



HAL
open science

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le traitement des mélanges LFP/NMC issues du recyclage des batteries lithium-ion

Pierric Hubert

► To cite this version:

Pierric Hubert. Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le traitement des mélanges LFP/NMC issues du recyclage des batteries lithium-ion. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2025. Français. <NNT : 2025LORR0134>. <tel-05503039>

HAL Id: tel-05503039

<https://theses.hal.science/tel-05503039v1>

Submitted on 10 Feb 2026

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

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



HAL Authorization



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Développement d'un procédé hydrométallurgique pour le traitement des mélanges LFP/NMC issues du recyclage des batteries lithium-ion

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 2 juin 2025
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Géosciences

Par

Pierric HUBERT

Sous la direction de Alexandre Chagnes et Safi Jradi

Membres du jury

Prof. Véronique HUBSCHER	Université de Strasbourg, Strasbourg	Rapporteur
MCF Lenka SVECOVA	Université de Grenoble-Alpes, Grenoble	Rapporteur
Prof. Laurence MUHR*	Université de Lorraine, Nancy	Examineur
Dr. Neila DJOUDI	Orano, Châtillon	Examineur
Prof. Alexandre CHAGNES	Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy	Directeur de thèse
MCF Safi JRADI	Université Technologique de Troyes, Troyes	Directeur de thèse
Mr. Jean-Marie BAILLY	Artemise, Vulaines	Invité

*Présidente du jury

Résumé

Les batteries lithium-ion jouent un rôle central dans les transitions écologique, énergétique et numérique. Cependant, leur recyclage présente des défis environnementaux et économiques majeurs, notamment la valorisation des métaux stratégiques contenus dans l'électrode positive. Les procédés actuels reposent sur une première étape de prétraitement (décharge, broyage, diverses séparations physiques) pour récupérer différents produits, dont la *black mass*, matériau actif de la cathode, riche en métaux d'intérêt comme le cobalt, le nickel, le manganèse et le lithium. Cette *black mass* est ensuite traitée par voie hydrométallurgique, selon des paramètres dépendant de la chimie de l'électrode positive. Ces procédés, optimisés pour des flux homogènes de batteries issues des véhicules électriques, montrent leurs limites face à la diversité des électrodes positives provenant des batteries d'appareils électroportatifs et de la mobilité urbaine (vélos et trottinettes électriques). Dans ce contexte, la société Artemise, en collaboration avec l'Université de Lorraine et l'Université Technologique de Troyes, a développé des procédés de recyclage flexibles et robustes permettant de traiter un mélange de *black mass* LFP/NMC. Ce travail explore des solutions innovantes pour surmonter les verrous technologiques liés au recyclage de flux hétérogènes.

Deux voies de lixiviation en milieu sulfurique ont été étudiées. La première repose sur une lixiviation en excès d'acide, permettant d'atteindre des rendements élevés, mais entraînant également la dissolution d'impuretés comme le fer, le cuivre et l'aluminium. La seconde utilise un défaut d'acide pour une lixiviation sélective, limitant la dissolution des impuretés mais avec des rendements plus faibles. Pour pallier ce problème, la réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation a permis d'atteindre des rendements équivalents à ceux obtenus avec la lixiviation en excès d'acide. Cette approche a été retenue en raison de ses coûts d'investissement et d'exploitation réduits. Après la lixiviation, l'étape d'extraction liquide-liquide a été optimisée : une coextraction initiale du manganèse et du cobalt par le Cyanex®272 dilué dans un kérosène est suivie d'une séparation avec le D2EHPA. Le nickel est ensuite précipité sélectivement sous forme de carbonate de nickel, tandis que le lithium est récupéré sous forme de carbonate de lithium.

Une étude approfondie des phénomènes ayant lieu lors de la lixiviation en défaut d'acide a été menée en s'appuyant sur des calculs à l'aide du logiciel Phreeqc permettant de déterminer la spéciation des éléments métalliques et d'identifier la formation de phases solides au cours de la lixiviation. L'utilisation du logiciel Phreeqc a confirmé que le fer précipite à pH 2 sous forme de phosphate de fer, tandis que l'aluminium reste sous forme métallique et que le cuivre précipite au-delà de pH 5 sous forme de composés mixtes avec le fer et le phosphore.

Parallèlement, une voie alternative en milieu ammoniacal a été explorée, exploitant la sélectivité de l'ammoniac pour les métaux d'intérêt. Une lixiviation utilisant de l'ammoniac, du sulfate d'ammonium et du sulfite de sodium a permis d'obtenir des rendements satisfaisants pour le nickel, le cobalt et le lithium. Le procédé se poursuit par une extraction liquide-liquide avec l'Acorga®M5640 pour extraire le nickel, le manganèse et le cuivre. Dans la solution ne contenant plus que du cobalt et du lithium, l'extraction liquide-liquide par le Cyanex®936P permet d'extraire sélectivement le lithium. Cette approche a montré une efficacité prometteuse, bien qu'elle ne soit réellement efficace que pour les mélanges contenant une faible proportion de LFP.

Ce travail propose ainsi des procédés de recyclage performants et flexibles pour le traitement de flux hétérogènes de batteries lithium-ion, avec un potentiel significatif pour répondre aux défis environnementaux et économiques liés à la gestion durable des ressources critiques.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Alexandre Chagnes et Safi Jradi mes directeurs de thèse de m'avoir fait confiance et qui ont parfaitement tenu leurs rôles d'aiguilleur, relecteur, sans qui ce travail de thèse n'aurait jamais vu le jour. Merci également à Jean-Marie Bailly, Laure Clerget et Luc Blanquart de la société Artemise pour leur accompagnement et leur accueil.

Merci à Véronique Hubscher et Lenka Svecova d'avoir accepté de rapporter ce travail et je remercie également Neila Djoudi et Laurence Muhr pour leur présence dans ce jury de thèse. Merci aux membres de mon comité de suivi individuel de thèse Marie-Odile Simmonot et Laurence Muhr pour leur aide précieuse dans le développement de ce travail de recherche et dans son questionnement scientifique.

Un grand merci à mes deux relectrices et membres du meilleur bureau du bâtiment A et du monde, Alexandra et Angéline. Sans vous, la thèse n'aurait pas été la même. Je vous pardonne d'avoir voulu m'empoisonner avec votre « nourriture » portugaise.

Je remercie tous ceux que j'ai pu croiser au bâtiment A, à GeoRessources, à Nancy qui ont contribué à rendre ces années inoubliables : Oscar, Abdoul, Nico, Ndue, Amani, Jérôme, Fred, Lev, Inna ...

Merci : à Éric, le grand supporter du PSG, Jean-Bénite, même s'il ne sait pas s'arrêter, la vieille (Catherine), Amélia la froisseuse de vieille, Cristouuuupher, Olga (you rock dude), Gabriella Lorena Costa Correa, Théo, Bastos, Lucia, Cléo Kerbol, Yann même si tu ne sais pas faire de synchro, les bretons Anna et Maxime, Rémi le Lyonnais, Anatole, Nathalie, Lucie même si ton bureau fait un peu bordélique à côté du mien..., Ali et Anne-Sylvie et aussi tous ceux que j'oublie parce que ma mémoire.

Je remercie mes amis de longue date Marion, Bruno, Choco, Mad, Juliette, Aurélie, Géro, Julie, Lety, Thomas, Maxime (encore un...), Etienne, Laura, Pabla, Djasil, Didier, Carlos, Verena, Adri, Théo, Lucas, Pauline, Juliette (encore aussi), Dimitri, nos retrouvailles régulières ont été importantes pour moi ! Je remercie mes frères Mikaël et Guillaume ainsi que Sandrine et Ethan. Merci à ma mère Brigitte et mon père Armel, vous avez été d'un soutien sans faille au cours de ces trois années et plus généralement le long de l'ensemble de mon parcours. Je remercie aussi mon fidèle compagnon qui est le plus beau chat du monde, GANDALF !! et pour finir, je remercie celle qui me soutient sans faille depuis trois ans, et qui est à mes côtés tout le temps : Rima. A toi, je te dois tout!

Table des matières

RESUME	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	3
TABLE DES FIGURES.....	6
LISTE DES TABLEAUX	10
LISTE DES ABBREVIATIONS	12
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LE RECYCLAGE DES BATTERIES LITHIUM-ION ISSUES DE LA MOBILITE ELECTRIQUE	17
1 LES BATTERIES	17
1.1 Les différents assemblages de batteries.....	18
1.2 Les différentes chimies des batteries.....	21
1.2.1 Les batteries au Plomb	21
1.2.2 Les batteries au nickel	22
1.2.3 Les batteries lithium-ion.....	23
1.2.3.1 L'électrolyte et le séparateur.....	24
1.2.3.2 L'électrode négative	26
1.2.3.3 L'électrode positive	27
2 PROCÉDES DE RECYCLAGE DES BATTERIES LITHIUM-ION	29
2.1 Contexte économique et environnemental	29
2.2 Prétraitement	33
2.2.1 Décharge profonde	33
2.2.2 Démantèlement	34
2.2.3 Séparation physique.....	35
2.2.4 Elimination du liant	37
2.3 Transformation du graphite	38
2.4 Hydrométallurgie	39
2.4.1 Lixiviation	40
2.4.1.1 Réactifs de lixiviation	40
2.4.1.1.1 Acide sulfurique	40
2.4.1.1.2 Milieu ammoniacal	42
2.4.1.1.3 Acides organiques.....	42
2.4.1.2 Agents oxydo-réducteurs.....	44
2.4.2 Extraction liquide-liquide	45
2.4.2.1 Principe	45
2.4.2.2 Les différents types d'extractants.....	49
2.4.2.3 Les diluants et modificateurs de phase	51
2.5 Exemple d'un procédé de recyclage de batteries lithium-ion.....	52
3 CONCLUSION.....	56
CHAPITRE 2 : RECUPERATION EN MILIEU SULFURIQUE DES METAUX CONTENUS DANS DES MELANGES LFP/NMC.....	57

1	APPROCHES DE TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE DES <i>BLACK MASSES</i> DE TYPE LFP, NMC ET LFP/NMC	57
1.1	<i>Black mass de type LFP</i>	57
1.2	<i>Black mass de type NMC</i>	60
1.3	<i>Black mass de type LFP/NMC</i>	64
2	LIXIVIATION D'UN MELANGE DE <i>BLACK MASS</i> PAR L'ACIDE SULFURIQUE.....	65
2.1	<i>Matériels et méthodes</i>	66
2.1.1	Matériaux et méthodes de caractérisation	66
2.1.2	Expérimentations de lixiviation	69
2.1.3	Analyses statistiques	70
2.2	<i>Détermination des régions en défaut et en excès d'acide</i>	72
2.3	<i>Résultats des lixiviation en excès d'acide</i>	74
2.3.1	Influence de la proportion de LFP	74
2.3.2	Plan d'expériences des lixiviations en excès d'acide	75
2.3.3	Influence de l'ensemble des paramètres : application du plan d'expériences.....	77
2.4	<i>Lixiviation en défaut d'acide</i>	83
2.4.1	Influence de la proportion de LFP	83
2.4.2	Méthodologie.....	84
2.4.3	Influence des autres paramètres.....	86
2.4.4	Réintroduction du résidu lors de la lixiviation en défaut d'acide : une stratégie pour augmenter les rendements de dissolution	87
2.5	<i>Schéma de procédé pour l'opération de lixiviation</i>	91
3	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	93
3.1	<i>Matériels et méthode</i>	94
3.2	<i>Extraction du Mn et Co</i>	95
4	CONCLUSION.....	100

CHAPITRE 3 : PHYSICOCHIMIE DE LA LIXIVIATION DES MELANGES LFP/NMC

..... 102

1	CHIMIE DU NICKEL, MANGANESE, COBALT, LITHIUM, FER, CUIVRE ET ALUMINIUM EN MILIEU NON-COMPLEXANT, SULFATE ET PHOSPHATE	102
1.1	<i>Nickel</i>	102
1.1.1	Diagramme de Pourbaix du nickel.....	102
1.1.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	103
1.2	<i>Manganèse</i>	106
1.2.1	Diagramme de Pourbaix du manganèse.....	106
1.2.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	107
1.3	<i>Cobalt</i>	109
1.3.1	Diagramme de Pourbaix du cobalt	109
1.3.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	110
1.4	<i>Lithium</i>	112
1.4.1	Diagramme de Pourbaix du lithium.....	112
1.4.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	113
1.5	<i>Fer</i>	114
1.5.1	Diagramme de Pourbaix du fer	114
1.5.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	115
1.6	<i>Cuivre</i>	117
1.6.1	Diagramme de Pourbaix du cuivre	117
1.6.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	118
1.7	<i>Aluminium</i>	120
1.7.1	Diagramme de Pourbaix de l'aluminium	120
1.7.2	Interactions avec les ions sulfate et phosphate	121
1.8	<i>Conclusion</i>	123
2	CINETIQUE DE DISSOLUTION DES METAUX LORS DE LA LIXIVIATION EN DEFAUT D'ACIDE	124
2.1	<i>Méthodologie</i>	124
2.2	<i>Lixiviation de LFP pure en défaut d'acide</i>	126

2.3	<i>Lixiviation de NMC pure en défaut d'acide</i>	128
2.4	<i>Lixiviation d'un mélange LFP/NMC en défaut d'acide</i>	131
2.5	<i>Lixiviation de LFP/NMC/Al/Cu en défaut d'acide</i>	134
3	CONCLUSION.....	136

CHAPITRE 4 : RECUPERATION EN MILIEU AMMONIACALE DES METAUX CONTENUS DANS DES MELANGES LFP/NMC.....138

1	INTRODUCTION.....	138
2	LIXIVIATION D'UN MELANGE NMC/LFP EN MILIEU AMMONIACAL	140
2.1	<i>Étude préliminaire</i>	141
2.1.1	Cinétique de lixiviation	141
2.1.2	Influence de la concentration des réactifs	142
2.2	<i>Influence de la proportion de LFP</i>	146
2.3	<i>Réalisation d'un plan d'expériences</i>	147
3	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	154
3.1	<i>Matériels et méthode</i>	154
3.2	<i>Extraction du Mn, Ni et Cu</i>	154
3.3	<i>Extraction du Li</i>	157
4	CONCLUSION.....	158

CONCLUSION GENERALE160

PERSPECTIVES163

ANNEXES.....165

RÉFÉRENCES175

Table des figures

Figure 1 - Cycle de vie d'une batterie lithium-ion ¹	13
Figure 2 - Assemblage de cellules en série (à gauche) et en parallèle (à droite) au sein d'un module. 18	
Figure 3 - (a) Exemples de géométries de cellules de batteries lithium-ion ¹⁰ et (b) d'assemblages de batteries ¹¹	20
Figure 4 - Alessandro Volta et sa pile ¹²	21
Figure 5 - Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.....	24
Figure 6 - Vu de côté d'un séparateur PP/PE/PP (agrandissement de 3000x) ²³	26
Figure 7 - Insertion du Li dans l'électrode négative en graphite ³¹	26
Figure 8 - Caractéristiques des principales électrodes positives disponibles sur le marché des batteries lithium-ion (Densité énergétique, sécurité, cycles de vie, tension nominale, tension maximale de charge) ³⁴	27
Figure 9 - Quantité d'énergie contenue dans les batteries lithium-ion (en MWh) produites entre 2000 et 2030 par domaine d'application ⁶	29
Figure 10 - Volume de vente des appareils de la mobilité électrique en France entre 2017 et 2021 ⁴⁰	30
Figure 11 - Risques d'approvisionnement et risques économiques de différents matériaux selon l'Union européenne (les éléments entourés en vert sont ceux qui peuvent être présent dans une batterie lithium-ion) ⁴³	32
Figure 12 - Étapes mises en œuvre dans les procédés de recyclage d'une batterie lithium-ion par voie hydrométallurgique.....	33
Figure 13 - Schéma d'une ligne automatisée de démantèlement de batteries lithium-ion ⁶⁰	34
Figure 14 - Schéma d'un broyeur sous atmosphère inerte permettant la récupération de l'électrolyte ⁶⁵	35
Figure 15 - Séparateur magnétique à tambour en voie humide ⁷⁴	36
Figure 16 - Séparateur densimétrique centrifuge de type Falcon ⁷⁸	37
Figure 17 - Principe de l'extraction liquide-liquide ¹¹²	45
Figure 18 - Schéma d'un extracteur (a) à courants croisés et (b) à contre-courant ¹¹²	46
Figure 19 - Mélangeur-décanteur pour l'extraction liquide-liquide ¹¹³	46
Figure 20 - Colonne gravitaire à plateaux perforés pour l'extraction liquide-liquide ¹¹⁴	47
Figure 21 - Rendement d'extraction en fonction du pH lors de l'extraction de différents métaux par le Cyanex® 272 en milieu sulfaté ¹²⁵	50
Figure 22 - Classification de Windsor d'un mélange de deux liquides non-miscibles ¹³⁰	52
Figure 23 - Schéma d'un procédé de prétraitement de batteries lithium-ion utilisant la technologie LiCoO ₂ ⁵⁴	55
Figure 24 - Traitement hydrométallurgique d'une <i>black mass</i> de type LFP par l'acide sulfurique ¹³⁵ ... 60	
Figure 25 - Exemple de schéma de procédé hydrométallurgique pour le recyclage d'une <i>black mass</i> de type NMC en milieu sulfurique.....	64
Figure 26 - Schéma de traitement hydrométallurgique d'une solution issue d'une lixiviation d'un mélange de <i>black mass</i> LFP/NMC ¹⁴⁶	65
Figure 27 - Diffractogrammes de diffraction des rayons X (a) du matériau LFP et (b) du matériau NMC (les pics en rouge correspondent au pic de référence de la LFP et de la NMC issu de Crystallography Open Database rev.287088).....	67
Figure 28 - Images au microscope électronique à balayage du matériau de cathode (a) LFP et (b) NMC.....	68
Figure 29 - Agitateur thermostaté utilisé pour effectuer les expériences de lixiviation.	69

Figure 30 - Zones (rapport solide/liquide vs concentration d'acide sulfurique) pour lesquelles la lixiviation des mélanges LFP/NMC811 est en défaut (zone en-dessous des lignes) ou en excès (zone au-dessus des lignes) d'acide sulfurique.....	73
Figure 31 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li en fonction de la composition du mélange LFP/NMC/Cu/Al lixivié avec un excès d'acide..	75
Figure 32 - Effet de la concentration en H ₂ O ₂ sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn, (c) Co et (d) Li lors de la lixiviation en excès d'acide du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H ₂ SO ₄	77
Figure 33 - Influence de la concentration en H ₂ O ₂ et du rapport S/L sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn et (c) Co lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H ₂ SO ₄ en présence de H ₂ O ₂	82
Figure 34 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation en défaut pour différentes compositions du mélange de matériaux d'électrodes.	84
Figure 35 - Effet de la concentration en H ₂ O ₂ sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn, (c) Co et (d) Li lors de la lixiviation en défaut d'acide du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H ₂ SO ₄	85
Figure 36 - Schéma d'une lixiviation en défaut d'acide avec une réintroduction partielle de X % (m/m) du résidu.....	87
Figure 37 : Structure du (a) D2EHPA et b) Cyanex [®] 272.	93
Figure 38 : Mécanismes d'extraction d'un métal par un organophosphorés ¹⁶⁴	94
Figure 39 - Rendement d'extraction (%EM) en fonction du pH à l'équilibre pour le Ni, Mn, Co et Li contenus dans une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu.	95
Figure 40 - Schéma de procédé d'extraction par solvant pour l'extraction et la séparation du Mn et Co à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu.	97
Figure 41 - Schéma de procédé d'extraction par solvant optimisé pour l'extraction et la séparation du Mn et Co à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu.....	98
Figure 42 - Isothermes d'extraction et diagrammes de McCabe-Thiele obtenus avec (a) 0,48 mol.L ⁻¹ de D2EHPA pour l'extraction du Mn à pH 1,6, (b) 0,9 mol.L ⁻¹ de Cyanex [®] 272 pour l'extraction du Co à pH 3,9 et (c) 0,9 mol.L ⁻¹ de Cyanex [®] 272 pour l'extraction du Mn à pH 3,9 à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat.	99
Figure 43 - Schéma de procédé hydrométallurgique du recyclage de <i>black mass</i> issue d'un mélange de batteries LFP/NMC.	101
Figure 44 - Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système nickel-eau à 25 °C ¹⁶⁶	103
Figure 45 - Solubilité molaire du sulfate de nickel en fonction de la température ¹⁶⁷	104
Figure 46 - Solubilité molaire du sulfate de nickel (+II) en fonction de la concentration en ions sulfate ¹⁶⁷	104
Figure 47 – Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau-sulfate-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA	105
Figure 48 - Diagramme potentiel-pH du système Manganèse-eau à 25 °C ¹⁶⁶	107
Figure 49 - Solubilité molaire du sulfate de manganèse en fonction de la température ¹⁶⁷	107
Figure 50 - Solubilité molaire du sulfate de manganèse (+II) en fonction de la concentration en ions sulfate à différentes températures (25 °C, 45 °C et 60 °C) ¹⁶⁷	108

Figure 51 - Diagramme potentiel-pH du système manganèse-eau-sulfate-phosphate à 25°C calculé à l'aide de MEDUSA.....	109
Figure 52 - Diagramme potentiel-pH du système cobalt-eau à 25 °C ¹⁶⁶	110
Figure 53 - Diagramme potentiel-pH du système cobalt-eau-sulfate-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA.	111
Figure 54 - Diagramme potentiel-pH du système Lithium-eau à 25 °C ¹⁶⁶	112
Figure 55 - Diagramme de phase de Li ₂ SO ₄ .H ₂ O ¹⁸⁰	113
Figure 56 - Diagramme de solubilité de Li ₃ PO ₄ en fonction du pH à une température de 20 °C ¹⁸¹	113
Figure 57 - Diagramme potentiel-pH du système Lithium-eau-sulfate-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA.....	114
Figure 58 - Diagramme potentiel-pH du système Fer-eau à 25 °C ¹⁶⁶	115
Figure 59 - Effet de la température et de la concentration en acide sulfurique sur la solubilité du fer(II) en milieu sulfate ¹⁸²	116
Figure 60 - Diagramme de solubilité des phosphates de fer(II) et (III) en fonction du pH à 25 °C ¹⁸³ ..	116
Figure 61 - Diagramme potentiel-pH du système Fer-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA.	117
Figure 62 - Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau à 25 °C ¹⁶⁶	118
Figure 63 - Solubilité du sulfate de cuivre (+II) pentahydraté en pourcentage massique en fonction du pourcentage massique en H ₂ SO ₄ à différentes températures ¹⁸⁴	119
Figure 64 - Diagramme potentiel-pH du système Cu-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA.	120
Figure 65 - Diagramme potentiel-pH du système Aluminium-eau à 25 °C ¹⁶⁶	121
Figure 66 - Solubilité du sulfate d'aluminium en fonction de la concentration en H ₂ SO ₄ à différentes température ¹⁶⁷	122
Figure 67 - Diagramme potentiel-pH du système Aluminium-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA.	123
Figure 68 - Réacteur de lixiviation utilisé pour les essais de lixiviation, thermostaté à 30 °C par un bain d'huile de silicone.....	125
Figure 69 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation de LFP, (b) rendements de dissolution (%D) du Li, du Fe et du phosphore au cours de la lixiviation de LFP, (c) spéciation en solution du Li au cours de la lixiviation de LFP calculée par Phreeqc en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint.....	127
Figure 70 - Diffractogramme des Rayons X du résidu solide après lixiviation de LFP.....	128
Figure 71 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation de NMC, (b) rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation de NMC, (c) spéciation en solution du Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation de NMC calculée par Phreeqc.....	130
Figure 72 - Diffractogramme de diffraction des rayons X du résidu solide après la lixiviation de NMC.	131
Figure 73 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m), (b) rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co, Li, Fe et P au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m), spéciation en solution (c) du Ni, Mn, Co et Li et (d) du Fe au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m) calculée par Phreeqc.	133
Figure 74 - Diffractogramme des Rayons X du résidu solide après lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m)).	134
Figure 75 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), (b)	

rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co, Li, Fe, P, Cu et Al au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), spéciation en solution (c) du Ni, Mn, Co et Li et (d) du Fe, Cu et Al au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) calculée par Phreeqc.	135
Figure 76 - Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une particule de Fe sur lequel du Cu a cimenté provenant du résidu de lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2.	136
Figure 77 - Schéma de procédé en milieu ammoniacal pour le traitement d'une <i>black mass</i> de type NMC ¹⁹³	139
Figure 78 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m).	141
Figure 79 - Effet de la concentration en (NH ₄) ₂ SO ₃ sur les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation d'une <i>black mass</i> de type NMC après traitement thermique (étude de Chen et al., 2018 ¹⁹²).	142
Figure 80 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) en fonction de la concentration en NH ₃	143
Figure 81 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en fonction de la concentration en (NH ₄) ₂ SO ₄	144
Figure 82 - Diagramme potentiel-pH (a) du système Co-NH ₃ -eau à 25 °C et (b) du système Ni-NH ₃ -eau à 25 °C ¹⁹¹ d'après Meng et Han et al ¹⁹¹	145
Figure 83 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) en fonction de la concentration en Na ₂ SO ₃	146
Figure 84 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li en fonction de la composition du mélange LFP/NMC/Cu/Al lixivié en milieu ammoniacal.	147
Figure 85 - Influence de la concentration en NH ₃ , la concentration en (NH ₄) ₂ SO ₄ et la concentration en Na ₂ SO ₃ sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Co et (c) Li lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal.	152
Figure 86 - Influence de de la concentration en NH ₃ et de la concentration en Na ₂ SO ₃ sur les rendements de dissolution de Mn lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal.	153
Figure 87 - Méthode McCabe-Thiele appliquée à l'isotherme d'extraction à pH 10 du Ni obtenu en utilisant un solvant d'extraction constitué de 10 % (v/v) d'Acorga [®] M5640 dilué dans le kérosène (jus de lixiviation obtenu par dissolution d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m))).	156
Figure 88 - Méthode McCabe-Thiele appliquée à l'isotherme d'extraction à pH 10 du Li obtenu en utilisant un solvant d'extraction constitué de 20 % (v/v) de Cyanex [®] 936 dilué dans le kérosène.	157
Figure 89 - Schéma de procédé hydrométallurgique du recyclage de <i>black mass</i> issue d'un mélange de batteries LFP/NMC en milieu ammoniacal.	159

Liste des tableaux

Tableau 1 - Rendements de lixiviation par l'acide sulfurique de matériaux d'électrodes positives de type NMC111 et conditions expérimentales.....	41
Tableau 2 - Rendements de dissolution du Li contenu dans des électrodes positives de type LFP par l'acide sulfurique et conditions expérimentales.	41
Tableau 3 - Rendements de dissolution du NMC 532 par de l'acide citrique et de l'acide phosphorique et du NMC111 par l'acide malonique et formique.	43
Tableau 4 - Rendements de dissolution du LFP par des acides organiques et conditions expérimentales.	43
Tableau 5 - Exemples de diluants commerciaux ¹²⁹	51
Tableau 6 - Répartition granulométrique de la fraction non flottée.	53
Tableau 7 - Exemples de procédés hydrométallurgiques en milieu sulfuriques pour le traitement de <i>black masses</i> issues de batteries LFP.	59
Tableau 8 - Exemples de procédés hydrométallurgiques en milieu sulfuriques pour la séparation des métaux contenus dans une solution issue d'une lixiviation en milieu sulfurique d'une <i>black mass</i> issue de batteries NMC.	62
Tableau 9 - Compositions chimiques des matériaux LFP et NMC utilisés dans cette étude, rapport molaire par rapport au Li et distribution de la taille des particules (percentiles D10, D50 et D90 en μm).	66
Tableau 10 - Valeurs seuils de F issues de la table de Fisher-Snedecor pour différents degrés de liberté ($dl1=(\text{nombre de paramètres} - 1)$, $dl2=(\text{nombre de tests} - 1)$) et un niveau de signification $\alpha=0,05$..	71
Tableau 11 - Composition des mélanges LFP/NMC/Cu/Al pour les expériences visant à étudier l'influence de la proportion de LFP en % (m/m) sur les performances de la lixiviation.	74
Tableau 12 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co, Li et Fe lors de la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par de l'acide sulfurique en excès en considérant les paramètres du plan d'expériences.....	78
Tableau 13 - Valeurs de F-value et de p-value pour chaque paramètre, interactions entre paramètres et effet quadratiques pour la modélisation d'une lixiviation en excès d'acide.	80
Tableau 14 - Paramètres de l'équation (45) pour la dissolution de Ni, Mn et Co dans des conditions d'excès d'acide et indicateurs de qualité du modèle du plan d'expériences (F-value, p-value, R^2 , $Radj2$ et RMSE).	81
Tableau 15 - Comparaison des valeurs indiquées par le modèle avec celle obtenues expérimentales après 4 essais de lixiviation dans les conditions expérimentales optimisées par le plan d'expériences.	83
Tableau 16 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li contenu dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) lors des essais de lixiviation en défaut d'acide par 0,40, 0,41, 0,57, 0,74 et 0,75 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ pour respectivement 48,4, 50, 70, 90 et 91,6 g/L en présence de H ₂ O ₂ en fonction des paramètres expérimentaux du plan d'expériences.....	86
Tableau 17 - Paramètres du modèle empirique déduit du plan d'expériences pour la dissolution de Ni, Mn, Co et Li dans des conditions d'excès d'acide et indicateurs de la qualité du modèle (F-value, p-value, R^2 , $Radj2$ et RMSE).	87
Tableau 18 - Rapport S/L de la lixiviation et rendements de dissolution théoriques de Ni, Mn, Co et Li après réintroduction de différents pourcentages du résidu de lixiviation.	89
Tableau 19 - Rendements de dissolution théoriques des éléments Ni, Mn, Co et Li après réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation.	89

Tableau 20 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation en défaut d'acide de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), avec et sans réintroduction du résidu de lixiviation ainsi que les rendements théoriques avec 1 et 7 itérations calculés à partir du modèle.	90
Tableau 21 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co, Li, Fe, Al et Cu après lixiviation en excès d'acide et lixiviation en défaut d'acide sans réintroduction du résidu de lixiviation, ainsi qu'après lixiviation en défaut d'acide avec une réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation.....	92
Tableau 22 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li, ainsi que le nombre d'opérations unitaire et la consommation de réactifs en fonction du procédé de lixiviation : (1) Lixiviation en excès d'acide et élimination des impuretés ; (2) Lixiviation en défaut d'acide avec 60 % (m/m) de recirculation. ...	93
Tableau 23 - Concentrations en Ni, Mn, Co, Li et Cu avant et après l'extraction du Mn avec 0,48 mol.L ⁻¹ de D2EHPA dans le kérosène, ainsi qu'après le lavage avec une solution contenant 3 g.L ⁻¹ de Mn..	99
Tableau 24 - Degrés d'oxydation du nickel.	102
Tableau 25 - Degrés d'oxydation du Mn sous formes solides ou solubles dans l'eau.	106
Tableau 26 - Degrés d'oxydation du Co sous formes solide ou soluble dans l'eau.	110
Tableau 27 - Degrés d'oxydation du Li sous formes solides ou solubles dans l'eau.	112
Tableau 28 - Degrés d'oxydation du Fe sous formes solides ou solubles dans l'eau.....	115
Tableau 29 - Degrés d'oxydation du Cu sous formes solides ou solubles dans l'eau.	118
Tableau 30 - Degrés d'oxydation de l'Al sous formes solides ou solubles dans l'eau.....	121
Tableau 31 - Composition des mélanges LFP/NMC/Cu/Al pour les expériences visant à étudier l'influence de la proportion de LFP en % (m/m) sur les performances de la lixiviation.	146
Tableau 32 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co, Li et Fe lors de la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48.5/48.5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal en considérant les paramètres du plan d'expériences.	148
Tableau 33 - Valeurs de F-value et de p-value pour chaque paramètre et interactions entre les paramètres pour la modélisation d'une lixiviation en milieu ammoniacal.....	150
Tableau 34 - Paramètres de l'équation (55) pour la dissolution de Ni, Mn Co et Li lors d'une lixiviation en milieu ammoniacal et indicateurs de qualité du modèle du plan d'expériences (F-value, p-value, R ² , R _{adj} ² et RMSE).	151
Tableau 35 - Comparaison des rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li avec ceux déduits du modèle.....	153
Tableau 36 - Rendements d'extraction (%EM) en fonction de la concentration en Acorga [®] M5640 du le Ni, Mn et Cu contenus dans un jus de lixiviation produit par dissolution de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal; Rapport des volumes des phases : O/A=1).	155
Tableau 37 - Concentration en Ni, Mn et Cu dans solution de dés extraction en fonction de la concentration initiale en acide sulfurique dans la solution de dés extraction; O/A=1.....	156

Liste des abréviations

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfate d'ammonium
Al	Aluminium
CAM	Matériau Active de Cathode
pCAM	précurseur de Matériau Active de Cathode
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
D2HPA	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
DMF	DiMéthylFormamide
DRX	Diffraction des Rayons X
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
Fe	Fer
FePO_4	Phosphate de fer (+III)
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
LCO	Oxyde de Lithium-Cobalt
LFP	Lithium Fer Phosphate
Li	Lithium
Li_2CO_3	Carbonate de lithium
LMO	Oxyde de Lithium-Manganèse
LNO	Oxyde de Lithium-Nickel
LTO	Titanate de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
Mn	Manganèse
Na_2CO_3	Carbonate de sodium
Na_2SO_3	Sulfite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NCA	Nickel Cobalt Aluminium
NH_3	Ammoniaque
Ni	Nickel
NiCd	Nickel-Cadnium
NiMH	Nickel Métal Hydrure
NMC	Oxyde de Nickel Manganèse Cobalt lithié
NMP	N-Méthyl-2-Pyrrolidone
O/A	Rapport du volume de la phase organique sur le volume de la phase aqueuse
P	Phosphore
PE	PolyEthylène
PVDF	PolyFluorure De Vinylidène
PP	PolyPropylène
RMSE	Erreur quadratique moyenne
S/L	Solide/Liquide
Zn	Zinc

Introduction

Les batteries lithium-ion occupent aujourd'hui une place centrale dans notre quotidien, servant de pilier aux transitions écologique, énergétique et numérique. Elles ont révolutionné la mobilité des équipements électroniques portables et s'imposent comme une technologie incontournable pour le stockage électrochimique des énergies intermittentes (éolien, solaire) ainsi que pour l'autonomie des véhicules électriques. Cependant, cette transition vers l'électrique ne peut être viable qu'à condition de s'articuler avec les principes de l'économie circulaire (**Figure 1**).

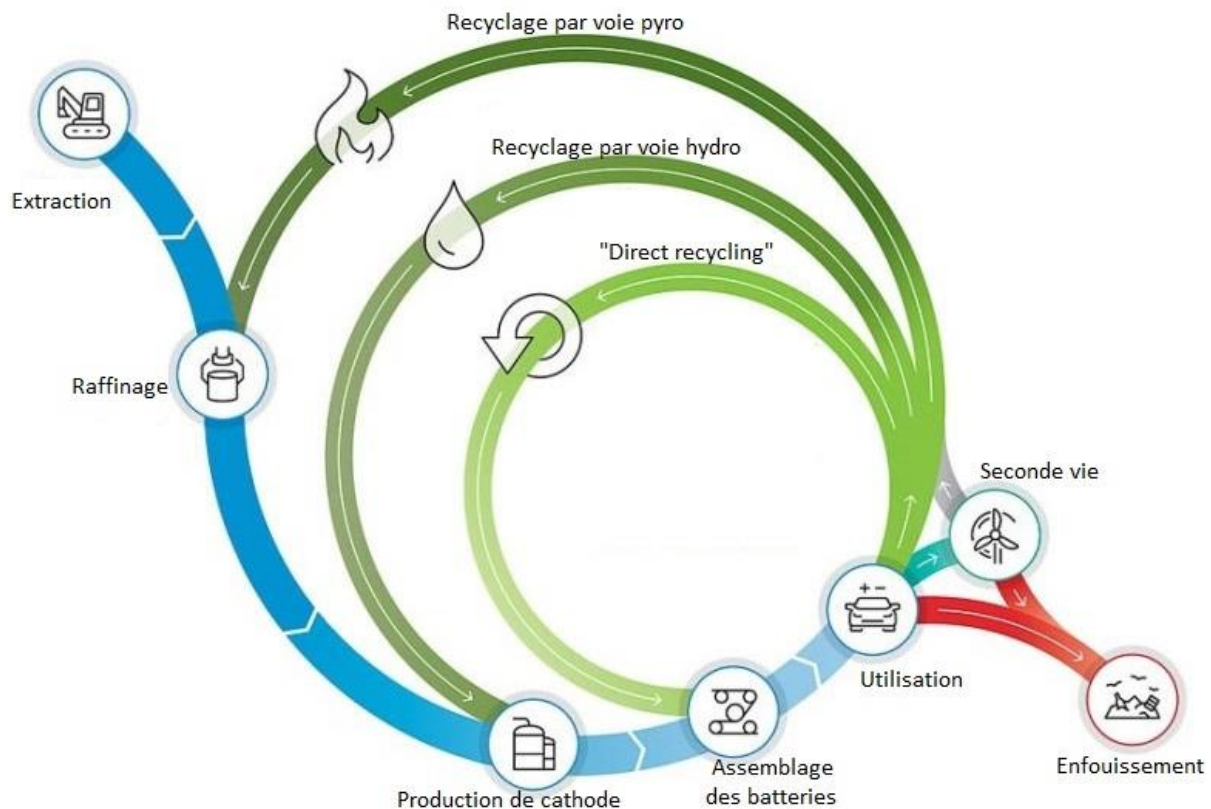


Figure 1 - Cycle de vie d'une batterie lithium-ion¹.

Les deux premières étapes du cycle de vie d'une batterie sont l'extraction et le raffinage des métaux, qui alimentent les producteurs de matériaux de cathode. Ces deux étapes énergivores, impactent fortement l'empreinte environnemental du cycle de vie de la batterie². À partir des sels métalliques issus de l'étape du raffinage, des matériaux de cathode sont synthétisés, puis assemblés pour produire des batteries dans des « giga-factories ». Après son utilisation, une batterie peut idéalement avoir une seconde vie. Elle peut être réutilisée dans des applications dont les spécificités techniques, telle que la puissance délivrée ou l'autonomie, sont moindres, on parlera alors de « downcycling ». Une batterie défectueuse peut aussi être réparée et réintroduite sur le marché. Une fois que les options de seconde vie ne sont plus applicables, la batterie peut être intégrée dans le circuit de recyclage. Parmi les méthodes de recyclage, le « direct recycling », qui a pour objectif de régénérer directement le matériau actif de la cathode, est

une technologie qui permettrait d'alimenter directement les Giga-factories avec une empreinte environnementale faible. Néanmoins, cette technologie est récente et n'a pas encore fait ses preuves à l'échelle industrielle. À l'inverse, la voie pyrométallurgique est robuste et déjà mise en œuvre depuis longtemps, cependant, elle est énergivore et n'est pas adaptée pour récupérer tous les éléments présents dans les batteries lithium-ion. La dernière voie, celle comprenant un procédé hydrométallurgique, est plus complexe mais offre la possibilité de récupérer tous les éléments d'intérêts. Elle conduit à la synthèse de différents sels métalliques qui peuvent ensuite être utilisés pour fabriquer de nouveaux matériaux de cathode. Cette voie est celle la plus couramment utilisée de nos jours.

Pour appuyer cette démarche, l'état français et l'Union européenne ont développé une série de mesures impactant les producteurs et les recycleurs. Les producteurs de batteries sont ainsi membres d'une filière à Responsabilité Élargie des Producteurs (REP) qui repose sur le concept de pollueur-payeur³. Elle leur impose une éco-participation qui sert à financer les opérations de prévention, la collecte et le recyclage des batteries. En plus de cela, il sera préconisé aussi d'afficher dès 2027, la teneur en nickel (Ni), cobalt (Co) et Lithium (Li) recyclés dans les batteries, et ensuite d'imposer, à partir de 2030, des proportions minimales de matériaux recyclés (4 % de Ni, 12 % de Co et 4 % de Li). En 2035, ces proportions seront augmentées à hauteur de 12 % de Ni, 20 % de Co et 10 % de Li⁴. Les recycleurs bénéficient d'un soutien économique de la part des éco-organismes et, en contrepartie, sont soumis à des exigences rigoureuses en matière de normes environnementales⁵.

Les procédés de recyclage actuels des batteries lithium-ion reposent majoritairement sur une combinaison d'opérations physiques, thermiques et chimiques. Un procédé classique commence par une étape de prétraitement comprenant une décharge totale suivi d'un broyage et de plusieurs opérations de séparations physiques permettant de récupérer le cuivre, l'aluminium, le plastique, le fer et les matériaux actifs des électrodes, le graphite pour l'anode et une poudre noire appelée "*black mass*" pour la cathode. La composition de cette *black mass* varie en fonction de la chimie des batteries traitées et de cette chimie dépendra toute la suite du procédé. Généralement, cette *black mass* subit ensuite un traitement hydrométallurgique, dont la première étape, la lixiviation, permet de dissoudre les éléments d'intérêt dans une solution aqueuse. Les métaux sont ensuite séparés et purifiés par extraction liquide-liquide. Le procédé hydrométallurgique va dépendre de la chimie du matériau de cathode de la batterie. Actuellement, les principales batteries disponibles sur le marché sont de type Lithium Fer Phosphate (LFP) et Oxyde de nickel manganèse cobalt lithié (NMC). Elles représentaient 75 % du marché en 2020 et pourraient atteindre 92 % de l'ensemble des batteries lithium-ion en 2030⁶.

Les différents procédés développés pour traiter les batteries LFP sont encore en cours d'optimisation et il n'y a pas actuellement de mise à l'échelle industrielle car la valeur intrinsèque de la batterie est faible et les procédés trop coûteux. Une solution prometteuse qui répond à cette problématique serait de diluer le flux de LFP dans celui de la NMC afin de profiter de la valeur de la NMC mais cela

nécessiterait d'avoir un procédé adapté à ce mélange de *black mass*. Les premières unités industrielles de recyclage des batteries NMC ont spécifiquement été conçues pour traiter des flux homogènes, notamment ceux issus des véhicules électriques. En effet, il est facile de tracer la provenance d'une batterie issue d'un véhicule électrique et ainsi d'identifier précisément sa composition. Cette approche n'est plus valable pour traiter un flux hétérogène. De plus, le flux de batteries provenant des appareils électroportatifs et de la mobilité électrique urbaine (vélos et trottinettes électriques) est aussi un flux contenant un mélange LFP/NMC dont la composition peut varier selon le lot, rendant leur traitement plus complexe. Enfin, récemment, des batteries NMC dopées avec du matériau LFP ont été développées afin d'obtenir des batteries performantes à moindre coût⁷. Cette nouvelle technologie crée de facto une *black mass* comprenant les deux chimies.

Dans ce contexte, la société Artemise a voulu, en collaboration avec l'Université de Lorraine et l'Université Technologique de Troyes, développer un procédé permettant de traiter un flux hétérogène de batteries. L'objectif de ce travail est donc de proposer et d'optimiser des procédés flexibles et robustes permettant de traiter un mélange de *black mass* ayant différents ratio LFP/NMC et d'identifier les verrous technologiques freinant le recyclage de ce flux hétérogène de batteries. En effet, les interactions entre les ions phosphates et les métaux de transitions présent (Ni, Mn et Co) sont peu documentées et la formation de phases solides phosphatées pourraient nuire à l'efficacité du procédé en diminuant les rendements de dissolution lors de l'étape de lixiviation. L'introduction d'une grande quantité de fer, issue du matériau LFP, est aussi un défi car sa présence peut grandement impacter les étapes de séparation et de purification des métaux d'intérêts.

Ce manuscrit a pour objectif d'étudier la lixiviation de ces mélanges qui est la première étape d'un procédé hydrométallurgique et d'y associer à chaque fois une étape d'extraction liquide-liquide afin de pouvoir proposer des procédés complets. Parmi les solutions existantes, la lixiviation avec de l'acide sulfurique présente d'excellents résultats pour un coût faible. Les procédés existants font état de deux voies, une lixiviation en excès d'acide qui présente l'avantage d'avoir de très bons rendements de dissolution et une lixiviation en défaut d'acide qui a pour but de dissoudre sélectivement les métaux d'intérêts. La lixiviation en voie ammoniacale, de par ses propriétés complexantes sélectives, présente aussi un profil intéressant pour traiter ce mélange de *black mass*. De plus, l'ammoniaque est un composé possédant une empreinte environnementale faible et peu onéreux.

Pour répondre à la problématique et aux objectifs d'Artemise, ce manuscrit a été structuré en quatre parties présentant les résultats des travaux effectués lors de cette thèse de doctorat.

La première partie de ce manuscrit fournit les informations nécessaires afin de comprendre le fonctionnement des batteries lithium-ion et les enjeux de leur recyclage. Cette partie détaille notamment le recyclage des matériaux actifs de cathode (*black mass*) et de l'anode (graphite).

La deuxième partie concerne l'élaboration d'un procédé basé sur une lixiviation en milieu sulfurique. Une comparaison sera effectuée entre deux voies

possibles pour l'étape de lixiviation, en prenant en compte les rendements de lixiviation mais aussi le traitement des impuretés. Les étapes de séparation et de purification des métaux par extraction liquide-liquide seront aussi explorées afin de pouvoir proposer un procédé complet.

La troisième partie du manuscrit a pour but d'apporter des éclaircissements sur les mécanismes ayant lieu lors de la lixiviation en défaut d'acide sulfurique. Pour ce faire, la cinétique de la réaction sera étudiée avec une attention particulière sur la spéciation des éléments en solution ainsi que sur les phases solides qui précipitent.

Enfin, la dernière partie de ce travail explore une tout autre voie : un procédé en voie ammoniacale. Une étude préliminaire sera effectuée sur la lixiviation de mélange de *black mass* en milieu ammoniacal. Par la suite, il sera proposé une étape de séparation des métaux par extraction liquide-liquide.

Chapitre 1 : État de l'art sur le recyclage des batteries lithium-ion issues de la mobilité électrique

1 Les batteries

La lutte contre le dérèglement climatique occupe désormais une place centrale dans les sphères politique, économique et industrielle. L'une des clés pour relever ce défi est la transition énergétique, qui implique un passage des énergies fossiles aux énergies renouvelables, ainsi qu'une réduction significative des émissions de gaz à effet de serre. Un des enjeux majeurs de cette transition réside dans le stockage de l'énergie, étant donné le caractère intermittent des sources renouvelables telles que l'éolien et le solaire. Le stockage électrochimique de l'énergie, notamment à l'aide des batteries lithium-ion, est actuellement privilégié pour pallier cette intermittence. Ces systèmes permettent de conserver l'électricité produite en surplus pour la restituer lors des pics de demande, contribuant ainsi à stabiliser le réseau électrique et à faciliter l'intégration des énergies renouvelables. Parallèlement, le développement de la mobilité électrique, en particulier des véhicules électriques, repose également sur des solutions de stockage performantes. Les avancées technologiques dans le domaine des batteries offrent désormais des capacités accrues et des temps de recharge réduits, rendant les véhicules électriques plus attractifs pour les consommateurs. De plus, des innovations, telles que la recharge bidirectionnelle, permettront aux véhicules de réinjecter de l'électricité dans le réseau, apportant une flexibilité supplémentaire au système énergétique. Ainsi, le stockage électrochimique de l'énergie joue un rôle crucial tant pour l'optimisation des sources d'énergie renouvelable que pour le déploiement de solutions de mobilité durable.

Un accumulateur désigne un dispositif permettant de transformer l'énergie libérée par une réaction chimique en courant électrique. Dans le cas d'une réaction irréversible, on parlera d'une pile ou d'un système primaire. Dans le cas où la réaction est réversible, une source externe peut être utilisée pour recharger le dispositif, et on parle alors d'un accumulateur ou d'un système secondaire. Une batterie est constituée de plusieurs accumulateurs, aussi appelés cellules, reliés entre eux afin de générer un courant électrique. Il existe une grande variété de batteries, notamment en raison de leurs nombreuses utilisations possibles. La technologie de batterie sera choisie pour une application donnée en fonction de son prix, de son impact environnemental, de sa durée de vie, de sa sûreté ou encore de ses performances énergétiques (tension délivrée, densité énergétique massique ou volumique, vitesse de charge, etc.).

1.1 Les différents assemblages de batteries

Selon l'usage demandé, une batterie sera composée d'une seule cellule comme dans le cas d'un défibrillateur, ou de plusieurs cellules reliées en série ou en parallèle pour former un module capable de fournir la tension et la puissance souhaitées. La **Figure 2** montre deux configurations possibles. La configuration en série permet de fournir une tension de 24 V et une capacité de 100 Ah en mettant en série des cellules de 12 V et de 100 Ah dans un module.

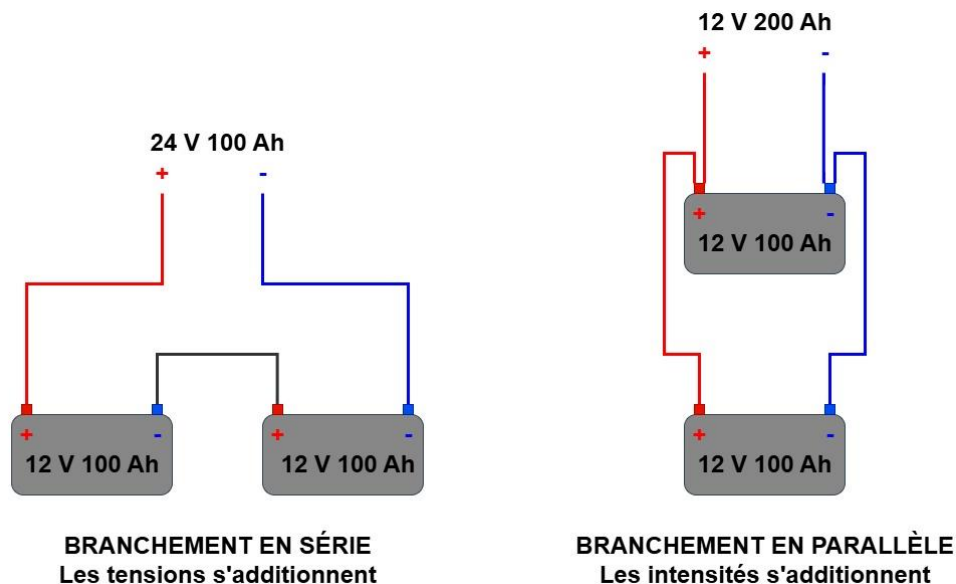


Figure 2 - Assemblage de cellules en série (à gauche) et en parallèle (à droite) au sein d'un module.

Dans la seconde configuration, le branchement de deux cellules de 12 V et 100 Ah en parallèle permet au module de fournir une tension de 12 V et une capacité deux fois supérieure à celle obtenue lorsque les cellules sont branchées en série. Dans les deux cas, les puissances sont identiques mais les capacités et les tensions sont différentes. Selon l'architecture choisie, on peut donc produire des modules dont les spécifications sont différentes.

Il existe sur le marché quatre formes de batteries lithium-ion que l'on peut voir dans la **Figure 3a** :

- Cellule cylindrique

Ce type de cellule est très répandu sur le marché. Son domaine d'applications est large avec notamment les outils portatifs, les vélos électriques et les appareils médicaux. Même si l'agencement des cellules cylindriques ne permet pas d'atteindre une compacité optimale, les modules contenant des cellules cylindriques permettent d'atteindre des densités d'énergie plus élevées que les assemblages comprenant des cellules prismatiques ou des cellules « pouch » (décrites ci-dessous). Il est aussi intéressant de noter que l'espace libre entre chaque cellule contribue à améliorer les transferts thermiques, et donc à réduire les risques d'échauffement de la batterie lorsque celle-ci est fortement sollicitée.

Grâce à leur taille réduite, elles conviennent aux applications portatives nécessitant une faible puissance.

- Cellule « pouch »

Cette géométrie de cellule est flexible, ce qui lui permet de supporter davantage de contraintes physiques que les autres types de cellule. Cependant, ces cellules sont moins résistantes aux chocs et au phénomène de gonflement qui peut se produire au cours du fonctionnement de la batterie, en particulier lorsque la batterie fonctionne en mode dégradé. Ce type de cellules équipe les drones ou certains téléphones portables.

- Cellule prismatique

Une cellule prismatique est une cellule à enveloppe rigide. Sa forme rectangulaire permet d'empiler efficacement plusieurs unités dans un module de batterie. Il existe deux types de cellules prismatiques : les feuilles d'électrodes à l'intérieur du boîtier (anode, séparateur, cathode) sont soit empilées, soit enroulées et aplaties. Les cellules prismatiques sont généralement beaucoup plus grandes que les cellules cylindriques et contiennent donc plus d'énergie par cellule. En conséquence, elles sont utilisées pour des applications demandant beaucoup d'énergie. Parce que les cellules prismatiques sont plus grandes que les cellules cylindriques, il en faut moins pour obtenir une capacité énergétique équivalente. Les cellules prismatiques peuvent stocker plus d'énergie que les cellules cylindriques mais elles apportent moins de puissance. Les cellules prismatiques ont rencontré un franc succès dans les batteries pour la téléphonie portable, et plus récemment pour les véhicules électriques. Les batteries constituées de cellules prismatiques ont l'inconvénient d'être plus sensibles à l'échauffement que celles constituées de cellules cylindriques pour une densité d'énergie équivalente. Pour réduire l'échauffement et éviter les risques d'emballement thermique, un isolant à base d'aérogel en silice est inséré entre les cellules⁸. Une étude a aussi montré qu'un renforcement des côtés et du dessous des batteries permettrait d'augmenter significativement la sécurité de la batterie⁹.

- Piles boutons

Les piles boutons lithium-ion rechargeables ou Li métal non rechargeables sont utilisées dans des applications nécessitant des systèmes de petite taille comme le domaine médical (pacemaker), l'informatique (pile pour les cartes mères), les pointeurs laser ou les clés de voiture. Elles ont une forte résistance interne et leur usage est donc généralement limité aux systèmes ne nécessitant pas de charge rapide et/ou ayant une faible puissance.

La **Figure 3b** montre les assemblages de batteries possibles selon la géométrie de la cellule. Cela met en évidence la flexibilité de la technologie des batteries lithium-ion.

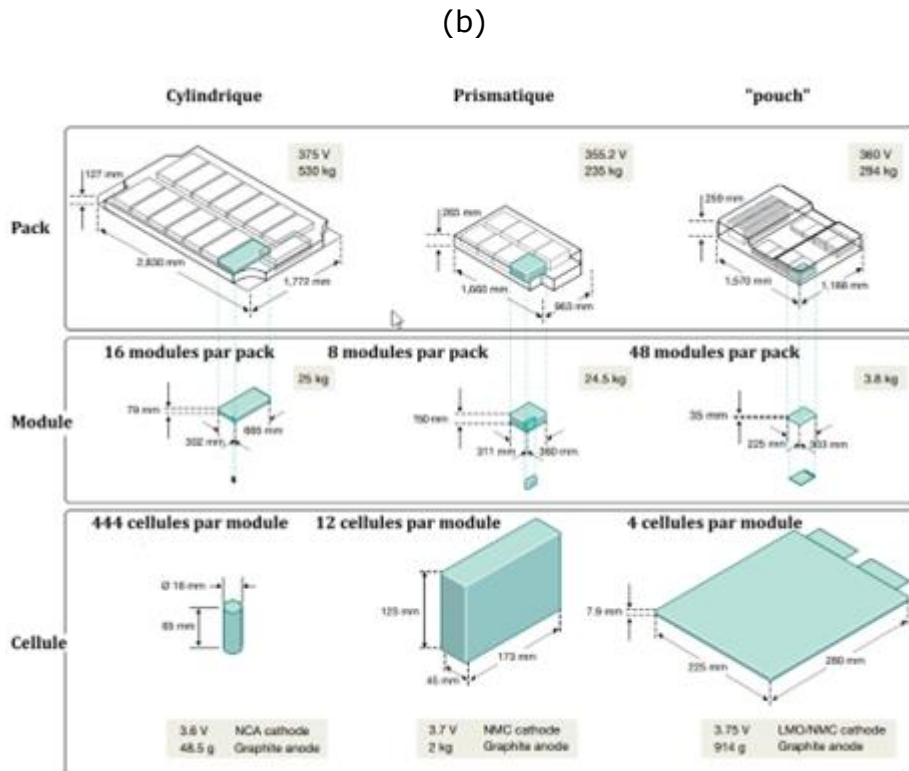
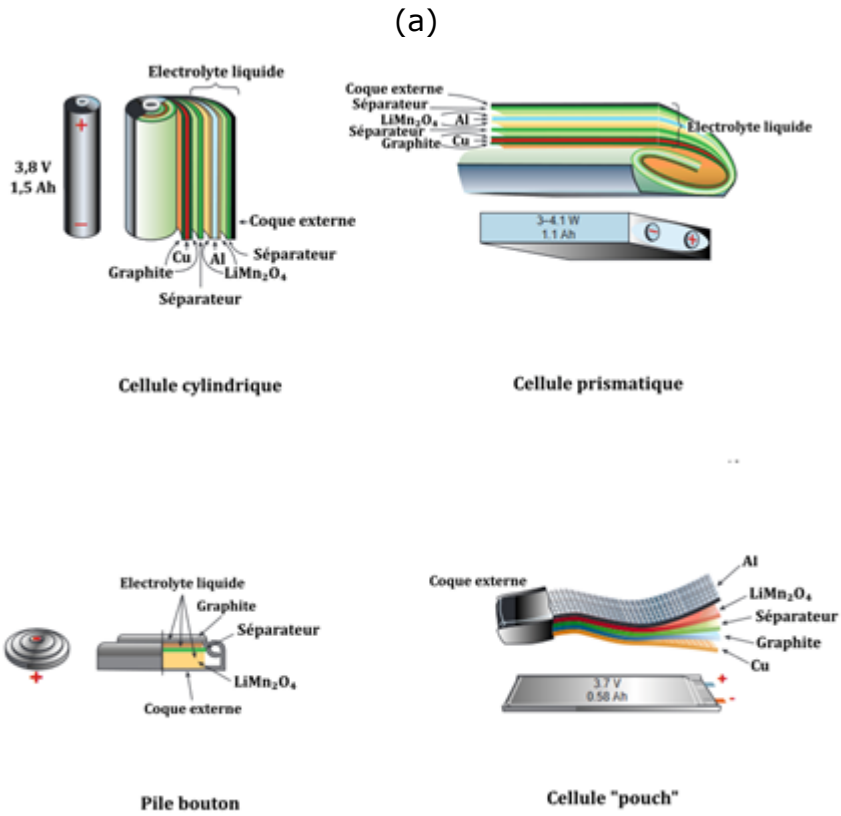


Figure 3 - (a) Exemples de géométries de cellules de batteries lithium-ion¹⁰ et (b) d'assemblages de batteries¹¹.

1.2 Les différentes chimies des batteries

En 1800, Alessandro Volta pose les bases scientifiques de la génération d'énergie par voie électrochimique. Dans son article, il étudie la production d'électricité aux bornes d'un empilement de zinc (Zn) et de cuivre (Cu) dans de la saumure. Il s'agit de la pile Volta présentée dans la **Figure 4**.



Figure 4 - Alessandro Volta et sa pile¹².

John Frederic Daniell améliore en 1836 cette pile afin qu'elle puisse délivrer une tension constante au cours de son utilisation, et qu'elle puisse ainsi être utilisée industriellement. Il fabrique une pile de 1,1 V à deux compartiments avec d'un côté l'électrode de Cu plongée dans une solution de sulfate de cuivre (+II) et de l'autre, l'électrode de Zn plongée dans de l'acide sulfurique. Suite à cette découverte, d'autres technologies, toujours utilisées actuellement pour la plupart, ont vu le jour dans les années qui ont suivi. Les paragraphes qui suivent décrivent succinctement ces technologies.

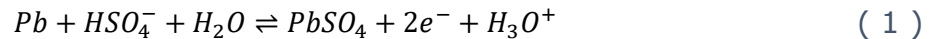
1.2.1 Les batteries au Plomb

En 1859, Gaston Planté développe le premier accumulateur électrique rechargeable, initialement composé de deux électrodes de plomb (Pb) plongées dans de l'acide sulfurique et séparées par une toile de lin. Celui-ci délivre une tension (aussi appelée force électromotrice, fem) d'environ 2V.

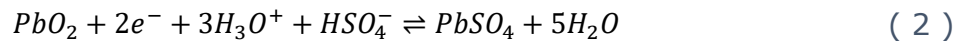
Par la suite, cette batterie a été sans cesse améliorée, notamment en remplaçant l'électrode positive au Pb par de l'oxyde de plomb PbO_2 . Dans un premier temps, ces accumulateurs ont permis l'émergence des premières voitures électriques qui représentaient 38 % du marché automobile américain en 1900. Cependant, les voitures thermiques ont connu une évolution fulgurante au point de supplanter presque complètement la voiture électrique durant un siècle. Les accumulateurs au Pb sont toujours largement utilisés de nos jours pour démarrer les voitures thermiques puisqu'ils équipent la quasi-totalité des voitures thermiques. Ils sont bon marché et utilisent des matériaux non critiques mais leurs performances énergétiques restent trop faibles pour envisager leur utilisation dans les véhicules électriques actuels (la densité d'énergie est seulement de 35 Wh.kg^{-1}) du fait de la masse volumique élevée du Pb. Elles sont recyclées à 95 % mais les batteries qui ne sont pas recyclées peuvent avoir un impact environnemental très important dû à la forte toxicité du Pb.

Dans la gamme de concentration d'acide utilisée, les ions prédominants dans l'électrolyte sont H_3O^+ et HSO_4^- . Dans ces conditions, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

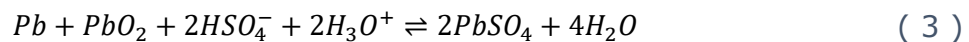
À l'électrode négative :



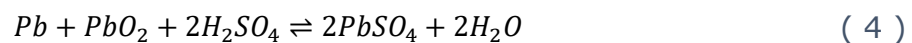
À l'électrode positive :



Soit une réaction globale :



Que l'on peut simplifier en :



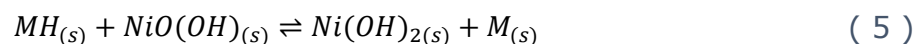
Lors d'une décharge complète ou après un grand nombre de cycles de charge/décharge, une certaine quantité de sulfate de plomb peut s'accumuler à l'électrode négative réduisant ainsi sa durée de vie.

1.2.2 Les batteries au nickel

Les batteries au Ni sont apparues à la fin du 19^{ème} siècle. Elles sont plus performantes et leur tension est plus stable au cours du fonctionnement que celle des batteries au Pb. Il existe deux types de batteries au Ni qui ont été utilisées : les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) et les batteries nickel-métal hydrure (NiMH). Les premières batteries au Ni étaient celles utilisant la chimie Ni-Cd. Cependant, la toxicité élevée de ces batteries a conduit à leur interdiction.

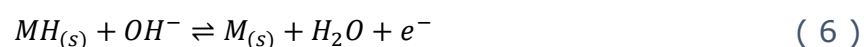
En 1967, à Genève, un nouveau type de batteries basé sur le Ni voit le jour. Il se compose d'une électrode positive en hydroxyde de Ni et d'une électrode négative composée d'un alliage d'hydrure métallique à base de titane (Ti), Ni et d'au moins un autre élément parmi l'aluminium (Al), l'argent (Ag), le Cu, le palladium (Pd), le platine (Pt), le vanadium (V) et le Zn.

Le fonctionnement des accumulateurs NiMH repose sur l'équilibre suivant :

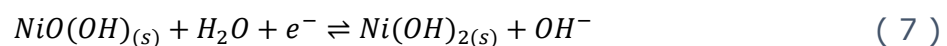


Plus en détails, les réactions chimiques ayant lieu aux électrodes sont :

- À l'électrode négative :



- À l'électrode positive :



Ces électrodes n'ont cessé d'évoluer ; actuellement, elles peuvent atteindre une densité énergétique proche de 100 Wh.kg^{-1} . Des études sont menées pour améliorer leurs capacités à basse température en ajoutant des inclusions de Ni dans l'électrode en métal hydrure, ou pour améliorer leur fonctionnement à haute température en ajoutant des inclusions de Co contenant du calcium et du magnésium¹³.

1.2.3 Les batteries lithium-ion

Le prix Nobel de chimie 2019 a été décerné à Stanley Whittingham, John B. Goodenough et Akira Yoshino pour le développement, entre 1970 et 1990, d'un nouveau type de batterie appelé « batteries lithium-ion ». Ces batteries sont plus légères et plus performantes que les autres batteries sur le marché en termes de tension, de densité d'énergie et de cyclabilité¹⁴.

Dès les années 1950, les scientifiques se sont intéressés aux métaux alcalins qui possèdent un fort pouvoir réducteur, comme c'est le cas du Li dont le potentiel redox par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) est de $-3,05 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Parmi ces métaux, le Li et le sodium ont l'avantage d'avoir leurs masses volumiques parmi les plus faibles des éléments alcalins. En particulier, le Li, dont la masse volumique est de $0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, permet de produire des batteries à forte densité d'énergie. La stabilité du Li métal dans des solvants organiques aprotiques dipolaires ouvre la voie aux premières batteries au Li métal¹⁵. Cependant, ces batteries au Li métal sont difficilement maîtrisables à cause de la formation de dendrites et d'une couche de passivation de mauvaise qualité sur le Li métallique¹⁶. Le Li métal sera donc utilisé uniquement dans les piles non rechargeables.

Après une trentaine d'années de développement, la première batterie lithium-ion a été mise sur le marché par Sony en 1991. Elle était constituée d'une électrode négative en carbone (coke de pétrole graphité), d'une électrode positive en oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) et d'un électrolyte imbibant un séparateur en polypropylène constitué d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants dipolaires aprotiques constitué de carbonate de propylène et de carbonate d'éthylène¹⁷.

Dans cette partie du manuscrit, nous allons nous attacher à décrire les différents constituants des batteries lithium-ion car le développement d'un procédé de recyclage nécessite de connaître parfaitement l'objet à recycler. Ces batteries fonctionnent grâce au déplacement des ions Li^+ comme illustré dans la **Figure 5** et sont principalement constituées des six éléments suivants qui seront décrits de façon plus détaillée dans les paragraphes qui suivent :

- Collecteur de courant de l'électrode négative : feuille de Cu de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur
- Électrode négative : graphite
- Électrolyte : mélange de carbonates d'alkyle généralement dans lequel est dissous un sel de Li (généralement LiPF_6)

- Séparateur : films fins de polyéthylène (PE), polypropylène (PP) ou d'une juxtaposition de films de ces deux polymères
- Collecteur de courant de l'électrode positive : feuille d'Al de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur
- Électrode positive : LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), LiNiCoAlO_2 (NCA), LiFePO_4 (LFP) et $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) où x et y varient selon la technologie d'électrode positive (NMC811, NMC622, NMC532, NMC442, NMC111)

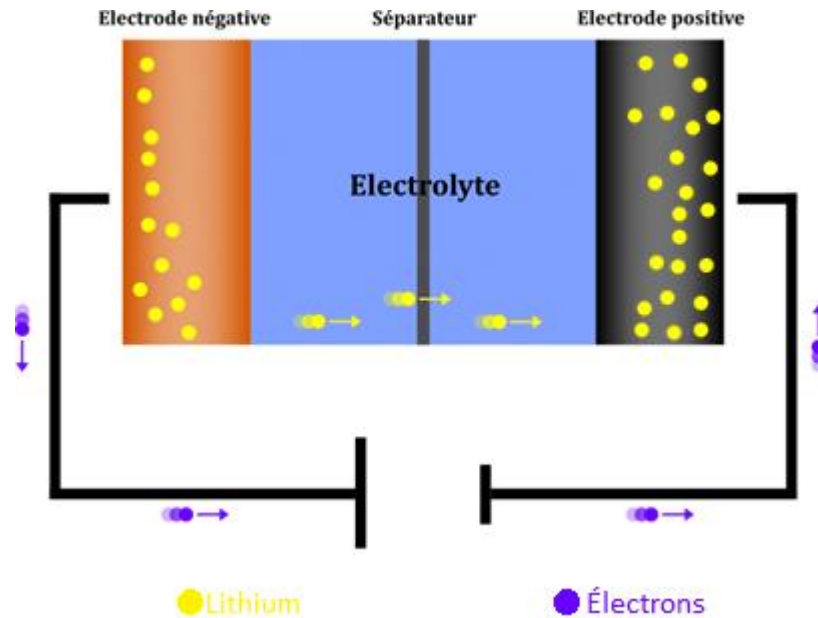


Figure 5 - Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

1.2.3.1 L'électrolyte et le séparateur

L'électrolyte permet d'assurer que la quantité d'ion Li^+ dans la cellule électrochimique est suffisante pour assurer les réactions électrochimiques au sein des matériaux d'électrodes. Les phénomènes de transport au sein de l'électrolyte doivent permettre de réduire la résistance interne de la batterie. L'électrolyte doit satisfaire le cahier des charges suivant¹⁸ :

- Faible viscosité pour faciliter le transport des ions Li^+ .
- Conductivité ionique élevée.
- Solubilisation élevée des sels de Li pour que leur concentration soit d'1 mol.L⁻¹.
- Formation d'une couche de passivation dont la qualité permet d'éviter l'exfoliation de l'électrode si elle est en graphite (90 % des batteries).
- Faible température de cristallisation et température d'ébullition élevée pour que l'électrolyte soit liquide sur une large gamme de température.

Aucun électrolyte constitué d'un seul solvant ne peut satisfaire l'ensemble de ces critères. Il est donc nécessaire de formuler un électrolyte en mélangeant deux ou trois solvants et un sel de Li. Généralement, l'électrolyte est constitué d'un mélange de solvants organiques dipolaires aprotiques tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, ou le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène. Un sel de Li est ajouté à ce solvant à une concentration généralement

proche de 1 mol.L⁻¹ de façon à avoir suffisamment de Li dans l'électrolyte et une conductivité ionique la plus élevée possible. En complément de ces deux principaux constituants, des additifs peuvent s'ajouter à la formulation pour améliorer certaines propriétés telles que la résistance à la corrosion, la qualité de la couche de passivation sur le graphite¹⁹ ou encore la stabilité thermique²⁰.

Des recherches sont actuellement menées pour remplacer les électrolytes liquides par des électrolytes solides aussi performants, présentant moins de risques d'inflammabilité et évitant toute fuite d'électrolyte dangereux en cas d'accident. De plus, le risque de court-circuit lors d'un choc est aussi réduit. Le défaut majeur de ces électrolytes est qu'ils présentent une conductivité ionique faible à température ambiante par rapport aux électrolytes liquides. Des électrolytes dits « grenats » pourraient être une voie intéressante, car ils permettent d'atteindre une meilleure conductivité²¹. Nous sommes encore au début du développement des électrolytes solides et de nombreuses applications sont envisagées telles que les batteries souples²², un électrolyte solide thermosensible dont la conductivité va décroître à haute température ralentissant ainsi un possible emballement thermique²³ ou un électrolyte solide auto-réparant pouvant se régénérer en cas de dégradation²⁴.

Le séparateur permet d'isoler physiquement l'électrode négative de l'électrode positive pour empêcher un court-circuit tout en conservant une conductivité ionique suffisante au fonctionnement de l'accumulateur. Il doit être stable vis-à-vis de l'électrolyte et des électrodes, être inerte chimiquement et électrochimiquement et avoir une bonne tenue mécanique pour notamment éviter que d'éventuelles dendrites le traversent et conduisent à un court-circuit²⁵.

Communément, il s'agit de fines couches de polymères (polyéthylène ou polypropylène)²⁶. La demande croissante pour des batteries plus sûres favorise l'émergence de nouveaux types de séparateurs. Ces nouveaux développements consistent notamment à identifier de nouveaux séparateurs plus performants²⁷. L'utilisation d'un séparateur constitué de trois types de polymères est également une méthode efficace pour prévenir l'emballement thermique. Il peut s'agir par exemple d'un séparateur PP/PE/PP (**Figure 6**). Dans ce cas, le polyéthylène fond à 130 °C et obstrue les pores du polypropylène. Toutefois, cette solution s'avère souvent insuffisante, car le polypropylène possède une température de fusion de 160 °C et des températures supérieures peuvent être atteintes. Pour pallier ce problème, on pourra privilégier une couche centrale en silice (SiO₂) (température de fusion de 1600 °C) ou en alumine (Al₂O₃) (température de fusion de 2050 °C) qui en plus d'accroître la stabilité thermique, améliore l'affinité entre la membrane et l'électrolyte²⁸.

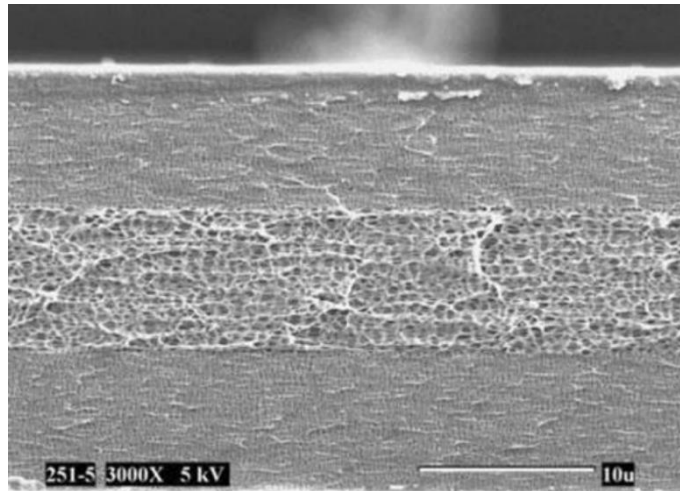


Figure 6 - Vu de côté d'un séparateur PP/PE/PP (agrandissement de 3000x)²³.

1.2.3.2 L'électrode négative

Dès 1975, le graphite est envisagé comme matériau d'électrode négative, puisqu'il peut subir des réactions d'insertion et de désinsertion du Li de façon réversible entre les feuillets de graphite au cours de la charge et de la décharge^{29,30}, comme le montre la **Figure 7** qui suit :

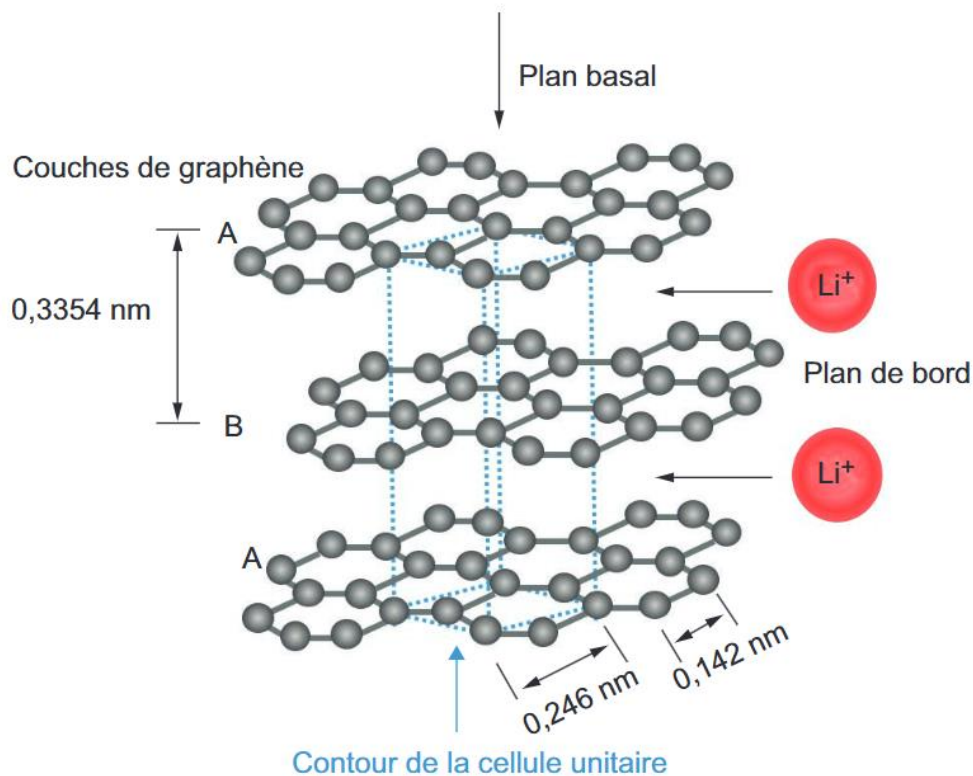


Figure 7 - Insertion du Li dans l'électrode négative en graphite³¹.

Le graphite s'est rapidement imposé comme le matériau d'électrode négative de référence pour les batteries lithium-ion. Cependant, les électrodes en titanate

de lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ noté LTO) sont des alternatives potentiellement intéressantes pour certaines applications³². En effet, l'électrode LTO présente un potentiel d'insertion et de désinsertion du Li de 1,55 V vs. Li^+/Li , supérieur au potentiel de réduction de l'électrolyte. Cela prévient une baisse de la cyclabilité de l'électrode et améliore la longévité de la batterie en réduisant la capacité irréversible du matériau, tout en évitant un vieillissement prématuré de l'électrode et la formation de dépôts de Li métallique à la surface du matériau³³.

1.2.3.3 L'électrode positive

De nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur le développement des électrodes positives des batteries lithium-ion afin d'augmenter leur capacité spécifique et leur tension de fonctionnement. La **Figure 8** compare les caractéristiques des principales électrodes positives disponibles sur le marché.

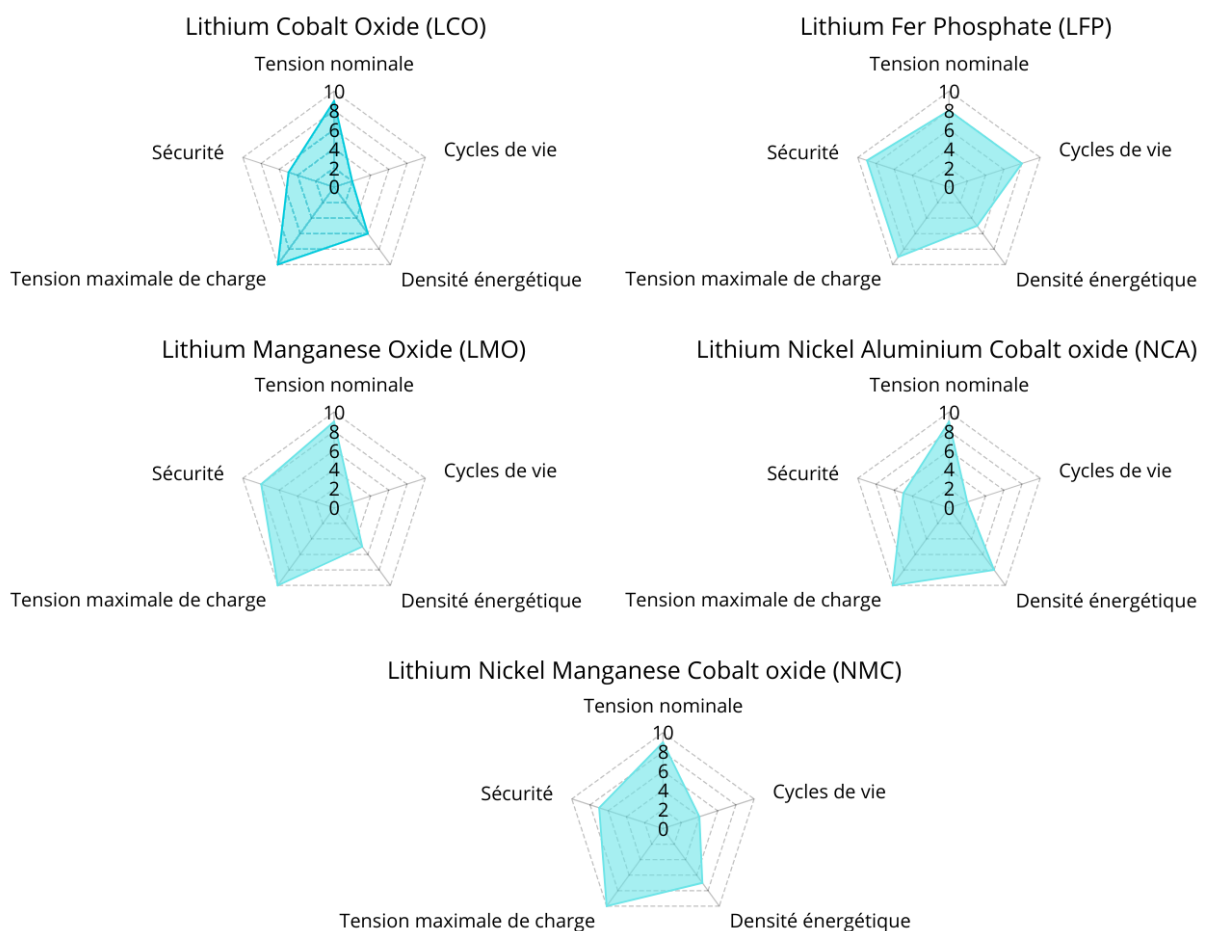


Figure 8 - Caractéristiques des principales électrodes positives disponibles sur le marché des batteries lithium-ion (Densité énergétique, sécurité, cycles de vie, tension nominale, tension maximale de charge)³⁴.

La première électrode positive utilisée dans les batteries lithium-ion est le LCO. Ce matériau d'électrode permet de fournir un courant stable à la décharge, et il se charge et se décharge de façon réversible. Cependant, la fabrication de cette électrode nécessite une quantité importante de Co, ce qui la rend coûteuse et soumise aux fluctuations du marché du Co. De plus, ces batteries possèdent une faible stabilité thermique sur le long terme, posant ainsi des problèmes de

sécurité³⁵. Les batteries à l'oxyde de lithium-nickel (LiNiO_2 noté LNO) sont moins chères, mais la cyclabilité de cette électrode est plus limitée que celle du LCO. Les électrodes positives LMO sont bon marché mais leur cyclabilité reste limitée par rapport aux autres électrodes³⁶.

Des électrodes positives alliant les différents avantages du Co, du Ni et du manganèse (Mn) ont vu le jour sous la forme d'oxyde de lithium-manganèse-cobalt (NMC). Le pourcentage de Ni détermine la puissance ainsi que la capacité spécifique de l'électrode positive mais réduit sa stabilité. Cette stabilité sera assurée par la présence de Mn tandis que le Co stabilisera la structure en couche et augmentera ainsi la puissance³⁷. Différentes stœchiométries sont utilisées à l'heure actuelle. Actuellement, les électrodes de type NMC les plus communes ont les stœchiométries suivantes : $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111), $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC442), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811). Dans le même temps, l'électrode $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) a été développée par Chen *et al.*³⁸, ces auteurs ont montré que si « y » est compris entre 0,05 et 0,1, alors la durée de vie de la batterie est améliorée par rapport à celle d'une batterie sans dopage à l'Al. L'électrode positive au phosphate de lithium-fer (LFP) présente une densité d'énergie plus faible mais elle peut supporter un plus grand nombre de cycles de charge/décharge. Cette électrode est intéressante car elle est peu coûteuse à produire mais son faible prix rend difficile le développement de procédés de recyclage économiquement viables. Cette électrode présente également une stabilité thermique élevée³⁹.

Sur le marché, les batteries à base de LCO sont obsolètes et quasiment plus utilisées. Celles qui contiennent une électrode LMO sont encore utilisées dans le domaine médical car elles sont sûres du fait de leur faible réactivité. Les batteries à base de LFP sont utilisées pour la mobilité électrique (automobiles, bus, vélo, etc.) ainsi que pour le stockage de l'énergie. Les batteries à base d'électrodes NCA sont principalement utilisées dans l'industrie automobile. Les batteries contenant des électrodes de type NMC ont un large domaine d'application notamment parce que les propriétés de la NMC peuvent varier selon la stœchiométrie du matériau d'électrode. On les retrouve entre autres dans les appareils électroniques, l'outillage portatif et la mobilité électrique.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser au recyclage des batteries issues de la mobilité urbaine. Il s'agit de trottinettes électriques et de vélos à assistance électrique (VAE). Dans le cas des vélos électriques, il s'agit de modules de cellules. Ces modules pèsent entre 2,5 et 4 kg, ont une tension comprise entre 24 et 48 V ainsi qu'une capacité comprise entre 8 et 20 Ah. Il y a deux chimies d'électrode positive différentes sur le marché : LFP et NMC. Cette dernière peut avoir une stœchiométrie qui varie d'un modèle à l'autre.

2 Procédés de recyclage des batteries lithium-ion

2.1 Contexte économique et environnemental

Le recyclage des batteries lithium-ion est appelé à se développer de plus en plus dans les années à venir. Tout d'abord, cette évolution s'explique par l'augmentation du nombre de batteries amenées à être produites. En effet, la quantité d'énergie contenue dans les batteries lithium-ion produites en 2030 sera probablement multipliée par 6 par rapport à 2020 (**Figure 9**). Il est important de noter que cette augmentation concerne principalement les batteries destinées aux véhicules électriques. Cela s'explique par une volonté d'évoluer vers des modes de transport moins impactant pour l'environnement. En France, entre 2017 et 2021, les ventes de vélos à assistance électrique ont progressé de 158 %, tandis que celles des trottinettes électriques ont augmenté de 800 % (**Figure 10**)⁴⁰. Cette progression est également observée à l'échelle européenne, avec une augmentation de 60 % des ventes de vélos électriques entre 2017 et 2019⁴¹.

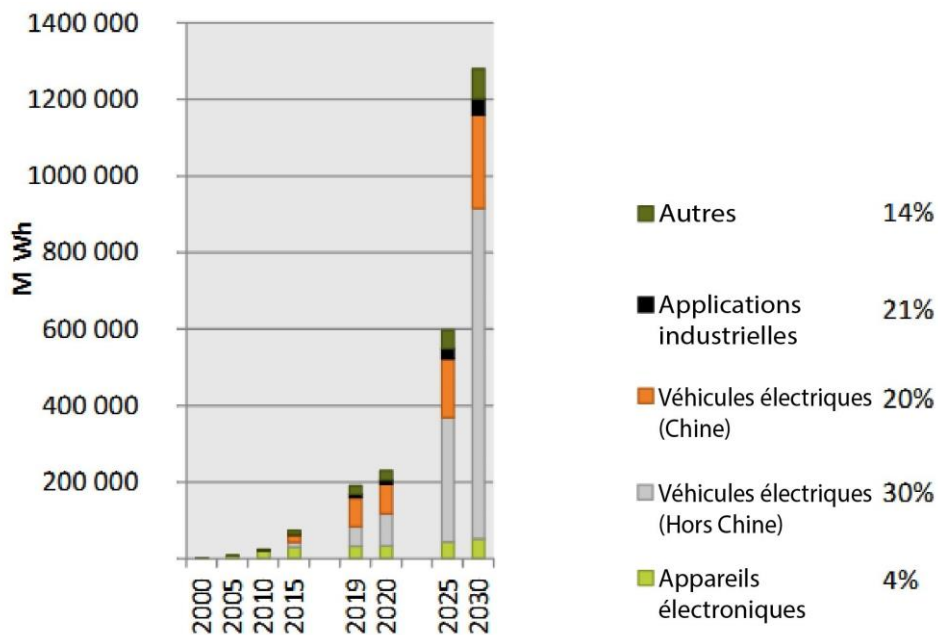


Figure 9 - Quantité d'énergie contenue dans les batteries lithium-ion (en MWh) produites entre 2000 et 2030 par domaine d'application⁶.

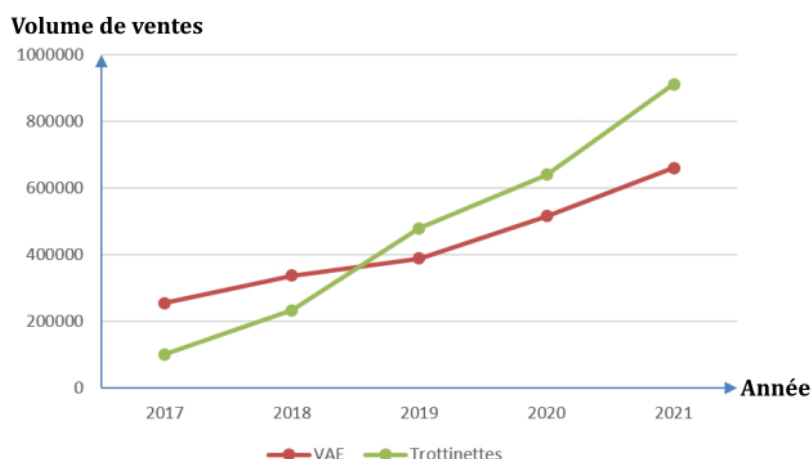


Figure 10 - Volume de vente des appareils de la mobilité électrique en France entre 2017 et 2021⁴⁰.

En plus de cela, il existe une volonté politique d'accélérer la transition énergétique. Le 9 juin 2022, le parlement européen a voté l'arrêt de la vente des voitures thermiques neuves à partir de 2035⁴². Les véhicules thermiques seront donc progressivement remplacés par des véhicules électriques. Ces derniers pourront s'appuyer sur différentes technologies de stockage de l'énergie, comme les piles à combustible ou encore les batteries lithium-ion, qui sont actuellement privilégiées.

Cette décision du Parlement européen devrait fortement contribuer à accroître le nombre de batteries produites par les Giga-factories en Europe dans les prochaines années. Cette augmentation aura deux impacts directs : (i) un nombre important de batteries lithium-ion usagées se retrouvera sur le marché du recyclage dans une quinzaine d'années, et (ii) la demande en matières premières nécessaires à la fabrication des batteries lithium-ion augmentera proportionnellement (Li, Co, Ni, Mn notamment).

Régulièrement, l'Union européenne met en avant une liste d'éléments dont l'approvisionnement et le prix pourraient connaître une évolution préoccupante dans les années à venir. La **Figure 11** montre que le Ni, le Co, le Mn, le Li, le phosphore (P), le graphite, le Cu et l'Al, qui sont des éléments clés contenus dans les batteries lithium-ion, font partie de la liste des matières premières critiques établie par l'Union européenne en 2023⁴³. Le Cu et l'Al, qui entrent dans la fabrication des collecteurs de courant, ainsi que le Ni et le Mn, utilisés pour produire les électrodes positives, présentent des risques économiques. La vulnérabilité économique du Li est moins préoccupante que celle des métaux précédemment cités, mais la demande croissante ces prochaines années pourrait changer la donne. D'ailleurs, les procédés de recyclage de demain devront être capables de récupérer le Li contenu dans les batteries usagées. Le Co demande une surveillance accrue car il présente un réel risque de rupture d'approvisionnement, et les fortes tensions sur son marché engendrent une importante volatilité des prix. Afin de réduire les risques associés au Co, il existe une réelle volonté de diminuer sa teneur dans les électrodes positives des batteries lithium-ion. Cela s'est traduit par la substitution des électrodes LCO par des électrodes NMC à faible

teneur en Co (NMC811) ou encore des électrodes sans Co comme les électrodes LFP.

Si le prix de certaines matières premières augmente, alors certains procédés de recyclage jusqu'à présent non utilisables car trop coûteux peuvent devenir économiquement viables. L'aspect politico-économique entre également en jeu car la France, et plus largement les pays européens, ne sont pas, pour la plupart, des pays miniers producteurs des métaux nécessaires à la fabrication des batteries lithium-ion. Le Li est extrait en Amérique du Sud ou en Australie, les concentrés de Co proviennent de République démocratique du Congo et le graphite de Chine, tandis que le Ni est extrait principalement en Indonésie et le Mn en Afrique du Sud. Bien que le recyclage des batteries lithium-ion ne pourra jamais satisfaire complètement la demande croissante, il peut contribuer à sécuriser une partie de la matière première nécessaire à la production des batteries sur le sol européen, et donc limiter la dépendance de l'Europe vis-à-vis d'autres pays.

Recycler doit aussi permettre de réduire l'impact des batteries lithium-ion sur l'environnement. À l'heure actuelle, le recyclage permet de réduire de 36,1 kg CO₂ eq./kWh (soit une réduction de 38 %) les émissions de CO₂ lors de la fabrication d'une batterie de véhicule électrique⁴⁴. Pour appuyer cette démarche, l'Union européenne souhaite améliorer la proportion de batteries recyclées. L'objectif est de collecter 79 % des batteries de la mobilité électrique urbaine mises sur le marché en 2029 et 85 % en 2032^{4,45}. De plus, elle préconise aussi d'afficher dès 2027 la teneur en Co, en Pb, en Li et en Ni recyclés des batteries industrielles et des batteries de véhicules électriques, et ensuite d'imposer, à partir de 2030, des proportions minimales de matériaux recyclés (12 % de Co, 85 % de Pb, 4 % de Li et 4 % de Ni). En 2035, ces proportions seront augmentées à hauteur de 20 % de Co, 10 % de Li et 12 % de Ni^{45,46}.



Figure 11 - Risques d'approvisionnement et risques économiques de différents matériaux selon l'Union européenne (les éléments entourés en vert sont ceux qui peuvent être présent dans une batterie lithium-ion)⁴³.

Le recyclage des batteries lithium-ion est donc une étape clé du développement de la transition énergétique et de la mobilité électrique. Ces procédés de recyclage reposent sur des opérations unitaires qui consistent à préparer la batterie en vue de son recyclage, à la démonter puis à concentrer le flux de matière à valoriser pour qu'elle puisse subir des procédés d'extraction métallurgique conduisant à la production de matières réutilisables dans de nouvelles batteries lithium-ion. La prochaine partie du manuscrit présente les différentes étapes à mettre en œuvre dans un procédé de recyclage.

Un procédé de recyclage peut être décomposé en différentes étapes, chacune nécessitant des compétences spécifiques et pouvant être optimisée selon le cahier des charges souhaité. Deux grandes voies sont possibles : celle reposant sur un procédé pyrométallurgique, comme le procédé Umicore⁴⁷, ou celle utilisant des procédés hydrométallurgiques, tels que le procédé Lithorec⁴⁸. Dans la suite de notre étude, nous nous concentrerons sur les procédés hydrométallurgiques. La **Figure 12** illustre les différentes étapes généralement mises en œuvre dans les procédés hydrométallurgiques classiques de recyclage des batteries lithium-ion.

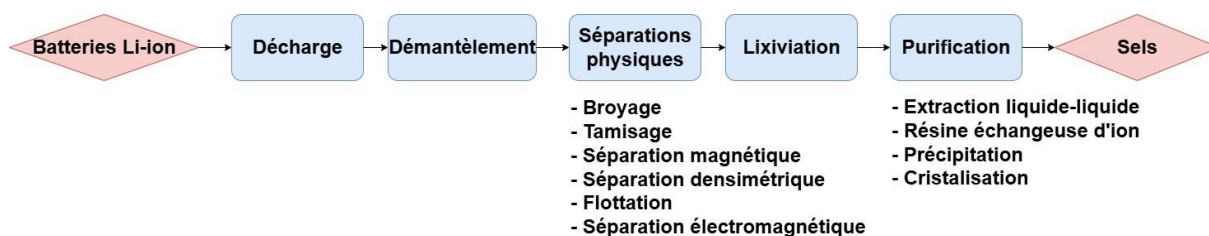


Figure 12 - Étapes mises en œuvre dans les procédés de recyclage d'une batterie lithium-ion par voie hydrométallurgique.

2.2 Prétraitement

Le prétraitement est l'ensemble des opérations qui précèdent les étapes hydrométallurgiques. Le but est de valoriser les éléments récupérables après le démantèlement, puis de concentrer les matériaux d'intérêt (Li, Ni, Co, Mn, graphite) sous forme de poudre fine (inférieure à 1 mm) appelée « *black mass* » et enfin de valoriser le Cu et l'Al des collecteurs de courant.

2.2.1 Décharge profonde

La décharge profonde est nécessaire afin de mettre en sécurité les batteries avant les étapes de démantèlement. Elle consiste à éliminer l'énergie stockée dans les batteries pour éviter tout risque d'électrocution des opérateurs et les risques de départ de feu pendant le stockage et au cours des opérations qui suivent⁴⁹⁻⁵⁴. La décharge profonde peut être réalisée à l'aide d'un banc de décharge ou en plongeant les batteries dans un bain salin contenant 10 % (m/m) de sulfate de sodium (NaSO₄) dans l'eau⁵⁵. Un bain de sulfate de manganèse (+II) (MnSO₄) peut également être utilisé afin de réduire la corrosion et ainsi éviter les éventuelles fuites durant la décharge⁵⁶. Une solution à 20 % (m/m) de chlorure de sodium (NaCl) avec de la limaille de fer permet également une décharge rapide, mais cette

méthode est responsable de dégagement de dichlore au cours de la décharge. La limaille de fer est ajoutée afin de protéger les électrodes de la corrosion.

L'étape de décharge profonde des batteries lithium-ion est assez lente et coûteuse, et n'est pas sans risque.

2.2.2 Démantèlement

Le démantèlement consiste à séparer les différents éléments de la batterie (coque en plastique, électronique, etc.)⁵⁷. Cette étape, initialement faite manuellement, peut être longue et coûteuse car elle nécessite du personnel. Des études ont été menées pour effectuer des démantèlements semi-automatiques avec un bras robotisé et des caméras assistées par un algorithme de type « machine learning »⁵⁸. Un démantèlement automatique a été mis au point sur certains types de batteries (**Figure 13**)^{59,60}. Ces démantèlements automatisés ne fonctionnent que si les batteries sont similaires, voire identiques. Cela peut donc fonctionner pour démanteler les batteries de véhicules électriques, mais semble difficile à mettre en œuvre pour le démantèlement des batteries usagées des appareils individuels de la mobilité électrique, stockées en vrac en attendant leur recyclage et dont les modèles sont variés.

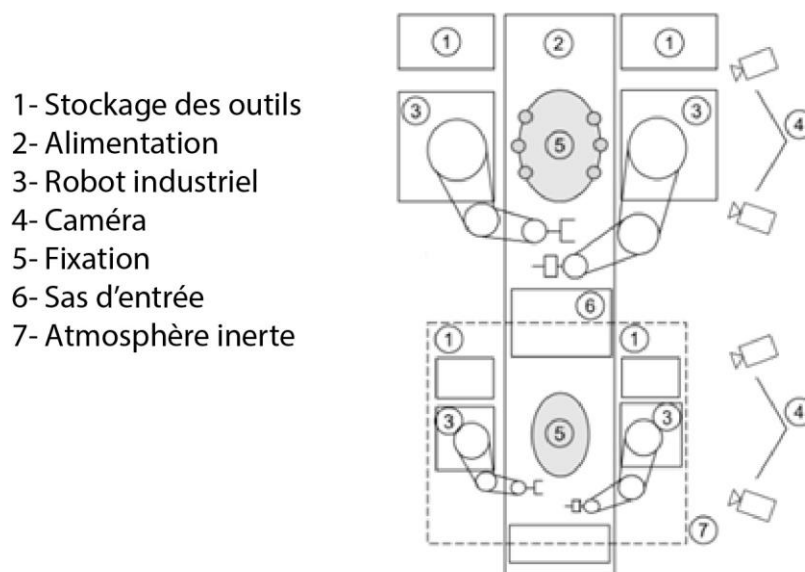


Figure 13 - Schéma d'une ligne automatisée de démantèlement de batteries lithium-ion⁶⁰.

Dans ce schéma, chaque unité est composée d'un bras robotique possédant un certain nombre d'outils nécessaires à sa tâche. Les caméras servent à identifier les caractéristiques de la batterie et ainsi à adapter les mouvements du bras. Le nombre de postes peut être adapté en fonction du nombre d'opérations nécessaires au démantèlement. Une chambre de captation des gaz peut être installée si un dégagement gazeux risque d'avoir lieu lors d'une de ces étapes.

Outre le gain de temps et de frais de fonctionnement, l'automatisation totale permet de réduire les risques encourus par les opérateurs en charge du

démantèlement. Il peut y avoir un risque de dégagement gazeux ainsi que d'explosion ou d'incendie si la décharge n'est pas effectuée correctement.

2.2.3 Séparation physique

- Broyage et tamisage

Le broyage permet de contrôler la taille des particules en la réduisant afin de faciliter les opérations qui suivent. Les collecteurs de courant ainsi que le séparateur auront une granulométrie supérieure à 0,1 mm alors que les particules de matériaux d'électrodes auront une taille inférieure⁶¹. Il existe de nombreuses méthodes pour effectuer ces broyages en fonction du type de batteries ainsi que du procédé envisagé par la suite. La décharge faite au début du procédé permet de réduire grandement les dépôts de feu, mais ceux-ci ne sont pas totalement éliminés du fait de la réactivité des matériaux présents. Les méthodes de broyage mises en œuvre ont donc aussi pour but de minimiser l'emballement thermique. Dans le procédé Batrec, les batteries sont envoyées dans un déchiqueteur qui est cloisonné dans une chambre contenant du CO₂⁶². Le procédé Recupyl, fonctionne aussi sous CO₂, mais contient deux étapes de broyage : d'abord un broyeur giratoire et ensuite un broyeur à impact⁶³. Pour le procédé Retrie, les batteries sont d'abord cryogénisées à -200 °C dans l'azote liquide avant d'être envoyées dans un déchiqueteur⁶⁴. On peut voir sur la **Figure 14** un exemple de broyage sous atmosphère inerte de diazote. Ici, les électrolytes sont volatilisés puis récupérés par un bain d'eau puis un bain contenant 50 % d'éthanol. Cette méthode permet de récupérer 99,3 % de l'électrolyte.

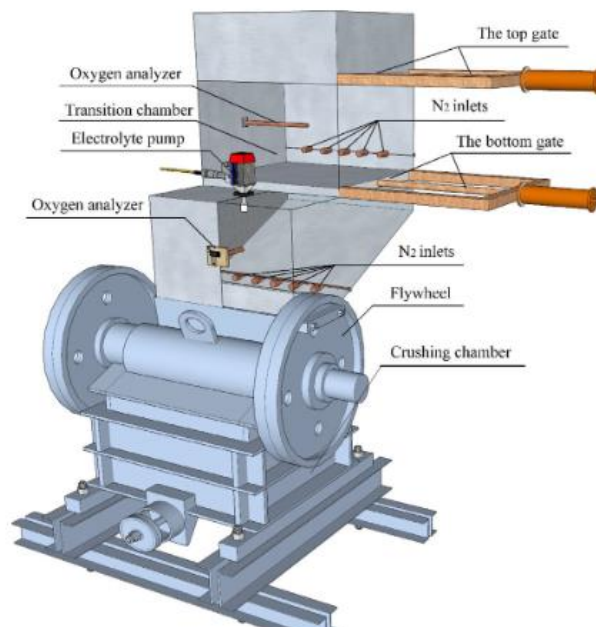


Figure 14 - Schéma d'un broyeur sous atmosphère inerte permettant la récupération de l'électrolyte⁶⁵.

Le tamisage permet d'effectuer une séparation grossière entre les constituants de la batterie selon leur granulométrie. Le Cu et l'Al des collecteurs de courant se retrouvent dans la fraction grossière, tandis que les matériaux d'électrodes sont concentrés dans la fraction fine. Le tamisage est effectué avec une taille de maille comprise entre 0,5 et 1 mm, selon le type de broyage et le type de batterie. Le but est de trouver un compromis optimal entre la teneur en métaux et le taux de récupération dans chaque fraction. Pour une batterie basée sur la technologie LCO, un tamisage à 0,5 mm permet d'obtenir un produit de granulométrie inférieure à 0,5 mm contenant environ 90 % de Co avec peu d'impuretés. Cependant, cette méthode entraîne une perte significative de matériau d'intérêt, car la fraction 0,5-1 mm contient encore 50 % de Co. Widijatmoko *et al.*⁶¹ ont montré qu'une fraction inférieure à 0,85 mm permet d'atteindre une teneur en métaux satisfaisante, mais le taux de récupération reste très faible (<50 %). Il serait donc préférable d'opter pour une fraction plus grossière, puis de réaliser des opérations de séparations complémentaires.

- Séparation magnétique

A ce stade du procédé, une partie du fer (Fe) contenu dans l'enveloppe de la batterie se trouve dans la fraction grossière et une autre dans la fraction fine. Il est donc nécessaire d'effectuer une séparation magnétique pour isoler ces particules de Fe (**Figure 15**)^{54,66-70}. Dans le cas des batteries LFP, on peut séparer les matériaux d'électrode négative et ceux de l'électrode positive grâce à une séparation magnétique à haute intensité⁷¹. Pour les batteries de type NMC, une méthode innovante combinant un bain à ultrason (20 min à 200 W) suivi d'une séparation magnétique permet d'éliminer le Fe, tout en récupérant 99,6 % du Co⁷². Li *et al.*⁷³ ont récupéré respectivement 95,7 %, 98,9 % et 91 % du Co, du Li et du graphite par séparation magnétique en voie humide, après un grillage des résidus issus de la production de batteries de type LCO.

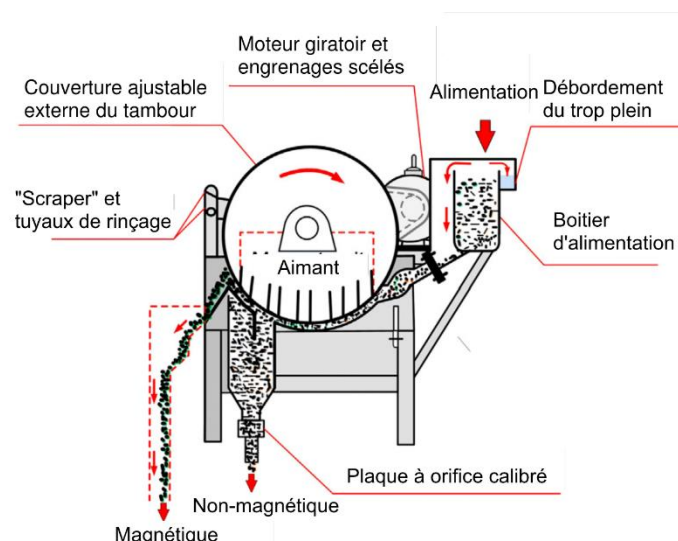


Figure 15 - Séparateur magnétique à tambour en voie humide⁷⁴.

- Séparation densimétrique

Une séparation par densité, par exemple en utilisant une table à secousse⁶⁹ ou un classificateur à air^{75,76}, permet de séparer les matériaux d'électrodes des plastiques et des matériaux des collecteurs de courant. Bertuol *et al.*⁷⁷ ont réussi à effectuer cette séparation sur des batteries contenant une électrode positive de type LCO par élutriation en voie gazeuse. Une nouvelle méthode de séparation par densité avec l'appareil Falcon (séparateur centrifuge) permet de séparer les matériaux d'anode et ceux d'une cathode de type NMC (**Figure 16**). Avec une rotation de 4800 tours/min et un rapport solide/liquide (S/L) de 50 g/L, un concentré avec 90 % de matériaux de NMC est obtenu. En mettant en œuvre un procédé incluant deux étapes de relavage et deux étapes d'épuisages, on obtient un concentré de NMC supérieur à 99 % et un concentré de graphite également supérieur à 99 %⁷⁸.

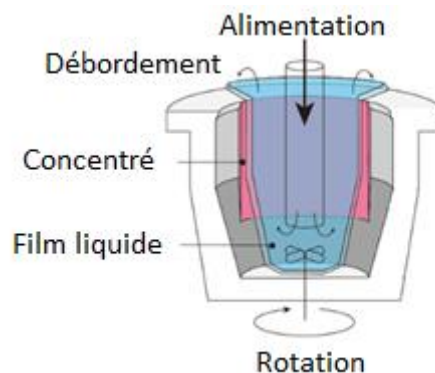


Figure 16 - Séparateur densimétrique centrifuge de type Falcon⁷⁸.

- Flottation

Une autre méthode pour séparer le graphite du matériau d'électrode positive est la flottation. La *black mass* est mise en pulpe à 20 % de solide, un collecteur est ajouté afin de s'adsorber sur la surface du graphite et ainsi exacerber son caractère hydrophobe. Des bulles d'air sont envoyées dans cette pulpe et collectent les particules de graphite rendu hydrophobe. Cela permet ainsi de récupérer un concentré de graphite dans la mousse au-dessus de la pulpe et un concentré de matériaux d'électrode positive dans la pulpe restante. Pour les batteries de type NMC, la récupération du graphite atteint 85% et la récupération du NMC dans le résidu de flottation (pulpe) atteint 80%⁷⁹.

Après cette dernière étape, le concentré de graphite produit peut être recyclé sous différentes forme, tandis que les matériaux d'électrode positive pourront subir un traitement hydrométallurgique visant à produire des sels métalliques.

2.2.4 Elimination du liant

Un liant polymère est utilisé, d'une part pendant la fabrication de la batterie afin de garantir son intégrité physique et, d'autre part, pour assurer la cohésion physique entre les grains de matériaux d'électrodes et entre l'électrode et le collecteur de courant. Les liants utilisés sont communément le polyfluorure de vinyldène (PVDF) ou de l'acétate de cellulose (pour l'électrode au graphite). Ces

liants doivent être éliminés le plus tôt possible dans le procédé et dans l'idéal avant l'étape de flottation. En effet, ces liants sont fortement hydrophobes et annulent donc les contrastes d'hydrophobicité de surface des particules nécessaire à la technique de flottation. Plusieurs techniques peuvent être employées pour réaliser l'élimination des liants. Un bain à ultrason dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou du diméthylformamide (DMF) peut être utilisé⁸⁰.

Le traitement thermique permet aussi d'éliminer les composés organiques tels que l'électrolyte ou le liant. Il peut s'agir d'un chauffage à 600 °C qui semble efficace pour effectuer cette élimination^{53,81,82}. Le procédé peut également mettre en œuvre plusieurs étapes afin d'effectuer une séparation entre l'électrode et le collecteur en chauffant entre 500 et 600 °C pendant 1 à 3 h, puis un tamisage suivi d'une calcination à 800-900 °C pendant 1 heure afin de brûler complètement la matière organique dont le graphite de l'électrode négative^{83,84}. Une autre approche est d'utiliser un autre liant comme le carboxyméthylcellulose qui est soluble dans l'eau et peut donc être facilement éliminé lors du processus de recyclage⁸⁵. Cependant, à ce jour, ce liant n'est pas compatible avec les électrodes positives.

Cette étape, par sa nature très diverse selon le choix de la méthode, peut donc être incluse à différents niveaux dans le procédé.

2.3 Transformation du graphite

Historiquement, le graphite a été largement négligé dans les procédés de recyclage des batteries, principalement en raison de sa faible valeur économique. Lors des étapes de traitement, il était souvent éliminé par combustion lors d'une pyrolyse préalable au traitement hydrométallurgique ou évacué en tant que déchet solide après l'étape de lixiviation⁸⁶. Cependant, sa récupération est essentielle pour réduire l'impact environnemental des batteries et renforcer la souveraineté de cette matière première critique. Des méthodes efficaces permettent désormais de récupérer le graphite. Parmi elles, la flottation avant l'étape de lixiviation, qui concentre le graphite dans la fraction flottée⁸⁷. Une fois récupéré, le graphite peut être utilisé dans diverses applications selon sa qualité. Un graphite de haute pureté peut servir de matériau d'anode pour de nouvelles batteries, tandis qu'un graphite de qualité inférieure peut être valorisé comme combustible.

Afin d'obtenir un graphite de haute qualité, l'une des stratégies consiste à récupérer le résidu de lixiviation, puis à le laver avec une solution acide. Cette méthode permet d'augmenter la teneur en carbone fixe du graphite, passant de 98,4 % à 99,96 % grâce à une lixiviation à l'acide sulfurique⁸⁸. D'autres acides, tels que l'acide chlorhydrique⁸⁹, l'acide borique⁹⁰, et l'acide phosphorique⁹¹, ont également été testés pour purifier le graphite usagé.

Une autre approche consiste à transformer ce graphite en oxyde de graphène. En effet, le graphite issu de la lixiviation peut être partiellement oxydé selon les conditions opératoires, notamment s'il s'agit d'une lixiviation réalisée en présence d'acide sulfurique et d'eau oxygénée. Dans cette perspective, un consortium dirigé

par Northvolt AB (Suède) a réussi à convertir le graphite issu des batteries en oxyde de graphène à une échelle de pilote industrielle.

Enfin, une autre solution envisageable consiste à transformer le graphite en graphène. Le graphène, considéré comme l'un des nanomatériaux les plus prometteurs, se distingue par la combinaison exceptionnelle de ses propriétés, ce qui en fait un matériau de haute valeur ajoutée comparée au graphite. Non seulement il est extrêmement fin, mais il est également doté d'une résistance remarquable. De plus, il possède une conductivité thermique extrêmement élevée⁹². Par ailleurs, grâce à la mobilité élevée de ses électrons à température ambiante, le graphène est un excellent conducteur d'électricité⁹³.

Les méthodes de production du graphène se divisent en deux grandes catégories : l'approche ascendante (*Bottom-up*) et l'approche descendante (*Top-down*). Les méthodes basées sur l'approche *Bottom-up*, telles que le dépôt chimique en phase vapeur et la croissance épitaxiale, permettent de synthétiser du graphène sur un substrat à l'aide d'un gaz contenant du carbone⁹⁴. En revanche, les techniques basées sur une approche *Top-down* utilisent des procédés physiques et/ou chimiques pour séparer les différentes couches de graphite et produire des feuilles de graphène. Cette approche englobe plusieurs techniques telles que l'exfoliation mécanique, la décharge à l'arc, l'oxydo-réduction de l'oxyde de graphène, l'exfoliation en phase liquide et la décompression de nanotubes de carbone⁹⁵. Une méthode de « Hummers » modifiée, qui oxyde le graphite puis réduit l'oxyde de graphène obtenu, a été employée afin de produire du graphène à partir de graphite issu de batteries lithium-ion⁹⁶.

2.4 Hydrométallurgie

La réglementation européenne et le principe de l'économie circulaire imposent de valoriser de plus en plus d'éléments des batteries lithium-ion^{45,46}. Il est ainsi prévu que les batteries produites contiennent un pourcentage de matière provenant de batteries recyclées, fixé par la réglementation¹⁷ : 12 % de Co, 4 % de Li, 4 % de Ni en 2030, puis 20 % de Co, 10 % de Li, et 12 % de Ni en 2035. De la même manière, la réglementation européenne prévoit de fixer le taux de recyclage à 65 % en 2025 puis 70 % en 2030, et que 90 % du Co, du Cu et du Ni ainsi que 35 % du Li soient récupérés des batteries usagées en 2025. En 2030, il est prévu que 95 % du Co, du Cu et du Ni, ainsi que 70 % du Li, soient récupérés des batteries lithium-ion. Seuls les procédés hydrométallurgiques, ou une combinaison de procédés thermiques et hydrométallurgiques, permettent d'extraire et de séparer ces éléments métalliques pour produire des sels de hautes puretés. Ainsi, les procédés hydrométallurgiques pour le recyclage des batteries lithium-ion sont au centre de nombreux développements. Ces procédés mettent en œuvre des opérations telles que la mise en solution des matériaux d'électrodes (lixiviation), l'extraction, la purification, la concentration (extraction liquide-liquide et liquide-solide, précipitation-cristallisation principalement) et la mise en forme des produits finis (précipitation-cristallisation principalement). Ces différentes opérations sont brièvement décrites dans cette partie du manuscrit.

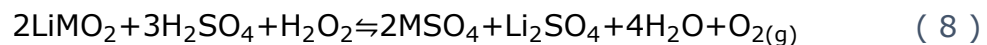
2.4.1 Lixiviation

La première opération des procédés hydrométallurgiques est toujours la lixiviation, qui consiste à mettre en solution les espèces métalliques présentes dans la *black mass* à l'aide de réactifs, généralement des acides inorganiques, en présence éventuelle d'agents oxydoréducteurs. Cette opération dépend principalement de la chimie des électrodes positives. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les études abordant la lixiviation de mélange de matériaux d'électrodes positives constitués de LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) et $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811).

2.4.1.1 Réactifs de lixiviation

2.4.1.1.1 Acide sulfurique

L'utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4) pour effectuer une lixiviation acide de la *black mass* est largement documentée^{66,97-100}. La dissolution des électrodes positives de type NMC contenues dans la *black mass* fait intervenir la réaction suivante :



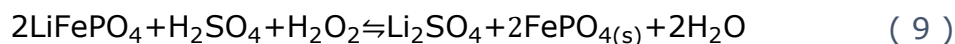
où M est Ni, Co ou Mn.

L'acide est souvent utilisé conjointement avec un agent réducteur tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3)¹⁰¹. D'après les données du **Tableau 1**, un mélange de 1 mol.L^{-1} H_2SO_4 avec 1,5 % (v/v) H_2O_2 , avec un rapport S/L de 50 g/L, permet de dissoudre très efficacement des électrodes de NMC111 au bout de 60 minutes à une température de lixiviation de 60 °C. Dans ces conditions, les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li sont tous égaux à 99 %. Il est cependant possible d'augmenter le rapport S/L pour une application industrielle, afin de réduire les quantités de solvant nécessaires lors des étapes ultérieures du procédé et de réduire les effluents à éliminer en fin de processus. Pour y parvenir, il faudra sûrement optimiser les autres paramètres (temps, température, concentration en agent réducteur).

Tableau 1 - Rendements de lixiviation par l'acide sulfurique de matériaux d'électrodes positives de type NMC111 et conditions expérimentales (S/L : rapport solide/liquide ; ND : non disponible ; T : température ; %D : rendement de dissolution).

[H ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	Réactifs Agent réducteur	Conditions expérimentales			%D (%)				Ref.
		S/L (g/L)	T (°C)	Temps (min)	Ni	Mn	Co	Li	
4	1,5 % H ₂ O ₂ (v/v)	75	70	120	71	97	92	NI	66
1	∅	40	30	ND	33	40	34	71	102
2	3 % H ₂ O ₂ (v/v)	30	70	90	98,6	98,6	98,5	99,8	103
1	4,5 % H ₂ O ₂ (v/v)	50	60	60	99	99	99	99	100
1	75 mmol.L ⁻¹ NaHSO ₃	20	95	240	96,4	87,9	91,6	95,7	101

- La lixiviation des électrodes positives de type LFP se déroule selon la réaction suivante²⁶ :



Le **Tableau 2** montre que la lixiviation des électrodes LFP par l'acide sulfurique est très efficace avec différents agents oxydants. Il est intéressant de noter que l'absence d'agent oxydant est possible à condition de réaliser une oxydation du Fe (+II) en Fe (+III) par un traitement thermique en amont⁸¹. Cela rajoute donc une étape dans le processus de lixiviation. Il est important de noter que la concentration en acide est légèrement augmentée dans ce cas, ce qui peut avoir un impact non négligeable sur le coût de l'opération de lixiviation.

Tableau 2 - Rendements de dissolution du Li contenu dans des électrodes positives de type LFP par l'acide sulfurique et conditions expérimentales.

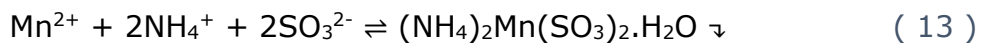
Réactifs	Conditions expérimentales			%D (%)	Ref.
	S/L (g/L)	T (°C)	Temps (min)	Li	
0,3 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; H ₂ O ₂ /Li 2,07; H ₂ SO ₄ /Li 0,57	10	60	120	95,8	98
0,3 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; Na ₂ S ₂ O ₈ /Li 0.45	90	60	90	97,5	104
2,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄	100	60	240	97	81
1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; NaClO ₃ /LiFePO ₄ =0,25	200	90	60	98	105

Zou *et al.*¹⁰⁶ ont étudié la lixiviation de la *black mass* de type NMC en présence de LFP qui joue le rôle d'agent réducteur. Cette étude porte sur l'effet du potentiel redox du LFP dans le milieu et sa corrélation avec l'extraction du Co, Ni, Mn et Li. Ils atteignent des rendements de 86,9 %, 92,5 % pour le Co et le Ni respectivement, ainsi que 100 % pour le Mn et le Li. Les résultats ont montré que l'addition de LFP améliore l'efficacité de la lixiviation mais entraîne également une augmentation de la consommation d'acide.

2.4.1.1.2 Milieu ammoniacal

Le milieu ammoniacal est intéressant car il va permettre une lixiviation sélective grâce à la complexation du Li, du Co et du Ni par l'ammoniaque, alors que le Mn forme un composé insoluble en présence de Na₂SO₃. De plus, l'ammoniaque a un faible coût et ne présente pas de toxicité à long terme.

- Pour les batteries de type NMC, plusieurs réactions ont lieu :



Selon Wang *et al.*, 96,2 %, 89,9 % et 90,1 % du Li, Co et Ni ont été dissous après 180 min lorsque le milieu de lixiviation comprenait 1,5 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄, 4 mol.L⁻¹ de NH₃ et 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃ pour un rapport S/L=10 g/L et une température de 90 °C¹⁰⁷. Le Mn se retrouve principalement dans la phase solide, puisque seulement 9,2 % du Mn est solubilisé dans la phase aqueuse.

Aucune étude n'a été rapportée dans la littérature pour évaluer l'intérêt d'une lixiviation en milieu ammoniacal des matériaux d'électrodes de type LFP.

2.4.1.1.3 Acides organiques

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées pour réduire les impacts environnementaux des procédés et pour les intensifier. Dans le domaine du recyclage des batteries lithium-ion, de nombreuses études se sont penchées sur la substitution des acides inorganiques utilisés dans l'opération de lixiviation par des acides organiques (sans pour autant toujours réaliser une analyse du cycle de vie démontrant le caractère vertueux des acides organiques par rapport aux acides inorganiques).

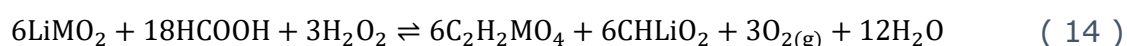
Le tableau suivant (**Tableau 3**) rassemble quelques systèmes de lixiviation décrits dans la littérature utilisant divers acides carboxyliques en présence de peroxyde d'hydrogène pour mettre en solution des matériaux d'électrodes positives de type NMC :

Tableau 3 - Rendements de dissolution du NMC 532 par de l'acide citrique et de l'acide phosphorique et du NMC111 par l'acide malonique et formique.

Réactifs		Conditions expérimentales			%D (%)				Ref.
Acide	Agent réducteur	S/L (g/L)	T (°C)	Temps (min)	Ni	Mn	Co	Li	
2 mol.L ⁻¹ Ac. citrique	2,5 % H ₂ O ₂ (v/v)	50	95	120	85,7	93,6	99,9	91	108
1,5 mol.L ⁻¹ Ac. malonique	0,5 % H ₂ O ₂ (v/v)	20	70	30	98,3	98,5	98,1	95,7	109
2 mol.L ⁻¹ Ac. Formique	1,8 % H ₂ O ₂ (v/v)	50	60	120	99	99	99	98	110

Il est intéressant de remarquer que le rapport (S/L) lors des essais de lixiviation rapportés dans la littérature est souvent faible par rapport à ceux que l'on peut retrouver dans les études utilisant des acides inorganiques.

À titre d'illustration, Gao *et al.*¹¹⁰ ont rapporté la réaction de lixiviation de la NMC111 en utilisant de l'acide formique en présence de H₂O₂ :



où M représente Ni, Co et Mn à stœchiométrie égale.

De la même manière, quelques études ont été rapportées (**Tableau 4**) dans la littérature concernant la lixiviation de LFP par des acides organiques (principalement des acides carboxyliques) :

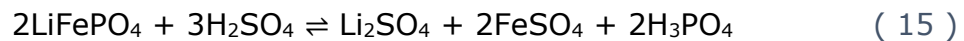
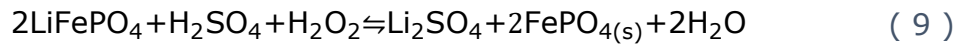
Tableau 4 - Rendements de dissolution du LFP par des acides organiques et conditions expérimentales.

Réactifs	Conditions expérimentales			%D (en %)	Ref.
	S/L (g/L)	T (°C)	Temps (min)	Li	
0,8 mol.L ⁻¹ Ac. Acétique + 6 % H ₂ O ₂ (v/v)	120	50	30	95	98
0,3 mol.L ⁻¹ Ac. Oxalique	60	80	60	98	104
3,23 ratio Ac. Formique/Li + 5 % H ₂ O ₂ (v/v)	100	30	30	99	81
4 mol.L ⁻¹ Ac. Methylsulfonique + 18 % H ₂ O ₂ (v/v)	80	TA	90	94	105

2.4.1.2 Agents oxydo-réducteurs

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la plupart des études de lixiviation des matériaux d'électrodes positives de batteries lithium-ion utilisent des acides en présence d'un agent oxydoréducteur. Dans le cas des matériaux d'électrodes de type NMC ou LCO, un agent réducteur est utilisé pour réduire le Co (+III) en Co (+II). Le Co (+II) étant plus soluble que le Co (+III), l'efficacité de la lixiviation est augmentée¹⁰¹. Dans la littérature, en dehors du peroxyde d'hydrogène¹⁰⁰, les autres agents réducteurs utilisés pour dissoudre les matériaux d'électrodes des batteries lithium-ion sont l'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO₃)¹⁰¹, l'acide ascorbique (C₆H₈O₆)¹¹¹, et le sulfite de sodium (Na₂SO₃)¹⁰⁷.

Dans le cas des matériaux d'électrodes de type LFP, un agent oxydant va complètement changer la réaction ayant lieu. En effet, dans le cas de l'acide sulfurique sans agent oxydant, ce n'est pas la réaction (9) qui a lieu mais la réaction (15) :



C'est bien l'oxydation du Fe (+II) en Fe (+III) qui permet au Fe de précipiter sous forme de phosphate de fer (+III) (FePO₄). Dans la plupart des cas, le peroxyde d'hydrogène est utilisé, mais Tang *et al.*¹⁰⁵ ont montré que l'on pouvait aussi utiliser du chlorate de sodium (NaClO₃).

2.4.2 Extraction liquide-liquide

2.4.2.1 Principe

Une fois les différents métaux mis en solution, il faut pouvoir les séparer pour les valoriser. L'extraction liquide-liquide (**Figure 17**) est l'une des méthodes pour y parvenir. Ce procédé consiste à mettre en contact une solution aqueuse contenant les constituants à extraire avec une solution organique non miscible contenant un extractant dilué dans un diluant, en présence éventuelle d'un modificateur de phase.

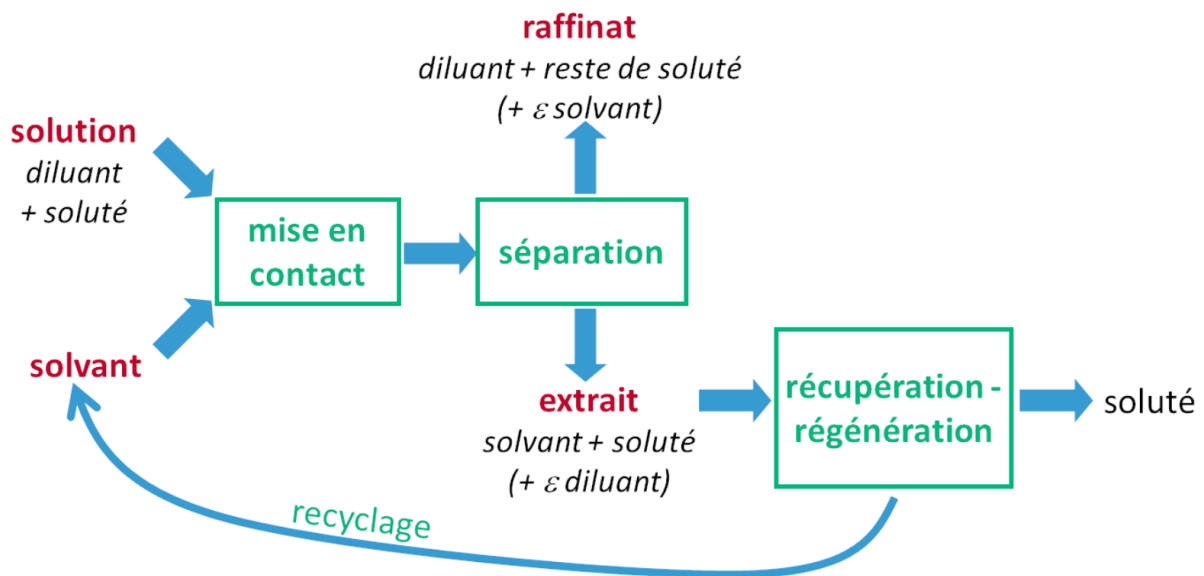


Figure 17 - Principe de l'extraction liquide-liquide¹¹².

Le processus d'extraction liquide-liquide se divise en trois étapes successives. Tout d'abord, il y a une mise en contact des deux phases durant laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint. Il y a alors transfert des éléments cibles de la phase aqueuse vers la phase organique. Ensuite, une étape de séparation a lieu : les deux phases de densités différentes se séparent sous l'effet de la gravité. La dernière étape consiste à récupérer le soluté dans le raffinat, qui est ainsi désextrait du solvant.

Selon le cahier des charges souhaité, il est possible qu'une seule étape ne soit pas suffisante pour obtenir les concentrations cibles (il s'agit souvent de la concentration du soluté restant dans le raffinat). Dans ce cas, il est possible de mettre le raffinat dans un autre extracteur alimenté par du solvant frais. On ajoute alors un « étage » à l'étape d'extraction, et on pourra ajouter autant d'étages nécessaire jusqu'à l'obtention de la concentration voulue. Il s'agit alors d'un extracteur à courants croisés (**Figure 18a**). Une version améliorée de ce concept est l'extracteur à contre-courant où chaque étage est alimenté par le solvant issu de l'étage précédent (**Figure 18b**). Cette modification permet de réduire la consommation de solvant par rapport à l'extracteur à courants croisés.

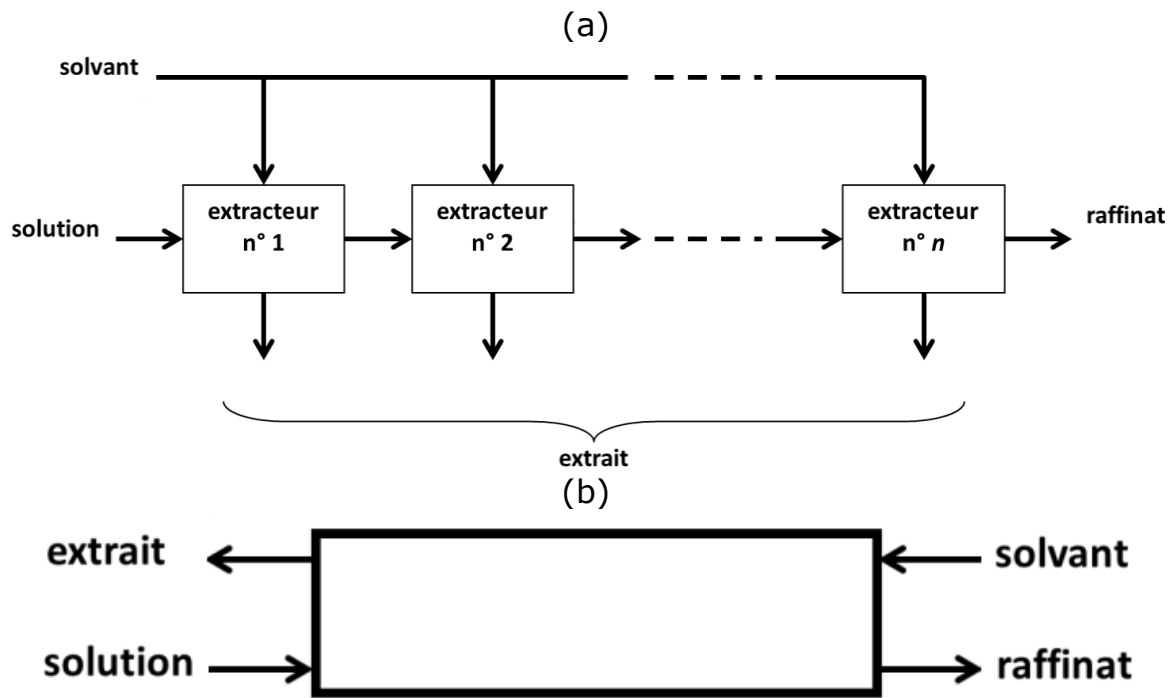


Figure 18 - Schéma d'un extracteur (a) à courants croisés et (b) à contre-courant¹¹².

Un des équipements les plus utilisés dans l'industrie pour effectuer cette opération est le mélangeur-décanteur (**Figure 19**).

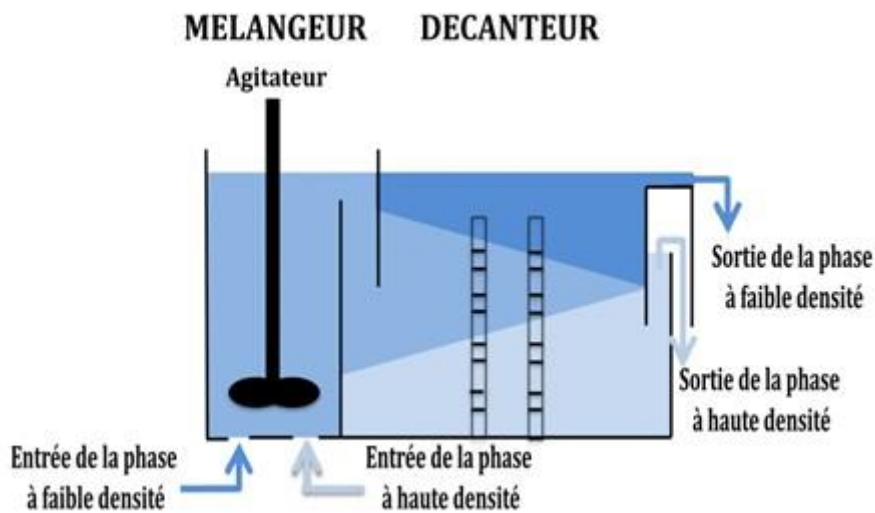


Figure 19 - Mélangeur-décanteur pour l'extraction liquide-liquide¹¹³.

L'autre équipement industriel utilisé dans les procédés d'extraction liquide-liquide est la colonne, dans laquelle des plateaux perforés de différentes géométries sont installés afin de favoriser les échanges (**Figure 20**).

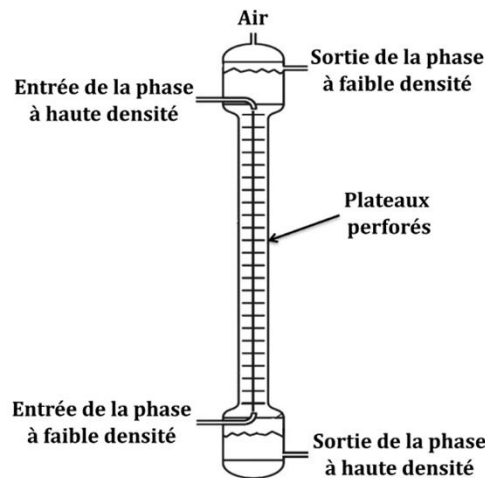


Figure 20 - Colonne gravitaire à plateaux perforés pour l'extraction liquide-liquide¹¹⁴.

Lorsque deux liquides non-miscibles sont mis en contact et qu'il y a un soluté dans une des phases, le soluté se répartit entre la phase aqueuse et la phase organique. À l'équilibre thermodynamique, une égalité des potentiels chimiques du soluté présent dans la phase organique et dans la phase aqueuse est observée :

$$\bar{\mu}_s = \mu_s \quad (16)$$

Où μ_s est le potentiel chimique d'un soluté s dans la phase aqueuse et $\bar{\mu}_s$ est le potentiel chimique du soluté s dans la phase organique. Ces potentiels peuvent aussi s'écrire :

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln(a_s) \quad (17)$$

Où μ_s^0 est le potentiel chimique standard, a_s est l'activité du soluté dans la phase aqueuse, R la constante des gaz parfait et T la température.

$$\bar{\mu}_s = \bar{\mu}_s^0 + RT \ln(\bar{a}_s) \quad (18)$$

Où \bar{a}_s est l'activité du soluté dans la phase organique.

La constante thermodynamique de distribution de ce soluté entre ces deux phases liquides peut s'écrire :

$$K_{D,s}^0(T) = \frac{\bar{a}_s}{a_s} = e^{\frac{\mu_s^0 - \bar{\mu}_s^0}{RT}} \quad (19)$$

De manière générale, les solutions ont une force ionique relativement élevée, et il n'est donc plus possible d'assimiler activité et concentration. Il est compliqué de déterminer précisément l'activité d'une espèce, bien qu'il existe un certain nombre de modèles pour les espèces en phase aqueuse¹¹⁵⁻¹¹⁸, les modèles sont beaucoup plus rares pour les espèces en phase organiques^{119,120}.

Par la suite, on utilisera plutôt le coefficient de distribution d'un métal M (D_M) qui est le rapport entre la concentration de l'espèce métallique considérée sous toutes ses formes dans la phase organique divisé par la concentration de l'espèce métallique considérée sous toutes ses formes dans la phase aqueuse :

$$D_M = \frac{[\overline{M}]_{total}}{[M]_{total}} \quad (20)$$

Le coefficient de distribution permet de calculer le rendement d'extraction :

$$\%E_M = \frac{D_M v}{1 + D_M v} \times 100 \quad (21)$$

Où $v = \frac{\overline{V}}{V}$ avec V le volume de la phase aqueuse et \overline{V} le volume de la phase organique (assimilés respectivement au débit de la phase aqueuse et au débit de la phase organique en mode continu).

De manière générale, le solvant d'extraction utilisé pour extraire les métaux contenus dans un jus de lixiviation doit satisfaire le cahier des charges suivant :

- Extraction efficace (valeur élevée de D_M)
- Très sélectif pour l'espèce métallique ciblée par rapport aux autres espèces métalliques présentes en solution (un coefficient de sélectivité est calculé comme le rapport du coefficient de distribution du métal ciblé sur celui des autres métaux en solution)
- Désextraction facile à réaliser
- Cinétique de réaction rapide
- Faible solubilité des composés du solvant d'extraction dans la phase aqueuse
- Viscosité modérée
- Tension de surface modérée
- Masse volumique inférieure à celle de la phase aqueuse

Il est généralement rare de remplir ce cahier des charges avec un seul composé. Ainsi, les solvants d'extraction sont constitués d'un mélange comprenant un diluant qui apporte les propriétés physico-chimiques souhaitées, un extractant qui intervient directement dans l'extraction, et éventuellement un modificateur de phase. Ce modificateur de phase sert à éviter la formation d'une troisième phase et à faciliter la solubilité des espèces métalliques dans la phase organique en augmentant la polarité du solvant.

2.4.2.2 Les différents types d'extractants

- Les agents solvatant

L'extraction par solvation est une extraction non compensée, c'est-à-dire que la solution aqueuse va s'appauvrir en élément cible et ne récupérera rien en retour. L'extraction se fait selon la réaction suivante :



Où M^{z+} est le métal à extraire, A^- son contre ion, et \bar{B} l'extractant

Cette réaction est caractérisée par la constante d'équilibre suivante :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MA_zB_n}]}{[M^{z+}] \cdot [A^-]^z \cdot [B]^n} \quad (23)$$

L'équation précédente peut être réécrite afin d'y faire apparaître la constante de distribution D_M :

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \cdot \log[\bar{B}] + z \cdot \log[A^-] \quad (24)$$

Cette équation démontre que le coefficient de distribution, et par conséquent le rendement d'extraction, reste indépendant du pH tant que la spéciation de l'espèce métallique demeure constante avec les variations de pH.

L'extraction par solvation est utilisée notamment pour extraire l'uranium(+VI) contenu dans une solution aqueuse de nitrate sous la forme $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ par le tributylphosphate^{121,122}, le Zn en milieu chlorure sous la forme Zn_2Cl_4 par l'ACORGA®CLX50¹²³, le Cu en milieu chlorure sous la forme Cu_2Cl_4 par l'ACORGA®ZNX50¹²⁴.

- Les extractants par échange d'ions

L'extraction par échange d'ions peut se diviser en deux sous familles : celle par échange de cations et celle par échange d'anions.

Lors d'une extraction par échange de cation, la réaction peut s'écrire :



Où HA est l'extractant (échangeur cationique).

Cette réaction est associée à la constante d'équilibre suivante :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MA_z}] \cdot [H^+]^z}{[M^{z+}] \cdot [HA]^z} \quad (26)$$

L'équation précédente peut être réécrite afin d'y faire apparaître la constante de distribution D_M sous sa forme logarithmique :

$$\log(D_M) = \log(K_{ex}) + z \cdot \log(\overline{[HA]}) + z \cdot pH \quad (27)$$

Le coefficient de distribution augmente avec le pH de la solution. Il est ainsi possible de faire varier ce dernier afin d'obtenir une sélectivité sur un élément, comme l'illustre la **Figure 21**.

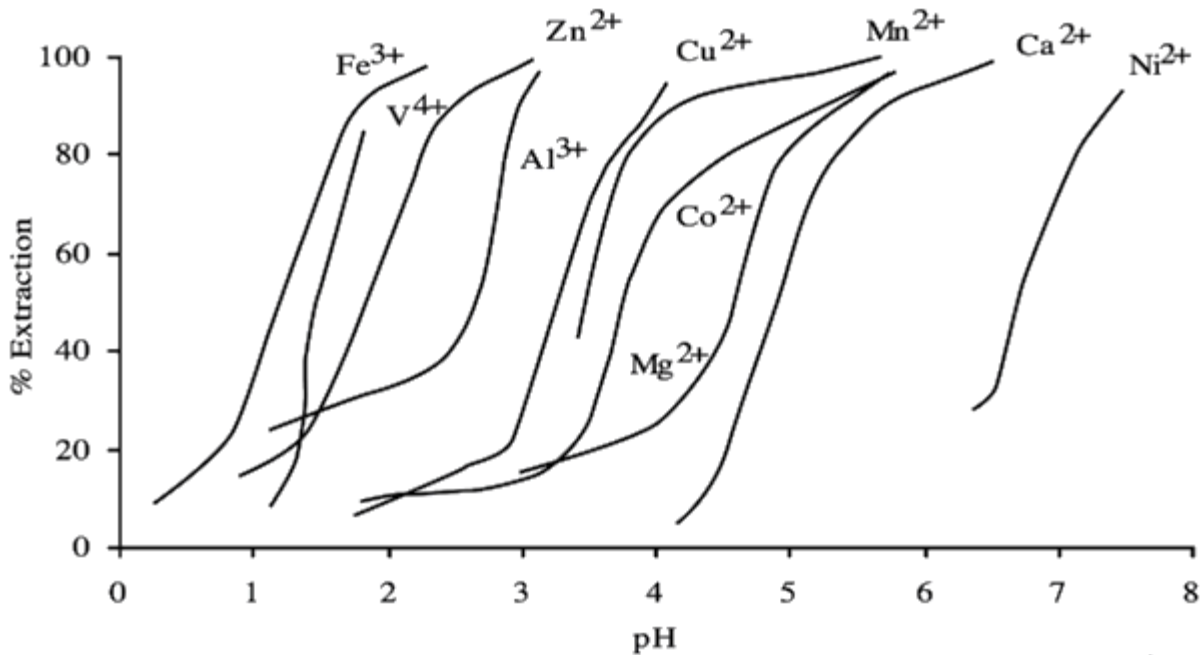


Figure 21 - Rendement d'extraction en fonction du pH lors de l'extraction de différents métaux par le Cyanex[®]272 en milieu sulfate¹²⁵.

La **Figure 21** montre que le Cyanex[®]272 permet de séparer efficacement le Co²⁺ et le Ni²⁺. En effet, le pH de demi-extraction (pH pour lequel le rendement d'extraction est de 50 %) de Co²⁺ est de 4,3, alors que celui du Ni²⁺ est de 7. Cette différence entre les deux valeurs de pH permet d'envisager une séparation sélective de ces deux éléments.

Lors d'une extraction par échange d'anion, la réaction s'écrit :



où E est l'extractant et X son contre-ion.

La constante d'équilibre associée à cette réaction s'écrit ainsi :

$$K_{ex} = \frac{\overline{[ME_z]} \cdot [X^-]^z}{[M^{z+}] \cdot \overline{[E^+, X^-]}^z} \quad (29)$$

L'équation précédente peut être réécrite afin d'y faire apparaître la constante de distribution D_M sous sa forme logarithmique :

$$\log(D_M) = \log(K_{ex}) + z \cdot \log([\overline{E^+}, X^-]) - z \cdot \log([X^-]) \quad (30)$$

Dans ce cas également, le coefficient de distribution (et donc le rendement d'extraction) demeure indépendant du pH, à condition que la spéciation de l'espèce métallique reste constante.

2.4.2.3 Les diluants et modificateurs de phase

L'extractant est solubilisé dans un diluant pour réduire le coût du solvant d'extraction et diminuer sa viscosité (les extractants purs étant très visqueux). Bien que le diluant ne participe pas directement aux réactions d'extraction, des études ont montré qu'il exerce une influence sur la thermodynamique et la cinétique des mécanismes d'échanges¹²⁶⁻¹²⁸. Les diluants couramment utilisés sont des mélanges d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. Le Tableau ci-dessous (**Tableau 5**) présente les propriétés physicochimiques de certains diluants utilisés dans la formulation des solvants d'extraction :

Tableau 5 - Exemples de diluants commerciaux¹²⁹.

Nom	Viscosité dynamique (cP)	Point éclair (°C)	Masse volumique (kg.m ³)
EXXSOL®D80	1,73	82	795
ELIXORE®180	1,60	68	800
ISANE®IP 175	1,22	130	815
ORFOM®SX-12	1,97	77	820

Lorsque que l'on met en contact une phase organique et une phase aqueuse, quatre cas distincts peuvent être observés selon la classification de Windsor, illustrée par la **Figure 22**.

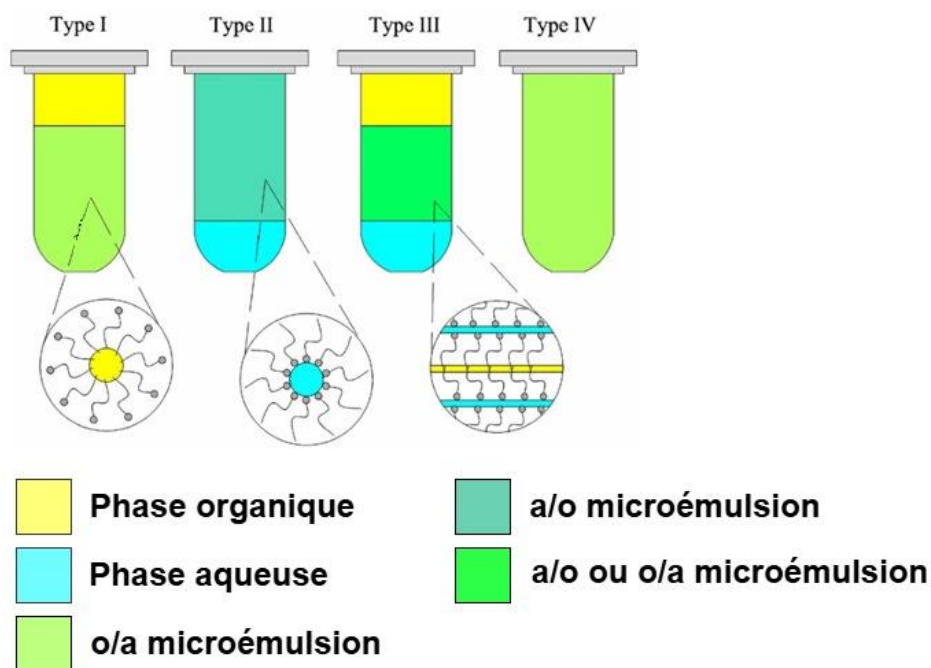


Figure 22 - Classification de Windsor d'un mélange de deux liquides non-miscibles¹³⁰.

Dans le cas I, il se forme deux phases distinctes après décantation ; une phase organique et une phase aqueuse comprenant des gouttelettes de phase organique.

Dans le cas II, la décantation produit également deux phases distinctes : une phase aqueuse et une phase organique comprenant des gouttelettes de phase aqueuse en dispersion.

Dans le cas III, il apparaît une troisième phase intermédiaire après décantation, dont la masse volumique est comprise entre celles des phases aqueuse et organique.

Dans le cas IV, il n'y a qu'une seule phase ; il s'agit d'une microémulsion stabilisée, caractérisée par une phase homogène.

Les procédés d'extraction ne peuvent être utilisés dans des mélangeurs-décanteurs ou des colonnes d'extraction qu'en présence de deux phases non miscibles. Pour éviter la formation d'une troisième phase (observée dans le cas III), un modificateur de phase est intégré à la formulation du solvant d'extraction. Parmi ces composés figurent des esters phosphoriques, des alcools à longue chaîne ou des alkylphénols. Toutefois, il est essentiel de tenir compte de l'impact potentiel de ces additifs sur les équilibres thermodynamiques et la cinétique du procédé d'extraction¹³¹⁻¹³³.

2.5 Exemple d'un procédé de recyclage de batteries lithium-ion

Marinos et Mishra⁵⁴ ont proposé un procédé pour recycler des batteries lithium-ion composées d'une électrode négative de graphite et d'une électrode

positive en LCO. Bien que cela n'apparaisse pas dans le schéma de procédé de la **Figure 23**, les batteries ont été déchargées avant le démantèlement et le déchiquetage pour des raisons de sécurité.

Au cours de l'étape (1) de la **Figure 23**, les batteries sont broyées dans un déchiqueteur Fellner & Ziegler. Les particules fines sont dirigées vers un filtre à manche (étape (6)). Les poussières récupérées dans ce filtre sont retraitées à l'aide d'une étape de séparation par hydrocyclone et de flottation lors de l'étape (7). Les particules grossières subissent quant à elles une séparation magnétique à faible intensité (étape (2)). Cette opération utilise un séparateur magnétique rotatif. Les particules ferromagnétiques sont récupérées et les non-ferriques sont envoyées vers l'étape (3).

L'étape notée (3) dans la **Figure 23** consiste en une mise en solution des particules non-magnétiques pour récupérer le Li contenu dans l'électrolyte, suivie d'une séparation par flottaison afin de séparer les particules fines des particules grossières de faible densité.

La fraction flottée (19 % de la masse totale) est envoyée à l'étape (10), qui consiste en un tamisage humide. Cette opération permet de séparer les particules grossières de faible densité, majoritairement constituées de plastiques, des particules fines composées des matériaux d'électrodes restantes après l'opération de flottaison qui est imparfaite. Ces dernières sont ensuite dirigées vers l'étape (7), une étape de flottation qui sépare le graphite, naturellement hydrophobe, de LCO. Les conditions optimales retenues pour cette étape sont une durée d'une heure à température ambiante avec un rapport S/L de 25 g/L et une agitation à 280 tours/min.

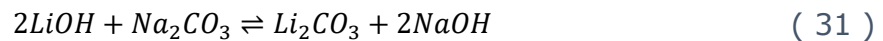
La fraction non flottée issue de l'étape (3) est ensuite tamisée par voie humide à travers des tamis de 4,76 mm, 1,19 mm et 0,297 mm. Le tableau suivant (**Tableau 6**) montre le pourcentage massique de chaque fraction granulométrique :

Tableau 6 - Répartition granulométrique de la fraction non flottée.

Taille granulométrique (mm)	Pourcentage massique (%)
+4,76	54,48
4,76-1,19	17,20
1,19-0,297	2,49
0,297-0,075	7,58
0,075-0,038	2,48
-0,038	15,77

Les trois fractions +4,76, [4,76 ; 1,19] et [1,19 ; 0,297] sont envoyées vers un séparateur magnétique dans l'étape (8) tandis que les fines sont envoyées à l'étape (7) pour extraire les métaux contenus dans les matériaux d'électrodes. La solution obtenue est envoyée vers l'étape (5) pour récupérer le Li. Le but est de

faire précipiter le Li sous la forme de carbonate de lithium (Li_2CO_3). Cela peut être réalisé par l'ajout de carbonate de sodium suivant la réaction suivante :



ou alors en ajoutant du CO_2 selon la réaction suivante :



L'étape (8) est une séparation magnétique haute intensité réalisée sur un séparateur magnétique à rouleau en terres rares. Cette étape va permettre de concentrer dans la fraction magnétique l'Al, le Co et le Li et dans la fraction non-magnétique le Cu, le graphite et le plastique. Les deux produits de cette étape sont ensuite séparés par des courants de Foucault. La fraction non-magnétique va donc être divisée lors de l'étape (9) en une fraction électromagnétique contenant de l'Al et une fraction non-électromagnétique contenant du Co et du Li. L'étape (10) va elle séparer la fraction magnétique en une fraction électromagnétique contenant du Cu et une fraction non-électromagnétique contenant du graphite et du plastique.

La fraction magnétique obtenue à l'issue de l'étape 8 est constituée de 2,32 % d'Al, 30,24 % de Co, 1,50 % de Cu et 4,06 % de Li, le reste est composé de graphite et de plastique. Une méthode envisageable pour la récupération du Co, présent dans cette fraction, consiste à réaliser une lixiviation en milieu acide réducteur à l'aide d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène. L'ajustement du pH de la solution résultante à une valeur de 4 permet la précipitation sélective de l'Al et du Cu sous forme d'oxydes. Par la suite, la séparation du Li et du Co peut être effectuée par extraction liquide-liquide en utilisant le Cyanex[®]272, comme illustré à la **Figure 21**. Par exemple, *Vieceli et al.*¹³⁴ ont pu extraire 98 % du Co en effectuant trois étapes d'extraction avec une solution à 0,7 mol.L⁻¹ de Cyanex[®]272 à un pH de 5,6 et un rapport O/A de 0,9. Une dés-extraction avec de l'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹ peut ensuite être effectuée afin de, par la suite, cristalliser le Co sous la forme d'un sulfate de cobalt (+II). Ce procédé conduit ainsi à l'obtention d'un résidu de lixiviation constitué de graphite et de plastique, d'un précipité d'oxydes d'Al et de Cu après purification, et enfin, après l'extraction liquide-liquide, d'une solution de sulfate de Co (+II) ainsi qu'une solution contenant exclusivement du Li qui pourra être réinjectée à l'étape (5) pour une précipitation en carbonate de Li.

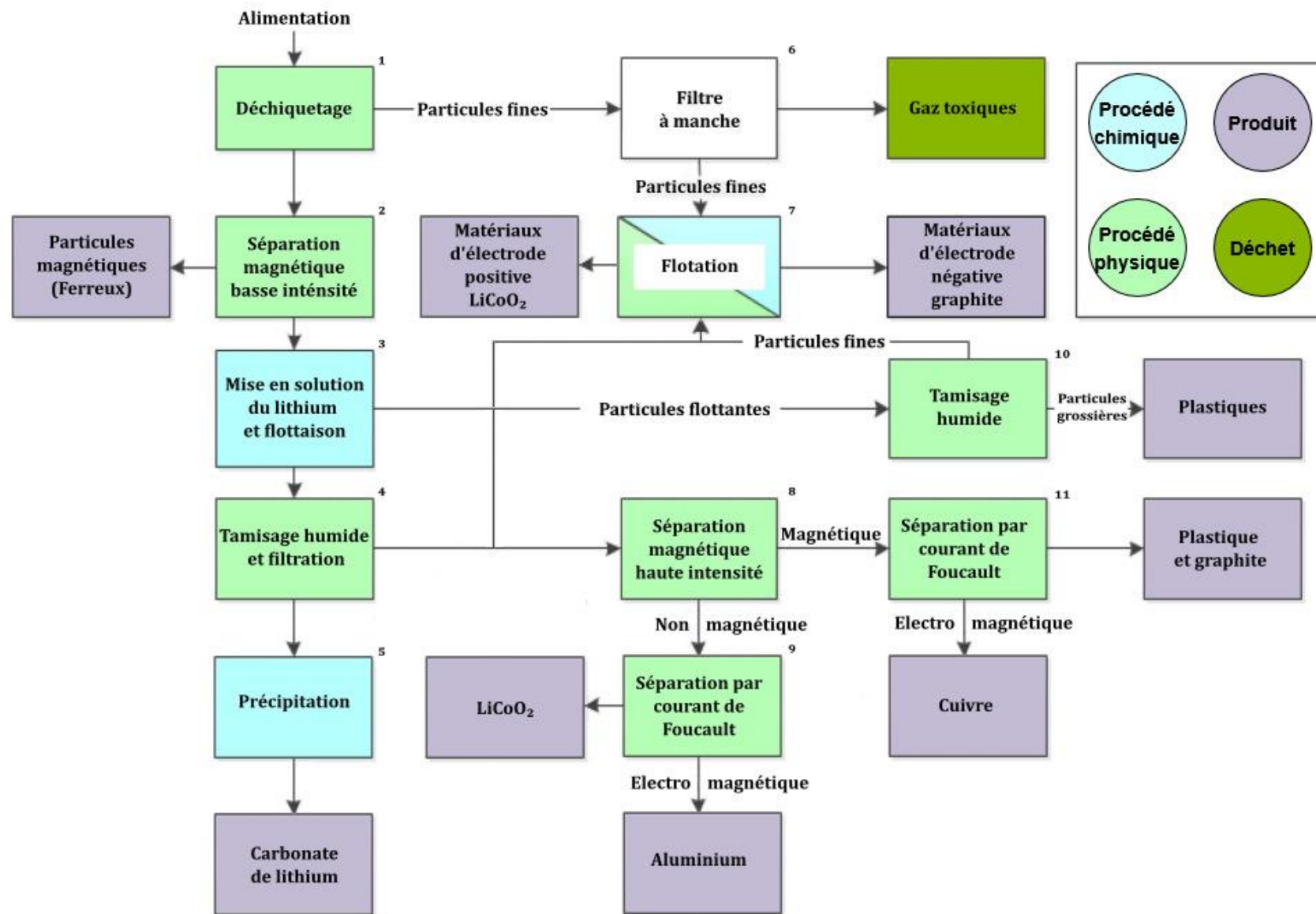


Figure 23 - Schéma d'un procédé de prétraitement de batteries lithium-ion utilisant la technologie LiCoO_2 ⁵⁴.

3 Conclusion

Le recyclage des batteries lithium-ion est une nécessité écologique et pourrait devenir dans les années à venir une nécessité économique. Le développement rapide des modes de transports électriques va générer une augmentation importante du flux de batteries à recycler. Dans le cas des vélos et trottinettes électriques, cela va engendrer un flux hétérogène qu'il faudra être capable de gérer.

En effet, un procédé de recyclage des batteries se décompose en deux grandes parties. Dans un premier temps, la batterie est déchargée, puis broyée, tamisée et subit plusieurs séparations physiques afin d'obtenir des concentrés de cuivre, l'aluminium, le plastique, le fer, graphite et *black mass*. Ensuite, la *black mass* est traitée par voie hydrométallurgique dont les caractéristiques sont fortement dépendantes de la chimie de cette *black mass*.

La conception d'un procédé flexible est donc indispensable pour pouvoir s'adapter à cette révolution en cours. Le procédé devra s'adapter aux différents types de batteries dès la décharge mais aussi durant le démantèlement ainsi que les séparations physiques. Un effort particulier doit être mené sur la partie hydrométallurgique afin de pouvoir traiter un flux contenant à la fois des batteries de chimie LFP et NMC de stœchiométries différentes. La lixiviation devra permettre une dissolution efficace et sélective de la *black mass* produite à partir de ces batteries. Il conviendra de trouver les conditions expérimentales permettant une extraction liquide-liquide efficace dans un milieu riche en Fe afin de produire des sels métalliques de haute pureté pouvant être réutilisés pour la production de nouveaux matériaux d'électrodes.

Chapitre 2 : Récupération en milieu sulfurique des métaux contenus dans des mélanges LFP/NMC

Cette partie présente, dans un premier, temps une sélection de procédés hydrométallurgiques dédiés au traitement de *black masses* issues de batteries LFP, NMC et de mélanges LFP/NMC, en s'appuyant sur une lixiviation par l'acide sulfurique. À partir de ces exemples, deux voies ont été identifiées pour l'étape de lixiviation : l'une en excès d'acide et l'autre en défaut d'acide.

Dans un second temps, des plans d'expériences ont été réalisés afin d'optimiser les conditions expérimentales à mettre en œuvre dans ces deux voies. Ces plans d'expériences ont conduit à l'élaboration de modèles empiriques décrivant l'influence des conditions opératoires sur les rendements de dissolution des éléments d'intérêt. Les deux stratégies ont ensuite été comparées afin d'identifier leurs avantages et leurs limites.

Dans un troisième temps, des essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés sur les jus de lixiviation pour déterminer la meilleure stratégie à adopter en vue de produire des sels métalliques suffisamment purs. L'ensemble de ces résultats a permis de définir deux voies possibles pour le traitement des jus de lixiviation par extraction liquide-liquide.

Finalement, un schéma de procédé global est proposé pour traiter un mélange de *black mass* LFP/NMC.

1 Approches de traitement hydrométallurgique des *black masses* de type LFP, NMC et LFP/NMC

1.1 *Black mass* de type LFP

Le LFP est un matériau d'électrode positive qui a peu de valeur économique, puisque seuls le Li et le P ont suffisamment de valeur pour envisager leur récupération. Il est donc beaucoup plus difficile de développer des procédés hydrométallurgiques pour recycler le LFP comparé au NMC, qui contient des métaux à plus fortes valeurs ajoutées. Le **Tableau 7** rapporte quelques études de la littérature visant à explorer des voies de traitement hydrométallurgiques du LFP en milieu sulfurique.

En analysant ces procédés, deux approches sont rapportées dans la littérature pour lixivier une *black mass* de type LFP :

- (i) Une lixiviation non sélective du LFP permettant de dissoudre l'ensemble des métaux, suivi d'un ajustement du pH à une valeur de 2, conduisant à la précipitation du Fe en FePO₄.
- (ii) Une dissolution sélective du Li en réalisant une lixiviation oxydante (pour oxyder le Fe (II) en Fe (III)) avec de l'acide en proportion stœchiométrique, qui permet de précipiter naturellement le Fe sous forme de FePO₄ à pH 2 sans ajout de réactif de précipitation.

Cette dernière approche permet ainsi de réduire la consommation d'acide tout en évitant la mise en œuvre d'une étape de précipitation supplémentaire, puisque la précipitation a lieu directement en fin de lixiviation dans le réacteur de lixiviation.

Plus particulièrement, et à titre d'illustration, Li *et al.*¹³⁵ ont proposé un procédé permettant de produire du FePO_4 ainsi que du Li_2CO_3 (**Figure 24**). Ce procédé débute par une lixiviation sélective du Li en utilisant les conditions opératoires suivantes : $0,3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $n_{\text{Li}}/n_{\text{H}_2\text{SO}_4}/n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1/2,07/0,57$, $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ h}$. Après cette étape, les impuretés (Fe, Cu et Al) sont éliminées en augmentant le pH à l'aide de NaOH. La solution est ensuite concentrée par évaporation, puis une quantité stœchiométrique de phosphate de sodium décahydraté ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est introduite dans le milieu pour faire précipiter le Li en phosphate de lithium (Li_3PO_4). L'opération se déroule à une température de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h, le solide est ensuite lavé avec une eau à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éliminer un éventuel excès de Na_3PO_4 . Parallèlement, le résidu de lixiviation obtenu peut être calciné à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h afin d'éliminer le graphite présent.

Tableau 7 - Exemples de procédés hydrométallurgiques en milieu sulfuriques pour le traitement de *black masses* issues de batteries LFP.

Conditions expérimentales	Rendements de dissolution (%)		Produits	Ref.
	Li	Fe		
Étape 1 : Pyrolyse (600 °C, 1h) Étape 2 : Lixiviation (2,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , S/L=10 g/L, T=60 °C, t=4 h) Étape 3 : Précipitation de FePO ₄ (1 % (m/m) PEG6000, pH 2) Étape 4 : Précipitation de Li ₂ CO ₃ (T=ébullition, Na ₂ CO ₃) Étape 5 : Broyage (broyeur à boulet, ratio Li/Fe/P=1,05/1/1, 20 % (m/m) saccharose, t=7 h)	97,0	98,0	LiFePO ₄ /C	81
Étape 1 : Lixiviation (2,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , 0,4 MPa air, S/L=50 g/L, T=90 °C, t=5 h) Étape 2 : Purification du lixiviat Étape 3 : Précipitation de Li ₂ CO ₃	98,9	0,4	Li ₂ CO ₃	136
Étape 1 : Lixiviation (0,28 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , n _{Li} /n _{H₂SO₄} = 2,63, T=85 °C, t=4 h) Étape 2 : Précipitation du lithium par ajout de NaOH et Na ₃ PO ₄ Étape 3 : Broyage (broyeur à boulet, résidu de lixiviation+H ₃ PO ₄) puis chauffage (T=600 °C, t=1 h)	98,5	0,02	Li ₃ PO ₄ , FePO ₄	137
Étape 1 : Lixiviation (0,3 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , n _{Li} /n _{H₂SO₄} /n _{H₂O₂} =1/2,07/0,57, T=60 °C, t=2 h) Étape 2 : Purification du lixiviat par ajout de NaOH Étape 3 : Précipitation du Li en Li ₃ PO ₄ par ajout stœchiométrique de Na ₃ PO ₄ à T=25 °C, t=2 h	96,9	0,03	Li ₃ PO ₄	135
Étape 1 : Lixiviation (0,3 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , n _{Li} /n _{H₂SO₄} /n _{H₂O₂} =1/1,03/0,52, T=60 °C, t=2 h) Étape 2 : Ajout de Na ₂ CO ₃ pour précipiter le Li Étape 3 : Calcination (T=600 °C, t= 4h)	99,0	0,02	Li ₂ CO ₃ , FePO ₄	138

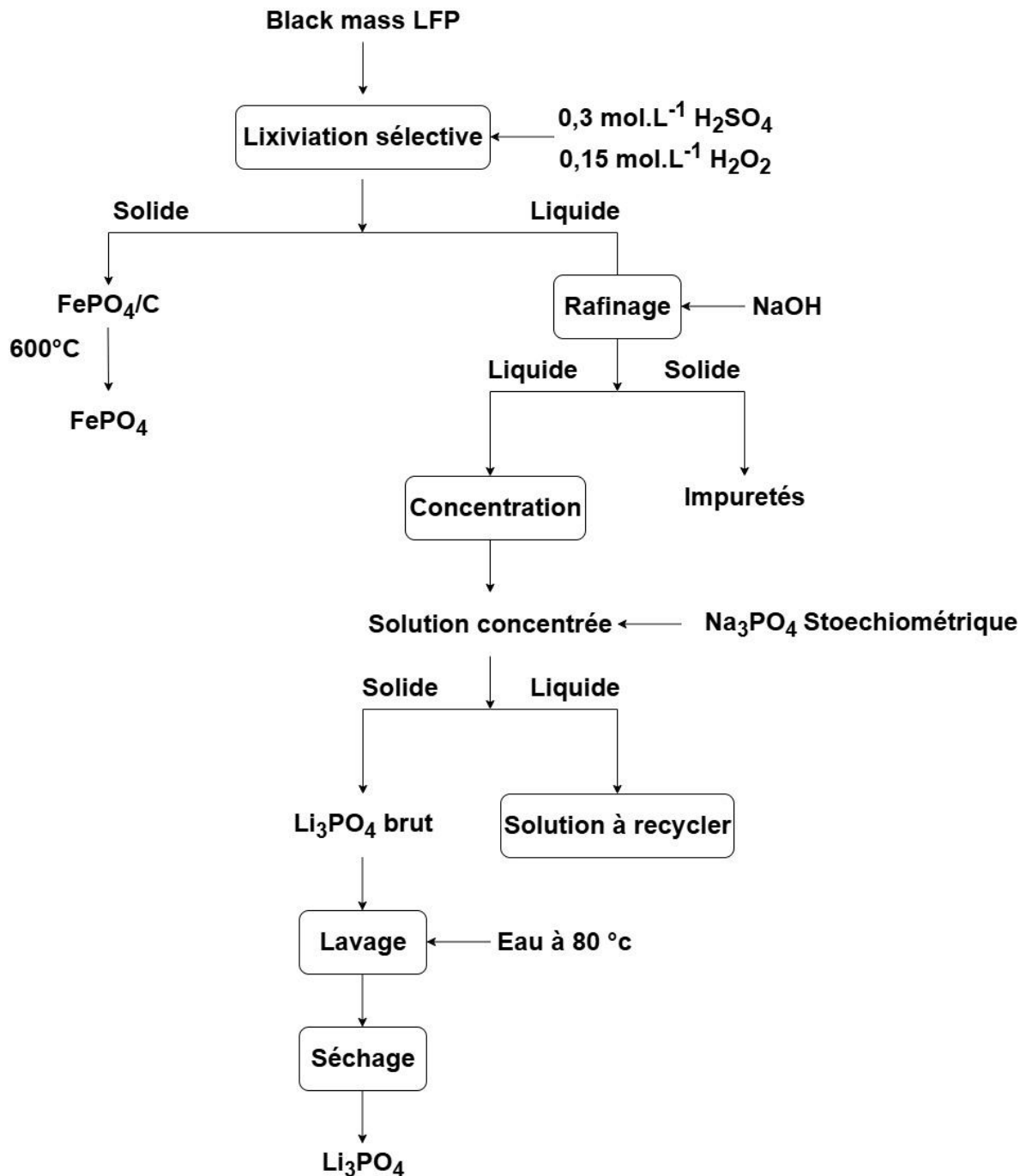
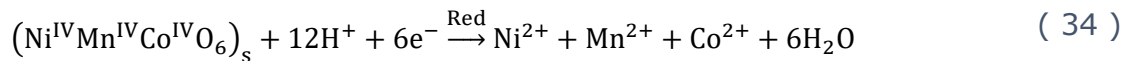
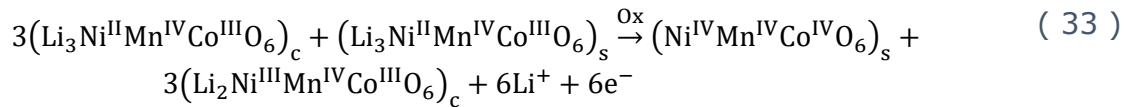


Figure 24 - Traitement hydrométallurgique d'une *black mass* de type LFP par l'acide sulfurique¹³⁵.

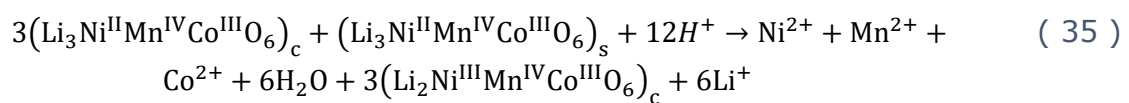
1.2 *Black mass* de type NMC

Les matériaux de cathode de type NMC contiennent du Li, Ni, Co, et Mn, qui sont des métaux à forte valeur ajoutée. L'étape de lixiviation a donc pour but de maximiser la mise en solution de chacun de ces éléments. Pour ce faire, la lixiviation est réalisée avec un excès d'acide, garantissant que l'acide n'est pas un facteur limitant dans la lixiviation. De plus, l'efficacité de la lixiviation est significativement améliorée par l'ajout d'un agent réducteur, qui facilite

notamment la solubilisation du Co en réduisant son état d'oxydation de (+III) à (+II), puisque le Co (+II) est plus soluble dans l'acide sulfurique que le Co (+III), tout en permettant la mise en solution efficace des autres métaux en déstabilisant la structure du matériau d'électrode. Billy *et al.*¹⁰² ont montré que la dissolution du matériau NMC en milieu acide implique également une première phase de délithiation via des réactions d'oxydo-réduction :



Soit au total :



Où c correspond aux particules de cœur du matériau NMC et s aux particules en surface.

Dans le chapitre précédent, le **Tableau 1** donne quelques exemples des nombreuses études ayant été faites sur la lixiviation en milieu sulfurique.

Une fois cette lixiviation effectuée, deux options sont alors possibles :

- (i) La première voie consiste à purifier le lixiviat, à extraire le Li de la solution puis à coprécipiter les métaux de transition (Ni, Mn, Co) afin de constituer un précurseur de matériau actif de cathode (pCAM) ou des matériaux actifs de cathode (CAM).
- (ii) L'autre voie consiste à séparer les métaux d'intérêt (Ni, Mn, Co et Li) dans le but de les précipiter sous forme de sels métalliques.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la séparation des métaux d'intérêt, afin d'en produire des sels métalliques. Le **Tableau 8** donne quelques exemples de procédés pour traiter un lixiviat issu d'une lixiviation en milieu sulfurique.

Tableau 8 - Exemples de procédés hydrométallurgiques en milieu sulfuriques pour la séparation des métaux contenus dans une solution issue d'une lixiviation en milieu sulfurique d'une *black mass* issue de batteries NMC.

Conditions expérimentales	Rendements de récupération (%)				Produits	Ref.
	Ni	Mn	Co	Li		
<p>Étape 1 : Précipitation de Ni par du Diméthylglycine (DMG) (ratio molaire DMG/Ni=2, T=60 °C, t=40min)</p> <p>Étape 2 : Extraction du Mn par Deyuan®P204 (10 % (v/v) P204, O/A=3, t=10 min)</p> <p>Étape 3 : précipitation du Mn par ajout de KMnO₄</p> <p>Étape 4 : Extraction du Co par Cyanex®272 (10 % (v/v) C272, O/A=1, t=7 min)</p> <p>Étape 5 : précipitation du Co par ajout de H₂C₂O₄</p> <p>Étape 6 : Précipitation de Li₂CO₃ (Na₂CO₃)</p>	96,8	81,5	92,7	91,4	<p>Ni(C₄H₈N₂O₂)₂</p> <p>MnO₂</p> <p>CoC₂O₄</p> <p>Li₂CO₃</p>	139
<p>Étape 1 : Coextraction de Mn et Co par le PC-88A (pH=5, 30 % (v/v) PC-88A, O/A=2)</p> <p>Étape 2 : Séparation Ni/Li du lixiviat avec du Versatic 10 (pH=4, 30 % (v/v) Versatic 10, O/A=3)</p> <p>Étape 3 : Séparation Co/Mn par précipitation sélective (pH=0,5, 0,08 mol.L⁻¹ KMnO₄, T=80 °C, t=1h)</p> <p>Étape 4 : Précipitation de Li en Li₂CO₃ (Na₂CO₃ saturé, T=90 °C)</p>	99	82	90	100	<p>NiSO₄</p> <p>MnO₂</p> <p>CoSO₄</p> <p>Li₂CO₃</p>	140
<p>Étape 1 : Précipitation de Al par NaOH (pH=4,9, T=60 °C)</p> <p>Étape 2 : Précipitation de Cu par Na₂S (pH=5,4, T=60 °C)</p> <p>Étape 3 : Co-précipitation de Ni, Mn et Co par NaOH (pH=7,7, T=60 °C)</p> <p>Étape 4 : Élimination des impuretés par NaOH (pH=11, T=60 °C)</p> <p>Étape 5 : Précipitation de Li par Na₂CO₃ (pH=11, T=90 °C)</p> <p>Étape 5 : Broyage puis calcination (T=850 °C, t=20 h) pour recréer un CAM</p>	95	42	83	75	CAM	141

À titre d'exemple, nous allons détailler un procédé visant à séparer les différents métaux et à les précipiter. Pour cela, différentes opérations peuvent être mises en œuvre, telles que la précipitation, la cémentation, l'extraction par solvant et l'échange d'ions. Le choix de la méthode dépend de l'espèce métallique à

recupérer, de la composition de la solution de lixiviation et des considérations économiques. L'objectif est de récupérer efficacement et sélectivement chaque métal d'intérêt tout en évitant la coextraction des impuretés et en minimisant l'impact environnemental du procédé.

Dans le cas d'une solution issue d'une lixiviation de batteries de type NMC, l'extraction par solvant est la méthode la plus appropriée. En effet, la précipitation ne permet pas de séparer efficacement le Co et le Ni, et nécessite une quantité élevée de réactifs pour neutraliser l'acidité de la solution de lixiviation. La cémentation n'est pas adaptée, et l'échange d'ions est inapproprié en raison de la concentration élevée des espèces métalliques à extraire de la solution de lixiviation.

Tout d'abord, Locati *et al.*¹⁴² ont montré qu'il était possible d'extraire plus de 98 % du Mn contenu dans un jus de lixiviation de NMC avec une solution à 1,05 mol.L⁻¹ de bis(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA) dans le solvant Isopar®L. Ce résultat a été obtenu en trois étapes à contre-courant pour un rapport des débits de la phase organique par rapport à la phase aqueuse O/A=1 et à pH=2,9. L'extraction du Mn a été accompagnée de la coextraction de 3 % de Ni, 5 % de Co et 4 % de Li. Afin d'éliminer les impuretés métalliques coextraites, deux étapes de lavage ont été réalisées avec une solution de sulfate de manganèse monohydraté (MnSO₄·H₂O) à 4 g.L⁻¹ dans de l'eau. Cette étape de lavage a permis d'éliminer plus de 97 % du Co et de réduire les concentrations en Ni et en Li en dessous des limites de détection (analyse faite en ICP-OES). Le Mn extrait a ensuite été déséparé par de l'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹ en deux étapes avec une efficacité de plus de 99,5 %. Enfin, un sulfate de manganèse monohydraté de haute pureté (99,6±0,1 %) a été cristallisé par évaporation.

L'extraction du Co, à partir de la solution exempte de Mn, peut être réalisée en utilisant différents extractants organiques, tels que le Cyanex®272¹⁴³ ou le Cyanex®301¹⁴⁴. Rodrigues *et al.*¹⁴³ ont montré que 0,2 mol.L⁻¹ de Cyanex®272 saponifié à 40 % permet d'extraire 97 % du Co à pH=5 en milieu sulfate sans coextraire de Ni. Un diagramme de McCabe-Thiele a permis de montrer que trois étages d'extraction permettaient d'extraire la totalité du Co pour un rapport O/A=1.

Enfin, Nayl *et al.*¹⁴⁵ ont développé une méthode afin de séparer et précipiter le Ni et le Li. La première étape consiste à ajuster le pH de la solution exempte de Mn et de Co à 9, avec une solution de NaOH à 2 mol.L⁻¹. Ensuite, le nickel est précipité pendant une heure à 25 °C sous forme de NiCO₃ à l'aide d'une solution de carbonate de sodium (Na₂CO₃) saturée. Cette procédure permet de produire un sel de NiCO₃ dont la pureté est de 99,4 %. Le pH de la solution exempte de nickel est ensuite amené entre 11 et 12 par NaOH puis le lithium est précipité sous forme de Li₂CO₃ pur à 99,6 % avec une solution de Na₂CO₃ saturée.

La **Figure 25** montre un exemple de schéma de procédé permettant d'extraire les métaux contenus dans une *black mass* de type NMC, en milieu sulfurique, et de produire des sels métalliques de MnSO₄, CoSO₄, NiCO₃ et Li₂CO₃.

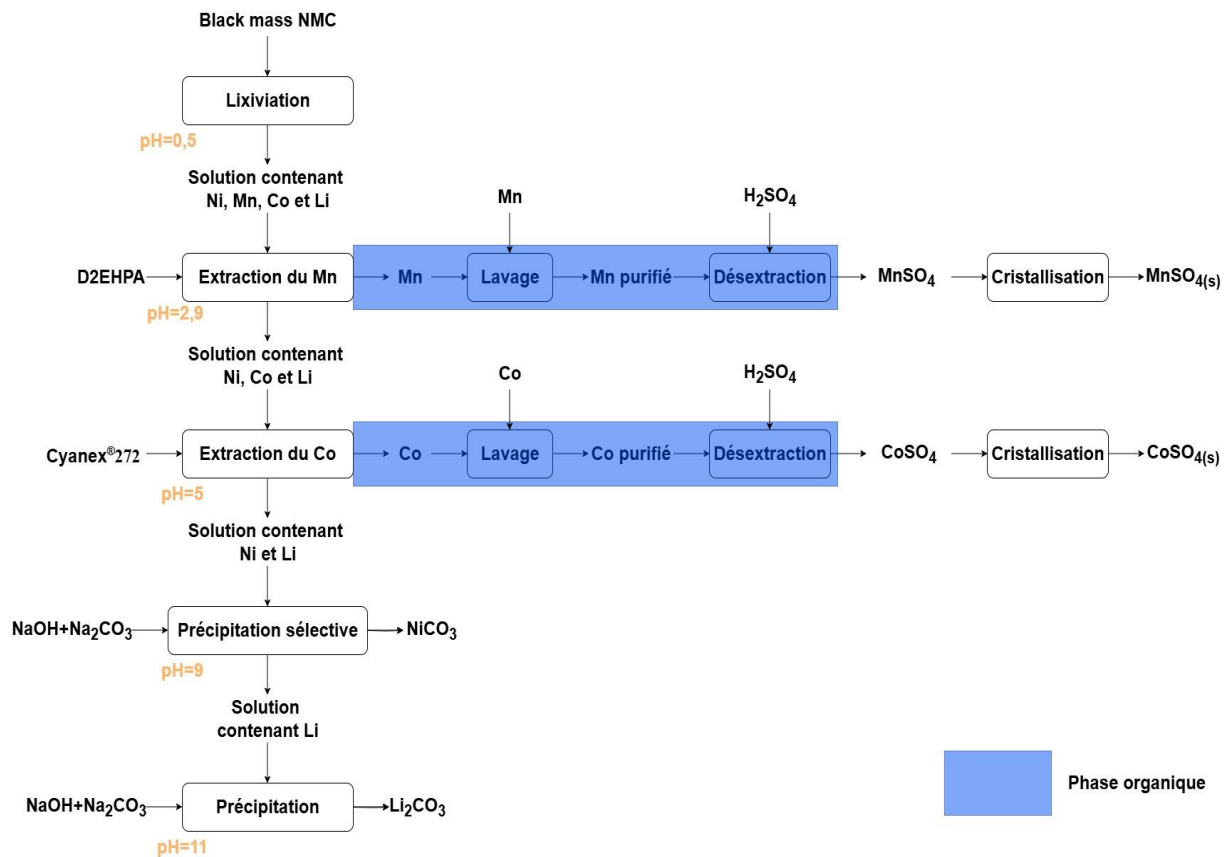


Figure 25 - Exemple de schéma de procédé hydrométallurgique pour le recyclage d'une *black mass* de type NMC en milieu sulfurique.

1.3 *Black mass* de type LFP/NMC

Le traitement de *black mass* issue d'un mélange LFP/NMC est un sujet récent et peu d'études sont présentes dans la littérature. Chen *et al.*¹⁴⁶ ont proposé un procédé (**Figure 26**) permettant de traiter un lixiviat issu d'une lixiviation en milieu sulfurique d'un mélange de *black masses* (2 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 2 % (v/v) H₂O₂, S/L=50 g/L, T=80 °C, t= 1h). La première étape consiste à éliminer les impuretés présentes. Pour cela, le Fe est précipité en élevant le pH à 3 par ajout d'une solution de NaOH à 1 mol.L⁻¹ et le Cu est extrait par extraction liquide-liquide en utilisant du Mextral®5640H dilué dans du kérosène (pH=1,9, 10 % (v/v) Mextral®5640H, O/A=0,5, T=25 °C). Ensuite, le Mn est précipité par ajout de permanganate de potassium (KMnO₄) (pH=2, 0,5 mol.L⁻¹ KMnO₄, ratio molaire Mn/KMnO₄=2, t=25 °C). L'étape suivante est l'extraction du Co par du Mextral®272P (pH=4,5, 20 % (v/v) Mextral®272P, O/A=1, 3 étages). Enfin, afin de récupérer le Ni et le Li, une précipitation sélective du Ni est effectuée à pH=8 en ajoutant du NaOH suivi d'une précipitation du Li en Li₃PO₄ par ajout d'une solution de Na₃PO₄ à 0,5 mol.L⁻¹. Ce procédé permet de récupérer 99,1 % du Ni, 99,2 % du Mn, 97,8 % du Co et 95,8 % du Li présents dans la solution de lixiviation.

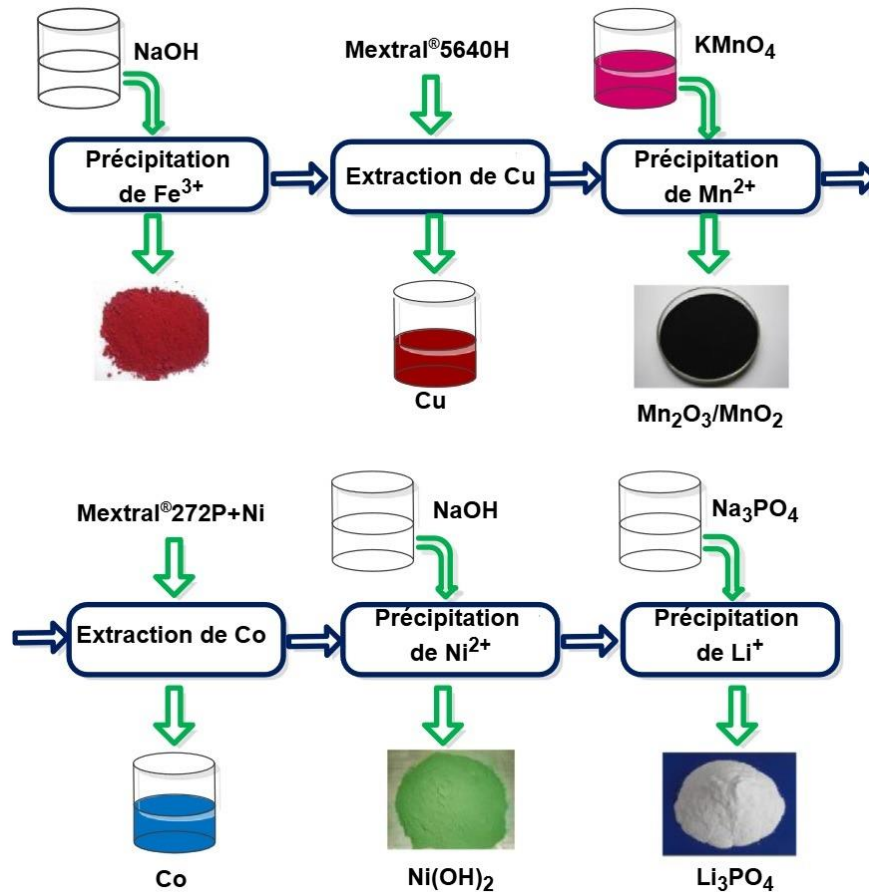


Figure 26 - Schéma de traitement hydrométallurgique d'une solution issue d'une lixiviation d'un mélange de *black mass* LFP/NMC¹⁴⁶.

2 Lixiviation d'un mélange de *black mass* par l'acide sulfurique

L'étude bibliographique met en évidence deux approches distinctes pour le traitement des deux types de *black masses*, LFP et NMC. Pour le LFP, le but est de lixivier uniquement le Li pour éviter d'avoir du Fe en solution alors que pour le NMC, l'objectif est de mettre en solution tous les métaux présents dans la *black mass*. Pour lixivier un mélange LFP/NMC, deux voies sont donc possibles :

- (i) La première voie vise à extraire uniquement les métaux d'intérêt en utilisant une quantité d'acide proche de la proportion stœchiométrique requise. Cette méthode permet d'obtenir une solution de lixiviation suffisamment pure, directement exploitable pour l'étape d'extraction liquide-liquide, tout en réduisant la consommation d'acide et les besoins de purification ultérieure. Les métaux cibles sont le Ni, Mn, Co et Li tandis que le Fe, Cu et Al sont considérés comme des impuretés.
- (ii) L'autre voie consiste à lixivier l'ensemble des métaux présents dans la *black mass* sous excès d'acide. Cette méthode garantit un taux de récupération maximal, mais nécessite ensuite plusieurs étapes de purification pour obtenir des solutions adaptées à l'extraction liquide-liquide.

Dans un premier temps, un plan d'expériences sera réalisé pour modéliser les rendements de dissolution des éléments d'intérêt lors d'une lixiviation en excès d'acide. Une approche similaire sera ensuite appliquée pour modéliser ces rendements dans le cas d'une lixiviation en défaut d'acide. Pour cette dernière, les équations prédictives issues des modèles seront utilisées pour évaluer les rendements de dissolution lors de la réintroduction partielle du résidu. Enfin, une analyse comparative sera réalisée sur l'ensemble du procédé de mise en solution des éléments d'intérêt, afin d'évaluer son efficacité globale.

2.1 Matériels et méthodes

2.1.1 Matériaux et méthodes de caractérisation

Les expériences de lixiviation ont été réalisées sur des matériaux commerciaux de NMC811 et de LFP (Xiamen Tob New Technology Co., LTD, Chine). Leurs compositions chimiques ont été confirmées par des analyses élémentaires réalisées par un spectromètre d'émission atomique par plasma micro-ondes (Agilent, MP-AES 4200) avec la méthode analytique décrite dans l'**Annexe 1**. La concentration en oxygène est calculée par bilan de masse. Le **Tableau 9** présente les résultats d'analyse des matériaux d'électrodes ainsi que les distributions granulométriques des particules déterminées par diffraction laser à l'aide du Malvern Mastersizer 3000.

Tableau 9 - Compositions chimiques des matériaux LFP et NMC utilisés dans cette étude, rapport molaire par rapport au Li et distribution de la taille des particules (percentiles D10, D50 et D90 en μm).

		Li	Ni	Mn	Co	Fe	P	O	D10	D50	D90
LFP	% (m/m)	4,64				34,23	18,01	43,12	0,02	0,07	4,73
	Ratio molaire	1,00				0,92	0,87	4,03			
NMC	% (m/m)	7,71	49,41	4,30	6,78			31,80	0,02	0,09	7,53
	Ratio molaire	1,00	0,76	0,07	0,10			1,79			

Les analyses élémentaires ont confirmé que la composition du matériau fourni par Xiamen Tob New Technology Co correspond bien aux matériaux de NMC811 et de LFP bien qu'il apparaisse que les teneurs en Ni et Mn soient légèrement inférieures aux valeurs attendues ($\text{LiNi}_{0,76}\text{Mn}_{0,07}\text{Co}_{0,07}\text{O}_{1,79}$ au lieu de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$). Le LFP présente également des teneurs légèrement plus faibles en Fe et en P que prévu ($\text{LiFe}_{0,92}\text{P}_{0,87}\text{O}_{4,03}$ au lieu de LiFePO_4).

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover de Bruker, équipé d'un tube à rayons X émettant un rayonnement $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les spectres de DRX ont été enregistrés à l'aide d'un détecteur LynxEye à température ambiante de 20 °C, sur une plage de 8 ° à 120 ° (2θ), avec un pas de 0,035 ° (2θ) pour un temps d'acquisition de 3 secondes par pas. Les analyses ont été

traitées à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA de Bruker, et les pics de diffraction ont été identifiés à l'aide de la base de données de diffraction des poudres (Crystallography Open Database rev.287088). Les échantillons ont été broyés au mortier avant l'analyse. Dans la **Figure 27a**, le diffractogramme obtenu pour l'échantillon de LFP confirme que celui-ci est exclusivement composé de LFP. De même, dans la **Figure 27b**, le diffractogramme obtenu pour l'échantillon de NMC montre qu'il est constitué uniquement de NMC.

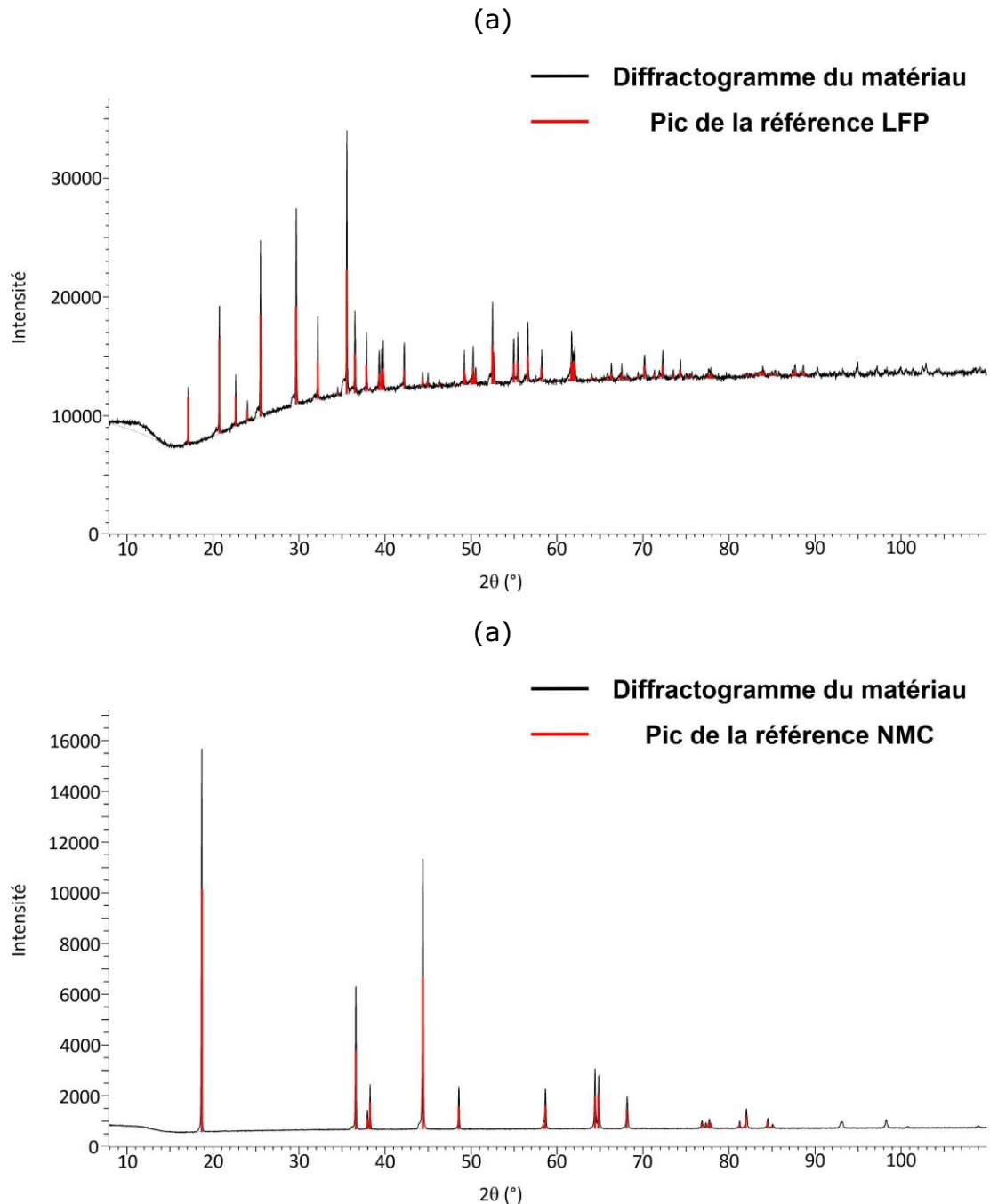
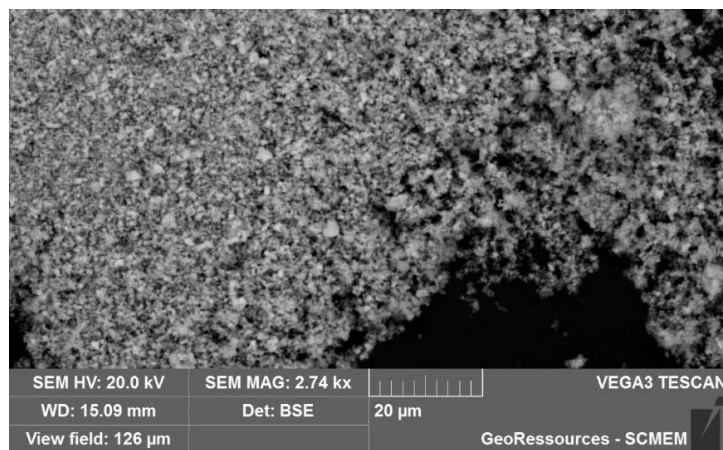


Figure 27 - Diffractogrammes de diffraction des rayons X (a) du matériau LFP et (b) du matériau NMC (les pics en rouge correspondent au pic de référence de la LFP et de la NMC issu de Crystallography Open Database rev.287088).

Des clichés ont été réalisés à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) Tescan VEGA3 avec une tension d'accélération de 20 kV. Ce microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Bruker XFlash®6 avec une surface active de 15 mm²) pour des analyses semi-quantitatives. Les images obtenues au MEB sont présentées en **Figure 28**. Ces images révèlent que la taille des particules est supérieure à celle mesurée par granulométrie, et mettent en évidence une tendance à l'agglomération des particules. Les particules de LFP (**Figure 28a**) sont de tailles inférieures au micron. Tandis que les particules de NMC (**Figure 28b**) sont de formes ellipsoïdales avec une longueur de $2,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$ et un diamètre de $0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Comme montré dans le **Tableau 9**, les mesures au granulomètre laser indiquent la présence de particules de grandes tailles (d_{80} à $4,73 \mu\text{m}$ pour le LFP et $7,53 \mu\text{m}$ pour le NMC) mais la moitié des particules sont inférieures à $0,07$ et $0,09 \mu\text{m}$ respectivement pour le LFP et le NMC.

(a)



(b)

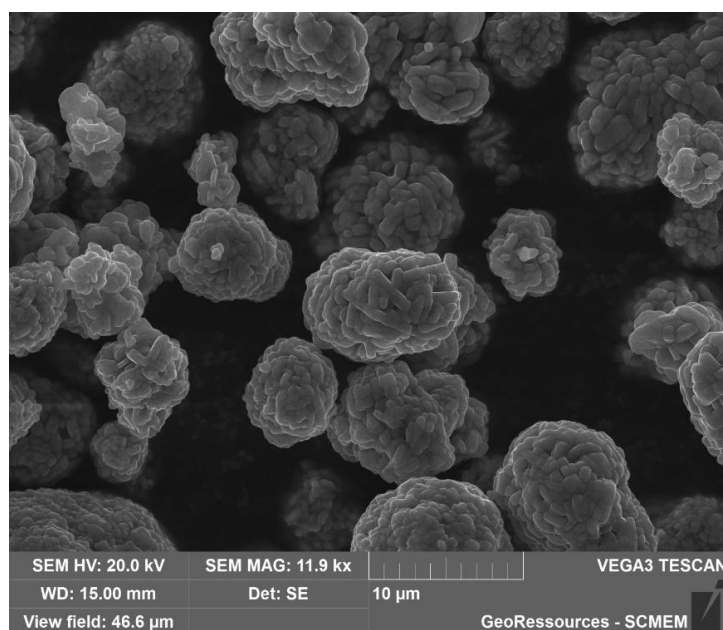


Figure 28 - Images au microscope électronique à balayage du matériau de cathode (a) LFP et (b) NMC.

2.1.2 Expérimentations de lixiviation

Les matériaux LFP et NMC ont été utilisés pour préparer des *black masses* modèles contenant différents ratios LFP/NMC afin d'étudier l'influence de ce ratio sur les performances de lixiviation. Les *black masses* issues du recyclage contiennent généralement de l'Al et du Cu provenant respectivement des collecteurs de courant de l'électrode positive et de l'électrode négative en plus du Li, Ni, Mn et Co issus du NMC, ainsi que du Li, Fe et P provenant du LFP^{106,147-149}. Zhang *et al.*¹⁵⁰ ont notamment observé des concentrations en Cu et en Al respectivement de 1 et 2 % (m/m). Afin de reproduire cette composition, 1 % (m/m) de Cu (Sigma-Aldrich, 99,5 %) et 2 % (m/m) d'Al (Sigma-Aldrich, 99,7 %) ont été ajoutés aux mélanges de *black masses*.

Les expériences de lixiviation ont été réalisées dans des flacons en verre borosilicaté de 100 mL, agités mécaniquement (Gherardt Laboshake) dans une enceinte thermostatée (Gherardt Thermoshake THL 500/1) (**Figure 29**). Pour chaque essai de lixiviation, les échantillons ont été agités à une fréquence de 200 tours par minute à 30 °C pendant 240 minutes. Les lixiviations ont été réalisées avec des quantités appropriées (0,2-3 mol.L⁻¹) d'acide sulfurique (Fluka, 95-97 %), de peroxyde d'hydrogène (0-6 % (v/v)) (Fisher Scientific, 30 %) et d'eau déminéralisée (résistivité=18 MΩ, VWR Purity TU 6+). Les expériences de lixiviation ont été menées en mélangeant 20 mL de réactif de lixiviation avec une quantité adaptée de *black mass* (0,86-1,94 g) afin d'atteindre le rapport S/L souhaité. Après refroidissement à température ambiante, les solutions de lixiviation ont été filtrées à l'aide d'un filtre en Téflon Digifilter de 0,45 μm (SCP Science). Toutes les expériences de lixiviation ont été dupliquées une fois et une barre d'erreur représentant la variabilité entre ceux deux essais a été ajoutée aux figures.



Figure 29 - Agitateur thermostaté utilisé pour effectuer les expériences de lixiviation.

Ensuite, les échantillons ont été dilués par un facteur 100 dans une solution d'acide nitrique à 2 % (v/v), (Sigma Aldrich, 65 %) pour les analyses élémentaires, réalisées à l'aide d'un spectromètre à émission atomique avec plasma micro-ondes (Agilent 4210 MP-AES). Les détails de la méthode analytique sont indiqués dans l'**Annexe 1**.

Les analyses élémentaires ont été utilisées pour calculer le rendement de dissolution du métal M ($\%D_{(M)}$) selon l'équation suivante :

$$\%D_{(M)} = 100 \times \frac{C(M)}{C_{\text{total}}(M)} \quad (36)$$

Où $C(M)$ est la concentration en métal M dans la solution et $C_{\text{total}}(M)$ la concentration en métal M si la lixiviation était totale.

2.1.3 Analyses statistiques

La qualité du modèle déduit du plan d'expériences sera évaluée à l'aide des indicateurs statistiques suivants:

- F-value

$$F - \text{value} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{X})^2}{k - 1} \bigg/ \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{N - k} \quad (37)$$

Où k est le nombre de groupes ($k-1$ étant le degré de liberté), n_i est la taille de l'échantillon du groupe i , \bar{x}_i est la moyenne du groupe i , \bar{X} est la grande moyenne, N est le nombre total d'observations et x_{ij} est la valeur observée j dans le groupe i .

Cette valeur est alors comparée à une valeur seuil de F extraite de la table de Fisher-Snedecor (**Tableau 10**) pour des valeurs spécifiques de degré de liberté (dl_1 et dl_2). Ici, la table de Fisher-Snedecor utilisée à un niveau de signification de 0,05. Cela signifie que l'on accepte un risque de 5 % de rejeter à tort l'hypothèse nulle, c'est-à-dire de conclure à une différence significative alors qu'il n'y en a pas.

Dans notre plan d'expériences, $dl_1 = (\text{nombre de paramètres} - 1) = 2$ et $dl_2 = (\text{nombre de tests} - 1) = 16$, ce qui nous donne un seuil critique de 3,63. Si la F -value est supérieur à cette valeur seuil, alors l'hypothèse nulle est rejetée, ce qui signifie qu'au moins deux groupes présentent des différences significatives.

Tableau 10 - Valeurs seuils de F issues de la table de Fisher-Snedecor pour différents degrés de liberté (dl1=(nombre de paramètres - 1), dl2=(nombre de tests - 1)) et un niveau de signification $\alpha=0,05$. Les valeurs en vert correspondent aux différentes valeurs seuils de F utilisées dans les modèles présent dans le manuscrit.

dl1 \ dl2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49

- p-value

L'indicateur p-value quantifie la probabilité d'obtenir le résultat observé (ou un résultat plus extrême) en supposant que l'hypothèse nulle est vraie. Elle peut prendre des valeurs entre 0 et 1. Une valeur proche de zéro indique que l'hypothèse nulle est très probablement incorrecte. On considère généralement qu'une p-value inférieure à 0,05 est suffisante pour rejeter l'hypothèse nulle.

- Coefficient de détermination R^2

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (38)$$

Où SS_{res} est la somme des carrés résiduels définie par :

$$SS_{res} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \text{ avec } y_i \text{ les valeurs obtenues et } \hat{y}_i \text{ les valeurs prédites.}$$

SS_{tot} est la somme totale des carrés définie par:

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \text{ avec } \bar{y} \text{ la moyenne des données observées.}$$

R^2 est compris entre 0 et 1 et $R^2=1$ correspond à un ajustement parfait entre le modèle et les données expérimentales.

- Coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(\frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \right) \quad (39)$$

Où n est le nombre d'observations dans l'échantillon et k est le nombre de variables indépendantes dans le modèle.

Le coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2) est plus fiable que le coefficient de détermination (R^2) car il pénalise l'ajout de variables non significatives. R_{adj}^2 sera toujours inférieur ou égal à R^2 . Dans certains cas, R_{adj}^2 peut aussi être négatif, ce qui signifie que le modèle est moins performant qu'une simple moyenne des observations.

- Erreur quadratique moyenne (RMSE)

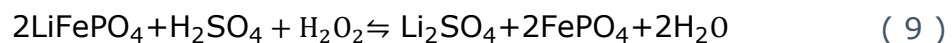
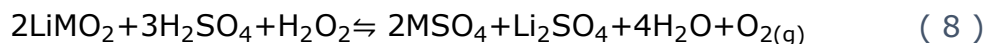
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (40)$$

Où n est le nombre d'observations, y_i les valeurs obtenues et \hat{y}_i les valeurs prédites par le modèle.

L'erreur quadratique moyenne (RMSE) mesure les différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Elle est positive et varie de 0 à l'infini, où 0 représente un ajustement parfait. Des valeurs de RMSE faibles indiquent un meilleur ajustement du modèle et des prédictions plus précises.

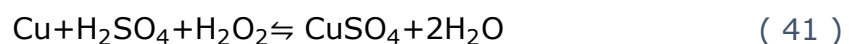
2.2 Détermination des régions en défaut et en excès d'acide

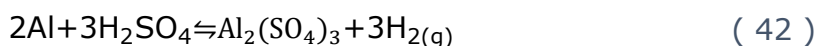
Les conditions nécessaires pour que la lixiviation soit réalisée en défaut ou en excès d'acide peuvent être déduites des réactions suivantes impliquées lors de la lixiviation du mélange des matériaux d'électrodes positives LFP et NMC^{135,151} :



Où M représente le Ni, le Mn et le Co.

Etant donné que la *black mass* étudiée peut contenir également du Cu et de l'Al provenant des collecteurs de courant, la lixiviation de la *black mass* par de l'acide sulfurique en présence d'eau oxygénée (H_2O_2) fait également intervenir les deux réactions chimiques suivantes :





À partir de ces réactions, il est possible de calculer la quantité stœchiométrique d'acide sulfurique nécessaire à la dissolution totale de la *black mass* en ne considérant qu'il n'y a aucune réaction de précipitation pouvant réduire l'efficacité de la lixiviation :

$$C = \frac{S}{L} \left(1,5 \times \frac{\%_{\text{LFP}}}{M_{\text{LFP}}} + 1,5 \times \frac{\%_{\text{NMC}}}{M_{\text{NMC}}} + 1,5 \times \frac{\%_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} + \frac{\%_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \right) \quad (43)$$

Où C est la concentration en acide sulfurique, $\frac{S}{L}$ est le rapport solide/liquide, $\%_x$ le pourcentage de $x = \text{LFP}, \text{NMC}, \text{Al}$ et Cu dans la *black mass* et M_x est la masse molaire de $x = \text{LFP}, \text{NMC}, \text{Al}$ et Cu .

La **Figure 30** Erreur ! Source du renvoi introuvable. montre la concentration en acide sulfurique nécessaire pour être en quantité stœchiométrique pour un rapport S/L fixé et un pourcentage massique donné en LFP dans le mélange LFP/NMC en présence de 2 % d'Al et 1 % de Cu (m/m). Toutes les conditions expérimentales conduisant à des coordonnées (rapport S/L ; concentration en acide) dont les points sont positionnés en dessous de la courbe représentant les conditions stœchiométriques correspondent à des conditions en défaut d'acide, et inversement pour des conditions en excès d'acide.

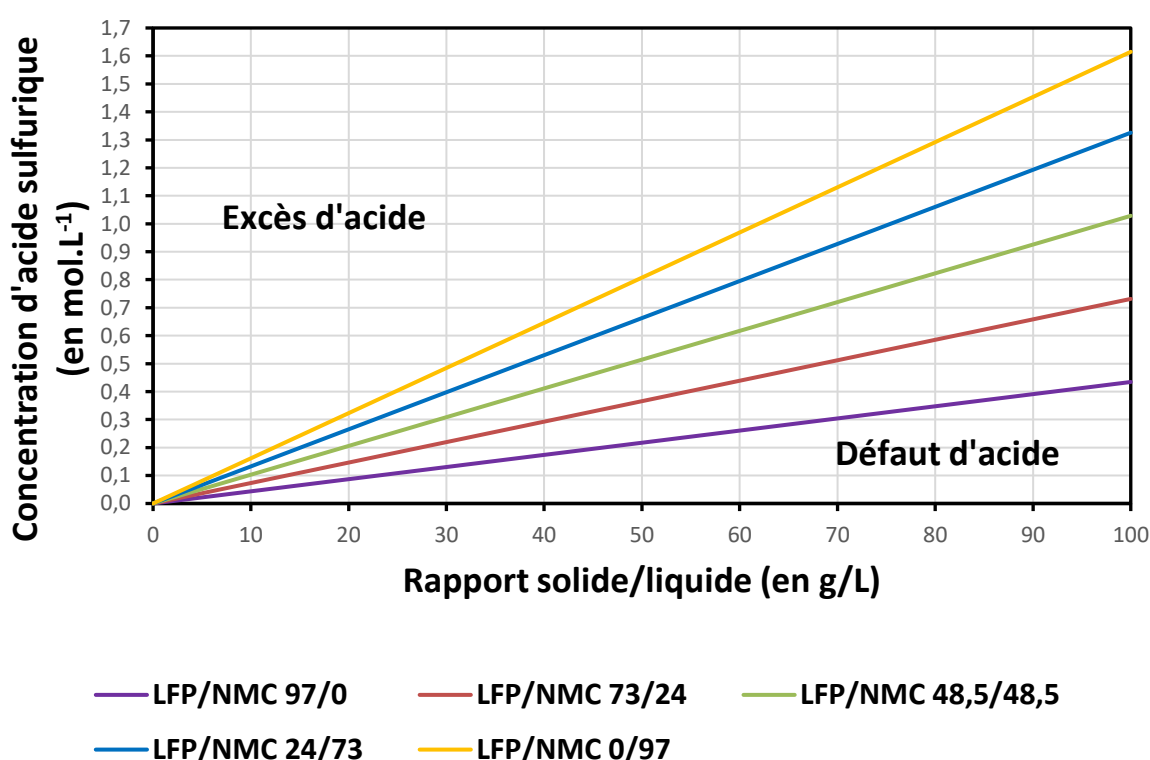


Figure 30 - Zones (rapport solide/liquide vs concentration d'acide sulfurique) pour lesquelles la lixiviation des mélanges LFP/NMC811 est en défaut (zone en-dessous des lignes) ou en excès (zone au-dessus des lignes) d'acide sulfurique. Solide lixivié : mélanges LFP/NMC811 pour différents pourcentages massiques en

LFP en présence de 1 % (m/m) de Cu et 2 % (m/m) d'Al ; Réactif de lixiviation : H_2SO_4 + 3 % (v/v) H_2O_2 ; Température de commande=30 °C.

En utilisant l'équation (43), il a été déterminé qu'un maximum de 0,51 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique est nécessaire pour un S/L de 50 g/L afin d'assurer une dissolution en défaut d'acide, à partir d'un mélange de composition LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m). Cependant, l'expérience a montré que le pH en fin de réaction dans ces conditions reste proche de 0. Ainsi, le défaut d'acide n'est pas atteint. Ceci s'explique par le fait que ces calculs sont pertinents uniquement si toute la *black mass* est consommée, ce qui n'est pas le cas ici. D'autres expériences ont donc été menées en réduisant progressivement la concentration d'acide jusqu'à atteindre le défaut d'acide. Ce seuil critique est atteint pour 0,4 mol.L⁻¹, soit 78 % de la valeur prédite par le modèle. Il est donc attendu que les rendements de dissolution du Ni, Co, Mn et Li atteignent 78 % lorsque la lixiviation est effectuée avec 0,4 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique. Cette estimation a été confirmée expérimentalement : l'utilisation de 0,4 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique en présence de 5 % (v/v) de H_2O_2 , dans des conditions de déficit acide (S/L=50 g/L), a conduit à des rendements proches de 78 %, soit 77,9 % pour le Ni, 75,7 % pour le Mn, 74,9 % pour le Co et 79,4 % pour le Li. Pour la suite de l'étude, 78 % de la valeur calculée du modèle sera utilisée, avec un contrôle du pH en fin de lixiviation pour valider le défaut d'acide.

2.3 Résultats des lixiviation en excès d'acide

2.3.1 Influence de la proportion de LFP

Afin d'observer l'influence de la proportion de LFP dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al, une série d'expériences a été réalisée pour des compositions de mélanges indiquées dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 - Composition des mélanges LFP/NMC/Cu/Al pour les expériences visant à étudier l'influence de la proportion de LFP en % (m/m) sur les performances de la lixiviation.

	LFP	NMC	Cu	Al
Lot 1	97	0	1	2
Lot 2	73	24	1	2
Lot 3	48,5	48,5	1	2
Lot 4	24	73	1	2
Lot 5	0	97	1	2

La **Figure 31** montre les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li pour les 5 lots. Le Fe est dissous pour chacun de ces essais avec un rendement de dissolution variant de 97,3 % à 100 %, tandis que le Cu et l'Al présentent des rendements respectifs de 99,4 - 100 % et de 16,4 - 18,7 %. Il est notable que les rendements de dissolution du Ni, Mn et Co diminuent légèrement avec

l'augmentation en LFP. Ces écarts s'expliquent par des facteurs cinétiques. En effet, Yang et Meng¹⁵² ont observé une durée de lixiviation du LFP de 20 minutes, contre 90 à 120 minutes pour le NMC selon Nadimi et Jalalian Karazmoudeh¹⁵³. Le LFP, se dissolvant plus rapidement, consomme une partie du H₂O₂ introduit. Ainsi, une proportion élevée de LFP réduit la quantité d'agent oxydant disponible pour la dissolution du NMC, entraînant des rendements de dissolution plus faible pour les mélanges riches en LFP.

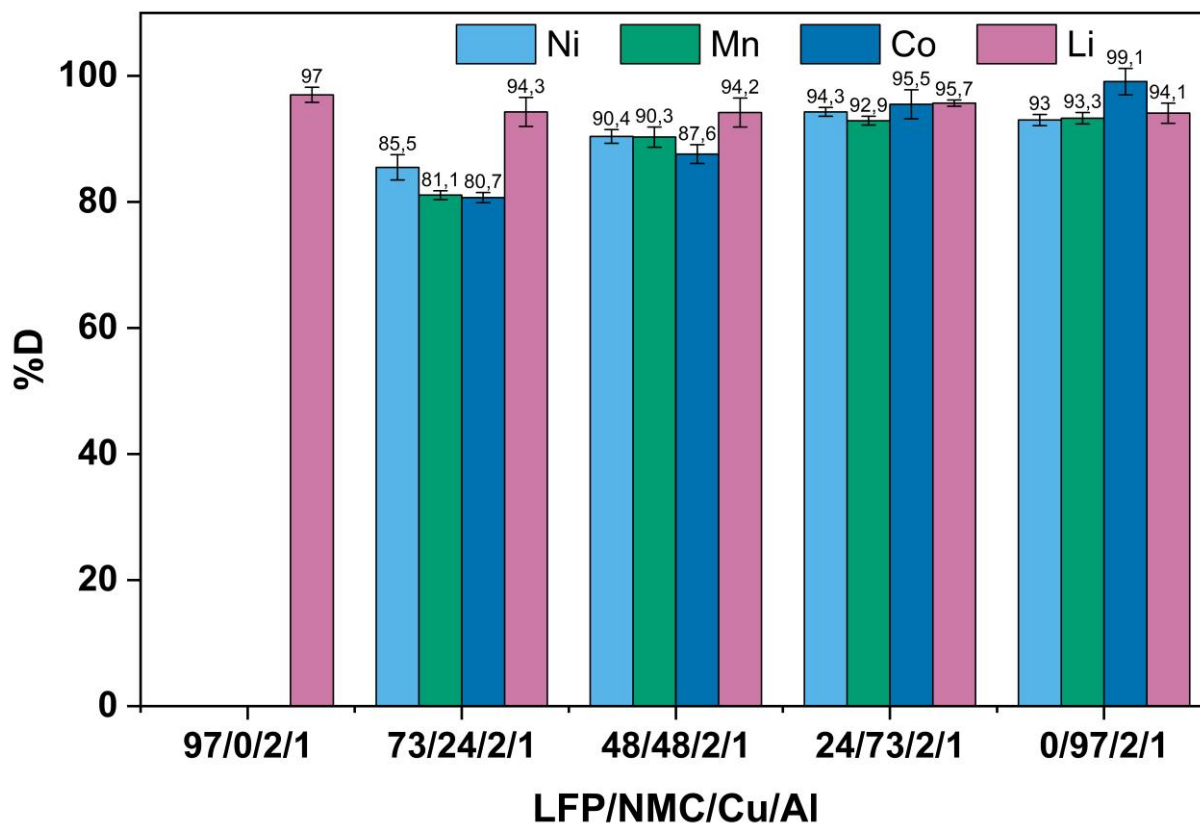


Figure 31 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li en fonction de la composition du mélange LFP/NMC/Cu/Al lixivié avec un excès d'acide. Conditions expérimentales : concentration en H₂SO₄=1 mol.L⁻¹, concentration en H₂O₂=3 % (v/v), température=30 °C, rapport S/L=50 g/L, durée de lixiviation=240 min.

La **Figure 31** montre que malgré les différences dans les rendements de dissolution, les mécanismes de dissolution semblent inchangés. Le Li, en particulier, est peu sensible à la teneur en LFP dans le mélange de matériaux d'électrodes positives. Son rendement de dissolution est en moyenne de 95,1±0,8 %. Ainsi, par la suite, l'étude de la lixiviation en excès d'acide sera uniquement réalisée avec le lot 3, c'est-à-dire le mélange dont la composition est LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m).

2.3.2 Plan d'expériences des lixiviations en excès d'acide

La lixiviation en excès d'acide a pour but de maximiser la dissolution des métaux d'intérêt, à savoir Ni, Mn, Co et Li. Le rendement de dissolution du Fe sera également intégré dans le plan d'expériences mais ne sera pas pris en compte

dans la détermination des conditions optimales, le Fe étant considéré comme une impureté. Les rendements de dissolution du Cu et de l'Al seront uniquement donnés à titre indicatif une fois les conditions optimales déterminées. En effet, ces deux éléments sont introduits en quantités trop faibles (10 mg et 20 mg respectivement) et les incertitudes de pesée et d'analyses élémentaires sont trop importantes pour que le modèle empirique issu du plan d'expériences soit fiable. Les principaux paramètres influençant la lixiviation sont la concentration en acide, la concentration en peroxyde d'hydrogène, le rapport S/L, la durée de la lixiviation et la température. La température¹⁵⁴ et la durée de lixiviation¹⁰⁶ ont été identifiées comme facteurs uniquement cinétiques. Les expériences seront conduites durant 240 minutes à 30 °C afin de garantir l'atteinte de l'état stationnaire.

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide sulfurique, la concentration en peroxyde d'hydrogène et le rapport S/L sur la lixiviation, un plan d'expériences central composite à critère orthogonal a été réalisé. Ce type de plan d'expériences permet de tirer des conclusions fiables sur l'influence des paramètres sur la lixiviation à partir d'un nombre réduit d'expériences, offrant ainsi une alternative plus efficace par rapport aux autres types de plans expérimentaux^{155,156}. Le logiciel statistique JMP 14 Pro a été utilisé pour cette étude en fixant les bornes suivantes :

- Le rapport S/L a été choisi entre 50 et 90 g/L afin de refléter les conditions typiques des applications industrielles.
- La concentration en acide sulfurique doit être au minimum de 1 mol.L⁻¹ pour s'assurer que l'acide sulfurique est en excès d'acide lorsque le rapport S/L est à sa valeur maximale, soit 90 g/L. Une gamme comprise entre 1 et 3 mol.L⁻¹ a été jugée suffisante pour étudier l'influence de la concentration en acide.
- Le peroxyde d'hydrogène est consommé lors de la lixiviation des matériaux LFP et NMC en raison de plusieurs réactions (i) l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) dans le LFP afin de favoriser la formation de FePO₄ ; (ii) la réduction du Co(III) en Co(II) pour favoriser la dissolution du Co, le Co(II) étant plus soluble que le Co(III). Ce processus déstabilise la structure du NMC, facilitant ainsi sa dissolution ; (iii) les réactions chimiques avec le Cu et l'Al contribuent également à la décomposition du H₂O₂ selon les réactions (4) et (5).

Dans des études précédentes^{66,103,153}, la lixiviation par de l'acide sulfurique en excès des matériaux de NMC a été réalisée avec des teneurs en H₂O₂ comprises entre 3 et 6 % (v/v) (correspondant à 0,9-1,8 mol.L⁻¹). Afin de déterminer la plage de concentrations en H₂O₂ pour le plan d'expériences, l'influence de la teneur en H₂O₂ sur les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li a été étudiée pour un S/L de 50 g/L (**Figure 32**). Les meilleurs rendements de dissolution du Ni, Mn et Co, sans influence significative sur le Li, ont été obtenus en présence de 3 à 5 % (v/v) de H₂O₂ dans de l'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹. Ces valeurs permettent d'atteindre des rendements supérieurs à 90 % tout en limitant les coûts liés à la consommation d'eau oxygénée. Par conséquent, le plan d'expériences a été réalisé en faisant varier la concentration en H₂O₂ entre 3 et 5 % (v/v).

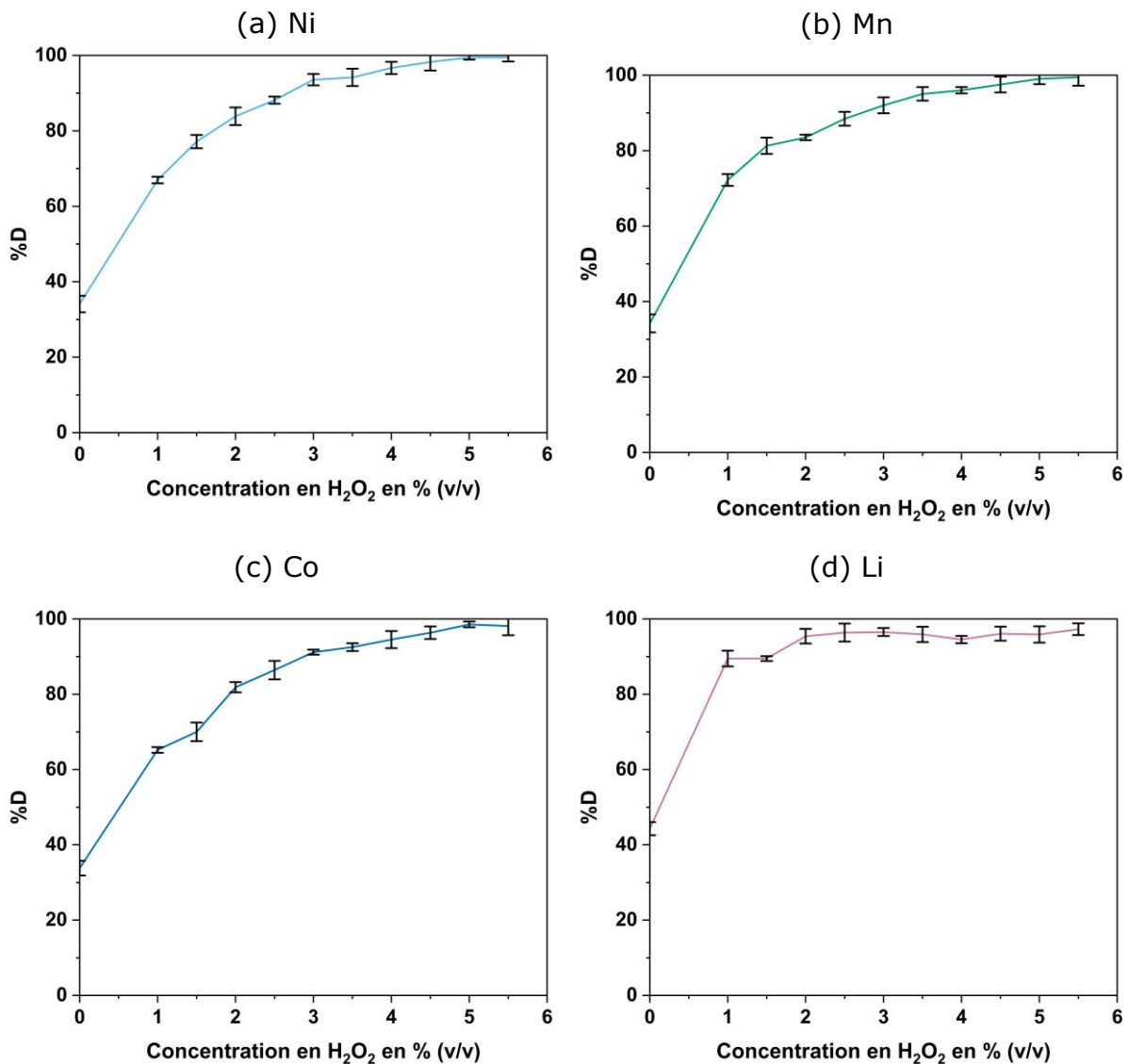


Figure 32 - Effet de la concentration en H₂O₂ sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn, (c) Co et (d) Li lors de la lixiviation en excès d'acide du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H₂SO₄. Conditions expérimentales : concentration en H₂SO₄=1 mol.L⁻¹, température=30 °C, rapport S/L=50 g/L, durée de lixiviation=240 min.

2.3.3 Influence de l'ensemble des paramètres : application du plan d'expériences

Le **Tableau 12** présente les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li pour les différentes conditions expérimentales définies par le plan d'expériences. Le rendement de dissolution du Li n'est pas significativement influencé par les paramètres listés dans le **Tableau 12**, à savoir les concentrations en H₂SO₄ et H₂O₂, ainsi que le rapport S/L. Sa valeur moyenne est de 96,2 % (± 2,0 %). Billy *et al.*¹⁰² ont expliqué que la dissolution du NMC commence par la désinsertion du Li, un processus régulé par la concentration en protons. Ils ont démontré que l'extraction maximale du Li lors de la lixiviation est atteinte lorsque la concentration en protons est en excès. Dans les conditions expérimentales de ces essais, les

protons sont effectivement en excès puisque la concentration en Li varie de 0,40 à 0,72 mol.L⁻¹, tandis que la concentration en proton se situe entre 2 et 6 mol.L⁻¹ (S/L=50-90 g/L).

Meshram *et al.*¹⁵⁷ ont mis en évidence une influence du rapport S/L sur la dissolution du Li. Toutefois, la baisse du rendement de dissolution du Li observée dans leur étude n'était que de 4 %, une valeur supérieure mais comparable à notre écart-type (2,3 %). De même, le rendement de dissolution du Fe reste constant et affiche une valeur de 98,3 % ($\pm 1,8$ %). Le **Tableau 12** montre également que la concentration en acide, et donc la concentration en proton, n'a pas d'influence sur la dissolution des métaux lorsque l'acide est en excès. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nadimi et Jalalian Karazmoudeh¹⁵³.

Tableau 12 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co, Li et Fe lors de la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par de l'acide sulfurique en excès en considérant les paramètres du plan d'expériences.

H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (v/v) %	S/L (g/L)	%D				
			Ni	Mn	Co	Li	Fe
2	4	42,9	100,0	97,9	97,6	95,1	95,6
1	3	50	92,6	90,1	90,7	95,0	97,0
3	3	50	94,5	93,1	93,1	94,0	100,0
1	5	50	100,0	99,8	98,9	95,8	99,0
3	5	50	100,0	100,0	99,7	94,9	99,0
2	2,6	70	80,4	81,1	82,1	94,1	95,6
0,6	4	70	92,8	92,4	93,1	95,8	97,0
2	4	70	89,9	92,0	93,1	98,4	100,0
2	4	70	92,0	95,2	95,6	98,8	100,0
2	4	70	89,7	91,9	92,7	97,9	97,5
3,4	4	70	90,5	90,7	91,1	98,3	100,0
2	5,4	70	97,7	100,0	100,0	96,3	100,0
1	3	90	74,4	73,5	74,8	94,7	97,0
3	3	90	79,1	79,7	80,3	94,9	100,0
1	5	90	96,9	100,0	100,0	99,8	98,0
3	5	90	91,7	98,1	96,8	100,0	100,0
2	4	97,1	78,2	78,6	79,2	91,6	94,7

A l'aide du logiciel JMP, les équations de prédictions des rendements de dissolution vont être proposées par la méthode des moindres carrés. L'équation (44) indique l'expression littérale de ces rendements de dissolution.

$$\begin{aligned}
 \%D(M) = & \mu^{exp,M} + \alpha_{H_2O_2,M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen}) + \alpha_{\frac{S}{L},M} \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \\
 & + \alpha_{H_2SO_4,M}(H_2SO_4 - H_2SO_{4moyen}) \\
 & + \beta_{H_2O_2,\frac{S}{L},M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen}) \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \\
 & + \beta_{H_2SO_4,\frac{S}{L},M}(H_2SO_4 - H_2SO_{4moyen}) \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \quad (44) \\
 & + \beta_{H_2O_2,H_2SO_4,M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen})(H_2SO_4 - H_2SO_{4moyen}) \\
 & + \gamma_{H_2SO_4,H_2SO_4,M}(H_2SO_4 - H_2SO_{4moyen})(H_2SO_4 - H_2SO_{4moyen}) \\
 & + \gamma_{H_2O_2,H_2O_2,M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen})(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen}) \\
 & + \gamma_{\frac{S}{L},\frac{S}{L},M} \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20}
 \end{aligned}$$

où $\mu^{exp,M}$ est la valeur moyenne trouvée expérimentalement du rendement de dissolution du métal M. $\alpha_{X,M}$ est le coefficient correspondant à l'influence du 1^{er} ordre du paramètre X sur la dissolution du métal M, avec X la concentration en H₂O₂, la concentration en H₂SO₄ et le rapport S/L. $\beta_{X,Y,M}$ est le coefficient d'interaction entre le paramètre X et le paramètre Y, avec X et Y la concentration en H₂O₂, la concentration en H₂SO₄ et le rapport S/L. $\gamma_{X,X,M}$ est le coefficient correspondant à l'influence du 2nd ordre du paramètre X sur la dissolution du métal M, avec X la concentration en H₂O₂, la concentration en H₂SO₄ et le rapport S/L. Les termes $\%H_2O_{2moyen}$ (v/v), H_2SO_{4moyen} (en mol.L⁻¹) et S/L_{moyen} (en g/L) représentent les valeurs moyennes de la concentration en H₂O₂, la concentration en H₂SO₄ et du rapport S/L dans le plan d'expériences.

Le **Tableau 13** indique les valeurs de F-value et de p-value pour chaque terme de l'équation du modèle empirique déduit du plan d'expériences. Les lignes de ce tableau surlignées en vert sont celles dont le coefficient apporte une contribution significative au modèle tout en limitant l'erreur par rapport à l'expérience. Comme discuté précédemment, les termes impliquant la concentration en acide ne sont pas concluants car leur F-value est inférieure à la valeur seuil de 3,63. Il apparaît que les termes quadratiques ont eux aussi des propriétés statistiques en deçà de la valeur seuil.

Tableau 13 - Valeurs de F-value et de p-value pour chaque paramètre, interactions entre paramètres et effet quadratiques pour la modélisation d'une lixiviation en excès d'acide (les lignes en vert correspondent à un terme significatif induisant peu d'erreur dans le modèle).

	Ni		Mn		Co	
	F-value	p-value	F-value	p-value	F-value	p-value
H ₂ SO ₄	0,0552	0,8210	0,2671	0,6212	0,0811	0,7841
H ₂ O ₂	92,1412	<0,0001	75,4394	<0,0001	70,5040	<0,0001
S/L	100,4724	<0,0001	33,1595	0,0007	33,2221	0,0007
H ₂ SO ₄ * H ₂ O ₂	3,6111	0,0992	1,7397	0,2287	1,6843	0,2355
H ₂ SO ₄ *S/L	0,1395	0,7198	0,0172	0,8994	0,0128	0,9131
H ₂ O ₂ *S/L	13,0010	0,0087	11,5864	0,0114	11,4268	0,0118
H ₂ SO ₄ *						
H ₂ SO ₄	2,0463	0,1957	0,1982	0,6696	0,0908	0,7720
H ₂ O ₂ * H ₂ O ₂	0,0483	0,8324	0,0008	0,9781	0,0417	0,8440
S/L*S/L	0,0483	0,8324	1,3039	0,2911	2,3402	0,1699

En conclusion, l'équation suivante est appropriée pour modéliser les rendements de dissolution du Co, Ni et Mn en fonction du rapport S/L et de la teneur en H₂O₂:

$$\begin{aligned} \%D(M) = \mu^{exp,M} + \alpha_{H_2O_2,M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen}) + \alpha_{\frac{S}{L},M} \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \\ + \beta_{H_2O_2,\frac{S}{L},M}(\%H_2O_2 - \%H_2O_{2moyen}) \frac{(S/L - S/L_{moyen})}{20} \end{aligned} \quad (45)$$

Les paramètres de l'équation (45) ainsi que les indicateurs de qualité du modèle pour Ni, Mn et Co sont rassemblés dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 - Paramètres de l'équation (45) pour la dissolution de Ni, Mn et Co dans des conditions d'excès d'acide et indicateurs de qualité du modèle du plan d'expériences (F-value, p-value, R^2 , R_{adj}^2 et RMSE).

	Ni	Mn	Co
$\mu^{exp,M}$	90,6	91,4	91,7
$\alpha_{H_2O_2,M}$	6,1	7,5	6,9
$\alpha_{\frac{S}{L},M}$	-6,4	-5,0	-4,7
$\beta_{H_2O_2,\frac{S}{L},M}$	2,8	3,5	3,4
$\%H_2O_2_{moyen}$	4	4	4
S/L_{moyen}	70	70	70
<i>F – value</i>	68,8	49,5	44,4
<i>p – value</i>	<0,0001	<0,0001	<0,0001
R^2	0,94	0,92	0,91
R_{adj}^2	0,93	0,90	0,89
RMSE	2,17	2,64	2,62

La qualité du modèle utilisé pour décrire les rendements de dissolution du Ni, Co et Mn en fonction du rapport S/L et de la concentration en H_2O_2 a été évaluée à l'aide des indicateurs présentés dans le **Tableau 14**. Ces indicateurs, dérivés de la méthode des moindres carrés et intégrés dans le logiciel JMP, incluent :

- Les valeurs de F obtenues pour la modélisation des rendements de dissolution du Ni (68,8) sont supérieures à celles du Mn (49,5) et du Co (44,4). Ces valeurs élevées indiquent que le modèle décrit efficacement les données pour les trois métaux.
- Les p-values très faibles ($< 0,0001$) confirment la significativité statistique des paramètres du modèle.
- Le coefficient de détermination R^2 varie entre 0,91 et 0,94, expliquant 91 % à 94 % de la variation observée, laissant seulement 6 % à 9 % de variance inexpliquée.
- Le R_{adj}^2 présente des valeurs proches du R^2 standard ($\leq 0,02$), validant l'absence de surajustement.
- La RMSE du Ni (2,17 %), du Mn (2,64 %) et du Co (2,62 %), indiquent une erreur moyenne prédictive inférieure à 2,7 %.

Cependant, comme le souligne Karazhiyan *et al.*¹⁵⁸, un R^2 élevé ne garantit pas à lui seul la fiabilité du modèle. La proximité des valeurs de R^2 et de R_{adj}^2 atteste ici de la robustesse du modèle déduit du plan d'expériences. De même, les valeurs de RMSE indiquent que les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle pour les rendements de dissolution du Ni, Co et Mn. Enfin, ces résultats sont cohérents avec les travaux de Nadimi et Jalalian Karazmoudeh¹⁵³, qui ont montré qu'un excès d'acide minimise l'impact de la concentration en H^+ sur la dissolution des métaux de transition.

La **Figure 33** montre que les rendements de dissolution augmentent avec la quantité de H_2O_2 , car ce dernier facilite la réduction de Co(III) en Co(II), qui est plus soluble. À l'inverse, les rendements de dissolution diminuent avec

l'augmentation du rapport S/L, en raison de la disponibilité réduite du lixiviant pour dissoudre la *black mass*¹⁵⁷.

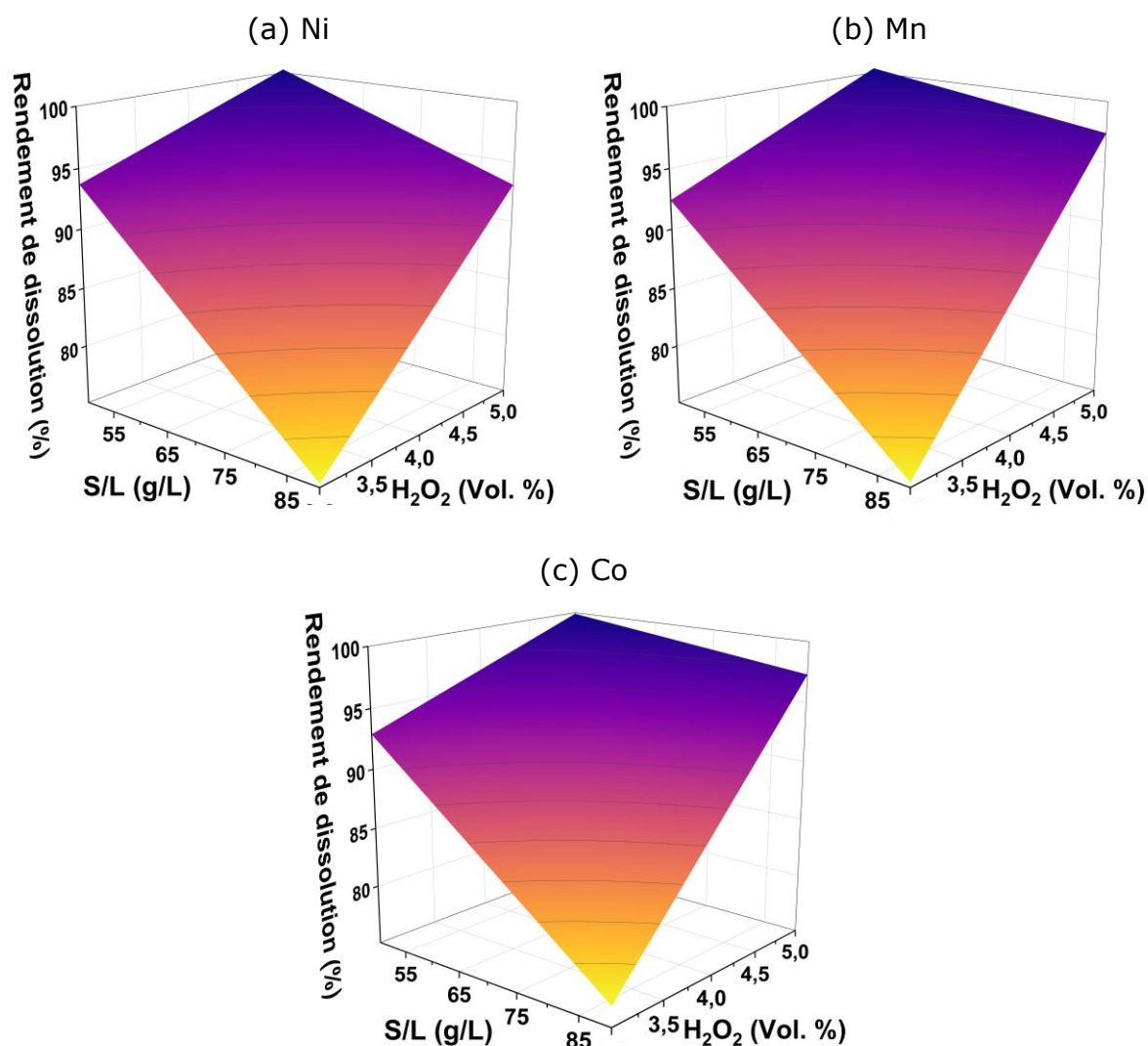


Figure 33 - Influence de la concentration en H₂O₂ et du rapport S/L sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn et (c) Co lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H₂SO₄ en présence de H₂O₂ (concentration en H₂SO₄=1-3 mol.L⁻¹, concentration en H₂O₂=3-5 % (v/v), S/L=50-90 g/L, température=30 °C, Durée de lixiviation=240 min).

Le plan d'expériences a permis d'identifier les paramètres permettant d'obtenir une récupération maximale des métaux d'intérêt lors d'une lixiviation en excès d'acide. Dans le domaine étudié, les conditions exercent une influence négligeable pour la récupération du Li. L'influence des paramètres est similaire pour le Ni, le Mn et le Co. Les paramètres optimaux sont donc une concentration de 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, 5 % (v/v) de H₂O₂ et un rapport S/L de 50 g/L. Afin de vérifier les conclusions du modèle, une lixiviation du mélange de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H₂SO₄ en présence de H₂O₂ dans les conditions expérimentales optimales déduites du modèle a été répétée 4 fois (**Tableau 15**).

Tableau 15 - Comparaison des valeurs indiquées par le modèle avec celle obtenues expérimentales après 4 essais de lixiviation dans les conditions expérimentales optimisées par le plan d'expériences.

	Ni	%D Mn	Co
Valeur prédite par le modèle	100,3	100,4	99,9
Expérience n°1	100,0	98,3	99,1
Expérience n°2	100,0	99,5	100,0
Expérience n°3	100,0	100,0	100,0
Expérience n°4	99,6	98,5	99,0
Moyenne	99,9	99,1	99,5
Ecart-type	0,2	0,8	0,5

La moyenne des résultats expérimentaux correspond aux valeurs déduites du modèle, mis à part pour le Mn qui montre un écart de +1,3 point entre le modèle et l'expérience légèrement supérieur. Toutefois, cette différence pour le Mn peut provenir des incertitudes liées à l'expérience et aux analyses. Les valeurs supérieures à 100 % issues du modèle sont dues au fait que les conditions optimales sont proches des limites de ce modèle. Puisque le dépassement est de seulement 0,3 et 0,4 %, cela n'affecte pas la qualité du modèle.

2.4 Lixiviation en défaut d'acide

2.4.1 Influence de la proportion de LFP

Comme pour la lixiviation en excès d'acide, l'influence de la proportion de LFP dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al a été étudiée en considérant les mêmes lots que précédemment (**Tableau 11**).

La **Figure 34** montre les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li pour les cinq lots indiqués dans le **Tableau 11**. Le Fe et le P n'ont pas été détectés dans les lixiviats, ce qui confirme la sélectivité de la lixiviation. Cette observation est en accord avec les résultats rapportés par Li *et al.*¹³⁵, qui ont démontré que la dissolution du Fe était nulle lors de la lixiviation en défaut d'acide car FePO₄ n'est pas soluble dans ces conditions. De plus, ces auteurs ont montré que 95,7 % du Li pouvait être solubilité, ce qui est compatible avec le rendement de dissolution du Li obtenu dans notre étude (94,1 %).

Les rendements de dissolution du Li pour les mélanges NMC/LFP sont inférieurs à ceux obtenus pour le LFP pur. Lorsque la lixiviation est réalisée en défaut d'acide, nous avons constaté que le NMC présente un taux de lixiviation de 76 %. Il est intéressant de noter que les rendements de dissolution du Co, du Ni et du Mn sont plus faibles pour le mélange LFP/NMC/Cu/Al=73/24/1/2 % (m/m) que pour les mélanges plus riches en NMC.

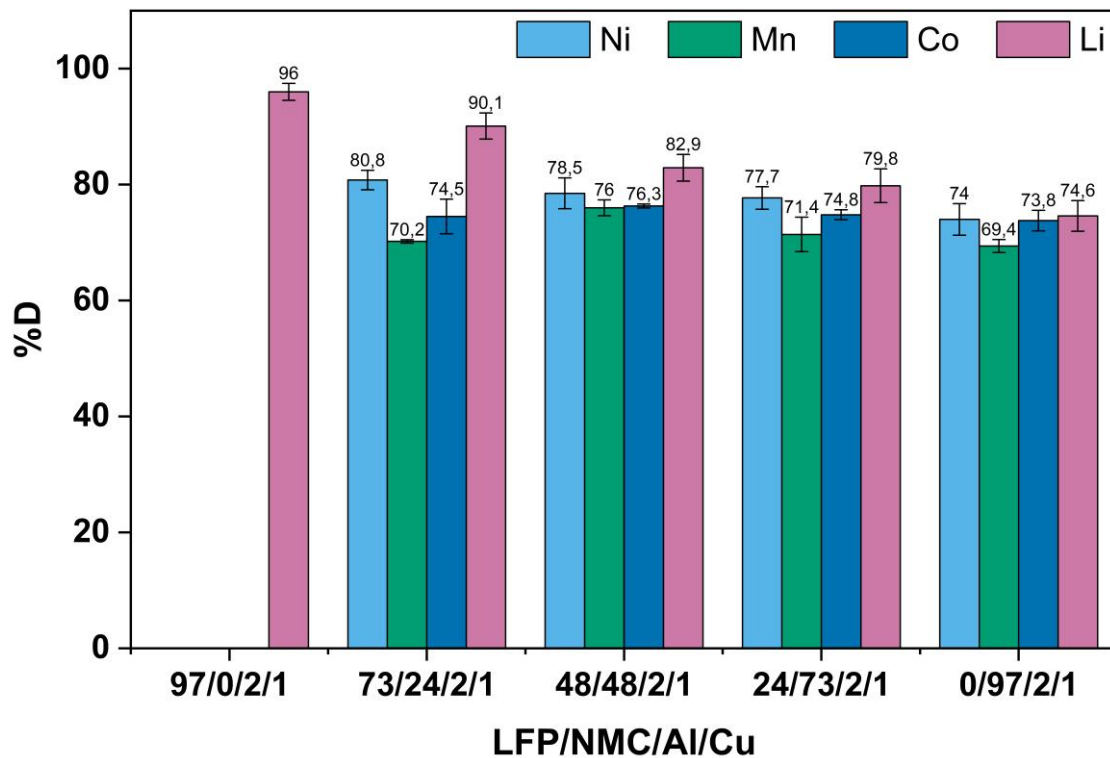


Figure 34 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation en défaut pour différentes compositions du mélange de matériaux d'électrodes.
 Conditions expérimentales : concentration en $H_2O_2=3\%$ (v/v),
 température=30 °C, rapport S/L=50 g/L, durée de lixiviation=240 min.

Étant donné l'impact négligeable de la teneur en LFP sur les rendements de dissolution dans les mélanges LFP/NMC/Cu/Al, et par souci d'homogénéité avec les expériences en excès d'acide, les expériences de lixiviation ont ensuite été réalisées avec un mélange LFP/NMC/Cu/Al de 48,5/48,5/1/2.

2.4.2 Méthodologie

Pour la lixiviation en défaut, l'objectif est d'étudier le rendement de dissolution des métaux d'intérêts selon le même principe que pour la lixiviation en excès d'acide. Cependant, l'équation (43) montre que la concentration en acide est directement liée au rapport S/L dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide, à condition que le ratio LFP/NMC reste constant. Par conséquent, les rendements de dissolution dépendent uniquement du rapport S/L et de la concentration en H_2O_2 .

Les bornes de cette étude ont été définies ainsi :

- Le rapport S/L reste entre 50 et 90 g/L afin d'être cohérent avec la lixiviation en excès d'acide.
- Pour le peroxyde d'hydrogène, une série d'expériences a été menée pour lixivier des mélanges LFP/NMC/Cu/Al dans des conditions de défaut d'acide, avec différentes concentrations en H_2O_2 et à un rapport S/L constant de 50 g/L (Figure 35). Le but étant de vérifier que l'intervalle choisi, dans le cas de la

lixiviation avec un excès d'acide, est aussi valable lorsque la lixiviation est réalisée avec un défaut d'acide. La concentration en H_2O_2 ne semble pas avoir d'influence sur les rendements de dissolution. Nous avons choisi de conserver une concentration en H_2O_2 comprise entre 3 et 5 % (v/v) pour ce nouveau plan d'expérience, afin de vérifier qu'il n'y a pas d'effet croisé entre le rapport S/L et la concentration en H_2O_2 .

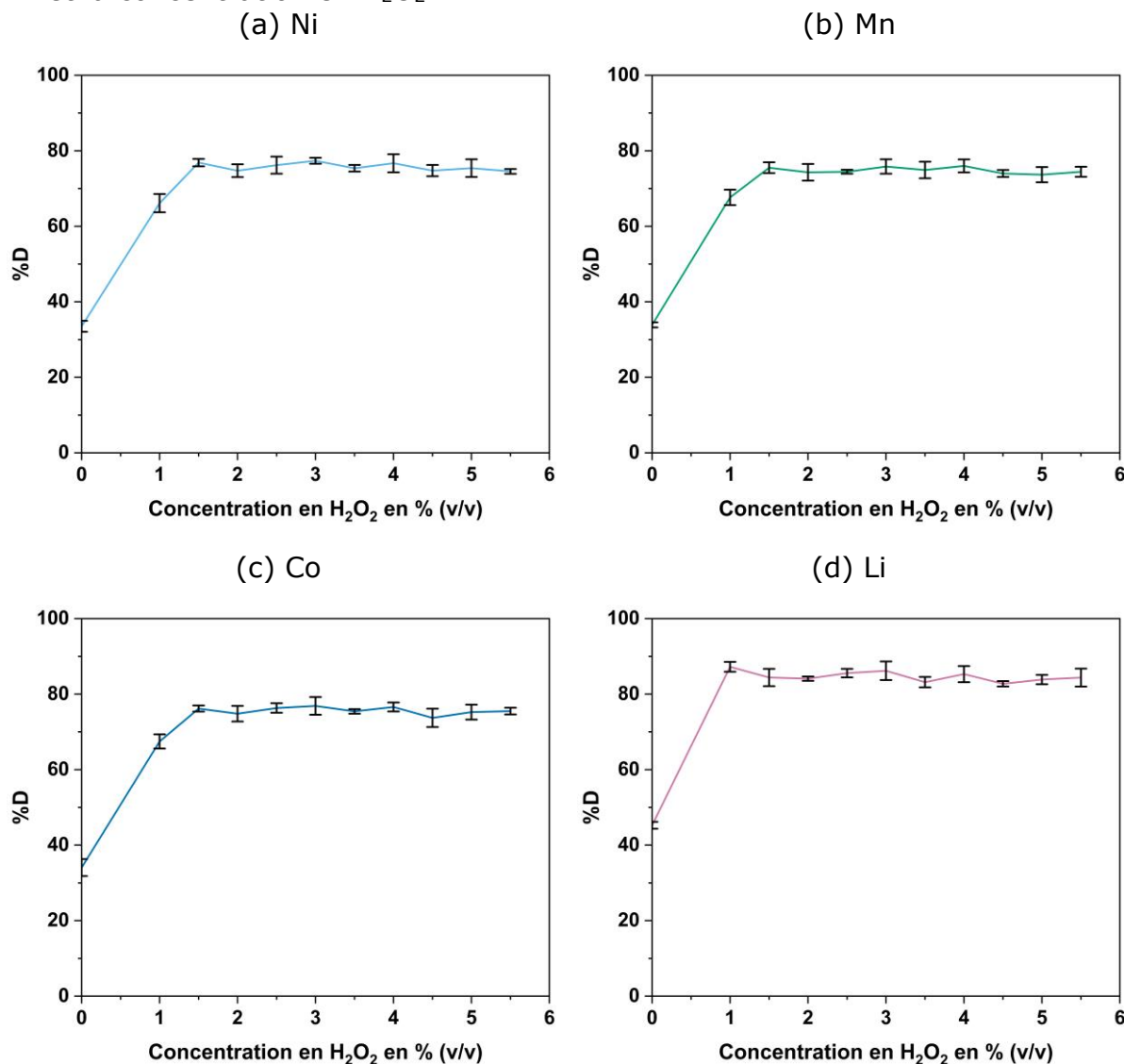


Figure 35 - Effet de la concentration en H_2O_2 sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Mn, (c) Co et (d) Li lors de la lixiviation en défaut d'acide du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par H_2SO_4 . Conditions expérimentales : concentration en H_2SO_4 =0,4 mol.L⁻¹, température=30 °C, rapport S/L=50 g/L, durée de lixiviation=240 min.

Dans le cas de la lixiviation en défaut d'acide, les degrés de liberté sont différents de ceux correspondant à une lixiviation en excès d'acide. Par conséquent, la valeur seuil de F est donc différente. Ici, $dl1=(nombre\ de\ paramètres-1)=1$ et $dl2=(nombre\ de\ tests-1)=9$, ce qui nous donne un seuil critique de 5,12 selon le **Tableau 10**. Ainsi, si la F-value est supérieure à cette

valeur seuil alors l'hypothèse nulle est rejetée, ce qui signifie qu'au moins deux groupes présentent des différences significatives.

2.4.3 Influence des autres paramètres

Le **Tableau 16** présente les rendements de dissolution du Ni, Co, Mn et Li dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide, ainsi que leurs valeurs moyennes. L'analyse des résultats indique que le rapport S/L (et donc la concentration en H₂SO₄, selon l'**Équation (43)**) et la teneur en H₂O₂ n'influencent pas significativement les rendements de dissolution de ces métaux. Les rendements moyens de dissolution sont respectivement de 76,7 %, 76 %, 76,6 % et 85,3 % pour Ni, Mn, Co et Li. La faible déviation standard relative (RSD) des rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li (RSD=2,9 %, 2,9 %, 2,7 % et 1,0 %, respectivement) témoigne de la faible influence des paramètres évalués.

Tableau 16 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li contenu dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) lors des essais de lixiviation en défaut d'acide par 0,40, 0,41, 0,57, 0,74 et 0,75 mol.L⁻¹ H₂SO₄ pour respectivement 48,4, 50, 70, 90 et 91,6 g/L en présence de H₂O₂ en fonction des paramètres expérimentaux du plan d'expériences.

H ₂ O ₂ (v/v) %	S/L (g/L)	%D			
		Ni	Mn	Co	Li
4	48,4	78,6	78,7	76,6	86,5
3	50	77,9	75,7	74,9	84,6
5	50	79,0	76,2	76,3	84,0
2,9	70	76,3	74,5	76,1	85,2
4	70	78,5	76,4	77,7	85,6
4	70	77,7	79,2	79,4	85,6
5,1	70	75,4	73,1	75,1	84,3
3	90	71,5	72,3	72,8	85,4
5	90	76,5	76,7	79,2	86,5
4	91,6	75,5	77,0	78,1	85,6
Valeurs moyennes (%)		76,7	76,0	76,6	85,3
Déviations standard (%)		2,2	2,2	2,1	0,81
RSD (%)		2,9	2,9	2,7	1,0

Le **Tableau 17** indique les F et p-value de chaque terme de l'équation du modèle empirique décrivant la lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) par de l'acide sulfurique en défaut en présence d'H₂O₂. Tous les indicateurs confirment qu'un modèle basé sur la méthode des moindres carrés n'est pas pertinent. En effet, toutes les F-value sont inférieures à la valeur seuil de 5,12, les p-value sont toutes supérieures à 0,05 et les R² et R²_{adj} sont proches de zéro voir négatif pour le Li.

Tableau 17 - Paramètres du modèle empirique déduit du plan d'expériences pour la dissolution de Ni, Mn, Co et Li dans des conditions d'excès d'acide et indicateurs de la qualité du modèle (F-value, p-value, R^2 , R_{adj}^2 et RMSE).

	F-value	p-value	R^2	R_{adj}^2	RMSE
Ni	1,35	0,4292	0,69	0,18	1,24
Mn	1,41	0,4126	0,70	0,21	1,68
Co	1,17	0,4784	0,66	0,10	1,57
Li	0,83	0,5597	0,58	-0,11	0,88

En conditions d'excès d'acide, H_2O_2 est essentiel pour atteindre des rendements de dissolution élevés (**Figure 32**). Cependant, lors de la lixiviation en condition de défaut d'acide, l'acide devient le facteur limitant de la dissolution des métaux, et le rendement ne peut pas dépasser 70 à 80 %, même avec 5 % (v/v) de H_2O_2 . De plus, des concentrations de H_2O_2 comprises entre 3 % et 5 % (v/v) n'affectent pas significativement les rendements de dissolution. Une conclusion similaire s'applique au rapport S/L. Bien qu'un faible rapport S/L soit nécessaire pour obtenir des rendements élevés, aucune influence significative sur les rendements de dissolution n'a été observée pour un rapport S/L compris entre 50 et 90 g/L.

2.4.4 Réintroduction du résidu lors de la lixiviation en défaut d'acide : une stratégie pour augmenter les rendements de dissolution

La réintroduction partielle du résidu de lixiviation dans le réacteur de lixiviation comme indiqué dans la **Figure 36** a été étudiée afin d'améliorer la récupération des métaux ciblés lors de la lixiviation en défaut d'acide.

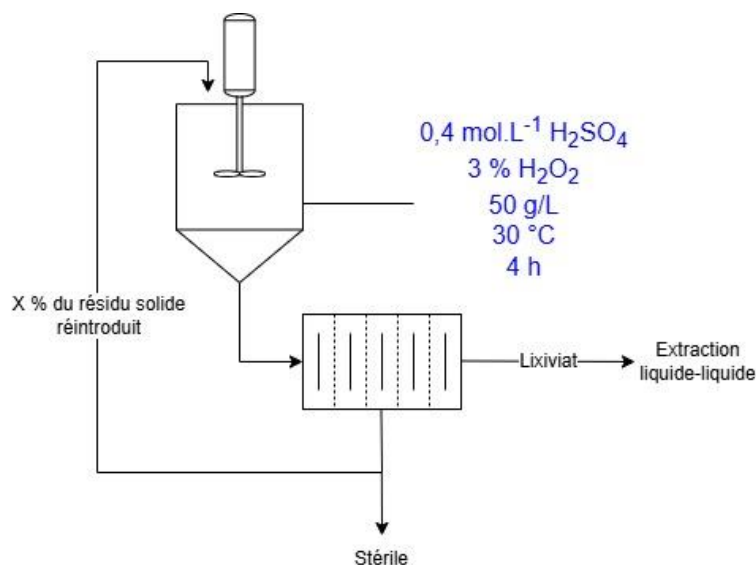


Figure 36 - Schéma d'une lixiviation en défaut d'acide avec une réintroduction partielle de X % (m/m) du résidu.

Une lixiviation en défaut d'acide de 1000 g de mélange de *black mass* par $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 (calculée selon l'**équation (43)**) en présence de 3 % (v/v)

de H₂O₂ à un rapport S/L de 50 g/L a été considérée. Afin de modéliser ce procédé, un modèle mathématique itératif basé sur des calculs de bilan de masse a été développé pour calculer les rendements de dissolution des métaux dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide avec une boucle de réintroduction.

La quantité de métal M dans le résidu de lixiviation à l'itération $i+1$ ($m_{M,res,i+1}$) est calculé en réalisant un bilan de masse conduisant à l'équation suivante :

$$m_{M,res,i+1} = \left(1 - \frac{\%D_{(M)}}{100}\right) \times m_{M,intro,i} \quad (46)$$

Où $m_{M,intro,i}$ est la quantité de métal M dans le solide introduit dans le réacteur de lixiviation à l'itération i et $\%D_{(M)}$ est le rendement de dissolution du métal M.

Dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide, le rendement de dissolution du métal M est constant et égal à 76,7 % pour le Ni, 76,0 % pour le Mn, 76,6 % pour le Co et 85,3 % pour le Li (valeurs moyennes du **Tableau 16**), quelle que soit la valeur du rapport S/L, la concentration en acide sulfurique ou la teneur en H₂O₂.

La quantité de métal M introduit dans le réacteur de lixiviation à l'itération $i+1$ se calcul selon l'équation suivante :

$$m_{M,intro,i+1} = \frac{\%R}{100} \times m_{M,res,i+1} + m_{M,intro,0} \quad (47)$$

Où $\%R$ est le pourcentage de solide réintroduit dans le réacteur de lixiviation et $m_{M,intro,0}$ est la quantité de métal M initialement dans le mélange de *black mass* que l'on introduit dans le réacteur ($i=0$).

Il est alors possible de calculer les rendements de dissolution des métaux d'intérêts à l'itération $i+1$ avec l'équation suivante :

$$\%D_{(M)recirculé,i+1} = \frac{\%D_{(M)} \times m_{M,intro,i+1}}{m_{M,intro,0}} \quad (48)$$

On considèrera que le modèle a convergé lorsque :

$$\left| \%D_{(M)recirculé,i+1} - \%D_{(M)recirculé,i} \right| < 0,1 \text{ pour tous les métaux d'intérêts.}$$

Selon le modèle, plus le pourcentage de solide réintroduit augmente, meilleure est la récupération. Cependant, cela entraîne aussi également une augmentation du rapport S/L. Afin de garantir la validité du modèle, il est impératif que ce pourcentage n'induisse pas un rapport S/L supérieur à 90 g/L, qui constitue la limite haute de notre modèle. Le **Tableau 18** présente les rendements de dissolution des éléments d'intérêt (Ni, Mn, Co et Li) ainsi que le rapport S/L correspondant.

Tableau 18 - Rapport S/L de la lixiviation et rendements de dissolution théoriques de Ni, Mn, Co et Li après réintroduction de différents pourcentages du résidu de lixiviation.

% (m/m) du résidu réintroduit	S/L (en g/L)	%D			
		Ni	Mn	Co	Li
0	50	76,7	76,0	76,6	85,3
10	53	78,5	77,9	78,4	86,6
20	57	80,4	79,8	80,4	87,9
30	61	82,5	81,9	82,4	89,2
40	67	84,6	84,1	84,5	90,6
50	76	86,8	86,4	86,7	92,1
60	88	89,2	88,8	89,1	93,6
70	107	91,6	91,3	91,6	95,1

La réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation entraîne une augmentation du rapport S/L, passant de 50 à 88 g/L. Cette valeur permet une recirculation maximale tout en maintenant les paramètres dans l'intervalle défini par le plan d'expériences (S/L compris entre 50 à 90 g/L). Le modèle converge rapidement après 4 itérations (**Tableau 19**), ce qui correspond à un régime stationnaire de la lixiviation avec réintroduction du résidu.

Tableau 19 - Rendements de dissolution théoriques des éléments Ni, Mn, Co et Li après réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation.

Numéro d'itération	%D			
	Ni	Mn	Co	Li
0	76,7	76,0	76,6	85,3
1	87,4	86,9	87,4	92,8
2	88,9	88,5	88,9	93,5
3	89,1	88,7	89,1	93,5
4	89,2	88,8	89,1	93,6
5	89,2	88,8	89,1	93,6
6	89,2	88,8	89,1	93,6
7	89,2	88,8	89,1	93,6
8	89,2	88,8	89,1	93,6
9	89,2	88,8	89,1	93,6
10	89,2	88,8	89,1	93,6

Dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide, les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li ont augmenté significativement lorsque 60 % (m/m) de recirculation a été appliqué (**Tableau 19**). Pour valider ces calculs, un mélange de 16 g de résidu de lixiviation, correspondant à une réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation, avec 50 g d'un mélange frais de LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) a été lixivié dans les conditions en défaut d'acide (concentration en H₂SO₄=0,45 mol.L⁻¹, teneur en H₂O₂=3 % (v/v), S/L=50 g/L,

température=30 °C, durée de lixiviation=240 min). Les résultats de ce test ont ensuite été comparés avec celui du modèle (**Tableau 20**). Les écarts entre les rendements de dissolution expérimentaux et calculés étaient respectivement de 0,3 %, 0,2 %, 0,0 % et 2,4 % pour le Ni, Mn, Co et Li. Seul le Li présente un écart entre la théorie et l'expérience mais cette différence reste dans l'erreur type faite lors d'une expérience et de l'analyse qui en découle.

Tableau 20 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation en défaut d'acide de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), avec et sans réintroduction du résidu de lixiviation ainsi que les rendements théoriques avec 1 et 7 itérations calculés à partir du modèle. Conditions expérimentales: 0,4 mol/L H₂SO₄ + 3 % (v/v) H₂O₂ ; température=30 °C ; durée=240 min.* La recirculation entraîne une augmentation du rapport S/L, passant de 50 g/L à 66 g/L avec une seule réintroduction, et à 88 g/L après 4 boucles de réintroduction (ces valeurs de S/L restent cependant dans l'intervalle de validité du modèle du plan d'expériences et permettent de conserver un défaut d'acide).

	%D			
	Ni	Mn	Co	Li
Rendement de dissolution pour une lixiviation en défaut d'acide sans recirculation d'acide (S/L=50 g/L)	76,7	76,0	76,6	85,3
Rendement de dissolution pour une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation (S/L=66 g/L)*	87,1	87,1	87,4	95,2
Rendement de dissolution théorique pour une lixiviation en défaut d'acide après une recirculation (S/L=66 g/L)*	87,4	86,9	87,4	92,8
Rendement de dissolution théorique pour une lixiviation en défaut d'acide après 4 recirculations (S/L=88 g/L)*	89,2	88,8	89,1	93,6

En utilisant la même méthode pour calculer le besoin en acide lors d'une lixiviation avec un défaut d'acide, il a été déterminé qu'une concentration de 0,49 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ était nécessaire pour atteindre le régime stationnaire.

En conclusion, la mise en œuvre d'une recirculation partielle au cours d'une lixiviation avec un défaut d'acide permet d'augmenter les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li de respectivement 12,5 %, 12,8 %, 12,5 % et 11,6 %. Le seul coût supplémentaire réside dans l'installation d'un système de recirculation du résidu solide ainsi que dans l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ qui passe de 0,40 mol.L⁻¹ à 0,49 mol.L⁻¹.

2.5 Schéma de procédé pour l'opération de lixiviation

La lixiviation en excès d'acide produit un lixiviat avec des taux de récupération élevés pour les métaux ciblés, atteignant près de 100 % de dissolution pour le Ni, Mn et Co. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de dissoudre également des impuretés, notamment 17 % de l'Al, ainsi que 100 % du Cu et du Fe. Dans le cas d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)), la concentration en Fe peut atteindre 8 g.L⁻¹ lorsque le rapport S/L est fixé à 50 g/L.

Zou *et al.*¹⁵⁹ ont rapporté des pertes significatives de 12,7 % pour le Ni, 26,4 % pour le Mn, 17,3 % pour le Co et 9,2 % pour le Li si l'élimination des impuretés n'est pas optimisée et réalisée en une seule étape par précipitation. Cette précipitation consiste à ajuster le pH à 4,5 en ajoutant goutte à goutte une solution à NaOH (2,5 mol.L⁻¹) tout en agitant la solution pendant 3 h à 60 °C. Pour minimiser ces pertes, d'autres approches sont à privilégier. Par exemple, Peng *et al.*¹⁶⁰ ont ajusté le pH à 3,5 pour éliminer le Fe et l'Al, suivi d'une opération en deux étapes pour l'élimination du Cu. La première étape utilise l'électrodéposition pour récupérer 90 % du Cu en appliquant une différence de potentiel de -0,61 V vs ESM (électrode au sulfate mercurique), soit une différence de potentiel équivalente à 0 V avec l'ESH (électrode standard à hydrogène). La seconde étape repose sur une extraction par solvant utilisant une solution à 5 % (v/v) de N902 dilué dans du kérosène à pH 3, permettant d'abaisser les concentrations en Cu sous le seuil de détection avec des taux de perte très faibles : seulement 0,42 %, 0,39 % et 0,25 % pour le Ni, Mn et Co respectivement.

De même, Virolainen *et al.*¹⁴⁹ ont utilisé une résine échangeuse d'ions pour éliminer les impuretés. Cependant, cette méthode entraîne également la perte du Mn, nécessitant une étape supplémentaire de séparation. Wang et Friedrich¹⁶¹ ont proposé une approche combinant la cémentation avec de la poudre de Fe pour éliminer le Cu, suivi d'un ajustement du pH à 3,5 pour éliminer le Fe et l'Al. Cette méthode engendre des pertes modérées : environ 5 % pour le Ni, Mn, Co, et 4 % pour le Li. Ainsi, bien que la lixiviation en excès d'acide permette d'atteindre des rendements de dissolution élevés pour les métaux ciblés, la gestion des impuretés complique le processus. Elle réduit les taux globaux de récupération des métaux tout en augmentant les coûts opérationnels en raison des étapes supplémentaires nécessaires, de la consommation accrue de réactifs et de la génération de déchets.

À l'inverse, les expérimentations réalisées dans notre étude montrent que lors de la lixiviation en défaut d'acide, le Fe et l'Al sont totalement absents du lixiviat, tandis que le Cu est présent en faible quantité (**Tableau 21**). Cependant, la réintroduction du résidu de lixiviation dans le réacteur augmente le rendement de dissolution du Cu, passant de 5,8 % à 13,3 %, car une partie du Cu est réintroduite en solution. Ainsi, la lixiviation en défaut d'acide avec réintroduction partielle du résidu permet une meilleure récupération des métaux d'intérêts tout en gardant une faible codissolution des impuretés.

Tableau 21 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co, Li, Fe, Al et Cu après lixiviation en excès d'acide et lixiviation en défaut d'acide sans réintroduction du résidu de lixiviation, ainsi qu'après lixiviation en défaut d'acide avec une réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation (calculés à l'aide du modèle de bilan de masse basé sur les **équations (46)-(48)**). Conditions expérimentales : mélange : LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), réactif de lixiviation = 1 mol.L⁻¹ H₂SO₄ pour la lixiviation en excès d'acide, 0,4 mol.L⁻¹ H₂SO₄ pour la lixiviation en défaut d'acide sans recirculation et 0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄ pour la lixiviation en défaut d'acide avec recirculation, 3 % (v/v) H₂O₂, S/L = 50 g/L, température = 30 °C, durée de lixiviation=240 min.

	%D						
	Ni	Mn	Co	Li	Fe	Cu	Al
Rendement de dissolution pour une lixiviation en excès d'acide	100,0	100,0	99,9	96,2	100,0	100,0	17,0
Rendement de dissolution pour une lixiviation en défaut d'acide sans recirculation d'acide	76,7	76,0	76,6	85,3	0,0	5,8	0,0
Rendement de dissolution théorique pour une lixiviation en défaut d'acide avec recirculation d'acide	89,2	88,8	89,1	93,6	0,0	13,3	0,0

Pour comparer des procédés dans leur ensemble, il est essentiel d'évaluer non seulement les rendements de dissolution des éléments ciblés, mais aussi la consommation de réactifs et le nombre d'étapes opérationnelles, car ces facteurs ont un impact significatif sur les aspects économiques (OPEX et CAPEX) et environnementaux.

Le **Tableau 22** présente les rendements de dissolution des métaux ciblés, le nombre d'opérations et la consommation de réactifs lors des essais de lixiviation réalisés dans le cadre de cette thèse. Le procédé en excès d'acide atteint des rendements de dissolution plus élevés pour le Ni, Mn, et Co, avec des augmentations respectives de 5,7 %, 5,3 % et 5,4 % par rapport au procédé en défaut d'acide. Cependant, la récupération du Li est supérieure de 1,4 % dans le cas de la lixiviation en défaut d'acide grâce à la recirculation du résidu. Il est envisageable qu'une différence similaire pourrait être obtenue en mettant en place également une recirculation dans la lixiviation en excès d'acide.

Le principal avantage de la lixiviation en défaut d'acide réside dans son CAPEX plus faible, puisqu'il ne nécessite qu'une seule étape, contrairement aux trois étapes requises lorsque la lixiviation est réalisée en excès d'acide (lixiviation, élimination du Cu, du Fe et de l'Al). De plus, la lixiviation avec un défaut d'acide présente un OPEX réduit, nécessitant moins de H₂SO₄ et de H₂O₂, tout en supprimant l'utilisation de NaOH nécessaire à l'élimination des impuretés (fer, aluminium, cuivre).

Tableau 22 - Rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li, ainsi que le nombre d'opérations unitaire et la consommation de réactifs en fonction du procédé de lixiviation : (1) Lixiviation en excès d'acide et élimination des impuretés ; (2) Lixiviation en défaut d'acide avec 60 % (m/m) de recirculation. *Black mass* : LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), S/L=50 g/L.

	%D				Nombre d'opérations unitaires	H ₂ SO ₄ (mol/L de lixiviât)	H ₂ O ₂ (mol/L de lixiviât)	NaOH (mol/L de lixiviât)
	Ni	Mn	Co	Li				
(1)	94,9	94,1	94,5	96,2	3	1,0	2,1	0,6
(2)	89,2	88,8	89,1	93,6	1	0,4	1,3	0,0

3 Extraction liquide-liquide

Après l'étape de lixiviation, indépendamment de la méthode employée, la solution obtenue est un lixiviât contenant du Ni, Mn, Co et Li à un pH d'environ 3,5 à 4. L'extraction liquide-liquide semble la technique la plus appropriée pour séparer et extraire ces métaux à condition que le lixiviât ne contienne pas de Fe^{134,140,162}. La première étape consiste à séparer le Mn et le Co. Pour cela, deux extractants sont connus pour être efficace dans le milieu acide sulfaté, le Cyanex[®]272 (Acide phosphinique bis(2,4,4-triméthylpentyle)) et le D2EHPA (acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique)^{142,143,163}. Ces deux extractants sont des acides organophosphorés (**Figure 37a** et **Figure 37b**) qui vont former des dimères capable de complexer le métal cible lors de l'extraction (**Figure 38**).

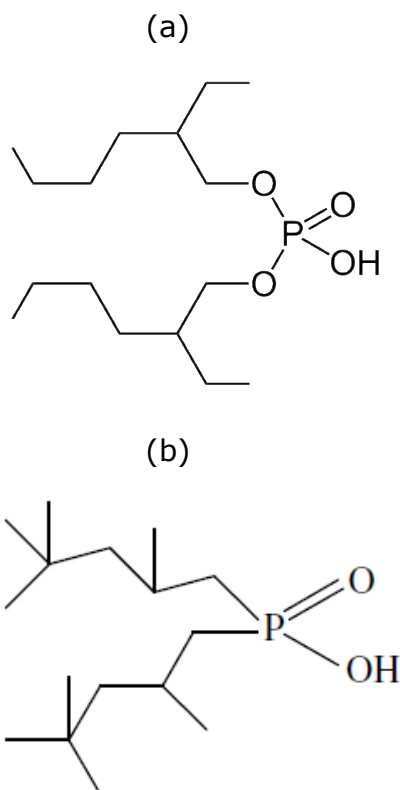


Figure 37 : Structure du (a) D2EHPA et (sb) Cyanex[®]272.

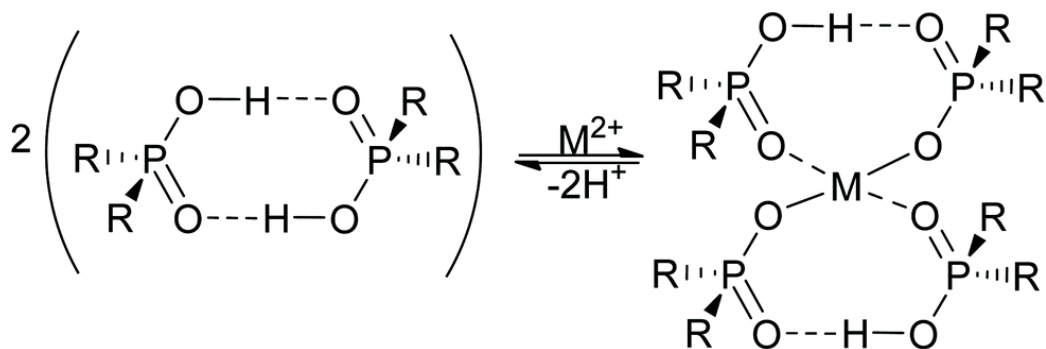


Figure 38 : Mécanismes d'extraction d'un métal par un organophosphorés¹⁶⁴.

3.1 Matériels et méthode

Pour l'extraction liquide-liquide, le Cyanex[®]272 (acide bis-2,4,4-triméthylpentylphosphinique, Syensqo, pureté=90 %) et le D2EHPA (bis(2-éthylhexyl) phosphate, Sigma Aldrich, pureté=97 %) ont été diluées dans du kérosène (faible odeur, Sigma Aldrich, pureté≤100 %) afin de préparer les solvants d'extraction. Les concentrations de Cyanex[®]272 et de D2EHPA étaient respectivement de 0,9 mol.L⁻¹ et 0,48 mol.L⁻¹. Les essais d'extraction liquide-liquide n'ont pas été réalisés à partir d'un lixiviat obtenu par lixiviation du mélange de matériaux d'électrodes représentatifs d'une *black mass*. À la place, des solutions synthétiques ont été utilisées, leurs compositions étant représentatives du jus de lixiviation ou des solutions aqueuses générées à chaque étape du procédé. Ces solutions aqueuses ont été préparées par dissolution de différents sels métalliques : NiSO₄.6H₂O (Sigma Aldrich, pureté=99,99 %), MnSO₄.H₂O (Sigma Aldrich, pureté≥99 %), CoSO₄.7H₂O (Sigma Aldrich, pureté≥99 %) et Li₂SO₄ (Sigma Aldrich, pureté≥98,5 %). La concentration en ions sulfates apportés par ces sels était de 0,41 mol.L⁻¹ ce qui est proche de la valeur obtenue lors d'une lixiviation en défaut d'acide (utilisation de 0,49 mol.L⁻¹ de H₂SO₄).

Lors des tests d'extraction par solvant, 5 mL du solvant d'extraction ont été mis en contact avec 5 mL de la solution aqueuse représentative d'un lixiviat (appelé par la suite lixiviat synthétique) avec un rapport de volume des phases O/A=1 (le rapport volumique des phases (O/A) correspond au quotient du volume de la phase organique par rapport au volume de la phase aqueuse). Le pH à l'équilibre de la phase aqueuse en contact avec la phase organique a été ajusté aux valeurs cibles avec du NaOH à 10 mol.L⁻¹ (98 %, anhydre, Sigma Aldrich). Le système biphasique a ensuite été agité à 200 tours par minute à température ambiante pendant 30 min dans une enceinte d'agitation (Gherardt Laboshake THL500/1). Après décantation, les phases ont été séparées par centrifugation à 3000 tours par minute pendant 3 min à l'aide d'une centrifugeuse SIGMA 3-16L. La dés extraction et le lavage du solvant d'extraction ont été réalisés respectivement avec de l'acide sulfurique à 0,1 mol.L⁻¹ et 3 g.L⁻¹ de MnSO₄.H₂O dissous dans de l'eau (O/A=1, température ambiante).

Les solutions aqueuses ont été analysées avant et après l'extraction. La concentration du métal ($[M]_{org}$) dans la phase organique a été déduite par bilan de masse, et le rendement d'extraction du métal ($\%E_M$) a été calculé comme suit :

$$[M]_{org} = ([M]_{aq,0} - [M]_{aq}) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (49)$$

$$\%E_M = 100 \times \frac{\frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \times \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{\left(1 + \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \times \frac{V_{org}}{V_{aq}}\right)} \quad (50)$$

Où $[M]_{org}$ est la concentration du métal dans la phase organique après extraction, $[M]_{aq}$ est la concentration du métal M dans la phase aqueuse après extraction, $[M]_{aq,0}$ est la concentration du métal M dans la phase aqueuse avant extraction, V_{org} est le volume de la phase organique et V_{aq} est le volume de la phase aqueuse.

3.2 Extraction du Mn et Co

La **Figure 39** montre l'extraction des différents métaux par le D2EHPA (**Figure 39a**) et le Cyanex[®]272 (**Figure 39b**) en fonction du pH à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % en masse ; réactif de lixiviation=0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 3 % (v/v) H₂O₂, S/L=50 g/L, température=30 °C, durée de lixiviation=240 min).

Il s'avère que le D2EHPA est plus sélectif que le Cyanex[®]272 pour l'extraction du Mn par rapport au Co, Ni et Li. En effet, 63,9 % du Mn et seulement 1,0 % du Co, 0,8 % du Ni sont extraits par le D2EHPA à 0,48 mol.L⁻¹ dilué dans le kérosène à pH 1,6 (**Figure 39a**) alors qu'aucune séparation entre le Mn et le Co n'est observée avec le Cyanex[®]272 (**Figure 39b**). Le Li n'est, quant à lui, pas extrait par les extractants aux pH considérés.

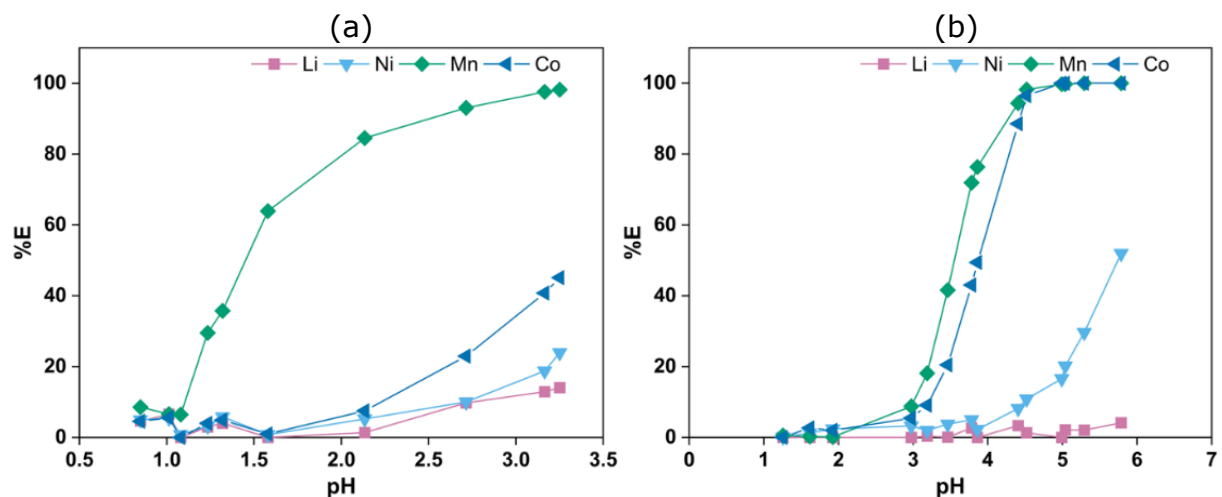


Figure 39 - Rendement d'extraction ($\%E_M$) en fonction du pH à l'équilibre pour le Ni, Mn, Co et Li contenus dans une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m)

(réactif de lixiviation= $0,49 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 3 % (v/v) H_2O_2 , S/L=50 g/L, température= $30 \text{ }^\circ\text{C}$, durée de lixiviation=240 min. Extractants : (a) $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de D2EHPA ; (b) $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cyanex[®]272 dans le kérosène ; Rapport des volume des phases : O/A=1.

Après l'extraction du Mn par le D2EHPA à pH 1,6 (O/A=1) et la dés extraction de la phase organique avec de l'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à O/A=1, la solution dés extraite contient, en plus du Mn, 7 mg.L^{-1} de Ni, 374 mg.L^{-1} de Mn, 4 mg.L^{-1} de Co tandis que le Li est totalement absent (les concentrations initiales dans le lixiviat étaient de 9200 mg.L^{-1} de Ni, 735 mg.L^{-1} de Mn, 1290 mg.L^{-1} de Co et 2350 mg.L^{-1} de Li). Il est donc nécessaire d'ajouter une étape de lavage avant la dés extraction. Le solvant d'extraction a donc été lavé avec une solution aqueuse à pH 5 contenant 3 g.L^{-1} de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dissous dans de l'eau à O/A=1. Après dés extraction de la phase organique lavée avec de l'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), la solution dés extraite résultante contenait $2,16 \text{ g.L}^{-1}$ de Mn et aucune trace de Ni ou de Co.

Comme mentionné précédemment, le Cyanex[®]272 est un extractant adapté pour séparer le Co et le Ni. Après l'élimination du Mn, la **Figure 39b** montre que le Cyanex[®]272 à $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le kérosène permet d'extraire 49 % du Co à pH 3,9, tandis que seulement 2,2 % du Ni est coextrait. La coextraction du Ni pourrait être réduite en réalisant une extraction par solvant en contre-courant avec plusieurs mélangeurs-décanteurs ou en mettant en place une étape de lavage avec une solution contenant du nickel comme effectué pour le Mn.

Étant donné que ces extractants sont sélectifs pour le Mn et/ou le Co, cette étude propose deux schémas de procédé d'extraction par solvant pour séparer le Mn et le Co de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) (réactif de lixiviation= $0,49 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 3 % (v/v) H_2O_2 , S/L=50 g/L, température= $30 \text{ }^\circ\text{C}$, durée de lixiviation=240 min).

Le premier schéma de procédé (**Figure 40**) repose sur une extraction sélective du Mn dans une première étape, réalisée avec une solution de D2EHPA à $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le kérosène à pH 1,6, ajusté avec H_2SO_4 . Le diagramme de McCabe-Thiele (**Figure 42a**) montre que cette étape permet d'éliminer 99,41 % du Mn en utilisant 4 mélangeurs-décanteurs à O/A=2, ne laissant que $0,005 \text{ g.L}^{-1}$ de Mn dans la solution initiale. La phase organique chargée est ensuite dés extraite avec de l'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à O/A=1. Après l'élimination du Mn, le Co est extrait du lixiviat dépourvu de Mn à l'aide de $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cyanex[®]272 dans le kérosène à pH 3,9, ajusté avec du NaOH. Le diagramme de McCabe-Thiele (**Figure 42b**) indique que cette étape permet d'éliminer 99,99 % du Co en utilisant 4 mélangeurs-décanteurs à O/A=2, laissant moins de $0,001 \text{ g.L}^{-1}$ de Co dans le raffinat. Le Co présent dans la phase organique chargée est ensuite dés extrait avec de l'acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à O/A=1.

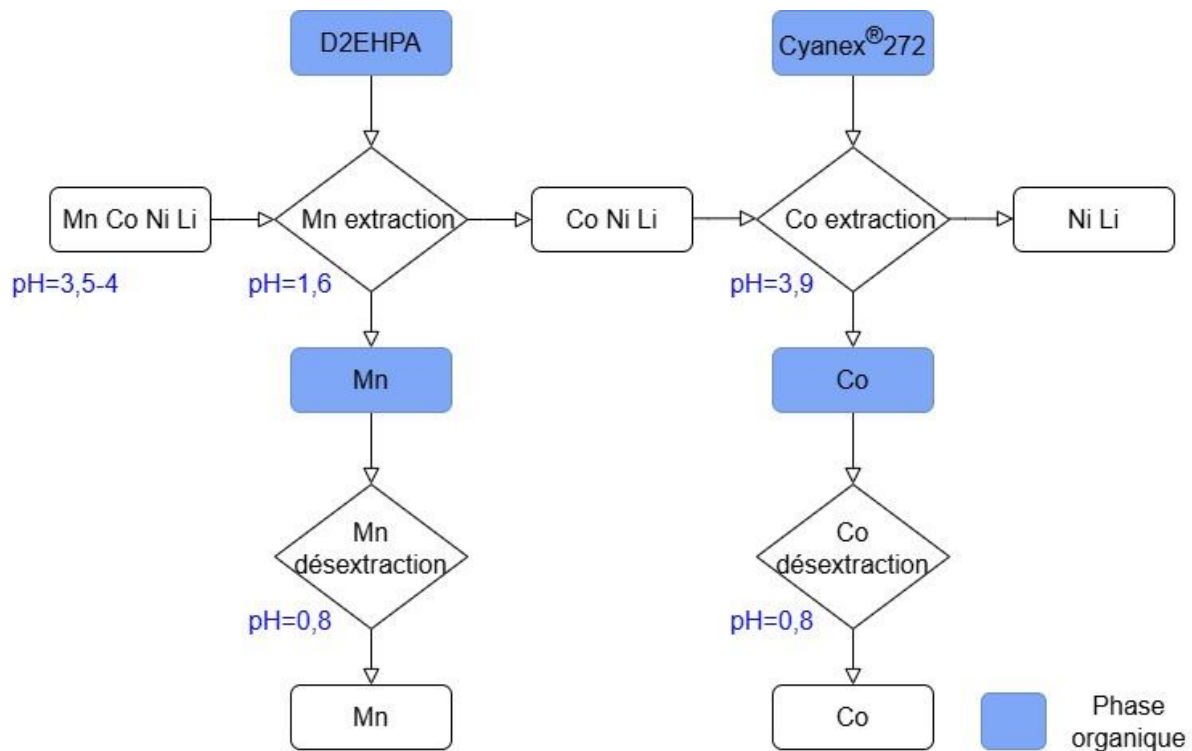


Figure 40 - Schéma de procédé d'extraction par solvant pour l'extraction et la séparation du Mn et Co à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) (réactif de lixiviation=0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 3 % (v/v) H₂O₂, S/L=50 g/L, température=30 °C, durée de lixiviation=240 min.

Le deuxième schéma de procédé (**Figure 41**) suit une séquence différente. Il débute par la coextraction du Mn et du Co à l'aide de 0,9 mol.L⁻¹ de Cyanex®272 dans le kérosène à pH 3,9, ajusté avec de l'acide sulfurique. Les diagrammes de McCabe-Thiele (**Figure 42b et Figure 42c**) montrent que cette étape permet d'atteindre des efficacités d'extraction de 99,88 % pour le Mn et 99,99 % pour le Co, en utilisant quatre mélangeurs-décanteurs à O/A=2. La phase organique chargée est ensuite soumise à une dés-extraction avec de l'acide sulfurique (0,1 mol.L⁻¹) à O/A=1, produisant une solution dont le pH est optimal pour l'extraction du Mn avec le D2EHPA. L'étape suivante consiste en l'extraction sélective du Mn à partir de cette solution contenant uniquement Mn et Co à l'aide de 0,48 mol.L⁻¹ de D2EHPA dilué dans le kérosène à pH 1,6. Comme précédemment, ce procédé permet d'extraire 99,41 % du Mn en utilisant 4 mélangeurs-décanteurs à O/A=2.

Ce schéma de procédé est conçu pour minimiser la consommation d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium pour l'ajustement du pH, car les extractions sont effectuées à un pH proche de celui de la solution.

Ces deux schémas de procédé produisent des solutions de Co et Mn pures et une solution contenant du Ni et du Li dont le pH est de 3,9. Il est possible d'envisager, par la suite, une précipitation sélective d'hydroxyde de nickel d(Ni(OH)₂) à pH 8,5-8,8 par ajout goutte à goutte d'une solution à 3 mol.L⁻¹ de

NaOH puis de précipiter le Li sous forme de Li_2CO_3 à pH 11-12 à l'aide de Na_2CO_3 saturé.

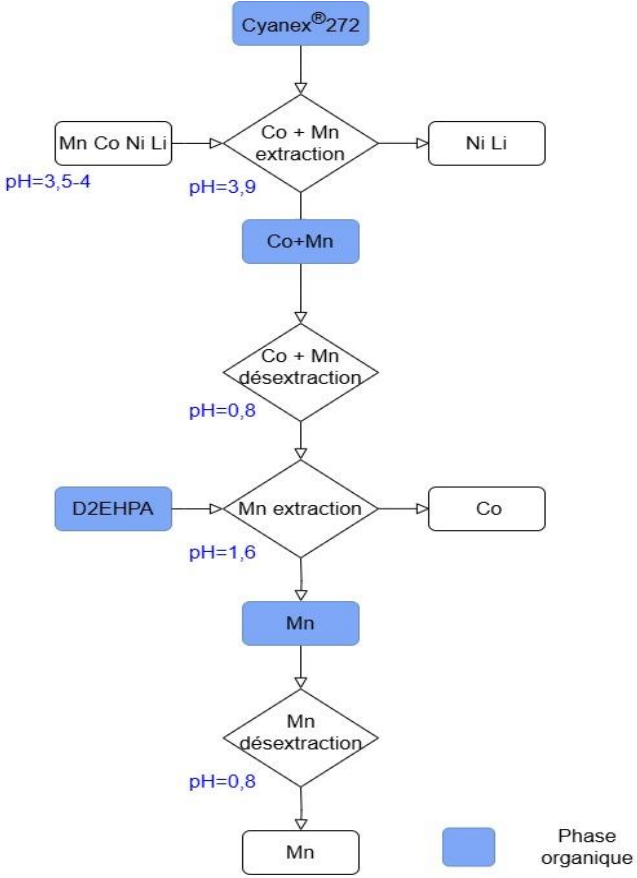
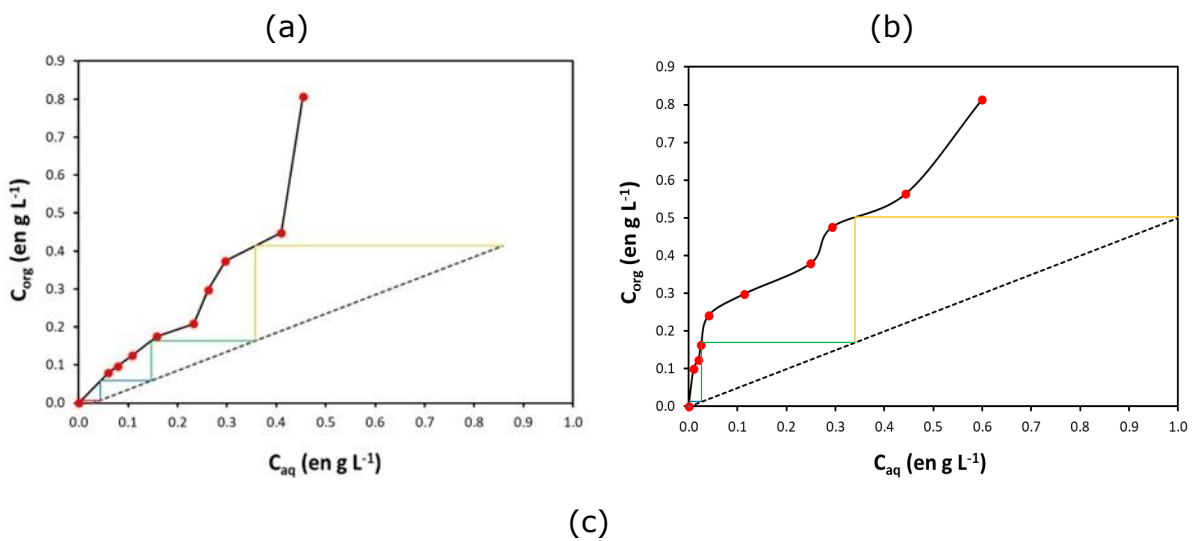


Figure 41 - Schéma de procédé d'extraction par solvant optimisé pour l'extraction et la séparation du Mn et Co à partir d'une solution synthétique représentative d'un lixiviat. La composition de la solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) (réactif de lixiviation=0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 3 % (v/v) H₂O₂, S/L=50 g/L, température=30 °C, durée de lixiviation=240 min.



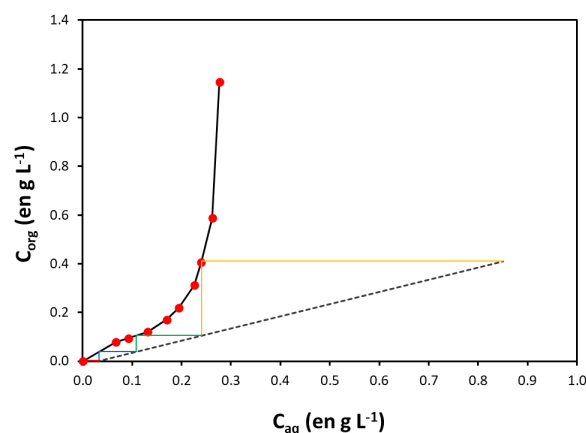


Figure 42 - Isothermes d'extraction et diagrammes de McCabe-Thiele obtenus avec (a) 0,48 mol.L⁻¹ de D2EHPA pour l'extraction du Mn à pH 1,6, (b) 0,9 mol.L⁻¹ de Cyanex®272 pour l'extraction du Co à pH 3,9 et (c) 0,9 mol.L⁻¹ de Cyanex®272 pour l'extraction du Mn à pH 3,9 à partir d'une solution synthétique représentative d'un jus de lixiviation correspond à une lixiviation en défaut d'acide avec une recirculation de 60 % (m/m) du résidu d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) (réactif de lixiviation=0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄, 3 % (v/v) H₂O₂, S/L=50 g/L, température=30 °C, durée de lixiviation=240 min. Concentrations initiales dans le lixiviat : 0,85 g.L⁻¹ de Mn et 1,0 g.L⁻¹ de Co.

Comme mentionné précédemment, la lixiviation en défaut d'acide produit un lixiviat dépourvu d'impuretés, mis à part du Cu, présent à hauteur de 7 mg.L⁻¹ (concentration obtenue en lixiviant un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en condition de défaut d'acide avec recirculation). La concentration en Cu a donc été observée durant les différentes étapes d'extraction liquide-liquide. Le **Tableau 23** montre que le Cu est d'abord extrait par le Cyanex®272 et ensuite par le D2EHPA. Toutefois, en raison de sa faible concentration, l'étape de lavage prévue avec la solution à pH 5, contenant 3 g.L⁻¹ de Mn (O/A=1), élimine le Cu. En effet, seulement 0,2 mg.L⁻¹ de Cu reste en solution après ce lavage.

Tableau 23 - Concentrations en Ni, Mn, Co, Li et Cu avant et après l'extraction du Mn avec 0,48 mol.L⁻¹ de D2EHPA dans le kérosène, ainsi qu'après le lavage avec une solution contenant 3 g.L⁻¹ de Mn.

	Ni (en mg.L ⁻¹)	Mn (en mg.L ⁻¹)	Co (en mg.L ⁻¹)	Li (en mg.L ⁻¹)	Cu (en mg.L ⁻¹)
Solution après extraction au Cyanex®272	192	735	1290	0	16
Solution après extraction au D2EHPA	0	374	12	0	5
Solution après lavage avec une solution contenant 3 g.L ⁻¹ Mn	0	2164	0	0	0,2

4 Conclusion

D'après les résultats obtenus, deux voies sont possibles pour obtenir, après lixiviation d'un mélange de *black mass* LFP/NMC, une solution contenant les éléments d'intérêts (Ni, Mn, Co et Li) sans impuretés (Fe, Cu et Al) :

- La première voie est composée de deux étapes : une lixiviation en excès d'acide permettant de dissoudre un maximum de métaux présents (100,0, 100,0, 99,9 et 96,2 % pour respectivement Ni, Mn, Co et Li) suivi d'une étape de purification permettant d'éliminer le Fe, Cu et Al de la solution.
- La deuxième voie consiste à effectuer une lixiviation sélective des éléments d'intérêts (76,7, 76,0, 76,6 et 85,3 % pour respectivement Ni, Mn, Co et Li). Afin de réduire les pertes en métaux d'intérêt dans le résidu de lixiviation, il est nécessaire de réintroduire le résidu de lixiviation contenant encore des métaux d'intérêt dans le réacteur de lixiviation. Nous avons donc calculé l'apport qu'aurait une réintroduction de 60 % (m/m) du résidu de lixiviation dans le réacteur de lixiviation. Cette réintroduction augmente les rendements de lixiviation des éléments d'intérêts (+12,5, +12,8, +12,5 et +8,3 points pour respectivement Ni, Mn, Co et Li) mais aussi, celui du cuivre (+7,5 points) avec une surconsommation d'acide sulfurique (+0,09 mol.L⁻¹).

Après comparaison des différents paramètres de chaque voie, la solution issue d'une lixiviation en défaut d'acide avec réintroduction du résidu a été considéré comme la plus adaptée pour la suite de l'étude car elle permet de réduire les coûts d'investissement et les coûts opérationnels de l'étape de lixiviation.

L'extraction liquide-liquide du jus de lixiviation a été étudiée sous deux axes. Le premier axe suit un gradient croissant de pH avec l'extraction du Mn par le D2EHPA à pH 1,6 suivi de l'extraction du Co par le Cyanex®272 à pH 3,9. Suite à cela, le Ni est précipité en NiCO₃ à pH 9 puis le Li est précipité en Li₂CO₃ à pH 11 par ajout de NaOH et de Na₂CO₃. L'autre voie étudiée est optimisée pour réduire la quantité d'acide et de base nécessaire à l'ajustement du pH. Elle commence par une coextraction de Mn et Co par le Cyanex®272 à pH=3,9. La solution chargée en Mn et Co est ensuite traitée par extraction liquide-liquide avec le D2EHPA à pH=1,6 pour séparer le Mn du Co. Enfin, le Ni est précipité sous la forme de NiCO₃ à pH=9 puis le Li est précipité sous la forme de Li₂CO₃ à pH=11 par l'ajout de NaOH et de Na₂CO₃. La **Figure 43** décrit le procédé combinant la lixiviation en défaut d'acide avec recirculation de 60 % (m/m) du résidu suivi d'une extraction liquide-liquide optimisée. Ce procédé dans son ensemble a pour but de réduire au maximum les consommations de réactifs qui sont responsables d'une partie non-négligeable de l'impact environnemental d'un procédé hydrométallurgique de recyclage de batteries¹⁴⁸.

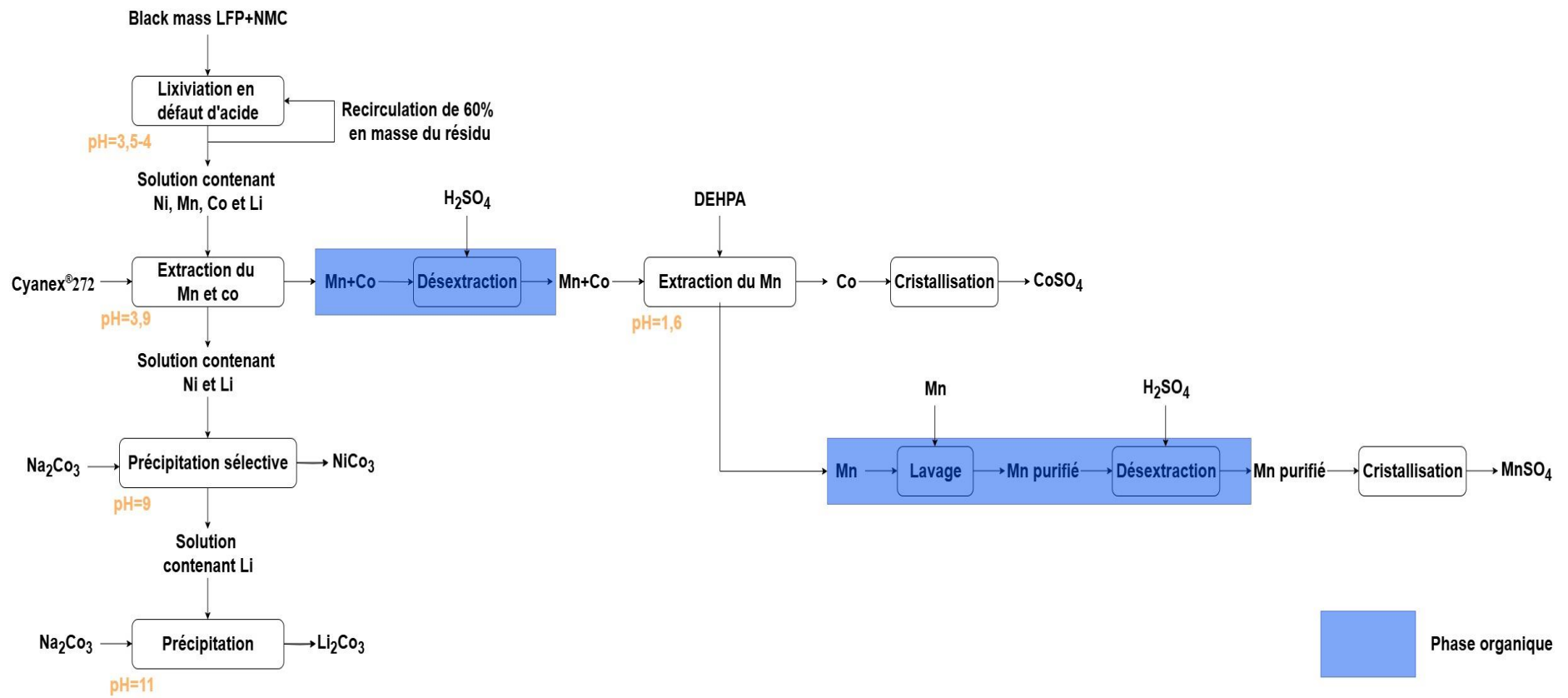


Figure 43 - Schéma de procédé hydrométallurgique du recyclage de *black mass* issue d'un mélange de batteries LFP/NMC.

Chapitre 3 : Physicochimie de la lixiviation des mélanges LFP/NMC

Ce chapitre aborde la physicochimie de la lixiviation des mélanges LFP/NMC en milieux sulfate et phosphate. Après un rappel des propriétés des espèces métalliques présentes dans les jus de lixiviation, cette étude s'appuie sur des calculs de spéciation, réalisés avec le logiciel Phreeqc, pour mieux comprendre les phénomènes de dissolution des éléments d'intérêt (Ni, Mn, Co, Li) et de précipitation des impuretés (Fe, Cu, Al). Dans le cadre d'une lixiviation en défaut d'acide avec 60 % (m/m) du résidu avec un rapport S/L de 50g/L, les concentrations maximales possibles sont de 0,2, 0,02, 0,06, 0,43, 0,15, 0,01 et 0,02 mol.L⁻¹ pour respectivement Ni, Mn, Co, Li, Fe, Cu et Al ainsi que de 0,49 et 0,15 mol.L⁻¹ pour les ions sulfates et phosphates. Dans les conditions expérimentales, le pH sera compris entre 0 et 6,5 tandis que le potentiel peut être compris entre 500 mV et 1 V vs ESH.

1 Chimie du nickel, manganèse, cobalt, lithium, fer, cuivre et aluminium en milieu non-complexant, sulfate et phosphate

1.1 Nickel

1.1.1 Diagramme de Pourbaix du nickel

Le Ni est un métal de transition léger, qui est le vingt-quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une teneur moyenne estimée entre 0,008 % et 0,02 %. Il est extrait à partir de deux types de minerais : les sulfures de nickel et les latérites¹⁶⁵. À l'état solide, le Ni peut exister sous différents degrés d'oxydation. En solution aqueuse, cependant, il est exclusivement présent sous forme d'ions de degré 2, comme le montre le **Tableau 24** :

Tableau 24 - Degrés d'oxydation du nickel.

	Degré d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Ni
	2	Ni(OH) ₂
	2,67	Ni ₃ O ₄
	3	Ni ₂ O ₃
	4	NiO ₂
Espèces dissoutes	2	Ni ²⁺
		HNiO ₂ ⁻

Le diagramme potentiel-pH du nickel dans l'eau à 25 °C (**Figure 44**) montre que le nickel peut être dissous dans des conditions de lixiviation acide (pH<6), sous des niveaux modérés d'oxydation (potentiel rédox compris entre -0,2 et 1,8 mV vs ESH).

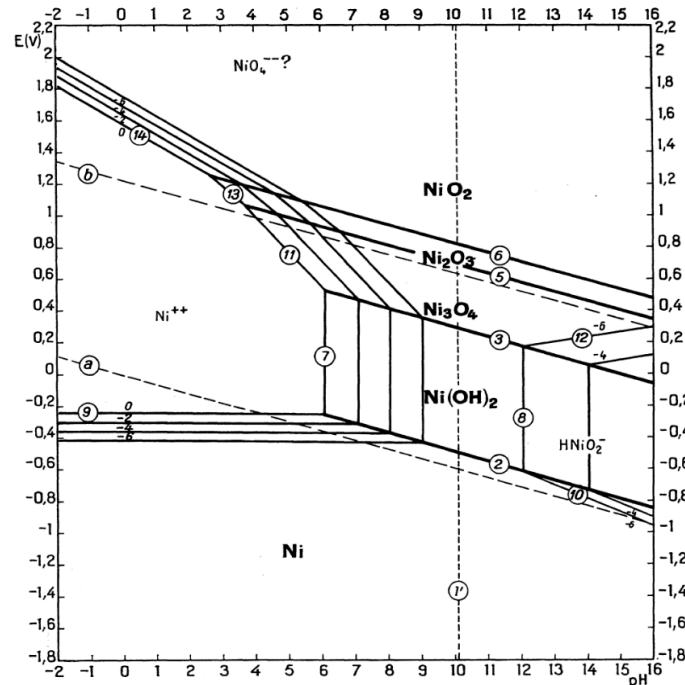


Figure 44 - Diagramme potentiel-pH à l'équilibre du système nickel-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.1.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

En milieu sulfate, le Ni sous son degré d'oxydation (+II) forme des complexes avec les ions sulfates, conduisant à la formation de sulfate de nickel (+II) sous différents états d'hydratation. Azimi¹⁶⁷ a étudié l'influence du degré d'hydratation du sulfate de nickel (+II) sur sa solubilité en se basant sur les travaux de Seidell *et al.*¹⁶⁸. La **Figure 45** montre que l'espèce formée majoritairement jusqu'à 33 °C est le sulfate de nickel (+II) heptahydraté. Au-delà de cette température, l'espèce heptahydratée se transforme en espèce hexahydraté. À 25 °C, la solubilité du sulfate de nickel (+II) heptahydraté est de 625 g.L⁻¹.

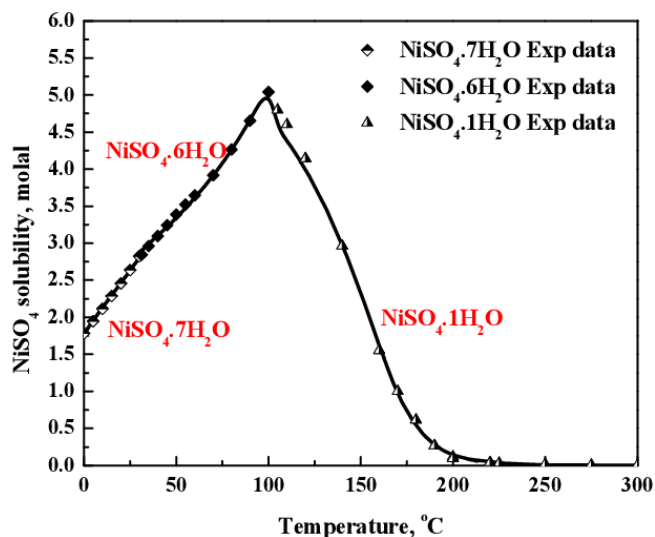


Figure 45 - Solubilité molaire du sulfate de nickel en fonction de la température¹⁶⁷.

À une température constante, la solubilité dépend aussi de la concentration en ions sulfates en solution. Par exemple, pour le sulfate de nickel (+II) hexahydraté, la **Figure 46** montre l'évolution de la solubilité en ions sulfate en fonction de la concentration. Celle-ci décroît légèrement lorsque la concentration augmente.

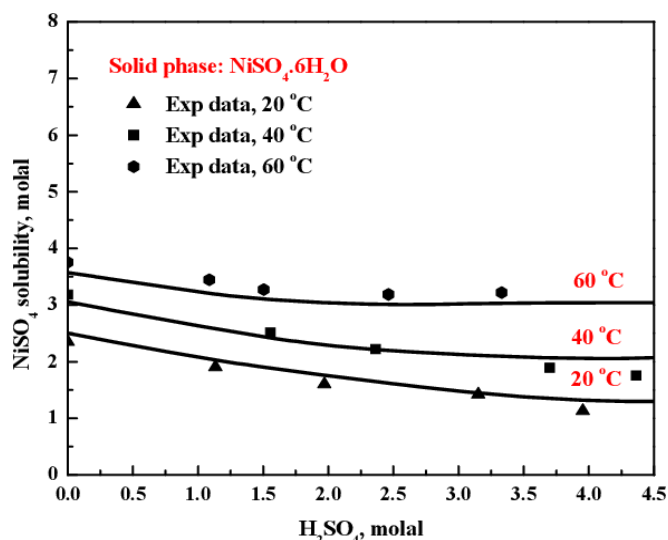


Figure 46 - Solubilité molaire du sulfate de nickel (+II) en fonction de la concentration en ions sulfate¹⁶⁷.

Le phosphate de nickel (+II), de formule $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, dont le produit de solubilité est extrêmement faible ($K_{sp}=4,74 \cdot 10^{-32}$ à 25 °C), est classiquement considéré comme insoluble. Néanmoins, en milieu phosphate, la spéciation des anions dépend du pH. Ainsi, en milieu acide à modérément neutre ($\text{pH} < 7$), les ions hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) dominants peuvent théoriquement former des complexes métalliques avec des cations de transition. Cela a été rapporté par Baes *et al.*¹⁶⁹ avec l'uranium (+VI) ou par Mangold *et al.*¹⁷⁰ pour le titane (+IV). Cependant, aucune étude n'a été publiée sur la formation de ce type de complexes avec le Ni.

À l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, KTH, Suède), un diagramme potentiel-pH du système nickel-eau-sulfate-phosphate a été calculé (**Figure 47**). Les concentrations utilisées pour tracer ce diagramme correspondent à un lixiviat issue de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % en masse) par 0,49 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ en présence de 3 % (v/v) de H₂O₂, avec un ratio S/L de 50 g/L, en défaut d'acide et avec recirculation de 60% du résidu. Une telle solution contient 0,20 mol.L⁻¹ de Ni, 0,49 mol.L⁻¹ d'ions sulfate et de 0,15 mol.L⁻¹ d'ions phosphate. Le diagramme indique que la présence des ions sulfate et phosphate n'empêche pas la solubilisation en milieu acide fort. Par contre, le Ni pourrait précipiter au-delà d'un pH de 4,5 ou si le potentiel est en-dehors de la plage 0,2-1,8 V par rapport à l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH).

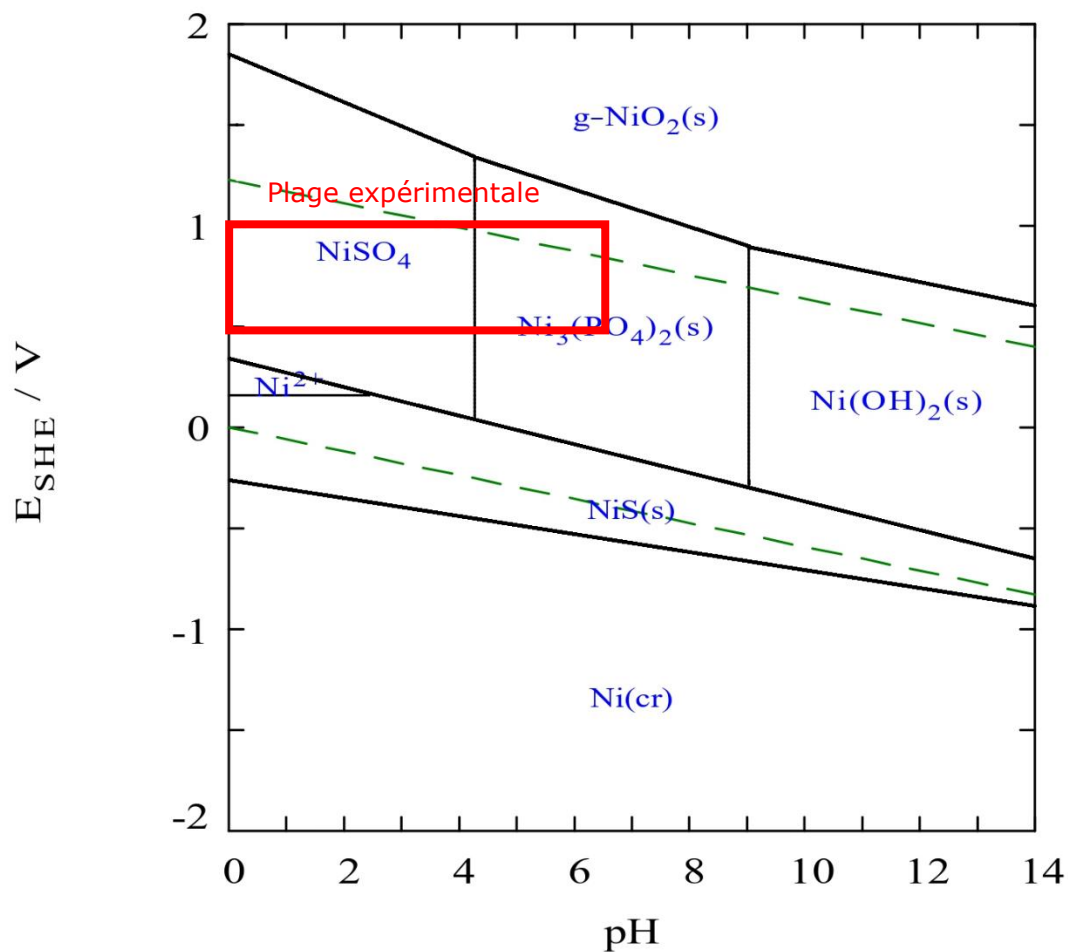


Figure 47 – Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau-sulfate-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA (Ni=0,2 mol.L⁻¹ ; ions sulfate=0,49 mol.L⁻¹ ; ions phosphate=0,15 mol.L⁻¹). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

1.2 Manganèse

1.2.1 Diagramme de Pourbaix du manganèse

Identifié la première fois comme élément en 1774, le Mn est présent à hauteur de 0,085 % dans la croûte terrestre. Il se trouve principalement dans les minerais de psilomélane, de pyrolusite et de rhodochrosite (carbonate de manganèse de formule MnCO_3). La pyrolusite est un oxyde de manganèse de formule MnO_2 , où le Mn est au degré d'oxydation (+IV). Les psilomélanes, quant à eux, constituent un regroupement d'oxydes de manganèse de formule $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, contenant du Mn aux degrés d'oxydation (+II) ou (+IV).

Le Mn existe sous plusieurs degrés d'oxydation, qui sont détaillés dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 - Degrés d'oxydation du Mn sous formes solides ou solubles dans l'eau.

	Degré d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Mn
	2	$\text{Mn}(\text{OH})_2$
	2,67	Mn_3O_4
	3	Mn_2O_3
	4	MnO_2
Espèces dissoutes	2	Mn^{2+}
		HMnO_2^-
	3	Mn^{3+}
	6	MnO_4^{2-}
	7	MnO_4^-

L'espèce Mn^{3+} possède un domaine de stabilité très limité et n'est généralement pas considérée parmi les espèces présentes en solution aqueuse. La **Figure 48** présente le diagramme de Pourbaix du système Manganèse-eau à 25 °C.

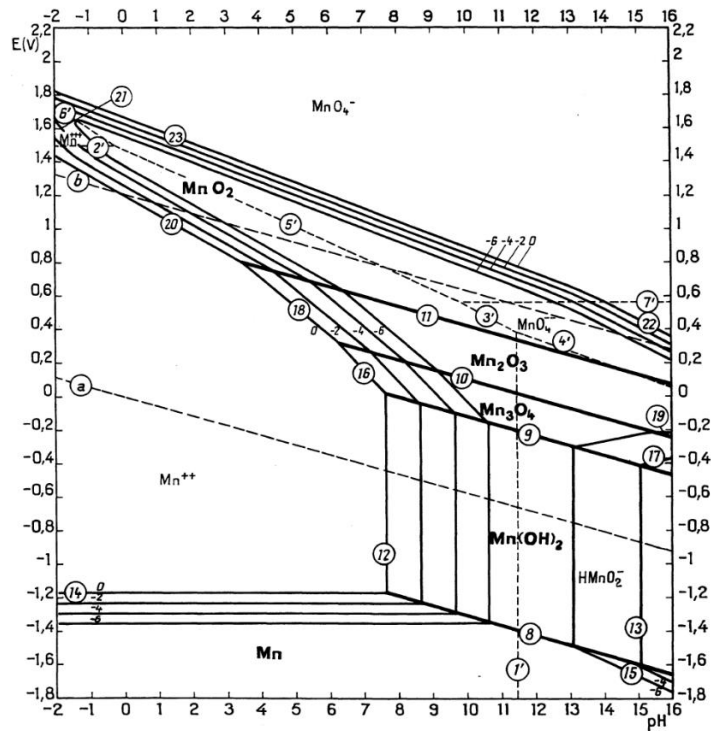


Figure 48 - Diagramme potentiel-pH du système Manganèse-eau à 25 °C¹⁶⁶.

Le domaine où le Mn peut être mis en solution est similaire à celui du Ni à l'exception de la zone à fort potentiel (supérieur à 1,5 V vs. ESH en milieu acide) où le Mn (+IV) peut être présent en solution sous la forme de MnO_4^- .

1.2.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

Le Mn (+II) peut cristalliser sous forme de sulfate de manganèse (+II) hydraté, solvato par 0, 1, 2, 4, 5 ou 7 molécules d'eau. À titre d'illustration, la **Figure 49** montre la solubilité molaire des différentes formes hydratées du sulfate de manganèse (+II) en fonction de la température. À partir de 30 °C, l'espèce monohydratée ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) devient thermodynamiquement la plus stable.

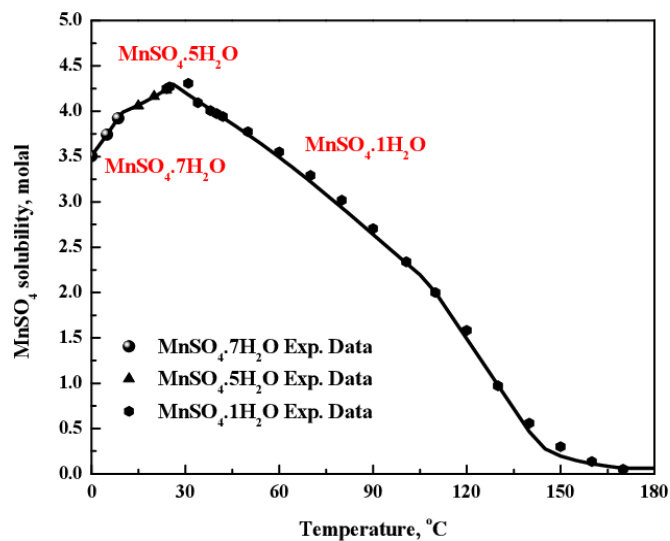


Figure 49 - Solubilité molaire du sulfate de manganèse en fonction de la température¹⁶⁷.

Cependant, Wollmann et Voigt¹⁷¹, en étudiant le diagramme de phase du système sulfate de manganèse-eau, ont montré que la réaction conduisant à l'espèce monohydratée est lente à 30 °C. Ils ont également déterminé une solubilité de 642 g.L⁻¹ pour le sulfate de manganèse (+II) monohydraté à 25 °C.

Comme pour le Ni, la solubilité du sulfate de manganèse (+II) varie en fonction de la concentration en ion sulfate dans le milieu. La **Figure 50** montre que cette solubilité diminue lorsque le milieu devient très concentré en ions sulfate.

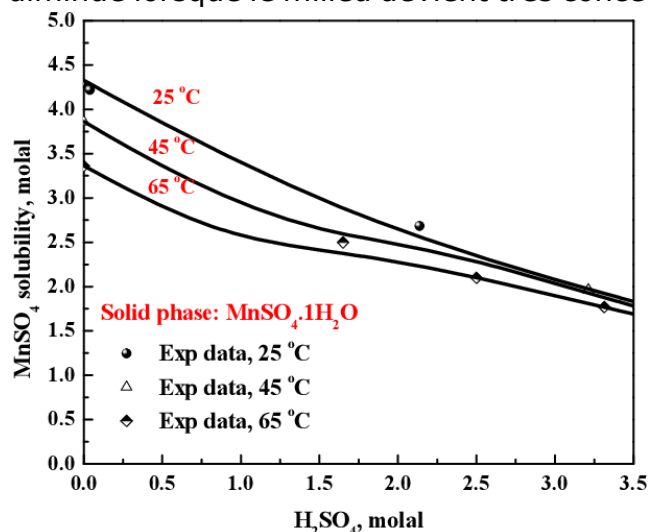


Figure 50 - Solubilité molaire du sulfate de manganèse (+II) en fonction de la concentration en ions sulfate à différentes températures (25 °C, 45 °C et 60 °C)¹⁶⁷.

Le Mn (+II) peut former du phosphate de manganèse (+II) de formule Mn₃(PO₄)₂, décrit comme insoluble dans l'eau, bien qu'aucune constante de solubilité ne soit spécifiée. Il en est de même pour le phosphate de manganèse monohydraté (MnPO₄·H₂O) dont le degré d'oxydation du Mn est (+III). En milieu phosphorique et avec ajout d'acétone, Boonchom *et al.*¹⁷² ont observé la précipitation d'un solide identifié comme étant du dihydrogénophosphate de manganèse dihydraté (Mn(H₂PO₄)₂·2H₂O). Seul l'hydrogénophosphate de manganèse (+II), de formule HMnPO₄, est identifié comme soluble, avec une solubilité de 211 g.L⁻¹ à 20 °C. Par ailleurs, un complexe soluble associant Mn (+IV) et Mn (+III) a également été mis en évidence¹⁷³ sans pour autant que sa solubilité n'ait été déterminée. À partir des informations disponibles, un diagramme potentiel-pH du système manganèse-eau-sulfate-phosphate a été calculé avec le logiciel MEDUSA. Ce diagramme prend en compte uniquement l'hydrogénophosphate de manganèse (+II), pour une concentration en Mn de 0,02 mol.L⁻¹ et des concentrations respectives en ions sulfate et phosphate de 0,49 mol.L⁻¹ et 0,15 mol.L⁻¹ (**Figure 51**).

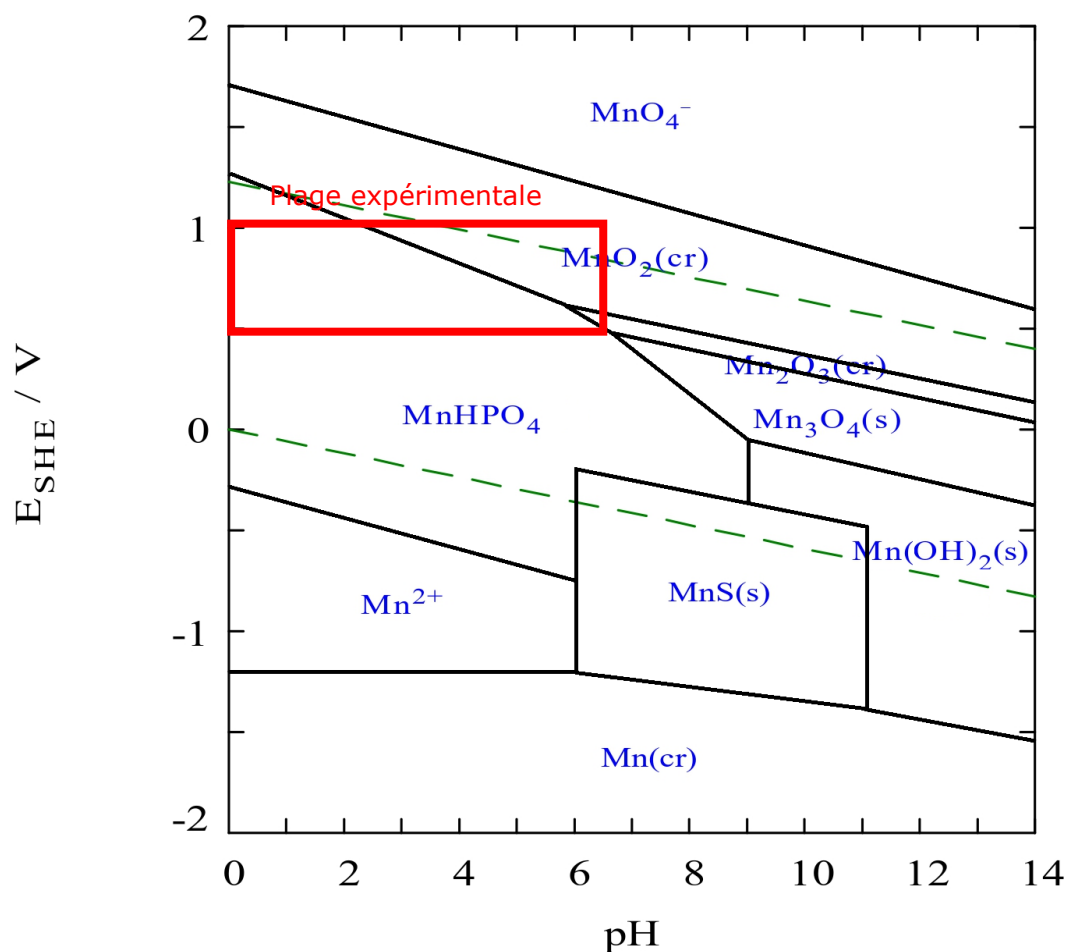


Figure 51 - Diagramme potentiel-pH du système manganèse-eau-sulfate-phosphate à 25°C calculé à l'aide de MEDUSA ($Mn=0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; ions sulfate= $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$; ions phosphate= $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

Ce diagramme montre qu'il est possible de dissoudre le Mn contenu dans une *black mass* en milieu acide ou faiblement acide. En revanche, la précipitation du Mn sous forme d'oxyde n'intervient qu'à des valeurs de pH supérieures à 6,5.

1.3 Cobalt

1.3.1 Diagramme de Pourbaix du cobalt

Le Co est un élément peu abondant dans la croûte terrestre et très rare à l'état natif. Il se rencontre principalement sous forme d'arséniures, d'arsénio-sulfures, de sulfures, d'oxydes et d'arséniates. Le Co est le plus souvent présent à l'état d'oxydation (+II), bien qu'il existe de nombreux complexes de Co à l'état (+III). En revanche, les composés de Co à l'état (+IV) sont beaucoup plus rares. Les différentes espèces du Co sont rassemblées dans le **Tableau 26**. Comme pour Mn à l'état (+III), le domaine de stabilité de Co (+III) est restreint, et sa présence en solution peut être négligée la plupart du temps, car il est très peu soluble dans l'eau ($K_{sp \text{ Co(OH)}_3} = 10^{-44,5}$ ¹⁷⁴ et $K_{sp \text{ CoOOH}} = 10^{-50}$ à 25 °C ¹⁷⁵). Le Co ne sera présent

en solution que s'il est complexé par un ligand fort, ce qui augmente sa solubilité en phase aqueuse^{176,177}.

Tableau 26 - Degrés d'oxydation du Co sous formes solide ou soluble dans l'eau.

	Degré d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Co
	2	Co(OH) ₂
	2,67	Co ₃ O ₄
	3	Co(OH) ₃
	4	CoO ₂
Espèces dissoutes	2	Co ²⁺
		HCoO ₂ ⁻
	3	Co ³⁺

La **Figure 52** présente le diagramme de Pourbaix du système cobalt-eau à 25 °C. Il est indiqué qu'il est possible de mettre en solution le Co lors d'une lixiviation en milieu acide jusqu'à un pH de 6.

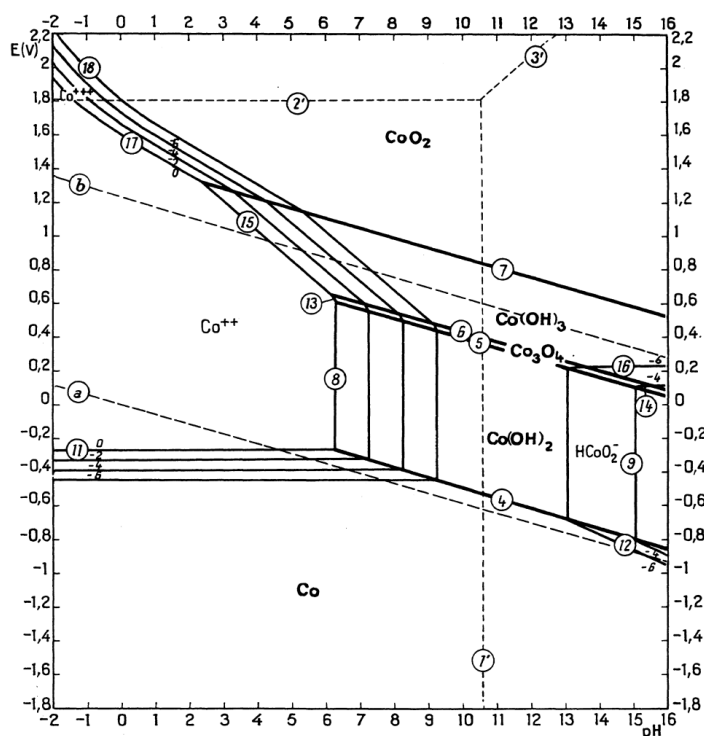


Figure 52 - Diagramme potentiel-pH du système cobalt-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.3.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

Comme pour les éléments précédents, il a été observé que le sulfate de cobalt (+II) peut se présenter sous différentes formes hydratées, à différents degrés, notamment sous forme de sulfate de cobalt monohydraté (CoSO₄.H₂O), de sulfate de cobalt hexahydraté (CoSO₄.(H₂O)₆) et de sulfate de cobalt heptahydraté (CoSO₄.(H₂O)₇)¹⁷⁸. Le composé heptahydraté (CoSO₄.(H₂O)₇) possède une

solubilité de 383 g.L^{-1} à 25°C . Tout comme pour le Ni, le phosphate de cobalt (+II), de formule $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, est considéré comme insoluble en raison de son produit de solubilité extrêmement faible ($K_{\text{sp}}=2,05.10^{-35}$ à 25°C)¹⁷⁹.

Un diagramme de prédominance du Co a été calculé avec MEDUSA pour le système cobalt-eau-sulfate-phosphate, en considérant une concentration en Co de $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$, une concentration en ions sulfate de $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en ions phosphate de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Figure 53**). Les résultats montrent que la présence de ces ions n'a qu'un impact limité sur le comportement du Co dans les conditions de lixiviation acide. En effet, selon le diagramme de prédominance (**Figure 53**), entre pH 0 et pH 1, l'espèce majoritaire est l'ion Co^{2+} . Après pH 1, la forme majoritaire devient le sulfate de cobalt. Cependant, en fonction du potentiel redox, à partir d'un pH supérieur à 4, l'hydroxyde de cobalt (+II) solide apparaît si le potentiel devient supérieur à 1.

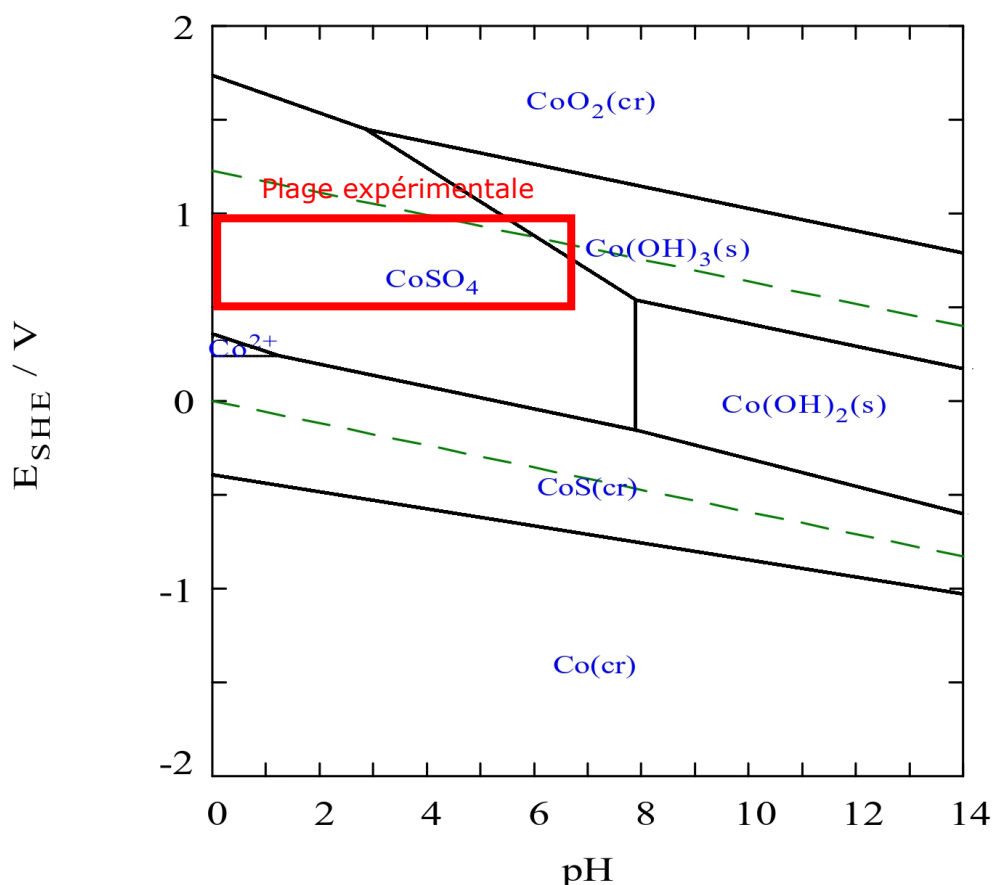


Figure 53 - Diagramme potentiel-pH du système cobalt-eau-sulfate-phosphate à 25°C calculé à l'aide de MEDUSA ($\text{Co}=0,06 \text{ mol.L}^{-1}$; ions sulfate= $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$; ions phosphate= $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

En comparant le diagramme de potentiel-pH du système cobalt-eau avec celui du système cobalt-eau-sulfate-phosphate, l'influence des ions sulfates est clairement visible. Cela montre qu'en présence d'ions sulfates, le cobalt peut exister sous forme de sulfate dans des solutions acides. Toutefois, dans nos conditions expérimentales, cette influence reste limitée lors de la lixiviation acide.

1.4 Lithium

1.4.1 Diagramme de Pourbaix du lithium

Le Li est un métal alcalin léger et très réactif, ce qui explique son absence à l'état natif dans la nature. Principalement extrait à partir de roches de type pegmatite ou de saumures, il constitue un composant essentiel des batteries lithium-ion. Le **Tableau 27** recense les espèces chimiques du Li présentes dans un milieu non-complexant ainsi que ces degrés d'oxydation.

Tableau 27 - Degrés d'oxydation du Li sous formes solides ou solubles dans l'eau.

	Degré d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	-1	LiH
	0	Li
	1	Li ₂ O
		LiOH
	2	Li ₂ O ₂
Espèces dissoutes	1	Li ⁺

La **Figure 54** présente le diagramme potentiel-pH du Li dans l'eau. L'oxyde de lithium (LiO₂) réagit violemment avec l'eau, se décomposant immédiatement en hydroxyde de lithium (LiOH) selon la réaction suivante :



De plus, la **Figure 54** montre que le Li n'est pas stable dans l'eau, quel que soit le pH.

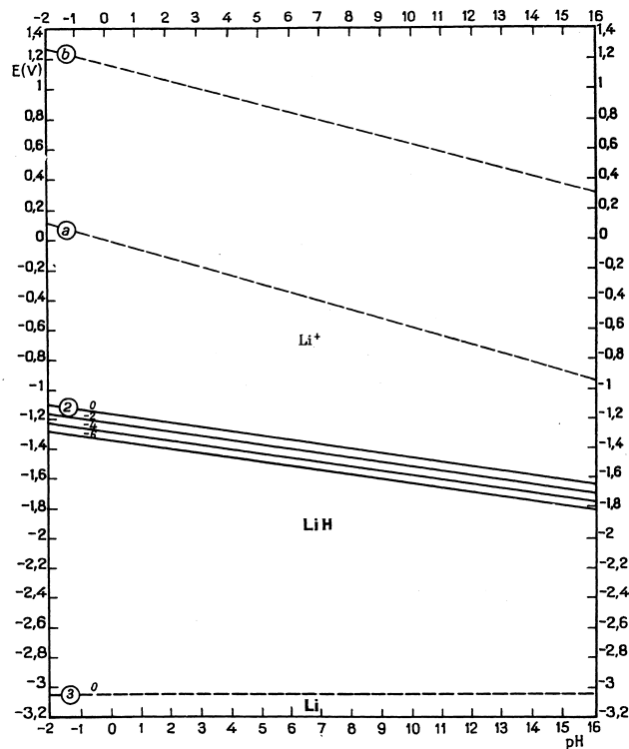


Figure 54 - Diagramme potentiel-pH du système Lithium-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.4.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

Le lithium cristallise en milieu sulfate sous forme de sulfate de lithium (+I) monohydraté de formule $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Son diagramme de phase a été rapporté par Li *et al.*¹⁸⁰ (**Figure 55**). D'après ces données, la solubilité du sulfate de lithium (+I) monohydraté est d'environ $330 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C .

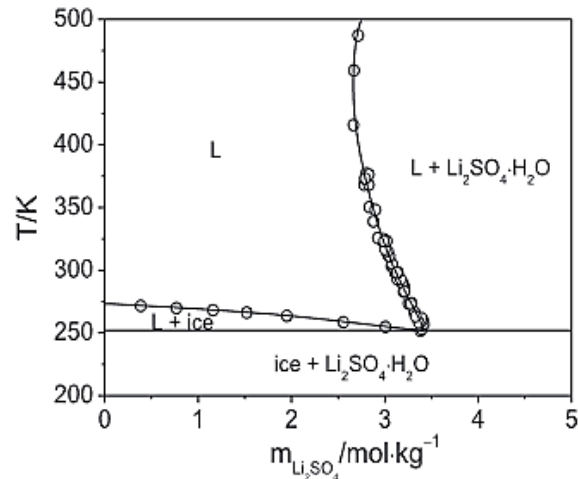


Figure 55 - Diagramme de phase de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁰.

Selon la valeur du pH, le lithium en milieu phosphate peut former le dihydrogénophosphate de lithium (LiH_2PO_4), le hydrogénophosphate de dilithium (Li_2HPO_4) et le phosphate de lithium (Li_3PO_4), dont les solubilités dans l'eau diffèrent. La solubilité du Li en milieu phosphate dépend donc fortement du pH, comme le montre la **Figure 56**. Cette dernière illustre que la solubilité de Li_3PO_4 décroît fortement lorsque le pH augmente¹⁸¹. Ainsi, l'opération de lixiviation des *black masses* devra donc être mise en œuvre de façon à maintenir un pH inférieur à 3 en fin de lixiviation, pour éviter des pertes significative de lithium si les ions phosphate sont toujours présent en solution.

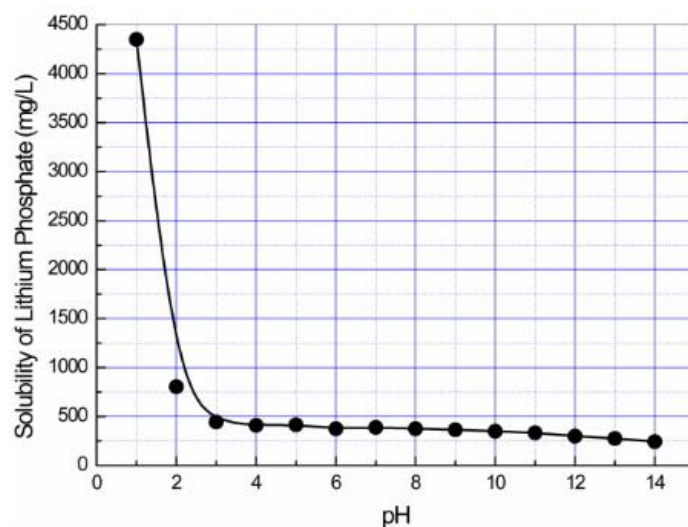


Figure 56 - Diagramme de solubilité de Li_3PO_4 en fonction du pH à une température de 20°C ¹⁸¹.

Le diagramme potentiel-pH du système Lithium-eau-sulfate-phosphate (**Figure 57**) a été calculé à l'aide du logiciel MEDUSA, en considérant une solution contenant $0,43 \text{ mol.L}^{-1}$ de Li, $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions sulfate et $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions phosphate. Dans les concentrations choisies, le Li ne forme pas de précipité avec les ions sulfates ou phosphate.



Figure 57 - Diagramme potentiel-pH du système Lithium-eau-sulfate-phosphate à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ calculé à l'aide de MEDUSA ($\text{Li}=0,43 \text{ mol.L}^{-1}$, ions sulfate= $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$, ions phosphate= $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

1.5 Fer

1.5.1 Diagramme de Pourbaix du fer

Le Fe est un élément connu et utilisé en métallurgie depuis la période néolithique, et il reste employé jusqu'à nos jours. Ses propriétés ont été largement étudiées, ce qui en fait un matériau bien documenté. Les différents degrés d'oxydation du fer sont rapportés dans le **Tableau 28**.

Tableau 28 - Degrés d'oxydation du Fe sous formes solides ou solubles dans l'eau.

	Degrés d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Fe
	2,67	Fe ₃ O ₄
	3	Fe ₂ O ₃
Espèces solubles	2	Fe ²⁺
		HFeO ₂ ⁻
	3	Fe ³⁺
		FeOH ²⁺
		Fe(OH) ₂ ⁺
	6	FeO ₄ ²⁻

Le diagramme de Pourbaix du système Fer-eau (**Figure 58**) indique que le Fe peut exister sous forme d'ion Fe²⁺ ou Fe³⁺ selon le potentiel redox en milieu très acide. Cependant, il peut précipiter dès un pH 2, en fonction des concentrations en Fe.

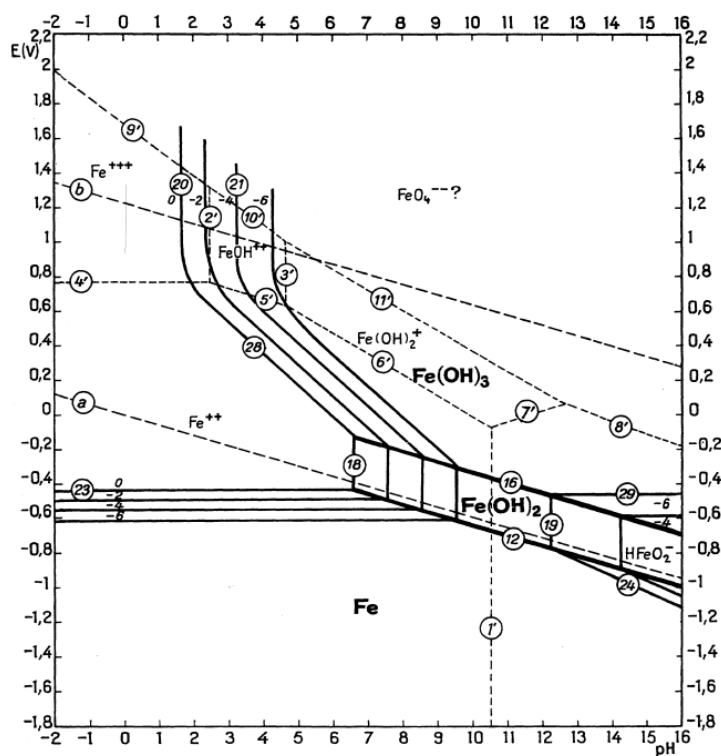


Figure 58 - Diagramme potentiel-pH du système Fer-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.5.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

Les deux degrés d'oxydation du Fe peuvent se complexer avec les ions sulfates pour former le sulfate de fer (+II) (FeSO₄) et le sulfate de fer (+III) (Fe₂(SO₄)₃). La **Figure 59** montre la solubilité du sulfate de fer (+II) en fonction de la concentration en sulfates et pour différentes températures. À 25 °C, tant que la concentration en acide reste inférieure à 30 % en volume (soit 5,6 mol.L⁻¹),

l'espèce la plus stable est la forme heptahydratée ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$) au-delà, il s'agira de la forme monohydraté.

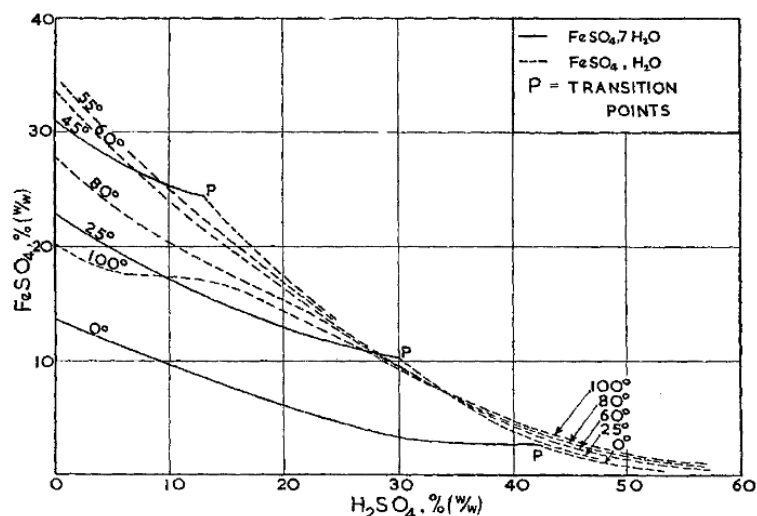


Figure 59 - Effet de la température et de la concentration en acide sulfurique sur la solubilité du fer(II) en milieu sulfate¹⁸².

La solubilité des différentes espèces de phosphate de fer a été comparée par Levlin *et al.*¹⁸³ (**Figure 60**). Comme pour le Li, la solubilité des différents sels décroît avec l'augmentation du pH. La **Figure 60** montre que le phosphate de fer (+III) dihydraté présente une solubilité comprise entre $1,10^{-5}$ g.L⁻¹ de $1,10^{-6}$ g.L⁻¹ à pH 2,5 et à 25 °C. Par conséquent, il est possible de précipiter le Fe sous forme de phosphate de fer (+III) dihydraté en augmentant le pH.

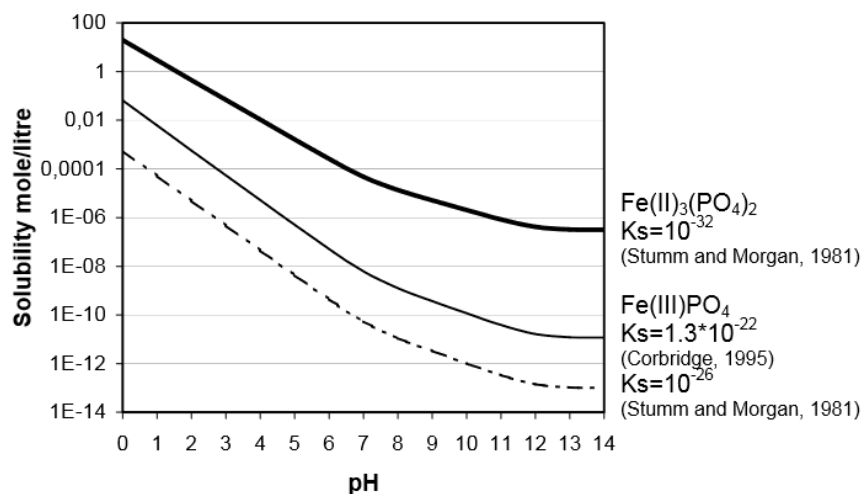


Figure 60 - Diagramme de solubilité des phosphates de fer(II) et (III) en fonction du pH à 25 °C¹⁸³.

Le diagramme potentiel-pH, calculé à l'aide du logiciel MEDUSA avec une concentration en Fe de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, montre que le Fe peut être soit sous forme solide soit en solution à pH très acide, selon le potentiel redox de la solution (**Figure 61**). Cependant, le fer précipite sous forme d'hydroxyde dès que le pH atteint 3,5 quelle que soit les concentrations en acide.

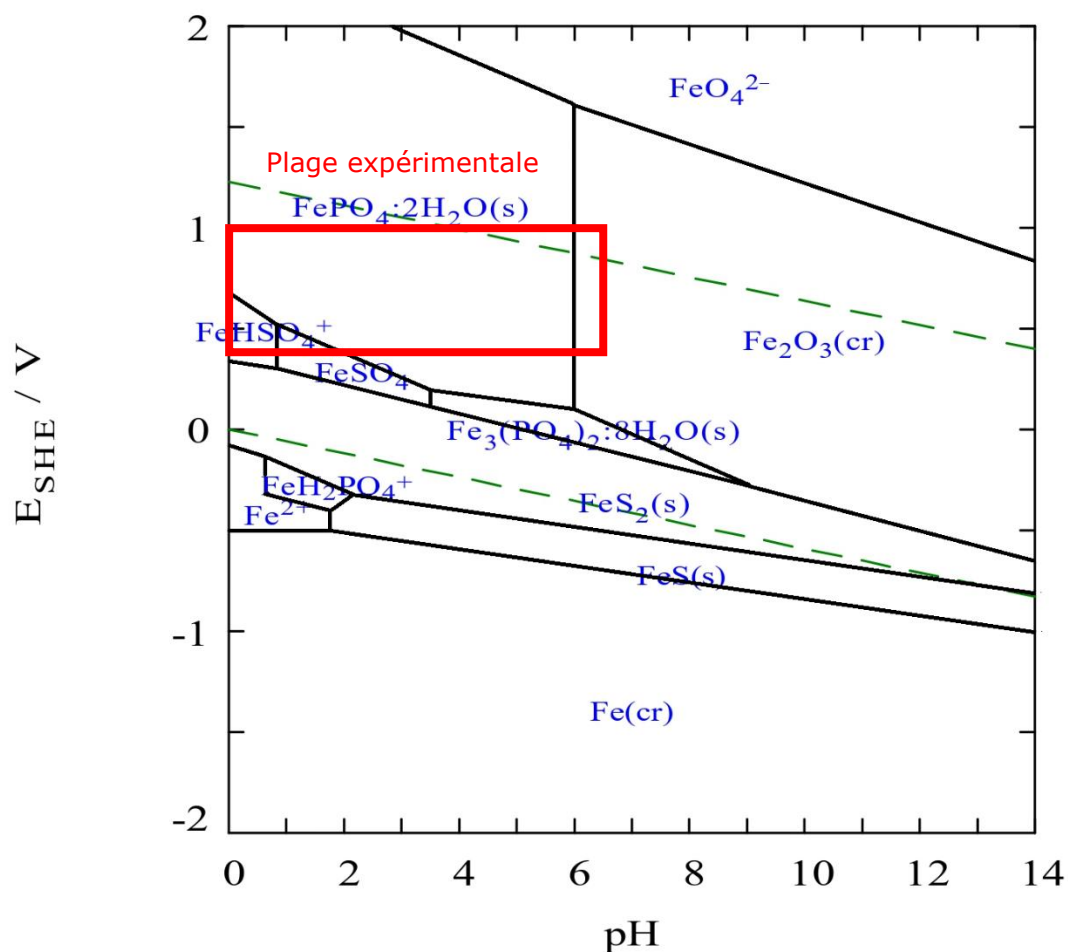


Figure 61 - Diagramme potentiel-pH du système Fer-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA (Fe=0,15 mol.L⁻¹, ions sulfate=0,49 mol.L⁻¹, ions phosphate=0,15 mol.L⁻¹). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

1.6 Cuivre

1.6.1 Diagramme de Pourbaix du cuivre

Le Cu est extrait principalement à partir de minerais de chalcopirite, un sulfure de cuivre-fer. Il peut exister sous forme métallique ou sous les états d'oxydation Cu (I) et (II), dont les différentes espèces sont rapportées dans le **Tableau 29**.

Tableau 29 - Degrés d'oxydation du Cu sous formes solides ou solubles dans l'eau.

	Degrés d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Cu
	1	Cu ₂ O
	2	Cu(OH) ₂
Espèces solubilisées	1	Cu ⁺
	2	Cu ²⁺
		HCuO ₂ ⁻
		CuO ₂ ²⁻

Le diagramme de Pourbaix du système cuivre-eau à 25 °C, présenté en **Figure 62**, montre que, comme pour le Fe, le Cu peut ne pas être lixivié ou précipiter si le pH est compris entre 7 et 12,5, ou si le potentiel redox est inférieur à 0,3 V vs. ESH.

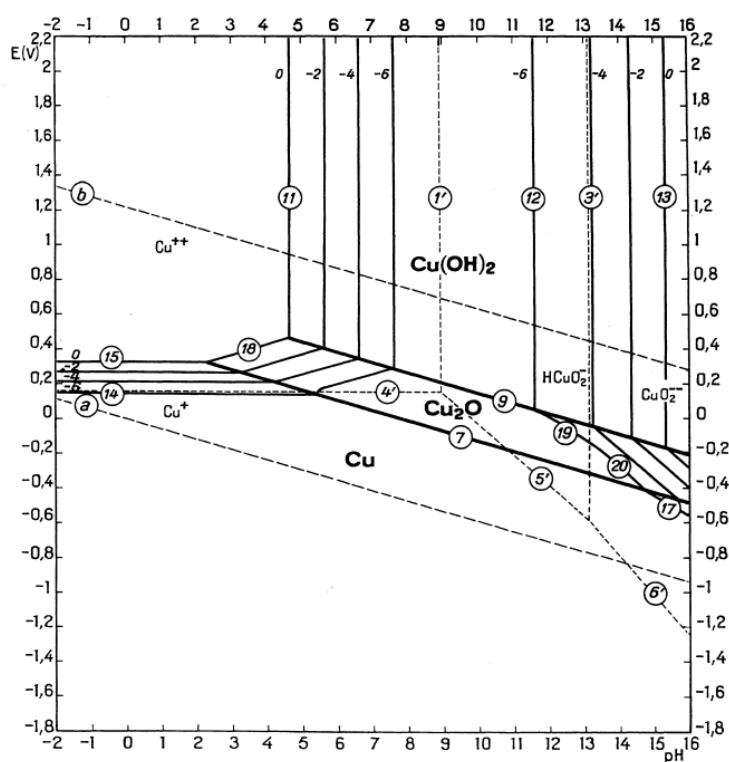


Figure 62 - Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.6.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

Les cristaux de sulfate de cuivre (+II) peuvent être hydratés par une à sept molécules d'eau. La forme la plus commune étant le sulfate de cuivre (+II) pentahydraté (CuSO₄·(H₂O)₅). Ce composé est bien étudié, notamment en raison de son utilisation en agriculture comme pesticide depuis plus de 200 ans. La **Figure 63** montre l'évolution de la solubilité du sulfate de cuivre (+II) pentahydraté en fonction du pourcentage massique d'acide sulfurique à différentes températures. À 20 °C, sa solubilité est de 320 g.L⁻¹.

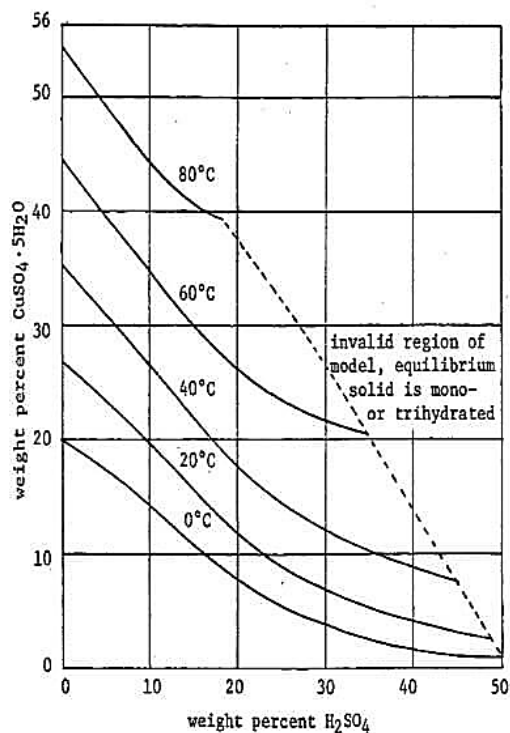


Figure 63 - Solubilité du sulfate de cuivre (+II) pentahydraté en pourcentage massique en fonction du pourcentage massique en H₂SO₄ à différentes températures¹⁸⁴.

Le phosphate de cuivre (+II) de formule Cu₃(PO₄)₂ est considéré comme insoluble dans l'eau, avec un produit de solubilité $K_{sp} = 1,4 \cdot 10^{-37}$ à 25 °C¹⁷⁹. Le diagramme potentiel-pH pour cet élément en milieu sulfate et phosphate a été calculé par le logiciel MEDUSA pour un système contenant 0,01 mol.L⁻¹ de Cu, 0,49 mol.L⁻¹ d'ions sulfate et 0,15 mol.L⁻¹ d'ions phosphate (**Figure 64**). Ce diagramme montre que le Cu précipite à partir d'un pH de 4, sauf si le potentiel redox de la solution est inférieur à 0,4 V vs. ESH, auquel cas il précipite quel que soit le pH.

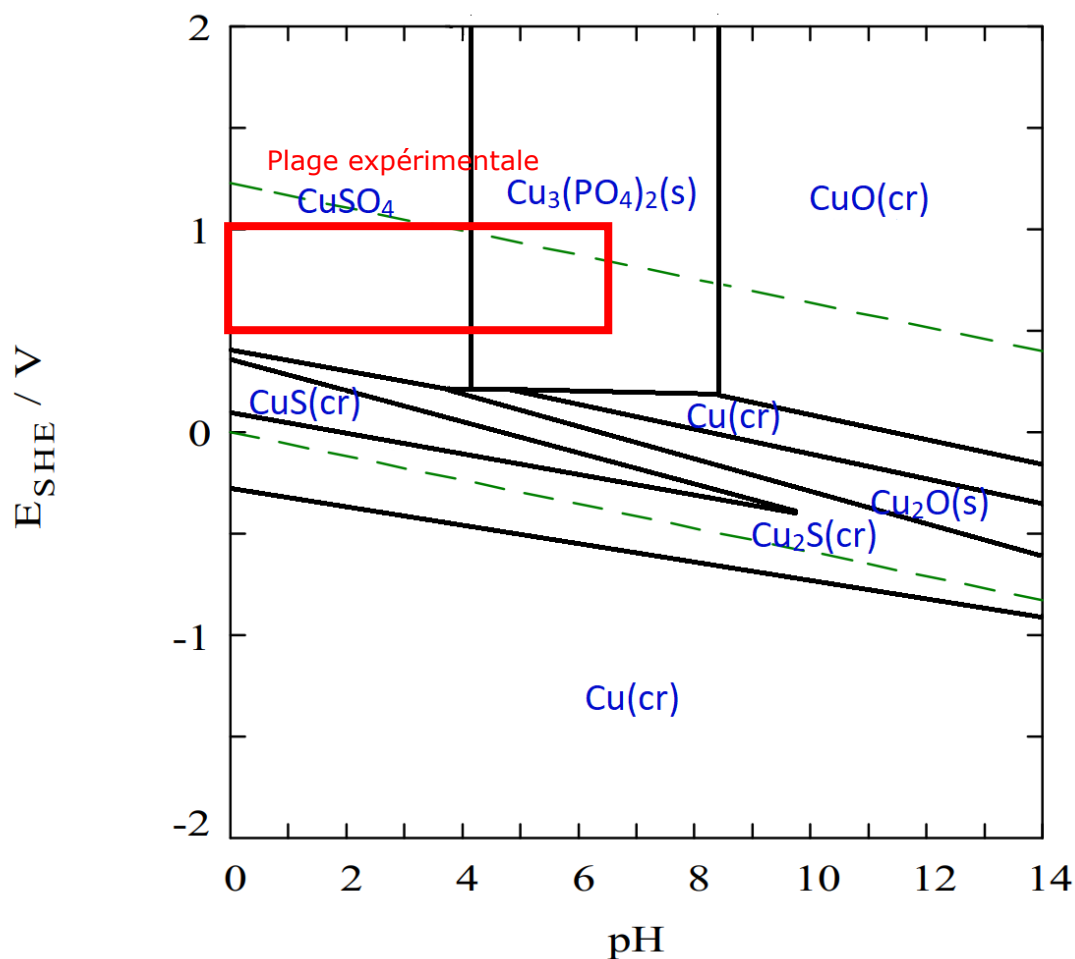


Figure 64 - Diagramme potentiel-pH du système Cu-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA ($\text{Cu}=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, ions sulfate= $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$, ions phosphate= $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

1.7 Aluminium

1.7.1 Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

L'Al est le métal le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il est principalement extrait de la bauxite sous forme d'oxyde hydraté. Les différentes espèces associées à l'Al sont indiquées dans le **Tableau 30**.

Tableau 30 - Degrés d'oxydation de l'Al sous formes solides ou solubles dans l'eau.

	Degrés d'oxydation	Espèce présente
Espèces solides	0	Al
	3	Al ₂ O ₃
Espèces solubilisées	3	Al ³⁺
	3	AlO ₂ ⁻

Le diagramme potentiel-pH de la **Figure 65** montre que l'Al métallique est très réactif d'un point de vue thermodynamique. Cependant, la formation d'une couche de passivation à la surface de l'Al permet de le stabiliser dans l'eau. L'Al commence à se dissoudre lorsque le pH est inférieur à 4. Entre les valeurs de pH 4 et 8,5, la dissolution de l'Al n'est pas possible en raison de la stabilité de la couche de passivation. À des pH très élevés, le précipité d'hydroxyde d'aluminium (+III) se redissout.

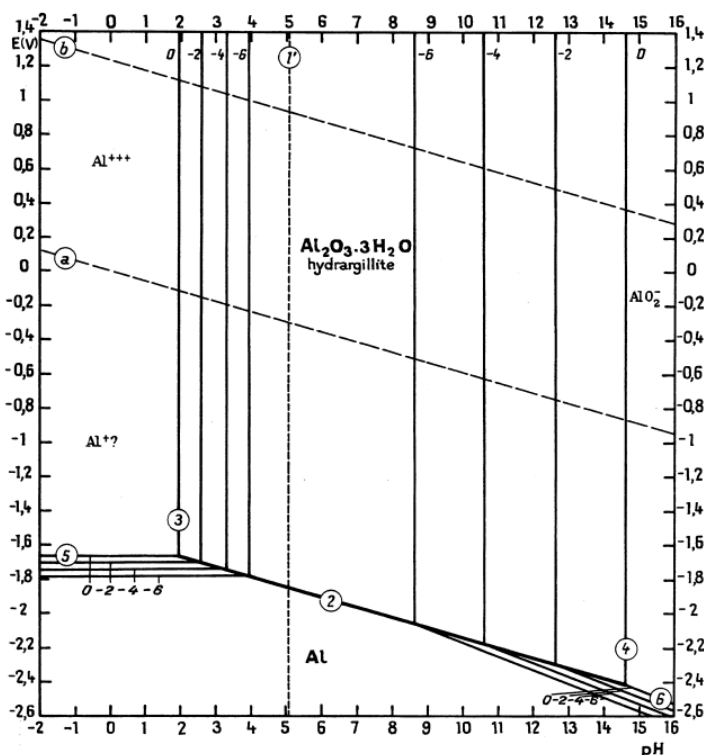


Figure 65 - Diagramme potentiel-pH du système Aluminium-eau à 25 °C¹⁶⁶.

1.7.2 Interactions avec les ions sulfate et phosphate

D'après les travaux de Poggiale¹⁸⁵, le sulfate d'aluminium (+III) peut cristalliser sous forme hydratée, contenant jusqu'à 18 molécules d'eau. Henry *et al.*¹⁸⁶ ont montré qu'à des températures plus élevées, des formes cristallines hydratées comprenant entre 3 et 9 molécules d'eau peuvent également exister. Enfin, il a été établi que la forme cristalline la plus stable entre 25 et 60 °C est le

sulfate d'aluminium (+III) hexadécahydraté $(Al_2(SO_4)_3 \cdot (H_2O)_{16})^{167}$. Son diagramme de solubilité en fonction de la concentration en ions sulfate à différentes températures est rapporté en **Figure 66**. D'après ces données, la solubilité de ce composé est de 380 g.L^{-1} à 25 °C , lorsque la concentration en ions sulfate est de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

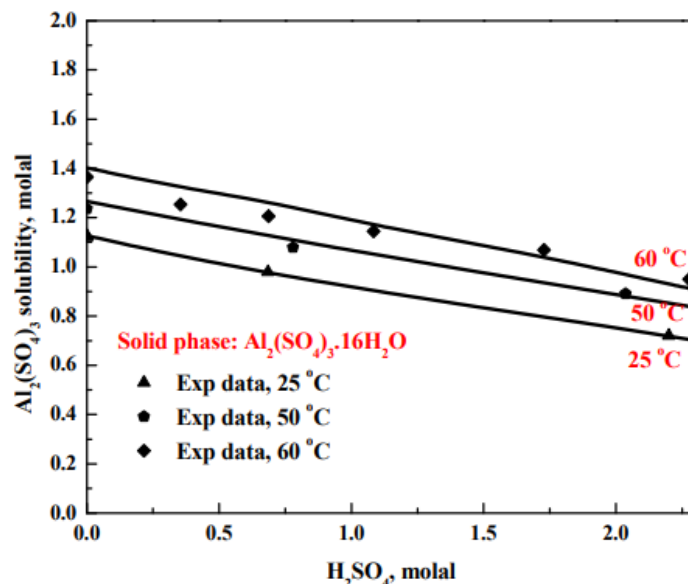


Figure 66 - Solubilité du sulfate d'aluminium en fonction de la concentration en H_2SO_4 à différentes température¹⁶⁷.

Le phosphate d'aluminium (+III) existe sous différents degrés d'hydratation : 0,67, 1,50 et 2,33 molécules d'eau. Lagno *et al.*¹⁸⁷ ont calculé un produit de solubilité $K_{sp}=10^{-20,46}$ à 22 °C pour la forme $AlPO_4 \cdot 1,5H_2O$.

Le diagramme de prédominance de l'Al, calculé à l'aide du logiciel MEDUSA, montre que, comme le Fe et le Cu, l'Al précipite dans un milieu faiblement acide (**Figure 67**). Ces calculs ont été réalisés en considérant une solution aqueuse contenant $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ d'Al, $0,49 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions sulfates et $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions phosphates.

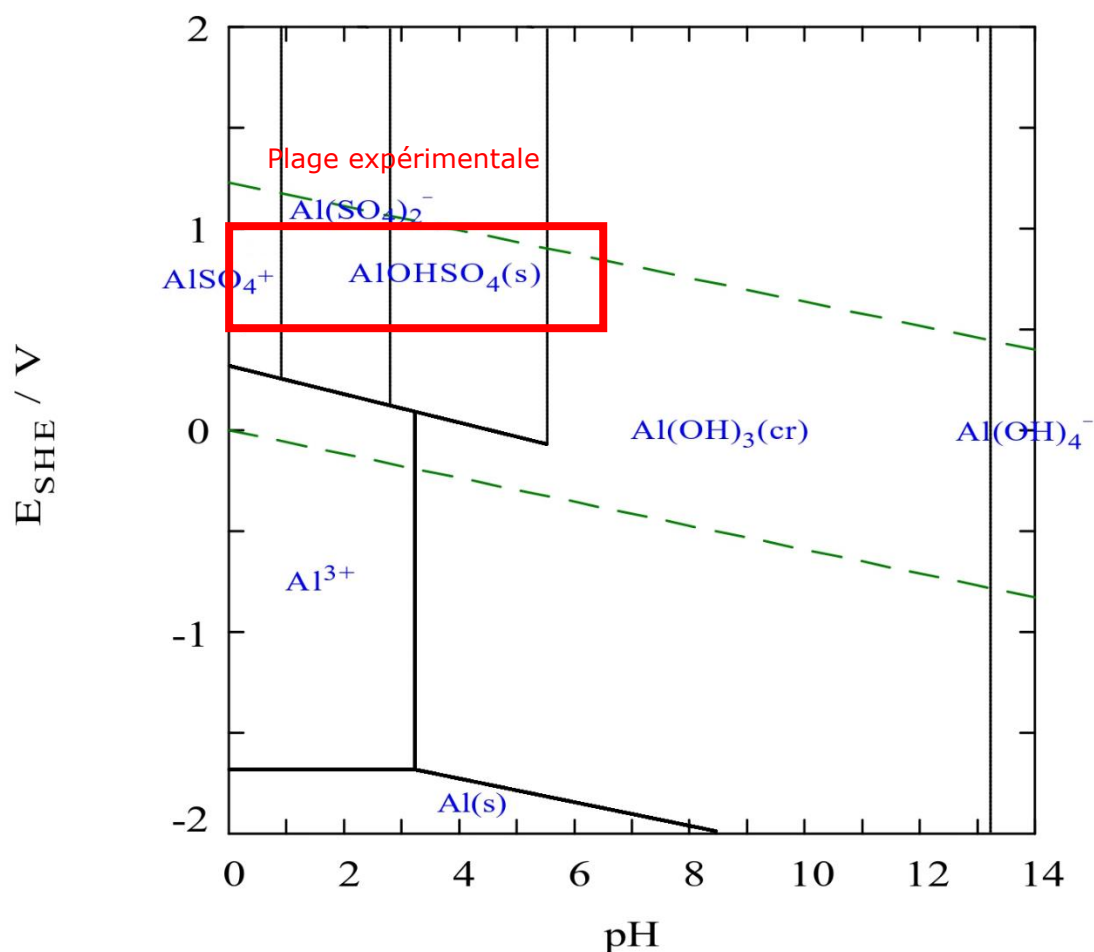


Figure 67 - Diagramme potentiel-pH du système Aluminium-eau-phosphate à 25 °C calculé à l'aide de MEDUSA (Al=0,02 mol.L⁻¹, ions sulfate=0,49 mol.L⁻¹, en ions phosphate=0,15 mol.L⁻¹). L'encadré rouge correspond à la plage de pH expérimentale d'une lixiviation des mélanges LFP/NMC.

1.8 Conclusion

L'analyse des diagrammes potentiel-pH des différents éléments dans le système eau-sulfate-phosphate, caractéristique d'une lixiviation en défaut d'acide (0,49 mol.L⁻¹ H₂SO₄ + 3 % (v/v) H₂O₂, S/L = 50 g/L, température = 30 °C) d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)), suite à une recirculation de 60 % du résidu, permet d'identifier deux grandes tendances.

D'une part, il est possible de mettre en solution les éléments d'intérêts (Ni, Mn, Co et Li) en milieu faiblement acide. D'autre part, les impuretés (Fe, Cu et Al) ont tendance à précipiter. Par ailleurs, le Ni semble montrer une affinité avec le phosphate à partir d'un pH de 4,5.

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant durant la lixiviation, une étude approfondie de la spéciation des éléments en solution au cours de la lixiviation est nécessaire.

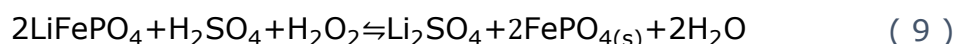
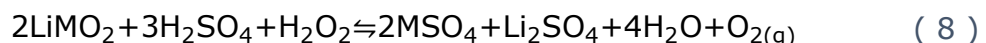
2 Cinétique de dissolution des métaux lors de la lixiviation en défaut d'acide

La partie précédente de ce manuscrit confirme les observations du Chapitre 2 en démontrant la possibilité d'une lixiviation sélective en milieu faiblement acide. Ce procédé permet une solubilisation efficace des éléments d'intérêt (Ni, Mn, Co et Li) tout en limitant la dissolution des impuretés métalliques (Fe, Cu et Al). En particulier, la lixiviation du matériau LFP libère des ions phosphates dans le milieu réactionnel, pouvant induire la précipitation du Fe et, éventuellement, une co-précipitation du Ni à pH 4. Par ailleurs, l'augmentation du pH semble aussi entraîner la précipitation de l'Al dès pH 3 et celle du Cu à partir de pH 3,5.

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes intervenant lors de la lixiviation en défaut d'acide, une étude cinétique de dissolution des métaux a été menée sur plusieurs systèmes : le LFP seul, le NMC seul, un mélange LFP/NMC/Cu/Al (50/50/0/0 % (m/m)), ainsi qu'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)). Cette approche comparative vise à évaluer l'impact des impuretés provenant des collecteurs de courant sur la qualité du jus de lixiviation¹⁸⁸. Pour ce faire, les variations de la concentration des éléments en solution, le pH et le potentiel redox ont été étudiées au cours de la lixiviation et mises en relation avec la spéciation en solution calculée à l'aide du logiciel Phreeqc. Ces calculs thermodynamiques ont permis de compléter l'étude cinétique afin de préciser la spéciation des différents métaux pour chaque point cinétique.

2.1 Méthodologie

Afin d'étudier la cinétique de dissolution des éléments métalliques constitutifs de la *black mass* modèle dans des conditions de lixiviation en défaut d'acide, un protocole expérimental a été mis en œuvre. Une masse de 50 g de *black mass* a été dispersée dans 1 L d'acide sulfurique au sein du réacteur décrit dans la **Figure 68**, correspondant à un rapport S/L de 50 g/L. Les concentrations en H₂SO₄ ont été ajustées pour garantir un environnement en acide en défaut (0,19 mol.L⁻¹ pour le LFP seul, 0,71 mol.L⁻¹ pour le NMC seul et 0,41 mol.L⁻¹ pour les mélanges LFP/NMC). Une addition de 3 % (v/v) de H₂O₂ a été réalisée pour agir comme agent oxydant lors des réactions de lixiviation. La température de lixiviation a été fixée à 30 °C. Le peroxyde d'hydrogène a été ajouté en solution car il intervient dans les réactions de lixiviation du NMC et du LFP :



Des échantillons de 5 mL ont été prélevés aux temps $t=5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180$ et 240 minutes (sans modification du rapport S/L), puis filtrés à l'aide d'un filtre en Téflon Digifilter de 0,45 μm (SCP Science). Les concentrations des éléments chimiques dissous dans le jus de lixiviation ont été déterminées par MP-AES, selon les mêmes conditions expérimentales que celle décrites au Chapitre 2

(voir **Annexe 1**). Le pH et le potentiel redox ont également été mesurés. Le pH a été déterminé à l'aide d'un appareil VWR 1100L équipé d'une électrode VWR PHenomenal 221¹. Le potentiel redox a été mesuré par un appareil VWR 1100L et une électrode VWR ORP 220 en Ag/AgCl².

La connaissance de la composition de la phase aqueuse (concentrations en métaux, ions, pH potentiel rédox) au cours de la lixiviation a permis de calculer les diagrammes de spéciation en fonction du temps de lixiviation à l'aide du logiciel Phreeqc (v3.5.0). Ces calculs ont été réalisés en utilisant la base de données minteq (v4) et en considérant que le système est à l'état stationnaire à chaque instant.

Par ailleurs, les calculs réalisés par Phreeqc permettent aussi de déterminer un indice de sursaturation qui est calculé comme suit :

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (52)$$

Avec SI, l'indice de sursaturation, IAP (Ion Activity Product) le produit des différentes activités des ions et K_{sp} le produit de solubilité.

Un indice de sursaturation positif indique que les conditions sont favorables, d'un point de vue thermodynamique, à la précipitation de l'espèce considérée. Ces calculs reposent uniquement sur des données thermodynamiques, et les résultats obtenus supposent que le système atteint un état d'équilibre à chaque prélèvement.



Figure 68 - Réacteur de lixiviation utilisé pour les essais de lixiviation, thermostaté à 30 °C par un bain d'huile de silicone.

¹ L'électrode de pH a été préalablement étalonnée avec des solutions tampons de pH=2-4-7-10.

² L'électrode a été préalablement calibrée avec une solution étalon dont le potentiel avec l'électrode Ag/AgCl est de 468 mV.

En fin de lixiviation, le résidu solide est récupéré, lavé trois fois à l'eau distillée, puis séché dans une étuve pendant 12 heures à 90 °C. Les diffractogrammes des rayons X (DRX) ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover (Bruker) équipé d'un tube à rayons X émettant un rayonnement Cu-K α 1 ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Ce diffractomètre était équipé d'un détecteur LynxEye permettant d'enregistrer des diffractogrammes dans une plage angulaire allant de $2\theta=2,5^\circ$ à $2\theta=65^\circ$, avec un pas de $2\theta=0,035^\circ$ et un temps d'acquisition de 3 s/pas. Les phases formées ont été identifiées à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker).

Les images obtenues au microscope électronique à balayage ont été enregistrées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre 2.

2.2 Lixiviation de LFP pure en défaut d'acide

La **Figure 69** présente les rendements de dissolution des éléments contenus dans le matériau LFP, ainsi que la variation du pH et du potentiel redox en fonction du temps lors de la lixiviation réalisée avec une solution de $0,19 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 en présence de 3 % (v/v) de H_2O_2 , à 30 °C, et pour un rapport S/L de 50 g/L. Cette expérience révèle une cinétique de lixiviation plus rapide que celle rapportée par Li *et al.*¹³⁵. En effet, la **Figure 69b** montre une dissolution de 96 % du Li en seulement 5 minutes, tandis qu'une lixiviation complète est atteinte en 80 minutes dans l'étude de Li *et al.*¹³⁵. Cette différence est d'autant plus notable que l'expérience présentée ici a été réalisée à 30 °C, contre 60 °C pour celle de Li *et al.* La diminution de la solubilité du FePO_4 à basse température¹⁸⁹ et la forme cristalline à des températures plus élevées¹⁹⁰, semble influencer significativement la vitesse de lixiviation du matériau LFP.

La lixiviation du matériau entraîne une augmentation du pH de 0,83 à 2,03 du fait de la consommation des protons au cours de la lixiviation de la LFP (**Figure 69a**, **Eq 1**). Par ailleurs, une augmentation du potentiel redox est observée, passant de 761 à 870 mV vs ESH en fin de réaction (**Figure 69a**). Cette variation résulte probablement de deux phénomènes concomitants : (i) la décomposition du H_2O_2 , qui tend à réduire le potentiel redox, et (ii) la lixiviation du LFP, qui entraîne une augmentation du potentiel redox due à l'oxydation du Fe (+II) en Fe (+III). Ces phénomènes concomitants conduisent globalement à une augmentation du potentiel redox, comme illustré dans la **Figure 69a**. La spéciation de Fe et P n'est pas indiquée car ces éléments ne sont pas présents en solution durant toute la réaction.

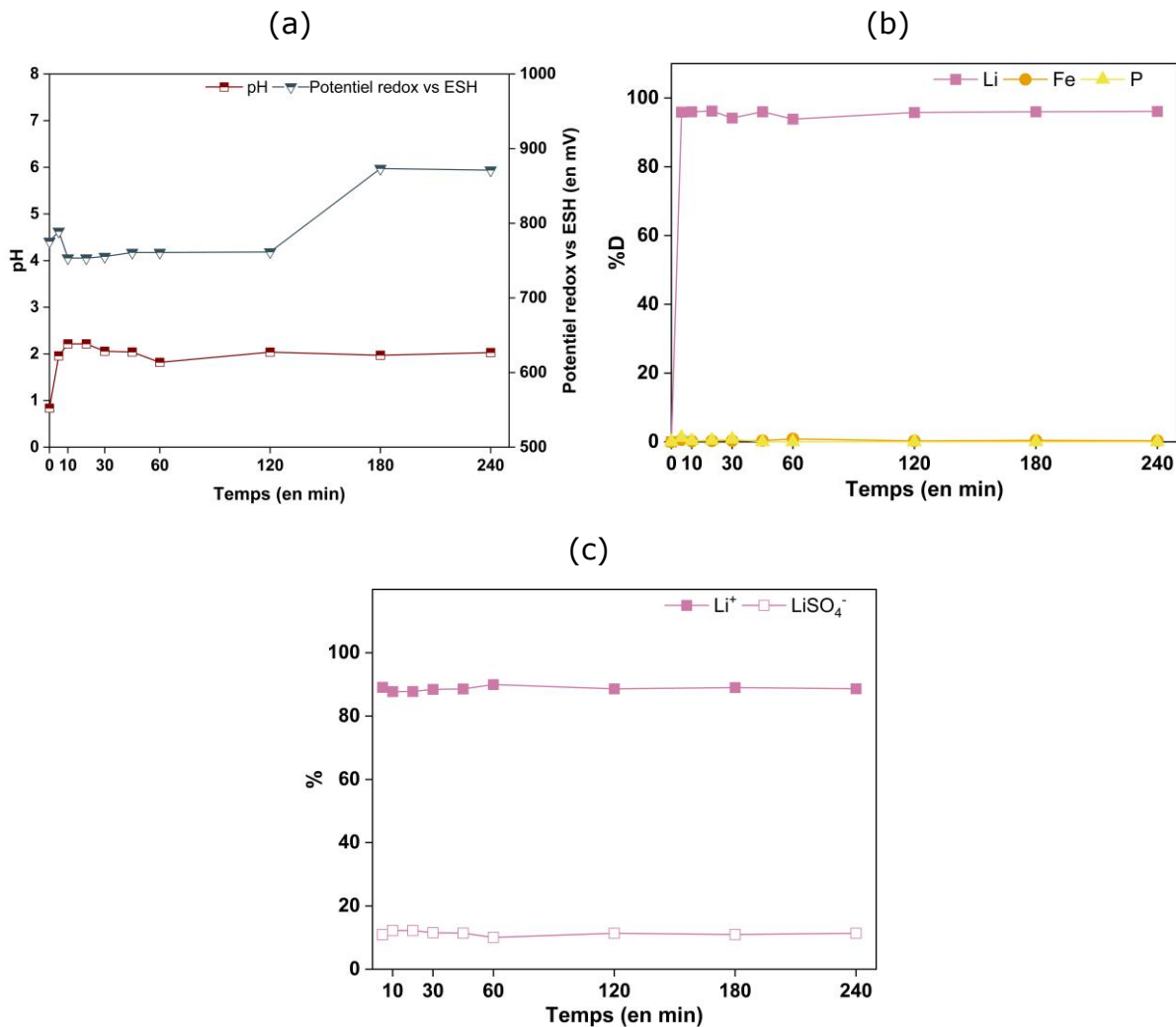


Figure 69 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation de LFP, (b) rendements de dissolution (%D) du Li, du Fe et du phosphore au cours de la lixiviation de LFP, (c) spéciation en solution du Li au cours de la lixiviation de LFP calculée par Phreeqc en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Solution de lixiviation : $0,19 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$, température : $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{S/L}=50 \text{ g/L}$.

La spéciation du Fe et du P n'est pas indiquée car les éléments précipitent et ne sont pas présents en solution. Le Li ne précipite pas sous forme de Li_3PO_4 , mais reste en solution sous forme de Li^+ . Selon les calculs effectués avec Phreeqc, la proportion de Li sous forme de Li^+ reste quasi-constante et égale à 88,6 %, tandis que 11,4 % du Li est sous forme LiSO_4^- (**Figure 69c**). En revanche, aucune dissolution du Fe et du P n'est observée car ces éléments réagissent pour précipiter sous forme de FePO_4 . En effet, les calculs ont montré que les phases solides phosphate de fer (+III) dihydraté, hématite et H-jarosite peuvent potentiellement se former à l'état stationnaire dans ces conditions expérimentales (pH compris entre 1 et 2, et potentiel redox compris entre 753 et 873 mV vs ESH) puisque les indices de sursaturation calculés par Phreeqc sont respectivement de 3,63, 1,18 et 0,96. La présence de phosphate de fer (+III) dihydraté dans le résidu de

lixiviation après 240 minutes a été confirmée par DRX, par comparaison avec un spectre de référence (**Figure 70**).

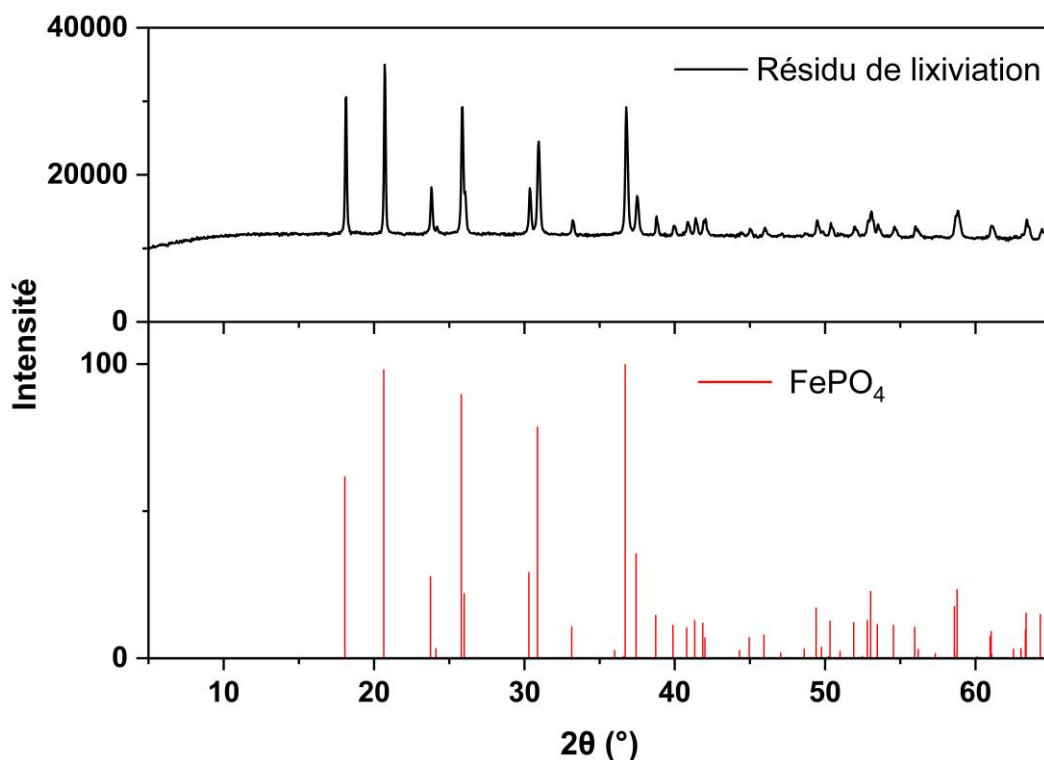


Figure 70 - Diffractogramme des Rayons X du résidu solide après lixiviation de LFP pendant 240 min par une solution de $0,19 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$ à 30 °C et $S/L=50 \text{ g/L}$ (à titre de comparaison, le diffractogramme de référence du phosphate de fer (+III) dihydraté est indiqué par le diffractogramme en rouge).

2.3 Lixiviation de NMC pure en défaut d'acide

La **Figure 71** présente la variation du pH et du potentiel redox, ainsi que les rendements de dissolution des éléments contenus dans le NMC en fonction du temps lors de la lixiviation par $0,71 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 en présence de 3 \% (v/v) de H_2O_2 à 30 °C pour $S/L=50 \text{ g/L}$ (**Figure 71a** et **Figure 71b**). La **Figure 71b** met en évidence une cinétique de lixiviation plus lente pour le matériau NMC par rapport au LFP. En effet, 60 minutes sont nécessaires pour atteindre la fin de la réaction pour le NMC, tandis que seulement quelques minutes suffisent pour le LFP. Comme attendu, le pH augmente de 0,3 à 6,7 au cours de la lixiviation en raison de la consommation de protons, conformément à l'**équation (8)** (**Figure 71a**).

Les cinétiques observées sont globalement cohérentes avec celles rapportées par Nadimi et Jalalian Karazmoudeh¹⁵³ bien que celle observée dans leur étude est légèrement plus lente, sauf pour le Ni. Cette différence peut être attribuée à une température de lixiviation légèrement inférieure (température ambiante dans leur étude contre 30 °C dans notre étude). De plus, tandis que Nadimi et Jalalian Karazmoudeh rapportent une vitesse de dissolution plus rapide pour le Ni par

rapport aux autres éléments, les résultats de la présente étude indiquent des vitesses de dissolution similaires pour Ni, Co, Mn et Li.

Le Mn peut exister sous différents états d'oxydation (+II, +III, +IV, +VI), mais les calculs réalisés avec Phreeqc montrent qu'il est exclusivement présent sous le degré d'oxydation (+II) en solution puisque le potentiel redox varie de 583 à 805 mV vs. ESH au cours de la lixiviation (**Figure 71c**). De même, le Co est uniquement présent sous le degré (+II) en solution, le peroxyde d'hydrogène étant utilisé pour réduire le Co (+III) en Co (+II). Il est intéressant de noter que, contrairement à la lixiviation du LFP, la consommation simultanée de H₂O₂ et l'oxydation du Co (+II) en Co (+III) entraînent une diminution du potentiel redox (**Figure 71a**).

Selon les calculs réalisés avec Phreeqc, le Mn, Co et Li sont très majoritairement présents sous forme de Mn²⁺, Co²⁺ et Li⁺ en début de lixiviation, avec des proportions respectives de 97,7 %, 97,5 % et 95,4 %. Les autres espèces présentes en solution sont LiSO₄⁻, MnSO₄ et CoSO₄. Les proportions de Mn²⁺, Co²⁺ et Li⁺ diminuent pour atteindre des valeurs respectivement de 87,7 %, 86,5 % et 68,9 % après 120 minutes. Le comportement du Ni se distingue, car bien que Ni²⁺ soit la forme prédominante initialement (60,0 %), il devient minoritaire après 120 minutes (10,6 %). Simultanément, la complexation du Ni²⁺ avec le sulfate entraîne une augmentation des proportions de NiSO₄ et Ni(SO₄)₂²⁻, qui passent respectivement de 39,1 % à 68,8 % et de 0,9 % à 20,6 %. Ces modifications de spéciation résultent de l'augmentation du pH induite par la consommation de protons au cours de la lixiviation. En effet, après 120 minutes, le pH dépasse 5,5 et la concentration en sulfate augmente, favorisant ainsi la formation de sulfates métalliques en solution.

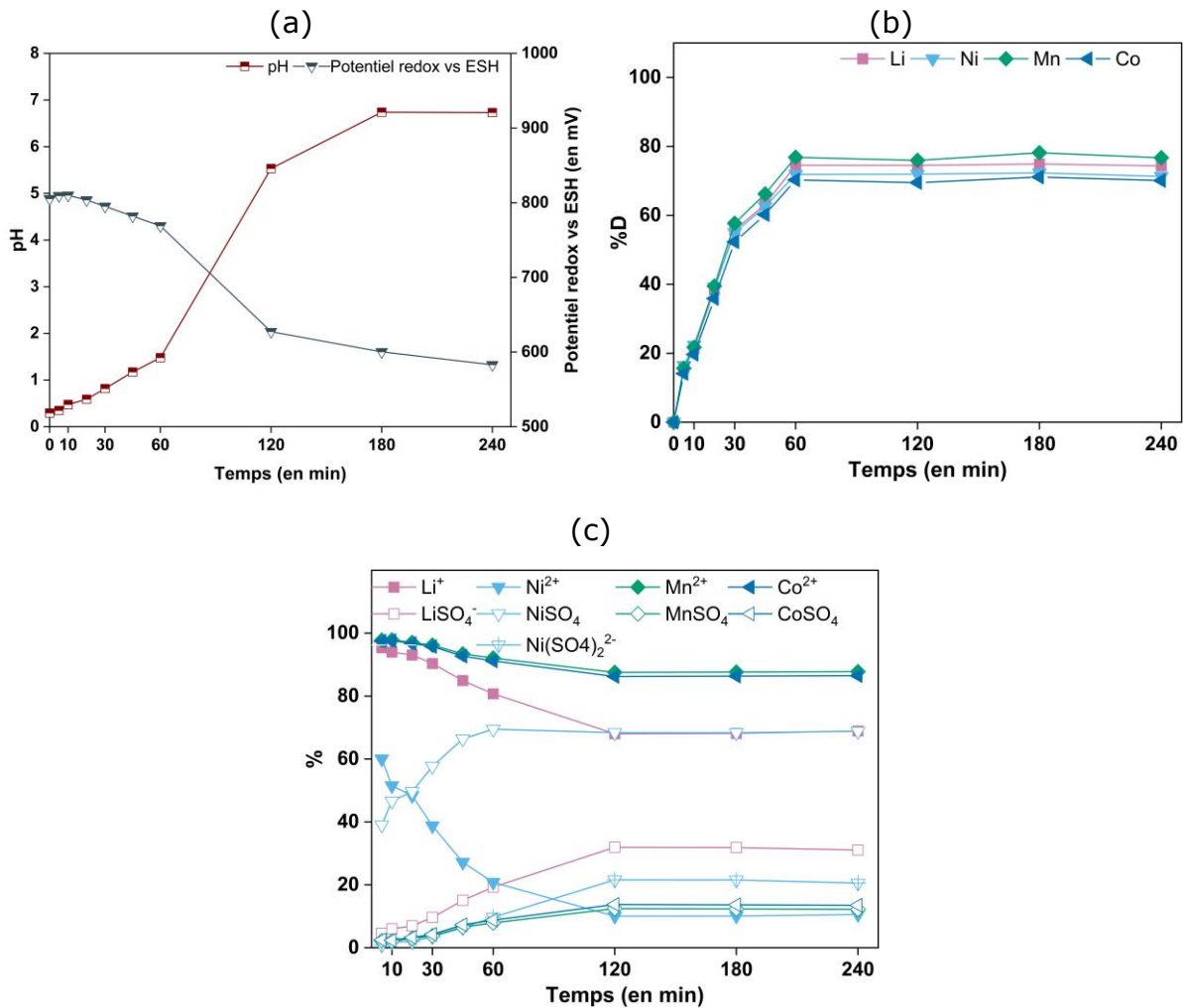


Figure 71 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation de NMC, (b) rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation de NMC, (c) spéciation en solution du Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation de NMC calculée par Phreeqc en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Solution de lixiviation : $0,71 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$, température : $30 \text{ }^\circ\text{C}$, S/L=50 g/L.

Les indices de sursaturation calculés avec Phreeqc indiquent qu'aucun solide ne devrait précipiter au début de réaction. Toutefois, les solides oxyde de manganèse (+III) (Mn_2O_3), oxyde de manganèse (+II,+III) (Mn_3O_4) et oxyde de cobalt (+II,+III) (Co_3O_4) pourraient potentiellement précipiter après 180 minutes puisque les indices de sursaturation calculés par Phreeqc sont respectivement de 3,36, 2,20 et 9,57 pour ces solides. Cependant, les diffractogrammes des rayons X de la **Figure 72** ne révèlent aucune trace de ces solides, montrant uniquement la présence de matériau NMC non dissous dans le résidu de lixiviation. L'absence de ces phases solides dans les diffractogrammes des rayons X pourrait s'expliquer par leur faible concentration ou à cause d'une cinétique de formation trop lente.

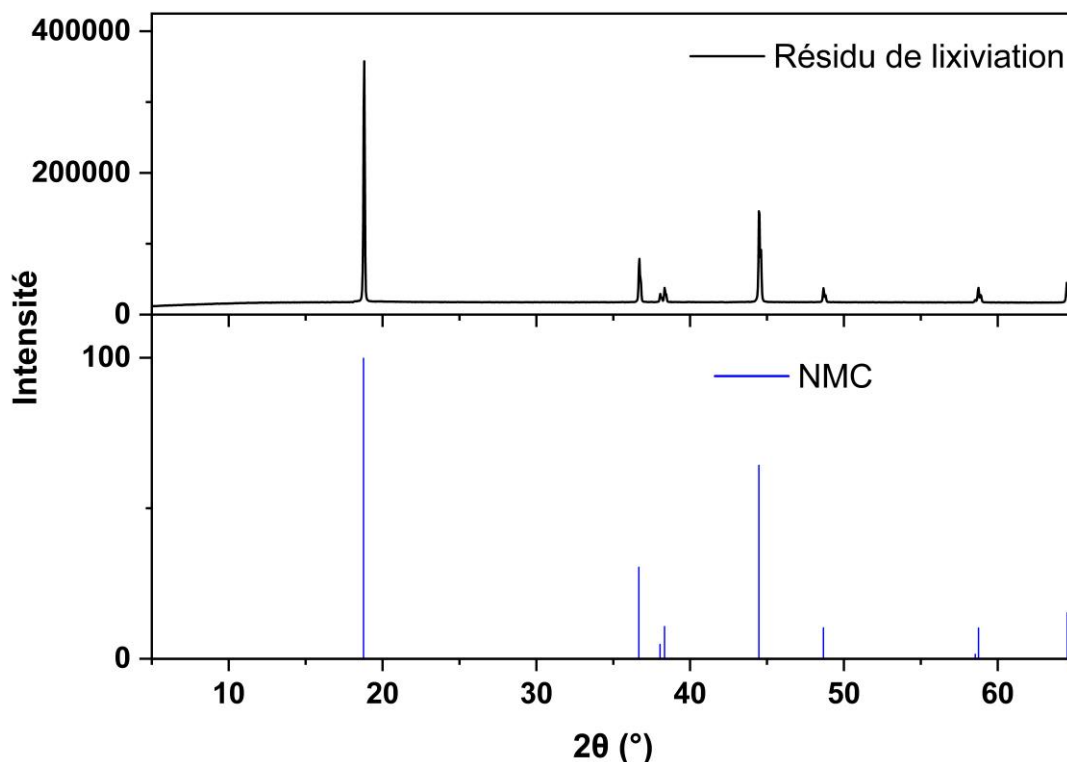


Figure 72 - Diffractogramme de diffraction des rayons X du résidu solide après la lixiviation de NMC avec une solution de $0,71 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$ à 30 °C pour $\text{S/L}=50 \text{ g/L}$ (le diffractogramme de référence du NMC est indiqué en bleu).

2.4 Lixiviation d'un mélange LFP/NMC en défaut d'acide

La **Figure 73** présente les rendements de dissolution des éléments contenus dans les mélanges LFP/NMC/Cu/Al (50/50/0/0 % en masse), ainsi que l'évolution du pH et du potentiel redox en fonction du temps lors de la lixiviation par une solution à $0,71 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 en présence de 3 % (v/v) de H_2O_2 (30 °C , $\text{S/L}=50 \text{ g/L}$). Concernant la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al (50/50/0/0 % en masse), le pH augmente de 0,5 à 5,7 au cours du processus (**Figure 73a**). Ce comportement est similaire à celui observé pour la lixiviation du NMC pur (**Figure 28a**). La dissolution du Co, Ni et Mn suit la même tendance, tandis que celle du Li est légèrement plus rapide (**Figure 73b**). Cette différence s'explique par l'origine du Li, provenant à la fois du matériau LFP, qui se dissout rapidement, et du matériau NMC, dont la cinétique de dissolution est plus lente. Le rendement maximal de dissolution atteint des valeurs comparables à celles trouvées dans le Chapitre 2 avec environ 77,5 % pour le Ni, 76,0 % pour le Co et le Mn, et 83,9 % pour le Li (**Figure 73b**).

Les calculs de spéciation indiquent que Ni, Mn, Co et Li adoptent des comportements similaires à ceux observés lors de la lixiviation de NMC pure (**Figure 73c**). Les proportions de Mn^{2+} , Co^{2+} et Li^+ diminuent respectivement de 91,9 % à 82,7 %, de 90,1 % à 81,0 % et de 93,5 à 75,8 %. De manière analogue, Ni^{2+} est initialement prédominant à hauteur de 53,3 %, mais il ne représente plus

que 17,4% du Ni en solution après 120 minutes. Simultanément, NiSO_4 et $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ont des proportions qui augmentent respectivement de 45,9 % à 73,5 % et de 8,1 % à 17,3 %, reflétant la formation croissante de sulfates métalliques en solutions avec l'évolution du pH.

Il est intéressant de noter que les concentrations en Fe et en P en solution atteignent respectivement 10,9 % et 3,3 % après 30 minutes, avant de décroître progressivement jusqu'à devenir nulles (**Figure 73b**). Avant 30 minutes, le milieu réactionnel reste trop acide ($\text{pH} < 1$) pour permettre la précipitation du Fe. Dans ces conditions, le Fe est principalement présent sous forme de FeSO_4^+ (62,2 %) (**Figure 73d**). Toutefois, à mesure que le pH augmente, la spéciation évolue et la forme $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ devient majoritaire (53,4 %). Lorsque le pH dépasse 1, après 30 minutes, la précipitation du Fe débute, entraînant une diminution des concentrations en Fe et en P en solution. Après 120 minutes, lorsque le pH dépasse 2, le Fe est totalement précipité ne laissant plus aucune trace de Fe ni de P dans la solution de lixiviation.

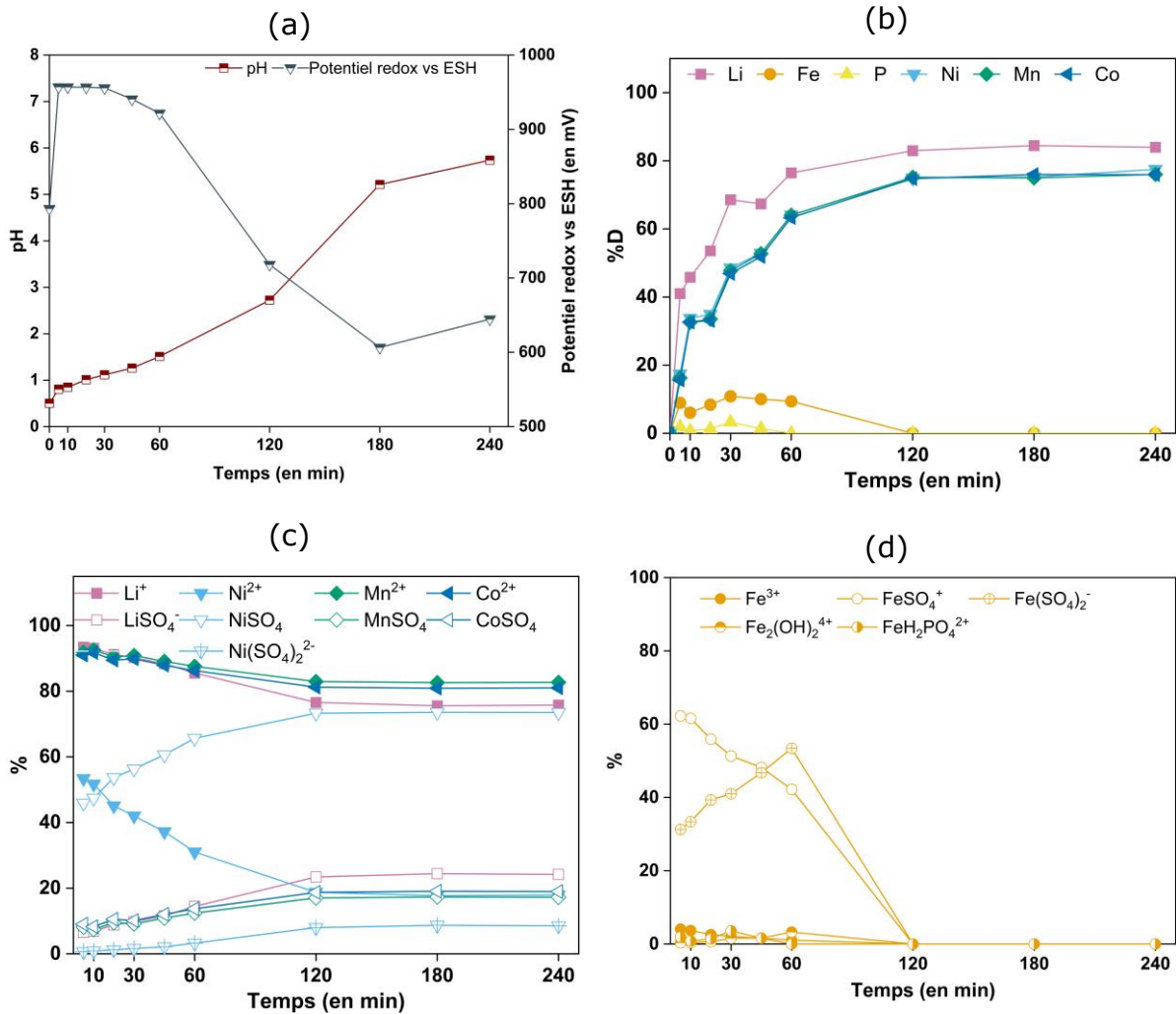


Figure 73 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m), (b) rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co, Li, Fe et P au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m), spéciation en solution (c) du Ni, Mn, Co et Li et (d) du Fe au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m) calculée par Phreeqc en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Solution de lixiviation : 0,41 mol.L⁻¹ H₂SO₄ + 3 % (v/v) H₂O₂, température : 30 °C, S/L=50 g/L.

Dans ces conditions d'acidité et de potentiel redox, aucune réaction ne se produit entre les métaux de transition et les ions phosphates, empêchant ainsi leur précipitation sous forme de sels de phosphate. Les indices de sursaturation calculés à l'aide de Phreeqc montrent que le Fe peut précipiter sous forme de phosphate de fer (+III) dihydraté (SI(FePO₄·2H₂O)=1,18) ou de ferrite de cobalt (SI(CoFe₂O₄)=10,96), tandis qu'aucune précipitation des phosphates de cobalt (+II), nickel (+II) et manganèse (+II) ne devrait se produire, comme en témoignent leurs indices de sursaturation négatifs (SI(Ni₃(PO₄)₂)=-15,0, SI(Mn₃(PO₄)₂)=-27,4 et SI(Co₃(PO₄)₂)=-16,2). Par ailleurs, les calculs effectués avec Phreeqc n'indiquent la formation d'aucune autre phase solide. L'analyse par DRX (**Figure 74**) révèle la présence exclusive de FePO₄ et de matériau NMC non dissous dans le résidu final de lixiviation. Ces résultats sont en accord avec les

indices de sursaturation obtenus sauf pour la ferrite de cobalt. Ce composé n'apparaît pas dans le résidu de lixiviation, ceci est probablement dû à une cinétique de formation lente car le Fe précipite complètement avec le phosphate avant qu'il ne puisse se former de ferrite de cobalt.

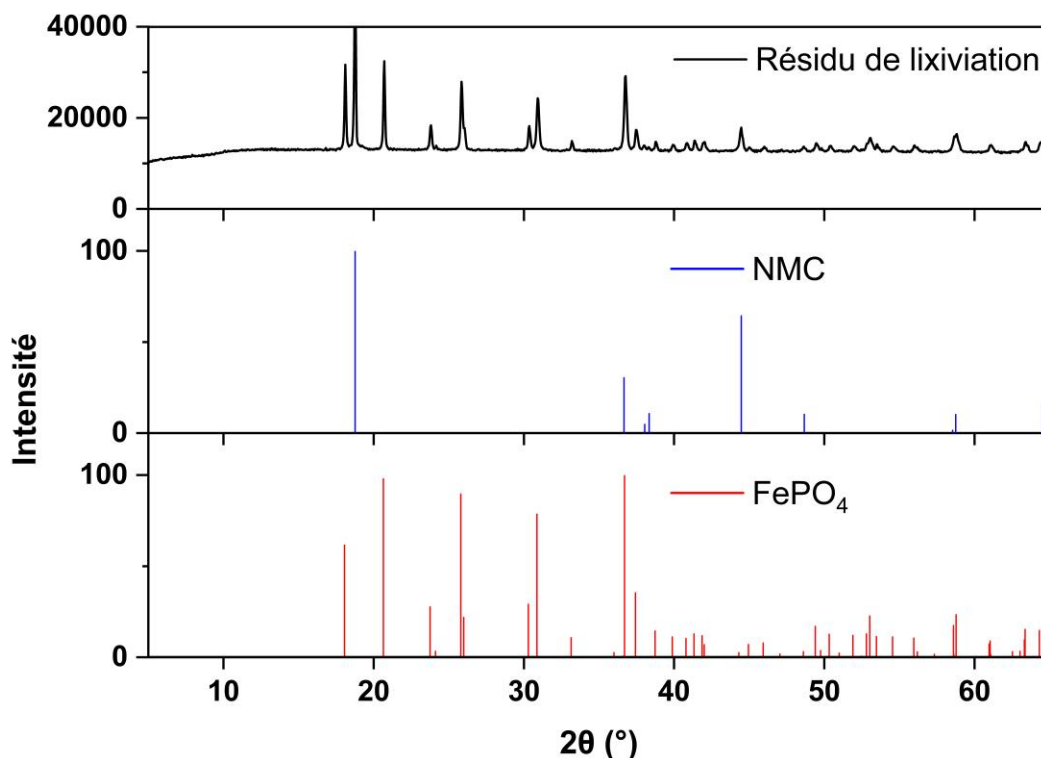


Figure 74 - Diffractogramme des Rayons X du résidu solide après lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=50/50/0/0 % (m/m) pendant 240 min par une solution de $0,41 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$ à 30 °C et $S/L=50 \text{ g/L}$ (à titre de comparaison, le diffractogramme de référence du NMC et du phosphate de fer (+III) dihydraté est indiqué en bleu et rouge respectivement).

2.5 Lixiviation de LFP/NMC/Al/Cu en défaut d'acide

La **Figure 75** met en évidence l'impact des impuretés lors de la lixiviation en défaut d'acide ainsi que leur comportement au cours de la réaction. Comme mentionné précédemment, les taux de dissolution du Li, Ni, Mn et Co (84 %, 82 %, 77 % et 79 % respectivement) sont similaires à ceux obtenus en l'absence d'impuretés (**Figure 73**). Le pH augmente de 0,5 à 5,7, tandis que le potentiel redox évolue de 555 à 961 mV vs. ESH (**Figure 75a**). La spéciation de ces éléments, en **Figure 75c**, demeure également très similaire, puisque les valeurs de pH et de potentiel redox sont quasi identiques.

Les concentrations en Fe et en P augmentent au cours des premières minutes de lixiviation, avant de diminuer progressivement jusqu'à devenir nulles après 120 minutes (**Figure 75b**). Un comportement similaire est observé pour le Cu, dont la concentration croît initialement, atteint un plateau pendant 60 minutes, puis décroît progressivement jusqu'à disparition complète après 120 minutes. Durant cette période, le Cu se comporte comme la plupart des autres métaux en solution.

La forme Cu^{2+} est d'abord majoritaire, puis lorsque le pH augmente le sulfate de cuivre devient majoritaire en solution (**Figure 75d**). La diminution des concentrations en Fe et en Cu s'explique par la précipitation de ces éléments rendue possible par l'augmentation du pH. À l'inverse, l'Al peut précipiter même à pH faible, ce qui explique pourquoi sa concentration en solution reste toujours nulle.

Les calculs effectués avec Phreeqc sur les espèces du Cu indiquent que les phases solides suivantes peuvent précipiter en phosphate de cuivre (+II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (SI=3,75) et en deux oxyde cuivre-fer (CuFe_2O_4 , SI=15,78) et (CuFeO_2 , SI=10,09).

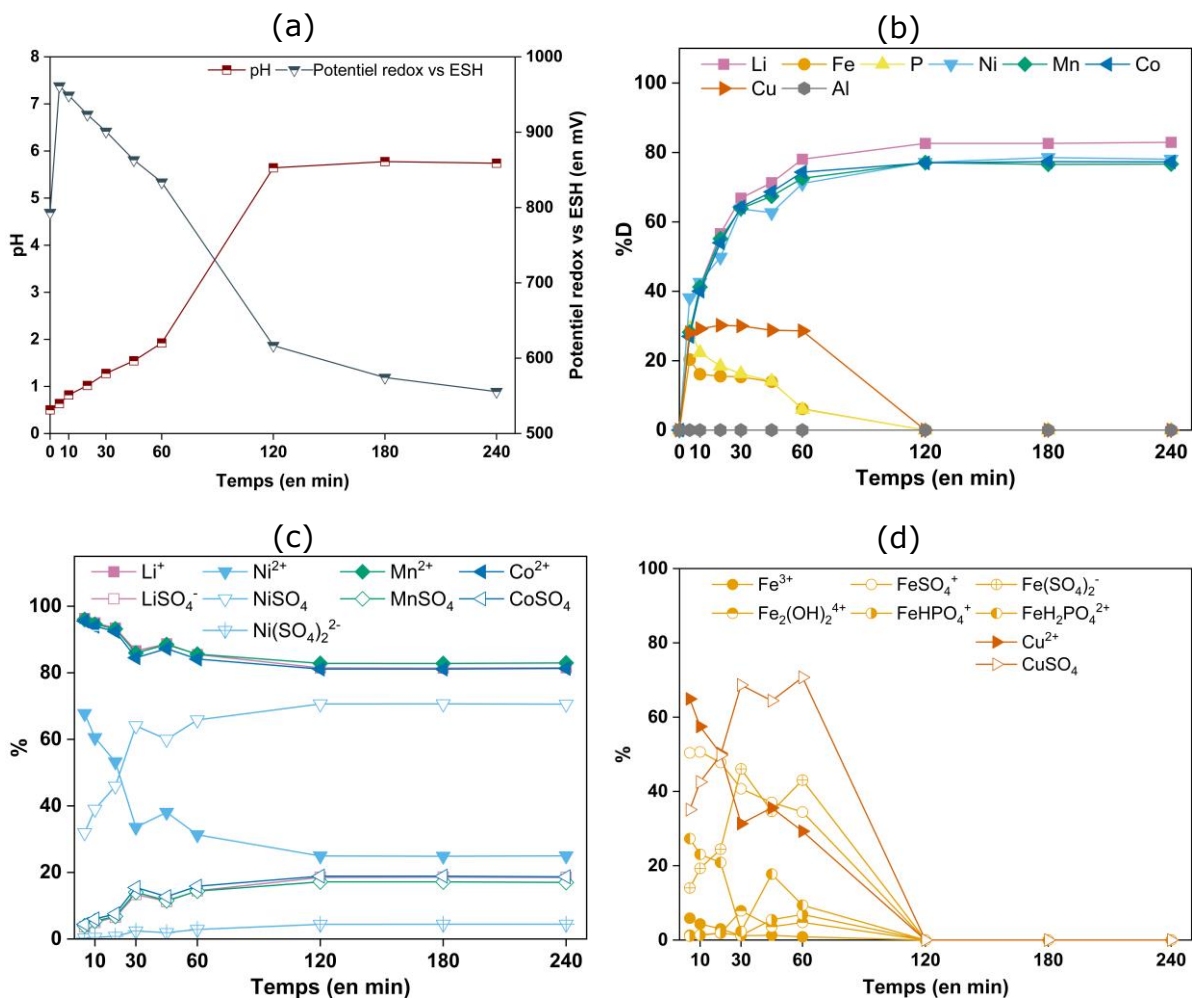


Figure 75 - (a) Variation du pH et du potentiel redox par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), (b) rendements de dissolution (%D) du Ni, Mn, Co, Li, Fe, P, Cu et Al au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m), spéciation en solution (c) du Ni, Mn, Co et Li et (d) du Fe, Cu et Al au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) calculée par Phreeqc en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Solution de lixiviation : $0,41 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ \% (v/v) H}_2\text{O}_2$, température : $30 \text{ }^\circ\text{C}$, S/L=50 g/L.

L'image au microscope électronique du résidu solide combinée aux analyses EDX (**Figure 76**) révèle que le Cu forme des agglomérats avec du Fe et du P. Il pourrait s'agir d'une combinaison des trois solides qui peuvent se former, selon Phreeqc, ainsi que du phosphate de fer (+III), sans pour autant qu'il soit possible de déterminer la proportion de chaque espèce.

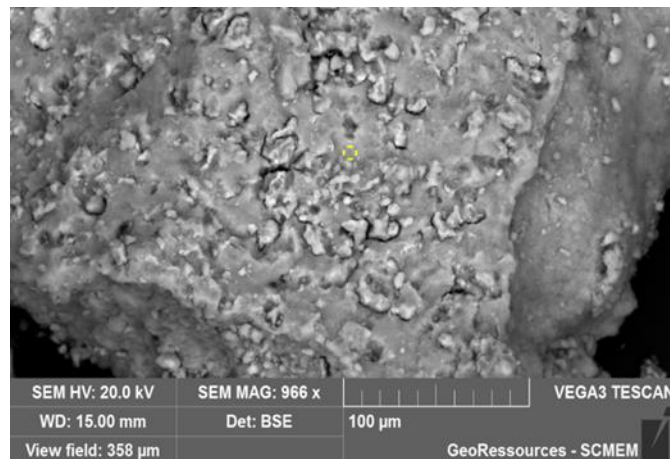


Figure 76 - Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une particule de Fe sur lequel du Cu a cimenté provenant du résidu de lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 par une solution de H_2SO_4 $0,41 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + 3 % (v/v) H_2O_2 (30 °C, S/L=50 g/L, durée de lixiviation : 240 min.). L'analyse EDX sur cette surface (point jaune) a révélé une composition de 38,5 % O, 24,5 % Fe, 14,2 % Cu et 12,7 % P (m/m).

3 Conclusion

Les résultats de cette étude ont permis de mieux comprendre la spéciation des métaux lors de la lixiviation en défaut d'acide des matériaux LFP et NMC, seuls ou en mélange. Les observations confirment que les métaux de transition (Ni, Mn, Co) ainsi que le lithium passent en solution tout au long du processus de lixiviation, principalement sous forme ionique (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Li^+) ou complexée avec les ions sulfates. En revanche, le fer et l'aluminium précipitent dès que le pH atteint 2 sous forme de phosphate de fer (+III) et de phosphate d'aluminium (+III), empêchant leur solubilisation.

Le cuivre, quant à lui, présente un comportement distinct : il se dissout initialement sous forme Cu^{2+} ou CuSO_4 , avant de précipiter lorsque le pH s'élève au-dessus de 5. Une partie du Cu est également réduite par cimentation sur le fer précipité, un phénomène bien connu en milieu acide.

L'utilisation du logiciel Phreeqc a permis d'affiner l'analyse en simulant la prédiction des espèces présentes en solution et en identifiant les phases solides susceptibles de précipiter au cours de la lixiviation. Ces simulations ont confirmé que la précipitation du fer et de l'aluminium est systématique, tandis que les métaux de transition restent en solution sous forme libre ou sulfatée. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du résidu de lixiviation a validé ces résultats en mettant en évidence la présence de phosphate de fer et l'absence de précipitation significative des métaux d'intérêt.

Ces résultats apportent des indications précieuses pour l'optimisation des procédés de lixiviation en hydrométallurgie, notamment en vue d'une séparation sélective des éléments d'intérêt tout en minimisant la dissolution des impuretés. Ils ouvrent également des perspectives pour l'ajustement des paramètres opérationnels afin d'optimiser la récupération des métaux valorisables et de mieux gérer les résidus solides générés.

Chapitre 4 : Récupération en milieu ammoniacale des métaux contenus dans des mélanges LFP/NMC

Cette partie explore une approche alternative aux procédés conventionnels en s'appuyant sur une lixiviation en milieu ammoniacal. L'ammoniac présente plusieurs avantages, notamment son faible coût, sa faible empreinte environnementale et sa sélectivité vis-à-vis de certains métaux, notamment le fait qu'il ne forme pas de complexe avec Fe et Al. Étant donné le manque d'étude sur la lixiviation du matériau LFP et des mélanges LFP/NMC, une première étude exploratoire a été réalisée. Sur cette base, un plan d'expériences a été élaboré afin de développer des modèles prédictifs des rendements de dissolution des éléments d'intérêt. Par la suite, la séparation des différents métaux présents dans le lixiviat en milieu ammoniacal tamponné a été abordée. Enfin, une stratégie de traitement d'un mélange LFP/NMC est proposée, intégrant les résultats obtenus à chaque étape du procédé.

1 Introduction

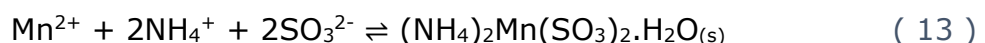
L'ammoniac (NH_3) est un réactif connu pour son pouvoir complexant vis-à-vis des métaux de transition comme le Ni, le Co ou encore le Cu, mais aussi pour son pouvoir complexant vis-à-vis du Li :



Avec x et y allant de 1 à 6 et z allant de 1 à 4¹⁹¹.

On peut donc s'attendre à ce que l'ammoniaque permette une dissolution efficace de ces éléments et que la lixiviation puisse être sélective pour les éléments facilement complexés par l'ammoniaque par rapport à ceux qui sont difficilement complexés comme le Fe et l'Al.

Une sélectivité pourrait être obtenue pour le Mn en présence de sodium sulfite (Na_2SO_3) puisque le Mn peut réagir en solution ammoniacale en présence de ce réactif pour former une espèce non soluble, selon la réaction suivante :



Chen *et al.*¹⁹² ont réussi à solubiliser jusqu'à 92 % du Mn présent dans un mélange de LMO (LiMn_2O_4) et de LCO (LiCoO_2) en utilisant une solution aqueuse constituée de 3 mol.L⁻¹ de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et de 0,75 mol.L⁻¹ de sulfite d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) à un rapport S/L de 83 g/L et à une température de 180 °C après 120 minutes de lixiviation.

Wang *et al.*¹⁹³ ont proposé un procédé complet de traitement de la *black mass* issue de batteries constituées d'électrodes positives de type NMC532 (**Figure 77**). Ce procédé débute par un prétraitement thermique réducteur, permettant ainsi d'éliminer l'utilisation d'ions sulfite lors de la lixiviation. Cette étape consiste en un broyage en présence de graphite (rapport C/NMC = 1/5), suivi d'une calcination sous atmosphère d'argon à 800 °C pendant 8 heures.

La *black mass* ainsi prétraitée est soumise à une lixiviation sélective réalisée à 60 °C durant 8 heures, à l'aide d'une solution contenant 367,5 g.L⁻¹ de NH₃, en présence de 140 g.L⁻¹ de NH₄HCO₃ et 63,2 g.L⁻¹ de H₂O₂, avec un rapport S/L de 20 g.L⁻¹. Le Mn n'est pas lixivié, car il n'est pas considéré comme un élément d'intérêt en raison de sa faible valeur économique.

Le Li est ensuite adsorbé sur LiMn₂O₄, puis désorbé à l'aide d'une solution de HCl à 0,5 mol.L⁻¹ pour être précipité sous forme de Li₂CO₃. La solution exempte de Li est distillée afin d'en retirer l'ammoniaque. Une fois l'ammoniaque éliminée, la solution ne contient plus que du Ni et Co, qui peuvent être efficacement séparés en utilisant du Cyanex[®]272. Ce procédé permet de récupérer 96,2 % du Ni, 94,6 % du Co et 76,2 % du Li.

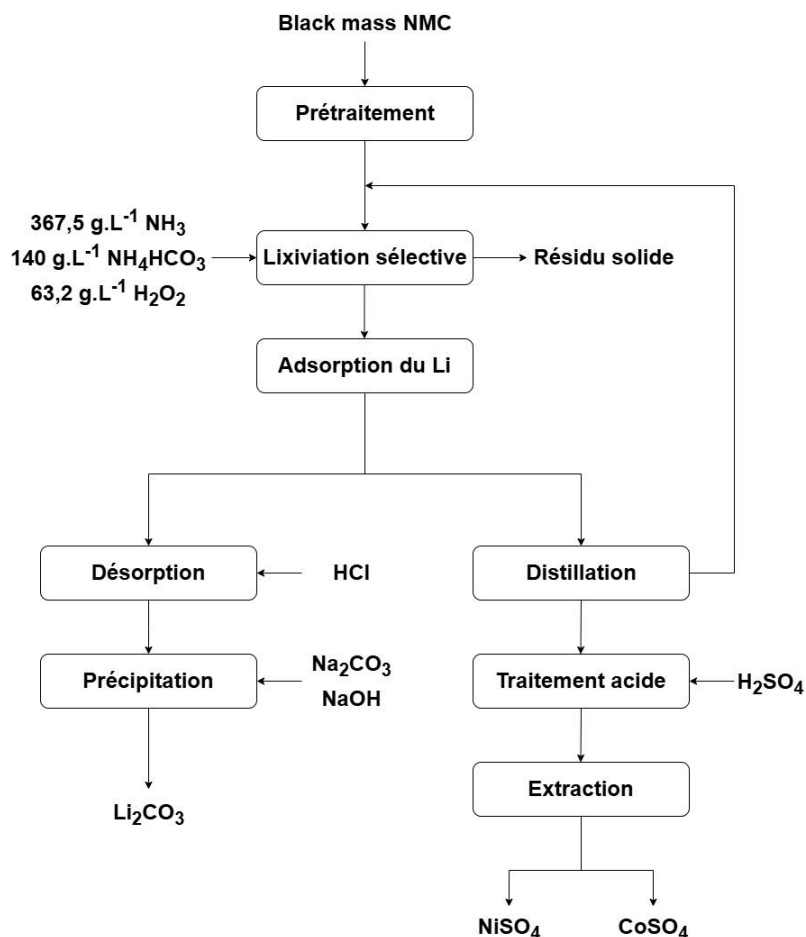


Figure 77 - Schéma de procédé en milieu ammoniacal pour le traitement d'une *black mass* de type NMC¹⁹³.

Aucune étude n'a été trouvée sur le traitement de *black mass* de type LFP en milieu ammoniacal.

2 Lixiviation d'un mélange NMC/LFP en milieu ammoniacal

Dans cette section, la lixiviation en milieu ammoniacal est étudiée afin de produire un lixiviat contenant Ni, Mn, Co, Li et Cu. Contrairement au procédé décrit par Wang *et al.*¹⁹³, qui repose sur un prétraitement thermique réducteur suivi d'une lixiviation, la présente étude explore l'utilisation d'une lixiviation réductrice. En s'inspirant des travaux de Wang *et al.*¹⁹⁴ et Zheng *et al.*¹⁹⁵, la solution de lixiviation choisie pour cette étude est composée de NH₃, de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) et de sulfite de sodium (Na₂SO₃).

Un travail préliminaire est effectué afin d'identifier les tendances concernant l'influence des principaux paramètres affectant la lixiviation d'un mélange LFP/NMC en milieu ammoniacal (soit les concentrations en NH₃, (NH₄)₂SO₄ et Na₂SO₃). À la suite de ces essais exploratoires, un plan d'expériences a été élaboré pour établir un modèle décrivant précisément l'impact de ces paramètres sur la lixiviation.

Les essais de lixiviation ont été réalisés avec les mêmes matériaux que ceux utilisés dans les chapitres précédents, dans des flacons en verre borosilicaté de 100 mL, agités mécaniquement à l'aide d'un agitateur avec enceinte thermostatée (Gherardt Laboshake). Pour chaque essai de lixiviation, les échantillons ont été agités à 200 tours par minute à 60 °C pendant des durées variées : 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 8 h, 16 h et 24 h. Les lixiviations ont été réalisées avec des quantités appropriées de NH₃ (VWR, 28-32 %), de (NH₄)₂SO₄ (Merck, ≥99 %), de Na₂SO₃ (Labosi, ≥98 %) et d'eau déminéralisée (résistivité=18 MΩ, VWR Puranility TU 6+). Les expériences ont été menées en mélangeant 20 mL de réactif de lixiviation avec une quantité appropriée de *black mass* afin d'atteindre le rapport S/L souhaité. Après refroidissement à température ambiante, les solutions de lixiviation ont été filtrées à l'aide d'un filtre en Téflon Digifilter de 0,45 μm (SCP Science). Toutes les lixiviations de l'étude préliminaire (partie 2.1) ont été dupliquées une fois.

Ensuite, les échantillons ont été dilués par un facteur 100 dans une solution d'acide nitrique à 2 % (v/v), (Sigma Aldrich, 65 %) pour les analyses élémentaires, réalisées à l'aide d'un spectromètre à émission atomique avec plasma micro-ondes (Agilent 4210 MP-AES). Les détails de la méthode analytique sont indiqués dans l'**Annexe 1**.

Les analyses élémentaires ont été utilisées pour calculer le rendement de dissolution du métal M (%D_(M)) selon l'équation suivante :

$$\%D_{(M)} = 100 \times \frac{C(M)}{C_{\text{total}}(M)} \quad (36)$$

Où $C(M)$ est la concentration en métal M dans la solution et $C_{\text{total}}(M)$ la concentration en métal M si la lixiviation était totale.

2.1 Étude préliminaire

2.1.1 Cinétique de lixiviation

La cinétique de la lixiviation du mélange représentatif d'une *black mass* contenant les matériaux LFP et NMC a été étudiée à 60 °C pour un rapport S/L de 50 g/L, en utilisant comme réactif de lixiviation un mélange de 3 mol.L⁻¹ de NH₃, 1,5 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃ (**Figure 78**). Le rendement de dissolution du Fe n'a pas été indiqué dans cette figure car il est proche de zéro à tout moment (valeur comprise entre 0,01 et 0,19 %). Les rendements de dissolution de Ni, Co et Li atteignent un plateau après environ 16 h, avec des valeurs respectives de 49,9 %, 49,3 % et 38,2 %. Ces résultats sont inférieurs à ceux rapportés par Wang *et al.*¹⁹⁴ et Zheng *et al.*¹⁹⁵, probablement en raison d'un rapport S/L bien inférieur (10 g/L). Le Mn suit une cinétique similaire, mais son rendement reste bien plus bas (%D(Mn) = 13,9 %), dépassant cependant ceux observés dans d'autres travaux. Chen *et al.*¹⁹² ont montré que le rendement de lixiviation dépend de la concentration en ions sulfites, ce qui pourrait expliquer les écarts observés entre nos données et celles de la littérature (**Figure 79**). Pour la suite de l'étude, une durée de lixiviation de 24 heures a été retenue.

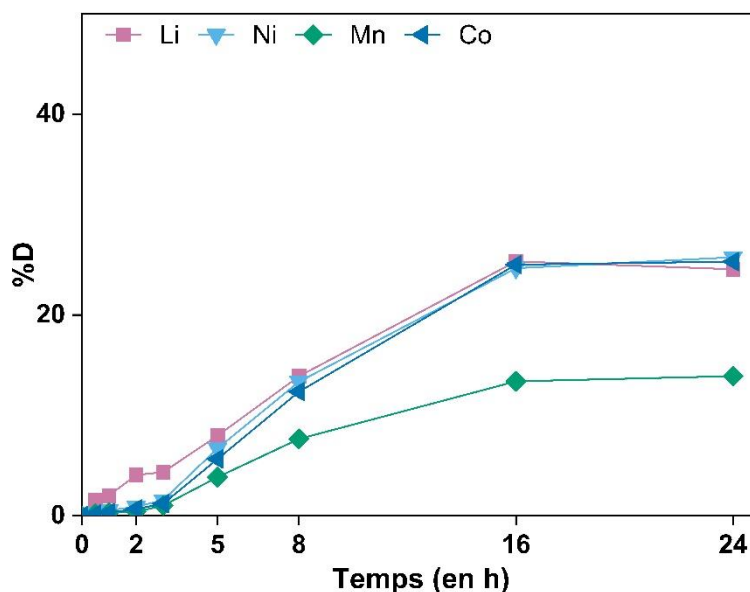


Figure 78 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m). Conditions expérimentales : concentration en NH₃=4 mol.L⁻¹, concentration en (NH₄)₂SO₄=1,5 mol.L⁻¹ et concentration en Na₂SO₃=0,5 mol.L⁻¹, température=60 °C, S/L=50 g.L⁻¹.

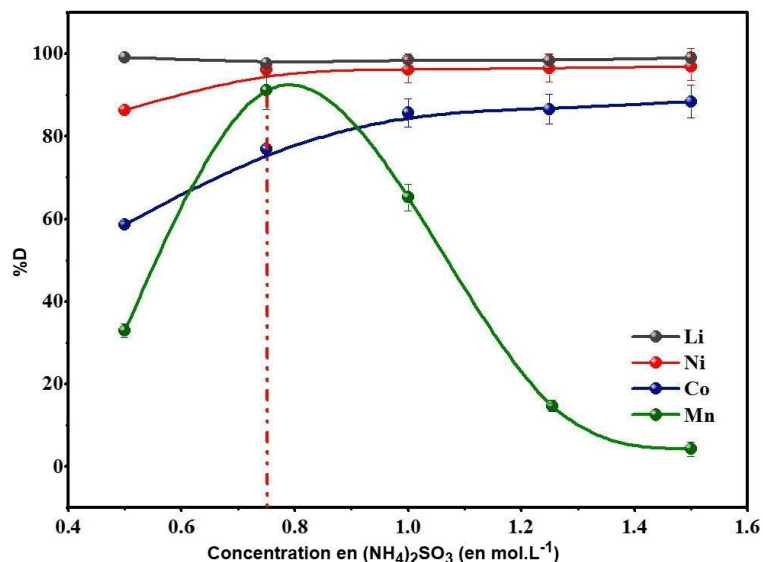


Figure 79 - Effet de la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ sur les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li lors de la lixiviation d'une *black mass* de type NMC après traitement thermique (étude de Chen et al., 2018¹⁹²). Conditions expérimentales : concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=3 \text{ mol.L}^{-1}$, température=180 °C, S/L=100 g/L, durée de lixiviation=120 min.

2.1.2 Influence de la concentration des réactifs

La **Figure 80** présente l'effet de la concentration en NH_3 sur l'efficacité de la dissolution des métaux d'intérêt. Sous ces conditions expérimentales, le Fe et l'Al ne sont pas dissous quelle que soit la concentration en NH_3 contrairement au Cu, qui est totalement dissous dès le début de la lixiviation (les rendements de dissolution de ces éléments ne seront pas indiqués sur la **Figure 80** étant nuls). L'augmentation de la concentration en NH_3 permet d'améliorer la dissolution de Ni, Mn, Co et Li. En effet, les rendements d'extraction augmentent respectivement de 24,1 %, 10,9 %, 24,0 % et 13,7 % lorsque la concentration en NH_3 augmente de 4 à 6 mol.L⁻¹. Cette tendance s'explique par la complexation des métaux avec l'ammoniac, nécessitant entre une et six molécules de NH_3 selon les espèces métalliques impliquées (**équations 10 à 12**).

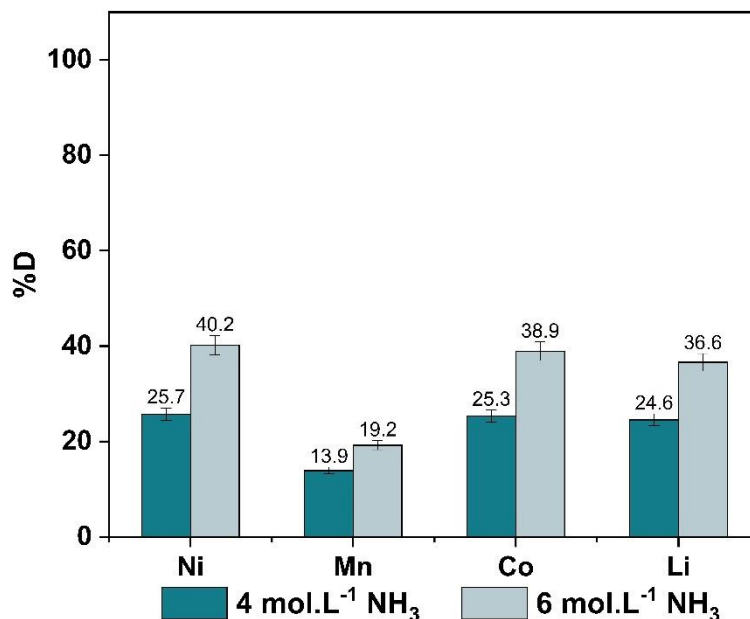


Figure 80 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) en fonction de la concentration en NH₃. Conditions expérimentales : concentration en NH₃=4 ou 6 mol.L⁻¹, concentration en (NH₄)₂SO₄=1,5 mol.L⁻¹ et concentration en Na₂SO₃=0,5 mol.L⁻¹, température=60 °C, S/L=50 g/L, durée de lixiviation=24 h.

La **Figure 81** montre l'évolution des rendements de dissolution des métaux d'intérêts en fonction de la concentration en (NH₄)₂SO₄. Les rendements de dissolution Fe, Al et Cu ne sont pas présentés dans la **Figure 81** pour les mêmes raisons évoquées que précédemment. La dissolution de Ni, Co et Li est significativement améliorée lorsque la concentration en (NH₄)₂SO₄ augmente. En effet, une augmentation des rendements de dissolution de Ni, Co et Li respectivement 20,3 %, 36,3 % et 21,8 %, est observée lorsque la concentration en (NH₄)₂SO₄ passe de 1,5 mol.L⁻¹ à 3 mol.L⁻¹.

Zheng et al.¹⁹⁵ ont indiqué que (NH₄)₂SO₄ exerce un effet tampon sur la solution, permettant de maintenir un pH proche de 10. Nos observations confirment ces résultats : le pH final de la solution était de 10,1 avec une concentration de 1,5 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et de 9,8 avec une concentration de 3 mol.L⁻¹.

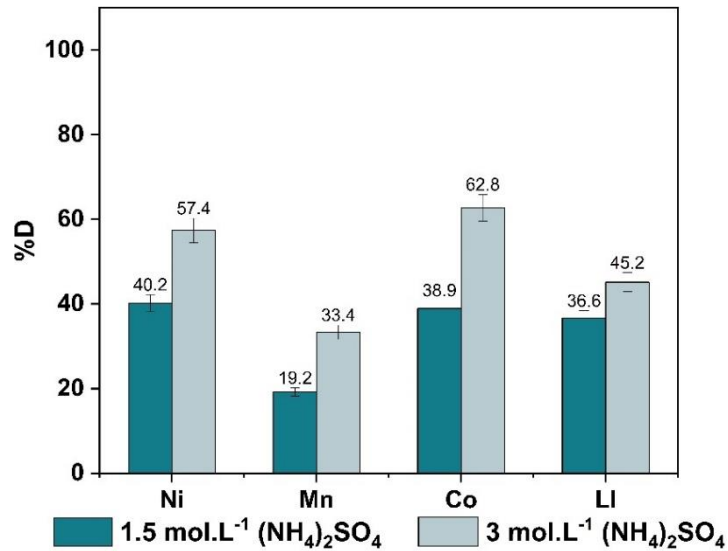


Figure 81 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en fonction de la concentration en (NH₄)₂SO₄. Conditions expérimentales : concentration en NH₃=6 mol.L⁻¹, concentration en (NH₄)₂SO₄=1,5 ou 3 mol.L⁻¹ et concentration en Na₂SO₃=0,5 mol.L⁻¹, température=60 °C, S/L=50 g/L, durée de lixiviation=24 h.

La **Figure 82** montre le diagramme potentiel-pH des systèmes Co-NH₃-eau et Ni-NH₃-eau à 25 °C¹⁹¹. Ce diagramme met en évidence l'importance du pH dans la solubilisation des complexes formés entre le Co ou le Ni avec NH₃. En effet, au-delà de pH 10, le cobalt peut précipiter sous la forme de Co(OH)₂ si le potentiel rédox est compris entre -0,4 et 0,4.

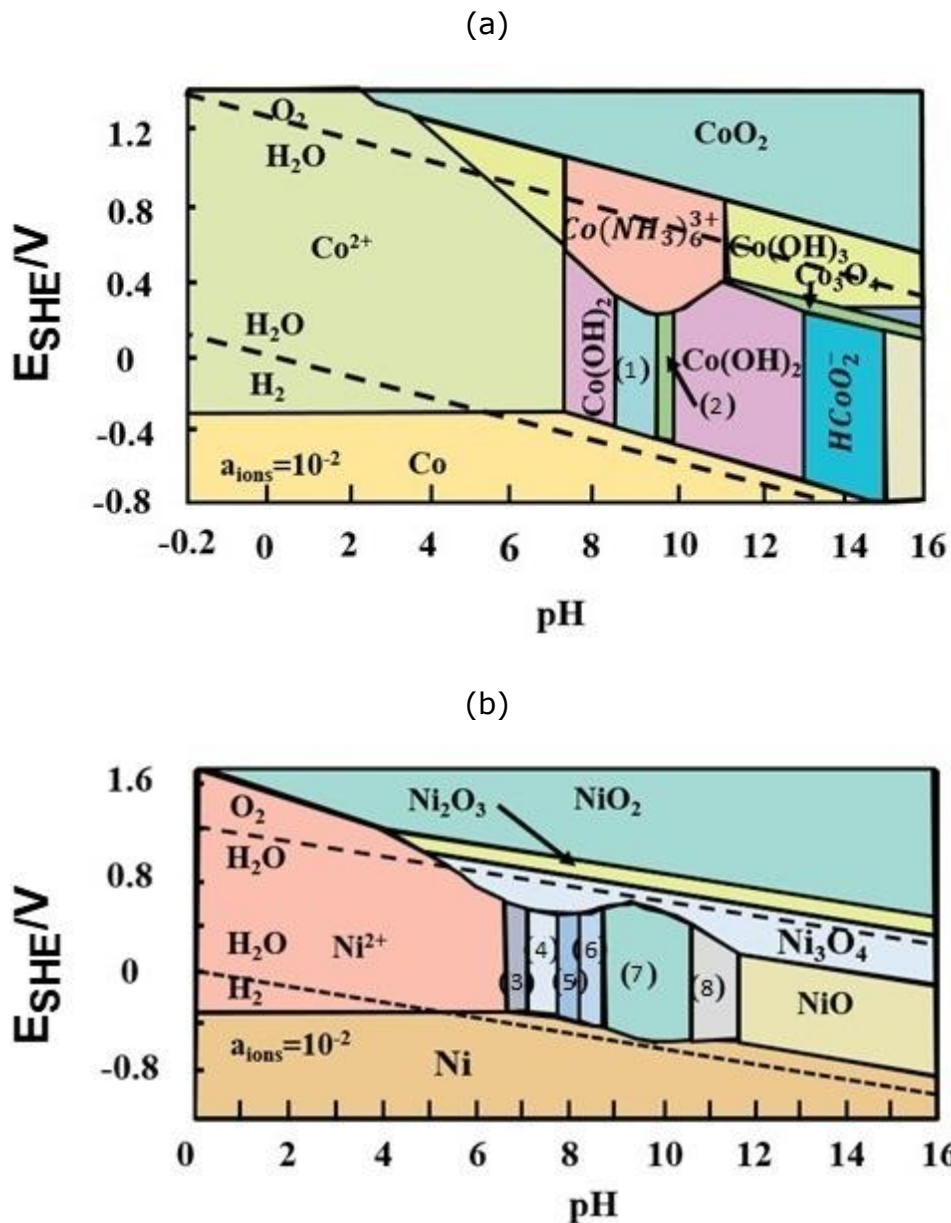


Figure 82 - Diagramme potentiel-pH (a) du système Co-NH₃-eau à 25 °C et (b) du système Ni-NH₃-eau à 25 °C¹⁹¹. (1) complexes considérés : $Co(NH_3)_4^{2+}$; (2), $Co(NH_3)_5^{2+}$; (3) $Ni(NH_3)^{2+}$; (4) $Ni(NH_3)_2^{2+}$; (5) $Ni(NH_3)_3^{2+}$; (6) $Ni(NH_3)_4^{2+}$; (7) $Ni(NH_3)_5^{2+}$; (8) $Ni(NH_3)_6^{2+}$ d'après Meng et Han et al¹⁹¹.

Enfin, l'influence de la concentration en Na₂SO₃ sur la dissolution des métaux d'intérêt contenus dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) a été étudiée (**Figure 83**). Tout comme pour les essais précédents, le Fe, l'Al et le Cu ne sont pas dissous quelle que soit la concentration en Na₂SO₃. Cependant, l'augmentation de la concentration en Na₂SO₃ a un effet favorable sur les rendements de dissolution de Ni, Co et Li. En effet, une augmentation de la concentration en Na₂SO₃ de 1,5 à 3 mol.L⁻¹ permet d'accroître les rendements de dissolution de Ni, Co et Li respectivement de 12,9 %, 22,8 % et 14,8 % (**Figure 83**). Ce comportement peut être attribué au rôle réducteur du Na₂SO₃ dans la réaction de lixiviation. Toutefois, le suivi du potentiel redox du lixiviat lors de l'ajout de Na₂SO₃ ne montre pas de variation significative : il est de +290 et +320 mV vs

ESH respectivement pour le lixiviat issu de la lixiviation avec 0,5 et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃.

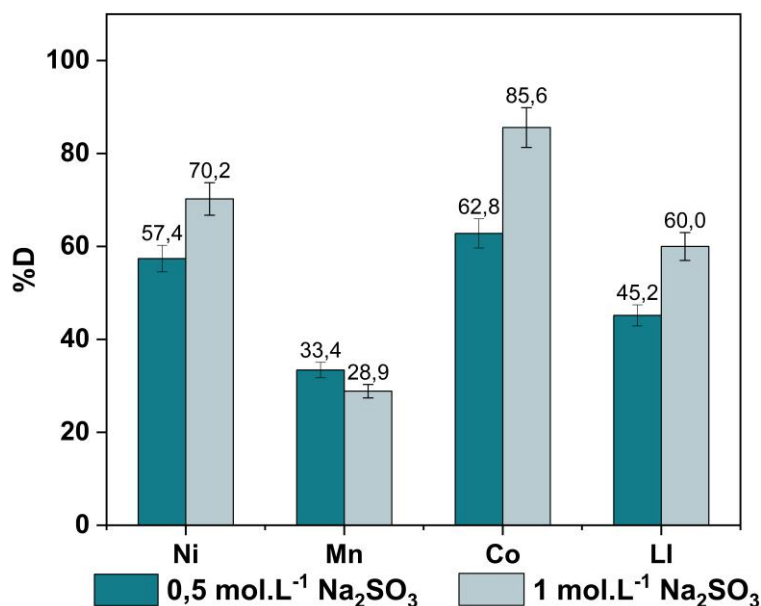


Figure 83 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li au cours de la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) en fonction de la concentration en Na₂SO₃. Conditions expérimentales : concentration en NH₃ = 6 mol.L⁻¹, (NH₄)₂SO₄ = 3 mol.L⁻¹ et Na₂SO₃ = 0,5 ou 1 mol.L⁻¹, température = 60 °C, S/L = 50 g/L, durée de lixiviation = 24 h.

2.2 Influence de la proportion de LFP

Afin d'étudier l'influence de la proportion de LFP dans le mélange LFP/NMC/Cu/Al, une série d'expériences a été réalisée pour des compositions de mélanges indiquées dans le **Tableau 31**.

Tableau 31 - Composition des mélanges LFP/NMC/Cu/Al pour les expériences visant à étudier l'influence de la proportion de LFP en % (m/m) sur les performances de la lixiviation.

	LFP	NMC	Cu	Al
Lot 1	97	0	1	2
Lot 2	73	24	1	2
Lot 3	48,5	48,5	1	2
Lot 4	24	73	1	2
Lot 5	0	97	1	2

La **Figure 84** montre les rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li pour les 5 lots étudiés. Le Fe atteint un rendement de dissolution de 8,9 % dans le cas du LFP seul, tandis que pour les autres lots composés de mélanges variables de LFP/NMC/Cu/Al, ce rendement varie entre 0,02 et 0,5 %.

De manière systématique, la totalité du Cu est dissous, et ce, quel que soit le lot. À l'inverse, aucune dissolution de l'Al n'est observée.

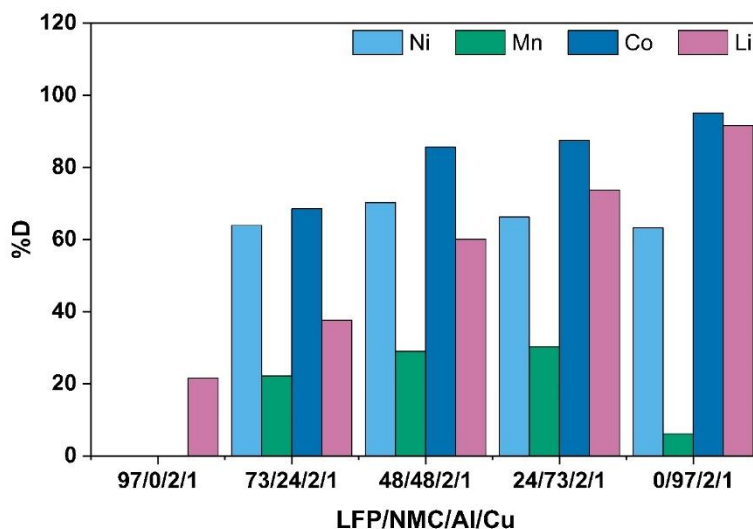


Figure 84 - Rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li en fonction de la composition du mélange LFP/NMC/Cu/Al lixivié en milieu ammoniacal. Conditions expérimentales : réactif de lixiviation = $6 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_3$, 3 mol.L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 1 mol.L^{-1} de Na_2SO_3 , S/L = 50 g/L, température = $60 \text{ }^\circ\text{C}$, durée de lixiviation = 24 h.

La **Figure 84** montre que les rendements de dissolution du Li et Co augmentent lorsque la proportion de LFP diminue. Pour le Li, cette tendance s'explique principalement par le faible rendement de dissolution du Li contenu dans le LFP. Le rendement de dissolution du Mn présente une évolution plus complexe : il augmente légèrement lorsque la proportion de LFP diminue, puis chute drastiquement lorsque le mélange est remplacé par du NMC seul.

De manière générale, cette série d'expériences suggère que la lixiviation en milieu ammoniacal est particulièrement avantageuse pour des mélanges où la proportion de LFP est faible, permettant ainsi d'optimiser les rendements de dissolution des métaux d'intérêt. Néanmoins, afin de garantir une cohérence avec les études précédentes, un plan d'expériences a été élaboré pour la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)).

2.3 Réalisation d'un plan d'expériences

Afin d'établir un modèle empirique décrivant les rendements de dissolution des métaux d'intérêts en fonction des conditions expérimentales de lixiviation en milieu ammoniacal, un plan d'expériences a été établi sur la base des résultats préliminaires, présentés précédemment. Un plan factoriel complet a été retenu afin de réduire le nombre d'essais tout en délimitant les intervalles expérimentaux, assurant ainsi une modélisation fiable sans recourir à un plan composite centrale.

Le logiciel statistique JMP 14 Pro a été utilisé pour cette étude en fixant les bornes suivantes :

- Concentration en NH_3 : Elle a été fixée entre 4 et 6 mol.L⁻¹. Des concentrations inférieures entraîneraient des rendements de dissolution trop faibles, tandis qu'il est impossible de dépasser 6 mol.L⁻¹ avec une solution ammoniacale à 28-32 % (v/v).
- Concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: Elle a été choisie entre 1,5 et 3 mol.L⁻¹ afin de garantir un pH constant lors de la lixiviation.
- Concentration en Na_2SO_3 : Elle a été fixée entre 0,5 et 1 mol.L⁻¹. Des concentrations plus faibles réduiraient les rendements du Ni, Co et Li, tandis que des concentrations plus élevées entraîneraient des rendements trop faible pour la dissolution du Mn.

Le **Tableau 32** présente les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li pour les différentes conditions expérimentales définies par le plan factoriel complet. De manière analogue aux résultats présentés dans l'étude préliminaire, les rendements de dissolution du Fe, Al et Cu ne sont pas significativement influencés par les paramètres listés dans le **Tableau 32**, à savoir les concentrations en NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et Na_2SO_3 . Leurs valeurs moyennes sont respectivement égales à 0,07 % ($\pm 0,05$ %), 0,14 % ($\pm 0,1$ %) et 99,7 % ($\pm 0,6$ %).

Tableau 32 - Rendements de dissolution (%D) de Ni, Mn, Co, Li et Fe lors de la lixiviation du mélange LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal en considérant les paramètres du plan d'expériences.

NH ₃ (mol.L ⁻¹)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Na ₂ SO ₃ (mol.L ⁻¹)	%D				
			Ni	Mn	Co	Li	Fe
4	1,5	0,5	25,7	13,9	25,3	24,6	0,19
4	1,5	1	52,3	28,3	53,9	40,8	0,10
4	3	0,5	32,5	16,2	31,9	27,9	0,13
4	3	1	58,4	34,1	63,2	47,7	0,08
5	2,25	0,75	42,3	23,7	46,5	37,5	0,05
5	2,25	0,75	37,8	17,8	36,7	31,3	0,05
6	1,5	0,5	40,2	19,2	38,9	36,6	0,04
6	1,5	1	49,9	24,8	49,3	38,2	0,02
6	3	0,5	57,4	33,4	62,8	45,2	0,03
6	3	1	70,2	28,9	85,6	60,0	0,02

Ce plan d'expériences permet de proposer l'équation (54) pour décrire les rendements de dissolution de chaque métal M en fonction des paramètres expérimentaux :

$$\begin{aligned}
 \%D(M) = & \mu^{exp,M} + \alpha_{NH_3,M}(NH_3 - NH_{3moyen}) + \alpha_{(NH_4)_2SO_4,M}((NH_4)_2SO_4 \\
 & - (NH_4)_2SO_{4moyen}) + \alpha_{Na_2SO_3,M}(Na_2SO_3 - Na_2SO_{3moyen}) \\
 & + \beta_{NH_3,(NH_4)_2SO_4,M}(NH_3 - NH_{3moyen})((NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SO_{4moyen}) \\
 & + \beta_{NH_3,Na_2SO_3,M}(NH_3 - NH_{3moyen})(Na_2SO_3 - Na_2SO_{3moyen}) \quad (54) \\
 & + \beta_{(NH_4)_2SO_4,Na_2SO_3,M}((NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SO_{4moyen})(Na_2SO_3 - Na_2SO_{3moyen}) \\
 & + \gamma_{NH_3,(NH_4)_2SO_4,Na_2SO_3,M}(NH_3 - NH_{3moyen}) \\
 & \times ((NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SO_{4moyen})(Na_2SO_3 - Na_2SO_{3moyen})
 \end{aligned}$$

où $\mu^{exp,M}$ est la valeur moyenne du rendement de dissolution du métal M. Le paramètre $\alpha_{X,M}$ est le coefficient correspondant à l'influence du 1^{er} ordre du paramètre X sur la dissolution du métal M avec X la concentration en NH_3 , la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ et la concentration en Na_2SO_3 . Le paramètre $\beta_{X,Y,M}$ est le coefficient d'interaction entre le paramètre X et le paramètre Y pour la dissolution du métal M où X et Y représentent la concentration en NH_3 , la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ et la concentration en Na_2SO_3 . $\gamma_{NH_3,(NH_4)_2SO_4,Na_2SO_3,M}$ est le coefficient d'interaction entre la concentration en NH_3 , la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ et la concentration en Na_2SO_3 pour la dissolution du métal M. Les termes NH_{3moyen} (en mol.L⁻¹), $(NH_4)_2SO_{4moyen}$ (en mol.L⁻¹) et Na_2SO_{3moyen} (en mol.L⁻¹) représentent les valeurs moyennes de la concentration en NH_3 , la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ et la concentration en Na_2SO_3 obtenues à partir du plan d'expériences.

Le **Tableau 33** indique les F-value et p-value pour chaque terme de l'équation du modèle empirique déduit du plan d'expériences. Les zones en vert de ce tableau correspondent aux coefficients qui apportent une contribution significative au modèle. Dans ce plan d'expériences, la valeur seuil de F-value est déterminée par $dl_1=(\text{nombre de paramètres}-1)=2$ et $dl_2=(\text{nombre de tests}-1)=9$, ce qui donne un seuil critique de 4,26 selon la table de Fisher-Snedecor (**Tableau 10**).

Les résultats montrent que les équations de prédiction pour le Ni, Co et Li ont une forme similaire, dépendant uniquement des termes du premier ordre, sans interaction. Les valeurs de p-value sont initialement toutes supérieures à la limite fixée à 0,05. Cependant, après suppression des termes d'interactions dans l'équation de prédiction, les p-value diminuent et atteignent respectivement 0,05, 0,05 et 0,01 pour $\alpha_{NH_3,M}$, $\alpha_{(NH_4)_2SO_4,M}$ et $\alpha_{Na_2SO_3,M}$. Cette diminution signifie que les termes d'interactions sont des éléments parasites et que les paramètres agissent indépendamment. Finalement, l'équation de prédiction ne contient que des termes significatifs et génère peu d'erreurs.

Tableau 33 - Valeurs de F-value et de p-value pour chaque paramètre et interactions entre les paramètres pour la modélisation d'une lixiviation en milieu ammoniacal (les zones en vert marquent les paramètres dont les valeurs sont significatives).

	Ni		Mn		Co		Li	
	F-value	p-value	F-value	p-value	F-value	p-value	F-value	p-value
NH ₃	4,966	0,156	1,055	0,412	4,836	0,159	5,371	0,146
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,318	0,147	3,880	0,188	7,209	0,115	5,802	0,138
Na ₂ SO ₃	11,76	0,075	6,292	0,129	10,81	0,081	9,744	0,089
NH ₃ *(NH ₄) ₂ SO ₄	1,267	0,377	0,574	0,528	2,448	0,258	1,434	0,354
NH ₃ *Na ₂ SO ₃	1,871	0,305	5,476	0,144	0,894	0,444	1,349	0,365
(NH ₄) ₂ SO ₄ *Na ₂ SO ₃	0,014	0,917	0,249	0,667	0,288	0,645	0,983	0,426
NH ₃ *(NH ₄) ₂ SO ₄ *Na ₂ SO ₃	0,029	0,881	1,032	0,417	0,119	0,763	0,324	0,626

À partir de ces observations, il est possible de définir l'équation suivante pour décrire, de façon empirique, les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li en fonction de la concentration en NH₃, de la concentration en (NH₄)₂SO₄ et de la concentration en Na₂SO₃ :

$$\begin{aligned}
 \%D(M) = & \mu^{exp,M} + \alpha_{NH_3,M} (NH_3 - NH_{3moyen}) \\
 & + \alpha_{(NH_4)_2SO_4,M} \left(\frac{(NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SO_{4moyen}}{0.75} \right) \\
 & + \alpha_{Na_2SO_3,M} \left(\frac{Na_2SO_3 - Na_{2SO_3moyen}}{0.25} \right) \\
 & + \beta_{NH_3.Na_2SO_3,M} (NH_3 - NH_{3moyen})(Na_2SO_3 - Na_{2SO_3moyen})
 \end{aligned} \tag{55}$$

Les paramètres de **l'équation (55)** ainsi que les indicateurs de qualité du modèle pour Ni, Mn, Co et Li sont rassemblés dans le **Tableau 34**. La qualité du modèle utilisé pour décrire les rendements de dissolution du Ni, Mn, Co et Li a été évaluée à l'aide d'indicateurs dérivés de la méthode des moindres carrés, implémentés dans le logiciel JMP. L'analyse combinée des **Tableau 33** et **Tableau 34** permet d'identifier deux groupes de métaux présentant des tendances distinctes.

D'un côté, les comportements de Ni, Co et Li sont similaires, avec des indicateurs statistiques proches. Les valeurs de F-value sont de 8,5, 8,0 et 6,9 pour le Ni, Co et Li, elles sont conformes à la valeur seuil de F de 4,26. De même, les p-value sont toutes inférieures à 0,05, elles sont de 0,014, 0,016 et 0,022 pour Ni, Co et Li respectivement. Les valeurs de R^2 et R_{adj}^2 sont également similaires (0,81 et 0,71 pour Ni, 0,80 et 0,70 pour Co et 0,77 et 0,66 pour Li), ce qui atteste de la robustesse du modèle issu du plan d'expériences. Toutefois, ces valeurs indiquent que respectivement 19 %, 20 % et 23 % de la variance reste inexpliqués pour le Ni, Co et Li. Une étude complémentaire serait donc nécessaire pour affiner ce modèle.

Cela est particulièrement vrai pour le Co, dont le RMSE atteint 9,8, une valeur trop élevée au regard du rendement moyen de dissolution qui est de 49,4 %. Cette situation souligne la nécessité d'améliorer la précision du modèle pour ce métal.

Tableau 34 - Paramètres de l'équation (55) pour la dissolution de Ni, Mn Co et Li lors d'une lixiviation en milieu ammoniacal et indicateurs de qualité du modèle du plan d'expériences (F-value, p-value, R^2 , R_{adj}^2 et RMSE).

	Ni	Mn	Co	Li
$\mu^{exp,M}$	46,7	24,0	49,4	39,0
$\alpha_{NH_3,M}$	6,1	0	7,8	4,8
$\alpha_{(NH_4)_2SO_4,M}$	6,3	0	9,5	5,1
$\alpha_{Na_2SO_3,M}$	9,4	4,2	11,6	6,6
$\beta_{NH_3,Na_2SO_3,M}$	0	-3,9	0	0
NH ₃ moyen	5	5	5	5
(NH ₄) ₂ SO ₄ moyen	2,25	2,25	2,25	2,25
Na ₂ SO ₃ moyen	0,75	0,75	0,75	0,75
F – value	8,5	4,6	8,0	6,9
p – value	0,014	0,05	0,016	0,022
R^2	0,81	0,57	0,80	0,77
R_{adj}^2	0,71	0,45	0,70	0,66
RMSE	7,19	5,27	9,80	6,00

Le comportement du Mn est singulier, car sa dissolution n'est pas affectée par la concentration en (NH₄)₂SO₄ d'après le modèle. Cependant, ce modèle ne représente pas précisément les résultats rapporté dans ce manuscrit (**Figure 81**). Des expériences supplémentaires sont nécessaires afin d'améliorer le modèle pour qu'il décrive correctement l'influence de la concentration en (NH₄)₂SO₄. En se basant uniquement sur les valeurs de F-value et de p-value, qui sont respectivement de 4,6 et 0,05, il semble que l'équation (55) décrit correctement la dissolution de Mn. Cependant, les faibles valeurs de R^2 et R_{adj}^2 ($R^2=0,57$ et $R_{adj}^2=0,45$) montrent que ce modèle ne décrit pas parfaitement l'évolution du rendement de dissolution de Mn.

La **Figure 85** illustre les rendements de lixiviation de Ni, Co et Li en fonction des concentrations en (NH₄)₂SO₄ et en Na₂SO₃ pour une concentration de NH₃ de 5 mol.L⁻¹ (les figures correspondant aux concentrations en NH₃ de 4 et 6 mol.L⁻¹ sont disponibles en **Annexe 2**). L'analyse de ces figures indique que ces trois paramètres ont une influence favorable sur les rendements de lixiviation. Ainsi, l'augmentation de la concentration des trois réactifs entraîne une hausse des rendements de lixiviation de Ni, Co et Li.

Ces observations corroborent les résultats de l'étude préliminaire qui indiquaient que le NH₃ devait être en excès tout en confirmant le rôle du (NH₄)₂SO₄ et du Na₂SO₃ dans la régulation des valeurs de pH et du potentiel redox, indispensables pour une dissolution efficace du Ni, Co et Li.

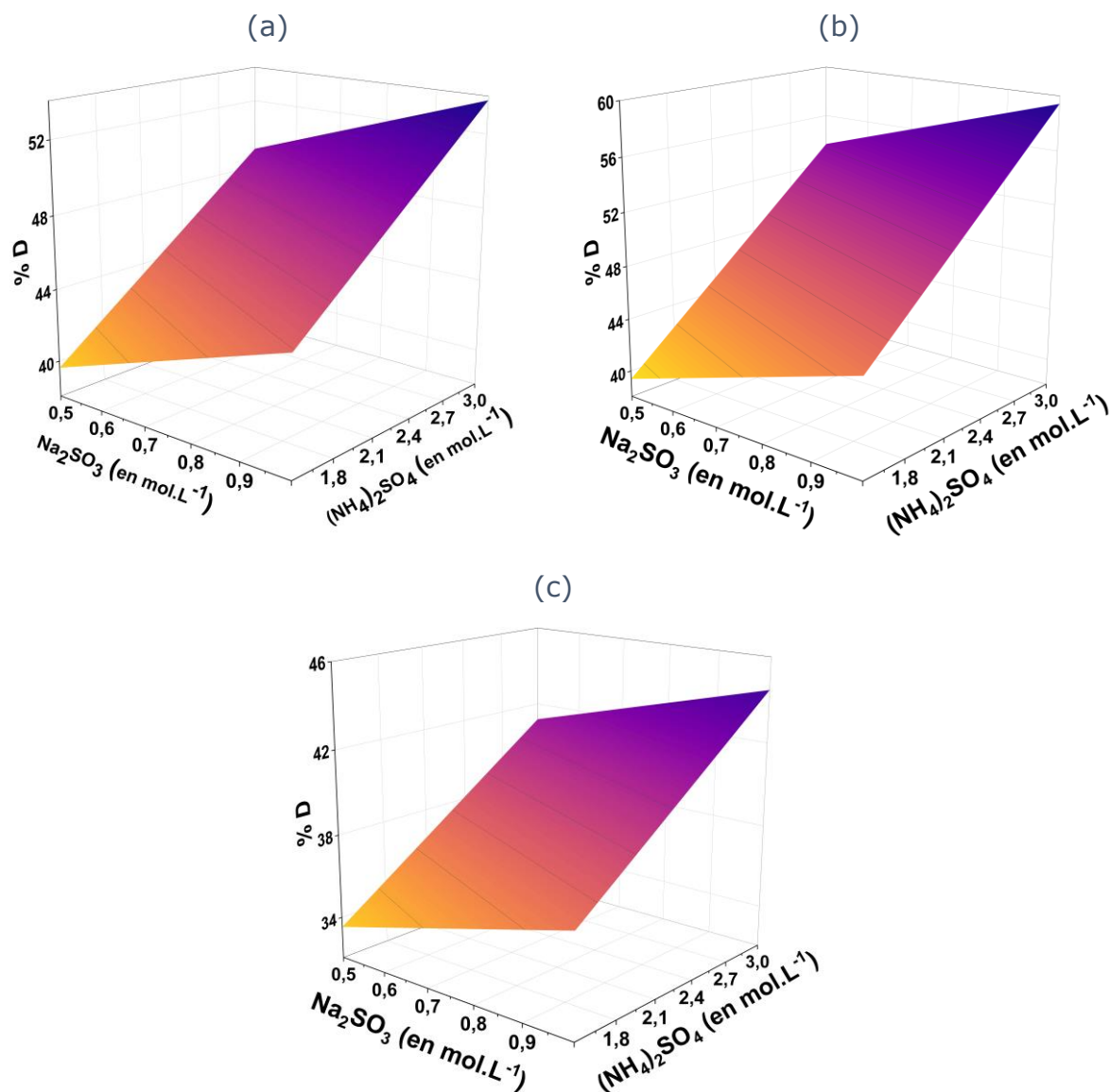


Figure 85 - Influence de la concentration en NH_3 , la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et la concentration en Na_2SO_3 sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Co et (c) Li lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal (concentration en NH_3 =5 mol.L⁻¹, concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ =1,5-3 mol.L⁻¹, concentration en Na_2SO_3 =0,5-1 mol.L⁻¹, S/L=50 g/L, température=60 °C, Durée de lixiviation=24 h).

La **Figure 86** montre les rendements de lixiviation de Mn en fonction des concentrations en NH_3 et en Na_2SO_3 . Dans cet intervalle de concentrations, le rendement de dissolution de Mn sera à son maximum pour des valeurs de concentrations en NH_3 minimum et de Na_2SO_3 maximum. Soit un rendement de dissolution de 26,0 % pour une concentration en NH_3 de 4 mol.L⁻¹ et en Na_2SO_3 de 1 mol.L⁻¹.

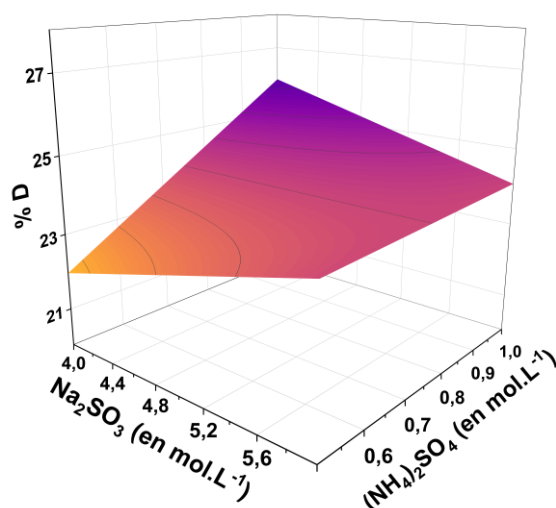


Figure 86 - Influence de de la concentration en NH_3 et de la concentration en Na_2SO_3 sur les rendements de dissolution de Mn lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal (concentration en NH_3 =4-6 mol.L⁻¹, concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ =1,5-3 mol.L⁻¹, concentration en Na_2SO_3 =0,5-1 mol.L⁻¹, S/L=50 g/L, température=60 °C, Durée de lixiviation=24 h).

Nous avons fait le choix de ne pas prendre en compte le Mn pour définir les conditions optimales de la lixiviation, car son comportement diffère de celui des autres métaux, et son importance économique est moindre par rapport aux autres éléments. En se concentrant uniquement sur Ni, Co et Li, les conditions optimales sont une concentration en NH_3 de 6 mol.L⁻¹, une concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de 3 mol.L⁻¹ et une concentration en Na_2SO_3 de 1 mol.L⁻¹.

Afin de vérifier le modèle empirique, la lixiviation du mélange de LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) par NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et Na_2SO_3 dans les conditions expérimentales optimales déduites par le modèle a été répétée 4 fois (**Tableau 35**). Les rendements de dissolution obtenus sont cohérents avec les prédictions du modèle et présentent un écart-type acceptable.

Tableau 35 - Comparaison des rendements de dissolution de Ni, Mn, Co et Li avec ceux déduits du modèle (les rendements expérimentaux sont obtenus en moyennant les résultats sur 4 essais de lixiviation dans les conditions expérimentales optimisées par le plan d'expériences).

	%D			
	Ni	Mn	Co	Li
Valeur prédite par le modèle	68,5	24,3	78,3	55,5
Expérience n°1	66,1	28,1	78,1	52,1
Expérience n°2	64,5	27,3	75,3	50,1
Expérience n°3	72,8	26,9	81,5	60,1
Expérience n°4	68,9	21,1	82,5	59,3
Moyenne	68,1	25,9	79,4	55,6
Ecart-type	3,6	3,2	3,3	5,0

3 Extraction liquide-liquide

3.1 Matériels et méthode

Pour l'extraction liquide-liquide, l'Acorga[®]M5640 (Syensqo) et le Cyanex[®]936P (Syensqo) ont été diluées dans du kérosène (faible odeur, Sigma Aldrich, pureté ≤ 100 %) afin de préparer les solvants d'extraction. L'Acorga[®]M5640 est un mélange de 2-hydroxy-5-nonylsalicylaldoxime avec un ester dont la formule n'est pas connue et le Cyanex[®]936P est un mélange d'acides organophosphorés. Les concentrations en Acorga[®]M5640 sont de 1, 5 ou 10 % (v/v) tandis que la concentration en Cyanex[®]936P est de 20 % (v/v) dans le kérosène. Les essais d'extraction liquide-liquide ont été réalisés à partir d'une phase aqueuse obtenue en lixiviant un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) par une solution contenant 6 mol.L⁻¹ de NH₃, 3 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃.

Lors des tests d'extraction par solvant, 5 mL du solvant d'extraction ont été mis en contact avec 5 mL de lixiviat (rapport organique/ aqueux O/A=1). Le système biphasique a ensuite été agité à 200 tours par minute à température ambiante, pendant 30 min dans une enceinte d'agitation (Gherardt Laboshake THL500/1). Après décantation, les phases ont été séparées par centrifugation à 3000 tours par minute pendant 3 min à l'aide d'une centrifugeuse SIGMA 3-16L. La dés extraction a été réalisée avec de l'acide sulfurique à différentes concentrations pour l'Acorga[®]M5640 (**Tableau 37**) et avec de l'acide sulfurique à 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique pour le Cyanex[®]936P.

Les solutions aqueuses ont été analysées avant et après l'extraction. La concentration du métal ($[M]_{org}$) dans la phase organique a été déduite par bilan de masse, et le rendement d'extraction du métal ($\%E_M$) a été calculé en utilisant les **équations (49)** et **(50)** définies au Chapitre 2.

3.2 Extraction du Mn, Ni et Cu

Sridhar *et al.*¹⁹⁶ ont montré qu'il était possible d'extraire le Cu et le Ni en milieu ammoniacal en utilisant une solution à 10 % (v/v) d'Acorga[®]M5640 dans du kérosène. Le **Tableau 36** montre les rendements d'extraction de différents métaux contenus dans un jus de lixiviation issu d'une lixiviation ammoniacale à l'aide d'Acorga[®]M5640 concentré à 1, 5 et 10 % (v/v). Il est intéressant de noter que le Co et le Li ne sont pas extraits par l'Acorga[®]M5640 sous les conditions expérimentales indiquées dans le titre du **Tableau 36**.

Tableau 36 - Rendements d'extraction ($\%E_M$) en fonction de la concentration en Acorga[®]M5640 du le Ni, Mn et Cu contenus dans un jus de lixiviation produit par dissolution de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal (réactif de lixiviation=6 mol.L⁻¹ NH₃, 3 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃, S/L=50 g/L, température=60 °C, durée de lixiviation=24 h; Rapport des volumes des phases : O/A=1).

Concentrations en Acorga [®] M5640 en % (v/v)	$\%E_M$		
	Ni	Mn	Cu
1	3,4	0,5	76,2
5	42,9	2,5	97,4
10	43,3	99,0	99,0

Le **Tableau 36** propose une voie pour extraire et séparer ces trois métaux. Tout d'abord, le Cu peut être extrait en premier à l'aide de 1 % (v/v) d'Acorga[®]M5640, bien qu'une légère coextraction de Ni soit observée. Ensuite, le Ni peut être extrait de la solution exempte de Cu en utilisant 5 % (v/v) d'Acorga[®]M5640, mais cette extraction s'accompagne d'une coextraction de Mn. Enfin, le Mn serait extrait avec 10 % (v/v) d'Acorga[®]M5640. Cependant, cette voie ne permet pas d'obtenir des solutions aqueuses très pures à cause des coextractions, sauf si des étapes de lavage du solvant sont mises en place pour éliminer les espèces coextraites. Une alternative consisterait à coextraire les trois métaux avec une solution à 10 % (v/v) d'Acorga[®]M5640, puis à les séparer dans un deuxième temps.

Le diagramme de McCabe-Thiele de la **Figure 87**, tracé à partie de l'isotherme d'extraction du Ni par 10 % (v/v) d'Acorga[®]M5640 dilué dans le kérosène, montre qu'il est possible d'extraire 99,94 % du Ni et ne laisser que 0,005 g.L⁻¹ de Ni dans le raffinat avec trois mélangeurs-décanteurs lorsque O/A=2.

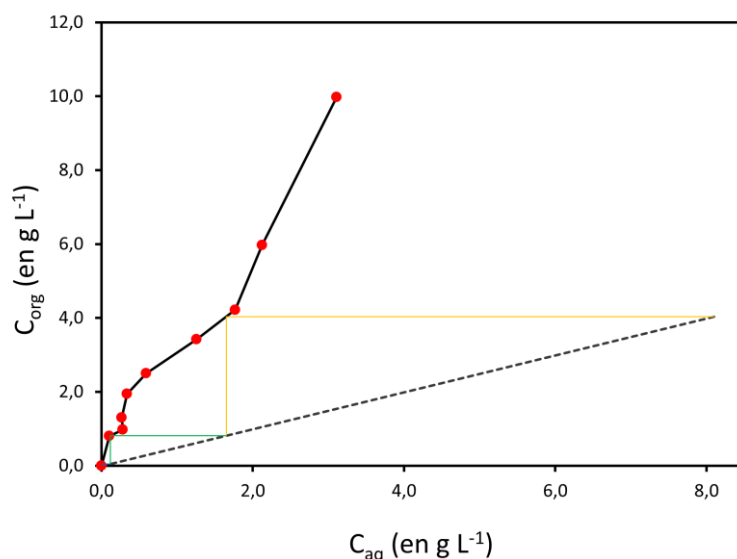


Figure 87 - Méthode McCabe-Thiele appliquée à l'Isotherme d'extraction à pH 10 du Ni obtenu en utilisant un solvant d'extraction constitué de 10 % (v/v) d'Acorga®M5640 dilué dans le kérosène (jus de lixiviation obtenu par dissolution d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) par un réactif de lixiviation constitué de 6 mol.L⁻¹ NH₃, 3 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃ ; S/L=50 g/L; température=60 °C ; durée de lixiviation=24 h ; Concentrations initiales en nickel dans le lixiviat : 0,85 g.L⁻¹).

Le Ni contenu dans le solvant d'extraction chargé peut être déséxtrait à l'aide d'acide sulfurique. Le **Tableau 37** illustre l'influence de la concentration en acide sulfurique (et donc du pH) sur l'efficacité de l'étape de déséxtraction. Il est observé qu'une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique permet de désextraire 45 % du Ni en une seule étape. Ce rendement pourrait être amélioré en utilisant plusieurs mélangeurs-décanteurs successifs. La solution obtenue après déséxtraction, avec un pH de 1,3, contient 1553 mg.L⁻¹ de Ni, 54 mg.L⁻¹ de Mn et seulement 4 mg.L⁻¹ de Cu.

Tableau 37 - Concentration en Ni, Mn et Cu dans solution de déséxtraction en fonction de la concentration initiale en acide sulfurique dans la solution de déséxtraction (le solvant d'extraction a été préalablement chargé en métaux en mettant en contact le solvant d'extraction constitué de 10% (v/v) d'Acorga®M5640 avec une lixiviation obtenue par dissolution d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al (48,5/48,5/1/2 % (m/m)) par un réactif de lixiviation constitué de 6 mol.L⁻¹ NH₃, 3 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃, S/L=50 g/L). Conditions expérimentales : température=60 °C, durée de lixiviation=24 h); O/A=1.

Concentrations initiales en acide sulfurique	pH	Concentrations (en mg.L ⁻¹)		
		Ni	Mn	Cu
1,0	0,05	1649	55	430
0,5	0,4	1543	54	218
0,3	0,6	1648	55	92
0,2	0,8	1666	55	38
0,1	1,3	1553	54	4
0,05	1,9	924	45	0
0,01	9,5	0	0	0

Le Mn et le Cu présents dans la solution de dés extraction sont en trop faible concentration (54 mg.L^{-1}) pour que l'extraction liquide-liquide soit une option pertinente. Dans ce cas précis, l'extraction par résine échangeuse d'ions serait plus adaptée, si l'on souhaite récupérer le Mn. Une autre alternative consisterait à laver la solution organique chargée avec une solution contenant une forte concentration en Ni (3 g.L^{-1} de NiSO_4 dans de l'eau).

3.3 Extraction du Li

Après l'extraction sélective de Ni, Mn et Cu, il ne reste que le Co et le Li comme espèces métalliques dans la phase aqueuse. Le Co formant un complexe stable avec les molécules d'ammoniac, l'extraction du Co par les extractants habituels tel que le cyanex[®]272 ou le D2EHPA n'ont montré aucune efficacité à pH 10. Kanagasundaram *et al.*¹⁹⁷ ont indiqué que le Cyanex[®]936P pouvait être un extractant efficace du Li. Une solution à 20 % (v/v) de Cyanex[®]936P a montré un rendement d'extraction de 43,5 % pour le Li sans extraire de Co, en gardant toujours un pH égal à 10. Le diagramme de McCabe-Thiele (**Figure 88**) montre que 99,83 % du Li contenu dans la solution aqueuse peut en effet être extrait en utilisant quatre mélangeurs-décanteurs à $O/A=2$, en ne laissant que $0,006 \text{ g.L}^{-1}$ de Mn dans la solution initiale. Suite à cela, le Li peut être dés extrait avec une solution à 1 mol.L^{-1} d'acide sulfurique.

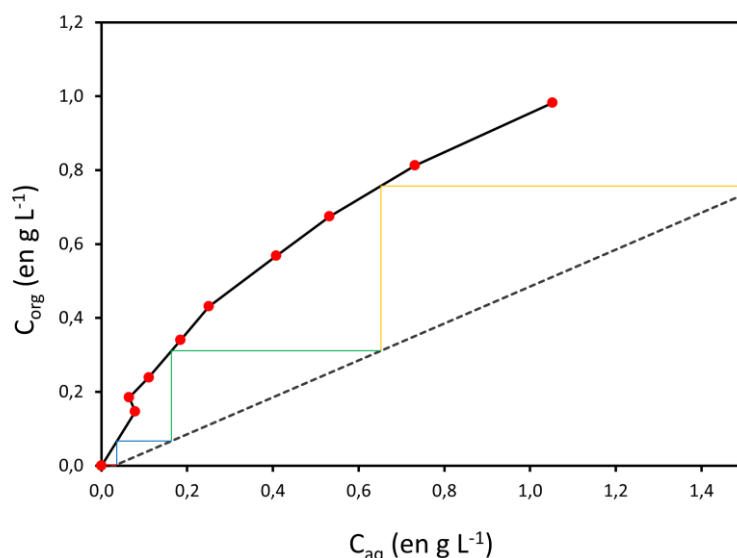


Figure 88 - Méthode McCabe-Thiele appliquée à l'isotherme d'extraction à pH 10 du Li obtenu en utilisant un solvant d'extraction constitué de 20 % (v/v) de Cyanex[®]936 dilué dans le kérosène (solution aqueuse initiale contenant $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ de Li et $1,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Co).

4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la lixiviation d'un mélange LFP/NMC/Cu/Al est possible en milieu ammoniacal en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et Na_2SO_3 . Il est intéressant de souligner que :

- Une concentration élevée en NH_3 favorise la complexation des différents métaux, assurant ainsi leur mise en solution.
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ joue un rôle de tampon qui permet de maintenir le pH à une valeur de 10 tout en garantissant la stabilité des complexes formés.
- Na_2SO_3 agit comme un agent réducteur facilitant la dissolution du Ni, Co et Li, bien que son effet sur le Mn soit plus complexe.

Enfin, l'étude met en évidence que cette méthode de lixiviation est plus efficace pour les mélanges contenant une faible proportion de LFP, en raison du faible rendement de dissolution du lithium issu de ce type de *black mass*.

Les résultats obtenus permettent de proposer un schéma de procédé en **Figure 89**, pour traiter par une voie ammoniacale un mélange de *black mass* LFP/NMC contenant du Cu et de l'Al en traces. La première étape consiste en une lixiviation sélective à 60 °C de Ni, Mn, Co, Li et Cu par 6 mol.L⁻¹ de NH_3 , 3 mol.L⁻¹ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 1 mol.L⁻¹ de Na_2SO_3 avec un rapport S/L de 50 g/L. Cette étape permet d'atteindre des rendements de 68,1 % de Ni, 25,9 % de Mn, 79,4 % de Co, 55,6 % de Li et 99,7 % de Cu.

Suite à cela, la séparation des différents métaux peut être réalisée à pH constant de 10 tamponné par le milieu ammoniacal. Tout d'abord, le Ni, Mn et Cu sont extraits par 10 % (v/v) d'Acorga®M5640 dilué dans un kérosène, puis le Ni et le Mn sont sélectivement désextraits par une solution à 0,05 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique. Ensuite, le Mn peut être extrait sélectivement par une solution à 0,48 mol.L⁻¹ de D2EHPA.

Dans le même temps, la solution exempte de Ni, Mn et Cu ne contient plus que du Co et du Li. Le Li est extrait par une solution à 20 % (v/v) de Cyanex®936P et désextrait ensuite par une solution à 1 mol.L⁻¹ d'acide sulfurique. Ce schéma de procédé pourrait être une alternative intéressante aux procédés classiques reposant sur une lixiviation acide (**Figure 89**).

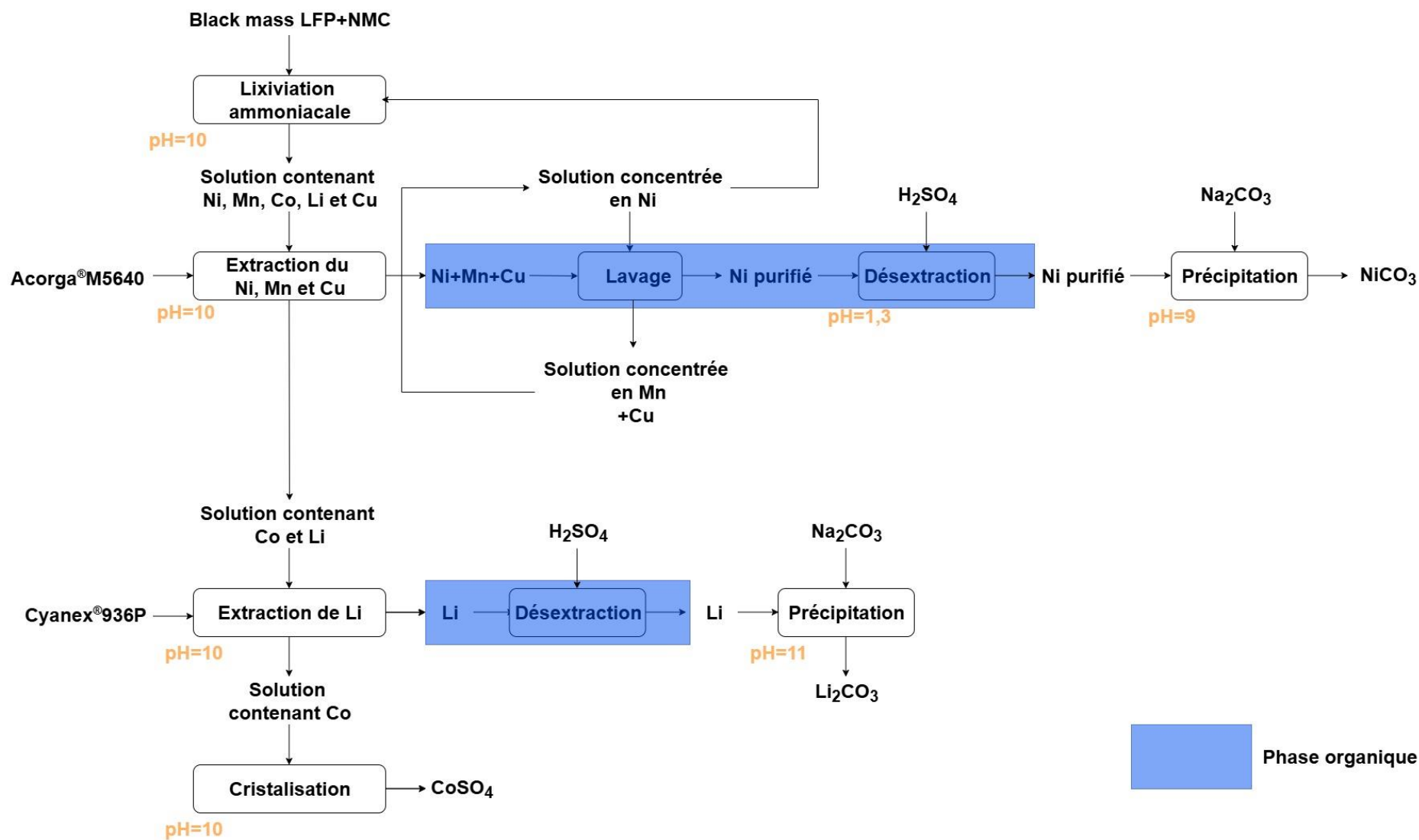


Figure 89 - Schéma de procédé hydrométallurgique du recyclage de *black mass* issue d'un mélange de batteries LFP/NMC en milieu ammoniacal.

Conclusion générale

Ce travail s'est focalisé sur le développement de différents procédés ayant pour but de traiter efficacement un mélange de *black mass* LFP/NMC. L'analyse des travaux antérieurs a permis d'identifier deux voies pour effectuer la lixiviation en milieu sulfurique, pour lesquelles des plans d'expériences ont été élaborés afin d'établir un modèle empirique décrivant l'impact des paramètres expérimentaux sur l'efficacité et la sélectivité de la lixiviation.

La première approche, basée sur une lixiviation réductrice en excès d'acide ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 5 % (v/v) H_2O_2), a permis d'atteindre des rendements de dissolution élevés : 94,9 % pour le Ni, 94,1 % pour le Mn, 94,5 % pour le Co et 96,2 % pour le Li. Cependant, cette étape entraîne également la dissolution intégrale du Fe et du Cu, ainsi que 17 % d'Al. Les résultats montrent que les rendements de dissolution de Ni, Mn et Co dépendent exclusivement de la concentration en peroxyde d'hydrogène et du rapport entre la phase solide et la phase liquide (S/L), tandis que le rendement en Li reste constant, indépendamment des conditions expérimentales.

La seconde approche repose sur une lixiviation sélective des métaux d'intérêts avec un défaut d'acide. Cette méthode permet d'obtenir des valeurs de pH en fin de dissolution compatibles avec l'opération d'extraction liquide-liquide qui suit la lixiviation, et de ne dissoudre que 5,8 % du Cu, sans aucune mise en solution du Fe ou de l'Al. La lixiviation en défaut d'acide évite donc d'ajuster le pH en fin de lixiviation pour mettre en œuvre les étapes d'extraction liquide-liquide, et permet d'obtenir un jus de lixiviation dont la qualité permet d'envisager son traitement par extraction liquide-liquide sans étape de neutralisation pour éliminer le fer et l'aluminium. La robustesse de l'étape de lixiviation a pu être prouvée, puisque les rendements de dissolution et la sélectivité sont indépendants de la proportion de LFP dans le mélange NMC-LFP, dans la gamme de composition étudiée dans ce travail de thèse. Cependant, les rendements de dissolution pour les métaux d'intérêts sont significativement plus faibles avec 76,7 %, 76,0 %, 76,0 % et 85,3 % respectivement pour Ni, Mn, Co et Li lorsque le réactif de lixiviation est composé de $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ en présence de 3 % (v/v) H_2O_2 . Afin d'accroître globalement l'efficacité de la lixiviation, une réinjection partielle du résidu de lixiviation a été testée. L'ajout de 60 % (m/m) de résidu recyclé dans le réacteur, couplé à une concentration ajustée en acide ($0,49 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), permet d'atteindre des rendements significativement améliorés à l'état stationnaire : 89,2 % (Ni), 88,8 % (Mn), 89,1 % (Co) et 93,6 % (Li).

L'analyse comparative des deux voies a conduit à privilégier la lixiviation en défaut d'acide en raison de ses coûts d'investissement et d'exploitation réduits et de rendements comparables à ceux obtenus par une lixiviation en excès d'acide.

Une fois la lixiviation effectuée, l'extraction liquide-liquide a été choisie pour extraire et séparer les espèces métalliques solubilisées dans le jus de lixiviation. Une coextraction de Mn et Co est réalisée à un pH de 3,9 par une solution à $0,9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cyanex®272 dilué dans du kérosène. Cette étape comporte quatre mélangeur-décanteur à O/A=2. La solution organique chargée est désextraite avec de l'acide sulfurique $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution de désextraction chargée en Mn et Co

est ensuite mise en contact avec $0,48 \text{ mol.L}^{-1}$ de D2EHPA à un pH de 1,6 pour extraire sélectivement le Mn en utilisant quatre mélangeur-décanteur à O/A=2. Ensuite, le Mn peut être désextrait par reprotonation du D2EHPA puis cristallisé sous forme de sulfate de manganèse. De même, le cobalt non extrait peut être cristallisé en sulfate de cobalt. En ce qui concerne le raffinat généré après la coextraction du Co et du Mn par le Cyanex®272, celui-ci peut subir une étape de précipitation du nickel à un pH de 9 par du Na_2CO_3 pour produire du NiCO_3 sans coprecipiter le lithium. Le Li peut ensuite être précipité à un pH de 11 sous forme de Li_2CO_3 par ajout de Na_2CO_3 .

Afin de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu lors de la lixiviation en défaut d'acide, les cinétiques de lixiviation du LFP et du NMC et leurs mélanges ont été suivies. De plus, des calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Phreeqc afin de décrire la spéciation en solution et d'évaluer les phases solides pouvant précipiter au cours de la lixiviation.

Les éléments d'intérêts (Ni, Mn, Co et Li) passent en solution tout le long de la réaction, soit sous forme ioniques (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Li^+), soit sous forme de complexes sulfatés. Aucune interaction avec les ions phosphates n'est décelée et aucune phase solide de ces éléments n'est identifiée en tant que complexe phosphaté. De plus, l'augmentation du pH due à la consommation des protons au cours de la lixiviation n'induit pas l'apparition d'hydroxydes de Ni, Mn et Co. En revanche, le Fe précipite dès que le pH atteint 2 sous la forme d'un phosphate de fer (+III), confirmé par les simulations Phreeqc et l'analyse par diffraction des rayons X du résidu de lixiviation.

Le comportement des impuretés issues des collecteurs de courant (Cu et Al) a aussi été étudié. L'Al n'est jamais mis en solution et reste sous forme métallique durant toute la lixiviation. Le Cu, quant à lui, se dissout initialement sous forme ionique ou de complexe sulfaté, avant de précipiter lorsque le pH s'élève au-dessus de 5. À partir de ce pH, il va précipiter avec le Fe et le P pour former $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, CuFe_2O_4 et CuFeO_2 .

Enfin, une voie complètement différente a été explorée. Cette approche tire parti du pouvoir complexant et sélectif de l'ammoniac, pour certains métaux qui permet notamment de limiter la mise en solution du Fe et de l'Al. Une première étude préliminaire montre que cette lixiviation ne sera pertinente que si le LFP est en faible proportion dans le mélange LFP/NMC, et que la lixiviation ammoniacale nécessite la présence de NH_3 , de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de Na_2SO_3 . L'étude a aussi permis de mettre en évidence le rôle de chaque réactif. Le NH_3 doit être en quantité suffisante pour pouvoir complexer l'ensemble des métaux, le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ permet de tamponner le pH à une valeur de 10 assurant ainsi la stabilité des complexes d'ammoniac, et le Na_2SO_3 a un caractère réducteur facilitant la mise en solution de Ni, Co et Li, mais ayant un effet plus complexe sur Mn. Un plan d'expériences a été élaboré afin de voir l'influence des paramètres de lixiviation sur l'efficacité et la sélectivité de la lixiviation. La modélisation issue du plan d'expériences met en évidence deux comportements distincts : les rendements de dissolution du Ni, Co et Li augmentent avec la concentration de NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et Na_2SO_3 , tandis que le Mn adopte un comportement singulier puisque son rendement de dissolution diminue fortement lorsque que la concentration en Na_2SO_3 devient trop élevée.

Les résultats obtenus permettent de proposer un schéma de procédé intégré en voie ammoniacale permettant de traiter des mélanges LFP/NMC. La première étape consiste en une lixiviation sélective de Ni, Mn, Co, Li et Cu par un réactif de lixiviation constitué de 6 mol.L⁻¹ de NH₃, 3 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ et 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₃. Cette étape permet d'atteindre des rendements de 68,1 %, 25,9 %, 79,4 % et 55,6 % respectivement pour Ni, Mn, Co, Li. Cependant, la cinétique de lixiviation est lente malgré la température de lixiviation élevée (60 °C). La deuxième étape est la séparation des différents métaux à pH constant dans le milieu ammoniacal tamponné. Tout d'abord, Ni, Mn et Cu sont extraits par 10 % (v/v) d'Acorga[®]M5640 en utilisant trois mélangeurs-décanteurs à un O/A=2. Une solution de 0,1 mol.L⁻¹ permet de désextraire sélectivement le Ni. Dans cette configuration, Cu et Mn sont considérés tous les deux comme des impuretés. Dans le même temps, le lixiviat, exempt de Ni, Mn et Cu, ne contient plus que du Co et du Li. Ce dernier est alors extrait par 20 % (v/v) de Cyanex[®]936P dilué dans du kérosène, extractant développé par Syensqo pour extraire le lithium. Cette étape requiert quatre mélangeurs-décanteurs à un O/A de 2.

Ainsi, ce travail de thèse a permis de proposer des nouvelles voies performantes, robustes et flexibles pour traiter un concentré hétérogènes de NMC et de LFP, offrant des solutions efficaces et prometteuses pour répondre aux défis du recyclage des batteries lithium-ion.

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette étude ouvrent la voie à plusieurs axes de recherche visant à optimiser davantage les procédés de recyclage des batteries et à réduire leur impact environnemental.

- La présente étude s'est attachée à proposer des procédés comprenant une étape de lixiviation suivie d'une étape de séparation sélective des métaux d'intérêt. Une investigation approfondie des phénomènes de précipitation ou de cristallisation des espèces métalliques en solution constituerait une suite logique à ces travaux afin non seulement de s'assurer que les sels produits correspondent aux puretés souhaitées pour les batteries mais aussi que la taille et la morphologie des cristaux produits correspondent aux spécifications. Des exemples de spécifications sur la pureté des sels métalliques souhaitée sont rapportés dans les tableaux en **Annexe 3**.
- Un plan d'expériences a été réalisé afin d'étudier l'influence des paramètres de lixiviation sur les rendements et la sélectivité. Ce plan d'expériences a également permis de définir un modèle empirique permettant de calculer les performances de la lixiviation en fonction des paramètres expérimentaux. Un modèle physicochimique décrivant non seulement les phénomènes de précipitation et de dissolution mais aussi les opérations d'extraction liquide-liquide permettrait de s'assurer du fonctionnement optimal du procédé global. Un tel modèle nécessiterait d'acquérir des données thermodynamiques qui ne sont actuellement pas disponibles dans la littérature.
- La lixiviation ammoniacale est une alternative intéressante qui n'a pas été étudiée jusqu'à présent. Une étude plus approfondie de la chimie en milieu ammoniacale pourrait également être une perspective intéressante pour de futurs travaux.
- Lors de la production de la *black mass* à la fin de la thèse à partir d'un flux de batteries fournie par Artemise, nous avons observé que ce flux contenait également des batteries cylindriques de type NiMH et NiCd. Une étude de l'impact de ces batteries sur le recyclage des flux mixtes LFP/NMC serait pertinente pour anticiper les défis liés à la gestion de flux hétérogènes. En particulier, le comportement du cadmium serait intéressant à étudier.
- Ce travail de thèse a été réalisé sur un mélange de matériaux LFP/NMC auquel du cuivre et de l'aluminium ont été ajoutés pour être le plus représentatif d'une *black mass*. Cependant, l'effet du liant ou d'un traitement thermique visant à éliminer le liant sur la lixiviation n'a pas été étudié. Il serait donc maintenant pertinent d'éprouver le procédé sur des *black masses* industrielles ayant subis divers types de traitement, et d'étudier l'influence de la présence éventuelle de per- et polyfluoroalkylées (PFAS) sur le procédé développé au cours de cette thèse.
- L'obtention du lithium peut s'avérer coûteuse en énergie lorsqu'il provient l'extraction minière et en eau lorsqu'il est issu des saumures. Dans ce contexte, les batteries au sodium ou au potassium émergent comme alternatives prometteuses. Des lors, si ces technologies deviennent opérationnelles, il sera possible de retrouver un mélange de batteries lithium-ion/sodium-

ion/potassium-ion dans le flux de recyclage des batteries. L'étude de ces mélanges hétérogènes permettrait d'anticiper l'évolution des procédés de recyclage.

- Une des prochaines étapes du projet consisterait à développer une filière de synthèse de graphène visant à surcycliser le graphite présent dans l'anode. Des études préliminaires ont donné des résultats encourageants. Cette synthèse se base sur une méthode *Top-down* d'oxydo-réduction du graphite. Elle adapte la méthode de « Hummers » pour produire de l'oxyde de graphène, procédé qui fragilise les liaisons interfoliaires du graphite. Enfin, l'oxyde de graphène est réduit en graphène et passé dans un bain d'ultrasons afin d'obtenir des feuillets de graphène. Le protocole opératoire, détaillé en **Annexe 4**, met en avant une modification de la méthode classique, évitant l'étape de chauffage et offrant ainsi un procédé plus sûr, notamment face à la sensibilité thermique du permanganate de manganèse.

Des batteries issues de la mobilité urbaine ont été récupérées dans un centre de tri puis acheminées vers une ligne de prétraitement de batteries afin d'en sortir un mélange de matériau de cathode et d'anode. Suite à cela, une lixiviation en défaut d'acide sulfurique a permis de produire un résidu riche en graphite. Ce résidu a été lavé par une solution légèrement acide afin de dissoudre de nouveau le phosphate de fer (III) et de l'éliminer. Enfin, la méthode de « Hummers » modifiée a été appliquée sur ce concentré de graphite.

Les résultats de cette synthèse ont été comparés avec ceux obtenus avec un graphite commercial. Les analyses DRX (**Annexe 5**) montrent qu'il reste du matériau de NMC dans le résidu, mais cela n'empêche pas d'observer un diffractogramme similaire entre le graphène issu du graphite commercial et celui recyclé. Les analyses par spectroscopie Raman (**Annexe 6**) fournissent des informations plus complètes. En effet, pour l'oxyde de graphène, une augmentation du rapport d'intensité (I_D/I_G) traduit une augmentation des défauts structurels et des distorsions du réseau cristallin⁹⁰. L'oxyde de graphène issu du graphite recyclé présente une structure plus fragmentée, ce qui est cohérent avec le traitement acide oxydant supplémentaire subi par ce matériau. Des travaux supplémentaires seront nécessaires pour optimiser la séparation entre le graphite et le matériau de cathode, mais cette méthode semble prometteuse pour ouvrir une nouvelle filière de valorisation du graphite issu des batteries lithium-ion.

Annexes

Annexe 1 - Détails sur l'analyse élémentaire par MP-AES

Les échantillons ont été dilués 100 fois afin d'obtenir une concentration totale en sels dissous inférieure à 3 g.L⁻¹ comme il est recommandé par le constructeur.

La calibration a été faite avec des solutions standards à 1000 ppm dans 2 à 5 % (v/v) de HNO₃. Les courbes de calibration ont été tracées avec 5 points (**Tableau A1**).

Tableau A 1 - Composition des standards pour les analyses élémentaires par MP-AES.

	Ni	Mn	Co	Li	Fe	Cu	Al	P
Blanc	0	0	0	0	0	0	0	0
Standard 1	10	2	5	5	10	2	2	5
Standard 2	30	4	8	10	30	4	4	10
Standard 3	50	6	10	20	50	6	6	25
Standard 4	80	2	15	30	70	8	8	50
Standard 5	110	10	20	40	90	10	10	100

Pour chaque élément, deux longueurs d'onde présentant peu ou pas d'interférences avec d'autres éléments présents dans la solution ont été choisies. Pour chaque longueur d'onde, l'intensité est mesurée trois fois et la moyenne de ces trois valeurs est retenue.

Annexe 2 - Surface de réponse des rendements de dissolution lors de la lixiviation en milieu ammoniacale

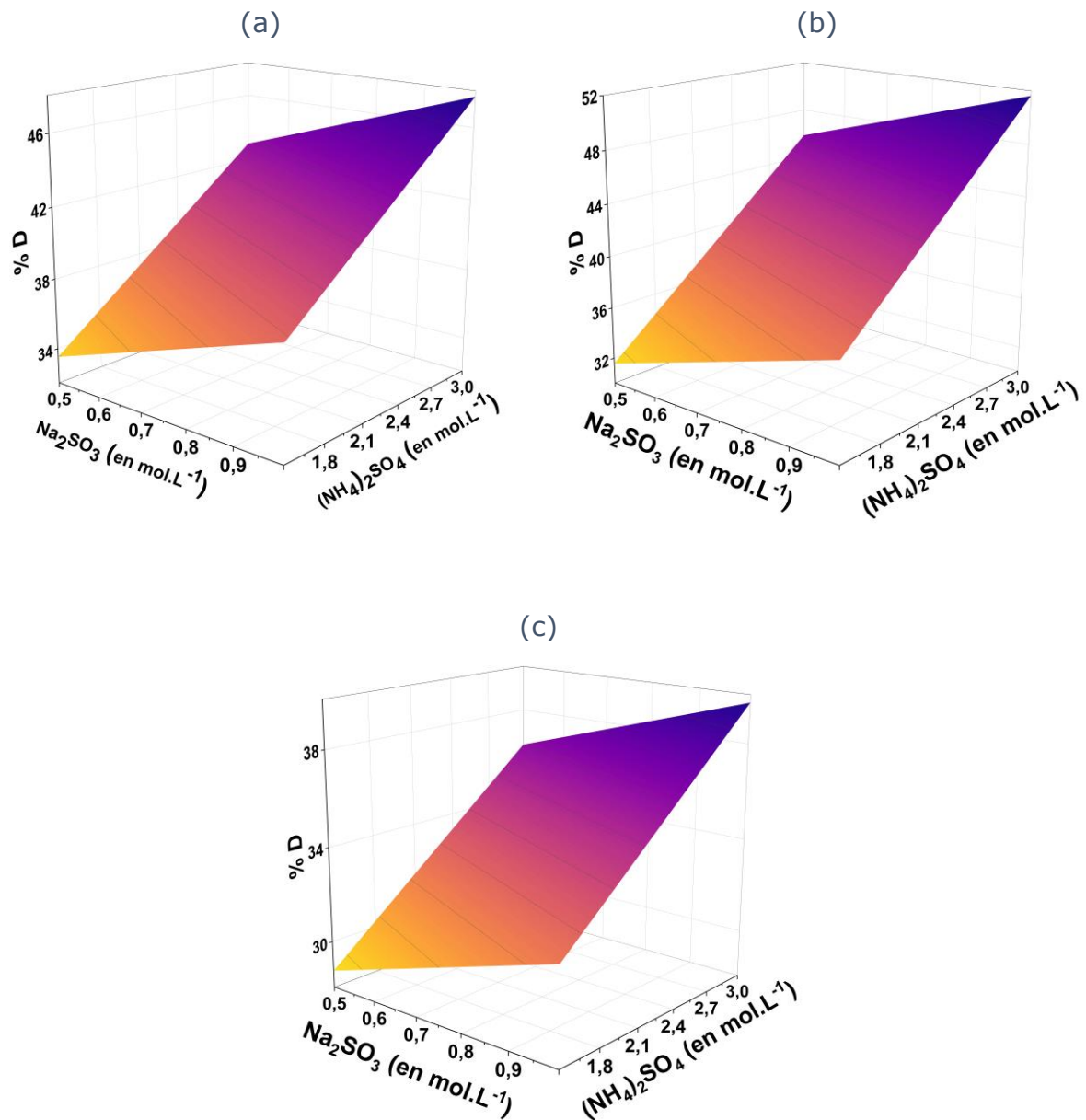


Figure A 1 - Influence de la concentration en NH_3 , la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et la concentration en Na_2SO_3 sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Co et (c) Li lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal (concentration en $\text{NH}_3=4 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=1,5-3 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration en $\text{Na}_2\text{SO}_3=0,5-1 \text{ mol.L}^{-1}$, S/L=50 g/L, température=60 °C, Durée de lixiviation=24 h).

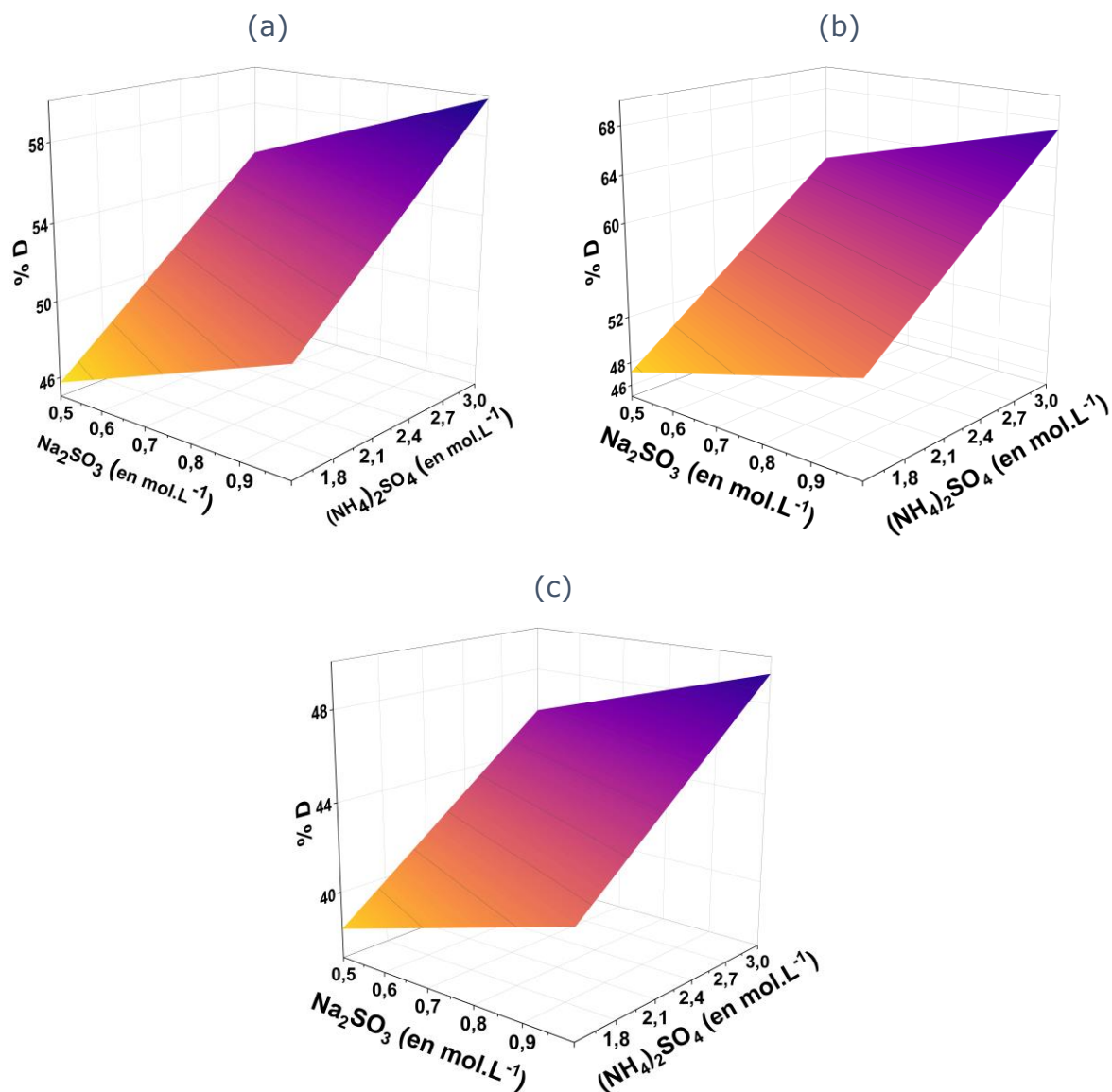


Figure A 2 - Influence de la concentration en NH_3 , la concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et la concentration en Na_2SO_3 sur les rendements de dissolution de (a) Ni, (b) Co et (c) Li lors d'une lixiviation de LFP/NMC/Cu/Al=48,5/48,5/1/2 % (m/m) en milieu ammoniacal (concentration en NH_3 =6 mol.L⁻¹, concentration en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ =1,5-3 mol.L⁻¹, concentration en Na_2SO_3 =0,5-1 mol.L⁻¹, S/L=50 g/L, température=60 °C, Durée de lixiviation=24 h).

Annexe 3 - Exemples de spécifications sur la pureté de sels métalliques

Tableau A 2 - Exemples de spécifications du lithium hydroxyde de qualité batterie¹⁹⁸.

Espèce	Valeurs limite (% (m/m))
LiOH	≥56,5
Al	≤0,001
Ca	≤0,0015
Cl	≤0,002
CO ₂	≤0,5
Cu	≤0,0005
Fe	≤0,0005
K	≤0,001
Mg	≤0,001
Mn	≤0,0005
Na	≤0,002
Ni	≤0,001
Pb	≤0,0005
Si	≤0,003
SO ₄ ²⁻	≤0,01
Zn	≤0,001

Tableau A 3 - Exemples de spécifications du sulfate de nickel de qualité batterie¹⁹⁸.

Espèce	Valeurs limite
Ni	≥22,3 % (m/m)
Al	≤1 ppm
As	≤1 ppm
Ca	≤1 ppm
Cd	≤1 ppm
Co	≤2 ppm
Cr	≤5 ppm
Cu	≤1 ppm
Fe	≤1 ppm
K	≤1 ppm
Mg	≤1 ppm
Mn	≤1 ppm
Na	≤5 ppm
P	≤2 ppm
Pb	≤1 ppm
Si	≤5 ppm
Zn	≤1 ppm

Tableau A 4 - Exemples de spécifications du sulfate de manganèse de qualité batterie¹⁹⁸.

Espèce	Valeurs limite
Mn	≥31,8 % (m/m)
As	≤10 ppm
Ca	≤50 ppm
Cd	≤10 ppm
Cu	≤10 ppm
Fe	≤10 ppm
Mg	≤50 ppm
Na	≤50 ppm
Pb	≤10 ppm
Zn	≤10 ppm

Tableau A 5 - Exemples de spécifications du sulfate de cobalt de qualité batterie¹⁹⁸.

Espèce	Valeurs limite
Co	≥21,00 % (m/m)
Al	≤3 ppm
Ca	≤10 ppm
Cd	≤3 ppm
Cl	≤10 ppm
Cr	≤3 ppm
Cu	≤3 ppm
Fe	≤3 ppm
K	≤3 ppm
Mg	≤10 ppm
Mn	≤3 ppm
Na	≤10 ppm
Ni	≤80 ppm
Pb	≤3 ppm
Si	≤10 ppm
Zn	≤3 ppm

Annexe 4 - Protocole de synthèse du graphène

Le graphène issu d'une synthèse de type « hummers » consistant en une oxydation du graphite puis une réduction de cet oxyde de graphène, et enfin une sonication de celui-ci comme suit :

- 1 g de poudre de graphite ont été dissous dans 46 mL d'acide sulfurique concentré sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante.
- 1 g de nitrate de sodium a été ajouté à la solution préparée dans un bain de glace et agités pendant 30 minutes.
- 6 g de permanganate de potassium ont été ajoutés progressivement au mélange sur une période de 1 heure afin de maintenir la température du mélange entre 5 et 15 °C, puis le mélange a été maintenu sous agitation pendant 2 heures. À ce stade, la couleur de la solution devient vert foncé.
- La solution est laissée sous agitation vigoureuse pendant 48 heures afin de former une pâte brune.

- La solution a été replacée dans un bain de glace, puis 500 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés lentement à la pâte et maintenus à cette température sous agitation pendant 2 heures. À ce stade, la température de la réaction s'élève jusqu'à 98 °C en raison de l'effet exothermique.
- Lorsque la température a diminué, jusqu'à 50 °C, un excès de 500 mL d'eau déminéralisée a été ajouté à la solution et celle-ci a été laissée sous agitation pendant 1 heure.
- 30 mL de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés goutte à goutte et agités pendant 1 heure. La couleur de la solution est passée de brun à jaune.
- La solution a été centrifugée à 4500 tr/min pendant 10 minutes et soigneusement lavée trois fois avec une solution de 0,1 mol.L⁻¹ d'acide chlorhydrique pour éliminer les ions sulfates. La pâte restante a été purifiée afin de retirer les traces d'impuretés en effectuant environ 5 redispersions successives dans de l'eau déminéralisée suivie d'une centrifugation à 7000 tr/min pendant 20 minutes, jusqu'à ce que le pH devienne neutre et que la couleur du mélange passe au brun foncé.
- L'oxyde de graphène obtenu a été dissous dans 100 mL d'eau déminéralisée puis passée au bain d'ultrason pendant 1 heure afin d'exfolier efficacement les couches de l'oxyde de graphène.
- Enfin, la solution a été séchée dans un four à une température d'environ 80 °C pendant 12 heures.
- L'oxyde de graphène sec a été dispersé dans de l'eau déminéralisée par sonication dans un bain d'ultrason afin d'obtenir une solution à 1,0 g.L⁻¹.
- Une solution de 1 mol.L⁻¹ d'hydroxyde de sodium a été ajoutée à la suspension d'oxyde de graphène jusqu'à ce que le pH soit ajusté entre 9 et 10.
- 800 mg de borohydrure de sodium ont été ajoutés directement dans 100 mL de solution sous agitation continue, la température de la solution étant maintenue à 80 °C pendant 1 à 2 heures. Au cours du processus de réduction, la couleur de la suspension est passée de brun foncé à noir, accompagnée d'un dégagement gazeux.

Annexe 5 - Analyse par diffraction des rayons X

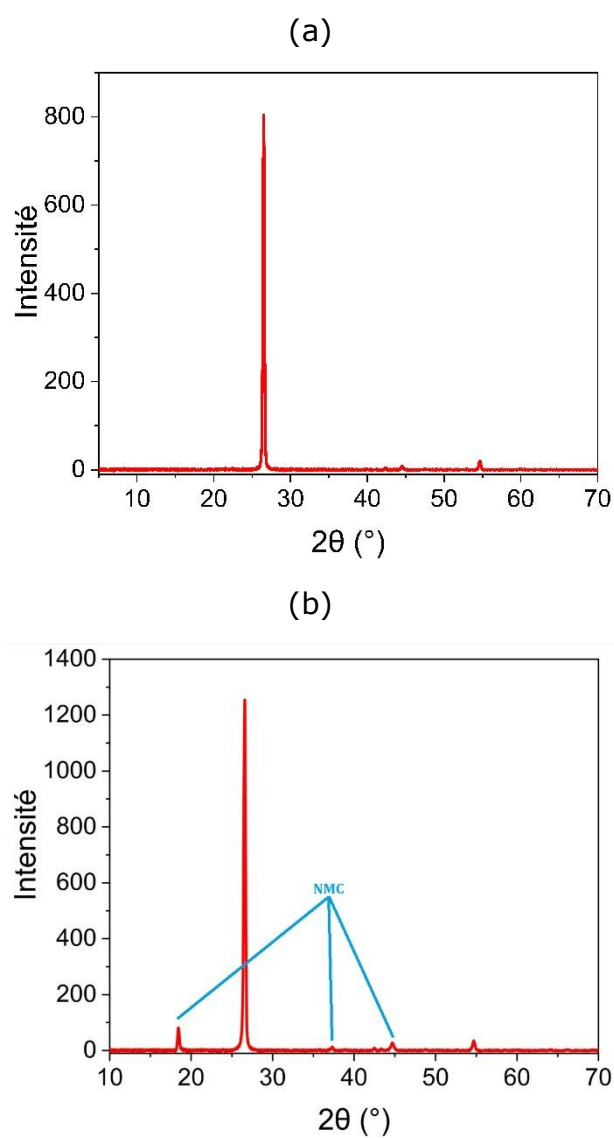


Figure A 3 - Diffractogrammes des Rayons X (a) du graphite commercial et (b) du graphite issu du recyclage de batteries lithium-ion.

Annexe 6 - Analyse par spectroscopie Raman

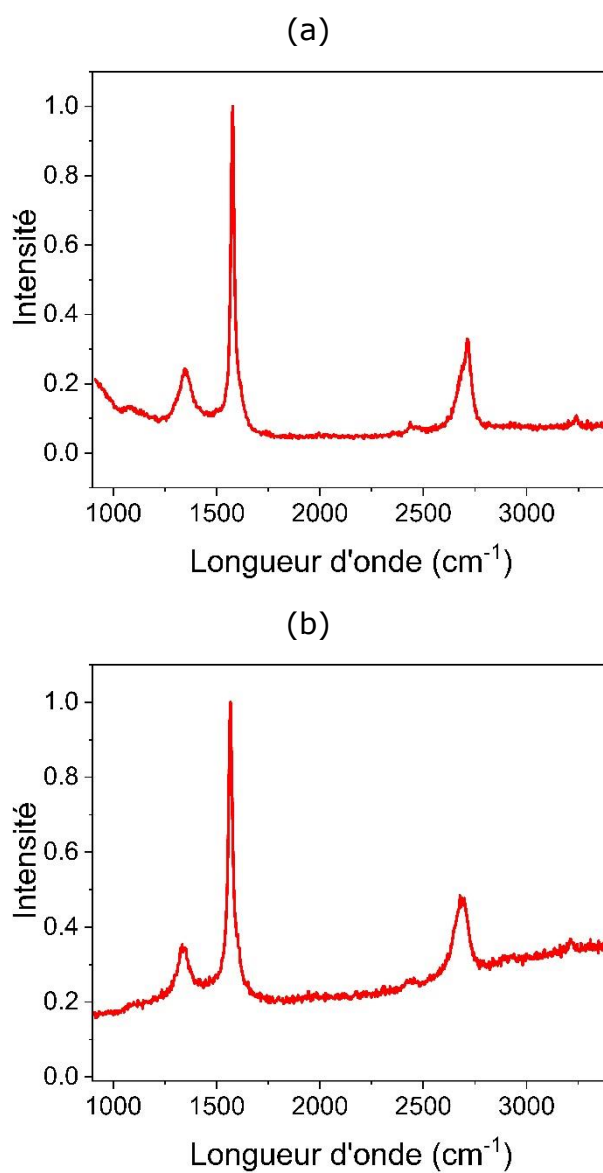


Figure A 4 - Spectres Raman de (a) du graphite commercial et (b) du graphite issu du recyclage de batteries lithium-ion.

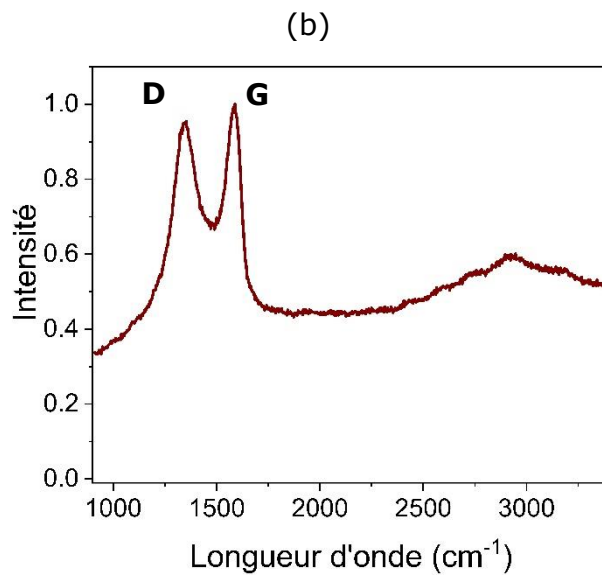
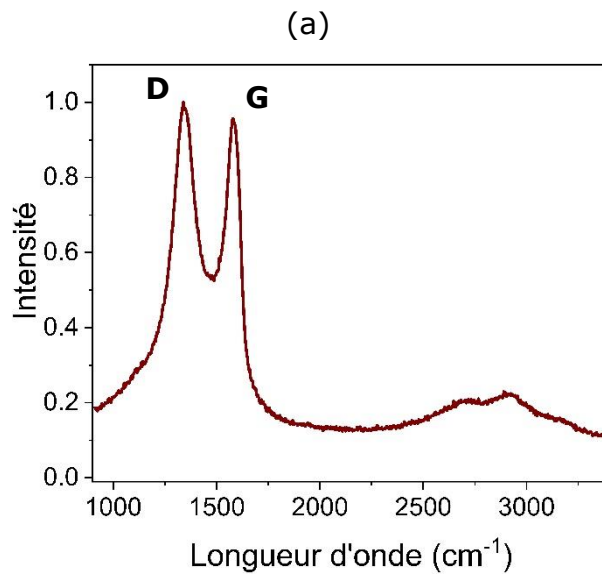


Figure A 5 - Spectres Raman de (a) de l'oxyde de graphène issu du graphite commercial et (b) de l'oxyde de graphène issu du recyclage de batteries lithium-ion. (Rapport des intensités des pics D et G : a) $\frac{I_D}{I_G} = 1,05$ et b) $\frac{I_D}{I_G} = 0,95$)

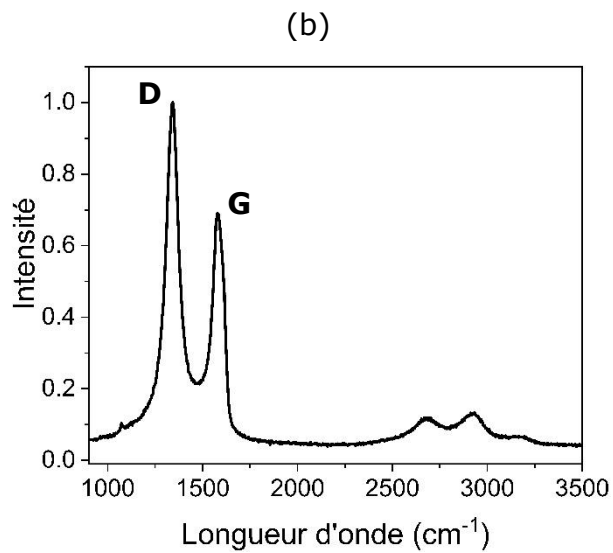
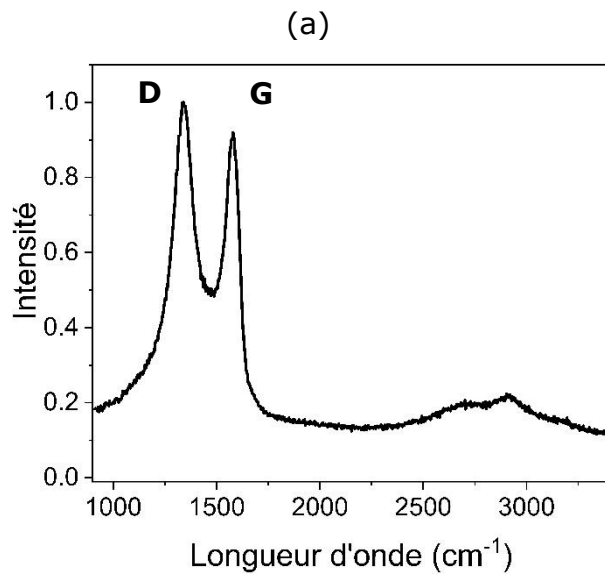


Figure A 6 - Spectres Raman de (a) du graphène issu du graphite commercial et (b) du graphène issu du recyclage de batteries lithium-ion. (Rapport des intensités des pics D et G : a) $\frac{I_D}{I_G} = 1,09$ et b) $\frac{I_D}{I_G} = 1,47$)

Références

- (1) Gaines, L.; Dai, Q.; Vaughey, J. T.; Gillard, S. Direct Recycling R&D at the ReCell Center. *Recycling* **2021**, *6* (2), 31. <https://doi.org/10.3390/recycling6020031>.
- (2) Bawankar, S.; Dwivedi, G.; Nanda, I.; Daniel Jiménez Macedo, V.; Kesharvani, S.; Meshram, K.; Jain, S.; Mishra, S.; Pratap Singh, V.; Verma, P. Environmental Impact Assessment of Lithium Ion Battery Employing Cradle to Grave. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2023**, *60*, 103530. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103530>.
- (3) *Cadre Général Des Filières à Responsabilité Élargie Des Producteurs*; 2017. filières à responsabilité élargie des producteurs (REP).
- (4) *Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council*; 2023. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj>.
- (5) Shqairat, A.; Chagnes, A.; Liarte, S.; Marange, P. Réglementation européenne sur les batteries de véhicules électriques - Vers une promotion de l'économie circulaire. *Ressour. Énergétiques Stock.* **2024**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-bat1001>.
- (6) Pillot, C. AVICENNE - The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020; 2021.
- (7) Chikkannanavar, S. B.; Bernardi, D. M.; Liu, L. A Review of Blended Cathode Materials for Use in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.052>.
- (8) Yang, X.; Duan, Y.; Feng, X.; Chen, T.; Xu, C.; Rui, X.; Ouyang, M.; Lu, L.; Han, X.; Ren, D.; Zhang, Z.; Li, C.; Gao, S. An Experimental Study on Preventing Thermal Runaway Propagation in Lithium-Ion Battery Module Using Aerogel and Liquid Cooling Plate Together. *Fire Technol.* **2020**, *56* (6), 2579–2602. <https://doi.org/10.1007/s10694-020-00995-x>.
- (9) Zhou, Z.; Ju, X.; Zhou, X.; Yang, L.; Cao, B. A Comprehensive Study on the Impact of Heating Position on Thermal Runaway of Prismatic Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2022**, *520*, 230919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230919>.
- (10) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (11) Harper, G.; Sommerville, R.; Kendrick, E.; Driscoll, L.; Slater, P.; Stolkin, R.; Walton, A.; Christensen, P.; Heidrich, O.; Lambert, S.; Abbott, A.; Ryder, K.; Gaines, L.; Anderson, P. Recycling Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles. *Nature* **2019**, *575* (7781), 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- (12) Wikipédia. Alessandro Volta — Wikipédia, l'encyclopédie Libre, 2024. http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Alessandro_Volta&oldid=213054881.
- (13) Fetcenko, M. A.; Ovshinsky, S. R.; Reichman, B.; Young, K.; Fierro, C.; Koch, J.; Zallen, A.; Mays, W.; Ouchi, T. Recent Advances in NiMH Battery Technology. *J. Power Sources* **2007**, *165* (2), 544–551. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.036>.
- (14) *The Nobel Prize in Chemistry 2019*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>.
- (15) Harris, W. Electrochemical in Cyclic Ester. **1958**. <https://doi.org/10.2172/4305596>.
- (16) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.
- (17) Chagnes, A. Enjeux dans le recyclage des batteries lithium-ion. *Énerg. Durable Biocarburants* **2022**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-m2460>.
- (18) La Revue 3 E.I. n°69. July 2012.
- (19) Peled, E.; Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>.
- (20) Zhu, Y.; Shen, H.; Ji, H.; Hua, M.; Pan, X.; Bussemaker, M.; Liu, L. Application of 1-Butyl-3-Menthylimidazolium-Hexafluorophosphate as Flame Retardant in Electrolyte of Lithium Ion Battery. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2022**, 104837. <https://doi.org/10.1016/j.jlpi.2022.104837>.

- (21) Zhao, N.; Khokhar, W.; Bi, Z.; Shi, C.; Guo, X.; Fan, L.-Z.; Nan, C.-W. Solid Garnet Batteries. *Joule* **2019**, *3* (5), 1190–1199. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.019>.
- (22) Weng, W.; Sun, Q.; Zhang, Y.; He, S.; Wu, Q.; Deng, J.; Fang, X.; Guan, G.; Ren, J.; Peng, H. A Gum-Like Lithium-Ion Battery Based on a Novel Arched Structure. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (8), 1363–1369. <https://doi.org/10.1002/adma.201405127>.
- (23) Kelly, J. C.; Gupta, R.; Roberts, M. E. Responsive Electrolytes That Inhibit Electrochemical Energy Conversion at Elevated Temperatures. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 4026–4034. <https://doi.org/10.1039/C4TA06482H>.
- (24) Zhou, B.; He, D.; Hu, J.; Ye, Y. S.; Peng, H.; Zhou, X.; Xie, X.; Xue, Z. Flexible, Self-Healing and Highly Stretchable Polymer Electrolyte via Quadruple Hydrogen Bonding for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *4* (1). <https://doi.org/10.1039/C5TA06869J>.
- (25) Didier, B. *Batteries Li-ion : du présent au futur / [coordonné par] Didier Bloch, Thierry Priem, Sébastien Martinet et Christian Ngô*; InterSections; EDP Sciences: Les Ulis (Essonne), 2020.
- (26) Orendorff, C. J. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *The Electrochemical Society Interface • Summer 2012*. https://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum12/sum12_p061_065.pdf.
- (27) Zhu, X.; Jiang, X.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. A Highly Thermostable Ceramic-Grafted Microporous Polyethylene Separator for Safer Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (43), 24119–24126. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07230>.
- (28) Lingappan, N.; Lee, W.; Passerini, S.; Pecht, M. A Comprehensive Review of Separator Membranes in Lithium-Ion Batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2023**, *187*, 113726. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113726>.
- (29) Guerard, D.; Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **1975**, *13* (4), 337–345. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(75)90040-8).
- (30) Yazami, R.; Touzain, P. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87040-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2).
- (31) ŚWIATOWSKA, J.; GIAUME, D. Accumulateurs Au Lithium Fonctionnement, État de l'art et Perspectives. *Techniques de l'ingénieur Conversion de l'énergie électrique, 2024, base documentaire : TIP301WEB*. <https://doi.org/10.51257/a-v2-d3354>.
- (32) Johnson, K.; Pushparajan, J.; Anjana, P. M.; Gopinadh, S. V.; Anoopkumar, V.; Peddinti, V. R. L. P.; John, B.; Mercy, T. D. Synthesis, Characterisation and Electrochemical Evaluation of Lithium Titanate Anode for Lithium Ion Cells. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, *137*, 109188. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109188>.
- (33) Singh, M. R.; Xiang, C.; Lewis, N. S. Evaluation of Flow Schemes for Near-Neutral pH Electrolytes in Solar-Fuel Generators. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (3), 458–466. <https://doi.org/10.1039/C7SE00062F>.
- (34) Windisch-Kern, S.; Gerold, E.; Nigl, T.; Jandric, A.; Altendorfer, M.; Rutrecht, B.; Scherhauser, S.; Raupenstrauch, H.; Pomberger, R.; Antrekowitsch, H.; Part, F. Recycling Chains for Lithium-Ion Batteries: A Critical Examination of Current Challenges, Opportunities and Process Dependencies. *Waste Manag.* **2022**, *138*, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.038>.
- (35) Julien, C.; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2014**, *2* (1), 132–154. <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>.
- (36) Ouyang, C. Y.; Shi, S. Q.; Lei, M. S. Jahn–Teller Distortion and Electronic Structure of LiMn₂O₄. *J. Alloys Compd.* **2009**, *474* (1–2), 370–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.123>.
- (37) Gong, J.; Wang, Q.; Sun, J. Thermal Analysis of Nickel Cobalt Lithium Manganese with Varying Nickel Content Used for Lithium Ion Batteries. *Thermochim. Acta* **2017**, *655*, 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.022>.
- (38) Chen, C. H.; Liu, J.; Stoll, M. E.; Henriksen, G.; Vissers, D. R.; Amine, K. Aluminum-Doped Lithium Nickel Cobalt Oxide Electrodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2004**, *128* (2), 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.009>.

- (39) El Moutchou, S.; Aziam, H.; Mansori, M.; Saadoune, I. Thermal Stability of Lithium-Ion Batteries: Case Study of NMC811 and LFP Cathode Materials. *Mater. Today Proc.* **2022**, *51*, A1–A7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.324>.
- (40) *Fédération des professionnels de la micro-mobilité - études et prospectives*. <https://fpmm.fr/nos-activites/etudes-prospectives/> (accessed 2024-08-21).
- (41) Scherer, A.-L. *European mobility atlas*; Heinrich Böll Institut, 2021. https://eu.boell.org/sites/default/files/2021-02/EUMobilityatlas2021_FINAL_WEB.pdf?dimension1=euma2021 (accessed 2024-08-21).
- (42) *Regulation (EU) 2023/851 of the European Parliament and of the Council*; 2023. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/851>.
- (43) European Commission: Directorate-General for Internal Market, I., Entrepreneurship and SMEs; Grohol, M.; Veeh, C. *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report*; Publications Office of the European Union, 2023. <https://doi.org/10.2873/725585>.
- (44) Chen, Q.; Lai, X.; Chen, J.; Yao, Y.; Guo, Y.; Zhai, M.; Han, X.; Lu, L.; Zheng, Y. Comparative Environmental Impacts of Different Hydrometallurgical Recycling and Remanufacturing Technologies of Lithium-Ion Batteries Considering Multi-Recycling-Approach and Temporal-Geographical Scenarios in China. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *324*, 124642. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124642>.
- (45) SHQAIRAT, A.; CHAGNES, A.; LIARTE, S.; MARANGE, P. Réglementation Européenne Sur Les Batteries de Véhicules Électriques Vers Une Promotion de l'économie Circulaire. *Techniques de l'ingénieur Ressources énergétiques et stockage*, 2024, base documentaire : TIP202WEB. <https://doi.org/10.51257/a-v1-bat1001>.
- (46) Shqairat, A.; Liarte, S.; Marange, P.; Nuur, C.; Chagnes, A. Implications of European Union Regulation on the Circular Economy and Stakeholder Strategies in the Electric Vehicle Lithium-Ion Battery Sector. *Manag. Environ. Qual. Int. J.* **2025**, *36* (1), 155–182. <https://doi.org/10.1108/MEQ-04-2024-0163>.
- (47) Cheret, D. (54) BATTERY RECYCLING. 7.169.206 B2.
- (48) SONOC, A.; JESWIET, J.; GHAHRE-MAN, A. Hydrometallurgical Recycling of Lithium-Ion Battery Electrodes. WO2021226719A1.
- (49) Qi, Y.; Meng, F.; Yi, X.; Shu, J.; Chen, M.; Sun, Z.; Sun, S.; Xiu, F.-R. A Novel and Efficient Ammonia Leaching Method for Recycling Waste Lithium Ion Batteries. *J. Clean. Prod.* **2020**, *251*, 119665. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119665>.
- (50) Pinna, E. G.; Toro, N.; Gallegos, S.; Rodriguez, M. H. A Novel Recycling Route for Spent Li-Ion Batteries. *Materials* **2021**, *15* (1), 44. <https://doi.org/10.3390/ma15010044>.
- (51) Zhang, T.; He, Y.; Wang, F.; Ge, L.; Zhu, X.; Li, H. Chemical and Process Mineralogical Characterizations of Spent Lithium-Ion Batteries: An Approach by Multi-Analytical Techniques. *Waste Manag.* **2014**, *34* (6), 1051–1058. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>.
- (52) Gaines, L. Life-Cycle Analysis for Lithium-Ion Battery Production and Recycling. 18.
- (53) Sun, L.; Qiu, K. Vacuum Pyrolysis and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *194*, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>.
- (54) Marinos, D.; Mishra, B. An Approach to Processing of Lithium-Ion Batteries for the Zero-Waste Recovery of Materials. *J. Sustain. Metall.* **2015**, *1* (4), 263–274. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0024-6>.
- (55) Li, J.; Wang, G.; Xu, Z. Generation and Detection of Metal Ions and Volatile Organic Compounds (VOCs) Emissions from the Pretreatment Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries. *Waste Manag.* **2016**, *52*, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.011>.
- (56) Xiao, J.; Guo, J.; Zhan, L.; Xu, Z. A Cleaner Approach to the Discharge Process of Spent Lithium Ion Batteries in Different Solutions. *J. Clean. Prod.* **2020**, *255*, 120064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120064>.

- (57) Dorella, G.; Mansur, M. B. A Study of the Separation of Cobalt from Spent Li-Ion Battery Residues. *J. Power Sources* **2007**, *170* (1), 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>.
- (58) Meng, K.; Xu, G.; Peng, X.; Youcef-Toumi, K.; Li, J. Intelligent Disassembly of Electric-Vehicle Batteries: A Forward-Looking Overview. *Resour. Conserv. Recycl.* **2022**, *182*, 106207. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106207>.
- (59) Li, L.; Zheng, P.; Yang, T.; Sturges, R.; Ellis, M. W.; Li, Z. Disassembly Automation for Recycling End-of-Life Lithium-Ion Pouch Cells. *JOM* **2019**, *71* (12), 4457–4464. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03778-0>.
- (60) Blankemeyer, S.; Wiens, D.; Wiese, T.; Raatz, A.; Kara, S. Investigation of the Potential for an Automated Disassembly Process of BEV Batteries. *Procedia CIRP* **2021**, *98*, 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.151>.
- (61) Widijatmoko, S. D.; Gu, F.; Wang, Z.; Hall, P. Selective Liberation in Dry Milled Spent Lithium-Ion Batteries. *Sustain. Mater. Technol.* **2020**, *23*, e00134. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00134>.
- (62) Krebs, A. (75) Inventors: Thomas Zenger, Niederstocken (CH): **2010**, 11.
- (63) Foudraz, J.-C. (75) Inventors: Farouk Tedjar, Grenoble (FR): 13.
- (64) McLaughlin, W.; Adams, S.; Park, V. 54) LI RECLAMATION PROCESS. 4.
- (65) Zhong, X.; Liu, W.; Han, J.; Jiao, F.; Qin, W.; Liu, T. Pretreatment for the Recovery of Spent Lithium Ion Batteries: Theoretical and Practical Aspects. *J. Clean. Prod.* **2020**, *263*, 121439. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121439>.
- (66) Gratz, E.; Sa, Q.; Apelian, D.; Wang, Y. A Closed Loop Process for Recycling Spent Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.126>.
- (67) Granata, G.; Moscardini, E.; Pagnanelli, F.; Trabucco, F.; Toro, L. Product Recovery from Li-Ion Battery Wastes Coming from an Industrial Pre-Treatment Plant: Lab Scale Tests and Process Simulations. *J. Power Sources* **2012**, *206*, 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.115>.
- (68) Liu, F.; Peng, C.; Porvali, A.; Wang, Z.; Wilson, B. P.; Lundström, M. Synergistic Recovery of Valuable Metals from Spent Nickel–Metal Hydride Batteries and Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (19), 16103–16111. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02863>.
- (69) da Costa, A. J.; Matos, J. F.; Bernardes, A. M.; Müller, I. L. Beneficiation of Cobalt, Copper and Aluminum from Wasted Lithium-Ion Batteries by Mechanical Processing. *Int. J. Miner. Process.* **2015**, *145*, 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.015>.
- (70) Kepler, K.; Tsang, F.; Vermeulen, R.; Hailey, P. PROCESS FOR RECYCLINGELECTRODE MATERIALS FROM LITHIUM6ION BATTERIES. : US 2016/0072162 A1.
- (71) Hu, Z.; Liu, J.; Gan, T.; Lu, D.; Wang, Y.; Zheng, X. High-Intensity Magnetic Separation for Recovery of LiFePO₄ and Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *297*, 121486. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121486>.
- (72) Huang, Z.; Lin, M.; Qiu, R.; Zhu, J.; Ruan, J.; Qiu, R. A Novel Technology of Recovering Magnetic Micro Particles from Spent Lithium-Ion Batteries by Ultrasonic Dispersion and Waterflow-Magnetic Separation. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *164*, 105172. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105172>.
- (73) Li, J.; Wang, G.; Xu, Z. Environmentally-Friendly Oxygen-Free Roasting/Wet Magnetic Separation Technology for in Situ Recycling Cobalt, Lithium Carbonate and Graphite from Spent LiCoO₂ /Graphite Lithium Batteries. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *302*, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.050>.
- (74) Wills, B. A.; Finch, J. A. Chapter 13 - Magnetic and Electrical Separation. In *Wills' Mineral Processing Technology (Eighth Edition)*; Wills, B. A., Finch, J. A., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, 2016; pp 381–407. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097053-0.00013-3>.

- (75) Diekmann, J.; Hanisch, C.; Froböse, L.; Schällicke, G.; Loellhoeffel, T.; Fölster, A.-S.; Kwade, A. Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (1), A6184–A6191. <https://doi.org/10.1149/2.0271701jes>.
- (76) Shuguang Zhu; Wenzhi He; Guangming Li; Xu Zhou; Juwen Huang; Xiaojun Zhang. Recovering Copper from Spent Lithium Ion Battery by a Mechanical Separation Process. In *2011 International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*; IEEE: Shanghai, China, 2011; pp 1008–1012. <https://doi.org/10.1109/ICMREE.2011.5930972>.
- (77) Bertuol, D. A.; Toniasso, C.; Jiménez, B. M.; Meili, L.; Dotto, G. L.; Tanabe, E. H.; Aguiar, M. L. Application of Spouted Bed Elutriation in the Recycling of Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *275*, 627–632. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.036>.
- (78) Zhan, R.; Pan, L. A Cycling-Insensitive Recycling Method for Producing Lithium Transition Metal Oxide from Li-Ion Batteries Using Centrifugal Gravity Separation. *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, *32*, e00399. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00399>.
- (79) Salces, A. M.; Bremerstein, I.; Rudolph, M.; Vanderbruggen, A. Joint Recovery of Graphite and Lithium Metal Oxides from Spent Lithium-Ion Batteries Using Froth Flotation and Investigation on Process Water Re-Use. *Miner. Eng.* **2022**, *184*, 107670. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107670>.
- (80) Li, X. Direct Regeneration of Recycled Cathode Material Mixture from Scrapped LiFePO₄ Batteries. *J. Power Sources* **2017**, *7*.
- (81) Zheng, R.; Zhao, L.; Wang, W.; Liu, Y.; Ma, Q.; Mu, D.; Dai, C. Optimized Li and Fe Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries via Solution-Precipitation Method. *RSC Adv.* **2016**, *26*.
- (82) Zhang, X.; Xue, Q.; Li, L.; Fan, E.; Wu, F.; Chen, R. Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries. *27*.
- (83) Lee, C. K.; Rhee, K.-I. Preparation of LiCoO₂ from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2002**, *109* (1), 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X).
- (84) Lu, M.; Zhang, H.; Wang, B.; Zheng, X.; Dai, C. The Re-Synthesis of LiCoO₂ from Spent Lithium Ion Batteries Separated by Vacuum-Assisted Heat-Treating Method. *Int J Electrochem Sci* **2013**, *8*, 10.
- (85) Qiu, L.; Shao, Z.; Wang, D.; Wang, F.; Wang, W.; Wang, J. Novel Polymer Li-Ion Binder Carboxymethyl Cellulose Derivative Enhanced Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 532–538. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.034>.
- (86) Pan, X.; Jiang, L.; Gao, X.; Han, Y.; Gao, T. Review on the Recovery and Reutilization of Anode Materials and Electrolytes from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Environ. Manage.* **2025**, *380*, 125025. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125025>.
- (87) Vanderbruggen, A.; Sygusch, J.; Rudolph, M.; Serna-Guerrero, R. A Contribution to Understanding the Flotation Behavior of Lithium Metal Oxides and Spheroidized Graphite for Lithium-Ion Battery Recycling. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *626*, 127111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127111>.
- (88) Gao, Y.; Zhang, J.; Jin, H.; Liang, G.; Ma, L.; Chen, Y.; Wang, C. Regenerating Spent Graphite from Scrapped Lithium-Ion Battery by High-Temperature Treatment. *Carbon* **2022**, *189*, 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.053>.
- (89) Yang, Y.; Song, S.; Lei, S.; Sun, W.; Hou, H.; Jiang, F.; Ji, X.; Zhao, W.; Hu, Y. A Process for Combination of Recycling Lithium and Regenerating Graphite from Spent Lithium-Ion Battery. *Waste Manag.* **2019**, *85*, 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.008>.
- (90) Markey, B.; Zhang, M.; Robb, I.; Xu, P.; Gao, H.; Zhang, D.; Holoubek, J.; Xia, D.; Zhao, Y.; Guo, J.; Cai, M.; Meng, Y. S.; Chen, Z. Effective Upcycling of Graphite Anode: Healing and Doping Enabled Direct Regeneration. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (16), 160511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abcc2f>.
- (91) Yang, X.; Zhen, H.; Liu, H.; Chen, C.; Zhong, Y.; Yang, X.; Wang, X.; Yang, L. Environmental-Friendly and Effectively Regenerate Anode Material of Spent Lithium-Ion Batteries into High-

- Performance P-Doped Graphite. *Waste Manag.* **2023**, *161*, 52–60.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.02.032>.
- (92) Achee, T. C.; Sun, W.; Hope, J. T.; Quitzau, S. G.; Sweeney, C. B.; Shah, S. A.; Habib, T.; Green, M. J. High-Yield Scalable Graphene Nanosheet Production from Compressed Graphite Using Electrochemical Exfoliation. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 14525. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32741-3>.
- (93) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490* (7419), 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- (94) Jacobberger, R. M.; Machhi, R.; Wroblewski, J.; Taylor, B.; Gillian-Daniel, A. L.; Arnold, M. S. Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (11), 1903–1907. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00126>.
- (95) Lee, X. J.; Hiew, B. Y. Z.; Lai, K. C.; Lee, L. Y.; Gan, S.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Rigby, S. Review on Graphene and Its Derivatives: Synthesis Methods and Potential Industrial Implementation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *98*, 163–180.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
- (96) Roy, I.; Sarkar, G.; Mondal, S.; Rana, D.; Bhattacharyya, A.; Saha, N. R.; Adhikari, A.; Khastgir, D.; Chattopadhyay, S.; Chattopadhyay, D. Synthesis and Characterization of Graphene from Waste Dry Cell Battery for Electronic Applications. *RSC Adv* **2016**, *6* (13), 10557–10564.
<https://doi.org/10.1039/C5RA21112C>.
- (97) Jiang, F.; Chen, Y.; Ju, S.; Zhu, Q.; Zhang, L.; Peng, J.; Wang, X.; Miller, J. D. Ultrasound-Assisted Leaching of Cobalt and Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.019>.
- (98) Li, H.; Xing, S.; Liu, Y.; Li, F.; Guo, H.; Kuang, G. Recovery of Lithium, Iron and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. 18.
- (99) Chen, L.; Tang, X.; Zhang, Y.; Li, L.; Zeng, Z.; Zhang, Y. Process for the Recovery of Cobalt Oxalate from Spent Lithium-Ion Batteries. *Hydrometallurgy* **2011**, *108* (1–2), 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>.
- (100) Nadimi, H.; Jalalian Karazmoudeh, N. Leaching of Co, Mn and Ni Using H₂O₂ in Sulfuric Acid Medium from Mobile Phone LIBs. *J. Inst. Eng. India Ser. D* **2020**, *101* (1), 111–116.
<https://doi.org/10.1007/s40033-020-00221-6>.
- (101) Meshram, P.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R. Hydrometallurgical Processing of Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) in the Presence of a Reducing Agent with Emphasis on Kinetics of Leaching. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>.
- (102) Billy, E.; Joulié, M.; Laucournet, R.; Boulineau, A.; De Vito, E.; Meyer, D. Dissolution Mechanisms of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ Positive Electrode Material from Lithium-Ion Batteries in Acid Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (19), 16424–16435.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b01352>.
- (103) Chen, W.-S.; Ho, H.-J. Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. *Metals* **2018**, *8* (5), 321.
<https://doi.org/10.3390/met8050321>.
- (104) Li, H.; Ye, H.; Sun, M.; Chen, W. Process for Recycle of Spent Lithium Iron Phosphate Battery via a Selective Leaching-Precipitation Method. *J. Cent. South Univ.* **2020**, *27* (11), 3239–3248.
<https://doi.org/10.1007/s11771-020-4543-3>.
- (105) Tang, H.; Dai, X.; Li, Q.; Qiao, Y.; Tan, F. Selective Leaching of LiFePO₄ by H₂SO₄ in the Presence of NaClO₃. *Rev. Chim.* **2020**, *71* (7), 248–254. <https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8242>.
- (106) Zou, Y. Leaching of NMC Industrial Black Mass in the Presence of LFP. *Sci. Rep.* **2024**.
- (107) Wang, H.; Li, Z.; Meng, Q.; Duan, J.; Xu, M.; Lin, Y.; Zhang, Y. Ammonia Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium Ion Batteries in NH₃-(NH₄)₂SO₄-Na₂SO₃ System. *Hydrometallurgy* **2022**, *208*, 105809. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105809>.
- (108) Song, D.; Wang, T.; Liu, Z.; Zhao, S.; Quan, J.; Li, G.; Zhu, H.; Huang, J.; He, W. Characteristic Comparison of Leaching Valuable Metals from Spent Power Li-Ion Batteries for Vehicles Using

- the Inorganic and Organic Acid System. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10* (1), 107102. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107102>.
- (109) Fan, E.; Yang, J.; Huang, Y.; Lin, J.; Arshad, F.; Wu, F.; Li, L.; Chen, R. Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by a Malonic Acid-Based Leaching System. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (9), 8532–8542. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01166>.
- (110) Gao, W.; Zhang, X.; Zheng, X.; Lin, X.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (3), 1662–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03320>.
- (111) Nayaka, G. P.; Pai, K. V.; Manjanna, J.; Keny, S. J. Use of Mild Organic Acid Reagents to Recover the Co and Li from Spent Li-Ion Batteries. *Waste Manag.* **2016**, *51*, 234–238. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.008>.
- (112) Debacq, M. Extraction Liquide/Liquide : Cours et TD, 2023. <https://hal.science/hal-04252297>.
- (113) Eggert, A.; Sibirtsev, S.; Menne, D.; Jupke, A. Liquid–Liquid Centrifugal Separation — New Equipment for Optical (Photographic) Evaluation at Laboratory Scale. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *127*, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.005>.
- (114) Nelson, M. C.; Vancas, M. F. Pulsed Column Application in Copper Solvent Extraction. Ed. S.K. Young, D.B. Dreisinger, R.P. Hackl, and D.G. Dixon. Phoenix, Arizona, USA October 10, 1999, pp 319–327.
- (115) Pitzer, K. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*; 1991.
- (116) Koukari, P.; Sippola, H.; Sundquist, A. Multicomponent Equilibrium Calculations in Process Design: Study of Some Acid Digester Reactors. In *Hydrometallurgy '94*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1994; pp 139–157. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_8.
- (117) Bromley, L. A. Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. *Aiche J.* **1973**, *19*, 313–320.
- (118) Meissner, H. P.; Kusik, C. L. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions. *AIChE J.* **1972**, *18* (2), 294–298. <https://doi.org/10.1002/aic.690180208>.
- (119) Shallcross, D. C.; Paimin, R. *Value Adding through Solvent Extraction Volume 1 Proceedings of ISEC'96*; The University of Melbourne: Australia, 1996.
- (120) Condamines, N.; Musikas, C.; Turq, P. The Extraction of N,N-Dialkylamides III. A Thermodynamical Approach of the Multicomponent Extraction Organic Media by a Statistical Mechanic Theory. *Solvent Extr. Ion Exch. U. S.* **1993**, *11*:2. <https://doi.org/10.1080/07366299308918152>.
- (121) Osseo-Asare, K. Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction: The Tri-n-Butyl Phosphatediluent-Water-Electrolyte System. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37* (1), 123–173. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80041-H](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80041-H).
- (122) Mincher, B. J.; Modolo, G.; Mezyk, S. P. Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: 1. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27* (1), 1–25. <https://doi.org/10.1080/07366290802544767>.
- (123) Cote, G.; Jakubiak, A. Modelling of Extraction Equilibrium for Zinc(II) Extraction by a Bibenzimidazole Type Reagent (ACORGA ZNX 50) from Chloride Solutions. *Hydrometallurgy* **1996**, *43* (1), 277–286. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00114-V](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00114-V).
- (124) COTE, G.; JAKUBIAK, A.; BAUER, D.; SZYMANOWSKI, J.; MOKILI, B.; POITRENAUD, C. MODELLING OF EXTRACTION EQUILIBRIUM FOR COPPER(II) EXTRACTION BY PYRIDINECARBOXYLIC ACID ESTERS FROM CONCENTRATED CHLORIDE SOLUTIONS AT CONSTANT WATER ACTIVITY AND CONSTANT TOTAL CONCENTRATION OF IONIC OR MOLECULAR SPECIES DISSOLVED IN THE AQUEOUS SOLUTION. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1994**, *12* (1), 99–120. <https://doi.org/10.1080/07366299408918202>.
- (125) Essay, P.; Foxworth, C.; Strauss, C.; Torres, A.; Corby Anderson. Hydrometallurgical Recovery of Materials from Lithium-Ion Batteries. Kroll Institute For Extractive Metallurgy - Colorado School of Mines 2012. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4854.8729>.

- (126) Akiba, K.; Freiser, H. The Role of the Solvent in Equilibrium and Kinetic Aspects of Metal Chelate Extractions. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *136*, 329–337. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95393-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95393-0).
- (127) Panja, S.; Mohapatra, P. K.; Tripathi, S. C.; Gandhi, P. M.; Janardan, P. Role of Organic Diluents on Am(III) Extraction and Transport Behaviour Using N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide as the Extractant. *J. Membr. Sci.* **2012**, *403–404*, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.022>.
- (128) Ghebghoub, F.; Barkat, D. The Effect of Diluents on Extraction of Copper(II) with Di(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid. *J. Coord. Chem.* **2009**, *62* (9), 1449–1456. <https://doi.org/10.1080/00958970802588265>.
- (129) Cote, G. Extraction liquide-liquide - Définition du procédé – Réactifs industriels. *Opérations Unit. Génie Réaction Chim.* **2016**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-j2762>.
- (130) Lu, Z. Multi-Scale Approach for Understanding and Optimization of Uranium Extraction from Sulfuric Media by Nitrogenous Amphiphiles. PhD Thesis, 2020. <http://www.theses.fr/2020ENCM0010>.
- (131) El-Nadi, Y. A. Influence of Alcohols on the Extraction of Cerium(IV) by Aliquat-336 in Kerosene. *Int. J. Miner. Process.* **2007**, *82* (1), 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.11.002>.
- (132) Connor, J. A.; Tindale, N.; Dalton, R. F. Mechanistic Studies of Extraction of Copper (II) from Aqueous Acid by 5-Nonyl-2-Hydroxybenzaldoximes in Organic Solvents. The Effects of Mixed Solvents and Modifiers. *Hydrometallurgy* **1991**, *26* (3), 265–280. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90004-6).
- (133) Deepika, P.; Sabharwal, K. N.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. Studies on the Use of N,N,N',N'-Tetra(2-Ethylhexyl) Diglycolamide (TEHDGA) for Actinide Partitioning. I: Investigation on Third-Phase Formation and Extraction Behavior. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28* (2), 184–201. <https://doi.org/10.1080/07366290903565885>.
- (134) Veceli, N.; Ottink, T.; Stopic, S.; Dertmann, C.; Swiontek, T.; Vonderstein, C.; Sojka, R.; Reinhardt, N.; Ekberg, C.; Friedrich, B.; Petranikova, M. Solvent Extraction of Cobalt from Spent Lithium-Ion Batteries: Dynamic Optimization of the Number of Extraction Stages Using Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *307*, 122793. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122793>.
- (135) Li, H.; Xing, S.; Liu, Y.; Li, F.; Guo, H.; Kuang, G. Recovery of Lithium, Iron and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. **2017**, *18*.
- (136) Jin, H.; Zhang, J.; Yang, C.; Ma, L.; Chen, Y.; Wang, C. Selective Recovery of Lithium from Spent LiFePO₄ Battery via a Self-Catalytic Air Oxidation Method. *Chem. Eng. J.* **2023**, *460*, 141805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141805>.
- (137) Tao, S.; Li, J.; Wang, L.; Hu, L.; Zhou, H. A Method for Recovering Li₃PO₄ from Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Material through High-Temperature Activation. *Ionics* **2019**, *25* (12), 5643–5653. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03070-w>.
- (138) Zhang, Z.; Tang, J.; Su, M.; Xu, J.; Shih, K. Design and Optimization of an Economically Viable and Highly Efficient Strategy for Li Recycling from Spent LiFePO₄ Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11* (45), 16124–16132. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03797>.
- (139) Li, C.; Dai, G.; Liu, R.; Wang, C.; Wang, S.; Ju, Y.; Jiang, H.; Jiao, S.; Duan, C. Separation and Recovery of Nickel Cobalt Manganese Lithium from Waste Ternary Lithium-Ion Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *306*, 122559. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122559>.
- (140) Yang, Y.; Lei, S.; Song, S.; Sun, W.; Wang, L. Stepwise Recycling of Valuable Metals from Ni-Rich Cathode Material of Spent Lithium-Ion Batteries. *Waste Manag.* **2020**, *102*, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.044>.
- (141) Peris Sastre, J. P.; Saleem, U.; Prasetyo, E.; Bandyopadhyay, S. Resynthesis of Cathode Active Material from Heterogenous Leachate Composition Produced by Electric Vehicle (EV) Battery Recycling Stream. *J. Clean. Prod.* **2023**, *429*, 139343. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139343>.

- (142) Locati, A.; Mikulić, M.; Rouquette, L. M. J.; Ebin, B.; Petranikova, M. Production of High Purity MnSO₄·H₂O from Real NMC111 Lithium-Ion Batteries Leachate Using Solvent Extraction and Evaporative Crystallization. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1–22. <https://doi.org/10.1080/07366299.2024.2435272>.
- (143) Rodrigues, I. R.; Deferm, C.; Binnemans, K.; Riaño, S. Separation of Cobalt and Nickel via Solvent Extraction with Cyanex-272: Batch Experiments and Comparison of Mixer-Settlers and an Agitated Column as Contactors for Continuous Counter-Current Extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *296*, 121326. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121326>.
- (144) Bourget, C.; Jakovljevic, B.; Nucciarone, D. CYANEX® 301 Binary Extractant Systems in Cobalt/Nickel Recovery from Acidic Sulphate Solutions. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (3–4), 203–218. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.12.005>.
- (145) Nayl, A. A.; Hamed, M. M.; Rizk, S. E. Selective Extraction and Separation of Metal Values from Leach Liquor of Mixed Spent Li-Ion Batteries. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *55*, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>.
- (146) Chen, X.; Xu, B.; Zhou, T.; Liu, D.; Hu, H.; Fan, S. Separation and Recovery of Metal Values from Leaching Liquor of Mixed-Type of Spent Lithium-Ion Batteries. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *144*, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.006>.
- (147) Vanderbruggen, A.; Hayagan, N.; Bachmann, K.; Ferreira, A.; Werner, D.; Horn, D.; Peuker, U.; Serna-Guerrero, R.; Rudolph, M. Lithium-Ion Battery Recycling—Influence of Recycling Processes on Component Liberation and Flotation Separation Efficiency. *ACS EST Eng.* **2022**, *2* (11), 2130–2141. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00177>.
- (148) Azimi, G.; Chan, K. H. A Review of Contemporary and Emerging Recycling Methods for Lithium-Ion Batteries with a Focus on NMC Cathodes. *Resour. Conserv. Recycl.* **2024**, *209*, 107825. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107825>.
- (149) Virolainen, S.; Wesselborg, T.; Kaukinen, A.; Sainio, T. Removal of Iron, Aluminium, Manganese and Copper from Leach Solutions of Lithium-Ion Battery Waste Using Ion Exchange. *Hydrometallurgy* **2021**, *202*, 105602. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105602>.
- (150) Zhang, T.; He, Y.; Ge, L.; Fu, R.; Zhang, X.; Huang, Y. Characteristics of Wet and Dry Crushing Methods in the Recycling Process of Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 766–771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.009>.
- (151) Fan, X.; Song, C.; Lu, X.; Shi, Y.; Yang, S.; Zheng, F.; Huang, Y.; Liu, K.; Wang, H.; Li, Q. Separation and Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries via Concentrated Sulfuric Acid Leaching and Regeneration of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. *J. Alloys Compd.* **2021**, *863*, 158775. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158775>.
- (152) Yang; Meng. Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries: A Sustainable Process. *Green Chem.* **2016**, *18* (7), 1839–1854. <https://doi.org/10.1039/C5GC03061G>.
- (153) Nadimi, H.; Jalalian Karazmoudeh, N. Leaching of Co, Mn and Ni Using H₂O₂ in Sulfuric Acid Medium from Mobile Phone LIBs. *J. Inst. Eng. India Ser. D* **2020**, *101* (1), 111–116. <https://doi.org/10.1007/s40033-020-00221-6>.
- (154) Jiang, F.; Chen, Y.; Ju, S.; Zhu, Q.; Zhang, L.; Peng, J.; Wang, X.; Miller, J. D. Ultrasound-Assisted Leaching of Cobalt and Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.019>.
- (155) Cox, D. R.; Reid, N. *The Theory of the Design of Experiments*; ISSN; CRC Press, 2000.
- (156) Narukulla, S.; Bogadi, S.; Tallapaneni, V.; Sanapalli, B. K. R.; Sanju, S.; Khan, A. A.; Malik, A.; Barai, H. R.; Mondal, T. K.; Karri, V. V. S. R.; Alexiou, A.; Pindiprolu, S. K. S. S.; Kuppusamy, G.; Subramaniyan, V.; Rabiul Islam, Md.; Papadakis, M. Comparative Study between the Full Factorial, Box–Behnken, and Central Composite Designs in the Optimization of Metronidazole Immediate Release Tablet. *Microchem. J.* **2024**, *207*, 111875. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111875>.

- (157) Meshram, P.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R. Hydrometallurgical Processing of Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) in the Presence of a Reducing Agent with Emphasis on Kinetics of Leaching. *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>.
- (158) Karazhiyan, H.; Razavi, S. M. A.; Phillips, G. O. Extraction Optimization of a Hydrocolloid Extract from Cress Seed (*Lepidium Sativum*) Using Response Surface Methodology. *Food Hydrocoll.* **2011**, *25* (5), 915–920. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.08.022>.
- (159) Zou, Y.; Chernyaev, A.; Seisko, S.; Sainio, J.; Lundström, M. Removal of Iron and Aluminum from Hydrometallurgical NMC-LFP Recycling Process through Precipitation. *Miner. Eng.* **2024**, *218*, 109037. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109037>.
- (160) Peng, F.; Mu, D.; Li, R.; Liu, Y.; Ji, Y.; Dai, C.; Ding, F. Impurity Removal with Highly Selective and Efficient Methods and the Recycling of Transition Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv* **2019**, *9* (38), 21922–21930. <https://doi.org/10.1039/C9RA02331C>.
- (161) Wang, H.; Friedrich, B. Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries. *J. Sustain. Metall.* **2015**, *1* (2), 168–178. <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0016-6>.
- (162) Djoudi, N.; Le Page Mostefa, M.; Muhr, H. Precipitation of Cobalt Salts for Recovery in Leachates. *Chem. Eng. Technol.* **2019**, *42* (7), 1492–1499. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800696>.
- (163) Vieceli, N.; Reinhardt, N.; Ekberg, C.; Petranikova, M. Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA. *Metals* **2020**, *11* (1), 54. <https://doi.org/10.3390/met11010054>.
- (164) Wilson, A. M.; Bailey, P. J.; Tasker, P. A.; Turkington, J. R.; Grant, R. A.; Love, J. B. Solvent Extraction: The Coordination Chemistry behind Extractive Metallurgy. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (1), 123–134. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>.
- (165) Asadrokht, M.; Zakeri, A. Chemo-Physical Concentration of a Low-Grade Nickel Laterite Ore. *Miner. Eng.* **2022**, *178*, 107398. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107398>.
- (166) Parsons, R. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1967**, *13* (4), 471. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(67\)80059-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(67)80059-7).
- (167) Azimi, G. Evaluating the Potential of Scaling Due to Calcium Compounds in Hydrometallurgical Processes; 2010.
- (168) Seidell, A. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds : A Compilation of Quantitative Solubility Data from the Periodical Literature; 2015.
- (169) Baes, C. F. Jr. A Spectrophotometric Investigation of Uranyl Phosphate Complex Formation in Perchloric Acid Solution. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60* (7), 878–883. <https://doi.org/10.1021/j150541a011>.
- (170) Mangold, L.; Halleux, H.; Leclerc, S.; Moncomble, A.; Cote, G.; Chagnes, A. New Insights for Titanium(IV) Speciation in Acidic Media Based on UV-Visible and ³¹P NMR Spectroscopies and Molecular Modeling. *RSC Adv.* **2021**, *11* (43), 27059–27073. <https://doi.org/10.1039/D1RA04284J>.
- (171) Wollmann, G.; Voigt, W. Solid–Liquid Phase Equilibria in the System K₂SO₄–MnSO₄–H₂O at 298K and 313K. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *291* (1), 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.008>.
- (172) Boonchom, B.; Danvirutai, C.; Maensiri, S. Soft Solution Synthesis, Non-Isothermal Decomposition Kinetics and Characterization of Manganese Dihydrogen Phosphate Dihydrate Mn(H₂PO₄)₂·2H₂O and Its Thermal Transformation Products. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *109* (2–3), 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.018>.
- (173) Jáky, M. Oxidations of Bifunctional Substrates with Soluble Manganese(IV) Phosphate. *Polyhedron* **1995**, *14* (20–21), 2857–2861. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00206-8](https://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00206-8).
- (174) Smith, R. M.; Martell, A. E. Critical Stability Constants, Enthalpies and Entropies for the Formation of Metal Complexes of Aminopolycarboxylic Acids and Carboxylic Acids. *Sci. Total Environ.* **1987**, *64* (1–2), 125–147. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90127-6).

- (175) Hem, J. D.; Roberson, C. E.; Lind, C. J. Thermodynamic Stability of CoOOH and Its Coprecipitation with Manganese. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49* (3), 801–810. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90173-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90173-5).
- (176) Sharma, H.; Bhardwaj, V. K.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D. O. A Benzimidazole-Based Co³⁺ Complex for Electrochemical and Spectroscopic Recognition of I⁻ and in Semi-Aqueous Media. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (45), 5967–5970. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.08.051>.
- (177) Badr, L.; Sultan, R. Profiles of Co (NH₃)₆²⁺ and Ni (NH₃)₆²⁺ Complexes in Two-Cation Liesegang Systems. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *453* (1–3), 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.008>.
- (178) Vielma, T. Thermodynamic Model for CoSO₄(Aq) and the Related Solid Hydrates in the Temperature Range from 270 to 374 K and at Atmospheric Pressure. *Calphad* **2021**, *72*, 102230. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102230>.
- (179) Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by CRC Press Inc. ; David Lide Editeur En Chef ; Frederikse H.P.R. Editeur Associé. *CRC handbook of chemistry and physics / ed. by CRC Press Inc. ; David Lide Editeur en chef ; Frederikse H.P.R. Editeur associé*, 1978.
- (180) Li, D.; Zeng, D.; Yin, X.; Gao, D. Phase Diagrams and Thermochemical Modeling of Salt Lake Brine Systems. III. Li₂SO₄+H₂O, Na₂SO₄+H₂O, K₂SO₄+H₂O, MgSO₄+H₂O and CaSO₄+H₂O Systems. *Calphad* **2018**, *60*, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.01.002>.
- (181) Song, Y.-J. Recovery of Lithium as Li₃PO₄ from Waste Water in a LIB Recycling Process. *Korean J Met Mater* **2018**, *56* (10), 755–762. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2018.56.10.755>.
- (182) Bullough, W.; Canning, T. A.; Strawbridge, M. I. The Solubility of Ferrous Sulphate in Aqueous Solutions of Sulphuric Acid. *J. Appl. Chem.* **2007**, *2* (12), 703–707. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010021207>.
- (183) Levlin, E.; Hultman, B. G. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge : Ideas for Further Studies to Improve Leaching; 2007.
- (184) Michaud, D. *CuSO₄ Copper Sulfate Crystallization*. 911 Metallurgist. <https://www.911metallurgist.com/cuso4-copper-sulfate-crystallization/> (accessed 2023-07-22).
- (185) Poggiale, A. Mémoire Sur La Solubilité Des Sels Dans l'eau. *Ann. Chim. Phys.* **1843**, *3* (8), 463.
- (186) Henry, J. L.; King, G. Brooks. The System Aluminum Sulfate--Sulfuric Acid--Water at 60°. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (4), 1142–1144. <https://doi.org/10.1021/ja01172a002>.
- (187) Lagno, F.; Demopoulos, G. P. The Stability of Hydrated Aluminium Phosphate, AlPO₄·1.5H₂O. *Environ. Technol.* **2006**, *27* (11), 1217–1224. <https://doi.org/10.1080/09593332708618735>.
- (188) Chernyaev, A.; Partinen, J.; Lundström, M. The Effect of Cu, Al and Fe Impurities on Leaching Efficiency of Two Lithium-Ion Battery Waste Fractions. In *Ni-Co 2021: The 5th International Symposium on Nickel and Cobalt*; Anderson, C., Goodall, G., Gostu, S., Gregurek, D., Lundström, M., Meskers, C., Nicol, S., Peuraniemi, E., Tesfaye, F., Tripathy, P. K., Wang, S., Zhang, Y., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 133–139.
- (189) Zhang, T.; Lu, Y.; Luo, G. Effects of Temperature and Phosphoric Acid Addition on the Solubility of Iron Phosphate Dihydrate in Aqueous Solutions. *Chin. J. Chem. Eng.* **2017**, *25* (2), 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.06.009>.
- (190) Roncal-Herrero, T.; Rodríguez-Blanco, J. D.; Benning, L. G.; Oelkers, E. H. Precipitation of Iron and Aluminum Phosphates Directly from Aqueous Solution as a Function of Temperature from 50 to 200 °C. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (12), 5197–5205. <https://doi.org/10.1021/cg900654m>.
- (191) MENG, X.; HAN, K. N. The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals—A Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **1996**, *16* (1), 23–61. <https://doi.org/10.1080/08827509608914128>.
- (192) Chen, Y.; Liu, N.; Hu, F.; Ye, L.; Xi, Y.; Yang, S. Thermal Treatment and Ammoniacal Leaching for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *Waste Manag.* **2018**, *75*, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.024>.

- (193) Wang, H.; Huang, K.; Zhang, Y.; Chen, X.; Jin, W.; Zheng, S.; Zhang, Y.; Li, P. Recovery of Lithium, Nickel and Cobalt from Spent Lithium-Ion Batteries Powders by Selective Ammonia Leaching and Adsorption Separation System. 26.
- (194) Wang, H.; Li, Z.; Meng, Q.; Duan, J.; Xu, M.; Lin, Y.; Zhang, Y. Ammonia Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium Ion Batteries in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_3$ System. *Hydrometallurgy* **2022**, *208*, 105809. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105809>.
- (195) Zheng, X.; Gao, W.; Zhang, X.; He, M.; Lin, X.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Spent Lithium-Ion Battery Recycling – Reductive Ammonia Leaching of Metals from Cathode Scrap by Sodium Sulphite. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>.
- (196) Sridhar, V.; Verma, J. K.; Shenoy, N. S. Separation of Nickel from Copper in Ammoniacal/Ammonium Carbonate Solution Using ACORGA M5640 by Selective Stripping. *Miner. Eng.* **2010**, *23* (5), 454–456. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.001>.
- (197) Kanagasundaram, T.; Murphy, O.; Haji, M. N.; Wilson, J. J. The Recovery and Separation of Lithium by Using Solvent Extraction Methods. *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *509*, 215727. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215727>.
- (198) *Li-Ion Battery Cathode Manufacture in Australia*; FBICRC, 2020. <https://fbicrc.com.au/wp-content/uploads/2020/07/Li-ion-Battery-Cathode-Manufacturing-in-Aust-1.pdf> (accessed 2025-04-01).