DM1 PC*2 pour le 22/09/2026 (Calculatrice non autorisée)

Recyclage des batteries lithium-ion (Mines-Ponts 2026 extrait)

Avec l'explosion de l'utilisation de dispositifs électroniques et des modes de déplacements dits propres (voitures et trottinettes électriques, vélo à assistance électrique, etc…), une quantité croissante de déchets issus en particulier des batteries lithium-ion est générée sur la planète entière. Dans un souci de développement durable et de gestion des ressources, le recyclage de ces batteries fait l'objet de nombreuses recherches. Cette partie aborde quelques aspects de ces opérations de recyclage visant à récupérer les différents métaux constitutifs des cathodes de ces batteries. L'étude qui suit analyse séquentiellement : les procédés de lixiviation après le broyage des déchets de cathode, l'extraction de métaux dissous par deux procédés différents, et enfin l'électrodéposition sélective de métaux avec ou sans sel support. Les trois parties sont indépendantes.

Traitement des cathodes à base de $LiCoO_2$

Les batteries lithium-ion destinées à l'électronique grand public utilisent une cathode à base d'oxyde mixte de lithium et de cobalt ($LiCoO_2$), aussi appelée cathode LCO. $LiCoO_2$ est un matériau bien adapté aux cathodes LCO grâce à sa bonne stabilité cyclique et sa faible autodécharge. A basse température sa structure est un empilement compact (cubique à faces centrées) d'anions oxygène, où les cations du lithium et du cobalt s'intercalent dans les sites octaédriques.

1- Le lithium se situe dans la première colonne de la classification périodique des éléments. Rappeler le nom de la famille à laquelle il appartient, donner son nombre d'électrons de valence ainsi que l'ion le plus courant attendu (justifier les réponses).

2- Sachant que dans $LiCoO_2$ les métaux sont à l'état cationique, en déduire le nombre d'oxydation du cobalt dans cet oxyde mixte.

3- Représenter la maille de $LiCoO_2$, préciser le nombre et la place des sites interstitiels octaédriques et les représenter sur le schéma.

Un des procédés permettant la mise en solution de $LiCoO_2$ est l'utilisation de peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Lors de cette opération, le cobalt est réduit à l'état de Co^{2+} tandis que le lithium ne change pas de degré d'oxydation.

4- Donner la structure de Lewis du peroxyde d'hydrogène H_2O_2.

5- Écrire la réaction de dissolution en milieu acide de $LiCoO_2$ en présence de peroxyde d'hydrogène.

La cinétique de la mise en solution a été étudiée. La transformation mettant en jeu une phase solide et des espèces en solution, il est possible d'utiliser deux modèles pour interpréter les résultats expérimentaux.

Lorsque c'est la diffusion des ions métalliques qui limite la vitesse de la réaction, le modèle des particules sphériques sous contrôle de la couche de diffusion est utilisé. En revanche, lorsque la vitesse de l'extraction est limitée par la transformation chimique, le modèle des particules sphériques sous contrôle de réaction est employé (modèle à cœur rétractant). Concernant le lithium, les études expérimentales tendent à montrer que c'est le deuxième modèle qui permet d'interpréter les résultats expérimentaux et qui est étudié par la suite.

En hydrométallurgie, le modèle à cœur rétractant est utilisé pour les transformations impliquant une phase solide et une phase liquide. On considère une particule solide supposée sphérique, de rayon r ! à l'instant initial, et le rayon r à l'instant t (Figure 1). Dans le cadre de

ce modèle, la vitesse de la transformation, définie par $-\frac{dr}{dt}$, est constante et vaut k , qui peut être interprétée comme la constante de vitesse de la transformation.

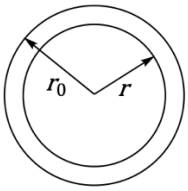


***Figure 1**. Modèle de particule sphérique solide.*

6- Exprimer la valeur de r en fonction de r_0, k et t.

7- On définit le taux de conversion X comme le rapport entre le volume de solide transformé par le volume initial de solide. Exprimer X en fonction de r et r ! puis en fonction de r_0,, k et t.

Concernant l'extraction du lithium lors du lessivage de batteries lithium-ion, des études cinétiques à diverses températures ont été conduites, montrant que la quantité $1 - (1 - X)^{1/3}$ est une fonction linéaire du temps t (Figure 2).

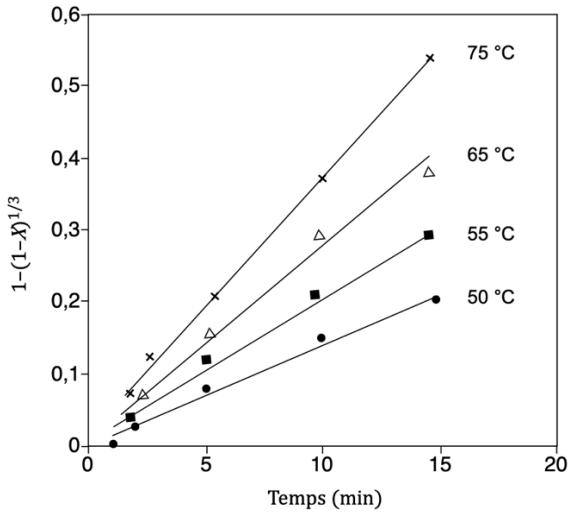


***Figure 2**. Étude cinétique de l'extraction du lithium des déchets de batteries lithium-ion.*

8- Justifier l'accord entre les résultats expérimentaux (Figure 2) et le modèle choisi.

9- Les données de la Figure 2 ont montré que la courbe ln $(k/r_0) = f(1/T)$ est une droite de pente –4000 K. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction modélisant la dissolution du $LiCoO_2$.

Extraction des métaux présents dans le lixiviat

Dans les batteries lithium-ion, les cathodes sont soit constituées d'oxyde de lithium et de cobalt pur (cathode LCO), soit elles contiennent des métaux de transition additionnels comme le manganèse et le nickel (cathode NMC). Le rôle de ces métaux est d'augmenter la densité d'énergie de la batterie (grâce au nickel) et de garantir la stabilité structurelle et la sécurité thermique de la cathode (grâce au manganèse). Les cathodes NMC sont par exemple utilisées dans les véhicules électriques où la sécurité et la maîtrise des coûts sont des priorités. Les cathodes LCO et NMC subissent un procédé de lixiviation identique qui a pour effet de solubiliser la plupart des métaux sous forme cationique. Différentes méthodes d'extraction sont ensuite employées en fonction du métal à extraire. Pour l'extraction et la séparation des ions Mn (II) et Co (II), un procédé de précipitation oxydante est utilisé. Pour les ions Ni (II), c'est un procédé d'extraction liquide-liquide qui est employé. Ces deux techniques sont abordées dans la suite.

Extraction par précipitation oxydante

L'opération de précipitation oxydante est réalisée en présence d'un mélange gazeux SO_2/O_2. Dans les conditions de l'expérience, les couples à considérer pour les espèces soufrées sont $SO_5^{\bullet-}/HSO_5^-$ et HSO_5^-/SO_4^{2-}. Afin d'étudier la séparation des ions Mn (II) et Co (II) par précipitation oxydante les diagrammes potentiel-pH (E - pH) ont été déterminés pour les espèces du manganèse et du cobalt (Figure 3).

Les diagrammes ont été tracés à 298 K en solution aqueuse, en prenant aux frontières les concentrations des espèces en solution égales à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ pour le cobalt et à 0,01 $mol \cdot L^{-1}$ pour le manganèse. En pointillés sont indiquées les droites pour les couples $SO_5^{\bullet-}/HSO_5^-$ et HSO_5^-/SO_4^{2-}.

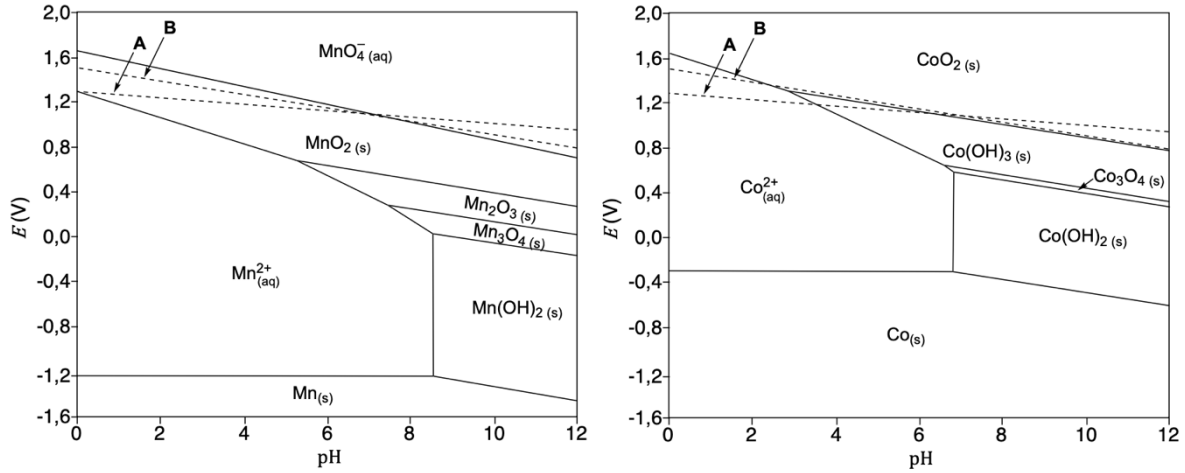


***Figure 3**. Diagrammes* E - pH *du manganèse (gauche) et du cobalt (droite).*

10- Attribuer, en le justifiant, les courbes en pointillés notées **A** et **B** (Figure 3) à un couple redox du soufre $SO_5^{\bullet-}/ HSO_5^-$ ou HSO_5^-/SO_4^{2-}.

11- Déterminer, à l'aide des données en annexe (page), le potentiel standard du couple $Co(OH)_3/Co^{2+}$ et en déduire l'équation numérique de la frontière entre ces deux espèces.

12- À pH = 5, écrire la réaction d'oxydation des ions Mn^{2+} par l'ion HSO_5^-. Calculer sa constante d'équilibre.

13- Toujours à pH = 5, que peut-on dire des ions Co^{2+} en présence de l'ion HSO_5^- ? Proposer un domaine de pH permettant d'envisager la possibilité de séparer les ions Co^{2+} des ions Mn^{2+}.

L'effet du pH sur la vitesse d'oxydation des ions Mn^{2+} a été étudié (Figure 4).

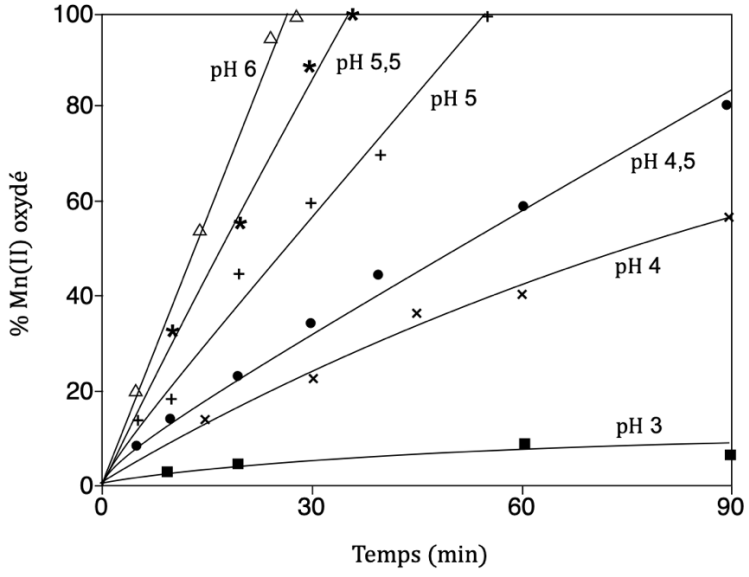


***Figure 4**. Effet du* p H *sur la vitesse d'oxydation du Mn (II).*

14- En tenant compte des informations données (Figure 3 et Figure 4), proposer, en le justifiant, une zone de pH permettant une séparation efficace de ces deux ions.

Extraction liquide-liquide par une oxime

L'extraction des complexes métalliques par les oximes est généralement réalisée en présence d'une quantité importante de sels inorganiques (sels de fond), ce qui augmente le rendement. On se propose d'étudier l'extraction de cations Ni^{2+}, soit en présence, soit en l'absence de sels de fond. L'extraction est réalisée par mélange d'une phase aqueuse contenant le métal (avec NH_4NO3, $NaNO_3$, ou sans sel de fond) et d'une phase organique (le dodécane, non miscible à l'eau), laquelle contient l'extractant (l'oxime notée HOx). La transformation est modélisée par la réaction suivante :

$$n\ Ni^{2+} + p\ \overline{HOx} + h\ H_2O \leftrightharpoons \overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h} + 2n\ H^+ \quad (1)$$

dans laquelle une espèce E est notée E en solution aqueuse et $\overline{E}$ en solution dans le dodécane. Afin de mieux connaître le mécanisme de cette extraction, on souhaite accéder aux coefficients stœchiométriques et à l'enthalpie standard de réaction. Par la suite on considèrera les solutions diluées et, par souci de simplification, le complexe ($\overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h}$ sera noté $\overline{Ni}$.

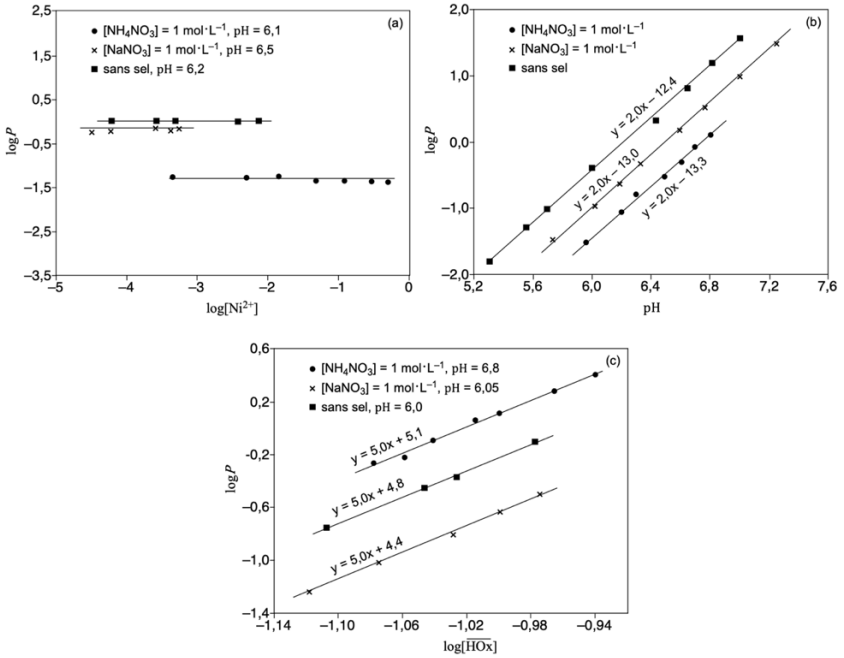
15- Exprimer la constante thermodynamique $K_1°$ de la réaction (1) en fonction des activités puis en fonction des concentrations à l'équilibre.

Dans la phase aqueuse, on considère que le nickel est entièrement sous forme libre Ni^{2+} alors que dans la phase organique il est entièrement sous forme complexée. On définit le coefficient de partage P comme le rapport des concentrations à l'équilibre :

$$P = \frac{[\overline{Ni}]}{[Ni^{2+}]}$$

16- Exprimer le coefficient P en fonction de $K_1°$, $[\overline{Hox}], [Ni^{2+}]\ et [H^+]$et des concentrations standard dans les deux phases.

Les coefficients de partage P ont été mesurés en faisant varier un seul paramètre comme log[Ni^{2+}], le pH ou encore log[$\overline{HOx}$]:, les autres restant constants (Figure 5).



(a) $[\overline{HOx}]$ = 0,28 mol·L^{-1}, pH = 6,2. (b) $[\overline{HOx}]$ = 0,28 mol·L^{-1}, $[Ni^{2+}]$ = 5.10^{-4} mol·L^{-1}. (c) $[Ni^{2+}]$ = 5.10^{-4} mol·L^{-1}, pH = 6,0.

***Figure 5**. Influence de la concentration en cation (a), du pH (b) et de la concentration en extractant (c) sur le coefficient de partage P.*

17- De ces courbes (Figure 5) déduire, en le justifiant, les valeurs de n et p du complexe $\overline{(NiOx_2)_n(HOx)_{p-2n}(H_2O)_h}$.
Dans le cas de l'extraction en présence de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), il a été montré que la courbe $lnP = f(1000/RT)$ est une droite d'équation $y = 9{,}4x - 3{,}9$.
18- 5/2 En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) et conclure quant à son caractère thermique (endothermique ou exothermique). On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

Données :
***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximation de calculs.*
Constante des gaz parfaits $R \approx 8$ J·K^{-1}·mol^{-1}
.
Il sera considéré que $RTln10/F \approx 0{,}06$ V à 298 K.

***Annexe 2**. Potentiels standard d'oxydoréduction à 25 °C.*
$E°(O_2/H_2O) = 1{,}2$ V ;
$E°(H^+/H_2) = 0$ V ;
$E°(O_2/H_2O_2) = 0{,}8$ V ;
$E°(H_2O_2/H_2O) = 1{,}8$ V ;
$E°(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}3$ V ;
$E°(Co^{2+}/Co) = -0{,}3$ V ;
$E°(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}9$ V ;
$E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}2$ V ;
$E°(HSO_5^-/SO_4^{2-}) \approx 1{,}3$ V.

***Annexe 4**. Autres constantes thermodynamiques à 25 °C.*
Constante de dissociation de $[CoCl_4]^{2-}$
Produit de solubilité de $Co(OH)_3$: $K_S = 10^{-45}$
.