

L'HYDROMÉTALLURGIE AU SERVICE DU RECYCLAGE DES BATTERIES DE VÉHICULES ÉLECTRIQUES

Éric Bausson

Parties des programmes de physique-chimie associées

- ▶ Programme spécifique de physique-chimie pour la classe de première professionnelle propres au groupement de spécialités 5, rassemblant les spécialités de baccalauréats professionnels mobilisant des compétences professionnelles qui nécessitent de solides connaissances dans le domaine de la chimie – Partie Chimie : « Comment analyser, transformer ou exploiter les matériaux dans le respect de l'environnement ? »
- ▶ Programme de la spécialité physique-chimie de terminale générale – Partie « Constitution et transformations de la matière » : 3. Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique, A) Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique, C) Forcer le sens d'évolution d'un système
- ▶ Programmes de physique-chimie et mathématiques de première et terminale STI2D – Partie « Matière et matériaux » / Oxydo-réduction
- ▶ Programme de physique-chimie et mathématiques de terminale STL – Partie « Constitution de la matière » / Réactions d'oxydo-réduction

Mots-clés : oxydo-réduction, lithium, cobalt, recyclage, économie circulaire

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, le modèle économique passe progressivement d'une économie linéaire (on produit, on consomme et on jette) à une **économie circulaire** prenant en compte l'éco-conception, l'économie des ressources et de l'énergie et la valorisation des déchets. Les principes de l'économie circulaire s'appliquent aux batteries électriques des véhicules électriques.

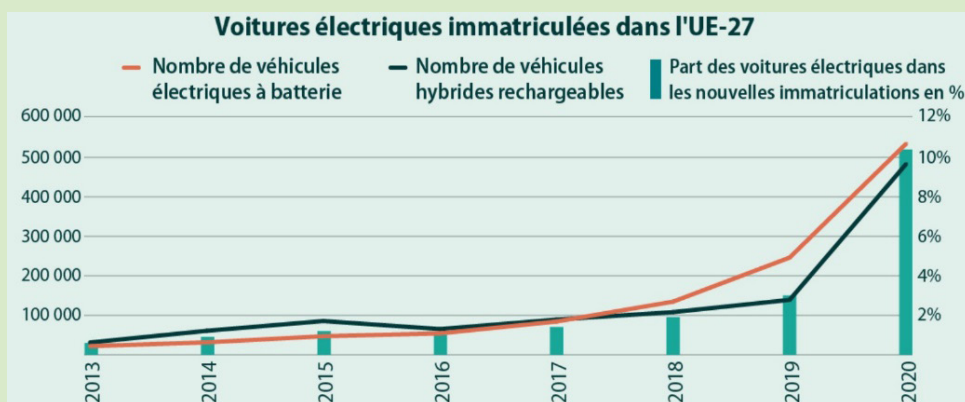


Figure 1. Évolution du nombre d'immatriculations de véhicules électriques et hybrides rechargeables au sein de l'Union européenne. Source : Parlement européen.

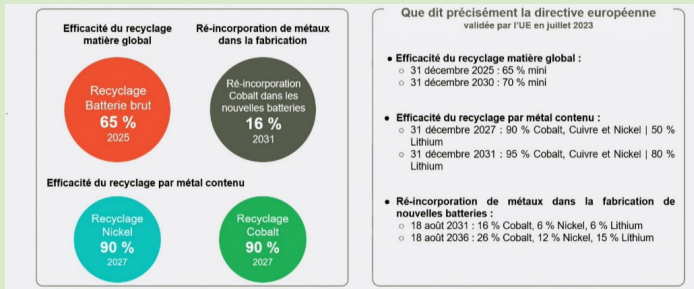


Figure 2. Objectifs européens sur le recyclage des métaux des batteries. Source : « Chimie, Recyclage et Économie circulaire », 2024, p. 116.

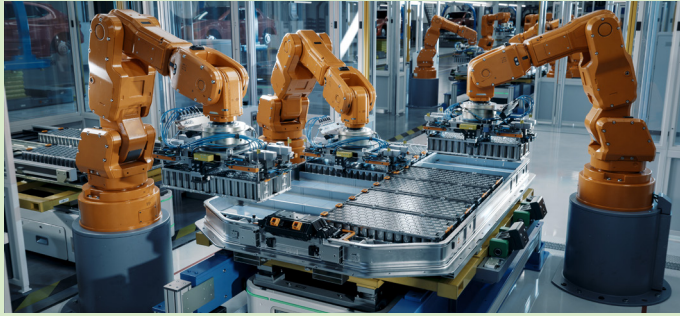


Figure 3. Chaîne de montage de batteries électriques. Source : Adobe Stock.

Depuis 2023, une nouvelle directive¹ de l'Union européenne qui fixe des objectifs ambitieux à court et moyen termes vise à amplifier leur recours.

Pour les batteries usagées au plomb des véhicules thermiques, le recyclage est déjà en place depuis de très nombreuses années afin de récupérer le plomb, élément toxique (rapport OMS sur ce recyclage) et la quasi-totalité des constituants. Mais les nouvelles batteries pour les véhicules électriques contiennent à la fois des métaux (tels que le lithium, le cobalt, le nickel...) dont les ressources sont limitées et en tension ainsi que des polymères (pour les électrolytes, le boîtier...).

Comme nous allons le voir dans ce dossier, les enjeux sont importants et les chimistes sont pleinement sollicités pour mettre en œuvre les procédés existants, et bien entendu innover pour atteindre de tels objectifs.

COMMENT FONCTIONNE UNE CELLULE DE BATTERIE ÉLECTRIQUE ?

Reprenons les points essentiels abordés dans un précédent dossier intitulé « Le lithium, un élément chimique indispensable pour notre mobilité actuelle » pour expliquer sommairement le fonctionnement d'une batterie électrique.

D'après le diagramme de Ragone ci-dessous, pour les véhicules électriques (hybrides HEV, hybrides rechargeables PHEV et électriques EV), seules les batteries au lithium (Li-ion) ont actuellement une bonne corrélation entre énergie et puissance en comparaison des autres technologies de batteries.

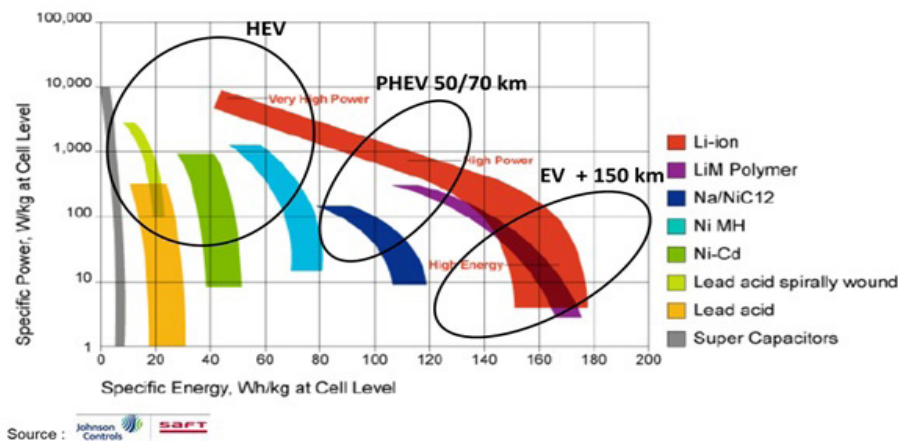


Figure 4. Diagramme de Ragone. Source : Avere France.

De plus, ces batteries Li-ion peuvent stocker beaucoup d'énergie en comparaison de leurs masses, ce qui est très important pour l'électromobilité.

Pour toutes ces raisons, nous nous limiterons ici à l'étude des batteries Li-ion.

1. Pour en savoir plus sur les directives européennes sur les batteries électriques, cliquer ici.

Composition / description

Dans les batteries Li-ion, le lithium reste à l'état ionique (Li^+) aussi bien à l'électrode négative (généralement en graphite, constituée d'atomes de carbone) qu'à l'électrode positive. L'électrolyte peut être un liquide organique anhydre (sans eau) ou un gel polymère.

Le schéma de principe de ces batteries Li-ion est présenté ci-dessous.

À l'électrode positive (à droite), des oxydes mixtes de lithium avec d'autres éléments chimiques « M » sont utilisés (Li-M-O) : le plus souvent du cobalt LiCoO_2 , sinon du manganèse LiMn_2O_4 ou de phosphate et fer II LiFePO_4 . Les deux matériaux actifs, de part et d'autre des électrodes, s'échangent des ions lithium Li^+ . Ces ions lithium vont de la borne positive à la borne négative (ici de droite à gauche) lors de la charge et dans le sens opposé lors de la décharge. L'électrolyte est ici l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dissous dans un solvant organique constitué de carbonate de diméthyle et de carbonate d'éthylène.

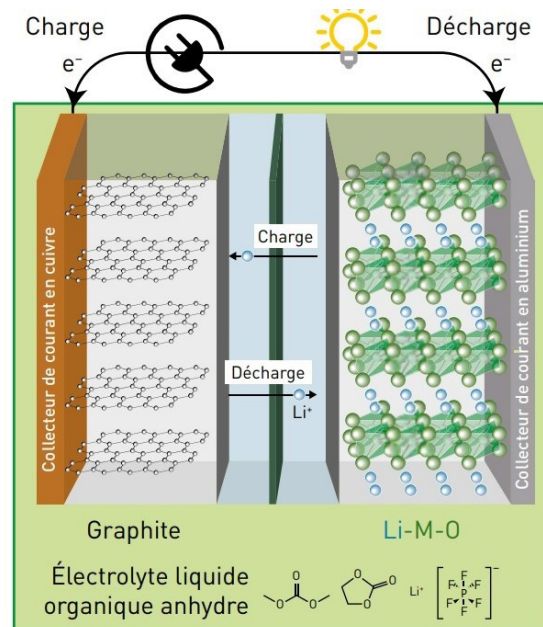
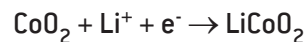


Figure 5. Batterie lithium-ion (Li-ion).
Source : « Chimie et énergies nouvelles », 2021, p. 191.

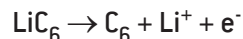
Principe de fonctionnement

Prenons en exemple une de ces batteries Li-ion, non alimentée, fonctionnant donc comme une pile.

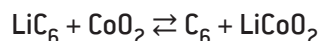
Du côté de la cathode, lieu de la réduction, l'oxyde de cobalt CoO_2 se combine aux ions lithium Li^+ pour former l'oxyde de lithium et de cobalt LiCoO_2 suivant :



Du côté de l'anode, lieu de l'oxydation, un composé formé à partir de graphite et de lithium (LiC_6) forme du graphite (C_6) et des ions de lithium Li^+ suivant :



Nous en déduisons l'équation de fonctionnement de gauche à droite (décharge) et de droite à gauche (charge) :



Dans ces batteries sont donc présents, entre autres, les éléments lithium (Li), carbone (C), cobalt (Co) et oxygène (O).

QUELS SONT LES ENJEUX DU RECYCLAGE DES BATTERIES ÉLECTRIQUES ?

Plus généralement, les matières premières primordiales pour les batteries électriques sont le lithium (Li), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), l'aluminium (Al) et le manganèse (Mn).

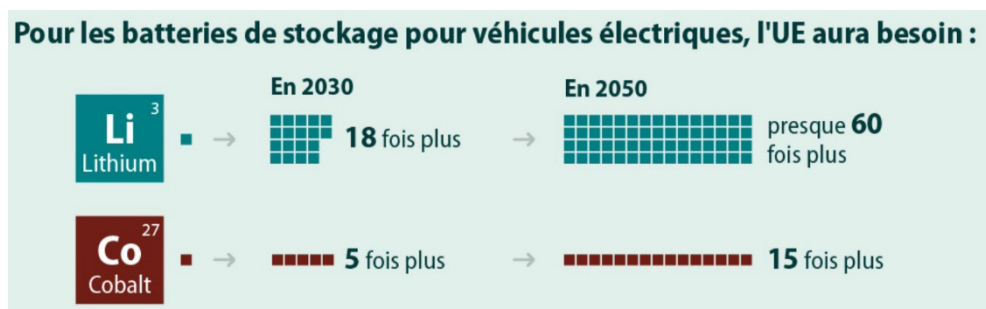


Figure 6. Prévision des besoins en lithium et cobalt au sein de l'Union européenne.
Source : Parlement européen.

Les valeurs de ce rapport du Parlement européen mettent en lumière les risques de pénurie et/ou de dépendance vis-à-vis de certains pays, comme la République Démocratique du Congo qui concentre à elle seule la production minière du cobalt ou l'Australie qui produit près de la moitié du lithium. Mais la Chine, pays producteur d'un grand nombre de véhicules électriques, devrait réduire la demande en cobalt, car leurs batteries à base de phosphate de fer et de lithium, plus stables que celles utilisant des oxydes de cobalt, n'en consomment pas. Les cartes sont donc sans cesse rebattues en fonction de l'avancée des technologies et de la demande en matières premières.

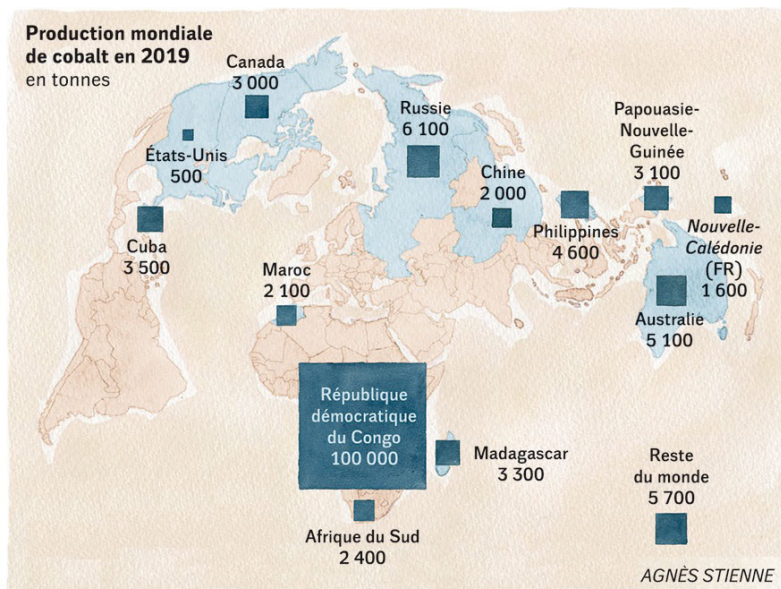


Figure 7. Production mondiale du cobalt.
 Source : Le Monde diplomatique, d'après
 « La face honteuse du métal bleu », Akram Belkaïd
 [<https://www.monde-diplomatique.fr/2020/07/BELKAID/61982>].

Le recyclage des batteries électriques est donc un enjeu majeur aussi bien écologique, économique et géopolitique.

Nous pouvons dresser rapidement quelques points précis sur deux de ces enjeux.

Les enjeux environnementaux

- ▶ limiter la pollution des batteries en fin de vie, car elles sont constituées de substances toxiques et polluantes ;
- ▶ réduire la dépendance à l'extraction minière ;
- ▶ réduire l'empreinte carbone en adoptant des procédés de recyclage libérant moins de CO₂ par rapport à l'extraction et la production de nouvelles matières premières ;
- ▶ limiter les transports des matières premières jusqu'aux lieux de production et/ou de livraison.

Les enjeux économiques

- ▶ valoriser les ressources en créant un marché secondaire ;
- ▶ créer des emplois (collecte, traitements et transformations des matériaux) ;
- ▶ réduire la dépendance aux pays producteurs de matières premières.

Mais cela ne se limite pas à ces deux enjeux, car il y a aussi des enjeux sociaux (conditions de travail, etc.), de sécurité et législatifs (règles strictes pour les fabricants et consommateurs).

COMMENT LE PROCÉDÉ D'HYDROMÉTALLURGIE PERMET-IL LE RECYCLAGE DES BATTERIES DE VÉHICULES ÉLECTRIQUES ?

Tout d'abord, l'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux qui comporte une étape où le métal est dissous pour permettre ensuite sa purification.

Pascal Muller, lors de sa conférence « L'hydrométallurgie au service du recyclage des batteries de véhicules électriques »², présente les grandes étapes du recyclage des métaux présents dans une batterie de voiture électrique.

2. Au colloque « Chimie, Recyclage et Économie circulaire » du 8 novembre 2023.



Figure 8. Premières étapes du recyclage : sécuriser et démonter la batterie.
Source : « Chimie, Recyclage et Économie circulaire », 2024, p. 120.

Il faut tout d'abord décharger toutes les batteries pour éviter tout risque d'électrisation, d'incendie ou d'explosion. Ensuite, elles sont démontées pour retirer les modules contenant des cellules, élément de base d'une batterie électrique.

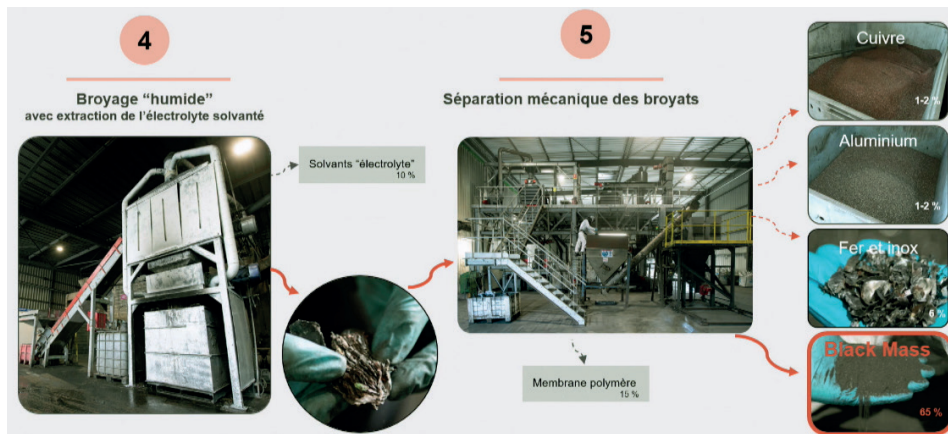


Figure 9. Obtention de matières broyées. Source : « Chimie, Recyclage et Économie circulaire », 2024, p. 121.

Enfin, après broyage et séparation mécanique, il est possible de séparer les solvants, les plastiques, les métaux et la « masse noire » (*black mass*) contenant du carbone et des éléments chimiques très recherchés (Co, Ni, Cu, Al, etc.).

La masse noire contient des oxydes métalliques valorisables. Mais cette masse noire est très toxique et volatile (poudre très fine) donc elle doit être manipulée suivant des règles strictes de sécurité.

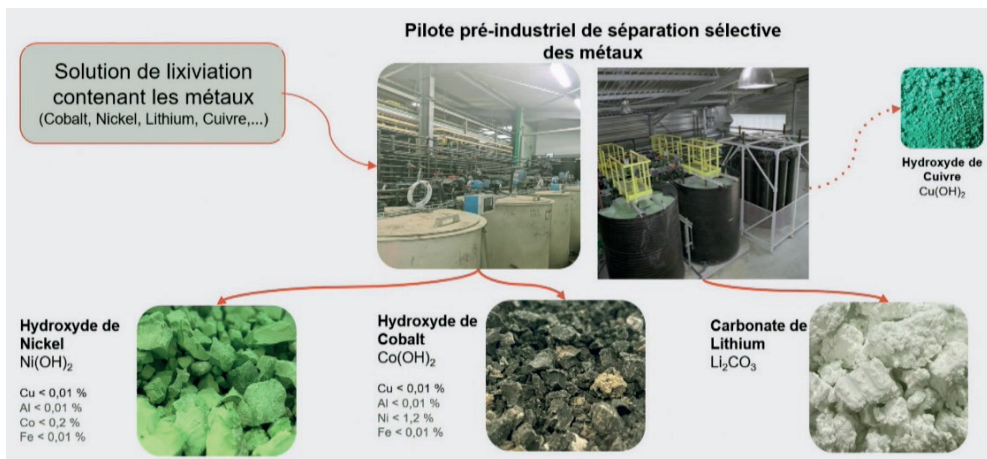


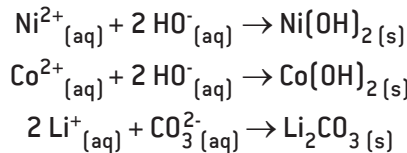
Figure 10. Produits obtenus après traitement de la black mass.
Source : « Chimie, Recyclage et Économie circulaire », 2024, p. 122.

La solution de lixiviation (du latin *lixivia* : lessive) est obtenue après dissolution chimique de la masse noire principalement en milieu acide à température élevée (environ 80 °C). Le carbone, hydrophobe, est retiré pour ne conserver que les oxydes métalliques hydrophiles.

Par la suite, en fonction des solvants utilisés, il est possible d'effectuer des extractions liquide-liquide ou des réactions de précipitation. Cela permet de séparer divers composés chimiques d'intérêt.

Par exemple, dans le procédé présenté par Pascal Muller, nous obtenons finalement des hydroxydes de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) ou de cobalt ($\text{Co}(\text{OH})_2$) et du carbonate de lithium (Li_2CO_3), tous trois avec très peu d'impuretés.

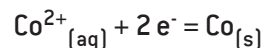
Voici les équations chimiques correspondantes :



Dans d'autres procédés, il est aussi possible d'obtenir des sulfates de nickel (NiSO_4) et de cobalt (CoSO_4).

Ensuite, à partir de ces hydroxydes et carbonates, il faut effectuer des étapes supplémentaires pour aboutir au métal pur recherché.

Pour l'exemple du cobalt, après dissolution de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, une électrolyse est effectuée. Cela permet le passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique non spontanée. Du cobalt Co se dépose sur la cathode après réduction de Co^{2+} en Co, suivant la demi-équation électronique :



Ces cathodes de cobalt sont ensuite brisées (ci-dessous) puis broyées, et les traces de gaz sont éliminées sous vide.

Le cobalt obtenu est (quasi) pur et peut ensuite être réutilisé pour la fabrication de batteries électriques ou pour d'autres usages. La boucle est ainsi bouclée !

En agissant de la même façon avec tous les matériaux recyclables d'une batterie électrique, il est alors possible de les réutiliser pour la production de nouvelles batteries comme le montre la figure 12.



Figure 11. Cathode brisée de cobalt.
Source : <https://www.ampere.com/cproduct/cathode-de-cobalt-brisee/>

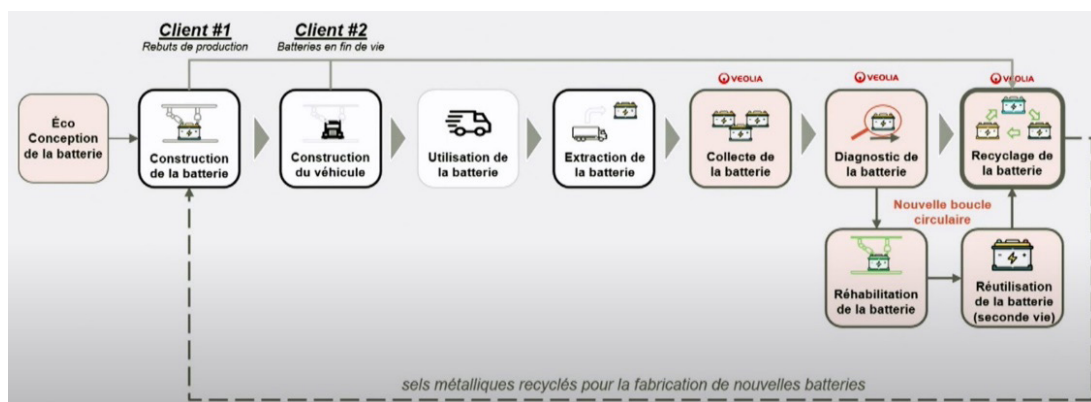


Figure 12. Cycle de vie d'une batterie pour automobile. On distingue, en carrés blancs les étapes de la vie « utile » de la batterie, de sa construction à sa mise au rebut, et en carrés ocres celles qui correspondent à son recyclage – de la collecte à la réhabilitation.
Source : « Chimie, Recyclage et Économie circulaire », 2024, p. 117.

CONCLUSION

Le recyclage des batteries électriques est donc nécessaire et on ne peut pas se contenter de son faible pourcentage actuel. La quasi-totalité de celles-ci doit l'être pour de multiples raisons : environnementales, économiques et sociétales qui s'entrecroisent. Les techniques employées à l'échelle industrielle sont actuellement bien maîtrisées, mais la recherche doit demeurer active pour abaisser l'empreinte carbone de ce recyclage, limiter l'usage de produits chimiques toxiques et polluants, et l'impact du coût qui sera à la charge du consommateur *in fine* car ce dernier est onéreux en recherche et développement, surtout dans le contexte économique actuel où certaines entreprises abandonnent leurs projets industriels de recyclage de batteries électriques. Les délais sont (très) courts, car les volumes des déchets de cette nature à traiter dans les prochaines années seront colossaux et ne devraient pas cesser de croître.

SOURCES PRINCIPALES

« L'hydrométallurgie au service du recyclage des batteries de véhicules électriques » de M. Muller
<https://www.mediachimie.org/ressource/l'hydrometallurgie-au-service-du-recyclage-des-batteries-de-vehicules-electriques>

« Avancées et perspectives dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie (batteries) » de Dominique Larcher
<https://www.mediachimie.org/ressource/avancees-et-perspectives-dans-le-domaine-du-stockage-electrochimique-de-l-energie>

POUR EN SAVOIR PLUS

Stocker l'énergie pour communiquer :

https://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie-tic-junior_chapitre7.pdf

La chimie dans les batteries :

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-chimie-dans-les-batteries>

Un Nobel de chimie populaire :

<https://www.mediachimie.org/actualite/un-nobel-de-chimie-populaire>

Et si le cobalt manquait... quel serait l'avenir des voitures électriques ?

<https://www.mediachimie.org/actualite/et-si-le-cobalt-manquait-quel-serait-l-avenir-des-voitures-electriques>

La face honteuse du métal bleu – Akram Belkaïd – Le Monde diplomatique :

<https://www.monde-diplomatique.fr/2020/07/BELKAID/61982>

Comment le recyclage en chimie contribue-t-il à l'économie circulaire ?

<https://www.mediachimie.org/ressource/comment-le-recyclage-en-chimie-contribue-t-il-a-leconomie-circulaire>

Chimie métallurgique pour résoudre les problèmes des métaux rares – J.-C. Bernier

<https://www.mediachimie.org/ressource/chimie-metallurgique-pour-resoudre-les-problemes-des-metaux-rares>

Colloque « Chimie et matériaux stratégiques » – novembre 2022

<https://www.mediachimie.org/ressource/chimie-et-matériaux-stratégiques-colloque-novembre-2022>

Colloque « Chimie, recyclage et économie circulaire » – novembre 2023

<https://www.mediachimie.org/ressource/chimie-recyclage-et-economie-circulaire-colloque-novembre-2023>

Éric Bausson est professeur de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen