



**HAL**  
open science

# Recyclage de matériaux de batterie Li-ion en milieu sels fondus

Ludovic Carre

► **To cite this version:**

Ludovic Carre. Recyclage de matériaux de batterie Li-ion en milieu sels fondus. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLC019 . tel-04835674

**HAL Id: tel-04835674**

**<https://pastel.hal.science/tel-04835674v1>**

Submitted on 13 Dec 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Recyclage de matériaux de batterie lithium-ion en milieu  
sels fondus**

Soutenue par

**Ludovic CARRÉ**

Le 15 décembre 2022

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie  
analytique de Paris centre**

Spécialité

**Chimie Physique**

**Composition du jury :**

Vincent, SEMETEY Directeur de recherche Chimie ParisTech	<i>Président</i>
Sylvie, DAVIERO MINAUD Professeure Université de Lille	<i>Rapporteur</i>
David, LAMBERTIN Chef de Projet, NAAREA	<i>Rapporteur</i>
Sylvie, DELPECH Directrice de recherche Institut de Physique Nucléaire d'Orsay	<i>Examinatrice</i>
Virginie, LAIR Maître de conférences Chimie ParisTech	<i>Directrice de thèse</i>



# Table des matières

<b>Liste des abréviations et acronymes</b> .....	<b>5</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>15</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>19</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art</b> .....	<b>23</b>
1. Recyclage.....	23
1.1. Contexte du recyclage / Economie circulaire .....	24
1.2. Métaux .....	26
1.3. Verres et céramiques .....	29
1.4. Plastiques .....	31
1.5. Les enjeux du recyclage d'objets complexes .....	33
2. Batterie lithium ion (Li-ion).....	35
2.1. Fonctionnement et composition d'une batterie Li-ion .....	37
2.2. Enjeux et procédés de recyclage de batterie Li-ion.....	41
2.3. Matériaux organiques .....	53
3. Les sels fondus.....	54
3.1. Définition et propriétés d'un sel fondu.....	54
3.2. Sels fondus et métaux .....	56
3.3. Sels fondus et déchets organiques .....	59
4. Procédé de recyclage des batteries Li-ion en milieu sels fondus.....	61
<b>Chapitre 2 : Matériels et Méthodes</b> .....	<b>63</b>
1. Détails des composés et mode de préparation .....	63
1.1. Composés chimiques .....	63
1.2. Préparation et ajout du sel fondu .....	65

2. Dispositifs expérimentaux .....	67
2.1. Etude du comportement des métaux.....	67
2.2. Etude de la dégradation des polymères .....	70
3. Dispositifs analytiques .....	73
3.1. Analyse Thermo Gravimétrique – Calorimétrie Différentielle à balayage ATG DSC .....	73
3.2. Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS).....	74
3.3. Plateforme de couplage .....	77
3.4. Voltampérométrie cyclique .....	78
3.5. Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP AES).....	79

**Chapitre 3 : Etude thermodynamique des domaines de stabilité des espèces du cobalt et du nickel dans les sels fondus carbonates et hydroxydes.....81**

1. Domaine de stabilité des carbonates fondus .....	82
1.1. Domaine d'oxoacidité.....	82
1.2. Domaine de stabilité électrochimique .....	85
1.3. Domaine de stabilité thermodynamique des espèces du cobalt et du nickel dans le système eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus .....	88
2. Domaine de stabilité des hydroxydes fondus.....	90
2.1. Domaine d'oxoacidité.....	90
2.2. Domaine de stabilité électrochimique .....	92
2.3. Domaine de stabilité thermodynamique des espèces du cobalt et du nickel dans le système eutectique binaire d'hydroxydes alcalins fondus .....	95

**Chapitre 4 : Comportement des différents matériaux de cathodes dans les sels fondus carbonates et hydroxydes.....99**

1. Caractérisation des matériaux de cathode dans les carbonates fondus .....	100
1.1. Cas de la cathode LCO .....	100
1.2. Cas des cathodes NMC et NCA .....	112
1.3. Comparaison des comportements des matériaux dans les carbonates fondus.....	121
2. Caractérisation des matériaux de cathode dans les hydroxydes fondus .....	122

2.1. Etude du comportement du cobalt de la cathode LCO dans les hydroxydes fondus.....	123
2.2. Etude du comportement du nickel du matériau de cathode NMC en milieu hydroxydes fondus.....	129
3. Comparaison de la réactivité d'une cathode LCO dans les bains carbonates et hydroxydes .	133
4. Conclusion et perspectives.....	134
<b>Chapitre 5 : Etude de la dégradation des polymères en milieu sels fondus.....</b>	<b>136</b>
1. Caractérisations physico-chimiques des polymères.....	137
1.1. Cas des systèmes purs.....	137
1.2. Cas des mélanges polymères/sels fondus .....	143
2. Etude de la dégradation des polymères dans le réacteur à sels fondus .....	146
2.1. Dégradation des polyoléfines dans les carbonates fondus.....	147
2.2. Dégradation des polymères oxygénés dans le sel carbonates fondus.....	156
3. Dégradation des polymères en sels fondus hydroxydes .....	164
3.1. Observations qualitatives.....	165
3.2. Composés solides .....	166
3.3. Composés liquides.....	167
3.4. Composés gazeux .....	167
4. Bilan des dégradations de polymères en milieu carbonates et en milieu hydroxydes fondus.	170
5. Conclusion .....	172
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>174</b>
<b>Références.....</b>	<b>178</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>196</b>



# Liste des abréviations et acronymes

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

CV : voltampérométrie cyclique

CMC / Na-CMC : Carboxyméthylcellulose / Sodium - Carboxyméthylcellulose

DEEE/D3E : Déchets d'équipements électriques et électroniques

DMC : Carbonate de diméthyle

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie Différentielle à balayage

EV : véhicule électrique

EC : Carbonate d'éthylène

EMC : Carbonate d'éthyle

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse

GEM F et HF : Gros électroménagers froids et hors froids

ICP-AES : Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

LCO :  $\text{LiCoO}_2$

LiNaK(CO<sub>3</sub>) :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol)

LFP :  $\text{LiFePO}_4$

LMO :  $\text{LiMnO}_2$

MCFC : Piles à combustible à carbonates fondus

MSE : Electrolyse en sels fondus

MSO : Oxydation en sels fondus



MSR : Réacteurs nucléaires à sels fondus

NaK(OH) : NaOH, KOH (51% mol-49% mol)

NCA :  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$

NMC :  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

OCV : Tension de circuit ouvert

PAM : petits appareils en mélange

PE / HDPE : polyéthylène / Polyéthylène haute densité

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PP : Polypropylène

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

TCD : Détecteur de conductivité thermique

UE : Union Européenne

# Liste des figures

Figure 1 : Ruban de Möbius, logo universel des matériaux recyclables .....	24
Figure 2 : Cycle de vie d'un produit schématisant l'économie circulaire <sup>8</sup> .....	25
Figure 3 : Taux de recyclage par type de déchets, en France, en 2021 <sup>11</sup> .....	26
Figure 4 : Diagramme de la classification des métaux.....	26
Figure 5 : Diagramme de classification des verres.....	29
Figure 6 : Diagramme de classification des polymères.....	31
Figure 7: Diagramme de répartition des tonnages traités en 2019 en France, par mode de traitement (adapté de <sup>38</sup> ) .....	34
Figure 8 : Marché global de la batterie en 2019 (adapté de <sup>49</sup> ) .....	35
Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion en charge et décharge.....	37
Figure 10 : Projections de la demande en batteries d'ici 2025 <sup>51,74</sup> .....	41
Figure 11 : Parc mondial de voitures particulières électriques, en million, 2010-2020 <sup>77</sup> .....	42
Figure 12 : Carte de la répartition mondiale de cobalt en 2019 <sup>81</sup> .....	43
Figure 13 : Impact du recyclage des matériaux sur la demande de matériaux vierges <sup>73</sup> .....	46
Figure 14 : Diagramme des voies classiques de recyclage actuelles <sup>57</sup> .....	49
Figure 15 : Principe simplifié d'une oxydation en sels fondus (adaptée de <sup>173</sup> ) .....	60
Figure 16 : Diagramme ternaire des carbonates de lithium, sodium et potassium <sup>179</sup> .....	66
Figure 17 : Diagramme binaire des hydroxydes de sodium et potassium <sup>180</sup> .....	66
Figure 18 : Schéma détaillé du montage expérimental .....	68
Figure 19 : Schéma d'une électrode de référence, « faite maison » .....	70
Figure 20 : Schéma du système d'étude de la dégradation des polymères.....	71
Figure 21 : Schéma détaillé du réacteur .....	71
Figure 22 : Photographie de la nacelle TG-DSC.....	73
Figure 23 : Schéma d'une GC-MS (A) et d'un injecteur (B) .....	75
Figure 24 : Profil thermique .....	76
Figure 25 : Schéma de la GC avec les deux colonnes : colonne 1: Hayesep-D 100/120 10ft 2,0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, colonne 2: Molesieve 5A 80/120 3,05 mm 2,0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, V1 et V2 sont des vannes .....	77
Figure 26 : Photographie du banc de couplage GC-MS ; ATG-DSC .....	78

Figure 27 : Exemple de voltampérogramme obtenu dans la partie résultat, avec mise en évidence des méthodes d'extraction des valeurs de potentiel ( $E_{a/c}$ ) et de densité courant ( $j_{a/c}$ )	79
Figure 28 : Schéma simplifié de l'instrument ICP-AES.....	80
Figure 29 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol) à 450°C, P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$ .....	87
Figure 30 : Diagrammes potentiel-oxoacidité calculé pour (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol) à 450°C, des couples du cobalt (A) et du nickel (B), P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$ .....	89
Figure 31 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (NaK(OH)) (51% mol ; 49% mol) à 300°C, P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; P(H <sub>2</sub> )=1 bar ; $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$ .....	94
Figure 32 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (NaK(OH)) (51% mol ; 49% mol) à 300°C, des couples du cobalt (A) et du nickel (B), P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; P(H <sub>2</sub> )=1 bar ; $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$ .....	96
Figure 33 : Diagrammes potentiel-oxoacidité calculés pour A) (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol) à 450°C et B) (NaK(OH)) (51% mol ; 49% mol) à 300°C, des couples de l'argent), P(O <sub>2</sub> )=10 <sup>-3</sup> bar ; $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$ .....	97
Figure 34 : Galet de sel eutectique carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) après plus de 200h à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar, de haut en bas sont représentés A) un galet de carbonates seuls puis un galet contenant en plus du LCO B) vue du dessus, C) en coupe et D) du dessous.....	101
Figure 35 : Photo d'un galet (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) avec poudre de cathode LCO après 190h à 450°C, sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar et représentation schématisée de la zone de prélèvement .....	102
Figure 36 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ; $\lambda=228,6\text{nm}$ ; $R^2=0,999$ ), nickel (● ; $\lambda=221,6\text{nm}$ ; $R^2=0,999$ ), manganèse (◆ ; $\lambda=279,5$ ; $R^2=0,999$ ) et aluminium (■ ; $\lambda=396,1\text{nm}$ ; $R^2=0,999$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES. ....	103
Figure 37 : Profil de dissolution du cobalt pour la cathode LCO au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar à 450°C .....	104
Figure 38 : Voltampérogramme d'un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK (CO <sub>3</sub> )) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> , à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )= 1 bar.....	106
Figure 39 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique LiNaK (CO <sub>3</sub> ) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> , à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )= 1 bar, à différents temps d'analyses. ....	108

Figure 40 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique LiNaK (CO <sub>3</sub> ) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite, à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )=1 bar à t=260h. ....	109
Figure 41 : Evolution des valeurs absolues des densités de courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans l'eutectique carbonates fondus à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar.....	110
Figure 42 : Galets de sel eutectique carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et poudre de NMC (gauche) et galet de sel eutectique carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et poudre de NCA (droite) après plus de 200h à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar, de haut en bas sont représentées une A,a) vue du dessus, B,b) en coupe et C,c) vue du dessous. ....	112
Figure 43 : Profil de dissolution du cobalt (■), nickel (■) et manganèse (■) de cathode NMC au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar à 450°C.....	113
Figure 44 : Profil de dissolution du cobalt (■), nickel (■) et aluminium (■) de cathode NCA au cours du temps dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar à 450°C.....	114
Figure 45 : Voltampérogrammes cycliques de poudre NMC dans l'eutectique LiNaK(CO <sub>3</sub> ) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> à P(CO <sub>2</sub> )=1bar à 450°C, avant et après ajouts successifs de sels de carbonates de cobalt, de carbonates nickel et de sulfate de manganèse. ....	116
Figure 46 : Voltampérogrammes cycliques de poudre A) NMC et B) NCA dissoutes partiellement dans l'eutectique LiNaK (CO <sub>3</sub> ) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> , à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )= 1 bar, à différents temps d'analyses.....	117
Figure 47 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre A) NMC et B) NCA dissoutes partiellement dans l'eutectique (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite, à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )= 1 bar à t=240h .....	119
Figure 48 : Variation des valeurs absolues de la densité de courant et du potentiel du pic c'1 du nickel en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage, provenant d'un matériau de cathode NCA.....	120
Figure 49 : Photographies d'un galet d'eutectique carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) seul, puis après 240h de réaction avec des poudres de cathode sous P(CO <sub>2</sub> )=1bar à 450°C .....	121

Figure 50 : Photo du galet refroidi d'eutectique (NaK(OH)) et de la poudre LCO après 5 jours à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié, vue du dessous.....	123
Figure 51 : Profil de dissolution du cobalt de cathode LCO au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous P(Ar)=1bar humidifié, à 300°C...	124
Figure 52 : Bande de cathode LCO avant et après 24h de réaction avec un bain eutectique hydroxydes (NaK(OH)) à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié .....	125
Figure 53 : Voltampérogrammes d'un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> , à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié.....	126
Figure 54 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C, après 52h de réaction .....	127
Figure 55 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C, à différents temps d'analyses....	128
Figure 56 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur électrode d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C à t=52h. ...	129
Figure 57 : Profil de dissolution du nickel de cathode NMC au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C....	130
Figure 58 : Profil de dissolution du cobalt (■) et du nickel (■) de cathode NCA au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C .....	131
Figure 59 : Voltampérogrammes cyclique de poudre de NMC dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s <sup>-1</sup> , à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié, à différents temps d'analyses...	132
Figure 60 : Bandes de cathode LCO avant et après 24h de réaction avec un bain eutectique (NaK(OH)) à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié et un bain eutectique (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) à 450°C sous P(CO <sub>2</sub> )= 1 bar.....	133
Figure 61 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (A) des polyoléfines PE (noir) et PP (rouge) et du sel eutectique ternaire carbonate (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) (violet) sous flux Ar (35mL.min <sup>-1</sup> ). Vitesse de chauffe de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	139

Figure 62 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (B) des polymères oxygénés (PET en orange, résine époxy en vert et CMC en bleu) et du sel eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )), en violet sous flux Ar (35mL.min <sup>-1</sup> ). Vitesse de chauffe de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	141
Figure 63 : Chromatogrammes des gaz issus de la dégradation thermique de trois polymères (PET, en vert, PP en bleu, PE en rouge) après mesures ATG-DSC, sous flux Ar (35mL.min <sup>-1</sup> ) avec agrandissement sur la zone 2min-4min.....	142
Figure 64 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (B) du PE mélangé au sel eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) dans différentes proportions massiques sous flux Ar (35mL.min <sup>-1</sup> ). Vitesse de chauffe de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	143
Figure 65 : Courbes thermogravimétriques et DSC de l'époxy (A) et de la CMC (B) mélangées au sel eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) dans différentes proportions massiques sous atmosphère Ar. Vitesse de chauffe de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	145
Figure 66 : Schéma du montage expérimental .....	147
Figure 67 : Photos (à température ambiante) après réaction entre le sel fondu eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et le PE à 450°C, sous P(Ar)=1bar, A) vue du dessus et B) vue de coté .....	148
Figure 68 : Vue du dessous de la tête en acier, refroidie à 12°C, après réaction entre le sel fondu eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et le PE à 450°C, sous P(Ar)=1bar.....	148
Figure 69 : Chromatogrammes obtenus à partir des gaz piégés dans le cylindre à 0°C, pour le PP et le PE, A) chromatogramme global B) zoom sur les temps 0-4min, C) zoom sur les temps 4-150min. ....	150
Figure 70 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE et du PP dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> ), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C. A) pour 0 < T <sub>r</sub> < 4 et B) pour T <sub>r</sub> > 4 min .....	151
Figure 71 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE (courbe noire) et PP (courbe rouge) dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> ), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C, refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe. ....	153
Figure 72 : Chromatogrammes de comparaison des gaz de dégradation du PE dans le même montage et les mêmes conditions avec et sans sel fondu .....	154
Figure 73 : Photo vue du dessus après réaction entre le mélange eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et la CMC à 450°C .....	156
Figure 74 : Vues du dessous de la tête en acier, refroidie à 12°C, après réaction entre le mélange eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et le PET (A) et la CMC (B) à 450°C .....	157

Figure 75 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PET, du CMC et de l'Époxy dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus ((LiNaK(CO <sub>3</sub> )), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C.....	158
Figure 76 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PET, du CMC et de l'Époxy dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus ((LiNaK(CO <sub>3</sub> )), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C, refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe.....	159
Figure 77 : Chromatogrammes de comparaison des gaz de dégradation de la CMC dans le même montage avec et sans sels fondus .....	160
Figure 78 : Photographies du réacteur pendant la réaction entre les carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) et une polyoléfine (A) et un polymère oxygéné (B), sous P(Ar)=1 bar à 450°C .....	163
Figure 79 : Photographie du réacteur pendant la réaction entre les hydroxydes fondus (NaK(OH)) et le PET sous P(Ar)=1 bar humidifié à 300°C (A) et photographie du réacteur après réaction.....	165
Figure 80 : Photographies du galet d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) solidifié après réaction avec un polymère oxygéné (A) et une polyoléfine (B), sous P(Ar)=1bar humidifié à 300°C	166
Figure 81 : Photographie de la partie inférieure de la tête en acier inoxydable, thermostatée à 15°C, après 3h d'expérience en milieu hydroxydes fondus + polymère.....	167
Figure 82 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE (A) et du PET (B) dans le sel eutectique hydroxydes fondus (NaK(OH)) à 300°C, récoltés dans le piège à 0°C avec agrandissement dans la zone 1min-8min .....	168
Figure 83 : Chromatogrammes des gaz de dégradation des polymères dans le sel eutectique hydroxydes fondus (NaK(OH)) à 300°C, récoltés dans le piège à 0°C, refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe avec agrandissement sur 1,30min .....	169
Figure 84 : Chromatogrammes des gaz produits des réactions du PE (A) et du PET (B) dans les carbonates fondus (courbes noires) et les hydroxydes fondus (courbes rouges) .....	172
Figure 85 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25%mol) à 450°C, des couples du manganèse (rouge) et de l'aluminium (vert), P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; a(O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) = a(O <sup>2-</sup> ) = 10 <sup>-3</sup> .....	197
Figure 86 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (NaK(OH)) (51% mol ; 49%mol) à 300°C, des couples du manganèse (rouge) et de l'aluminium (vert), P(O <sub>2</sub> )=1 bar ; a(H <sub>2</sub> )=1 ; a(O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) = a(O <sup>2-</sup> ) = 10 <sup>-3</sup> .....	197

Figure 87 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ; $\lambda=238,9\text{nm}$ ), nickel (● ; $\lambda= 216,6\text{nm}$ ) ; manganèse (◆ ; $\lambda=259,4$ ) et aluminium (■ ; $\lambda=308,2\text{nm}$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES.....	198
Figure 88 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ; $\lambda=237,8\text{nm}$ ), nickel (● ; $\lambda= 352,5\text{nm}$ ) ; manganèse (◆ ; $\lambda=257,6$ ) et aluminium (■ ; $\lambda=167,1\text{nm}$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES.....	199
Figure 89 : Voltampérogrammes cyclique de poudre de LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag <sup>+</sup> /Ag et une contre électrode de graphite à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , à $300^\circ\text{C}$ sous P(Ar)=1bar humidifié, avant et après ajout de NiCO <sub>3</sub> .	200
Figure 90 : Enthalpie de fusion du pic à $397^\circ\text{C}$ calculée par DSC en fonction du pourcentage massique de sel eutectique ternaire LiNaK(CO <sub>3</sub> ) dans un mélange avec du PE(■), de la CMC (●) et de l'époxy (▲), sous flux d'Ar ( $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	201





# Liste des tableaux

Tableau 1 : Quantité de matière collectée et recyclée en France en 2019 <sup>15</sup> .....	28
Tableau 2 : Les sept familles de plastiques <sup>32,33</sup> .....	32
Tableau 3 : Composition métallique, propriétés physico-chimiques et applications des différents matériaux de cathode <sup>53-59</sup> .....	38
Tableau 4 : Capacité mondiale de production de batteries lithium-ion par région <sup>83</sup> .....	44
Tableau 5 : Proportion des composants d'une batteries et leurs coûts relatifs <sup>56,96-101</sup> .....	47
Tableau 6 : Proportion des composants d'une batterie et leurs coûts relatifs <sup>56,96-101</sup> .....	47
Tableau 7 : Entreprises de recyclage de batterie, en 2019 <sup>57,101</sup> .....	48
Tableau 8 : Solubilité des oxydes de Ni et Co <sup>159,160</sup> .....	58
Tableau 9 : Liste des composés pour la préparation des bains.....	63
Tableau 10 : Liste des matériaux de cathode .....	64
Tableau 11 : Liste des composés organiques .....	64
Tableau 12 : Formules développées des composés organiques .....	65
Tableau 13 : Concentration des métaux dans le bain en mol.cm <sup>-3</sup> .....	69
Tableau 14 : concentration des métaux dans le bain en mol.cm <sup>-3</sup> .....	69
Tableau 15 : Valeur des constantes d'autodissociation ( $pK_d = -\log K_d$ ) pour les trois carbonates alcalins à 927°C.....	83
Tableau 16 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en réduction.....	86
Tableau 17 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en oxydation.....	87
Tableau 18 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst des différents couples du cobalt et du nickel, en milieu ternaire de carbonates fondus, à 450°C. ....	89
Tableau 19 : Valeurs des constantes d'autodissociation ( $pK_d = -\log K_d$ ) des hydroxydes alcalins fondus, à 427°C.....	91
Tableau 20 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en réduction.....	93
Tableau 21 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en oxydation.....	94

Tableau 22 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst des différents couples du cobalt et du nickel, en milieu ternaire d'hydroxydes fondus, à 300°C.....	95
Tableau 23 : Rappel des compositions des matériaux de cathode .....	99
Tableau 24 : Concentration, en ppm des différents métaux présents dans les solution étalons .....	103
Tableau 25 : Comparatif des valeurs de solubilité obtenues par ICP-AES et électrochimie .	111
Tableau 26 : Comparatif des valeurs de solubilité obtenues par ICP-AES et électrochimie .	121
Tableau 27 : Comparaison des valeurs de solubilités obtenues par ICP-AES du cobalt et du nickel dans les trois matériaux de cathodes .....	122
Tableau 28 : Températures caractéristiques et formules développées des polymères .....	137
Tableau 29 : Enthalpies de fusion du sel fondu, à 397°C, en fonction des différents polymères en mélange avec les carbonates fondus .....	146
Tableau 30 : Distribution de produits issus de la pyrolyse de plastiques individuels <sup>208</sup> .....	155
Tableau 31 : Comparatif entre la dégradation d'une polyoléfine et un polymère oxygéné dans un bain de carbonates fondus (LiNaK(CO <sub>3</sub> )) à 450°C, sous P(Ar)=1ber .....	162
Tableau 32 : Liste de sels hydroxydes alcalins binaire et température de fusion à composition eutectique .....	164
Tableau 33 : Récapitulatif des expériences en carbonates fondus et hydroxydes fondus avec les polyoléfines et les polymères oxygénés .....	170
Tableau 34 : Capacités calorifiques et coefficients de régression polynomial des espèces NaOH, H <sub>2</sub> O et Na <sub>2</sub> O .....	196





# Introduction Générale

A partir des années 1960-1970 de nouveaux modes de pensée sur la production et la consommation d'énergie et de biens, en lien avec l'écologie, voient le jour. Ainsi, parmi ces concepts, la transition énergétique se concentre sur la diminution de la consommation énergétique et de l'empreinte carbone tandis que l'économie circulaire tend à rendre le système économique plus sobre en ressources naturelles, en concevant par exemple de manière écoresponsable, c'est-à-dire en respectant les principes du développement durable.

Le recyclage est un procédé qui permet de répondre à ces enjeux/objectifs. En recyclant, nous préservons les ressources naturelles, en réduisant l'énergie consommée, tout en limitant la quantité de déchets. En effet, les matières premières sont normalement extraites et raffinées avant de pouvoir être utilisées ce qui entraîne généralement une forte consommation d'énergie ainsi qu'une importante production de CO<sub>2</sub>, gaz à effet de serre dont le rôle dans le réchauffement climatique est avéré.

Un autre axe de développement autour de la transition énergétique est le développement d'énergies alternatives aux combustibles fossiles, dans les secteurs consommateurs (industrie, chauffage, transports, etc.). Dans le cas particulier de la mobilité urbaine, l'utilisation de batteries rechargeables, notamment la batterie lithium-ion, connaît un essor important. Traditionnellement utilisées pour les petits électroniques portatifs (i.e. téléphone et ordinateur portable), ces batteries sont de plus en plus utilisées pour le stockage de l'énergie. Actuellement, le secteur en forte croissance concerne surtout la mobilité urbaine avec l'utilisation de trottinette électrique, de vélo électrique et en particulier de véhicule électrique. Ceci est d'autant plus vrai que le Parlement européen a voté en juin 2022, la fin des ventes des véhicules essence et diesel neufs en 2035. Actuellement, cependant, les batteries ont une durée de vie limitée et une conception basée sur des minerais considérés comme critiques par l'union européenne, comme le lithium ou le cobalt. Il est donc essentiel de recycler ces batteries à la fois pour limiter leur impact écologique mais aussi pour sécuriser un approvisionnement en matières premières limitées.

Le recyclage de batterie est effectué selon deux principaux procédés : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Ils ont tous les deux des avantages et des inconvénients. La pyrométallurgie consiste à brûler une partie de la batterie et est applicable à tout type de chimie de batterie, tout en ayant un rendement de récupération métallique élevé. Cependant ce procédé est très énergivore et nécessite un traitement des gaz émis. L'hydrométallurgie utilise, quant à elle, des acides et solvants pour dissoudre les métaux de la batterie. Elle a l'avantage d'être moins énergivore et plus sélective pour séparer des métaux spécifiques. Cependant, ce procédé entraîne un volume important d'effluents devant être traité et recyclé ou éliminé.

Il faut noter que ces deux procédés se concentrent exclusivement sur la récupération de la fraction métallique de la batterie (fraction à la plus forte valeur ajoutée), or cette dernière contient aussi jusqu'à 15% en masse de composés organiques. Actuellement, ils sont brûlés et non valorisés. De plus, ces composés organiques sont souvent fluorés (e.g. liant et électrolyte), et leur dégradation peut entraîner la production de composés toxiques pour l'environnement et l'être humain (notamment HF ou F<sub>2</sub>).

Ces travaux de thèse, réalisés à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP - UMR8247), s'inscrivent dans le cadre de l'ANR ReLIable portant sur le « Recyclage des batteries Li/Li ion : un nouveau concept basé sur la solubilité et la valorisation (électro)chimique des matériaux en milieu sels fondus », en partenariat avec l'unité de recherche PHENIX (PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux - UMR8234) de Sorbonne Université. L'objectif est de tester une nouvelle voie de recyclage des batteries lithium-ion par pyrochimie en sels fondus. Les sels fondus, de par leurs propriétés physico-chimiques et leurs diversités, ont montré leur capacité à raffiner de nombreux métaux (électrolyse en sels fondus) mais aussi à traiter des déchets organiques toxiques (oxydation en sels fondus) en retenant les composés les plus dangereux dans la fraction liquide. Ils apparaissent donc comme des candidats idéaux pour le traitement de batteries lithium-ion usagées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent en particulier sur la possibilité d'utiliser les sels fondus carbonates et hydroxydes pour la valorisation des composés organiques d'une batterie, tout en observant le comportement des métaux, puisqu'ils sont les composés à plus forte valeur ajoutée, dans ces mêmes sels.

Le chapitre 1 décrit l'état de l'art sur le recyclage de matière première en France et ses enjeux. Il se concentre ensuite sur les batteries lithium-ion : leur fonctionnement, l'évolution de leur

marché ainsi que leur recyclage. Enfin, les sels fondus, leurs propriétés et leurs applications seront évoqués.

Le chapitre 2 présente les matériels, composés et dispositifs expérimentaux utilisés. Les différentes techniques d'analyses et de caractérisations choisies sont également décrites.

Le chapitre 3 propose une approche théorique permettant de prévoir le comportement des différents métaux d'intérêt, en particulier les diagrammes de stabilité de type potentiel-acidité sont calculés et tracés dans les sels fondus carbonates et hydroxydes.

Le chapitre 4, en lien avec le chapitre 3, porte sur les résultats des comportements des métaux dans les sels fondus. Leur dissolution est étudiée par spectrométrie par torche à plasma et le comportement électrochimique est étudié par voltampérométrie cyclique.

Le chapitre 5 s'intéresse à la caractérisation des polymères par analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Leur dégradation dans les bains de sels fondus et l'étude des produits de cette dégradation seront aussi étudiées selon les techniques précédemment citées.

Enfin, ce manuscrit s'achèvera par une conclusion générale et les perspectives issues de ces travaux.





# Chapitre 1 : Etat de l'art

Les ressources naturelles telles que les énergies fossiles, le gaz ou même les gisements de minerais sont des ressources épuisables et dont la disponibilité est limitée par leur quantité mais aussi leur emplacement géographique et les contextes géopolitiques. Des états du monde entier ont pris conscience de cet épuisement des ressources et cherchent de nouveaux moyens pour les économiser et les sécuriser. Cette recherche est doublement motivée par le contexte de transition énergétique actuel, où chacun essaie de limiter sa consommation afin d'économiser l'énergie et les ressources. Il est donc important de repenser l'utilisation des matières premières dans un contexte géographique, environnemental et sociétal.

Pour cela plusieurs processus sont mis en place :

- Réemploi (seconde-vie) : un objet, qui n'est pas un déchet, est employé de nouveau pour un usage identique
- Réutilisation : un objet, devenu un déchet, subit une préparation en vue d'être utilisé en détournant éventuellement son usage initial
- Recyclage : un déchet est transformé en matière première en vue de produire de nouveaux biens

Dans la suite de ces travaux de thèse, nous nous focaliserons sur le recyclage.

## 1. Recyclage

Comme défini précédemment, le recyclage est un processus de transformation de déchets en nouveaux matériaux ou objets.

En France les prémices de ce processus apparaissent notamment au XVI<sup>ème</sup> siècle sous le règne de François 1<sup>er</sup>. Des paniers sont utilisés dans Paris pour déposer les ordures qui sont ensuite collectées. Les déchets biodégradables sont ensuite dispersés dans les champs voisins <sup>1</sup>.

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, grâce aux avancées scientifiques et aux découvertes de chercheurs comme Pasteur, l'importance de la propreté et de la gestion des déchets dans les grandes villes est démontrée. En 1884 Eugène Poubelle, alors préfet de la Seine, décrète que les propriétaires parisiens sont tenus d'installer de grandes poubelles couvertes pour les ordures ménagères de leurs locataires<sup>2</sup>. Trois poubelles distinctes sont même exigées pour faciliter le tri. Les bases de la gestion des déchets ménagers sont alors posées en France.

Fin du XX<sup>ème</sup>, début du XXI<sup>ème</sup> siècle, les prises de conscience successives sur les pollutions environnementales et le dérèglement climatique entraînent, entre autres, la création d'agences/d'éco organismes (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), ecosystem eco-emballages, ...), et la mise en place d'un cadre juridique, en France, avec un code de l'environnement et plusieurs lois (loi Royal (1992)<sup>3</sup>, loi AGEC (2020)<sup>4</sup>), et, à l'échelle européenne, avec des directives<sup>5</sup>. Depuis 1970, une version schématisée du ruban de Möbius (figure 1) est utilisée pour indiquer qu'un produit peut être recyclé, ou qu'il a été fabriqué à partir de matériaux recyclés.



*Figure 1 : Ruban de Möbius, logo universel des matériaux recyclables*

### 1.1. Contexte du recyclage / Economie circulaire

Actuellement, les principaux enjeux du recyclage sont intrinsèquement liés au développement durable, la transition énergétique, la diminution des impacts environnementaux et à l'économie circulaire (cf. figure 2). L'objectif final est de réduire l'extraction des matières premières, et ainsi, réduire les consommations d'eau (e.g. environ 2 millions de litres d'eau sont évaporés pour produire une tonne de lithium<sup>6</sup>), d'énergie et donc d'émission de CO<sub>2</sub> liées<sup>7</sup>.

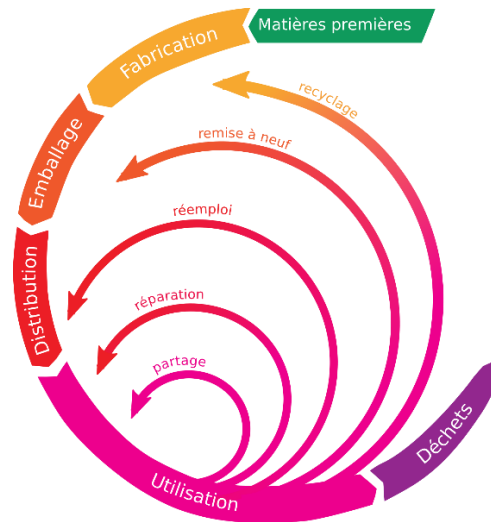


Figure 2 : Cycle de vie d'un produit schématisant l'économie circulaire<sup>8</sup>

En se basant sur la figure 2 et en prenant l'exemple de l'aluminium ou du cuivre, on observe que le recyclage permet une source d'approvisionnement en matières premières alternatives mais aussi une diminution de la pollution, de l'énergie, ainsi que des coûts de production liés à l'extraction minière des métaux <sup>9,10</sup>.

La plupart des déchets, qu'ils soient ménagers (acier, aluminium, papier-carton, plastique et verre), ou d'entreprise de construction (briques, béton, tuiles, céramiques, verre, terre, pierres et cailloux), sont recyclables mais plusieurs facteurs empêchent le développement de filières adaptées. Même si le recyclage ne doit pas avoir d'impact environnemental important (consommation énergétique, rejet de polluants), d'un point de vue économique, la rentabilité n'est pas toujours acquise ou possible. Les taux de collecte actuels peuvent aussi s'avérer limitants. Enfin, il faut rappeler que certaines matières ne peuvent pas être recyclées à l'infini.

Pour la suite de ce mémoire, trois grandes familles de matériaux vont être présentés vis-à-vis du recyclage : les métaux, les verres et céramiques et les plastiques. Ils seront présentés selon leur taux de recyclage, i.e. du plus ou moins recyclé en France (figure 3 ci-dessous)

Une synthèse non exhaustive sera faite en insistant sur les techniques de recyclage, certains chiffres clefs (quantité collectée, pourcentage recyclé, ...) et les enjeux de chaque filière.

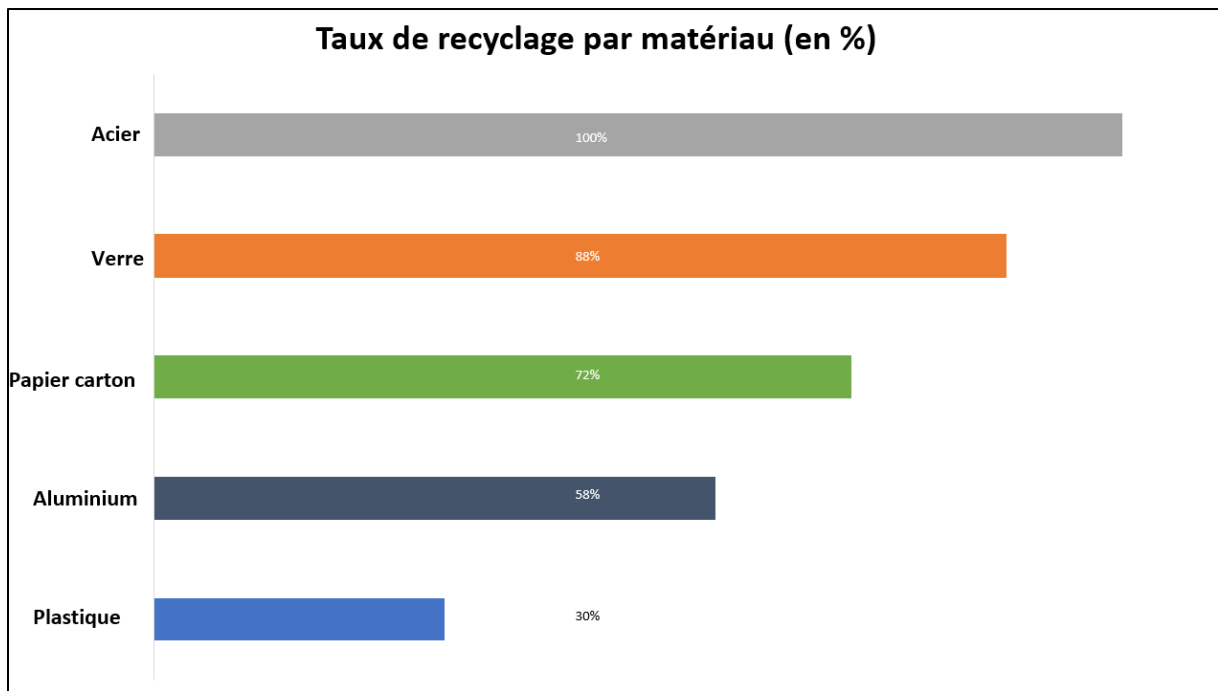


Figure 3 : Taux de recyclage par type de déchets, en France, en 2021 <sup>11</sup>

## 1.2. Métaux

Dans l'industrie du recyclage, les métaux sont séparés en deux grandes catégories : les métaux ferreux (i.e. aciers, aciers inoxydables et fontes) et les métaux non ferreux (i.e. métaux précieux, aluminium, cuivre, zinc, plomb, etc.), comme schématisé figure 4.

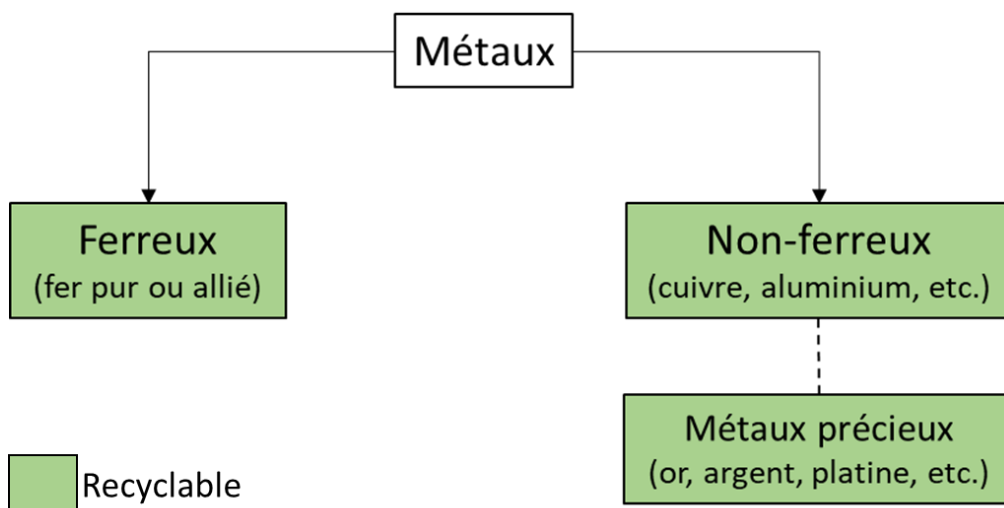


Figure 4 : Diagramme de la classification des métaux.

Les principaux métaux issus des déchets ménagers sont l'acier et l'aluminium. Le cuivre, le zinc et le plomb sont principalement utilisés dans divers secteurs industriels pour la production de câbles électriques, de toitures et de batteries <sup>12</sup> respectivement. Les métaux précieux sont quant à eux utilisés dans des applications bien précises en particulier électroniques, automobiles (e.g. catalyseur <sup>13</sup>) ou médicales <sup>14</sup>.

Une fois collectés, les ferreux et non ferreux sont séparés par champ magnétique ou courant de Foucault. Les non ferreux sont ensuite triés par densimétrie (procédé de flottaison).

L'acier est généralement préparé (broyage, découpe, mise en paquets ...) puis est envoyé aux usines sidérurgiques ou fonderies pour être recyclé <sup>15</sup>.

L'aluminium et le cuivre sont analysés par spectrophotométrie pour en déterminer les alliages puis fondus pour constituer de nouveaux alliages spécifiques. Enfin ils sont envoyés aux usines de fabrication. Dans certains cas l'aluminium peut aussi être directement recyclé dans ces usines lorsque les déchets ont une composition homogène (importation de canettes issues de consignes)<sup>15</sup>.

Le zinc est présent dans plusieurs types de déchets consommés (issus du bâtiment) et dans les déchets de fabrication (pendant la galvanisation). Dans le premier cas, ils sont refondus dans des fonderies permettant la fabrication de nouveaux produits (e.g. des oxydes poudreux). Dans le second cas, ils sont soit traités directement sur site, soit envoyés dans des centres spécialisés ou ils seront traités dans un four par le procédé Waelz, puis lavés pour éliminer les impuretés<sup>15</sup>.

Le plomb provient principalement de batteries de voiture usagées (80%). Une fois l'électrolyte évacué, les batteries sont broyées, le plomb est ensuite extrait puis fondu, affiné et mis en forme de lingot <sup>15</sup>.

Le tableau 1 ci-dessous reprend les chiffres de l'ADEME <sup>15</sup> sur le recyclage des métaux précédemment cités

Tableau 1 : Quantité de matière collectée et recyclée en France en 2019<sup>15</sup>

	<b>kT collectées pour recyclage</b>	<b>% de matière recyclée</b>
<b>Métaux ferreux</b>	11 700	47
<b>Aluminium</b>	734	51
<b>Cuivre</b>	280	n.c.
<b>Zinc</b>	57	n.c.
<b>Plomb</b>	103	n.c.

Comme évoqué précédemment, les métaux précieux sont utilisés pour des applications particulières. Ainsi on retrouve généralement le platine, le palladium et le rhodium en catalyse automobile, mais aussi dans les déchets électroniques, en combinaison avec de l'or et de l'argent. Plusieurs techniques de récupération existent selon la provenance du déchet (industrie automobile, électronique ou métiers de l'art, ...) ou encore son état de la matière (liquide ou solide). Les deux grands procédés industriels sont la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie<sup>16</sup>, voire une combinaison des deux. Ces procédés seront détaillés dans la partie 2.2. de ce chapitre.

Les études portant sur le recyclage des métaux ne se concentrent pas sur les nouvelles applications possibles des métaux recyclés mais plutôt sur la possibilité d'en recycler depuis de nouvelles sources. Les sources minières s'amenuisant et la consommation des métaux dans les nouvelles technologies augmentant, il est primordial de recycler ces métaux avec un meilleur rendement sur une gamme de déchets plus variée<sup>17,18</sup>.

A titre d'exemple, Husson-Tissier *et al.*<sup>19</sup> ont recyclé des fils d'acier issus du traitement des pneus en fin de vie. Ils ont montré que la valorisation des fils d'acier générés par leur broyage est possible et viable pour l'industrie sidérurgique à condition pour cette valorisation d'obtenir une qualité homogène de la part des différents fournisseurs. Grâce aux connaissances techniques acquises, des accords commerciaux ont été établis entre les ateliers de broyage et les acheteurs de déchets d'acier.

Fusillo *et al.*<sup>20</sup> ont recyclé directement de la pâte de plomb récupérée à partir d'accumulateur au plomb épuisés, en monoxyde de plomb de qualité batterie, par une procédure rapportée dans un brevet<sup>21</sup>. L'oxyde recyclé, seul ou en mélange avec une fraction d'oxyde de plomb ordinaire, permet de préparer de nouvelles batteries aux performances comparables à celles obtenues avec la technologie traditionnelle. Cet oxyde recyclé présente même de meilleures caractéristiques par rapport à l'oxyde de plomb traditionnel (capacité plus élevée, durabilité comparable ou

supérieure au cyclage, etc.). Ce nouveau procédé offre une consommation moindre de l'énergie (environ 50%) et des réactifs et conduit à moins de déchets par rapport aux technologies traditionnelles basées sur la pyroméallurgie.

### 1.3. Verres et céramiques

« Verre » est un terme générique qui définit en réalité 6 types de verre différents, retrouvés dans nos déchets <sup>22</sup> :

- Verre sodo-calcique : verre le plus courant utilisé pour les bouteilles et fenêtres.
- Verre borosilicate : aussi connu sous le nom de Pyrex notamment utilisé pour des utilisations à plus haute température grâce à sa résistance aux chocs thermiques (plats pour four ou encore béchers)<sup>23</sup>.
- Verre aluminosilicate : verre plus robuste et souple, résistant aux rayures et à divers produits chimiques, utilisé en tant que verres d'appareils électroniques portables <sup>24</sup>.
- Verre de quartz : verre de silicium pur, sans additif. Très utilisé pour la verrerie de laboratoire pour ses propriétés de transmission de la lumière (de l'ultraviolet aux infrarouges)<sup>25</sup>.
- Verre au plomb : aussi appelé cristal utilisé entre autres pour l'art ou la décoration <sup>26</sup>.
- Vitrocéramique : matériaux polycristallins préparés par cristallisation contrôlée du verre. Les vitrocéramiques ont donc une phase amorphe et une ou plusieurs phases cristallines. Utilisée en verrerie culinaire (e.g. plaque de cuisson)<sup>27</sup>

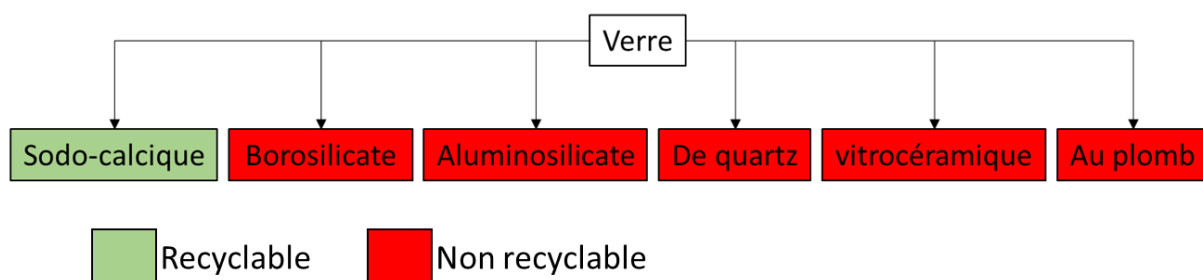


Figure 5 : Diagramme de classification des verres

En France, seul le verre sodocalcique est recyclé (figure 5) et 2,5 millions de tonnes ont été collectées et recyclées en 2019<sup>15</sup>. Les flacons et bouteilles en verre sont d'abord triés manuellement. Puis le verre passe une étape de tri mécanique, permettant d'éliminer les impuretés qu'il contient (métaux, plastiques, étiquettes, bouchons, ...). Le verre est ensuite



broyé en calcin (débris de verre). Le verre ne peut pas être fabriqué directement à partir de calcin et des matières premières doivent être réintroduites dans le mélange (couleur, propriétés optiques, mécaniques, ...). Il peut enfin être fondu et soufflé. Le pourcentage de matière recyclée est donc exprimé en fonction du taux d'incorporation de calcin en verrerie. Il s'élève à 61% en 2019 <sup>15</sup>.

En France, les céramiques sont considérées comme des matériaux inertes. Un déchet inerte est un déchet « qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décompose pas, ne brûle pas, ne produit aucune réaction physique ou chimique, n'est pas biodégradable et ne détériore pas les matières avec lesquelles il entre en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine »<sup>15</sup>.

Les céramiques peuvent être :

- Réutilisées sur des chantiers ou comme remblais de carrières
- Dirigées vers des installations de regroupement ou traitement des déchets : plateformes de regroupement, de tri et de transit, installations de valorisation matière et de recyclage, centres de stockage et/ou d'élimination
- Confiées à des intermédiaires (collecteurs, déchetteries municipales ou professionnelles, distributeurs), qui ensuite redirigent ces flux vers les acteurs appropriés pour leur traitement <sup>15</sup>.

Pour les verres et surtout pour les céramiques, l'enjeu est de trouver de nouvelles voies de recyclages. Ainsi plusieurs études académiques fondamentales sont explorées avant de trouver des applications dans le secteur du bâtiment. A titre d'exemple, Fu *et al.* <sup>28</sup> ont démontré qu'il était possible d'utiliser de la poudre de verre usagé comme matière première pour la préparation de céramiques poreuses autonettoyantes. Celle-ci s'est avérée légère et résistante. Cette résistance des matériaux céramiques peut être ajustée en changeant le rapport entre la poudre de verre et la poudre de céramique  $Al_2O_3$ . Fu *et al.* estiment que ce type de matériau devrait devenir un matériau candidat pour de nombreuses applications industrielles et avoir des perspectives d'application dans le bâtiment tout en améliorant la valeur ajoutée des produits traditionnels de recyclage du verre usagé.

Borel *et al.* <sup>29</sup> ont quant à eux montré qu'il était possible d'utiliser du verre recyclé comme substitut de sable de quartz dans les produits silicatés. Ce remplacement entraîne une augmentation de la résistance à la compression tout en réduisant la densité du matériau. Il est

donc possible de remplacer complètement le sable de quartz dans le mélange de silicate par des granulats de déchets recyclés. Selon eux, un tel matériau s'intègre très bien avec les problématiques du bâtiment : moins de consommation de matériaux, constructions plus hautes, diminution de la section transversale des éléments structurels.

Du côté de la céramique, Medina *et al.*<sup>30</sup> et Heidari *et al.*<sup>31</sup> ont travaillé sur la réutilisation des déchets de céramique sanitaire comme agrégat dans les bétons. Les résultats obtenus ont montré que les bétons recyclés présentent un meilleur comportement mécanique en termes de résistance à la compression et à la traction que le béton de référence, proportionnellement avec l'augmentation du pourcentage de granulats naturels substitués par des granulats céramiques recyclés. Ils ont aussi pu observer que ces granulats n'interféraient pas ou peu sur l'hydratation du ciment pendant la prise et le durcissement du béton. Ici encore les auteurs concluent que la substitution des granulats grossiers naturels par des matériaux céramiques offre plusieurs avantages techniques, économiques et environnementaux, pertinents dans le contexte actuel de durabilité au sein de l'industrie de la construction.

#### 1.4. Plastiques

Les plastiques (i.e. polymères transformés) sont aussi variés que leurs applications. Principalement utilisés dans les emballages en tout genre, ils se trouvent aussi en association avec d'autres matériaux, dans le secteur du bâtiment, de l'automobile ou de l'électronique.

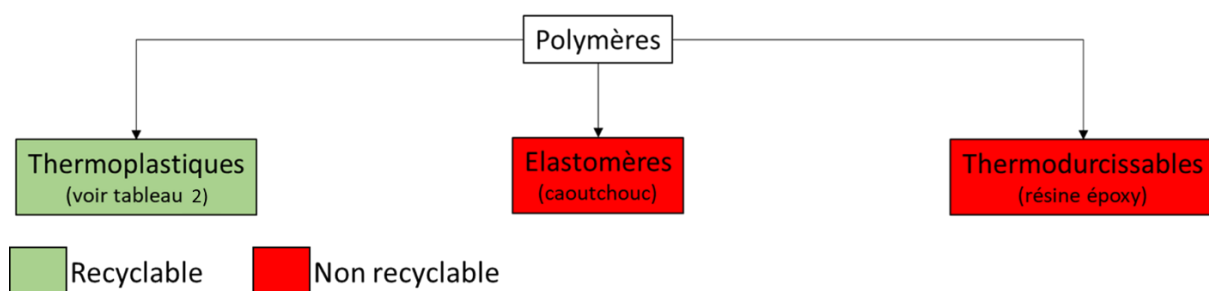


Figure 6 : Diagramme de classification des polymères.

Le tableau 2<sup>32,33</sup> liste les principaux polymères recyclables (figure 6) utilisés quotidiennement, une liste non exhaustive de leur utilisation et des produits de leur recyclage.

Tableau 2 : Les sept familles de plastiques <sup>32,33</sup>

Sigle	Nom	Utilisation	Recyclage
	Polyéthylène téréphtalate	Bouteilles d'eau, boissons gazeuses, emballages jetables.	Bouteilles, vêtements.
	Polyéthylène haute densité	Bouteilles de produits ménagers, bouchons, flacon de gel-douche.	Bouteilles, équipements de terrain de jeu.
	Polychlorure de vinyle	Tuyaux plastiques, fenêtres, jouets.	Tuyaux, matériaux de construction.
	Polyéthylène basse densité	Emballages alimentaires, sacs poubelles.	Sacs et films plastiques.
	Polypropylène	Emballages, automobile, électroménager.	Pièces de voiture, tapis.
	Polystyrène	Isolants, protection des chocs.	Panneaux isolants, couverts.
	Autres	Biberons, (polycarbonates), vêtements (acrylique et nylon).	Récipients alimentaires, équipements électroniques.

Une fois collectés, les polymères sont triés manuellement ou automatiquement. Ils passent ensuite par plusieurs étapes de régénération (broyage, lavage, affinage, ...) avant d'être mis en forme en paillettes, granulés ou poudre. Ils sont ensuite livrés aux différentes filières de fabrication de produit plastique pour être utilisés en proportion variable pour la conception d'un produit.

En France, les plastiques représentent 1,3 millions de tonnes de déchets collectés, soit 25% des déchets, dont 585 000 tonnes sont recyclées <sup>15</sup>, i.e. environ 26%. Le reste est soit mis en décharge (32%), soit brûlé pour produire de la valorisation énergétique (43%) <sup>34,35</sup>. Les enjeux de la filière du recyclage des plastiques rejoignent les cas du verre et des céramiques : une très forte production et le besoin de diversifier les utilisations pour les plastiques recyclés en produit à haute valeur ajoutée. De plus il est primordial d'augmenter le rendement de matière recyclée.

De plus en plus de recherches académiques s'intéressent à l'utilisation de polymères recyclés pour le secteur du bâtiment, pour la production d'asphalte renforcé ou de béton <sup>36</sup>. Plusieurs études ont aussi tenté de convertir les déchets plastiques en matériaux carbonés possiblement utilisés ensuite pour la production de fibres de carbone, d'absorbants pour la purification de l'eau ou d'électrodes pour le stockage de l'énergie<sup>37</sup>.

Dans les faits, chaque matériau peut être recyclés à différents degrés lorsqu'il est le seul composant d'un objet. Cependant, de nos jours, on se retrouve souvent face à des objets plus complexes contenant plusieurs types de matériaux combinés entre eux. Il est donc nécessaire de séparer de ces produits complexes les éléments à fortes valeurs ajoutées (métaux critiques, platinoïdes, etc...) et les polymères / verres composites, halogénés, non valorisés à ce jour.

Dans ces produits complexes on retrouve notamment les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE/D3E) ou encore les batteries lithium-ion (Li-ion).

### 1.5. Les enjeux du recyclage d'objets complexes

Les D3E font partis des déchets les plus complexes à traiter. Le taux de collecte de ces produits est de 47.5% en 2019 <sup>38,39</sup>. Ils englobent cinq catégories d'objets : les gros électroménagers froids et hors froids (GEM F et HF), les petits appareils en mélange (PAM), les écrans, les

lampes et les panneaux photovoltaïques. Ces cinq catégories réunies représentent un panel d'éléments chimiques très variés <sup>40-42</sup>.

Il est impossible avec les procédés actuels d'effectuer un recyclage complet de tous ces matériaux. Dans un premier temps, les déchets sont séparés par catégories (lampes, téléviseurs, ordinateurs, ...). Ils sont ensuite démantelés pour extraire les éléments dangereux (par exemple les batteries, les cartouches d'encre, les lampes au mercure, les tubes cathodiques, etc.) et séparer les parties plastiques et métalliques. Les déchets sont ensuite broyés puis de nouveau traités par champ magnétique et courant de Foucault afin de séparer les polymères restant des métaux puis les ferreux des non ferreux. Les plastiques et métaux peuvent ensuite être traités par des procédés similaires à ceux décrits dans la partie 1.2. et 1.4 de ce chapitre. Les éléments dangereux sont souvent transférés à d'autres organismes pour être traités (comme les batteries lithium). Les parties métalliques et organiques qui n'ont pas pu être séparées sont éliminées <sup>43</sup>.

Enfin, l'évolution constante des équipements mis en service et des lois régissant leurs traitements obligent les filières de traitement à s'adapter régulièrement pour améliorer et optimiser leur rendement (e.g. réglementation sur les plastiques bromés contenus dans les cartes électroniques <sup>44</sup>).

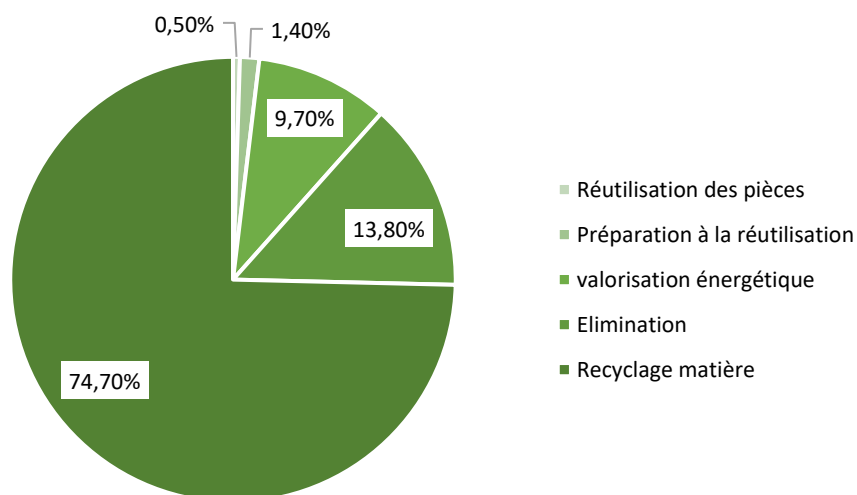


Figure 7: Diagramme de répartition des tonnages traités en 2019 en France, par mode de traitement (adapté de <sup>38</sup>)

Comme le montre le diagramme figure 7 ci-dessus, 75% des matériaux composant les D3E étaient recyclés en 2019 en France. Le reste est soit réutilisé, soit valorisé énergétiquement ou tout simplement éliminé (mise en décharge ou incinéré).

Néanmoins, les recherches actuelles se portent sur les métaux précieux contenus dans les cartes électroniques même si elles ne représentent que 3% du poids total<sup>45</sup>.

Actuellement, la séparation des cartes n'est pas optimale : après broyage, une partie des cartes est perdue et celles qui sont récupérées peuvent être polluées par des morceaux de l'appareil initial (notamment des plastiques)<sup>46</sup>.

Après séparation, les métaux précieux peuvent être récupérés par des procédés d'hydrométallurgie de pyrométallurgie<sup>47,48</sup>. Comme exposé précédemment, certains éléments dangereux sont traités par des organismes spécialisés. C'est le cas des batteries Li-ion. Si celles-ci sont très présentes dans les D3E, elles sont aussi un déchet en grande augmentation suite au développement des nouvelles mobilités électriques (trottinette, vélo, voiture, etc.). Regardons plus en détails la composition d'une batterie Li-ion et son recyclage.

## 2. Batterie lithium ion (Li-ion)

Les batteries se distinguent en deux catégories : les primaires non rechargeables, plus communément appelées piles, et les secondaires rechargeables, appelées batteries. Ces derniers dispositifs sont de plus en plus utilisés comme le montre la figure 8.

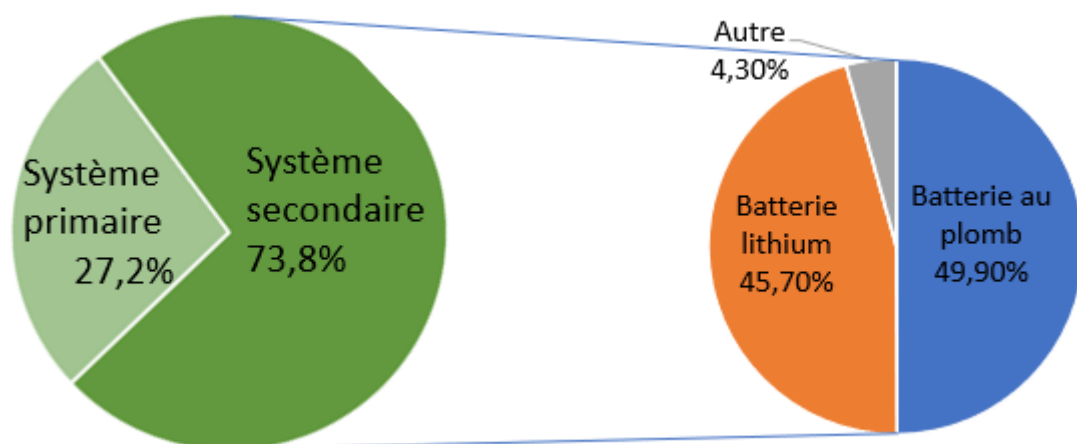


Figure 8 : Marché global de la batterie en 2019 (adapté de <sup>49</sup>)

Près de 3/4 des batteries sont des systèmes secondaires et parmi elle, presque une sur deux est une batterie Li-ion. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur ce dernier type de

système secondaire, voués à être de plus en plus utilisés du fait de sa performance supérieure aux batteries au plomb.

Une cellule de batterie se compose de deux électrodes isolées par un séparateur et reliées électriquement par un circuit externe (e.g. un fil) et ioniquement par un électrolyte. L'électrolyte transporte la charge sous forme d'ions pour compenser les gradients de concentration qui résultent des réactions au niveau des électrodes pendant le fonctionnement du dispositif. Si les matériaux d'électrodes (anode et cathode) sont connectés, ils subissent une réaction chimique spontanée dans laquelle un matériau libère des électrons et s'oxyde, l'anode, tandis que l'autre gagne des électrons et se réduit, la cathode. Les électrons se déplaçant de l'anode vers la cathode produisent un courant qui peut alimenter des dispositifs. Une pile est donc un dispositif électronique qui convertit l'énergie des réactions chimiques en énergie électrique. Dans les systèmes secondaires, lorsqu'une source d'énergie est connectée au circuit, la réaction chimique inverse a lieu et permet ainsi de recharger la batterie.

De nos jours, les batteries sont utilisées pour trois grandes applications : l'alimentation des véhicules électriques, le stockage à grande échelle (par exemple pour soutenir les énergies renouvelables) et l'électronique portable (ordinateur portable, smartphone, appareil photo, trottinette électrique, etc.).

Si l'on exclut les batteries au plomb, les batteries Li-ion sont les plus utilisées aujourd'hui et leur utilisation n'a cessé d'augmenter depuis le début des années 1980<sup>50,51</sup> (figure 8). Le lithium est le métal ayant la plus faible masse volumique ( $0,534 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et un potentiel électrochimique très négatif ( $-3,04 \text{ V vs. ESH}$ ). Sa faible masse atomique et sa petite taille accélèrent également sa diffusion, ce qui suggère qu'il s'agit d'un matériau idéal pour les piles<sup>52</sup>. L'engouement actuel pour ce type de batterie et les ressources épuisables de ses constituants nous encourage à penser au recyclage tant pour des questions d'approvisionnement, environnementales, économiques que sociétales.

Avant de comprendre l'enjeu du recyclage de ces batteries rappelons brièvement leur composition et leur principe de fonctionnement.

## 2.1. Fonctionnement et composition d'une batterie Li-ion

Les batteries Li-ion convertissent l'énergie chimique en énergie électrique lorsqu'elles se déchargent et l'inverse se produit au moment de la charge. Cette conversion est effectuée grâce à des réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu à l'anode et à la cathode. La figure 9 montre le fonctionnement d'une cellule avec une électrode positive de type lithium cobalt oxide (LiCoO<sub>2</sub>) (LCO) à la fois en décharge et en charge.

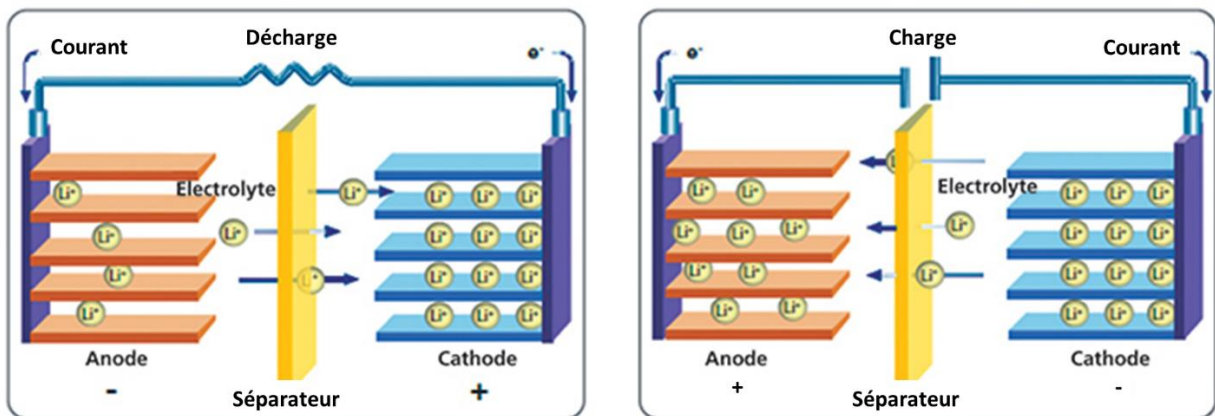
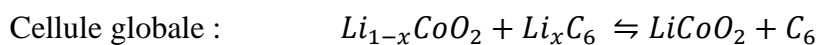
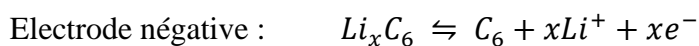
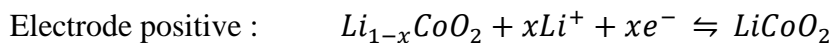


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion en charge et décharge

Pendant la décharge les ions Li<sup>+</sup> sont transportés de l'électrode négative vers l'électrode positive au travers de l'électrolyte tandis que les électrons sont apportés à la positive via par un circuit extérieur. Les équations qui régissent ces phénomènes sont les suivantes :



Il existe quatre éléments essentiels dans une cellule : deux électrodes (matériaux actifs liés à des collecteurs de courant), un électrolyte et un séparateur.

### 2.1.1. Electrode positive (Cathode en mode pile, i.e. décharge)

Il existe plusieurs matériaux différents utilisés commercialement comme électrode positive, dont le plus ancien est le LCO (LiCoO<sub>2</sub>). Cependant, la recherche sur les cathodes contenant de faibles proportions de cobalt a augmenté ces dernières années en raison du risque



d'approvisionnement lié cette ressource. Les autres types de cathodes courantes comprennent les NCA ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$ ), les NMC ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ), les LMO ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) et les LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ) (tableaux 3)<sup>53-59</sup>. Il existe plusieurs types de cathodes NCA et NMC selon la proportion de chaque métal présent dans leur composition. Seules les compositions étudiées dans ces travaux de thèse seront présentées ici.

Tableau 3 : Composition métallique, propriétés physico-chimiques et applications des différents matériaux de cathode<sup>53-59</sup>

Matériaux de cathodes	Composition molaire des métaux de transition					Capacité spécifique (mAh/g)	Capacité volumétrique (mAh/cm <sup>3</sup> )	Voltage moyen (V)	Applications
	Co	Ni	Mn	Al	Fe				
<b>LiCoO<sub>2</sub> (LCO)</b>	100%	-	-	-	-	274	1363	3,8	Smartphone, ordinateur portable
<b>LiMnO<sub>2</sub> (LMO)</b>	100%	-	100 %	-	-	285	1148	3,3	Véhicule hybride, produit de l'aviation
<b>LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> (NMC111)</b>	33,3%	33%	33%	-	-	280	1333	3,7	Véhicule électrique, Stockage de l'énergie sur le réseau
<b>LiNi<sub>0,82</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,03</sub>O<sub>2</sub> (NCA)</b>	15%	82%	-	3%	-	279	1284	3,7	Véhicule électrique
<b>LiFePO<sub>4</sub> (LFP)</b>	-	-	-	-	100%	170	589	3,2	Véhicule électrique

Chaque matériau présente des avantages et des inconvénients justifiant leurs utilisations dans un domaine ou un autre.

- LiCoO<sub>2</sub> (LCO)

C'est la technologie du premier accumulateur au lithium-ion commercialisé par Sony en 1991. Elle présente une très haute densité énergétique et un processus de fabrication relativement facile. Néanmoins, l'instabilité du dioxyde de cobalt (CoO<sub>2</sub>) lui confère une faible sécurité intrinsèque et les spéculations sur le prix du cobalt en augmentent le prix. Cette technologie est toujours utilisée dans les téléphones et les ordinateurs portables<sup>60</sup>.

- LiMnO<sub>2</sub> (LMO)

Cette technologie, apparue très peu de temps après la LCO, permet de répondre au problème de la spéculation sur le cobalt en l'échangeant contre un matériau très disponible et peu coûteux : le manganèse. La densité énergétique est un peu plus faible que le LCO mais reste très intéressante. Son principal inconvénient est sa faible durée de vie à une température d'environ 35-45°C. Les cathodes LMO sont généralement utilisées dans des appareils et équipements médicaux et des outils électriques en raison de leur résistance thermique et de leur plus grande

sécurité. Elles peuvent également être utilisées pour les ordinateurs portables et les voitures électriques<sup>61</sup>.

- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC 111)

Cette technologie a été développée pour contrebalancer les problèmes de la cathode LCO, en particulier pour le vieillissement à des cycles de charge/décharge complets. Elle est un peu moins performante que la cathode LCO en termes de densité énergétique, mais plus stable. Elle est aussi plus réactive que la cathode LMO. Le NMC couvre une famille de structures puisque les parts du nickel, du manganèse et du cobalt peuvent être ajustées. La structure 111 NMC (part égale de chaque matériau) permet un bon compromis offrant une très bonne densité énergétique à un coût abordable et ajoutant à cela une meilleure stabilité que le LCO<sup>62</sup>. Les cathodes NMC équipent la plupart des voitures électriques et peuvent aussi être utilisées pour le stockage d'énergie<sup>63</sup>.

- $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA)

La cathode NCA a été inventée en 1999. Elle a été développée pour apporter une densité énergétique maximale. Elle est maintenant produite par Panasonic et utilisée dans les véhicules électriques Tesla. Elle présente des similitudes avec la NMC en offrant une énergie spécifique élevée et une longue durée de vie<sup>64,65</sup>.

- $\text{LiFePO}_4$  (LFP)

La batterie LFP n'utilise ni cobalt ni nickel, possède une bonne sécurité intrinsèque et une très bonne durée de vie. Son principal inconvénient est d'avoir une densité énergétique de 20 à 50% inférieure à celle des autres produits chimiques (principalement en raison d'une tension nominale plus faible à 3,2 V par rapport à 3,6 V)<sup>66</sup>. Tesla Motors utilise actuellement des batteries LFP dans certains véhicules. Ce matériau de cathode est largement utilisé par les fabricants chinois<sup>67</sup>.

### 2.1.2. *Electrode négative (Anode en mode pile, i.e. décharge)*

L'anode d'une batterie Li-ion est généralement constituée de graphite, recouvert d'une feuille de cuivre. Le graphite est couramment utilisé comme matière active dans les électrodes négatives, principalement parce qu'il peut insérer de manière réversible des ions lithium entre ses nombreuses couches. Cette capacité électrochimique réversible est maintenue pendant plusieurs milliers de cycles dans des batteries à électrodes optimisées<sup>68,69</sup>.

Le lithium pur est rarement présent dans les électrodes commerciales car elles sont sujettes à la formation de dendrites qui entraînent des courts-circuits.

La cathode et l'anode sont enveloppées par des matériaux liants. Ils sont responsables du maintien des particules de matière active dans l'électrode en contact avec les collecteurs de courant, c'est-à-dire la feuille d'aluminium pour les cathodes ou la feuille de cuivre pour les anodes. Ces matériaux liants sont inertes et comprennent le copolymère styrène-butadiène (SBR), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et la carboxyméthylcellulose (CMC)<sup>70</sup>.

### 2.1.3. Séparateur

Le rôle du séparateur est d'éviter les courts-circuits en séparant les compartiments anodique et cathodique. Il est constitué d'une membrane polymère poreuse qui permet le passage des ions lithium, en général en polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP)<sup>68</sup>.

### 2.1.4. Electrolyte

Les électrolytes utilisés dans les piles au lithium sont généralement des espèces de sels de lithium organiques dissous dans un solvant organique. Les sels les plus fréquemment utilisés sont le  $\text{LiPF}_6$  ou le  $\text{LiClO}_4$ , mais des alternatives sont disponibles, notamment le  $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  ou  $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$  qui sont plus sûrs. Les solvants organiques quant à eux sont généralement des carbonates d'éthyle, carbonates d'éthylène, sulfoxydes de diméthyle et plus récemment des carbonates de diméthyle ou carbonates de méthyle et d'éthyle<sup>71,72</sup>.

La batterie Li-ion permet d'alimenter de nombreux produits au quotidien et représente toujours l'une des principales batteries sur le marché, seulement il est notoire de voir ses capacités diminuer au cours du temps, notamment sur les appareils portables utilisés tous les jours (téléphone et ordinateurs). Généralement leur durée de vie est estimée à 3 ans pour ces produits et presque 10 ans dans le cas de véhicule électrique<sup>73</sup>. Dans la partie suivante nous verrons les

différents enjeux autour du recyclage de batteries Li-ion usagées et comment celles-ci sont recyclées.

## 2.2. Enjeux et procédés de recyclage de batterie Li-ion

La demande en batterie Li-ion est en constante expansion et se divise en trois principales applications : les produits électroniques grand public, le stockage stationnaire d'énergie et les véhicules électriques (utilitaires et domestiques), comme le montrent les projections de la figure 10.

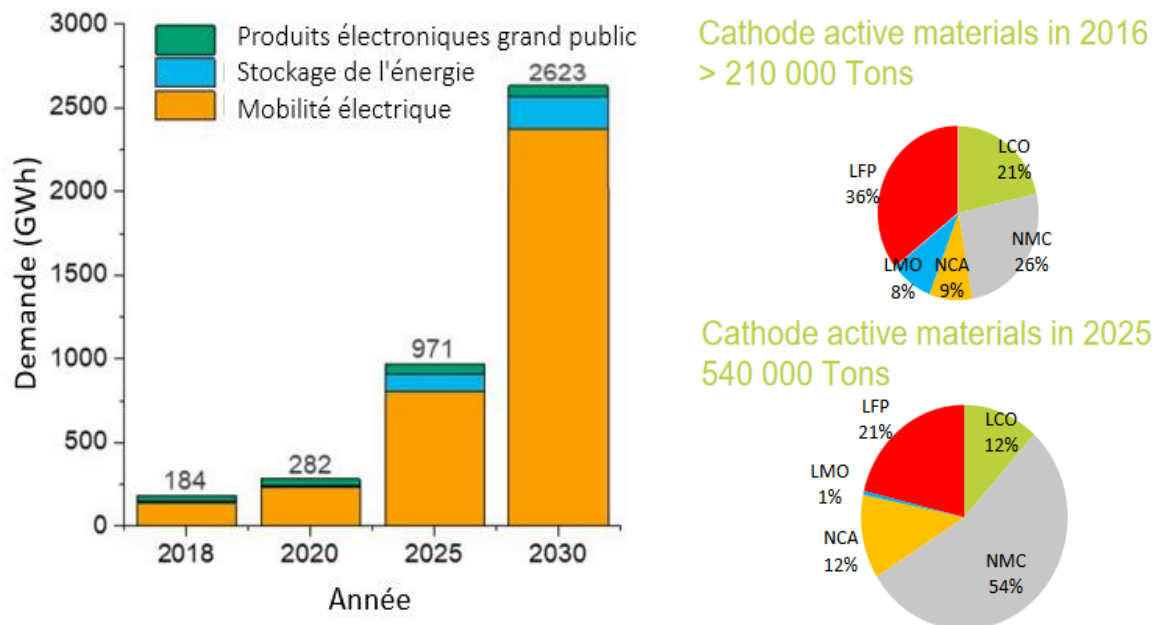


Figure 10 : Projections de la demande en batteries d'ici 2025 <sup>51,74</sup>

Comme on peut le voir, le marché des produits électroniques est relativement mature et stable, celui du stockage tend à augmenter progressivement mais celui des véhicules électriques semble suivre un développement exponentiel. Les véhicules étant principalement alimentés par des batteries avec des cathodes NMC, celles-ci risquent de voir leur production quasiment quintupler.

Le marché du véhicule électrique (EV) est cependant très récent et de fait très spéculatif <sup>51,74-77</sup>. Il est néanmoins envisagé que la demande en batteries pour les EV va dominer le marché

lors des prochaines années, passant de 0,3 million d'unités en 2013 à 16,4 millions en 2021, comme le montre la figure 11. Ce marché est principalement dominé par la Chine.

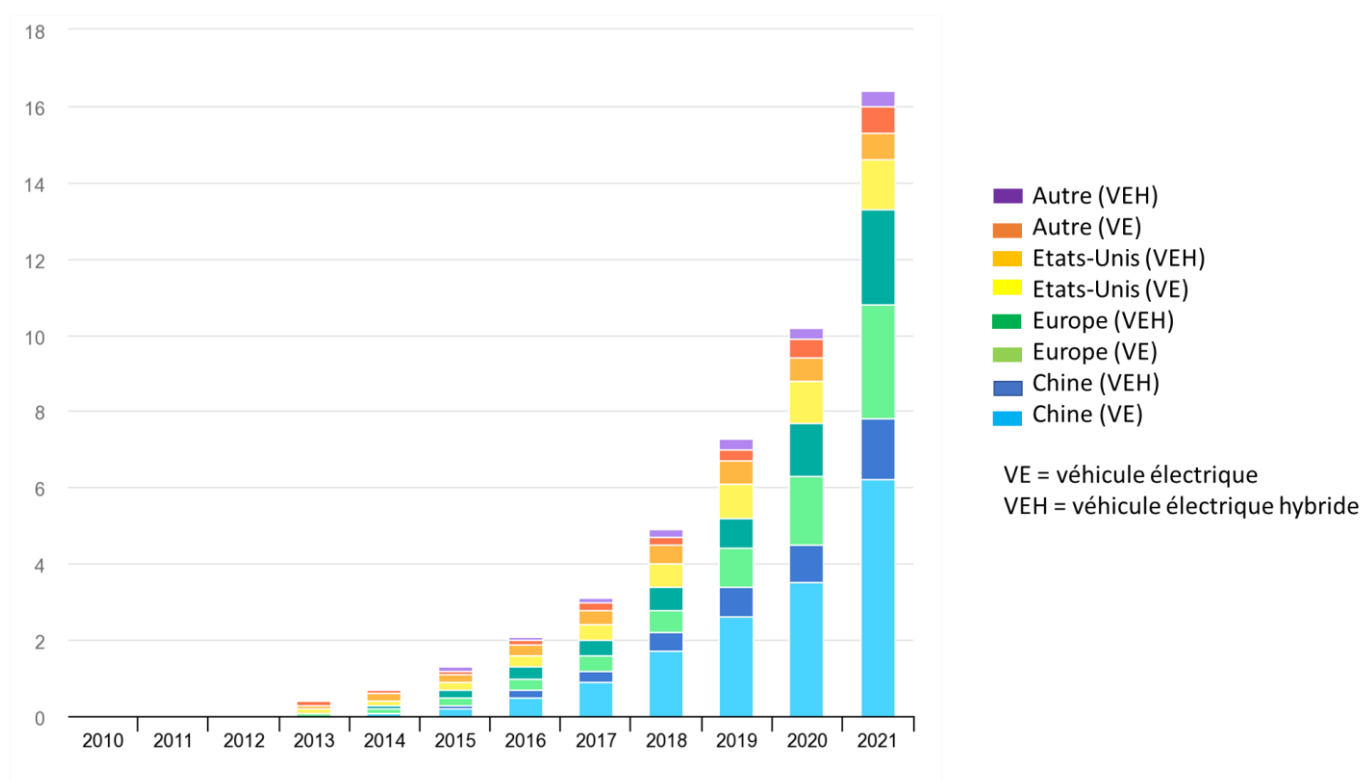


Figure 11 : Parc mondial de voitures particulières électriques, en million, 2010-2021<sup>77</sup>

Cette demande future estimée exponentielle entraîne un questionnement sur les ressources mondiales des matières premières nécessaire à leur fabrication tels que le lithium, le cobalt, le nickel et les autres métaux.

Depuis 2010, la Commission européenne identifie des matières premières comme étant critiques parce qu'elles sont « économiquement et stratégiquement importantes et sont sujettes à un risque plus élevé d'interruption de l'approvisionnement dans les 10 prochaines années ». En 2020 la Commission européenne a publié une nouvelle liste de matières premières critiques contenant un total de 30 matières dont font partie le cobalt et le lithium <sup>78</sup>.

Le lithium est le 33<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre avec des ressources mondiales économiquement exploitables estimées à 14 millions de tonnes et des ressources ultimes de 53,8 millions de tonnes. En outre, ces ressources sont réparties entre un très petit nombre de pays différents : l'Argentine (14 %), l'Australie (19 %), le Chili (57 %) et la Chine (7 %) <sup>79</sup>. Cette faible répartition peut entraîner une instabilité sur le marché, faisant du lithium une

ressource coûteuse et rare. Mais ce n'est pas le seul composant dans ce cas : le cobalt est d'autant plus concerné par ces problématiques.

La production mondiale de cobalt est estimée à environ 100 000 tonnes, avec des réserves de cobalt en Afrique centrale (50 %), en Australasie (24 %), en Amérique (10 %), en Russie (3 %) et dans le reste de monde (13 %). La principale source de cobalt raffiné est un sous-produit du nickel (~50 %) et du cuivre (~44 %) qui sont en abondance, tandis qu'une minorité (~6 %) provient des mines de cobalt primaire<sup>80</sup>.

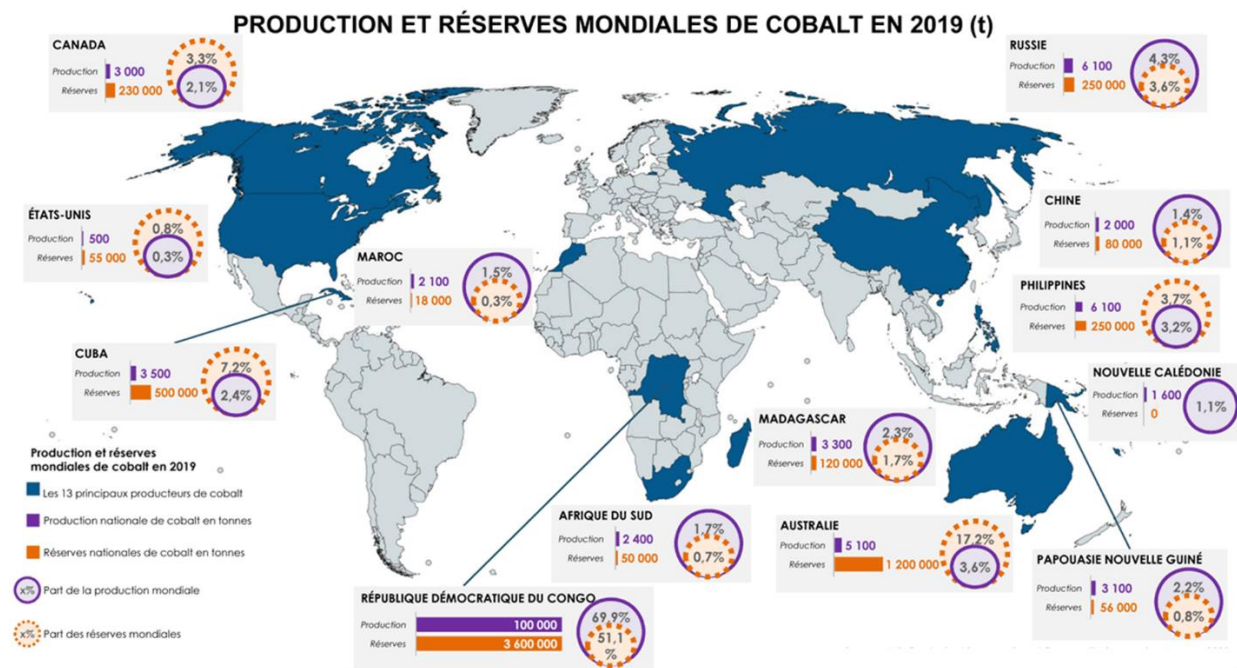


Figure 12 : Carte de la répartition mondiale de cobalt en 2019<sup>81</sup>

Près de 50% du cobalt raffiné provient de Chine<sup>82</sup>. Celle-ci produisait d'ailleurs presque 80% des batteries Li-ion mondial en 2021 comme le montre le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Capacité mondiale de production de batteries lithium-ion par région<sup>83</sup>

(Gigawatt heure)		2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
<b>Océanie</b>	Australie	0	0	0	1	1	1	4	7
<b>Asia</b>	Chine	260	268	350	558	718	884	944	944
	Indonésie	0	0	0	0	0	0	0	0
	Japon	17	17	17	17	17	17	17	17
	Corée du Sud	11	18	18	18	18	18	18	18
	Thaïlande	0	0	0	1	1	1	2	2
<b>Europe</b>	Tchéquie	0	0	0	1	1	1	1	1
	France	0	0	0	0	0	20	32	32
	Allemagne	0	0	0	11	52	83	128	164
	Hongrie	3	14	20	28	37	47	47	47
	Pologne	6	6	6	22	54	70	70	70
	Slovaquie	0	0	0	0	0	0	5	10
	Suède	0	0	0	4	14	23	32	32
	Royaume- Uni	2	2	2	2	2	5	12	12
<b>Amérique du Nord</b>	Etats-Unis	27	37	42	44	51	76	91	91
<b>Total</b>		325	362	455	706	966	1 246	1 403	1 447

Les premiers buts du recyclage de batterie sont donc la diminution de l'énergie et de la pollution engendrée par l'extraction de matières premières mais aussi la nécessité pour les pays d'avoir une source fiable d'approvisionnement desdites matières.

En 2006, les États-Unis et l'Europe avaient la plus grande proportion, (28,4 % et 27,2 % respectivement) de la consommation mondiale de batteries Li-ion, alors que leur proportion de la production mondiale de batteries Li-ion n'était que de 0,4 % et 2,0 %. Plus de 90% des cellules de batteries Li-ion ont été produites en Asie (Japon, Corée du Sud et Chine) dont 40% par le Japon <sup>84</sup>.

Comme vu précédemment, la demande en batteries Li-ion grandit exponentiellement et de nombreux pays augmentent chaque année leur capacité de production (tableau 4).

Pour éviter d'éventuel problème d'importation de matière première, le recyclage des matériaux contenus dans les mines urbaines peut être une piste. Les mines urbaines sont définies comme étant des sites d'enfouissement dont l'exploitation permettrait la récupération de composés à partir des matériaux qui y sont stockés <sup>85,86</sup>. Ces derniers peuvent représenter une source importante de ressources, avec des concentrations d'éléments souvent comparables à ou dépassant les stocks naturels <sup>87</sup>.

L'exploitation de ces sites est d'ores et déjà mondiale et l'intérêt qu'y portent les académiques, industriels et gouvernements est grandissant <sup>88</sup>. Dans le cadre des batteries Li-ion, l'exploitation de ces mines urbaines permettrait notamment la récupération de lithium mais aussi de métaux (cobalt, nickel, cuivre, ...) <sup>89,90</sup>.

Il est à noter malgré tout que l'extraction de matières premières continuera encore quelques années de fait de la forte demande en batteries pour les EV. Une étude <sup>73</sup> estime que le recyclage de ces batteries, dont la durée de vie augmente (environ 10 ans), ne permettra pas pour le moment de combler la demande en matières premières pour les prochaines années. Ce phénomène pourrait aussi être accentué par l'utilisation des batteries en seconde vie pour le stockage stationnaire <sup>91,92</sup>.

Toujours d'après cette étude, prenant le lithium pour exemple, si la totalité est recyclée après 10 ans d'utilisation de la batterie, la demande en matière vierge, et donc l'extraction, diminuerait vers 2035. D'ici 2100, toujours d'après cette étude, la quantité de lithium recyclé coïnciderait avec celle de la demande, comme le montre la figure 13.



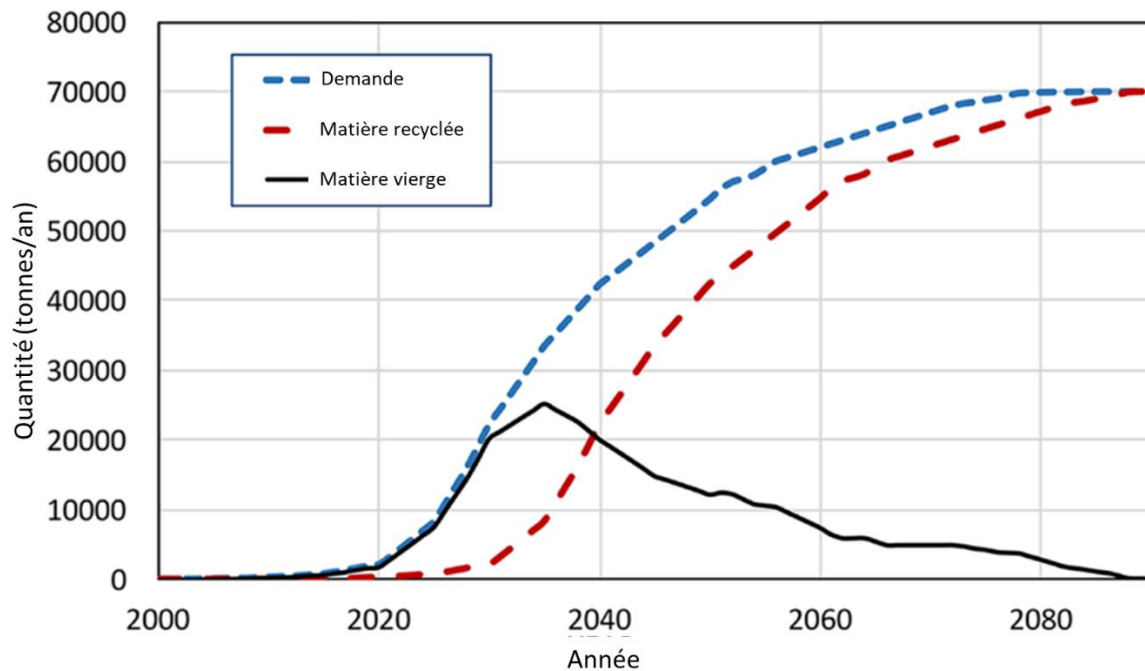


Figure 13 : Impact du recyclage des matériaux sur la demande de matériaux vierges<sup>73</sup>

Turcheniuk *et al.*<sup>93</sup> quant à eux estiment que d'ici 2040, si rien ne change dans la conception des batteries pour les EV, la demande en matière première dépassera la production. Toujours selon eux, le recyclage seul ne permettrait pas de reconstituer les stocks. L'alternative proposée, est de concevoir des batteries avec moins (ou sans) de cobalt et de nickel, et d'augmenter le taux de recyclage et de matériaux recyclés dans la conception de nouvelles batteries. La commission européenne souhaiterait augmenter l'obligation de recyclage à 70% du poids de la batterie (actuellement de 50%<sup>94</sup>) sans spécifier les matériaux. Les composants toxiques ou stratégiques quant à eux devront être récupérés à plus de 90%. Enfin à partir de 2030 les proportions minimales de contenu recyclé entrant dans la composition d'une batterie devront être de 12% pour le cobalt et 4% pour le nickel<sup>95</sup>.

La répartition de ces composés varie selon les différentes chimies de cathode et des constructeurs. Selon plusieurs études et documents industriels, une batterie se divise généralement comme ceci :

Tableau 5 : Proportion des composants d'une batteries et leurs coûts relatifs <sup>56,96-101</sup>

<b>Composant de batterie</b>	<b>Masse (en %)</b>
<b>Matériaux de cathode (LiCoO<sub>2</sub>)</b>	≈25
<b>Feuillet d'électrode en aluminium</b>	≈5
<b>Matériaux d'anode (graphite)</b>	≈17
<b>Feuillet d'électrode en cuivre</b>	≈8
<b>Électrolyte</b>	≈10
<b>Séparateur</b>	≈4
<b>Boîtier</b>	≈25
<b>Autres</b>	≈6

Dans le cas des batteries utilisées pour les produits électroniques grand public, la durée de vie étant de 3 ans généralement, la récupération des matières premières par le recyclage pourrait avoir un impact plus significatif. La directive européenne « directive 2006/66/CE » (directive sur les batteries)<sup>94</sup>, régit la fabrication et le traitement de batteries dans l'UE. Elle stipule que les producteurs de batteries, ou de tiers agissant en leur nom, supportent le coût de la collecte, du stockage, du traitement et du recyclage des cellules usagées. Si cela semble pertinent pour la collecte des batteries des véhicules électriques sur et arrivant sur le marché, le cas du téléphone portable n'est malheureusement pas similaire. Dans les faits seulement 15% des téléphones portables sont récupérés par les opérateurs en France et 14% en UE <sup>102</sup>.

La répartition en coût de chaque élément constitutif d'une batterie est présentée ci-dessous :

Tableau 6 : Proportion des composants d'une batterie et leurs coûts relatifs <sup>56,96-101</sup>

<b>Composant de batterie</b>	<b>Coût (en%)</b>
<b>Matériaux de cathode (LiCoO<sub>2</sub>)</b>	≈42
<b>Feuillet d'électrode en aluminium</b>	
<b>Matériaux d'anode (graphite)</b>	≈12
<b>Feuillet d'électrode en cuivre</b>	
<b>Électrolyte</b>	≈12
<b>Séparateur</b>	≈13
<b>Boîtier</b>	≈21
<b>Autres</b>	

Comme nous pouvons l'observer, les parties contenant des métaux (anode et cathode) constituent le plus gros pourcentage en coût. De fait, les compagnies se focalisent principalement sur la valorisation (récupération des matériaux de cathodes essentiellement (Co, Ni, Mn, etc...) voire les collecteurs Al, Cu, Fe plutôt que certains matériaux à forts impacts environnementaux<sup>103,104</sup>. Le lithium par exemple est peu récupéré comme le montre le tableau 7.

Néanmoins, une batterie contient aussi plusieurs éléments organiques. Ces composés devront à l'avenir être recyclés même s'ils composent un pourcentage massique de la batterie plus faible. En effet plusieurs de ces organiques peuvent se révéler toxiques pour l'environnement ou l'être humain. Ils se trouvent principalement dans le séparateur, l'électrolyte et les liants électrode/collecteur (voir composition dans partie 2.1. de ce chapitre).

Les principales entreprises mondiales spécialisées dans le recyclage de batterie Li-ion sont référencées dans le tableau 7<sup>57,101</sup>.

Tableau 7 : Entreprises de recyclage de batterie, en 2019<sup>57,101</sup>

<b>Principales entreprises (localisation)</b>	<b>Type de processus</b>	<b>Capacité (tonnes/ans)</b>	<b>Eléments récupérés</b>
<b>Erasteel (France)</b>	<b>recyclage</b> Pyrométallurgie	20 000	Ni, Mn et Zn
<b>Glencore (Canada)</b>	Pyro- Hydrométallurgie	7 000	Ni et Co
<b>Umicore (Belgique)</b>	Pyro- Hydrométallurgie	7 000	Co, Ni et Mn
<b>Accurec (Allemagne)</b>	Pyrométallurgie	6 000	Al, Cu, Co Ni et Fe
<b>Retriev (Canada)</b>	Cryo- Hydrométallurgie	4 500	Li
<b>Akkuser</b>	Mechanical	4 000	Poudre métallique
<b>Recupyl (France)</b>	Hydrométallurgie	320	Li, Co, Ni, Mn, Cu et Al
<b>SNAM (France)</b>	Pyrométallurgie	300	Cd, Ni, Co et Fe
<b>Sumimoto (Japon)</b>	Pyro- Hydrométallurgie	150	Cu et Ni

Deux processus principaux se dégagent de cette classification, la pyroméallurgie et l'hydroméallurgie. Comme évoqué précédemment, seuls les métaux sont récupérés à partir de ces processus. Pour une efficacité maximum et un nombre plus important de composés récupérés, ces deux processus sont souvent utilisés en série, comme on peut l'observer sur le schéma simplifié des voies de recyclage d'une batterie Li-ion :

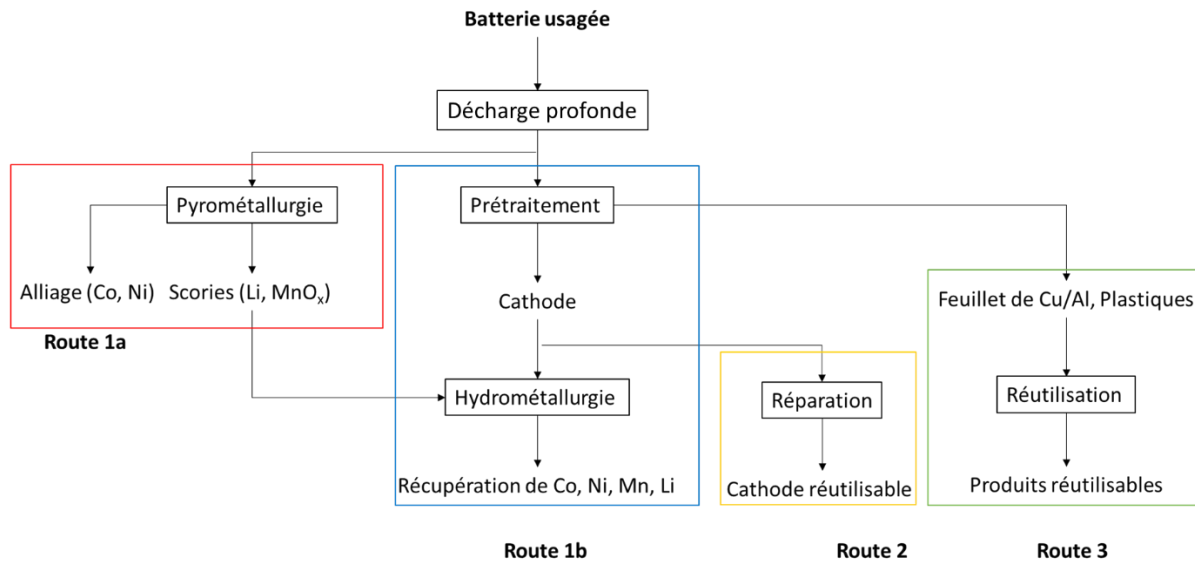


Figure 14 : Diagramme des voies classiques de recyclage actuelles<sup>57</sup>

Dans les parties suivantes, le fonctionnement général des deux processus sera détaillé ainsi que leur particularité lors de leur mise en application dans certaines entreprises.

### 2.2.1. Prétraitement

La composition des batteries étant très variée, un processus de prétraitement est essentiel pour séparer les différents composants. Le processus de prétraitement comprend des étapes de décharge, de démantèlement et de séparation des matériaux actifs de la cathode. La décharge profonde permet d'éviter des dangers d'auto-inflammation et de court-circuit. Le démantèlement sépare la batterie en différentes parties : cathodes, anodes, séparateurs organiques et boîtiers en acier ou en plastique. Enfin la séparation des matériaux actifs de la cathode permet de les décoller des collecteurs de courant<sup>105</sup>.

### 2.2.2. Réparation et réutilisation

Après prétraitement certaines parties de la batterie peuvent encore être réparées (route 2) ou réutilisées (route 3). Dans la voie 2 les matériaux cathodiques usagés sont réparés et régénérés

par frittage<sup>106</sup> tandis que dans la voie 3 ce sont les feuillets de Cu/Al ainsi que les plastiques qui sont réutilisés directement après le désassemblage.

### 2.2.3. *Pyrométallurgie*

La pyrométallurgie est le secteur le plus ancien de la métallurgie extractive. Il fait appel à des méthodes effectuées à haute température, comme l'oxydation, la réduction, la fusion, etc. Elle implique souvent la fusion des minerais et la séparation des composants précieux à l'état liquide<sup>107</sup>. Après un traitement thermique, entraînant des transformations physico-chimiques des minerais métallurgiques, des métaux purs sont récupérés ainsi que des alliages intermédiaires ou encore des oxydes.

Dans le cas des batteries la pyrométallurgie consiste à chauffer les éléments de la batterie à une température supérieure à 800°C afin de récupérer des alliages métalliques<sup>57</sup>. Même si ce processus permet de récupérer des métaux, une grande partie des composants des piles est volatilisée (matériaux organiques) ou perdue dans les scories (métaux non nobles)<sup>108</sup>. Les produits volatilisés sont généralement des gaz nocifs de métaux lourds (à température de fusion basse (Hg, Pb et Cd)) et des composés fluorés (dioxines et furanes halogénés)<sup>109</sup>. Les technologies pyrométallurgiques sont également confrontées actuellement à des défis en matière de réduction de la consommation d'énergie et d'adaptation aux exigences rigoureuses des équipements de traitement. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet de traiter des batteries de différentes compositions de cathode<sup>109</sup>.

Bien que le recyclage des métaux (comme le cobalt ou le nickel) des batteries Li-ion usagé par pyrométallurgie soit simple, il n'est pas des plus écologiques en raison de sa forte consommation d'énergie et de sa pollution secondaire. De plus la plupart des matériaux ne sont pas valorisés avec un tel processus<sup>110</sup>.

### 2.2.4. *Hydrométallurgie*

L'hydrométallurgie est un des processus de métallurgie extractive. Il fait appel aux méthodes humides, généralement réalisées à des températures inférieures à 100°C. Elle comprend la lixiviation des minerais ou la précipitation d'un métal ou de ses composés à partir de solutions aqueuses, ainsi que des méthodes d'isolement et de purification telle l'extraction par solvant<sup>107</sup>.

L'hydrométallurgie présente de nombreux avantages par rapport au procédé pyrométallurgique, tels qu'un rendement d'extraction plus élevé, une plus faible consommation d'énergie, peu d'émissions de gaz dangereux et un faible coût d'investissement<sup>109</sup>. Plusieurs acides, bases ou sels sont utilisés<sup>57</sup>, en grande quantité.

Pour les batteries Li-ion la première étape est la lixiviation. Son but est de convertir les métaux des matériaux actifs de la cathode, obtenus lors du processus de prétraitement. Ensuite, les métaux sont récupérés par différents processus successifs tels que la précipitation, l'extraction par solvant et le dépôt électrolytique. Les agents de lixiviation généralement utilisés dans le processus de lixiviation sont les acides inorganiques, tels que HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bien qu'efficaces, ils comportent des inconvénients, tels que le volume élevé d'effluents de processus devant, souvent nocif, être traités et recyclés ou éliminés<sup>111</sup>.

Les principaux facteurs affectant le processus de lixiviation sont la température, le temps de réaction, la concentration des agents de réducteurs (comme le Bisulfite de sodium) et le rapport solide/liquide<sup>110-112</sup>.

Comme vu précédemment l'hydrométallurgie présente plusieurs avantages, néanmoins, elle utilise souvent de grands volumes d'effluents (acides ou bases) et les flux d'eaux usées contiennent du fluor<sup>113</sup>. Le traitement des effluents reste un aspect délicat à prendre en compte lors de l'utilisation de ce procédé compte-tenu de leur toxicité.

La pyrométallurgie est la méthode la plus courante actuellement utilisée dans l'industrie du recyclage à échelle industrielle (Snam (France), Accurec (Allemagne)). D'autres entreprises combinent la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie afin d'augmenter la quantité de matériaux recyclés et la plus-value effectuée à partir de batteries usagées (Umicore (Belgique), Sumimoto (Japon)). En revanche, les usines de recyclage qui n'utilisent que des procédés hydrométallurgiques sont encore rares (TES Recupyl (France)).

Un procédé de recyclage uniquement pyrométallurgique ne permet pas la récupération de lithium. Une combinaison d'étapes pyro- et hydrométallurgiques est donc nécessaire, comme c'est le cas pour le procédé Umicore. Cependant, ce dernier ne vise pas à récupérer le lithium, ce qui constitue son principal inconvénient. En outre, certains des métaux (Al, Cu, etc...) sont rejetés et des matières organiques ainsi que du carbone sont perdus. Par conséquent, un procédé

de recyclage alternatif doit être pensé pour récupérer autant de composants de batterie que possible. L'utilisation croissante de la technologie des batteries Li-ion dans les véhicules électriques (hybrides) et, par conséquent, la forte croissance de la demande future de lithium exige de telles solutions de recyclage.

#### 2.2.5. *Autres procédés et recherches développés*

Les procédés pyrométallurgique et hydrométallurgique sont des procédés viables et déjà en place industriellement. Des éléments ne sont peu ou pas recyclés ni valorisés (carbone, organiques) et donc les entreprises et surtout la recherche se tournent vers de nouveaux procédés pour le recyclage des batteries Li-ion comme le recyclage direct, des processus biométallurgiques ou le recyclage en milieu sels fondus.

Le recyclage direct est une méthode de récupération pour récupérer les matériaux actifs des batteries, tout en conservant leur structure d'origine. Les constituants de la batterie sont séparés à l'aide de méthodes de séparation physique, magnétique et d'un traitement thermique. Une relithiation des matériaux cathodiques usés est ensuite opérée. Au lieu de dissoudre complètement la matière active, elle est réactivée pour récupérer les capacités ou les propriétés perdues pendant les différents cycles.<sup>101</sup> Les principaux avantages de l'approche du recyclage direct sont :

- un processus simple,
- des matériaux actifs directement réutilisés après régénération,
- des émissions faibles et moins de pollution secondaire

En contrepartie ce processus nécessite des tris et prétraitements rigoureux et entraîne de fait moins de flexibilité c'est pourquoi il est moins industrialisé.

Les processus bio-métallurgiques quant à eux permettent de recycler certains composés par lixiviation grâce à des bactéries. Ces microorganismes convertissent les composés solides insolubles en formes solubles et extractibles. La biolixiviation apparaît inoffensive pour l'environnement et économe en énergie pour la récupération sélective de Co, Ni, Mn et Li à partir de matériaux cathodiques grâce à l'utilisation de bactéries hétérotrophes, des procaryotes chimiolithotrophes et des champignons<sup>114,115</sup>.

Toutefois, les processus bio-métallurgiques présentent l'inconvénient d'utiliser des bactéries difficiles à cultiver, un temps de lixiviation long et une efficacité faible<sup>116</sup>.

A l'opposé on trouve les sels fondus, à l'étude pour le recyclage des batteries, et qui ont déjà montré qu'ils peuvent être industrialisables. A titre d'exemple, les sels fondus étaient utilisés pour le recyclage des lampes fluocompactes, mais la rentabilité du procédé a chuté sur l'abandon de la technologie au profit des lampes LED <sup>117,118</sup>. Les sels fondus seront présentés plus largement dans la partie 3 de ce chapitre.

Les valorisations de matériaux de batteries se portent essentiellement sur les éléments métalliques. Qu'en est-il des matériaux organiques ?

### 2.3. Matériaux organiques

Comme vu dans les parties précédentes, les matériaux organiques constituent une part importante de la batterie mais ne sont ni recyclés ni valorisés et peuvent même causer des pollutions secondaires qu'il faut retraiter. Notamment, lors du processus de recyclage, les sels de lithium réagissent avec l'eau ou l'air, s'hydrolysent et se décomposent formant des composés contenant du fluor et du phosphore. Le liant PVDF lors de la pyrolyse peut lui aussi se dégrader sous forme de gaz tel que l'acide fluorhydrique ou des perfluorocarbures, ce qui peut entraîner une grave pollution.

Parallèlement, des réactions se produisent pour les solvants organiques. La combustion, la décomposition ou l'hydrolyse, entraînent la production d'alcools organiques (méthanol et éthanol), d'aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) et d'acides (acide formique)<sup>119</sup>.

Plusieurs axes de recherche se développent afin de trouver des solutions pour répondre aux problématiques mentionnés précédemment.

Pour l'électrolyte généralement composé de sels de lithium ( $\text{LiPF}_6/\text{LiBF}_4/\dots$ ) dissous dans des solvants carbonate (carbonate d'éthyle (EMC), carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthyle (DMC)) les recherches penchent pour l'extraction par solvant organique ou l'extraction supercritique. Dans le premier cas, l'électrolyte est extrait des électrodes et du séparateur par solubilisation en solvant organique. Il s'ensuit une distillation en fonction de leur point d'ébullition <sup>120,121</sup>. Dans le second cas, l'extraction par  $\text{CO}_2$  supercritique permet des rendements d'extraction comparables à ceux obtenus par les méthodes d'extraction classiques à base de solvants organiques. Plusieurs études montrent la faisabilité d'un tel processus avec des



rendements variables (85-90% mas)<sup>122,123</sup>, qui permettrait de limiter la gestion des effluents issus des méthodes traditionnelles.

Le gros défi est la récupération du PVDF, difficile à séparer. En général un traitement thermique est réalisé mais des interactions du fluor sur le matériau de la cathode sont possibles. Dans la plupart des processus pyrométallurgiques et hydrométallurgiques la formation de HF toxique est systématique.

Dans l'optique d'une valorisation des composés organiques, il ne faut pas oublier les séparateurs à base de polyoléfines (PE ou PP) qui pourraient/devraient être eux aussi directement récupérés après démantèlement ou séparation et réutilisés pour la fabrication de nouvelles batteries<sup>124</sup>.

Ainsi des études cherchent à les récupérer en utilisant des sels fondus<sup>125</sup>, de nouveaux processus thermiques<sup>126</sup> ou une récupération directe pour réutilisation<sup>127</sup>. La partie suivante est consacrée aux propriétés des sel fondus qui constituent donc une nouvelle voie et quelques exemples de leur utilisation à l'échelle industrielle.

### **3. Les sels fondus**

#### **3.1. Définition et propriétés d'un sel fondu**

Les sels fondus sont des sels souvent inorganiques ou organique/inorganique utilisés au-delà de leur température de fusion. Dans ces conditions, on dispose d'un liquide ionique dans lequel les cations et anions du sel sont plus ou moins dissociés. On peut distinguer les sels fondus à température ambiante des sels fondus à haute température. Les premiers sont nommés RTIL (Room Temperature Ionic Liquid) et concernent en général des sels pour lesquels le cation est ou inorganique (halogénure, nitrate, carboxylate, ...). Cette famille concerne en général des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C à pression atmosphérique. Les seconds, regroupent tous les sels fondus dits « haute température ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) et sont le plus souvent inorganiques (ex : cations de type alcalin ou alcalino-terreux et anion de type hydroxyde, nitrate, carbonate, halogénure, ...). L'intérêt pour ces solvants ioniques est lié au fait que de nombreux composés organiques et inorganiques peuvent y être dissous, et pour certains à des concentrations élevées. De plus, les sels fondus possèdent de grandes conductivités ioniques et

de grandes fenêtres électrochimiques, une capacité thermique élevée, et une large gamme de stabilité thermique. Ils font de ce fait de parfaits électrolytes pour extraire et raffiner des métaux et alliages, stocker l'énergie ou synthétiser des matériaux.<sup>128-136</sup>

Grâce aux températures élevées d'applications de ces systèmes, les réactions chimiques se produisent généralement rapidement et les ions peuvent adopter des états d'oxydation qui sont inhabituels dans d'autres milieux<sup>132</sup>. Plusieurs familles de sels fondus « haute température » existent et peuvent se différencier selon plusieurs critères (oxydants, neutralisants, halogénures, oxy-anions,)<sup>137,138</sup>. Les sels fondus sont généralement utilisés en mélange, avec des compositions eutectiques, pour diminuer leur température de fusion. Ces mélanges peuvent être soit à anion commun et cations différents, soit fonction de leur propriété chimique.

De nos jours les applications des sels fondus sont nombreuses, industrielles et fondamentales.

### 3.1.1. Applications électrochimiques

Les sels fondus sont notamment utilisés pour le raffinage des métaux : traditionnellement pour obtenir de l'aluminium à partir d'oxyde d'aluminium et de cryolite par le procédé Hall-Héroult<sup>139</sup>. Ils existent aussi beaucoup de développement pour les technologies de production et stockage d'énergie :

1. Dans les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) : l'électrolyte est constitué d'un mélange principalement eutectique de carbonates alcalins. Des centrales électriques basées sur les MCFC sont disponibles depuis 2003, il y a actuellement plus de 60 MW de centrales en fonctionnement sur plus de 50 sites dans le monde.
2. Dans les réacteurs nucléaires à sels fondus (MSR) : concept de réacteur nucléaire avancé qui utilise des sels fondus soit comme liquide de refroidissement pour le combustible nucléaire solide soit comme sel combustible. Dans ce dernier cas le combustible nucléaire est liquide dans le sel fondu<sup>140</sup>. Le développement de la technologie Réacteur Expérimental à sels fondus (MSRE) est en hausse dans de nombreux pays.

Un dernier axe de développement basés sur les propriétés électrochimiques des sels fondus est le recyclage de métaux : l'électrolyse en sel fondu (*Molten Salt Electrolysis*, MSE) permet la séparation de métaux qui apparaît plus économique et respectueuse de l'environnement face à l'extraction minière, l'incinération ou la pyrolyse à haute température<sup>141,142</sup>.

### 3.1.2. Application pour le recyclage et le traitement de déchets organiques :

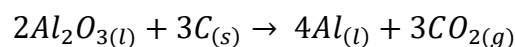
De nombreuses recherches portent sur l'utilisation de sels fondus pour la dégradation des composés organiques, toxiques, explosifs ou dangereux. Ainsi le procédé d'oxydation en sels fondus (*Molten Salt Oxidation*, MSO) est l'une des alternatives les plus prometteuses à

l'incinération qui peut être utilisée pour détruire efficacement les composants organiques des déchets mixtes et dangereux <sup>143</sup>.

Certaines de ces applications seront plus largement discutées dans les sessions suivantes

### 3.2. Sels fondus et métaux

Les sels fondus ont été et sont encore largement étudiés pour leur interaction avec les métaux (corrosion, solubilité, électrolyse, ...) pour développer des processus de raffinage, de séparation et de recyclage de métaux. Les sels fondus les plus utilisés dans ce domaine sont souvent les sels de fluorure et de chlorure. Le processus Hall-Héroult, évoqué précédemment, est probablement le procédé le plus connu d'application des sels fondus en lien avec la métallurgie. L'alumine ( $Al_2O_3$ ) est dissoute dans un bain de cryolite ( $Na_3AlF_6$ ). En faisant passer un courant électrique entre deux électrodes, la réaction électrochimique réalisée est :



Il y a formation d'aluminium à la cathode. L'anode de graphite est quant à elle consommée lors de la réaction.

La corrosion de plusieurs métaux a largement été étudiée dans les sels fondus halogénure (fluorure et chlorure) au travers des recherches pour leur application dans le domaine du nucléaire<sup>144-147</sup>. Ils ont été proposés comme réfrigérants primaires et supports de combustible dans les réacteurs à sels fondus. Cependant, aux températures élevées (600°C-1000°C) de fonctionnement, la corrosion du matériau structurel risque de se développer. Ainsi beaucoup de systèmes d'alliages ont été testés ces dernières années afin d'observer ou non ce phénomène <sup>148-151</sup>.

Les sels fondus halogénés sont aussi utilisés pour la récupération de terres rares. La méthode consiste à solubiliser les terres rares dans les sels fondus puis de les extraire des sels fondus par électrolyse <sup>152</sup>.

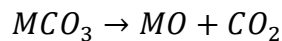
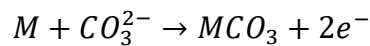
On retrouve aussi des recherches portant sur le recyclage de l'or <sup>153</sup>, l'aluminium <sup>142</sup> le tungstène <sup>154</sup>, ou encore le titane <sup>141</sup>.

Appliqués aux batteries, les sels fondus permettraient une alternative aux processus actuels avec pour avantage des températures d'utilisation plus faibles qu'en pyrométallurgie et pas d'effluents à traiter en fin de réaction, comme c'est le cas en hydrométallurgie.

En ce qui concerne le cobalt et le nickel, métaux présents dans les cathodes de batterie et valorisables, des études ont été menées sur leurs comportements électrochimiques et leurs solubilités en milieu sels fondus carbonates et hydroxydes.

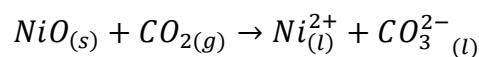
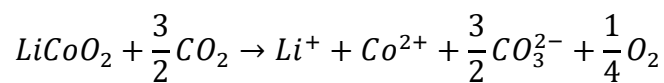
### 3.2.1. Les carbonates fondus

Tomczyk *et al.*<sup>155,156</sup> ont déterminé qu'en présence d'une atmosphère de 0.9atm O<sub>2</sub> + 0.1atm CO<sub>2</sub> à 727°C dans des eutectique carbonates Li-K (62%mol – 38%mol) et Na-K (56%mol-44%mol) que le cobalt et le nickel s'oxydaient selon les équilibres suivants :



D'autres études<sup>157,158</sup> confirment qu'en présence d'une atmosphère oxydante le nickel se transforme en oxyde de nickel dans les carbonates fondus.

Ota *et al.*<sup>159,160</sup> ont quant à eux démontré la solubilité des oxydes de cobalt et de nickel dans différents eutectiques carbonates. Dans les deux cas, la dissolution des oxydes est d'autant plus grande que la pression de CO<sub>2</sub> augmente. Ils démontrent aussi que la solubilité de l'oxyde de cobalt est inférieure à celle de l'oxyde de nickel mais que celle-ci est plus dépendante de la pression en CO<sub>2</sub>. Dans des milieux acides (P(CO<sub>2</sub>) > 0.1atm) les équations de dissolution sont les suivantes :



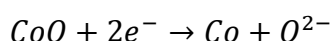
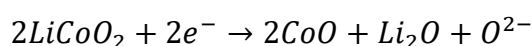
Des valeurs de solubilités des oxydes déterminés sont regroupées et exprimées en μmol.cm<sup>-3</sup> dans le tableau 8.

Tableau 8 : Solubilité des oxydes de Ni et Co<sup>159,160</sup>

(μmol.cm <sup>-3</sup> )	100% CO <sub>2</sub> à 650°C				
	Sels	62/38 Li-K	50/50 Li-K	43/57 Li-K	52/48 Li-Na
S <sub>NiO</sub>	0,90 ± 0,07	1,7 ± 0,1	2,4 ± 0,1	0,30 ± 0,05	0,05 à 0,09
S <sub>NiO</sub>	1,1	2,1	3,1	0,4	n.c
S <sub>CoO</sub>	1,0 ± 0,07	2,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	n.c	1,2 ± 0,07
S <sub>NiO</sub> /S <sub>CoO</sub>	0,9	0,85	0,75	n.c	n.c

Cheng *et al.*<sup>161</sup> ont montré que l'électro-réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> était aussi réalisable dans un mélange Na-K(CO<sub>3</sub>) (59-41% mol) sous atmosphère d'argon. Celle-ci s'effectue en deux étapes en passant par l'intermédiaire CoO avant sa réduction en Co.

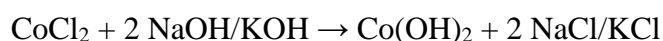
Une étude<sup>162</sup> montre qu'il est possible de récupérer près de 99% de Co, par électrolyse d'une batterie LCO dans les carbonates fondus. Le LiCoO<sub>2</sub> est obtenu à partir des batteries Li-ion usées par calcination à l'air à 800°C pendant 2h. La poudre est ensuite transformée en pastilles et ensuite fixées à un fil d'acier inoxydable et utilisées comme cathode dans le processus d'électrolyse. Celui-ci est effectué dans un bain de sels fondus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na-K = 59-41% mol sous argon à 750 °C. Des analyses par voltampérométrie cyclique ont été effectuées afin de déterminer les processus de réduction du LiCoO<sub>2</sub> dans ce système. Il apparait que le LiCoO<sub>2</sub> est réduit électrochimiquement en Li<sub>2</sub>O et Co/CoO de la façon suivante :



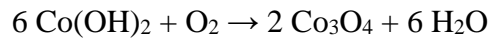
Le Li<sub>2</sub>O reste dans les sels fondus et capture le CO<sub>2</sub> généré à l'anode en graphite formant ainsi du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le Co et le CoO sont insolubles dans les sels fondus et peuvent être des sels fondus par lixiviation à l'eau.

### 3.2.2. Les hydroxydes fondus

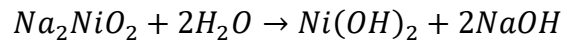
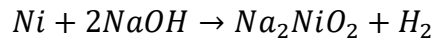
Dans le milieu sel fondu NaOH-KOH (51.5-48.5 % mol) il apparait, d'après Kamimoto *et al.*<sup>163</sup>, que le cobalt peut être oxydé par électrolyse en CoO et Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ceux-ci seraient dissous dans le mélange hydroxyde. Selon une autre étude de Xu *et al.*<sup>164</sup>, il est possible d'oxyder le CoCl<sub>2</sub> en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de la façon suivante :



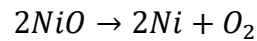
Puis toujours dans les hydroxydes fondus, par réduction de l'oxygène



Pour le nickel, plusieurs études ont montré qu'il était possible de le réduire ou de l'oxyder. D'après Tzvetkoff et Girginov <sup>165</sup> le nickel peut aussi être oxydé de la façon suivante :



Pour Ge *et al.* <sup>166</sup>, le nickel peut être réduit de la façon suivante par électro-désoxydation de la façon suivante, dans NaOH fondu à 550°C sous atmosphère argon :

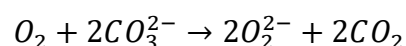
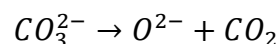


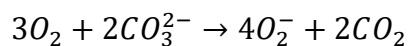
La solubilité de certains métaux a donc déjà été étudiée dans les sels fondus, qu'en est-il des autres composants d'une cellule de batterie Li-ion et plus particulièrement les composants organiques ?

### 3.3. Sels fondus et déchets organiques

Une autre application des sels fondus ancrée dans une idéologie de développement durable et d'économie circulaire est le traitement des composés organiques. Les carbonates fondus ont démontré de multiples avantages dans la destruction des déchets organiques à travers le procédé de MSO. Bien que développé dans les années 1950, ce dernier fut mis de côté au profit de l'incinération, plus simple et moins coûteuse à mettre en place <sup>137</sup>. Seulement, les bénéfices apportés par le procédé MSO (capacité à retenir les matériaux inorganiques, radioactifs, toxiques *in situ*, etc.) justifient le regain d'intérêt des chercheurs ces dernières années.

Les sels fondus carbonates sont généralement utilisés pour ce procédé puisque sous atmosphère contrôlée (O<sub>2</sub>) la formation naturelle d'oxydes, puis sous oxygène de peroxydes et de superoxydes permet une oxydation de la matière organique.





Les carbonates fondus sont aussi capables de dissoudre des substances comme les halogènes, les oxydes, le verre et le plastique et de retenir les gaz acides dangereux (HCl, HF, H<sub>2</sub>S). Les espèces acides présentes dans les déchets réagissent dans le carbonate fondu pour former les sels neutralisés correspondants <sup>167-172</sup>.

En plus des carbonates fondus, les nitrates <sup>173</sup>, les chlorures <sup>174</sup> et les hydroxydes fondus <sup>175</sup> ont aussi été étudiés.

Le procédé d'oxydation des matières organiques en sels fondus peut être illustré par la figure 15 ci-dessous. A) de l'air et les déchets sont injectés directement dans le bain de sel fondu, B) après oxydation des déchets, seul de l'oxygène, du diazote et du dioxyde de carbone sont produits en plus de vapeur d'eau. C) Les gaz acides et autres produits toxiques restent piégés dans le bain.

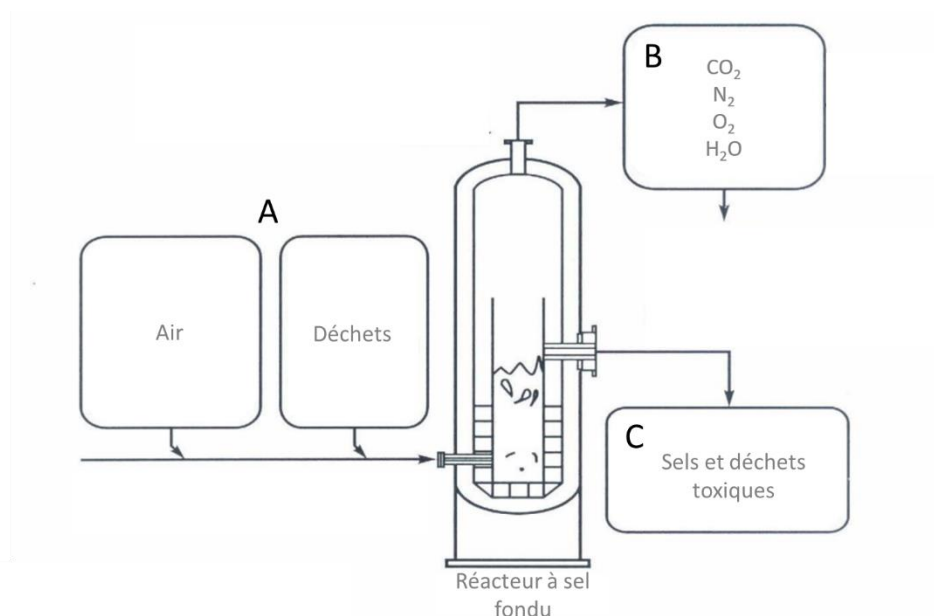


Figure 15 : Principe simplifié d'une oxydation en sels fondus (adaptée de <sup>173</sup>)

Dai *et al.* <sup>175</sup> ainsi que Flandinet *et al.* <sup>176</sup> ont démontré qu'il était aussi possible d'utiliser les sels fondus hydroxyde NaOH et KOH à des températures plus faibles que les carbonates. Les hydroxydes fondus gardent les avantages des carbonates (piégeages des gaz acides halogénés) tout en produisant de l'hydrogène, gaz qui peut être valorisé pour les piles à combustible notamment. Ils sont cependant plus difficiles à mettre en œuvre (réagissent avec beaucoup d'éléments (Ni, Pt, Au, Ag, Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...))<sup>177,178</sup>.

#### **4. Procédé de recyclage des batteries Li-ion en milieu sels fondus**

Les objectifs de ces travaux de thèse sont de développer un procédé capable de valoriser les matériaux organiques des batteries en milieu sels fondus carbonate et hydroxyde, choisis pour leurs propriétés et les différents résultats obtenus des recherches précédemment décrites. Néanmoins, les métaux (cobalt et nickel) étant actuellement toujours les composés les plus sensibles dont le recyclage est le plus valorisable et nécessaire, une étude théorique et expérimentale seront aussi menées afin d'observer leurs comportements dans les différents systèmes de sels.

Dans le chapitre 2, nous présenterons les conditions de travail et les systèmes retenus. Le chapitre 3 sera consacré aux calculs thermodynamiques caractérisant ces systèmes. Les résultats des expériences sur les différents composés métalliques dans les sels carbonates puis hydroxydes seront traités dans le chapitre 4. Enfin, avant de conclure et d'exposer des perspectives à ce travail, nous exposerons les résultats des expériences sur les différents composés organiques dans les sels carbonates puis hydroxydes seront traités dans le chapitre 5.





# Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre seront présentés dans un premier temps les composés chimiques utilisés, leurs conditions d'emploi ainsi que les montages expérimentaux. Dans un second temps, nous évoquerons les différentes méthodes d'analyses, les instruments employés et leurs logiciels de pilotage.

## 1. Détails des composés et mode de préparation

### 1.1. Composés chimiques

Les réactifs utilisés ont été divisés en trois parties : les composés pour la préparation du bain, les matériaux de cathode et métaux pour les expériences de dissolution et les polymères pour les expériences sur la pyrochimie.

Chaque composé peut être retrouvé dans un des trois tableaux 9, 10 et 11 ci-dessous :

*Tableau 9 : Liste des composés pour la préparation des bains*

<b>Nom du produit</b>	<b>Fournisseur et pureté</b>	<b>Etat</b>
Carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	Sigma Aldrich ; $\geq 99.0\%$	Poudre
Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Sigma Aldrich ; $\geq 99.0\%$	Poudre
Carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	Sigma Aldrich ; $\geq 99.0\%$	Poudre
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma Aldrich ; $\geq 97.0\%$	Poudre
Hydroxyde de potassium (KOH)	Sigma Aldrich ; $\geq 85.0\%$	Poudre

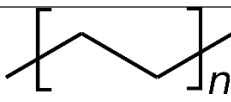
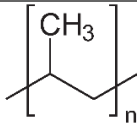
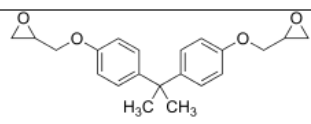
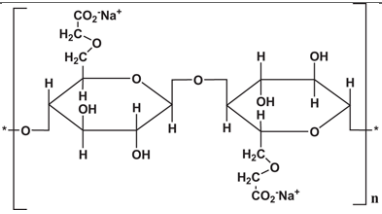
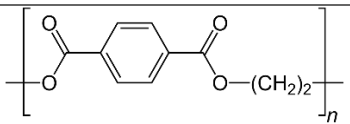
Tableau 10 : Liste des matériaux de cathode

Nom du produit	Fournisseur et pureté	Etat
Dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO <sub>2</sub> )	Sigma Aldrich ; ≥99.8%	Poudre
Oxydes de lithium-nickel-manganèse-cobalt (NMC ; 111)	Sigma Aldrich ; ≥99.0%	Poudre
Oxydes d'aluminium lithium nickel cobalt (NCA)	Sigma Aldrich ; ≥98.0%	Poudre

Tableau 11 : Liste des composés organiques

Nom du produit	Fournisseur	Etat
Polyéthylène haute densité (HDPE) (simplifié par PE par la suite)	Sigma Aldrich	Poudre
Polypropylène (PP)	Sigma Aldrich	Granulés
Polyépoxyde	Synthétisé par l'équipe MIM2 de l'IRCP	Poudre
Sodium - Carboxyméthylcellulose (Na-CMC, simplifié par CMC par la suite)	Sigma Aldrich	Poudre
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	Bouteille d'eau	Filament

Tableau 12 : Formules développées des composés organiques

Nom du produit	Formule développée	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
Polyéthylène (PE)		≈ 0,95
Polypropylène (PP)		≈ 0,9
Polyépoxyde		≈ 1,2
Carboxyméthylcellulose de sodium (CMC)		≈ 1,6
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)		≈ 1,4

## 1.2. Préparation et ajout du sel fondu

Deux systèmes de sels fondus ont été utilisés pour l'étude de la dégradation des matériaux organiques des batteries Li-ion. Le premier système est le mélange eutectique ternaire Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol) dont la température de fusion est 397°C et le diagramme fourni en figure 16 <sup>179</sup>. Dans la suite de ce manuscrit il sera défini par « LiNaK(CO<sub>3</sub>) ».

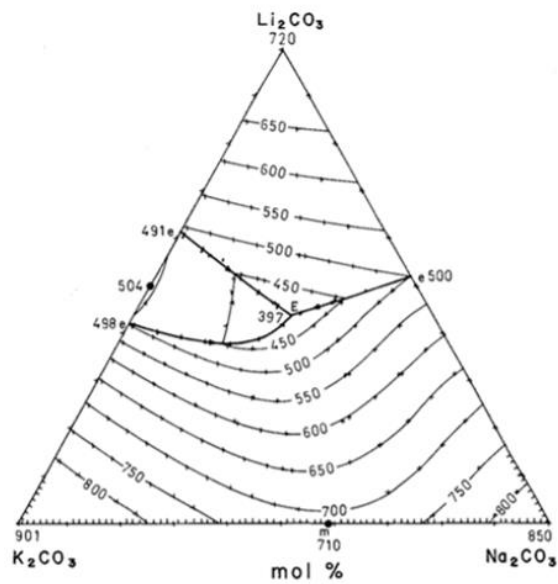


Figure 16 : Diagramme ternaire des carbonates de lithium, sodium et potassium <sup>179</sup>

Le second système est le mélange eutectique binaire NaOH, KOH (51% mol ; 49% mol) dont la température de fusion est 170°C (diagramme en figure 17 <sup>180</sup>), simplifié dans le manuscrit en NaK(OH).

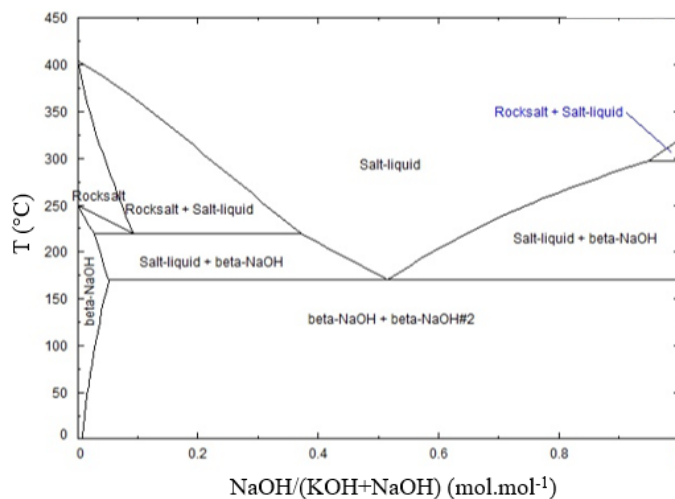


Figure 17 : Diagramme binaire des hydroxydes de sodium et potassium <sup>180</sup>

Avant toute expérience les carbonates sont séchés à 130°C en étuve pendant au moins 24h afin d'éliminer d'éventuelles traces d'humidité. Les hydroxydes sont quant à eux stockés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Les différents sels, sous forme de poudre, sont pesés puis ajoutés ensemble dans un mortier en porcelaine et mélangés intimement pendant dix minutes. Chaque mélange de poudre représente un total de 50g de sels (expériences sur les polymères) ou 70g de sels (expériences sur les matériaux de cathode). Les procédures d'ajout varient alors entre les matériaux métalliques et les polymères et seront détaillées dans les parties 2.1. et 2.2.

Les mélanges sont ensuite placés dans un creuset, lui-même placé dans un réacteur et chauffé avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> dans un four tubulaire Eraldy contrôlé par une régulation TOHO. Les carbonates sont chauffés sous atmosphère (1 bar) constamment renouvelée de CO<sub>2</sub> N48 (Air liquide) (50ml.min<sup>-1</sup>) à 450°C pour les expériences portant sur l'étude des métaux. Pour les expériences sur les polymères de l'argon ARCAL Prime 1 (Air liquide) est injecté dans le montage.

Les hydroxydes sont chauffés sous atmosphère argon ARCAL Prime humidifié (par barbotage dans l'eau à 70°C) à 300°C. Plusieurs travaux ont en effet montré qu'il était essentiel d'ajouter de l'eau dans le montage afin de stabiliser les hydroxydes en diminuant leur dissociation (équation 3.1)<sup>181</sup>.

## **2. Dispositifs expérimentaux**

### 2.1. Etude du comportement des métaux

Le dispositif expérimental pour l'étude du comportement des métaux est décrit sur la figure 18. Un couvercle en acier inoxydable 316 est placé au sommet du réacteur. Ce couvercle comporte sept entrées, six de diamètre 10.5mm pour incorporer électrodes, thermocouple et entrée/sortie de gaz et une de diamètre 12mm pour réaliser des prélèvements. Le couvercle est refroidi par un système de circulation d'eau à l'intérieur en suivant les contours.

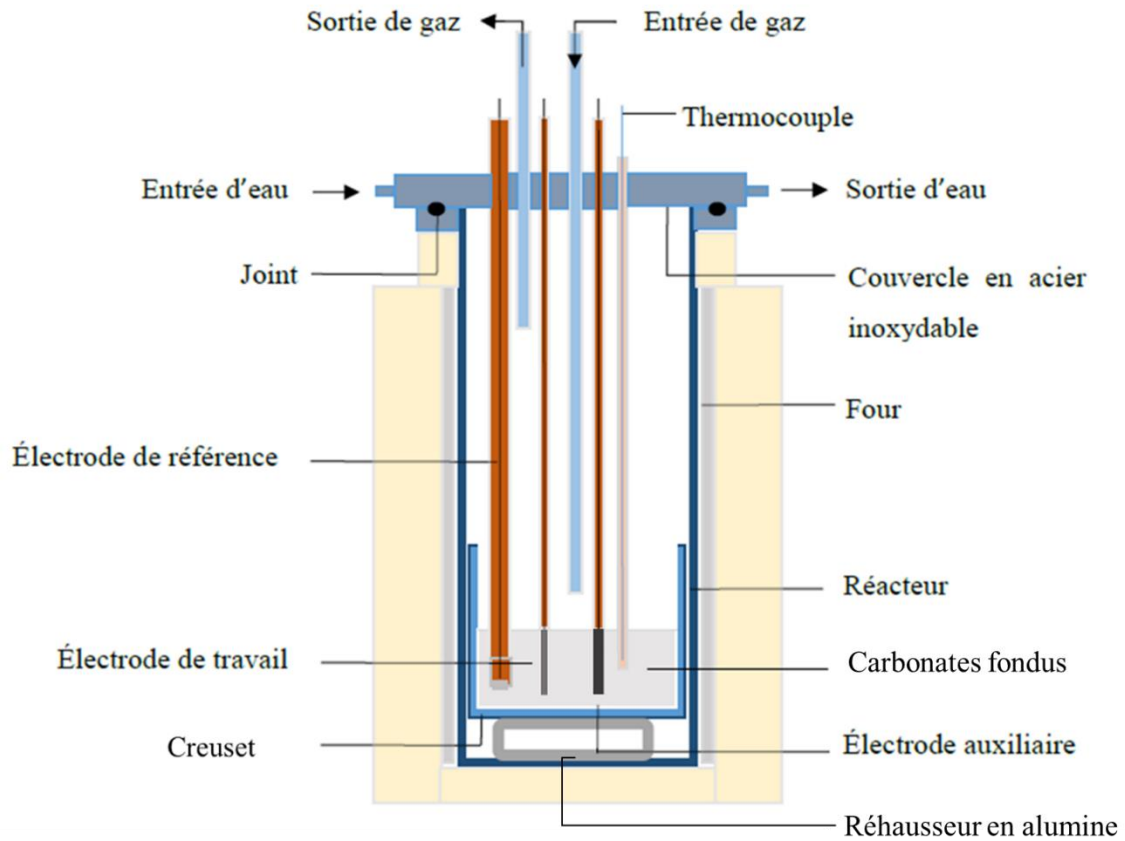


Figure 18 : Schéma détaillé du montage expérimental

Deux types d'expériences ont été effectuées sur ce montage. La première consiste à étudier la solubilisation des métaux des matériaux de cathode tandis que la seconde permet d'analyser le comportement électrochimique de ces métaux.

### 2.1.1. Procédure d'ajout et de prélèvement

Trois matériaux de cathode ont été retenus pour les expériences :

- LCO ( $\text{LiCoO}_2$ )
- NMC 111 ( $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ )
- NCA ( $\text{LiNi}_{0,82}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$ )

Les mélanges de sels fondus sont préparés de la même façon que précédemment décrite (cf. partie 1.2 de ce chapitre). Les matériaux de cathode, sous forme de poudres, sont ajoutés au moment du broyage des sels.

Pour les prélèvements d'échantillons pour les études spectroscopiques (ICP-AES) 300mg de poudre ont été ajoutés. Les concentrations métalliques sont cette fois ci les suivantes :

Tableau 13 : Concentration des métaux dans le bain en mol.cm<sup>-3</sup>

	<b>LCO</b>	<b>NMC</b>	<b>NCA</b>
<b>[Co]</b>	9,24.10 <sup>-5</sup>	3,12.10 <sup>-5</sup>	1,13.10 <sup>-5</sup>
<b>[Ni]</b>	-	3,12.10 <sup>-5</sup>	7,88.10 <sup>-5</sup>
<b>[Mg]</b>	-	3,12.10 <sup>-5</sup>	-
<b>[Al]</b>	-	-	3,75.10 <sup>-6</sup>

Les prélèvements s'effectuent par l'ouverture centrale de la tête en acier inoxydable du montage. Une gaine en alumine ouverte aux deux extrémités est utilisée. Une des extrémités est plongée à mi-hauteur du bain et par effet de pression en pressant un doigt sur l'autre extrémité une petite quantité du bain est prélevé pour analyse (50mg).

Dans le cas des études électrochimiques il a été décidé d'ajouter 80mg de matériaux de cathode afin de comparer les résultats obtenus pour une masse totale de cathode correspondante. De telle sorte, les concentrations métalliques sont les suivantes :

Tableau 14 : concentration des métaux dans le bain en mol.cm<sup>-3</sup>

	<b>LCO</b>	<b>NMC</b>	<b>NCA</b>
<b>[Co]</b>	2,5.10 <sup>-5</sup>	8,33.10 <sup>-6</sup>	3,76.10 <sup>-6</sup>
<b>[Ni]</b>	-	8,33.10 <sup>-6</sup>	2,04.10 <sup>-5</sup>

### 2.1.2. Électrodes

L'électrode auxiliaire est un barreau de graphite de diamètre 10mm et de pureté 99.997% (GoodFellow)

L'électrode de travail est un fil d'argent de pureté 99.99% de diamètre 1mm (AMTS)<sup>182</sup>.

Dans le cas des carbonates fondus l'électrode de référence est composée d'un fil d'argent identique à l'électrode de travail et d'Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (>99.5%, Merk) à 0.1mol.kg<sup>-1</sup> saturé dans un mélange eutectique LiNaK(CO<sub>3</sub>). Une gaine en alumine est scellée par un fritté en silico-



aluminates (Morgan Advanced Materials) à une de ses extrémités, la poudre précédemment préparée est ensuite incorporée par l'autre extrémité et tassée jusqu'au fond puis le fil d'argent est inséré. Le système  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ainsi conçu est de type Danner-Rey, stable plusieurs semaines avant d'observer éventuellement une dérive de quelques  $\text{mV}^{183}$ .

Dans le cas des hydroxydes fondus, seule l'électrode de référence varie. Cette fois-ci du  $\text{NaCl}$  à  $2.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$  saturé dans un mélange eutectique  $\text{LiNO}_3$  (99,99%, Merk) -  $\text{NaNO}_3$  (> 99,0%, Merk) (46,3% mol – 53,7%mol) est utilisé. Un fil d'argent identique à l'électrode de travail est ajouté dans la gaine.

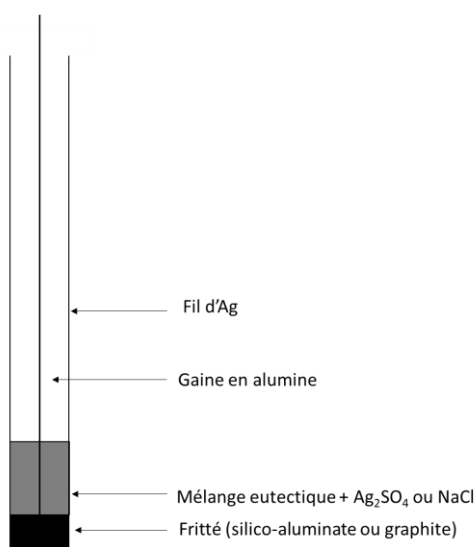


Figure 19 : Schéma d'une électrode de référence, « faite maison »

## 2.2. Etude de la dégradation des polymères

Les études de dégradation des polymères ont été réalisées dans un montage hermétique présenté sur le schéma 20, ci-dessous :

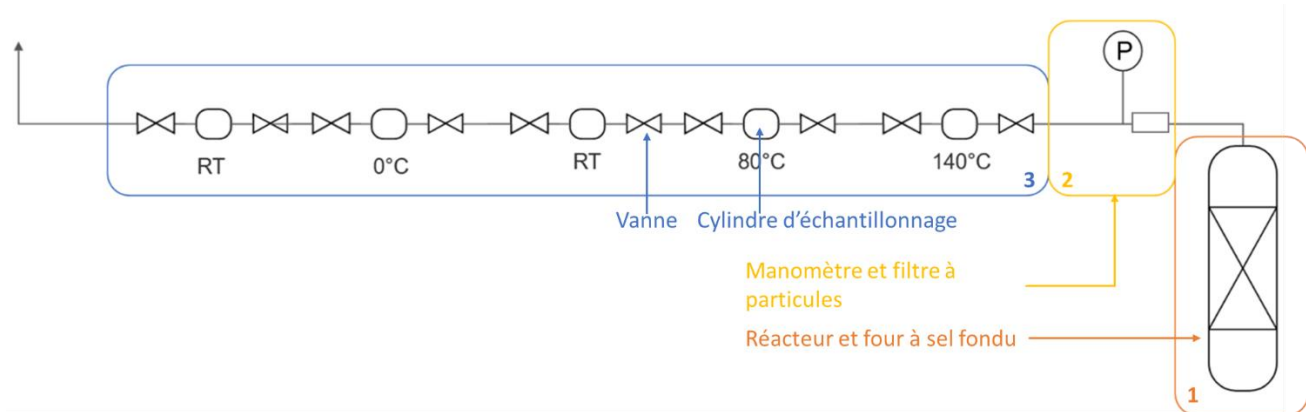


Figure 20 : Schéma du système d'étude de la dégradation des polymères

Les éléments composant ce montage sont décrits de droite à gauche :

① Ensemble « réacteur et four à sel fondu » et régulation

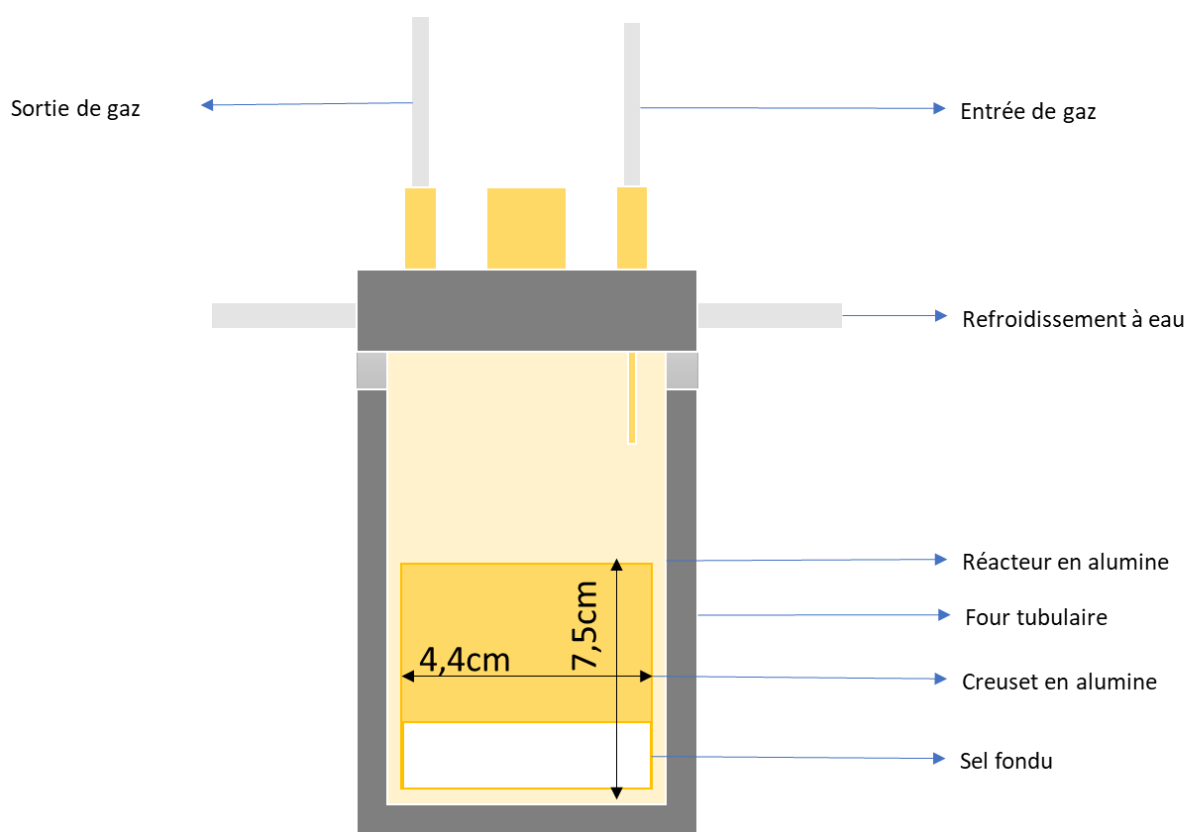


Figure 21 : Schéma détaillé du réacteur

L'ensemble est composé d'un creuset en alumine étanche de type Al 23 (Degussa) de diamètre 4,4cm et de hauteur 7,5 cm contenant le mélange de carbonates, introduit dans un réacteur en alumine à fond plat. Dans le cas des hydroxydes c'est un creuset en carbone vitreux, de même

dimension, qui est introduit dans un réacteur en carbone vitreux. Dans les deux cas les creusets sont surélevés du fond du réacteur avec une rondelle d'alumine permettant de les placer dans la zone de chauffe optimale du four tubulaire. Ce dernier est régulé au moyen d'un régulateur thermique TOHO (ERALY) et d'un thermocouple de type K en inconel placé entre la paroi du four et du réacteur. Un autre thermocouple, glissé dans une gaine fermée en alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est directement plongé dans le milieu réactionnel avant le début de la réaction pour connaître la température exacte du bain. Celle-ci est lue sur un thermomètre numérique RS 1314.

Le réacteur est surmonté d'un couvercle en acier inoxydable 316L (ISSINOX) intégrant un refroidissement à l'eau. Trois ouvertures, deux de diamètre 10,5mm et une de diamètre 17mm, sont placées en son centre. Elles servent, respectivement, à l'introduction et l'évacuation de gaz et l'introduction de matière organique.

Des joints vitons sont placés au niveau des parties sensibles afin de garantir une bonne étanchéité du système.

### ② *Manomètre et filtre à particules*

Le couvercle précédemment décrit est connecté par des tubes inox 316L 1/4", dans l'ordre, à un filtre inox 316 Swagelok, un manomètre numérique Keller Leo 1 et une vanne de régulation de débit. Cet ensemble est entouré par une gaine chauffante Horst.

### ③ *Ensemble « piège »*

Un assemblage de cylindre d'échantillonnage 10cm<sup>3</sup> et de vannes série 40 constitue un piège. Cinq pièges sont connectés en série au montage afin de séparer les gaz produits en fonction des températures de condensation. Le premier piège est plongé dans de l'huile de silicone à T=160°C, chauffé par une plaque chauffante. Le deuxième est plongé dans de l'eau à T=80°C (même plaque chauffante). Le troisième piège est laissé à température ambiante. Le quatrième piège est placé dans un coffre adiabatique contenant de la glace (T=0°C). Pour finir un dernier piège est placé lui aussi à température ambiante en fin de ligne afin de récupérer les gaz qui n'ont pas condensé aux températures précédemment évoquées.

### *Procédure d'ajout*

Une fois que le système précédemment décrit est en température et stabilisé, le flux de gaz entrant est stoppé et l'entrée de gaz est fermée par une vis pleine. Un polymère est ajouté par l'ouverture principale et le circuit est raccordé au conteneur d'eau. La réaction est suivie sur une durée de 3h.

Lorsqu'ils sont sous forme de poudre, les produits ont d'abord été pastillé afin d'éviter leur dispersion lors de l'ajout dans le réacteur. Les pastilles ont un diamètre de 10mm et ont été réalisées grâce à un moule en inox Euro Labo.

### 3. Dispositifs analytiques

#### 3.1. Analyse Thermo Gravimétrique – Calorimétrie Différentielle à balayage ATG DSC

Les polymères ajoutés sont caractérisés en amont par Analyse Thermo Gravimétrique et Calorimétrie Différentielle à balayage. L'analyseur Setsys Evolution ATG 16/18 easy fit (SETARAM) effectue les deux analyses simultanément sous atmosphère contrôlée (argon, azote, dioxyde de carbone) avec une rampe de température définie. La canne utilisée est une canne plateau de type S (Pt / PtRh 10%.  $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ ).

La DSC caractérise les échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur. La quantité de chaleur dispensée ou absorbée par l'échantillon par rapport à un creuset de référence est enregistrée en fonction de la température et du temps. Pour cela, deux thermocouples sont soudés à la base de la nacelle de la canne permettant la mesure d'une différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence.

L'ATG permet d'observer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température par rapport à un creuset de référence. La nacelle est suspendue à une thermobalance par l'intermédiaire de la canne.

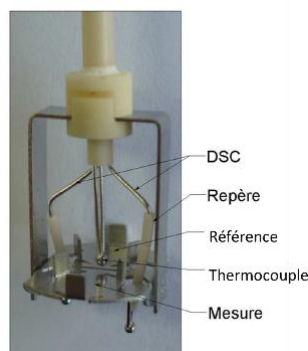


Figure 22 : Photographie de la nacelle TG-DSC

Des creusets en alumine (100 $\mu$ L) ainsi que des gaz de grade Alphagaz 1 (AIR LIQUIDE) ont été utilisés pour toutes les mesures de TG-DSC. Un flux de 35mL.min<sup>-1</sup> de gaz et une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> ont été imposés pour les mesures.

L'acquisition et l'exploitation des données sont effectuées via le logiciel Calisto (V2.0993) fourni par SETARAM

Combinées, ces deux techniques permettent de déduire les changements de phases des polymères et des sels (fusion et vaporisation), leurs températures de dégradation ou encore leurs taux d'humidité.

Comme évoqué précédemment la canne de l'instrument est composée de platine, l'utilisation de celle-ci est donc limitée avec les sels hydroxydes ou encore les composés halogénés. Des tentatives de caractérisation des hydroxydes ont néanmoins été menées.

### 3.2. Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)

La chromatographie gazeuse est une technique de séparation d'analytes. Celle-ci repose sur les affinités des analytes avec une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. Plus l'analyte a d'affinité avec la colonne et plus le temps de rétention est long. L'augmentation de la température déplace le coefficient de partage entre la phase stationnaire et la phase mobile vers la phase mobile. Le chromatographe Trace1300 (THERMO SCIENTIFIC) équipé d'un spectromètre de masse (MS, Mass Spectrometer) ISQ-QD a été utilisé pour l'obtention de résultats. Un schéma simplifié du système est présenté en figure 23

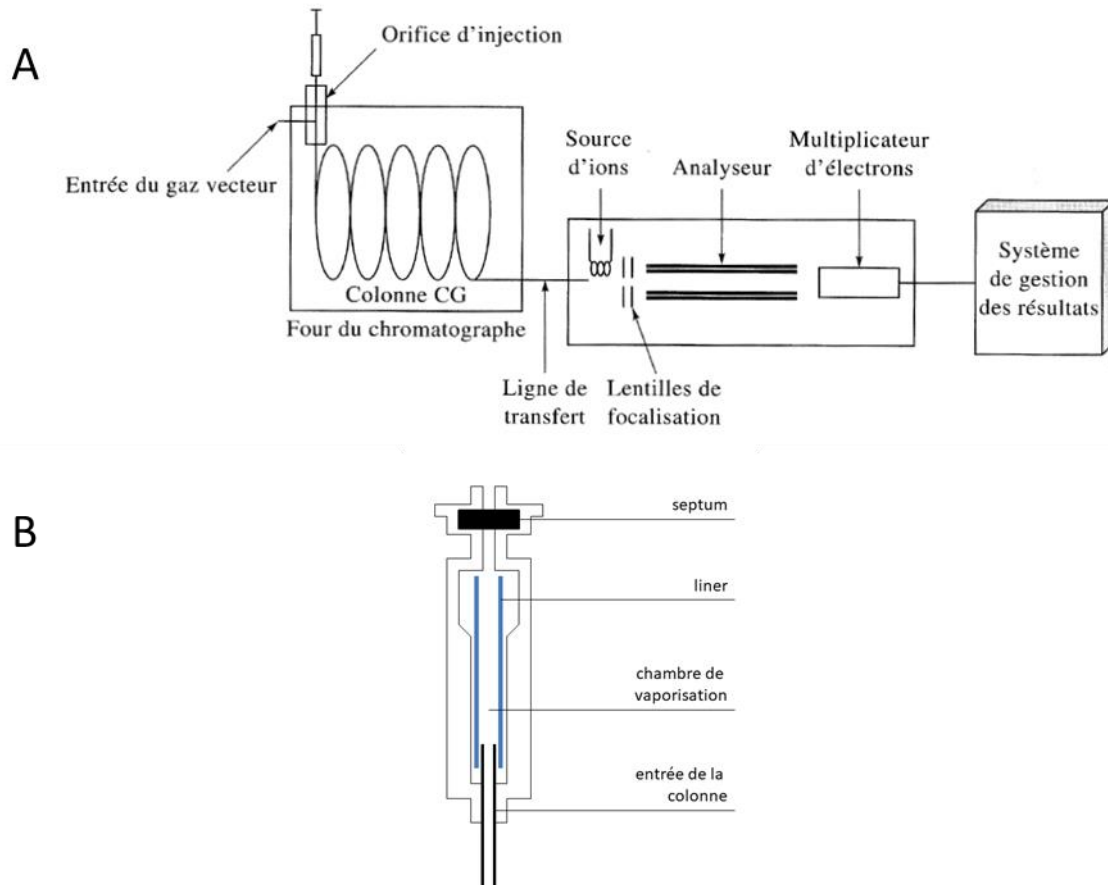


Figure 23 : Schéma d'une GC-MS (A) et d'un injecteur (B)

Les gaz ou liquides sont injectés au moyen d'une seringue dans le liner, permettant la vaporisation des composés. Selon la nature physique des composés deux types de liner ont été utilisés :

Liquide : un liner comportant de la laine de quartz agissant comme un filtre pour la colonne d'analyse aidant à la vaporisation efficace de l'échantillon en réduisant au minimum les risques que des particules ou des matières non volatiles atteignent la colonne.

Gaz : un liner direct permettant le passage des gaz sans contrainte.

Dans les deux cas, des injections fractionnées ont été effectuées. Elles sont préférentielles lorsque les concentrations d'analyte sont élevées et qu'une faible limite de détection n'est pas nécessaire. 1mL de gaz est injecté au moyen d'une seringue Hamilton 1001LTN et 10µL avec une seringue Hamilton 701N pour les liquides.

Les analytes passent ensuite dans la colonne où ils sont séparés. La colonne TG-BOND Q (L=30m, ID=0.32mm, épaisseur du film=10 $\mu$ m) a été choisie pour sa capacité de séparation homogène et reproductible du CO<sub>2</sub>, du méthane et du O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO, l'identification des isomères C1 à C3 et alcanes jusqu'à C12 et l'analyse de composés oxygénés et de solvants. Le débit de la colonne est fixé à 1.5ml.min<sup>-1</sup> et le ratio de dilution entre 50 et 200 selon les composés. La température est quant à elle fixée de la façon suivante :

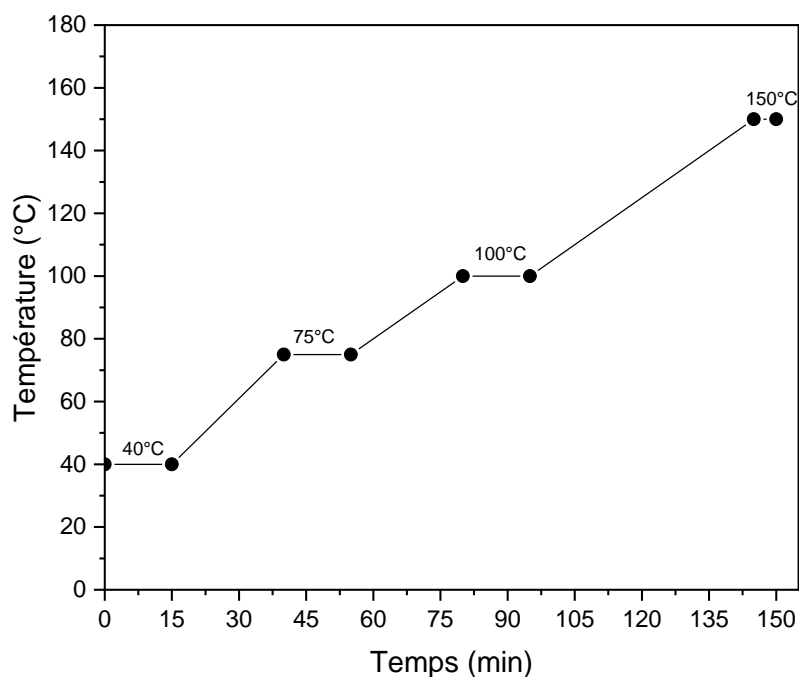


Figure 24 : Profil thermique

Le gradient de température permet de balayer une gamme large de température et donc une gamme large de volatilité des composés et est plus adéquat pour l'analyse de mélange inconnu.

Après séparation, les composés passent par une ligne de transfert jusqu'au détecteur MS. L'échantillon est ionisé à 250°C puis les ions sont séparés sous l'effet d'un champ magnétique.

Le système GC-MS, l'acquisition et l'analyse de résultats sont contrôlés depuis le logiciel Chromeleon 7.2.10 ES (THERMO SCIENTIFIC). Les spectres MS sont identifiés par les bibliothèques de standards de NIST et MassBank.

Un deuxième chromatographe est utilisé pour la séparation de petites molécules. Celui-ci est un Trace 1310 (THERMO SCIENTIFIC). Il comporte deux colonnes (RESTEK) (schématisé sur la figure 25) dans un four à 90°C. Dans ce cas-ci, une fois l'injection lancée, la pompe à

vide aspire les produits, la vanne V1 élimine les produits résiduels en dehors du système d'analyse, puis change de position afin d'injecter l'échantillon vers la colonne 1 permettant de séparer H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O de l'ensemble N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO. Ces composés sont envoyés vers la colonne 2 par la vanne V2 afin d'être séparés. Le détecteur utilisé est un détecteur de conductivité thermique TCD (*Thermal Conductivity Detector*)

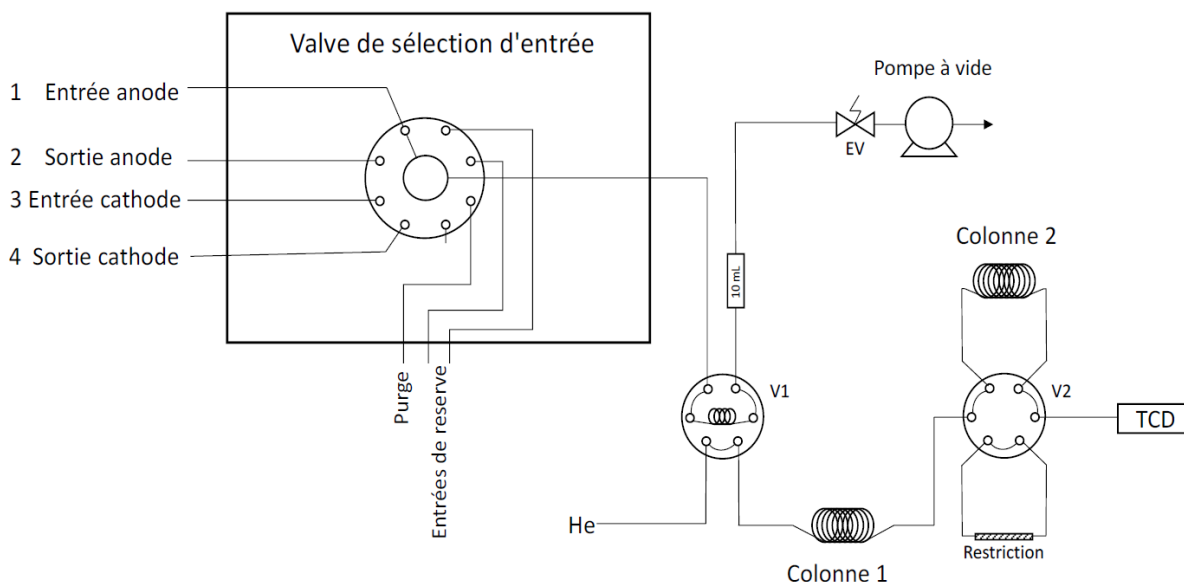


Figure 25 : Schéma de la GC avec les deux colonnes : colonne 1: Hayesep-D 100/120 10ft 2,0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, colonne 2: Molesieve 5A 80/120 3,05 mm 2,0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, V1 et V2 sont des vannes

### 3.3. Plateforme de couplage

Les instruments ATG-DSC et la GC-MS ont la particularité de pouvoir être utilisés couplés afin de réaliser trois mesures sur le même échantillon, simultanément. Cette plateforme de couplage est exclusive au laboratoire I2E. L'échantillon est placé dans l'instrument d'ATG-DSC, les vapeurs émises sont ensuite acheminées vers un injecteur par des colonnes chauffantes qui va permettre au gaz de passer dans l'instrument GC-MS. Chaque instrument est contrôlé par son logiciel précédemment évoqué et un quatrième (AutoInj\_Management v4.2) permet de contrôler l'injecteur et de synchroniser le départ de la GC-MS. Une photo de la plateforme est présentée ci-dessous.



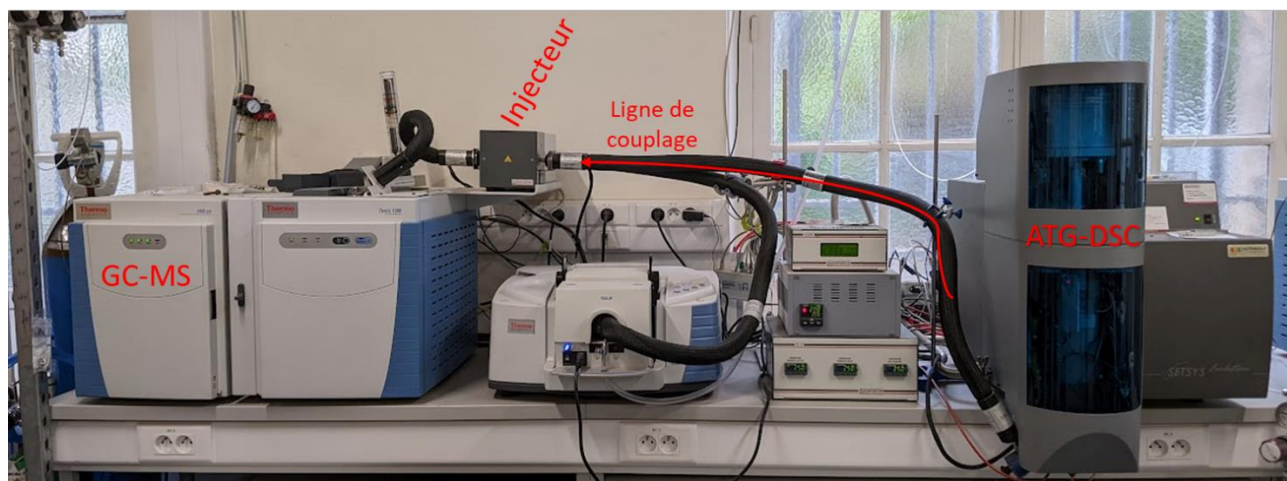


Figure 26 : Photographie du banc de couplage GC-MS ; ATG-DSC

### 3.4. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique permet d'appliquer à l'électrode de travail une gamme de potentiels à vitesse modulable entre deux valeurs et enregistre en réponse l'évolution du courant à l'électrode de travail. Les courbes intensité-potential  $I = f(E)$  enregistrées sont appelées des voltampérogrammes. Ces voltampérogrammes représentent ou non un ou plusieurs pics (ou vague) définis par leur densité de courant ( $i_p$ ) et leur potentiel ( $E_p$ ) et sont caractéristiques d'une réaction d'oxydo-réduction à l'électrode.

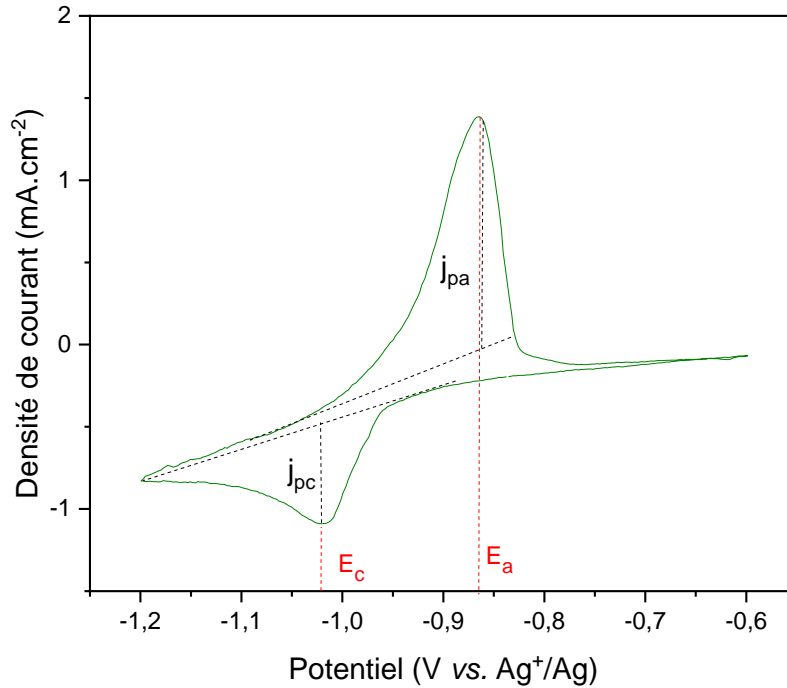


Figure 27 : Exemple de voltampérogramme obtenu dans la partie résultat, avec mise en évidence des méthodes d'extraction des valeurs de potentiel ( $E_{a/c}$ ) et de densité courant ( $j_{a/c}$ )

Les  $E_p$  et  $j_p$  de pics seront extrapolés comme exposés ci-dessus. Conventionnellement lorsque  $j_p > 0$  il s'agit d'une réaction d'oxydation et quand  $j_p < 0$  il s'agit d'une réaction de réduction. Grâce à la voltampérométrie cyclique plusieurs informations sur les réactions en jeu peuvent être obtenues : réaction réversible (ou rapide) ou irréversible (ou lente), processus de transfert de la matière (diffusion, migration, convection), mise en évidence d'intermédiaire réactionnel. Les voltampérogrammes ont été obtenus avec le logiciel Nova 2.1 de Metrohm Autolab et un potentiostat Autolab PGSTAT30.

### 3.5. Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP AES)

La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif est une technique d'analyse utilisée pour la détection d'éléments chimiques. C'est un type de spectroscopie d'émission qui utilise le plasma à couplage inductif pour exciter les atomes et les ions excités qui vont ensuite émettre un rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde caractéristiques. C'est ce rayonnement qui est enregistré et traité par le logiciel d'acquisition. Les prélèvements des bains

(50mg) sont d'abord dissous dans 5mL d'acide HNO<sub>3</sub> (52.5% ; VWR) préparé à 5%. Le liquide est ensuite pompé avant de passer par un nébuliseur et envoyé dans la torche à plasma.

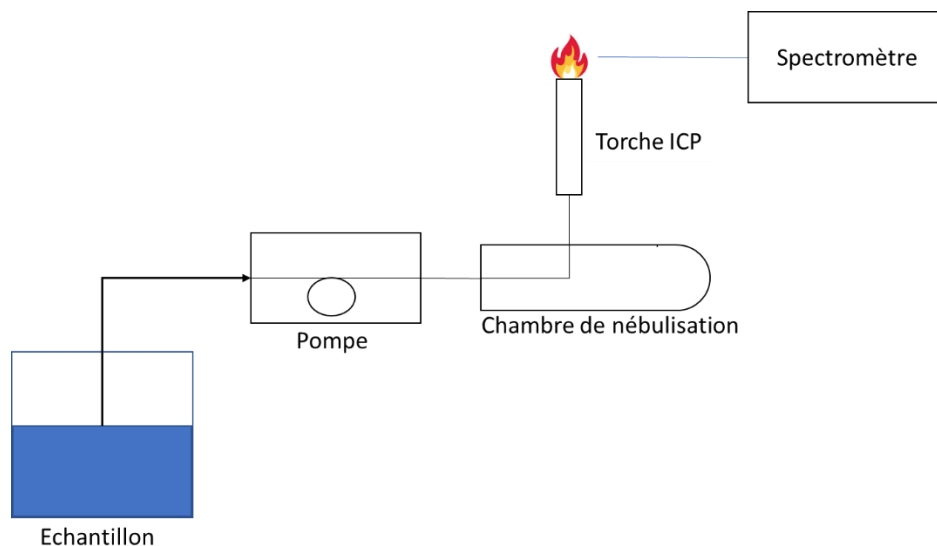


Figure 28 : Schéma simplifié de l'instrument ICP-AES

Les analyses ont été effectuées sur le spectromètre ICP iCAP 6000 SERIES de Thermo Scientific, couplé avec le logiciel d'acquisition Qtegra v2.10. Pour les étalons, des sels métalliques en solution acide (HNO<sub>3</sub> 5%) ont été utilisés : CoCO<sub>3</sub>, Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Ni. Toutes les solutions proviennent de la gamme PlasmaCal de SCP Science.

# Chapitre 3 : Etude thermodynamique des domaines de stabilité des espèces du cobalt et du nickel dans les sels fondus carbonates et hydroxydes

Avant d'étudier expérimentalement la dissolution des différentes cathodes dans des bains de sels fondus et le comportement électrochimique des espèces dissoutes, nous avons calculé les diagrammes de stabilité potentiel-acidité des différents sels fondus choisis, à base de carbonates ou d'hydroxydes. Ces calculs thermodynamiques permettent de définir tout d'abord les domaines de stabilité des sels fondus, dans les conditions expérimentales choisies (composition du sel, température, pression de CO<sub>2</sub>, ...). Les valeurs de potentiel nous permettent de déterminer les domaines d'électroactivité de chacun des sels fondus. Nous disposons des grandeurs thermodynamiques des corps purs en phase solide ( $T < T_f$ ), liquide ( $T_f < T < T_{eb}$ ) ou gaz ( $T > T_{eb}$ )<sup>184</sup>. Cependant, à notre connaissance les grandeurs de mélange pour nos systèmes à base de sels fondus ne sont pas connues. Par conséquent, les mélanges étant liquides à la température de travail, nous avons choisi d'utiliser les valeurs des phases liquides, en extrapolant si nécessaire les valeurs tabulées. Cette approximation peut conduire à des différences significatives par rapport aux données des phases solides, aux mêmes températures. Par analogie avec les conventions utilisées en solution aqueuse pour le tracé des diagrammes de Pourbaix (potentiel d'oxydo-réduction croissant dans le sens de l'oxydation), les potentiels standard sont calculés à partir des enthalpies libres de formation pour une réaction redox donnée, en fonction de l'acidité du milieu, pour une température donnée. Comme en solution aqueuse, il existe des propriétés acido-basiques dans les sels fondus. Lux et Flood [1939 et 1947] proposèrent de définir les couples acide-base en fonction de leur caractère accepteur-donneur de l'ion oxyde, O<sup>2-</sup>. Lorsque cet ion se combine avec un accepteur, que l'on appellera oxoacide, on obtient une oxobase, qui peut alors agir comme donneur de O<sup>2-</sup>.

On définit ainsi un système oxoacide/oxobase tel que :



Afin de caractériser l'oxoacidité d'un sel fondu, on utilise la grandeur  $pO^{2-}$ , analogue au pH en solution aqueuse, qui peut être définie de la façon suivante :

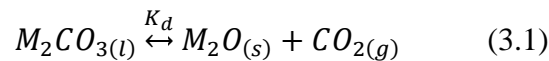
$$pO^{2-} = -\log [a(O^{2-})]$$

où  $a(O^{2-})$  est l'activité thermodynamique des ions oxyde.

## 1. Domaine de stabilité des carbonates fondus

### 1.1. Domaine d'oxoacidité

Les carbonates alcalins fondus peuvent s'autodissocier, comme l'eau. Dans leur cas, ils se dissocient en oxyde et en dioxyde de carbone selon la réaction (3.1)



où  $M=\{Li,Na,K\}$

La constante d'autodissociation associée à cet équilibre est donnée en fonction des activités des espèces :

$$K_{d(T)} = \frac{a(M_2O) \cdot P(CO_2)}{a(M_2CO_3) \cdot P^0} \quad (3.2)$$

$$pK_{d(T)} = -\log\left(\frac{a(M_2O) \cdot P(CO_2)}{a(M_2CO_3) \cdot P^0}\right) \quad (3.3)$$

- $a$  : activité chimique du constituant
- $P$  : pression en bar
- $P^0$  : pression standard (=1 bar)

La valeur de la constante  $K_d$  peut aussi être calculée grâce à l'enthalpie libre standard de la réaction,  $\Delta_r G^\circ$ , associée à la réaction (3.1) :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K_d) \quad (3.4)$$

$$K_{d(T)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (3.5)$$

$$\text{Avec } \Delta_r G^\circ(T) = -\Delta_f G^\circ(M_2CO_{3(l)}) + \Delta_f G^\circ(M_2O_{(s)}) + \Delta_f G^\circ(CO_{2(g)}) \quad (3.6)$$

- T : température en K
- R : constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup> enthalpie libre standard de formation en J.mol<sup>-1</sup>

Les données thermodynamiques sont choisies dans des tables du Barin<sup>184</sup>.

Lorsque les données ne sont pas fournies aux températures souhaitées, elles sont recalculées en utilisant la relation de van 't Hoff :

$$\frac{\partial \ln K_d}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (3.7)$$

Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> étant l'enthalpie standard de réaction définie des manières suivantes :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H_{T_1}^0 = \Delta_r H_{T_2}^0 + \int_{T_2}^{T_1} \Delta_r C_p dT$$

Les constantes d'équilibre d'autodissociation des trois carbonates alcalins purs, carbonates de lithium, sodium et potassium, sont calculées à 1200K (température à laquelle les trois carbonates sont à l'état liquide) et sont présentées dans le tableau 15 :

Tableau 15 : Valeur des constantes d'autodissociation (pK<sub>a</sub> = - log K<sub>a</sub>) pour les trois carbonates alcalins à 927°C

T	pK <sub>a</sub> (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	pK <sub>a</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	pK <sub>a</sub> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
<b>1200K (927°C)</b>	2,3	6,7	9,1

Les limites du domaine d'oxoacidité sont donc définies par la saturation du milieu en oxyde M<sub>2</sub>O le plus stable. Par conséquent, dans un mélange ternaire LiNaK(CO<sub>3</sub>) (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol) c'est la formation d'oxyde de lithium (Li<sub>2</sub>O) qui va limiter le domaine d'oxoacidité du système. Coté oxoacide, le domaine est limité par une pression partielle de CO<sub>2</sub> arbitrairement fixée à 1 bar. Ainsi, la grandeur pK<sub>a</sub> représente le domaine d'oxoacidité disponible.

Le mélange ternaire ayant une température de fusion de 397°C et étant utilisé ici à 450°C, nous avons extrapolé les valeurs thermodynamiques permettant de calculer le pK<sub>a</sub> à la température d'étude, en considérant que les capacités calorifiques des phases condensées étaient proches et

peu influencées par la température dans la gamme 400°-1000°C. Ainsi, la valeur extrapolée à 450°C est  $pK_d = 6,6$ .

L'activité du sel étant fixée, on peut définir une constante conditionnelle  $K_d^*$  :

$$K_d^* = a(Li_2O) \cdot P(CO_2)$$

D'après (3.2), on a :

$$K_d^* = K_d \cdot a(Li_2CO_3) \quad (3.8)$$

$$\text{Où, } pK_d^* = pK_d \cdot [-\log(Li_2CO_3)] \quad (3.9)$$

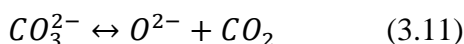
Le mélange eutectique ternaire LiNaK(CO<sub>3</sub>) sera considéré comme un mélange idéal faute de données complémentaires et les activités seront confondues avec les fractions molaires, soit :

$$a(Li_2CO_3) = x(Li_2CO_3) \quad (3.10)$$

$$\text{Avec } x(Li_2CO_3) = 0,435$$

La limite du domaine d'oxoacidité du mélange eutectique à 450°C est donc  $pK_d^* = 7,0$ .

Les sels fondus étant en réalité ionisés, l'équation (3.1) peut aussi s'exprimer en fonction des espèces solvatées :



En reliant les équations (3.1), (3.8), (3.10), et (3.11) il est possible d'exprimer l'activité des ions  $O^{2-}$  en fonction de la pression de  $CO_2$  de la façon suivante :

$$pO^{2-} = -\log[a(O^{2-})] = -\log[a(Li_2O)] = pK_d^* + \log[P(CO_2)] \quad (3.12)$$

Ainsi, l'acidité du milieu pourra être augmentée par enrichissement de  $CO_2$  et diminuée par enrichissement en ions libres  $O^{2-}$  (dissolution de  $M_2O$ ).

La pression de  $CO_2$  étant un paramètre expérimentalement contrôlable, les diagrammes potentiel-oxoacidité seront présentés en fonction du logarithme de la pression partielle en  $CO_2$  ( $-\log(P(CO_2))$ ) dans la suite de cette étude, pour faciliter les interprétations entre les calculs et l'expérience.

## 1.2. Domaine de stabilité électrochimique

Après avoir défini les domaines d'oxoacidité du mélange eutectique ternaire de carbonates alcalins, il est nécessaire de définir les limites anodique et cathodique du domaine d'électroactivité. Comme dans l'eau, celles-ci sont définies par l'oxydation et la réduction du milieu. Il convient donc de définir les couples d'oxydoréduction impliqués avant d'en déterminer leur potentiel.

### 1.2.1. Limite cathodique

Nous avons donc considéré, pour la limite cathodique, les couples suivants :

$\text{Li}^+/\text{Li}$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ,  $\text{K}^+/\text{K}$  pour les métaux alcalins et  $\text{CO}_3^{2-}/\text{C}$  pour les carbonates

Leur potentiel est calculé à partir de l'équation de Nernst et est donné par rapport à une référence choisie arbitrairement sur le système de  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}$ , aussi noté  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . On fixera ainsi le potentiel tel que  $E^\circ_{(\text{Li}^+/\text{Li})} = 0$ .

Un exemple de calcul effectué pour le couple  $\text{K}^+/\text{K}$  est présenté ci-après, en se référant au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2e^- = 2\text{Li} + \text{CO}_3^{2-} \quad E_{\text{Li}} = E^\circ_{\text{Li}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \left[ \frac{a(\text{Li}_2\text{CO}_3)}{a(\text{Li})^2 \cdot a(\text{CO}_3^{2-})} \right] \quad (3.13)$$

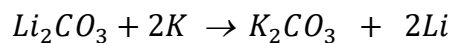
$$2\text{K} + \text{CO}_3^{2-} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2e^- \quad E_{\text{K}} = E^\circ_{\text{K}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \left[ \frac{a(\text{K}_2\text{CO}_3)}{a(\text{K})^2 \cdot a(\text{CO}_3^{2-})} \right] \quad (3.14)$$

$n$  : le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction redox ;

$F$  : la constante de Faraday (96 485 C.mol<sup>-1</sup>) ;

$E^\circ$  : le potentiel standard du couple d'oxydo-réduction (ici à 450°C).

Soit la réaction globale suivante :



Caractérisée par sa constante d'équilibre  $K$  :

$$K = \frac{a(\text{K}_2\text{CO}_3)a(\text{Li})^2}{a(\text{Li}_2\text{CO}_3)a(\text{K})^2} \quad (3.15)$$

Et son enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log K \quad (3.16)$$

A l'équilibre  $E_{\text{Li}} = E_{\text{K}}$ , d'après (3.13) et (3.14) on a :



$$E^\circ_{Li} + \frac{2.3RT}{2F} \log \left[ \frac{a(Li_2CO_3)}{a(Li)^2 \cdot a(CO_3^{2-})} \right] = E^\circ_K + \frac{2.3RT}{2F} \log \left[ \frac{a(K_2CO_3)}{a(K)^2 \cdot a(CO_3^{2-})} \right] \quad (3.17)$$

Et donc, avec  $E^\circ_{Li} = 0$  :

$$E^\circ_K = \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{a(Li_2CO_3)a(K)^2}{a(K_2CO_3)a(Li)^2} \quad (3.18)$$

En combinant (3.15), (3.16) et (3.18), on obtient la relation suivante :

$$E^\circ_K = \frac{\Delta G^\circ}{2F}$$

Le calcul du potentiel standard de chaque couple redox est calculé à partir de l'enthalpie libre de la réaction chimique associée en considérant le couple  $Li_2CO_3/Li$  comme système de référence

Pour chaque couple considéré coté cathodique, les réactions redox, les potentiels standard ainsi calculés et les expressions des potentiels de Nernst associés sont donnés au tableau 16.

Tableau 16 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en réduction

Couple	Réaction	$E^0$ (V vs. $Li^+/Li$ )	Potentiel de Nernst
$Li^+/Li$	$Li_2CO_3 + 2e^- \rightarrow 2Li + CO_3^{2-}$	0	$E_{Li^+/Li} = E_{Li^+/Li}^0 + \frac{2.3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(Li_2CO_3)}{a(Li)^2 \cdot a(CO_3^{2-})} \right]$
$Na^+/Na$	$Na_2CO_3 + 2e^- \rightarrow 2Na + CO_3^{2-}$	0,08	$E_{Na^+/Na} = E_{Na^+/Na}^0 + \frac{2.3RT}{F} \cdot \log \left[ \frac{a(Na_2CO_3)}{a(Na)^2 \cdot a(CO_3^{2-})} \right]$
$K^+/K$	$K_2CO_3 + 2e^- \rightarrow 2K + CO_3^{2-}$	0,17	$E_{K^+/K} = E_{K^+/K}^0 + \frac{2.3RT}{F} \cdot \log \left[ \frac{a(K_2CO_3)}{a(K)^2 \cdot a(CO_3^{2-})} \right]$
$CO_3^{2-}/C$	$3Li_2CO_3 + 4e^- \rightarrow C + 3Li_2O + 2CO_3^{2-}$	1,35	$E_{CO_3^{2-}/C} = E_{CO_3^{2-}/C}^0 + \frac{2.3RT}{4F} \cdot \log \left( \frac{a(Li_2CO_3)^3}{a(C) \cdot a(Li_2O)^2 \cdot (aCO_3^{2-})^2} \right)$

Avec  $a(M)=1$  ;  $a(CO_3^{2-})=1$  ;  $a(C)=1$  ;  $a(M_2CO_3)=x(M_2CO_3)$

### 1.2.2. Limite anodique

Les réactions limitantes en oxydation sont régies par les équilibres d'oxydoréduction de l'oxygène et des carbonates suivants :  $O_2/CO_3^{2-}$ ,  $O_2^{2-}/CO_3^{2-}$ ,  $O_2^-/CO_3^{2-}$ .

Les valeurs de potentiel standard et les potentiels de Nernst en fonction de P ( $CO_2$ ) sont résumés dans le tableau 17 :

Tableau 17 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en oxydation

Couple	Réaction	E <sup>0</sup> (V vs. Li <sup>+</sup> /Li)	Potentiel de Nernst
O <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1/2 O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,10	$E_{O_2/CO_3^{2-}} = E_{O_2/CO_3^{2-}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left( \frac{a(O_2)^{1/2} \cdot P(CO_2)}{a(Li_2CO_3) \cdot P^0} \right)$
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,72	$E_{O_2^{2-}/CO_3^{2-}} = E_{O_2^{2-}/CO_3^{2-}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left( \frac{a(O_2^{2-}) \cdot P(CO_2)^2}{a(CO_3^{2-})^2 \cdot P^0} \right)$
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2CO <sub>2</sub> + 3e <sup>-</sup> → 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,92	$E_{O_2^-/CO_3^{2-}} = E_{O_2^-/CO_3^{2-}}^0 + \frac{2,3RT}{3F} \cdot \log \left( \frac{a(O_2^-) \cdot P(CO_2)^2}{a(CO_3^{2-})^2 \cdot P^0} \right)$

Avec  $a(\text{gaz})=P(\text{gaz})$  ;  $P(O_2)=1$  ;  $a(O_2^{2-}) = a(O_2^-) = 10^{-3}$  choisis arbitrairement.

### 1.2.3. Diagramme de stabilité thermodynamique pour le ternaire LiNaK(CO<sub>3</sub>)

Le diagramme potentiel oxoacidité du mélange eutectique LiNaK(CO<sub>3</sub>), a été calculé à 450°C, à partir des données des tableaux 16 et 17. Nous traçons ici  $E_{\text{Nernst}} - E_{\text{ref}} = f[-\log(P_{CO_2})]$

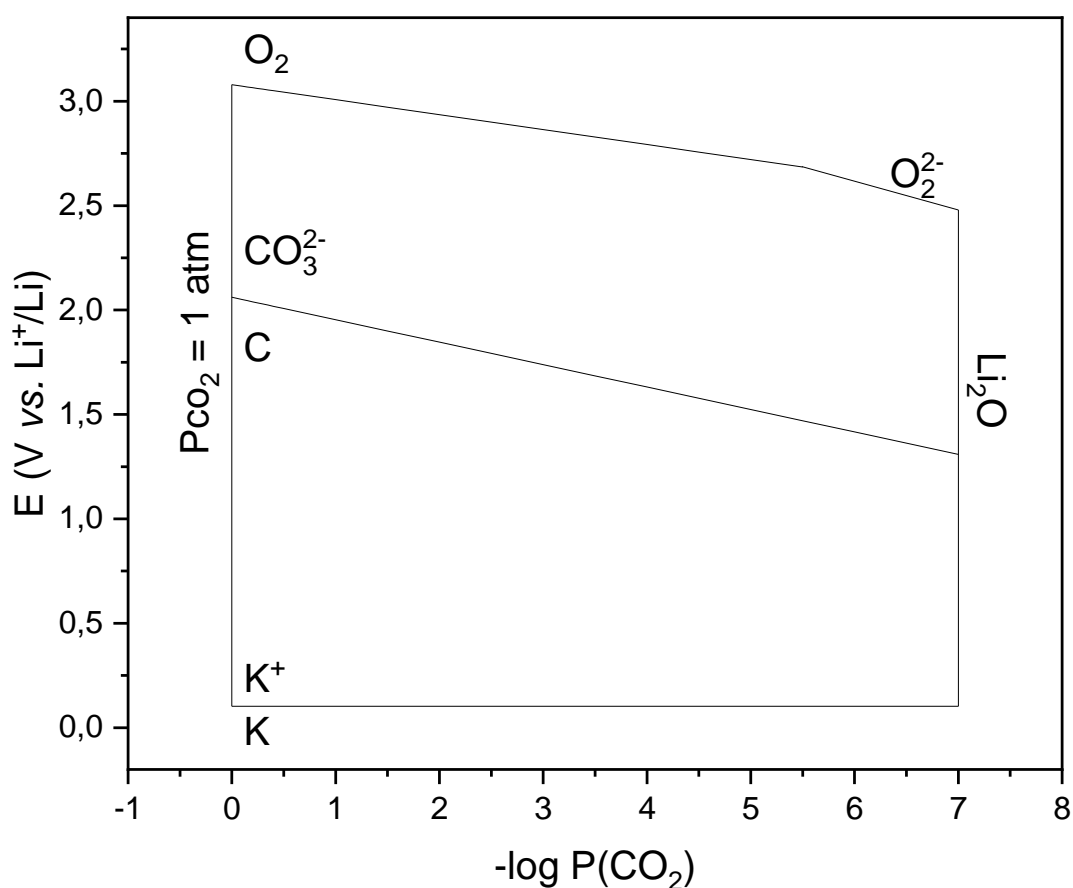


Figure 29 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) (43,5%mol ; 31,5%mol ; 25%mol) à 450°C, P(O<sub>2</sub>)=1 bar ; a(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) = a(O<sub>2</sub><sup>-</sup>) = 10<sup>-3</sup>

On observe que la limite anodique est définie par l'oxydation des carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en oxygène ( $\text{O}_2$ ) et la limite cathodique est définie par la réduction des carbonates en carbone, qu'elle que soit l'oxoacidité du milieu. Ainsi, si l'on impose une pression de travail de  $\text{CO}_2$  sous 1 bar, le domaine d'électroactivité est de 1V et sera de l'ordre de 1,2V en milieu saturé en ions oxyde.

Afin de rendre compte de l'influence de la présence d'oxygène, nous avons fait les calculs pour deux valeurs extrêmes de pressions de  $\text{O}_2$  ( $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$  bar et  $P(\text{O}_2) = 1$  bar) tout en maintenant constante la concentration en ions peroxydes,  $\text{O}_2^{2-}$ . Dans le cas où  $P(\text{O}_2) = 1$  bar, la limite anodique est légèrement différente et l'oxydation est limitée par le couple  $\text{O}_2^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ , côté oxobasique.

### 1.3. Domaine de stabilité thermodynamique des espèces du cobalt et du nickel dans le système eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus

Nous cherchons à étudier la solubilité de différentes cathodes de batteries Li-ion, dans le mélange ternaire de carbonates fondus et le comportement électrochimique des espèces dissoutes le cas échéant. Par conséquent, nous avons cherché à étudier la stabilité des différents composés de cobalt et nickel en fonction de l'oxoacidité du bain fondu. Les différents degrés d'oxydation du cobalt sont  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$ , et  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  pour le nickel. Ainsi, les couples considérés pour le cobalt sont  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  et  $\text{CoO}/\text{Co}$  tandis que pour le nickel seul le couple  $\text{NiO}/\text{Ni}$  est considéré. Il s'avère que nous n'avons trouvé aucune donnée thermodynamique pour le  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et nous n'avons par conséquent pas pu étudier le couple  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . Les espèces carbonatées  $\text{CoCO}_3$  et  $\text{NiCO}_3$  (respectivement  $pK = -3.49$  et  $pK = -4.18$ ) n'ont pas été considérées non plus car non visibles dans les gammes de pression de  $\text{CO}_2$  ( $0 < P(\text{CO}_2) < 1$  bar) explorées.

Le tableau 18 résume les réactions considérées et les différentes expressions du potentiel de Nernst associé, en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ .

Tableau 18 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst des différents couples du cobalt et du nickel, en milieu ternaire de carbonates fondus, à 450°C.

Couple	Réaction	E <sup>0</sup> (V vs. Li <sup>+</sup> /Li)	Potential de Nernst
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2e <sup>-</sup> → 3CoO + Li <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2,19	$E_{Co_3O_4/CoO} = E_{Co_3O_4/CoO}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(CoO)^3 \cdot a(Li_2O) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(CO_3O_4) \cdot a(Li_2CO_3)} \right]$
CoO/Co	CoO + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2e <sup>-</sup> → Co + Li <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,67	$E_{CoO/Co} = E_{CoO/Co}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(Co) \cdot a(Li_2O) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(CoO) \cdot a(Li_2CO_3)} \right]$
NiO/Ni	NiO + Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2e <sup>-</sup> → Ni + Li <sub>2</sub> O + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,72	$E_{NiO/Ni} = E_{NiO/Ni}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(Ni) \cdot a(Li_2O) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(NiO) \cdot a(Li_2CO_3)} \right]$

Avec  $a(M_xO_y)=1$  ;  $a(CO_3^{2-})=1$  ;  $a(M_2CO_3)=x(M_2CO_3)$  ;  $a(Li_2O)=Kd*/P(CO_2)$

La figure 30 présente les diagrammes potentiel-oxoacidité obtenus à partir des données du tableau 18, pour le système du cobalt (figure 30A) et pour le système du nickel (figure 30B).

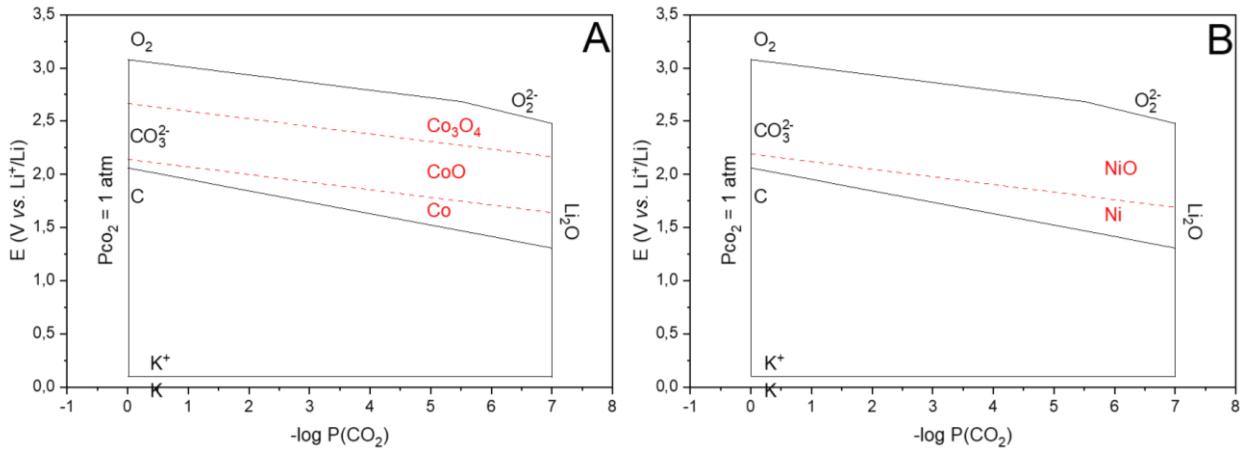


Figure 30 : Diagrammes potentiel-oxoacidité calculé pour (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) (43,5%mol ; 31,5%mol ; 25%mol) à 450°C, des couples du cobalt (A) et du nickel (B), P(O<sub>2</sub>)=1 bar ; a(O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) = a(O<sub>2</sub><sup>-</sup>) = 10<sup>-3</sup>

Le diagramme potentiel-oxoacidité du nickel (figure 30B) indique que les deux formes de nickel considérées (Ni et NiO) possèdent un domaine de stabilité dans le mélange ternaire à 450°C quelle que soit l'acidité du milieu, le domaine du NiO étant plus important que celui du Ni. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés récemment par Sauzet *et al.*, dans un mélange ternaire de carbonates alcalins comparable, à 600°C<sup>185</sup>.

Le diagramme potentiel-oxoacidité du cobalt (figure 30a) indique que les trois formes de cobalt considérées (Co, CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) possèdent un domaine de stabilité dans le mélange ternaire à 450°C quelle que soit l'acidité du milieu.

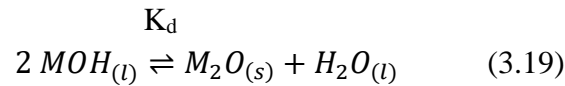
La solubilité de ces espèces sera mesurée expérimentalement dans le chapitre 4 suivant, à partir de la solubilisation des trois cathodes LCO, NMC et NCA.

## 2. Domaine de stabilité des hydroxydes fondus

Nous avons également étudié les domaines de stabilité de sels fondus à base d'hydroxydes fondus, et en particulier pour le mélange eutectique binaire NaOH-KOH, 51%mol-49mol% dont la température de fusion est 170°C et que nous avons utilisé à la température de travail de 300°C.

### 2.1. Domaine d'oxoacidité

Tout comme les carbonates fondus, il existe un équilibre d'autodissociation correspondant à la déshydratation des hydroxydes en oxydes. La définition d'acidité selon Lux-Flood peut s'appliquer. Ainsi, l'anion OH<sup>-</sup> est une oxobase, donneur d'ions oxyde et l'eau est alors un accepteur, oxoacide O<sup>2-</sup> en suivant l'équilibre suivant :



La constante d'autodissociation est donnée en fonction des activités des espèces :

$$K_d = \frac{a(M_2O) \cdot a(H_2O)}{a(MOH)^2} \quad (3.20)$$

$$\text{Ou, } pK_d = -\log\left(\frac{a(M_2O) \cdot a(H_2O)}{a(MOH)^2}\right) \quad (3.21)$$

La valeur de la constante  $K_d$  peut aussi être calculée, comme précédemment, grâce à l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (3.22)$$

$$K_d = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (3.23)$$

$$\text{avec } \Delta_r G^\circ = -2 * \Delta_f G^\circ(MOH_{(l)}) + \Delta_f G^\circ(M_2O_{(s)}) + \Delta_f G^\circ(H_2O_{(l)}) \quad (3.24)$$

Où  $\Delta_f G^\circ$  sont les enthalpies standard de formation des espèces.

De la même façon que précédemment, lorsque les données ne sont pas fournies aux températures souhaitées, elles sont recalculées en utilisant la relation de van 't Hoff (3.7) considérant que le système est un liquide homogène à la température de travail, constitué des phases pures.

Les valeurs des constantes d'autodissociation ( $pK_d$ ) obtenues pour les hydroxydes de sodium et potassium à 427°C sont présentées dans le tableau 19 :

Tableau 19 : Valeurs des constantes d'autodissociation ( $pK_d = -\log K_d$ ) des hydroxydes alcalins fondus, à 427°C

T(K)	$pK_d$ (NaOH)	$pK_d$ (KOH)
700 (427°C)	8,1	12,5

Les limites du domaine d'oxoacidité sont donc définies par la saturation du milieu en oxyde  $M_2O$  le plus stable. Par conséquent, dans un mélange binaire NaK(OH) (51% mol-49% mol), c'est la formation d'oxyde de sodium ( $Na_2O$ ) qui va limiter le domaine d'oxoacidité du système. Coté oxoacide, le domaine est limité par l'activité de  $H_2O$ . Ainsi, le grandeur  $pK_d$  représente le domaine d'oxoacidité.

Comme la température d'étude est de 300°C pour le mélange binaire, nous avons extrapolé les valeurs des données thermodynamiques. A partir d'une régression linéaire nous obtenons une valeur de  $pK_d = 11,6$ , similaire à la valeur trouvée par Goret<sup>177</sup> (11,5+/-0,7). Néanmoins, NaOH opère un changement de phase et, à partir des capacités calorifiques ( $C_p$ ) de chaque espèces (Annexe A), nous obtenons alors une valeur de  $pK_d = 10,58$ .

L'activité du sel étant fixée, on peut définir une constante conditionnelle  $K_d^*$  :

$$K_d^* = K_d \cdot a(NaOH)^2 = a(Na_2O) \cdot a(H_2O) \quad (3.25)$$

En considérant que le mélange binaire est idéal, nous assimilons activité et fraction molaire :

$$a(NaOH) = x(NaOH) \quad (3.26)$$

$$\text{Avec } x(NaOH) = 0,51$$

Dans ce cas, la limite du domaine d'oxoacidité est fixée par  $pK_d^* = 11,04$

avec

$$pK_d^* = pK_d \cdot [-\log(NaOH)^2] \quad (3.27)$$

Les diagrammes potentiel-oxoacidité seront présentés en fonction du logarithme de l'activité de l'eau, à savoir  $-\log(a(H_2O))$ .

Après avoir défini les domaines d'oxoacidité du mélange eutectique binaire d'hydroxydes alcalins, il est nécessaire de définir les limites anodiques et cathodiques du domaine d'électroactivité. Comme dans l'eau, celles-ci sont définies par l'oxydation et la réduction du milieu. Il convient donc de définir les couples d'oxydoréduction impliqués avant d'en déterminer leur potentiel.

## 2.2. Domaine de stabilité électrochimique

### 2.2.1. Limites cathodiques

Les couples d'oxydoréduction considérés pour l'établissement des réactions limitantes en réduction sont les suivants :

$Na^+/Na$ ,  $K^+/K$  pour les métaux alcalins et  $H_2O/H_2$ .

Leur potentiel est calculé à partir de l'équation de Nernst et est donné par rapport à une référence choisie arbitrairement sur le système  $Na^+/Na$ . On fixera ainsi le potentiel tel que :

$$E_{(Na^+/Na)}^0 = 0 \text{ V.}$$

Un exemple de calcul effectué pour le couple  $K^+/K$  est présenté ci-après, en se référant au couple  $Na^+/Na$

$$NaOH + e^- = Na + OH^- \quad E_{Na} = E_{Na}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left[ \frac{a(NaOH)}{a(Na) \cdot a(OH^-)} \right] \quad (3.28)$$

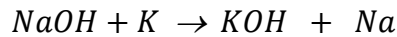
$$K + OH^- = KOH + e^- \quad E_K = E_K^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left[ \frac{a(KOH)}{a(K) \cdot a(OH^-)} \right] \quad (3.29)$$

$n$  : le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction redox ;

$F$  : la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$E^0$  : le potentiel standard du couple d'oxydo-réduction (ici à  $300^\circ\text{C}$ ).

Soit la réaction chimique suivante :



Caractérisée par sa constante d'équilibre K :

$$K = \frac{a(KOH)a(Na)}{a(NaOH)a(K)} \quad (3.30)$$

Et son enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log K \quad (3.31)$$

A l'équilibre  $E_{Na} = E_K$ , d'après (3.28) et (3.29) on a :

$$E^\circ_{Na} + \frac{2.3RT}{2F} \log \left[ \frac{a(NaOH)}{a(Na).a(OH^-)} \right] = E^\circ_K + \frac{2.3RT}{2F} \log \left[ \frac{a(KOH)}{a(K).a(OH^-)} \right] \quad (3.32)$$

Et donc, avec  $E^\circ_{Na} = 0$  et  $a(M) = a(CO_3^{2-}) = 1$

$$E^\circ_K = \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{a(NaOH)a(K)}{a(KOH)a(Na)} \quad (3.33)$$

En combinant (3.15), (3.16) et (3.18), on obtient la relation suivante :

$$E^\circ_K = \frac{\Delta G^\circ}{2F}$$

Le calcul du potentiel standard de chaque couple redox est calculé à partir de l'enthalpie libre de la réaction chimique associée en considérant le couple NaOH/Na comme système de référence

Pour chaque couple considéré coté cathodique, les réactions redox, les potentiels standard ainsi calculés et les expressions des potentiels de Nernst associés sont donnés au tableau 20.

Tableau 20 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en réduction

Couple	Réaction	$E^0$ (V vs. $Na^+/Na$ )	Potentiel de Nernst
$Na^+/Na$	$NaOH + e^- \rightarrow Na + OH^-$	0	$E_{Na^+/Na} = E_{Na^+/Na}^0 + \frac{2.3RT}{F} \cdot \log \left[ \frac{a(NaOH)}{a(Na).a(OH^-)} \right]$
$K^+/K$	$KOH + e^- \rightarrow K + OH^-$	-0,02	$E_{K^+/K} = E_{K^+/K}^0 + \frac{2.3RT}{F} \cdot \log \left[ \frac{a(KOH)}{a(K).a(OH^-)} \right]$
$H_2O/H_2$	$H_2O + e^- \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$	1,29	$E_{OH^-/H_2O} = E_{OH^-/H_2O}^0 + \frac{2.3RT}{F} \cdot \log \left[ \frac{a(H_2O)}{a(OH^-).a(H_2)^{\frac{1}{2}}} \right]$

Avec  $a(M)=1$  ;  $a(OH^-)=1$  ;  $a(H_2)=1$  ;  $a(MOH)=x(MOH)$



2.2.2. Limites anodiques

Les réactions limitantes en oxydation sont régies par les équilibres d'oxydoréduction de l'oxygène et des carbonates suivantes :  $O_2/OH^-$ ,  $O_2^{2-}/OH^-$ ,  $O_2^-/OH^-$ .

Les valeurs de potentiel standard et les potentiels de Nernst en fonction de  $a(H_2O)$  sont résumés dans le tableau 21 :

Tableau 21 : Liste des réactions, potentiels standards et potentiels de Nernst pour les différents couples considérés en oxydation

Couple	Réaction	$E^0$ (V vs. $Na^+/Na$ )	Potentiel de Nernst
$O_2/OH^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	2,41	$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{P(O_2)^{1/2} \cdot a(H_2O)}{a(OH^-)^2} \right]$
$O_2^{2-}/OH^-$	$O_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 4OH^-$	2,80	$E_{O_2^{2-}/H_2O} = E_{O_2^{2-}/H_2O}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(O_2^{2-}) \cdot a(H_2O)^2}{a(OH^-)^4} \right]$
$O_2^-/OH^-$	$O_2^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow 4OH^-$	2,56	$E_{O_2^-/H_2O} = E_{O_2^-/H_2O}^0 + \frac{2,3RT}{3F} \cdot \log \left[ \frac{a(O_2^-) \cdot a(H_2O)^2}{a(OH^-)^4} \right]$

Avec  $a(gaz)=P(gaz)$  ;  $P(O_2)=1$  ;  $a(O_2^{2-}) = a(O_2^-) = 10^{-3}$  choisis arbitrairement.

Le diagramme potentiel oxoacidité du mélange eutectique NaK(OH) (figure 31), a été calculé à 300°C, à partir des données des tableaux 20 et 21.

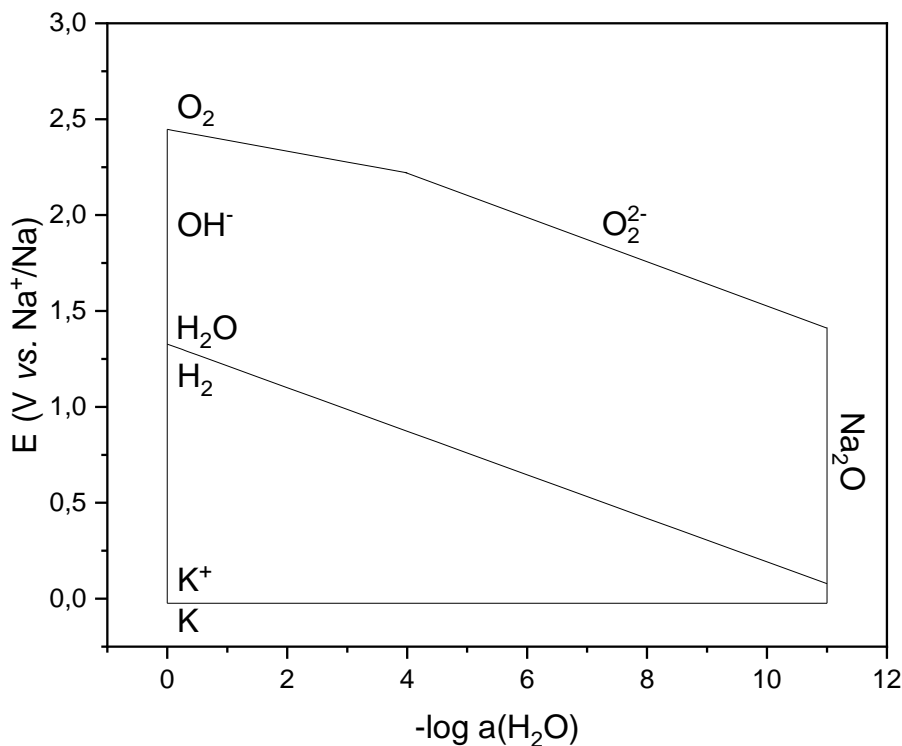


Figure 31 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour (NaK(OH)) (51%mol ; 49%mol) à 300°C,  $P(O_2)=1$  bar ;  $P(H_2)=1$  bar ;  $a(O_2^{2-}) = a(O_2^-) = 10^{-3}$

On observe que la limite anodique est définie par l'oxydation des hydroxydes ( $\text{HO}^-$ ) en oxygène ( $\text{O}_2$ ) en conditions oxoacides ( $-\log(a(\text{H}_2\text{O})) < 4$ ) et en ions peroxyde au-delà. La limite cathodique est définie par la réduction de l'eau en dihydrogène. Lorsque l'activité de l'eau est égale à 1, le domaine d'électroactivité est de 1,1 V.

### 2.3. Domaine de stabilité thermodynamique des espèces du cobalt et du nickel dans le système eutectique binaire d'hydroxydes alcalins fondus

Nous cherchons à étudier la solubilité de différentes cathodes de batteries Li-ion, dans le mélange binaire d'hydroxydes fondus et le comportement électrochimique des espèces dissoutes le cas échéant. Par conséquent, nous avons cherché à étudier la stabilité des différents composés de cobalt et nickel en fonction de l'oxoacidité du bain fondu. Les différents degrés d'oxydation du cobalt sont  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$ , et  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  pour le nickel. Ainsi, Les couples étudiés considérés pour le cobalt sont  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  et  $\text{CoO}/\text{Co}$  tandis que pour le nickel seul le couple  $\text{NiO}/\text{Ni}$  est considéré. Il s'avère que nous n'avons trouvé aucune donnée thermodynamique pour le  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ni le  $\text{Co}(\text{OH})_3$  et nous n'avons par conséquent pas pu étudier le couple  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . Les hydroxydes de cobalt et de nickel n'ont pas été considérés non plus car non visibles dans les gammes d'activité de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < a(\text{H}_2\text{O}) < 1$ ) explorées ( $\text{pK}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 4,2 \cdot 10^{-15}$  et aucune donnée thermodynamique sur  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ).

Le tableau 22 résume les réactions considérées et les différentes expressions du potentiel de Nernst associé, en fonction de l'activité de l'eau.

Tableau 22 : Liste des réactions, potentiels standard et potentiels de Nernst des différents couples du cobalt et du nickel, en milieu ternaire d'hydroxydes fondus, à 300°C.

Couple	Réaction	$E^0$ (V vs. $\text{Na}^+/\text{Na}$ )	Potentiel de Nernst
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{CoO} + 2\text{OH}^-$	1,87	$E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}} = E_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(\text{CoO})^3 \cdot a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{Co}_3\text{O}_4) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \right]$
$\text{CoO}/\text{Co}$	$\text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{OH}^-$	1.42	$E_{\text{CoO}/\text{Co}} = E_{\text{CoO}/\text{Co}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(\text{Co}) \cdot a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{CoO}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \right]$
$\text{NiO}/\text{Ni}$	$\text{NiO} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	1.46	$E_{\text{NiO}/\text{Ni}} = E_{\text{NiO}/\text{Ni}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \cdot \log \left[ \frac{a(\text{Ni}) \cdot a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{NiO}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \right]$

Avec  $a(\text{M}_x\text{O}_y) = 1$  ;  $a(\text{OH}^-) = 1$ .

La figure présente les diagrammes potentiel-oxoacidité obtenus à partir des données du tableau 22, pour le système du cobalt (figure 32A) et pour le système du nickel (figure 32B).

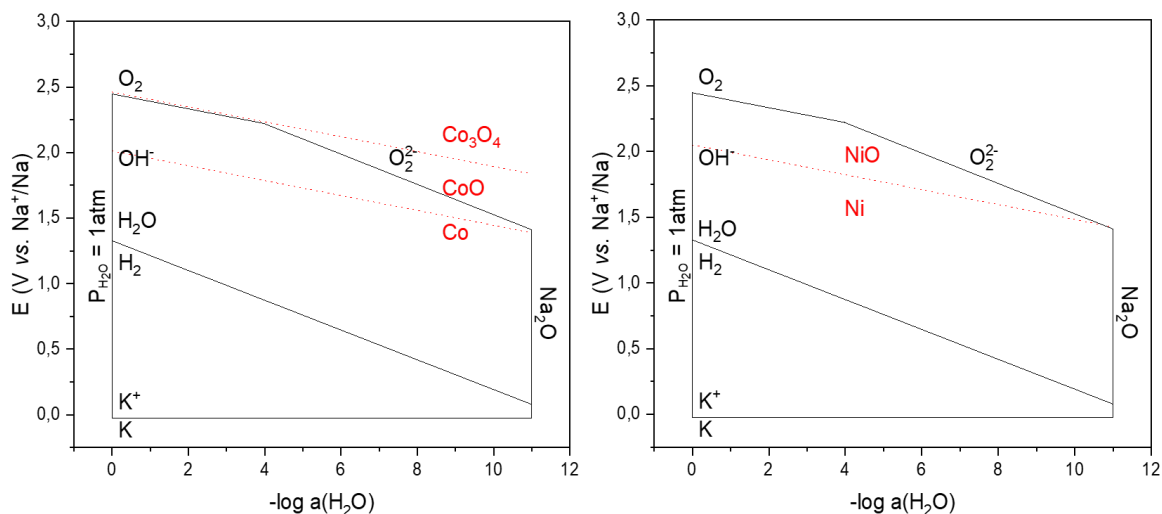


Figure 32 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour  $(\text{NaK}(\text{OH}))$  (51%mol ; 49%mol) à  $300^\circ\text{C}$ , des couples du cobalt (A) et du nickel (B),  $P(\text{O}_2)=1 \text{ bar}$  ;  $P(\text{H}_2)=1 \text{ bar}$  ;  $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}_2^-) = 10^{-3}$

Dans le bain d'hydroxydes fondus  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , le cobalt et son oxyde  $\text{CoO}$  sont stables sur tout le domaine d'oxoacidité, contrairement à l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le nickel et son oxyde sont également stables sur la quasi-totalité du domaine établi<sup>178</sup>.

La solubilité de ces espèces sera mesurée expérimentalement dans le chapitre 4 suivant, à partir de la solubilisation des trois cathodes LCO, NMC et NCA dans le mélange binaire d'hydroxydes alcalins.

Afin de réaliser des mesures électrochimiques en sel fondu nous avons besoin de sélectionner des électrodes de travail, de référence et auxiliaire. L'électrode de travail doit être stable dans les milieux d'étude. Sauzet *et al.*<sup>185</sup> ont montré que l'or et le platine étaient stables dans les carbonates fondus. De notre côté nous avons choisi l'argent comme électrode de travail, stable dans le milieu carbonate et majoritairement stable dans le milieu hydroxyde d'après les calculs thermodynamiques, illustrés en figure 33A et 33B ci-dessous.

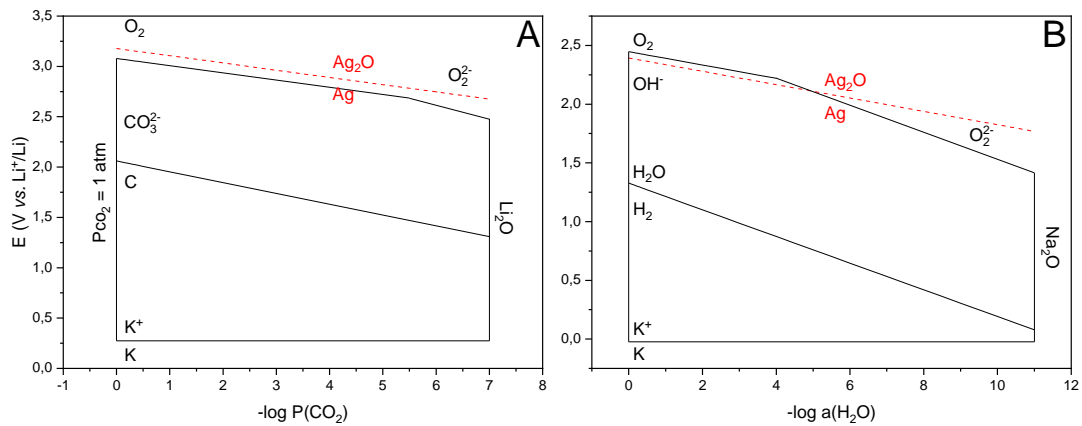


Figure 33 : Diagrammes potentiel-oxoacidité calculés pour A) (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) (43,5%mol ; 31,5%mol ; 25%mol) à 450°C et B) (NaK(OH)) (51%mol ; 49%mol) à 300°C, des couples de l'argent),  $P(O_2)=10^{-3}$  bar ;  $a(O_2^{2-}) = a(O_2^-) = 10^{-3}$

Pour résumer, d'après les calculs thermodynamiques, la limite anodique du mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (43,5% mol ; 31,5% mol ; 25% mol), à 450°C, est définie par l'oxydation des ions carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en dioxygène (O<sub>2</sub>) et la limite cathodique par leur réduction en carbone. La largeur du domaine d'électroactivité a été calculée à 1V dans des conditions d'acidité telles que P(CO<sub>2</sub>) = 1bar. Dans tout le domaine d'électroactivité les oxydes de nickel et de cobalt (NiO, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et les métaux (Ni, Co) sont stables.

D'après les calculs thermodynamiques, la limite anodique du mélange NaOH–KOH (51%mol-49%mol), à 300°C, est définie par l'oxydation des ions hydroxyde (HO<sup>-</sup>) en dioxygène (O<sub>2</sub>) pour les conditions plutôt oxoacides et en ions peroxyde pour les conditions plutôt oxobasiques. La limite cathodique est définie par la réduction de l'eau en dihydrogène (H<sub>2</sub>) et en milieu très oxobasique par la réduction des ions K<sup>+</sup> en potassium. La largeur du domaine d'électroactivité a été calculée à 1,1V dans des conditions d'acidité telles que a(H<sub>2</sub>O) = 1. Dans tout le domaine d'électroactivité les oxydes de nickel et de cobalt (NiO, CoO) et les métaux (Ni, Co) sont stables, seul l'oxide Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est instable.

En ce qui concerne l'aluminium et le manganèse les diagrammes potentiel-oxoacidité sont fournis en annexe A, ces deux métaux étant peu solubles.

### Chapitre 3 : Etude thermodynamique des domaines de stabilité des espèces du cobalt et du nickel dans les sels fondus carbonates et hydroxydes

---

Cette étude thermodynamique va être complétée dans le chapitre suivant par une étude expérimentale. Ainsi des analyses de solubilité des cathodes LCO, NMC et NCA par ICP-AES seront présentées et analysées ainsi que les études électrochimiques dans les différents mélanges de sels fondus

# Chapitre 4 : Comportement des différents matériaux de cathodes dans les sels fondus carbonates et hydroxydes

L'intérêt de recycler les batteries n'est plus à démontrer, que ce soit d'un point de vue écologique, économique et sociétal. Les questions de gestion des ressources et d'approvisionnement sont telles qu'aujourd'hui les études se portent en particulier sur la récupération et le recyclage de matériaux critiques. Or une batterie de type Li-ion contient des matières stratégiques voire critiques pour l'UE, comme le cobalt, le cuivre, le nickel, le lithium, etc. C'est pourquoi, depuis quelques années, les études se sont d'abord focalisées sur l'extraction et la séparation des matériaux de cathode de batterie Li-ion, contenant de forts pourcentages de cobalt et de nickel. Parmi les matériaux de cathodes usuels, on retrouve différentes familles, comme présenté au chapitre 2.1.1. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes focalisés sur des matériaux contenant du cobalt et en particulier sur la cathode traditionnelle et la plus ancienne, LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ), comme matériau de référence, et sur deux cathodes répandues dans le domaine des véhicules électriques. D'abord la cathode de type NMC ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) et plus précisément celle qui contient des proportions égales de métaux de transition, NMC 111 et la cathode de type NCA ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ), utilisée dans les voitures Tesla, et dont la proportion en cobalt est réduite.

Le tableau 23 présente les rapports molaires des différents métaux de transition dans les 3 cathodes sélectionnées pour cette étude.

*Tableau 23 : Rappel des compositions des matériaux de cathode*

Matériau de cathode	Composition molaire en métaux de transition
<b>LCO (<math>\text{LiCoO}_2</math>)</b>	100%Co
<b>NMC (<math>\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2</math>)</b>	33,3%Co ; 33,3%Ni ; 33,3%Mn
<b>NCA (<math>\text{LiNiCoAlO}_2</math>)</b>	15% Co ; 82%Ni ; 3%Al

## 1. Caractérisation des matériaux de cathode dans les carbonates fondus

### 1.1. Cas de la cathode LCO

#### 1.1.1. Solubilité du cobalt

Afin d'étudier la dissolution des matériaux de cathode dans les carbonates fondus et de refléter au mieux la réalité il a été décidé de mettre en forme les poudres commerciales sous forme de pastilles. C'est pourquoi, un moule de 10mm de diamètre a été utilisé. Afin d'obtenir des pastilles de quelques mm d'épaisseurs, environ 300 mg de matériau initial ont été compactés à différentes pressions (375, 625 et 875 MPa) et différentes durées de pressage (10, 15 et 30 min). Malheureusement, malgré nos efforts, aucune des pastilles formées n'avait de tenue mécanique suffisante pour être manipulée sans s'effriter. Il est donc nécessaire d'ajouter un liant pour mettre en forme la poudre de cathode<sup>186</sup> et assurer une tenue mécanique suffisante. Or les liants usuels, sont des polymères organiques fluorés et nous ne souhaitons pas les utiliser dans un premier temps, afin de se focaliser sur le comportement des métaux et d'éviter les risques et pollution liée à l'utilisation de polymères fluorés, connus pour être très stables. Ainsi, un liant en nitrure de bore (BN), inerte dans les sels fondus carbonates et avec le LCO<sup>187</sup> a donc été ajouté à la poudre initiale. Nous avons alors réalisé des pastilles contenant un mélange LCO : BN dans un rapport massique 3 : 1. Cette fois ci, les trois poudres ont une tenue mécanique suffisante permettant leur ajout dans les réacteurs. Cependant, peu de temps après l'immersion dans le bain de sels fondus les pastilles se sont toutes désagrégées, rendant impossible des prélèvements et/ou analyses quantitatives.

La décision finale a donc été de mélanger intimement les poudres de cathode avec le mélange eutectique de carbonates, avant la mise en chauffe de l'ensemble. Nous avons alors observé, après équilibrage de la température et des atmosphères gazeuses, une coloration du bain de carbonates. Pour une meilleure observation, nous avons coulé les mélanges dans des creusets à température ambiante pour les refroidir. Les photographies ci-dessous présentent un galet refroidi et solidifié de bain de carbonates contenant de la poudre LCO après 200 h à 450°C sous  $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ .

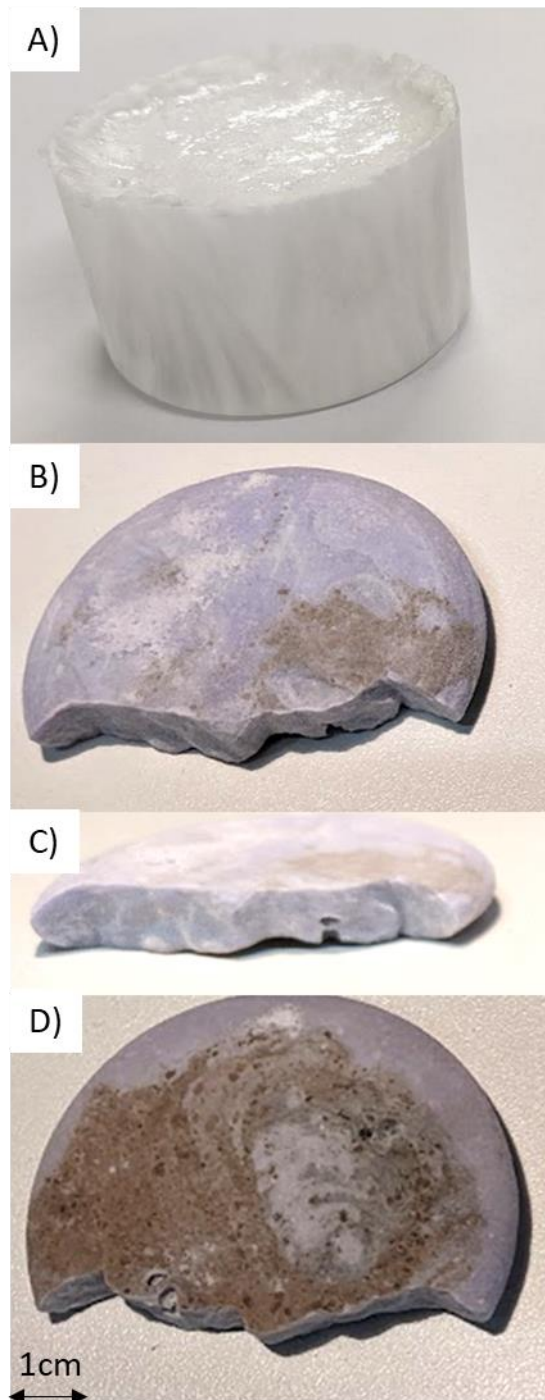


Figure 34 : Galet de sel eutectique carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) après plus de 200h à  $450^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$ , de haut en bas sont représentés A) un galet de carbonates seuls puis un galet contenant en plus du LCO B) vue du dessus, C) en coupe et D) du dessous.

Tout d'abord, nous observons une coloration violette du galet - normalement blanc pour l'eutectique de carbonates seul (figure 34A) - et celle-ci semble homogène sur le dessus et dans la masse du galet (figure 34B et C). Cette coloration semble indiquer une solubilisation du LCO et en particulier d'une espèce de cobalt. Cependant, la vue de dessous (figure 34D) présente



une surface de couleur non homogène avec des parties noirâtres et d'autres violacées. Ceci semble indiquer la présence d'un composé non dissous, ayant sédimenté dans le fond du creuset.

Afin de déterminer quantitativement les espèces présentes dans le galet, nous avons réalisé des expériences ICP-AES (spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif). Cependant, forts des observations de la figure 34, nous avons réalisé des prélèvements réguliers du surnageant (dans la zone haute du galet) afin de ne pas prélever de composé au fond du bain.

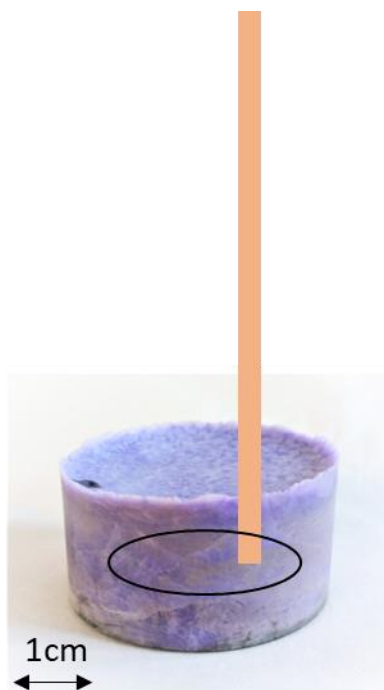


Figure 35 : Photo d'un galet ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) avec poudre de cathode LCO après 190h à  $450^\circ\text{C}$ , sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$  et représentation schématisée de la zone de prélèvement

Avant le prélèvement, le mélange poudre LCO/eutectique de carbonates a été chauffé jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , sous atmosphère  $\text{CO}_2$  1bar, afin de s'assurer que les sels soient fondus. Des prélèvements de quelques gouttes de mélange, ont été réalisés par capillarité, régulièrement pendant presque 10 jours.

Afin de quantifier les espèces choisies par ICP-AES, nous avons réalisé un étalonnage sur la base de sept solutions étalon contenant chacune une quantité fixe de carbonate de sodium pour simuler la matrice de sels fondus, et des quantités variables de sels de métaux de transition choisis (Co, Ni, Mg et Al) (métaux présents dans les cathodes étudiées) en solution acide ( $\text{HNO}_3$  3 à 5% mas). Cet étalonnage est indispensable pour calculer des coefficients de correction pour chaque élément dosé.

Les concentrations en sodium, cobalt, nickel, manganèse et aluminium sont répertoriées dans le tableau 24 et certaines de ces courbes issues de cet étalonnage sont présentées à la figure 36 tandis que les autres sont en annexe B.

Tableau 24 : Concentration, en ppm des différents métaux présents dans les solution étalons

[M] [ppm]	[Na]	[Co]	[Ni]	[Mg]	[Al]
<b>Blanc</b>	0	0	0	0	0
<b>1</b>	1 400	0,83	0,83	0,83	0,083
<b>2</b>	1 400	1,25	1,25	1,25	0,125
<b>3</b>	1 400	2,5	2,5	2,5	0,25
<b>4</b>	1 400	5	5	5	0,5
<b>5</b>	1 400	8,33	8,33	8,33	0,83
<b>6</b>	1 400	12,5	12,5	12,5	1,25
<b>7</b>	1 400	25	25	25	2,5

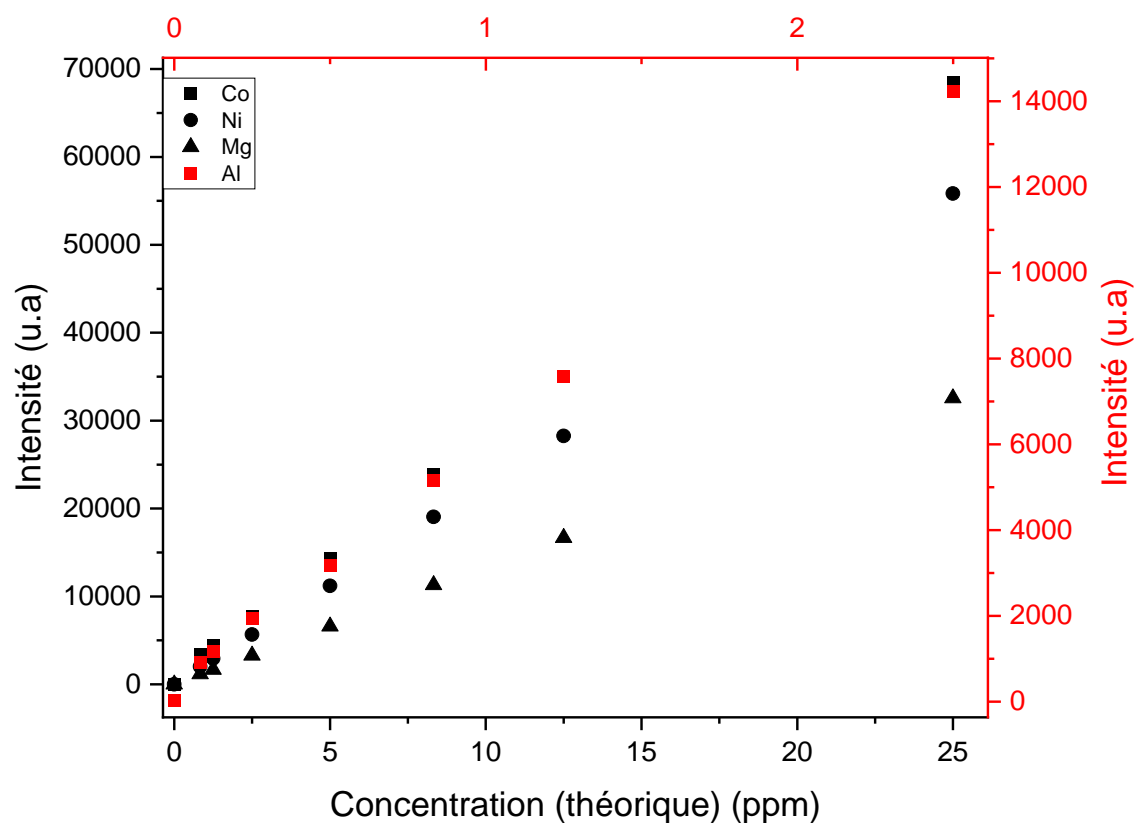


Figure 36 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ;  $\lambda=228,6\text{nm}$  ;  $R^2=0,999$ ), nickel (● ;  $\lambda=221,6\text{nm}$  ;  $R^2=0,999$ ), manganèse (◆ ;  $\lambda=279,5$  ;  $R^2=0,999$ ) et aluminium (■ ;  $\lambda=396,1\text{nm}$  ;  $R^2=0,999$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES.

Ainsi, nous obtenons une variation linéaire pour chaque élément pouvant être présent dans une des cathodes choisies pour cette étude, sur la gamme de concentration étudiée. Une légère variation est observable autour du point [0 ; 0], due aux limites de détections.

Nous pouvons donc analyser chacun des prélèvements, d'environ 50mg, et dissous dans les mêmes conditions d'acidité (HNO<sub>3</sub> 3 à 5% mas).

Pour la cathode LCO, seul le cobalt est analysé et le profil de dissolution obtenu est présenté en figure 37.

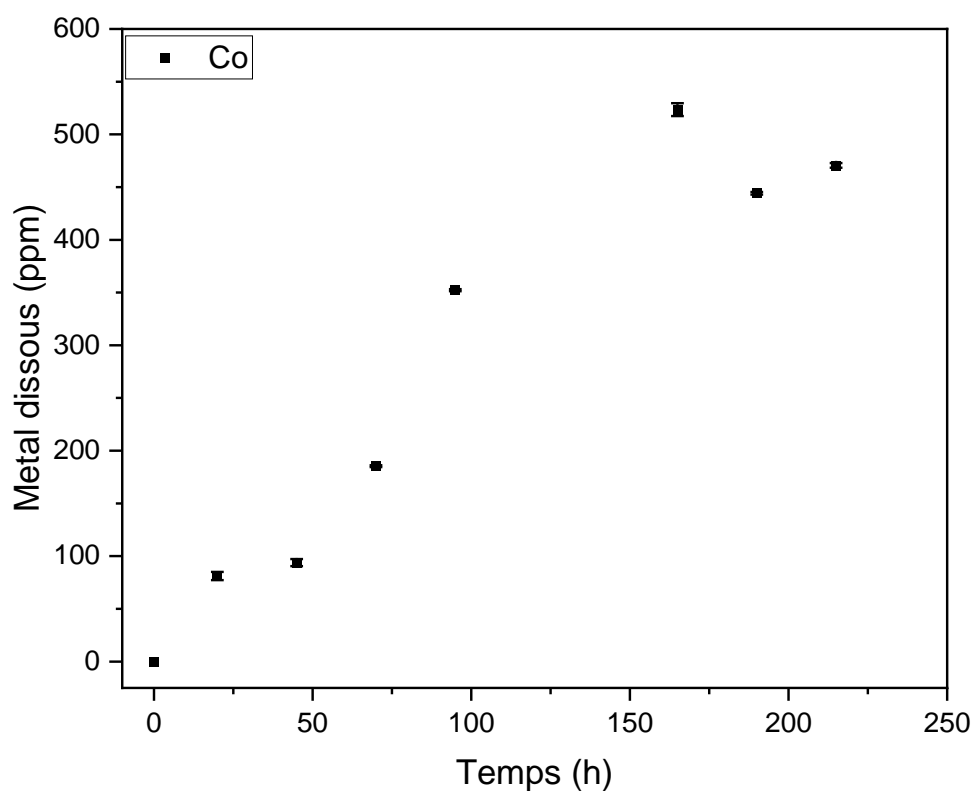
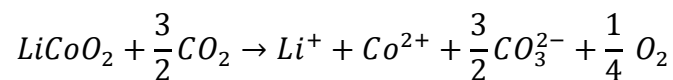


Figure 37 : Profil de dissolution du cobalt pour la cathode LCO au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) sous P(CO<sub>2</sub>)=1bar à 450°C

La figure 37 présente l'évolution de la concentration en cobalt dissous à 450°C sous P(CO<sub>2</sub>) = 1 bar dans les bains de carbonates fondus au cours du temps. Le premier prélèvement est effectué après 6h de stabilisation à 450°C et le dernier après 215h. On constate que la concentration en cobalt augmente de façon non monotone au cours du temps. Cependant, nous pouvons considérer que la concentration est croissante jusqu'à 160h avant de se stabiliser autour de 470 ppm. Sachant que la quantité initiale de LCO était de 300mg dans 70g de carbonates fondus,

soit environ 2566 ppm de Co, cette concentration correspond à environ 20% mas de la quantité initiale de cobalt.

Nous sommes bien conscients que la technique de mélange des poudres avant chauffage ainsi que la technique de prélèvement ne sont pas optimales. Il est fort probable que nous ayons prélevé des particules non dissoutes et en suspension dans le surnageant. Par conséquent, il n'est pas possible de proposer une cinétique de dissolution du LCO ni une valeur quantitative fiable. Quoiqu'il en soit, nous pouvons malgré tout affirmer que la dissolution de la cathode LCO apparaît lente et faible ( $\approx 2,2 \text{ ppm}\cdot\text{h}^{-1}$ ) après 215h laissant penser que la cathode LCO est peu soluble dans ce mélange de carbonates. Il est à noter que Ota *et al.*<sup>159</sup> avait aussi décrit un processus lent de dissolution de LCO. De plus, d'après les travaux de Mendoza<sup>188</sup>, la dissolution de LCO peut s'exprimer de la façon suivante dans un bain de carbonates fondus, en présence de  $\text{CO}_2$  :



S'il n'a pas donné de valeur quantitative, la formation de  $\text{Co}^{2+}$  doit pouvoir être analysée par électrochimie, ce que nous avons vérifié.

### 1.1.2. Etude du comportement électrochimique du cobalt dissous.

Afin d'étudier le comportement électrochimique du Co après dissolution partielle de la cathode LCO dans les carbonates fondus de type  $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ , nous avons réalisé une étude électrochimique, par voltampèremètre cyclique, à l'aide d'un montage classique à 3 électrodes.

L'électrode de travail est un fil d'argent, la contre électrode est un barreau de graphite et l'électrode de référence est  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$  dont nous simplifierons l'écriture en  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  dans le reste de ce manuscrit. Dans un premier temps, le domaine d'électroactivité du milieu eutectique est présenté (figure 38).

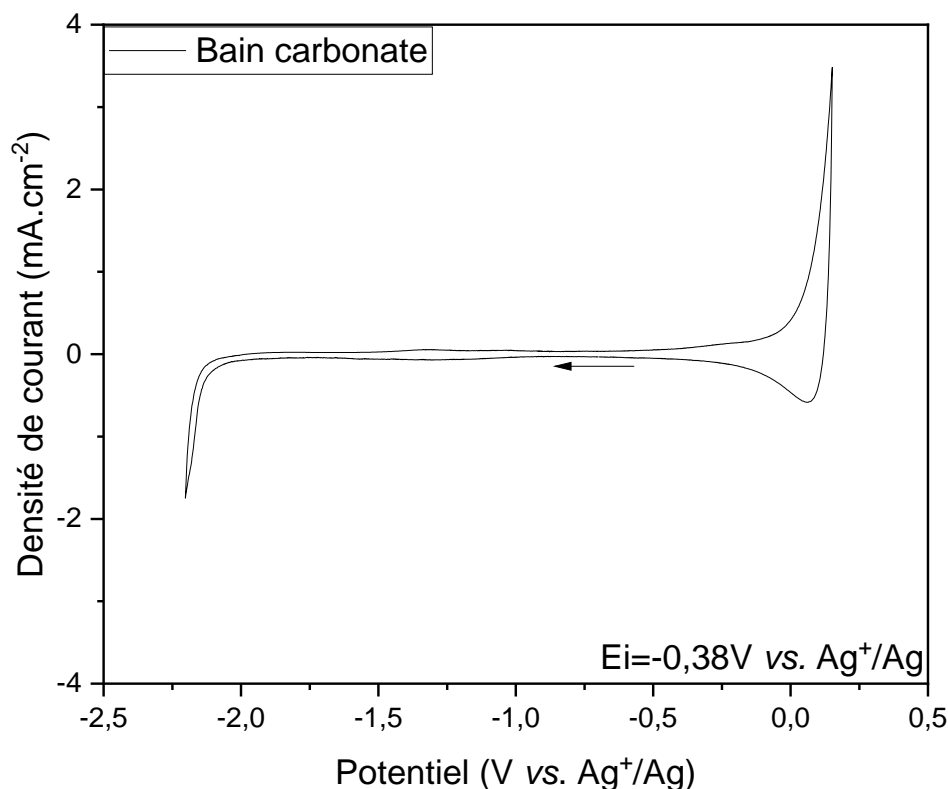
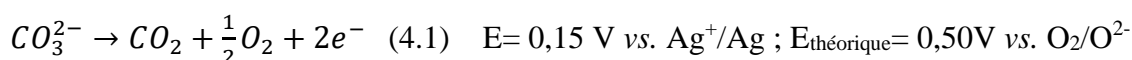


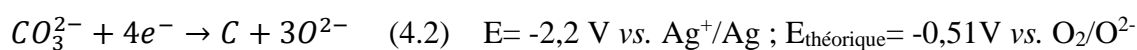
Figure 38 : Voltampérométrie d'un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK (CO<sub>3</sub>)) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s<sup>-1</sup>, à 450°C sous P(CO<sub>2</sub>)= 1 bar

Le voltampérométrie est obtenu après balayage depuis la tension de circuit ouvert (OCV, *Open Circuit Voltage*) vers les potentiels cathodiques. Plusieurs balayages sont réalisés jusqu'à une stabilisation des tracés voltampérométries. Dans les carbonates fondus, la fenêtre électrochimique est d'environ 2V ce qui est près de deux fois supérieur à la valeur calculée au chapitre 3 (1V). Les équations d'oxydoréduction limitant ce domaine sont les suivantes <sup>182</sup> :

Limite en oxydation :



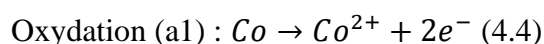
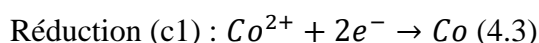
Limite en réduction :



Nous avons réalisé les analyses électrochimiques après dissolution de la cathode LCO, à différents temps de réaction. La figure 39 ci-dessous représente les voltampérogrammes des matériaux de cathode LCO dans les carbonates fondus en fonction du temps de réaction à une vitesse de balayage de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sous atmosphère  $\text{CO}_2$ . Dès 6h de stabilisation, on observe, dans le domaine d'électroactivité, un premier pic cathodique à environ  $-1,05\text{V}$  vs.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  avant d'observer, en retour un pic anodique. Ce premier voltampérogramme, est légèrement aplati et le courant est faible, probablement car la quantité d'espèce électroactive est faible, d'autant que pour les expériences d'électrochimie, la quantité en LCO initiale (80 mg pour 70g de carbonates fondus) est plus faible que pour les analyses ICP-AES (300 mg pour 70 g de carbonates fondus)

Cependant, avec le temps, les potentiels se décalent vers les potentiels positifs et la densité de courant augmente ( $-0,83\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 6h), elle est presque doublée après 96h d'expérience ( $-1,33\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Les voltampérogrammes, mieux définis, présentent alors un pic cathodique (c1) avec point anguleux vers  $-1\text{V}$  vs.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et un pic de redissolution anodique, symétrique (a1), caractéristique de la formation d'un composé insoluble à l'électrode après réduction.

D'après Veldhuis *et al.*<sup>189</sup>  $\text{Co}^{2+}$  est la seule espèce électro active possible à partir de  $\text{LiCoO}_2$ , et cela corrobore l'hypothèse de Mendoza<sup>188</sup>, qui travaillait en milieu  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  (52-48 mol %) à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  sous air/ $\text{CO}_2$  en proportion 70/30 à 1atm. Nous attribuons donc les pics observés à la réduction du  $\text{Co}^{2+}$  en cobalt métallique (c1, équation 4.3) puis à sa réoxydation (4.4), comme décrit par les équations suivantes :



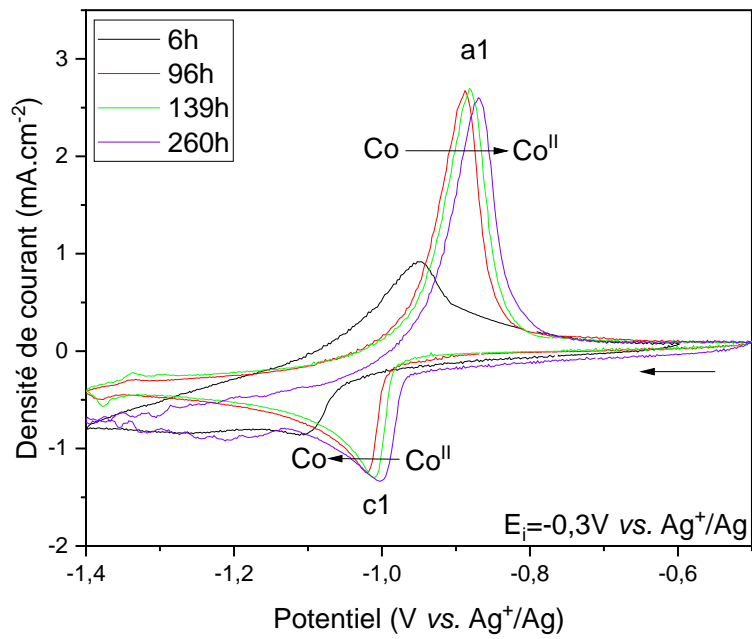


Figure 39 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique LiNaK ( $\text{CO}_3$ ) sur fil d'Ag avec une référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et une contre électrode de graphite à  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , à  $450^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{CO}_2) = 1$  bar, à différents temps d'analyses.

Nous avons également étudié l'influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes. La figure 40 présente les variations pour le voltampérogramme obtenu à 260h.

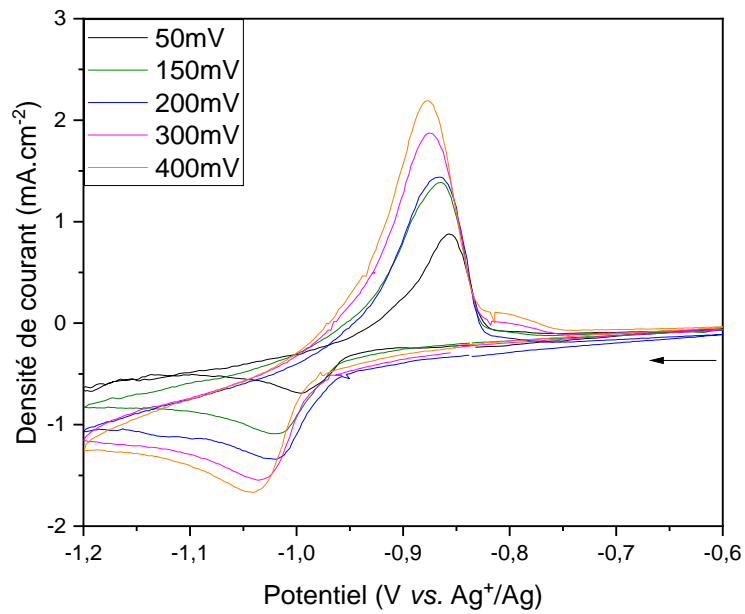


Figure 40 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique LiNaK ( $\text{CO}_3$ ) sur fil d'Ag avec une référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et une contre électrode de graphite, à  $450^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{CO}_2)=1$  bar à  $t=260\text{h}$ .

A partir de ces voltampérogrammes, nous avons tracé la variation des valeurs absolues des densités de courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 41)



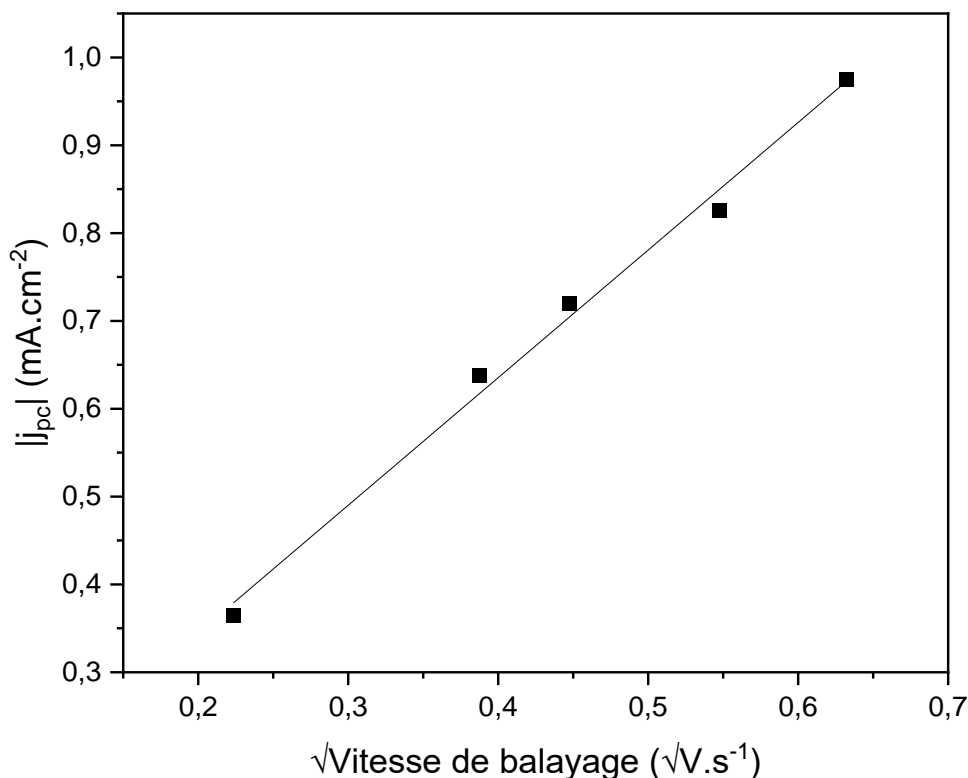


Figure 41 : Evolution des valeurs absolues des densités de courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans l'eutectique carbonates fondus à 450°C sous P(CO<sub>2</sub>)=1bar

La différence de potentiel entre les pics a1 et c1 augmente avec la vitesse de balayage, indiquant des phénomènes quasi-réversibles. L'intensité du pic, quant à elle, varie linéairement en fonction de la racine carrée de  $v$  ( $y=1,45.10^{-3} \sqrt{v} + 5,4.10^{-5}$  ;  $R^2 = 0,99$ ), laissant supposer que le système est limité par la diffusion. L'intensité du pic cathodique peut être corrélée à la vitesse de balayage suivant la relation de Berzins Delahay<sup>190</sup>, applicable dans le cas des systèmes rapides, solubles/insolubles.

$$j_p = 0,61 (nF)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{vD}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} C_0 \quad (4.5)$$

- $j_p$  : densité de courant en A.cm<sup>-2</sup>
- $n$  : nombre d'électrons échangés
- $F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)
- $D$  : coefficient de diffusion (2,0.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)<sup>191</sup>
- $C_0$  : concentration de soluté en mol.cm<sup>-3</sup>
- $v$  : vitesse de balayage en V.s<sup>-1</sup>

- R : constante des gaz parfait (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- T : température (723,15°K)

La linéarité entre  $j_p$  et  $v^{1/2}$  est vérifiée comme le montre la figure 41 et le traitement de données peut nous permettre de calculer la concentration en espèce dissoute  $Co^{2+}$ . Pour cela, nous ferons quelques hypothèses, en particulier, nous prendrons pour valeur de coefficient de diffusion,  $2,0.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$ , valeur moyenne calculée par Peelen<sup>191</sup> à partir de plusieurs travaux dans des bains de carbonates binaires. Si nous considérons que 2 électrons sont mis en jeu (seule réduction considérée : réduction du  $Co^{II}$  en  $Co^0$ ) nous obtenons une concentration de  $1,54 \text{ } \mu\text{mol.cm}^{-3}$  ce qui correspond aux valeurs répertoriées par Peelen. Si l'on veut comparer ces résultats aux expériences ICP-AES, il est nécessaire de faire un petit calcul car les concentrations initiales de LCO sont différentes. Ainsi, rapporté à la concentration de cobalt initiale introduite dans les bains, il apparait que trois fois plus d'espèces sont dissoutes selon l'analyse ICP-AES par rapport aux valeurs tirées des expériences électrochimiques. Cela peut s'expliquer par les problèmes de prélèvement d'espèces de cobalt en suspension et non dissoutes sous forme de  $Co^{2+}$  qui surestiment la solubilité mesurée par ICP-AES, ce qui n'est pas le cas en électrochimie où seule l'espèce dissoute  $Co^{2+}$  est détectée et analysée.

*Tableau 25 : Comparatif des valeurs de solubilité obtenues par ICP-AES et électrochimie*

<b>Dissolution du Co dans LCO</b>	<b>Concentrations (<math>\mu\text{mol.cm}^{-3}</math>)</b>	<b>Rapportées à la concentration initiale de cobalt dans le bain</b>
<b>ICP-AES</b>	17,0 / 92,4 (initiale)	18,4%
<b>CV</b>	1,54 / 24,6 (initiale)	6,2%

## 1.2. Cas des cathodes NMC et NCA

### 1.2.1. Solubilité des éléments de cathode par ICP-AES

Pour mêmes raisons que celles expliquées dans la partie 1.1.1 de ce chapitre, les poudres de NMC et de NCA ont été intimement mélangées avec les carbonates avant fusion dans le réacteur expérimental. D'après la figure 42, on constate que dans les deux cas, qu'une couleur homogène est observée en surface et dans la masse du galet sel fondu/poudre de cathode refroidi (figure 42A, 42a, 42B et 42b). En revanche, la vue du dessous (figure 42C et 42c) fait apparaître une coloration non homogène avec des gradients de couleur allant du violacé au noir. Les analyses quantitatives d'espèces présentes dans le surnageant sont donc effectuées, comme précédemment, par ICP-AES.

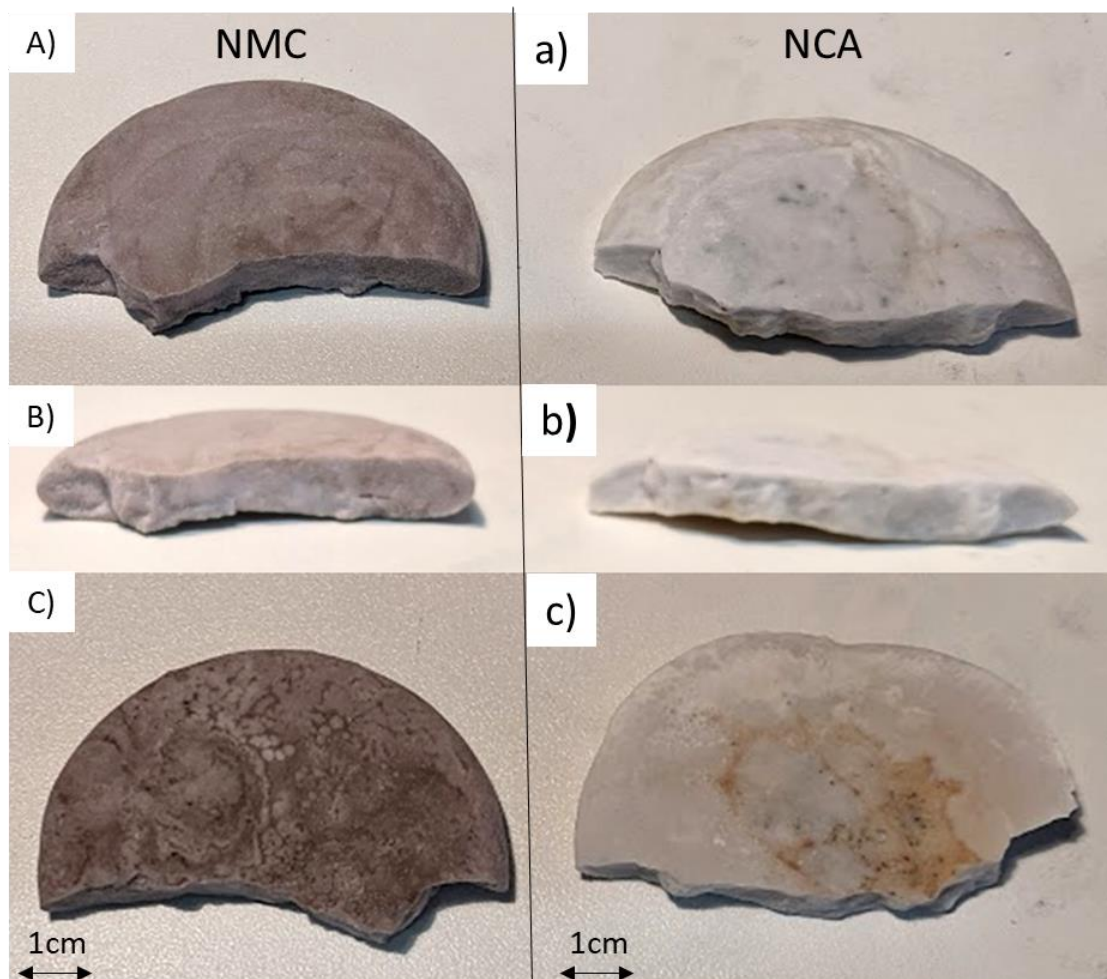


Figure 42 : Galets de sel eutectique carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) et poudre de NMC (gauche) et galet de sel eutectique carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) et poudre de NCA (droite) après plus de 200h à  $450^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$ , de haut en bas sont représentées une A,a) vue du dessus, B,b) en coupe et C,c) vue du dessous.

Pour les matériaux de cathode NMC et NCA quatre métaux de transition entrent dans la composition des cathodes : le cobalt, le nickel, le manganèse et l'aluminium. Tous les métaux ont été recherchés pour les expériences de solubilité et les courbes de dissolution en fonction du temps sont présentées à la figure 43 pour NMC et 44 pour NCA.

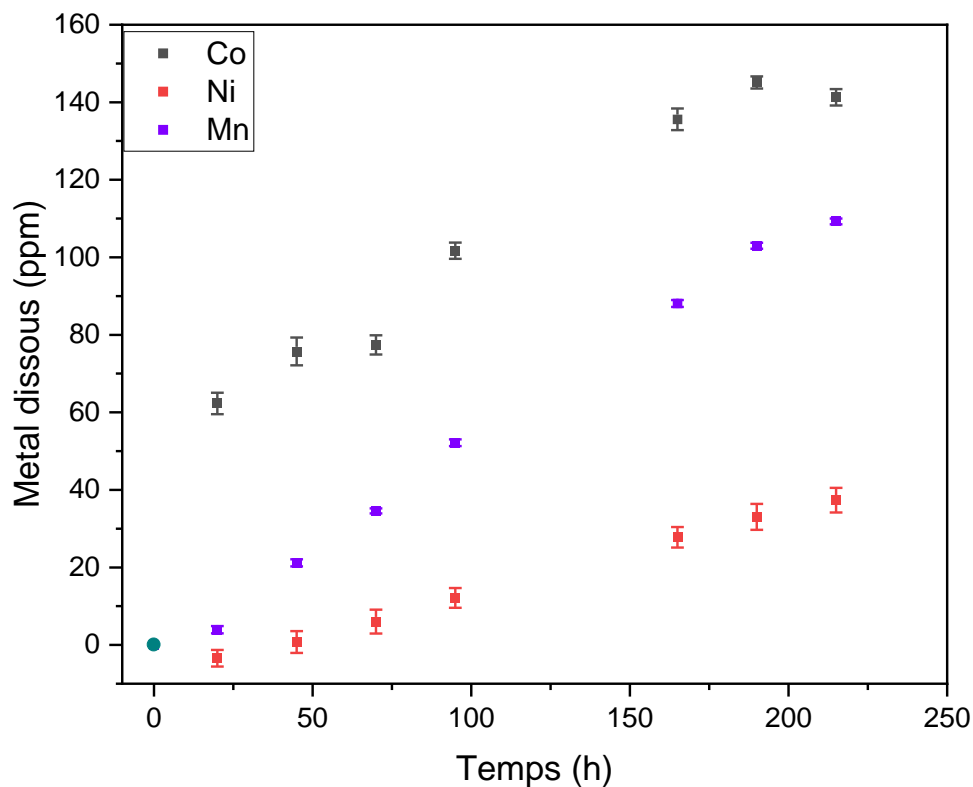


Figure 43 : Profil de dissolution du cobalt (■), nickel (■) et manganèse (■) de cathode NMC au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) sous P(CO<sub>2</sub>)=1bar à 450°C.

Dans le cas de la cathode NMC, les 3 métaux de transitions sont détectés et quantifiés. On constate que la concentration du cobalt augmente de façon non monotone mais plus continue que pour LCO alors que les concentrations en nickel et en manganèse, augmentent plutôt linéairement en fonction du temps. Malgré tout, aucune droite d'extrapolation ne passe par zéro et la linéarité ne semble s'appliquer qu'après au moins 25h d'expérience. Dans le cas du cobalt, une dissolution plus rapide s'effectue sur les premières heures avant de subir un ralentissement tandis que pour le manganèse et le nickel la cinétique semble plus lente initialement avant d'augmenter. Le cobalt présente la dissolution la plus grande, suivi du manganèse et du nickel,

respectivement avec 141 ppm ( $\approx 16\%$  de masse initiale), 109 ppm ( $\approx 13\%$  mas) et 37 ppm ( $\approx 4\%$  mas), après 220h.

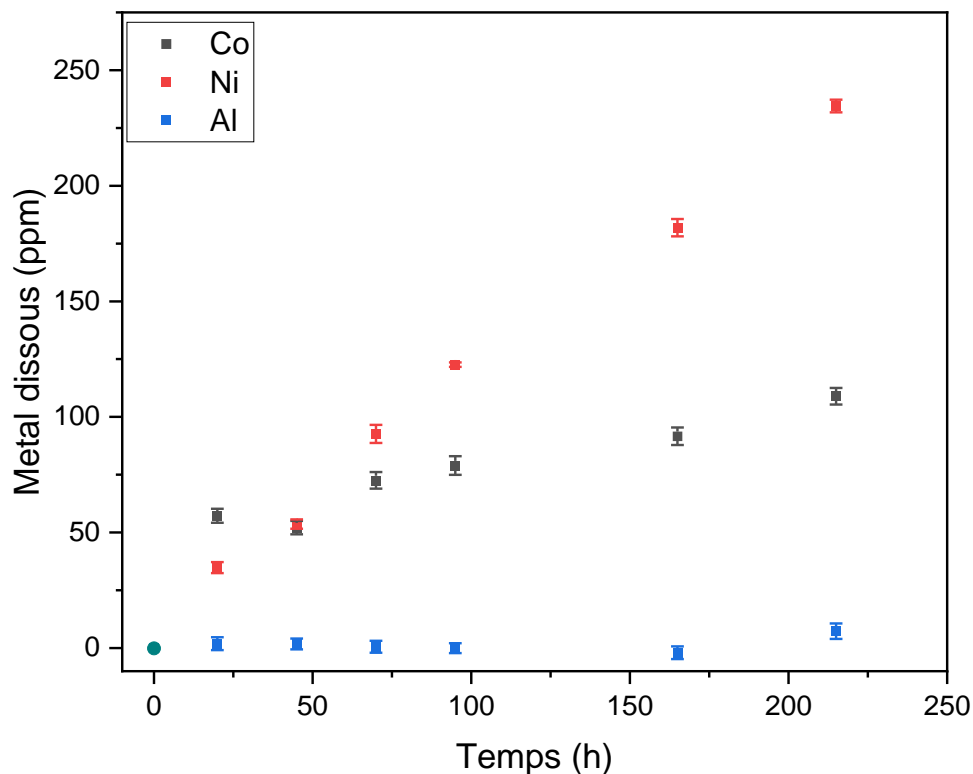


Figure 44 : Profil de dissolution du cobalt (■), nickel (■) et aluminium (■) de cathode NCA au cours du temps dans un bain d'eutectique de carbonates fondus (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) sous P(CO<sub>2</sub>)=1bar à 450°C.

Pour la poudre de cathode NCA, on observe que le cobalt présente une dissolution initiale plus rapide ( $2,85 \text{ ppm}\cdot\text{h}^{-1}$ ), puis une dissolution plus continue et plus monotone, quasi linéaire dès 25h. La dissolution du nickel apparaît linéaire dès 25h alors que celle de l'aluminium reste quasiment stable et faible (proche de la limite de détection). Les dissolutions maximales par ordre décroissant sont de 235 ppm ( $\approx 11\%$  mas) pour le nickel, 109 ppm ( $\approx 35\%$  mas) pour le cobalt et 7 ppm ( $\approx 15\%$  mas) pour l'aluminium, après 220h.

En comparant les deux systèmes, rapporté au pourcentage de masse initiale, on observe que plus la teneur en cobalt est élevée (33.3% dans NMC et 15% dans NCA) plus la dissolution du nickel est faible (4% dans NMC et 11% dans NCA). Ces observations ont aussi été faites par

Mendoza dans ses travaux de thèse<sup>188</sup>, le cobalt étant alors ajouté à la cathode en nickel des piles à combustible à carbonates fondus pour limiter la dissolution du nickel et augmenter ainsi la durée de vie du système en évitant la formation de dendrites de nickel.

De la même façon que pour LCO, des études électrochimiques ont été réalisées pour mieux analyser le comportement de ces deux métaux (Ni et Co) dans les sels fondus et éventuellement étudier la possibilité de récupérer, à terme, les éléments dissous dans le bain de carbonates.

### *1.2.2. Etude du comportement électrochimique du cobalt et du nickel dissous à partir des matériaux de cathode NMC/NCA, en milieu carbonates fondus*

Les mesures électrochimiques ont été réalisées comme précédemment, à l'aide d'un montage à 3 électrodes. Cependant, nous n'avons pas pu observer de réponses électrochimiques pour le manganèse ni pour l'aluminium dans le domaine d'électroactivité, pour ces deux métaux peu solubles par ailleurs. Ainsi, seuls les comportements électrochimiques du cobalt et du nickel ont été étudiés par voltampérométrie cyclique.

Le voltampérogramme correspondant au comportement de la cathode NMC après 215h d'expérience est représenté en figure 45 (courbe noire). On observe deux pics en réduction (c1 à environ -0,75V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag puis c2 à environ -0,90V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag). Leurs densités de courant sont du même ordre de grandeur. Cependant le premier pic présente un point anguleux. Au balayage retour, on observe deux pics en oxydation : a2, de faible densité de courant, à environ -0,85V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag, puis a1, de plus forte intensité et de forme plus patatoïde, à environ -0,68V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag. Afin d'identifier les pics, nous avons ajouté des sels de carbonates de cobalt puis de carbonates de nickel dans le bain. Après l'ajout du carbonate de cobalt nous avons observé (figure 45, courbe bleue) que le pic c2 voit sa densité de courant augmenter, correspondant donc à la réponse électrochimique du cobalt. Les pics d'oxydation voient aussi leur densité de courant augmentée après ajout. De plus, le pic a2 est encore plus déformé, laissant penser que plusieurs oxydations sont à considérées dans les deux cas. Si d'un point de vue thermodynamique nous avons trouvé peu de données sur des espèces de Co<sup>III</sup>, stables à 450°C, il est possible que le pic a2 corresponde à la réoxydation du Ni et une oxydation de Co<sup>II</sup> en Co<sup>III</sup>. A ce stade nous n'avons pas de preuve de cette hypothèse. Après l'ajout du carbonate de nickel (figure 45, courbe orange), c'est la densité de courant du pic c1 qui augmente, nous permettant d'identifier la réponse électrochimique du nickel. Seule la densité de pic d'oxydation a1 augmente dans ce cas.

Nous avons également ajouté un sel de sulfate de manganèse. Cet ajout n'a eu aucun effet sur le voltampérogramme, confirmant que le manganèse n'a pas de réponse électrochimique dans la gamme de potentiel balayée.

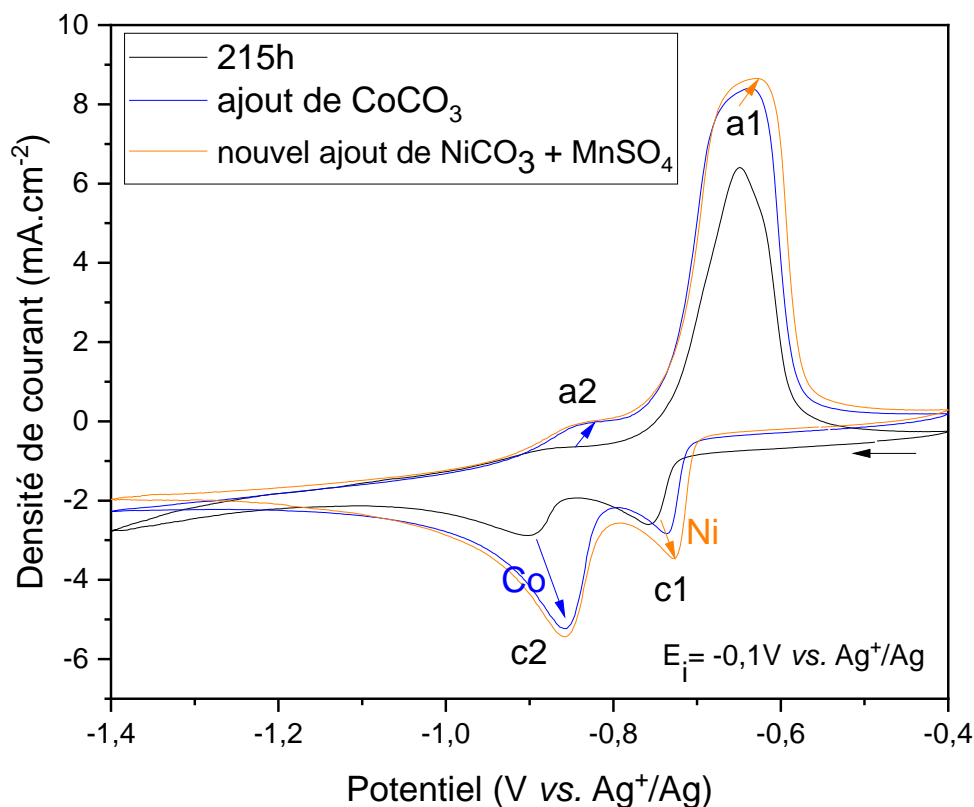
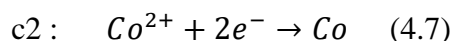
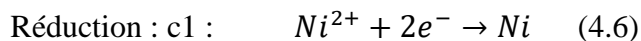


Figure 45 : Voltampérogrammes cycliques de poudre NMC dans l'eutectique  $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$  sur fil d'Ag avec une référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et une contre électrode de graphite à  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$  à  $450^\circ\text{C}$ , avant et après ajouts successifs de sels de carbonates de cobalt, de carbonates nickel et de sulfate de manganèse.

D'après les ajouts, nous considérons donc que le pic c1 correspond à la réduction du  $\text{Ni}^{2+}$  selon la réaction (équation 4.6) alors que le pic c2 correspond à celle du  $\text{Co}^{2+}$  (équation 4.7)



Nous avons également tracé les voltampérogrammes après différents temps d'expérience, d'environ 1 journée à 10 jours. La figure 46 présente les voltampérogrammes en fonction du temps pour la cathode NMC (A) et NCA (B).

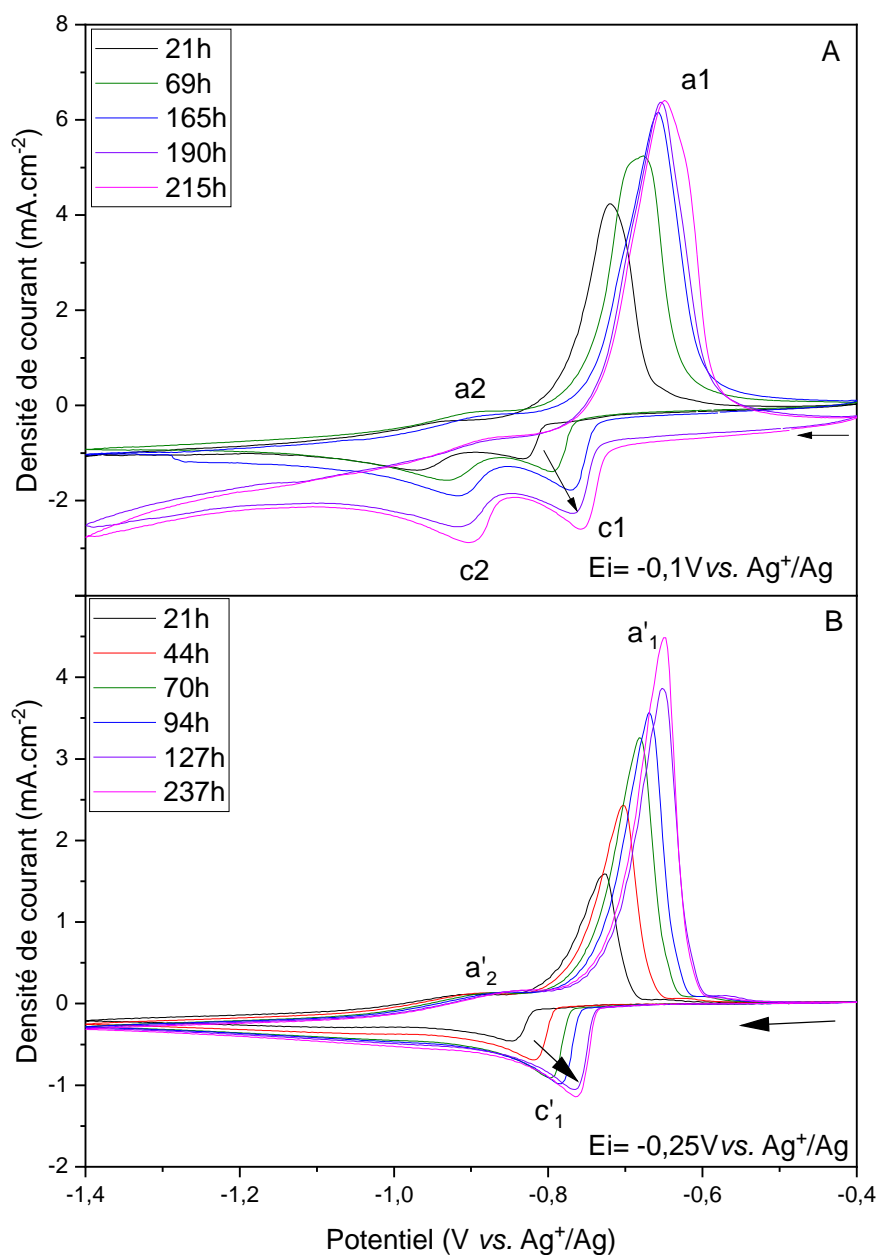


Figure 46 : Voltampérogrammes cycliques de poudre A) NMC et B) NCA dissoutes partiellement dans l'eutectique LiNaK (CO<sub>3</sub>) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s<sup>-1</sup>, à 450°C sous P(CO<sub>2</sub>)= 1 bar, à différents temps d'analyses

Dans le cas de la poudre de cathode NMC (figure 46A) on observe un premier pic de réduction après 21h, à -0,82 V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag qui se décale vers les potentiels positifs en fonction du temps, jusqu'à atteindre -0,76 V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag après 215h. Ce pic c1, attribué au nickel présente une augmentation de densité de courant quand le temps augmente, ainsi qu'un point anguleux,



laissant penser que du nickel métal est formé à l'électrode. Celui-ci est sans doute réoxydé au pic a1. Un second pic de réduction (c2), attribué à la réduction du cobalt est observé à -0,97V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag à t=25h avant de se décaler autour de -0,90V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag à t=215h De la même façon l'intensité de la densité de courant augmente avec le temps, laissant penser à une augmentation de solubilité de la cathode NMC.

Dans le cas de la poudre de NCA, un seul pic est observé en réduction (c'1), présentant un point anguleux et se décalant vers les potentiels positifs avec le temps, jusqu'à atteindre -0,76 V vs. Ag<sup>+</sup>/Ag. De même l'intensité de la densité de courant de pic augmente avec le temps d'expérience. Or, d'après la loi de Berzins-Delahaye (4.5) (vérifiée en figure 48),  $j_p$  est proportionnel à  $C_0$  à une vitesse de balayage constante, il y a donc une augmentation de solubilité de la cathode NCA. Cet unique pic a été attribué à la réduction du nickel (II), après ajout de carbonate de nickel. Pour cette cathode contenant peu de cobalt, le système du cobalt n'est pas observé en réduction. Cependant, deux pics de réoxydation sont visibles (a'1 et a'2). Le pic a'1 de très faible intensité est large alors que le pic a'2, de forte intensité est fin et symétrique, laissant penser que le nickel est réoxydé. L'attribution du pic a'1 n'est pas faite mais il se peut que ce soit celle du cobalt, même si sa réduction est masquée.

Afin de corréliser les mesures électrochimiques aux mesures ICP, nous avons analysé plus en détails les voltampérogrammes, après variation de la vitesse de balayage. La figure 47 présente les variations, pour les deux cathodes NMC et NCA, après 240h d'expérience.

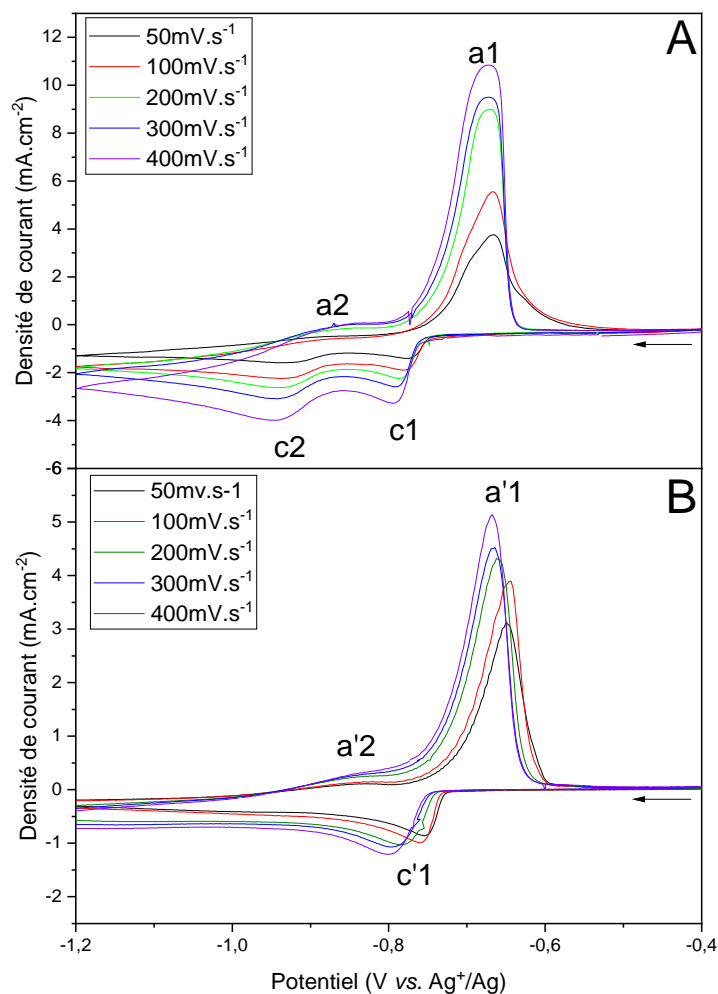


Figure 47 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre A) NMC et B) NCA dissoutes partiellement dans l'eutectique (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite, à 450°C sous P(CO<sub>2</sub>)= 1 bar à t=240h

Dans le cas de NMC (figure 47A), il s'avère que les deux pics de réduction sont proches l'un de l'autre et l'exploitation des courants et potentiels de pics est très délicate. Nous avons donc choisi de faire l'analyse uniquement sur le pic de réduction c'1 observé dans NCA (figure 47B).

Comme dans le cas de la poudre LCO, la différence de potentiel entre les pics a'1 et c'1 augmente légèrement avec la vitesse de balayage indiquant des phénomènes quasi-réversibles. L'intensité du pic, quant à elle, varie linéairement en fonction de la racine carré de cette dernière ( $y=6,84.10^{-4} \sqrt{v} + 6,63.10^{-4}$ ,  $R^2= 0,99$ ), laissant supposer que le système est limité par la diffusion. Le potentiel du pic dépendant de la racine carrée de la vitesse de balayage, permet d'appliquer la loi de Berzins-Delahaye (équation 4.5), pour un système soluble/insoluble, quasi

réversible. Dans ce cas, il est considéré l'échange de 2 électrons pour la réduction des  $\text{Ni}^{2+}$  en Ni et le coefficient de diffusion est pris égal à  $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  <sup>191</sup>.

Il s'en suit une estimation de la concentration en espèces dissoutes de nickel (II) de  $0,22 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Si l'on compare cette valeur, à celle obtenue par ICP-AES, en rapportant à la même quantité initiale, il s'avère qu'un écart très important est observé (voir tableau 26). La méthode de prélèvement utilisée est donc à revoir ainsi que la procédure de solubilisation des cathodes. Il est donc important de prévoir et d'étudier la solubilisation des cathodes réelles, contenant les liants usuels. Cependant, même si les valeurs obtenues par ICP-AES sont surestimées, il semble que celles-ci restent faibles dans les carbonates fondus, même après 10 jours d'expérience.

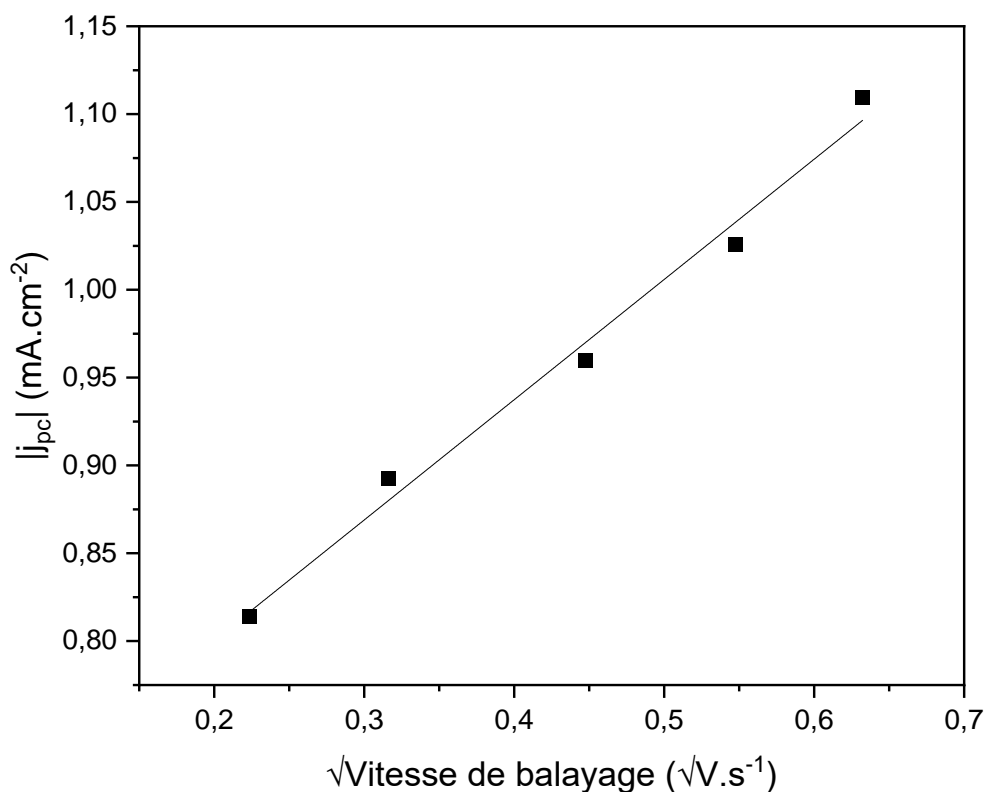


Figure 48 : Variation des valeurs absolues de la densité de courant et du potentiel du pic c'1 du nickel en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, provenant d'un matériau de cathode NCA

Tableau 26 : Comparatif des valeurs de solubilité obtenues par ICP-AES et électrochimie

Dissolution Ni dans NCA	Mesurée ( $\mu\text{mol.cm}^{-3}$ )	Normalisée à la concentration initiale
ICP-AES	8,49	10,7%
CV	0,22	1,1%

Des écarts significatifs entre les résultats normalisés de l'ICP-AES et des expériences électrochimiques sont constatés pour le nickel.

### 1.3. Comparaison des comportements des matériaux dans les carbonates fondus

L'objectif ici est de résumer les résultats obtenus sur les différents matériaux de cathode, sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$  à  $450^\circ\text{C}$ . Tout d'abord, visuellement, on observe clairement des différences de couleur des galets refroidis, sel fondu/poudre de cathode. La couleur violacée semble être directement liée à la présence de cobalt. En effet le galet issu de l'expérience LCO est plus violet que les deux autres. Le galet provenant de l'expérience NCA est quant à lui presque blanc, tacheté de points bleus sur la surface. La dissolution du nickel n'aurait donc pas ou peu d'influence sur la couleur du bain, comme le montre la figure 49 où des photographies de trois galets sont présentées.

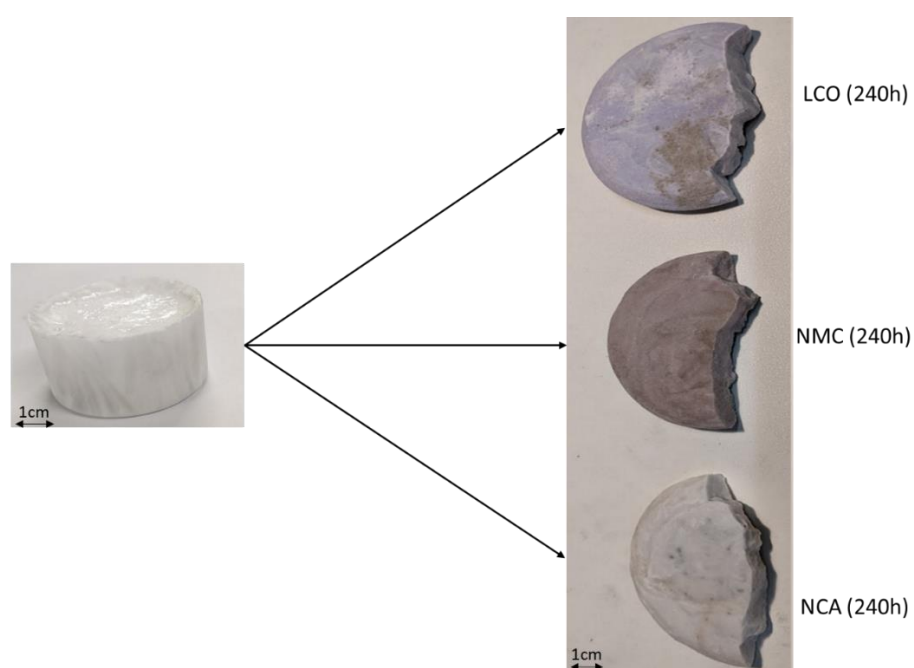


Figure 49 : Photographies d'un galet d'eutectique carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) seul, puis après 240h de réaction avec des poudres de cathode sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$  à  $450^\circ\text{C}$

En ce qui concerne les résultats obtenus par analyse ICP-AES, nous avons choisi, afin de comparer les valeurs, de présenter les résultats en pourcentage de métaux détectés par rapport à la concentration initiale introduite, pour chaque métal Co ou Ni, dans chacune des trois cathodes (tableau 27).

Tableau 27 : Comparaison des valeurs de solubilités obtenues par ICP-AES du cobalt et du nickel dans les trois matériaux de cathodes

	[Co]	[Ni]
LCO	18,3%mas	-
NMC	16,3%mas	4,3%mas
NCA	34,8%mas	10,8%mas

Quel que soit le temps, on constate que le pourcentage de cobalt dissous par rapport à la quantité initiale est plus élevé dans le cas du NCA, or c'est la cathode qui contient le moins de cobalt. Si l'on compare NMC et LCO, on constate que les proportions sont similaires. Dans tous les cas, le cobalt est proportionnellement plus dissous (entre 16 et 35%mas) que le nickel (entre 4 et 10%mas) après 10 jours. Ces résultats semblent confirmer que la présence de cobalt dans l'électrode réduit la solubilité du nickel dans les carbonates fondus.

Dans tous les cas, les cathodes sont relativement peu solubles dans le mélange eutectique LiNaK(CO<sub>3</sub>), à 450°C, sous P(CO<sub>2</sub>) = 1bar, d'autant plus que les valeurs sont très probablement faussées par le prélèvement d'espèces non dissoutes dans le surnageant.

## 2. Caractérisation des matériaux de cathode dans les hydroxydes fondus

Les études précédentes ont montré que les matériaux de cathode étaient peu solubles dans les carbonates fondus. Ainsi, nous nous sommes intéressés à des bains d'hydroxydes fondus, NaOH-KOH, avec la composition eutectique (51%mol-49%mol). Ce sel a une température de fusion beaucoup plus basse que celle du mélange carbonates (170°C contre 397°C), et est connu pour solubiliser les oxydes métalliques<sup>177,192-194</sup>. Néanmoins, ce sel étant plus corrosif que les carbonates, certaines expériences ont été délicates à réaliser et seules une partie est présentée ici.

## 2.1. Etude du comportement du cobalt de la cathode LCO dans les hydroxydes fondus

Comme dans les carbonates fondus, les matériaux de cathode ont été introduits sous forme de poudre intimement mélangée aux sels hydroxydes avant leur fusion dans le réacteur. Tout d'abord, notons que la couleur des galets en milieu hydroxydes est bien plus intense que celle observée dans le milieu carbonates. L'observation visuelle des galets refroidis révèle l'existence de phases plus foncées, non homogènes (figure 50).



*Figure 50 : Photo du galet refroidi d'eutectique (NaK(OH)) et de la poudre LCO après 5 jours à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié, vue du dessous*

Aussi, les prélèvements avant analyse ICP-AES ont été effectués dans le surnageant, en fonction du temps. Le profil de dissolution du cobalt, réalisé avec le même étalonnage que pour les carbonates, est présenté sur la figure 51 ci-dessous. A cause de l'instabilité des hydroxydes dans le temps, les expériences ont été menées pendant 5 jours seulement.

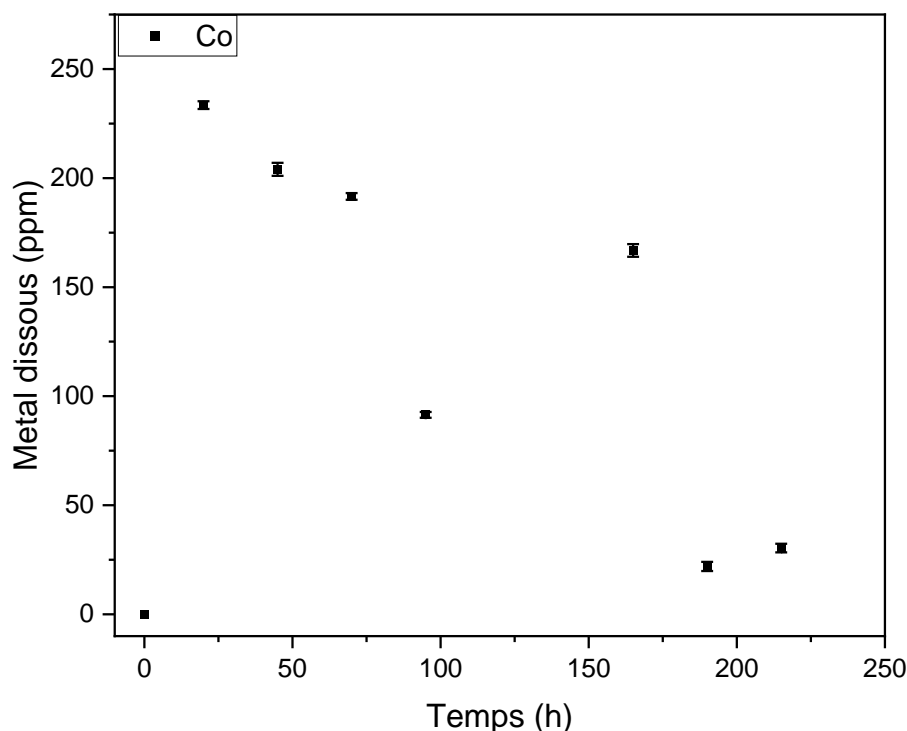


Figure 51 : Profil de dissolution du cobalt de cathode LCO au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous  $P(Ar)=1\text{bar}$  humidifié, à  $300^{\circ}\text{C}$

La première analyse effectuée après 20h d'expérience, a permis de détecter 233 ppm de cobalt. A partir de ce moment, on observe que la concentration en cobalt dans le bain diminue au cours du temps, de façon non continue et non monotone jusqu'à moins de 30ppm à 94h, ce qui représente 1,2% de la masse initiale introduite. Au même moment nous avons 3,2% de la masse initiale dissoute dans le cas des carbonates. L'allure décroissante des courbes de dissolution peut s'expliquer par la possibilité que des espèces non solubles, plus denses que le sel et tombant dans le fond du creuset, se forment.

En particulier, la fabrication de cathode passe par une étape de coprécipitation, formant du  $\text{Co(OH)}_2$ , entre  $\text{Co(NO}_3)_2$ , NaOH et  $\text{NH}_3$ <sup>195</sup> (cas de LCO),  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et une solution de NaOH<sup>196</sup> (cas de NMC) ou encore en mélangeant  $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}$  avec  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al(OH)}_3$ <sup>197</sup> (cas de NCA). Ainsi, il est peut-être possible que la réaction inverse se produise, conduisant à la formation d'hydroxydes métalliques dont les masses volumiques sont plus élevées que celle du sel ( $\rho(\text{NaK(OH)})=1,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (à  $300^{\circ}\text{C}$ ) ;  $\rho(\text{Co(OH)}_2)=3,6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ;  $\rho(\text{Ni(OH)}_2)=4,1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Pour vérifier cette hypothèse une bande de

cathode LCO commerciale a été découpée et une de ses extrémités a été plongée dans le bain d'hydroxydes.



Figure 52 : Bande de cathode LCO avant et après 24h de réaction avec un bain eutectique hydroxydes ( $\text{NaK}(\text{OH})$ ) à  $300^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{Ar})=1\text{bar}$  humidifié

Après 24h l'extrémité plongée était totalement dissoute et la partie émergée était elle aussi endommagée. De plus cette cathode, souple et malléable avant immersion s'est avérée cassante après contact avec les hydroxydes. Des analyses *ex situ* de type diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) ou spectrométrie photoélectronique X (XPS) devraient être menées afin de déterminer les phases présentes.

En plus de ces analyses, des expériences électrochimiques dans le bain d'hydroxydes ont été réalisées afin d'étudier le comportement électrochimique des différents métaux. Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée pour tracer les voltampérogrammes (électrode de travail en argent, contre électrode en graphite et électrode de référence  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  (dont nous simplifierons l'écriture en  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ). Tout d'abord, nous avons déterminé le domaine d'électroactivité du mélange eutectique, à  $300^\circ\text{C}$ , sous  $P(\text{Ar})=1\text{ bar}$  humidifié. Celui-ci est présenté à la figure 53.



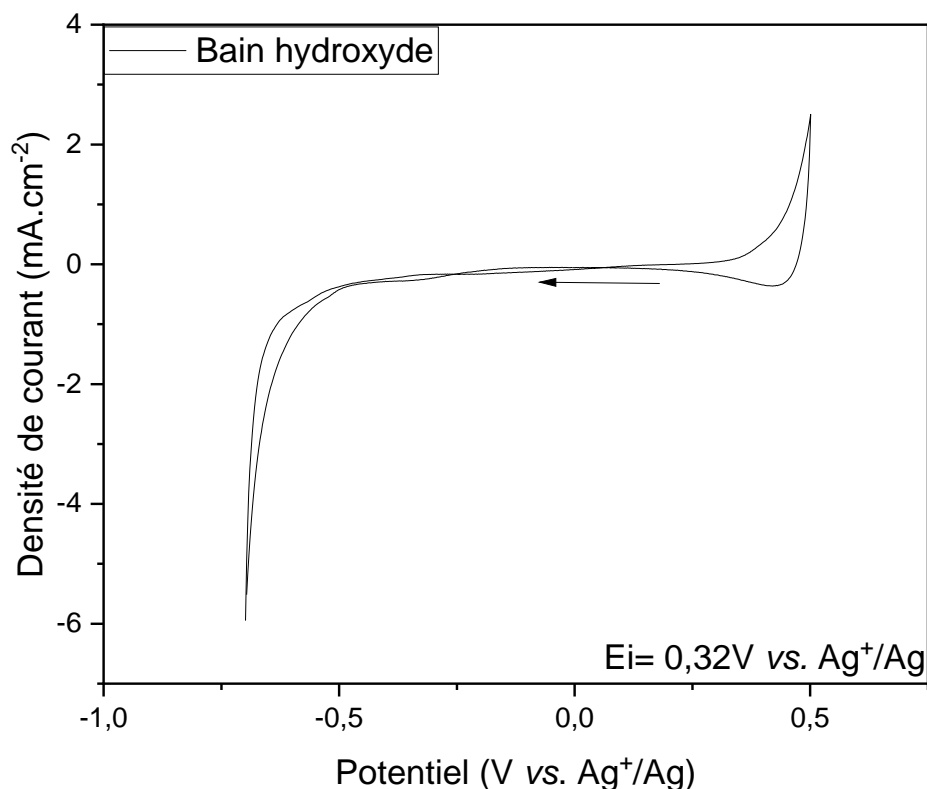
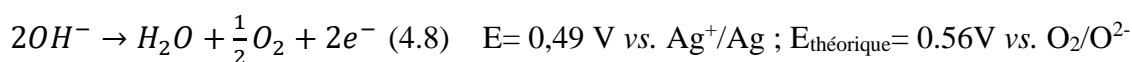


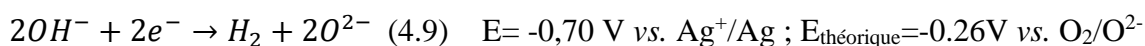
Figure 53 : Voltampérogrammes d'un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s<sup>-1</sup>, à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié

La fenêtre électrochimique est ici d'environ 1,2V, ce qui est plus étroit que celle des carbonates mais légèrement plus élevée que celle déterminée au chapitre 3 (≈0,8V), traduisant l'existence de surtensions anodiques et cathodiques. Les limites en oxydation et en réduction sont rappelées dans les équations suivantes :

Oxydation :



Réduction :



Après dissolution de 80 mg du matériau de cathode LCO dans 70 g de mélange d'hydroxydes, les voltampérogrammes ont été tracés (figure 55) et la figure 54 présente celui obtenu après 52h.

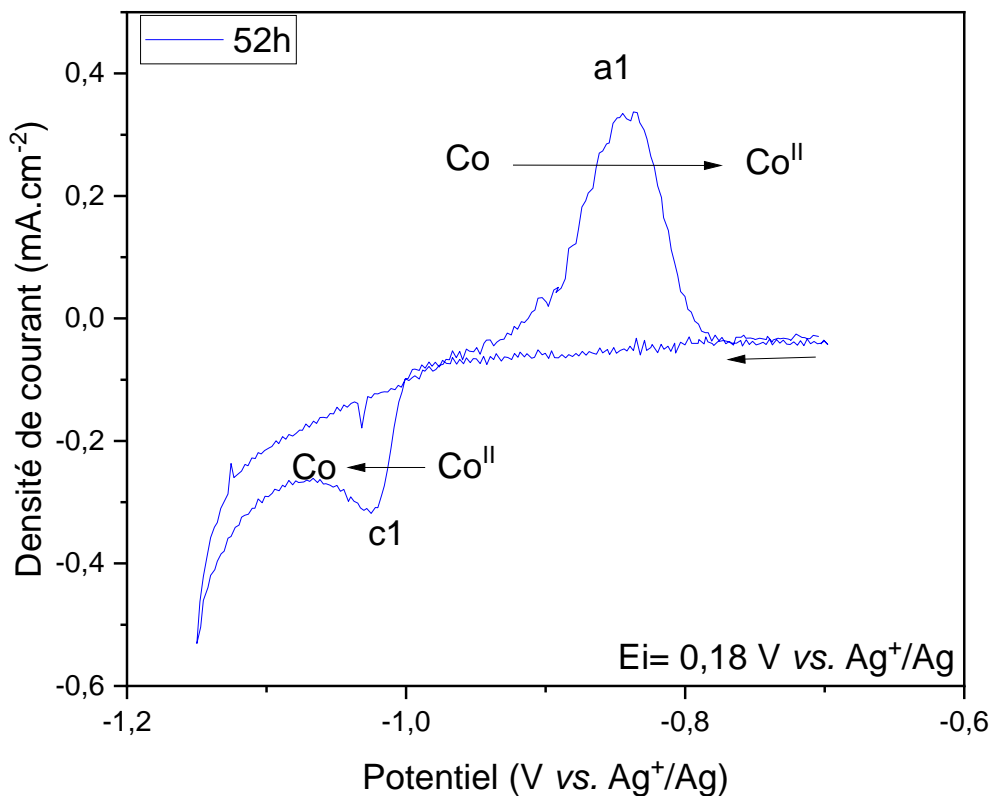


Figure 54 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et une contre électrode de graphite à  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sous  $P(\text{Ar})=1\text{bar}$  humidifié à  $300^\circ\text{C}$ , après 52h de réaction

On remarque tout de suite que la réponse électrochimique est en dehors du domaine d'électroactivité, uniquement pour ce temps. Il est possible que ce décalage soit dû à un problème avec l'électrode de référence, par exemple, celle-ci n'était peut-être pas totalement équilibrée. Le voltampérogramme présente un pic en réduction (c1) avec un point anguleux puis un pic de réoxydation anodique (a1) symétrique. On peut aussi noter la présence d'un phénomène de cross over, confirmant le fait qu'un système soluble/insoluble est mis en jeu.

Hormis ce premier voltampérogramme, les suivants présentent la même allure mais sont décalés dans le domaine d'électroactivité. Une légère diminution des densités de courant du pic cathodique est observée avec le temps, semblant corroborer les observations de diminution de solubilité par ICP-AES ( $-0,31\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (22h)  $\rightarrow$   $-0,29\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (46h)).

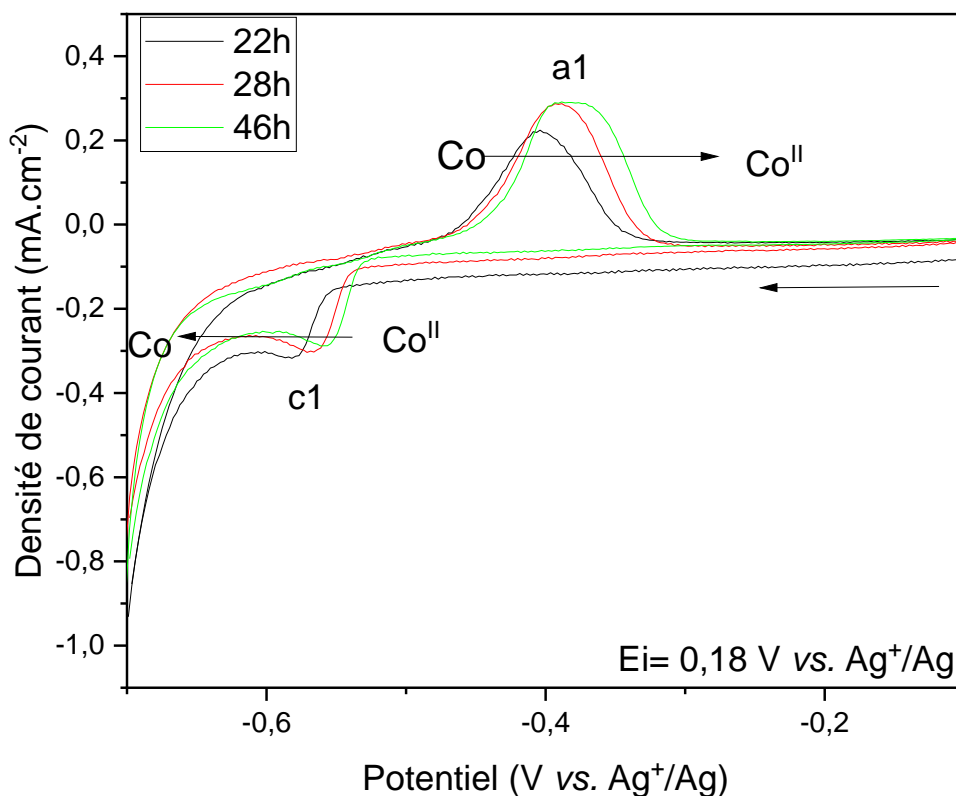


Figure 55 : Voltampérogrammes cycliques de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence  $Ag^+/Ag$  et une contre électrode de graphite à  $100mV.s^{-1}$  sous  $P(Ar)=1bar$  humidifié à  $300^{\circ}C$ , à différents temps d'analyses

La réduction du cobalt (c1) est observée à  $-0,6V$  vs.  $Ag^+/Ag$ , et son potentiel se décale vers les potentiels moins négatifs au cours du temps. La réduction du  $Co^{II}$  s'effectue au voisinage du mur cathodique lié à la réduction des hydroxydes.

L'évolution des pics de densité de courant et de leurs potentiels en fonction de la vitesse de balayage obtenu à 52h est présentée en figure 56.

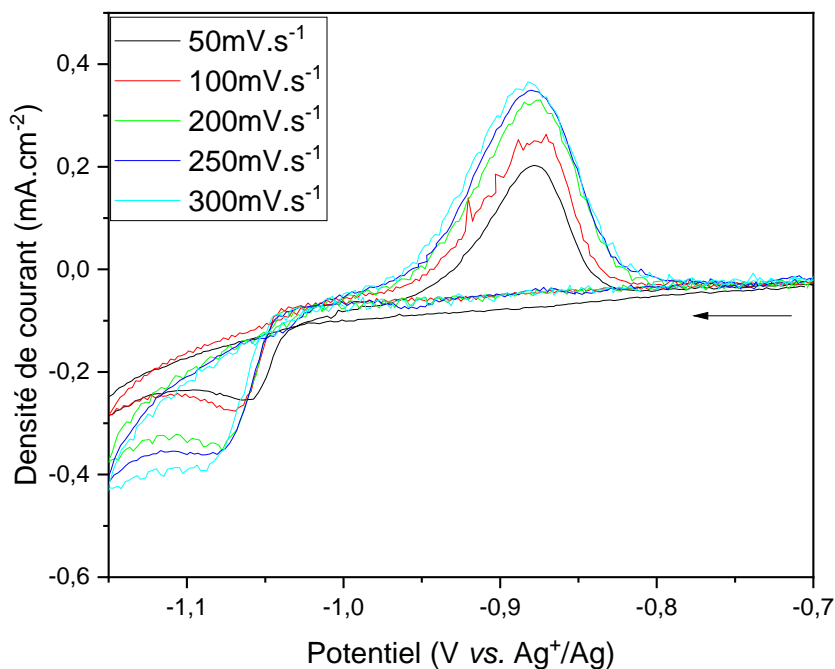


Figure 56 : Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de poudre LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur électrode d'Ag avec une référence  $Ag^+/Ag$  et une contre électrode de graphite sous  $P(Ar)=1bar$  humidifié à  $300^{\circ}C$  à  $t=52h$ .

Il n'y a pas apparemment de modification du pic d'oxydation en termes de potentiel en fonction de la vitesse de balayage. L'exploitation des courants de pic cathodique n'a pas abouti, le pic étant trop proche du mur de réduction de l'eau.

## 2.2. Etude du comportement du nickel du matériau de cathode NMC en milieu hydroxydes fondus.

Des premiers essais ont été réalisés sur le matériau de cathode NMC en milieu hydroxydes fondus. Comme précédemment la dissolution des métaux est suivie en fonction du temps par ICP-AES puis des études électrochimiques sont réalisées.

La figure 57 ci-dessous représente le profil de dissolution du nickel dans la cathode NMC. Le cobalt et le manganèse n'ont pas été détectés.

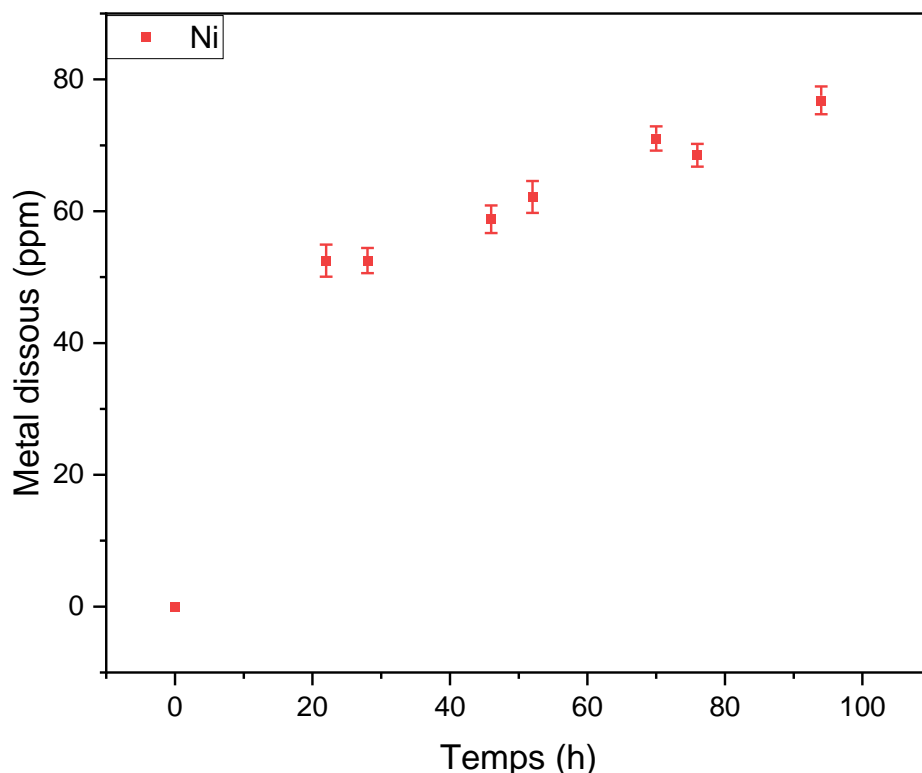


Figure 57 : Profil de dissolution du nickel de cathode NMC au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous  $P(Ar)=1\text{bar}$  humidifié à  $300^{\circ}\text{C}$

La dissolution du nickel s'élève à 77 ppm soit environ 8,9% de la masse initiale. Elle est donc plus de deux fois plus élevée que dans le cas des carbonates. Elle est rapide aux temps courts mais n'augmente que très peu entre 20h et 95h. Le cobalt quant à lui est probablement complètement sous forme de complexe insoluble tout comme le manganèse, n'étant pas détecté par ICP.

La figure 58 ci-dessous représente le profil de dissolution du nickel et du cobalt dans la cathode NCA.

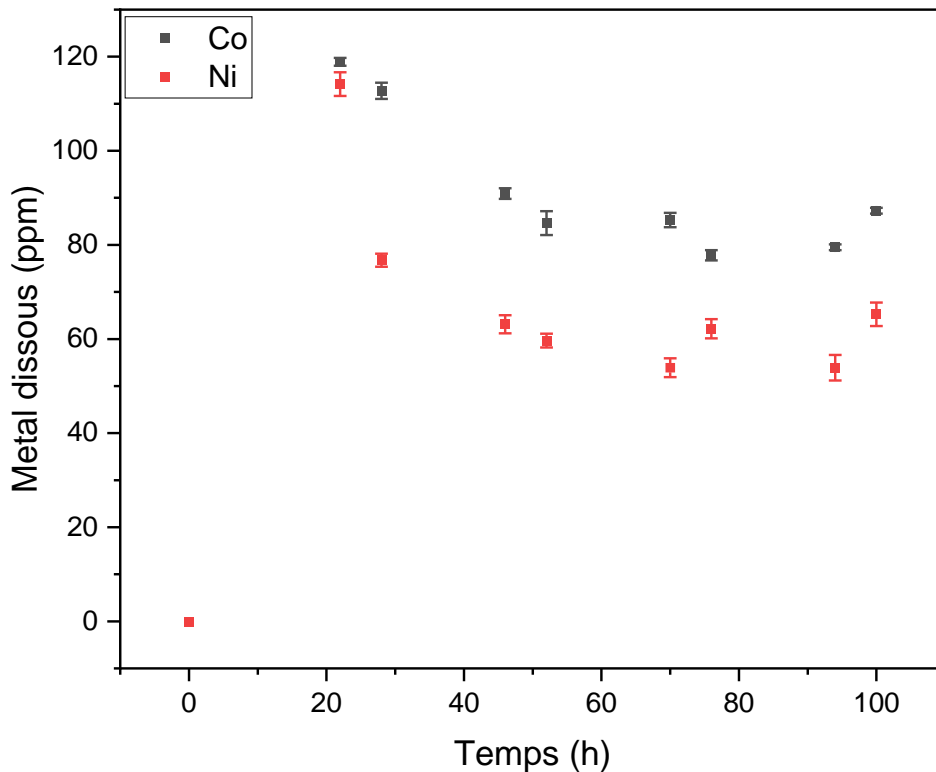


Figure 58 : Profil de dissolution du cobalt (■) et du nickel (■) de cathode NCA au cours du temps en ppm dans un bain d'eutectique d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) sous  $P(\text{Ar})=1\text{bar}$  humidifié à  $300^{\circ}\text{C}$

Dans le matériau de cathode NCA, la dissolution du nickel s'élève à 65 ppm soit environ 3,0% de la masse initiale. Elle est donc, cette fois-ci, dix fois plus faible que dans le cas des carbonates. Elle diminue progressivement au cours du temps. Le cobalt a une dissolution de 87 ppm, soit environ 28% de la masse initiale, environ deux fois plus que dans le cas des carbonates. L'allure de son profil de dissolution est très similaire à celle du nickel. L'aluminium (non représenté ici) est quant à lui totalement dissous dans le bain d'hydroxydes fondus. Les allures décroissantes peuvent une nouvelle fois s'expliquer par la formation d'espèces non solubles tombant au fond du creuset.

Des premiers essais électrochimiques ont été réalisés sur les matériaux de cathode NMC en milieu hydroxydes fondus avec les mêmes conditions que dans le cas de la poudre LCO. Premièrement, du carbonate de nickel a été ajouté à un bain incluant de la poudre de LCO afin de voir si les vagues d'oxydoréduction du nickel et du cobalt étaient bien séparées et de les identifier (annexe C).

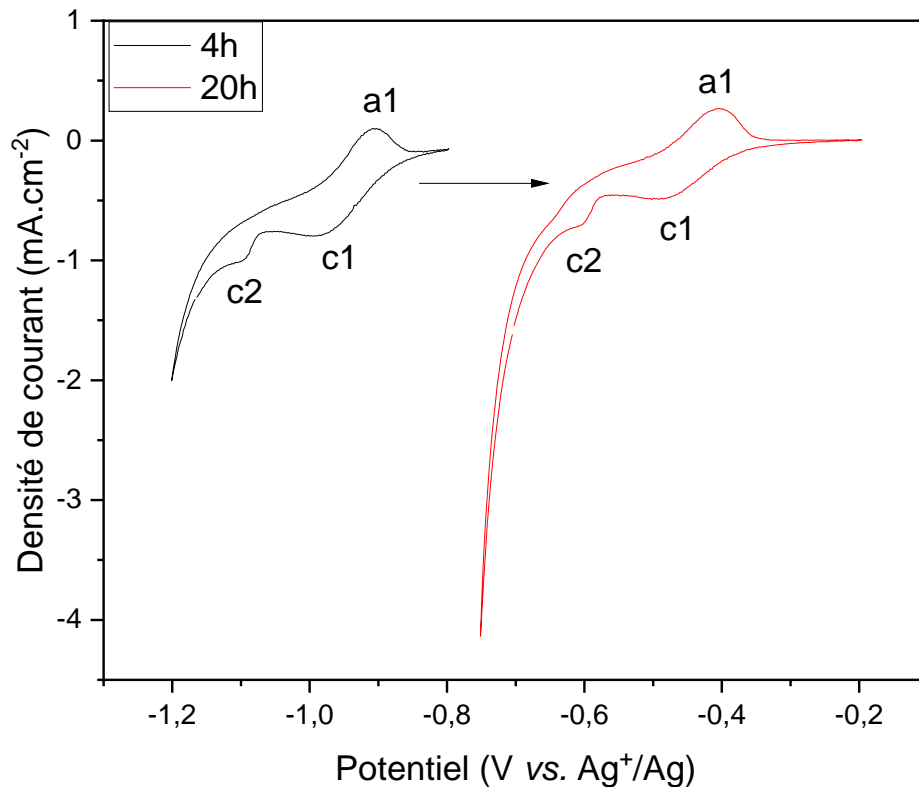
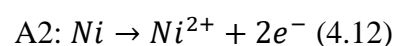
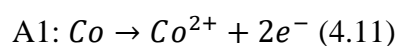
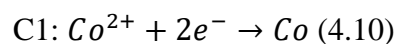


Figure 59 : Voltampérogrammes cycliques de poudre de NMC dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s<sup>-1</sup>, à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié, à différents temps d'analyses

Une fois les pics identifiés des essais ont été réalisés directement sur un matériau de cathode NMC (figure 59) mais une fois encore un saut de potentiel est observé. Il aurait fallu se décaler avec les murs pour comparer l'évolution des densités de courant entre les deux courbes. Cependant on peut observer qu'une nouvelle fois deux pics de réduction sont visibles mais seulement un seul pic d'oxydation. D'après les précédentes observations, les équations de ces vagues d'oxydoréduction sont les suivantes :



### 3. Comparaison de la réactivité d'une cathode LCO dans les bains carbonates et hydroxydes

Une nouvelle bande de cathode LCO a été découpée dans les mêmes dimensions que celle utilisée pour l'expérience en bain hydroxydes, partie 3.1. de ce chapitre, afin d'observer visuellement un changement ou non après 24h. La figure 60 ci-dessous représente les photographies des bandes de cathode avant et après et les photographies des galets refroidis.

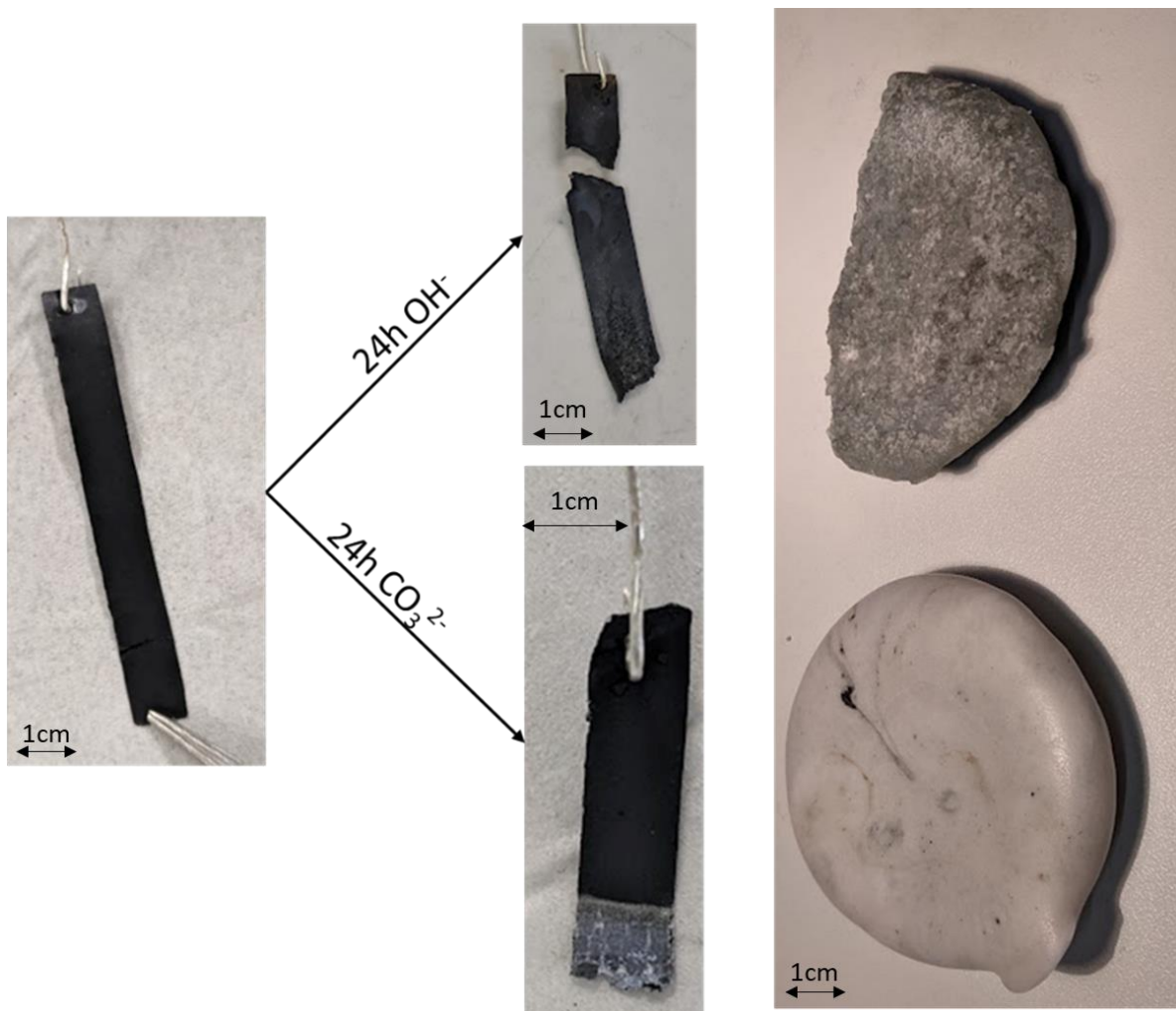


Figure 60 : Bandes de cathode LCO avant et après 24h de réaction avec un bain eutectique ( $\text{NaK}(\text{OH})$ ) à  $300^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{Ar})=1\text{bar}$  humidifié et un bain eutectique ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) à  $450^\circ\text{C}$  sous  $P(\text{CO}_2)=1\text{bar}$

Dans le cas des hydroxydes, la cathode s'est dissoute et le bain est de couleur bleu intense. Un dépôt est visible au fond du creuset de réaction. Dans le cas des carbonates, la cathode s'est décrochée mais ne s'est pas dissoute (toujours présente dans le creuset). Le galet est légèrement violet et peu de dépôt est visible au fond du creuset.



#### 4. Conclusion et perspectives

Les mesures ICP-AES ont permis d'évaluer la quantité de métaux dissous dans les sels carbonates et hydroxydes. Malheureusement les méthodes de préparation des bains de sels fondus et des prélèvements rendent les valeurs quantitatives peu exploitables du fait du prélèvement aléatoires de particules en suspension. Aussi, l'insertion de la gaine de prélèvement peut créer des mouvements dans le sel fondu et soulever des particules sédimentées et donc artificiellement augmenter les valeurs de dissolution des métaux. Le choix d'ajouter directement les poudres au mélange de sels avant fusion ne reflète pas la réalité. La surface spécifique de réaction sera beaucoup plus faible si on imagine une cathode solide plongée dans un bain de sels fondus et donc la solubilité devrait être encore plus limitée. Néanmoins, dans le cas des carbonates fondus, même si les valeurs de dissolution sont peu fiables d'un point de vue quantitatif, elles restent très faibles en particulier sur des temps courts et nous pouvons supposer que les cathodes de batteries Li-ion de type LCO, NMC, NCA seront peu solubles.

Dans le cas des hydroxydes fondus, les mêmes problèmes sont soulevés quant aux méthodes. Néanmoins, les valeurs de dissolution paraissent plus élevées, comme attendues, mais l'instabilité des milieux a limité nos expériences et l'analyse de nos résultats reste à parfaire et à compléter.

Dans tous les cas, l'électrochimie met en évidence des pics de réduction du cobalt et/ou du nickel, permettant d'envisager à terme une récupération des métaux par voie électrochimique si cela est pertinent d'un point de vue écologique et économique pour un procédé de recyclage global et à condition que le traitement d'un grand nombre de cathodes augmente la solubilité globale contenue dans le bain.



## Chapitre 5 : Etude de la dégradation des polymères en milieu sels fondus

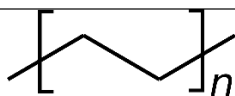
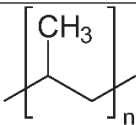
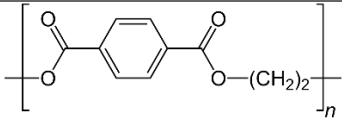
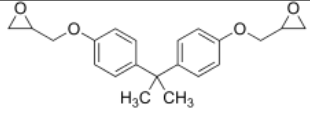
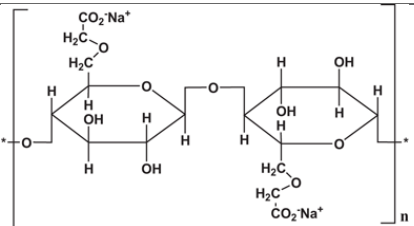
Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, environ 15% de la masse d'une cellule de batterie Li-ion est constitué de matériaux organiques, répartis principalement dans l'électrolyte et les séparateurs. On y trouve essentiellement des solvants organiques de type carbonate de diméthyle, d'éthylène ou de diéthyle, et des polymères de type polyéthylène. Actuellement, ces éléments sont brûlés et non valorisés dans la filière de recyclage. De plus, certains de ces composés chimiques, en se dégradant, peuvent émettre des gaz toxiques, nocifs à la fois pour l'environnement et l'être humain. Parmi les plus dangereux on retrouve les composés halogénés issus de la décomposition du liant PVDF (polyfluorure de vinylidène) ou des sels contenus dans les électrolytes à base par exemple de  $\text{LiPF}_6$  (hexafluorophosphate de lithium). L'objectif de cette partie est d'envisager la conversion de ces organiques, par voie pyrochimique en milieu sel fondu. Nous avons donc cherché à mettre en place un réacteur étanche, permettant de dégrader les composés organiques, sous atmosphère contrôlée, et de piéger les gaz produits afin de les analyser. Néanmoins, par soucis de sécurité et afin d'optimiser le montage, nous avons testé différents polymères hydrocarbonés voire oxygénés, classiques et courants. Ces polymères usuels ne sont pas nécessairement présents dans une batterie mais ont été choisis comme système de référence pour nos études. Dans un premier temps des polyoléfinés (polyéthylène et polypropylène) ont été étudiées pour leur « simplicité » chimique, étant constituées de chaînes hydrocarbonées ramifiées ou non. Puis dans un second temps des composés comportant des fonctions oxygénées (fonction alcool, ester ou époxy) ont été analysés. Parmi ces derniers on retrouve le PET (polymère des bouteilles d'eau), la CMC (cellulose, pouvant remplacer le PVDF comme liant d'électrode<sup>198</sup> et le polyépoxyde (résine commerciale, communément appelée résine époxy, qui entre dans la fabrication des circuits imprimés des équipements électriques et électroniques, en composite avec des fibres de verre<sup>199</sup>). La résine époxy est souvent associée bromée car cet élément est connu pour jouer le rôle de retardateur de flamme. Ainsi nous avons synthétisé une résine « neutre », non bromée afin d'éviter tout dégagement toxique (i.e.  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ).

# 1. Caractérisations physico-chimiques des polymères

## 1.1. Cas des systèmes purs

Dans un premier temps, les polymères (dont les formules développées sont rappelées au tableau 28) ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC).

Tableau 28 : Températures caractéristiques et formules développées des polymères

Nom du produit (nom abrégé)	Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_f$ ) et de dégradation ( $T_d$ )	Formule développée
Polyéthylène (PE)	$T_g = -110^\circ\text{C}$ $T_f = 85 \text{ à } 140^\circ\text{C}$ $T_d = 340-410^\circ\text{C}^{200}$	
Polypropylène (PP)	$T_g = -10^\circ\text{C}$ $T_f = 163^\circ\text{C}$ $T_d = 300-450^\circ\text{C}^{200}$	
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	$T_g = 70^\circ\text{C}$ $T_f = 245^\circ\text{C}$ $T_d = 385^\circ\text{C}^{201}$	
Polyépoxyde (époxy-résine époxy)	$T_d = 290-460^\circ\text{C}^{202}$	
Carboxyméthylcellulose de sodium (CMC)	$T_d = 260-300^\circ\text{C}^{203}$	

Les analyses ont été menées sur les polymères commerciaux seuls, ou en mélange avec différentes proportions de sels fondus carbonates, de composition eutectique du ternaire LiNaK(CO<sub>3</sub>). Les six échantillons ont été analysés avec la même rampe de température (10°C.min<sup>-1</sup>) sous une atmosphère inerte (Ar). On notera que les sels fondus hydroxydes n'ont

pas pu être étudiés, à cause de leur réactivité avec la canne en platine de l'appareil ATG-DSC utilisé.

La figure 61 présente les courbes thermogravimétriques (figure 61A) et les variations de transfert de chaleur (figure 61B) obtenues avec les polyoléfines, ainsi que celles du mélange ternaire de carbonates pour référence. La variation de masse de l'échantillon (en %) et les courbes DSC sont représentées en fonction de la température (gamme 50°C-550°C), sous atmosphère inerte (Ar).

Le mélange ternaire de carbonates présente un unique pic endothermique, très fin (figure 61B, courbe violette). Puisqu'aucune perte de masse (figure 61A, courbe violette) n'est associée à ce transfert thermique, il s'agit d'une transformation de phase et en particulier de la fusion du sel fondu. La température de fusion, déterminée à 397°C est en accord avec celle de la littérature<sup>179</sup> et confirme la pureté et la composition du mélange eutectique. Après une calibration, il est possible de déduire l'enthalpie de fusion de cette transformation à partir de l'aire sous le pic. Ici, on calcule  $\Delta_f H^\circ(\text{LiNaK}(\text{CO}_3)) = 372 \text{ J.g}^{-1}$ . Si, à notre connaissance cette valeur n'est pas référencée, elle est cohérente avec celle des mélanges binaires comme  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  (58% mas-42% mas) dont la valeur tabulée est de 330,8  $\text{J.g}^{-1}$ <sup>204</sup>.

Les polyoléfines, PP et PE, présentent une unique variation abrupte à respectivement 406 et 438°C, correspondant à une perte de masse totale si on se réfère à la figure 61A. Les courbes DSC de ces polymères présentent toutes les deux des pics endothermiques. Le premier, non associé à une perte de masse est attribué à la fusion des polymères. Les valeurs (158°C pour le PE et 134°C pour le PP) sont cohérentes avec la littérature<sup>200</sup>. Le second pic est, dans les deux cas, associé à une perte de masse totale. Cela semble donc indiqué que le PE et le PP se dégradent entièrement en composés volatils à, 448°C et 430°C respectivement. Ces dégradations endothermiques ont été attribuées à une dégradation pyrolytique d'après la littérature<sup>205</sup>.

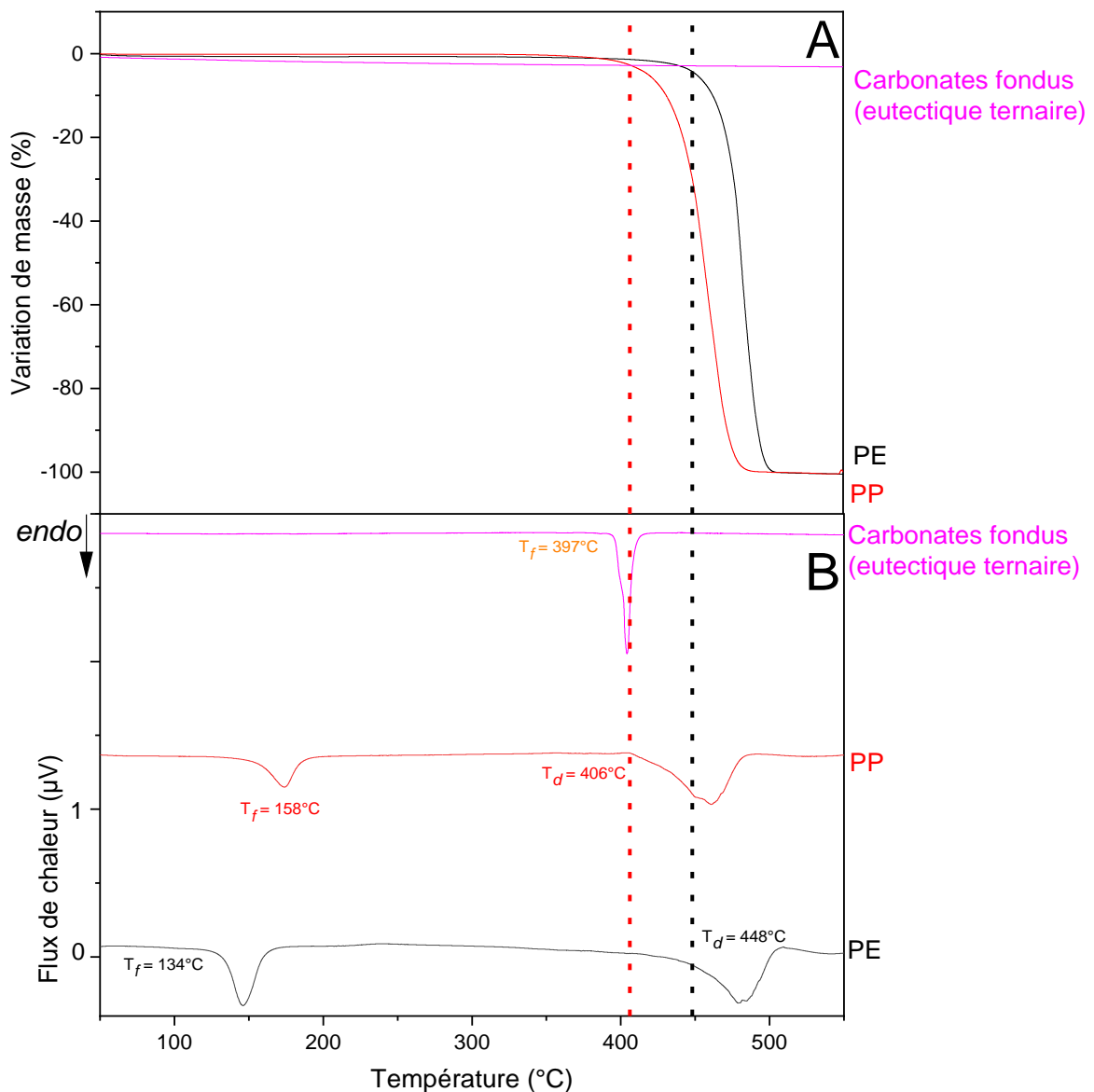


Figure 61 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (A) des polyoléfines PE (noir) et PP (rouge) et du sel eutectique ternaire carbonate ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) (violet) sous flux Ar ( $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La figure 62 présente les courbes thermogravimétriques (Figure 62A) et les variations de transfert de chaleur (Figure 62B) obtenues avec les polymères oxygénés, PET, CMC, époxy ainsi que celle du sel fondu. La variation de masse de l'échantillon (en %) et les courbes DSC sont représentées en fonction de la température (gamme  $50^\circ\text{C}$ - $550^\circ\text{C}$ ), sous atmosphère inerte (Ar).

Tout d'abord, le PET présente une perte unique, à partir d'environ 400°C qui correspond à presque 90% de perte de masse. La courbe DSC du PET est assez mal définie, probablement à cause de la forme initiale des échantillons (granulée ou filament) qui n'assure pas un bon contact thermique dans le creuset d'analyse. Néanmoins deux pics endothermiques sont observés, l'un à 219°C, non associé à une perte de masse, correspondant à la fusion du PET et l'autre à 398°C, associé à une perte de masse et correspondant à la dégradation du polymère en composés volatils et solides<sup>201</sup>.

En parallèle, on constate que la courbe DSC de la CMC présente un premier pic, endothermique et aplati, autour des 100°C. Associé à une perte de masse, ce phénomène correspond probablement à une perte en solvant, et en particulier en eau résiduelle. Un second pic, exothermique et large, est observé à 265°C. Associé à une perte de masse partielle, ce phénomène est attribué à la dégradation du polymère, en composés volatils et en composés solides<sup>206</sup>.

En ce qui concerne la résine époxy, des pics endothermiques larges et mal définis sont observés aux alentours de 100°C. Associés aux pertes de masse, nous supposons qu'ils rendent compte de l'évaporation de solvants résiduels provenant de la synthèse et probablement de traces d'eau résiduelle. De plus, un pic endothermique large et mal défini est observé à 336°C, correspondant à la dégradation du poly-époxy en composés volatils et solides<sup>207</sup>.

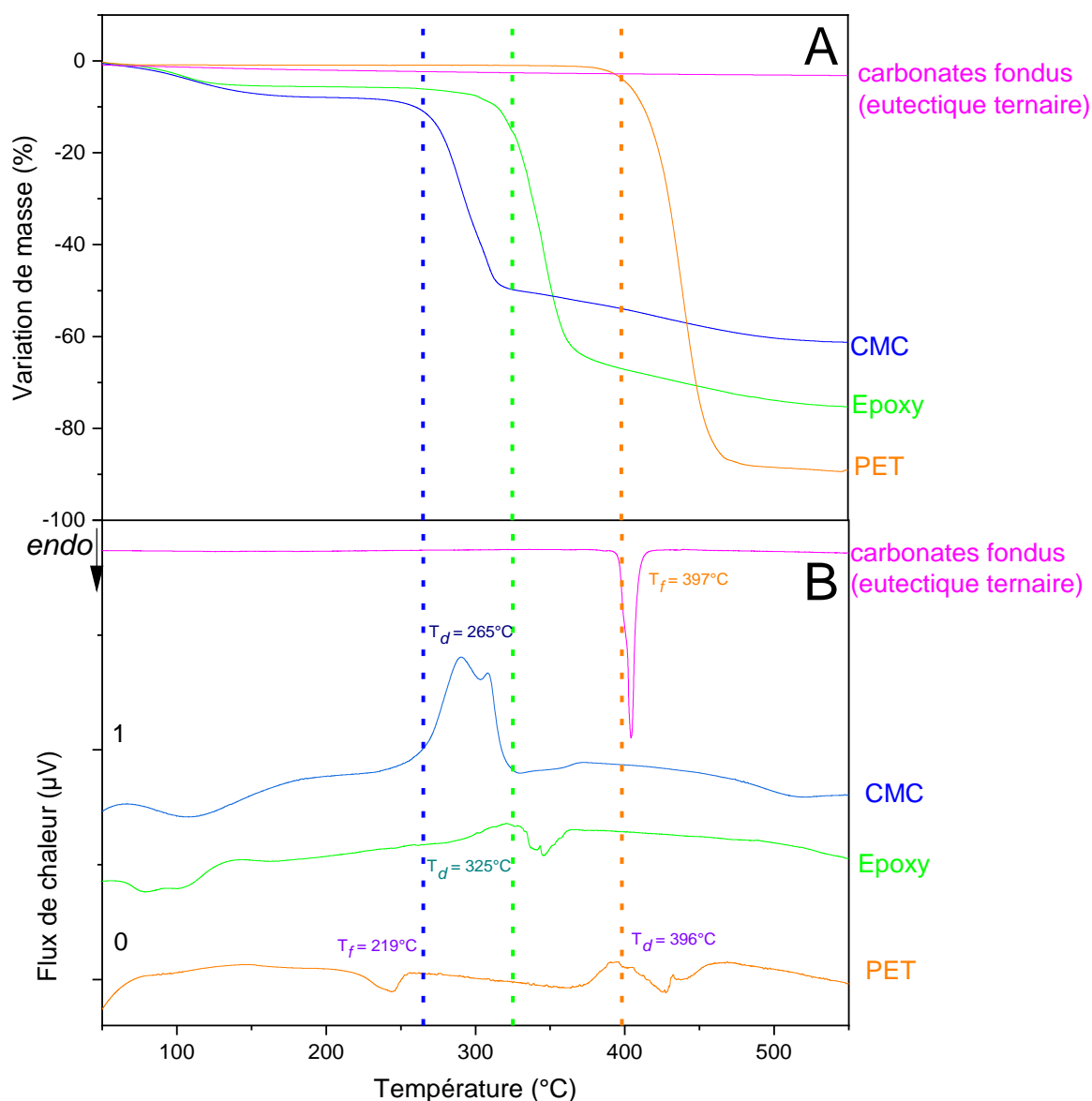


Figure 62 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (B) des polymères oxygénés (PET en orange, résine époxy en vert et CMC en bleu) et du sel eutectique ternaire carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ), en violet sous flux Ar ( $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Il est à noter que, pour ces trois polymères oxygénés, nous avons observé, qu'après expériences, les creusets contenaient un résidu noir, probablement du charbon<sup>201,203</sup>, contrairement à ceux des polyoléfines, qui ne présentaient aucune trace résiduelle. Les différentes dégradations conduisant à la formation de gaz, les analyses ATG-DSC ont été associées à un appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ce montage, décrit au Chapitre 2 est un couplage continu particulier entre les différents instruments. Il s'avère que,



les masses de polymères étant faibles (< 50 mg), les gaz produits ont été majoritairement masqués par le gaz porteur, malgré les tentatives d'amélioration du signal, comme le montre la figure 63 présentant les chromatogrammes obtenus pour les polymères PE, PP et PET.

Tout d'abord, comme annoncé, nous constatons un pic large et mal séparé au temps de rétention  $t_r = 1,4$  min pour tous les polymères testés. Celui-ci, analysé comme étant de l'air et de l'argon par spectrométrie de masse, est aussi présent dans le blanc (i.e. ajout d'argon seul dans le chromatographe). Nous observons donc qu'il est impossible d'éviter la présence d'air dans le circuit d'injection. Ce pic intense, dû au gaz porteur, dont nous n'avons pas pu réduire l'importance dans le montage couplé en continu, a tendance à masquer les pics suivants, beaucoup moins intenses. Néanmoins, il est clair qu'au temps de rétention  $t_r = 1,9$  min, du  $\text{CO}_2$  est détecté après dégradation pyrolytique du PE et du PET. Un zoom (figure 63B) permet également d'identifier ce pic pour le PP, polymère pour lequel nous détectons aussi des produits de dégradation comme l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Ces composés sont aussi visibles pour le PE (figure 63C). Dans tous les cas, aucun des composés détectés n'a pu être quantifié.

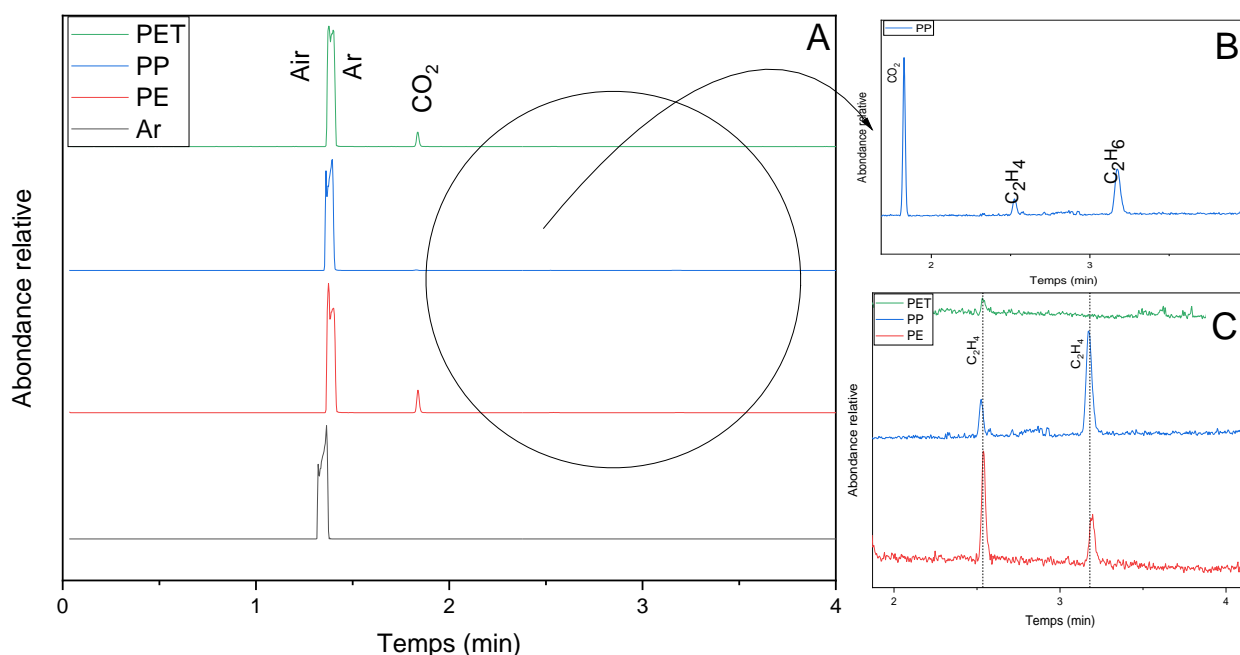


Figure 63 : Chromatogrammes des gaz issus de la dégradation thermique de trois polymères (PET, en vert, PP en bleu, PE en rouge) après mesures ATG-DSC, sous flux Ar ( $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) avec agrandissement sur la zone 2min-4min

## 1.2. Cas des mélanges polymères/sels fondus

Dans le but d'étudier la dégradation des polymères par voie pyrochimique en milieu carbonates fondus, nous avons mélangé intimement les poudres de polymère et de sels fondus avant de réaliser les analyses thermiques ATG-DSC. Il s'agissait d'observer d'éventuelles modifications lors de la dégradation des polymères, consécutives à l'existence d'interactions entre les composés. La figure 64 présente les courbes d'analyses thermiques et de DSC obtenues pour le PE, mélangé avec le sel fondu dans différentes proportions massiques, allant de 10 à 100%.

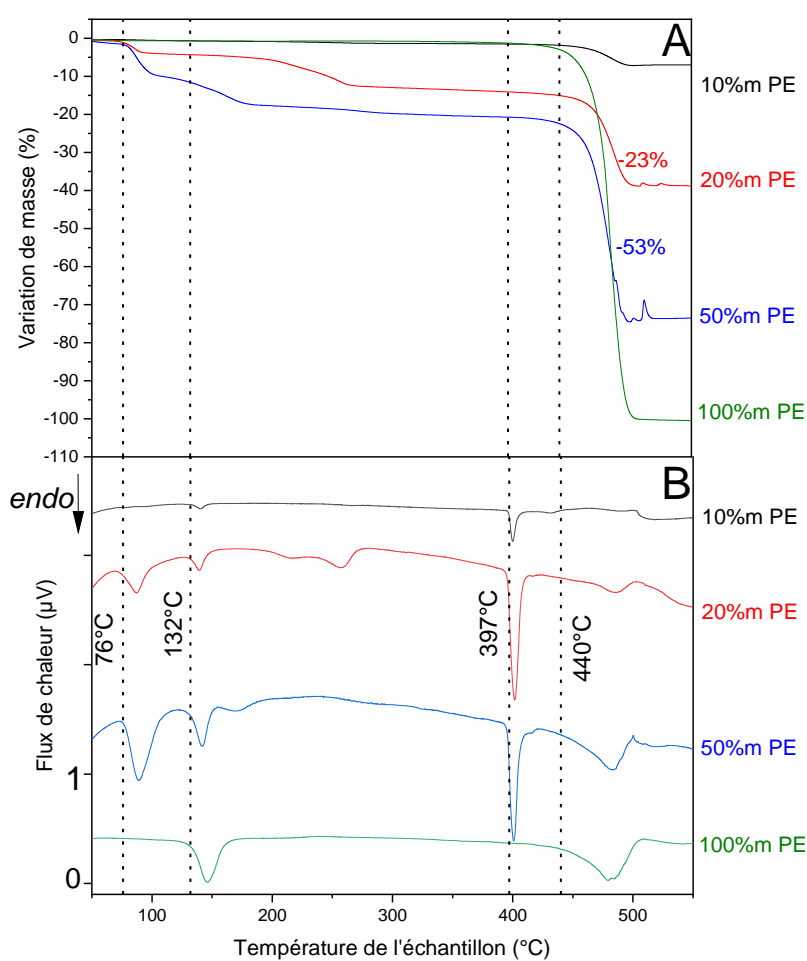


Figure 64 : Courbes thermogravimétriques (A) et DSC (B) du PE mélangé au sel eutectique ternaire carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) dans différentes proportions massiques sous flux Ar ( $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La première observation est l'apparition d'un pic vers  $50^\circ\text{C}$ , associé à une perte de masse pour des compositions en PE de 20%mas et 50%mas. La hauteur du pic augmente avec la quantité

de polymère. On peut supposer que ce dernier est dû à l'adsorption d'humidité par le polymère pendant la phase de mélange intime des poudres, ou à une pollution venant du mortier. Le pic de fusion correspondant à la fusion du PE (137°C) et celui correspondant à la fusion du sel fondu (397°C) ne semblent pas avoir varié en température. Cependant, le pic associé à la dégradation du PE (aux alentours de 450°C) est légèrement décalé vers des températures plus hautes lorsque la quantité de polymère diminue, semblant indiqué un retard à la dégradation. Si de nouvelles pertes de masses sont visibles dans le mélange, par rapport à celle du polymère et du sel purs pour  $T < 300^{\circ}\text{C}$ , les pertes de masse globales sont en accord avec la proportion de polymères introduits. En effet, pour les mélanges 50%mas PE et 20%mas PE on obtient respectivement une perte de 53% et 23% en fin d'expérience, ce qui est cohérent avec les analyses sans sels. La petite différence peut s'expliquer soit par une prise de masse en amont de l'analyse par adsorption d'humidité de l'air, soit à cause d'une erreur de précision lors du mélange des billes de polymère avec la poudre de carbonate. La présence de sel fondu ne semble donc pas modifier les conditions de dégradation du PE.

Les mêmes analyses ont été réalisées avec la résine époxy et la CMC et les résultats sont présentés respectivement dans les figures 65A et 65B.

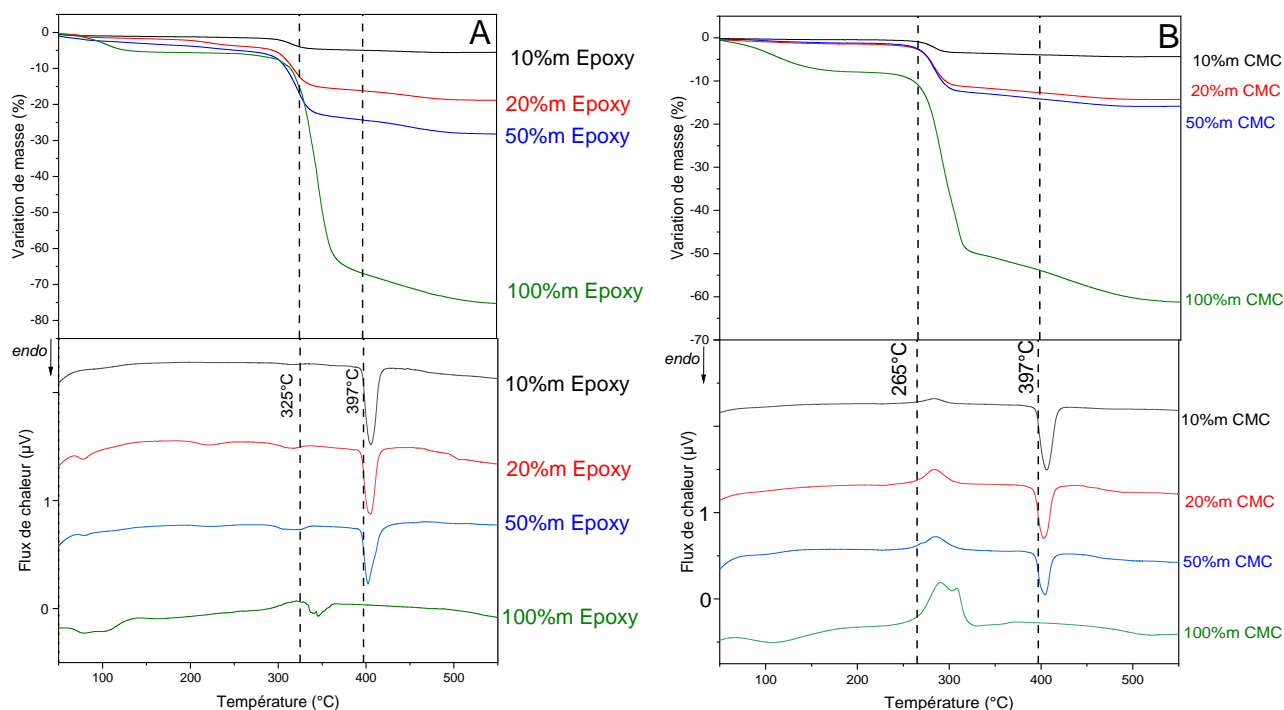


Figure 65 : Courbes thermogravimétriques et DSC de l'époxy (A) et de la CMC (B) mélangées au sel eutectique ternaire carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) dans différentes proportions massiques sous atmosphère Ar. Vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les observations et comportements de la résine époxy et de la CMC sont similaires. Dans un premier temps le polymère se dégrade (à  $265^\circ\text{C}$  pour la CMC et  $336^\circ\text{C}$  pour l'époxy) et ensuite le sel de carbonates fond à  $397^\circ\text{C}$ . La température de dégradation semble légèrement plus faible lorsque la quantité de polymère diminue surtout pour la résine époxy par rapport à celle observée pour les polymères seuls. Les pertes de masses finales sont plus faibles que si la dégradation était totale et nous notons qu'en fin de réaction, un résidu noir est visible dans le creuset, laissant suggérer que le polymère se décompose en gaz et en carbone, et les résidus sont plus importants quand la quantité de polymère est la plus importante. Ces résultats ne semblent pas indiquer qu'il existe des interactions entre le sel et les polymères.

Les aires des pics de fusion du sel sont calculées pour les différents mélanges et sont présentées dans le tableau 29 ci-dessous :

Tableau 29 : Enthalpies de fusion du sel fondu, à 397°C, en fonction des différents polymères en mélange avec les carbonates fondus

Proportion de sel (%mas)	Enthalpie dans le cas du PE (J.g <sup>-1</sup> )	Enthalpie dans le cas de la CMC (J.g <sup>-1</sup> )	Enthalpie dans le cas de l'époxy (J.g <sup>-1</sup> )
50	204	172	190
80	256	247	220
90	318	300	263
100	372	372	372

Dans les trois cas, l'enthalpie augmente avec la proportion de sel de façon linéaire si la quantité de sel est supérieure à 50% mas, laissant suggérer qu'il n'y a pas d'interaction entre le sel et le polymère. Cependant, le point à 50%mas semble être moins aligné, pour chacun des 3 polymères comme le montre les courbes en annexe D. Des analyses complémentaires sont à envisager pour réellement conclure sur les interactions à faible quantité de sel. Néanmoins, dans l'objectif d'un recyclage pyrochimique, la quantité de sel fondu devra être majoritaire pour assurer un procédé durable.

Ces analyses étant réalisées avec de petites quantités de polymère et de carbonates fondus, avec des temps d'analyse relativement courts, nous avons envisagé de reproduire les expériences dans un plus gros volume, en conditions plus proches d'un réacteur batch.

## 2. Etude de la dégradation des polymères dans le réacteur à sels fondus

Les polymères précédemment étudiés ont été introduits dans le montage exposé en figure 66. Pour rappel, le sel est préparé en amont puis chauffé sous atmosphère argon. Une fois la température souhaitée atteinte, le débit de gaz entrant est coupé et le polymère est ajouté par le haut, à travers l'ouverture de la tête en acier. Ici la forme (poudre, granulé, etc.) du polymère importe peu puisqu'il n'y pas de mélange intime des composés. Le polymère analysé est cependant introduit dans un petit creuset lesté à l'aide d'une maille d'or afin de de s'assurer qu'il soit bien au fond du bain, la densité des polymères (< 2 g.cm<sup>-3</sup>) étant plus faible que celle du sel fondu (2,11 g.cm<sup>-3</sup> à 450°C). De cette façon environ 1g de polymère est ajouté dans 50g de sel, soit une proportion massique de polymère d'environ 2%mas.

Après 3h de réaction, des produits solides, liquides (ou huileux/graisseux) et gazeux sont récupérés. Les produits solides sont récupérés sur la surface du galet après refroidissement. Les liquides/graisseux sont récupérés sur la tête en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau à 12°C, fixée en haut du réacteur, où elles ont probablement condensé. Les gaz, quant à eux, ont été collectés à travers différents pièges (figure 66) thermostatés (de 0°C à 140°C).

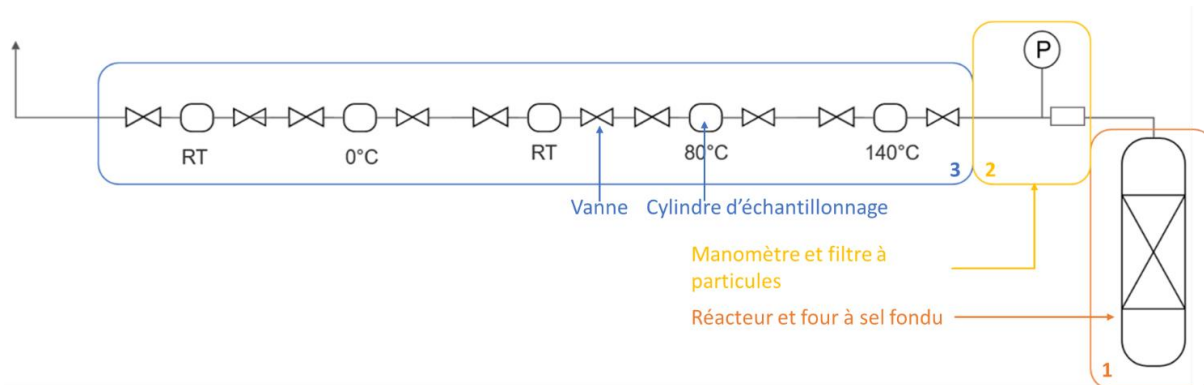


Figure 66 : Schéma du montage expérimental

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec les polyoléfinés (PE et PP) sont présentés avant de présenter les résultats obtenus avec les polymères oxygénés (PET, CMC, résine époxy).

## 2.1. Dégradation des polyoléfinés dans les carbonates fondus

La température de travail est fixée à 450°C afin de s'assurer que le sel ternaire  $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$  est fondu, et afin d'éviter une solidification du sel lors de l'ajout du creuset contenant le polymère, stocké avant expérience à température ambiante.

### 2.1.1. Composés solides

Après réaction et refroidissement du réacteur, nous avons observé un résidu solide à la surface du galet et des dépôts de suie sur les parois du réacteur. Ce solide a été identifié comme du polymère dégradé, partiellement brûlé, par DRX. Un diffractomètre à rayons X PANalytical X'Pert Pro  $\theta$ -2 $\theta$  de géométrie Bragg Brentano et de source au Cu ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) a été

utilisé avec un tube à rayons X d'une tension de 45 V et d'un courant de 40 mA. Les mesures ont été réalisées entre 20 et 100° 2 $\theta$  avec 0,18 s par pas d'environ 0,026 °.

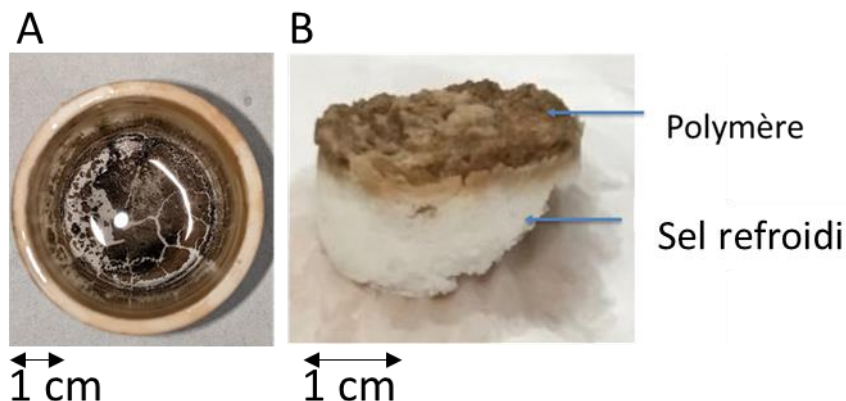


Figure 67 : Photos (à température ambiante) après réaction entre le sel fondu eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) et le PE à 450°C, sous P(Ar)=1bar, A) vue du dessus et B) vue de côté

Sur la photo, on peut observer que la couleur du sel fondu reste blanche et homogène après réaction. Malgré la technique d'ajout permettant de lester le polymère, ce dernier remonte à la surface lorsque sa température devient supérieure à sa température de fusion. Ceci explique peut-être le peu d'interactions entre sel et polymère.

### 2.1.2. Composés liquides

Dans le cas des polyoléfines les composés condensés sur la tête du réacteur ont une couleur blanchâtre et une texture s'apparentant à de la cire.



Figure 68 : Vue du dessous de la tête en acier, refroidie à 12°C, après réaction entre le sel fondu eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) et le PE à 450°C, sous P(Ar)=1bar

La cire a été solubilisée dans 3 solvants différents (eau, éthanol, acétone). Elle ne s'est totalement solubilisée dans aucun solvant. Cependant le surnageant a été analysé par chromatographie gazeuse, après dissolution partielle dans l'éthanol ou dans l'acétone. Malheureusement, il n'a pas été possible d'identifier de produits à ce stade. Des expériences complémentaires sont à menées (autre solvant, optimiser les dilutions et conditions d'analyses, etc.).

### *2.1.3. Composés gazeux*

Les composés gazeux ont été récoltés dans les différents pièges du montage expérimental (figure 66). Nous pouvons noter la présence d'aucun autre liquide ou solide dans les différents pièges.

Les gaz contenus dans chaque cylindre ont été analysés par chromatographie gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse. Il s'est avéré que, quel que soit le piège, les mêmes composés gazeux ont été identifiés. Pour cette raison, nous avons cherché à améliorer le montage expérimental. Ainsi, une vanne de régulation a été installée en amont du montage comme expliqué dans le chapitre 2 partie 2.2 (figure 20) afin de réguler et contrôler le débit. L'objectif était de diminuer le débit de gaz afin d'augmenter le temps de passage des vapeurs dans les cylindres et mieux séparer les gaz en jouant sur les gradients de température. Si les gaz analysés sont restés les mêmes dans tous les pièges, leur abondance relative a varié. Ainsi, dans le piège à 0°C, les gaz étant plus concentrés, les chromatogrammes ont été mieux définis.

Deux chromatographes ont été utilisés, un pour la séparation des molécules plus lourdes et l'autre pour la séparation des petites molécules. Dans le premier cas le chromatogramme est séparé en deux parties, la première entre 0 minute et 4 minutes, où les pics sont plus intenses et la deuxième entre 4 minutes et 150 minutes, permettant de détecter des composés plus complexes et plus lourds. Un exemple de la séparation des parties est présenté à la figure 69.



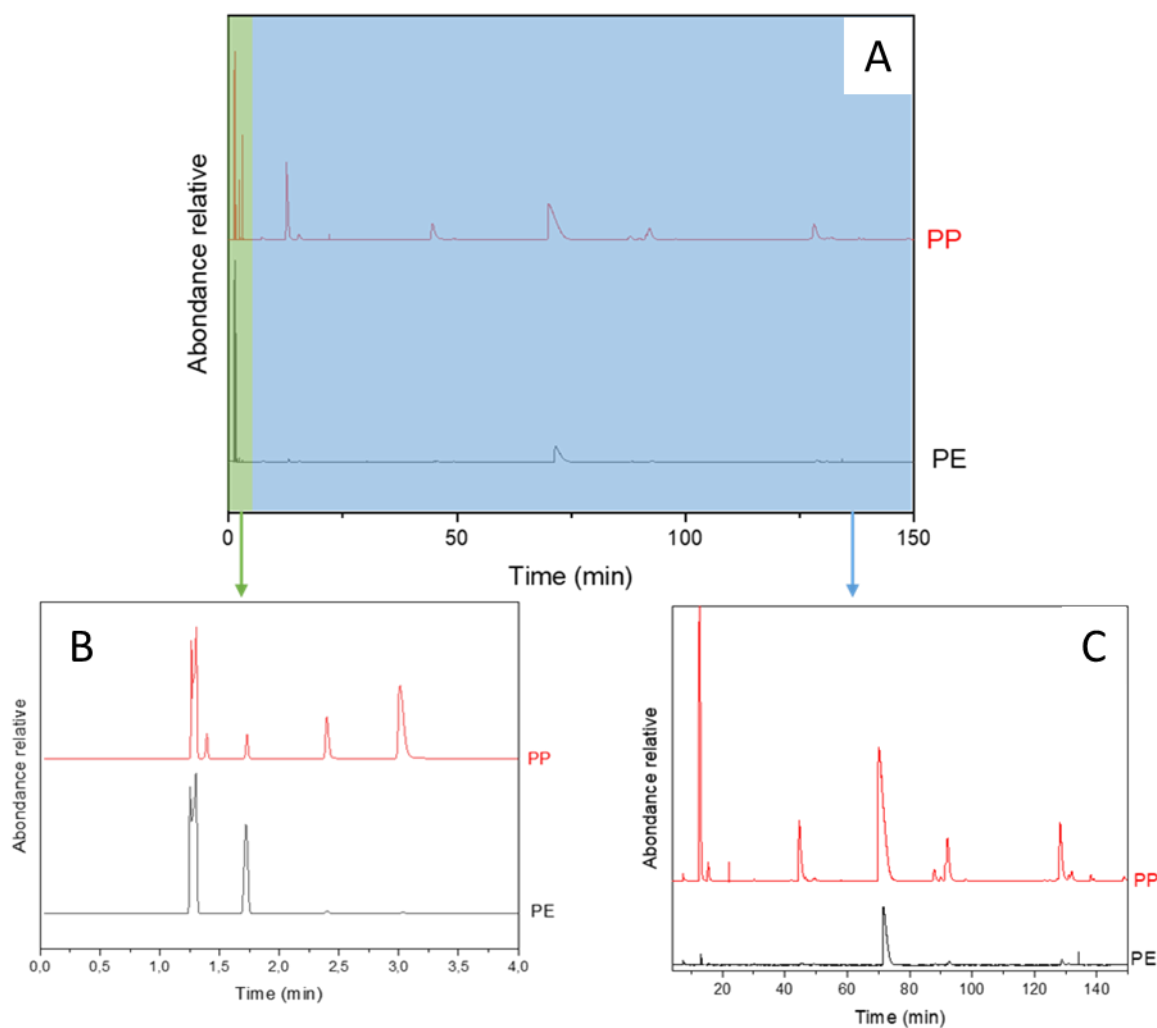


Figure 69 : Chromatogrammes obtenus à partir des gaz piégés dans le cylindre à 0°C, pour le PP et le PE, A) chromatogramme global B) zoom sur les temps 0-4min, C) zoom sur les temps 4-150min.

L'indexation des pics des différents chromatogrammes est présentée ci-dessous. Celle-ci a été effectuée avec la librairie NIST intégrée au logiciel de traitement. Les pics ont été indexés formellement uniquement si le score de correspondance était supérieur à 900/1000.

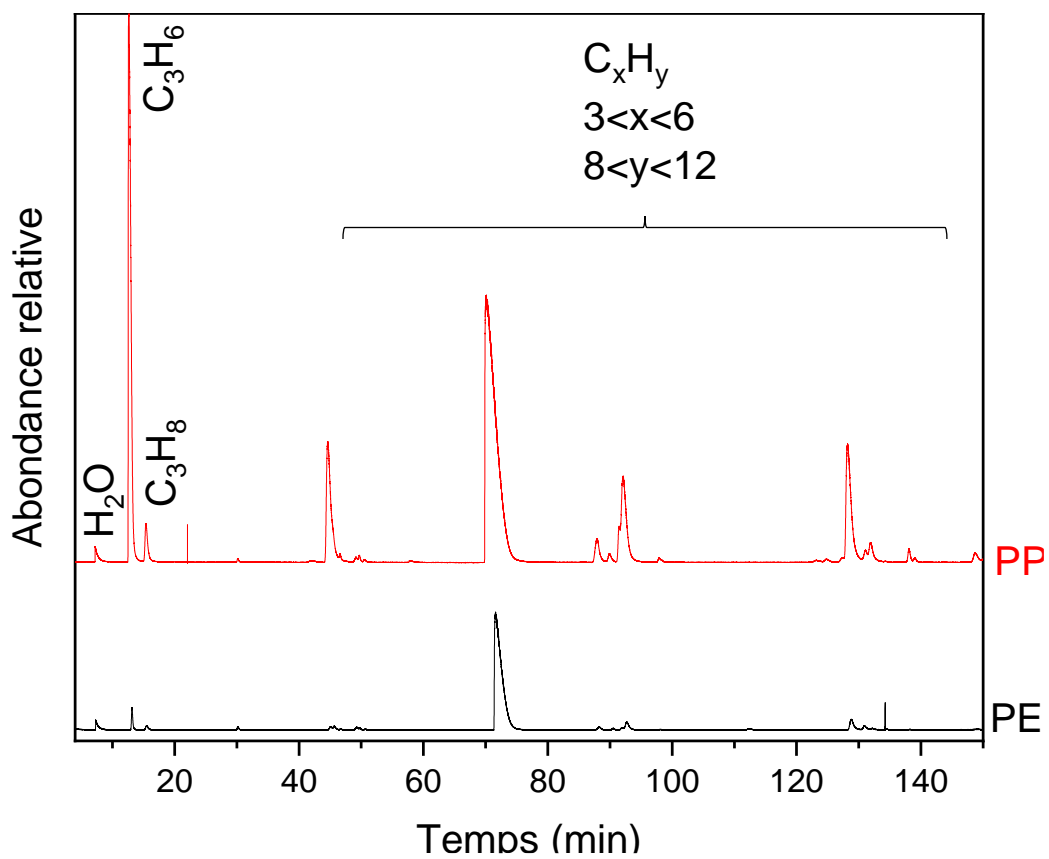
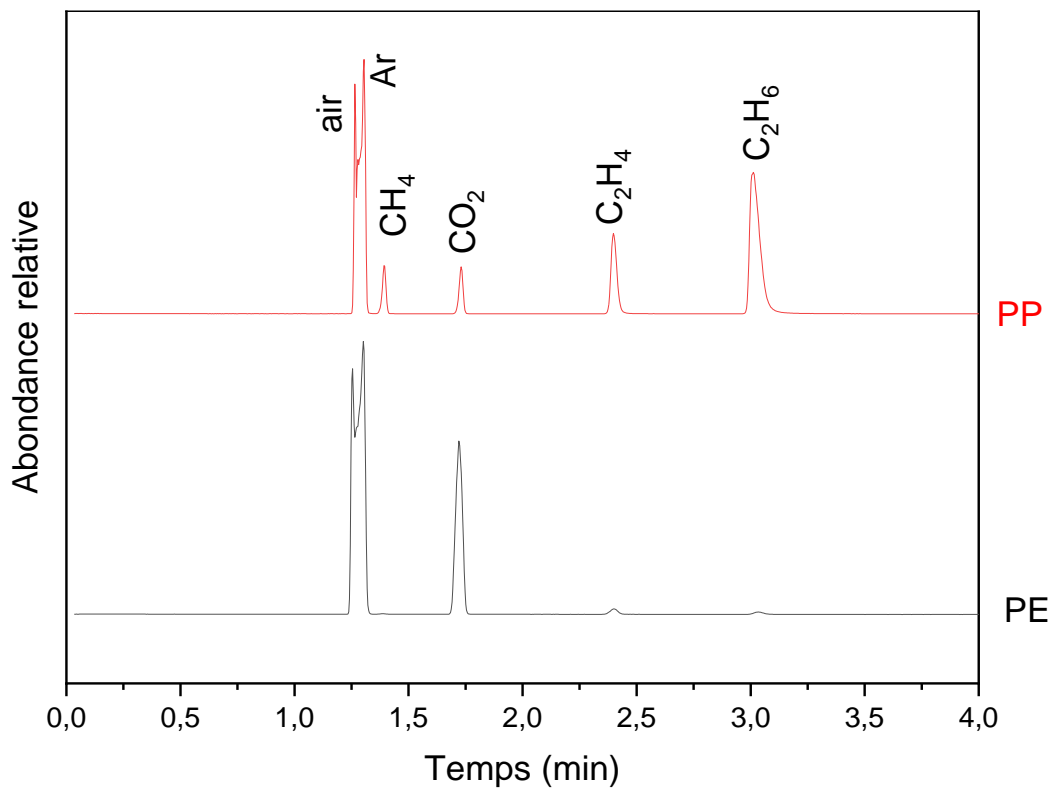


Figure 70 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE et du PP dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus (LiNaK(CO<sub>3</sub>), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C. A) pour 0 < T<sub>r</sub> < 4 et B) pour T<sub>r</sub> > 4 min

La dégradation du PE et du PP semble produire des composés similaires mais dans des proportions différentes. Avant 4min, on peut observer que le PE produit plus de CO<sub>2</sub> que le PP mais moins de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La production de molécules hydrocarbonées plus longues est aussi plus élevée dans le cas de PP avec des intensités relatives plus intenses. Néanmoins, les quantifications n'ont pas été réalisées, faute de calibration. Les deux polymères ont aussi produit de l'eau. Avec le CO<sub>2</sub>, ce sont les deux composés censés être produits dans le cas d'une oxydation en sel fondu d'après la littérature suivant la réaction :  $2C_aH_b + \left(2a + \frac{b}{2}\right) O_2 \rightarrow 2aCO_2 + bH_2O$  <sup>137</sup>.

Le gaz fut ensuite injecté dans le deuxième chromatographe afin de séparer les petites molécules plus efficacement. La colonne de ce chromatographe ne peut pas traiter des molécules plus grandes que le méthane, le piège est donc plongé préalablement 15 minutes dans l'azote liquide (-195,79°C) afin de condenser les molécules plus lourdes. Cependant, avec un tel refroidissement, seulement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote peuvent encore se retrouver sous phase gazeuse. (T<sub>b</sub>(méthane)= -161,52 °C et T<sub>b</sub>(éthane)= -88,6 °C). L'utilisation de carboglace (T<sub>s</sub> = -78,9 °C) aurait permis d'observer ces composés tout en piégeant les molécules les plus lourdes.

Contrairement aux identifications précédentes, ce chromatographe a été calibré, le nombre de gaz pouvant y être injectés étant limité. Le chromatogramme (courbe saumon) présenté à la figure 71 présente les temps de rétention des gaz analysés avec cet appareil.

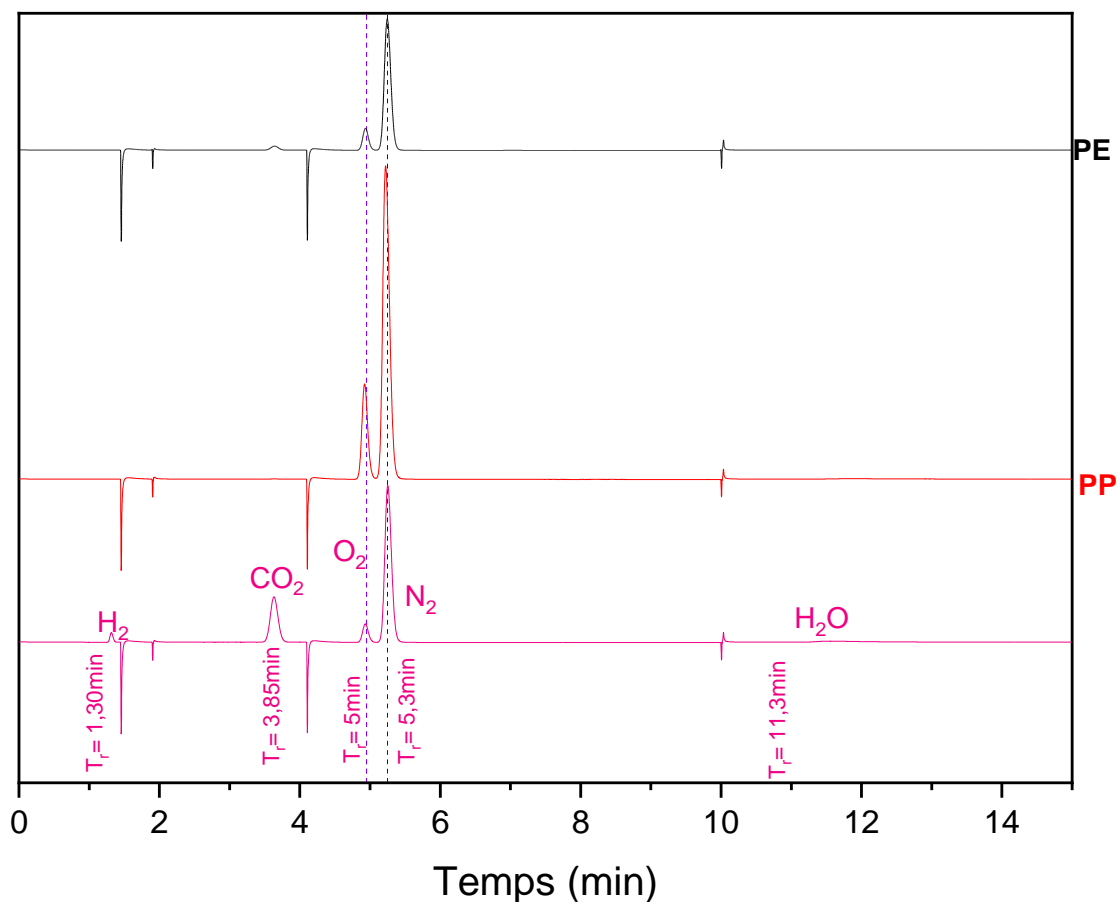


Figure 71 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE (courbe noire) et PP (courbe rouge) dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ), à  $450^\circ\text{C}$ , récoltés dans le piège à  $0^\circ\text{C}$ , refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe.

Comme le montrent les chromatogrammes du PP et du PE (courbes rouge et noire), aucune petite molécule n'est détectée, en dehors de l'oxygène et de l'azote, provenant d'air résiduel.

Comme évoqué précédemment, les gaz seuls issus d'un procédé d'oxydation en sels fondus devraient être du dioxyde de carbone et des traces d'humidité. Si ces composés ont bien été produits et identifiés dans notre cas, ce ne sont pas les seuls. La nature des composés produits ainsi que les photos prises après réaction nous ont laissés supposer que la différence de densité entre le sel et le polymère provoque la remontée en surface de ce dernier. Le polymère se retrouve en contact avec le sel mais aussi avec l'atmosphère inerte. Ainsi, à  $450^\circ\text{C}$ , il est fort probable qu'il soit pyrolysé. Pour étayer cette hypothèse la même expérience, dans les mêmes conditions, a été réalisée mais cette fois seulement 1g de PE fut ajouté au réacteur, sans sel. Le

gaz recueilli a été analysé et comparé à celui obtenu en présence de sel fondu. Sur la figure 72 les chromatogrammes issus de l'expérience sel + polymère (pyroCHIMIE) et celui issu de l'expérience polymère seul (pyroLYSE) sont comparés.

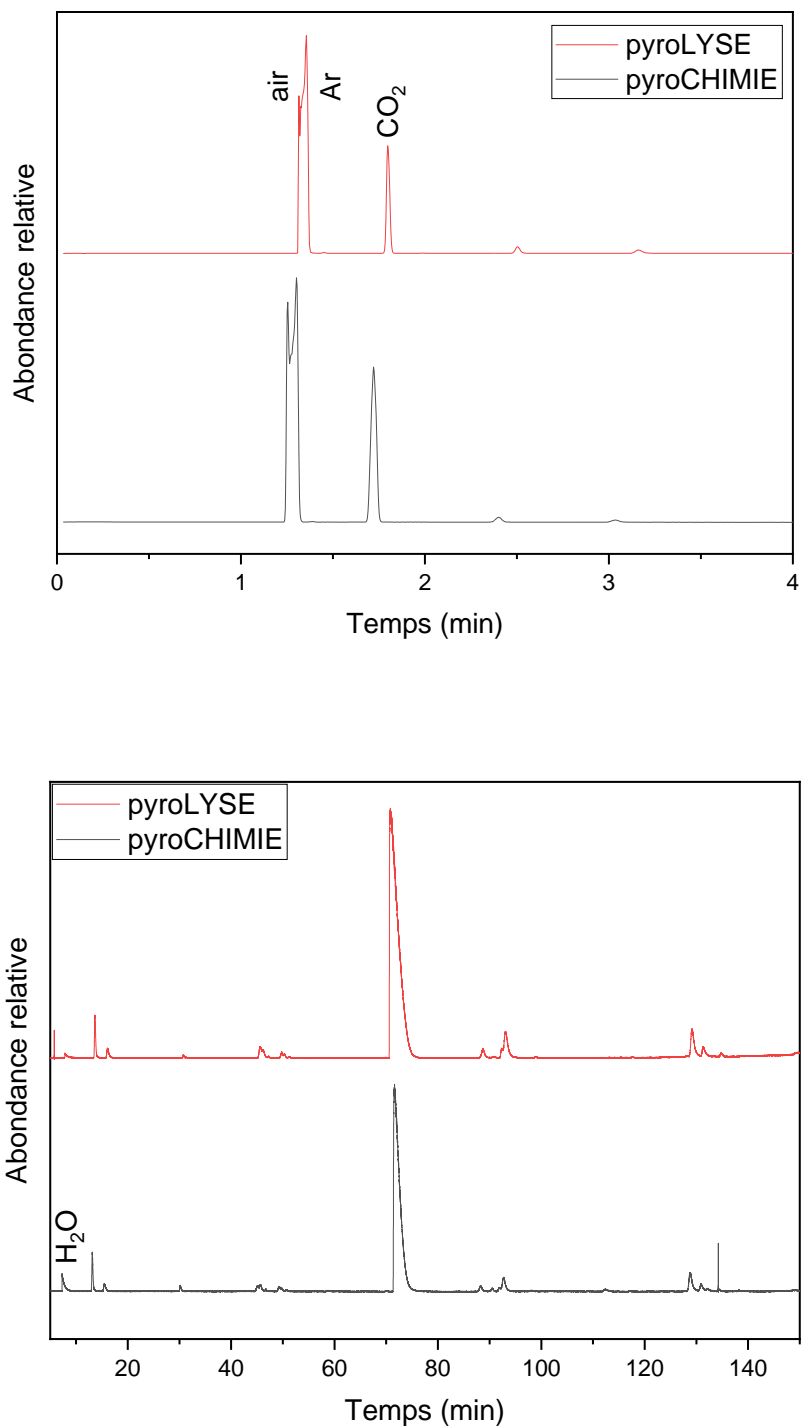


Figure 72 : Chromatogrammes de comparaison des gaz de dégradation du PE dans le même montage et les mêmes conditions avec et sans sel fondu

Comme on peut le constater, les gaz produits sont de même nature. Le polymère subit donc bien une pyrolyse dans notre système. La comparaison des gaz produits dans notre système avec ceux de la pyrolyse, trouvé dans la littérature confirme, cette hypothèse, comme le montre le tableau 30 issu des travaux de Jiang *et al.* <sup>208</sup>).

Tableau 30 : Distribution de produits issus de la pyrolyse de plastiques individuels <sup>208</sup>

	HDPE	LDPE	PP	PS	PVC	PET
gases (wt %)	10.82	21.38	6.57	0.22	60.09	49.13
H <sub>2</sub>	0.31	0.23	0.24	0.01	0.20	0.06
CH <sub>4</sub>	0.86	1.52	0.44	0.08	0.79	0.41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.90	1.71	0.45	<0.01	0.55	0.02
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.01	5.33	1.48	0.09	0.51	1.27
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.79	0.84	0.67	<0.01	0.28	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.26	4.80	1.08	0.02	0.54	1.60
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.35	0.55	0.26	0.00	0.11	0.00
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2.34	6.40	1.95	0.02	0.92	0.00
CO	0	0	0	0	0	21.49
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	24.28
HCl	0	0	0	0	56.19	0
oil (wt %)	46.90	29.80	41.5	87.78	24.41	11.11
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	11.7	7.45	10.38			
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	11.7	7.45	10.38			
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	11.7	7.45	10.38			
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	11.7	7.45	10.38			
styrene				62.06		
ethylstyrene				5.05		
ethylbenzene				13.32		
toluene				7.35	0.53	
benzene					20.49	2.0
naphthalene					3.39	
acetaldehyde						9.11
wax (wt %)	42.28	48.82	51.91	0	0	26.98
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	21.14	24.41	25.96			
C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>	21.14	24.41	25.96			
benzoic acid						26.98
char (wt %)	0	0	0	12.0	15.5	12.78

Cependant, on peut aussi noter une production de CO<sub>2</sub> et d'eau plus élevée en présence de sel. Le polymère est situé à l'interface de deux milieux : une première interface réactionnelle, liquide-liquide avec le sel et une seconde liquide-gaz avec l'atmosphère. La nature des gaz détectés laisse penser que le polymère subit probablement une réaction de pyrochimie ainsi qu'une réaction de pyrolyse.

On notera que si la quantification n'a pas été possible par chromatographie, nous avons quand même déterminée la quantité totale de gaz produits. Celle-ci a été calculée en mesurant le volume d'eau déplacée de la citerne en fin de montage, additionnée au volume des gaz contenus dans les différents pièges. Même si ce volume de gaz est approximé, il est important de noter que la valeur est très différente d'un polymère à l'autre. Ainsi, dans le cas du PE le volume récupéré est de 78mL.g<sup>-1</sup> alors que pour le PP il est un tiers plus important, soit 105mL.g<sup>-1</sup>. Ceci

n'est pas totalement cohérent avec les résultats du tableau 30, nous confortant dans l'idée que le processus de réaction n'est pas 100% pyrolytique.

## 2.2. Dégradation des polymères oxygénés dans le sel carbonates fondus

### 2.2.1. Composés solides

Des observations similaires ont pu être faites dans le cas des polymères oxygénés par rapport aux polyoléfines : des résidus solides se trouvaient en surface du sel ainsi que des résidus de suie sur les parois du réacteur. En revanche, la partie inférieure du mélange gardait sa couleur blanche comme celle des carbonates seuls.

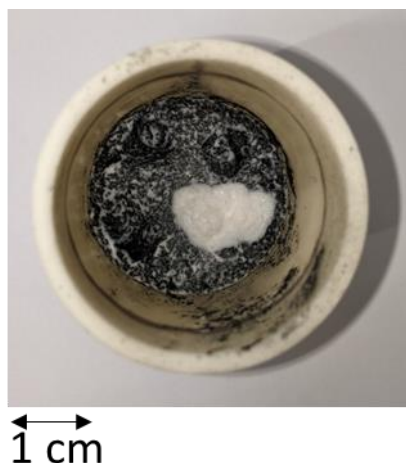


Figure 73 : Photo vue du dessus après réaction entre le mélange eutectique ternaire carbonates ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) et la CMC à  $450^\circ\text{C}$

Dans ce cas, le résidu n'est pas assimilé à du polymère solide brûlé mais à un résidu noir effritable s'apparentant à du carbone, similaire aux résidus se trouvant dans les creusets d'ATG-DSC après analyse. Des analyses DRX complémentaires ont été réalisées pour déterminer la composition du résidu solide mais n'ont pas été concluantes ; le carbone étant amorphe et supposé formé par les travaux publiés, nous pensons qu'il s'agit bien de charbon<sup>203,208</sup>.

### 2.2.2. Composés liquides

Les composés liquides sont une nouvelle fois récoltés sur la surface inférieure de la tête en acier du montage. Le PET, comme les polyoléfines, laisse un résidu qui s'apparente à de la cire tandis que celui de la résine époxy et la CMC sont plutôt huileux. Les quantités récoltées sont

cependant moindres qu'avec les polyoléfines, ce qui est concordant avec les résultats du tableau 30 qui montre que dans le cas d'une pyrolyse, la quantité d'huile pour le PE et le PP sont de l'ordre de 30%mas à 40% mas alors que pour le PET les quantités est de l'ordre de 10%mas.

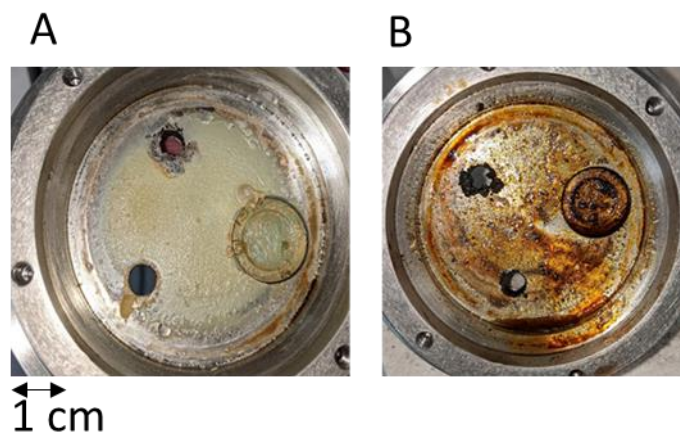


Figure 74 : Vues du dessous de la tête en acier, refroidie à 12°C, après réaction entre le mélange eutectique ternaire carbonates (LiNaK(CO<sub>3</sub>)) et le PET (A) et la CMC (B) à 450°C

Les huiles ont été récoltées et solubilisées partiellement dans l'eau, l'éthanol et l'acétone. L'analyse du surnageant par GC-MS n'a pas permis de détecter de composés dans les conditions choisies. Il est nécessaire de poursuivre les investigations sur ces huiles.

### 2.2.3. Composés gazeux

Les gaz ont été piégés dans les différents cylindres thermostatés, cependant, les analyses GC-MS n'ont pas montré de différences, quelle que soit la température. Par conséquent, seuls les résultats obtenus à partir des gaz concentrés dans le piège à 0°C sont présentés dans ce manuscrit (Figure 75).



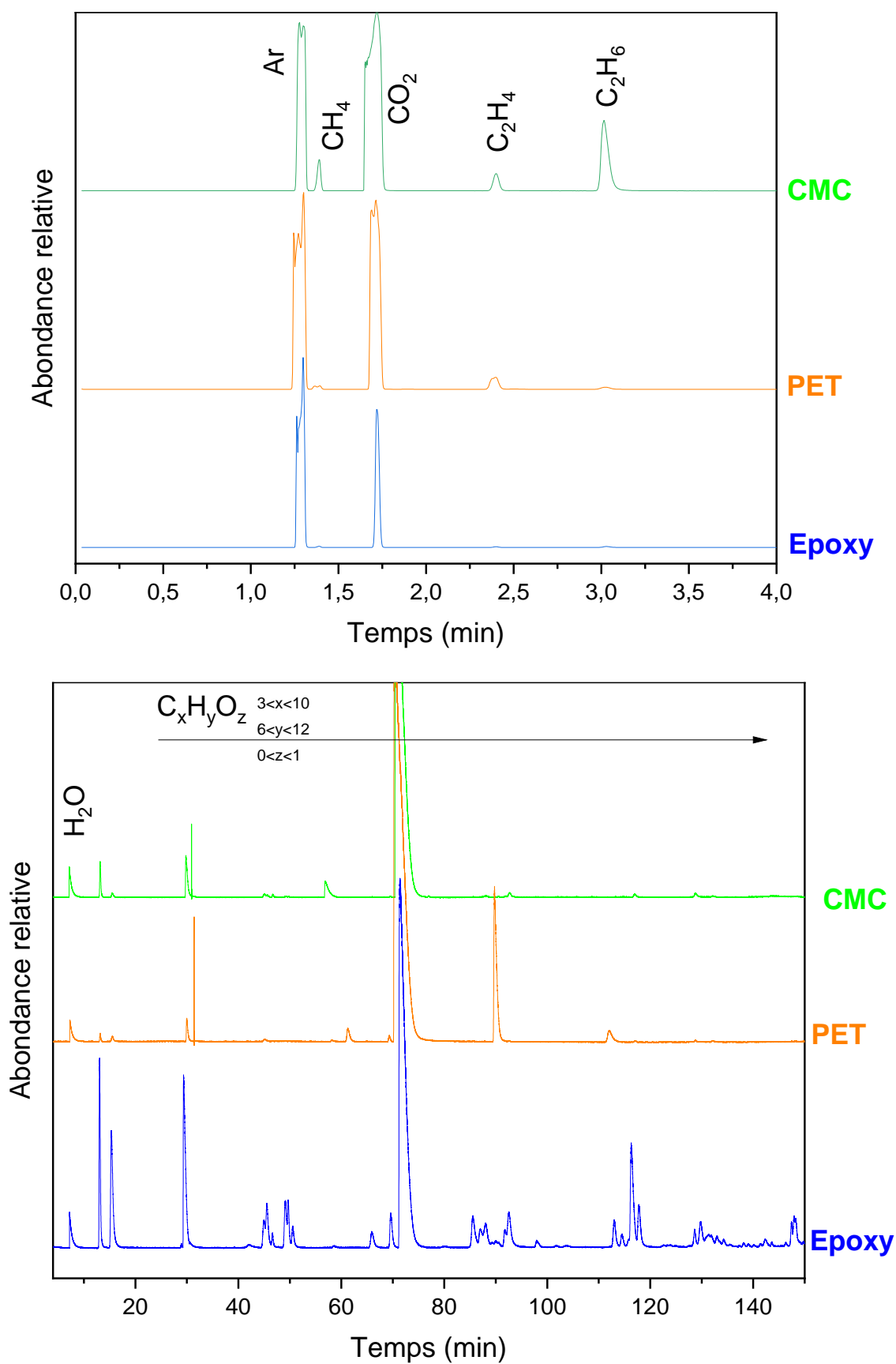


Figure 75 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PET, du CMC et de l'Epoxy dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus ((LiNaK(CO<sub>3</sub>)), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C

On constate que pour des temps inférieurs à 4 minutes, les composés identifiés sont les mêmes que pour les polyoléfines. La CMC produit plus de ces petits gaz que le PET ou l'époxy d'après la comparaison relative des aires sous les pics. Pour des temps plus longs, des chaînes carbonées plus longues sont observées mais l'identification est plus difficile à cause de la présence d'isomères mal séparés (épaulement des pics), visibles notamment sur le chromatogramme de la résine époxy. Des composés oxygénés ont pu aussi être identifiés contrairement au cas des polyoléfines.

Lorsque le piège est refroidi à l'azote liquide pour ne garder que des petites molécules, le chromatogramme (figure 76) ne présente que des pics attribuables à l'oxygène et l'azote.

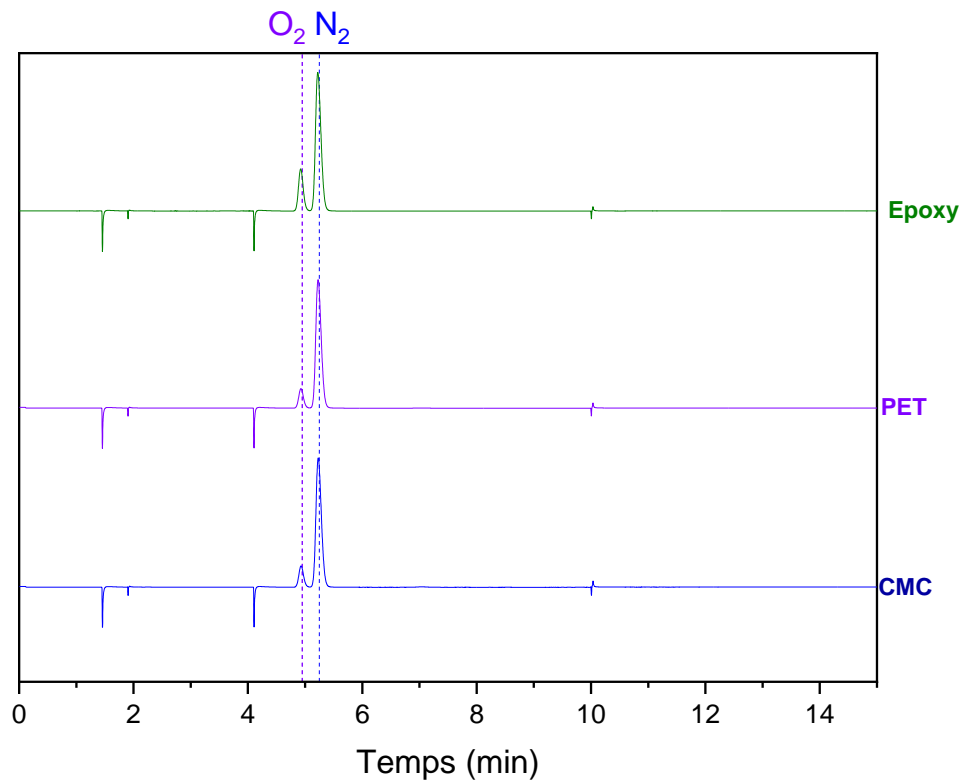


Figure 76 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PET, du CMC et de l'Epoxy dans le bain eutectique ternaire de carbonates fondus ((LiNaK(CO<sub>3</sub>)), à 450°C), récoltés dans le piège à 0°C, refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe

Le CO<sub>2</sub> et l'eau sont détectés laissant supposer un processus de type MSO<sup>137</sup> ( $2C_aH_b + (2a + \frac{b}{2})O_2 \rightarrow 2aCO_2 + bH_2O$ ) mais la grande quantité d'autres gaz peut laisser penser à une pyrolyse. Comme précédemment l'expérience est reproduite dans les mêmes conditions sans sel. La CMC a été utilisée pour l'expérience. La comparaison des deux chromatogrammes est présentée à la figure 77.

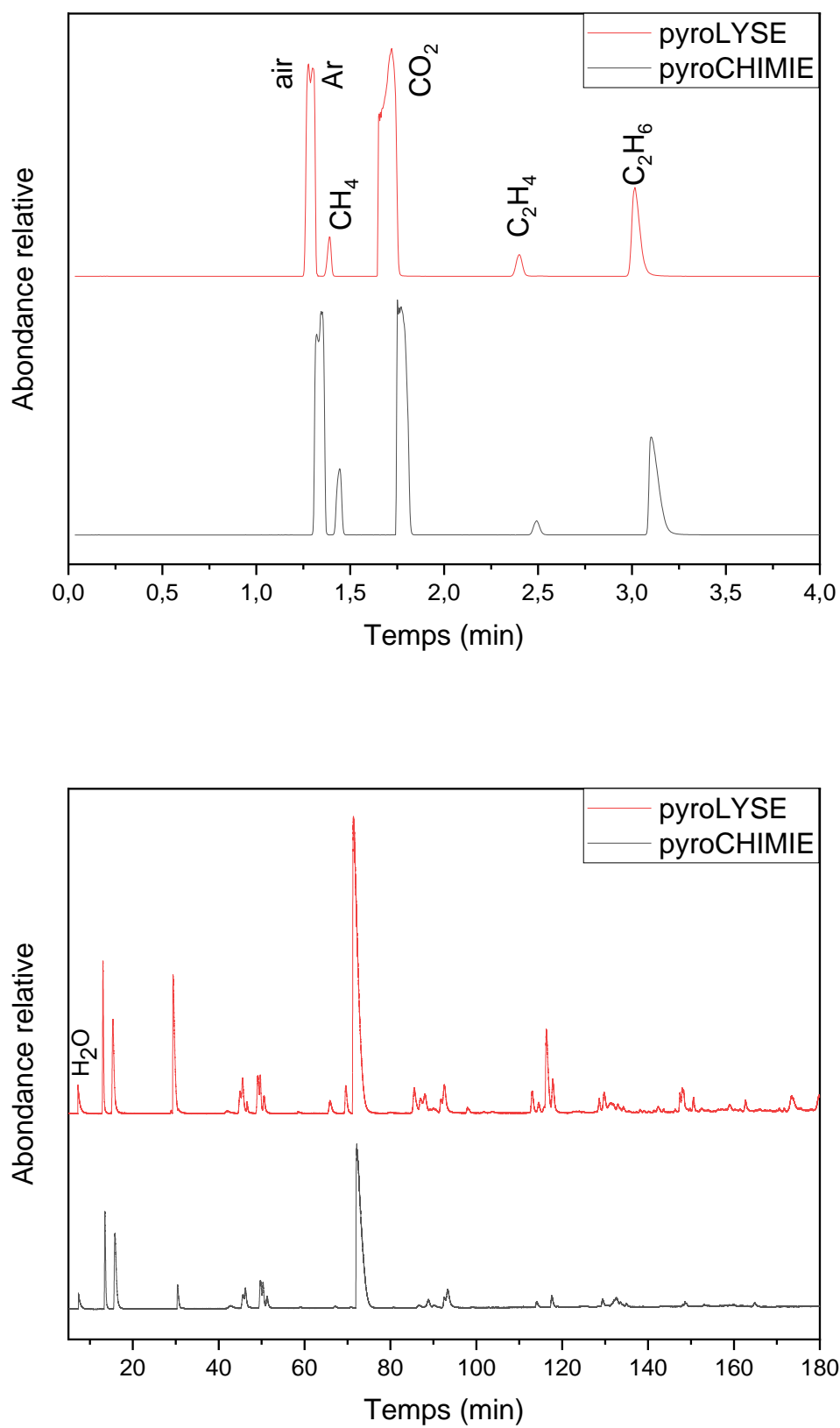


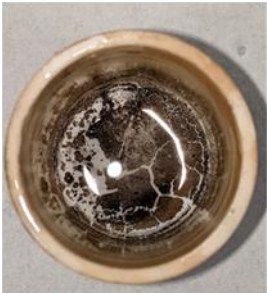



Figure 77 : Chromatogrammes de comparaison des gaz de dégradation de la CMC dans le même montage avec et sans sels fondus

Les deux chromatogrammes sont très similaires avec des productions quasiment identiques. Cette fois-ci, comme le polymère a une température de dégradation très inférieure à la température de travail (265°C contre 450°C), il semblerait qu'il subisse essentiellement une pyrolyse.

Si l'on compare cela au tableau 30 correspondant à la pyrolyse, le PET devrait moins se dégrader en petite molécule de type méthane, éthane ou éthène que les polyoléfines mais produire plus de CO et de CO<sub>2</sub>. Nos résultats semblent converger dans ce sens. En particulier, la pyrolyse du PET conduit à la production de près de 49% mas de gaz, contre seulement 6 à 20 % dans le cas des polyoléfines). Ceci est confirmé par les mesures des gaz récoltés. Ainsi, nous récoltons 180mL.g<sup>-1</sup> de gaz pour la CMC, 185 mL.g<sup>-1</sup> pour la résine époxy et 200 mL.g<sup>-1</sup> pour le PET après 3h d'immersion dans les carbonates, à comparer à 78 et 105 mL.g<sup>-1</sup> pour le PE et le PP, respectivement. On a donc doublé la production de gaz après réaction du PET dans les carbonates fondus par rapport aux polyoléfines.

Pour résumer, nous avons rassemblé les observations réalisées après la dégradation des polymères sélectionnés, en milieu carbonates fondus, LiNaK(CO<sub>3</sub>) à 450°C dans le tableau 31 comparatif ci-dessous.

Tableau 31 : Comparatif entre la dégradation d'une polyoléfine et un polymère oxygéné dans un bain de carbonates fondus ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) à  $450^\circ\text{C}$ , sous  $P(\text{Ar})=1\text{ber}$

Composés	Polyoléfines	Polymères oxygénés
<b>Solide</b>	 1 cm	 1 cm
<b>Liquide/graisse/cire</b>	 1 cm	 1 cm
<b>Production gazeuse</b>	$<110\text{ml.g}^{-1}$	$>180\text{ml.g}^{-1}$

Nous avons aussi cherché à observer ce qui se passait pendant la réaction, i.e. juste après l'ajout de polymère dans le sel fondu à  $450^\circ\text{C}$ . Afin de ne pas polluer l'atmosphère inerte, le couvercle est soulevé quelques secondes, le temps de prendre une photo ou une vidéo. Comme nous pouvons observer sur la figure 78A ci-dessous le polymère type polyoléfine est remonté à la surface dès le début de l'expérience, se noircit et dégage de la fumée.

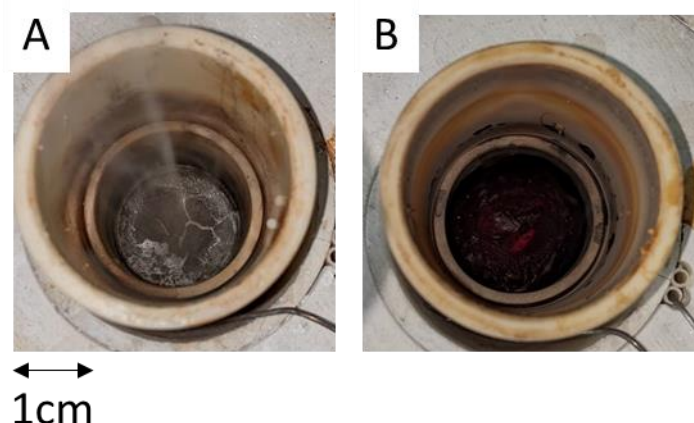


Figure 78 : Photographies du réacteur pendant la réaction entre les carbonates fondus ( $\text{LiNaK}(\text{CO}_3)$ ) et une polyoléfine (A) et un polymère oxygéné (B), sous  $P(\text{Ar})=1$  bar à  $450^\circ\text{C}$

Dans le cas des polymères oxygénés (figure 78B) un rougeoiement est aussi observé confortant notre hypothèse de réaction pyrolytique. Enfin, on observe de la suie noire déposée sur les parois du réacteur par contact avec la fumée dégagée.

Pour conclure, même si nos analyses ne sont que qualitatives, on observe que les produits formés sont semblables à ceux obtenus par pyrolyse ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc...<sup>208</sup>). Ceci est sans doute dû au fait que nos expériences ont été effectuées sous une atmosphère inerte voulant éviter toute combustion. Néanmoins, dans de cas d'un procédé MSO, de l'oxygène (ou de l'air) est injecté directement dans le sel afin de favoriser la formation de superoxyde et de peroxyde<sup>137</sup> ( $3\text{O}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 4\text{O}_2^- + 2\text{CO}_2$ ;  $\text{O}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{O}_2^{2-} + 2\text{CO}_2$ ). Dans notre cas, ces expériences n'ont pas été concluantes, probablement à cause du design du réacteur. En effet l'ajout du polymère ne peut se faire que par le haut, tout comme l'arrivée des gaz. Comme les différences de densités entre polymères (de l'ordre de 0,9-1,6) et sel fondu (2,2) sont importantes, le polymère émerge rapidement au-dessus du sel fondu et subit une pyrolyse avec l'atmosphère au lieu d'entrer dans un procédé pyrochimique de type MSO. Il aurait fallu développer un réacteur avec la possibilité d'ajouter les polymères à l'aide d'une vis sans fin, et une forme plus allongée voire tubulaire serait probablement plus pertinente, afin d'augmenter les temps de séjour et limiter les contacts avec l'atmosphère environnante.

Quoiqu'il en soit, les températures de fusion et de dégradation des polymères choisis sont souvent inférieures ou très proches de la température de fusion du sel. Il paraît donc judicieux de trouver un sel fondu à température de fusion plus basse. Dans la gamme des sels fondus possibles, nous avons choisi les hydroxydes fondus ( $200\text{-}450^\circ\text{C}$ ), qui, dans les années 2000 ont

montré leur efficacité pour purifier des huiles solubles avec le développement d'un pilote pouvant traiter jusqu'à 10L/h de composé organique<sup>209</sup>. L'avantage de ce bain a été d'éviter le craquage des huiles et de les régénérer à des températures inférieures à 200°C. Plus récemment, un brevet a évoqué la possibilité de traiter des plastiques issus de l'industrie automobile, avec production de H<sub>2</sub><sup>210</sup>. La partie suivante présente donc les résultats d'étude de dégradation des polymères sélectionnés dans un bain d'hydroxydes fondus.

### 3. Dégradation des polymères en sels fondus hydroxydes

Il existe plusieurs hydroxydes d'alcalins dont les mélanges eutectiques présentent des températures de fusion dans la gamme 200-450°C comme le présente le tableau 32.

Tableau 32 : Liste de sels hydroxydes alcalins binaire et température de fusion à composition eutectique

Composition du sel	Pourcentage eutectique	Température de fusion
<b>NaOH-KOH</b>	51%mol-49%mol	170°C
<b>LiOH-KOH</b>	31%mol-69%mol	222°C
<b>LiOH-NaOH</b>	30%mol-70%mol	214°C

Pour nos études, nous avons choisi de travailler avec le mélange NaOH-KOH 51-49mol%, eutectique binaire dont la température de fusion est la plus basse (170°C), le coût est le plus bas, et qui a déjà montré un intérêt pour la valorisation des plastiques<sup>176,210</sup>. Afin de s'assurer de la fusion et de ne pas risquer une solidification par ajout de polymères encapsulés dans une matrice de carbone vitreux lestée stockée à température ambiante, nous avons fixé la température de travail à 300°C, sous atmosphère Ar humidifié afin de limiter la dissociation des hydroxydes. Ce n'est qu'à partir de cette température que l'activation thermique s'est avérée suffisante pour dégrader les polymères et observer des dégagements gazeux.

Le montage utilisé pour étudier la dégradation des polymères en milieu hydroxydes fondus est identique à celui utilisé pour les carbonates fondus (et présenté à la figure 66), si ce n'est que le creuset interne au réacteur est en carbone graphite et non en alumine, excepté pour les observations qualitatives par soucis d'éclairage. Les différents polymères sont encapsulés dans une matrice de carbone vitreux lestée avant d'être ajoutés dans le bain fondu dont la température est maintenue à 300°C. L'expérience est conduite et suivie pendant 3 heures.

### 3.1.Observations qualitatives

Nous avons choisi d'observer le réacteur dès ajout des polymères, considéré comme l'instant initial de la réaction et en toute fin de réaction. Les images présentées en figure 79 présentent les photographies obtenues initialement, i.e. à  $t = 0$  min (figure 79A) et à  $t = 3$ h (figure 79B) dans le cas du PET dans le mélange eutectique d'hydroxydes fondus à  $300^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère inerte d'argon.

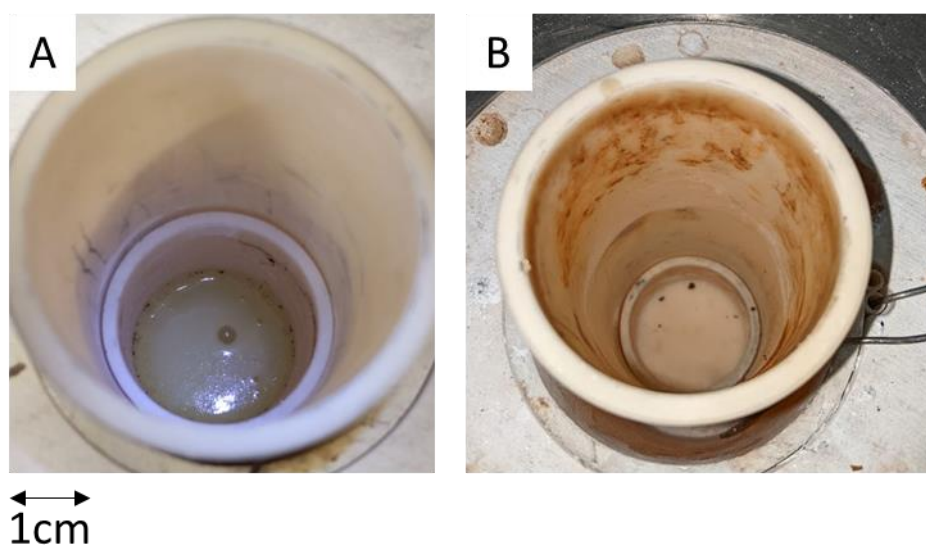


Figure 79 : Photographie du réacteur pendant la réaction entre les hydroxydes fondus ( $\text{NaK}(\text{OH})$ ) et le PET sous  $P(\text{Ar})=1$  bar humidifié à  $300^{\circ}\text{C}$  (A) et photographie du réacteur après réaction

Nous pouvons observer sur la figure 79A l'apparition de bulles à la surface du bain, traduisant la présence d'un dégagement gazeux. De plus, nous observons une légère coloration des hydroxydes fondus initialement blancs. En fin de réaction (i.e. à  $t = 3$ h) nous observons quelques traces marrons de dépôts solides le long des parois du réacteur, mais le sel semble clair et homogène à chaud. Les composés récupérés sont présentés dans les parties suivantes.



### 3.2.Composés solides

Nous avons refroidi les réacteurs par coulage à température ambiante. La figure 80 présente les photographies obtenues après trempé complète. Le comportement des polymères oxygénés (CMC, PET ou résine époxy) est comparable et une image est présentée en figure 80A. Le galet présente une couleur jaunâtre homogène, sans trace de résidu solide à la surface.

Aucune différence d'aspect n'a été observée lors des expériences mettant en jeu le PE ou le PP. La figure 80B présente la photographie obtenue dans le cas d'une polyoléfine. Dans ce cas, le galet refroidi présente une couleur grisâtre, avec, en surface, quelques résidus noirs, notamment vers les bords du galet et en son centre. La polyoléfine semble ne pas être totalement dégradée, contrairement aux polymères oxygénés, même si dans les deux cas (figure 79) des traces de suies foncées sont visibles sur les parois du réacteur.

Dans tous les cas, nous obtenons beaucoup moins de résidus solides que dans les carbonates fondus, laissant présager d'une meilleure dégradation des polymères dans les hydroxydes fondus.

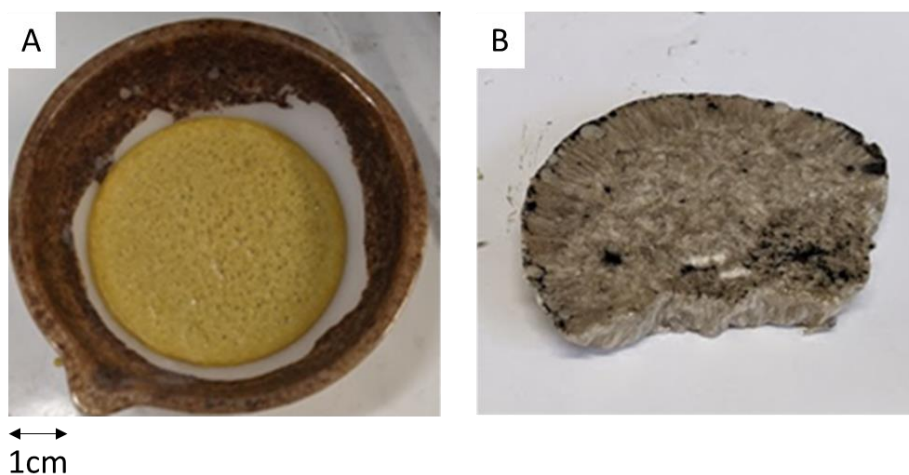


Figure 80 : Photographies du galet d'hydroxydes fondus (NaK(OH)) solidifié après réaction avec un polymère oxygéné (A) et une polyoléfine (B), sous  $P(Ar)=1\text{bar}$  humidifié à  $300^{\circ}\text{C}$

### 3.3.Composés liquides

Quel que soit le polymère testé, nous n'avons jamais observé de dépôt liquide ou huileux en tête de colonne, ni ailleurs dans le montage, comme le montre l'image de la figure 81. En revanche, le sel fondu a changé de couleur après réaction, laissant présager de l'existence de produit dissous dans le sel. Ce résultat est donc très différent de ce qui est observé dans les carbonates.

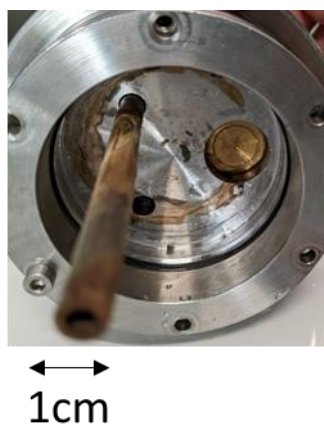


Figure 81 : Photographie de la partie inférieure de la tête en acier inoxydable, thermostatée à 15°C, après 3h d'expérience en milieu hydroxydes fondus + polymère.

### 3.4.Composés gazeux

Les gaz émis sont captés dans les différents pièges thermostatés du montage. Pour ces expériences, la séparation des gaz n'est pas efficace car les analyses ont montré que tous les pièges contenaient les mêmes types de gaz. Pour cette raison, seuls des résultats obtenus dans le dernier piège à 0°C sont présentés. Les figures 82A et 82B présentent les chromatogrammes obtenus lors de la dégradation du PE et du PET. Nous observons comme uniques composés de dégradation, de l'eau ( $T_r=7,1\text{min}$ ), du  $\text{CO}_2$  ( $T_r=1,8\text{min}$ ) et de faibles traces de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $T_r=2,5\text{min}$ ) et  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $T_r=3,1\text{min}$ ) dans le cas du PET dont la quantification n'a pas été réalisée.

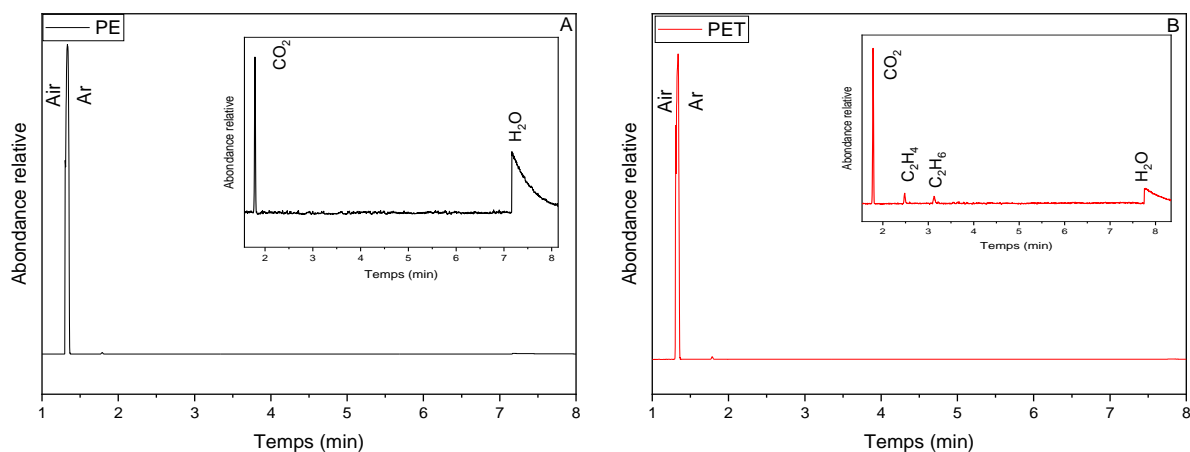


Figure 82 : Chromatogrammes des gaz de dégradation du PE (A) et du PET (B) dans le sel eutectique hydroxydes fondus (NaK(OH)) à 300°C, récoltés dans le piège à 0°C avec agrandissement dans la zone 1min-8min

Les volumes globaux de gaz émis ont été déterminés en mesurant le volume d'eau déplacée de la citerne en fin de montage, additionnée au volume des gaz contenus dans les différents pièges.

Dans les hydroxydes fondus, la production de gaz est comparable à celle produite dans le cas des carbonates, à savoir moins de 100 ml.g<sup>-1</sup> pour le PE et plus de 150 ml.g<sup>-1</sup> pour la CMC et le PET. Un test à la flamme a été réalisé et les gaz produits à partir des polymères oxygénés se sont avérés inflammables. Ce test n'avait pas fonctionné dans le cas des carbonates fondus. Pour cette raison, nous avons analysé les gaz récoltés dans le chromatographe spécifique aux petits gaz. Les chromatogrammes sont présentés à la figure 83 pour trois polymères, le PE, le PET et la CMC.

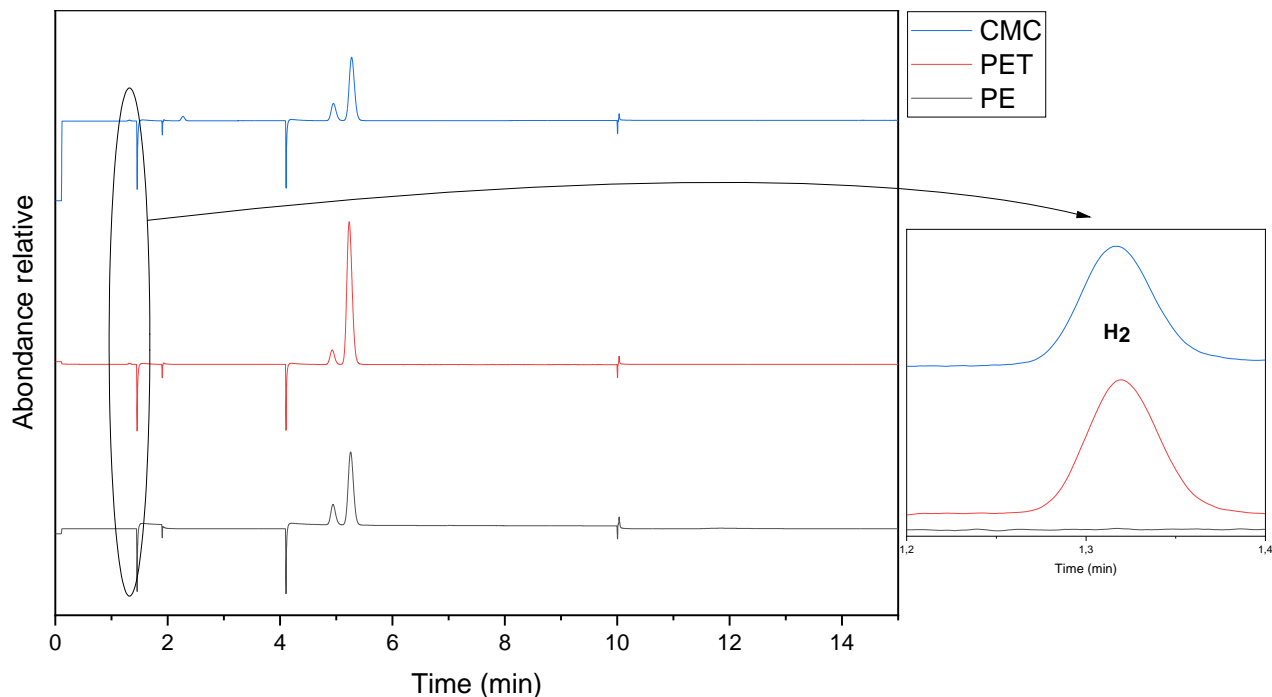


Figure 83 : Chromatogrammes des gaz de dégradation des polymères dans le sel eutectique hydroxydes fondus (NaK(OH)) à 300°C, récoltés dans le piège à 0°C, refroidis dans l'azote liquide et injectés dans le second chromatographe avec agrandissement sur 1,30min










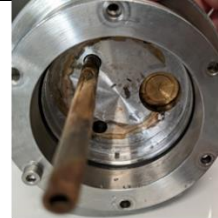
Les pics de l'oxygène et de l'azote sont présents à  $T_r = 5\text{min}$  et  $T_r = 5,30\text{min}$ , pour les trois polymères étudiés. Cependant, dans le cas du PET et de la CMC, on observe la présence d'hydrogène à  $T_r = 1,30\text{min}$ . Flandinet <sup>176</sup> détectait également sa présence lors de la réaction entre la résine époxy d'une carte mère et les hydroxydes fondus à 300°C sous atmosphère Ar. D'autres traces de gaz inflammables peuvent être détectés comme nous le verrons dans la suite du chapitre.

Ces résultats sont différents de ceux observés en milieu carbonates et par pyrolyse. Nous supposons donc que les mécanismes réactionnels sont différents et que le mélange d'hydroxydes influence le procédé pyrochimique de dégradation des polymères. Nous allons résumer et comparer les résultats plus en détails ci-après.

#### 4. Bilan des dégradations de polymères en milieu carbonates et en milieu hydroxydes fondus.

De nombreuses expériences ont été réalisées, à partir de 5 polymères, dans deux mélanges de sels fondus. Nous avons donc voulu dresser un bilan des observations dans un tableau comparatif simplifié (tableau 33) Les observations visuelles sont récapitulées pour chaque milieu fondu, en différenciant les polyoléfines (ex du PE) et les polymères oxygénés. Pour rappel, la masse de polymères incorporée est de 1g pour 50g de sel, i.e., toujours dans un rapport massique de 2%.

Tableau 33 : Récapitulatif des expériences en carbonates fondus et hydroxydes fondus avec les polyoléfines et les polymères oxygénés

	Sels carbonates (S1)		Sels hydroxydes (S2)	
	Polyoléfine (A)	Polymère oxygéné (B)	Polyoléfine (A')	Polymère oxygéné (B')
<b>Temps initial, <math>t_0</math> (1)</b>				
<b>Temps final (<math>t_f = 3h</math>) : phase solide (2)</b>				
<b>Temps final (<math>t_f = 3h</math>) : phase liquide (3)</b>				
<b>Temps final (<math>t_f = 3h</math>) : phase gaz (4)</b>	<110 ml.g <sup>-1</sup>	>150 ml.g <sup>-1</sup>	<110 ml.g <sup>-1</sup>	>150 ml.g <sup>-1</sup>

Les photographies du tableau 33 représentent les photographies des expériences réalisées sur les polyoléfines (A et A') et des polymères oxygénés (B et B'), en milieu carbonates (S1) et en milieu hydroxydes (S2), au temps initial de réaction ( $t_0$ ) et au temps final de réaction ( $t_f = 3h$ )

Les polyoléfines (A et A') ont très peu réagi dans les bains de carbonates fondus. Des résidus solides étaient visibles sur la partie supérieure du galet (A2), d'apparence brûlés et identifiés comme du polymère dégradé. Les différences de densités entre le polymère et le sel entraînaient une remontée en surface du premier qui allait alors subir une réaction de pyrolyse avec l'atmosphère inerte. Le sel, quant à lui, restait blanc, signe qu'il n'avait pas été modifié lors de la réaction.

Dans le cas des bains hydroxydes fondus (B1 et B'1), quelques résidus noirs étaient encore observables à la surface du bain mais en très faible quantité et uniquement au voisinage des bords (B1). Le galet a pris une couleur grisâtre, homogène. Il y a donc bien eu une réaction entre le sel et le polymère conduisant à la dégradation chimique de celui-ci.

Pour les composés oxygénés, dans les carbonates fondus on constate un comportement similaire à celui des polyoléfines : en surface, des résidus noirs, ici identifiés comme du charbon avec en dessous un galet de sel blanc qui ne semble pas avoir réagi (A2). Le creuset de réaction est, quant à lui, marqué par des traces de combustion noires sur les parois. Une nouvelle fois, les différences de densité et la température de travail élevée ont conduit à une pyrolyse des polymères.

Cependant, en réaction avec les sels fondus hydroxydes (B2), leur comportement est très différent : il n'y a plus de résidus en surface et la couleur du bain a totalement viré au jaune. Comme dans le cas de polyoléfines on peut conclure en une réaction entre les polymères et le sel hydroxyde fondu.

L'analyse des gaz est elle aussi différente comme le présente la figure 84. Sur celle-ci on peut observer les chromatogrammes obtenus dans le piège à  $0^\circ\text{C}$  pour le PE (figure 84A) et pour le PET (figure 84B). Les tracés en noir correspondent au milieu LiNaK(CO<sub>3</sub>) à  $450^\circ\text{C}$  et les tracés en rouge au milieu NaK(OH) à  $300^\circ\text{C}$ .

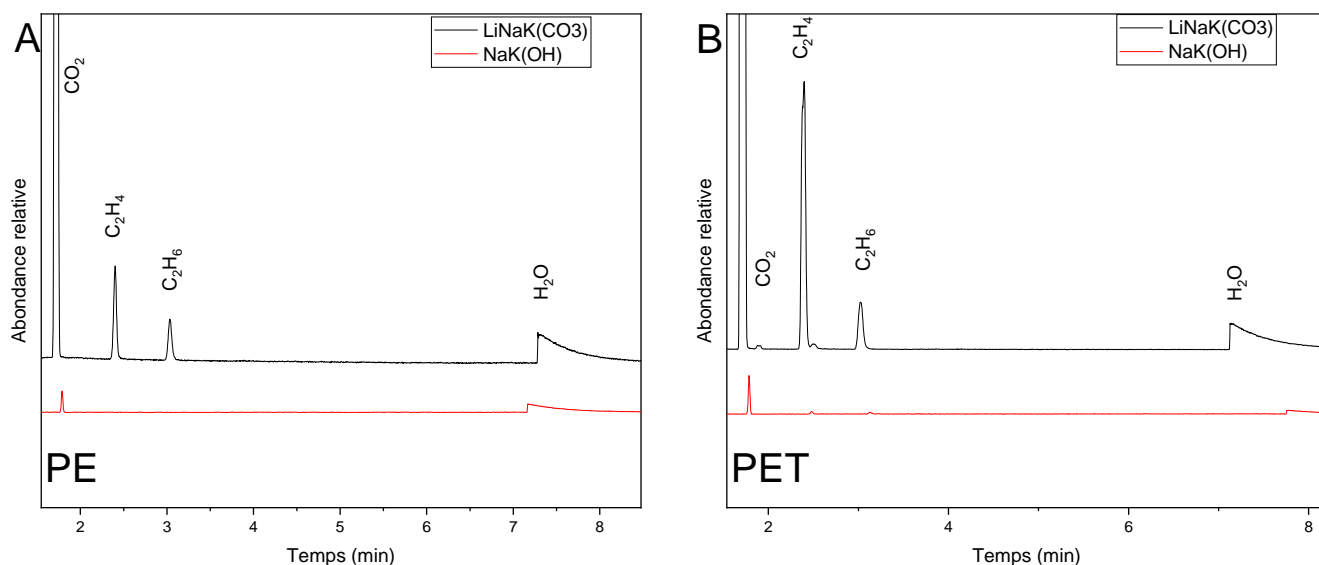


Figure 84 : Chromatogrammes des gaz produits des réactions du PE (A) et du PET (B) dans les carbonates fondus (courbes noires) et les hydroxydes fondus (courbes rouges)

Comme nous pouvons l'observer, la production de petites molécules est limitée à l'eau et au CO<sub>2</sub> dans le cas du PE en bain hydroxydes fondus. Pour le PET, d'infimes traces de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> peuvent encore être détectées mais sont très minoritaires par rapport au bain carbonates fondus. Cependant, la production d'hydrogène n'a été observée que dans le cas des hydroxydes fondus et en particulier pour les polymères oxygénés.

## 5. Conclusion

L'étude de la dégradation des polymères dans les sels fondus carbonates et hydroxydes a été étudiée dans ce chapitre. Premièrement les polymères ont été caractérisés individuellement sur la plateforme de couplage afin d'observer leurs températures de changement de phase et de dégradation mais aussi les produits issus de cette dégradation. Dans un second temps l'influence des sels fondus carbonates sur ces températures de fusion et de dégradations a été étudiée pour certains de ces polymères. Dans tous les cas, aucune interaction significative n'a pu être observée par analyse ATG-DSC. Les polyoléfinés ayant une température de dégradation plus élevée que la température de fusion du mélange ternaire de carbonates, nous avons alors choisi un sel fondu de température de fusion plus basse, à base d'hydroxydes. Les analyses en réacteur ont alors permis d'observer qualitativement de grandes différences de comportement entre les sels fondus.

En milieu carbonates fondus, la dégradation des polymères oxygénés (PET, CMC et résine époxy) tout comme la dégradation des polyoléfinés (PE et PP) ont permis de récupérer des solides, des liquides visqueux et des gaz. Dans tous les cas, les dégradations se sont avérées proches des procédés de pyrolyse ou de craquage des polymères en plus petites molécules carbonées.

En milieu hydroxydes, la dégradation des polymères a principalement conduit à la récupération de phases gazeuses et au changement de couleur du sel fondu. L'analyse des gaz a mis en évidence l'existence de molécules carbonées plus légères que dans le cas des carbonates, i.e. inférieures à 2 ou 3 carbones et surtout, la formation d'hydrogène. Un mécanisme sans doute plus pyrochimique est donc à considérer dans les hydroxydes, évitant le craquage des polymères en petits fragments.

Les analyses des différentes phases ainsi que des analyses quantitatives sont donc à poursuivre afin de comprendre les mécanismes mis en jeu. De plus, des premiers tests réalisés sur une résine époxy bromée n'ont pas été concluants, probablement à cause de la stabilité chimique et thermique du polymère. Il est donc important de pouvoir étendre les expériences aux composés halogénés, souvent très stables mais dont l'intérêt d'utiliser des sels fondus serait de piéger les espèces halogénées plutôt que les rejeter sous forme gazeuse dans l'atmosphère.



## Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur la possibilité d'utiliser les sels fondus carbonates et hydroxydes pour la valorisation de différents composés d'une batterie. D'une part, les études ont porté sur les métaux à forte valeur ajoutée comme le cobalt et le nickel contenus dans trois cathodes classiques des batteries Li-ion (LCO, NMC 111 et NCA). D'autre part, des expériences ont permis d'étudier le comportement de matières organiques choisies, en se focalisant ici sur des polymères classiques, non halogénés permettant d'établir des dispositifs et des comportements de référence.

Nous avons réalisé, dans un premier temps, des calculs thermodynamiques théoriques pour prédire la stabilité des métaux d'intérêt, dans les deux systèmes de sels fondus choisis : un mélange ternaire de carbonates alcalins et un mélange binaire d'hydroxydes alcalins. Les diagrammes potentiel-acidité ont permis de déterminer les domaines de stabilité thermodynamiques des métaux et leurs oxydes dans chacun des sels fondus. Des mesures expérimentales ont complété ces calculs. Des mesures de solubilité des trois matériaux de cathode sous forme de poudre : LCO, NMC et NCA, ont été réalisées par ICP-AES. Si le système mis en place ainsi que les prélèvements au cours du temps sont perfectibles, nous avons mis en évidence que, dans le cas des carbonates fondus, les cinétiques de dissolution sont lentes et les valeurs de solubilité restent faibles après 10 jours d'immersion (inférieures à 35% massique pour le Co et 11% massique pour le nickel). De plus, si on imagine plonger une cathode réelle dans un bain de sels fondus en vue d'un procédé, les solubilités seront encore plus faibles, les surfaces de contact étant moindre et les temps de traitement sans doute plus courts que 10 jours. Dans le cas des hydroxydes la dissolution des métaux est plus élevée dès les temps courts. Cependant, ici, les matériaux semblent se transformer probablement en hydroxydes, sédimentant dans le fond de la cuve. L'instabilité du milieu a limité nos expériences et des études complémentaires sont à mener afin d'élucider les mécanismes mis en jeu. En complément, des mesures électrochimiques ont permis de mettre en évidence les pics de réduction des espèces de cobalt et de nickel en composés métalliques. Si les quantités d'espèces dissoutes restent faibles, les mesures électrochimiques nous encouragent à imaginer

la possibilité de récupérer les métaux dissous par électrodépôt en cas d'accumulation dans les bains fondus.

Pour compléter ces études, il serait pertinent de réaliser des essais sur des matériaux de cathode directement issus de batteries usagées afin de refléter au mieux la réalité. Des études avec des quantités plus élevées permettraient aussi de mettre en évidence une éventuelle limite de solubilité des métaux. Cela ouvrirait l'opportunité de réaliser une électrolyse pour évaluer le rendement de récupération des métaux dissous.

Dans un second temps, la dégradation de polymères dans les sels fondus à base de carbonates alcalins et hydroxydes alcalins a été étudiée. Aussi, des polymères classiques et courants, n'entrant pas forcément dans la composition d'une batterie, ont été utilisés afin de garantir la sécurité, d'optimiser le montage expérimental et d'établir des procédures de référence. Ainsi nous avons considéré deux familles de polymères : des polyoléfines (PE, PP) et des polymères oxygénés (PET, CMC et résine époxy). Tous ont d'abord été caractérisés individuellement par analyse thermique (thermogravimétrie et calorimétrie différentielle) afin d'identifier des changements de phases et leurs températures caractéristiques. Les mêmes caractérisations physico-chimiques ont été menées en présence du mélange ternaire de carbonates fondus, dans différentes proportions massiques. Ces dernières analyses n'ont pas révélé d'interactions significatives entre chaque polymère et les carbonates fondus. Seules les températures de fusion et de dégradation ont pu être déterminées. Nous avons alors développé et optimisé un montage, permettant de travailler avec des quantités globales de mélange 1000 à 2000 fois plus grandes, soit de 50 à 100g de mélange réactif. L'amélioration du montage expérimental a permis de contrôler les débits de gaz, d'éviter les colmatages des conduits et de récupérer des fractions solides, liquides et gazeuses lors de la dégradation des polymères testés. Nous avons ainsi pu observer des comportements de dégradation différents selon les polymères entre eux dans un bain de sels fondus donné, mais aussi des différences entre les sels carbonates et hydroxydes pour un polymère donné.

Dans les carbonates fondus les polymères se dégradent en composés gazeux, liquides visqueux et solides, selon des processus proches des procédés de pyrolyse ou de craquage des polymères. Les polymères, moins denses que le sel fondu, finissent par remonter en surface, même s'ils sont lestés. Ainsi, à haute température et sous atmosphère inerte, tous les polymères testés se dégradent en suivant un régime pyrolytique. Ces hypothèses sont confirmées visuellement après expérience (un composé organique brûlé est visible en surface, tandis que la partie inférieure est du sel pur) et par analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

(GC-MS). Pour chaque polymère, les analyses par GC-MS ont mis en évidence la production de CO<sub>2</sub> et de petites molécules hydrocarbonées de type C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec C < 4 mais aussi des fragments plus gros dont la quantification n'a pas été réalisée à ce jour.

Dans le cas des hydroxydes, les observations ont été différentes puisque nous avons principalement récupéré des gaz issus de la dégradation des polymères et pas ou peu de résidus solides ou liquides. Le galet de sel solidifié ayant changé intégralement de couleur, ces résidus sont peut-être dissous ou intégrés au sel fondu. Les analyses GC-MS ont permis de mettre en évidence la production de molécules carbonées essentiellement légères (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> avec C < 4) et pas ou peu de composés plus lourds comme dans le cas des carbonates. De plus, en présence d'hydroxydes nous avons mis en évidence la production de dihydrogène dans certains cas. Les résultats obtenus dans les hydroxydes fondus, sous atmosphère inerte humidifiée sont différents de ceux obtenus par pyrolyse et nous encouragent à envisager des réactions pyrochimiques lors de la dégradation de chacun des polymères testés.

Jusqu'à présent aucune quantification des composés produits n'a été établie. Des analyses quantitatives sont donc à poursuivre. Un des avantages des sels fondus est aussi de capturer les composés halogénés ou toxiques et de limiter leur rejet dans les effluents gazeux. C'est pourquoi, des essais avec une résine époxy bromée et surtout avec du PVDF, présent dans les batteries, devront être réalisés.

De plus il est important de travailler sur la géométrie du réacteur afin de mieux contrôler les ajouts de polymères, de limiter les interfaces liquides/gaz et d'améliorer l'homogénéisation des bains. Aussi, il faut travailler sur la récupération et la séparation des résidus quels qu'ils soient, afin de mieux les caractériser et d'envisager leur valorisation. Des effets de synergie ou de catalyse doivent être pris en compte dans le cas du traitement d'une batterie commerciale, même préconditionnée.

Cela permettra d'envisager des études sur la capacité maximale de traitement d'un bain de sels fondus afin d'évaluer la possibilité d'un *scale-up*, en gardant à l'esprit que le bilan énergétique global est primordial.

Enfin, la production d'hydrogène à partir de polymères dégradés en milieu sels fondus hydroxydes est un résultat prometteur dans le contexte actuel de transition écologique et énergétique. Il est important de poursuivre les analyses et mesures pour envisager une filière « Plastics-to-Hydrogen ».



## Références

1. Béguin, M. L'histoire des ordures : de la préhistoire à la fin du dix-neuvième siècle. *Vertigo* (2013) doi:10.4000/vertigo.14419.
2. Lagarde, Y. À l'origine de la poubelle : une révolution hygiéniste à Paris grâce à un préfet. <https://www.radiofrance.fr/franceculture/a-l-origine-de-la-poubelle-une-revolution-hygieniste-a-paris-grace-a-un-prefet-2480811>.
3. LOI no 92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000345400>.
4. LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000041553759/>.
5. Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32008L0098>.
6. Lucas, I. & Gajan, A. Le parcours du lithium - depuis l'extraction jusqu'à la batterie. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/electrochimie/le-parcours-du-lithium-depuis-l-extraction-jusqu-a-la> (2021).
7. Le recyclage, un enjeu stratégique pour l'économie. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/passer-a-l'action/valorisation-matiere/dossier/recyclage/recyclage-enjeu-strategique-leconomie>.
8. Image Economie circulaire. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Economie\\_circulaire.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Economie_circulaire.png).
9. Zeng, X. *et al.* Comparing the costs and benefits of virgin and urban mining. *Journal of Management Science and Engineering* **7**, 98–106 (2022).
10. Drezet, E. Le recyclage des métaux. <https://ecoinfo.cnrs.fr/2014/09/03/3-le-recyclage-des-metaux/> (2014).

11. Les chiffres du recyclage en France. <https://www.citeo.com/le-mag/les-chiffres-du-recyclage-en-france>.
12. Quel métal, pour quelle utilisation ? <https://www.industrie-news.com/quel-metal-pour-quelle-utilisation.html>.
13. Kašpar, J., Fornasiero, P. & Graziani, M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today* **50**, 285–298 (1999).
14. Thakor, A. S., Jokerst, J., Zavaleta, C., Massoud, T. F. & Gambhir, S. S. Gold Nanoparticles: A Revival in Precious Metal Administration to Patients. *Nano Lett* **11**, 4029–4036 (2011).
15. Devauze, C., Koite, A., Chertien Anaelle & Monier, V. *Bilan national du recyclage 2010-2019*. <https://librairie.ademe.fr/> (2022).
16. Blazy, P. & Jehanne, Y. Recyclage des métaux précieux. (2002) doi:10.51257/a-v1-m2394.
17. Langkau, S. & Tercero Espinoza, L. A. Technological change and metal demand over time: What can we learn from the past? *Sustainable Materials and Technologies* **16**, 54–59 (2018).
18. Liu, S. *et al.* Recycling the domestic copper scrap to address the China's copper sustainability. *Journal of Materials Research and Technology* **9**, 2846–2855 (2020).
19. Husson-Tissier, B., Russo, P., Gros, B. & Clauzade, C. A new scrap grade for the steel industry: Steel wire recycling from the treatment of end-of-life tires. *Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques* **107**, 345–351 (2010).
20. Fusillo, G. *et al.* Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries. *J Power Sources* **381**, 127–135 (2018).
21. Guerriero, R. & la Sala, G. Process for the production of lead hydrate or monoxide of high purity from materials and/or residues containing lead in the form of sulphates, monoxides and/or other compounds. (2006).
22. Tout savoir sur le recyclage du verre. <https://www.paprec.com/fr/solutions/les-matieres-que-nous-valorisons/verre/>.

23. Le verre borosilicate Pyrex®. <https://www.pyrex.fr/blogs/astuces/le-verre-borosilicate-pyrex> (2019).
24. GORILLA GLASS®. <https://glass.promic.fr/domaines-expertise-verre-optique-industriel/verres-protection/verre-gorilla-glass/>.
25. Properties of Fused Quartz. [https://technicalglass.com/technical\\_properties/](https://technicalglass.com/technical_properties/).
26. Le verre au plomb et Cristal. <https://les-souffleurs-de-la-science.fr/le-verre-au-plomb-cristal/>.
27. Aitken, B. & Beall, G. H. Glass-Ceramics. in *Materials Science and Technology* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). doi:10.1002/9783527603978.mst0121.
28. Fu, C. *et al.* Recycling of waste glass as raw materials for the preparation of self-cleaning, light-weight and high-strength porous ceramics. *J Clean Prod* **317**, 128395 (2021).
29. Borek, K., Czapik, P. & Dachowski, R. Recycled glass as a substitute for quartz sand in silicate products. *Materials* **13**, (2020).
30. Medina, C., Sánchez De Rojas, M. I. & Frías, M. Reuse of sanitary ceramic wastes as coarse aggregate in eco-efficient concretes. *Cem Concr Compos* **34**, 48–54 (2012).
31. Heidari, A., Tavakoli, S. & Tavakoli, D. Reusing waste ceramic and waste sanitary ware in concrete as pozzolans with nano-silica and metakaolin. *International Journal of Sustainable Construction Engineering and Technology* **10**, 55–67 (2019).
32. 1, 2, 3, 4, 5, ... 7!: Petite introduction aux types de plastiques recyclables. <https://escaleverte.ca/1-2-3-4-5-7-petite-introduction-aux-types-de-plastiques-recyclables/>.
33. La vie secrète du plastique recyclé. <https://dreamact-pro.eu/blog/article/239/la-vie-secrete-du-plastique-recycle>.
34. Recyclage des déchets plastiques : tout comprendre. <https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage/tout-savoir-sur-les-matieres-recyclables/plastiques/>.
35. Signalétique confuse, tri et collecte insuffisants... Les (très) mauvais chiffres du recyclage du plastique en France. <https://www.francetvinfo.fr/replay-radio/le-choix->

- franceinfo/signaletique-confuse-tri-et-collecte-insuffisants-les-tres-mauvais-chiffres-du-recyclage-du-plastique-en-france\_4923193.html.
36. Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M. R., Abdelaziz, M. & Ahmadinia, E. Performance evaluation of utilization of waste Polyethylene Terephthalate (PET) in stone mastic asphalt. *Constr Build Mater* **36**, 984–989 (2012).
  37. Choi, J., Yang, I., Kim, S., Cho, S. Y. & Lee, S. Upcycling Plastic Waste into High Value-Added Carbonaceous Materials. *Macromol Rapid Commun* **43**, 2100467 (2022).
  38. Fangeat, E., Deprouw, A., Jover, M., Borie, M. & Tonsart, O. *Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques*. [www.ademe.fr/mediatheque](http://www.ademe.fr/mediatheque). (2020).
  39. Batteries and accumulators key figures 2018. Preprint at (2018).
  40. Korf, N. *et al.* Multi-element chemical analysis of printed circuit boards – challenges and pitfalls. *Waste Management* **92**, 124–136 (2019).
  41. Singh, N., Duan, H., Yin, F., Song, Q. & Li, J. Characterizing the Materials Composition and Recovery Potential from Waste Mobile Phones: A Comparative Evaluation of Cellular and Smart Phones. *ACS Sustain Chem Eng* **6**, 13016–13024 (2018).
  42. Chaudhari, V., Kulkarni, M., Sakpal, S., Ubale, A. & Sangale, A. Eco-Friendly Refrigerator Using Peltier Device. in *2018 International Conference on Communication and Signal Processing (ICCSP)* 0817–0819 (IEEE, 2018). doi:10.1109/ICCSP.2018.8524414.
  43. Kang, H.-Y. & Schoenung, J. M. *Used Consumer Electronics: A Comparative Analysis of Materials Recycling Technologies*. (2004).
  44. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie. *Circulaire du 30 novembre 2012 relative à la gestion des plastiques issus des déchets d'équipements électriques et électroniques*. (2012).
  45. Guo, J., Guo, J., Cao, B., Tang, Y. & Xu, Z. Manufacturing process of reproduction plate by nonmetallic materials reclaimed from pulverized printed circuit boards. *J Hazard Mater* **163**, 1019–1025 (2009).



46. Thomas, C. Recyclage des cartes électroniques : un aperçu de l'état de l'art. *Annales des Mines - Responsabilité et environnement* N° **82**, 57 (2016).
47. Long, L. *et al.* Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *J Hazard Mater* **177**, 626–632 (2010).
48. Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M. & Lee, J. C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* **89**, 82–88 (2007).
49. Zhao, Y. *et al.* A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. *Sustainable Chemistry* **2**, 167–205 (2021).
50. Vincent, C. A. Lithium batteries: A 50-year perspective, 1959-2009. *Solid State Ion* **134**, 159–167 (2000).
51. Zhao, Y. *et al.* A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. (2021) doi:10.3390/suschem2010011.
52. Winter, M., Barnett, B. & Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem Rev* **118**, 11433–11456 (2018).
53. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials : present and future. *Biochem Pharmacol* **18**, 252–264 (2015).
54. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials* vol. 22 587–603 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cm901452z> (2010).
55. Shobana, M. K. Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries – A review. *J Alloys Compd* **802**, 477–487 (2019).
56. Lowe, M., Tokuoka, S., Trigg, T. & Gereffi, G. *Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles: Contributing CGGC researcher: Ansam Abayechi.* <http://www.edf.org/home.cfm> (2010) doi:10.13140/RG.2.1.1421.0324.
57. Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y. & Sun, Z. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *J Clean Prod* **228**, 801–813 (2019).
58. Yoshio, M. & Noguchi, H. A Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. in *Lithium-Ion Batteries* 1–40 (Springer New York, 2009). doi:10.1007/978-0-387-34445-4\_2.

59. Azevedo, M., Campanol, N. & Hagenbruch, T. *Lithium and cobalt: A tale of two commodities*. (2018).
60. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull* **15**, 783–789 (1980).
61. Armstrong, A. R. & Bruce, P. G. Synthesis of layered  $\text{LiMnO}_2$  as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature* **381**, 499–500 (1996).
62. Yabuuchi, N. & Ohzuku, T. Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries. *J Power Sources* **119–121**, 171–174 (2003).
63. Kokam's 56 Megawatt Energy Storage Project Features World's Largest Lithium NMC Energy Storage System for Frequency Regulation .
64. Itou, Y. & Ukyo, Y. Performance of  $\text{LiNiCoO}_2$  materials for advanced lithium-ion batteries. *J Power Sources* **146**, 39–44 (2005).
65. Chen, C. H. *et al.* Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *J Power Sources* **128**, 278–285 (2004).
66. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J Electrochem Soc* **144**, 1188–1194 (1997).
67. Xie, J. *et al.* Life Cycle Assessment of LFP Cathode Material Production for Power Lithium-Ion Batteries. in 513–522 (2018). doi:10.1007/978-981-13-0158-2\_54.
68. SDI, S. The Four Components of a Li-ion Battery. <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>.
69. Targray. Anode Materials. <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials>.
70. Versaci, D. *et al.* New eco-friendly low-cost binders for Li-ion anodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **21**, 3429–3435 (2017).
71. Daniel, C. Materials and processing for lithium-ion batteries. *JOM* **60**, 43–48 (2008).
72. Passerini, S. & Henderson, W. A. SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS | Electrolytes: Ionic Liquids. in *Encyclopedia of*

- Electrochemical Power Sources* 85–91 (Elsevier, 2009). doi:10.1016/B978-044452745-5.00835-2.
73. Gaines, L., Richa, K. & Spangenberg, J. Benefits of recycling Reduction of resource use Key issues for Li-ion battery recycling. doi:10.1557/mre.2018.13.
  74. Sanders, M. *Lithium-Ion Battery Raw Material Supply and Demand 2016-2025 Avicenne Energy*. (2017).
  75. BloombergNEF. Electric Vehicle Outlook 2021. <https://bnef.turtl.co/story/evo-2021/page/4/1?teaser=yes> (2021).
  76. Pillot, C. *EU battery demand and supply (2019-2030) in a global context. Avicenne Energy* (2020).
  77. IEA. Global electric car stock, 2010-2021 . <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-electric-car-stock-2010-2021>.
  78. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0474> (2020).
  79. *Mineral Commodity Summaries 2019*. (2019).
  80. criticalrawmaterials\_cobalt. <http://criticalrawmaterials.org/cobalt/>.
  81. *Mineral commodity summaries 2022*. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022> (2022) doi:10.3133/mcs2022.
  82. Gulley, A. L., McCullough, E. A. & Shedd, K. B. China’s domestic and foreign influence in the global cobalt supply chain. *Resources Policy* **62**, 317–323 (2019).
  83. Top electric vehicle markets dominate lithium-ion battery capacity growth . <https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/blog/top-electric-vehicle-markets-dominate-lithium-ion-battery-capacity-growth>.
  84. Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H. & Rutz, M. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *J Power Sources* **207**, 173–182 (2012).
  85. Mining, L., Mining, U., Recovery, R. & Recycling, M. Urban mining : Concepts , terminology , challenges. **45**, 1–3 (2015).

86. Chaire Mines Urbaines. <http://mines-urbaines.eu/fr/accueil/>.
87. Xue, Y., Wen, Z., Ji, X. & Zhang, C. Location Optimization of Urban Mining Facilities with Maximal Covering Model in GIS. **21**, 913–923 (2016).
88. Zhang, L., Zhong, Y. & Geng, Y. A bibliometric and visual study on urban mining. *J Clean Prod* **239**, 118067 (2019).
89. Swain, B. Recovery and recycling of lithium : A review. *Sep Purif Technol* **172**, 388–403 (2017).
90. Boxall, N. J. *et al.* Urban mining of lithium-ion batteries in Australia : Current state and future trends. *Miner Eng* **128**, 45–55 (2018).
91. Rallo, H. *et al.* Lithium-ion battery 2nd life used as a stationary energy storage system: Ageing and economic analysis in two real cases. *J Clean Prod* **272**, 122584 (2020).
92. Ahmadi, L., Young, S. B., Fowler, M., Fraser, R. A. & Achachlouei, M. A. A cascaded life cycle: reuse of electric vehicle lithium-ion battery packs in energy storage systems. *Int J Life Cycle Assess* **22**, 111–124 (2017).
93. Turcheniuk, K., Bondarev, D., Singhal, V. & Yushin, G. 10 years left for redesign of Li battery. *Nature* **559**, 467–471 (2018).
94. Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu’aux déchets de piles et d’accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE (Texte présentant de l’intérêt pour l’EEE). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0066>.
95. Barbaux, A. L’épineuse quête de cobalt et lithium recyclés. *L’usine nouvelle* 86–87 (2021).
96. PILLOT, C. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030. in (2019).
97. Silveira, A. V. M., Santana, M. P., Tanabe, E. H. & Bertuol, D. A. Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation. *Int J Miner Process* **169**, 91–98 (2017).
98. Patry, G., Romagny, A., Martinet, S. & Froelich, D. Cost modeling of lithium-ion battery cells for automotive applications. *Energy Sci Eng* **3**, 71–82 (2015).

99. Velázquez-Martínez, O., Valio, J., Santasalo-Aarnio, A., Reuter, M. & Serna-Guerrero, R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. (2019) doi:10.3390/batteries5040068.
100. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. (2014) doi:10.1039/c3ra45748f.
101. Larouche, F. *et al.* Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. (2020) doi:10.3390/ma13030801.
102. BLANDIN, M.-C. 100 millions de téléphones portables usagés : l'urgence d'une stratégie. <https://www.senat.fr/rap/r15-850/r15-8505.html#toc94>.
103. Zheng, R. *et al.* A closed-loop process for recycling  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  from mixed cathode materials of lithium-ion batteries. *Green Energy & Environment* **2**, 42–50 (2017).
104. Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C. W. & Richa, K. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resour Conserv Recycl* **83**, 53–62 (2014).
105. Yao, Y. *et al.* Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* vol. 6 13611–13627 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545> (2018).
106. Song, D. *et al.* Recovery and heat treatment of the  $\text{Li}(\text{Ni } 1/3 \text{ Co } 1/3 \text{ Mn } 1/3) \text{O}_2$  cathode scrap material for lithium ion battery. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.072.
107. Habashi, F. *Metals from Ores. An Introduction to Extractive Metallurgy*. (Métallurgie Extractive Québec, 2003). doi:10.1002/0471238961.1921182208091910.a01.pub2.
108. Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H. & Rutz, M. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *J Power Sources* **207**, 173–182 (2012).
109. Kaya, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management* **57**, 64–90 (2016).
110. Zheng, X. *et al.* A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering* **4**, 361–370 (2018).
111. Lv, W. *et al.* A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* **6**, 1504–1521 (2018).

112. Yao, Y. *et al.* Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustain Chem Eng* **6**, 13611–13627 (2018).
113. Vieceli, N., Casasola, R., Lombardo, G., Ebin, B. & Petranikova, M. Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid. *Waste Management* **125**, 192–203 (2021).
114. Ijadi Bajestani, M., Mousavi, S. M. & Shojaosadati, S. A. Bioleaching of heavy metals from spent household batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Statistical evaluation and optimization. *Sep Purif Technol* **132**, 309–316 (2014).
115. Niu, Z. *et al.* Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration. *Chemosphere* **109**, 92–98 (2014).
116. Zheng, X. *et al.* A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries. *Engineering* **4**, 361–370 (2018).
117. Yu, M., Mei, G. & Chen, X. Recovering rare earths and aluminum from waste BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> and CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphors using NaOH sub-molten salt method. *Miner Eng* **117**, 1–7 (2018).
118. Wu, Y. *et al.* Recovery of rare earth elements from waste fluorescent phosphors: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molten salt decomposition. *J Mater Cycles Waste Manag* **16**, 635–641 (2014).
119. Zhang, R. *et al.* Organic Electrolytes Recycling From Spent Lithium-Ion Batteries. (2022) doi:10.1002/gch2.202200050.
120. Lain, M. J. Recycling of lithium ion cells and batteries. *J Power Sources* **97–98**, 736–738 (2001).
121. Lei, S., Sun, W. & Yang, Y. Solvent extraction for recycling of spent lithium-ion batteries. *J Hazard Mater* **424**, 127654 (2022).
122. Liu, Y., Mu, D., Zheng, R. & Dai, C. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of organic carbonate-based electrolytes of lithium-ion batteries. (2014) doi:10.1039/c4ra10530c.
123. Grützke, M. *et al.* Supercritical carbon dioxide extraction of lithium-ion battery electrolytes. *J Supercrit Fluids* **94**, 216–222 (2014).

124. Natarajan, S., Subramanyan, K., Dhanalakshmi, R. B., Stephan, A. M. & Aravindan, V. Regeneration of Polyolefin Separators from Spent Li-Ion Battery for Second Life. *Batter Supercaps* **3**, 581–586 (2020).
125. Ji, Y., Jafvert, C. T. & Zhao, F. Recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using eutectic system of lithium compounds. *Resour Conserv Recycl* **170**, 105551 (2021).
126. Ross, B. J. *et al.* Mitigating the Impact of Thermal Binder Removal for Direct Li-Ion Battery Recycling. (2020) doi:10.1021/acssuschemeng.0c03424.
127. Sarkar, A., May, R., Ramesh, S., Chang, W. & Marbella, L. E. Recovery and Reuse of Composite Cathode Binder in Lithium Ion Batteries. (2021) doi:10.1002/open.202100060.
128. Xiao, W. & Wang, D. The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chem Soc Rev* **43**, 3215–3228 (2014).
129. Suzuki, R. O., Aizawa, M. & Ono, K. Calcium-deoxidation of niobium and titanium in Ca-saturated CaCl<sub>2</sub> molten salt. *J Alloys Compd* **288**, 173–182 (1999).
130. Abdelkader, A. M., Kilby, K. T., Cox, A. & Fray, D. J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chem Rev* **113**, 2863–2886 (2013).
131. Dring, K. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide in molten salts. *Key Eng Mater* **436**, 27–34 (2010).
132. Volkov, S. V. Chemical reactions and their classification on the example of reactions in molten salts. *Soviet progress in chemistry* **55**, 1–8 (1989).
133. *Molten salts chemistry*. (2013). doi:https://doi.org/10.1016/C2012-0-00049-X.
134. Janz, G. J. *Molten Salts Handbook*. (1967). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-123-95642-2.X5001-1.
135. *Molten Salt Technology*. (Springer US, 1982). doi:10.1007/978-1-4757-1724-2.
136. Salanne, M., Simon, C., Turq, P., Ohtori, N. & Madden, P. A. Modeling of Molten Salts. in *Molten Salts Chemistry* 1–16 (Elsevier, 2013). doi:10.1016/B978-0-12-398538-5.00001-9.

137. Yao, Z., Li, J. & Zhao, X. Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes. *Chemosphere* vol. 84 1167–1174 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.061> (2011).
138. Trémillon, B. *Les réactions dans les sels fondus*. (1986).
139. Beck, T. R. Hall and Héroult and the discovery of aluminum electrolysis. *Electrochemical Society Interface* **23**, 36–37 (2014).
140. Roper, R. *et al.* Molten salt for advanced energy applications: A review. *Ann Nucl Energy* **169**, 108924 (2022).
141. Xi, X. li, Feng, M., Zhang, L. wen & Nie, Z. ren. Applications of molten salt and progress of molten salt electrolysis in secondary metal resource recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* vol. 27 1599–1617 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2175-0> (2020).
142. Utigard, T. A., Roy, R. R. & Friesen, K. The Roles of Molten Salts in the Treatment of Aluminum. *Canadian Metallurgical Quarterly* **40**, 327–334 (2001).
143. Lin, C. *et al.* Molten salt oxidation of organic hazardous waste with high salt content. *Waste Management and Research* **36**, 140–148 (2018).
144. Delpech, S., Cabet, C., Slim, C. & Picard, G. S. Molten fluorides for nuclear applications. *Materials Today* **13**, 34–41 (2010).
145. Serp, J. *et al.* The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. *Progress in Nuclear Energy* **77**, 308–319 (2014).
146. LeBlanc, D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea. *Nuclear Engineering and Design* **240**, 1644–1656 (2010).
147. Delpech, S. Molten Salts for Nuclear Applications. in *Molten Salts Chemistry* 497–520 (Elsevier, 2013). doi:10.1016/B978-0-12-398538-5.00024-X.
148. Guillot, S. *et al.* Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants. *Appl Energy* **94**, 174–181 (2012).
149. Sridharan, K. & Allen, T. R. *Corrosion in Molten Salts*. *Molten Salts Chemistry* (Elsevier Inc., 2013). doi:10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3.



150. Bell, S., Steinberg, T. & Will, G. Corrosion mechanisms in molten salt thermal energy storage for concentrating solar power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **114**, 109328 (2019).
151. Danon, A. E. *et al.* Molten salt corrosion (FLiNaK) of a Ni–Mo–Cr alloy and its welds for application in energy-generation and energy-storage systems. *Corros Sci* **164**, (2020).
152. Abbasalizadeh, A., Teng, L., Seetharaman, S., Sietsma, J. & Yang, Y. Rare Earth Extraction from NdFeB Magnets and Rare Earth Oxides Using Aluminum Chloride/Fluoride Molten Salts. in *Rare Earths Industry* 357–373 (Elsevier, 2016). doi:10.1016/B978-0-12-802328-0.00024-3.
153. Ouchi, T., Wu, S. & Okabe, T. H. Recycling of Gold Using Anodic Electrochemical Deposition from Molten Salt Electrolyte. *J Electrochem Soc* **167**, 123501 (2020).
154. Li, M., Xi, X., Nie, Z., Ma, L. & Liu, Q. Recovery of tungsten from WC-Co hard metal scraps using molten salts electrolysis. *Journal of Materials Research and Technology* **8**, 1440–1450 (2019).
155. Tomczyk, P., Sato, H., Yamada, K., Nishina, T. & Uchida, I. Oxide electrodes in molten carbonates Part 1. Electrochemical behaviour of nickel in molten Li + K and Na + K carbonate eutectics. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **391**, 125–132 (1995).
156. Tomczyk, P., Sato, H., Yamada, K., Nishina, T. & Uchida, I. Oxide electrodes in molten carbonates Part 2. Electrochemical behaviour of cobalt in molten Li + K and Na + K carbonate eutectics. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **391**, 133–139 (1995).
157. Izaki, Y., Mugikura, Y., Watanabe, T., Kawase, M. & Selman, J. R. Direct observation of the oxidation nickel in molten carbonate. *J Power Sources* **75**, 236–243 (1998).
158. Xie, G., Sakamura, Y., Ema, K. & Ito, Y. Characterization of nickel oxide in molten carbonate I. Electrochemical behaviour of higher nickel oxide in molten carbonate. *J Power Sources* **32**, 125–133 (1990).
159. Ota, K. *et al.* Solubility of Cobalt Oxide in Molten Carbonate. *J. Electrochem. Soc* **142**, 853 (1995).
160. Ota, K. *et al.* Solubilities of Nickel Oxide in Molten Carbonate. *J. Electrochem. Soc* **139**, 1628 (1992).

161. Cheng, X., Tang, D., Tang, D., Zhu, H. & Wang, D. Cobalt Powder Production by Electro-Reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Granules in Molten Carbonates Using an Inert Anode. *J Electrochem Soc* **162**, E68–E72 (2015).
162. Zhang, B. *et al.* A green electrochemical process to recover Co and Li from Spent  $\text{LiCoO}_2$ -based batteries in molten salts. *ACS Sustain Chem Eng* **7**, 13391–13399 (2019).
163. Kamimoto, Y. *et al.* Electrochemical behavior of tungsten carbide-cobalt alloy using molten hydroxide as electrolyte under low temperature. *J Mater Cycles Waste Manag* **22**, 348–353 (2020).
164. Xu, M., Wang, F., Zhao, M., Yang, S. & Song, X. Molten hydroxides synthesis of hierarchical cobalt oxide nanostructure and its application as anode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* **56**, 4876–4881 (2011).
165. Tzvetkoff, Tz., Girginov, A. & Bojinov, M. Corrosion of nickel, iron, cobalt and their alloys in molten salt electrolytes. *J Mater Sci* **30**, 5561–5575 (1995).
166. Ge, J., Zhang, F., Jiao, H. & Jiao, S. Metallic Nickel Preparation by Electro-Deoxidation in Molten Sodium Hydroxide. *J Electrochem Soc* **162**, E185–E189 (2015).
167. Sugiura, K., Minami, K., Yamauchi, M., Morimitsu, S. & Tanimoto, K. Gasification characteristics of organic waste by molten salt. *J Power Sources* **171**, 228–236 (2007).
168. Lin, C., Chi, Y. & Jin, Y. Experimental Study on Treating Waste Printed Circuit Boards by Molten Salt Oxidation. *Waste Biomass Valorization* **8**, 2523–2533 (2017).
169. Lin, C. *et al.* Molten salt oxidation of organic hazardous waste with high salt content. *Waste Management and Research* **36**, 140–148 (2018).
170. Yao, Z., Zhao, X. & Li, J. Study on 1,2,3-trichlorobenzene destruction in a binary  $(\text{Na,K})_2\text{CO}_3$  molten salt oxidation system. *Environ Prog Sustain Energy* **33**, 65–69 (2014).
171. Ramsey, K., Acosta, S. & Derek Wernly, K. *Glovebox design requirements for molten salt oxidation processing of transuranic waste.*
172. Gat, U., Crosley, S. M. & Gay, R. L. *Waste treatment for removed protective coatings.*
173. Griffiths, T. R., Anghel, E. M., Murgulescu, I. G. & Carper, W. R. Molten carbonate treatment of ion-exchange resins and other wastes. in.

174. Riedewald, F. & Sousa-Gallagher, M. Novel waste printed circuit board recycling process with molten salt. *MethodsX* **2**, 100–106 (2015).
175. Dai, S., Zheng, Y., Zhao, Y., Chen, Y. & Niu, D. Molten hydroxide for detoxification of chlorine-containing waste: Unraveling chlorine retention efficiency and chlorine salt enrichment. *J Environ Sci (China)* **82**, 192–202 (2019).
176. Flandinet, L., Tedjar, F., Ghetta, V. & Fouletier, J. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. *J Hazard Mater* **213–214**, 485–490 (2012).
177. Goret, J. Réactions chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus. (Faculté des sciences de l'université de Paris, 1966).
178. Eluard, A. Contribution à l'étude des propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus. (Faculté des sciences de Paris, 1970).
179. Pelton, A. D., Bale, C. W. & Lin, P. L. Calculation of phase diagrams and thermodynamic properties of 14 additive and reciprocal ternary systems containing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , and  $\text{KOH}$ . *Can J Chem* **62**, 457–474 (1984).
180. KOH-NaOH FTsalt. [https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=KOH-NaOH.jpg&dir=FTsalt](https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KOH-NaOH.jpg&dir=FTsalt).
181. Dauby, C., Glibert, J. & Claes, P. Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH/KOH eutectic mixture. *Electrochim Acta* **24**, 35–39 (1979).
182. Ruiz Onofre, N. Evaluation de la voie pyrochimique pour le recyclage des batteries Lithium-ion. (Sorbonne Université, 2019).
183. Danner, G. & Rey, M. Electrodes de référence pour hautes températures. *Electrochim Acta* **4**, 274–287 (1961).
184. Maier, J. Thermochemical Data of Pure Substances. Part I + II. Von I. Barin. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1989. Part I: I-1 – I 87, S. 1–816; Part II: VI, S. 817–1739; geb. DM 680.00. — ISBN 3-527-27812-5/0-89573-866-X. *Angewandte Chemie* **102**, 847–847 (1990).
185. Sauzet, H. *et al.* Redox properties of the carbonate molten salt  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ . *Electrochim Acta* **405**, 139765 (2022).

186. Pejovnik, S., Dominko, R., Bele, M., Gaberscek, M. & Jamnik, J. Electrochemical binding and wiring in battery materials. *J Power Sources* **184**, 593–597 (2008).
187. Safarzadeh, Z. *et al.* Advanced design of a x-ray absorption spectroscopy setup for measuring transition metals speciation in molten carbonates, hydroxides and hydrogenosulfates. *Review of Scientific Instruments* **93**, 075102 (2022).
188. Mendoza Blanco, L. Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nicket des piles à combustible à carbonates fondus. (Université de Paris VI, 2003).
189. Veldhuis, J. B. J., Eckes, F. C. & Plomp, L. The Dissolution Properties of  $\text{LiCoO}_2$  in Molten 62:38 mol% Li:K Carbonate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **139**, 768 (1992).
190. *Handbook of Electrochemistry*. (Elsevier, 2007). doi:10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
191. Peelen, W. Stability and reactivity of oxygen, nickel and cobalt species in molten carbonate. (1997).
192. Doisneau, R. G. Electrochimie et réaction en solution dans les hydroxydes alcalins fondus. (Université de Paris VI, 1973).
193. Peeters, G. Chimie et electrochimie des elements du groupe (IV) et du zinc dans les hydroxydes alcalins fondus. (Université catholique de Louvain, 1987).
194. Dewilde, Y. Chimie et électrochimie dans le mélange eutectique NaOH-KOH fondu : éléments des groupes V et VI. (Université de Louvain, 1987).
195. Ying, J., Jiang, C. & Wan, C. Preparation and characterization of high-density spherical  $\text{LiCoO}_2$  cathode material for lithium ion batteries. *J Power Sources* **129**, 264–269 (2004).
196. Fan, X. *et al.* Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries. *Nano Energy* **70**, 104450 (2020).
197. Cao, G. *et al.* Synthesis of a fine  $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries via a solvothermal route and its improved high-temperature cyclic performance. *RSC Adv* **10**, 9917–9923 (2020).

198. Vogl, U. S. *et al.* Mechanism of interactions between CMC binder and si single crystal facets. *Langmuir* **30**, 10299–10307 (2014).
199. Azar, K. & Graebner, J. E. Experimental determination of thermal conductivity of printed wiring boards. *Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium* 169–182 (1996) doi:10.1109/STHERM.1996.545107.
200. Tomaszewska, K., Kałuzna-Czaplińska, J. & Józwiak, W. Thermal and thermo-catalytic degradation of polyolefins as a simple and efficient method of landfill clearing. *Polish Journal of Chemical Technology* **12**, 50–57 (2010).
201. Das, P. & Tiwari, P. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochim Acta* **679**, 178340 (2019).
202. Qiao, Y. *et al.* Pyrolysis kinetic study and reaction mechanism of epoxy glass fiber reinforced plastic by thermogravimetric analyzer (Tg) and tg-ftir (fourier-transform infrared) techniques. *Polymers (Basel)* **12**, 1–16 (2020).
203. Akram, M., Taha, I. & Ghobashy, M. M. Low temperature pyrolysis of carboxymethylcellulose. *Cellulose* **23**, 1713–1724 (2016).
204. Jiang, Y., Sun, Y., Bruno, F. & Li, S. Thermal stability of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a high temperature phase change material for thermal energy storage. *Thermochim Acta* **650**, 88–94 (2017).
205. Yao, Z., Seong, H. J. & Jang, Y.-S. Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. *Ecotoxicol Environ Saf* **242**, 113933 (2022).
206. Li, X.-G., Huang, M.-R. & Bai, H. E. Thermal Decomposition of Cellulose Ethers. *J Appl Polym Sci* **73**, 2927–2936 (1999).
207. Grassie, N., Guy, M. I. & Tennent, N. H. Degradation of epoxy polymers: Part 1—Products of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether. *Polym Degrad Stab* **12**, 65–91 (1985).
208. Jiang, G., Wang, J., Al-Salem, S. M. & Leeke, G. A. Molten Solar Salt Pyrolysis of Mixed Plastic Waste: Process Simulation and Technoeconomic Evaluation. *Energy and Fuels* **34**, 7397–7409 (2020).
209. Fouletier, J., Ghetta, véronique & Taxil, P. *Sels fondus à haute température* . (2009).

210. Tedjar, F., Chainet, E., Fouletier, J. & Nahra, M. Procédé d'oxydation en bain de sels fondus. (2019).

# Annexes

**Annexe A :** Tableau des capacités calorifiques, des coefficients de régression polynomial des espèces NaOH, H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O et diagrammes potentiel-oxoacidité du manganèse et de l'aluminium calculés pour LiNaK(CO<sub>3</sub>) et NaK(OH).

Tableau 34 : Capacités calorifiques et coefficients de régression polynomial des espèces NaOH, H<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O

T (K)	Cp (J/Kmol)		
	NaOH	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
300	59,622	33,596	69,07
400	64,937	34,261	76,424
500	75,157	35,23	81,373
600	86,074	36,322	85,204

$$y = ax^2 + bx + c$$

	NaOH	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
a	0,0001	0,00001	0,00009
b	-0,0365	-0,0005	0,1326
c	57,748	32,764	37,276

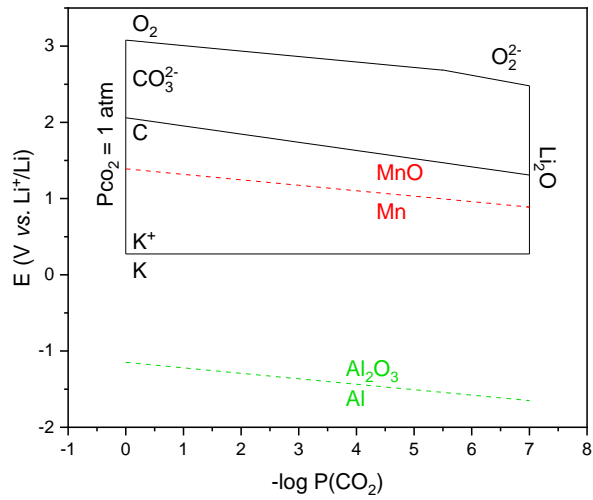


Figure 85 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour  $(\text{LiNaK}(\text{CO}_3))$  (43,5%mol ; 31,5%mol ; 25%mol) à 450°C, des couples du manganèse (rouge) et de l'aluminium (vert),  $P(\text{O}_2)=1$  bar ;  $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}^{2-}) = 10^{-3}$

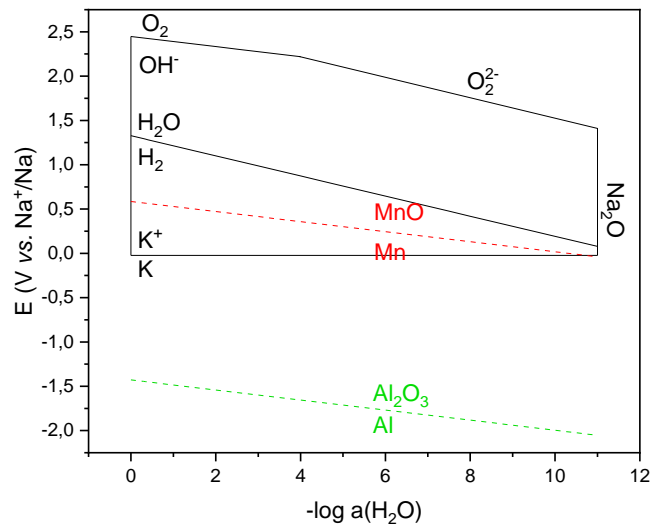


Figure 86 : Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour  $(\text{NaK}(\text{OH}))$  (51%mol ; 49%mol) à 300°C, des couples du manganèse (rouge) et de l'aluminium (vert),  $P(\text{O}_2)=1$  bar ;  $a(\text{H}_2)=1$  ;  $a(\text{O}_2^{2-}) = a(\text{O}^{2-}) = 10^{-3}$



**Annexe B :** Courbes d'étalonnage ICP-AES du cobalt, nickel, manganèse et aluminium à différentes longueurs d'onde.

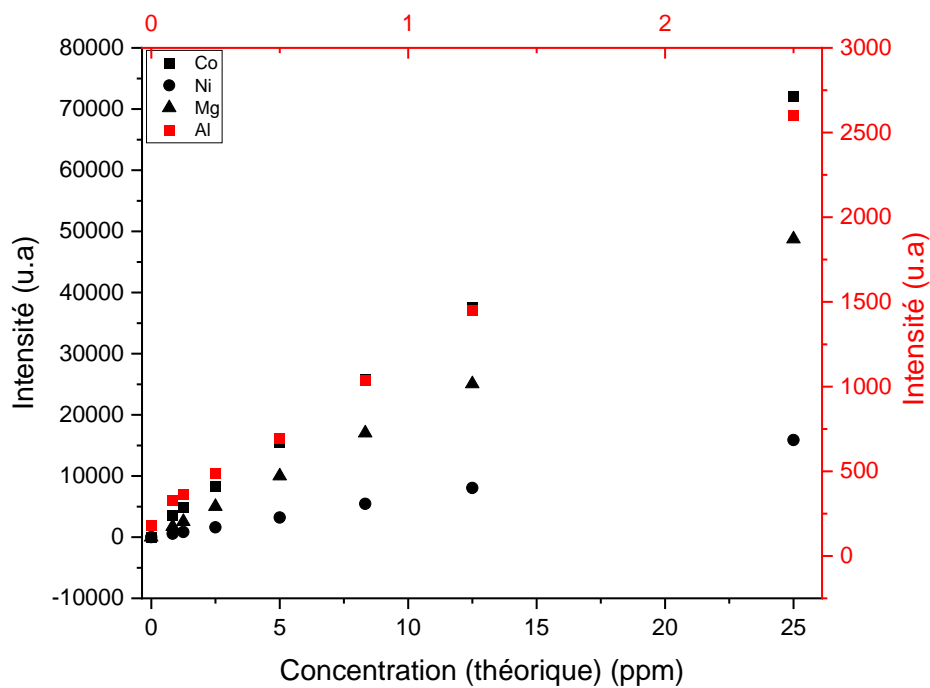


Figure 87 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ;  $\lambda=238,9nm$ ), nickel (● ;  $\lambda= 216,6nm$ ) ; manganèse (◆ ;  $\lambda=259,4$ ) et aluminium (■ ;  $\lambda=308,2nm$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES.

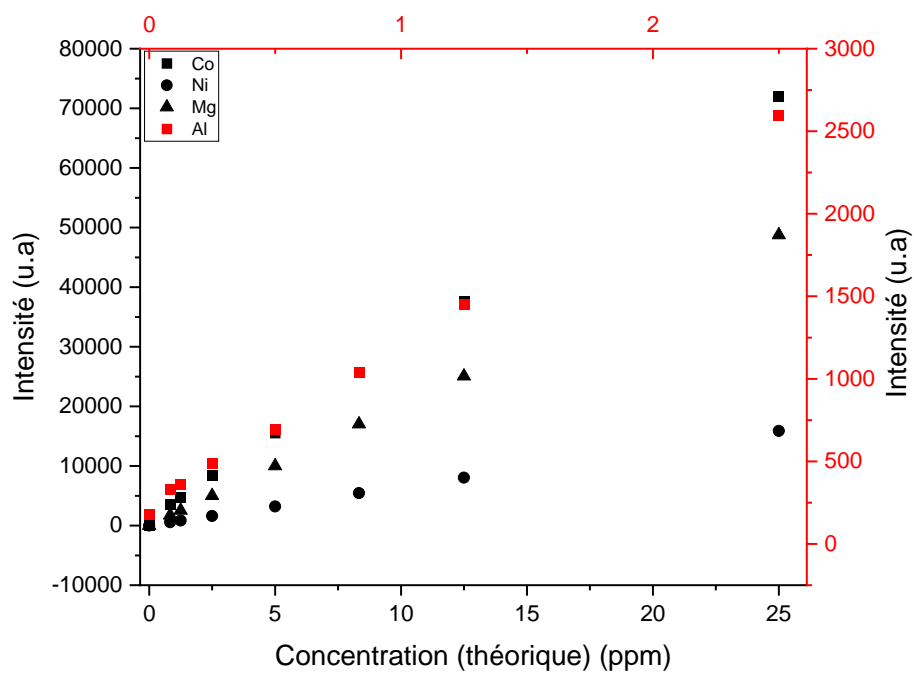


Figure 88 : Courbes d'étalonnage du cobalt (■ ;  $\lambda=237,8nm$ ), nickel (● ;  $\lambda= 352,5nm$ ) ; manganèse (◆ ;  $\lambda=257,6$ ) et aluminium (■ ;  $\lambda=167,1nm$ ) présents dans les solutions étalon, en ICP-AES.

**Annexe C : Voltampérogrammes cycliques de poudre de LCO dans NaK(OH) avant et après ajout de NiCO<sub>3</sub>.**

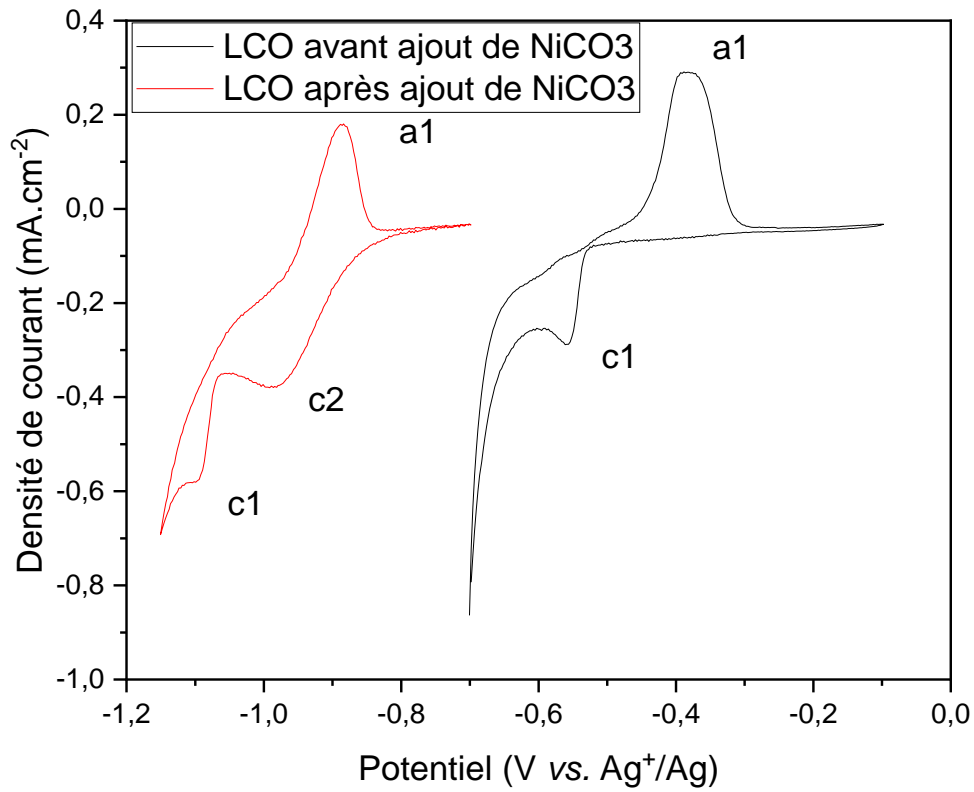


Figure 89 : Voltampérogrammes cyclique de poudre de LCO dissoute partiellement dans l'eutectique (NaK(OH)) sur fil d'Ag avec une référence Ag<sup>+</sup>/Ag et une contre électrode de graphite à 100mV.s<sup>-1</sup>, à 300°C sous P(Ar)=1bar humidifié, avant et après ajout de NiCO<sub>3</sub>

**Annexe D :** Enthalpie du pic à 397°C calculée par DSC en fonction du pourcentage massique de carbonates fondus, mélangé à un polymère.

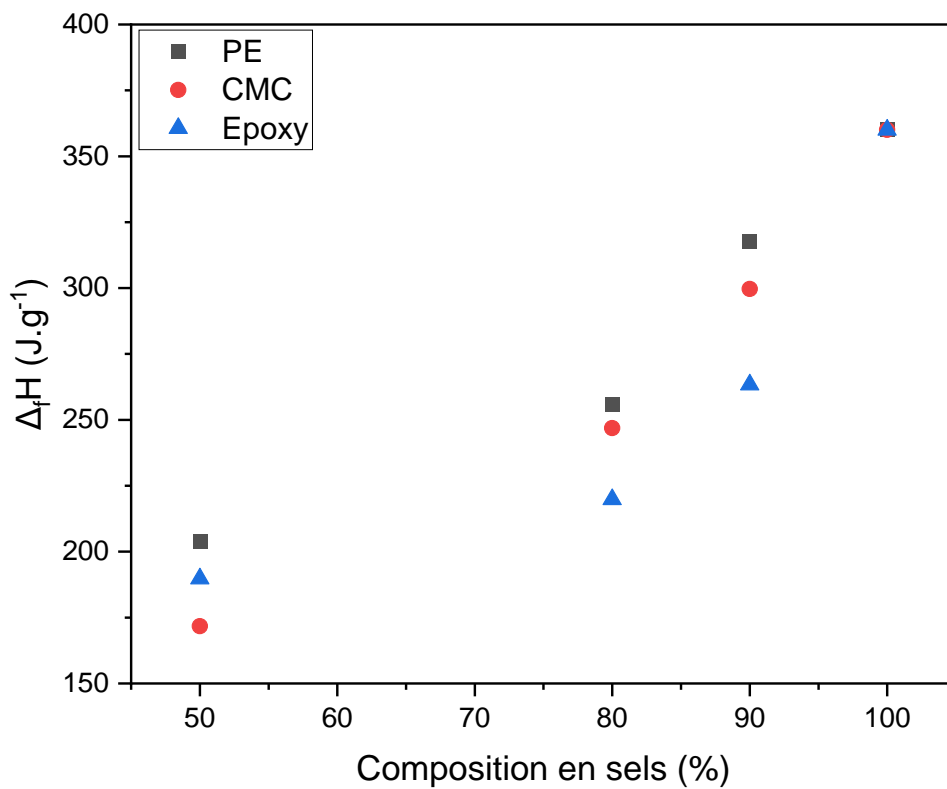


Figure 90 : Enthalpie de fusion du pic à 397°C calculée par DSC en fonction du pourcentage massique de sel eutectique ternaire LiNaK(CO<sub>3</sub>) dans un mélange avec du PE(■), de la CMC (●) et de l'époxy (▲), sous flux d'Ar (35mL.min<sup>-1</sup>), à une vitesse de chauffe de 10°C.min<sup>-1</sup>



## RÉSUMÉ

---

L'utilisation de batteries lithium-ion se répand de plus en plus notamment pour la mobilité électrique. Malheureusement ces batteries n'ont pas une durée de vie illimitée et certains de ces composants sont classés comme critiques par l'Union Européenne. Les techniques de recyclage actuelles portent donc essentiellement sur la valorisation de ces composés. Un procédé de recyclage pyrochimique, en sels fondus, est ici étudié afin de valoriser les composés organiques et limiter leurs produits de dégradation toxiques pour l'Homme et l'environnement. Dans un premier temps, le comportement des métaux dans les sels fondus a été étudié puisqu'ils restent les matériaux les plus valorisables de la batterie. Puis dans un second temps la dégradation des polymères et la caractérisation des composés issus de cette dégradation ont été étudiées.

## MOTS CLÉS

---

Sels fondus carbonates et hydroxydes, solubilités, oxydation en sels fondus, recyclage de batterie lithium-ion, valorisation des polymères, génération H<sub>2</sub>

## ABSTRACT

---

The use of lithium-ion batteries is becoming more and more widespread, especially for electric mobility. Unfortunately, these batteries do not have an unlimited lifespan and some of their components are classified as critical by the European Union. Current recycling techniques therefore focus on the recovery of these compounds. A pyrochemical recycling process, in molten salts, is studied here in order to valorize the organic compounds and to limit their toxic degradation products for the Man and the environment. In a first step, the behavior of metals in molten salts has been studied since they remain the most valuable materials of the battery. Then, in a second step, the degradation of polymers and the characterization of the compounds resulting from this degradation were studied.

## KEYWORDS

---

Molten carbonates, molten hydroxides, solubilities, molten salt oxidation, lithium-ion battery recycling, polymer valorization, H<sub>2</sub> generation