



OFFRE DE THESE AU LABORATOIRE PROMES

Recyclage des batteries Li-ion par énergie solaire

Enjeux globaux

Le marché des batteries représente un enjeu économique majeur. La demande mondiale en batteries en GWh devrait être multipliée par 10 entre 2020 et 2030. Le seul marché européen pourrait représenter 250 milliards d'euros par an dès 2025 (chiffres de la Commission européenne). De plus, la batterie est un enjeu stratégique pour l'industrie automobile : elle représente entre 30 et 40% du prix d'un véhicule électrique.

La Chine s'est imposée en amont de la chaîne de valeur. Les batteries sont au cœur d'une nouvelle géopolitique des matières premières. Les batteries NMC, très utilisées par l'industrie automobile, contiennent par exemple du nickel, du manganèse et du cobalt au niveau de la cathode, du graphite au niveau de l'anode et du lithium. 80% des capacités de raffinage de ces 5 minerais pour l'industrie des batteries étaient concentrées en Chine en 2019, d'après le cabinet BMI.

L'alliance européenne des batteries lancée par la Commission Européenne en 2017 pour bâtir une chaîne de valeur intégrée sur le sol européen porte ses fruits. Quinze projets d'usines de batteries Li-ion ont été lancés en Europe avec une capacité de production de 500 GWh d'ici 2030. Alors qu'elle ne représentait que quelques pourcents de la production mondiale de batteries en 2019, l'Europe pourrait être en mesure de répondre à sa demande intérieure dès 2025.

Mais de nombreux défis restent à relever dont **la recyclabilité des batteries qui demeure un défi majeur pour l'industrie européenne.**

Matériaux et batteries Li-ion

Une batterie lithium-ion est composée de cinq composants principaux : anode, cathode, séparateur, électrolyte et collecteur de courant. L'anode est composée d'une feuille de cuivre recouverte de graphite ; la cathode est une feuille d'aluminium recouverte d'un matériau électrochimiquement actif. Le matériau actif est généralement un oxyde de lithium-métal de transition $LiMO_2$, (où M signifie Co, Ni, Mn, Al) ou des matériaux NMC (Ni, Mn et Co) et NCA (Ni, Co et Al), avec des ratios différents entre des métaux particuliers. L'adhérence entre la feuille d'Al et le matériau actif est améliorée par un liant polymère, le plus souvent du fluorure de polyvinylidène (PVDF). La conductivité ionique est assurée par un électrolyte tel que des mélanges de carbonates d'alkyle et de sels de Li, tels que $LiPF_6$. Les quantités de métaux stratégiques par kWh de capacité de stockage sont les suivantes :

Lithium : 0.10 kg/kWh - 0.05 kg/kWh

Cobalt : 0.13 kg/kWh - 0.03 kg/kWh

Nickel : 0.48 kg/kWh - 0.39 kg/kWh

Parmi les éléments constitutifs présents dans batteries li-ion, le Co est le métal le plus étudié pour le recyclage en raison de son prix relativement élevé. En plus de Co, Li et Ni sont également des éléments cibles habituels pour le recyclage.

Procédés classiques de recyclage des batteries Li-ion

Devant la demande très forte, notamment pour les véhicules électriques, la priorité actuelle est donnée à l'accroissement des capacités de production, avec le risque que les questions environnementales voire éthiques soient reléguées au second plan tandis qu'une crise climatique se profile. **Le recyclage est donc un élément stratégique de ce développement afin de créer une boucle vertueuse d'économie circulaire.**

Le recyclage des batteries Li-ion est une opération délicate qui reste très peu automatisée pour le moment car il n'y a pas de normes de standardisation relatives à la conception des packs de batteries. Le recyclage présente des risques électriques, thermiques et chimiques qu'il convient de maîtriser.

L'opération est généralement réalisée suivant 4 étapes :

- Stabilisation
- Prétraitement
- Séparation : une masse noire (« black mass ») est obtenue
- Traitement de la masse noire soit par hydrométallurgie (dissolution acide puis extraction) ; soit par pyrométallurgie (pyrolyse puis réduction des oxydes). Cette étape de réduction est très énergivore, exigeant des températures pouvant atteindre 1475 °C pendant 30 minutes.

Le procédé solaire innovant proposé

Ce projet vise à mettre au point un procédé pyrométallurgique solaire pour la récupération des matériaux d'électrodes dérivés de batteries lithium ion usagées et remplacer ainsi une énergie émettrice de CO₂ (combustion) par une énergie non émettrice renouvelable.

Ce procédé se divise en deux étapes :

D'une part, un prétraitement thermique par pyrolyse qui est une technologie recommandée actuellement dans les industries de recyclages des batteries pour l'élimination du liant et les impuretés organiques ainsi que la séparation des matériaux d'électrode et les feuilles de cuivre/aluminium.

D'autre part, une étape de réduction carbothermique in situ destinée à séparer les métaux de transition sous forme métallique. Le graphite récupéré de l'anode sera l'agent réducteur.

Méthodologie

La méthodologie met en œuvre trois aspects pluridisciplinaires alliant approches théorique, expérimentale et de modélisation,

Approche théorique : thermodynamique (équilibre de phases),

Approche expérimentale : réacteur solaire prototype et caractérisation des réactifs et produits,

Modélisation : transferts couplés énergie, matière et réactions chimiques.

Nous proposons la démarche suivante :

- Synthèse des méthodes de recyclage existantes
- Etablissement d'un protocole basé sur les méthodes pyrométallurgiques
- Etude thermodynamique des équilibres de phases à hautes températures
- Expérimentations à l'échelle d'un four solaire de 1 kW
- Caractérisation des produits obtenus
- Modélisation du procédé (couplage transferts de chaleur, de matière et réactions chimiques)
- Développement d'un concept de procédé à l'échelle industrielle

Notons que des travaux préliminaires ont donné des résultats très encourageants à partir d'un protocole en deux étapes : pyrolyse à 580°C et carboréduction à 1000°C.

Durée du projet : 4 ans,

Collaboration et cofinancement

Financement : Projet SHIP4D du PEPR SPLEEN (Décarbonation de l'énergie dans l'industrie)
Entreprise régionale associée au projet : SNAM.

CONTEXTE

Le laboratoire PROMES est une Unité Propre du CNRS (UPR 8521) rattachée à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) conventionnée avec l'université de Perpignan via Domitia (UPVD). Le laboratoire est localisé sur trois sites : Odeillo-Font Romeu (Four solaire de 1 MW du CNRS), Targasonne (Thémis, centrale à tour de 5 MW, site du Conseil Départemental des PO) et Perpignan, Tecnosud. Le laboratoire rassemble environ 150 personnes du CNRS et de l'UPVD autour d'un sujet fédérateur, l'énergie solaire et sa valorisation comme source d'énergie et de hautes températures. PROMES anime le laboratoire d'excellence (Labex) SOLSTICE (SOLAire : Sciences, Technologies, Innovations pour la Conversion d'Énergie)

La recherche est organisée selon trois grandes thématiques

- Matériaux pour l'Énergie et l'Espace (MEE)
- Centrales Solaires de Prochaines Générations (CSPG)
- Stockage et Chimie Solaire (SCS).

La thèse se déroulera à l'interface entre MEE et CSPG sous la direction de Ludovic Charpentier et Gilles Flamant (chercheurs au CNRS) :

Gilles.flamant@promes.cnrs.fr

Ludovic.charpentier@promes.cnrs.fr

TRADUCTION

Title: Recycling Li-ion batteries by solar energy

Challenges

The battery market represents a major economic challenge. Global demand for batteries in GWh is expected to increase tenfold between 2020 and 2030. The European market alone could represent 250 billion euros per year by 2025 (European Commission figures). Moreover, the battery is a strategic issue for the automotive industry: it represents between 30 and 40% of the price of an electric vehicle.

China has established itself upstream in the value chain. Batteries are at the heart of a new geopolitics of raw materials. NMC batteries, which are widely used by the automotive industry, contain, for example, nickel, manganese and cobalt in the cathode, graphite in the anode and lithium. 80% of the refining capacity of these five minerals for the battery industry was concentrated in China in 2019, according to BMI.

The European battery alliance launched by the European Commission in 2017 to build an integrated value chain on European soil is bearing fruit. Fifteen Li-ion battery factory projects have been launched in Europe with a production capacity of 500 GWh by 2030. While it accounted for only a few percent of global battery production in 2019, Europe could be in a position to meet its domestic demand as early as 2025. But many challenges remain, including battery recyclability, which remains a major challenge for the European industry.

Materials and Li-ion batteries

A lithium-ion battery is composed of five main components: anode, cathode, separator, electrolyte and current collector. The anode is a copper foil coated with graphite; the cathode is an aluminum foil coated with an electrochemically active material. The active material is usually a lithium transition metal oxide LiMO_2 , (where M stands for Co, Ni, Mn, Al) or NMC (Ni, Mn and Co) and NCA (Ni, Co and Al) materials, with different ratios between particular metals. The adhesion between the Al foil and the active material is improved by

a polymeric binder, most often polyvinylidene fluoride (PVDF). Ionic conductivity is provided by an electrolyte such as mixtures of alkyl carbonates and Li salts, such as LiPF₆. The quantities of strategic metals per kWh of storage capacity are as follows

Lithium: 0.10 kg/kWh - 0.05 kg/kWh

Cobalt: 0.13 kg/kWh - 0.03 kg/kWh

Nickel: 0.48 kg/kWh - 0.39 kg/kWh

Among the components present in li-ion batteries, Co is the most studied metal for recycling because of its relatively high price. In addition to Co, Li and Ni are also common target elements for recycling.

Conventional recycling processes for Li-ion batteries

Given the very high demand, particularly for electric vehicles, the current priority is to increase production capacity, with the risk that environmental and even ethical issues will be relegated to the background while a climate crisis looms. Recycling is therefore a strategic element of this development in order to create a virtuous loop of circular economy.

Recycling Li-ion batteries is a delicate operation that is not yet fully automated because there are no standardization norms for the design of battery packs. Recycling presents electrical, thermal and chemical risks that need to be controlled.

The operation is generally carried out in 4 stages:

- Stabilization
- Pre-treatment
- Separation: a black mass is obtained
- Treatment of the black mass either by hydrometallurgy (acid dissolution then extraction); or by pyrometallurgy (pyrolysis then reduction of the oxides). This reduction step is very energy consuming, requiring temperatures up to 1475°C for 30 minutes.

The proposed innovative solar process

This project aims at developing a solar pyrometallurgical process for the recovery of electrode materials derived from used lithium ion batteries and thus replace a CO₂ emitting energy (combustion) by a renewable non-emitting energy.

This process is divided into two steps:

On the one hand, a thermal pre-treatment by pyrolysis, which is a technology currently recommended in the battery recycling industries for the removal of binder and organic impurities as well as the separation of electrode materials and copper/aluminum foils.

On the other hand, an in-situ carbothermal reduction step to separate the transition metals in metallic form. The graphite recovered from the anode will be the reducing agent.

Methodology

The methodology implements three multidisciplinary aspects combining theoretical, experimental and modeling approaches,

Theoretical approach: thermodynamics (phase equilibrium),

Experimental approach: prototype solar reactor and characterization of reactants and products,

Modeling: coupled transfers of energy, matter and chemical reactions.

We propose the following approach:

- Synthesis of existing recycling methods;
- Establishment of a protocol based on pyrometallurgical methods;
- Thermodynamic study of phase equilibrium at high temperatures;
- Experiments at the scale of a 1 kW solar furnace;
- Characterization of the obtained products;
- Modeling of the process (coupling of heat and material transfers and chemical reactions);
- Development of a process concept on an industrial scale.

Preliminary work has given very encouraging results from a two-step protocol: pyrolysis at 580°C and carbothermal reduction at 1000°C.

Collaboration and financing

Funding: SHIP4D project of PEPR SPLEEN (Decarbonization of energy in industry)
Regional company associated to the project: SNAM.

CONTEXT

The PROMES laboratory is a CNRS Unit (UPR 8521) belonging to the Institute of Engineering and Systems Sciences (INSIS), under agreement with the University of Perpignan via Domitia (UPVD). The laboratory is located on three sites: Odeillo-Font Romeu (1 MW solar furnace of the CNRS), Targasonne (Thémis, 5 MW tower power plant, site of the Conseil Départemental des PO) and Perpignan, Tecnosud. The laboratory gathers about 150 people from CNRS and UPVD around a federating subject, solar energy and its valorization as a source of energy and high temperatures. PROMES leads the laboratory of excellence (Labex) SOLSTICE (SOLAR: Sciences, Technologies, Innovations for Energy Conversion)

Research is organized into three main themes,

- Materials for Energy and Space (MES)
- Next Generation Solar Power Plants (NGSPP)
- Storage and Solar Chemistry (SSC).

The thesis will be performed at the interface between MES and NGSPP under the supervision of Ludovic Charpentier and Gilles Flamant (CNRS researchers):

Gilles.flamant@promes.cnrs.fr

Ludovic.charpentier@promes.cnrs.fr