cobalt au degré d'oxydation (+IV). Ainsi, la réaction de construction de cet oxyde mixte est alors :



En divisant le tout par 3 on retrouve la stœchiométrie du NMC délithié.

Cet oxyde délithié a ensuite été utilisé pour calculer l'enthalpie libre de réaction de dissolution du NMC lithié selon une seconde méthode de calcul. Le potentiel électrochimique du matériau est directement relié à l'énergie libre de la réaction ( $\Delta_r G(x)$ ) par la relation 3.1, où  $z$  représente le nombre de moles d'électrons échangés entre les deux électrodes, qui est égal au nombre de moles de  $\text{Li}^+$  désinséré de la structure du matériau,  $x$  étant son taux de lithiation et  $F$  la constante de Faraday [15].

$$V(x) = -\frac{\Delta_r G(x)}{zF} \quad (3.1)$$

Ainsi, connaissant le potentiel de l'électrode de NMC on peut déterminer l'enthalpie libre de la réaction de délithiation de celui-ci. Sachant que le NMC a un potentiel de 4,0 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), 1 mol de ce matériau libère 1 mol de lithium lorsqu'il est totalement délithié et donc 1 mol d'électrons pour compenser la perte de charge. L'enthalpie libre de délithiation du matériau, et donc de la dissolution du lithium vaut alors 386 kJ/mol.

L'enthalpie libre de la réaction de dissolution du NMC peut donc être considérée comme étant la somme de l'enthalpie libre de réaction de dissolution du NMC délithié et de l'enthalpie libre de la réaction de délithiation du matériau. Il s'agit de la seconde méthode de calcul de l'enthalpie libre de la réaction de dissolution du NMC lithié.

### 3.1.3 Résultats

#### Oxydes mono-métalliques

La maille cristallographique du NMC présentée au chapitre 2 (figure 2.3) montre que le NMC est un empilement d'oxydes mono-métalliques de Ni, Mn et Co dans lequel sont insérés des ions lithium. Les valeurs des enthalpies libres de réaction de dissolution  $\Delta G^0$  de chaque oxyde mono-métallique en milieu acide ont alors été calculées. Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau 3.1. Les valeurs d'enthalpie libre sont négatives, que ce soit à 30 ou 70°C, ce qui signifie que ces réactions de dissolution sont favorables et spontanées dans ces conditions. Néanmoins, les ordres de grandeur diffèrent selon l'oxyde considéré. En effet, pour ce qui est des oxydes de Mn(+IV) et Co(+III) on peut voir que les valeurs d'enthalpie libre de

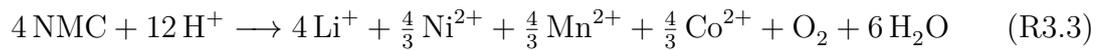
TABLE 3.1 – Enthalpie libre de réaction de dissolution des oxydes mono-métalliques de lithium, nickel, manganèse et cobalt en milieu acide à 30 et 70°C

Réaction	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	
	30°C	70°C
$\text{NiO} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-70,565	-66,939
$2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-3,756	-7,653
$2\text{Co}_2\text{O}_3 + 8\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Co}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-4,225	-1,581

réaction sont du même ordre de grandeur (de l'ordre de l'unité) tandis que pour le nickel elles sont à environ -70 kJ/mol. Les oxydes de manganèse (+IV) et de cobalt (+III) sont donc plus réfractaires que l'oxyde de nickel. Les formes stables en solution de ces métaux sont  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Dans le cas du manganèse et du cobalt, il est donc nécessaire d'ajouter un réducteur dans la solution acide pour les dissoudre, ce qui n'est pas le cas du nickel. Dans la solution acide, c'est l'eau qui joue le rôle de réducteur. Or, son pouvoir réducteur n'est pas très élevé vis-à-vis des oxydes de manganèse et de cobalt (différence de potentiels standards de 0,001 V (vs ESH) pour Mn et 0,5 V (vs ESH) pour Co). Leur mise en solution est donc plus difficile que pour le nickel. Cela explique donc les écarts d'enthalpie libre observés.

### Oxyde mixte : NMC

Puis, l'enthalpie libre de dissolution du NMC est calculée selon la réaction R3.3, avec NMC étant  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .



Deux méthodes de calcul sont employées pour déterminer les enthalpies libres de réaction de dissolution du NMC à 30 et 70°C.

Les valeurs obtenues en utilisant les données prédites par la fonction « mixer » du logiciel à 30 et 70°C sont respectivement de -619 kJ/mol et -618 kJ/mol. Les valeurs négatives d'enthalpie libre de dissolution du NMC prédisent que cette réaction est favorable d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, se pose la question de la représentativité de la « construction » du NMC à partir notamment de  $\text{Li}_2\text{O}$ . En effet, le lithium est inséré sous forme ionique entre les feuillets constitués des oxydes de nickel, manganèse et cobalt et non sous forme d'oxyde. C'est pourquoi

une seconde méthode de calcul a été utilisée. Cette méthode de calcul tient compte de la forme ionique du lithium contenu dans le NMC, contrairement à la méthode précédente. Elle est donc plus représentative du matériau. Les valeurs obtenues pour la deuxième méthode de calcul sont de -403 et -408 kJ/mol pour des températures respectivement de 30 et 70°C. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues par la première méthode. Il est donc plus difficile de dissoudre le NMC que prévu par le premier calcul. Néanmoins, les valeurs étant négatives cette dissolution est toute de même favorable d'un point de vue thermodynamique.

Le même calcul a été réalisé sur l'oxyde mixte NMC mais totalement délithié. On obtient alors des enthalpies libres de dissolution de -17 kJ/mol à 30°C et -22 kJ/mol à 70°C. Ces valeurs sont nettement plus élevées que dans le cas du matériau lithié (même si elles demeurent négatives). Le matériau exempt de lithium est donc beaucoup plus réfractaire à la dissolution qu'un NMC lithié. Il semblerait que le lithium joue un rôle important dans la dissolution du matériau NMC. Le chapitre suivant (chapitre 4) développera le rôle du lithium dans la mise en solution du NMC.

### Comparaison entre les oxydes mono-métalliques et le NMC

La comparaison des enthalpies libres de dissolution des oxydes mono-métalliques avec les valeurs obtenues pour le NMC lithié et délithié soulève des différences. En effet, dans le cas du NMC lithié sa dissolution est bien plus favorable que celle des oxydes de nickel, manganèse et cobalt (valeur plus négative). Dans le cas du NMC délithié, cela reste vrai pour les oxydes de manganèse et de cobalt, en revanche le NiO est moins réfractaire que le NMC exempt de lithium, probablement car sa dissolution ne nécessite pas de phénomène d'oxydoréduction.

Ces différences de comportement en dissolution pourraient être dues à des différences de structure. Les données cristallographiques listées dans le tableau 3.2 montrent que les oxydes mono-métalliques possèdent des structures différentes de celle du NMC (hormis l'oxyde de cobalt) et par conséquent des paramètres de maille qui sont également éloignés de ceux du NMC. De plus, la structure de la maille du NMC présentée au chapitre 2 (figure 2.3) met en évidence les différences de cette maille avec les structures de type cubique ou tétraédrique que possèdent certains des oxydes mono-métalliques. Le matériau NMC est constitué d'un empilement de feuillets formés par le nickel, le manganèse et le cobalt situés dans les sites octaédriques, entre lesquels viennent s'intercaler les ions lithium. Toutes ces observations confirment le

TABLE 3.2 – Paramètres de maille des oxydes monométalliques de lithium, nickel, manganèse et cobalt et du NMC

Oxyde	Maille	Paramètres de maille (Å)		
		a	b	c
Li <sub>2</sub> O	Cubique	4,611	4,611	4,611
NiO	Cubique	4,177	4,177	4,177
MnO <sub>2</sub>	Tetraédrique	4,388	4,388	2,865
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhomboédrique	4,782	4,782	12,960
NMC	Rhomboédrique	2,857	2,857	14,225

fait que le NMC ne peut réagir de manière similaire aux oxydes mono-métalliques en milieu acide.

De plus, si l'on fait un parallèle entre l'oxyde mixte NMC et les alliages métalliques, on constate que de nombreuses études sur la corrosion des alliages métalliques montrent que la dissolution d'un métal contenu dans un alliage procède de manière différente de la dissolution du métal pur [86]. Cette analogie laisse à penser que la dissolution des métaux contenus dans le NMC se produit de manière différente de la dissolution des oxydes mono-métalliques de ces métaux.

Cette étude a finalement permis de montrer que la dissolution du NMC en milieu acide est une réaction favorable d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, celui-ci n'aura vraisemblablement pas le même comportement que les oxydes mono-métalliques. Enfin, l'importance du lithium dans la mise en solution du NMC a été soulevée. Nous avons vu que la dissolution du matériau NMC est plus favorable lorsqu'il est lithié que lorsqu'il est totalement délithié.

Dans le but d'évaluer le comportement du NMC en milieu acide, les cinétiques de dissolution du NMC dans des acides inorganiques (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>) sont étudiées dans la suite de ce chapitre.

### 3.2 Étude cinétique de la dissolution du NMC : calcul des énergies d'activation et comparaison avec les modèles cinétiques

Le but de cette étude est de mettre en évidence les aspects limitant la dissolution du NMC en milieu acide. C'est pourquoi la mise en solution du NMC a été étudiée

dans les acides inorganiques couramment employés, exempts de réactifs réducteurs dont l'intérêt a largement été démontré dans la littérature (chapitre 1). Par souci de comparaison les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique ont été tous trois étudiés. L'influence de réactifs réducteurs (minéraux ou organiques) sera étudiée au chapitre 5.

### 3.2.1 Cinétiques de dissolution du NMC dans les acides inorganiques

#### Méthode

Le matériau NMC est placé dans un ballon de 100 mL et mis en contact avec 50 mL de solution acide. Le mélange est agité à 500 rpm et thermostaté grâce à un bain d'huile. Un réfrigérant à boule est utilisé pour limiter les phénomènes d'évaporation. Les échantillons prélevés au cours de la dissolution du NMC sont filtrés sur filtre-seringue de 0,2  $\mu\text{m}$  en PTFE. Les concentrations en lithium, nickel, manganèse et cobalt dans les échantillons sont ensuite déterminées par ICP-OES afin de pouvoir tracer les rendements de dissolution pour chacun des éléments en fonction du temps.

#### Résultats

Des cinétiques de dissolution dans trois acides minéraux forts, les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique ont été réalisées à différentes températures, comprises entre 30 et 70°C.

Les résultats obtenus dans l'acide sulfurique sont représentés sur la figure 3.1. On constate que la dissolution du NMC dans cet acide se déroule en deux phases. La première phase de dissolution est rapide, entre 30 secondes à 70°C et 14 minutes à 30°C. Elle aboutit à la mise en solution d'environ 35% de nickel et cobalt, 40% de manganèse et 70% de lithium. Cette première phase s'arrête alors pour laisser place à une seconde phase de cinétique de dissolution beaucoup plus lente, de 24 heures à 70°C à 43 jours à 30°C au cours de laquelle la mise en solution du lithium se poursuit jusqu'à complète dissolution de celui-ci. La dissolution du nickel et du cobalt continue également jusqu'à se stabiliser à un rendement d'environ 60% (équilibre que l'on ne voit pas ici à 40 et 50°C à cause de mesures sur une durée trop courte). En revanche, cette seconde phase est le siège d'une réaction entraînant la diminution du

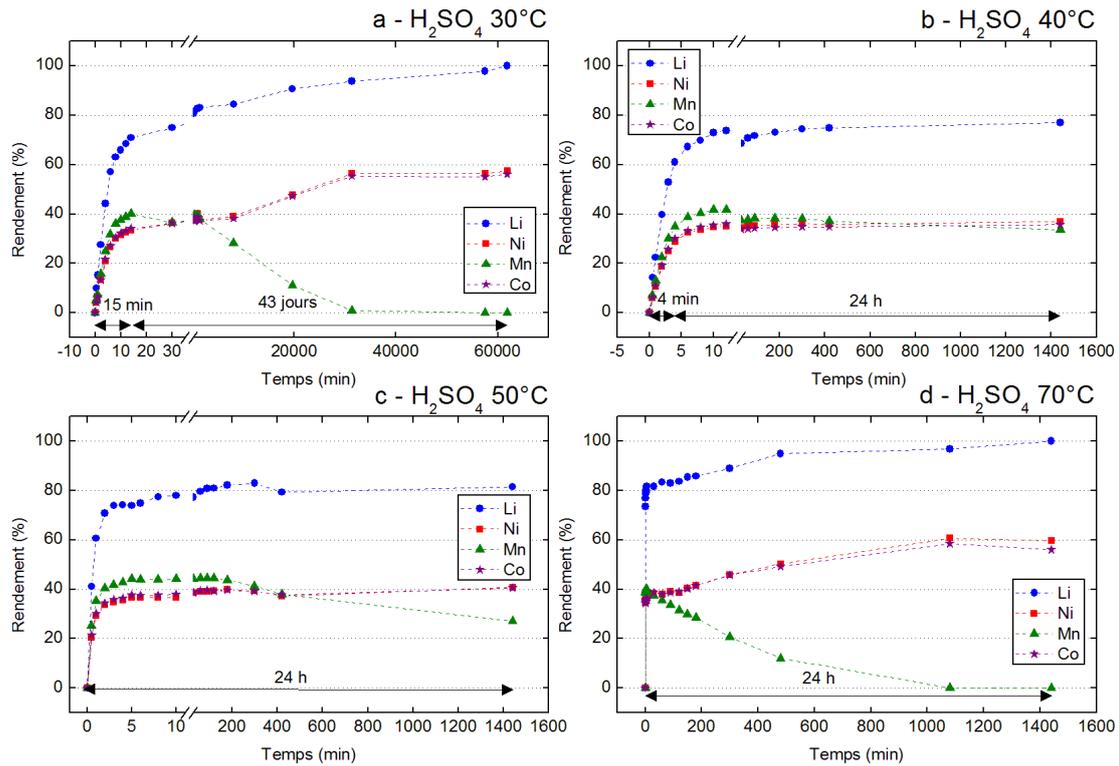


FIGURE 3.1 – Cinétiques de dissolution du NMC dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4%

rendement de dissolution du manganèse jusqu'à ce qu'il soit nul. Le manganèse passe alors certainement sous forme solide au cours de cette seconde phase. Nous verrons au chapitre suivant (chapitre 4) de quelle réaction il s'agit et sous quelle forme le manganèse est récupéré. Le mécanisme de dissolution est donc indépendant de la température du milieu lixiviant, seule la vitesse de dissolution au cours de ces deux phases est fonction de la température. En effet, plus on augmente la température plus les équilibres des phases 1 et 2 sont atteints rapidement.

La figure 3.2 présente ensuite les résultats de cinétiques obtenus dans l'acide chlorhydrique. On constate que le profil de cinétique est le même que dans l'acide sulfurique, à savoir une cinétique en deux phases. La première phase de cinétique aboutit aux mêmes rendements de mise en solution que précédemment. On observe également la seconde phase de cinétique plus lente. Néanmoins, le temps d'expérience n'est dans ce cas pas suffisamment long pour observer l'équilibre de fin de dissolution

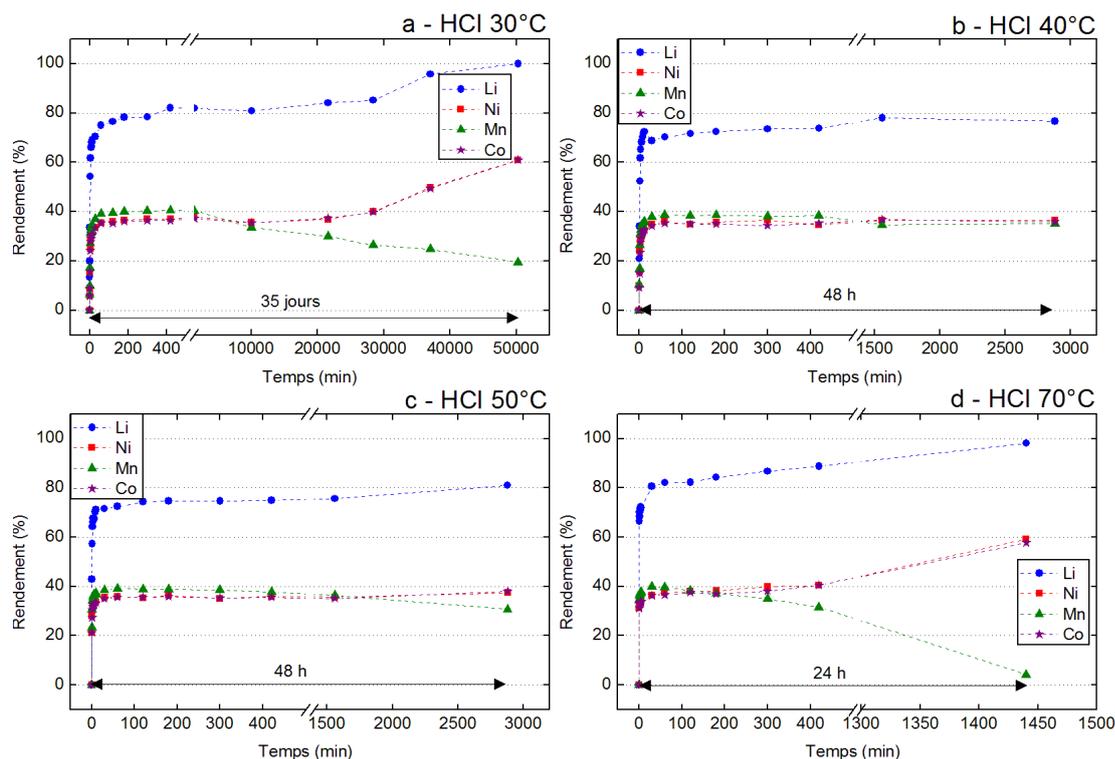


FIGURE 3.2 – Cinétiques de dissolution du NMC dans HCl 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4%

en phase 2. Le mécanisme de dissolution du NMC dans les milieux acides inorganiques forts semble être indépendant de la nature de l'acide minéral utilisé.

Ceci est confirmé par les résultats obtenus dans l'acide nitrique (figure 3.3) qui montrent encore une fois le même profil de cinétique de dissolution que dans les deux acides précédemment testés.

Si l'on compare les vitesses de dissolution au cours des deux phases dans chacun des acides on peut établir les classements suivants :

- phase 1 :  $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$
- phase 2 :  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

Les phénomènes restent donc les mêmes quel que soit l'acide employé, néanmoins les vitesses de réaction sont affectées par la nature de cet acide.

Si l'on fait la somme des deux phases de dissolution, le classement des acides devient alors :



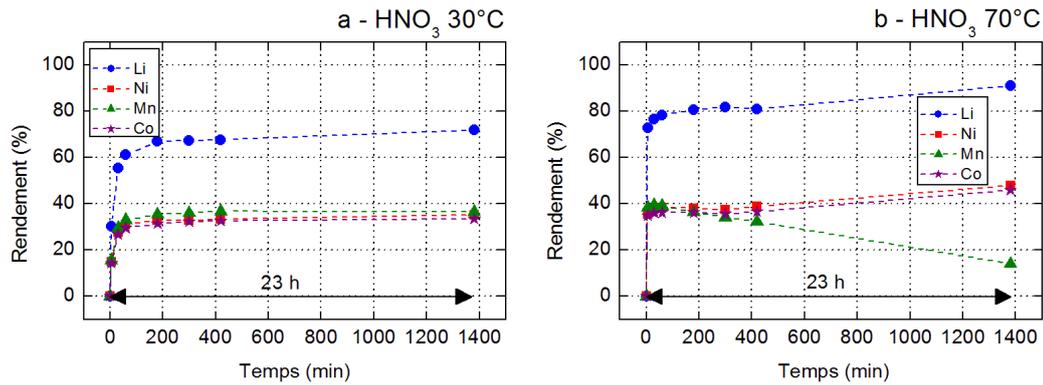


FIGURE 3.3 – Cinétiques de dissolution du NMC dans HNO<sub>3</sub> 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4%

L'équilibre final de dissolution est en effet atteint plus rapidement dans le cas de l'acide sulfurique que dans les deux autres acides.

### 3.2.2 Énergies d'activation de la dissolution du NMC

- Deux phénomènes peuvent contrôler la cinétique de dissolution d'un matériau :
- soit la diffusion des espèces, on parle alors de contrôle diffusionnel ;
  - soit la réaction chimique qui se produit à l'interface entre la phase solide et la phase liquide, on parle alors de contrôle par la réaction chimique.

La valeur de l'énergie d'activation nous renseigne sur la nature du phénomène contrôlant la dissolution. En effet, dans le cas d'un contrôle diffusionnel la valeur de l'énergie d'activation est faible, comprise entre 4 et 13 kJ/mol tandis que dans le cas d'un contrôle par la réaction chimique sa valeur est plus élevée, généralement supérieure à 42 kJ/mol. Si la dissolution est contrôlée par un régime mixte (à la fois diffusionnel et réactionnel), l'énergie d'activation est alors comprise entre 20 et 35 kJ/mol [29]. Entre 35 et 42 kJ/mol il n'y a pas de tendance générale.

Afin d'identifier la nature du phénomène contrôlant la dissolution du NMC au cours des deux phases de cinétique, les énergies d'activation pour chacun des éléments constitutifs du NMC ont été calculées au cours des deux phases. Les calculs pour la dissolution du matériau d'électrode positive ont été réalisés dans les acides sulfurique et chlorhydrique afin de comparer les résultats dans ces deux acides. Deux méthodes de calculs ont été employées afin de les confronter.

### Méthodes de calculs de l'énergie d'activation

**Méthode de calcul intégrale [29]** Les résultats de la cinétique d'une réaction hétérogène entre un solide et un liquide représentent la dépendance du taux de conversion en fonction du temps de réaction, dans les conditions utilisées. De manière générale, la cinétique peut être décrite par une relation du type :

$$R = kt^n \quad (3.2)$$

où  $R$  représente le taux de conversion,  $k$  la constante de vitesse,  $t$  le temps de réaction et  $n$  l'ordre de la réaction. L'équation formelle de la cinétique repose sur la loi d'action de masse qui peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d(1-R)}{dt} = \frac{dR}{dt} = k(1-R)^n \quad (3.3)$$

La constante de vitesse  $k$  et l'ordre de la réaction  $n$  peuvent alors être déterminés par intégration de 3.3 entre 0 et  $t$ , ce qui donne la relation suivante :

$$\frac{1}{1-n}(1 - (1-R)^{1-n}) = kt \quad (3.4)$$

En réorganisant cette équation, on obtient :

$$(1-R)^{1-n} = 1 - (1-n)kt \quad (3.5)$$

La partie gauche de cette équation peut également s'écrire selon un développement limité au degré 2 :

$$(1-R)^{1-n} = 1 - (1-n)R - \frac{n}{2}(1-n)R^2 \quad (3.6)$$

La comparaison des équations 3.5 et 3.6 donne alors :

$$R = kt - \frac{n}{2}R^2 \quad (3.7)$$

Ensuite, pour des faibles valeurs de  $R$  on pose  $R^2 = kRt$ , terme que l'on remplace ensuite dans l'équation 3.7 pour obtenir l'équation finale de la forme :

$$\boxed{\frac{t}{R} = \frac{1}{k} + \frac{n}{2}t} \quad (3.8)$$

Expérimentalement, on mesure le taux de conversion  $R$  pour différentes valeurs de  $t$  puis on trace  $\frac{t}{R}$  en fonction de  $t$ . Ainsi, on peut déterminer les valeurs de  $k$  et  $n$  grâce à une régression linéaire [29].

Les mesures cinétiques sont réalisées à différentes températures afin de déterminer la constante de vitesse  $k$  de la réaction de dissolution pour chacune de ces températures. La loi d'Arrhénius 3.9, où  $k(T)$  représente la constante de vitesse à la température  $T$ ,  $A$  une constante et  $R_{GP}$  la constante des gaz parfaits, nous permet alors de déterminer l'énergie d'activation  $E_A$  de la réaction, grâce à une régression linéaire appliquée à partir de la relation 3.10.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_A}{R_{GP}T}} \quad (3.9)$$

$$\boxed{\ln(k(T)) = \frac{-E_A}{R_{GP}T} + \ln(A)} \quad (3.10)$$

**Méthode de calcul par des modèles cinétiques [87]** Au cours de la réaction de dissolution, il peut se former un produit de réaction solide sur la particule. La cinétique de dissolution qui en résulte alors peut être soit contrôlée par la diffusion si le produit solide formé est non-poreux (figure 3.4), soit par la réaction chimique s'il est poreux. Des modèles cinétiques permettent d'identifier le type de contrôle mis en jeu. Ces modèles sont tirés de la littérature [87]. Comme nous le verrons au chapitre suivant traitant des mécanismes, au cours de la dissolution il se forme effectivement

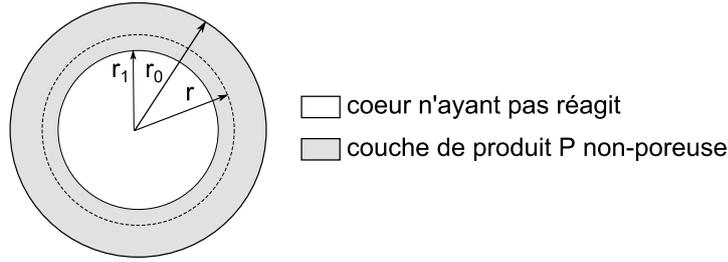


FIGURE 3.4 – Schéma d'une particule avec formation d'une couche de produit non-poreuse [87]

un produit solide sur la surface des particules de NMC, c'est pourquoi ces modèles ont été choisis pour le calcul des énergies d'activation.

**Modèle cinétique de Crank (1957), Ginstling and Brounshtein (1950) dans le cas d'un contrôle diffusionnel** Dans le cas d'un solide sphérique, la surface  $A$  diminue continuellement durant la réaction. Plusieurs solutions à ce problème, approximées ou exacte, existent. Une des solutions est le modèle simplifié de Crank (1957), Ginstling and Brounshtein (1950).

Soit  $J$ , le nombre de molécules de réactif diffusant au temps  $t$  à travers la couche formée par le produit P. Selon la loi de Fick :

$$\begin{aligned} J &= -AD \frac{dC}{dr} = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr} \\ \Rightarrow \int_{C_i}^C dC &= \frac{-J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_0} \frac{dr}{r^2} \\ \Rightarrow (C - C_i) &= \frac{-J}{4\pi D} \left( \frac{r_0 - r_1}{r_0 r_1} \right) \end{aligned}$$

Dans le cas d'un processus contrôlé par la diffusion,  $C_i$  est nulle, donc :

$$J = -4\pi D \left( \frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1} \right) C$$

Le cas simple où  $C$  est constante est considéré. La fraction de réactif ayant réagit notée  $R$  peut alors s'écrire sous la forme :

$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = 1 - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$\Rightarrow 1 - R = \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$\Rightarrow r_1 = r_0(1 - R)^{1/3}$$

Le nombre de moles de solide n'ayant pas réagi au temps  $t$  est :

$$N = \frac{4}{3}\pi r_1^3 \frac{\rho}{M}$$

$$\Rightarrow \frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dr_1} \frac{dr_1}{dt} = \frac{4\pi\rho r_1^2}{M} \frac{dr_1}{dt}$$

Cependant, la vitesse de changement de  $N$  est proportionnelle au flux de matière  $J$  diffusant au travers de la coquille sphérique d'épaisseur  $r_0 - r_1$ .

$$J = -4\pi D \left(\frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1}\right) C = \alpha 4\pi \frac{\rho}{M} r_1^2 \frac{dr_1}{dt}$$

$$\Rightarrow \frac{-MDC}{\alpha\rho} dt = r_1^2 \left(\frac{r_0 - r_1}{r_0 r_1}\right) dr_1$$

$$= \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_0}\right) dr_1$$

$$\Rightarrow \frac{-MDC}{\alpha\rho} \int_0^t dt = \int_{r_0}^{r_1} \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_0}\right) dr_1$$

$$\Rightarrow \left[\frac{-MDCt}{\alpha\rho}\right]_0^t = \left[\frac{r_1^2}{2}\right]_{r_0}^{r_1} - \left[\frac{r_1^3}{3r_0}\right]_{r_0}^{r_1}$$

$$\Rightarrow \frac{-MDC}{\alpha\rho} t = \frac{1}{2}r_1^2 - \frac{1}{6}r_0^2 - \frac{1}{3}\frac{r_1^3}{r_0}$$

On remplace  $r_1$  par l'expression avec la fraction  $R$  :

$$\begin{aligned}
\frac{-MDC}{\alpha\rho}t &= \frac{1}{2}r_0^2(1-R)^{2/3} - \frac{1}{6}r_0^2 - \frac{1}{3}r_0^2(1-R) \\
\Rightarrow \frac{-MDC}{\alpha\rho r_0^2}t &= \frac{1}{2}(1-R)^{2/3} - \frac{1}{6} - \frac{1}{3}(1-R) \\
\Rightarrow \frac{6MDC}{\alpha\rho r_0^2}t &= 1 - 3(1-R)^{2/3} + 2(1-R) \\
&= 3 - 3(1-R)^{2/3} - 2R
\end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{2MDC}{\alpha\rho r_0^2}t = 1 - \frac{2}{3}R - (1-R)^{2/3}} \quad (3.11)$$

Cette relation est bien en adéquation avec les résultats expérimentaux mais devient limitée pour les taux de conversion supérieurs à 90%. Cela s'explique par le fait que la correction du changement du volume de la sphère pendant la réaction n'est pas prise en compte.

### Modèle cinétique dans le cas d'un contrôle par la réaction chimique

Si l'on considère une réaction solide-liquide, telle que la dissolution d'un métal dans un acide, en supposant que la concentration en acide est maintenue constante, on peut écrire :

$$Vitesse = -\frac{dW}{dt} = kAC$$

où  $W$  est la masse de solide au temps  $t$ ,  $A$  sa surface,  $C$  la concentration en acide et  $k$  la constante de vitesse.

Si le réactif solide est une poudre formée de particules sphériques de taille uniforme, alors la surface va diminuer avec le temps de même que le volume, et la vitesse de réaction peut être décrite par la relation :

$$\begin{aligned}
Vitesse &= -\frac{dW}{dt} = kAC \\
A &= 4\pi r^2 \\
W &= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho
\end{aligned}$$

où  $r$  est le rayon et  $\rho$  la masse volumique. Ainsi :

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{W}{\rho}\right)^{1/3}$$

et

$$\begin{aligned} & A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} W^{2/3} \\ \Rightarrow & -\frac{dW}{dt} = k4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} W^{2/3} C \\ & = k' W^{2/3} \\ \Rightarrow & -\int_{W_0}^W \frac{dW}{W^{2/3}} = k' \int_0^t dt \\ \Rightarrow & 3(W_0^{1/3} - W^{1/3}) = k't \\ \Rightarrow & W_0^{1/3} - W^{1/3} = k''t \end{aligned}$$

Soit, en terme de fraction ayant réagit :

$$\boxed{1 - (1 - R)^{1/3} = k''t} \quad (3.12)$$

De la même manière que pour la méthode intégrale, on mesure expérimentalement  $t$  et  $R$  ce qui nous permet de déterminer grâce à une régression linéaire à partir de la relation 3.11 ou 3.12 la constante de vitesse pour chacune des températures évaluées. L'emploi ensuite de la loi d'Arrhénius permet comme précédemment de remonter à la valeur de l'énergie d'activation.

## Résultats

Les constantes de vitesse calculées par la méthode intégrale pour les deux acides à 30°C sont reportées dans le tableau 3.3. On constate que les constantes de vitesse ont des ordres de grandeur similaires entre les deux acides. En phase 1, les valeurs sont légèrement plus élevées dans l'acide chlorhydrique ce qui confirme les observations faites sur les figures 3.1 et 3.2, à savoir que la phase 1 est plus rapide dans HCl. En revanche, en phase 2 la dissolution est plus rapide dans l'acide sulfurique comme indiqué par les valeurs du tableau 3.3. Il ressort de la comparaison des constantes de

TABLE 3.3 – Constantes de vitesse  $k$  de dissolution des éléments constitutifs du NMC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  à  $30^\circ\text{C}$  calculées par la méthode intégrale

Acide	Phase	Li	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )		
			Ni	Mn	Co
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1	0,200	0,087	0,103	0,088
	2	0,013	0,003	0,004	0,003
$\text{HCl}$	1	0,266	0,115	0,129	0,116
	2	0,003	0,001	0,003	0,001

vitesse de dissolution que le lithium a des valeurs plus élevées (de l'ordre de 0,2 - 0,3  $\text{min}^{-1}$  en phase 1 et 0,013 et 0,003 en phase 2 pour respectivement  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$ ) que le nickel, le manganèse et le cobalt qui ont des valeurs de constante de vitesse similaires. Le lithium est donc dissous plus rapidement que les trois autres métaux, au cours des deux phases de dissolution. Cela confirme les observations faites sur les cinétiques de dissolution (figures 3.1 et 3.2).

Les constantes de vitesse de dissolution ont été calculées pour d'autres températures plus élevées (40, 50 et  $70^\circ\text{C}$ ), permettant ainsi d'en déduire les valeurs des énergies d'activation.

Les énergies d'activation ( $E_A$ ) de la dissolution du NMC dans l'acide sulfurique sont résumées dans le tableau 3.4. On peut voir que quelle que soit la méthode de calcul employée et l'élément chimique considéré, les valeurs d'énergies d'activation sont supérieures à 42 kJ/mol. La dissolution du NMC est donc contrôlée par les réactions chimiques se produisant au cours des phases 1 et 2 de la cinétique.

De plus, on constate que les valeurs des énergies d'activation sont similaires pour les quatre éléments constitutifs du NMC. Il semble alors que les mises en solution du lithium, du nickel, du manganèse et du cobalt soient toutes contrôlées par une même réaction chimique que ce soit en phase 1 ou 2.

Néanmoins, si l'on compare les valeurs calculées par les deux méthodes, on remarque que pour les deux phases l'écart relatif entre les valeurs est assez important, jusqu'à 33%. Il apparaît donc que le modèle n'est pas adapté pour décrire les phénomènes se produisant lors de la dissolution du NMC au cours de ces deux phases de cinétique.

Ce modèle est basé sur l'hypothèse de particules solides sphériques. Or, comme nous avons pu le voir au chapitre précédent (chapitre 2) la poudre de NMC étudiée n'est pas constituée de particules sphériques. De plus, nous avons mesuré les tailles

TABLE 3.4 – Énergies d'activation de la dissolution des éléments constitutifs du NMC dans  $H_2SO_4$  au cours des deux phases de cinétique

Phase	Élément	$E_A$ (kJ/mol)		Écart relatif
		Méthode intégrale	Modèle	
1	Li	75,0	65,3	13%
	Ni	82,9	63,4	25%
	Mn	86,8	61,6	29%
	Co	87,1	62,6	28%
2	Li	73,3	97,8	33%
	Ni	82,4	88,6	8%
	Mn	86,3	85,8	1%
	Co	84,0	86,4	3%

moyennes des particules des résidus au cours de la dissolution du NMC ainsi que leurs surfaces spécifiques. Les résultats sont présentés sur la figure 3.5. On peut voir que si les particules de NMC de départ peuvent être assimilées à des particules sphériques, plus on avance dans la cinétique de dissolution de celui-ci plus les particules s'éloignent du modèle sphérique. En effet, au cours de la dissolution du NMC la surface spécifique des particules augmente bien plus que dans le cas de particules sphériques. Cela explique donc l'écart de valeurs des  $E_A$  entre la méthode intégrale et le modèle.

On remarque également que jusqu'en début de phase 2 la taille des particules diminue au cours de leur lixiviation, en revanche lors de la seconde phase de dissolution la taille des particules augmente à nouveau jusqu'à  $10,4 \mu\text{m}$ . Ce point sera détaillé au chapitre suivant (chapitre 4) traitant du mécanisme de dissolution du NMC au cours de ces deux phases.

Les résultats des calculs des énergies d'activation pour une dissolution du NMC dans l'acide chlorhydrique sont reportés dans le tableau 3.5. Les valeurs sont dans ce cas également en accord avec une dissolution contrôlée par la réaction chimique en phase 1 et 2. De plus, elles sont similaires pour les quatre métaux considérés. Dans cet acide, on peut voir que le modèle employé n'est pas bien adapté avec un écart relatif entre les deux méthodes qui s'élève jusqu'à 37%, comme dans le cas d'une dissolution dans l'acide sulfurique. Or, Chaque élément est ici considéré individuellement, sans tenir compte des éventuelles interactions. Il s'agit alors d'une des limites du modèle pouvant expliquer de tels écarts.

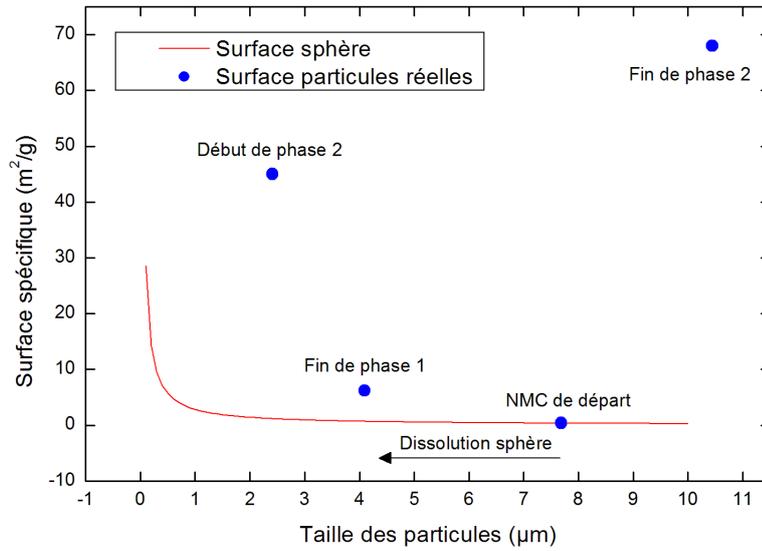


FIGURE 3.5 – Évolution de la surface des particules en fonction de leur taille au cours de la cinétique de dissolution du NMC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et comparaison avec l'évolution de la surface de particules sphériques en fonction de leur taille

Si l'on compare les valeurs obtenues dans les deux acides, on remarque que celles-ci sont très semblables pour la phase 1 en revanche l'écart est plus important en phase 2. En effet, les énergies d'activations dans l'acide chlorhydrique sont bien supérieures (de l'ordre de la centaine de kJ/mol) aux valeurs dans l'acide sulfurique (environ 80 kJ/mol) avec un écart d'environ 40 kJ/mol. Cet écart peut éventuellement expliquer la différence de vitesse de dissolution observée au paragraphe précédent. En effet l'énergie d'activation étant plus grande dans HCl, la barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits de la réaction est plus élevée et demande donc un apport d'énergie (sous forme thermique) plus important d'où la différence de vitesse entre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et HCl pour un apport d'énergie thermique équivalent.

### 3.3 Bilan

L'étude thermodynamique développée dans ce chapitre nous a permis de voir que la dissolution du NMC en milieu acide est une réaction favorable d'un point de

TABLE 3.5 – Énergies d'activation de la dissolution des éléments constitutifs du NMC dans HCl au cours des deux phases de cinétique

Phase	Elément	$E_A$ (kJ/mol)		Écart relatif
		Méthode intégrale	Modèle	
1	Li	75,6	54,0	29%
	Ni	83,0	54,1	35%
	Mn	82,9	54,1	35%
	Co	86,0	54,3	37%
2	Li	110,9	91,8	17%
	Ni	131,2	109,6	16%
	Mn	102,2	99,0	3%
	Co	126,3	106,9	15%

vue thermodynamique. Les données cristallographiques récoltées ont montré qu'il est peu probable que cet oxyde mixte réagisse de la même manière que les oxydes mono-métalliques du fait de différences structurales engendrant des différences de comportement vis-à-vis de la dissolution. Cette étude a également montré que le matériau délithié est plus réfractaire à la dissolution que le NMC lithié, ce qui soulève l'importance du lithium dans la dissolution du NMC chargé en  $\text{Li}^+$ .

L'étude cinétique qui a suivi a permis de préciser le comportement du NMC en milieu acide. En effet, elle a mis en évidence que la dissolution du NMC dans les acides minéraux forts se produit en deux phases, une première rapide aboutissant à la mise en solution de 70% du lithium et environ 35-40% de nickel, cobalt, manganèse puis une seconde phase plus lente se met ensuite en place dissolvant la totalité du lithium, 60% du nickel et du cobalt tandis que le manganèse n'est plus détecté en solution à la fin de cette seconde phase. La première phase de cinétique est donc bien en accord avec les calculs thermodynamiques réalisés précédemment. Nous avons également montré que le mécanisme de dissolution en phases 1 et 2 est indépendant de la nature de l'acide minéral employé et de la température appliquée. En revanche, la vitesse de dissolution apparaît comme étant affectée par ces deux paramètres.

Enfin, le calcul des énergies d'activation de dissolution du NMC en milieux acides sulfurique et chlorhydrique a montré que celle-ci est contrôlée par la réaction chimique se produisant à l'interface solide-solution et ce au cours des deux phases de cinétique. Nous avons également pu voir que le modèle employé n'est pas adapté à la situation réelle du fait de la géométrie des particules au cours de leur lixiviation.

Au chapitre suivant l'étude du mécanisme de dissolution du NMC sera détaillée et les réactions chimiques mises en jeu pouvant contrôler cette mise en solution seront également identifiées.



# Chapitre 4

## Étude mécanistique de la dissolution du NMC en milieu sulfurique

On s'intéresse dans ce chapitre aux mécanismes de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique. L'objectif est de déterminer les réactions chimiques qui contrôlent la dissolution. D'après le chapitre précédent, la cinétique de dissolution de ce matériau se produit en deux étapes que nous allons décrire dans une première partie.

Dans une seconde partie, nous nous attacherons à caractériser les résidus de lixiviation afin de comprendre les mécanismes régissant cette dissolution. Nous détaillerons les réactions chimiques ayant lieu au cours de la seconde phase de dissolution.

La troisième partie sera consacrée à l'étude électrochimique de la dissolution du matériau NMC. Cela nous permettra de préciser le mécanisme de dissolution du NMC au cours de la première phase.

Le rôle de l'oxygène dans le mécanisme de dissolution sera également abordé.

Par la suite, nous verrons quelles peuvent être les limitations de la dissolution d'un tel matériau, avant de résumer le mécanisme complet de dissolution.

Enfin, nous exposerons les résultats obtenus sur d'autres matériaux actifs couramment utilisés dans les batteries Li-ion, afin de généraliser le mécanisme identifié précédemment.

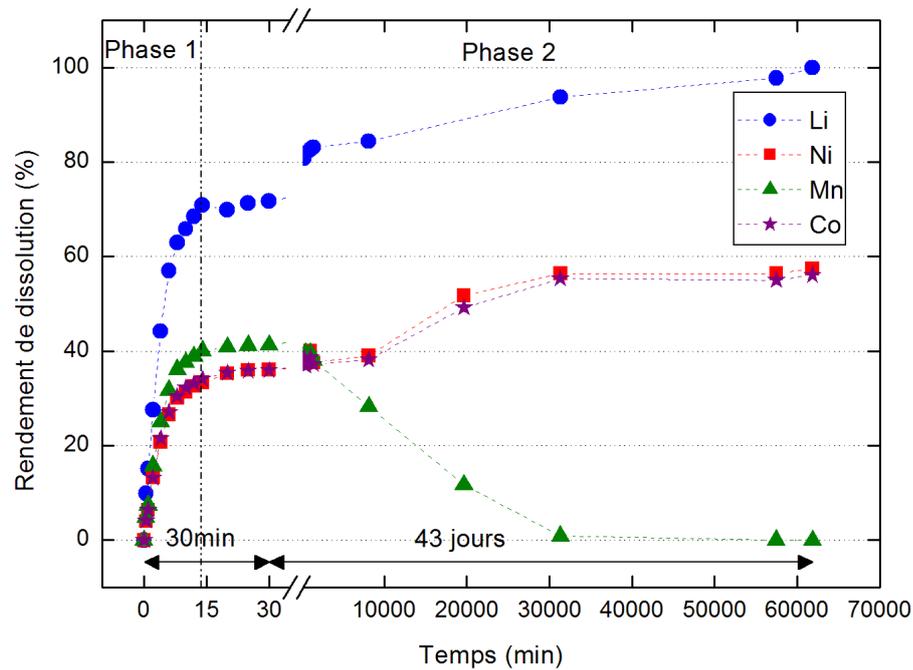


FIGURE 4.1 – Cinétique de dissolution du NMC dans  $H_2SO_4$  1 M à  $30^\circ C$  sur 43 jours avec un ratio S/L de 4%

## 4.1 Cinétique de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique

La cinétique de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à  $30^\circ C$  est présentée sur la figure 4.1. La méthode expérimentale est identique à celle employée et décrite au chapitre précédent (chapitre 3). Les rendements de dissolution sont calculés à partir des concentrations des métaux mesurées à différents temps par ICP-OES. Nous voyons que celle-ci est divisée en deux phases. La première phase est une dissolution rapide du matériau sur 14 minutes qui conduit à la mise en solution de 71% de lithium, 33% de nickel, 34% de cobalt et 40% de manganèse. La seconde phase de dissolution est de 43 jours. Elle conduit à la mise en solution totale du lithium. Le nickel et le cobalt quant à eux poursuivent leur dissolution jusqu'à atteindre un rendement de respectivement 57 et 56% tandis que le taux de manganèse en solution diminue jusqu'à devenir nul.

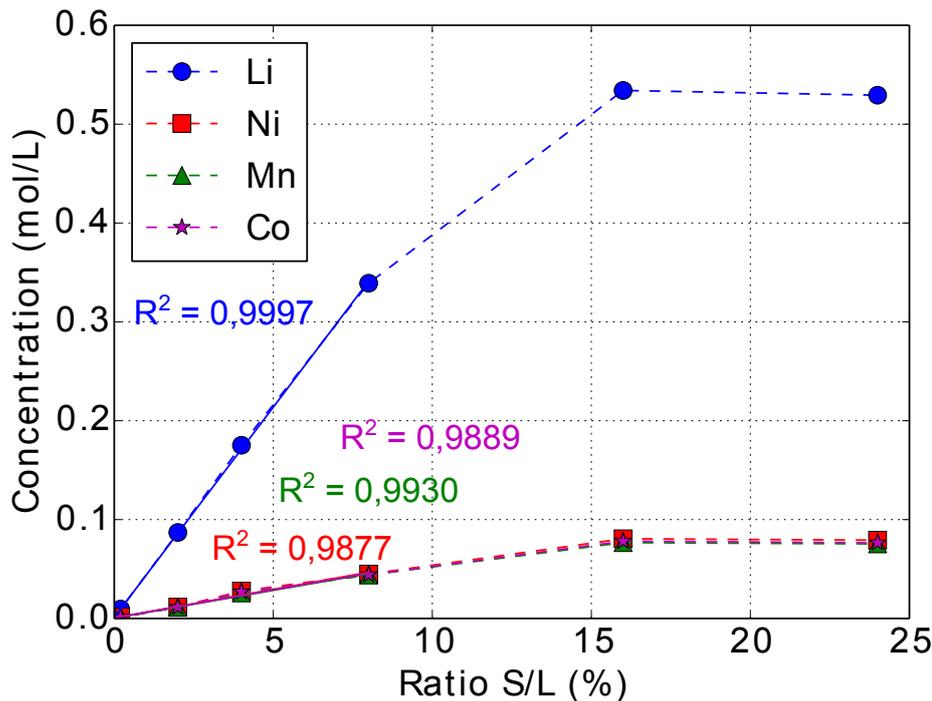


FIGURE 4.2 – Influence du ratio S/L sur la dissolution du NMC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $30^\circ\text{C}$  en phase 1

Des essais complémentaires de dissolution du NMC sur 3 heures ont été réalisés à différents ratios S/L (entre 0,02 et 24%). Les résultats présentés sur la figure 4.2 indiquent que plus le mélange est chargé en poudre plus les concentrations en éléments augmentent. Indépendamment de la quantité de matière, le rendement de dissolution est constant entre 0,02 et 8%. Au delà de 16%, on observe un plateau (entre 16 et 24%) attribuable à un épuisement en réactif (protons). Des mesures pH-métriques ont montré que plus de 99% des protons sont consommés au cours de la dissolution pour un ratio S/L de 16%. L'épuisement en réactif est observable au delà de 8% avec une légère inflexion de la pente. En revanche les rendements de dissolution sont identiques pour une variation d'un facteur 400 en ratio S/L (de 0,02 à 8%). À défaut de démontrer l'origine de la limitation, cette observation indique que l'arrêt brusque de la dissolution en phase 1 est indépendant de la concentration en métaux (limite de solubilité).

## 4.2 Évolution structurale du NMC

### 4.2.1 Étude structurale par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction de rayons X des résidus après 15 minutes (phase 1), 24 heures (phase 2) et 43 jours (phase 2) de dissolution sont présentées à la figure 4.3. Le diffractogramme du NMC initial est également rappelé (noir). Ces analyses mettent en évidence différentes phases cristallines. Les pics similaires à ceux du NMC initial font état de la présence de phases délithiées du NMC à partir de 15 minutes de dissolution et jusqu'à 43 jours. D'autre part, on peut voir l'apparition de nouvelles phases cristallines. En fin de phase 1 (15 minutes) et en début de phase 2 (24 heures), cette nouvelle phase cristalline est identifiée comme étant  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . En revanche, après 43 jours de dissolution ce composé est absent et la nouvelle phase cristalline formée est du  $\text{MnO}_2$ .

Si l'on compare ces diffractogrammes avec celui du NMC à  $t = 0$ , on constate que ces phases ne sont pas présentes sur le diffractogramme aux rayons X initial, il s'agit donc de phases néoformées produites durant la dissolution du matériau. D'après la littérature, le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  correspond à un oxyde de manganèse de structure lamellaire appelé birnessite dans lequel est inséré le lithium [88]. Le diffractogramme du composé Li-birnessite retrouvé dans la littérature [88] concorde avec celui de  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Cette structure est cependant peu décrite du fait de sa faible cristallinité et de la petite taille des particules [89]. Ce composé est vraisemblablement un intermédiaire à la formation de dioxyde de manganèse retrouvé en fin de phase 2.

Au cours de la seconde phase de cinétique, le manganèse dissous est oxydé sous la forme de  $\text{MnO}_2$ , ce qui explique la diminution de la concentration en manganèse au cours du temps.

En ce qui concerne les phases délithiées du NMC leur présence est cohérente avec la désinsertion du lithium [90, 91]. La présence de ces phases est due à la réaction R4.1 (avec  $x$  le taux de délithiation).



À partir des données de la littérature, la valeur du paramètre de maille  $c$  et le taux de lithiation du matériau NMC ont été corrélés. Le graphique présenté sur la figure 4.4 indique que le paramètre  $c$  est dépendant du taux de lithiation du matériau  $(1 - x)$  selon l'équation du second degré 4.1.

$$c = -1,5772(1 - x)^2 + 1,8102(1 - x) + 13,9922 \quad (4.1)$$

Le paramètre de maille  $c$  des formes délithiées du NMC contenues dans les résidus de dissolution a été déterminé grâce aux données acquises par diffraction des rayons X ainsi qu'à l'indexation des pics avec le logiciel CelRef. Ainsi, connaissant  $c$  et en utilisant la régression du second ordre 4.1 les taux de lithiation du NMC après 15 minutes, 24 heures et 43 jours de lixiviation ont été calculés et sont résumés dans le tableau 4.1. Le taux de lithiation du NMC atteint une valeur de 0,47 en fin de phase 1 (15 minutes), de 0,23 en début de phase 2 (24 heures) et décroît jusqu'à devenir nul après 43 jours de dissolution (fin de phase 2). Ces résultats sont comparés avec ceux calculés à partir des mesures ICP-OES obtenues sur les lixiviats. Dans le calcul du taux de lithiation, il est nécessaire de tenir compte des mailles dissoutes par la solution. En effet, à quantité de lithium désinséré égale dans le cas du fonctionnement classique d'une batterie le taux de lithiation du matériau sera inférieur à celui du matériau lixivié comme indiqué par le schéma 4.5. Le taux de lithiation est le rapport entre le nombre d'atomes de lithium insérés dans la structure hôte et le nombre d'atomes de lithium maximal qui puissent être insérés dans le matériau. Le matériau NMC compte 3 atomes de lithium par maille, donc selon le schéma on peut insérer dans 12 mailles au maximum 36 ions lithium. Dans le cas de la batterie, s'il ne reste alors plus que 9 ions lithium dans la structure le taux de lithiation est donc de  $9/36 = 0,25$ . Or, lorsque le matériau est lixivié une partie des mailles est dissoute. Dans l'exemple du schéma 4.5, 4 mailles sur les 12 sont dissoutes. La quantité maximale d'ions lithium pouvant être insérés vaut alors 24. Il reste 9  $\text{Li}^+$  dans le matériau (comme dans le cas de la batterie) ce qui correspond alors à un taux de lithiation de  $9/24 = 0,38$ . Il faut donc tenir compte du nombre de mailles dissoutes dans le calcul du taux de lithiation du matériau. Les valeurs calculées tenant compte de la dissolution des mailles (tableau 4.1) indiquent qu'en fin de phase 1 (15 minutes) les deux méthodes de détermination du taux de lithiation concordent. En revanche en début de phase 2 (24 heures), un écart conséquent est

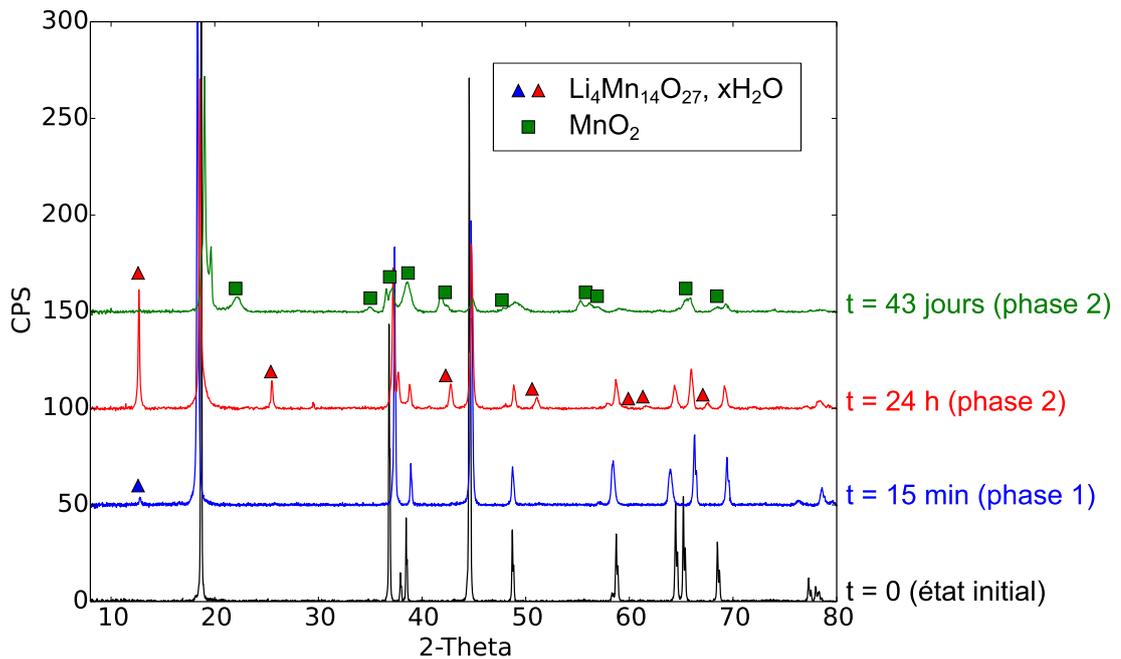


FIGURE 4.3 – Diffractogramme X de poudre du NMC (noir) et des résidus de dissolution à  $t = 15 \text{ min}$  (fin de phase 1) (bleu),  $t = 24 \text{ heures}$  (début de phase 2) (rouge) et  $t = 43 \text{ jours}$  (fin de phase 2) (vert)

observé. Cet écart peut d'une part être expliqué par la dissolution des mailles comme indiqué sur le schéma 4.5. D'autre part, la formation de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peut également introduire un biais.

D'autre part, les fortes variations du taux de lithiation doivent occasionner des changements dans la maille (de type exfoliation) et dans la structure lamellaire du NMC (feuillet). Dans l'objectif d'observer ces évolutions, des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) ont été réalisées sur les résidus de dissolution.

#### 4.2.2 Étude des résidus par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB et les cartographies chimiques EDX du matériau initial et après dissolution ( $t = 43 \text{ jours}$ ) sont présentées en figure 4.6. On constate que le matériau initial possède une distribution chimique homogène des métaux de transition nickel,

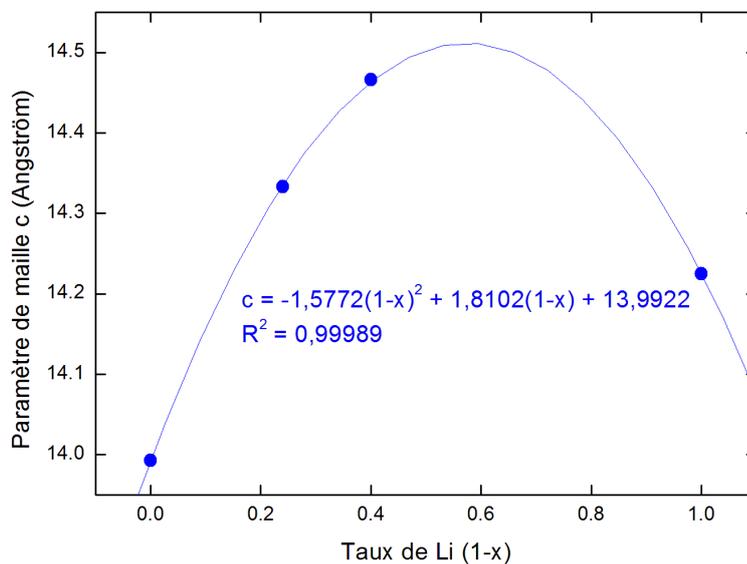


FIGURE 4.4 – Paramètre de maille  $c$  de la structure NMC en fonction du taux de lithiation du matériau

TABLE 4.1 – Paramètres de maille estimés par le logiciel CelRef et taux de lithiation des composés NMC contenus dans les résidus de dissolution estimé à partir des résultats DRX et des résultats ICP-OES

Phase	Durée de dissolution	Paramètres de maille			Taux de Li	
		a	b	c	DRX	ICP-OES
1	15 min	2,818	2,818	14,494	0,47	0,47
2	24 h	2,829	2,829	14,320	0,23	0,35
2	43 jours	2,859	2,859	13,963	0	0

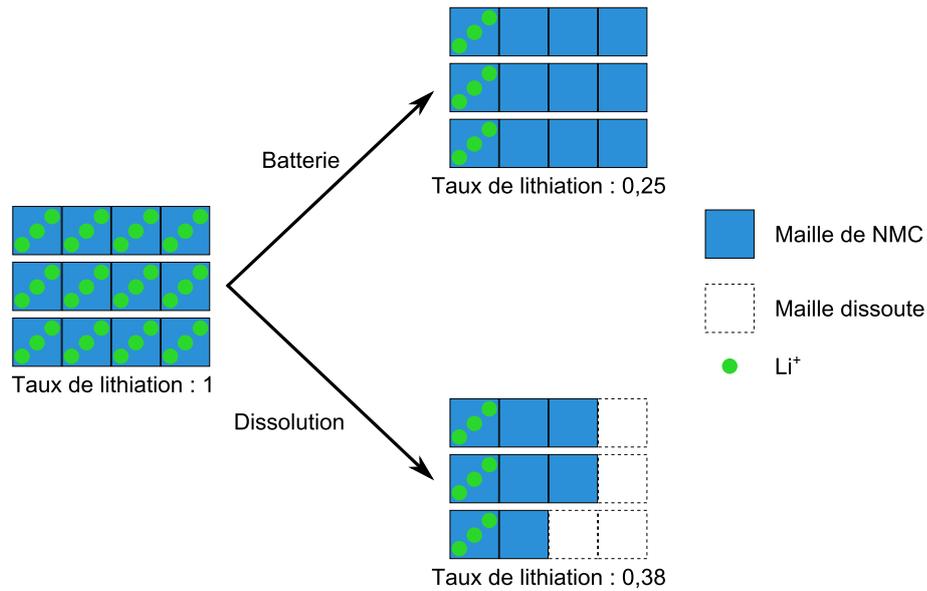


FIGURE 4.5 – Schéma de comparaison du taux de lithiation suivant si le matériau NMC est en cours de charge dans une batterie ou s'il est en cours de dissolution

cobalt et manganèse. Le lithium ne peut en revanche être dosé par cette technique car il s'agit d'un élément trop léger. L'analyse EDX du résidu de dissolution ( $t = 43$  jours) témoigne en revanche d'une répartition hétérogène du manganèse. La phase riche en manganèse identifiée par DRX comme étant du  $\text{MnO}_2$  apparaît en surface des particules. Ces images confirment que le  $\text{MnO}_2$  est une phase néoformée.

### 4.2.3 Imagerie par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) des résidus de dissolution et cartographies EDX

Les résultats précédents sont confirmés et précisés par les images et les cartographies EDX obtenues par HRTEM et présentées à la figure 4.7. On observe que le matériau initial (figure 4.7a) est conforme à une structure lamellaire caractéristique du matériau NMC, sans défaut et sans phase amorphe en surface en accord avec le diffractogramme de la figure 4.3. Le matériau possède une composition homogène. Le profil de concentration présenté à la figure 4.8 précise que la composition du matériau correspond à la composition nominale.

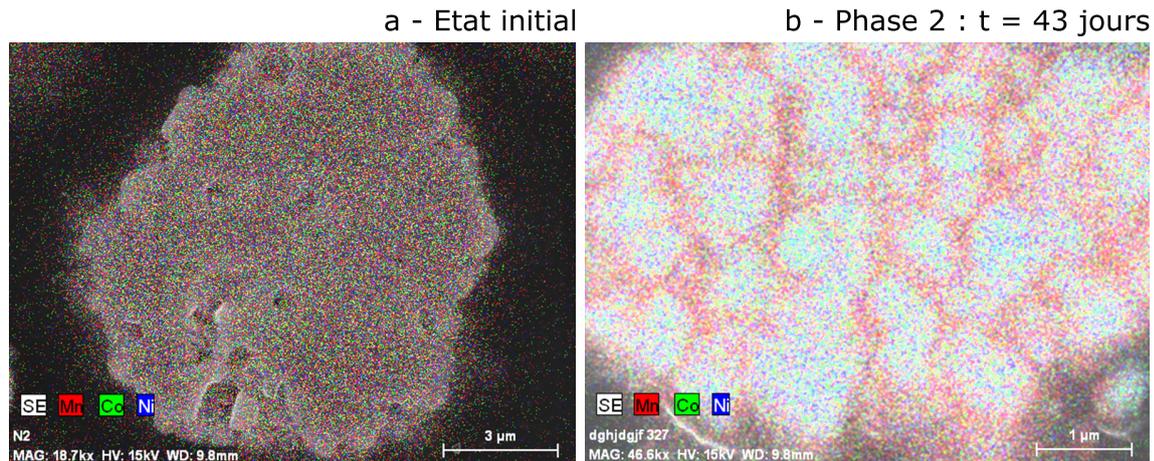


FIGURE 4.6 – Images de microscopie électronique à balayage et cartographie EDX du NMC dans son état initial (a) et après 43 jours de dissolution (b)

L'analyse du résidu après 15 minutes de lixiviation (phase 1) présentée sur la figure 4.7b indique que la structure lamellaire est conservée mais que le matériau a été dissous localement. Ceci s'explique probablement par une dissolution préférentielle dans des zones présentant des défauts. La propagation de la dissolution conduit à l'exfoliation du matériau liée à l'extraction préférentielle du lithium selon des axes parallèles aux feuillets du matériau. Ceci explique le phénomène d'exfoliation observé et schématisé à la figure 4.9. Il a largement été démontré que lors des cycles de charge et de décharge dans la batterie, le lithium diffuse parallèlement aux feuillets et que cela peut conduire à son exfoliation [92, 93].

Les images ainsi que les cartographies EDX du résidu après 24 heures de dissolution présentées sur la figure 4.7c indiquent la présence de domaines riches en manganèse en surface des particules. Cette phase est identifiée par diffraction des rayons X comme étant du  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . On constate également que l'exfoliation du matériau s'est poursuivie. Cela explique l'augmentation de surface spécifique mesurée qui croît de 0,4 à  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  au cours de la première phase de dissolution et ce jusqu'en début de seconde phase.

L'exfoliation du matériau engendre une variation importante de la distance entre les plans selon l'axe  $z$ . Ce phénomène explique les écarts obtenus pour les valeurs de taux de lithiation (tableau 4.1) calculées à partir des résultats DRX.

En fin de phase 2 (43 jours), la figure 4.7d révèle la croissance d'une phase riche en manganèse en surface des particules de NMC sous forme d'aiguilles de  $\text{MnO}_2$ .

TABLE 4.2 – Pourcentages atomiques des éléments en surface du résidu de dissolution après 5 minutes, 15 minutes et 18 heures de lixiviation dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C évalués par analyse XPS

Temps de réaction	O	C	Li	Ni	Mn	Co
5 min	46,6%	23,1%	12,5%	5,7%	7,6%	4,5%
15 min	45,6%	25,2%	10,9%	5,6%	7,9%	4,9%
18 h	52,5%	24,5%	1,9%	5,3%	10,8%	5,0%

Cela explique l'augmentation de la taille des particules de 2 à 10  $\mu\text{m}$ , ainsi que de leur surface spécifique de 45 à 68  $\text{m}^2/\text{g}$  au cours de la seconde phase de dissolution. Le profil de concentration présenté sur la figure 4.10 confirme l'enrichissement de la surface en manganèse.

#### 4.2.4 Caractérisations par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

L'analyse de la composition de surface des particules par XPS dont les résultats sont résumés dans le tableau 4.2 et représentés sur la figure 4.11 montre qu'il y a très peu de changement en surface entre 5 et 15 minutes de lixiviation (phase 1). La composition reportée pour le résidu après 18 heures de lixiviation correspond au début de la phase 2. On peut alors constater le début de l'enrichissement de la surface en manganèse. La figure 4.11 montre également que les degrés d'oxydation des éléments constitutifs du NMC en surface n'ont pas changé. En effet, on conserve en surface du Ni(II), Mn(IV) et Co(III).

#### 4.2.5 Interprétations

##### Première phase de dissolution

L'étude structurale réalisée par microscopie, spectroscopie et fluorescence X révèle qu'aucune phase néoformée n'apparaît en surface des particules de NMC au cours de la première phase de dissolution. Cette étape n'est donc pas limitée par la formation d'une couche passive (perméable) à l'interface entre le matériau NMC et la solution lixiviante.

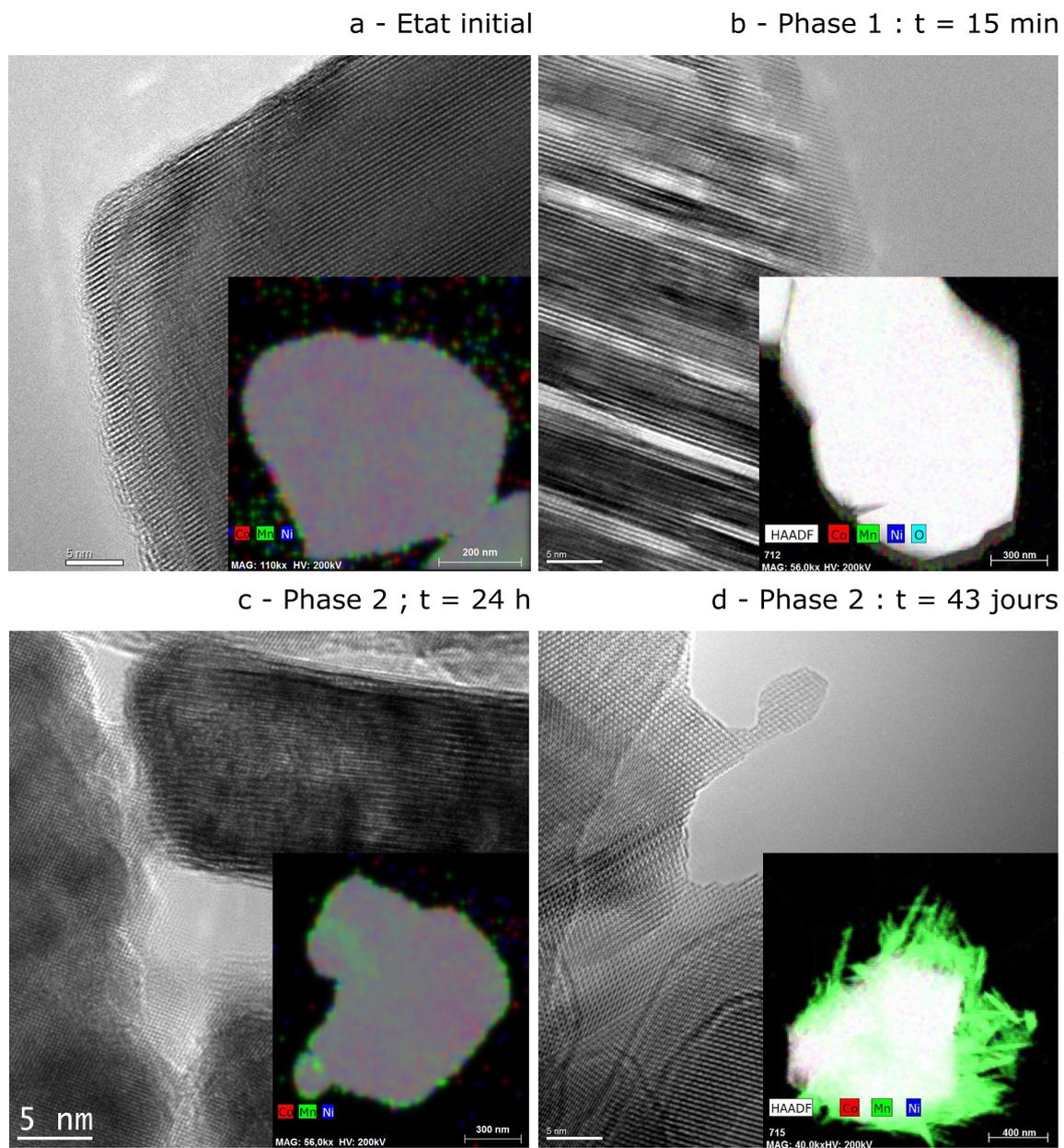


FIGURE 4.7 – Images de microscopie électronique à transmission et cartographie EDX du NMC initial (a) et après 15 min de dissolution (phase 1) (b), 24 heures (phase 2) (c) et 43 jours (phase 2) (d)

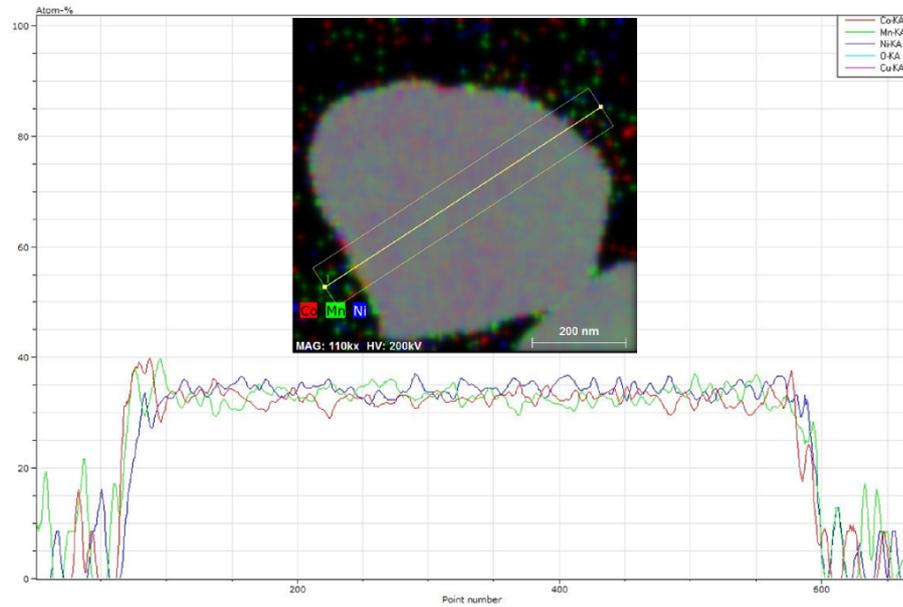


FIGURE 4.8 – Image de microscopie électronique à transmission avec cartographie EDX du NMC initial et profil de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge)

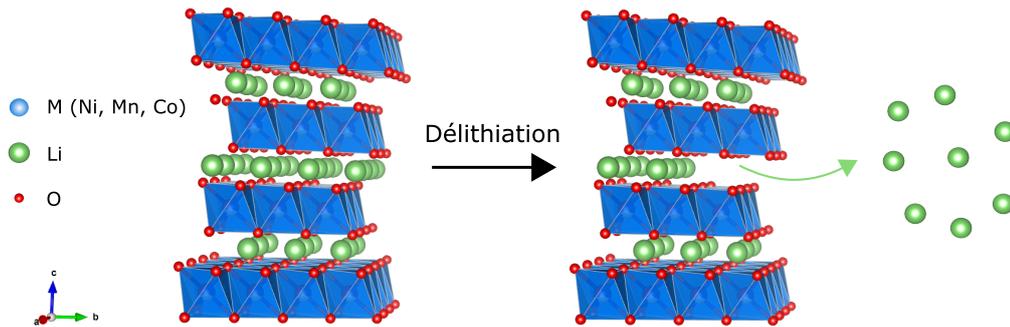


FIGURE 4.9 – Schéma de la délithiation du NMC selon une géométrie en deux dimensions

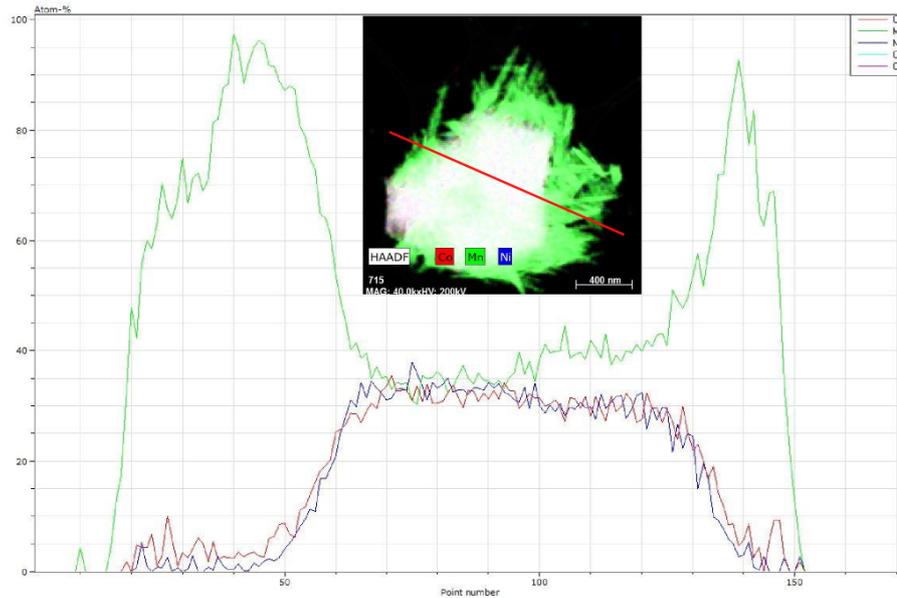


FIGURE 4.10 – Image de microscopie électronique à transmission avec cartographie EDX du résidu de dissolution en fin de phase 2 ( $t = 43$  jours) et profil de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge)

### Réactions chimiques se produisant durant la seconde phase de dissolution

Tous les résultats précédents confirment la formation d'une couche de surface constituée de dioxyde de manganèse au cours de la seconde phase de dissolution. Afin d'élucider les réactions chimiques mises en jeu, nous nous sommes intéressés au comportement particulier du manganèse.

Pour cela, en fin de phase 2 ( $t = 24$  h à  $70^{\circ}\text{C}$ ) nous avons ajouté en solution du sulfate de manganèse et mesuré la concentration en  $\text{Mn}^{2+}$  au cours du temps (figure 4.12). Le lithium est mis en totalité en solution au bout de 24 heures, avant l'ajout de sulfate de manganèse et demeure en solution par la suite. On constate que l'ajout de manganèse en solution permet de relancer la dissolution conjointe du nickel et du cobalt contenus dans le NMC jusqu'à respectivement 0,124 et 0,121 M ce qui correspond à 88 et 87% de rendement de mise en solution. En revanche, la concentration de  $\text{Mn}^{2+}$  diminue de 0,112 M à 0,023 M soit une baisse de 79% du manganèse introduit. Ceci met en évidence que l'oxydation du manganèse sous forme  $\text{MnO}_2$  est liée à la dissolution du nickel et du cobalt contenus dans le matériau d'électrode positive. De plus, la dissolution pouvant être relancée après formation de la couche de surface de  $\text{MnO}_2$  écarte l'hypothèse d'un arrêt de dissolution lié à la

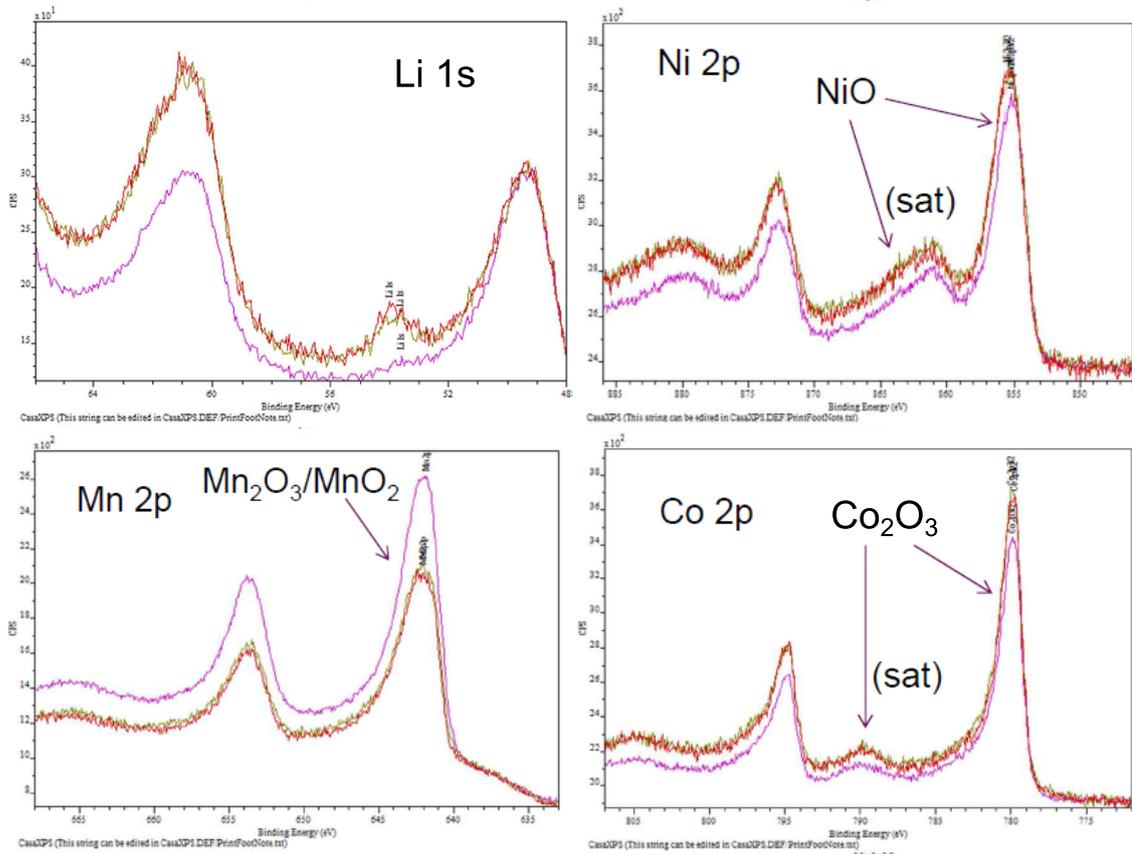


FIGURE 4.11 – Analyses XPS du résidu de dissolution après 5 minutes (rouge), 15 minutes (vert) et 18 heures (rose) de lixiviation du NMC dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à 30°C

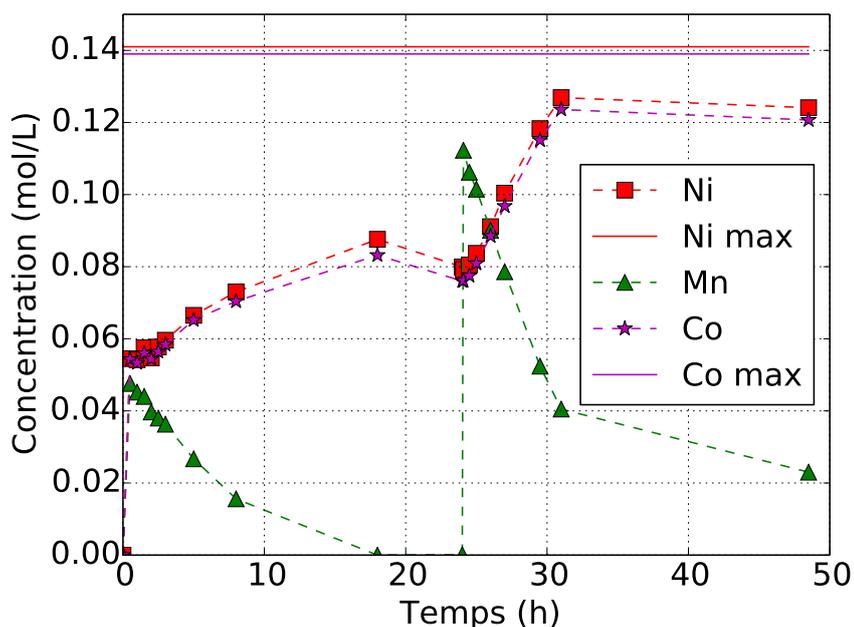


FIGURE 4.12 – Cinétique de dissolution du NMC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $70^\circ\text{C}$  avec ajout de sulfate de manganèse en fin de phase 2 ( $t = 24$  h)

passivation de la surface par cette couche de  $\text{MnO}_2$ . L'arrêt de la réaction coïncide donc avec l'épuisement du manganèse en solution.

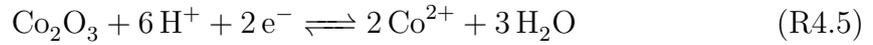
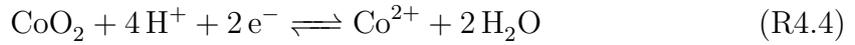
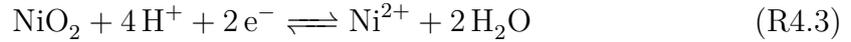
Ainsi, au cours de la phase 2 le manganèse est oxydé selon la demi-équation R4.2.



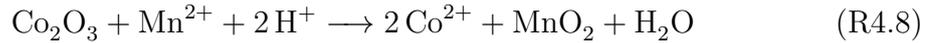
Il se produit donc également une réaction de réduction qui consomme les électrons fournis par la réaction d'oxydation du manganèse R4.2. D'après les analyses XPS détaillées au chapitre 2, le nickel contenu dans le NMC est à l'état d'oxydation (+II). Or, lors du phénomène de délithiation du matériau le nickel passe successivement aux degrés d'oxydation (+III) puis (+IV) et le cobalt de (+III) à (+IV) également pour compenser la perte de charge [83, 84, 94–97]. Afin de mettre le nickel en solution, il est donc nécessaire de le réduire au degré d'oxydation (+II). Quant au cobalt, celui-ci est présent au degré d'oxydation (+III) et (+IV). Celui-ci doit donc également être réduit au degré d'oxydation (+II) pour être mis en solution. Si l'on considère les oxydes mono-métalliques de nickel et de cobalt, les demi-équations de réduction à prendre en compte sont les suivantes :

TABLE 4.3 – Potentiels standards des couples du nickel du manganèse et du cobalt [41, 98]

Couples	Potentiels standards (V)
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Co <sup>2+</sup>	1,746
CoO <sub>2</sub> /Co <sup>2+</sup>	1,612
NiO <sub>2</sub> /Ni <sup>2+</sup>	1,593
MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	1,229



Les potentiels standards résumés dans le tableau 4.3 montrent que les réactions de réduction du nickel (+IV) et du cobalt (+III) et (+IV) par Mn<sup>2+</sup> sont des réactions favorables décrites par les équations R4.6 à R4.8. Ces réactions d'oxydoréduction se produisent à l'interface entre le NMC et la solution contenant le manganèse sous forme Mn<sup>2+</sup>.



Les bilans matières concordent avec de telles réactions. En effet, si l'on considère qu'en début de phase 2, 40% du manganèse est en solution, cela correspond à 0,00251 mol. Or les réactions R4.6, R4.7 et R4.8 consomment 0,00246 mol de Mn<sup>2+</sup> pour mettre en solution 24% du nickel et 22% du cobalt contenus dans le NMC au cours de la seconde phase de dissolution. D'après ces quantités de matière, 98% du manganèse seraient consommés. Or d'après les analyses chimiques, la totalité du manganèse est sous forme solide en fin de dissolution. Cet écart de 2% peut être attribué aux différentes incertitudes de mesures.

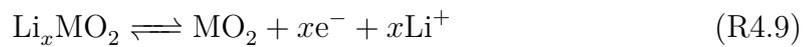
Les réactions d'oxydoréduction sur le manganèse se produisent de manière lente dans les conditions utilisées. En effet, il faut 43 jours pour atteindre l'équilibre à une température proche de la température ambiante (30°C).

## 4.3 Étude électrochimique de la dissolution au cours de la première phase

### 4.3.1 Approche électrochimique : considérations théoriques

#### Potentiel des électrodes positives de batteries

Rappelons que les processus électrochimiques dans les cycles de charge et de décharge des batteries Li-ion peuvent être représentés pour une électrode positive par la réaction R4.9.



La loi de Nernst associée à une telle demi-réaction d'oxydoréduction s'écrit selon l'équation 4.2.

$$E_{\text{MO}_2/\text{Li}_x\text{MO}_2} = E_{\text{MO}_2/\text{Li}_x\text{MO}_2}^0 + \frac{R_{GPT}}{xF} \ln \frac{a(\text{Li}^+)^x * a(\text{MO}_2)}{a(\text{Li}_x\text{MO}_2)} \quad (4.2)$$

Pour des matériaux idéaux et si l'on peut négliger les variations de concentration en ions  $\text{Li}^+$ , l'isotherme d'insertion, c'est-à-dire le potentiel d'équilibre pour différents taux d'insertion prend la forme suivante :

$$E_{eq} = E_{App}^0 + \frac{R_{GPT}}{xF} \ln \frac{y}{1-y} \quad (4.3)$$

À chaque variation infinitésimale de la composition, il existe un nouveau potentiel d'équilibre. Ainsi, l'évolution temporelle du potentiel du matériau rend compte de la vitesse de diffusion du lithium dans la structure. Il apparaît que la désinsertion du lithium entraîne une augmentation du potentiel et son insertion une diminution. Dans le cas du NMC, le potentiel moyen est mesuré à 4,0 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) soit 1,0 V (vs ENH) [99]. En milieu organique la plage d'insertion/désinsertion du lithium a été mesurée entre 2,5 et 4,7 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) soit -0,5 et 1,7 V (vs ENH) [95]. En milieu aqueux (pH neutre), elle a été évaluée entre 0,8 et 1,1 V (vs ENH) [100].

La figure 4.13 représente les domaines de stabilité électrochimique pour divers matériaux de batteries Li-ion. La comparaison de ces domaines de stabilité avec le

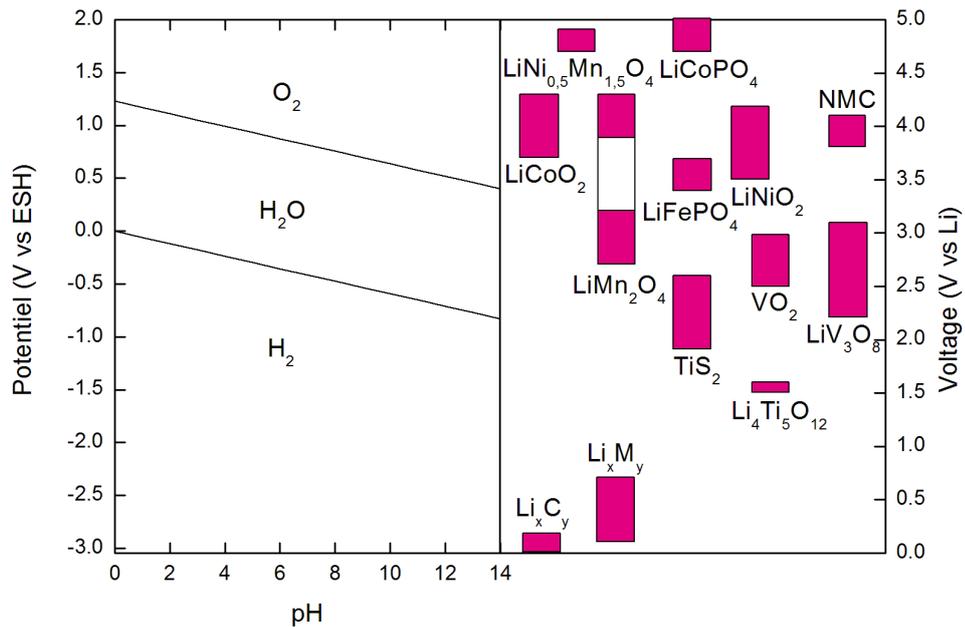


FIGURE 4.13 – Domaine de stabilité électrochimique de divers matériaux de batteries Li-ion [99, 101]

diagramme E-pH de l'eau représenté à gauche de la figure, révèle qu'en milieu aqueux la délithiation des matériaux pourra être plus ou moins avancée selon le matériau considéré. Lorsque le matériau se délithie, son potentiel augmente jusqu'à tendre vers un potentiel d'équilibre limité par le domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, le  $\text{LiFePO}_4$  possède un domaine de stabilité situé dans le domaine de stabilité de l'eau à pH acide, ce qui indique qu'il devrait pouvoir être délithié en totalité dans un tel milieu. En revanche, le domaine de stabilité du NMC sort de celui de l'eau. Ainsi, en milieu aqueux l'augmentation du potentiel du matériau jusqu'au potentiel d'équilibre ne peut conduire à une délithiation complète. En effet, le potentiel d'équilibre doit être situé dans le domaine de stabilité de l'eau. Or la délithiation totale du matériau conduit à un potentiel plus élevé que la limite du domaine de stabilité de l'eau, c'est pourquoi la désinsertion du lithium est incomplète.

### Potentiel de corrosion : approche hors équilibre

Un phénomène de corrosion représente un état hors équilibre durant lequel l'interface est le siège de réactions partielles qui conduisent à l'oxydation du matériau.

Une réaction de corrosion met en jeu un transfert d'électrons entre le matériau d'électrode et l'électrolyte. Dans des conditions appropriées, on observe des réactions d'électrodes spontanées (au sens thermodynamique) dont le bilan est une réaction d'oxydoréduction interfaciale. Les réactions conduisent à l'établissement d'un potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre, potentiel mixte ou à l'abandon. Ce potentiel est mesurable par potentiométrie. Cette méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion) au cours du temps. Les variations du potentiel de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité de l'électrode. Ce potentiel se décompose en la somme de plusieurs contributions thermodynamiques et cinétiques.

### 4.3.2 Méthode

Afin d'étudier le comportement électrochimique du NMC en milieu aqueux, nous avons réalisé des électrodes à base de ce matériau. Une encre de composition (extrait à sec) :

- matériau actif : 92% (mass.) ;
- Super P (carbone) : 4% (mass.) ;
- Polyfluorure de vinylidène (PVdF) : 4% (mass.) ;

est réalisée dans de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Celle-ci est ensuite déposée sur la pastille de carbone vitreux de l'électrode de travail. Le dépôt est séché à l'étuve à 80°C pendant 30 minutes.

L'électrode de NMC ainsi réalisée est immergée dans une solution de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  à  $10^{-2}$  mol/L afin de rendre la solution de départ conductrice. L'acide est injecté (représenté par la flèche) après que l'acquisition du potentiel à l'abandon ait été démarrée. On mesure ainsi l'évolution du potentiel au cours des premières minutes de lixiviation représentatives de la première phase de dissolution.

Parallèlement, les gammes de potentiel de lithiation/délithiation ont été évaluées par voltammétrie cyclique. L'électrode à base de NMC est alors plongée dans une solution de  $\text{LiNO}_3$  saturée servant d'électrolyte support pour réaliser ces mesures.

### 4.3.3 Résultats

Des mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées sur le NMC. Les résultats représentés à la figure 4.14 permettent d'identifier une réaction notée (Ia) se produisant à 798 mV (vs Ag/AgCl). Il s'agit de la réaction de délithiation du NMC selon la

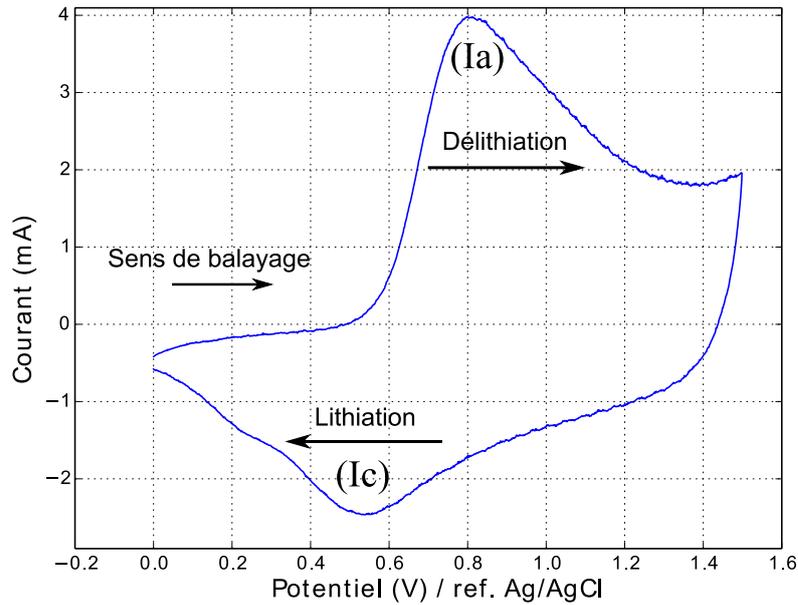


FIGURE 4.14 – Mesures de voltammétrie cyclique sur une électrode à base de NMC dans une solution de  $\text{LiNO}_3$  saturée (vitesse de balayage : 1 mV/s)

réaction R4.1. Le second pic identifié par (Ic) à 540 mV (vs Ag/AgCl) correspond à la réaction inverse, c'est-à-dire l'insertion du lithium dans la structure NMC. Cette description est conforme aux résultats reportés dans la littérature [100, 102].

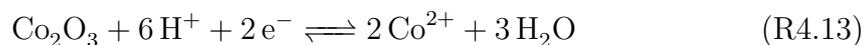
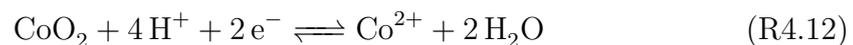
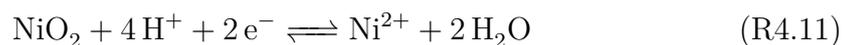
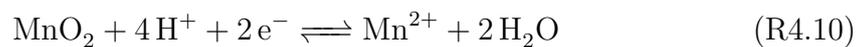
Par la suite le potentiel à l'abandon de l'électrode de NMC a été mesuré dans l'acide sulfurique 1 M. Les résultats sont présentés sur la figure 4.15. L'évolution temporelle du potentiel à l'abandon indique un changement rapide et brutal dès l'injection de l'acide. Le potentiel croît d'environ 500 mV en l'espace de 27 minutes. Puis, un équilibre s'opère à un potentiel voisin de 1,1 V (vs Ag/AgCl). Ainsi, durant les premières minutes de dissolution le potentiel à l'abandon correspond au potentiel de délithiation du NMC. En effet, les mesures de voltammétrie cyclique de la figure 4.14 ont montré que la délithiation du matériau se produit entre 0,5 et 1,3 V (vs Ag/AgCl).

L'augmentation du potentiel est en accord avec un processus de décharge du matériau d'électrode. Ce processus électrochimique correspond à la délithiation du matériau qui se matérialise par l'extraction du lithium (réaction R4.1), l'oxydation du matériau et la génération d'électrons.

Dans le cas d'un générateur électrochimique, les électrons passent par le circuit extérieur pour se recombinaison à l'électrode négative. Dans le cas présent, l'absence d'un circuit extérieur implique que les électrons libérés durant la délithiation réduisent le matériau et/ou des espèces de la solution. C'est cette réduction directe (recombinaison avec le matériau) et/ou indirecte (réduction d'espèces en solution) qui est à l'origine de la dissolution du NMC.

Il apparaît clairement sur la figure 4.15 que l'évolution temporelle du potentiel à l'abandon se juxtapose parfaitement avec la courbe de dissolution du NMC. Sur la base de ces résultats, le mécanisme réactionnel ne peut être défini dans son ensemble. On peut néanmoins conclure que l'extraction du lithium est l'étape élémentaire qui déclenche la dissolution du matériau.

Les bilans matières confirment également que la dissolution est contrôlée par la délithiation. En fin de phase 1 à  $t = 14$  min, 71% du lithium sont mis en solution, ce qui correspond à 0,0160 mol de lithium et donc d'électrons libérés. Lors de la libération du lithium, la perte de charge est compensée par la libération d'électrons et donc l'oxydation d'une part par le nickel présent dans la structure du NMC qui va s'oxyder jusqu'au degré d'oxydation (+IV), et d'autre part par le cobalt qui va également s'oxyder jusqu'au degré d'oxydation (+IV) [83, 84, 94–97]. Ainsi, on considère les réactions de réduction de Mn(+IV), Ni(+IV), Co(+IV) et Co(+III) suivantes :



D'après ces réactions, la quantité d'électrons consommés pour réduire ces trois métaux notée  $n_{\text{électrons}}$  peut être déterminée par la relation 4.4 où  $n(M^{y+})$  représente le nombre de moles du métal M (Li, Ni, Mn ou Co) en solution et  $y$  son degré d'oxydation en solution (voir annexe E).

$$n_{\text{électrons}} = 2n(\text{Mn}^{2+}) + 2n(\text{Ni}^{2+}) + n(\text{Co}^{2+}) - n(\text{Li}^+) \quad (4.4)$$

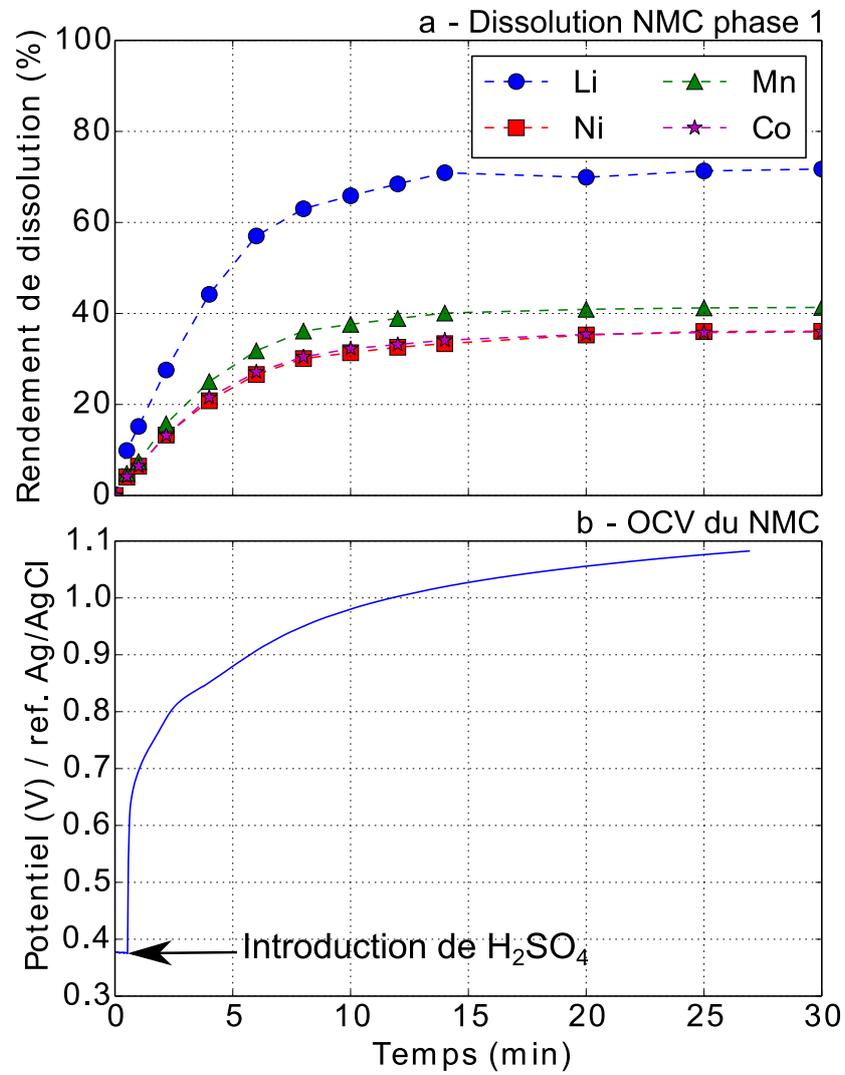


FIGURE 4.15 – Cinétique de dissolution du NMC au cours de la première phase dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à 30 °C avec un ratio S/L fixé à 4% (a) et mesure du potentiel pris par le NMC en circuit ouvert au cours de cette cinétique (b)

Les rendements de dissolution en fin de phase 1 (14 min) sont de 33% en nickel, 40% en manganèse et 34% en cobalt, ce qui correspond à 0,0024 mol de Ni, 0,0026 mol de Mn et 0,0024 mol de Co en solution. Il a donc été consommé 0,0139 mol d'électrons, ce qui correspond à 87% des électrons fournis. Il reste néanmoins 0,0021 mol d'électrons libérés qui sont en excès. Cet écart stœchiométrique de 13% en électrons peut être issu de plusieurs processus :

- une réaction électrochimique parallèle à la dissolution du NMC ;
- la réduction des métaux du NMC qui ne sont pas dissous et solution ;
- la formation de l'oxyde  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}, x\text{H}_2\text{O}$  ;
- la formation d'intermédiaires réactionnels qui ne conduiraient pas à la dissolution du NMC.

En conclusion, les résultats de cette étude électrochimique indiquent que la première phase de dissolution est contrôlée par la délithiation du matériau. La désinsertion du lithium génère des électrons nécessaires à la réduction du nickel, du cobalt et du manganèse.

Pour autant, le chemin réactionnel conduisant à la dissolution du NMC n'est pas clairement établi. Les électrons libérés durant la délithiation peuvent se recombinaer :

- directement avec le matériau en réduisant les métaux de transition ;
- et/ou avec des espèces de la solution qui réduisent à leur tour le matériau (intermédiaires réactionnels).

Un mécanisme réactionnel multi-élémentaire pourrait être initié par la présence de dioxygène. La présence simultanée de dioxygène dissous, d'électrons et de protons à ces potentiels (0,5 - 0,8 V vs Ag/AgCl) est favorable à la réduction du dioxygène en eau. Or, la réduction de  $\text{O}_2$  implique la formation d'intermédiaires réactionnels tels que le peroxyde d'hydrogène [103]. Ainsi, c'est la présence de peroxyde d'hydrogène qui provoquerait la réduction du NMC et qui conduirait à sa dissolution.

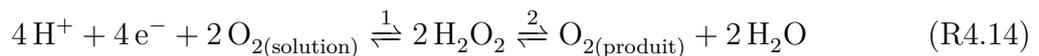
## 4.4 Rôle de l'oxygène en phase 1

Lors des mesures du potentiel à l'abandon, la formation de bulles de gaz a été constatée en surface de l'électrode. Des mesures d'oxymétrie ont démontré que les bulles de gaz correspondent à du dioxygène. Celui-ci peut être réduit lorsqu'il y a présence simultanée de protons et d'électrons. L'origine de ces bulles peut être la

résultante d'une étape du mécanisme réactionnel de dissolution ou provenir d'une réaction parallèle.

Des essais de dissolution ont été réalisés en présence et en absence de dioxygène. La figure 4.16a représente le rendement de dissolution du NMC en présence (symboles pleins) et en absence (symboles vides) de O<sub>2</sub>. Les résultats indiquent que l'absence d'oxygène n'altère que peu la dissolution du matériau. Le lithium est dans ce cas mis en solution à hauteur de 64% (71% en présence d'air), le nickel 34% (33% sous air), le manganèse 35% (40% sous air) et le cobalt 31% (34% sous air). Ainsi, la réduction du NMC ne requiert pas la présence de dioxygène. Ceci indique que les électrons générés lors de la délithiation réagissent « majoritairement » avec le matériau.

Ainsi, l'augmentation de la concentration mesurée en dioxygène est indépendante du mécanisme réactionnel, mais résulte de la dissolution du NMC, comme en témoigne la figure 4.17. En effet, on observe que l'augmentation de la quantité de NMC entraîne une augmentation proportionnelle en dioxygène. Les fluctuations observées pour le ratio S/L de 16% (figure 4.17) sont très certainement dues à un problème de mesure (la forte charge en solide de la solution doit perturber la mesure effectuée par la sonde). On constate par ailleurs que les pics de concentration en O<sub>2</sub> apparaissent exclusivement durant la phase d'extraction du lithium et en présence de dioxygène initialement dissous en solution (pas de pic en présence d'argon). Ainsi, le dioxygène est à la fois un réactif et un produit de la réaction. Ce constat nous amène à proposer un mécanisme pour lequel le dioxygène est réactif et produit de la réaction, tel que le processus R4.14.



Dans ce processus réactionnel le dioxygène est réduit en peroxyde d'hydrogène, qui va lui même se dismuter pour former à la fois de l'eau et du dioxygène. Néanmoins, d'après ce mécanisme deux molécules d'oxygène sont consommées pour n'en former qu'une seule après dismutation du peroxyde d'hydrogène. Cela devrait alors aboutir à une baisse de la concentration en O<sub>2</sub> et non une augmentation. Or, la solution étant en équilibre avec l'air de la pièce on peut penser que l'oxygène présent dans l'air viendrait se dissoudre dans la solution. Cela compenserait alors la consommation de O<sub>2</sub> dissous dans le lixiviat, d'où l'augmentation de dioxygène mesurée en solution. Des mesures de reprise en oxygène d'une solution désaérée ont montré que l'équilibre de la solution avec l'air est atteint en 30 minutes (figure 4.18). La cinétique de

dissolution du dioxygène dans la solution semble donc suffisamment rapide pour compenser la perte due à la réaction R4.14 au cours de la phase 1 de dissolution d'une durée de 15 minutes. La diminution de la concentration en oxygène dissous ensuite observée est également due à l'établissement de l'équilibre entre la solution et l'air ambiant.

De cette manière, le dioxygène est à la fois le réactif et le produit de la réaction. Le processus R4.14 explique également en partie la différence de stœchiométrie en électrons lors de la délithiation. Une large partie des électrons (87%) permet la dissolution du nickel, du manganèse et du cobalt et une minorité est utilisée pour la réduction du dioxygène ainsi que pour la réduction des métaux n'aboutissant pas à leur dissolution.

## 4.5 Limitations de la dissolution en phase 1

La cinétique de dissolution en phase 1 est contrôlée par la désinsertion du lithium. Or, en fin de phase 1 seulement 71% du lithium sont mis en solution. Comme cela est souligné par la figure 4.13 le potentiel et le pH sont des paramètres importants pouvant limiter la dissolution du NMC. L'influence de ces deux paramètres sur la mise en solution de ce matériau a donc été évaluée.

### 4.5.1 Influence du pH et du potentiel

La cinétique de dissolution a été évaluée suivant la valeur du pH (de 0 à 4) dans la gamme de temps caractéristique de la première phase de dissolution. La figure 4.19 représente les rendements de dissolution de Li, Ni, Mn et Co issus du NMC en phase 1 à pH compris entre 0 et 4. Les résultats indiquent que la cinétique de dissolution atteint un palier quelle que soit la valeur du pH. Le système atteint donc un état d'équilibre. La mise en solution du NMC est alors limitée par la délithiation du matériau.

Les rendements de dissolution de chaque palier sont en revanche différents. La figure 4.19 indique que plus le pH augmente, plus la valeur du palier est basse. La dissolution du NMC est également limitée par le pH de la solution. La dissolution des oxydes métalliques nécessitant l'apport de protons, il est alors cohérent de constater que la dissolution du NMC soit limitée par le pH.

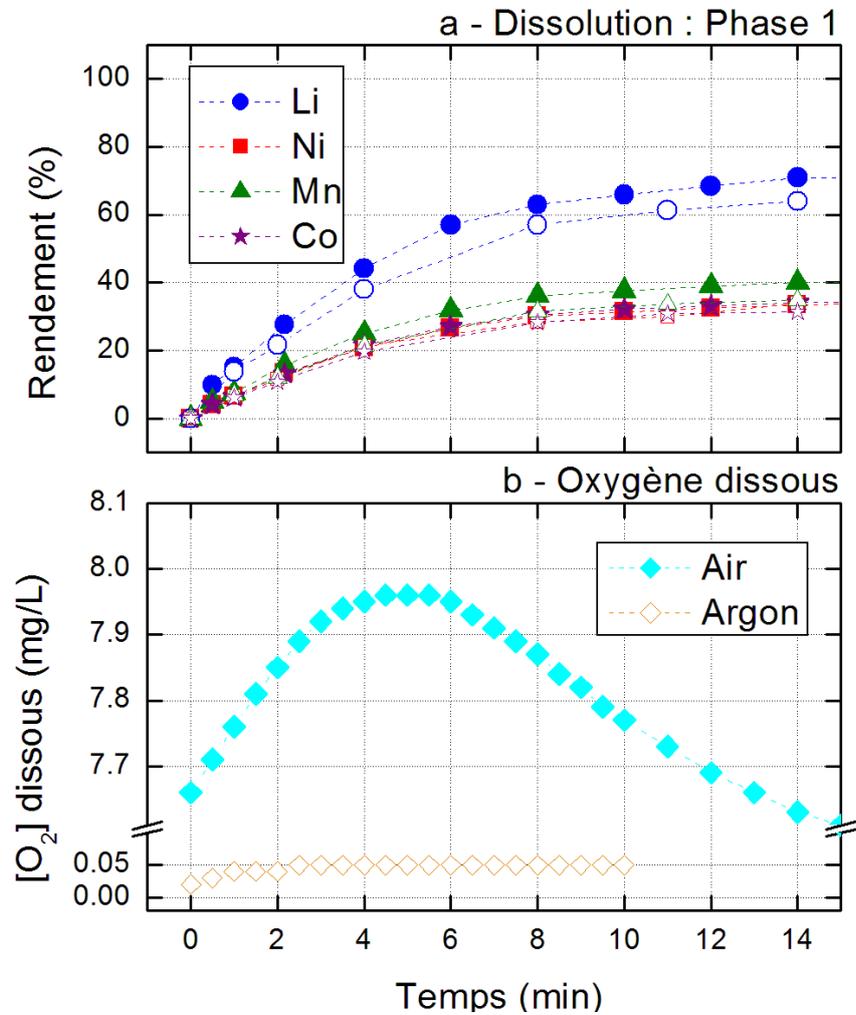


FIGURE 4.16 – Première phase de cinétique de dissolution du NMC dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $30^\circ\text{C}$  (a) et concentration en oxygène dissous dans la solution de lixiviation au cours de la première phase de dissolution sous air (symboles pleins) ou avec bullage d'argon préalable puis balayage d'Ar (symboles vides) (b)

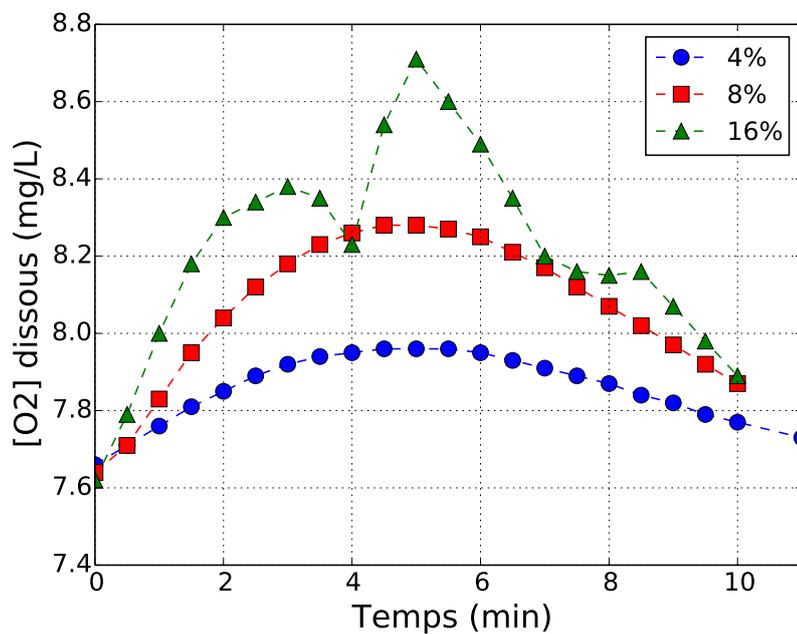


FIGURE 4.17 – Concentration en oxygène dissous dans la solution de lixiviation au cours de la première phase de dissolution sous air à différents ratios S/L

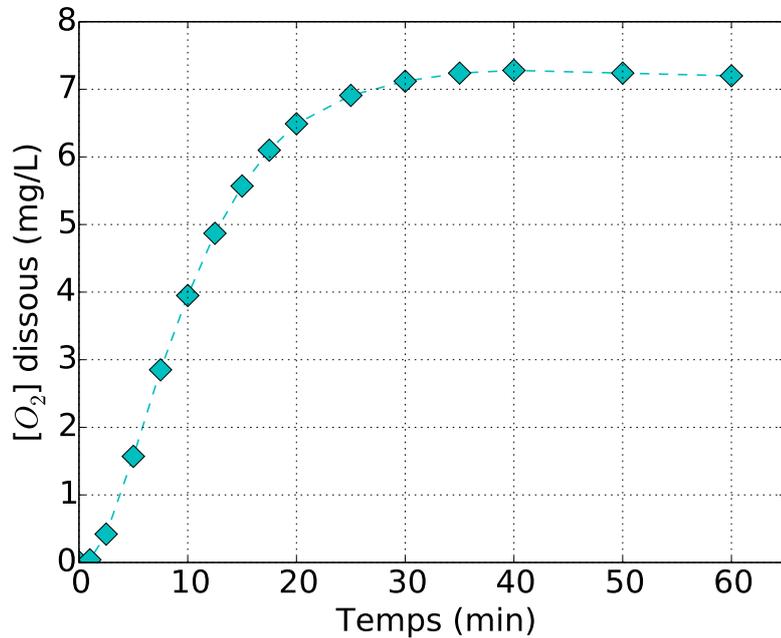


FIGURE 4.18 – Cinétique de reprise en oxygène d'une solution préalablement désaérée par bullage d'argon

Les résultats cinétiques montrent également que la vitesse de dissolution est liée à la concentration en protons. En effet, celle-ci est fortement altérée pour des pH supérieurs à 1. On constate que la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation du pH, et ce quel que soit l'élément considéré.

Afin de mieux caractériser l'influence de la concentration en protons sur la vitesse de dissolution du NMC, le logarithme de la vitesse de début de réaction est représenté en fonction du pH sur la figure 4.20. Les pentes des droites obtenues permettent de déduire un ordre partiel de réaction de 0,5 par rapport aux protons, et pour tous les métaux contenus dans le NMC. La vitesse de réaction peut s'écrire alors selon l'équation 4.5 :

$$v = k * [NMC]^\alpha * [H^+]^{0.5} = k * [NMC]^\alpha * 10^{-0.5pH} \quad (4.5)$$

L'ordre partiel de la réaction par rapport à  $H^+$  est fractionnaire (0,5) ce qui caractérise un mécanisme réactionnel complexe. Or, nous avons vu au chapitre 1 que la dissolution des oxydes est un phénomène multi-étapes constitué de la succession de phases de diffusion et d'adsorption des réactifs la surface du solide, suivies de la réaction chimique puis de phases de désorption et diffusion des produits de la réaction. Ceci explique la complexité du mécanisme de dissolution du NMC et la difficulté à dissoudre ce type d'oxyde métallique.

Rappelons également que le potentiel du matériau varie parallèlement à la dissolution du NMC. Pour un pH de 0, il croît jusqu'à se stabiliser à un potentiel d'équilibre d'environ 1,08 V (vs Ag/AgCl) (figure 4.15).

Dans le cas présent, les mesures de potentiel en circuit ouvert ont été réalisées pour des pH compris entre 0 et 5. Ces mesures indiquent le potentiel d'équilibre à l'issue de la première phase de dissolution pour chacun des pH. Les valeurs sont reportées dans un diagramme E-pH simplifié présenté à la figure 4.21. On constate que le potentiel d'équilibre est proche du potentiel du couple  $MnO_2/Mn^{2+}$  et voisin des couples électrochimiques des oxydes  $NiO_2/Ni^{2+}$  et  $CoO_2/Co^{2+}$ . Pour plus de clarté, seul le potentiel du couple  $MnO_2/Mn^{2+}$  est représenté sur la figure 4.21. Les écarts sont vraisemblablement liés à des aspects cinétiques pour atteindre l'équilibre.

En somme, la désinsertion du lithium engendre une augmentation du potentiel du NMC ce qui diminue son caractère réducteur, jusqu'à atteindre un potentiel d'équilibre voisin des potentiels des couples d'oxydes de Ni, Co et Mn. Ces observations sont en

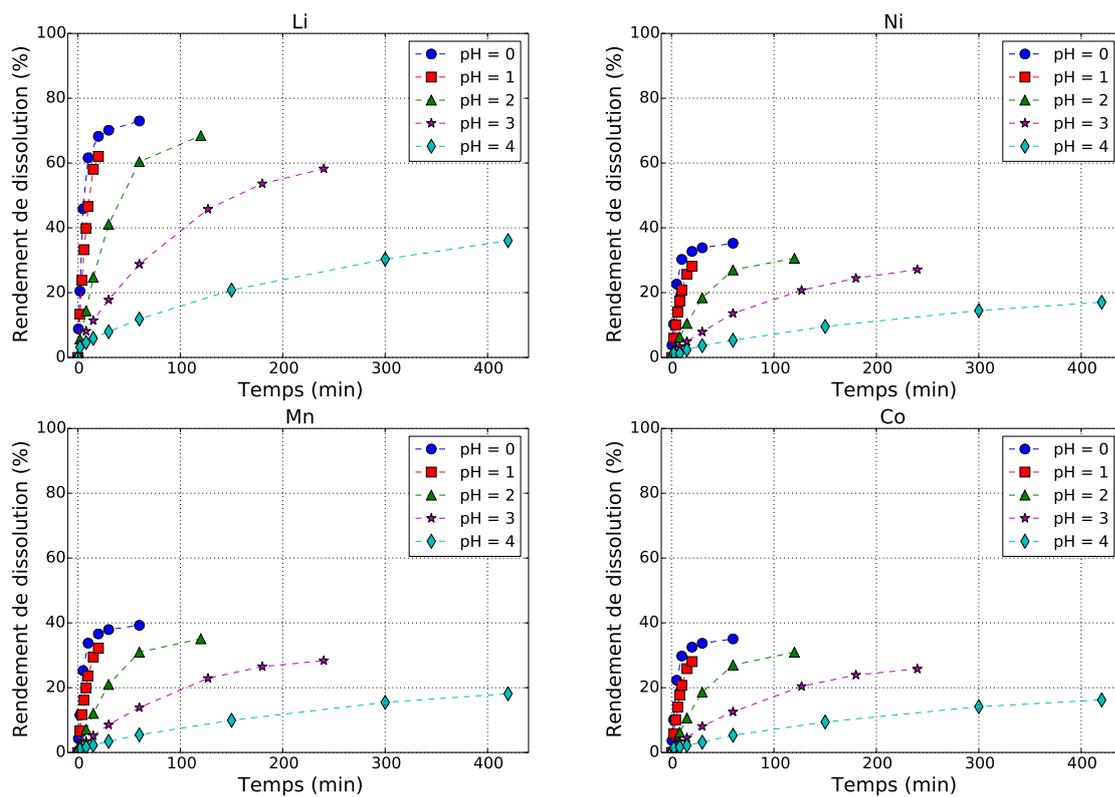


FIGURE 4.19 – Cinétiques de dissolution de Li, Ni, Mn et Co contenus dans le NMC dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à 30 °C avec un ratio S/L fixé à 4% et à pH fixé entre 0 et 4

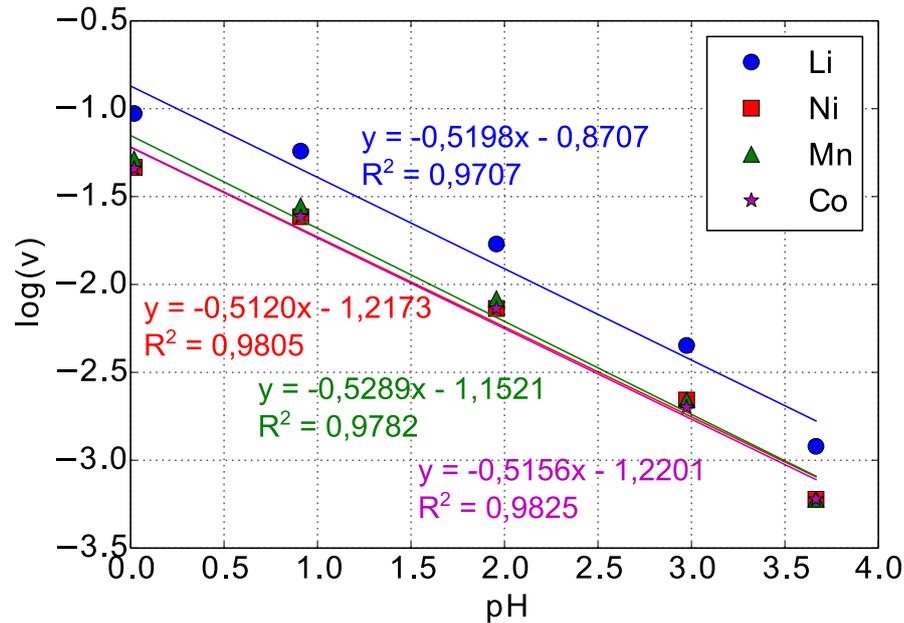
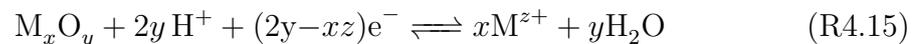


FIGURE 4.20 – Détermination de l'ordre partiel de la réaction de dissolution du NMC en phase 1 par rapport aux protons

accord avec la littérature qui montre que le potentiel électrochimique est directement relié à l'énergie libre de la réaction ( $\Delta_r G(x)$ ) qui évolue avec le taux de lithium inséré ( $x$ ) dans le matériau hôte [15]. La réaction est alors contrôlée par la dissolution de l'oxyde métallique et donc par la concentration en protons. En effet, l'eau va alors jouer le rôle de réducteur vis-à-vis de l'oxyde métallique. Or, la réduction d'un oxyde fait intervenir des protons dans la demi-équation d'oxydoréduction R4.15 où M est le métal contenu dans l'oxyde,  $x$  et  $y$  sont les coefficients stœchiométriques en métal et oxygène de l'oxyde et  $z$  la charge de l'ion métallique en solution.



L'eau étant un réactif en excès, ce sont donc les protons qui vont limiter la dissolution de l'oxyde métallique.

Il existe alors un lien fort entre l'influence du pH et du potentiel sur la mise en solution du NMC. Plus la concentration en protons augmente (plus le pH diminue), plus la délithiation du matériau est facilitée. Ainsi, le pouvoir réducteur du NMC décroît rapidement jusqu'à atteindre un équilibre de dissolution et donc un palier. Un élément réducteur est alors nécessaire pour relancer la dissolution.

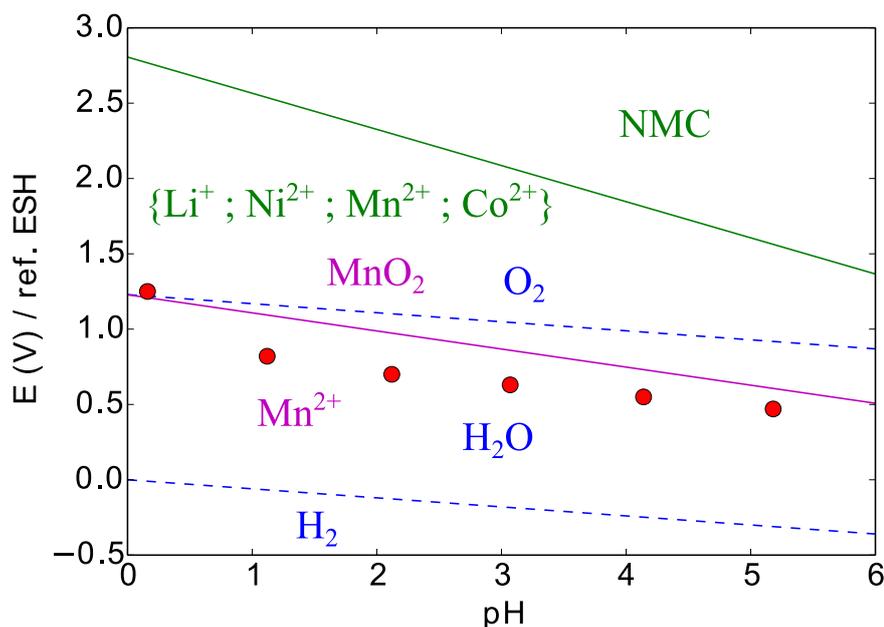


FIGURE 4.21 – Diagramme E-pH représentant les domaines de stabilité du NMC (vert), le domaine de l'eau (bleu) et les potentiels à l'abandon de fin de phase 1 de dissolution (vs ESH) (rouge)

#### 4.5.2 Considérations structurales

La première phase de dissolution est contrôlée par la désinsertion du lithium de la structure du NMC. Or, cette délithiation engendre des changements structuraux du matériau pouvant altérer l'extraction du lithium et par conséquent la mise en solution du NMC.

Dans la littérature, il est mis en évidence que la désinsertion du lithium provoque des déformations de structure cristalline des oxydes mixtes lithiés tels que  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  ou encore le NMC engendrant ainsi la formation d'une phase cristalline cubique de type spinelle [104–106]. Pour des taux de désinsertion du lithium supérieurs à 50%, des changements de phase sont observés pour le LCO [107–109]. Tout ceci conduit donc à un changement de la surface du matériau solide.

Au cours de la dissolution, le lithium se désinsère de la structure du NMC. On peut penser que ces changements structuraux se produisent également pendant l'étape de dissolution, limitant la diffusion du lithium dans le matériau et donc sa mise en solution.

L'étude structurale menée précédemment montre qu'en fin de phase 1 (15 minutes) et tout début de phase 2 (24 heures) une phase cristalline de type  $\text{Li}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27,x}\text{H}_2\text{O}$  monoclinique apparaît en surface des particules de NMC. La présence et l'épaisseur de cette phase peut impacter la diffusion du lithium.

## 4.6 Bilan du mécanisme réactionnel

La figure 4.22 résume le mécanisme de dissolution du NMC dans les acides inorganiques forts. La dissolution du NMC en milieu acide sulfurique est en premier lieu contrôlée par la délithiation du matériau. L'extraction du lithium de la structure engendre la libération d'électrons. Ces électrons réduisent les métaux contenus dans le NMC les mettant ainsi en solution.

Le lithium joue le rôle de réducteur. Il est présent de manière intrinsèque dans le matériau ce qui abaisse le potentiel du NMC. Pendant la délithiation, le potentiel du matériau augmente ( $\Delta_r G(x)$ ) et son caractère réducteur diminue jusqu'à atteindre un potentiel d'équilibre proche des oxydes. Or, la dissolution des oxydes mixtes nécessite la présence simultanée de protons et d'un réducteur. Ce dernier doit être suffisamment fort pour favoriser la réaction. La dissolution du matériau est donc dictée par son caractère réducteur qui est fonction de sa teneur en lithium. Cette première phase s'achève lorsque le matériau atteint son potentiel d'équilibre auquel la désinsertion du lithium n'est plus favorable.

Vient ensuite une seconde phase de dissolution plus lente qui est régie par des réactions d'oxydoréduction entre le manganèse en solution sous forme  $\text{Mn}^{2+}$  et le nickel et le cobalt encore à l'état solide mettant en solution  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  tandis que le manganèse est récupéré sous forme solide  $\text{MnO}_2$ .

## 4.7 Généralisation du mécanisme de dissolution à d'autres matériaux actifs d'électrodes de batteries Li-ion

Nous avons réalisé des essais de dissolution sur d'autres matériaux d'électrode positive couramment rencontrés dans les batteries, à savoir  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) (Umicore KD 205) et  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) (Toda Kogyo) de structure lamellaire simi-

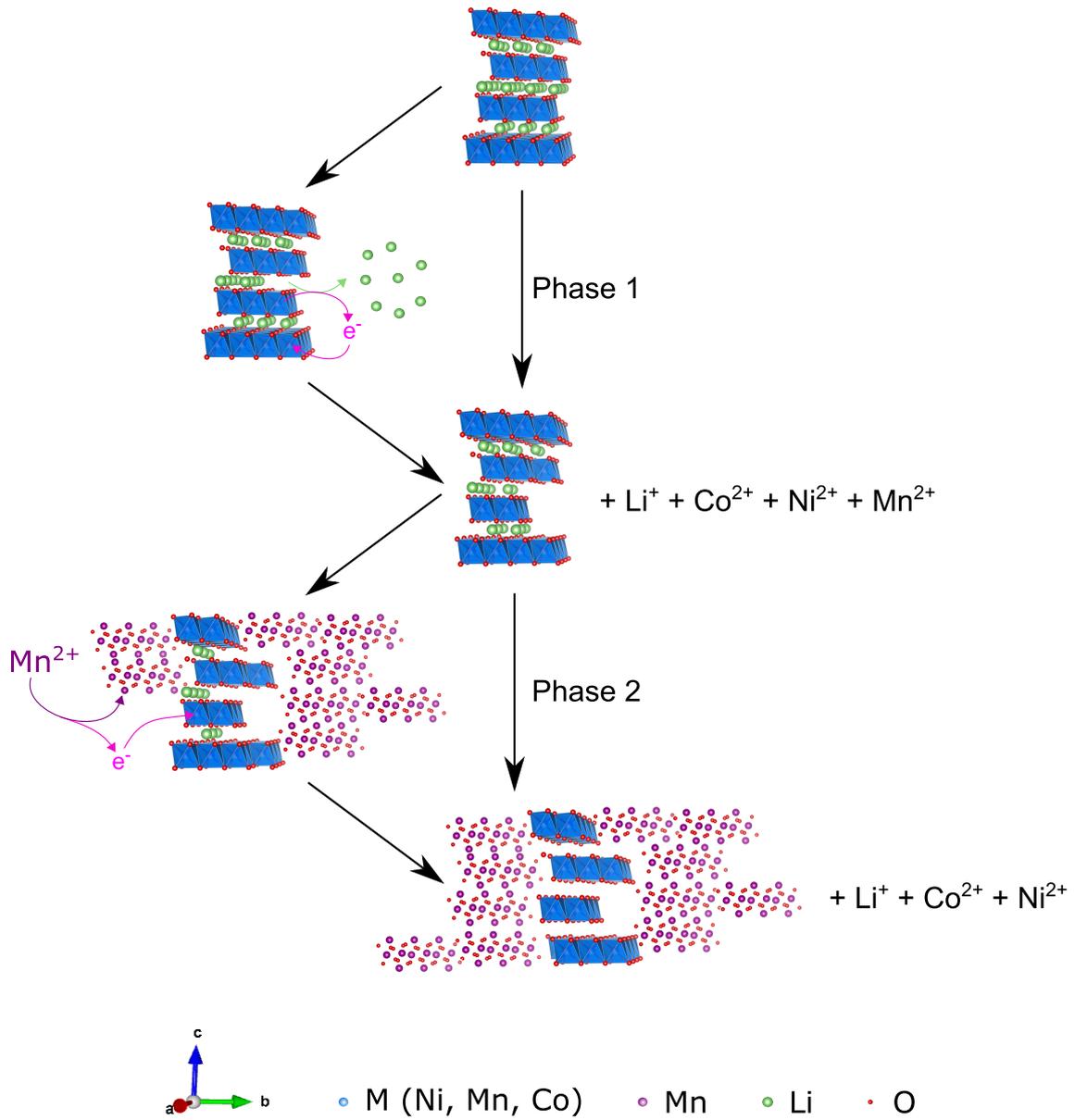


FIGURE 4.22 – Schéma du mécanisme de dissolution du NMC en milieu acide

laire à celle du NMC (géométrie 2D),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) (Mitsui V12) de structure spinelle (géométrie 3D) et  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) de géométrie 1D. Ces matériaux diffèrent en nature et en structure mais sont des oxydes (à l'exception du LFP) dans lesquels est inséré du lithium, ce qui leur confère un caractère réducteur intrinsèque.

### 4.7.1 Étude cinétique

Les cinétiques de dissolution des éléments contenus dans ces matériaux dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $30^\circ\text{C}$  sont représentées sur la figure 4.23. On constate que pour ces quatre matériaux, que ce soit LCO (figure 4.23a), LMO (figure 4.23b), NCA (figure 4.23c) ou LFP (figure 4.23d) leur dissolution atteint un palier comme observé pour le NMC. Ce palier de dissolution est attribué à la fin de la première phase de dissolution liée à la désinsertion du lithium. Les résultats indiquent des variations de cinétique importantes suivant la nature et la structure des matériaux, avec une vitesse de dissolution qui décroît telle que :

$$LMO (30 s) > LFP (10 min) > NMC (15 min) > NCA (3 h) > LCO (8 h)$$

Ainsi, le temps pour atteindre un palier d'équilibre est jusqu'à 1000 fois plus important entre le LMO et le LCO.

Le tableau 4.4 résume les caractéristiques structurales des différents matériaux employés. Les différences de géométrie de délithiation peuvent expliquer les écarts de vitesse de réaction observés sur la figure 4.23. Le LMO possède une géométrie de désinsertion du lithium en 3 dimensions. L'accès à la solution est donc plus aisé. Cela peut expliquer que la dissolution du matériau LMO qui est régie par sa délithiation soit plus rapide que pour les autres matériaux utilisés. Le même raisonnement peut être appliqué pour le NMC possédant une géométrie 2D. Quant au LFP, son cas est particulier car il ne s'agit pas d'un oxyde mixte mais d'un phosphate. Concernant la cinétique de dissolution du LCO, celle-ci serait plus lente du fait de la compaction de sa maille (notamment du paramètre  $c$ ) si on la compare à la maille du NMC et du NCA. En revanche, les caractéristiques structurales seules ne peuvent expliquer les différences de vitesse de dissolution observées entre le NMC et le NCA.

La concordance entre le rendement de dissolution du lithium et des différents métaux est par la suite évaluée. Pour cela, on note  $x$  le nombre de moles d'électrons fournis par la désinsertion du lithium et  $y$  le nombre de moles d'électrons nécessaires à la mise en solution totale du matériau considéré. Ainsi, le rapport  $x_{max}/y$  indique

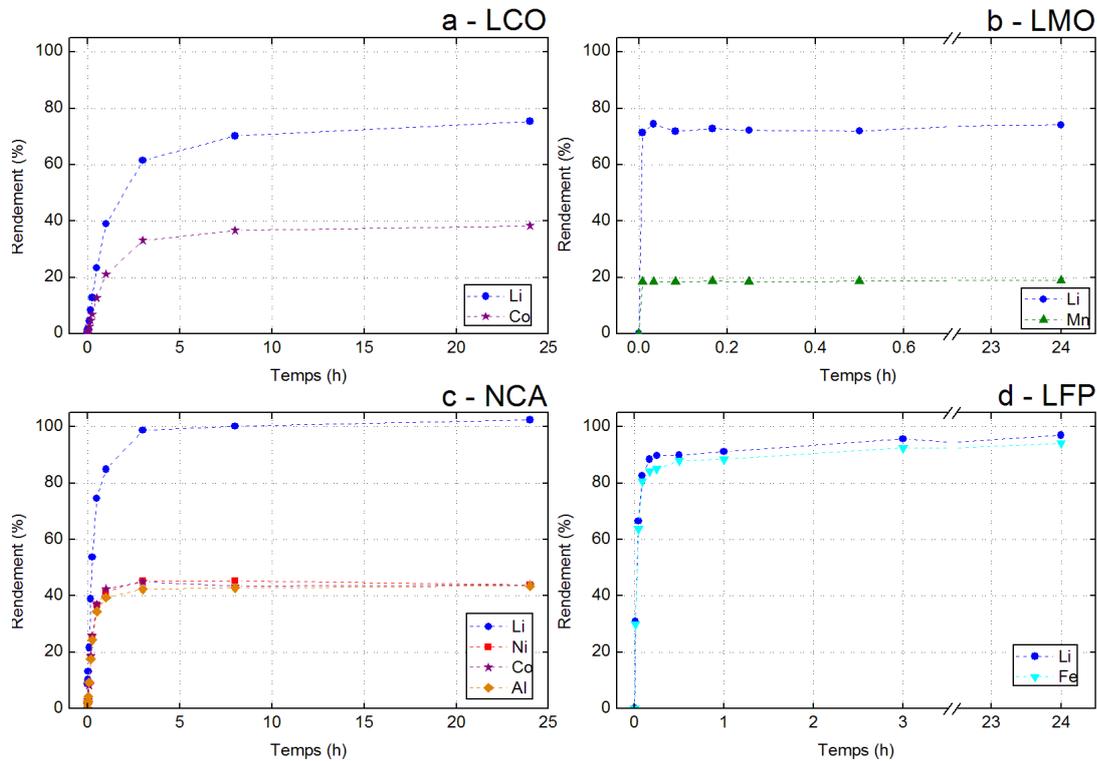


FIGURE 4.23 – Cinétiques de dissolution de LCO (a), LMO (b), NCA (c) et LFP (d) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à 30 °C avec un ratio S/L fixé à 4% sur 24 heures

TABLE 4.4 – Caractéristiques structurales des différents matériaux de batteries Li-ion utilisés

Matériau	Géométrie	Structure	Paramètres de maille (Å)		
			a	b	c
LMO	3D	Cubique	8,24	8,24	8,24
NMC	2D	Hexagonale	2,86	2,86	14,23
NCA	2D	Hexagonale	2,85	2,85	14,25
LFP	1D	Orthorhombique	10,33	6,00	4,70
LCO	2D	Hexagonale	2,82	2,82	14,1

TABLE 4.5 – Rendements maximaux  $x_{max}/y$ , théoriques  $x_{obs}/y$  et mesurés de dissolution des métaux contenus dans les différents matériaux étudiés

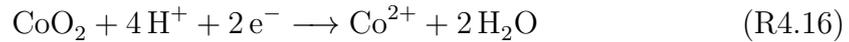
Matériaux	$x_{max}/y$	$x_{obs}/y$	Rendements de dissolution				
			Ni	Mn	Co	Al	Fe
NMC	54%	39%	33%	40%	34%	-	-
LCO	50%	37%	-	-	38%	-	-
LMO	25%	19%	-	19%	-	-	-
NCA	57%	57%	45%	-	45%	42%	-
LFP	100%	97%	-	-	-	-	94%

le rendement maximal de dissolution des métaux de transition pouvant être atteint par délithiation totale du matériau. Le rapport  $x_{obs}/y$  renseigne sur le rendement théoriquement atteint suite à la délithiation du matériau telle qu'elle est observée. Le tableau 4.5 rassemble les résultats de ces calculs pour chacun des matériaux étudiés et met en regard les rendements de dissolution des métaux de transition réellement mesurés en solution.

Les valeurs de  $x_{max}/y$  et  $x_{obs}/y$  sont parfaitement cohérentes pour le NCA et le LFP. En revanche, pour le NMC, le LCO et le LMO on constate un écart non négligeable entre les valeurs maximales ( $x_{max}/y$ ) et les rendements théoriquement observés ( $x_{obs}/y$ ). Dans le cas du NMC cet écart a été précédemment expliqué par son domaine de stabilité électrochimique qui va au delà du domaine de l'eau (page 92). Or, son potentiel d'équilibre en milieu aqueux ne peut sortir du domaine de stabilité de l'eau, limitant ainsi la désinsertion du lithium et donc la dissolution des métaux. Dans le cas du LCO et du LMO, ceci peut être d'une part lié au même phénomène que pour le NMC. D'autre part, cela peut également être lié à des aspects cinétiques tels que la formation d'une couche de surface limitant la diffusion des ions.

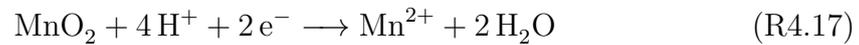
En revanche, Les rendements de mise en solution des métaux coïncident avec les rendements théoriquement observés ( $x_{obs}/y$ ). Ainsi, le nombre d'électrons générés par la délithiation est en parfaite adéquation avec les rendements de dissolution de chaque matériau.

Dans le cas du LCO, la perte de charge liée à la désintercalation du lithium est en partie compensée par l'oxydation du cobalt contenu dans le matériau qui passe du degré d'oxydation (+III) au degré d'oxydation (+IV) [110, 111]. Les électrons fournis par cette oxydation servent alors à réduire ce Co(+IV) en Co(+II) et ainsi le mettre en solution selon la réaction R4.16.



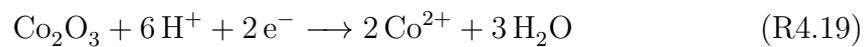
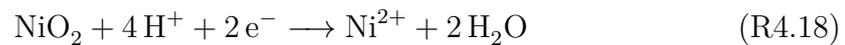
Les résultats cinétiques indiquent que 75% du lithium sont mis en solution, engendrant la libération de 37% des électrons nécessaires à la mise en solution totale du cobalt comme noté dans le tableau 4.5. Or, d'après les résultats de cinétique, la dissolution de 75% du lithium présents dans le LCO conduit à la mise en solution de 38% du cobalt, valeur qui est en accord avec le calcul.

Dans le cas du LMO, il s'agit du manganèse au degré d'oxydation (+III) qui s'oxyde jusqu'au degré d'oxydation (+IV) pour compenser la perte de charge [112–114]. Ainsi cette oxydation permet de libérer des électrons qui vont ensuite réduire Mn(+IV) en Mn(+II) pour le mettre en solution selon la réaction R4.17.



Les résultats montrent que 74% du lithium passent en solution ce qui génère la libération de 19% des électrons nécessaires à la mise en solution complète du manganèse. Ces calculs sont donc en accord avec les 19% de manganèse mis en solution au cours de la lixiviation du LMO.

Pour le NCA, la perte de charge due à sa délithiation est compensée par l'oxydation du nickel du degré d'oxydation (+III) à (+IV) [115–117]. Les électrons ainsi libérés vont réduire Ni(+IV) en Ni(+II) et Co(+III) en Co(+II) les mettant en solution selon les réactions R4.18 et R4.19.



La figure 4.23c indique que la totalité du lithium est mis en solution, ce qui entraîne la libération de 57% des électrons nécessaires à la réduction du nickel et du cobalt. Or, on retrouve en solution seulement 44% de ces métaux. Cela indique que 23% des électrons libérés n'ont pas servi à la mise en solution du matériau. Cet écart stœchiométrique pourrait s'expliquer de la même manière que dans le cas du NMC, à savoir une réduction du dioxygène dissous et des métaux de transition contenus dans le NCA sans dissolution.

Enfin, dans le cas du LFP la compensation de charge est réalisée par l'oxydation du Fe(+II) en Fe(+III) [118, 119], libérant ainsi les électrons nécessaires à sa réduction de nouveau sous forme Fe(+II) soluble selon la réaction R4.20.



Les résultats cinétiques révèlent que 97% du lithium sont dissous ce qui correspond à la libération de 97% des électrons nécessaires à la dissolution du fer. Ce résultat coïncide avec le rendement de mise en solution du fer de 94%.

Ainsi, les bilans matières réalisés sur les quatre matériaux concordent avec une réaction de dissolution contrôlée par la désinsertion du lithium. Le mécanisme de dissolution en phase 1 établi sur la base de l'étude du NMC peut donc être étendu aux autres matériaux d'électrode positive couramment rencontrés dans les batteries Li-ion.

La seconde phase de dissolution observée sur le matériau NMC ne peut avoir lieu dans le cas des matériaux LCO et LMO en raison de la nature mono-métallique (uniquement Co ou Mn) de ces deux matériaux. Dans le cas du NCA, l'absence de cette seconde phase peut-être liée à une cinétique trop lente, ou bien le potentiel pris par l'électrode n'est pas favorable à la réaction d'oxydoréduction entre Ni<sup>2+</sup> et Co(+III). Enfin, le cas du LFP est particulier puisqu'il s'agit d'un phosphate lithié et non d'un oxyde mixte.

## 4.7.2 Étude électrochimique

Une étude électrochimique a été menée pour qualifier et quantifier l'évolution du potentiel au cours du temps selon la nature du matériau d'électrode. Le protocole opératoire est identique à celui respecté pour l'étude du NMC. Les électrodes de LCO, LMO, NCA et LFP sont immergées dans une solution de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10<sup>-2</sup> mol/L. L'acide est injecté (représenté par la flèche) après que l'acquisition du potentiel à l'abandon ait été démarrée. Pour chaque nature d'électrode, on mesure l'évolution du potentiel au cours des premières minutes de lixiviation représentatives de la première phase de dissolution. On considère que le pH de la solution reste fixé au cours de ces essais, la concentration en protons étant largement en excès devant la quantité de matériau actif plongé dans la solution. Parallèlement, les gammes de potentiel de lithiation/délithiation ont été évaluées par voltammétrie cyclique pour chaque

matériau. Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus pour chacun des matériaux et rappelle ceux du NMC.

Les mesures électrochimiques concernant le LCO sont présentées sur la figure 4.24. La figure 4.24a représentant la voltammétrie cyclique réalisée sur ce matériau montre la réaction de désinsertion du lithium indexée par (Ia) et décrite dans le tableau 4.6. Celle-ci se produit à un potentiel compris entre 0,7 et 1,5 V (vs Ag/AgCl). La réaction inverse est indiquée par (Ic). Au moment de l'ajout d'acide, la figure 4.24b montre que le potentiel pris par l'électrode de LCO est de 0,6 V (vs Ag/AgCl) et croît jusqu'à environ 0,92 V (vs Ag/AgCl) après 40 minutes à l'abandon. Le profil est similaire à celui observé pour le NMC. Le potentiel du LCO, initialement favorable à la délithiation du matériau tend vers le potentiel d'équilibre de l'oxyde de cobalt délithié.

En ce qui concerne le LMO, la voltammétrie cyclique en figure 4.24c nous renseigne sur le potentiel de délithiation de ce matériau. On constate qu'il se délithie entre 0,8 et 1,4 V (vs Ag/AgCl) selon la réaction présentée dans le tableau 4.6. Lors de l'injection d'acide, la figure 4.24d indique que le matériau prend un potentiel de 0,7 V (vs Ag/AgCl) qui croît jusqu'à se stabiliser à environ 1,0 V (vs Ag/AgCl) au bout d'une quarantaine de minutes. Initialement, la désinsertion du lithium est favorable. Puis, le potentiel du LMO tend vers le potentiel d'équilibre de l'oxyde de manganèse (délithié) limitant ainsi la dissolution.

Dans le cas du NCA, la voltammétrie cyclique (figure 4.24e) montre que celui-ci se délithie à un potentiel compris entre 0,4 et 1,4 V (vs Ag/AgCl) selon la réaction indexée (Ia) et indiquée dans le tableau 4.6. Les mesures en circuit ouvert (figure 4.24f) montrent que lors de l'ajout d'acide, le potentiel du NCA est de 0,4 V (vs Ag/AgCl), puis oscille jusqu'à un potentiel voisin de 0,7 V (vs Ag/AgCl).

Enfin, pour ce qui est du LFP les mesures voltamétriques sont présentées sur la figure 4.24g. Nous avons eu des difficultés à réaliser cette voltammétrie cyclique dans les mêmes conditions que celles employées pour les autres matériaux. En effet, une chute de courant à 0,7 V (vs Ag/AgCl) laisse penser à une passivation de la surface de l'électrode par les phosphates. On voit également qu'il n'y a pas de pic de réinsertion du lithium dans la structure du matériau. On peut néanmoins penser que le pic indiqué par (Ia) correspond à la réaction de délithiation du matériau détaillée dans le tableau 4.6. Les mesures OCV réalisées sur ce matériau (figure 4.24h) indiquent que lors de l'ajout d'acide celui-ci prend un potentiel de 0,2 V (vs

Ag/AgCl) qui croît ensuite jusqu'à se stabiliser à environ 0,3 V (vs Ag/AgCl). Ce profil coïncide également avec la cinétique de dissolution du matériau.

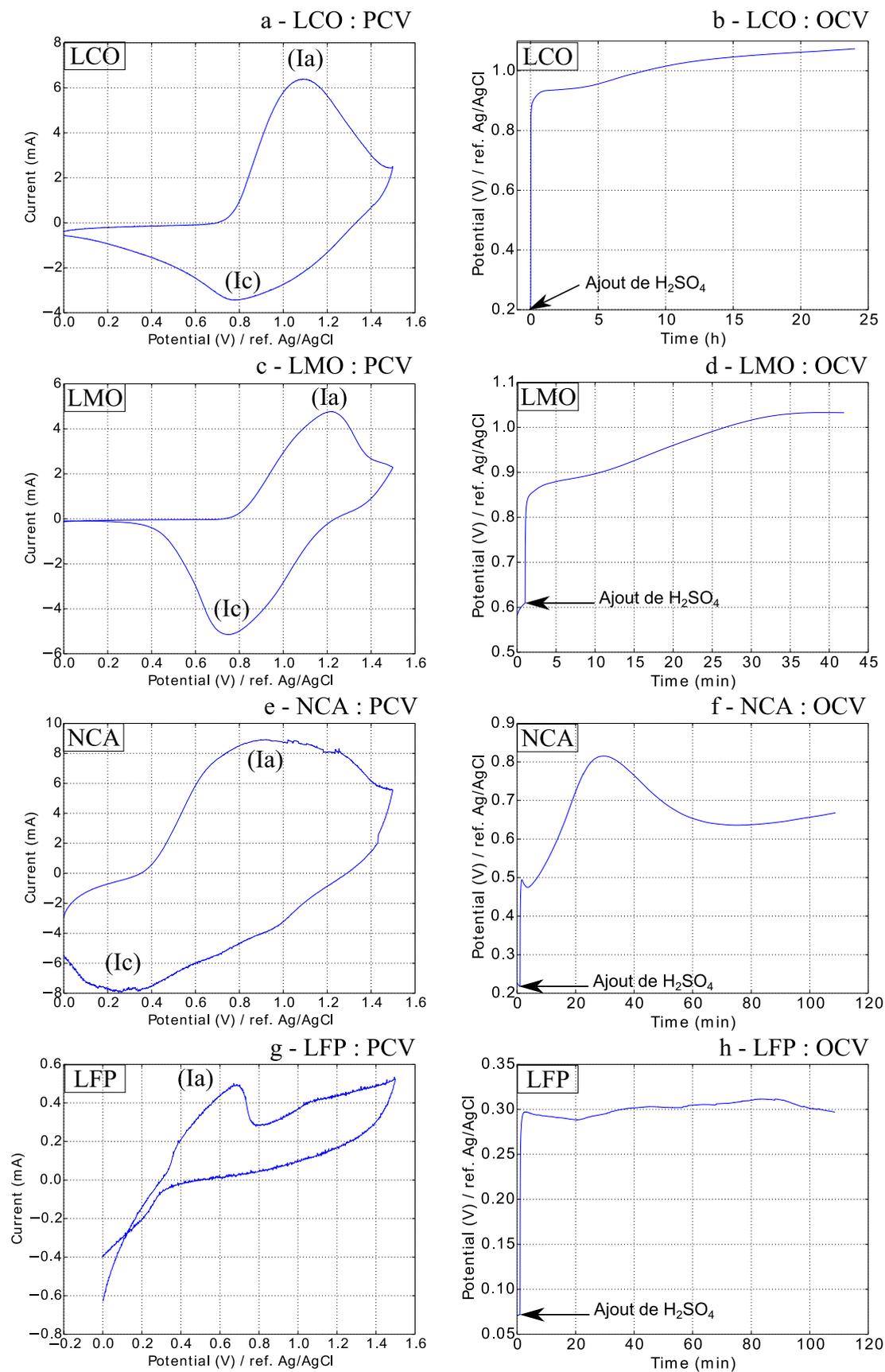


FIGURE 4.24 – Mesures de voltammétrie cyclique sur une électrode à base de LCO (a), LMO (c), NCA (e) et LFP (g) dans une solution de  $\text{LiNO}_3$  saturée à  $\text{pH} = 6$  (vitesse de balayage :  $1\text{mV/s}$ ) et mesures du potentiel pris par le LCO (b), le LMO (d), le NCA (f) et le LFP (h) en circuit ouvert au cours de la cinétique de dissolution dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $30^\circ\text{C}$

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des réactions de délithiation des différents matériaux étudiés (NMC, LCO, LMO, NCA et LFP), des réactions de compensation de charge, des potentiels de délithiation ( $E_{déli}$ ) et des potentiels d'équilibre mesurés en circuit ouvert ( $E_{éq}$ ) (en V vs Ag/AgCl) pour chacun des matériaux

Matériau	Réaction de délithiation	Compensation de charge	$E_{déli}$ (V)	$E_{éq}$ (V)
NMC	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$	$\text{Ni}^{+II} \rightarrow \text{Ni}^{+IV} + 2e^-$ $\text{Co}^{+III} \rightarrow \text{Co}^{+IV} + e^-$	0,8	1,1
LCO	$\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$	$\text{Co}^{+III} \rightarrow \text{Co}^{+IV} + e^-$	1,1	0,9
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$	$\text{Mn}^{+III} \rightarrow \text{Mn}^{+IV} + e^-$	1,2	1,0
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$	$\text{Ni}^{+II} \rightarrow \text{Ni}^{+IV} + 2e^-$	0,9	0,7
LFP	$\text{LiFePO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$	$\text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Fe}^{+III} + e^-$	0,7	0,3

Dans tous les cas étudiés, la dissolution des matériaux entraîne une évolution du potentiel pris par celui-ci. Initialement, le potentiel pris par le matériau dans l'acide sulfurique est favorable à la délithiation de celui-ci. Puis, au cours de la dissolution, ce potentiel évolue. Il croît jusqu'à atteindre le potentiel d'équilibre du matériau à l'état délithié, limitant ainsi la suite de la dissolution. Le mécanisme établi sur la base de l'étude du NMC peut donc être généralisé aux autres matériaux de batterie Li-ion couramment rencontrés.

On note cependant des différences de vitesse pour atteindre l'équilibre entre les cinétiques chimiques de dissolution et les mesures en circuit ouvert (cinétiques électrochimiques). L'équilibre est généralement atteint plus tardivement lors des mesures électrochimiques en circuit ouvert. Dans le cas des essais électrochimiques, les mesures sont réalisées sur des dépôts d'encre. La surface de contact entre le solide et la solution n'est donc pas la même que dans le cas où le matériau est sous la forme d'une poudre en suspension dans la solution. Cela pourrait influencer sur la vitesse avec laquelle l'équilibre est atteint.

## 4.8 Bilan

Cette étude a permis d'élucider les mécanismes régissant la dissolution des matériaux actifs de batteries Li-ion dans l'acide sulfurique et probablement dans les acides chlorhydrique et nitrique. Nous avons vu que la cinétique de dissolution de ce type de matériau pouvait être divisée en plusieurs phases, notamment dans le cas des matériaux de type oxyde mixte tel que le NMC. En revanche, la dissolution des oxydes de type mono-métalliques tels que LCO et LMO ne présentent qu'une seule phase de dissolution, analogue à la première phase dans le cas du NMC. Il en est de même pour le NCA et le LFP.

Cette première phase comme nous l'avons montré, est contrôlée par la délithiation du matériau à dissoudre. En effet, lorsque le matériau se délithie et afin de compenser cette perte de charge les métaux de transition contenus dans ce matériau s'oxydent, libérant ainsi des électrons. Ces électrons viennent ensuite réduire les métaux constitutifs 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 se mettent en place 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. Ce régime de dissolution cesse ensuite lorsque le matériau atteint son potentiel d'équilibre auquel la réaction de désinsertion du lithium n'est plus favorisée. La dissolution de l'oxyde métallique est alors contrôlée par la concentration en protons et donc le pH de la solution.

Dans le cas des oxydes mixtes tels que le NMC, un second régime de dissolution plus lent se met alors en place. Au cours de cette seconde phase, le manganèse (+II) en solution vient jouer 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. En revanche, le manganèse réagissant au travers du couple  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  précipite sous forme de dioxyde de manganèse et se dépose en surface des particules de NMC.

Nous venons donc de voir que la dissolution de ces matériaux est essentiellement régie par des réactions d'oxydoréduction. Néanmoins, si l'on regarde en terme de quantité de matière la délithiation totale du matériau ne fournit pas suffisamment d'électrons pour mettre en solution la totalité des métaux de transitions contenus dans ledit matériau. C'est pourquoi, dans la suite de notre étude sur le NMC nous allons nous intéresser à la dissolution de celui-ci dans différents milieux réducteurs.

# Chapitre 5

## Importance des agents réducteurs pour la dissolution du NMC

On s'intéresse dans ce chapitre à l'importance de l'utilisation d'un agent réducteur pour dissoudre plus efficacement les matériaux actifs d'électrodes positives de batteries Li-ion. Comme cela a été montré au chapitre précédent, la dissolution de ce type de matériaux passe par des réactions d'oxydoréduction. En effet, les métaux de transition de l'oxyde mixte doivent être réduits pour pouvoir passer en solution.

Dans une première partie, nous ferons le bilan des réducteurs qui ont été employés dans la littérature afin de favoriser la dissolution des matériaux actifs ainsi que des conditions utilisées. Cela permettra de mettre en évidence l'absence de la prise en compte des métaux collecteurs et de leur influence sur la dissolution.

Cela nous a donc amené à comparer différents milieux de dissolution selon leur pouvoir réducteur. La dissolution du NMC dans les milieux très faiblement réducteurs couramment utilisés, à savoir acides chlorhydrique et sulfurique sera développée dans une seconde partie.

Une troisième partie présentera les résultats obtenus dans des milieux réducteurs courants tels que les acides citrique, oxalique et formique ou encore en présence de peroxyde d'hydrogène.

Une quatrième partie permettra d'exposer les résultats de dissolution en présence des métaux collecteurs de courant.

Enfin, la cinquième et dernière partie compare les différents milieux étudiés et discute d'une dissolution « efficace » des électrodes positives de batteries Li-ion et la moins impactante possible sur le plan environnemental.

## 5.1 État de l'art : agents réducteurs

Comme cela a été démontré précédemment, la dissolution est contrôlée à la fois par la thermodynamique et la cinétique chimique. Les électrodes positives de batteries Li-ion présentent une haute stabilité chimique et travaillent à potentiel élevé dans les électrolytes organiques. Cependant, leur stabilité thermodynamique n'est pas toujours connue en milieu aqueux.

Le NMC a une structure de type lamellaire composée d'un oxyde mixte formant les feuillets entre lesquels le lithium s'intercale. En première approximation, le NMC peut donc être assimilé à un empilement d'oxydes de métaux de transition. Ainsi, ce matériau est constitué de NiO, MnO<sub>2</sub> et Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec du lithium intercalé. Les diagrammes de Pourbaix respectifs des trois métaux de transition indiquent un potentiel élevé de ces oxydes en milieu acide [41]. D'un point de vue thermodynamique, divers agents réducteurs peuvent être employés pour dissoudre efficacement le NMC.

De nombreuses études ont été réalisées en présence de multiples agents réducteurs. La plupart des recherches font intervenir du peroxyde d'hydrogène en tant que réducteur en milieu acide fort tel que les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique [7, 9, 27, 28, 31, 33, 36, 120, 121].

Au cours de la dernière décennie, la volonté de se tourner vers une chimie « durable » a entraîné des efforts massifs et intenses pour améliorer les conditions de dissolution en utilisant des agents réducteurs dits « verts ». Ainsi, les acides carboxyliques tels que l'acide citrique [4], l'acide malique [3], l'acide oxalique [37], l'acide aspartique [38] ainsi que l'acide ascorbique [39] ont été intensément étudiés. Des réactifs carbohydrates ont également été employés tel que le glucose [40].

Dans l'ensemble, les résultats de la littérature résumés dans le tableau 5.1 montrent une dissolution complète des électrodes positives de batteries Li-ion dans des conditions de lixiviation relativement dures notamment en termes de concentration en acide (de 1 à 9 M), de température (entre 40 et 100°C) et avec un réducteur généralement présent en sur-stœchiométrie.

Malgré le grand nombre de réducteurs évalués, l'action réductrice des composés métalliques formant les collecteurs de courant vis-à-vis des matériaux actifs de batteries Li-ion n'a pas été examinée. En effet, les collecteurs sont en général considérés comme étant des impuretés présentes dans la fraction riche en matériau actif.

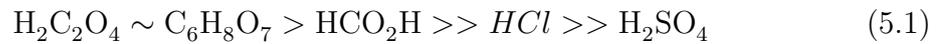
Nous avons alors souhaité comparer la dissolution de notre matériau actif dans divers milieux au pouvoir réducteur plus ou moins fort. Nous allons confronter les

TABLE 5.1 – État de l'art des conditions de dissolution de batteries Li-ion utilisées en présence de réducteur

Réducteurs	Conditions	Résultats	Réf
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10% (vol.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 M; S/L = 10%; 2 h; 85°C	95% Co; 96% Li	[27]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 6% (vol.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M; S/L = 10%; 1 h; 60°C	98% Co; 97% Li	[31]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,7 M; S/L = 3,3%; 1 h; 40°C	97% Co; 100% Li	[28]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (mass.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 9 M; S/L = 33%; 2 h; 90-100°C		[33]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5% (vol.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M; S/L = 10%; 30 min; 75°C	93% Co; 94% Li	[7]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15% (vol.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M; S/L = 5%; 10 min; 75°C	93% Co; 94% Li	[9]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,7% (vol.)	HNO <sub>3</sub> 1 M; S/L = 1-2%; 30 min; 75°C	100% Co; 100% Li	[36]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	HNO <sub>3</sub> 1 M; S/L = 2%; 1 h; 80°C		[120]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,7% (vol.)	HNO <sub>3</sub> 1 M; S/L = 2%; 1 h; 75°C	>95% Co; >95% Li	[121]
Acide citrique 1,25 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	S/L = 2%; 30 min; 90°C	>90% Co; 100% Li	[4]
Acide malique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% (vol.)	S/L = 2%; 40 min; 90°C	93% Co; 94% Li	[3]
Acide oxalique 1 M	S/L = 5%; 2h; 80°C	> 98% de LiCoO <sub>2</sub>	[37]
Acide aspartique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4% (vol.)	S/L = 1%; 2 h; 90°C	60% Co et Li	[38]
Acide citrique 1,25 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% (vol.)	S/L = 2%; 30 min; 90°C	>99% Co et Li	[38]
Acide malique 1,5 M + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2% (vol.)	S/L = 2%; 40 min; 90°C	>99% Co et Li	[38]
Acide ascorbique 1,25 M	S/L = 2,5%; 20 min; 70°C	94,8% Co; 98,5% Li	[39]
Glucose 50% d'excès stœ- chiométrique	2 g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / g de so- lide; 90°C		[40]

résultats de lixiviation obtenus soit en milieux inorganiques très faiblement réducteurs (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), soit en milieux plus fortement réducteurs en présence d'agents réducteurs organiques couramment utilisés (acides citrique, oxalique, formique) et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, soit en présence des collecteurs de courant (Cu et Al) agissant comme agents réducteurs métalliques.

D'un point de vue thermodynamique, le tableau 5.2 rassemble les potentiels standards et les constantes de complexation du lithium, du nickel, du manganèse ainsi que du cobalt dans les différents acides utilisés pour cette étude. Il en découle que le pouvoir réducteur de ces acides décroît selon :



## 5.2 Dissolution en milieu très faiblement réducteur

La dissolution du NMC en milieux acides chlorhydrique ou sulfurique a été étudiée. Afin de déterminer les conditions de dissolution optimales pour dissoudre ce matériau, l'effet de la concentration en acide, de la température ainsi que du temps de réaction a été évalué. Pour ce faire, nous avons eu recours à l'utilisation d'une matrice factorielle complète pour établir notre plan d'expérience.

### 5.2.1 Plan d'expérience

Dans ce travail, une matrice factorielle complète (dite de Hadamard) de type 2<sup>3</sup> a été choisie pour mener les essais de dissolution du NMC dans chacun des acides, pour lesquelles les facteurs (valeurs entre parenthèses) sont : la concentration en acide C (1 et 3 M), la température T (30 et 90°C) et le temps de réaction t (3 et 18 heures). Le ratio solide/liquide S/L est fixé à 4% (m/v) pour tous les essais. Les conditions expérimentales de chacun des essais sont résumées dans le tableau 5.3. L'équation de régression d'une telle matrice est représentée par l'équation 5.2.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (5.2)$$

TABLE 5.2 – Constantes de complexation  $pK_i$  [122, 123], produits de solubilité  $pK_s$  et potentiels standards  $E^0$  [98] dans les cinq acides employés pour chaque élément constituant le NMC

Milieux	Métaux	$pK_i$	$pK_s$	$E^0$ (ESH)
HCl	Li(+I)	-	-2,6	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 1,359 V
	Ni(+II)	0,9 ( $\text{Cl}^-$ )	-2,8	
	Mn(+II)	0,6 ( $\text{Cl}^-$ ); 0,8 ( $2\text{Cl}^-$ ); 0,4 ( $3\text{Cl}^-$ )	-3	
	Co(+II)	2,4 ( $\text{Cl}^-$ )	-2,5	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Li(+I)	0,6 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	-2,1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{HSO}_4^-$ 2,123 V
	Ni(+II)	2,3 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	-0,8	
	Mn(+II)	2,3 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	-1,3	
	Co(+II)	2,4 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	-0,8	
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ( $\text{H}_4\text{L}$ )	Li(+I)	-	-3,6	$\alpha\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}_5/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -0,38 V
	Ni(+II)	17,5 ( $\text{H}_3\text{L}^-$ ); 3,3 ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ); 5,1 ( $\text{HL}^{3-}$ ); 14,3 ( $\text{L}^{4-}$ )	-	
	Mn(+II)	2,1 ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ); 3,5 ( $\text{HL}^{3-}$ )	-	$\beta\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}_5/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
	Co(+II)	1,25 ( $\text{H}_3\text{L}^-$ ); 3,2 ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ); 4,8 ( $\text{HL}^{3-}$ ); 12,5 ( $\text{L}^{4-}$ )	7,2	
$\text{HCO}_2\text{H}$	Li(+I)	-	-	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_2\text{H}$ -0,156 V
	Ni(+II)	-	-	
	Mn(+II)	-	-	
	Co(+II)	-	0,8	
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Li(+I)	-	-	$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -0,386 V
	Ni(+II)	5,2 ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ); 1,3 ( $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )	8,2	
	Mn(+II)	4,0 ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ); 1,4 ( $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )	5,3	
	Co(+II)	4,8 ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ); 2,1 ( $2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ); 1,4 ( $3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )	7,2	

TABLE 5.3 – Plan d'expérience  $2^3$  pour les essais de dissolution du NMC en milieu acide chlorhydrique et sulfurique

Essai	$X_1$ (C)	$X_2$ (T)	$X_3$ (t)	C (M)	T (°C)	t (heures)
1	+	+	+	3	90	18
2	-	+	+	1	90	18
3	+	-	+	3	30	18
4	-	-	+	1	30	18
5	+	+	-	3	90	3
6	-	+	-	1	90	3
7	+	-	-	3	30	3
8	-	-	-	1	30	3

$Y$  représente le pourcentage de métal dissous,  $b$  sont des coefficients empiriques et  $X_1, X_2, X_3$  sont des facteurs sans dimension représentant respectivement la concentration en acide, la température et le temps de réaction. Le changement de variable effectué est tel que  $X_j = +1$  si le facteur est fixé à sa valeur haute, et  $X_j = -1$  s'il est fixé à sa valeur basse.

Les coefficients de régression quantifiant les effets de chacun des paramètres et de leurs interactions sont calculés à partir des équations 5.3 à 5.6, où  $N$  représente le nombre d'essais.

$$b_0 = (\sum Y_i)/N \quad (5.3)$$

$$b_j = (\sum X_j Y_i)/N \quad (5.4)$$

$$b_{nj} = (\sum X_{ni} X_{ji} Y_i)/N \quad (5.5)$$

$$b_{npj} = (\sum X_{ni} X_{pi} X_{ji} Y_i)/N \quad (5.6)$$

## 5.2.2 Résultats

La dissolution du NMC est évaluée dans deux acides très faiblement réducteurs, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus dans l'acide chlorhydrique sont résumés dans le tableau 5.4. On constate que le lithium est l'élément le plus facilement dissous, et ce quelles que soient les conditions de traitement appliquées. Sa petite taille et sa position interfoliaire dans la structure du NMC expliquent sa facilité à se désintercaler et à passer en solution [85]. En ce qui concerne le nickel, le manganèse et le cobalt leur

dissolution est concomitante excepté pour les expériences 2 et 6. Dans ces deux cas, le manganèse est moins dissous que le nickel et le cobalt. Ce phénomène apparaît exclusivement lorsque la température est fixée à 90°C dans l'acide chlorhydrique 1 M. Ces observations sont dues à la réaction d'oxydoréduction se produisant entre le Co(III, IV) ou le Ni(III, IV) contenus dans le NMC et le  $Mn^{2+}$  en solution, au cours de la seconde phase de cinétique. Concernant les meilleures conditions de dissolution, les essais 5 et 1 montrent que le NMC peut être totalement dissous en milieu acide chlorhydrique. Néanmoins, la dissolution en totalité de ce matériau requiert une concentration en acide élevée (3 M) et l'apport d'une quantité non négligeable d'énergie thermique (température fixée à 90°C).

Les résultats obtenus dans l'acide sulfurique présentés dans le tableau 5.4 montrent des similarités avec ceux obtenus dans l'acide chlorhydrique. Le comportement du lithium est similaire de celui observé dans HCl et sa désintercalation apparaît donc comme étant indépendante de la nature de l'acide utilisé. Ni, Co et Mn ont également le même comportement à basse température (30°C) que dans HCl. De plus, à température plus élevée les rendements de dissolution du nickel et du cobalt sont améliorés tandis que le manganèse n'est quant à lui pas détecté en solution. Les dissolutions du NMC dans les acides sulfurique et chlorhydrique présentent de nombreuses similitudes, néanmoins on note une différence majeure. En effet, dans la limite des conditions testées aucun essai n'a permis de dissoudre en totalité le NMC en milieu acide sulfurique. Le très faible caractère réducteur de l'acide sulfurique peut expliquer cette différence de dissolution, en faveur de l'acide chlorhydrique.

Dans l'ensemble, il apparaît que ces deux acides nécessitent un fort apport d'énergie pour parvenir à dissoudre le NMC. L'augmentation de température permet de diminuer la barrière énergétique à franchir pour passer des réactifs aux produits de la réaction de dissolution.

Les figures 5.1a et 5.1b confirment cette tendance en caractérisant l'importance de l'énergie thermique en milieu faiblement réducteur. Cependant, l'analyse des différents effets de chaque facteur et de leurs interactions révèle certaines différences entre les deux acides. En effet, dans l'acide sulfurique la réaction de dissolution est uniquement affectée par le facteur température (coefficient  $b_2$ ), tandis que dans l'acide chlorhydrique elle est affectée de manière significative par à la fois le facteur température (coefficient  $b_2$ ) mais également par la concentration en acide (coefficient  $b_1$ ) et par leur interaction (coefficient  $b_{12}$ ). Cela caractérise la différence d'activité entre les ions sulfate et chlorure. En effet, les espèces chlorées possèdent un pouvoir

réducteur plus marqué (bien qu'il reste faible) que les sulfates pour la dissolution du NMC.

Concernant les autres paramètres, on peut noter que le temps de réaction a un effet négligeable dans les deux cas. En effet, en milieu faiblement réducteur et à 30°C la réaction de dissolution atteint relativement vite, en moins de 3 heures, le début de phase 2 de dissolution qui possède une vitesse de réaction très lente (faibles variations de rendement de dissolution). C'est pourquoi, entre 3 et 18 heures de lixiviation les rendements de dissolution demeurent quasi-constants. À température plus élevée (90°C), il s'agit de l'équilibre de la phase 2 qui est atteint en moins de 3 heures. Le mécanisme de dissolution n'est pas impacté de manière significative par les phénomènes de diffusion des espèces, comme cela a pu être montré au chapitre 3 ni par des phénomènes à l'interface solide/solution, excepté pour le manganèse.

En effet, ce dernier a un comportement particulier dans les deux acides utilisés. Le rendement de dissolution du manganèse décroît de 17% à 0,3% entre 3 et 18 heures de réaction en milieu acide chlorhydrique (essais 6 et 2). En milieu acide sulfurique, le manganèse n'est pas détecté en solution, tandis que le nickel et le cobalt sont en grande partie dissous (essais 1, 2, 5 et 6). Ces observations sont dues au mécanisme se produisant lors de la dissolution du NMC dans de tels milieux (développé au chapitre 4), et notamment au cours de la seconde phase de dissolution. En effet, au cours de cette phase le  $Mn^{2+}$  mis en solution au cours de la première étape de cinétique réagit au travers de réactions d'oxydoréduction (présentées au chapitre 4, réactions R4.6 et R4.8) avec le nickel et le cobalt contenus dans le NMC encore à l'état solide, mettant en solution ces deux métaux et formant du  $MnO_2$  solide, d'où cette décroissance du rendement de dissolution du manganèse entre 3 et 18 heures de réaction. L'exploitation de ce comportement spécifique peut conduire à la séparation du manganèse des autres métaux dès l'étape de lixiviation.

Néanmoins, la quantité de manganèse en solution ne décroît pas à la même vitesse dans les deux acides. En effet, dans l'acide sulfurique le phénomène est plus rapide car dès 3 heures de réaction le manganèse n'est plus détecté en solution tandis que dans l'acide chlorhydrique il faut attendre 18 heures pour obtenir un taux de manganèse en solution proche de 0%.

TABLE 5.4 – Rendements de dissolution de Li, Ni, Mn et Co dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec un ratio S/L fixé à 4%

Acide	Essai	$X_1$ (C)	$X_2$ (T)	$X_3$ (t)	Rendement de dissolution			
					Li	Ni	Mn	Co
HCl	1	+	+	+	100%	100%	100%	100%
	2	-	+	+	100%	79%	0,3%	75%
	3	+	-	+	86%	53%	50%	51%
	4	-	-	+	79%	40%	38%	38%
	5	+	+	-	100%	100%	100%	100%
	6	-	+	-	91%	51%	17%	50%
	7	+	-	-	82%	44%	41%	43%
	8	-	-	-	82%	39%	40%	39%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	+	+	+	100%	64%	0,06%	60%
	2	-	+	+	100%	61%	0,00%	58%
	3	+	-	+	89%	42%	37%	40%
	4	-	-	+	83%	40%	38%	39%
	5	+	+	-	99%	60%	0%	57%
	6	-	+	-	100%	61%	0%	57%
	7	+	-	-	83%	42%	40%	41%
	8	-	-	-	79%	39%	39%	39%

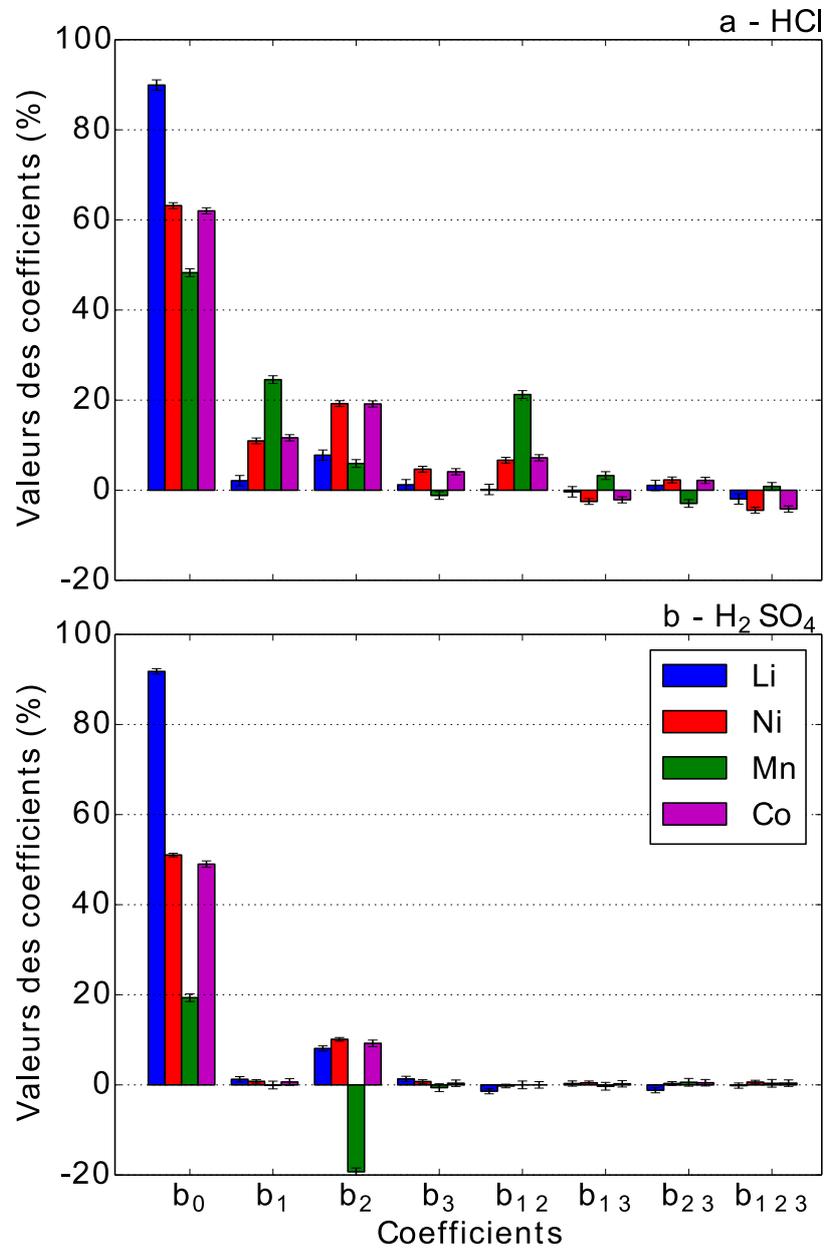


FIGURE 5.1 – Effets des différents facteurs et leurs interactions sur la mise en solution de Li, Ni, Mn et Co issus du NMC dans les acides chlorhydrique (a) et sulfurique (b) avec un ratio S/L fixé à 4%

### 5.3 Dissolution dans les milieux fortement réducteurs couramment utilisés

La dissolution du NMC a ensuite été évaluée dans des milieux réducteurs couramment utilisés tels que les acides citrique, oxalique et formique. La dissolution du NMC dans l'acide sulfurique sans ajout d'aucun réducteur est utilisée comme référence.

Le tableau 5.5 rassemble les rendements de dissolution dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et dans des milieux fortement réducteurs, avec et sans acide sulfurique 1 M à 30°C. D'après le tableau 5.5 et considérant la dissolution du lithium, son rendement de dissolution décroît selon :

- sans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : Acide oxalique > Acide formique  $\sim$  Acide citrique
- avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : Acide oxalique > Acide citrique  $\sim$  Acide formique > Acide sulfurique

L'acide oxalique apparaît être l'agent réducteur le plus efficace des trois testés, bien que le nickel, le cobalt et le manganèse ne soient pas détectés en solution. Ceci est directement lié à la faible solubilité de leurs oxalates ( $pK_s(\text{NiC}_2\text{O}_4)=7,0$ ,  $pK_s(\text{CoC}_2\text{O}_4)=5,4$ ,  $pK_s(\text{MnC}_2\text{O}_4)=15,0$ ) [122], comme le confirme l'analyse du résidu de dissolution par diffraction des rayons X en figure 5.2. Le solide résiduel est composé des oxalates des métaux de transition (Ni, Co, Mn) sans phase NMC résiduelle, indiquant une étape de dissolution du NMC et d'une précipitation des oxalates se produisant conjointement. Des observations similaires sont reportées dans la littérature pour la dissolution du matériau  $\text{LiCoO}_2$  en milieu acide oxalique [37]. L'augmentation de la concentration en oxalate est bénéfique pour la dissolution du matériau d'électrode néanmoins la réaction est accompagnée par la précipitation du cobalt.

Concernant les acides formique et citrique, les rendements de dissolution sont similaires mais plus faibles que dans le cas de l'acide oxalique. Du point de vue des potentiels standards (tableau 5.2), cette différence de dissolution ne peut s'expliquer par des considérations thermodynamiques. Cela suggère alors un contrôle cinétique de la dissolution en milieu acide citrique et formique, qui pourrait être lié au pH de la solution de lixiviation.

Dans un milieu à pH considéré comme constant (dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), aucun changement significatif du classement des acides n'apparaît, bien que les rendements de dissolution

soient augmentés quel que soit l'acide carboxylique considéré. Ainsi, les différences de dissolution du NMC observées ne peuvent être seulement dues à des variations de pH. La cinétique doit avoir un impact important au travers de la nature et de la spéciation des acides carboxyliques. Afin d'évaluer la cinétique de dissolution du NMC, des essais complémentaires ont été effectués à une température plus élevée.

La figure 5.3 représente les cinétiques de dissolution du NMC à 70°C dans les trois acides carboxyliques. Conformément aux essais précédents, la dissolution du NMC dans l'acide oxalique est totale et accompagnée par la précipitation des métaux de transition. Dans l'acide citrique, un changement significatif est observé puisque le NMC est entièrement dissous après 10 heures de lixiviation, tandis que les rendements de dissolution dans l'acide formique demeurent inchangés entre 30 et 70°C.

De nombreuses études démontrent qu'il est possible de parvenir à une dissolution totale en présence de divers réducteurs organiques assistés par l'ajout d'énergie thermique pour atteindre une température généralement comprise entre 70 et 90°C [4, 37–40]. Cette étude ainsi que les précédents travaux sur les réducteurs organiques reportés dans la littérature soulignent la nécessité d'utiliser de l'énergie thermique pour promouvoir la dissolution des matériaux d'électrodes positives de batteries Li-ion à cause de limitations cinétiques.

Actuellement, l'alternative usuelle à l'utilisation d'énergie thermique consiste à introduire du peroxyde d'hydrogène en sur-stœchiométrie [9, 27, 33] ou en complément d'un autre agent réducteur [3, 4, 37], généralement entre 1 et 10% (vol.) [3, 4, 7]. Au cours de notre étude, nous avons réalisé des essais sur le NMC à différents taux de peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique. Pour parvenir à une dissolution complète au bout de 3 heures, il est nécessaire d'ajouter 2% (vol.) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à 30°C, avec un ratio S/L fixé à 4% (m/v), ce qui correspond à une sur-stœchiométrie de 100%. On constate que pour des taux inférieurs à 2% (vol.) la dissolution du NMC n'est pas totale. La sur-consommation du peroxyde d'hydrogène est due à son caractère à la fois réducteur au travers du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un potentiel standard de 0,695 V (vs ESH) (réaction R5.1), et fortement oxydant à travers le couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (réaction R5.2) de potentiel standard 1,776 V (vs ESH) [41].



TABLE 5.5 – Comparaison des rendements de dissolution du NMC dans des acides réducteurs en présence ou absence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M et avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M seul à  $30^\circ\text{C}$  après 24 heures de lixiviation

Milieu	$pH_i$	Rendements de dissolution				Résidu
		Li	Ni	Mn	Co	
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M	0	83%	38%	38%	37%	Oxyde mixte
Acide citrique 1M	1,57	50%	28%	29%	28%	Oxyde mixte
Acide citrique 1M + $\text{H}_2\text{SO}_4$	0	87%	59%	64%	57%	Oxyde mixte
Acide formique 1M	1,88	70%	39%	39%	38%	Oxyde mixte
Acide formique 1M + $\text{H}_2\text{SO}_4$	0	84%	47%	51%	46%	Oxyde mixte
Acide oxalique 1M	0,68	90%	0,1%	1%	0,4%	Oxalates
Acide oxalique 1M + $\text{H}_2\text{SO}_4$	0	100%	0%	30%	1%	Oxalates

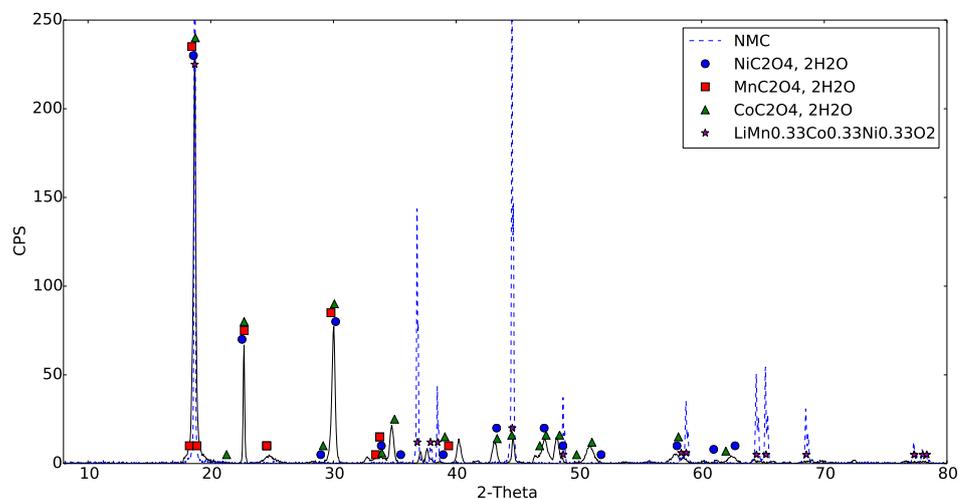


FIGURE 5.2 – Diffractogramme aux rayons X du solide résiduel après dissolution du NMC dans l'acide oxalique 1 M à  $T = 30^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avec un ratio S/L fixé à 4%

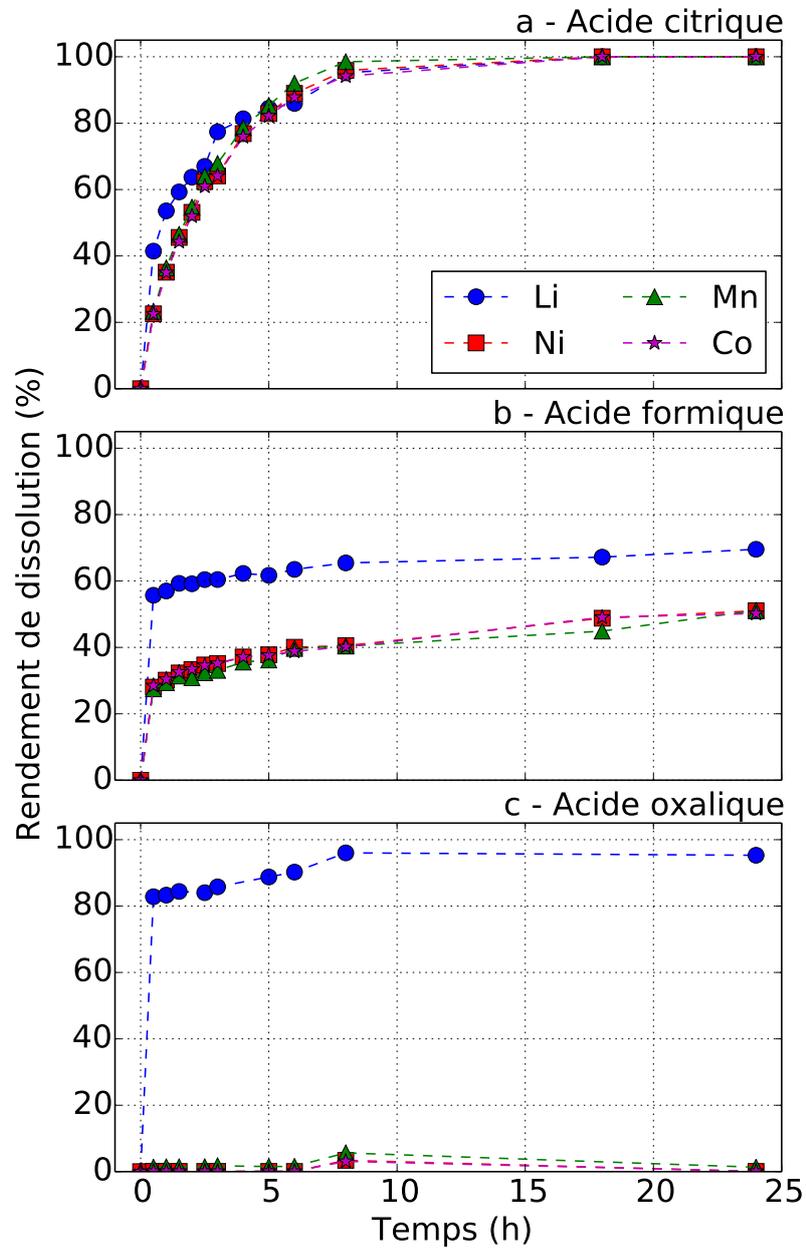


FIGURE 5.3 – Cinétiques de dissolution du NMC dans les acides citrique (a), formique (b) et oxalique (c) à 1 M,  $T = 70^{\circ}\text{C}$  avec un ratio S/L fixé à 4%

## 5.4 Dissolution en présence des collecteurs de courant en tant qu'agents réducteurs

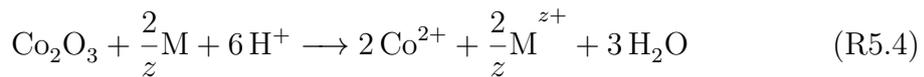
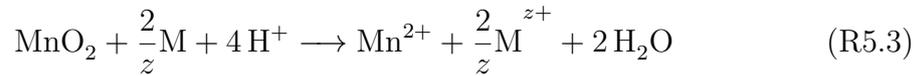
### 5.4.1 Mise en solution totale du matériau grâce au pouvoir réducteur des collecteurs de courant

Comme mentionné précédemment, les batteries sont composées d'aluminium et de cuivre formant les collecteurs de courant, respectivement de l'électrode positive et négative. Ces deux métaux sont des espèces à fort pouvoir réducteur. Ils ont des potentiels d'oxydoréduction de 0,34 V (ESH) pour le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et de -1,662 V (ESH) pour le couple  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  [41, 98].

Pour cette étude, le cuivre ou l'aluminium ont été ajoutés sous forme de poudres métalliques à l'acide sulfurique 1 M à 30°C tel que le ratio massique NMC/Métal soit représentatif des proportions que l'on trouve dans les batteries, à savoir 1/1,2 pour le cuivre et 1/0,7 pour l'aluminium [124, 125]. La figure 5.4 rassemble les résultats de lixiviation du NMC en présence de cuivre (figure 5.4a) et d'aluminium (figure 5.4b), qui attestent d'une dissolution totale du NMC dans de telles conditions. En comparaison, seulement 80% du lithium et 40% de nickel, manganèse et cobalt sont dissous en absence de ces composés métalliques (acide sulfurique seul).

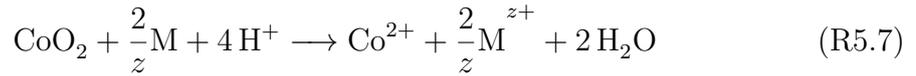
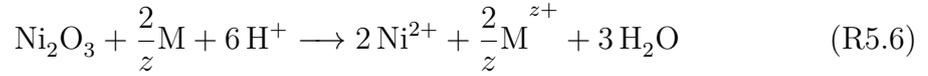
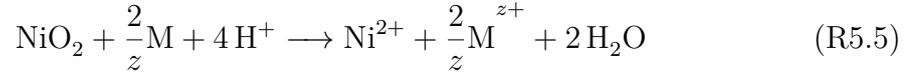
Cela témoigne d'une réaction de dissolution quantitative entre le métal réducteur et le matériau actif de batterie. Cette réaction peut être décrite par la réduction des métaux de transition dont le degré d'oxydation est strictement supérieur à 2.

Comme cela peut être décrit dans la littérature [126–128] et comme nous l'avons démontré au chapitre 2, les degrés d'oxydation des éléments constitutifs du NMC sont principalement Li(+I), Ni(+II), Mn(+IV) et Co(+III). Leur dissolution nécessite alors de passer par les réactions de réduction R5.3 et R5.4 où M peut représenter soit le cuivre, soit l'aluminium sous forme métallique.

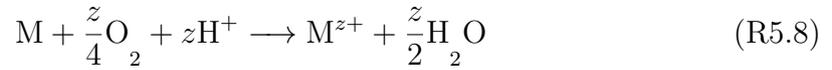


Néanmoins, lors de la délithiation du matériau, nous avons vu au chapitre 4 que le nickel et le cobalt s'oxydent pour compenser la perte de charge liée au départ du

lithium de la structure. Cela implique donc de considérer que les réactions R5.5, R5.6 et R5.7 se produisent également au cours de la dissolution du matériau actif.

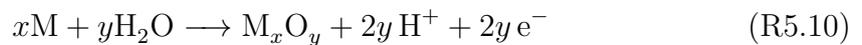


Cependant, en milieu acide des réactions secondaires entre la solution et le métal telles que R5.8 et R5.9 doivent être également prises en considération. Ces réactions représentent la consommation du métal M selon sa stabilité en milieu acide.



Les calculs de consommation des métaux M par la dissolution du NMC révèlent une surconsommation de l'aluminium de 750% et de 100% dans le cas du cuivre. L'aluminium est surconsommé de manière notable, et ce à cause de sa faible stabilité en milieu acide, contrairement au cuivre. La légère surconsommation du cuivre est quant à elle attribuée à la durée de lixiviation. En effet, la figure 5.4a indique que 35% du cuivre sont consommés en une heure pour dissoudre en totalité le NMC. Après cette heure, la dissolution du cuivre se poursuit durant une seconde phase de cinétique plus lente que la première. Cette seconde phase de dissolution du cuivre n'est pas requise et peut être évitée, réduisant la consommation du cuivre à seulement 35%.

Dans le cas de l'aluminium, il ne nous est pas possible de distinguer les réactions avec le NMC des réactions secondaires, ce qui nous empêche de limiter la dissolution de l'aluminium. La dissolution totale du NMC nécessite 24 heures de lixiviation, d'autant plus que la vitesse de réaction diminue au cours du temps. Il est possible que cette diminution de vitesse résulte de l'augmentation du pH de la solution. La grande réactivité de l'aluminium avec l'eau accroît le pH de la solution et promeut la réaction de passivation décrite par la réaction R5.10.



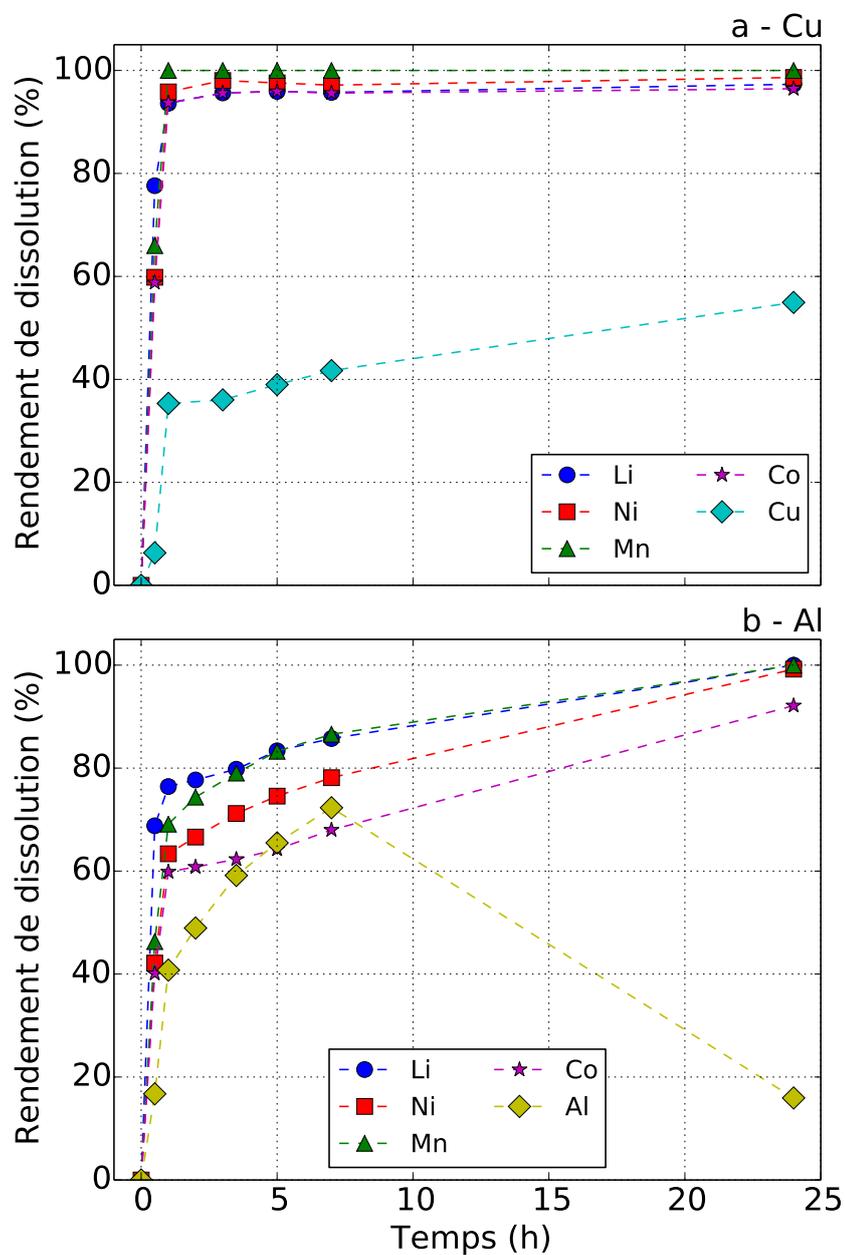


FIGURE 5.4 – Cinétiques de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C en présence de cuivre avec un ratio massique NMC/Cu de 1/1,2 (a) ou en présence d'aluminium avec un ratio massique NMC/Al de 1/0,7 (b)

L'aluminium a en effet une grande propension à former des couches d'oxyhydroxides métalliques [41] qui peuvent affecter la cinétique de dissolution du NMC et la ralentir. L'évolution du pH n'est pas mentionnée mais elle est matérialisée par la précipitation de  $\text{Al}^{3+}$  sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_3$  après 7 heures de dissolution. Finalement, les deux métaux permettent une dissolution totale du NMC à une température proche de l'ambiante ( $30^\circ\text{C}$ ), même si le cuivre présente un meilleur intérêt que l'aluminium en terme de consommation en réactif et en terme de cinétique.

Nous nous sommes intéressés à la quantité minimale de cuivre et d'aluminium à ajouter pour parvenir à dissoudre totalement le NMC. Pour cela, les cinétiques de dissolution du NMC en présence de ces deux métaux en quantité stœchiométrique en terme d'électrons échangés ont été évaluées et sont présentées sur la figure 5.5.

Quel que soit le métal collecteur considéré (figures 5.5a et 5.5b), la mise en solution totale du NMC n'est pas atteinte lorsque le cuivre et l'aluminium sont ajoutés en quantité stœchiométrique. Néanmoins, le cuivre est totalement dissous. Cela témoigne donc de la présence de réactions secondaires de celui-ci avec la solution acide (notamment la réaction R5.8). L'aluminium quant à lui n'est pas entièrement dissous. On peut alors penser que l'équilibre de la réaction avec le NMC n'est pas encore atteint.

En ce qui concerne l'allure des cinétiques de mise en solution de Li, Ni, Mn et Co on retrouve une fois encore une cinétique en deux temps. Une première phase d'environ 30 minutes au cours de laquelle 40% des métaux de transition et 70% du lithium sont mis en solution, puis une seconde phase de dissolution plus lente. Cette première étape est similaire à celle observée dans les acides faiblement réducteurs ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl et  $\text{HNO}_3$ ) et peut être attribuée à la délithiation du matériau. La réaction qui se produit au cours de la seconde phase est quant à elle la réaction d'oxydoréduction entre le NMC et le métal collecteur.

Le bilan matière montre que 80% du cuivre ont participé à la mise en solution d'environ 80% du Ni et Co et 90% du Li et Mn contenus dans le NMC au cours de la seconde phase de cinétique, les 20% restants ayant réagi au travers des réactions secondaires. Concernant l'aluminium, celui-ci a participé à la dissolution des métaux du NMC (80% de Li et 50% de Ni, Mn et Co) uniquement à hauteur de 27% au cours de la phase 2. Il est donc indispensable d'ajouter ces métaux en excès afin de promouvoir une dissolution totale du matériau.

Par le calcul, nous avons alors pu déterminer qu'il est nécessaire d'avoir un excès en cuivre de 20% et de 233% en aluminium par rapport à la quantité stœchiométrique

TABLE 5.6 – Rendements de dissolution du NMC et des métaux collecteurs cuivre ou aluminium dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à  $30^\circ\text{C}$  avec un ratio  $S(\text{NMC})/L = 4\%$ 

Métal M	Excès stœchiométrique	Temps	Rendements de dissolution				
			Li	Ni	Mn	Co	M
Cu	20%	4 h	100%	95%	100%	94%	100%
Al	233%	24 h	100%	100%	100%	90%	41%

pour dissoudre en totalité le NMC introduit. En effet, nous avons vu que 80% des électrons fournis par l'oxydation de 0,207 mol/L de Cu introduit sont utilisés pour dissoudre le NMC donc par un simple produit en croix, on détermine alors que 100% d'électrons « utiles » (vis-à-vis du NMC) correspondent à 0,259 mol/L, soit un excès de 20% par rapport à la quantité stœchiométrique. Un raisonnement similaire dans le cas de l'aluminium, donne un excès de 233% d'Al pour avoir 100% d'Al « utile ». Les résultats des essais réalisés dans ces conditions et résumés dans le tableau 5.6 montrent que la dissolution en quasi-totalité du NMC est possible dans de telles proportions. On note que l'aluminium dont le rendement de dissolution est de 41% précipite, comme nous avons pu l'observer précédemment sous forme de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Si l'on convertit ces données en masse, on constate qu'il est donc nécessaire d'avoir au minimum un ratio massique Cu/NMC de 0,9/2 et Al/NMC de 1,2/2 pour dissoudre en quasi-totalité le matériau actif d'électrode.

#### 5.4.2 Mise en solution sélective du matériau grâce à l'ajout maîtrisé des collecteurs

La dissolution du NMC peut également être réalisée de manière sélective. En effet, nous avons connaissance des mécanismes qui régissent la dissolution de ce matériau en milieu acide faiblement réducteur tel que l'acide sulfurique, et notamment les réactions d'oxydoréduction qui se produisent au cours de la seconde phase de la cinétique.

Le manganèse sous forme  $\text{Mn}^{2+}$  passé en solution au cours de la première phase va, lors de la seconde phase jouer le rôle de réducteur vis-à-vis des métaux de transition encore sous forme solide contenus dans le NMC non dissous, notamment le nickel et le cobalt et ainsi permettre leur mise en solution. Le manganèse est alors oxydé sous forme  $\text{MnO}_2$  solide, et donc facilement extractible de la solution contenant les autres métaux (Ni, Co, Li) par simple filtration. L'exploitation de ce phénomène

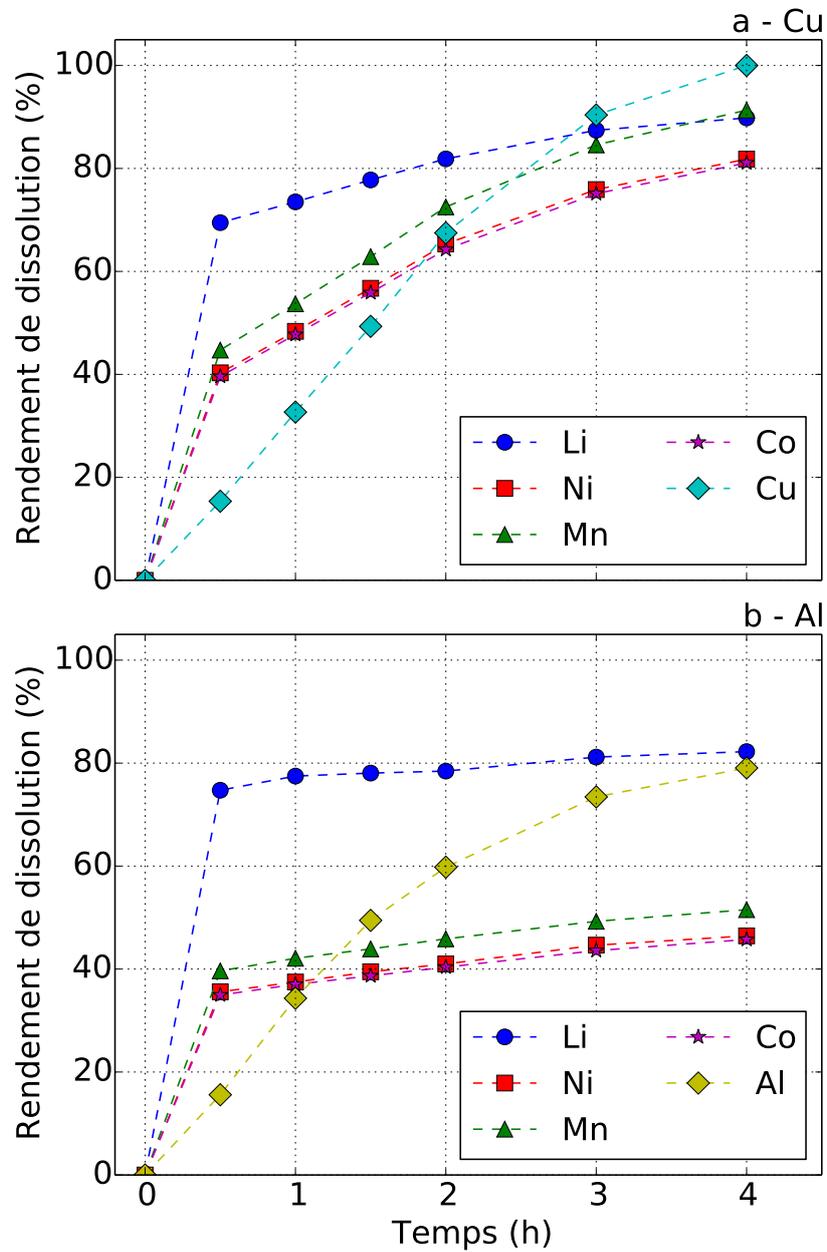


FIGURE 5.5 – Cinétiques de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C, avec un ratio S/L = 4% en présence de cuivre (a) ou d'aluminium (b) en quantité stœchiométrique

permettrait de séparer dès l'étape de lixiviation le manganèse des autres métaux en solution. Néanmoins, la quantité de  $Mn^{2+}$  en solution n'est pas suffisante pour dissoudre la totalité du cobalt et du nickel encore solide en début de seconde phase.

Comme démontré au paragraphe précédent, l'aluminium et le cuivre peuvent jouer le rôle de réducteur vis-à-vis du manganèse (+IV) contenu dans le NMC. Nous pouvons alors exploiter cette réaction de manière à mettre suffisamment de manganèse en solution pour qu'il réagisse ensuite en phase 2 avec le nickel et le cobalt contenus dans le NMC encore à l'état solide.

Nous avons réalisé des essais de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 70°C avec ajout de cuivre ou d'aluminium à différents ratios électroniques NMC/Métal après 18 heures de lixiviation, donc une fois l'équilibre de la phase deux atteint. On appelle ratio électronique NMC/Métal le nombre de moles d'électrons nécessaires pour réduire en totalité le NMC et donc le dissoudre divisé par le nombre de moles d'électrons fournis par l'oxydation du métal considéré. Après ajout de la poudre métallique, on laisse réagir le mélange pendant encore 24 heures.

La figure 5.6 rassemble les résultats obtenus dans le cas du cuivre (figure 5.6a) et de l'aluminium (figure 5.6b). Tout d'abord, on constate que pour tous les essais, le manganèse n'est que très peu détecté en solution (5% de manganèse en solution au maximum). Ceci est dû à son oxydation par les métaux contenus dans le NMC à l'état solide.

Néanmoins, si l'on regarde en terme d'efficacité, on remarque que l'aluminium est bien moins intéressant que le cuivre, et ce pour toutes les raisons qui ont été évoquées au paragraphe précédent, notamment sa propension à réagir avec la solution acide. En effet, pour un ratio électronique NMC/Métal de 2/1, le cuivre permet la mise en solution totale du nickel et du cobalt avec 95% du manganèse sous forme solide en fin de réaction, tandis que dans le cas de l'aluminium seulement 68% du nickel et 64% du cobalt sont mis en solution. Le cuivre sera donc plus efficace que de l'aluminium pour ce type de dissolution sélective.

La figure 5.7 représentant la cinétique de dissolution du NMC après ajout de cuivre montre que ce dernier permet effectivement de mettre en solution une part du  $MnO_2$  qui joue par la suite le rôle de réducteur vis-à-vis du nickel et du cobalt encore à l'état solide. A la fin de la réaction, les 5% de manganèse restant en solution correspondent à un excès de réactif car tout le nickel et le cobalt ont réagi et ont été mis en solution. La figure 5.8 fait une synthèse des réactions qui se produisent au cours de la dissolution sélective du NMC en présence de cuivre.

Le bilan matière après dissolution totale du cuivre souligne que seulement 55% du cuivre sont utilisés pour la réduction de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}^{2+}$ . En effet, le reste du cuivre réagit avec une part du nickel et du cobalt solide (40%) et est également consommé au travers des réactions secondaires énoncées précédemment, notamment R5.8 (5%).

## 5.5 Discussion : comparaison des milieux réducteurs pour une dissolution « verte » et « efficace »

De nombreux efforts ont été fournis pour développer des procédés de recyclage de batteries Li-ion qui soient à la fois « verts » et « efficaces ». Une attention toute particulière a été portée aux conditions de dissolution des électrodes positives de batteries Li-ion.

La comparaison des multiples procédés de recyclage est complexe à cause des différences entre les diverses conditions utilisées telles que la température, le ratio S/L, la concentration en acide ou bien encore le temps de réaction [3, 27, 28, 129]. De plus, la diversité des électrodes positives et leurs différents comportements en lixiviation rendent l'élaboration d'un procédé commun qui soit à la fois « vert » et « efficace » difficile. En outre, un procédé dit « efficace » n'implique pas forcément qu'il soit « vert » et est souvent assimilé à un procédé rapide aboutissant à une dissolution totale.

De nombreuses études portent sur le développement de procédés à plus faible impact environnemental, employant des réducteurs organiques tels que les acides citrique, malique, aspartique, oxalique ou encore ascorbique pour la récupération des métaux issus des matériaux actifs de batteries usagées [3, 4, 37–40]. L'utilisation d'acides organiques est considérée comme une solution « verte » du fait de leur dégradation de manière naturelle et de l'absence d'émissions nocives (gaz) durant le procédé.

Néanmoins, concernant les réactions de réduction de ce type d'espèces, celles-ci engendrent la production de dioxyde de carbone [37, 130], gaz à effet de serre qui doit être pris en compte dans l'évaluation de l'impact environnemental d'un tel procédé. De plus, leur pouvoir réducteur étant modéré leur utilisation dans ce type de

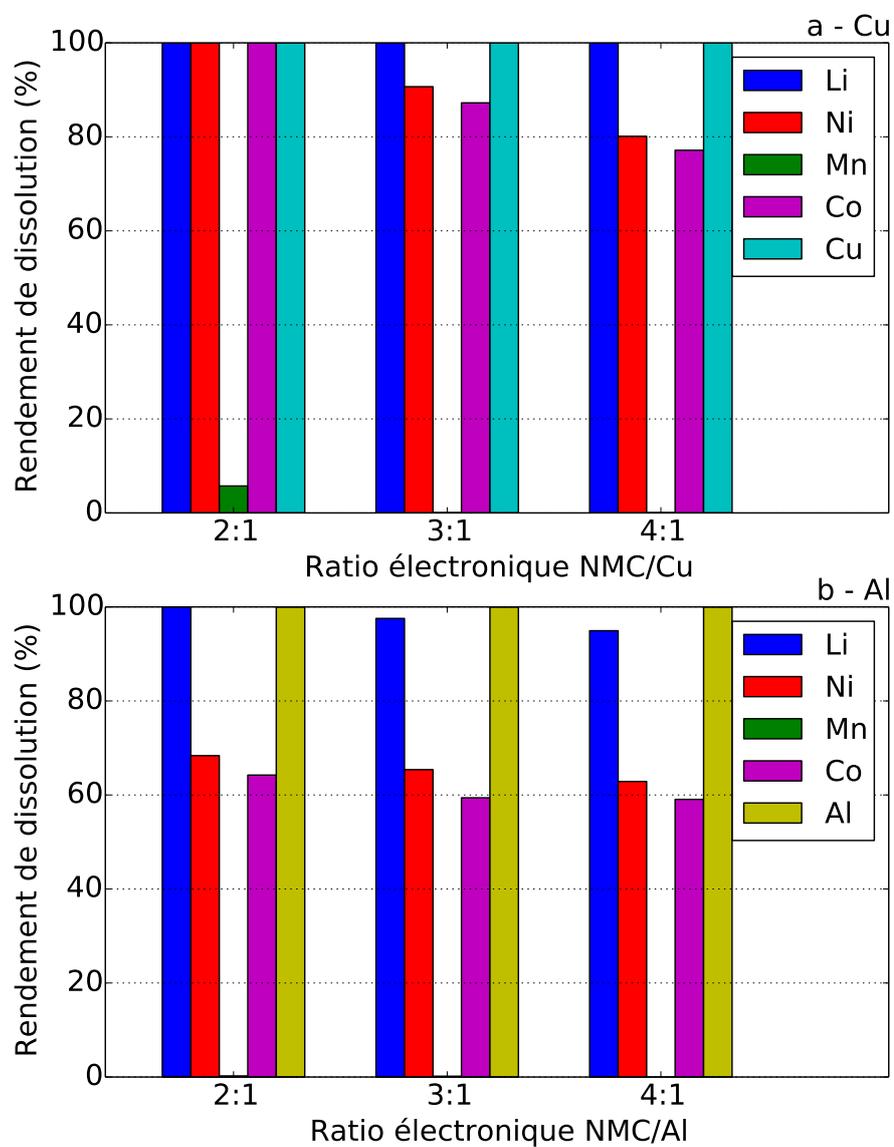


FIGURE 5.6 – Influence du ratio électronique NMC/Cu (a) et NMC/Al (b) sur la mise en solution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 70°C

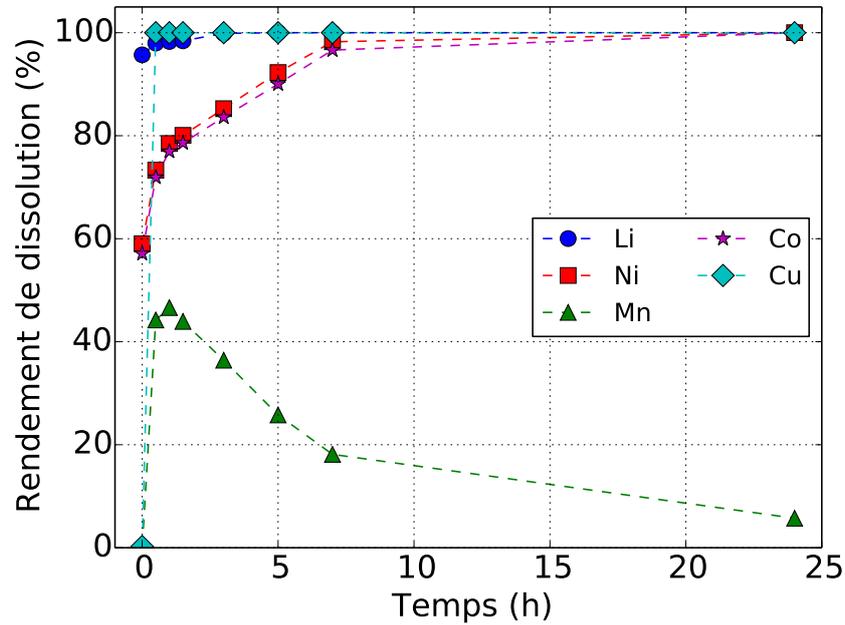


FIGURE 5.7 – Cinétique de dissolution du NMC après ajout de Cu à un ratio électronique NMC/Cu de 2/1 dans l'acide sulfurique 1 M à 70°C

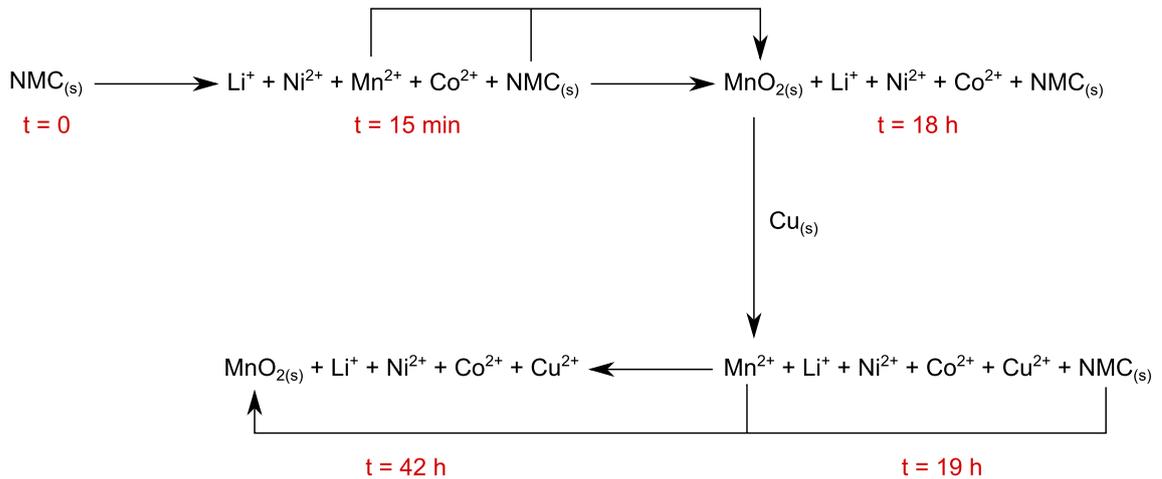


FIGURE 5.8 – Schéma réactionnel de la dissolution sélective du NMC dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à 70°C en présence de cuivre

procédé requiert l'apport d'énergie thermique (de manière modérée) afin de favoriser la réaction de dissolution.

Un procédé impliquant de l'énergie thermique aura un impact environnemental et économique non négligeable, engendrant l'utilisation d'infrastructures spécifiques pour assurer la sécurité d'un tel procédé et le traitement des gaz produits.

Néanmoins, certains milieux réducteurs permettent d'éviter d'avoir recours à de l'énergie thermique pour dissoudre les matériaux actifs de batteries tels que les oxalates ou le peroxyde d'hydrogène.

Au cours de notre étude, nous avons pu voir que l'acide oxalique promouvoit la dissolution du NMC à température ambiante. Sa dissolution est suivie de la précipitation du nickel, du cobalt et du manganèse ce qui entrave leur extraction de manière sélective. Cependant, ces trois métaux de transition sont associés dans le matériaux d'électrode positive de batteries Li-ion le plus prometteur qui soit à ce jour. Cela engendre alors de les traiter de manière simultanée dans un même procédé de recyclage. La dissolution dans l'acide oxalique empêche la séparation de ces éléments et requiert des étapes additionnelles qui ne sont pas compatibles avec un procédé dit « vert » et « efficace ».

Le peroxyde d'hydrogène représente une seconde alternative pour dissoudre en totalité ce type de matériaux à température ambiante. En revanche, le caractère à la fois oxydant et réducteur de ce composé et sa capacité à se dismuter de manière naturelle conduit à la surconsommation de ce réactif. De plus, au cours du traitement des batteries Li-ion usagées, des métaux résiduels provenant de l'emballage métallique et des collecteurs de courant sont présents de manière inhérente dans la fraction riche en matériau actif et sont donc dissous par le peroxyde d'hydrogène. Il en résulte alors une consommation inutile de peroxyde d'hydrogène et la perte d'agent réducteur du fait de la dissolution des collecteurs de courant.

En effet, le cuivre et l'aluminium ont montré leur fort potentiel à dissoudre le NMC. Contrairement à d'autres milieux réducteurs, leur dissolution n'engendre pas la formation de gaz toxiques, de dioxyde de carbone ou le recours à de l'énergie thermique.

Sur la base de ces résultats, nous ne pouvons certifier que l'usage des collecteurs de courant représente la solution la plus « verte » et la plus « efficace » pour le recyclage des électrodes positives par voie hydrométallurgique. D'autres critères économiques et environnementaux doivent être pris en compte.

De récentes publications font l'analyse du cycle de vie en considérant différents aspects et matériaux dans leurs analyses [38, 131–133]. Néanmoins, ce type d'études est généralement utilisé afin de comparer les traitements hydrométallurgiques aux procédés pyrométallurgiques. Il serait intéressant de réaliser l'analyse de cycle de vie sur le matériau le plus prometteur à ce jour en prenant en considération le procédé de recyclage et notamment l'étape de dissolution.

L'association de ces données avec des considérations économiques pourrait indiquer le milieu réducteur le plus attractif pour une dissolution d'électrode positive de batterie Li-ion qui soit à la fois moins impactante sur l'environnement et « efficace ».

## 5.6 Bilan

Cette étude a permis d'évaluer et de comparer l'influence de différents types d'agents réducteurs, minéraux, organiques et métalliques sur la dissolution des matériaux actifs d'électrodes type NMC. Elle a notamment mis en évidence le large intérêt d'exploiter le pouvoir réducteur des collecteurs de courant (cuivre et aluminium) comme alternative.

Premièrement, le cuivre et l'aluminium sont présents de manière inhérente dans la fraction riche en matériau actif traitée par hydrométallurgie et peuvent être exploités de manière avantageuse.

Deuxièmement, la dissolution en présence d'un tel réducteur ne requiert pas l'apport d'énergie thermique et permet d'éviter l'émission de dioxyde de carbone contrairement aux solutions traditionnellement envisagées (acides carboxyliques et carbohydrates).

Il a également été montré qu'il est possible d'exploiter le comportement spécifique du manganèse pour une dissolution sélective permettant de le séparer sous forme solide des autres métaux mis en solution dès l'étape de lixiviation.

Par ailleurs, les résultats de lixiviation de cette étude ont révélé un mécanisme spécifique de dissolution du NMC en milieu réducteur. En effet, la dissolution semble se dérouler en deux phases.

La première phase de dissolution est similaire à celle observée en absence de tout réducteur (chapitre 4) et est liée à la délithiation du matériau tandis que le pouvoir réducteur n'a ici que très peu d'influence. Cette phase aboutit à la mise en solution d'environ 40% des métaux de transition et 70% du lithium.

La seconde phase de dissolution est attribuée au pouvoir réducteur du milieu avec une dissolution contrôlée par les phénomènes de surface. Cela explique la différence de température de traitement selon la nature et la spéciation du réducteur.

Les résultats de dissolution présentés dans la littérature indiquent un mécanisme de dissolution similaire.

Un autre point central est l'évaluation d'un milieu qui soit à la fois « vert » et « efficace » pour l'étape de dissolution intégrée dans un procédé hydrométallurgique de recyclage. En dépit de quelques travaux sur des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques, des questionnements subsistent sur l'analyse de cycle de vie et les aspects économiques d'un tel procédé. Ceci est probablement dû à la pluralité des matériaux d'électrodes positives rencontrés et des diverses conditions de dissolution employées. Ainsi, ces questions requièrent des études plus approfondies afin de comparer strictement les différents milieux et procédés.



# Perspectives : Séparation des éléments mis en solution par précipitation

Au terme de cette étude de la dissolution, nous pouvons faire un choix éclairé des conditions de dissolution idéales à utiliser pour dissoudre, dans notre cas d'étude le NMC. En premier lieu, l'acide choisi est l'acide sulfurique du fait de son intérêt économique par rapport aux autres acides forts. Il est nécessaire d'avoir un réducteur pour dissoudre efficacement ce matériau. Les électrons issus de la désinsertion du lithium ne sont pas suffisants pour mettre en solution la totalité du matériau. Un réactif réducteur doit donc être ajouté pour permettre une dissolution complète du NMC. Les collecteurs de courant en aluminium et cuivre sont de bons réducteurs vis-à-vis de ce matériau. De plus, d'un point de vue économique et environnemental cela pourrait être une solution intéressante. Néanmoins, l'aluminium a une efficacité moindre sur la dissolution du NMC que le cuivre. Il est donc préférable d'utiliser le cuivre en tant que réducteur. Deux voies sont alors possibles. La première est une dissolution sélective, auquel cas seuls Li, Ni, Co et Cu sont à séparer. Il s'agit d'une voie intéressante car elle permet de séparer dès l'étape de dissolution le manganèse. Néanmoins cette technique de dissolution est coûteuse en temps (48 heures) et en énergie (température fixée à 70°C) et donc peu représentative de ce qui pourrait être développé en industrie. La seconde option est une dissolution totale. Dans ce cas, la dissolution ne se fait que sur 4 heures à une température proche de l'ambiante (30°C) donc plus facilement applicable en industrie. Nous avons choisi cette deuxième option comme dissolution à appliquer au NMC avant l'étape d'extraction. La quantité minimale de cuivre à ajouter représente un ratio massique Cu/NMC de 0,9/2.

TABLE 6.1 – Concentrations molaires en solution de Li, Ni, Mn, Co et Cu en fin de dissolution

Concentrations (mol/L)				
Li	Ni	Mn	Co	Cu
0,442	0,134	0,125	0,131	0,259

Finalement il y a en solution du lithium, du nickel, du manganèse, du cobalt et du cuivre qu'il va falloir par la suite séparer. Le tableau 6.1 résume les concentrations de ces métaux en solution.

Parmi les différentes techniques d'extraction exposées au chapitre 1, l'extraction par précipitation est une méthode facilement transposable à l'industrie, qui répond à des critères économiques et techniques, malgré une pureté parfois faible des produits récupérés. Pour autant d'autres méthodes peuvent être appliquées à l'industrie telles que l'extraction liquide-liquide ou bien par résines échangeuses d'ions. Ces méthodes requièrent une mise en œuvre plus complexe et plus coûteuse qui n'est pas justifiée par la valeur des éléments récupérés.

Plusieurs voies de précipitation peuvent être envisagées. La première est la précipitation de sels insolubles. Cette technique nécessite d'avoir des constantes de solubilité notées  $K_S$  pour un même ligand suffisamment éloignées pour les différents métaux à séparer. Les données tirées du Charlot [122] montrent une singularité en ce qui concerne le nickel. En effet, celui-ci précipite suite à l'addition de diméthylglyoxime (Dmg), ce qui n'est pas le cas des autres métaux considérés (Li, Mn, Co, Cu). Cette technique a été largement développée dans la littérature [5, 35]. Ce réactif reste tout de même coûteux mais peut être recyclé et réutilisé pour l'extraction du nickel [134]. Pour ce qui est du lithium, celui-ci peut être extrait de la solution en dernier par carbonatation ou phosphatation comme cela est décrit dans la littérature [135]. Enfin, en ce qui concerne le cobalt, le manganèse et le cuivre il semble difficile de trouver un ligand permettant une extraction sélective.

La seconde technique est la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes. Cette méthode de précipitation par simple variation de pH a l'avantage d'être peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Les diagrammes E-pH du nickel, du manganèse et du cobalt (figure 6.1) montrent que ces métaux au degré d'oxydation (+II) (forme soluble sous laquelle ils se trouvent en solution) forment des hydroxydes dans la même gamme de pH (entre 6 et 11) pour des concentrations similaires, ce qui est

notre cas (tableau 6.1). Pour ce qui est du lithium, celui-ci reste sous sa forme soluble sur toute la gamme de pH. Tous les métaux pourraient donc être extraits en laissant en solution le lithium, le séparant ainsi des autres éléments métalliques. Enfin, dans le cas du cuivre son oxyde CuO précipite dans la gamme de pH 4 - 7. On peut alors penser pouvoir le séparer de Ni, Mn et Co en se plaçant à pH inférieur à 6. De plus, le diagramme de précipitation des métaux considérés a été simulé via le logiciel JCHESS 2.0 (base de données CHESS) calculé à partir des concentrations du tableau 6.1. Les résultats présentés sur la figure 6.2 montrent que le lithium ne précipite pas avant pH 12, ce qui est en accord avec les données issues du diagramme E-pH. De plus, on constate que la séparation Ni, Co et Mn par précipitation de leurs hydroxydes respectifs n'est pas envisageable. Enfin, le cuivre pourrait être extrait de manière sélective en se plaçant à pH 6. Néanmoins, des essais expérimentaux ont montré que le cobalt et le nickel sont entraînés (à hauteur de 88% et 15% respectivement) lors de la précipitation du cuivre à pH 6. Cette technique est donc inadaptée pour séparer de manière sélective le cuivre, le cobalt, le nickel et le manganèse.

La troisième et dernière technique de précipitation envisagée est la précipitation oxydante. Cette méthode vise à oxyder le métal, augmentant ainsi son degré d'oxydation afin de former un oxy/hydroxyde métallique insoluble. Pour ce faire, il est nécessaire d'ajouter à la solution un oxydant dont le potentiel standard concorde avec l'oxydation du métal à extraire. Les diagrammes E-pH présentés précédemment (figure 6.1) indiquent qu'il serait possible d'extraire sélectivement le manganèse et le cobalt par une telle voie. En effet, l'oxyde de Mn(+IV),  $\text{MnO}_2$  et l'hydroxyde de Co(+III),  $\text{Co}(\text{OH})_3$  ont des domaines de prédominance distincts. Pour un potentiel compris entre 1,0 et 1,2 V (vs ESH) et un pH compris entre 1 et 3, le cobalt demeure à l'état  $\text{Co}^{2+}$  soluble tandis que la forme stable du manganèse est  $\text{MnO}_2$  solide. De plus, dans ce domaine le nickel, le cuivre ainsi que le lithium demeurent sous forme ionique soluble. On peut donc envisager d'extraire le manganèse de cette manière. Cette technique a notamment été employée dans la littérature, utilisant divers oxydants pour extraire  $\text{Mn}^{2+}$  sous forme  $\text{MnO}_2$  (tableau 6.2). Les plus couramment employés sont  $\text{SO}_2$  et les persulfates. Des réactifs chlorés peuvent également être utilisés tels que l'acide chlorique, le dioxyde de chlore ou encore les hypochlorites. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour réaliser cette extraction. Tout d'abord le pH et le potentiel de la solution qui sont liés au diagramme E-pH du manganèse, mais également la température, le temps de réaction et la quantité d'oxydant ajouté qui vont influencer sur la cinétique de précipitation (plus on va augmenter la température

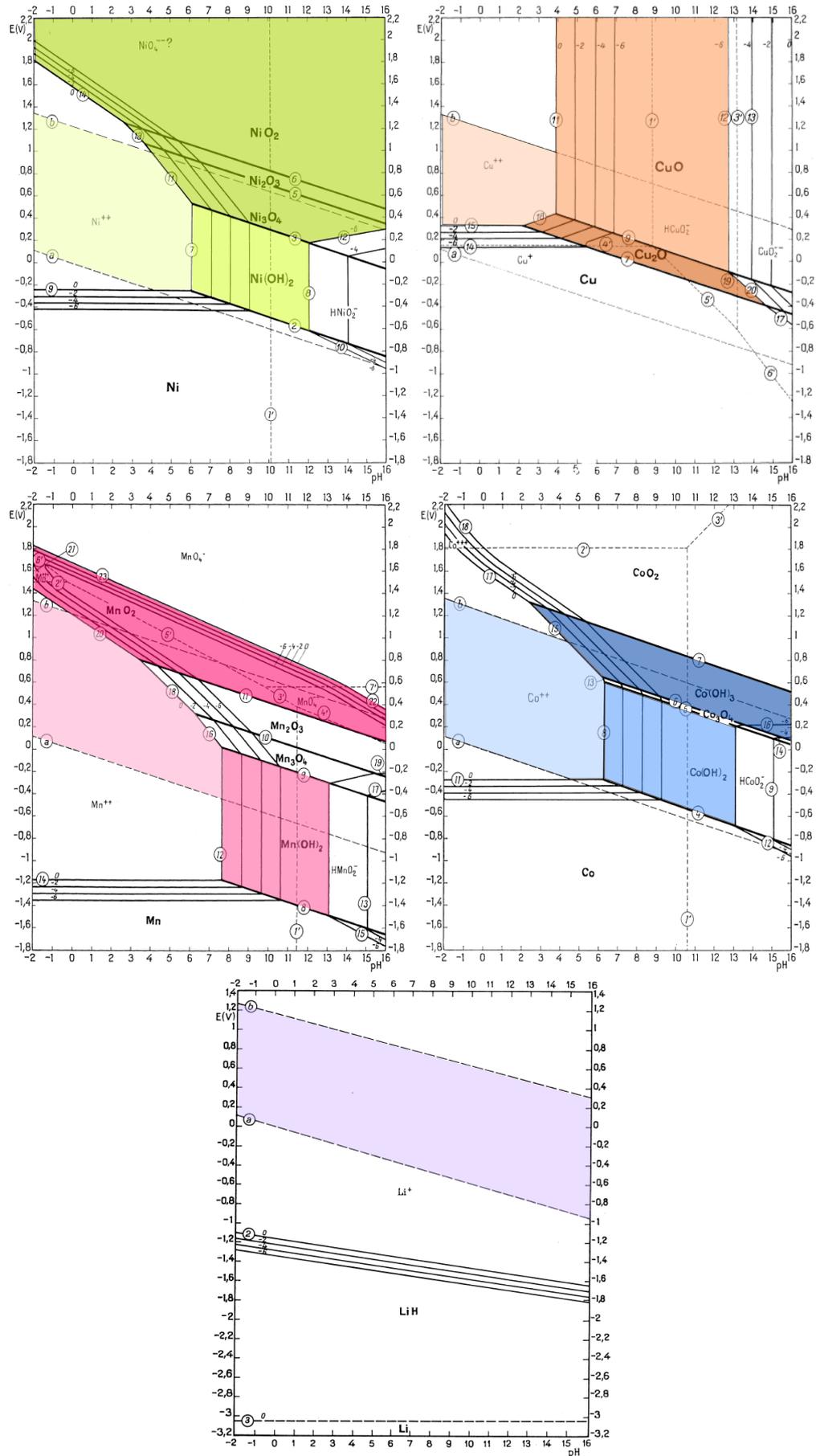


FIGURE 6.1 – Diagrammes de Pourbaix (E-pH) du nickel, cuivre, manganèse, cobalt et lithium dans l'eau à 25°C [41]

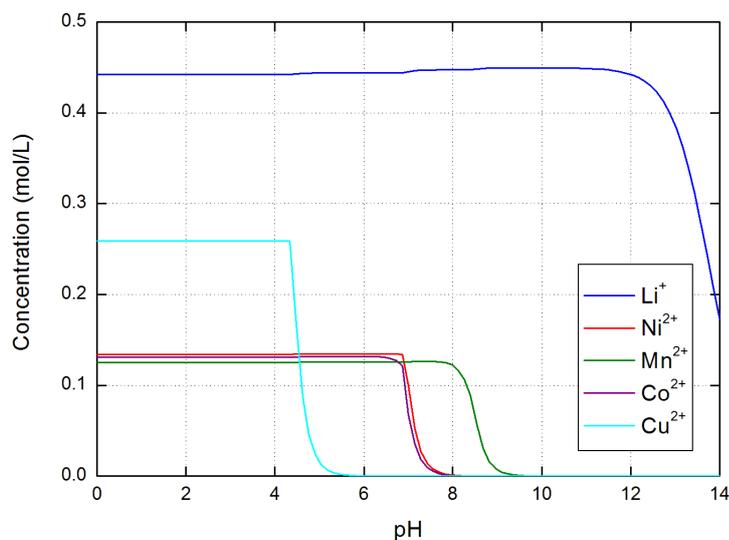


FIGURE 6.2 – Diagramme de précipitation des hydroxydes de Li, Ni, Mn, Co et Cu calculé à partir du logiciel JCHESS

et la quantité d'oxydant ajouté, plus la précipitation sera rapide et donc le temps de réaction court). Enfin, le dernier paramètre à prendre en compte est la vitesse d'ajout de l'oxydant, qui agit sur le potentiel de la solution. Une fois le manganèse extrait, il ne reste plus qu'à considérer Ni, Co, Cu et Li. Dans le domaine de pH 3 - 4 et dans la même gamme de potentiel, le cobalt prédomine sous la forme  $\text{Co}(\text{OH})_3$  qui peut s'écrire également  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  tandis que le nickel, le cuivre et le lithium sont sous forme ionique en solution. On peut donc également envisager d'extraire le cobalt par cette méthode. L'extraction du cobalt par cette technique a déjà été employée dans la littérature [11, 43, 55], utilisant divers oxydants (tableau 6.3). Les oxydants cités sont en général les mêmes que ceux utilisés pour l'oxydation du manganèse, à savoir les persulfates, le chlore ou bien les hypochlorites. Les mêmes paramètres que dans le cas du manganèse sont à prendre en compte. Ainsi, le manganèse et le cobalt peuvent être extraits sélectivement par la méthode de précipitation oxydante.

Sur la base de toutes ces considérations, nous avons établi le schéma procédé présenté à la figure 6.3. Après dissolution complète du matériau de batterie Li-ion, une extraction du manganèse sous forme  $\text{MnO}_2$  par précipitation oxydante est envisageable. Vient ensuite une seconde étape de précipitation oxydante du cobalt sous forme de  $\text{Co}(\text{+III})$  solide. L'extraction du nickel du mélange ( $\text{Li}^+$  ;  $\text{Ni}^{2+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}$ )

TABLE 6.2 – État de l'art de l'extraction du manganèse par précipitation oxydante

Oxydant	Conditions	Réf
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH = 4; 70°C	[27]
$\text{KMnO}_4$	pH = 2; Ajout goutte à goutte	[5]
$\text{O}_3$		[44]
$\text{H}_2\text{SO}_5$		[44]
$\text{O}_2/\text{SO}_2$		[44]
$\text{SO}_2/\text{O}_2$ ou $\text{SO}_2/\text{air}$	pH = 3; 10 min	[45]
$\text{SO}_2$	pH = 1; Eh = 1200 mV	[46]
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH = 4 - 4,5; 95°C; 40 min	[47]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH < 1,25; 80 - 90°C; Stœchiométrie x4	[48]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH < 1,25; 80 - 90°C; Stœchiométrie x4; 1 h	[49]
$\text{O}_2/\text{SO}_2$ ou $\text{air}/\text{SO}_2$	pH = 5; 50°C; 2 h	[50]
$\text{O}_2$	pH = 5; 50°C; 4 h	[50]
$\text{HClO}_3$	40 - 80°C; 1 min - 4 h; Excès stœchiométrique 10 - 300%	[51]
$\text{H}_2\text{SO}_5$	pH = 4,5; 50°C; 30 min; Stœchiométrie	[52]
$\text{H}_2\text{SO}_5$	70 - 90°C; Excès stœchiométrique 110 - 160%; Ajout en plusieurs étapes	[53]
$\text{NaOCl}$	pH = 4 - 5 avant ajout puis contrôlé à 1,5 - 2,5 ensuite; 25 - 50°C; Eh = 1100 - 1300 mV (SHE); Vitesse d'ajout = 0,001 - 0,005 L/(volume du réacteur L * minutes)	[54]

TABLE 6.3 – État de l'art de l'extraction du cobalt par précipitation oxydante

Oxydant	Conditions	Réf
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		[43]
$\text{O}_3$	$2,5 < \text{pH} < 4,0$	[136]
$\text{H}_2\text{SO}_5$		[43]
Chlore		[43]
NaOCl	Ratio ClO/Co = 1 ; $3 < \text{pH} < 4,5$	[55]
NaOCl	Ratio ClO/Co = 3 ; $\text{pH} = 3$	[11]

peut être effectuée par précipitation de sels insolubles par ajout de diméthylglyoxime et recyclage de ce réactif afin de limiter le coût de cette étape. Enfin, le cuivre peut être extrait par précipitation de son oxy/hydroxyde. Le lithium qui se comporte comme un ion spectateur au cours des différentes étapes d'extraction décrites précédemment peut finalement être extrait par carbonatation ou phosphatation.

Néanmoins, il faut tenir compte du fait que ce procédé modèle est réalisé sur la base d'un seul matériau de batterie Li-ion non cyclé. Ainsi, plus on va mélanger de matériaux (LCO, LMO, NCA, LFP...) plus le schéma procédé d'extraction va être complexe et nécessitera des ajustements. De plus, nous avons travaillé sur des matériaux non usagés. Or, après avoir subi plusieurs cycles de charge et décharge le matériau aura évolué notamment en termes de structure, de degré d'oxydation et de teneur en lithium en raison d'un état de charge variable. Il faudra alors tenir compte de cette variabilité dans l'établissement d'un schéma procédé.

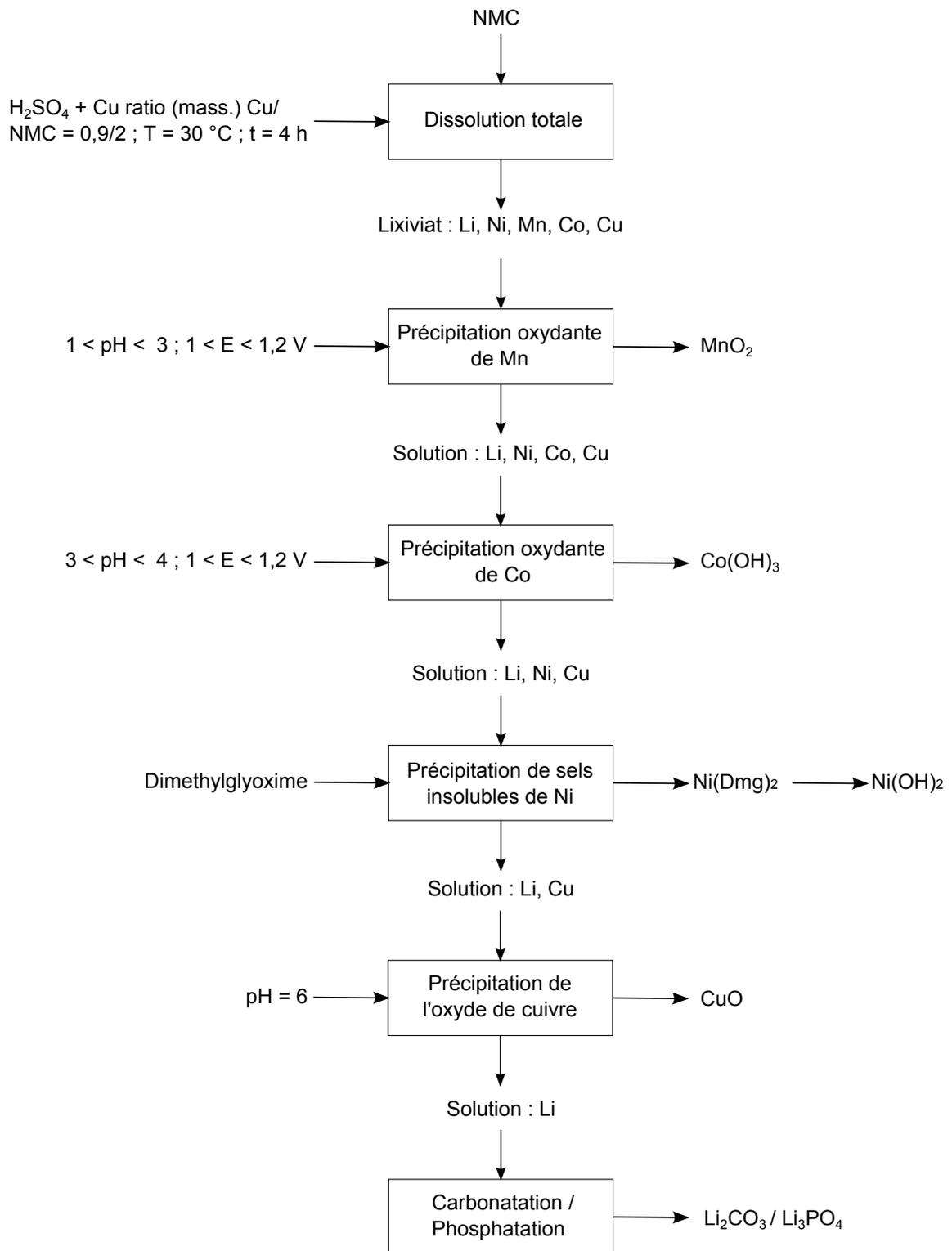


FIGURE 6.3 – Schéma procédé de recyclage du NMC par une voie hydrométallurgique

# Conclusion

À ce jour, la diversité des systèmes Li-ion à recycler et le durcissement de la réglementation en vigueur font du traitement des batteries un réel défi. La voie hydrométallurgique représente une alternative aux procédés actuels pour valoriser les différents éléments contenus dans les batteries Li-ion et principalement les métaux de valeur. L'objectif de ce travail de thèse était de développer une voie de traitement hydrométallurgique moderne, tenant compte de l'empreinte écologique d'un tel procédé afin de recycler de manière réfléchie ce type de batteries. Afin de mener ce projet à bien, il était nécessaire de comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu afin de diminuer l'empreinte environnementale et économique de ce procédé. Nous avons centré notre étude sur la première étape du procédé, à savoir l'étape de mise en solution. La corrélation de différentes techniques nous a permis d'identifier les mécanismes chimiques régissant cette étape de lixiviation.

Le matériau choisi comme modèle pour cette étude est le  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC). Le comportement de ce matériau actif d'électrode positive de batterie Li-ion lors de sa lixiviation a été étudié selon plusieurs approches. Tout d'abord, l'étude thermodynamique a montré que la dissolution du NMC en milieu acide est favorable. Les données cristallographiques ont montré que cet oxyde ne peut réagir de la même manière que les oxydes mono-métalliques du fait de différences structurales engendrant des différences de comportement vis-à-vis de la dissolution. Cette approche a également révélé que le matériau délithié est plus réfractaire à la dissolution que le NMC lithié, ce qui soulève l'importance du lithium dans la mise en solution du NMC. Puis, une approche cinétique a permis de préciser le comportement du NMC en lixiviation acide. Elle a mis en évidence deux phases de dissolution du NMC dans les acides minéraux forts. La première phase rapide aboutit à la mise en solution de 70% du lithium et environ 35-40% de nickel, manganèse et cobalt. Au cours de la seconde étape plus lente, se poursuit la dissolution du lithium jusqu'à sa mise en solution complète et du nickel et du cobalt jusqu'à 60% de rendement

tandis que le manganèse n'est plus détecté en solution une fois l'équilibre atteint en raison de sa précipitation. Le mécanisme de dissolution au cours de ces deux phases est indépendant de la nature de l'acide minéral employé et de la température appliquée, néanmoins la vitesse de dissolution est affectée par ces deux paramètres. La détermination des énergies d'activation a démontré que la dissolution du NMC est contrôlée par la réaction chimique se produisant à l'interface solide-solution au cours des deux phases de cinétique.

L'étude mécanistique a permis de mettre en évidence les phénomènes régissant la dissolution des matériaux actifs de batteries Li-ion. La dissolution du NMC procède en deux étapes. En revanche, des travaux complémentaires conduits sur des matériaux mono-métalliques LCO et LMO ainsi que sur le NCA et le LFP ont montré que leur dissolution se déroule en une seule phase, analogue à la première phase dans le cas du NMC. La première phase de dissolution est contrôlée par la délithiation du matériau à dissoudre. En effet, lors de sa délithiation le matériau s'oxyde pour compenser cette perte de charge et émet des électrons. Ces électrons viennent ensuite réduire les métaux de transition contenus dans le matériau d'électrode jusqu'au degré d'oxydation (+II), forme sous laquelle ils sont solubles. Lorsque des écarts à la stoechiométrie en électrons sont observés (NMC et NCA), ils sont dus à des réactions secondaires. Il s'agit de la réduction du dioxygène dissous et de la réduction des métaux contenus dans le matériau sans dissolution. Ce régime de dissolution cesse lorsque le matériau atteint son potentiel d'équilibre, auquel la réaction de désinsertion du lithium n'est plus favorisée. La dissolution de l'oxyde métallique est alors contrôlée par la concentration en protons et donc le pH de la solution lixivante. Dans le cas du NMC, un second régime plus lent se met ensuite en place. Au cours de cette seconde phase, le  $Mn^{2+}$  en solution joue le rôle de réducteur vis-à-vis du nickel et du cobalt encore à l'état solide dans le NMC. Leur réduction au degré d'oxydation (+II) permet ainsi de les mettre en solution. En revanche, le manganèse est quant à lui oxydé sous forme  $MnO_2$  solide insoluble qui se dépose à la surface des particules de NMC. La dissolution de ces matériaux d'électrodes positives de batteries Li-ion est donc essentiellement régie par des réactions d'oxydoréduction. Néanmoins, en terme de quantité de matière la désinsertion totale du lithium ne fournit pas suffisamment d'électrons pour réduire et ainsi mettre en solution la totalité des métaux de transition contenus dans le matériau à traiter. C'est pourquoi des réducteurs sont généralement ajoutés dans la solution lixivante.

Une étude comparative de l'influence de différents types d'agents réducteurs, minéraux, organiques et métalliques sur la dissolution des matériaux actifs d'électrodes type NMC a été menée. Elle a permis de mettre en évidence le large intérêt d'exploiter les collecteurs de courant en cuivre et aluminium présents de manière inhérente dans la fraction traitée par hydrométallurgie comme agents réducteurs alternatifs. Le recours à des réducteurs de type  $H_2O_2$  ou acides organiques n'est pas nécessaire contrairement à ce qu'indique la littérature qui ne considère pas la présence des métaux collecteurs de courant, même en faible teneur, quels que soient les procédés de traitements mécaniques préalables aux étapes chimiques d'hydrométallurgie. En effet, à l'issue des étapes de pré-traitement, notamment les étapes de broyage et de tamisage l'aluminium et le cuivre sont présents de manière inhérente dans la fraction traitée par hydrométallurgie et peuvent être exploités de manière avantageuse. De plus, la dissolution en présence de tels réducteurs ne requiert pas l'apport d'énergie thermique et permet d'éviter l'émission de gaz (dioxyde de carbone) contrairement aux réducteurs traditionnellement employés. Cette étude indique que la première phase de dissolution est similaire à celle observée en absence de tout réducteur et est liée à la délithiation du matériau tandis que le pouvoir réducteur n'a que peu d'influence sur cette première étape. La seconde phase de dissolution est quant à elle attribuée au pouvoir réducteur du milieu avec une dissolution contrôlée par les phénomènes de surface. Un autre point centrale de cette étude est l'évaluation d'un milieu qui soit à la fois « vert » et « efficace » pour l'étape de dissolution intégrée dans un procédé hydrométallurgique de recyclage. En dépit de quelques travaux sur les procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques, des questionnements subsistent sur l'analyse de cycle de vie et les aspects économiques d'un tel procédé. Ceci est probablement dû à la pluralité des matériaux d'électrodes positives rencontrés et des divers conditions de dissolution employées. Ainsi, ces questionnements requièrent des études d'analyse de cycle de vie plus approfondies afin de comparer strictement les différents milieux et procédés.

À ce jour, les travaux de recherche entrepris sur l'étape de mise en solution des matériaux d'électrodes positives de batteries Li-ion ont mené à des résultats concluants. En effet, il a clairement été démontré que la dissolution de ce type de matériau est régie par des réactions d'oxydoréduction. L'intérêt de l'ajout d'un réducteur métallique a également été soulevé. Dans le cas présent, la solution proposée pour dissoudre efficacement les matériaux actifs d'électrodes positives de batteries Li-ion dans des conditions optimisées est l'emploi d'acide sulfurique à une concentration d'environ

1 mol/L et à une température proche de la température ambiante accompagné de cuivre ou d'aluminium métalliques provenant des collecteurs de courant pour jouer le rôle de réducteur. Un schéma de traitement complet sur la base du NMC a par la suite été proposé suite à une étude bibliographique sur la séparation par précipitation et quelques essais exploratoires. Cette seconde étape du procédé hydrométallurgique reste néanmoins à être étudiée de manière plus approfondie pour être optimisée.

# Annexes



## Annexe A

# État de l'art : séparation par des résines échangeuses d'ions

Elément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Ni	Cu, Li, Fe, Co, Ni, Al	Dowex M4195	Extraction de Ni de Li	[60]
	Ni, Co	XFS4195 XFS4196 XFS43084	Extraction de Ni de Co	[43]
	Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Cu, Zn	Amberlite IRC748 ; 5 étapes ; pH = 4 ; 40°C ; 200 rpm ; 45 min	Extraction de 99,8% Ni de Co, Mn, Al, Mg, Zn	[61]
Co	Mn, Co, Cu, Ni	AMF-2M et ANKB-35 ; pH = 5	Extraction de Co de Mn	[62]
	Co, Mn	résine de type poly-ethylenepolyamine	Extraction de Co de Mn	[44]
Cu	Cu, Co, Ni, Cd, Zn, Mn	TP-207 H+	Extraction de Cu de Mn	[63]
	Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Cd, Ni	Résine 201 x 7 ; 2 M NaCl ; Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; pH = 4	Extraction de Cu, Zn, Cd de Co, Ni	[47]
Al	Ca, Ni, Pb, Al	Purolite S930	Extraction de Ca, Ni, Pb, Al	[64]



## Annexe B

# État de l'art : séparation par technique électrochimique

Elément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Ni	Ni, Cu	50,68 J	0,32 mmol de Ni ré- duit	[65]
	Li, Co, Ni	250 A/m <sup>2</sup> ; pH = 3- 3,2; 50°C	Dépôt de Ni	[66]
	Li, Co, Ni	250 A/m <sup>2</sup> ; pH = 3- 3,2; 50°C	Dépôt de Ni	[67]
Mn	Mn, Fe, Si, Ni, Co, Zn, Al	Milieu sulfate; 43- 65 mA/m <sup>2</sup> ; pH = 6-7,2; 20°C	Electrolyse du Mn	[68]
	Mn	Milieu chloré; 4,84 A/dm <sup>2</sup> ; 72 h; 3,4 V	Electrodéposition de Mn	[69]
Co	Li, Co, Ni	250 A/m <sup>2</sup> ; pH = 4- 4,2; 50°C	Dépôt de Co	[66]
Cu	Cu + autres	Intensité de courant de 2,0 A; 100 min	Extraction de 97,7% de Cu	[71]



## Annexe C

# État de l'art : séparation par extraction liquide-liquide

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
Ni	Co, Li, Cu, Fe, Mn, Ni	P507 25% (mass.); pH initial = 3,5; O/A = 1,5	Extraction de 95% du Co avec moins de 5% du Ni et Li extraits	[27]
	Mn, Ni	Cyanex 272	Séparation du Mn et du Ni	[44]
	Co, Ni	Cyanex 272	Séparation du Co et du Ni	[44]
	Ni, Co	Cyanex 272	Extraction de Ni du Co	[43]
	Ni, Co	DEHPA	Extraction sélective de Ni du Co	[43]
	Ni, Co	PC88A	Extraction de Ni du Co	[43]
	Ni, Co	Cyanex 272 0,5 M saponifié dans du kérosène; 3 étapes; O/A = 3	Séparation du Ni de Co	[67]

*suite du tableau à la page suivante*

suite du tableau C

Élément	Solution	Conditions	Résultats	Réf
<b>Mn</b>	Mn	D2EHPA	Extraction de Mn d'une solution d'acide sulfurique	[44]
	Mn, Ni	PC88A	Extraction de Mn du Ni dans un milieu sulfaté	[44]
	Mn, Ni	Cyanex 272	Séparation du Mn et du Ni	[44]
	Co, Ni, Mn	Cyanex 301	Séparation du Co et Ni du Mn dans une solution sulfatée	[44]
<b>Co</b>	Cu, Li, Fe, Co, Ni, Al	Cyanex 272	Séparation de Co de Ni, Li	[60]
	Co, Li, Ni, Fe, Mn, Cu	Cyanex 272 0,4 M saponifié à 50%; pH = 5,5 - 6,0	Extraction du Co à 95 - 98% de Li, Ni, Mn	[31]
	Co, Ni, Fe, Cr, Cu	Mélange 30% N235 + 50% kérosène + 20% TBP; 7 étapes; O/A = 2	Extraction de 99,9% du Co de Ni	[34]
	Mn, Ni, Co	Mélange 25% P507 + 75% kérosène; 3 étapes; O/A = 2/3	Extraction du Co de Ni	[42]
	Co, Ni	Cyanex 272	Séparation du Co et du Ni	[44]
	Li, Co	Cyanex 272 1,5 M + 5% (vol.) TBP; Kérosène; pH initial = 5; O/A = 1,6	Séparation de 85% du Co de Li	[7]

suite du tableau à la page suivante

suite du tableau C

<b>Élément</b>	<b>Solution</b>	<b>Conditions</b>	<b>Résultats</b>	<b>Réf</b>
	Co , Li	Cyanex 272 0,03 M; pH initial = 5; 10 min; 2 étapes; O/A = 1	Extraction de Co de Li	[72]
	Cu, Fe, Co, Ni, Mn, Li, Al, La, Ce, Pr, Nd	Cyanex 272 1 M; 1 min; température ambiante; O/A = 1	> 97% de Co extrait	[73]
	Li, Ni, Co	Cyanex 272 0,5 M saponifié dans du kérosène; 3 étapes; O/A = 3	Extraction du Co de Ni	[66]
	Li, Co	PC88A 0,90 M; O/A = 0,85/1	Séparation de Li et Co par extraction du Co	[10]
<b>Cu</b>	Al, Co, Cu, Li	pH = 1,5 - 2,0; Acorga M5640	Extraction de Cu	[74]
<b>Al</b>	Cu, Li, Fe, Co, Ni, Al	Mélange 7% Ionquest + 2% Acorga M5640; pH = 4 - 4,5; 40°C	Séparation de Al de Co, Ni, Li	[60]
	Al, Co, Cu, Li	PC88A; pH = 2,5 - 3,0	Séparation de Al de Co et Li	[74]



## **Annexe D**

### **Certificat d'analyses du NMC lot n°50531**

## Certificate of Analysis



COMBINED CERTIFICATE OF ANALYSIS AND WEIGHTS

Ship to : CEA  17 RUE DES MARTYRS F-38054 GRENOBLE CEDEX 9  FRANCE			Date : 24-Mar-2010  Material : Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide  Lot No. : 50531  Weight : 2.0 kg	
CHEMICAL ANALYSIS			PHYSICAL ANALYSIS	
Parameter	% by Weight	Analytical Method	Laser Diffraction Particle Size Distribution by Malvern 2000	
			% Passing	um
Cobalt	19.6	ICP	D-10	4.1
Lithium	7.6	ICP	D-50	6.8
Manganese	18.1	ICP	D-90	11.1
Nickel	19.9	ICP		
			Tap Density, g/mL	2.1
			Specific Surface Area, m <sup>2</sup> /g	0.41



*Jung S. Jee*

Jung Seok JEE / Quality Manager

**Umicore Korea Limited**  
 410, Chaam-dong, Chunan-city, Chungnam, 330-200, Korea  
 Phone +82-41-620-0200 / Fax +82-41-620-0201

Printed at 24-Mar-2010  
 FQP-71-01 (15/Oct/2001, Rev0)

FIGURE D.1 – Certificat d'analyses du NMC lot n°50531

# Annexe E

## Bilans matières de l'étape de dissolution en phase 1

### E.1 Phase 1 : libération d'électrons



D'après la réaction de délithiation du NMC RE.1,

$$n_{\text{Li}^+} = n_{e^- \text{ libérés}} \quad (\text{E.1})$$

on distingue alors 3 cas.

#### E.1.1 Cas A : $n_{\text{Li}^+} \leq n_{\text{Ni}}$

Dans ce cas, on fait l'hypothèse que la compensation de charge est uniquement assurée par le nickel selon la réaction RE.2.



On a alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ni^{+III}} = n_{e^{-}\text{libérés}} = n_{Li^{+}} \\ n_{Ni^{+II}} = n_{Ni} - n_{Li^{+}} \\ n_{Co^{+III}} = n_{Co} \\ n_{Mn^{+IV}} = n_{Mn} \end{array} \right.$$

### E.1.2 Cas B : $n_{Ni} < n_{Li^{+}} < 2n_{Ni}$

Dans ce cas, le nickel est tout d'abord totalement oxydé au degré d'oxydation (+III) (réaction RE.2) puis il est en partie oxydé jusqu'au degré d'oxydation (+IV) selon la réaction RE.3.

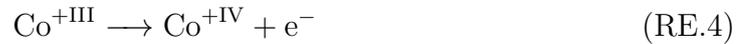


Les bilans matière donnent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ni^{+III}} = 2n_{Ni} - n_{Li^{+}} \\ n_{Ni^{+IV}} = n_{Li^{+}} - n_{Ni} \\ n_{Co^{+III}} = n_{Co} \\ n_{Mn^{+IV}} = n_{Mn} \end{array} \right.$$

### E.1.3 Cas C : $n_{Li^{+}} \geq 2n_{Ni}$

Dans ce dernier cas, la compensation de charge est effectuée par le nickel qui passe en totalité au degré d'oxydation (+IV) (réactions RE.2 et RE.3) puis par le cobalt qui s'oxyde en partie du degré d'oxydation (+III) à (+IV) selon la réaction RE.4.



Ainsi, les bilans matières donnent :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ni^{+IV}} = n_{Ni} \\ n_{Co^{+III}} = n_{Co} + 2n_{Ni} - n_{Li^{+}} \\ n_{Co^{+IV}} = n_{Li^{+}} - 2n_{Ni} \\ n_{Mn^{+IV}} = n_{Mn} \end{array} \right.$$

## E.2 Phase 1 : consommation des électrons libérés

### E.2.1 Cas A : $n_{\text{Li}^+} \leq n_{\text{Ni}}$

Dans ce cas le nickel (+III) est réduit en nickel (+II), le cobalt (+III) en cobalt (+II) et le manganèse (+IV) en manganèse (+II) pour être mis en solution, selon les réactions RE.5 à RE.7.



Le nombre de moles d'électrons consommés vaut donc :

$$\boxed{n_{e^- \text{ consommés}} = n_{\text{Ni}^{2+}} + n_{\text{Co}^{2+}} + 2n_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (\text{E.2})$$

### E.2.2 Cas B : $n_{\text{Ni}} < n_{\text{Li}^+} < 2n_{\text{Ni}}$

Dans ce cas, deux sous-cas sont à considérer.

#### Cas B1 : $n_{\text{Ni}^{2+}} \leq n_{\text{Ni}^{+\text{IV}}}$

Ici, le nickel (+IV) est réduit au degré d'oxydation (+II) pour être mis en solution selon la réaction RE.8, ainsi que le cobalt (+III) et le manganèse (+IV) (réactions RE.6 et RE.7).



Ainsi, le nombre de moles d'électrons consommés correspond à :

$$\boxed{n_{e^- \text{ consommés}} = 2n_{\text{Ni}^{2+}} + n_{\text{Co}^{2+}} + 2n_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (\text{E.3})$$

**Cas B2 :  $n_{Ni^{2+}} > n_{Ni^{+IV}}$** 

Dans ce cas, on considère que tout le Ni(+IV) est réduit au degré d'oxydation (+II) pour être mis en solution (réaction RE.8) mais également une partie du nickel (+III) (réaction RE.5). Le cobalt (+III) et le manganèse (+IV) sont également réduits selon les réactions RE.6 et RE.7 pour être dissous.

Le nombre de moles d'électrons consommés s'élève alors à :

$$\boxed{n_{e^- \text{ consommés}} = n_{Li^+} - n_{Ni} + n_{Ni^{2+}} + n_{Co^{2+}} + 2n_{Mn^{2+}}} \quad (E.4)$$

**E.2.3 Cas C :  $n_{Li^+} \geq 2n_{Ni}$** 

Deux sous-cas sont également à prendre en compte.

**Cas C1 :  $n_{Co^{2+}} \leq n_{Co^{+IV}}$** 

Dans ce cas, il s'agit du nickel, du cobalt et du manganèse tous trois au degré d'oxydation (+IV) qui vont être réduits au degré d'oxydation (+II) et ainsi être mis en solution selon les réactions respectivement RE.8, RE.9 et RE.7.



Le nombre de moles d'électrons consommés dans ce cas correspond alors à :

$$\boxed{n_{e^- \text{ consommés}} = 2n_{Ni^{2+}} + 2n_{Co^{2+}} + 2n_{Mn^{2+}}} \quad (E.5)$$

**Cas C2 :  $n_{Co^{2+}} > n_{Co^{+IV}}$** 

Ici, le nickel et le manganèse (+IV) sont réduits au degré d'oxydation (+II) et ainsi être dissous (réactions RE.8 et RE.7). Le cobalt (+IV) est quant à lui en totalité réduit sous forme  $Co^{2+}$  (réaction RE.9) et une partie du cobalt (+III) est également réduite sous cette même forme soluble (réaction RE.6).

Ainsi, la quantité de matière d'électrons consommés dans ce cas vaut :

$$\boxed{n_{e^- \text{ consommés}} = 2n_{Ni^{2+}} + n_{Co^{2+}} - n_{Li^+} + 2n_{Mn^{2+}}} \quad (E.6)$$





# Bibliographie

- [1] ADEME. *Piles et accumulateurs - Collection repères*. 2013.
- [2] ADEME. *Rapport annuel du registre piles et accumulateurs*. 2014.
- [3] L. LI et al. « Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries ». In : *Waste Management* 30.12 (2010), p. 2615–2621.
- [4] L. LI et al. « Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant ». In : *Journal of Power Sources* 176.1 (2010), p. 288–293.
- [5] R. WANG, Y. LIN et S. WU. « A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries ». In : *Hydrometallurgy* 99.3 (2009), p. 194–201.
- [6] J. LI et al. « A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries ». In : *Chemosphere* 77.8 (2009), p. 1132–1136.
- [7] B. SWAIN et al. « Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 167.2 (2007), p. 536–544.
- [8] J. NAN, D. HAN et X. ZUO. « Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction ». In : *Journal of Power Sources* 152.1 (2005), p. 278–284.
- [9] S. M. SHIN et al. « Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes ». In : *Hydrometallurgy* 79.3 (2005), p. 172–181.
- [10] P. ZHANG et al. « Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries ». In : *Hydrometallurgy* 47.2 (1998), p. 259–271.

- [11] 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 ». In : *Journal of Power Sources* 247 (2014), p. 551–555. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.08.128.
- [12] Liang SUN et Keqiang QIU. « Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries ». In : *Journal of Hazardous Materials* 194 (2011), p. 378–384. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2011.07.114.
- [13] Georges CAILLON. « Accumulateurs portables ». In : *Techniques de l'ingénieur Alimentations et électronique de puissance* base documentaire : TIB283DUO. (ref. article : e2140 2001).
- [14] *Battery University*. 2015. URL : [www.batteryuniversity.com](http://www.batteryuniversity.com).
- [15] Marie-Liesse DOUBLET. *Batteries Li-ion Conception théorique*. Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [16] *London Metal Exchange*. 22 avr. 2015. URL : <http://www.lme.com>.
- [17] Jack ROBERT et Jean ALZIEU. *Accumulateurs Accumulateurs au lithium*. Techniques de l'ingénieur, 2012.
- [18] *Investment Mine*. 28 fév. 2015. URL : <http://www.infomine.com>.
- [19] *Société chimique de France*. 2015. URL : <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/metaux>.
- [20] *Définitions : recyclage - Dictionnaire de français Larousse*. 2015. URL : <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/recyclage/67278> (visité le 22/04/2015).
- [21] *Call2Recycle | United States*. 2015. URL : <http://www.call2recycle.org/> (visité le 01/05/2015).
- [22] Japan Battery Recycling CENTER. *JBRC*. 2015. URL : [www.jbrc.com](http://www.jbrc.com) (visité le 01/05/2015).
- [23] ADEME. *Piles et accumulateurs - Rapport annuel*. 2013.
- [24] « Battery recycling ». Brev. EP 1 589 121 A1. D. CHERET et S. SANTÉN. Umicore. 2005.

- [25] « Process for the Valorization of Metals from Li-Ion Batteries ». Brev. WO 2011035915 (A1). Karel VERSHEURE, Mieke CAMPFORTS et Camp VAN. 2011.
- [26] T. GEORGI-MASCHLER et al. « Development of a recycling process for Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 207 (2012), p. 173–182.
- [27] L. CHEN et al. « Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries ». In : *Hydrometallurgy* 108.1 (2011), p. 80–86.
- [28] D. A. FERREIRA et al. « Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 187.1 (2009), p. 238–246.
- [29] T. HAVLIK. *Hydrometallurgy Principles and applications*. Woodhead Publishing in Materials, 2008.
- [30] Chin Pao HUANG, Charles R. O'MELIA et James J. MORGAN. *Aquatic chemistry*. American Chemical Society, Washington DC, 1995.
- [31] J. KANG et al. « Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272 ». In : *Hydrometallurgy* 100.3 (2010), p. 168–171.
- [32] J. LI et al. « Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material ». In : *Hydrometallurgy* 99.1 (2009), p. 7–12.
- [33] J. F. PAULINO, N. G. BUSNARDO et J. C. AFONSO. « Recovery of valuable elements from spent Li-batteries ». In : *Journal of Hazardous Materials* 150.3 (2008), p. 843–849.
- [34] Y. SHEN, W. XUE et W. NIU. « Recovery of Co(II) and Ni(II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap ». In : *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 18.5 (2008), p. 1262–1268.
- [35] S. CASTILLO et al. « Advances in the recovering of spent lithium battery compounds ». In : *Journal of Power Sources* 112.1 (2002), p. 247–254.
- [36] C. K. LEE et K. I. RHEE. « Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes ». In : *Hydrometallurgy* 68.1 (2003), p. 5–10.
- [37] Liang SUN et Keqiang QIU. « Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries ». In : *Waste Management* 32.8 (2012), p. 1575–1582.

- [38] L. LI et al. « Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment ». In : *Journal of Power Sources* 233 (2013), p. 180–189.
- [39] Li LI et al. « Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 218 (2012), p. 21–27.
- [40] G. GRANATA et al. « Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant : Lab scale tests and process simulations ». In : *Journal of Power Sources* 206 (2012), p. 393–401.
- [41] M. POURBAIX. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars, 1963.
- [42] Y. SHEN et al. « Recovery of  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  from manganese nodules by redox leaching and solvent extraction ». In : *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 17.5 (2007), p. 1105–1111.
- [43] D.S. FLETT. « Cobalt Nickel separation in hydrometallurgy a Review ». In : *Chemistry for Sustainable Development* 12 (2004), p. 81–91.
- [44] W. ZHANG et C. Y. CHENG. « Manganese metallurgy review. Part II : Manganese separation and recovery from solution ». In : *Hydrometallurgy* 89.3 (2007), p. 160–177.
- [45] W. ZHANG, P. SINGH et D. MUIR. « Oxidative precipitation of manganese with  $SO_2/O_2$  and separation from cobalt and nickel ». In : *Hydrometallurgy* 63.2 (2002), p. 127–135.
- [46] K. H. PARK, H. I. KIM et R. P. DAS. « Selective acid leaching of nickel and cobalt from precipitated manganese hydroxide in the presence of chlorine dioxide ». In : *Hydrometallurgy* 78.3 (2005), p. 271–277.
- [47] Yan WANG et Chunshan ZHOU. « Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue ». In : *Hydrometallurgy* 63.3 (2002), p. 225–234. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/S0304-386X(01)00213-4.
- [48] P. V. R. Bhaskara SARMA et al. « Processing of nickel- and cobalt-containing leach liquors obtained from different raw materials ». In : *Hydrometallurgy* 19.1 (1987), p. 83–93. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/0304-386X(87)90043-0.

- [49] K. C. NATHSARMA et P. V. R. BHASKARA SARMA. « Separation of iron and manganese from sulphate solutions obtained from indian ocean nodules ». In : *Hydrometallurgy* 17.2 (1987), p. 239–249. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/0304-386X(87)90055-7.
- [50] « Procédé pour la précipitation de métaux à partir de solutions de ceux-ci ». Brev. FR 2 025 077. Elmar KNIPRATH. 1969.
- [51] « Integrated process of using chloric acid to separate zinc oxide and manganese oxide ». Brev. US 5,411,643 A. David W. CAWLFIELD et Leslie R. WARD. 1995.
- [52] « Process for the removal of impurities contained in a zinc and cadmium sulfate solution ». Brev. US 4,096,233. Fernand J. J. BODSON. 1978.
- [53] « Process for recovering manganese from aqueous acidic sulphate solutions ». Brev. US 4,198,377. Alfred R. BURKIN et Kevork A. CHOUZADJIAN. 1980.
- [54] « Method for removal of Mn from cobalt sulfate solutions ». Brev. US 2005/0120828 A1. Juraj BABJAK, Miyuki IMAI et Tomoaki KIKKAWA. 2005.
- [55] « Method for separation of cobalt from nickel ». Brev. 4,965,116. Michael J. MILLER et Richard A. SCHEITHAUER. United States Patent 4965116. 1990.
- [56] L. P. WANG et al. « Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage ». In : *Minerals Engineering* 45 (2013), p. 100–107.
- [57] J. KANG et al. « Preparation of cobalt oxide from concentrated cathode material of spent lithium ion batteries by hydrometallurgical method ». In : *Advanced Powder Technology* 21.2 (2010), p. 175–179.
- [58] J. JANDOVA et al. « Separation of copper and cobalt-nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules ». In : *Hydrometallurgy* 77.1 (2005), p. 75–79.
- [59] B. RAJU et al. « Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods ». In : *Journal of Hazardous Materials* 227-228 (2012), p. 142–147. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2012.05.025.

- [60] Y. PRANOLO, W. ZHANG et C. Y. CHENG. « Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system ». In : *Hydrometallurgy* 102.1 (2010), p. 37–42.
- [61] F. D. MENDES et A. H. MARTINS. « Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin ». In : *Minerals Engineering* 18.9 (2005), p. 945–954.
- [62] A. G. KHOLMOGOROV et al. « Ion exchange purification of manganese sulphate solutions from cobalt ». In : *Hydrometallurgy* 45.3 (1997), p. 261–269. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/S0304-386X(96)00083-7.
- [63] R. RAGHAVAN et C. V. BHATT. « Comparative study of certain ion-exchange resins for application in copper-bearing process solutions ». In : *Hydrometallurgy* 50.2 (1998), p. 169–183.
- [64] Daniela Simina STEFAN et Irina MEGHEA. « Mechanism of simultaneous removal of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions from aqueous solutions using Purolite® S930 ion exchange resin ». In : *Comptes Rendus Chimie* 17.5 (2014), p. 496–502. ISSN : 1631-0748. DOI : 10.1016/j.crci.2013.09.010.
- [65] Wen-Fang CAI et al. « Sequential recovery of copper and nickel from wastewater without net energy input ». In : *Water Science and Technology* 71.5 (2015), p. 754–760. ISSN : 0273-1223. DOI : 10.2166/wst.2015.024.
- [66] C. LUPI, M. PASQUALI et A. DELL'ERA. « Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes ». In : *Waste Management* 25.2 (2005), p. 215–220.
- [67] Carla LUPI et Mauro PASQUALI. « Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries ». In : *Minerals Engineering* 16.6 (2003), p. 537–542. ISSN : 0892-6875. DOI : 10.1016/S0892-6875(03)00080-3.
- [68] Wensheng ZHANG et Chu Yong CHENG. « Manganese metallurgy review. Part I : Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide ». In : *Hydrometallurgy* 89 (2007), p. 137–159.
- [69] J. H. JACOBS et P. E. CHURCHWARD. « Electrowinning of Manganese from Chloride Electrolytes ». In : *J. Electrochem. Soc.* 94.3 (1948), p. 108–121. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2773829.

- [70] A. DIB et L. MAKHLOUFI. « Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper : Part I : Onto rotating zinc electrode disc ». In : *Chemical Engineering Journal* 130.1 (2007), p. 39–44. ISSN : 1385-8947. DOI : 10.1016/j.cej.2006.10.026.
- [71] A. LAMBERT et al. « Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology ». In : *Journal of Environmental Management* 133 (2014), p. 78–85.
- [72] B. SWAIN et al. « Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272 ». In : *Hydrometallurgy* 84.3 (2006), p. 130–138.
- [73] J. NAN et al. « Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries ». In : *Hydrometallurgy* 84.1 (2006), p. 75–80.
- [74] T. SUZUKI et al. « A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media ». In : *Separation and Purification Technology* 98 (2012), p. 396–401.
- [75] François DE DARDEL. « Echange d'ions Principes de base ». In : *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* base documentaire : TIB332DUO. (ref. article : j2783 1998).
- [76] Bernard TRÉMILLON et Gérard DURAND. « Electrochimie Préliminaires à l'étude de l'électrolyse ». In : *Techniques de l'ingénieur Electrochimie* base documentaire : TIB322DUO. (ref. article : j1602 1999).
- [77] Gérard COTE. « Extraction liquide-liquide Présentation générale ». In : *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* base documentaire : TIB332DUO. (ref. article : j2760 1998).
- [78] Claude POITRENAUD. *Extraction liquide-liquide*. Techniques de l'ingénieur, 1987.
- [79] Alain KLEITZ et Denis BOULAUD. *Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols*. Techniques de l'ingénieur, 1995.
- [80] *Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser*. Norme ISO 13320. 2009.

- [81] Françoise ROUQUEROL et al. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*. Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [82] Li LV et al. « Synthesis of cellular-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals with controlled structural, electronic and catalytic properties ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013), p. 163–166. ISSN : 0925-8388. DOI : 10.1016/j.jallcom.2012.10.164.
- [83] Aniruddha DEB et al. « In situ x-ray absorption spectroscopic study of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material ». In : *Journal of Applied Physics* 97.11 (2005), p. 113523. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : 10.1063/1.1921328.
- [84] B. J. HWANG et al. « A Combined Computational / Experimental Study on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ». In : *Chem. Mater.* 15.19 (2003), p. 3676–3682. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm030299v.
- [85] W. LI, J. R. DAHN et D. S. WAINWRIGHT. « Rechargeable Lithium Batteries With Aqueous Electrolytes ». In : *Science* 264.5162 (1994), p. 1115–1118.
- [86] M. LUKASZEWSKI et A. CZERWINSKI. « Dissolution of noble metals and their alloys studied by electrochemical quartz crystal microbalance ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 589.1 (2006). Lukaszewski, M Czerwinski, A, p. 38–45.
- [87] Fathi HABASHI. *Principles of extractive metallurgy*. T. 1. Gordon et Breach, 1969.
- [88] C. M. JULIEN et M. MASSOT. « Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides ». In : *Materials Science and Engineering : B* 100.1 (2003), p. 69–78. ISSN : 0921-5107. DOI : 10.1016/S0921-5107(03)00077-1.
- [89] Stephanie L. BROCK et al. « A Review of Porous Manganese Oxide Materials ». In : *Chemistry of Materials* 10.10 (1998), p. 2619–2628. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm980227h.
- [90] S. C. YIN et al. « X-ray/neutron diffraction and electrochemical studies of lithium De/Re-intercalation in  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x=0 \rightarrow 1$ ) ». In : *Chemistry of Materials* 18.7 (2006). Times Cited : 50, p. 1901–1910.

- [91] Mohamed LABRINI et al. « Magnetic and structural approach for understanding the electrochemical behavior of  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  positive electrode material ». In : *Electrochimica Acta* 111 (2013). Times Cited : 0, p. 567–574.
- [92] Xiaojian ZHU et al. « Direct observation of lithium-ion transport under an electrical field in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  nanograins ». In : *Sci. Rep.* 3 (2013). DOI : 10.1038/srep01084.
- [93] N. BALKE et al. « Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode ». In : *Nature Nanotechnology* 5.10 (2010), p. 749–754. ISSN : 1748-3387. DOI : 10.1038/nnano.2010.174.
- [94] Min Gyu KIM et al. « XAS Investigation of Inhomogeneous Metal-Oxygen Bond Covalency in Bulk and Surface for Charge Compensation in Li-Ion Battery Cathode  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  Material ». In : *J. Electrochem. Soc.* 152.7 (2005), A1320–A1328. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.1926647.
- [95] K. M SHAJU, G. V SUBBA RAO et B. V. R CHOWDARI. « Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries ». In : *Electrochimica Acta* 48.2 (2002), p. 145–151. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [96] Yu-Ju SHIN et al. « Investigation on the microscopic features of layered oxide  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  and their influences on the cathode properties ». In : *Solid State Ionics* 177.5 (2006), p. 515–521. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/j.ssi.2005.11.019.
- [97] E. SHINOVA et al. « Cationic distribution and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes for lithium-ion batteries ». In : *Solid State Ionics* 179.38 (2008), p. 2198–2208. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/j.ssi.2008.07.026.
- [98] W. M. HAYNES et D. R. LIDE. *CRC Handbook of chemistry and physics 92nd Edition*. CRC Press, Taylor et Francis Group, 2011.
- [99] Christian M. JULIEN et al. « Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries ». In : *Inorganics* 2.1 (2014), p. 132–154. DOI : 10.3390/inorganics2010132.

- [100] Li LIU et al. « Electrochemical behavior of spherical  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries ». In : *J. Solid State Electrochem.* 16.2 (2011), p. 491–497. ISSN : 1432-8488, 1433-0768. DOI : 10.1007/s10008-011-1357-0.
- [101] Riccardo RUFFO et al. « Electrochemical behavior of  $\text{LiCoO}_2$  as aqueous lithium-ion battery electrodes ». In : *Electrochemistry Communications* 11.2 (2009), p. 247–249. ISSN : 1388-2481. DOI : 10.1016/j.elecom.2008.11.015.
- [102] R. B. SHIVASHANKARAI AH et al. « Electrochemical characterization of polypyrrole -  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries ». In : *J Solid State Electrochem* 16.3 (2011), p. 1279–1290. ISSN : 1432-8488, 1433-0768. DOI : 10.1007/s10008-011-1520-7.
- [103] U. A. PAULUS et al. « Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495.2 (2001). Paulus, UA Schmidt, TJ Gasteiger, HA Behm, RJ, p. 134–145.
- [104] Sun Hee CHOI, Joosun KIM et Young Soo YOON. « A TEM study of cycled nano-crystalline HT- $\text{LiCoO}_2$  cathodes for rechargeable lithium batteries ». In : *Journal of Power Sources* 135.1 (2004), p. 286–290. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2004.03.067.
- [105] Martin BETTGE et al. « Voltage Fade of Layered Oxides : Its Measurement and Impact on Energy Density ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 160.11 (2013), A2046–A2055. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/2.034311jes.
- [106] Debasish MOHANTY et al. « Structural transformation of a lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$  cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction ». In : *Journal of Power Sources* 229 (2013), p. 239–248. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2012.11.144.
- [107] Ralph J. BRODD, éd. *Batteries for Sustainability*. New York, NY : Springer New York, 2013. ISBN : 978-1-4614-5790-9, 978-1-4614-5791-6.
- [108] Tsutomu OHZUKU et Atsushi UEDA. « Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiCoO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells ». In : *J. Electrochem. Soc.* 141.11 (1994), p. 2972–2977. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2059267.

- [109] Jan N. REIMERS et J. R. DAHN. « Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ». In : *J. Electrochem. Soc.* 139.8 (1992), p. 2091–2097. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2221184.
- [110] J. GRAETZ et al. « Electronic Structure of Chemically-Delithiated  $\text{LiCoO}_2$  Studied by Electron Energy-Loss Spectrometry ». In : *J. Phys. Chem. B* 106.6 (2002), p. 1286–1289. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp0133283.
- [111] Won-Sub YOON et al. « Oxygen Contribution on Li-Ion Intercalation - Deintercalation in  $\text{LiCoO}_2$  Investigated by O K-Edge and Co L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy ». In : *J. Phys. Chem. B* 106.10 (2002), p. 2526–2532. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp013735e.
- [112] Brett AMMUNDSEN et al. « Effect of Chemical Extraction of Lithium on the Local Structure of Spinel Lithium Manganese Oxides Determined by X-ray Absorption Spectroscopy ». In : *Chemistry of Materials* 8.12 (1996), p. 2799–2808. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm960287s.
- [113] Qi FENG et al. « Lithium (1+) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites ». In : *Langmuir* 8.7 (1992), p. 1861–1867. ISSN : 0743-7463. DOI : 10.1021/1a00043a029.
- [114] James C. HUNTER. « Preparation of a new crystal form of manganese dioxide :  $\lambda\text{-MnO}_2$  ». In : *Journal of Solid State Chemistry* 39.2 (1981), p. 142–147. ISSN : 0022-4596. DOI : 10.1016/0022-4596(81)90323-6.
- [115] Sooyeon HWANG et al. « Investigation of Changes in the Surface Structure of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode Materials Induced by the Initial Charge ». In : *Chem. Mater.* 26.2 (2014), p. 1084–1092. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm403332s.
- [116] T. NONAKA et al. « Surface-Sensitive X-Ray Absorption Study on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium-Ion Batteries ». In : *J. Electrochem. Soc.* 154.4 (2007), A353–A358. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2472557.

- [117] T. NONAKA et al. « In situ XAFS and micro-XAFS studies on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources*. Special issue including selected papers from the International Power Sources Symposium 2005 together with regular papers 162.2 (2006), p. 1329–1335. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2006.09.003.
- [118] Aniruddha DEB et al. « X-ray absorption spectroscopy study of the  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  cathode during cycling using a novel electrochemical in situ reaction cell ». In : *J. Synchrotron Rad.* 11.6 (2004), p. 497–504. ISSN : 1600-5775. DOI : 10.1107/S0909049504024641.
- [119] G. X. WANG et al. « Synthesis and Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$  Cathode Materials ». In : *J. Electrochem. Soc.* 153.1 (2006), A25–A31. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2128766.
- [120] Li LI et al. « Preparation of  $\text{LiCoO}_2$  films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process ». In : *Hydrometallurgy* 108.3 (2011), p. 220–225.
- [121] C. K. LEE et K. I. RHEE. « Preparation of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 109.1 (2002), p. 17–21.
- [122] G. CHARLOT. *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*. Masson, 1983.
- [123] A. RINGBOM. *les complexes en chimie analytique*. Dunod, 1967.
- [124] Italo DOBERDÒ et al. « Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes - Carbon coating of aluminum current collector ». In : *Journal of Power Sources* 248 (2014), p. 1000–1006. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.10.039.
- [125] Nicholas LOEFFLER et al. « Performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite batteries based on aqueous binder ». In : *Journal of Power Sources* 248 (2014), p. 915–922. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2013.10.018.
- [126] W. S. YOON et al. « Investigation of the charge compensation mechanism on the electrochemically Li-ion deintercalated  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrode system by combination of soft and hard x-ray absorption spectroscopy ». In : *Journal of the American Chemical Society* 127.49 (2005), p. 17479–17487.

- [127] H. KOBAYASHI et al. « Investigation on lithium de-intercalation mechanism for  $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ». In : *Journal of Power Sources* 146.1 (2005), p. 640–644.
- [128] Brian L. ELLIS, Kyu Tae LEE et Linda F. NAZAR. « Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries ». In : *Chemistry of materials review* 22 (2010), p. 691–714.
- [129] Alexandre CHAGNES et Beata POSPIECH. « A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries ». In : *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88.7 (2013), p. 1191–1199. ISSN : 1097-4660. DOI : 10.1002/jctb.4053.
- [130] E. SAYILGAN et al. « Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants ». In : *Journal of Hazardous Materials* 173.1 (2010), p. 137–143. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2009.08.063.
- [131] Thomas P. HENDRICKSON et al. « Life-cycle implications and supply chain logistics of electric vehicle battery recycling in California ». In : *Environ. Res. Lett.* 10.1 (2015), p. 014011. ISSN : 1748-9326. DOI : 10.1088/1748-9326/10/1/014011.
- [132] Guillaume MAJEAU-BETTEZ, Troy R. HAWKINS et Anders Hammer STRØM-MAN. « Life Cycle Environmental Assessment of Lithium-Ion and Nickel Metal Hydride Batteries for Plug-In Hybrid and Battery Electric Vehicles ». In : *Environ. Sci. Technol.* 45.10 (2011), p. 4548–4554. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es103607c.
- [133] Dominic A. NOTTER et al. « Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles ». In : *Environ. Sci. Technol.* 44.17 (2010), p. 6550–6556. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es903729a.
- [134] « Procédé de recyclage de diméthylglyoxime et procédé d'extraction du nickel présent dans une batterie ». Brev. DD15750YG. M. JOULIÉ, R. LAUCOURNET et S. GONCALVES. 2015.
- [135] « Method for recycling Li batteries and/or electrodes of such batteries ». Brev. WO/2013/035048. R. LAUCOURNET, S. BARTHELEMY et N. DIAFERIA. 2011.

- [136] T. NISHIMURA et Y. UMETSU. « Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation ». In : *Hydrometallurgy*. Hydrometallurgy, Theory and Practice Proceedings of the Ernest Peters International Symposium. Part B 30.1 (1992), p. 483–497. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/0304-386X(92)90101-5.

# Table des figures

1.1	Schéma d'une batterie Li-ion de géométrie cylindrique [14] . . . . .	8
1.2	Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion en décharge et réactions d'oxydoréduction intervenant aux deux électrodes [15] . . . . .	9
1.3	Consommation du cobalt [19] . . . . .	13
1.4	Consommation du nickel (2011) [19] . . . . .	14
1.5	Carte des acteurs du recyclage des piles et accumulateurs en 2013 [23]	17
1.6	Schéma de procédé hydrométallurgique de recyclage des batteries de type Li-ion [29] . . . . .	19
1.7	Schéma de la formation d'un complexe de surface (schéma a) et portrait schématique d'un oxyde hydroxylé en surface (schéma b) montrant des plans associés à des groupes hydroxyles (s), les complexes de la sphère de coordination interne (a), la sphère de coordination externe ( $\beta$ ) et la couche d'ions diffuse (d) [30] . . . . .	21
2.1	Distribution granulométrique du lot de NMC utilisé pour l'étude . . .	39
2.2	Diffraction X de poudre du NMC utilisé pour notre étude . . .	41
2.3	Maille cristallographique du NMC (tracée à l'aide du logiciel Vesta) .	41
2.4	Image par microscopie électronique à balayage du NMC et cartographie EDX . . . . .	43
2.5	Image par microscopie électronique à transmission du NMC (a) et cartographie EDX (b) avec les profils de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge) . . . . .	45
2.6	Spectre XPS du carbone 1s . . . . .	48
2.7	Spectre XPS de l'oxygène 1s . . . . .	48
2.8	Spectre XPS du nickel 2p . . . . .	49
2.9	Spectre XPS du cobalt 2p . . . . .	50

2.10	Spectre XPS du lithium 1s . . . . .	51
2.11	Spectre XPS du manganèse 2p . . . . .	51
3.1	Cinétiques de dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	60
3.2	Cinétiques de dissolution du NMC dans HCl 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	61
3.3	Cinétiques de dissolution du NMC dans $HNO_3$ 1M à une température comprise entre 30 et 70°C avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	62
3.4	Schéma d'une particule avec formation d'une couche de produit non-poreuse [87] . . . . .	65
3.5	Évolution de la surface des particules en fonction de leur taille au cours de la cinétique de dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ et comparaison avec l'évolution de la surface de particules sphériques en fonction de leur taille . . . . .	71
4.1	Cinétique de dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à 30°C sur 43 jours avec un ratio S/L de 4% . . . . .	76
4.2	Influence du ratio S/L sur la dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à 30°C en phase 1 . . . . .	77
4.3	Diffractogramme X de poudre du NMC (noir) et des résidus de dissolution à $t = 15$ min (fin de phase 1) (bleu), $t = 24$ heures (début de phase 2) (rouge) et $t = 43$ jours (fin de phase 2) (vert) . . . . .	80
4.4	Paramètre de maille $c$ de la structure NMC en fonction du taux de lithiation du matériau . . . . .	81
4.5	Schéma de comparaison du taux de lithiation suivant si le matériau NMC est en cours de charge dans une batterie ou s'il est en cours de dissolution . . . . .	82
4.6	Images de microscopie électronique à balayage et cartographie EDX du NMC dans son état initial (a) et après 43 jours de dissolution (b) . . . . .	83
4.7	Images de microscopie électronique à transmission et cartographie EDX du NMC initial (a) et après 15 min de dissolution (phase 1) (b), 24 heures (phase 2) (c) et 43 jours (phase 2) (d) . . . . .	85
4.8	Image de microscopie électronique à transmission avec cartographie EDX du NMC initial et profil de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge) . . . . .	86

4.9	Schéma de la délithiation du NMC selon une géométrie en deux dimensions . . . . .	86
4.10	Image de microscopie électronique à transmission avec cartographie EDX du résidu de dissolution en fin de phase 2 ( $t = 43$ jours) et profil de concentration en nickel (bleu), manganèse (vert) et cobalt (rouge)	87
4.11	Analyses XPS du résidu de dissolution après 5 minutes (rouge), 15 minutes (vert) et 18 heures (rose) de lixiviation du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à $30^\circ C$ . . . . .	88
4.12	Cinétique de dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à $70^\circ C$ avec ajout de sulfate de manganèse en fin de phase 2 ( $t = 24$ h) . . . . .	89
4.13	Domaine de stabilité électrochimique de divers matériaux de batteries Li-ion [99, 101] . . . . .	92
4.14	Mesures de voltammétrie cyclique sur une électrode à base de NMC dans une solution de $LiNO_3$ saturée (vitesse de balayage : 1 mV/s) . .	94
4.15	Cinétique de dissolution du NMC au cours de la première phase dans $H_2SO_4$ 1 M à $30^\circ C$ avec un ratio S/L fixé à 4% (a) et mesure du potentiel pris par le NMC en circuit ouvert au cours de cette cinétique (b) . . . . .	96
4.16	Première phase de cinétique de dissolution du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à $30^\circ C$ (a) et concentration en oxygène dissous dans la solution de lixiviation au cours de la première phase de dissolution sous air (symboles pleins) ou avec bullage d'argon préalable puis balayage d'Ar (symboles vides) (b) . . . . .	100
4.17	Concentration en oxygène dissous dans la solution de lixiviation au cours de la première phase de dissolution sous air à différents ratios S/L	101
4.18	Cinétique de reprise en oxygène d'une solution préalablement désaérée par bullage d'argon . . . . .	101
4.19	Cinétiques de dissolution de Li, Ni, Mn et Co contenus dans le NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à $30^\circ C$ avec un ratio S/L fixé à 4% et à pH fixé entre 0 et 4 . . . . .	103
4.20	Détermination de l'ordre partiel de la réaction de dissolution du NMC en phase 1 par rapport aux protons . . . . .	104
4.21	Diagramme E-pH représentant les domaines de stabilité du NMC (vert), le domaine de l'eau (bleu) et les potentiels à l'abandon de fin de phase 1 de dissolution (vs ESH) (rouge) . . . . .	105

4.22	Schéma du mécanisme de dissolution du NMC en milieu acide . . . . .	107
4.23	Cinétiques de dissolution de LCO (a), LMO (b), NCA (c) et LFP (d) dans $H_2SO_4$ 1 M à 30 °C avec un ratio S/L fixé à 4% sur 24 heures . . . . .	109
4.24	Mesures de voltammétrie cyclique sur une électrode à base de LCO (a), LMO (c), NCA (e) et LFP (g) dans une solution de $LiNO_3$ saturée à pH = 6 (vitesse de balayage : 1mV/s) et mesures du potentiel pris par le LCO (b), le LMO (d), le NCA (f) et le LFP (h) en circuit ouvert au cours de la cinétique de dissolution dans $H_2SO_4$ 1 M à 30 °C . . . . .	115
5.1	Effets des différents facteurs et leurs interactions sur la mise en solution de Li, Ni, Mn et Co issus du NMC dans les acides chlorhydrique (a) et sulfurique (b) avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	128
5.2	Diffractogramme aux rayons X du solide résiduel après dissolution du NMC dans l'acide oxalique 1 M à T = 30°C pendant 24 heures avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	131
5.3	Cinétiques de dissolution du NMC dans les acides citrique (a), formique (b) et oxalique (c) à 1 M, T = 70°C avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	132
5.4	Cinétiques de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C en présence de cuivre avec un ratio massique NMC/Cu de 1/1,2 (a) ou en présence d'aluminium avec un ratio massique NMC/Al de 1/0,7 (b) . . . . .	135
5.5	Cinétiques de dissolution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C, avec un ratio S/L = 4% en présence de cuivre (a) ou d'aluminium (b) en quantité stœchiométrique . . . . .	138
5.6	Influence du ratio électronique NMC/Cu (a) et NMC/Al (b) sur la mise en solution du NMC dans l'acide sulfurique 1 M à 70°C . . . . .	141
5.7	Cinétique de dissolution du NMC après ajout de Cu à un ratio élec- tronique NMC/Cu de 2/1 dans l'acide sulfurique 1 M à 70°C . . . . .	142
5.8	Schéma réactionnel de la dissolution sélective du NMC dans $H_2SO_4$ 1 M à 70°C en présence de cuivre . . . . .	142
6.1	Diagrammes de Pourbaix (E-pH) du nickel, cuivre, manganèse, cobalt et lithium dans l'eau à 25°C [41] . . . . .	150
6.2	Diagramme de précipitation des hydroxydes de Li, Ni, Mn, Co et Cu calculé à partir du logiciel JCHESS . . . . .	151
6.3	Schéma procédé de recyclage du NMC par une voie hydrométallurgique	154

D.1 Certificat d'analyses du NMC lot n°50531 . . . . . 170



# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des principales électrodes positives de batteries Li-ion	10
1.2	État de l'art des conditions optimales de dissolution de matériaux de batteries Li-ion . . . . .	23
1.3	État de l'art des conditions de précipitation des hydroxydes des éléments de matériaux de batteries Li-ion . . . . .	26
1.4	État de l'art des conditions de précipitation sélective des éléments contenus dans les matériaux de batteries Li-ion . . . . .	27
1.5	Synthèse de l'état de l'art des autres techniques d'extraction . . . . .	31
2.1	Résultats des mesures pour la détermination de la stœchiométrie du NMC employé au cours de notre étude . . . . .	46
3.1	Enthalpie libre de réaction de dissolution des oxydes mono-métalliques de lithium, nickel, manganèse et cobalt en milieu acide à 30 et 70°C .	56
3.2	Paramètres de maille des oxydes monométalliques de lithium, nickel, manganèse et cobalt et du NMC . . . . .	58
3.3	Constantes de vitesse $k$ de dissolution des éléments constitutifs du NMC dans $H_2SO_4$ et $HCl$ à 30°C calculées par la méthode intégrale .	69
3.4	Énergies d'activation de la dissolution des éléments constitutifs du NMC dans $H_2SO_4$ au cours des deux phases de cinétique . . . . .	70
3.5	Énergies d'activation de la dissolution des éléments constitutifs du NMC dans $HCl$ au cours des deux phases de cinétique . . . . .	72
4.1	Paramètres de maille estimés par le logiciel CelRef et taux de lithiation des composés NMC contenus dans les résidus de dissolution estimé à partir des résultats DRX et des résultats ICP-OES . . . . .	81

4.2	Pourcentages atomiques des éléments en surface du résidu de dissolution après 5 minutes, 15 minutes et 18 heures de lixiviation dans l'acide sulfurique 1 M à 30°C évalués par analyse XPS . . . . .	84
4.3	Potentiels standards des couples du nickel du manganèse et du cobalt [41, 98] . . . . .	90
4.4	Caractéristiques structurales des différents matériaux de batteries Li-ion utilisés . . . . .	109
4.5	Rendements maximaux $x_{max}/y$ , théoriques $x_{obs}/y$ et mesurés de dissolution des métaux contenus dans les différents matériaux étudiés . . .	110
4.6	Tableau récapitulatif des réactions de délithiation des différents matériaux étudiés (NMC, LCO, LMO, NCA et LFP), des réactions de compensation de charge, des potentiels de délithiation ( $E_{deli}$ ) et des potentiels d'équilibre mesurés en circuit ouvert ( $E_{eq}$ ) (en V vs Ag/AgCl) pour chacun des matériaux . . . . .	116
5.1	État de l'art des conditions de dissolution de batteries Li-ion utilisées en présence de réducteur . . . . .	121
5.2	Constantes de complexation $pK_i$ [122, 123], produits de solubilité $pK_s$ et potentiels standards $E^0$ [98] dans les cinq acides employés pour chaque élément constituant le NMC . . . . .	123
5.3	Plan d'expérience $2^3$ pour les essais de dissolution du NMC en milieu acide chlorhydrique et sulfurique . . . . .	124
5.4	Rendements de dissolution de Li, Ni, Mn et Co dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec un ratio S/L fixé à 4% . . . . .	127
5.5	Comparaison des rendements de dissolution du NMC dans des acides réducteurs en présence ou absence de $H_2SO_4$ 1 M et avec $H_2SO_4$ 1 M seul à 30°C après 24 heures de lixiviation . . . . .	131
5.6	Rendements de dissolution du NMC et des métaux collecteurs cuivre ou aluminium dans $H_2SO_4$ 1 M à 30°C avec un ratio S(NMC)/L = 4% . . . . .	137
6.1	Concentrations molaires en solution de Li, Ni, Mn, Co et Cu en fin de dissolution . . . . .	148
6.2	État de l'art de l'extraction du manganèse par précipitation oxydante . . . . .	152
6.3	État de l'art de l'extraction du cobalt par précipitation oxydante . . . . .	153



# Résumé

La voie hydrométallurgique représente une alternative pour la récupération des métaux de valeur tels que le nickel et le cobalt contenus dans les batteries Li-ion usagées. La première étape du procédé hydrométallurgique, l'étape de lixiviation a été optimisée grâce à l'étude du comportement du matériau actif d'électrode positive  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) qui s'avère être le candidat idéal pour les batteries de véhicules électriques. Tout d'abord, l'étude des aspects thermodynamiques de la réaction de dissolution a permis de prédire le comportement du NMC dans divers acides. Puis, l'approche cinétique a conduit à l'élucidation du mécanisme se produisant lors de l'étape de lixiviation et à la mise en évidence de l'étape cinétiquement déterminante de la dissolution. Ce mécanisme a par la suite été généralisé aux autres matériaux couramment rencontrés dans les batteries Li-ion. L'impact d'agents réducteurs minéraux, organiques et métalliques pour promouvoir la dissolution du NMC a été évalué. Cette approche compare l'effet de réactifs à faible (acides sulfurique et chlorhydrique) et fort (acides citrique, oxalique et formique et peroxyde d'hydrogène) pouvoir réducteur ainsi que celui du cuivre et de l'aluminium provenant des collecteurs de courants des batteries Li-ion. Cette étude soulève le fort intérêt de l'emploi des collecteurs de courant présents de manière inhérente dans la fraction traitée par hydrométallurgie.

Basic hydrometallurgical routes represent an alternative to recover valuable metals such as nickel and cobalt from spent Li-ion batteries. The first step of hydrometallurgical process, lixiviation step is optimized by studying the behaviour of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) positive electrode active material, due to its good performances which make it an adequate candidate for the electric vehicles. First of all, the study of thermodynamic aspects allows predicting the behaviour of NMC material in various acidic media. Then, the kinetic approach leads to define the mechanism occurring during the leaching step and to outline the rate-limiting step of the dissolution. The reductive effect of mineral, organic and metallic reducing agents to promote leaching of NMC material is evaluated. The approach comparatively evaluates the reducing power impact of weak (sulfuric and hydrochloric acids), strong reducing agents (citric, oxalic and formic acids and hydrogen peroxide) and copper and aluminum from Li-ion batteries current collectors. This work points out the strong interest to advantageously use current collectors inherently present in the fraction treated by hydrometallurgy.