

Le rôle de la spectroscopie UV-Vis et ICP-OES dans les méthodes de recyclage des batteries lithium-ion

Prise en charge d'une méthode de recyclage hydrométallurgique en une étape pour le relargage des métaux à partir des matériaux de cathode



Auteurs

Huifan Li et Pr Wei Tang Center for High-Entropy Energy and Systems, Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences

Jianhua Song et Wesam Alwan Agilent Technologies, Inc.

Résumé

La demande croissante pour les batteries lithium-ion (BLI) souligne la nécessité d'avoir des solutions de recyclage durables. Cette étude explore un processus hydrométallurgique en une étape utilisant la technologie électrocatalytique par contact (ECC), qui intègre le prétraitement et le relargage pour la récupération des métaux critiques tels que le lithium, le cobalt, le nickel et le manganèse. Cette approche écologique utilise le relargage assisté par ultrasons avec SiO_2 comme catalyseur recyclable, améliorant la dissolution des métaux par transfert d'électrons.

La spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES) jouent un rôle clé dans l'optimisation et la surveillance du processus. La spectroscopie UV-Vis permet un suivi en temps réel de l'activité des radicaux et de la dissolution des métaux, tandis que la spectroscopie ICP-OES assure une quantification précise de la récupération des métaux et des niveaux d'impuretés. Les résultats confirment que le recyclage assisté par ECC permet une récupération élevée des métaux à partir des matériaux de cathode usés, offrant ainsi une alternative rentable et durable aux méthodes conventionnelles.

Introduction

Les batteries lithium-ion alimentent les appareils électroniques portables depuis des décennies. Cependant, la demande croissante au sein des secteurs des véhicules électriques et du stockage d'énergie a suscité des préoccupations quant à la gestion du volume croissant de batteries atteignant la fin de leur vie fonctionnelle. Bien que la mise au rebut des batteries lithium-ion présente des défis environnementaux importants, elle offre également la possibilité de récupérer des matériaux précieux, ouvrant la voie à des pratiques plus durables.

Les fabricants de batteries lithium-ion s'appuient sur un approvisionnement régulier en éléments critiques tels que le lithium (Li), le cobalt (Co), le nickel (Ni) et le manganèse (Mn) pour une utilisation dans des composants clés de la batterie tels que la cathode. Le recyclage des batteries lithium-ion usagées et la récupération des métaux aident à répondre à la demande croissante pour ces ressources.

Les méthodes traditionnelles de recyclage des batteries lithium-ion usagées reposent sur des processus hydrométallurgiques ou pyrométallurgiques en plusieurs étapes qui sont coûteux, énergivores et dangereux pour l'environnement.^{1,2} Une méthode de recyclage hydrométallurgique plus durable et rentable a été développée, ce qui simplifie l'approche classique en plusieurs étapes en une seule étape en intégrant les étapes de prétraitement et de relargage. Cette méthode utilise la technologie électrocatalytique par contact (ECC), un processus catalytique écologique qui utilise le relargage des métaux assisté par ultrasons avec du dioxyde de silicium (SiO_2) comme catalyseur recyclable.^{3,4} Les processus ECC utilisent le transfert d'électrons lors de l'électrification par contact liquide-solide pour générer des radicaux libres afin de catalyser les réactions chimiques.

Les techniques analytiques telles que la spectroscopie UV-Vis et ICP-OES fournissent des données précieuses qui peuvent être utilisées pour optimiser et surveiller l'efficacité du processus ECC. Ces techniques sont essentielles pour mesurer la génération de radicaux, surveiller la dissolution des métaux, évaluer les performances du processus et vérifier la pureté de tous les matériaux recyclés.

Le processus de recyclage ECC

Le processus de recyclage ECC implique d'abord la séparation des principaux composants des batteries lithium-ion usagées. Les métaux peuvent ensuite être relargués des matériaux de cathode tels que le dioxyde de cobalt (III) et de lithium (LCO) ou les oxydes de nickel, de manganèse, de cobalt et de lithium (NCM). Comme indiqué sur la figure 1, le matériau de cathode est mélangé avec des acides organiques tels que l'acide malique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) ou l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), un catalyseur SiO_2 est ajouté et des ultrasons sont appliqués pendant environ 6 heures de temps de réaction.^{3,4} La spectroscopie UV-Vis est une technique idéale pour surveiller les radicaux générés par ECC et optimiser les conditions de relargage. Les métaux extraits sont ensuite traités à nouveau dans des poudres de cathode LiCoO_2 , NCM622 et NCM712 à l'aide de méthodes de précipitation ou de la synthèse sol-gel et de la calcination à haute température à 850 à 900 °C, respectivement. La spectroscopie ICP-OES est largement utilisée en vue de la détermination des métaux et autres éléments dans les matériaux des batteries lithium-ion, y compris les matériaux actifs de cathode régénérés.⁵ Enfin, le catalyseur SiO_2 peut être récupéré par filtration.

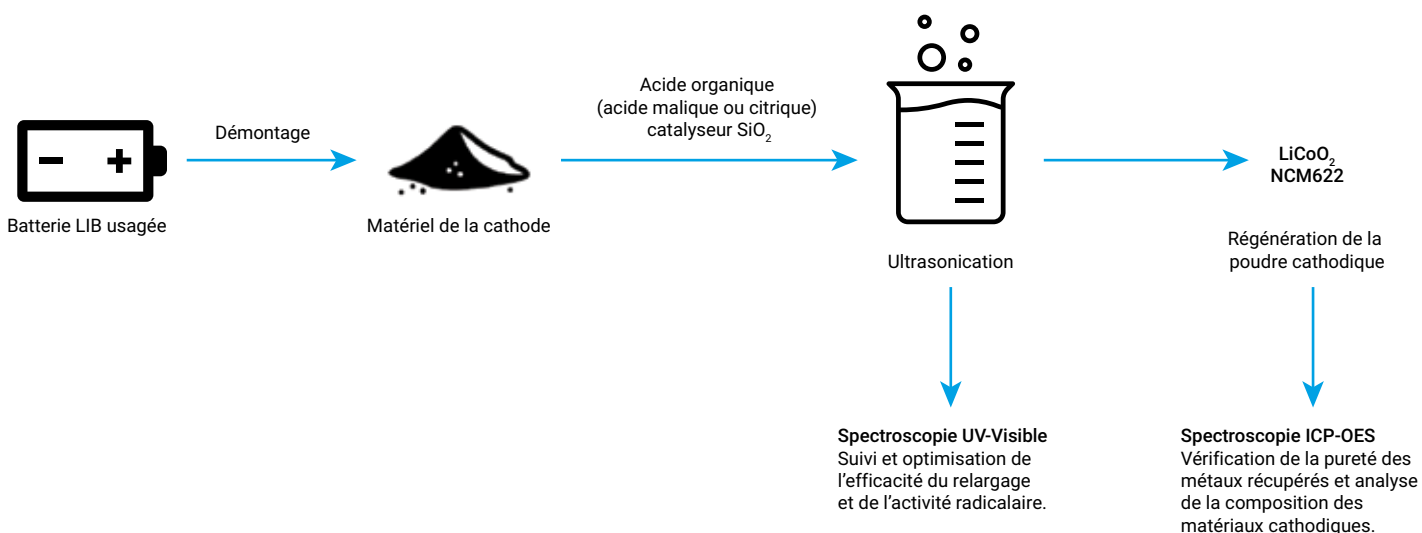


Figure 1. Schéma de flux du processus : illustrant les rôles de l'UV-Vis et de l'ICP-OES dans le flux de travail de recyclage ECC.

Méthode expérimentale

Matériaux et préparation d'échantillons

Les feuilles de cathode NCM usagée ont été collectées séparément dans des usines de recyclage de batteries en Chine. Les feuilles de cathode NCM ont été coupées en morceaux de 4 x 4 cm. Un morceau de feuille a été ajouté dans une bouteille en verre avec 99,99 % de SiO_2 (Macklin, Chine) et 40 mL d'acide malique à 99,5 % (Macklin). La bouteille a été placée dans un bain à ultrasons (40 kHz, 300 W) pendant 6 heures à 80 ± 2 °C facilitant simultanément le relargage des métaux et la dégradation du liant organique.

Analyse par spectroscopie UV-Vis

Un spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves Peltier Agilent (figure 2) avec station de travail Cary UV Agilent a été utilisé pour surveiller la libération d'ions métalliques et la génération de radicaux. L'analyse spectrale s'est concentrée sur la détection des ions métalliques et des radicaux libres qui facilitent la dissolution des métaux. Les pics d'absorption spécifiques suivants ont été suivis pour confirmer le relargage : 390 nm pour Ni^{2+} , 508 nm pour Co^{2+} et 660 nm pour Mn^{2+} .

Des tests de piégeage de radicaux (utilisant la *p*-benzoquinone, le nitrate d'argent [AgNO_3] et le *tert*-butanol [$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$]) ont confirmé la présence de superoxyde, ainsi que de radicaux électrons et hydroxyles, qui sont cruciaux pour l'oxydation des liants et la réduction des métaux. La spectroscopie UV-Vis fournit une surveillance en temps réel des radicaux qui favorisent l'efficacité du relargage. Sa nature non destructive la rend idéale pour le contrôle continu des processus.

Analyse par ICP-OES

Un spectrophotomètre ICP-OES Agilent 730, qui avait été remplacé par un spectrophotomètre ICP-OES à double visée verticale (VDV) Agilent 5800, a été utilisé pour évaluer l'efficacité de récupération des métaux. Le spectrophotomètre ICP-OES permet la détection de plusieurs éléments avec une grande sensibilité, fournissant une quantification précise des concentrations métalliques. Un haut niveau de précision est nécessaire pour garantir que les matériaux récupérés répondent aux normes de l'industrie. L'instrument ICP-OES a été étalonné à l'aide de normes certifiées pour garantir une quantification précise. Les concentrations de Li, de Ni, de Co et de Mn dans les lixiviats ont été mesurées en vue de l'évaluation de la performance de relargage et des niveaux d'impuretés.



Figure 2. Un spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves Peltier Agilent avec le module complémentaire logiciel Multizone ; jusqu'à quatre zones de température indépendantes peuvent être configurées, permettant des expériences simultanées à différentes températures dans chaque paire de cuvettes.

Résultats et discussion

Spectroscopie UV-Vis : suivi de l'efficacité du relargage et de l'activité radicalaire

En vue du recyclage des batteries lithium-ion usagées et de la séparation des métaux des autres composants tels que les liants organiques comme le difluorure de polyvinylidène (PVDF), des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et hydroxyles ($\text{OH}^{\cdot}$) doivent être générés. Ces espèces réactives jouent un rôle clé dans la dégradation organique et la réduction des métaux. Les radicaux hydroxyles peuvent se recombinaison pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), facilitant ainsi le relargage des métaux et l'oxydation du PVDF.

Les espèces réactives telles que le superoxyde peuvent être détectées à l'aide du nitro bleu tétrazolium (NBT), qui passe du jaune au bleu/violet lors de la réaction, formant du formazan. L'intensité de ce changement de couleur est en corrélation avec la quantité de superoxyde présent, faisant de la spectroscopie UV-Vis une technique idéale pour surveiller ces réactions et optimiser les conditions de relargage.

Pour analyser l'efficacité du relargage des métaux du flux de travail NCM ECC, la spectrométrie UV-Vis a été utilisée pour étudier les paramètres clés suivants :

- Catalyseur **SiO₂** : comme le montre la figure 3A, le SiO₂ améliore considérablement l'efficacité du relargage en facilitant le transfert d'électrons sous ultrasons, conduisant à la formation de substances actives telles que H₂O₂ qui favorisent la réduction des métaux. La quantité optimale de SiO₂ était de 80 mg, car un excès de catalyseur a entraîné une diffusion des ultrasons et une efficacité réduite (figure 3B).
- **Concentration d'acide** : augmentation de la concentration d'acide malique de 0,2 à 1 M, efficacité renforcée en augmentant le gradient de réaction (figure 3C). Des concentrations d'acide plus élevées ont réduit l'efficacité en raison des effets de criblage ionique.
- **Température** : puisque la réaction est endothermique, des températures plus élevées favorisent le relargage. Comme indiqué sur la figure 3D, la température optimale identifiée est de 80 °C.
- **Temps de réaction** : les intensités de pic pour Mn²⁺ et Co²⁺ se stabilisent après 5 heures, tandis que Ni²⁺ atteint son maximum à 6 heures (figure 3E), ce qui en fait la durée idéale de réaction.
- **Surveillance UV-Vis** : les pics à 390, 508 et 660 nm correspondent respectivement au Ni²⁺, au Co²⁺ et au Mn²⁺, permettant un suivi en temps réel du relargage des métaux.

Dans des conditions optimisées (80 mg SiO₂, 1 M acide malique, rapport solide-liquide de 10 g/L, 80 °C pendant 6 heures), l'efficacité de relargage obtenue pour le NCM était de 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) et 97,4 % (Mn). Ces résultats démontrent l'efficacité de la méthode ECC en une étape pour le recyclage des batteries lithium-ion.

Les résultats démontrent également la flexibilité du spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves pour l'étude approfondie de la cinétique des réactions dans différentes conditions. Les avantages de l'instrumentation pour cette application comprenaient :

- Une fonctionnalité « multizone » qui a permis de simplifier la collecte des données, avec des mesures plus rapides et plus efficaces qu'avec des systèmes à cuve unique. Le spectrophotomètre Cary 3500 Multizone a permis une analyse rapide de sept échantillons en environ 15 secondes, accélérant considérablement l'évaluation de l'efficacité du relargage sur plusieurs échantillons.
- Un protocole expérimental simplifié qui a permis d'identifier les conditions et durées optimales d'étude de la formation des espèces complexes.
- Régulation précise de la température de -5 à 110 °C sans eau, ni bruit, ni câbles encombrants, grâce à un système Peltier refroidi par air entièrement intégré. Ce système maintient des températures stables sur huit positions de cuves, réparties en quatre zones, pour une performance constante et fiable.

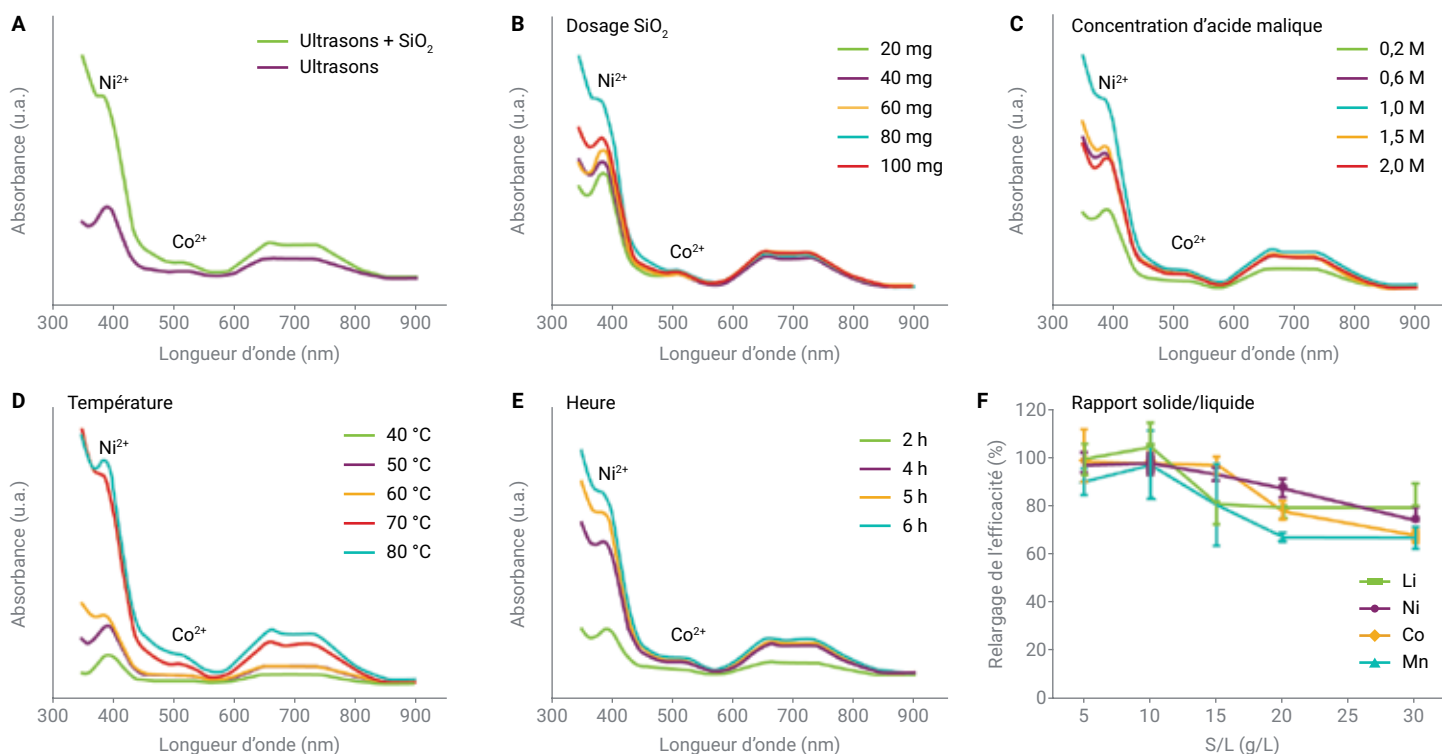


Figure 3. Spectres UV-Vis illustrant les pics d'absorption des ions métalliques dans des conditions variées pour l'optimisation de l'efficacité du relargage ECC, y compris (A) l'addition du catalyseur SiO₂, (B) le dosage de SiO₂, (C) la concentration en acide malique, (D) la température et (E) le temps. (F) Le rapport solide-liquide, optimisé par le spectrophotomètre ICP-OES.³

ICP-OES : taux de récupération élevés et évaluation de la pureté

L'analyse ICP-OES a démontré des efficacités élevées de récupération des métaux dans des conditions optimisées, comme suit : 99,6 % (Li), 98,3 % (Ni), 99,4 % (Co) et 97,4 % (Mn). De plus, pour confirmer davantage que la poudre d'électrode synthétisée correspond à NCM622, le rapport élémentaire de lithium, nickel, manganèse et cobalt dans la poudre synthétisée a été analysé. Comme indiqué dans le tableau 1, le rapport molaire de Li:Co:Ni:Mn était de 10,1:2,1:6:2, ce qui correspond aux exigences de composition pour NCM622.

Tableau 1. Données ICP-OES. Analyse de concentration du NCM régénéré.

Métal	Li	Co	Ni	Mn
Concentration (mmol)	5036,8	1067,3	2992,3	997,4

L'analyse des traces a été effectuée à l'aide du spectrophotomètre ICP-OES pour mesurer les concentrations d'Al, de Ca, de Mg, de Na, de Li, de Co, de Ni et de Mn dans le lixiviat, comme indiqué dans le tableau 2. Les résultats indiquent que les concentrations d'impuretés métalliques telles que l'Al, le Ca, le Mg et le Na étaient inférieures aux valeurs standard (0,03 %). Ces résultats mettent en évidence l'efficacité et la nature écologique du processus de recyclage ECC, ainsi que sa capacité à récupérer des matériaux de haute pureté adaptés à une réutilisation dans la production de nouveaux matériaux pour des batteries lithium-ion.

Tableau 2. Analyse de la qualité du NCM622 régénéré à l'aide du spectrophotomètre ICP-OES.

Métal	Fraction massique (% massique)
Al	0,009700
Ca	0,002267
Mg	0,003405
Na	0,000533
Li	0,062680
Co	0,102300
Ni	0,293200
Mn	0,090700

La capacité du spectrophotomètre ICP-OES à mesurer simultanément plusieurs éléments rationalise les tests de contrôle qualité, garantissant que les matériaux récupérés répondent aux spécifications de qualité des batteries.

Conclusion

Cette étude souligne le rôle critique de la spectroscopie UV-Vis et ICP-OES dans l'optimisation et la surveillance des processus de recyclage hydrométallurgique en une étape assistée par contact électro-catalytique (ECC), soutenant ainsi une économie circulaire pour les batteries lithium-ion. La spectroscopie UV-Vis a permis un suivi en temps réel de la dissolution des métaux et de l'activité radicalaire, tandis que la spectroscopie ICP-OES a assuré une quantification précise de l'efficacité de récupération des métaux et des niveaux d'impuretés métalliques. Les résultats confirment que des méthodes de recyclage ECC écologiques et rentables peuvent atteindre une récupération élevée des métaux à partir des matériaux actifs de cathode (MAC) usagés tels que LiCoO₂ et NCM, garantissant la pureté du matériau des MAC régénérés.

Références

1. Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resources, Conservation and Recycling Advances* **2023**, 188, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
2. Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. *J. Clean. Prod.* **2022**, 340, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
3. Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. *J. Haz. Mat.* **2025**, 484, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
4. Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. *Nat Energy* **2023**, 8, 1137–1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
5. A Practical Guide to Elemental Analysis of Lithium-Ion Battery Materials Using ICP-OES, *Agilent Technologies guide*, publication number **5994-5489EN**, 2023.

Informations complémentaires

- Spectrophotomètre UV-Vis Cary 3500 Multicuves
- Logiciel Cary UV Workstation
- FAQ sur la spectroscopie et les spectrophotomètres UV-Vis

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
Imprimé aux États-Unis, le 6 mai 2025
5994-8195FR

