

# RECYCLAGE DIRECT DES BATTERIES LITHIUM-ION À BASE DE LFP – UN NOUVEAU PROCESSUS QUI FAVORISE L'ÉCONOMIE CIRCULAIRE

Hydro-Québec a mis au point un processus unique de recyclage direct pour récupérer le matériau de la cathode usée des batteries à base de LFP. Le processus s'appuie sur deux étapes :

1. délithiation du LFP en FP à l'aide de  $H_2O_2$  et de  $CO_2$  ;
2. relithiation des particules FP en LFP à l'aide de deux approches électrochimiques directes et indirectes novatrices.

Dans l'approche électrochimique directe, le FP est recouvert d'un collecteur de courant et utilisé comme cathode dans un élément contenant des solutions de  $Li_2SO_4$  ou de  $LiHCO_3$ . Avec l'approche indirecte, l'agent réducteur est la forme réduite d'un couple oxydoréducteur dont le potentiel redox est inférieur au potentiel de réduction du FP en LFP et supérieur à celui de la réaction de dégagement d'hydrogène.

Ce nouveau procédé d'Hydro-Québec permet d'atteindre trois objectifs clés : respect de l'environnement, viabilité économique et production d'un matériau de qualité batterie comme produit final.

## OBJECTIFS PRINCIPAUX ET ÉTAPES DU NOUVEAU PROCESSUS

### VIABILITÉ ÉCONOMIQUE

Lixiviation sélective du lithium avec des taux d'extraction très faibles pour le fer et le phosphore

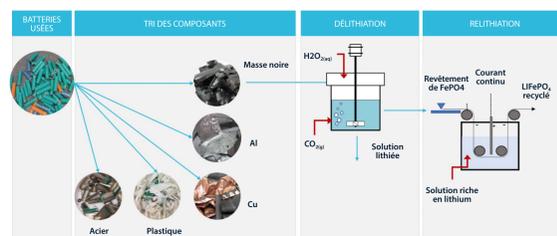
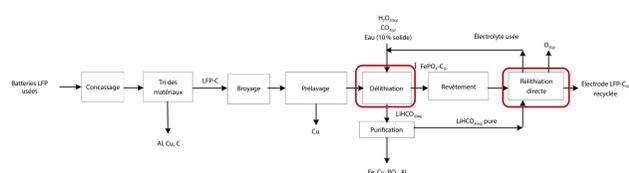
### RESPECT DE L'ENVIRONNEMENT

Utilisation de réactifs peu agressifs et de préférence renouvelables et recyclables :

- $CO_2$
- $H_2O_2$
- Électrons comme agent réducteur

### MATÉRIAUX DE QUALITÉ BATTERIE EN TANT QUE PRODUIT FINAL

Préservation de la structure orthorhombique du LFP  
Préservation du revêtement de carbone des particules LFP



## ÉTAPE DE DÉLITHIATION DU LFP AU FP

### CONDITIONS DE RÉACTION



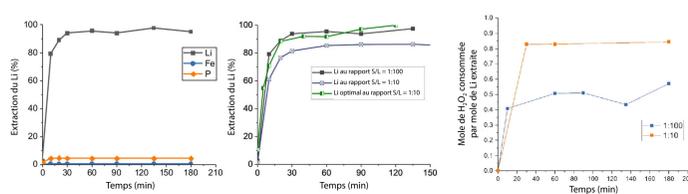
**Pression du  $CO_2$  :** 2 atm  
Des pressions plus élevées n'augmentent pas la solubilité du lithium de manière significative.

**Rapport  $H_2O_2/Fe$  :** between 0.6 and 1.25  
La variabilité est fonction du rapport solide/liquide, en raison d'une plus grande consommation de  $H_2O_2$ .

**Rapport solide/liquide :** de 1:100 à 1:10  
L'augmentation du rapport solide/liquide se traduit par une plus grande productivité du réacteur.

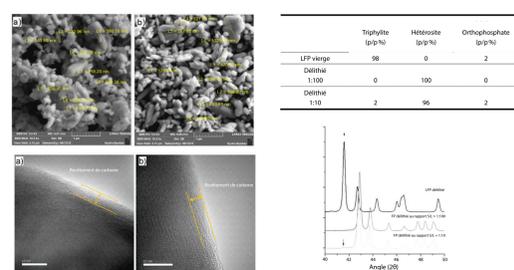
**Température :** 20-25 °C  
Des températures plus élevées réduisent la solubilité de  $LiHCO_3$ .

**Agitation :**  
Elle favorise la suspension et la dispersion des gaz.



Délithiation sélective à faible rapport solide/liquide

Effet du rapport solide/liquide sur le taux d'extraction de Li et la consommation de  $H_2O_2$



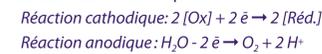
Effet de la délithiation sur la morphologie, le revêtement de carbone et la structure des particules

## ÉTAPE DE RELITHIATION DU FP AU LFP

### RELITHIATION ÉLECTROCHIMIQUE INDIRECTE

Réacteur chimique :  $FePO_4(s) + Li^+ + [Red] \rightarrow LiFePO_4(s) + [Ox]$

Réacteur électrochimique :



**Comportement électrochimique des complexes EDTA-Fe**  
**essais de voltammétrie cyclique**

**Électrode à étudier :**

Pour LFP/FP : Couche mince de FP revêtue sur substrat en acier inoxydable

Pour EDTA-Fe(II)/EDTA-Fe(III) : électrode en acier inoxydable

**Électrode auxiliaire :** Maillage en Pt

**Électrolyte :** Solution aqueuse de 0,5 mol de  $LiHCO_3$  (pH 7)

**Température :** à 25 °C

**Vitesse de balayage :** de 200  $mV \cdot s^{-1}$

**Observations**

Début de la réduction du FP à des potentiels inférieurs à 0,4 V (par rapport à ESH)

Un couple redox ayant un potentiel de réduction plus faible peut être utilisé comme agent réducteur.

Début du dégagement de  $H_2$  à environ -0,8 V (par rapport à ESH)

L'efficacité coulombienne de la réduction électrochimique directe est potentiellement très élevée

**Relithiation du FP en LFP avec EDTA/Fe<sup>2+</sup> et Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Sel de lithium :** Solution aqueuse de 0,9 mol de  $Li_2SO_4$ , pH 8

**Agent réducteur :** Solution aqueuse de 0,1 mol d'EDTA/Fe<sup>2+</sup>

EDTA/Fe<sup>2+</sup> :  $FePO_4$  à un rapport de 1,16:1

**Température :** 40°C

**Agitation :** agitateur magnétique et bullage d'argon

**Temps de réaction :** 100 min.

**Régénération électrochimique de l'EDTA/Fe<sup>3+</sup>**

**Cellule électrochimique :** Plaque parallèle ICI FM01

**Cathode :** graphite

**Anode :** anode dimensionnellement stable (DSA) (oxyde d'Ir sur Ti)

**Membrane :** échange de cations de type Nafion 324

**Température :** 40°C

**Agitation :** recirculation de l'électrolyte à 16  $cm^3/s$

**Électrolyte de départ :** 1 mol de  $Li_2SO_4$ , 0,2 mol d'EDTA et 0,08 mol de  $Fe^{3+}$

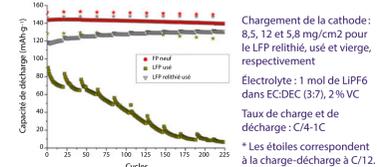
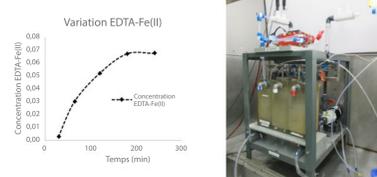
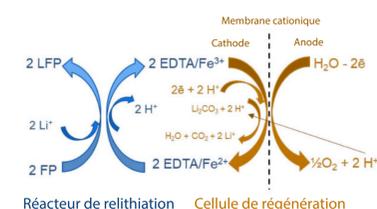
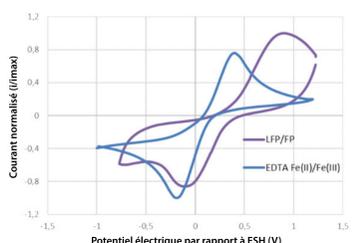
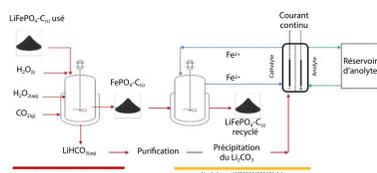
**Mode :** tension contrôlée à 1,65 V

**Performance électrochimique du LFP usé relithié**

Le LFP usé présente une faible capacité initiale d'environ 90 mAh/mg et une perte de capacité très rapide à 1C

Le LFP recyclé présente pratiquement les mêmes capacités à C/12 (96%) et une capacité initiale plus faible à 1C par rapport au LFP neuf (83%)

Après 210 cycles, le LFP délithié et relithié montre une capacité de 98% à C/12 et de 94% à 1C par rapport au LFP neuf



### RELITHIATION ÉLECTROCHIMIQUE DIRECTE

Réaction cathodique :  $2 FePO_4(s) + 2 Li^+ + 2 e^- \rightarrow 2 LiFePO_4(s)$

Réaction anodique :  $2 HCO_3^- - 2 e^- \rightarrow 2 LiFePO_4 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O$

**Voltampérométrie à balayage linéaire**

**Électrode à étudier :** Couche mince de FP revêtue sur substrat en acier inoxydable

**Électrode auxiliaire :** Maillage en Pt

**Électrode de référence :** Ag-AgCl

**Électrolyte :** Solution aqueuse de 0,5 mol de  $LiHCO_3$  (pH 7)

**Température :** à 25 °C

**Vitesse de balayage :** de 1  $mV \cdot s^{-1}$

**Évaluation chronopotentiométrique**

**Électrode à étudier :** Couche mince de FP revêtue sur substrat en acier inoxydable

**Électrode auxiliaire :** Maillage en Pt

**Électrolyte :** Solution aqueuse de 0,5 mol de  $LiHCO_3$  (pH 7)

**Température :** à 25 °C

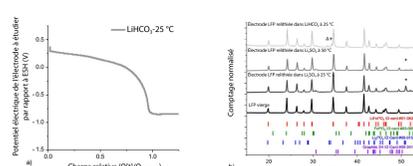
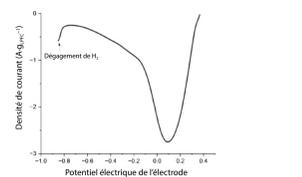
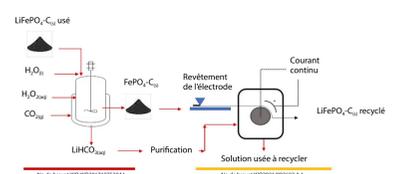
**Densité de courant :** 2,4  $mA/cm^2$

**Observations**

À partir de 80% de relithiation, la polarisation de l'électrode commence à s'accroître.

Le dégagement de  $H_2$  commence après une relithiation complète.

L'analyse par diffraction à rayons X du FP relithié confirme sa conversion totale en LFP



## CONCLUSIONS

L'approche de délithiation utilisant des réactifs écologiques ( $CO_2$  et  $H_2O_2$ ) permet une extraction très sélective du lithium sans aucune altération détectable des nanoparticules FP du point de vue de la morphologie et de la granulométrie ainsi que du revêtement de carbone.

La relithiation électrochimique directe des nanoparticules FP a été réalisée en utilisant une solution de  $LiHCO_3$  provenant de l'étape de délithiation. Le processus a été réalisé à la fois avec un courant et un potentiel contrôlés, ce qui a permis d'obtenir une relithiation complète en LFP avec un rendement très élevé (en évitant la réaction de dégagement de  $H_2$ ).

La relithiation électrochimique indirecte utilisant le couple redox EDTA/Fe<sup>2+</sup>-EDTA/Fe<sup>3+</sup> s'est avérée très efficace. Le LFP délithié a été relithié à l'aide d'une solution d'EDTA/Fe<sup>2+</sup> et la solution usée contenant de l'EDTA/Fe<sup>3+</sup> a été régénérée en EDTA/Fe<sup>2+</sup> à l'aide d'une cellule électrochimique à plaques parallèles.

Le LFP issu de la délithiation et de la relithiation du LFP vierge présente des performances électrochimiques comparables à celles du LFP vierge d'origine. Quant au LFP issu de la délithiation et de la relithiation du LFP usé, il présente une capacité supérieure à 90% de celle du LFP vierge à 1C après plus de 200 cycles.

