Résumé

Au cours de la dernière décennie, l'essor des véhicules électriques et des équipements électriques et électroniques accroît la demande en batteries Lithium-ion et, par conséquent, la pression sur les ressources minérales en métaux critiques. En fin de vie, ces batteries constituent une importante source secondaire de métaux critiques tels que le lithium, le cobalt, le nickel et le manganèse, faisant de leur recyclage un enjeu stratégique, économique et environnemental.

Cette étude vise à développer un procédé durable de recyclage de ces métaux critiques contenus dans les batteries Li-ion à l'aide de solvant eutectique profond (SEP).

Un concentré riche en métaux critiques a d'abord été récupéré à partir des batteries Li-ion en fin de vie par pyrolyse, broyage-tamisage et extraction de l'aluminium par traitement alcalin. L'étude de la spéciation des métaux a montré que la concentration des ions influence peu leur environnement chimique, tandis que la nature du solvant eutectique profond joue un rôle déterminant, particulièrement pour les ions nickel (II), dont la géométrie de coordination varie selon le milieu.

La lixiviation des métaux des cathodes de type LCO, LMO et NMC a ensuite été réalisée avec différents SEP. Les SEPs à caractère « acide » se sont révélés les plus performants. Dans le SEP ChCl-Lac (1:2), utilisé pour la cathode NMC, les taux de lixiviation atteignent 76,7 % pour lithium, 54,8 % pour cobalt et 100 % pour nickel et manganèse, dans des conditions douces (90°C, 24 h) au ratio (L/S) de 40 $mL.g^{-1}$. L'étude mécanistique indique que la lixiviation est contrôlée par une cinétique de réaction chimique conduisant à la formation de complexes métalliques chlorés.

La séparation des métaux lixiviés des cathodes LCO, LMO et NMC par précipitation chimique à l'aide d'une solution d'acide oxalique a permis d'atteindre des rendements de 99 % avec une pureté métallique supérieure à 97%. Les essais d'électrodéposition des métaux précipités réalisés dans le SEP chlorure de choline-urée (1 :2) ont permis de montrer la possibilité de valoriser ces métaux récupérés sous forme métallique. Le lithium résiduel a ensuite été récupéré par précipitation chimique à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, avec une efficacité de 90,1 % et une pureté de 76,4 %.

Le procédé ainsi développé constitue une alternative efficace, prometteuse et respectueuse de l'environnement aux procédés conventionnels de recyclage des métaux valorisables.

Mots clés : Batteries Li-ion, Recyclage, Solvants eutectiques profonds, Lixiviation, Séparation

Abstract

Over the past decade, the rise of electric vehicles and electrical and electronic equipment has increased the demand for lithium-ion batteries and, consequently, the pressure on mineral resources of critical metals. At the end of their life, these batteries constitute a significant secondary source of critical metals such as lithium, cobalt, nickel, and manganese, making their recycling a strategic, economic, and environmental imperative.

This study aims to develop a sustainable recycling process for critical metals contained in Li-ion batteries using deep eutectic solvents (DESs).

A concentrate rich in critical metals was first recovered from end-of-life Li-ion batteries through pyrolysis, grinding and sieving followed by aluminum extraction using an alkaline treatment. The study of metal speciation showed that the concentration of ions has little influence on their chemical environment, whereas the nature of the deep eutectic solvent plays a determining role, particularly for nickel (II) ions, whose coordination geometry varies depending on the medium.

The leaching of metals from LCO, LMO, and NMC cathodes was then carried out using different DESs. DESs with an "acidic" character proved to be the most effective. In the ChCl-Lac (1:2) DES, used for the NMC cathode, leaching rates reached 76.7% for lithium, 54.8% for cobalt, and 100% for nickel and manganese, under mild conditions (90°C, 24 h) at a liquid-to-solid (L/S) ratio of 40 $mL \cdot g^{-1}$. The mechanistic study indicates that leaching is controlled by chemical reaction kinetics, leading to the formation of chlorinated metal complexes.

The separation of leached metals from the LCO, LMO, and NMC cathodes by chemical precipitation using an oxalic acid solution achieved yields of 99%, with metallic purity exceeding 97%. Electrodeposition tests of the precipitated metals in choline-urea chloride (1:2) DES demonstrated the potential for valorizing these recovered metals in metallic form. Residual lithium was then recovered by chemical precipitation using a sodium carbonate solution, with a recovery efficiency of 90.1% and a purity of 76.4%.

The process developed in this study constitutes an effective, promising, and environmentally friendly alternative to conventional processes of recycling valuable metals.

Keywords: Lithium-ion batteries, Recycling, Deep eutectic solvents, Leaching, Metal Separation, Metal recovery.