

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département Génie de l'Environnement**

**Laboratoire de Bioingénierie et Génie des Procédés (BIOGEP)**

**Mémoire de projet de fin d'études**

**Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement**

**Etude des batteries à base de lithium**

**Réalisé par :**

Mr. Karim MEHOUR

**Encadré par :**

Pr. Nabil MAMERI

Présenté et soutenu publiquement le : 02/07/2018,

**Coposition du Jury :**

Président	Mme. Ouiza KITOUS	Docteur	ENP
Promoteur	Mr. Nabil MAMERI	Professeur	ENP
Examineur	Mr. Madani DROUCHE	Professeur	ENP

**ENP 2018**



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



**Département Génie de l'Environnement**

**Laboratoire de Bioingénierie et Génie des Procédés (BIOGEP)**

**Mémoire de projet de fin d'études**

**Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement**

**Etude des batteries à base de lithium**

**Réalisé par :**

Mr. Karim MEHOUR

**Encadré par :**

Pr. Nabil MAMERI

Présenté et soutenu publiquement le : 02/07/2018,

**Coposition du Jury :**

Président	Mme. Ouiza KITOUS	Docteur	ENP
Promoteur	Mr. Nabil MAMERI	Professeur	ENP
Examineur	Mr. Madani DROUCHE	Professeur	ENP

**ENP 2018**

## ملخص:

إن إعادة تدوير بطاريات الليثيوم أيون التجارية المهملة يمكن أن تقدم العديد من الفوائد البيئية والاقتصادية. في إطار هذه الأطروحة، يتم اختبار تأثيرات الارتشاح الأمونيوني الذي يسبق نضوب  $SO_2H_4$  على بطاريات Li-ion المستعملة، لاستعادة المعادن الثمينة من مسحوق نشط كاثودي، وهما الليثيوم والكوبالت والنيكل. يتم حساب كفاءة الذوبان للمعادن (Li، Co و Ni) مع وبدون المعالجة الأمونية من خلال تحليل مطيافية الامتصاص الذري (AAS) من السوائل المرتجعة التي تم الحصول عليها في نهاية العمليتين، ويتم أخذ عملية هضم كاملة باستخدام aqua regia كمرجع. تشير النتائج إلى أن النضاب بدون نضح الأمونيا يؤدي إلى زيادة كفاءة الإذابة: (78.6%) Li، Co (65.1%)، و Ni (86.3%) وعند التنفيذ: Li (76.2%)، Co (83.2%)، و Ni (99.8%). وفي الختام، يتم اقتراح مخطط تدفق نظري لعملية إعادة تدوير بطارية ليثيوم أيون، مع الأخذ بعين الاعتبار نتائج المختبر لدينا.

**الكلمات الدالة:** أيون الليثيوم، البطاريات، النشادر الأموني، الارتشاح بحمض الكبريتيك، البيئة، التصفية المائية.

## Abstract:

Recycling of discarded commercial lithium-ion (LIB) batteries could offer many environmental and economic benefits. Within the framework of this thesis, the effects of an ammoniacal leaching preceding the sulfuric acid leaching, is tested on used lithium ion batteries, to recover the precious metals of the cathodic active powder, namely lithium, cobalt and nickel. The solubilization efficiency of metals (Li, Co and Ni) with and without ammoniacal pretreatment is calculated by means of atomic absorption spectroscopy (AAS) analysis of the leachates obtained at the end of the 2 processes, and a complete digestion using aqua regia is taken as a reference. Results show that leaching without Ammonia leaching yields solubilization efficiencies of : Li (78.6%), Co(65.1%), and Ni(86.3%) and when executed : Li (76.2%), Co(83.2%), and Ni(99.8%). And in conclusion, a theoretical flow chart of a lithium-ion battery recycling process is proposed, considering our lab results.

**Key words :** Lithium ion, batteries, ammoniacal leaching, , sulfuric acid leaching, environment, hydrometallurgy.

## Résumé :

Le recyclage des batteries lithium-ion commerciales mises au rebut (LIB) génère de nombreux avantages environnementaux et économiques. Dans le cadre de ce mémoire, un procédé de prétraitement par lixiviation ammoniacale en amont d'une lixiviation d'acide sulfurique, est testé sur des piles lithium-ion usagées, pour récupérer les métaux précieux de la poudre active cathodique à savoir : le lithium, le cobalt et le nickel. Le rendement de solubilisation des métaux (Li, Co et Ni) avec et sans prétraitement ammoniacal est calculé par le biais d'une analyse de spectroscopie d'absorption atomique (SAA) des lixiviats obtenus à l'issue des 2 procédés, et une digestion complète à l'eau régale est faite en guise de référence. Les résultats montrent que la Lixiviation sans prétraitement offre des rendements de solubilisation de : Li (78.6%), Co(65.1%), et Ni(86.3%) et avec prétraitement : Li (76.2%), Co(83.2%), et Ni(99.8%). Et en conclusion, un schéma théorique d'une filière de recyclage des batteries lithium-ion au rebut est proposé, en prenant compte des résultats obtenus.

**Mots clés :** Lithium-ion, batteries, lixiviation ammoniacale, acide sulfurique, environnement, hydrometallurgie.

# Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude en premier lieu, à mon encadreur Mr. MAMERI, pour son accompagnement tout au long de la période du projet, pour son aide, son investissement scientifique et humain et tous les efforts inestimables fournis de sa part. Un remerciement spécial à Mr Mohamed KHERAT, et Mme Hanane HAMADOU qui n'ont hésité aucune seconde à me conseiller, m'aider et m'orienter lors de l'élaboration de notre travail.

Je souhaite remercier les membres du jury, Pr. DROUCHE en qualité d'examineur; ainsi que Dr. KITOUS qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse, à vos remarques constructives.

Je témoigne toute ma gratitude à l'ensemble de nos professeurs de l'école nationale polytechnique qui nous ont accompagnés durant toutes ces longues années d'études.

Je remercie d'une façon très particulière mes parents pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ainsi que toute ma famille et mes amis. Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Revue Bibliographique</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	14
1.2 Les Système de stockage d'énergie . . . . .	14
1.3 Les Batteries Lithium-Ion . . . . .	15
1.3.1 Historique . . . . .	15
1.3.2 Principe et Composition d'une LIB . . . . .	16
Électrolyte . . . . .	17
Électrode négative . . . . .	18
Électrode Positive . . . . .	22
1.4 Impacts des LIB sur l'environnement . . . . .	24
1.4.1 Dangers liées aux LIB . . . . .	24
Risques électriques . . . . .	24
Risques d'incendie et d'explosion . . . . .	24
Risques Chimiques . . . . .	25
1.5 Génération et prédiction . . . . .	26
1.6 Motivations pour la valorisation des LIBs . . . . .	28
1.6.1 Motivations environnementales . . . . .	28
1.6.2 Motivations géostratégiques . . . . .	29
1.6.3 Motivations réglementaires . . . . .	30
1.6.4 Motivations économiques . . . . .	31

1.7	Recyclage des LIB . . . . .	33
1.7.1	Vue d'ensemble des procédés de recyclage . . . . .	33
	Separation . . . . .	33
	Méthodes pyrométallurgiques et hydrométallurgiques . . . . .	34
	Déchets et sous-produits des procédés de recyclage . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>37</b>
2.1	Produits chimiques utilisés . . . . .	38
2.2	Récupération et Démantèlement des piles . . . . .	38
2.2.1	Collecte . . . . .	38
2.2.2	Décharge . . . . .	38
2.2.3	Démantèlement de la batterie . . . . .	39
2.3	Prétraitement thermique . . . . .	39
2.3.1	Évaporation . . . . .	40
2.3.2	Calcination . . . . .	40
2.4	Préparation de la poudre métallique : . . . . .	40
2.5	Lixiviation . . . . .	41
2.5.1	Conditions opératoires . . . . .	42
2.5.2	Préparation des agents de lixiviation . . . . .	43
	Préparation du H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M . . . . .	44
	Préparation du NH <sub>3</sub> 4M . . . . .	44
	Préparation de l'eau régale . . . . .	44
2.6	Filtration . . . . .	45
2.7	Analyses . . . . .	46
2.7.1	Spéctroscopie d'absorption atomique (SAA) . . . . .	46
	Matériel utilisé . . . . .	46
	Préparation des étalons . . . . .	46
	Préparation des échantillons . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>49</b>
3.1	Résultats de l'analyse SAA . . . . .	50
3.1.1	Analyse du Cobalt . . . . .	50

3.1.2	Analyse du Nickel . . . . .	51
3.1.3	Analyse du Lithium . . . . .	52
3.2	Interprétation . . . . .	53
3.2.1	Remarque sur la caractérisation du lixiviat . . . . .	54
3.3	Proposition d'un procédé de recyclage . . . . .	55
	<b>Conclusion</b>	<b>59</b>
	<b>A</b>	<b>61</b>
A.1	Spectroscopie Atomique . . . . .	62
A.1.1	Le Principe Analytique . . . . .	62
A.1.2	Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) . . . . .	62
A.2	Eau régale . . . . .	63
A.3	Mesures de précaution . . . . .	64

# Table des figures

FIGURE 1.1 –illustration fonctionnement d’une LIB . . . . .	17
FIGURE 1.2 –illustration dendrites . . . . .	19
FIGURE 1.3 –illustration du principe d’intercallation . . . . .	21
FIGURE 2.1 –Poudre de matière active . . . . .	41
FIGURE 2.2 –Effet du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % . . . . .	42
FIGURE 2.3 –Dispositif de filtration . . . . .	45
FIGURE 2.4 –Préparation des étalons . . . . .	47
FIGURE 2.5 –Préparation des échantillons . . . . .	47
FIGURE 2.6 –Diagramme . . . . .	48
FIGURE 3.1 –Courbe d’étalonnage pour l’élément : Cobalt . . . . .	50
FIGURE 3.2 –Courbe d’étalonnage pour l’élément : Nickel . . . . .	51
FIGURE 3.3 –Courbe d’étalonnage pour l’élément : Lithium . . . . .	52
FIGURE 3.4 –Concentration des 3 éléments dans le lixiviat, suivant chaque méthode . . . . .	53
FIGURE 3.5 –Concentrations (% massique)de différents éléments dans une LIB selon la date de production . . . . .	55
FIGURE 3.6 –Diagrame du prétraitement . . . . .	57
FIGURE 3.7 –Diagrame de l’installation de recyclage . . . . .	58
FIGURE A.1 –schéma SAA . . . . .	63

# Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 –Risques potentiels des LiBs usagés ( <b>Zeng X. et al. 2014</b> ) . . .	26
TABLEAU 1.2 –Caracteristiques d’appareils fonctionnant sur LIB (Amara- koon et al., 2013). . . . .	28
TABLEAU 2.1 –Liste des piles récoltées . . . . .	39
TABLEAU 2.2 –Conditions opératoires . . . . .	42
TABLEAU 2.3 –Concentrations des solutions mères . . . . .	43
TABLEAU 2.4 –Concentration des étalons . . . . .	46
TABLEAU 3.1 –Analyse des étalons pour l’élément : Cobalt . . . . .	50
TABLEAU 3.2 –Teneur en cobalt des échantillons . . . . .	50
TABLEAU 3.3 –Courbe d’étallonnage pour l’élément : Nickel . . . . .	51
TABLEAU 3.4 –Teneur en Nickel des échantillons . . . . .	51
TABLEAU 3.5 –Courbe d’étallonnage pour l’élément : Lithium . . . . .	52
TABLEAU 3.6 –Teneur en Lithium des échantillons . . . . .	52
TABLEAU 3.7 –Rendement de Solubilisation . . . . .	54

# List of Abbreviations

<b>LIB</b>	Lithium-Ion Battery (Batterie lithium ion)
<b>VE</b>	Véhicule Electrique
<b>EC</b>	Carbonates d'éthylène
<b>PC</b>	Carbonate de Propylène
<b>DMC</b>	Carbonate de Diméthyle
<b>EMC</b>	carbonate d'éthyle et de méthyle
<b>SEI</b>	interphase solide-électrolyte
<b>HSAL</b>	High Surface Area Lithium (Lithium à grande surface )
<b>SSE</b>	system de stockage d'énergie
<b>USGS</b>	U.S. Geological Survey (Organisme américain d'études géologiques)
<b>CRAPC</b>	Centre de recherche et d'analyses physico-chimiques
<b>SAA</b>	Spectroscopie d'absorption atomique

# *Introduction*

Avec le développement de l'économie et de l'industrie électronique, les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sont devenus un problème mondial (Yao et al., 2013). En tant que dispositif de conversion et de stockage d'énergie, la batterie convertit l'énergie chimique en énergie électrique et alimente divers équipements électriques et électroniques (EEE). Grâce à leurs excellentes performances électrochimiques, les batteries lithium-ion (LIB) ont été largement utilisées dans les appareils de communication sans fil, les instruments portables et les applications domestiques et industrielles (Wang et al., 2016c). Les LIB sont également considérés comme une alternative aux batteries au plomb-acide, aux batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) et aux batteries nickel-métal hydrure (NiMH) pour alimenter la prochaine génération de véhicules électriques (véhicules électriques hybrides, véhicules hybrides rechargeables ou véhicules entièrement électriques) (Chen et al., 2017; Wang et al., 2016a). Le marché mondial des LIB rechargeables était de 11,8 milliards de dollars US en 2011 et devrait atteindre 50 milliards de dollars US d'ici 2020 (Zou et al., 2013).

La durée de vie moyenne des LIB est de 1 à 3 ans. Après la phase d'utilisation, un grand nombre de LIBs obsolètes entrent dans le flux de déchets. On estime que le poids total de ces batteries mises au rebut dépassera 2 500 000 tonnes en 2020 (Zeng et Li, 2013).

Les éléments ou composés combustibles et toxiques contenus dans les LIB de déchets peuvent entraîner des risques graves pour l'environnement et la santé humaine si les LIB mis au rebut sont mal traités (Zheng et al., 2016). En même temps, le recyclage des composants de valeur des LIBs pourrait non seulement soulager la pression de la contamination environnementale, mais aussi générer des bénéfices économiques et sociaux remarquables (Fan et al., 2016; Joo et al., 2016). L'utilisation de matériaux de rebut provenant de LIB usagés à la place de matériaux vierges peut libérer un lourd fardeau de pénurie de matières premières industrielles, économiser l'eau et l'énergie, et réduire la production de déchets (Cui et Forssberg, 2003; Yu et al., 2014).

Compte tenu du grand nombre, des problèmes environnementaux et des caractéristiques des ressources des déchets de LIB, de nombreux pays ont adopté des lois et réglementations pour améliorer la gestion des déchets de LIB (**Amato et al. 2017; Corsini et al. 2017; Ongondo et Williams, 2011; Salhofer et al. 2016**). Depuis le début de ce siècle, la Chine a pris des mesures pour faire face à la situation et a fait des progrès (**Yu et al. 2014; Xu et al. 2016a; Zhang et al. 2015a**).

En plus de la gestion renforcée des LIB de déchets, de nombreux scientifiques ont développé des technologies de recyclage des LIB de déchets, afin de recycler des matériaux de valeur et d'éliminer les risques environnementaux. La plupart de ces études se sont concentrées sur la récupération des matériaux cathodiques pour obtenir des métaux de haute valeur (**Bahaloo-Horeh et Mousavi, 2017; Pagnanelli et al. 2017; Zheng et al. 2016, 2017**), tandis que les études sur le recyclage des anodes provenant des déchets LIB sont relativement peu nombreuses.

---

---

# CHAPITRE 1

---

## Revue Bibliographique

## 1.1 Introduction

Le premier chapitre de ce mémoire présente la situation actuelle des LIB dans le monde, et de leur gestion en fin de vie et passe en revue les technologies de recyclage et de traitement des déchets des LIB.

## 1.2 Les Système de stockage d'énergie

Un système de stockage d'énergie (SSE) fournit un moyen d'emmagasiner de l'énergie en vue d'une utilisation ultérieure pour alimenter le réseau électrique ou les réseaux locaux. Un SSE peut prendre divers formes, mais tous peuvent être classés dans l'une catégories suivantes :

- **Électrochimique** Il s'agit d'une batterie secondaire, d'un condensateur électrochimique, d'une batterie à flux ou d'un système hybride batterie-condensateur qui stocke l'énergie et tous dispositifs associés qui peuvent fournir de l'énergie électrique sur demande.
- **Chimique** Consiste a stocker de l'Energie sous forme de potentiel chimique, la technologie la plus répandue, est la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, l'hydrogène ainsi stocké, peut être brulée pour générer de l'électricité.
- **Mécanique** Consiste en un moyen mécanique de stocker de l'énergie, comme l'air comprimé, l'eau pompée ou les technologies des volants et les commandes et systèmes associés, qui peuvent être utilisés pour faire fonctionner une génératrice électrique afin de fournir de l'énergie électrique sur demande.
- **Thermique** Il s'agit d'un système qui utilise des fluides chauffés, comme l'air, comme moyen de stocker de l'énergie, ainsi que des commandes et des systèmes connexes, qui peuvent être utilisés pour faire fonctionner un générateur électrique afin de fournir de l'énergie électrique à la demande.

## 1.3 Les Batteries Lithium-Ion

Le Li-ion domine aujourd'hui le domaine des piles rechargeables pour les appareils électroniques grand public et est appelé à conquérir les secteurs de l'industrie, du transport et du stockage d'énergie. Cette technologie se démarque des autres types de piles rechargeables (p. ex. hydrure métallique de nickel, cadmium-nickel et acide de plomb) de par sa densité énergétique élevée, faisant d'elle un bon candidat pour les systèmes de stockage énergétique portatifs (Corsini et al., 2017)

### 1.3.1 Historique

En plaçant une feuille de lithium métallique très pur comme anode et un sel de lithium dans une solution non aqueuse comme électrolyte, un nouveau modèle de générateurs électrochimiques à vu le jour au milieu des années 1960. Le transport de charge est identique à celui des batteries nickel-métal hydrure (Ni-MH) ou nickel-cadmium (Ni-Cd), sauf que les ions  $\text{Li}^+$  sont créés par la réaction suivante :



libérant un électron à travers le circuit externe et un ion qui pénètre dans la structure poreuse de la cathode.

Les principaux paramètres des systèmes de stockage de l'énergie sont (Julien C. et al,1994)

- La densité énergétique (gravimétrique et volumétrique)
- La densité de puissance
- L'efficacité énergétique
- La qualité énergétique

La grande attractivité de la technologie lithium vient du fait que Li est un métal plus léger (poids molaire ,941  $\text{g mol}^{-1}$  et densité 0,51  $\text{g cm}^3$ , avec la configuration électronique (He)2s1. La capacité spécifique du métal Li est de 3860  $\text{mAh g}^{-1}$  et le couple  $\text{Li}^0$  a l'électroactivité la plus élevée avec un potentiel redox standard de 3,04

V contre  $H_2 / H^+$ . Par conséquent, la tension des batteries au lithium est également beaucoup plus élevée que celle plomb-acide et à l'hydrure de Ni-métal, car le lithium est l'élément le plus électropositif que l'on trouve dans la nature.

Les batteries au lithium primaire et secondaire à électrolyte non aqueux présentent une densité d'énergie plus élevée que les batteries à électrolyte aqueux en raison du potentiel supérieur à 1,23 V, la limitation thermodynamique de l'eau à 25 C. Les excellentes performances des batteries au lithium non aqueuses peuvent répondre aux besoins en batteries haute puissance dans les microdispositifs, les équipements portables et même les véhicules électriques.

### 1.3.2 Principe et Composition d'une LIB

Dans la plupart des cas, une LIB se compose d'une *électrode négative* en graphite et d'une *électrode positive* à base d'oxyde de métal de transition en couches comme  $LiCoO_2$  et  $LiNiO_2$  ou de combinaisons de ceux-ci, par exemple  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ . Une membrane perméable imbibée d'un électrolyte, qui est un mélange de carbonates organiques comme solvants et du sel conducteur  $LiPF_6$ , sépare les électrodes. Pendant le processus de charge, les ions lithium sont arrachés de l'électrode positive, transportés par l'électrolyte vers l'électrode négative en graphite et intercalés à l'intérieur. Pendant la décharge, ce processus est inversé. Le principe de fonctionnement d'un LIB typique est démontré par la Fig 1.1 (Gores et al. 2011).

Il est important de noter que, pour des raisons de simplicité, les électrodes négatives et positives sont souvent appelées anodes et cathodes dans la littérature, ce qui ne s'applique qu'à une batterie en mode décharge. Conformément à la pratique courante, cette simplification est utilisée le long de ce mémoire dans ce mémoire.

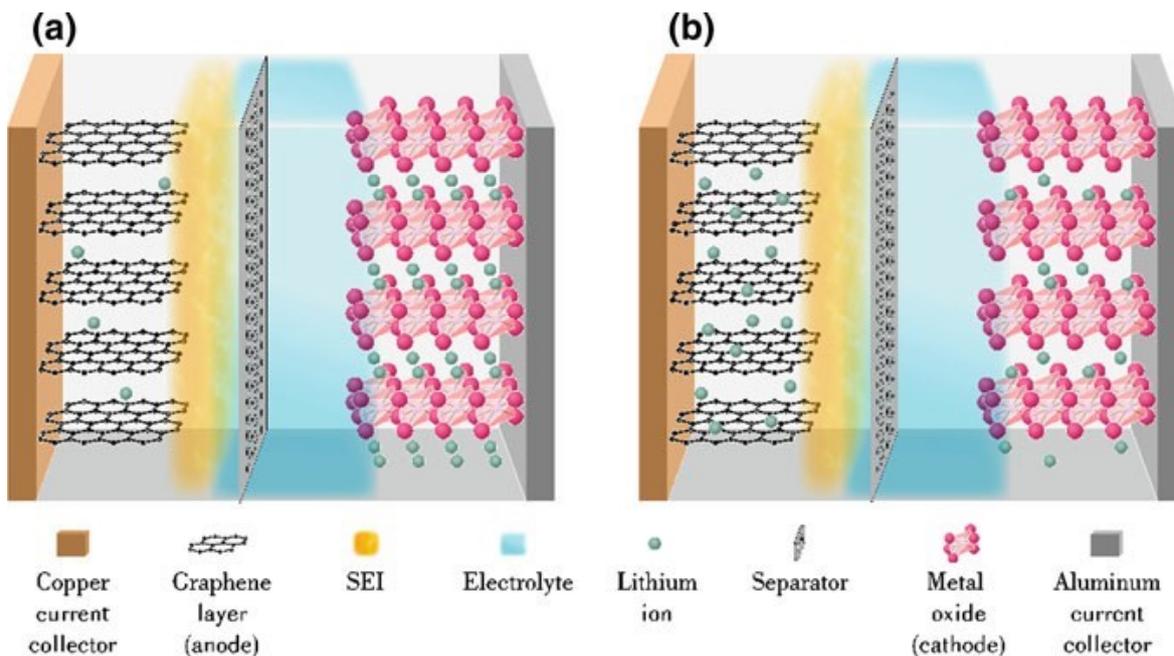


FIGURE 1.1 – Illustration du principe de fonctionnement d'une LIB (Kwade et al (2018)).

- (a) : batterie déchargée
- (b) : batterie chargée

## Électrolyte

En général, les électrolytes utilisés dans les LIB sont composés d'un mélange de plusieurs solvants, d'additifs et d'un sel conducteur. Les solvants utilisés sont les carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC) ainsi que des carbonates à chaîne ouverte tels que le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) ou le carbonate de diéthyle (DEC). La combinaison de ces solvants offre la possibilité d'ajuster certaines caractéristiques physiques telles que la quantité de liquide, la permittivité diélectrique ou le moment dipolaire.

L'hexafluorophosphate de lithium  $\text{LiPF}_6$  est principalement utilisé comme sel conducteur. Il répond à la plupart des critères essentiels de l'électrolyte, que l'on peut en général résumer comme suit (Gores et al. 2011) :

- Stabilité thermique intrinsèque
- Inertie chimique et stabilité électrochimique
- Solubilité dans les solvants appropriés.
- Nombre élevé de transferts d'ions  $\text{Li}^+$  dans les solutions électrolytiques.
- faible coût et faible poids moléculaire non toxique

En fonction de l'électrolyte, toutes les propriétés mentionnées ci-dessus ne sont pas toutes identiques. Malgré son excellente conductivité ionique, la stabilité thermique et chimique limitée ainsi que la sensibilité à l'humidité sont considérées comme des inconvénients majeurs du  $\text{LiPF}_6$  (Gores et al. 2011; Xu 2004).

Afin de compenser les faiblesses respectives des solvants électrolytiques et du sel conducteur, l'ajout d'additifs s'est avéré être une alternative efficace et économique pour modifier certaines fonctions de l'électrolyte. Introduits en petites quantités, les additifs sont particulièrement efficaces en termes de stabilité de l'électrolyte thermique, de propriétés interfaciales ou de protection contre la surcharge de la cellule (Xu et al., 2004).

### Électrode négative

Malgré la popularité du graphite comme matériau anodique, sa capacité de décharge théorique maximale de  $372\text{mAhg}^{-1}$  est inférieure à celle du lithium métallique avec  $3860\text{mAhg}^{-1}$ . Puisque la densité énergétique est le produit de la capacité de décharge et de la tension, l'anode de lithium métallique est considérée comme une option attrayante pour augmenter la densité énergétique des LIBs. Malheureusement, ces anodes n'ont pas pu être commercialisées avec succès dans les piles rechargeables car le lithium métallique a tendance à réagir avec la plupart des solvants organiques formant une surface film, également connue sous le nom d'interphase solide-électrolyte (SEI). Bien que la présence du SEI soit favorable pour empêcher la décomposition continue de l'électrolyte par l'interruption du contact avec le lithium métallique, sa composition et son épaisseur inhomogène conduisent à la formation de zones préférentielles de dépôt de lithium. Lors d'un cycle de charge/décharge continu, cet effet conduit à un agrandissement de la surface de l'électrode, résultant

en un SEI en croissance constante. Selon la composition de l'électrolyte, cet effet a deux conséquences négatives principales : la deposition continue de l'électrolyte réduit l'efficacité coulombique et le lithium déposé est en forme de mousse, de grain ou dendritique. La forme dendritique du lithium à haute surface (HSAL) est particulièrement préoccupante, car les dendrites sont capables de créer des courts-circuits internes en pénétrant dans le séparateur.

Un tel cas est illustré schématiquement à la Fig 1.2. Puisque le lithium métallique est un composant indispensable de la prochaine génération de batteries telles que lithium-metal, soufre-lithium ou air-lithium, la recherche scientifique sur les inconvénients mentionnés ci-dessus est toujours en cours (Xu et al., 2014; Yamaki et Tobishima, 2011).

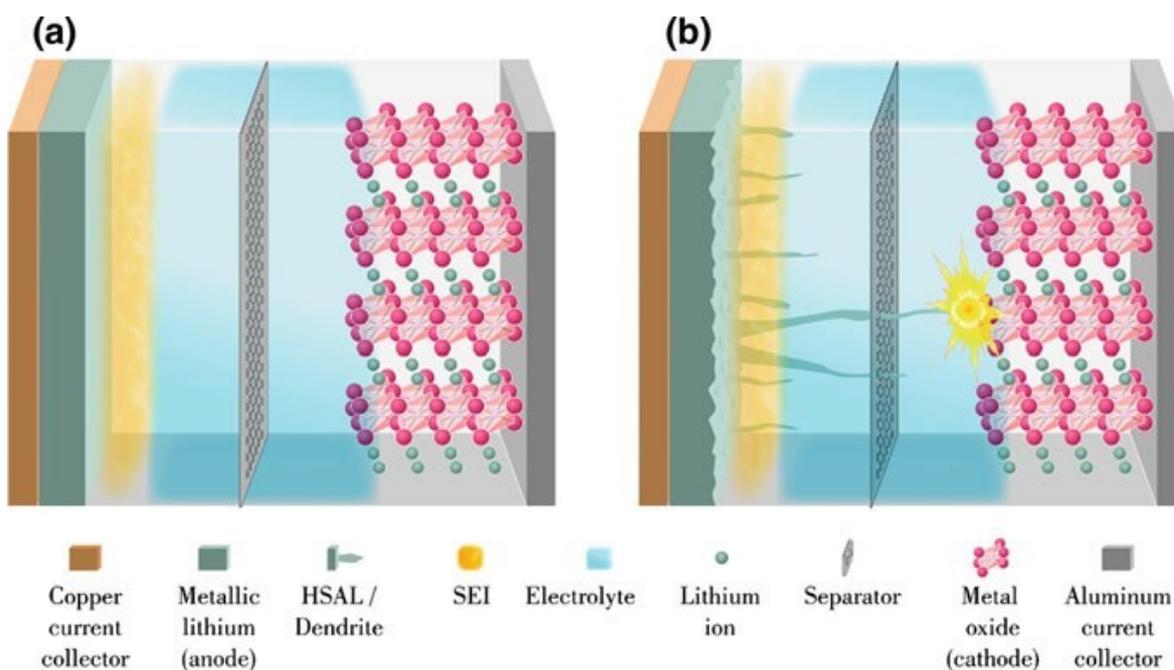


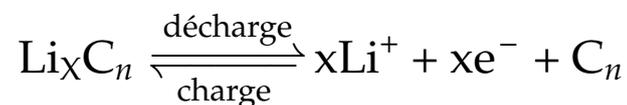
FIGURE 1.2 – Schéma d'une batterie au lithium rechargeable à anode métallique montrant la morphologie typique de la surface du lithium avant le cycle charge/décharge (a) et après un nombre indéfini de cycles (b). (Kwade et al (2018) ).

La formation de HSAL peut être évitée si un composé intermétallique est utilisé comme alternative. Un tel composé formé électrochimiquement entre le lithium et le

silicium par exemple permet une capacité de décharge théorique de  $3578 \text{ mAh g}^{-1}$  s'il est combiné dans une phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Le potentiel de décharge de  $0,4\text{V}$  par rapport au  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ainsi que la capacité de décharge gravimétrique sont proches de ceux du lithium métallique. De plus, étant le deuxième élément le plus abondant sur terre, le silicium n'est ni cher ni n'a d'impact sur l'environnement. Néanmoins, la performance de cycle électrochimique du silicium est associée à des expansions volumiques élevées entre le silicium pur et ses phases lithiées qui dépassent les 300% (volumique). Cet effet se traduit par des instabilités des interphases électrode/électrolyte pendant le cycle. Un autre problème est la perte de contact électrique entre les particules et leur exclusion des réactions électrochimiques. Des problèmes d'une complexité comparable se posent également lorsque d'autres alliages sont utilisés, par exemple Al-Li ou Sn-Li (**Monconduit et al. 2015**).

En tenant compte des développements des électrodes négatives, il devient clair qu'à ce jour, le carbone lithié est considéré comme le meilleur candidat.

compromis entre la densité énergétique et la stabilité du cycle. En raison de sa nature stratifiée, le graphite est capable d'incorporer des ions  $\text{Li}^+$  dans un hôte solide selon le schéma de réaction général suivant :



L'augmentation de volume associée reste inférieure à 10 %, assurant ainsi une bonne stabilité cyclique. Pendant la réduction électrochimique (ou charge) de l'hôte carbone (anode), les ions  $\text{Li}^+$  s'intercalent entre les couches de graphène pour former un composé d'intercalation de graphite  $\text{Li}_x\text{C}_n$ . Ainsi, la formation des couches intercalaires est soumise à une certaine régularité.

La stoechiométrie maximale du graphite lithié est le  $\text{LiC}_6$ , ce qui correspond à une capacité de décharge théorique de  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ .

Puisque le graphite est capable d'adsorber une variété d'espèces chimiques, des réactions défavorables peuvent avoir lieu impliquant des ions  $\text{Li}^+$  intercalés enfermés dans une coquille de solvation. Cette enveloppe est formée par le solvant

électrolytique et empêche ainsi l'association d'ions à des paires d'ions, ce qui améliore fortement la conductivité ionique de l'électrolyte. Une fois intercalé, l'ion  $Li^+$  solvaté forme un graphite lithié ternaire  $Li_x(solvent)_yC_n$ . L'intercalation des grandes espèces solvatées est associée à une forte expansion de la matrice de graphite, ce qui peut conduire à une désintégration structurelle irréversible, également connue sous le nom d'exfoliation. Etant intercalée, la coquille de solubilisation peut subir plusieurs processus de décomposition à mesure que le potentiel diminue en dessous de la limite de stabilité réductrice de l'électrolyte. Les produits de décomposition gazeuse qui en résultent peuvent également favoriser l'exfoliation du graphite, comme le montre la figure 1.3 (Winter et Besenhard 2011).

Pour éviter ce processus défavorable, la composition de l'électrolyte peut être optimisée par l'ajout d'additifs spéciaux. Leur fonction est de former une couche protectrice sur les sites marginaux du graphite, qui est sélectivement perméable aux ions  $Li^+$ . Cette couche protectrice est également connue sous le nom d'interphase à électrolyte solide (SEI) et assure une lithiation/délithiation hautement réversible du graphite sans exfoliation comme le montre la figure 1.3. En raison de son importance cruciale pour les LIB, le rôle, la composition et la formation du SEI sont discutés dans le chapitre suivant (Hiver et Besenhard 2011).

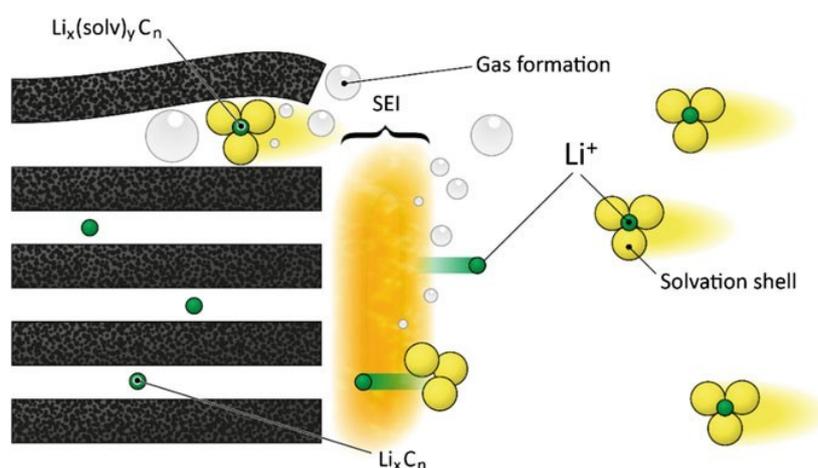


FIGURE 1.3 – Schéma explicatif du principe d'intercalation (Kwade et al (2018) )

## Électrode Positive

Les oxydes de formule générale  $\text{LiMO}_2$  ( où  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  ou  $\text{Mn}$ ) se cristallisent dans une structure stratifiée face centrée, dans laquelle les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{M}^{3+}$  occupent les sites interstitiels octaédriques du réseau cubique d'oxygène. Cette structure permet une insertion/extraction bidimensionnelle réversible d'ions  $\text{Li}^+$  entre les couches de  $\text{MO}_2$  liées par covalence. En raison de la bonne conductivité électronique dérivée de l'interaction directe M–M avec une bande  $t_{2g}$  partiellement saturé, les oxydes  $\text{LiMO}_2$  sont devenus des matériaux cathodiques attrayants pour les LIBs (Manthiram et Muraliganth 2011). L'oxyde de métal de transition  $\text{LiCoO}_2$  est l'une des cathodes les plus utilisées dans les LIBs commerciaux en raison de son potentiel d'exploitation élevé dépassant 4 V par rapport au  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , de sa synthèse simple et de sa bonne durée de vie. La capacité de décharge théoriquement disponible de ce matériau est de  $274 \text{mAhg}^{-1}$  si la quantité totale de lithium est extraite pendant la charge. Cependant, en raison des instabilités structurales et chimiques, seulement 50-60% du lithium peut être utilisé dans la pratique, ce qui donne une capacité de décharge de  $140 - 160 \text{mAhg}^{-1}$  (Manthiram et Muraliganth 2011). La limitation du  $\text{LiCoO}_2$  en tant que matériau cathodique résulte d'un chevauchement de la bande  $\text{Co}_3^+/\text{Co}_4^+ t_{2g}$  avec les bandes  $\text{O}_2^- 2p$ , ce qui peut entraîner une évolution de l'oxygène dans le cas d'une dé-lithiation profonde pendant sa surcharge. Dans ce cas, une forte oxydation de l'électrolyte peut avoir lieu, ce qui augmente le risque pour la sécurité (Zhang et Zhang 2015).

Malgré l'utilisation répandue du  $\text{LiCoO}_2$ , les problèmes de sécurité ainsi que la toxicité et le coût élevé du Co nécessitent une chimie alternative pour des applications à grande échelle telles que les véhicules électriques ou les applications de stockage d'énergie stationnaire (Manthiram et Muraliganth 2011).

L'échange de Co par Ni se traduit par une  $\text{LiNiO}_2$  isostructurelle, bien que difficile à synthétiser et prédit d'être moins stable à l'état chargé que  $\text{LiCoO}_2$ . La solution à ce problème a été démontrée par une substitution partielle de Ni par Mn dans l'oxyde mixte  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ . Ce composé offre une plus grande capacité de décharge d'environ  $200 \text{mAh g}^{-1}$  et une stabilité chimique améliorée.

Selon l'approche des oxydes mixtes, le mélange de  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NCM 111) s'est avéré être le meilleur compromis entre la capacité de décharge, la stabilité structurelle et la stabilité de la performance cyclique et, par conséquent, gagne de plus en plus d'intérêt pour l'industrie. De plus, les scientifiques s'efforcent de développer de nouveaux matériaux cathodiques riches en nickel comme :



qui offrent la possibilité d'augmenter les taux de dé-lithiation sans inconvénients structurels (Manthiram et Muraliganth 2011).

Une autre classe de matériaux cathodiques sont les structures phospho-olivines lithiées. Le  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) est l'un des matériaux représentatifs et ayant fait l'objet d'une enquête approfondie. En raison de son respect de l'environnement et de l'abondance des matières premières, LFP suscite un immense intérêt en tant que matériau cathodique potentiel. Mais la conductivité électronique relativement faible complique son application dans les LIBs. L'introduction d'un revêtement de carbone ainsi que la minimisation de la taille des particules est donc nécessaire pour augmenter les performances électrochimiques. Traitée de cette manière, une capacité de décharge de  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  est rapportée. Cependant, le potentiel redox d'environ  $3,5 \text{ V}$  par rapport au  $\text{Li/Li}^+$  diminue la densité énergétique correspondante et limite l'utilisation du LFP aux applications stationnaires de stockage d'énergie. Comme des efforts considérables dans la synthèse nanométrique et les revêtements de carbone sont nécessaires, l'avantage des matières premières bon marché devient relatif (Manthiram et Muraliganth 2011).

En ce qui concerne la nécessité croissante des LIB dans de nouveaux domaines d'application, il existe un grand intérêt pour le développement de matériaux cathodiques offrant une densité d'énergie et de puissance élevée, une sécurité améliorée et en même temps un effort de synthèse moindre. Afin d'atteindre ces objectifs, des structures plus stables permettant une plus grande capacité de décharge à des potentiels de travail plus élevés sont au centre de la recherche (Manthiram et Muraliganth 2011).

## 1.4 Impacts des LIB sur l'environnement

### 1.4.1 Dangers liées aux LIB

Les risques ici mentionnés concernent les batteries en fin de vie, considérées comme déchets. Il est important de faire cette distinction car la batterie lithium ion reste à ce jour la meilleure alternative pour l'alimentation des appareils électroniques mobiles. Elle n'est pas exempte de risques, mais ceux-ci sont bien maîtrisés pour ce type d'application ( téléphones, ordinateurs, véhicules électriques ... ).

Les dangers des batteries lithium-ion peuvent être divisés en trois catégories : **les risques électriques, les risques d'explosion / incendie , et les risques chimiques.** Comme ces zones sont en interaction, elles ne peuvent pas être observées séparément (Diekmann et al. 2016).

#### Risques électriques

Le danger électrique est lié à l'énergie électrique stockée et à la haute tension. Les systèmes de batteries des véhicules électriques ont une capacité de 16 à 90 kWh et opèrent entre 300 et 400 V, voire 700 V dans certains cas. Ces faits entrent en jeu lorsque le système de batterie est manipulé à l'extérieur de la voiture, par exemple lors de l'entretien ou du recyclage. Les risques associés exigent une qualification spéciale du manipulateur.

#### Risques d'incendie et d'explosion

Le risque d'explosion est lié aux solvants utilisés pour l'électrolyte. De nos jours, les électrolytes sont un mélange de carbonates linéaires comme le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) ou le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC), et de carbonates cycliques comme le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC), ainsi que le sel conducteur d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>) pour établir la conductivité ionique. Ce mélange est hautement

inflammable en présence d'oxygène.

Le risque provient du dégagement de gaz suite à la combustion de l'électrolyte (l'hydrogène, le méthane, l'éthane, le monoxyde de carbone et le propylène) Provoquant une hausse de pression au sein des batteries. Provoquant ainsi une explosion. Un autre facteur à prendre en compte est le risque d'explosion de poussière induite par les matériaux de revêtement particulièrement fin après séchage .

### **Risques Chimiques**

Les LiB usés renferment des substances potentiellement toxiques, incluant des métaux lourds, comme le cobalt et le nickel, et des produits organiques toxiques et inflammable sous forme électrolytes contenant du  $\text{LiBF}_4$ , du  $\text{LiClO}_4$  et du  $\text{LiPF}_6$ . Les risques et la pollution associés aux LiBs usés peuvent provenir des réactions : Le tableau 1.1 présente les risques potentiels associés aux LiB usés, pour diverses composantes.

Composants	Matériaux	Risques potentiels
<i>Cathode</i>	LiCoO <sub>2</sub>	Une réaction intense peut se produire lorsque LiCoO <sub>2</sub> rencontre H <sub>2</sub> O, un acide ou un oxydant, ce qui peut se dégrader en oxydes de cobalt ou de lithium qui sont toxiques.
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Le gaz toxique peut être libéré lorsque ce matériau rencontre des solvants organiques ou des réducteurs, et de l'oxygène peut également être généré lorsque qu'il est chauffé.
	LiNiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O, NiO et O <sub>2</sub> peuvent être dégagés lorsque le matériau est chauffé.
<i>Anode</i>	Graphite	Un mélange de poussière de carbone et d'air peut exploser ou brûler, générant du CO <sub>2</sub> ou du CO. Une solution alcaline forte peut également être générée, ou une combustion spontanée peut se produire, lorsque le lithium incrusté rencontre H <sub>2</sub> O.
<i>Electrolyte</i>	LiPF <sub>6</sub>	Il s'agit d'un produit fortement corrosif qui peut se dégrader en PF <sub>5</sub> lorsqu'il est chauffé, générant de l'HF en présence de H <sub>2</sub> O et brûlant en présence de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
	LiBF <sub>4</sub>	Fortement corrosive et peut libérer de l'HF en présence de H <sub>2</sub> O ou d'acide, ou générer du Li <sub>2</sub> O et du B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en présence de combustion ou de chaleur.
	LiClO <sub>4</sub>	Fort oxydant qui peut brûler en présence de LiCl, O <sub>2</sub>
	Cl <sub>2</sub> , LiAsF <sub>6</sub>	Peut se dissoudre dans H <sub>2</sub> O, et peut libérer HF en présence d'acide.
	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Peut brûler en présence de CO, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> et HF, et générer de l'HF en présence d'oxydants ou d'acides.
<i>Solution Electrolyte</i>	PC, EC, DMC, DME, and EMC	Ceux-ci peuvent brûler en présence de CO <sub>2</sub> ou de CO, et peuvent libérer de l'aldéhyde ou de l'alcane lorsqu'ils sont chauffés.
<i>Séparation Adhésif</i>	PP and PE	Brûle en présence of CO, aldéhyde, et d'acide organique.
	PVDF	Génération de l'HF lorsqu'il est chauffé

TABLE 1.1 – Risques potentiels des LiBs usagés (Zeng X. et al. 2014)

## 1.5 Génération et prédiction

La demande de LIB dans le secteur de l'électronique et des véhicules électriques (VE) est amenée à augmenter à mesure que la technologie continue de se développer (Zou et al., 2013). De plus, la hausse du prix des carburants et la pression croissante pour réduire les émissions de carbone devraient grandement influencer cette tendance, notamment dans l'industrie des VE (Notter et al., 2010). Les LIB continueront probablement de gagner en importance en tant que système de stockage d'énergie, car les sources d'énergie renouvelable intermittentes, comme l'énergie éolienne ou solaire, gagnent en popularité (Scrosati et al., 2011). Pour cette raison, un plus grand volume de LIB entrera probablement dans le flux de déchets à l'avenir, à moins qu'un meilleur dispositif de stockage de l'énergie ne soit inventé. Les déchets

LIB des véhicules électriques, en particulier, devraient augmenter de manière significative. Certaines études ont tenté d'estimer la quantité de LIB prévue d'entrer dans le flux de déchets en analysant les flux de matières (**Chang et al., 2009; Richa et al., 2014**). Pour ce faire, on peut utiliser les ventes projetées de VE ou d'autres appareils alimentés par la LIB et la durée de vie prévue pour leur application.

De nombreuses études ont tenté de prédire l'avenir du marché des VE, qui peut être utilisé pour estimer la masse de déchets LIB issue des VE. «US Energy Information Administration » a estimé qu'entre 449 000 et 1 146 000 unités de VE devraient être vendues aux États-Unis en 2020, tandis que les ventes mondiales de VE pour cette année-là devraient atteindre 6 900 000 unités (EIA, 2012). La Deutsche Bank prévoit des ventes mondiales de VE en 2020 encore plus élevées, soit environ 19 800 000 unités (Watabe et Masashi, 2011). De nombreuses sources font état de la durée de vie prévue des LIB dans les véhicules électriques. Selon le type de batterie utilisée, elles peuvent durer entre 8 et 10 ans dans les VE (**Amarakoon et al., 2013; Gruber et Medina, 2011; Harper et al., 2012; Marano et al., 2009**). Souvent, la durée de vie du véhicule a été supposée être la même que celle de la batterie (**Gruber et al., 2011**). En utilisant des paramètres tels que les données et les projections des ventes de VE, la durée de vie prévue des VE et les masses typiques de la LIB, il est possible de prédire la quantité de déchets de la LIB générés par les VE. Richa et ses collaborateurs (2014) prévoient que jusqu'à 0,33-4 millions de tonnes de LIB pourraient être générées par les VE entre 2015 et 2040. Le même type de méthodologie décrite ci-dessus peut s'appliquer à d'autres appareils, comme les téléphones cellulaires et les ordinateurs portables.

Le flux de déchet LIB produit dans le monde, peut être estimé, d'après (**Winslow et al., 2018**) : « la masse totale des LIB produite en 2016 pour chaque appareil ou utilisation peut être estimée à partir des données présentées dans le tableau ?? ». Pour estimer la masse totale des LIB utilisés dans les véhicule électrique (VE), par exemple, la masse moyenne de chaque VE (colonne 3) est multipliée par le pourcentage moyen de cette masse qui se compose de la VE (colonne 4) qui est multiplié par le nombre total d'unités vendues pour cette année (colonne 5). Après avoir répété ce processus pour les autres dispositifs, on obtient une valeur de 374 000 tonnes

Appareil/ Application	Espérance de vie estimée de l'appareil (années)	Fourchette de masse moyenne de l'appareil Masse (kg)	Pourcentage massique de LIB dans l'appareil %	Nombre approximatif d'unités vendues dans le monde entier (2016) Nombre d'unités	Masses totales approximatives des LIB utilisées (2016) Masse (tonnes)
Téléphone cellulaire	4	0.11–0.22	13.3–15.0	885,000,000	21,000
Appareil photo numérique	6.5	0.4–0.8	15–20	20,000,000	2,000
Véhicule électrique (EV)	9	1200–2500	15–30	487,000	203,000
Véhicules Hybrid HEV	9	1200–2000	5–15	286,000	46,000
Ordinateur portable	5.5	1.35–2.80	13.4–16.7	152,000,000	48,000
Smartphone	2.1	0.10–0.18	18–23	1,500,000,000	43,000
Tablet	5.1	0.4–0.7	7.7–15.0	182,000,000	11,000
Total					374,000

TABLE 1.2 – Caractéristiques d'appareils fonctionnant sur LIB (Amara-koon et al., 2013).

comme masse totale des LIB utilisés globalement en 2016. En utilisant l'espérance de vie de chaque appareil et en supposant que le LIB a la même espérance de vie, on peut estimer le nombre de tonnes de LIB qui entreraient dans le flux de déchets à un moment donné dans l'avenir. Par exemple, si tous les VE produits en 2016 ont une espérance de vie de 9 ans, environ 203 000 tonnes de VE devraient entrer dans le flux de déchets en 2025. Ces résultats indiquent que les VE seront probablement l'un des principaux producteurs de GRV de déchets dans un proche avenir. Cette méthode sous-estime probablement la quantité totale de LIB produits en 2016 parce qu'elle ne tient pas compte des LIB utilisés dans les unités de stockage d'énergie, les bicyclettes électriques, les outils électriques, les autres appareils portatifs divers et le remplacement ».

## 1.6 Motivations pour la valorisation des LIBs

### 1.6.1 Motivations environnementales

D'un point de vue environnemental, la batterie représente un impact non négligeable sur l'ensemble de cycle de vie : Non seulement en fin de vie, comme nous en avons discuté précédemment dans la section 1.4.1 (page 25). Mais aussi pendant la phase d'extraction des matériaux nécessaires à la fabrication de la batterie (Gaines,

2012; Notter et al., 2010). Les conclusions principales des travaux de l'Argonne National Laboratory aux USA obtenues au travers de l'analyse ACV (Analyse de Cycle de Vie) des batteries Li-ion sont les suivantes (Dunn et al., 2012; Gaines et al., 2011) :

- Le recyclage est moins consommateur en énergie et moins émetteur d'émissions, spécialement pour le  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_x$ , comparé à la production de batteries à base de matières premières.
- Plus il y a de matériaux recyclés, plus la consommation d'énergie utilisée pour la fabrication de la batterie diminue.

### 1.6.2 Motivations géostratégiques

Les motivations géostratégiques concernent la maîtrise des approvisionnements en matières potentiellement critiques. Des initiatives, sous l'égide de la commission européenne, ont été lancées pour traiter cette problématique, notamment l'Initiatives Matières Premières (IMP) et le Partenariat d'Innovation Européen (PIE) sur les matières premières.

En Europe par exemple, des initiatives comme l'IMP (Raw Materials Initiative) ont été lancées afin de formuler une stratégie intégrée en réponse aux difficultés d'accès aux matières non-énergétiques et non-agricoles. Cette initiative a pour objectif de favoriser l'approvisionnement durable en matières premières provenant de sources européennes, améliorer l'efficacité des ressources et promouvoir le recyclage. Une liste de matières critiques est publiée tous les trois ans, où figure notamment le cobalt.

En ce qui concerne les LIBs, des inquiétudes peuvent être exprimées quant à la maîtrise de l'approvisionnement des matières comme le cobalt ou le lithium, comme le montre les paragraphes suivants. Selon l'USGS (U.S. Geological Survey), 85% de la production mondiale de cobalt et lithium provient de 7 pays uniquement (USGS, 2010). Parmi ces derniers, sont présents des pays d'Amérique latine et d'Afrique subsaharienne, avec des régimes politiques instables. Ainsi, la première inquiétude est-elle la dépendance vis-à-vis des pays producteurs.

La deuxième inquiétude concerne la disponibilité physique des ressources, même si

pour le lithium, la problématique de sa disponibilité semble être résolue. De nombreuses études démontrent qu'il y a assez de réserves (ressources économiquement exploitables) pour les scénarios de vente de VEs les plus optimistes (**Grosjean et al., 2012; Gruber et al., 2011**). Enfin, la troisième inquiétude concerne la capacité des pays producteurs à satisfaire la demande dans les années à venir, même lorsque les réserves sont suffisantes. Sachant qu'il faut entre 5 à 10 ans pour qu'une nouvelle mine devienne exploitable (**Miedema and Moll, 2013; Novinsky et al., 2014**), on peut en déduire facilement le rôle primordial du recyclage pour pallier ces problématiques.

### 1.6.3 Motivations réglementaires

En raison de la pollution potentielle que peuvent engendrer les LIB usagés, les organismes gouvernementaux du monde entier commencent à s'intéresser aux mesures de gestion des déchets.

Les législateurs américains ont tenté de prendre l'initiative de relever le défi en adoptant en 1996 la loi sur la gestion des batteries contenant du mercure et des batteries rechargeables (US Public Law 104-142), visant à minimiser l'impact environnemental de ces batteries.

L'Union européenne a institué et révisé une série de politiques telles que la directive 91/157/CEE sur les piles, la directive 2002/96/CE sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) et la directive 2006/66/CE sur les piles, qui fixent plusieurs objectifs en matière de collecte et de recyclage dans les années à venir. En particulier, le taux minimal de recouvrement des LIB dépensé doit être de 25 % d'ici 2012 et de 45 % d'ici 2016. En outre, la directive stipule également que l'efficacité minimale de recyclage des piles doit atteindre 50 % en poids moyen (**Granata et al., 2012; Wang et al., 2016**). En Chine, le gouvernement explore et développe activement des politiques pertinentes et des modèles de recyclage pour les déchets électroniques couvrant les batteries, en particulier avec le développement vigoureux de nouveaux véhicules à énergie nouvelle. Le Conseil d'État a publié le

projet de responsabilité élargie des producteurs (EPR) de la Chine en 2017 pour parvenir à une gestion des déchets tout au long du cycle de vie des produits. Le plan stipulait la responsabilité du fabricant pour la mise en place de systèmes de récupération de batteries de puissance et exigeait que les entreprises de production de batteries adoptent le codage des produits, dans le but d'établir un système de traçabilité du cycle de vie. Entre-temps, le plan prescrivait également plusieurs objectifs pour la collecte et le recyclage du produit cible. En particulier, le taux de recyclage des déchets devrait atteindre 40 % d'ici 2020 et 50 % d'ici 2025 en moyenne. De plus, la proportion de matières premières renouvelables pour les produits clés devrait atteindre 20 % d'ici 2025.

#### 1.6.4 Motivations économiques

La durée de vie automobile d'une batterie varie entre 10 et 15 ans selon les estimations (Gruber et al., 2011; Pollet et al., 2012; Richa et al., 2014; USABC, 2015). Cette durée de vie correspond à une dégradation de la capacité de la batterie, qui devient non optimale pour les besoins du véhicule. On juge qu'une batterie sera remplacée ou arrivera en fin de vie du VE, lorsqu'elle est à 70%-80% de sa capacité initiale (ADEME, 2011; USABC, 2015). Le coût initial d'un VE est supérieur à celui d'un thermique. Lorsqu'on raisonne en coût total de possession (TCO : Total Cost of Ownership), il est possible de démontrer que le VE est plus compétitif, mais les consommateurs sont plus sensibles à l'investissement initial du véhicule.

C'est l'une des raisons du succès timide des VEs, ce dernier sera plus compétitif lorsque des baisses significatives sur le coût de la batterie seront réalisées. La batterie, étant une composante principale du coût du véhicule (jusqu'à 40%), des stratégies de réutilisation et de recyclage pourraient abaisser ce coût initial. Ces batteries, lorsqu'elles sont hors d'usage pour une propulsion automobile optimale, pourraient être exploitées comme réservoirs d'énergie pour d'autres applications embarquées ou stationnaires en fonction de leur viabilité technique, économique et environnementale. Parmi les débouchés possibles, l'utilisation dans des voitures exploitées

sur de plus courtes distances est envisagée, de même que le stockage stationnaire d'énergie (ADEME, 2011).

Par exemple 500 000 (Estimation des batteries mises en rebut en chine d'ici 2020) tonnes de LIB pourraient être entièrement recyclées, par calcul théorique, environ 90 000 tonnes de Fe, 45 000 tonnes de Cu, 15 000 tonnes d'Al, 60 000 tonnes de Co, 75 000 tonnes de Li et 35 000 tonnes de plastiques peuvent être récupérées (**Zeng et al., 2015**). En combinaison avec les prix moyens actuels du marché des ressources connexes (**Ciez et Whitacre, 2016; Zeng et al., 2016**), ces matériaux récupérés à partir des ressources épuisées, Les LIB offrent un potentiel de recyclage de 3,18 milliards de dollars US.

Pour récapituler, les quatre motivations incitant à réaliser la valorisation des batteries des véhicules électriques, sont résumées comme suit :

- **Géostratégique** : S'assurer de la disponibilité des matériaux nécessaires à la fabrication des batteries, notamment le cobalt et le lithium.
- **Réglementaire** : De plus en plus de gouvernements obligent les producteurs de s'assurer de la collecte et recyclage des batteries de ses produits.
- **Economique** : possibilité de réduire le coût global des batteries par des scénarios de réutilisation/recyclage.
- **Environnemental** : Pour la réduction de l'impact environnemental du véhicule, via les bons procédés de recyclage. Ce qui permet d'éliminer une partie des impacts environnementaux de la phase d'extraction de matières premières. Bien évidemment, cela est valable dans un schéma en boucle fermée, où les matières recyclées servent à la fabrication de nouvelles batteries.

## 1.7 Recyclage des LIB

L'efficacité de recyclage des déchets LIB dépend de plusieurs facteurs, tels que les prix des métaux et les coûts du recyclage (Wang et al., 2014). De plus, un programme établi pour la collecte et la séparation des LIB et une infrastructure de recyclage viable est habituellement nécessaire (Smith et Gray, 2010; Zand et Abduli, 2008). L'Europe dispose déjà d'une industrie bien établie pour le recyclage des LIB (Gaines et al., 2011). Le Canada possède une installation de recyclage en Colombie-Britannique qui recycle les LIB depuis 1992 (USGS, 2017). Les États-Unis ont récemment commencé à développer leur propre infrastructure de recyclage. En 2009, le département de l'Énergie des États-Unis a financé une entreprise, Retriev Technologies, pour la construction d'un centre de recyclage de LIB. L'usine de recyclage de véhicules électriques LIB du pays, qui a commencé à fonctionner en 2015 (USGS, 2017).

### 1.7.1 Vue d'ensemble des procédés de recyclage

#### Separation

Avant le recyclage, le tri et la séparation des piles en fonction de la composition chimique des cathodes contribue à rendre le processus de récupération plus efficace (Wang et al., 2016). Cela réduit le mélange des métaux, ce qui diminue la quantité de réactifs et l'énergie nécessaire pour séparer les métaux pendant le processus de recyclage. Parce que l'enveloppe extérieure d'un LIB ne spécifie généralement pas le type de matériau de cathode qu'il utilise, ce tri peut s'avérer difficile (Gaines, 2014). Des dispositifs de tri optique ont été développés pour détecter la chimie interne de différents types de batteries sans avoir à les démonter. Un système, SORBA-REC, permet d'identifier les types de batteries différent en utilisant la technologie de transmission des rayons X et de les analyser à partir d'un ordinateur, atteignant des vitesses de tri allant jusqu'à 12 batteries par seconde (Bernardes et al., 2004; Pistoia, 2005).

## Méthodes pyrométallurgiques et hydrométallurgiques

Deux types de méthodes de récupération sont généralement associés au recyclage de la LIB. Les méthodes pyrométallurgiques impliquent l'utilisation de techniques de traitement thermique pour induire un changement chimique dans les déchets, entraînant souvent la formation d'un alliage. L'hydrométallurgie, par contre, profite des propriétés chimiques des métaux en solution aqueuse pour isoler et récupérer un produit commercialisable.

Bon nombre des procédés industriels pyrométallurgiques existants, comme Umicore, Accurec et Inmetco, intègrent un procédé similaire à la fusion. Les composants organiques des batteries, qui comprennent les plastiques, l'électrolyte et le graphite, sont utilisés comme source de carbone pour la réduction thermique (**Gaines et al., 2011**). Les produits du procédé de réduction comprennent généralement un alliage contenant du cobalt, du nickel, du cuivre et du fer, qui est souvent soumis à un traitement ultérieur par des méthodes hydrométallurgiques (**Dewulf et al., 2010; Gaines et al., 2011; Zhang et al., 2013**). Un laitier contenant de l'aluminium, du manganèse et du lithium est également produit (**Dewulf et al., 2010; Sonoc et al., 2015**). Le procédé Sony/Sumitomo utilise une étape de calcination pour décomposer les LIB de déchets et former une cendre riche en métal. Un inconvénient majeur des procédés pyrométallurgiques est qu'ils nécessitent une quantité d'énergie pour traiter les effluents gazeux avant qu'ils ne pénètrent dans l'environnement (Chinyama Luzendu, 2016).

De nombreuses études en laboratoire qui étudient les méthodes hydrométallurgiques se concentrent sur la lixiviation du lithium, du cobalt et d'autres métaux de la cathode avec de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène (**Chen et al., 2011; Jha et al., 2013; Lupi et al., 2005; Nan et al., 2005; Shin et al., 2005**). En remplacement de l'acide sulfurique, des acides organiques, comme l'acide citrique et l'acide malique, ont été proposés comme lixivants acides plus respectueux de l'environnement (**Chen et al., 2015; Li et al., 2013; Nayaka et al., 2015**). Après le lessivage du matériau cathodique, un extractant sélectif, tel que CYANEX 272, est souvent utilisé pour isoler le cobalt du reste de la solution afin qu'un composé de cobalt pur

ou un métal puisse être récupéré (**Kang et al., 2010; Lupi et al., 2005; Nan et al., 2005**). L'extraction du cobalt avec CYANEX 272 peut souvent être problématique lorsque du manganèse est présent dans la solution de lixiviation. Comme solution de rechange à la lixiviation acide, on a mis au point un procédé de lixiviation ammoniacale capable de lixivier le cobalt, de cuivre et de nickel à partir de cathodes métalliques mixtes tout en lixiviant à peine le manganèse et l'aluminium de moindre valeur (**Ku et al., 2016; Zheng et al., 2017**).

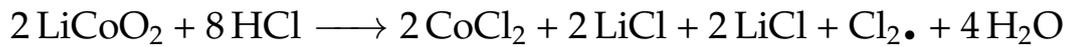
L'un des principaux avantages des procédés hydrométallurgiques par rapport aux procédés pyrométallurgiques est que le lithium peut être récupéré beaucoup plus facilement. Lorsqu'il y a lixiviation acide, le lithium est habituellement récupéré sous forme de précipité après l'élimination du cobalt en traitant la solution de lixiviation avec du carbonate de sodium ou de l'acide phosphorique (**Chen et al., 2015; Nan et al., 2005; Zou et al., 2013**). Si la concentration de lithium est très faible, il peut être adsorbé sur de l'oxyde de manganèse, élué et concentré pour une précipitation ultérieure avec du carbonate de sodium (**Yamaji et al., 2011**). Certaines études ont synthétisé le  $\text{LiCoO}_2$  à partir du lithium et du cobalt récupérés et l'ont réincorporé avec succès dans la cathode de la batterie (**Contestabile et al., 2001; Lee et Rhee, 2002**). Certaines des stratégies hydrométallurgiques mentionnées ci-dessus, comme la précipitation du carbonate de lithium, sont actuellement pratiquées au niveau industriel.

### Déchets et sous-produits des procédés de recyclage

L'un des principaux problèmes des procédés pyrométallurgiques actuels est la production de scories riches en métaux. Les scories sont souvent rejetées parce que leur traitement n'est pas économiquement viable (**Georgi-Maschler et al., 2012**). Par exemple, les scories générées par le procédé Umicore contiennent de l'aluminium, du lithium, du manganèse, du calcium et du silicium, mais Umicore jette généralement les scories sans traitement supplémentaire (**Dewulf et al., 2010; Sonoc et al., 2015**). Un groupe a mis au point un procédé pyrométallurgique et hydrométallurgique modifié similaire au procédé Umicore qui récupère le lithium des scories de

déchets et de la poussière en utilisant des techniques hydrométallurgiques (**Georgi-Maschler et al., 2012**).

Les procédés hydrométallurgiques qui utilisent l'acide chlorhydrique comme agent de lixiviation ont le potentiel de produire du chlore gazeux toxique (**Zou et al., 2013**). L'acide sulfurique ou les acides organiques sont souvent préférés à l'acide chlorhydrique parce qu'ils sont moins susceptibles de libérer des gaz toxiques, comme le montrent les équations ci-dessous (**Zou et al., 2013**) (**Kang et al., 2010**) :



---

---

## CHAPITRE 2

---

### Matériel et méthodes

## 2.1 Produits chimiques utilisés

- Acide Sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97%
- Ammoniaque aqueux  $\text{NH}_4\text{OH}$  28%
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  60%
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  37%

## 2.2 Récupération et Démantèlement des piles

### 2.2.1 Collecte

Les batteries utilisés le long de ce étude, ont été extraites de batteries d'ordinateurs défectueuses, cédées gratuitement, par des réparateurs de matériel informatique dans les environs de l'école. Afin de mieux simuler des conditions réelles, les batteries ont été sélectionnées de façon à avoir différents :

- Fabricants
- Dates de fabrication
- Etats de dégradation

Les piles ainsi utilisés sont listés dans le **tableau 2.1**

Remarque : les batteries 18650 ont été retirées des boîtiers en plastique, grace a divers outils (scie a metaux, pinces)

### 2.2.2 Décharge

Afin de limiter les risques d'explosion et/ou de dégagement de gaz nocifs, il est primordial de décharger complètement les batteries, pour ce faire, les batteries ont été plongées par petit groupe (3 à 4) dans des solutions de  $\text{NaCl}$  10% (massique),

Fabriquant	Modèle	Capacité (mAh)	Date de fabrication	Remarque
Sanyo/Panasonic	NCR18650GA	2000	2010	/
Sanyo/Panasonic	UR18650RX	2000	2011	/
Samsung	ICR18650-22F	2200	2012	/
Sony	US18650GR	1600	2006	Etat de corrosion avancé
Panasonic	NCR18650BE	3100	2016	Très bon état
Panasonic	CGR18650CG	2250	2012	/

TABLE 2.1 – Liste des piles récoltées

pendant une durée de 24h. Et le voltage aux extrémités de chaque pile a été mesuré grâce à un multimètre, pour s’assurer que celui-ci soit en dessous de la barre des 1 V, dans le cas contraire, la décharge est poursuivie.

### 2.2.3 Démantèlement de la batterie

Les batteries standard 18650 ont une coque métallique cylindrique robuste, d’une épaisseur de 0.5 à 1 mm, son découpage à nécessité l’utilisation de coup-tubes et de pinces pour séparer les extrémités, ainsi que d’une tronçonneuse a disque, pour la coupe transversale. Pour des raisons de sécurité, il est nécessaire de s’équiper de lunettes de protection, ainsi que d’un masque de protection respiratoire, équipé d’un filtre adapté aux composés organiques. Une fois retirée, le reste des constituants (collecteurs de courant positif et négatif, séparateur) sont séparés manuellement. Et poursuivent le traitement.

## 2.3 Prétraitement thermique

Ce prétraitement a été fait dans un four a moufles, placé au sein d’une hotte. Cette étape a 2 objectifs distincts :

- Evaporation des solvants organiques.

- Calcination du PVDF qui lie les matières actives des électrodes aux collecteurs.

### 2.3.1 Évaporation

Elle se fait à une température de 100 C° et permet l'éventuel récupération des solvants organiques, pour éviter le rejet dans la nature, cela dit ceci requiert un équipement adéquat, et en vue de la faible quantité rejeté, il a été jugée suffisant d'effectuer le chauffage sous une hotte.

### 2.3.2 Calcination

Le polyfluorure de vinylidene est un polymère résistant, qui a pour but d'assurer l'adhésion des poudres métalliques aux collecteurs de courant, son élimination est donc nécessaire, La méthode choisie est celle de la calcination, faite à 500 C° pendant 2h. On remarque le dégagement de fumée, d'où la nécessité, encore une fois, de la hotte.

## 2.4 Préparation de la poudre métallique :

Suite au traitement thermique, la matière active des électrodes se détache très facilement des collecteurs de courant, de ce fait, un simple tamisage, permet d'en collecter la quasi-totalité. On obtient alors une fine poudre noire, composée d'oxydes de métaux de transition et de graphite, elle sera au cœur du traitement de lixiviation. La masse obtenue est de 82 g, elle est séparé comme suit :

- Traitement 1 : 35g
- Traitement 2 : 35g
- Analyses : 12g



FIGURE 2.1 – Poudre de matière active extraite des LIB

## 2.5 Lixiviation

Le but de cette étude est de comparer le rendement de 2 procédés de lixiviation des batteries au lithium, trouvé dans la littérature, dans les mêmes conditions, et suivant les résultats, de sélectionner la meilleure en terme de faisabilité technique et économique. Les méthodes en question sont :

- **Traitement 1** : Lixiviation avec acide sulfurique avec Prétraitement ammoniacal (Nayl et al., 2017)
- **Traitement 2** : Lixiviation avec acide sulfurique sans prétraitement (Senayake et al., 2010)

De plus, comme point de référence, une digestion complète de l'oxyde est faite, grâce à de l'eau régale (*voire annexe*), dans le but de déterminer le rendement de chaque traitement.

Toutes les réactions ont été faites sous une hotte dans des erlenmeyers de 500 ml au-dessus d'une plaque chauffante à agitateur magnétique.

### 2.5.1 Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont choisies en concordance avec les résultats obtenus dans les articles respectifs à chaque méthode.

Conditions opératoire	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	Eau régale
Concentration	2 mol/l	4 mol/l	8 N
Temp	60 min	60 min	24 h
Température (C°)	60	60	70
Oxydant	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4%	/	/

TABLE 2.2 – Conditions opératoires

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est nécessaire au lancement de la réaction avec le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Nayl et al., 2017)

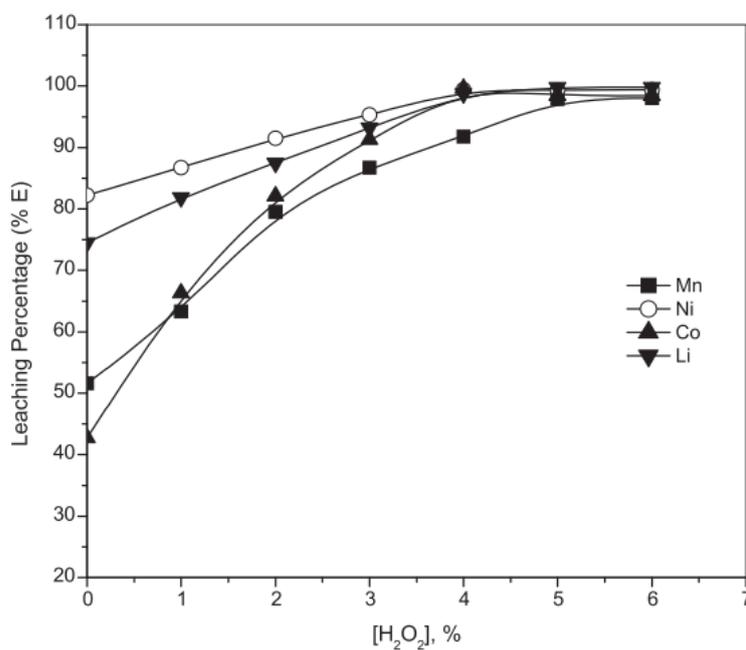


FIGURE 2.2 – effet du [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] % sur le rendement (Nayl et al., 2017).

## 2.5.2 Préparation des agents de lixiviation

Il convient d'abord de calculer la molarité de chaque réactif, la teneur des produits commerciaux est donnée par un pourcentage massique (%wt) : soient :

D : Densité

M : Masse molaire

$$\left\{ \begin{array}{l} wt\% = \frac{\text{Masse du soluté}}{\text{Masse de la solution}} \times 100 \\ M_{\text{Solution}} = V_{\text{sol}} \times D \\ M_{\text{Solut}} = n \times M_{\text{molaire}} \\ C = \frac{n}{V_{\text{sol}}} \\ \frac{wt\%}{100} = \frac{n}{V_{\text{sol}}} \frac{M}{D} \end{array} \right. \Rightarrow C = \frac{wt\%}{100} \times \frac{D}{M}$$

Ce qui nous donne pour chaque solution :

Solution	wt %	Densité (g/L)	Masse molaire (g/mol)	Concentration (mol/L)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97%	1830	98	17.97
NH <sub>3</sub>	28%	900	17	14.82
HCl	37%	1190	36.	12.07
HNO <sub>3</sub>	60%	1380	63	13.14

TABLE 2.3 – Concentrations des solutions mères

La verrerie utlisé :

- Eprouvettes 25, 100 et 500ml
- Pipette graduée 10ml
- Erlenmeyers 2 x 500 ml et 100 ml

**Préparation du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M**

39 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 14 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans une éprouvette 500 ml, et compléter à 350ml avec de l'eau distillée .

Puis versé dans un Erlemeyer 500ml

**Préparation du NH<sub>3</sub> 4M**

94 ml de NH<sub>3</sub> dans une éprouvette 500 ml, et compléter à 350 ml avec de l'eau distillée.

Puis versé dans un Erlemeyer 500ml.

**Préparation de l'eau régale**

35 ml de HCl + 11 ml de HNO<sub>3</sub> dans une éprouvette 100 ml, et compléter à 70 ml avec de l'eau distillée .

Puis versé dans un Erlemeyer 100ml. *Voire annexe*

**2.6 Filtration**

Le lixiviat obtenu a partir du prétraitement ammoniacal, est filtré avec du papier, séché dans une étuve, puis récupéré pour le second traitement acide. Une fois la digestion acide, terminée, les mélanges sont filtrés avec du verre fritté et une pompe sous vide. Et le lixiviat récupéré.



FIGURE 2.3 – Dispositif de filtration sous vide utilisé

## 2.7 Analyses

### 2.7.1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

#### Matériel utilisé

Un prélèvement de 10 ml de chaque lixiviat est ensuite soumis à une analyse SAA effectuée au CRAPC, afin de déterminer la teneur de chaque échantillon en lithium, cobalt et nickel.

#### Préparation des étalons

Les étalons pour le nickel (4, 8, 12, 16 et 20 ppm) étaient déjà disponibles au CRAPC. Mais il a été nécessaire de préparer ceux du Co et Li : Pour cela, nous avons dilué des solutions commerciales de 1000 ppm dans des fioles de 20 ml, pour obtenir :



FIGURE 2.4 – Préparation des étalons Co et Li

TABLE 2.4 – Concentrations des étalons Co et Li

Solution étalon	1	2	3	4	5
[Co] mg/l	20	40	60	80	100
[Li] mg/l	10	20	30	40	50

n'ayant pas utilisé de sels, il nous a été possible de mélanger les 2 composants Li et Co dans une même fiole, sans craindre un effet d'ions commun.

### Préparation des échantillons

La SAA par ionisation de flamme étant une technique extrêmement sensible, utilisée pour détecter des quantités de l'ordre du ppm (mg/l), il est nécessaire de diluer le lixiviat, car ce dernier est extrêmement chargé en métaux, en se basant sur différents articles traitant de la composition moyenne des batteries au lithium (Kuzuhara et al, 2017; Nayl, A.A et al) on estime initialement des concentrations de l'ordre de :

$$[Co] = 30 \text{ g l}^{-1}$$

$$[Ni] = 3 \text{ g l}^{-1}$$

$$[Li] = 5 \text{ g l}^{-1}$$

Et afin que les valeurs entrent dans la gamme des étalons préparé, nous avons commencé par une dilution 1/400, et avons ajuster ou de refait la dilution en cas de nécessité.

Une seconde filtration des échantillons a été faite par mesure de sécurité, afin de préserver l'équipement.

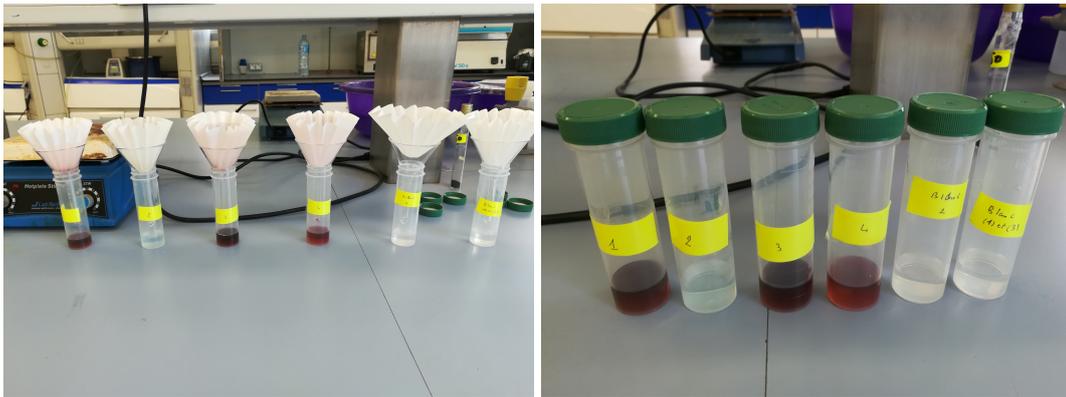


FIGURE 2.5 – Préparation des échantillons pour analyse

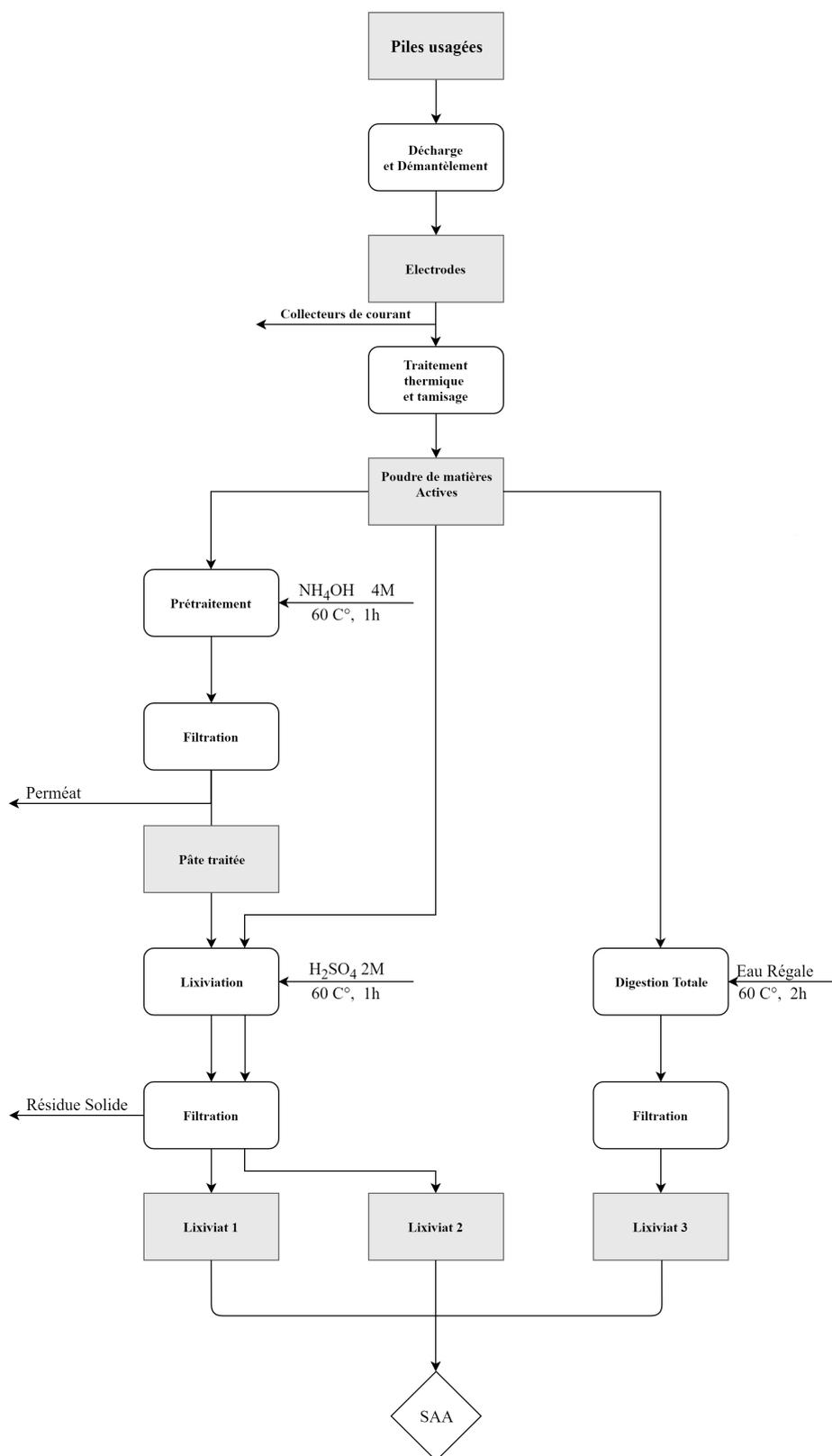


FIGURE 2.6 – Diagramme du protocole opératoire

---

---

## CHAPITRE 3

---

### Résultats et discussion

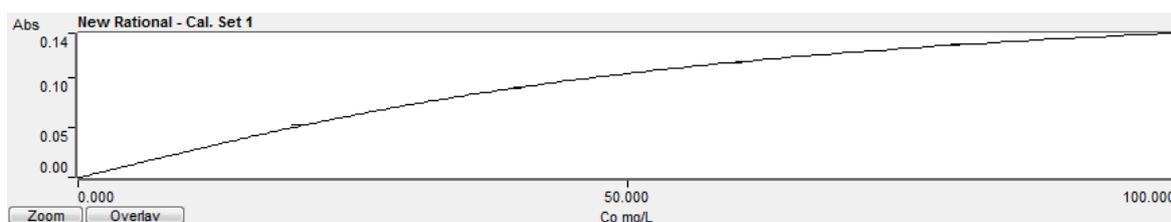


FIGURE 3.1 – Courbe d'étalonnage pour l'élément : Cobalt

## 3.1 Résultats de l'analyse SAA

### 3.1.1 Analyse du Cobalt

TABLE 3.1 – Analyse des étalons pour l'élément : Cobalt

Étalons	Absorption	Concentration
Co Cal Zero	0.0006	0.000
Co Standard 1	0.0520	20.000
Co Standard 2	0.0878	40.000
Co Standard 3	0.1136	60.000
Co Standard 4	0.1322	80.000
Co Standard 5	0.1437	100.000

TABLE 3.2 – Teneur en cobalt des échantillons

Échantillon	Dilution	Absorption	Concentration (mg/L)		Concentration Solution mère (g/L)
			Essai	Moy	
Échantillon 01	400	0.0985	46.364	46.8365	18.735
		0.0997	47.309		
Échantillon 02	400	0.0839	36.690	36.622	14.649
		0.0836	36.554		
Échantillon 03	686	0.0766	32.558	32.83	22.512
		0.0776	33.102		

### 3.1.2 Analyse du Nickel

TABLE 3.3 – Courbe d'étalonnage pour l'élément : Nickel

Etalon	Absorption	Concentration
Ni Cal Zero	0.0003	0.000
Ni Standard 1	0.3431	4.000
Ni Standard 2	0.5425	8.000
Ni Standard 3	0.6430	12.000
Ni Standard 4	0.6943	16.000
Ni Standard 5	0.7240	20.000

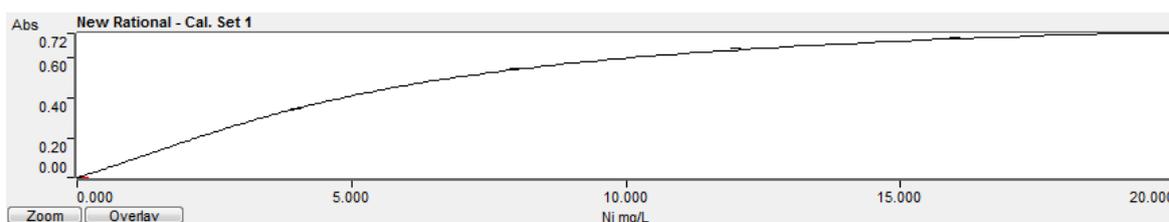


FIGURE 3.2 – Courbe d'étalonnage pour l'élément : Nickel

Echantillon	Dilution	Absorption	Concentration (mg/L)		Concentration Solution mère (g/L)
			Essai	Moy	
Échantillon 01	1000	0.6302	11.578	11.611	11.611
		0.6315	11.644		
Échantillon 02	500	0.7279	19.860	20.076	10.038
		0.7310	20.292		
Échantillon 03	857	0.6613	13.454	13.568	11.629
		0.6646	13.681		

TABLE 3.4 – Teneur en Nickel des échantillons

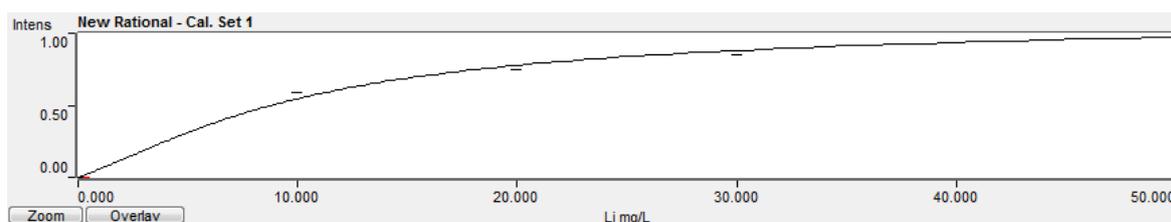


FIGURE 3.3 – Courbe d'étalonnage pour l'élément : Lithium

### 3.1.3 Analyse du Lithium

TABLE 3.5 – Courbe d'étalonnage pour l'élément : Lithium

Étalon	Absorption	Concentration
Li Cal Zero	-0.0008	0.000
Li Standard 1	0.5867	10.000
Li Standard 2	0.7410	20.000
Li Standard 3	0.8430	30.000
Li Standard 4	0.9241	40.000
Li Standard 5	1.0008	50.000

TABLE 3.6 – Teneur en Lithium des échantillons

Échantillon	Dilution	Absorption	Concentration (mg/L)		Concentration Solution mère (g/L)
			Essai	Moy	
Échantillon 01	400	0.6722	14.360	14.239	5.695
		0.6664	14.117		
Échantillon 02	400	0.6802	14.709	14.683	5.873
		0.6790	14.657		
Échantillon 03	686	0.5744	10.854	10.903	7.476
		0.5776	10.951		

## 3.2 Interprétation

On trace le graphique suivant afin de mieux visualiser le taux de solubilisation de chaque métal :

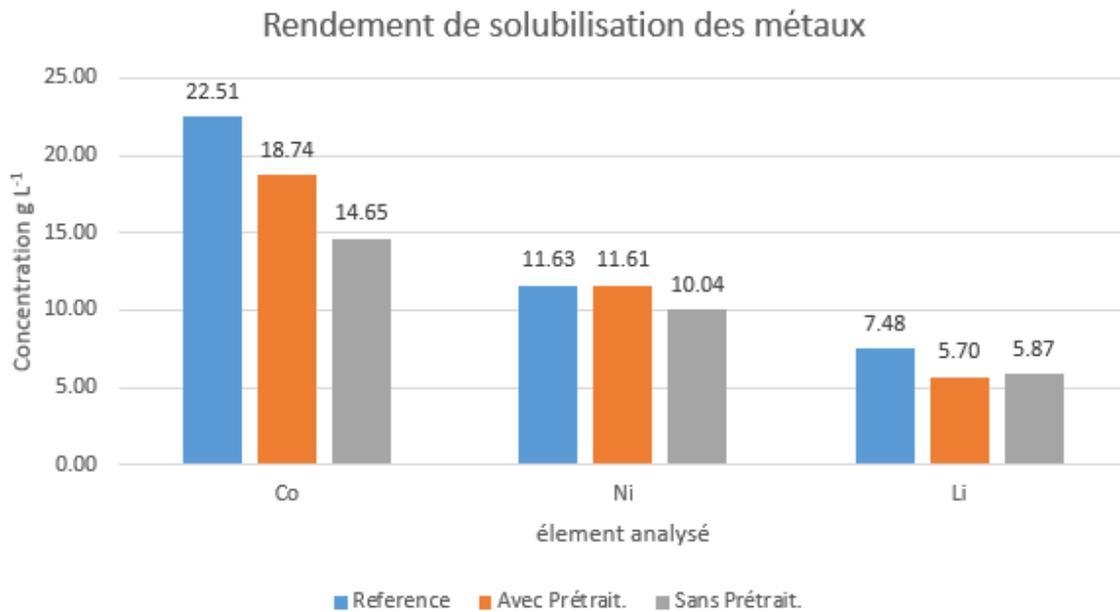


FIGURE 3.4 – Concentration des 3 éléments dans le lixiviat, suivant chaque méthode

Comme on peut le voir sur la fig ??, le prétraitement ammoniacal améliore bel et bien le rendement de la lixiviation, cette augmentation apparaît plus clairement dans le taux de solubilisation du cobalt, dont la concentration passe de 14.65 gL<sup>-1</sup> (63.51%) (sans prétraitement) à 18.74 gL<sup>-1</sup> soit une augmentation de 18.2%, les résultats obtenus pour le nickel sont d'autant plus remarquables, car on atteint un taux de solubilisation quasi parfait de 99.8%, contre 86.3% sans prétraitement. Cela dit, cela se fait au détriment du lithium, dont le rendement de solubilisation reste inchangé, voire diminue légèrement (2%).

TABLE 3.7 – Rendement de Solubilisation

Rendement Prétraitement	Co	Ni	Li
Avec	83.2 %	99.8 %	76.2 %
Sans	65.1 %	86.3 %	78.6 %

Les rendements sont bons, mais moins importants que ce que l'on rencontre dans la littérature, (mise a part pour le nickel). Cette perte peut être expliquée par notre choix de simuler des conditions réelles, en mélangeant sans tri, les batteries, quelque soit leur fabricant, date de fabrication ou état de dégradation. Ce résultat reste cependant intéressant, car il nous donne une idée sur les complications que pourraient survenir lors du fonctionnement en conditions réelles. On peut palier à ce problème, 2 solutions s'offrent à nous :

- Mettre en place un système de recyclage des métaux non solubilisés, et réintroduction dans le réacteur.
- Effectuer des tests d'optimisation en laboratoire, en simulant plus en profondeur les conditions réelles.

### 3.2.1 Remarque sur la caractérisation du lixiviat

On constate l'ordre de grandeurs des concentrations de Co, Li et Ni estimées (Nayl, A.A. et al., 2017), c'est avéré assez proche pour ce qui est du Co et du Li, mais pas pour le Ni, dont la valeur est 10 à 20 fois celle attendue, cette erreur découle de la supposition que toutes les batteries, sont, en moyenne, pareillement constituées. Ce qui est faux, comme on peut le voir sur le graphique suivant (Kuzuhara et al., 2017) :

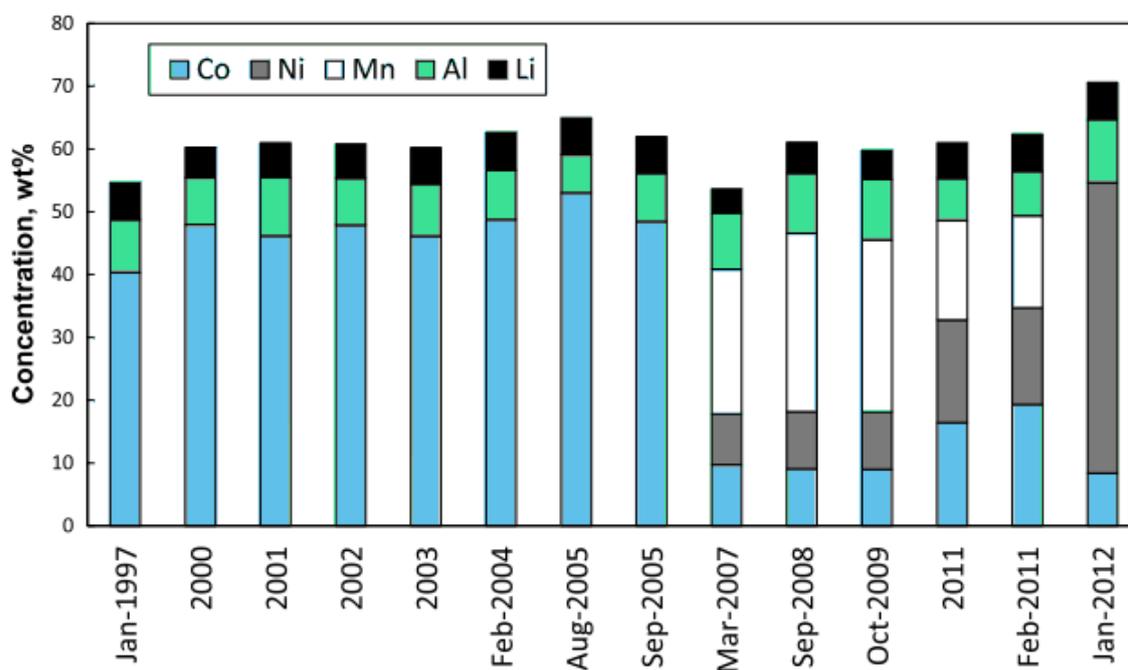


FIGURE 3.5 – Concentrations (% massique) de différents éléments dans une LIB selon la date de production

### 3.3 Proposition d'un procédé de recyclage

À partir des résultats obtenus, et en prenant compte des étapes franchies pour récolter le lixiviat, il est possible de proposer un schéma théorique, pour une installation de recyclage des LIB. Le modèle ici présenté, ne prétends en aucun cas être optimisé, voir complètement fonctionnel, il est basé sur des estimations, faites à partir des résultats précédents. Un model convenable nécessite une étude approfondie de tout les paramètres (cinétiques, thermodynamiques, mécaniques etc.) afin de pouvoir dimensionner chaque sous-système individuellement, ceci n'est pas l'objectif principale de ce mémoire, mais nous pouvons dessiner les grandes lignes des étapes principales d'une telle installation, et pourrait ouvrir le chemin pour une thèse doctoral sur le sujet.

**Déchargement** Pour des raisons de sécurité, les batteries usagées doivent être décharger avant le démontage manuel afin d'éviter les courts-circuits et les étincelles

lorsque les piles ne sont pas déchargées, ce qui pourrait provoquer l'inflammation de composés organiques volatils pendant le processus de broyage.

**Broyage** Une série de procédés mécaniques impliquant le broyage, le tamisage, la séparation magnétique, et le concassage on doivent être réalisés pour obtenir de la matière active de bonne facture. Le broyage et le tamisage en plusieurs étapes permettent de séparer les particules métalliques des déchets. Une séparation magnétique est utilisée pour enlever les pièces du boîtier en acier. Afin d'éliminer les petits morceaux de collecteurs de courant s'attachant aux particules de la masse noire, un broyage fin peut être utilisé.

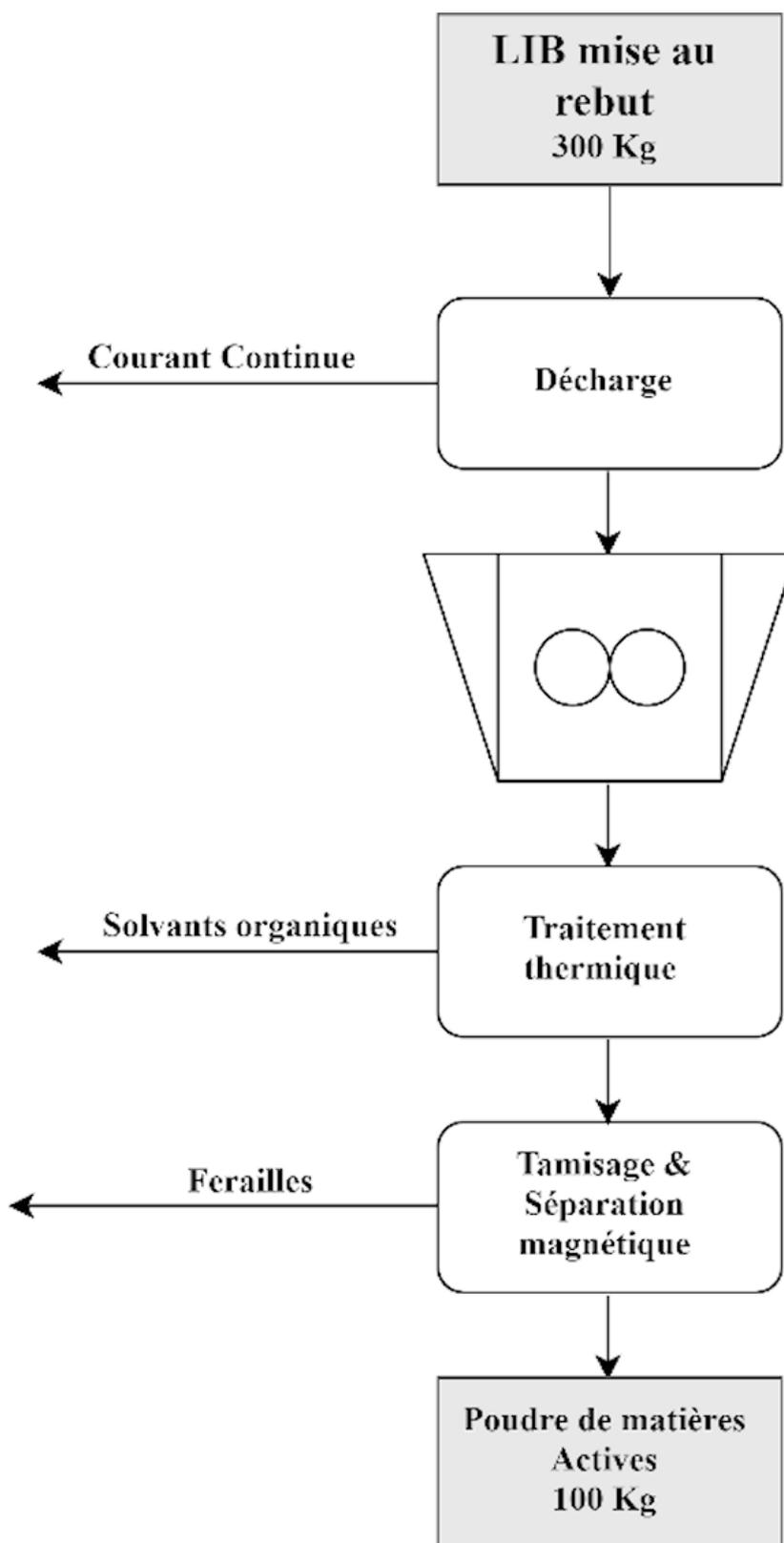


FIGURE 3.6 – Diagramme du prétraitement

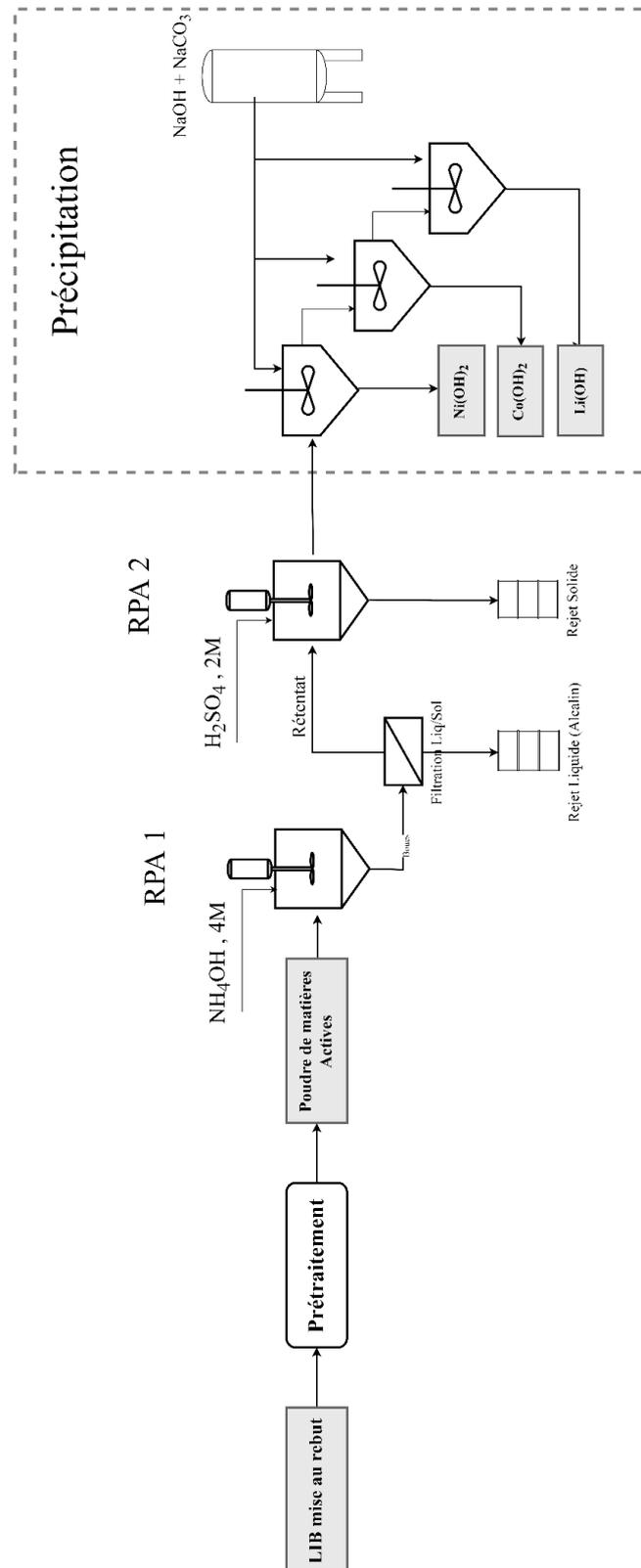


FIGURE 3.7 – Diagramme de l’installation de recyclage

# *Conclusion*

Dans ce travail, une procédure a été établie pour dissoudre et récupérer le Co, le Ni et le Li existant dans la poudre résultant du broyage et du mélange de différents types de LIB usés. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet des processus de décomposition et de lixiviation sur la récupération de ces métaux. Le processus de décomposition en utilisant 4,0 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec un rapport massique L/S de 10/1 à 60 °C pendant 60 minutes. Ensuite, environ 99 % Ni, 83.2 % Co, et 76.2% Li ont été lessivés des résidus de LIB usés en utilisant 2,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec 4,0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  pendant 120 min avec un rapport massique L/S de 10/1 à 70 °C. cela démontre donc qu'un procédé de recyclage des LIB basé sur ce principe, pourrait s'avérer viable pour traiter des quantités de déchets dans des conditions réel.

Cela dit, la littérature sur le sujet évoluent de jour en jour, et des études sur le sujet sont menées a travers le monde, il serait donc intéressant, dans la continuité de ce mémoire, de tester a l'aide d'une installation pilote, d'autres procédés, reposants sur différents principes, afin d'en déterminer le procédé de traitement optimale, qui pourrait au flux important des LIB entrant dans les déchets dans les années à venir. Lors de la recherche bibliographique, d'autres procédés prometteurs ont retenu mon attention, en l'occurrence, les procédés bio-hydro métallurgiques, et utilisant des acides organiques, et des consortium de microorganismes pouvant solubiliser les métaux contenues dans les batteries. Ces perspectives prometteuses, pourraient être l'objet d'étude doctoral, en continuité avec le travail présenté ici.

---

---

# ANNEXE A

---

## **A.1 Spectroscopie Atomique**

### **A.1.1 Le Principe Analytique**

Le principe analytique de la spectroscopie atomique Est basé sur la propriété des atomes d'émettre ou d'absorber des rayonnements électromagnétiques élément spécifiques sous certaines conditions physiques. A cette fin, il est nécessaire de libérer les éléments devant être étudiés dans un échantillon à partir de leurs composés, en général par un apport d'énergie, et de les rendre disponibles sous forme de particules libres. La spectrométrie de masse élémentaire utilise le fait que des particules électriquement chargées peuvent être séparées et détectées dans un spectromètre de masse par l'apport d'énergie.

### **A.1.2 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)**

En spectroscopie d'absorption atomique (SAA), Les éléments sous forme d'analytes sont transformés vers l'état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation par apport d'énergie thermique. Ces atomes sont capables d'absorber des rayonnements élément spécifiques. A cette fin, une lampe élément spécifique avec une cathode creuse fabriquée en l'élément destiné à être étudié est introduite sur le chemin de rayonnement d'un spectromètre d'absorption atomique avec le dispositif d'atomisation et un détecteur. En fonction de la concentration de l'élément devant être déterminé dans l'échantillon, une partie de l'intensité des rayonnements de la lampe à cathode creuse est absorbée par les atomes formés. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité des rayonnements non atténués et des rayonnements après avoir quitté le dispositif d'atomisation pendant la fourniture d'une solution échantillon. La concentration en élément dans l'échantillon peut être calculée à partir de la différence entre les deux intensités. SAA à flamme En SAA à flamme, L'échantillon est atomisé et aspiré dans un brûleur, de sorte que les éléments de l'analyte puissent être atomisés dans une flamme d'un gaz combustible, tel que l'acétylène, et d'un

gaz d'oxydation, habituellement l'air. Le brûleur est positionné de manière à ce que la région de flamme avec la concentration atomique maximale soit dans le chemin de rayonnement du spectromètre.

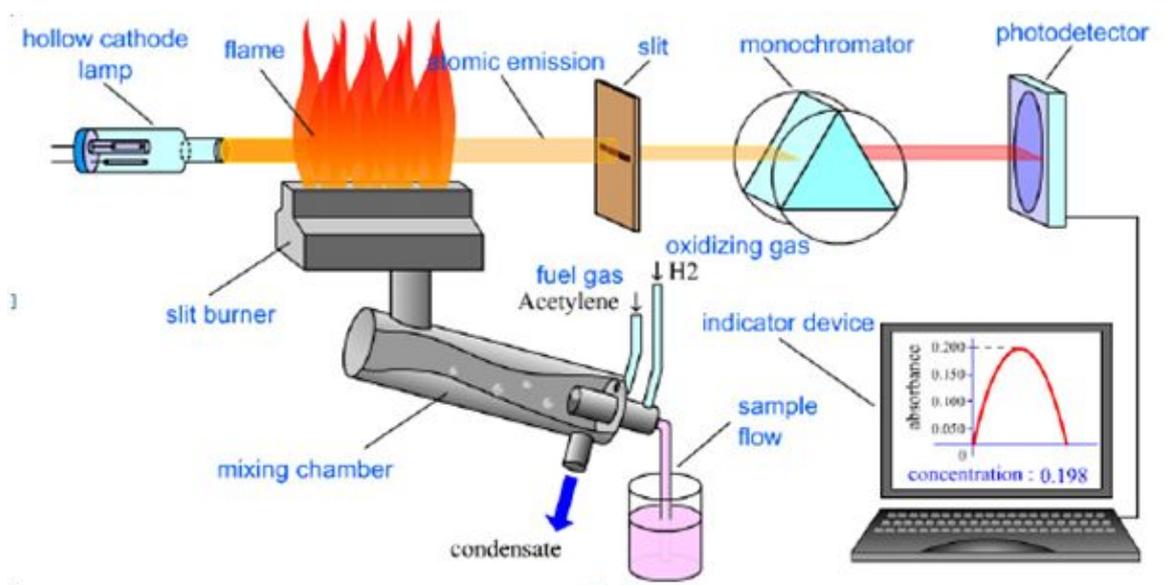
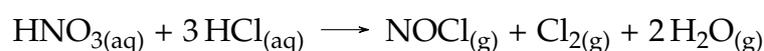


FIGURE A.1 – schéma explicatif de l'analyse SAA

## A.2 Eau régale

L'eau régale (en latin : "aqua regia" (eau royale), étymologiquement rex / regis, le roi) est un mélange qui est très employé en chimie minérale et organique. Elle est obtenue en mélangeant un volume d'acide nitrique et deux à quatre volumes d'acide chlorhydrique. Elle est reconnaissable à sa couleur jaunâtre. Elle est très souvent utilisée pour les analyses chimiques, notamment en SAA et en RMN, et pour le nettoyage de la verrerie. L'eau régale permet de dissoudre l'or, le platine, ou encore le tantale, des métaux nobles qui ne peuvent être dissous dans d'autres acides.



### A.3 Mesures de précaution

- L'eau régale est une substance redoutablement corrosive, très réactive et peu stable dans le temps, elle doit être manipulée en étant muni de gants épais, et sous hotte aspirante.
- L'eau régale doit être fraîchement préparée, car elle se décompose lentement en libérant du monoxyde d'azote et du dichlore , prenant alors une teinte jaune orange avec le temps.
- Il faut veiller à stocker l'eau régale dans un récipient non hermétiquement clos (sous hotte ventilée) de manière à pouvoir laisser s'échapper le gaz que la solution libère en permanence.

*Références  
Bibliographiques*

**Ademe (2009).** Piles et accumulateurs: Rapport annuel 2009. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

**Ademe (2011).** Étude de la seconde vie des batteries de véhicules électriques et hybrides rechargeables. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

**Amato A., Rocchetti L., and Beolchini F., (2017)** Environmental impact assessment of different end-of-life LCD management strategies. *Waste Management* 59: 432–441.

**Bahaloo-Horeh N., and Mousavi S., (2017)** Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Management* 60: 666–679.

**Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.S., (2004).** Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *J. Power Sources* 130 (1), 291–298.

**Chen F., Yang B., Zhang W., et al. (2017)** Enhanced recycling network for spent e-bicycle batteries: A case study in Xuzhou, China. *Waste Management* 60: 660–665.

**Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., Zhang, Y., (2011).** Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy* 108 (1), 80–86.

**Chen, X., Luo, C., Zhang, J., Kong, J., Zhou, T., (2015).** Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: a green process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (12), 3104–3113.

**Chinyama Luzendu, G., (2016).** Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries. (visitéele qsdq <http://www.divaportal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1039125&dswi>)

**Ciez RE and Whitacre JF (2016)** The cost of lithium is unlikely to upend the price of Li-ion storage systems. *Journal of Power Sources* 320: 310–313.

**Contestabile, M., Panero, S., Scrosati, B., (2001).** A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *J. Power Sources* 92 (1), 65–69.

**Corsini F, Rizzi F and Frey M (2017)** Extended producer responsibility: The impact of organizational dimensions on WEEE collection from households. *Waste Management* 59: 23–29

**Cui JR and Forssberg E (2003)** Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 99: 243–263.

**Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghyoot, W., Tytgat, J., Vandeputte, K., (2010).** Recycling rechargeable lithium ion batteries: critical analysis of natural resource savings. *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (4), 229–234.

**Dunn, J.B., Gaines, L., Sullivan, J., Wang, M.Q., (2012).** Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries. *Environmental Science & Technology* 46, 12704–12710.

**Dunn, J.B., Gaines, L., Sullivan, J., Wang, M.Q., (2012).** Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries. *Environmental Science & Technology* 46, 12704–12710.

**Gaines, L., (2012).** To recycle, or not to recycle, that is the question: Insights from life-cycle analysis. *MRS Bull.* 37, 333–338.

**Gaines, L., (2014).** The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 1, 2–7.

**Gaines, L., Sullivan, J., Burnham, A., Belharouak, I., (2011).** Life-cycle analysis of production and recycling of lithium ion batteries. *Transp. Res. Record* 2252, 57–65.

**Gaines, L., Sullivan, J., Burnham, A., Belharouak, I., (2011.)** Life-cycle analysis of production and recycling of lithium ion batteries. *Transp. Res. Record* 2252, 57–65.

**Gaines, L., Sullivan, J., Burnham, A., Belharouak, I., (2011).** Life-cycle analysis for lithiumion battery production and recycling. Transportation Research Board 90th Annual Meeting, Washington, DC 23–27. Paper No. 11–3891.

**Grosjean, C., Miranda, P.H., Perrin, M., Poggi, P., (2012).** Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1735–1744.

**Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., (2011).** Global lithium availability. *Journal of Industrial Ecology* 15, 760–775.

**Jha, M.K., Kumari, A., Jha, A.K., Kumar, V., Hait, J., Pandey, B.D., (2013).** Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. *Waste Manage.* 33 (9), 1890–1897.

**Joo SH, Shin DJ, Oh C, et al. (2016)** Selective extraction and separation of nickel from cobalt, manganese and lithium in pre-treated leach liquors of ternary cathode material of spent lithium-ion batteries using synergism caused by Versatic 10 acid and LIX 84-I. *Hydrometallurgy* 159: 65–74.

**Julien C., Nazri GA (1994)** Solid state batteries: materials design and optimization. Kluwer, Boston

**Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., Shin, S.M., (2010).** Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 100 (3), 168–171.

**Ku, H., Jung, Y., Jo, M., Park, S., Kim, S., Yang, D., Kwon, K., (2016).** Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *J. Hazard. Mater.* 313, 138–146.

**Kuzuhara S., Akimoto Y., Shibata K., Oguchi, M. and Terazono A.,** “Evaluation by year of the valuable/hazardous material content of lithium-ion secondary battery cells and other components of notebook computer battery packs,” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 20, no. 1, pp. 431–438, 2018.

**Kwade, A., & Diekmann, J. (2018).** *Recycling of Lithium-Ion Batteries : the LithoRec Way* (p. 288).

**Lee, C.K., Rhee, K.I., (2002).** Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 109 (1), 17–21.

- Li J, Wang G and Xu Z (2016b)** Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO<sub>2</sub>/graphite lithium batteries. *Journal of Hazardous Materials* 302: 97–104.
- Li J, Wang G and Xu Z (2016c)** Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 52: 221–227.
- Li, L., Dunn, J.B., Zhang, X.X., Gaines, L., Chen, R.J., Wu, F., Amine, K., (2013).** Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J. Power Sources* 233, 180–189.
- Lupi, C., Pasquali, M., Dell’Era, A., (2005).** Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes. *Waste Manage.* 25 (2), 215–220.
- Manthiram A, Muraliganth T (2011)** Lithium intercalation cathode materials for lithium-ion batteries. In: Daniel C, Besenhard JO (eds) *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 341–375.  
doi:<https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch12>
- Miedema, J.H., Moll, H.C., (2013).** Lithium availability in the EU27 for battery-driven vehicles: The impact of recycling and substitution on the confrontation between supply and demand until 2050. *Resources Policy* 38, 204–211.
- Monconduit L, Croguennec L, Dedryvère R (2015)** Negative electrodes. In: Monconduit L, Croguennec L, Dedryvère R (eds) *Electrodes for li-ion batteries*. John Wiley & Sons, Inc., London, pp 1–28. doi:<https://doi.org/10.1002/9781119007364.ch1>
- Nan, J., Han, D., Zuo, X., (2005).** Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *J. Power Sources* 152, 278–284.
- Nayaka, G.P., Manjanna, J., Pai, K.V., Vadavi, R., Keny, S.J., Tripathi, V.S., (2015).** Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy* 151, 73–77.
- Notter, D.A., Gauch, M., Widmer, R., Wäger, P., Stamp, A., Zah, R., Althaus, H.-J., (2010).** Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6550–6556.
- Novinsky, P., Glöser, S., Kühn, A., Walz, R., (2014).** Modeling the feedback of battery raw material shortages on the technological development of lithium-ion-batteries and the diffusion of alternative automotive drives, in: 32nd International Conference of the System Dynamics Society 2014. p. 17.
- Ongondo FO and Williams ID (2011)** Mobile phone collection, reuse and recycling in the UK. *Waste Management* 31: 1307–1315.
- Pagnanelli F, Moscardini E, Altimari P, et al. (2017)** Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval. *Waste Management* 60: 706–715.
- Pistoia, G., (2005).** *Batteries for Portable Devices*. Elsevier, Netherlands.

**Pollet, B.G., Staffell, I., Shang, J.L., (2012).** Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects. *Electrochimica Acta* 84, 235–249.

**Richa, K., Babbitt, C.W., Gaustad, G., Wang, X., (2014).** A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling* 83, 63–76.

**Salhofer S, Steuer B, Ramusch R, et al. (2016)** WEEE management in Europe and China – A comparison. *Waste Management* 57: 27–35.

**Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J.S., Yang, D.H., Kim, Y.H., (2005).** Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy* 79 (3), 172–181.

**Sonoc, A., Jeswiet, J., Soo, V.K., (2015).** Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia CIRP* 29, 752–757.

**Stringer.Gores HJ, Barthel J, Zugmann S, Moosbauer D, Amereller M, Hartl R, Maurer A (2011)** Liquid nonaqueous electrolytes. In: Daniel C, Besenhard JO (eds) *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 525–626. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch17>

**USABC, (2015).** USCAR: Energy Storage System Goals [WWW Document]. URL [http://www.uscar.org/guest/article\\_view.php?articles\\_id=85](http://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=85) (accedée 01.06.118).

**Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C.W., 2016.** Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. *Waste Manage.* 51, 204–213.

**Winter M, Besenhard JO (2011) Lithiated carbons.** In: Daniel C, Besenhard JO (eds) *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 433–478. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch15>

**Winter M, Besenhard JO (2011) Lithiated carbons.** In: Daniel C, Besenhard JO (eds) *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 433–478. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch15>

**Xia D (2011) Lithium Ion rechargeable batteries.** In: Liu R-S, Zhang L, Sun X, Liu H, Zhang J(eds) *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 69–109. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527639496.ch3>

**Xu K. (2004)** Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* 104(10):4303–4417

**Yamaji, Y., Dodbiba, G., Matsuo, S., Okaya, K., Shibayama, A., Fujita, T., (2011).** A novel flow sheet for processing of used lithium-ion batteries for recycling. *Resour. Process.* 58 (1), 9–13.

**Yamaki J., Tobishima S. (2011)** Rechargeable lithium anodes. In: Daniel C, Besenhard JO (eds) *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp 377–404. doi:<https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch13>

**Yao L., He WZ, Li GM, et al. (2013)** The integrated design and optimization of a WEEE collection network in Shanghai, China. *Waste Management & Research* 31: 910–919.

**Yu L, He W, Li G, et al. (2014)** The development of WEEE management and effects of the fund policy for subsidizing WEEE treating in China. *Waste Management* 34: 1705–1714.

**Zeng X, Gong R, Chen WQ, et al. (2016)** Uncovering the recycling potential of “new” WEEE in China. *Environmental Science and Technology* 50: 1347–1358.

**Zeng X, Li J and Ren Y (2012)** Prediction of various discarded lithium batteries in China [M]. In: *Proceedings IEEE*, 2012, 1–4. DO:10.1109/ISSST.2012.6228021

**Zhang W, Chengjian Xu, Wenzhi He, Guangming Li and Juwen Huang (2017)** A review on management of spent lithium ion batteries and strategy for resource recycling of all components from them. *Waste Management & Research* 1–14  
Fan BL, Chen XP, Zhou T, et al. (2016) A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management & Research* 34: 474–481.

**Zhang, X., Xie, Y., Lin, X., Li, H., Cao, H., (2013).** An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 15 (4), 420–430.

**Zheng, X., Gao, W., Zhang, X., He, M., Lin, X., Cao, H., Sun, Z., (2017).** Spent lithium-ion battery recycling—reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Manage.* 60, 680–688.

**Zou H, Gratz E, Apelian D, et al. (2013)** A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chemistry* 15: 1183.

**Zou, H., Gratz, E., Apelian, D., Wang, Y., (2013).** A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chem.* 15 (5), 1183–1191

**Zou, H., Gratz, E., Apelian, D., Wang, Y., (2013).** A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries. *Green Chem.* 15 (5), 1183–1191.