

Étude du recyclage du graphite issu de Black Mass de batteries Li-ion

*DOUCOURE Mariama — Mémoire d'ingénieur civil en Chimie et Sciences des matériaux ,
ULiège 2025-2026*

Résumé

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation du graphite recyclé par flottation par mousse, désigné gR-MF, issu du recyclage de batteries lithium-ion de type LFP/Graphite en fin de vie, en collaboration avec Prayon. L'objectif est d'évaluer si ce graphite recyclé peut être réutilisé comme matériau d'électrode négative dans une nouvelle batterie lithium-ion.

Dans un premier temps, deux graphites commerciaux de référence ont été évalués en demi-cellule électrochimique, établissant une efficacité coulombique initiale (ECI) de 88 % pour le graphite en flocons et de 91 % pour le graphite sphérique, conformes aux exigences industrielles.

Dans un deuxième temps, le gR-MF a été évalué électrochimiquement pour la première fois. La structure graphitique est conservée après recyclage, mais la présence d'impuretés résiduelles et une surface spécifique élevée ($>40 \text{ m}^2/\text{g}$), liée à la présence d'impuretés et de particules de petite taille, conduisent à une ECI initiale très faible (39 %). Un lavage à HCl 6 M pendant au minimum 24 h améliore l'ECI à 59 %, comme en témoignent la forte réduction du plateau parasite à 0,8 V vs. Li^+/Li et la diminution partielle des pics secondaires en DRX. La reproductibilité du procédé a également été confirmée.

Dans un troisième temps, plusieurs stratégies d'amélioration ont été explorées. La centrifugation, réalisée dans le but d'éliminer les particules de petite taille induisant une surface spécifique élevée, n'a pas apporté d'amélioration notable (ECI 58 %), ce traitement ne permettant pas de séparer efficacement ces particules du graphite. Le traitement thermique à 900°C a conduit à une ECI de 69 %, probablement par élimination d'impuretés et/ou reconstruction partielle des plans de graphite en surface. Le dépôt d'une couche de carbone secondaire par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), via craquage de l'éthylène, s'est révélé la stratégie la plus prometteuse, portant l'ECI à 80 % et réduisant la surface spécifique de 42 à $18 \text{ m}^2/\text{g}$. Enfin, les graphites recyclés présentent des profils de cyclage assez similaires à ceux des graphites commerciaux. Ces résultats démontrent que la valorisation du gR-MF est accessible, sous réserve d'une optimisation des étapes de purification et de post-traitement.

Mots-clés : graphite recyclé, flottation par mousse, batteries LFP, efficacité coulombique initiale, post-traitements, valorisation électrochimique.

Summary

This work focuses on the valorization of recycled graphite obtained by froth flotation (gR-MF) from end-of-life LFP/Graphite lithium-ion batteries, in collaboration with Prayon. The objective is to assess whether this recycled graphite can be reused as a negative electrode material in new lithium-ion batteries.

First, two commercial reference graphites were evaluated in half-cell configuration, yielding initial coulombic efficiencies (ICE) of 88 % for flake graphite and 91 % for spherical graphite, both meeting industrial requirements.

Second, gR-MF was evaluated electrochemically for the first time. The graphitic structure is preserved after recycling; however, residual impurities and a high specific surface area ($>40 \text{ m}^2/\text{g}$), attributed to the presence of impurities and small particles, result in a low ICE of 39 %. Washing with 6 M HCl for at least 24 h improves the ICE to 59 %, as evidenced by the strong reduction of the parasitic plateau at 0.8 V vs. Li^+/Li and the partial decrease of secondary XRD peaks. Process reproducibility was also confirmed.

Third, several improvement strategies were explored. Centrifugation, performed to remove small particles inducing a high specific surface area, showed no significant improvement (ICE 58 %), as this treatment failed to effectively separate these particles from the graphite. Thermal treatment at 900°C increased the ICE to 69 %, likely through elimination of impurities and/or partial reconstruction of surface graphite planes. The deposition of a secondary carbon layer via chemical vapor deposition (CVD) through ethylene cracking proved the most promising strategy, raising the ICE to 80 % and reducing the specific surface area from 42 to $18 \text{ m}^2/\text{g}$. Finally, the recycled graphites exhibit cycling profiles broadly similar to those of commercial graphites. These results demonstrate that the valorization of gR-MF is achievable, pending further optimization of the purification and post-treatment steps.

Keywords: recycled graphite, froth flotation, LFP batteries, initial coulombic efficiency, post-treatments, electrochemical valorization.