Association des Retraités et Anciens de SGN-Euriware-Orano Projets

ARA

Recyclage des batteries lithium-ion

Orano acteur

François Poncelet **Mars 2022**

1 Table des matières

2 Introduction 1

3 Les batteries li-ion 1

3.1 Principe de fonctionnement batteries li-ion 1

3.2 Composition des batteries li-ion 2

4 Procédés de recyclage 5

5 Implication de Orano Bessines 7

6 Conclusion 8

2 Introduction

En septembre 2021 le Premier Ministre Jean Castex visitait l'atelier pilote de recyclage des batteries li-ion du CIME (Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive) d'Orano à Bessines sur Gartempe dans le Limousin.

Quel est le lien entre le savoir-faire de Orano, leader mondial du cycle du combustible nucléaire et le recyclage des batterie lithium ? C'est ce que nous allons voir maintenant.

3 Les batteries li-ion

Il existe une très grande variété de batteries au Li (lithium) et parmi celles-ci les batteries au li-ion se développent plus que les autres car elles correspondent aux besoins des appareils électroniques portables (ordinateurs, téléphonie…) mais également, et de plus en plus, aux véhicules électriques. En effet les batteries au plomb ou au nickel-cadmium (NiCd), seules existantes auparavant, ne permettaient des autonomies que de l'ordre de 80 km (en 1994) au lieu des 450 km atteignables aujourd'hui. Malheureusement pour les personnes en charge de leur recyclage la variété des technologies li-ion est très importante comme nous allons le voir.

3.1 Principe de fonctionnement batteries li-ion

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (lithium + dioxyde de cobalt, nickel ou manganèse) et une électrode négative en graphite. L'emploi d'un électrolyte sans proton (un sel $LiPF_6$ (hexafluorophosphate de lithium) dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène ou de tétrahydrofurane) est obligatoire pour éviter de dégrader les électrodes très réactives.

La tension nominale d'un élément li-ion est de 3,6 ou 3,7 V selon la technologie.

Les problèmes de sécurité imposent d'intégrer un système électronique de protection embarqué (BMS ou Battery Management System), qui empêche une charge ou décharge trop profonde et permet l'équilibrage des tensions entre éléments dans les batteries constituées de plusieurs éléments en série ; à défaut, le danger peut aller jusqu'à l'explosion de la batterie. Les courants de charge et de décharge admissibles sont aussi plus faibles qu'avec d'autres technologies.

Les réactions électrochimiques permettant le fonctionnement d'un accumulateur forcent le déplacement d'ions lithium d'une électrode vers l'autre. En phase de décharge, l'ion Li^+ est libéré par une matrice de graphite pour laquelle il a peu d'affinité et se déplace vers un oxyde de cobalt avec lequel il a une grande affinité. Lors de la charge, l'ion Li^+ est relâché par l'oxyde de cobalt et va s'insérer dans la phase graphitique.

Lors de la décharge de l'accumulateur, cela se traduit par les équations chimiques suivantes :

A l'électrode (+) : $$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrows LiCoO_2$$

A l'électrode (-) : $$xLiC_6 \leftrightarrows xLi^+ + xe^- + xC_6$$

Lors de la charge, les équations sont à considérer dans l'autre sens.

Le processus de décharge est limité par la sursaturation de l'oxyde de cobalt et la production d'oxyde de lithium Li_2O qui n'est plus susceptible de restituer l'ion Li^+. De même le processus de charge ne doit pas se faire à un voltage élevé car cela conduirait à la production d'oxyde de Cobalt CoO_2.

Au sein de l'accumulateur lithium-ion, les ions Li^+ font donc la navette entre les deux électrodes à chaque cycle de charge/décharge mais la réversibilité n'est possible que pour des décharges inférieures à 50% de la capacité maximum théorique et des charges légèrement inférieures à la capacité maximum théorique, faute de quoi des espèces solides d'oxydes métalliques non réversibles se forment dans la batterie. De même les conditions de mise en œuvre de la gestion des batteries sont pointues et doivent être maîtrisées par un système électronique de pilotage (BMS). Par exemple les batteries doivent être rechargées avec des tensions parfaitement maîtrisées de 4,1 ou 4,2 V $\pm$ 0,05V pour éviter des réactions d'emballement. Ces tolérances doivent être maîtrisées aux bornes de chaque module li-ion dans le cas de batteries associant plusieurs modules. Tout manquement à ces règles strictes se fera, au mieux au détriment de la durée de vie de la batterie, au pire au risque d'explosion de la batterie.

3.2 Composition des batteries li-ion

La grande diversité des batteries li-ion repose sur la composition des électrodes.

<u>Électrode (-)</u> :

La matière active permettant l'insertion d'ions lithium est en carbone, sous forme de graphite (naturel ou synthétique). Cette électrode est revêtue d'une feuille de cuivre servant de conducteur (on l'appelle le collecteur d'électrons). Pour solidariser le tout, on utilise un liant souvent à base de caoutchouc butadiène-styrène (SBR) ou de polyfluorure de vinylidène (PVDF)

D'autres types d'électrodes à base d'oxyde de titane lithié (LTO) ou à base de silicium peuvent être utilisées mais de manière très minoritaire.

L'utilisation d'oxyde de silicium permet de décupler la capacité de restitution instantanée d'énergie. Le problème est que, alors que le volume de l'électrode en graphite varie de moins de 10 % entre ses phases de charge et décharge, le volume d'une électrode en oxyde de silicium varie de plus de 300 %. Ces modifications importantes de volume restent un obstacle au développement des électrodes en oxyde de silicium.

Pour contenir ce problème, certains fabricants peuvent utiliser des compositions mixtes. Par exemple TESLA qui veut favoriser les accélérations de ses voitures utilise du graphite contenant 5 à 15 % d'oxyde de silicium.

Électrode (+) :

Cette électrode est constituée d'un oxyde métallique dont la pureté conditionne la performance et l'autonomie de la batterie. Elle est revêtue d'une feuille en aluminium qui sert de collecteur d'électrons.

Remarque : les métaux de valeur qui seront visés par les procédés de recyclage sont principalement situés dans cette électrode.

Les matières actives de cette électrode sont commercialisées sous forme de poudre. Lors de la fabrication, les oxydes métalliques (de nickel, manganèse, cobalt... selon les compositions) sont imprégnés avec du carbonate de lithium (Li_2CO_3), qui sert de solvant. La pâte obtenue est appliquée en couche mince sur le collecteur (une feuille d'aluminium). On utilise alors un liant, généralement du polyfluorure de vinylidène (PVDF fluoropolymère de formule $(C_2H_2F_2)_n$) qui est un thermoplastique.

Il existe de nombreuses compositions pour cette électrode et donc une grande diversité de compositions pour les batteries li-ion.

La première génération de batteries lithium est la technologie LCO (1991) faite d'un oxyde mixte de cobalt et de lithium ($LiCoO_2$). Elle contient jusqu'à 100% de cobalt et reste encore utilisée pour les produits électroniques portables.

Elle a été rapidement remplacée dans les véhicules électriques par la technologie LMO (1996), lithium manganèse oxyde ($LiMn_2O_4$) moins chère car n'utilisant pas de cobalt mais avec une densité d'énergie insuffisante pour être adaptée aux produits d'électronique portable.

Sont ensuite apparues les technologies à haute teneur en nickel avec le NCA (1999), lithium nickel cobalt aluminium (80 % de Ni, 15% de Co et 5 % d'Al) qui offrent un gain significatif en densité d'énergie et une plus grande stabilité en cyclage. C'est la technologie utilisée aujourd'hui par TESLA pour ses batteries de véhicules. (Remarque : au sein de la technologie NCA, TESLA a quasiment divisé par deux la part de cobalt entre ses premiers modèles de batteries en 2009 et les modèles actuels)

Apparait au même moment la technologie LFP (1998) lithium fer phosphate ($LiFePO_4$) dont la densité d'énergie est moindre mais offre une meilleure cyclabilité et une meilleure stabilité thermique des cellules. Bien que les matériaux constitutifs soient moins chers, les contraintes de fabrication pour obtenir une batterie performante sont importantes (notamment sur l'absence totale d'humidité qui entrainerait une diminution rapide des performances) et le coût de revient final d'une batterie reste proche des technologies NCA et NMC.

Depuis 2006, c'est la technologie NMC, lithium nickel manganèse cobalt, qui est en forte croissance. Elle assure une bonne densité d'énergie, permet de nombreuses variantes qui jouent sur les proportions de Ni/Mn/Co et donnent divers gains ou pertes en densité d'énergie ou de puissance/charge-décharge/cyclage. Globalement, cette technologie évolue actuellement vers des teneurs de plus en plus importantes en nickel.

Après les premières générations appelées NMC-111 (proportion 1/3 de chaque élément), sont apparues ensuite les NMC-622 (60% ; 20%, 20%) et aujourd'hui les NMC-811 (80%, 10%, 10%) fabriquées notamment par SK Innovation et LG Chem commencent à pénétrer le marché.

Actuellement les technologies majoritaires sont NMC pour les véhicules et LCO pour l'électronique portable. Sur les véhicules électriques on trouve les technologies NMC, NCA (TESLA) et LFP (utilisées par plusieurs constructeurs chinois, notamment pour les bus) ou LMO.

L'agence Bloomberg pour sa part, prévoit d'ici 2030 (en ce qui concerne les batteries de véhicules électriques) une très large domination des batteries NMC (avec des teneurs en nickel de plus en plus importantes) et une disparition totale des technologies LFP et LMO.

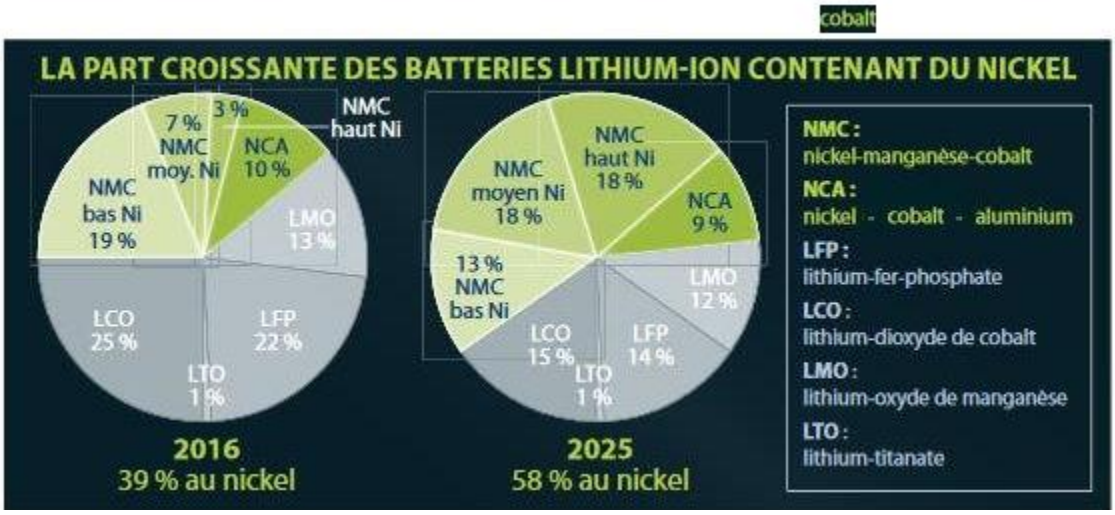

Fig. : Évolution des typologies de batteries li-ion pour batteries de véhicules électriques Source : Bloomberg New Energy Finance Note (2017)

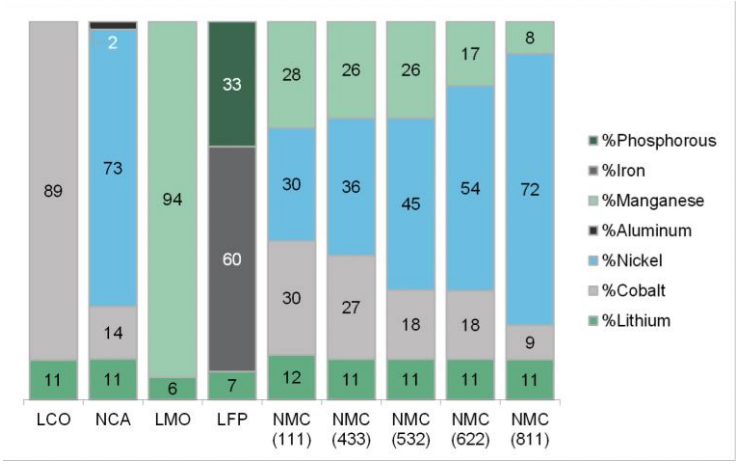

Fig. : Composition en % de chacun des composants
Source : Bloomberg New Energy Finance Note (2017)

La technologie Li-Po (lithium polymère) est utilisée presque exclusivement pour l'aéromodélisme et les drones, du fait du gain de poids lié à son enveloppe souple. En revanche ce système présente des fragilités (risque de percement, étanchéité des soudures, sensibilité aux chocs) et un cyclage moins important qui limitent son utilisation.

<u>Électrolyte :</u>

Le lithium étant très réactif au contact de l'eau, on utilise des électrolytes non-aqueux. Le plus souvent, ce sont des sels de lithium ($LiPF_6$, $LiBF_4$ ou $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, ou encore $Li(SO_2CF_3)_2$) dissouts dans un solvant organique (carbonate de diméthyle, carbonate de propylène, d'éthylène ou de diéthyle, diméthyle sulfoxide - DMSO). Le $LiPF_6$ est de loin le plus courant.

L'ensemble de la cellule baigne dans l'électrolyte qui peut contenir des additifs supplémentaires pouvant avoir des fonctions et des propriétés variées telles que la protection des électrodes, la stabilisation des sels de lithium, agent ignifugeant, amélioration de la solvabilité, anticorrosion, etc.

A l'avenir la technologie li-ion devrait évoluer vers des électrolytes solides inorganiques (verres à base d'oxyde ou de sulfure) ou organiques (polymères).

<u>Séparateur :</u>

Les séparateurs sont des films poreux inertes vis-à-vis des électrolytes liquides utilisés. Les matériaux les plus courants utilisés sont à base de polyoléfines, polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP).

Les différents éléments s'empilent en couches successives (électrode (-), séparateur, électrode (+)), baignées dans l'électrolyte.

Bilan massique :

Pour compléter ce bilan de composition, il faut souligner que la partie extérieure des batteries qui comprend le boitier, le BMS et le câblage représente selon les typologies de batteries entre 25 et 50 % du poids total de la batterie.

A titre d'exemple le tableau suivant donne la composition massique d'une batterie LCO :

Il est important de noter que le lithium ne représente qu'une très faible partie massique de l'électrode (+) et de l'électrolyte et donc de la batterie (part du lithium de l'ordre de 2%) compte tenu de la faible masse molaire du lithium (Li : 6,9 g/mole ; $LiCoO_2$: 97,8 g/mole).

Composant batterie	% massique
Matériau boitier	25
Matériau cathode $LiCoO_2$	25
Matériau anode graphite	17
Électrolyte au Li	10
Cuivre électrode	8
Aluminium électrode	5
Séparateur organique	4
Autre	Balance

Disponibilité des métaux :

Les métaux nécessaires sont, par ordre décroissant de valeur : le cobalt (de loin le plus important), le nickel, le lithium et le manganèse.
Le cobalt pose un réel problème de ressources et la fabrication des batteries représente une part importante du marché du cobalt. C'est pourquoi la tendance est de remplacer le cobalt par le nickel.
La fabrication des batteries représente une faible part du marché du nickel : environ 5%.
Le lithium et le manganèse ne semblent pas poser de problème d'approvisionnement.
Enfin il est important de noter que l'influence du prix des métaux sur le coût des batteries est relativement faible comme le montre la figure suivante.

Fig. : Impact de la fluctuation du prix des métaux sur le prix de batterie NMC (111)
Source : Bloomberg New Energy Finance Note (2017)

4 Procédés de recyclage

Le recyclage des batteries est lié plus aux contraintes réglementaires qu'économiques, le contenu toxique des batteries usagées ne permettant pas leur gestion dans les filières standard de gestion des déchets.

Face à la diversité de composition les acteurs ont tout d'abord recherché à récupérer les produits représentant la plus grande valeur et présents en plus grande quantité. Les procédés utilisés en premier ont été des procédés de pyrométallurgie.

Le recyclage des batteries li-ion est une opération délicate qui reste très peu automatisée pour le moment car il n'y a pas de normes de standardisation pour la conception des batteries. C'est également une opération dangereuse qui présente des risques électriques (l'énergie résiduelle des batteries est importante), des risques d'emballement thermique et d'explosion (solvant organique) et des risques chimiques (production de gaz toxiques comme HF, exposition aux matériaux potentiellement cancérigènes). L'opération peut être réalisée suivant des combinaisons des étapes suivantes :

Stabilisation : le pack est d'abord déchargé électriquement au travers d'une résistance ou d'une solution saline (par exemple une solution aqueuse de Na_3PO_4). Cette opération n'est pas aussi simple qu'elle pourrait apparaître a priori car elle présente des risques significatifs liés à la dissipation rapide de l'énergie résiduelle contenue dans les batteries.

Prétraitement : le pack de batterie est démonté afin d'isoler les différents modules. Ces derniers peuvent être ensuite :

- soit démontés afin de récupérer les électrodes positives et d'en extraire le matériau actif par dissolution du liant (par exemple le liant PVDF requiert de grandes quantités de solvant organique), par traitement thermique (60-100°C, 3h) ou par sonication (1,5 h).
- soit écrasés et déchiquetés sous atmosphère inerte (N_2, CO_2 ou mélange CO_2/Argon : < 4 % oxygène) ou sous jets d'eau (procédé Retriev). Après broyage, une séparation physique des différents matériaux peut être effectuée en fonction de leurs propriétés (taille de particules, densité, ferromagnétisme et hydrophobicité). A l'issue des étapes de broyage et de séparation, une masse noire (« black mass ») est obtenue, contenant le carbone hydrophobe et les oxydes de métaux hydrophiles.

Pyrométallurgie : Les modules entiers de batterie peuvent être introduits directement dans un four comportant plusieurs zones successives : i) zones de préchauffage (< 300°C) afin d'évaporer les solvants, ii) zone de pyrolyse (700°C) afin d'incinérer les plastiques (réaction exothermique) et les électrolytes (40-50% du poids de la batterie), et iii) zone de fonte permettant la réduction des oxydes de métaux en un alliage de Co, Cu, Fe et Ni et conduisant à la formation de scories (Li, Al, Mn) ainsi que de gaz. Cette étape est très énergivore, exigeant des températures pouvant atteindre 1475 °C pendant 30 minutes.

La pyrométallurgie seule ne permet pas de récupérer le lithium, ni l'aluminium ni le manganèse qui finissent dans les scories. De plus il produit un mélange de métaux qui n'est pas recyclable tel que pour la fabrication de batteries li-ion, même s'il peut avoir d'autres usages dans d'autres domaines métallurgiques. Enfin il doit être doté d'un traitement des gaz extrêmement complexe et couteux compte tenu qu'il produit des composés organiques fluorés issus à partir des diverses membranes et solutions électrolytes.

C'est pourquoi, sous la poussée du développement des batteries pour véhicules électriques et la future réglementation concernant le recyclage en boucle fermée aussi complet que possible des batteries en fin de vie, les procédés hydrométallurgies sont en plein développement.

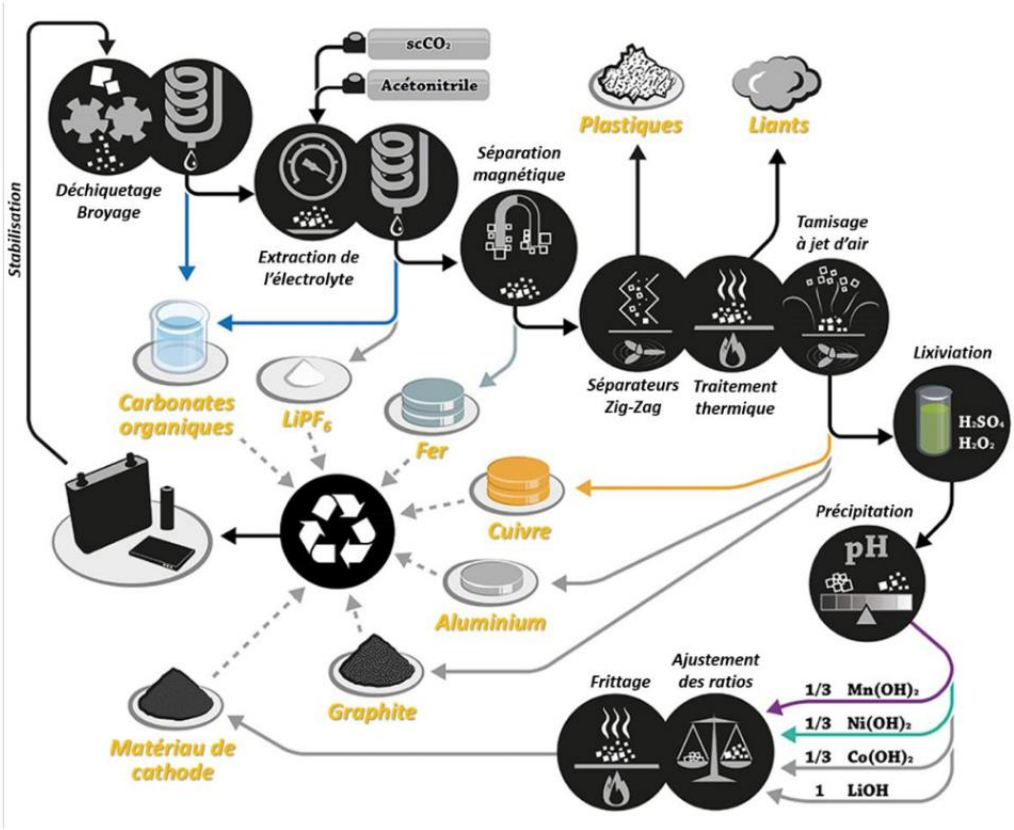

Fig. : Exemple de procédé de recyclage des batteries au lithium par hydrométallurgie en boucle fermée (les sels de métaux récupérés peuvent être réutilisés pour la synthèse de nouveaux matériaux actifs).

Hydrométallurgie : Les métaux sont dissouts par dissolution/lixiviation principalement acide mais aussi éventuellement grâce à des solutions d'ajustement du potentiel red-ox tel que l'eau oxygénée H_2O_2 puis éventuellement purifiés et isolés par extraction liquide/liquide (par des solvants organiques : Cyanex 272, D2EHPA), ou/et par précipitation. Le choix de la voie extraction liquide/liquide dépend de la pureté recherchée pour les produits recyclés car la précipitation seule est un procédé limité en terme de purification alors que l'extraction liquide/liquide ne l'est pas. Mais l'extraction liquide/liquide représente un coût additionnel. Les métaux récupérés peuvent être réutilisés pour la synthèse de nouveaux matériaux actifs (recyclage en boucle fermée).

De nombreuses combinaisons d'étapes de procédé sont possibles pour recycler les batteries et les acteurs futurs essayent de trouver la combinaison qui utilise au mieux leurs propres compétences. Orano Bessines fait partie de ces acteurs.

5 Implication de Orano Bessines

Le site Orano situé à Bessines sur Gartempe près de Limoges est un site historique de la BU Mines. Jusqu'en 2001 date de fermeture de la dernière mine d'uranium française de Jouac ce site traitait le minerai d'uranium. Depuis le site industriel de Bessines s'est reconverti dans de multiples domaines comme notamment le Laboratoire Maurice Tubiana qui produit un radioisotope, le plomb 212, de haute pureté utilisé en thérapie contre le cancer, mais aussi le développement de nouveaux procédés d'extraction de l'uranium ainsi que le développement de procédé d'extraction de l'or à partir de minerai.

Parmi ces procédés les procédés de lixiviation en tas ont été développés. Ils consistent à broyer finement le minerai et à le déposer en tas d'assez grande dimension sur une membrane étanche. Le tas est alors arrosé par différentes solutions acides ou basiques suivant la nature du minerai, solutions ajustées en potentiel redox pour attaquer les minerais du tas. Par percolation à travers le tas la solution est récupérée et traitée afin de récupérer l'uranium. Ce savoir-faire concerne notamment la maîtrise des granulométries

des solides à traiter, de la dissolution acide et, dans le cas de la lixiviation en tas, de la percolation physique des solutions à travers le tas ainsi que les procédés d'hydrométallurgie pour les solutions récupérées.

Bessines comporte également un centre de documentation technique qui gère le patrimoine documentaire minier de Orano résultant de plus de 70 ans de prospection à travers le monde et de traitement de minerai.

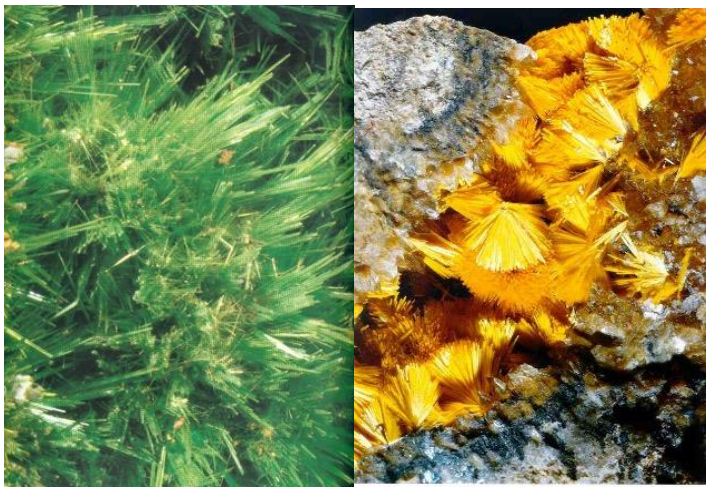

Fig. : Minerais silicate d'uranium et cuivre ; silicate uranium et phosphore

Enfin depuis 2019 Bessines dispose du CIME (Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive) qui regroupe entre autres le SEPA que quelques-uns d'entre vous ont fréquenté car Orano La Hague y fait pas mal de R&D à chaque fois qu'il faut mettre en œuvre de l'uranium dans des pilotes. Le CIME notamment capitalise plus de 40 ans d'expérience, comprend 70 collaborateurs, comprend 7 experts Orano, permet de faire des pilotes et comprend un centre d'analyses chimiques ultra performant.

La comparaison des besoins générés par le développement des procédé hydrométallurgiques de recyclage des batteries li-ion et les compétences de Bessines ont naturellement conduit à impliquer Bessines dans ce challenge.

Le projet est intitulé RECYVABAT (Recyclage et Valorisation de Batteries). Regroupés en sein d'un consortium, Orano et ses partenaires mettent au point un procédé qui permet de purifier et de récupérer séparément les métaux (lithium, cobalt, nickel…) contenus dans les batteries en vue de les recycler pour fabriquer de nouveaux composants de batteries.

En unissant leurs expertises, les partenaires maîtrisent l'ensemble de la chaîne des valeurs : la collecte et le démantèlement des batteries assurés par PAPREC, la préparation des matériaux grâce aux équipements de MTB (PME iséroise spécialiste des équipements mécaniques de recyclage) ; la fabrication de nouveaux éléments de batteries réalisée par SAFT (filiale de TotalEnergies) ; et l'expertise du CEA-LITEN pour innover sur l'ensemble du cycle. Deux pilotes industriels seront construits au CIME.

6 Conclusion

Il est certain que le développement des batteries li-ion pour l'électronique portable et la mobilité électrique passe également par le développement de l'industrie de recyclage de ces batteries en fin de vie. Comme nous venons de le voir les procédés hydrométallurgiques représentent l'avenir et le savoir-faire de Orano dans ce domaine est ce qui se fait de mieux en France. Orano Bessines, berceau du traitement de minerai par hydrométallurgie possède tous les atouts pour mener à bien cette tâche essentielle. Avec ses partenaires PAPREC, MTB, SAFT et CEA-LITEN nous leur souhaitons le succès dans le futur.