



Sujet de thèse SL-DES-24-0062 : Lixiviation hydrothermale de matériaux de cathodes pour le recyclage de batteries

La projection de production de véhicules électriques est de l'ordre de 900 millions d'ici 2048. En raison de leur durée de vie, et de leur tension de fonctionnement élevée, les batteries Lithium-ion sont largement utilisées et des flux massifs de batteries en fin de vie seront ainsi générés. Dans ce contexte, le règlement européen relatif au recyclage des batteries impose de nouvelles exigences concernant l'ensemble du cycle de vie des batteries lithium-ion, de l'extraction des matières premières jusqu'au recyclage et à la réutilisation. Il impose le recyclage d'au moins 70% des matériaux contenus dans les batteries avec des seuils de métaux recyclés en Li, Ni et Co entre 10 et 20% dès 2035, ceci afin d'économiser les ressources en métaux et de protéger l'environnement. Les rebuts de production, représentant entre 10 et 40% de la capacité de production, sont une source d'alimentation pour les unités de recyclage.

Une batterie est constituée de quatre éléments principaux : une cathode, une anode, un liant polymérique et un électrolyte. Du fait de l'absence de standardisation relative à la conception des packs de batteries, le recyclage des batteries Li-ion est une opération délicate et potentiellement dangereuse du fait de risques électriques (en raison de l'énergie résiduelle présente), chimique (du fait de la production de gaz toxiques tels que HF) d'emballage thermique. Les procédés de recyclage existants combinent des étapes de stabilisation (phase de déchargement), de prétraitement mécanique puis de pyro et d'hydrométallurgie. Cependant, ces voies nécessitent la mise en œuvre de procédés nécessitant des flux d'énergie élevés ou de volumes importants d'acides minéraux.

Cette thèse de doctorat va étudier un procédé de recyclage en voie hydrothermale, novateur et environnementalement sobre, d'électrodes de batteries en fin de vie, avec pour objectif de récupérer sélectivement les métaux d'intérêt. La technique d'extraction en milieu eau sub-critique, solvant non toxique, entre 150 et 300°C, en présence ou non d'un oxydant ou d'un réducteur est une alternative intéressante à la lixiviation acide mettant en œuvre des acides inorganiques (HCl, H₂SO₄ ou HNO₃) potentiellement nocifs pour l'environnement ou des acides organiques (citrique, malique, lactique) coûteux. Des rendements de lixiviation en Li ; Co ; Ni ou Mn compris entre 80 et 100% sont généralement obtenus, avec la récupération non sélective de ces métaux valorisables. Par ailleurs, la dégradation du liant présent dans les scraps de batterie, génère la formation d'acide (HF ou HCl)..

Dans une première étape, la lixiviation hydrothermale sera mise en œuvre en mode batch sur des rebuts de production représentatifs. Une étude paramétrique sera effectuée en étudiant l'influence de paramètres procédé tels que la pression, la température, le ratio masse solide/volume eau... Une caractérisation complète de l'effluent obtenu sera effectuée afin d'avoir une connaissance précise du pH, de la teneur en matières en suspension et la concentration en métaux valorisables et éléments pénalisants (phosphates par exemple) en vue des étapes en aval. L'étude de la précipitation du Li par ajout d'une pression partielle du CO₂ sera considérée en amont d'une étape d'extraction solide-liquide avec des résines commerciale,s mise en œuvre sur un effluent modèle et sur l'effluent généré par le traitement hydrothermal.

Dans une deuxième étape, ce traitement de lixiviation hydrothermale sera considéré en mode semi-dynamique sur ces rebuts. Cette mise en œuvre permet de maîtriser le caractère oxydoréducteur du

milieu par l'ajout éventuel d'un tiers corps et le contrôle décorrélé de la pression et de la température, afin d'extraire séquentiellement les métaux. Une étude paramétrique procédée sera effectuée afin de définir les conditions opératoires de différents cycles de traitement. L'analyse des effluents par ICP-AES permettra d'évaluer le rendement d'extraction des métaux au cours du temps.

Ce travail expérimental sera confronté à une approche de modélisation. Un modèle cinétique, de type « cœur rétrécissant », visera à déterminer l'étape cinétiquement limitante pour investiguer le mécanisme de récupération des métaux. Une étude thermodynamique de la spéciation de chaque métal dans la solution, via le calcul de constantes d'équilibre de précipitation/complexation, en fonction de la température permettra de prédire les conditions opératoires les plus adaptées.

Enfin, un bilan énergétique et matière sera mis en œuvre en vue d'étudier le cycle de vie complet du procédé et d'évaluer et comparer ces deux voies de traitement, basé sur les campagnes expérimentales précédemment décrites. La pureté des métaux extraits devra être suffisante en vue d'une réincorporation dans les procédés de matériaux de cathodes (LiFePO_4 , LiCoO_2 ou LiMnO_2).

La thèse se déroulera principalement sur le centre de Marcoule situé à 30 minutes d'Avignon, dans une équipe pluridisciplinaire avec des compétences dans le domaine de la mise en œuvre de procédés de recyclage par fluides supercritiques et/ou adsorption en lit fixe. Le candidat recherché est un ingénieur/titulaire d'un master 2 avec un profil génie des procédés/génie chimique et des compétences souhaitées en chimie analytique et chimie inorganique. Le candidat acquerra une première expérience dans le recyclage de batteries, qui constitue une des problématiques majeures liées à l'économie circulaire des énergies. Il pourra, selon l'orientation visée de la thèse, poursuivre sa carrière dans le milieu académique ou dans l'industrie de la production de batteries ou du recyclage.

Conditions d'emploi

Le salaire brut mensuel des doctorants s'élève à **2 406 €** (valeur à juillet 2023).

Les doctorants qui signent un contrat de thèse avec le CEA, ont les mêmes droits et devoirs que tout salarié du CEA (formation professionnelle, comité d'entreprise, restauration et transports collectifs, congés...).

Personnes à contacter

Encadrants :

Antoine LEYBROS – CEA DES/ISEC/DMRC/STDC/Laboratoires des Procédés Supercritiques et de Décontamination

Tel : 04-66-79-16-41 Email : antoine.leybros@cea.fr

Jean Christophe RUIZ – CEA DES/ISEC/DMRC/STDC/Laboratoires des Procédés Supercritiques et de Décontamination

Tel : 04-66-33-94-73 Email : jean-christophe.ruiz@cea.fr

Directeur de thèse:

Olivier BOUTIN – Aix Marseille Université

Laboratoire M2P2 Mécanique, Modélisation et Procédés Propres

Email: olivier.boutin@univ-amu.fr