

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unités de recherche Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253
et Institut Européen des Membranes UMR 5635

Recyclage du lithium *via* l'utilisation de polymères stimuli-sensibles

Présentée par Ariella F. LIBERATI

Le 5 novembre 2024

Sous la direction
du Pr. Sophie MONGE et du Pr. Catherine FAUR

Devant le jury composé de

Trang Phan, Professeure, ICR, Marseille

André MARGAILLAN, Professeur, MAPIEM, Toulon

William GIRAUD, Docteur, Cedre, Brest

Denis BOUYER, Professeur, IEM, Montpellier

Bénédicte PRELOT, Directrice de recherche, ICGM, Montpellier

Jean-Pierre MERICQ, Maître de conférences, IEM, Montpellier

Catherine FAUR, Professeure, IEM, Montpellier

Sophie MONGE, Professeure, ICGM, Montpellier

Rapporteuse

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invitée

Invité

Co-directrice de thèse

Co-directrice de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Recycling of lithium with stimuli-responsive polymers

With the skyrocketing sales of electric vehicles has followed the consumption of thousands of tons of non-renewable lithium resources, and the production of unprecedented amounts of battery waste. Consequently, the recycling of lithium from lithium-ion batteries is a current trending topic in the scientific community. Hydrometallurgy is a recycling process currently employed to recover the valuable metals from end-of-life batteries, but it requires strong acidic chemical reagents. The objective of this PhD project was to propose new alternatives for the selective sorption of lithium from lithium-ion battery leachates (mixtures of mainly lithium, cobalt, nickel and manganese obtained from pre-treatment steps of battery recycling). On that note, three polymers were prepared and studied: two stimuli-responsive copolymers bearing crown ether groups were designed, and the behaviour of polyacrylic acid was examined. The stimuli-responsiveness allowed for the polymers to be soluble in certain conditions, (improving the single-phase sorbent/ion approach) and insoluble in other conditions (facilitating the post-sorption separation step). For all three polymers, the lithium sorption properties were investigated in batch experiments, by monitoring the sorption kinetics, the influence of pH and temperature on the sorption capacity and the lithium sorption isotherms. Batch (and sometimes dynamic) competitive sorption was also undergone to test the selectivity of each polymer, and isothermal titration calorimetry was systematically used to comprehend the thermodynamic interactions. Much effort was put into the mechanistic understanding of the metal/sorbent interactions by means of dynamic light scattering, FTIR spectroscopy and other techniques. The general outcome was the surprisingly low sorption capacities obtained from the crown ethers compare to what was expected from the literature. However, very promising results concerning the use of polyacrylic acid for the separation of lithium from cobalt, nickel and manganese were highlighted.

Recyclage du lithium via l'utilisation de polymères stimuli-sensibles

Suite au récent essor des véhicules électriques, l'industrie automobile a généré la consommation de milliers de tonnes de ressources non renouvelables en lithium ainsi que la production de quantités sans précédent de déchets de batteries. En conséquence, le recyclage du lithium provenant des batteries lithium-ion est un véritable sujet d'actualité dans le monde scientifique. L'hydrométallurgie est un procédé de recyclage actuellement employé pour récupérer les métaux issus des batteries en fin de vie, mais nécessite des réactifs chimiques/acides forts. L'objectif de ce projet de thèse était de proposer de nouvelles alternatives pour la sorption sélective du lithium à partir de lixiviats de batteries lithium-ion (mélanges composés principalement de lithium, cobalt, nickel et manganèse obtenus à partir d'étapes de prétraitement du recyclage des batteries). À cet égard, trois polymères ont été préparés et étudiés : deux copolymères stimuli-sensibles portant des groupes éther couronne ont été conçus, et le comportement de l'acide polyacrylique a été étudié. Le caractère stimuli-sensible a permis aux copolymères d'être solubles dans certaines conditions (améliorant ainsi la sorption) et insolubles dans d'autres conditions (facilitant l'étape de séparation après la sorption). Pour les trois polymères, les propriétés de sorption du lithium ont été étudiées lors d'expériences en batch pour examiner les cinétiques de sorption, l'influence du pH et de la température sur la capacité de sorption, et les isothermes. Des tests de sorption compétitive en batch ont également été réalisés pour évaluer la sélectivité de chaque polymère et le titrage calorimétrique isotherme a été systématiquement utilisé pour comprendre les interactions thermodynamiques. Une attention particulière a été consacrée à la compréhension mécanistique des interactions métal/complexant au moyen de la diffusion dynamique de la lumière, de la spectroscopie IR, etc. Enfin, lorsque les performances des polymères étaient exploitables, elles ont été mises en œuvre dans un processus dynamique de sorption/filtration, permettant la séparation du lithium d'une solution de lixiviat. Les résultats ont montré que les capacités de sorption étaient faibles pour les éthers couronnes synthétisés par rapport à ce qui était attendu de la littérature. Cependant, des résultats très prometteurs concernant l'utilisation de l'acide polyacrylique pour la séparation du lithium du cobalt, du nickel et du manganèse ont été obtenus.