

Etude du recyclage du graphite issu de black mass de batteries Li-ion (en ce compris une introduction à la méthodologie de la recherche)

Auteur : Doucoure, Mariama

Promoteur(s) : Job, Nathalie

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2025-2026

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/26130>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Illustrations

Tableau 1 – Extraction mondiale de graphite naturel par région entre 2022 et 2025. Adapté de [1, 2].

Région	2022	2023	2024	2025 (prévision)
Global	1,5 Mt	2,4 Mt	2,8 Mt	4,6 Mt
Chine	1,2 Mt	1,8 Mt	2,1 Mt	3,6 Mt
Asie (hors Chine)	158 kt	231 kt	288 kt	361 kt
Europe	118 kt	133 kt	243 kt	416 kt
Amérique du Nord	59 kt	165 kt	129 kt	196 kt
Reste du monde	4 kt	6 kt	6 kt	40 kt

Tableau 2 – Capacités mondiales de prétraitement et de raffinage des batteries lithium-ion usagées par région entre 2022 et 2025 (prévision). Adapté de [1, 2].

Région	2022	2023	2024	2025 (prévision)
Global	960 kt	1,4 Mt	1,7 Mt	2,8 Mt
Chine	895 kt	1,3 Mt	1,5 Mt	2,5 Mt
Asie (hors Chine)	48 kt	101 kt	146 kt	225 kt
Europe	13 kt	23 kt	25 kt	28 kt
Amérique du Nord	4 kt	5 kt	5 kt	21 kt
Reste du monde	0	1 kt	1 kt	32 kt

Tableau 3 – Récapitulatif des performances électrochimiques et de la surface spécifique des matériaux étudiés. Les capacités sont exprimées en mAh g⁻¹.

Matériau	Cycle 1 (C/20)			Cycle 2 (C/10)		S _{BET} (m ² g ⁻¹)
	C _{ins}	C _{déins}	ECI	C _{ins}	C _{déins}	
SG	355	321	91 %	335	337	4
FG	396	347	88 %	349	347	7
gR-MF-HCl	513	301	59 %	302	301	42
gR-MF-HCl-T	479	329	69 %	320	320	—
gR-MF-HCl-CVD	418	318	80 %	327	325	18

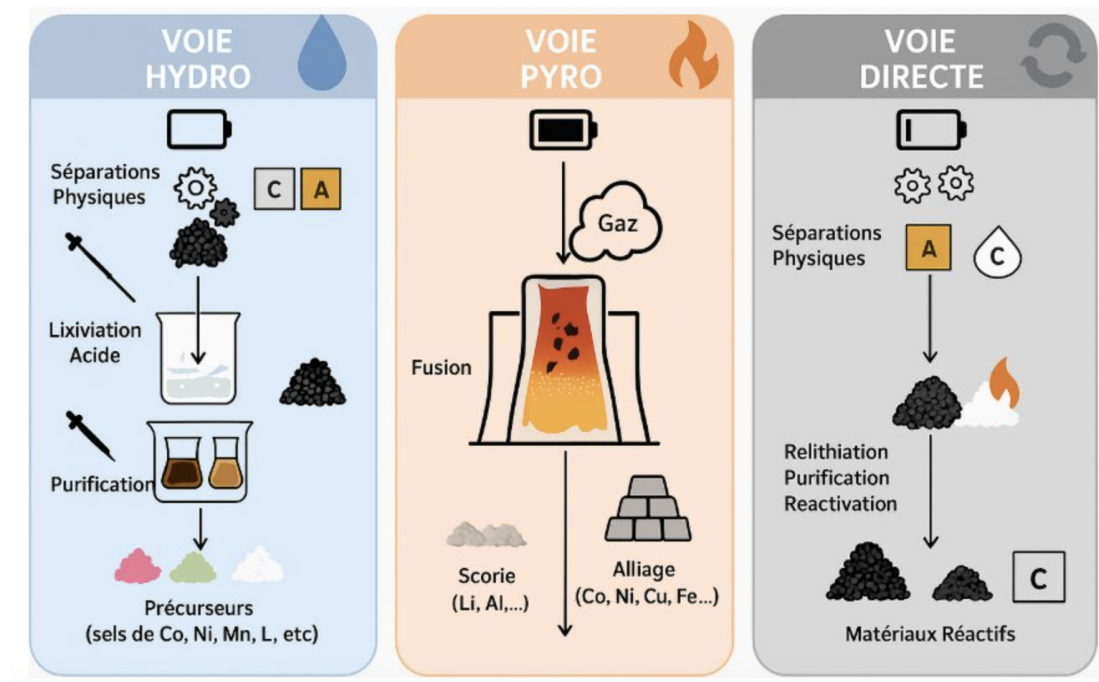


Figure 1 – Principales voies de recyclage des batteries lithium-ion usagées : pyrométallurgie, hydrométallurgie et recyclage direct. Figure adaptée de [3].

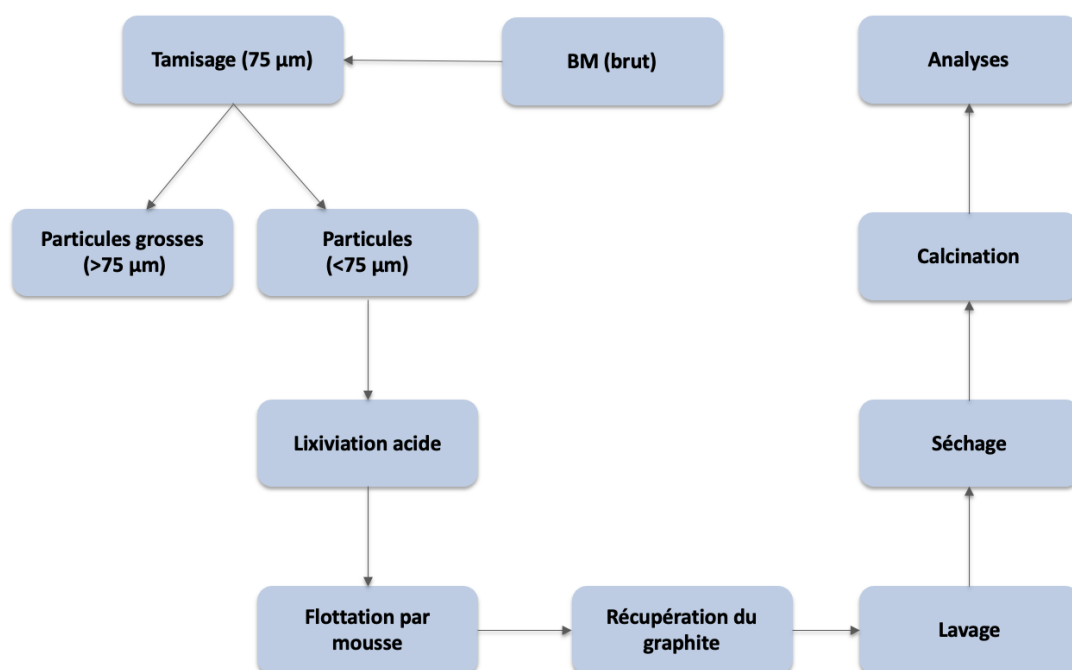


Figure 2 – Schéma du procédé de récupération sélective du graphite par flottation par mousse. Figure adaptée de [4].

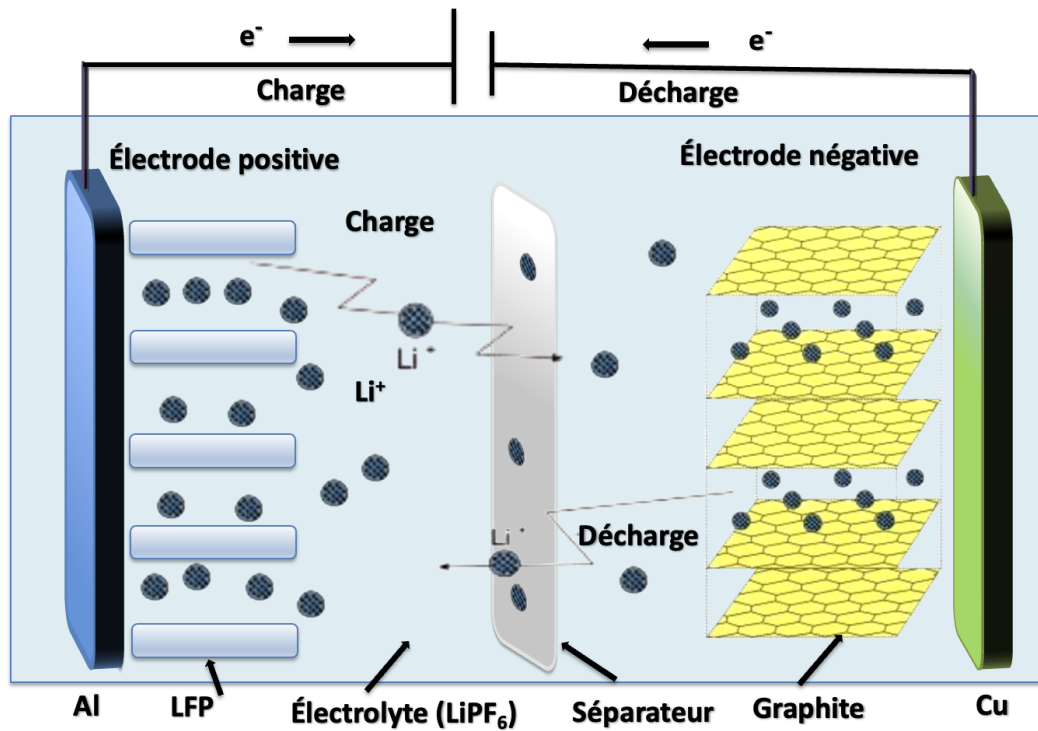


Figure 3 – Schéma simplifié du fonctionnement d'une batterie lithium-ion complète de type LFP/Graphite. Figure originale réalisée par l'auteure, inspirée de [5, 6, 7, 8].

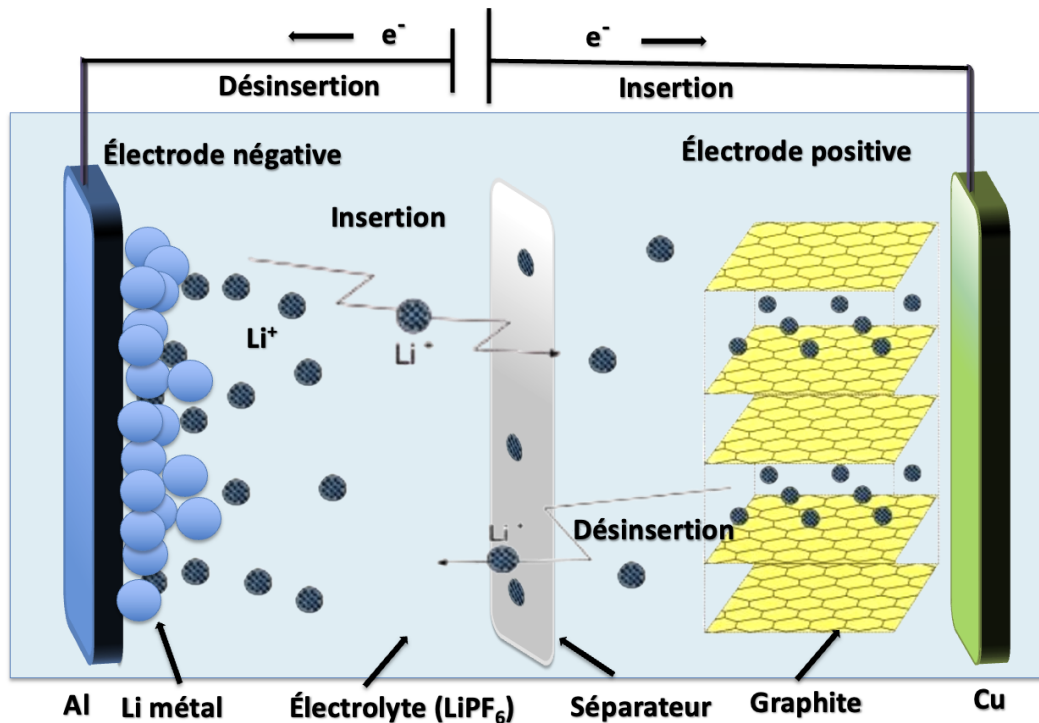


Figure 4 – Schéma simplifié du fonctionnement d'une demi-cellule Graphite/Li métal. Figure originale réalisée par l'auteure, inspirée de [5, 6, 7, 8].

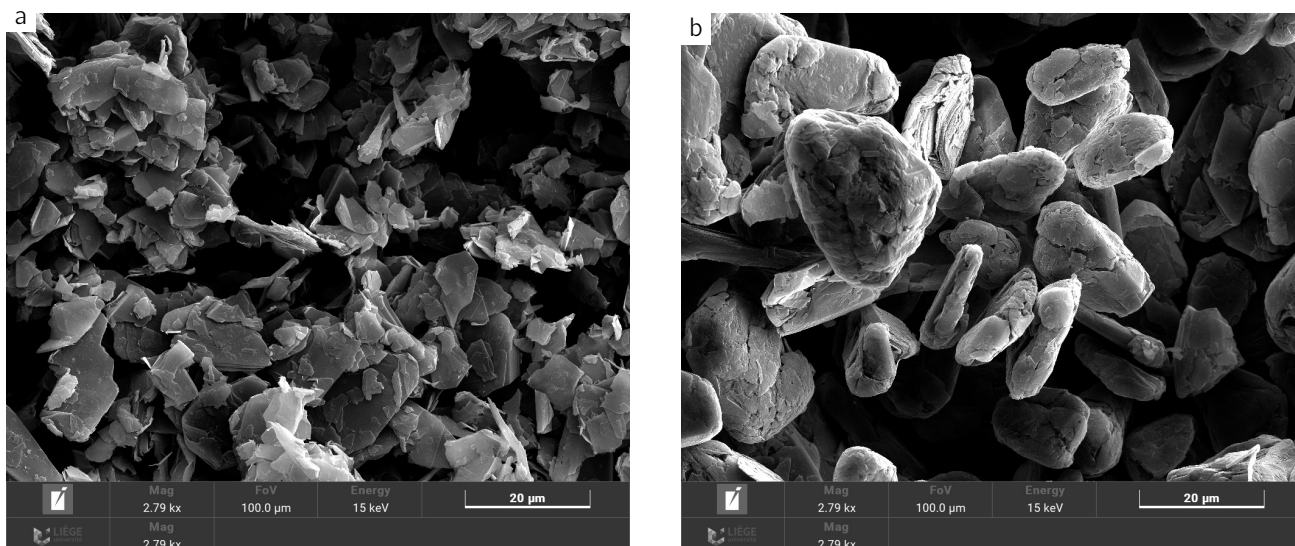


Figure 5 – Images MEB des graphites commerciaux : (a) graphite en flocons (FG) ; (b) graphite sphérique (SG).

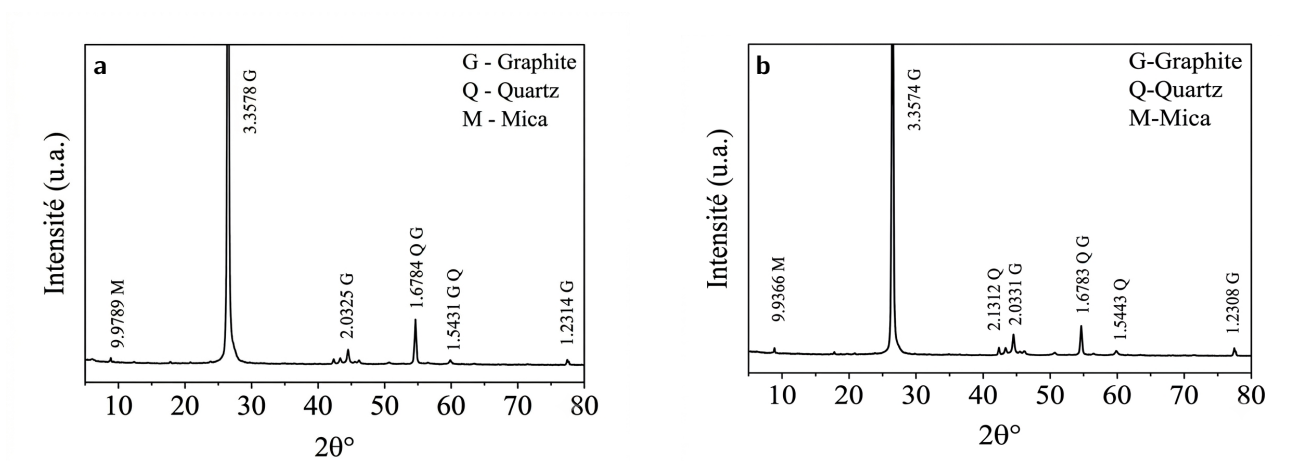


Figure 6 – Diffractogrammes des rayons X des graphites commerciaux : (a) FG ; (b) SG. Les pics de quartz (Q) et de mica (M) correspondent à des impuretés minérales présentes dans le graphite naturel [9].

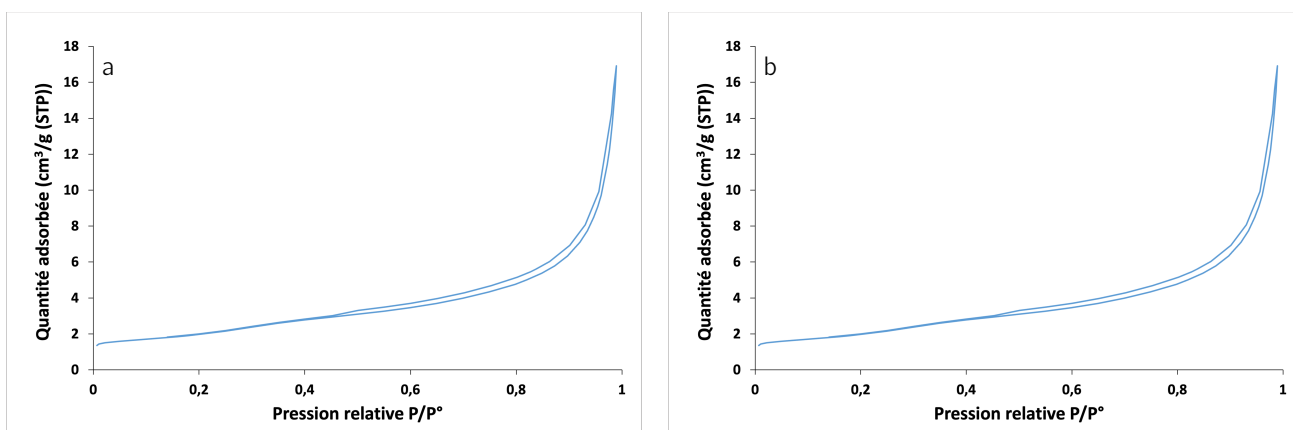


Figure 7 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des graphites commerciaux : (a) FG ($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ; (b) SG ($S_{\text{BET}} = 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

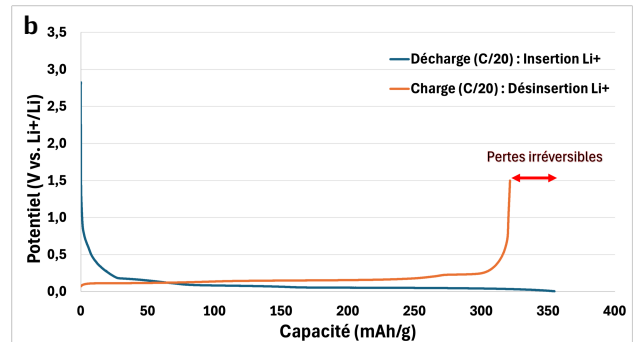
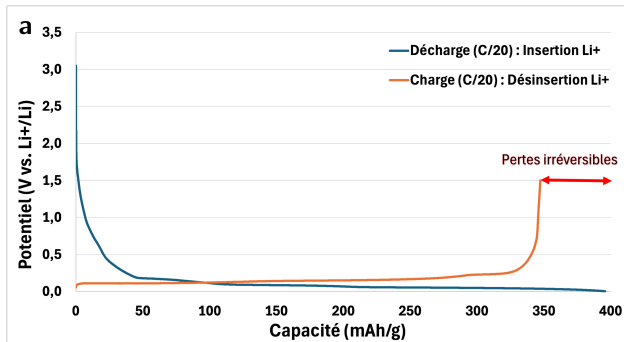


Figure 8 – Profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à un régime de C/20 : (a) FG avec liant CMC ($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 88 %) ; (b) SG avec liant XG ($S_{\text{BET}} = 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 91 %).

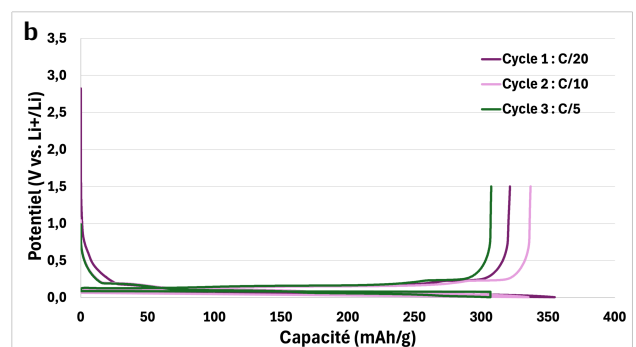
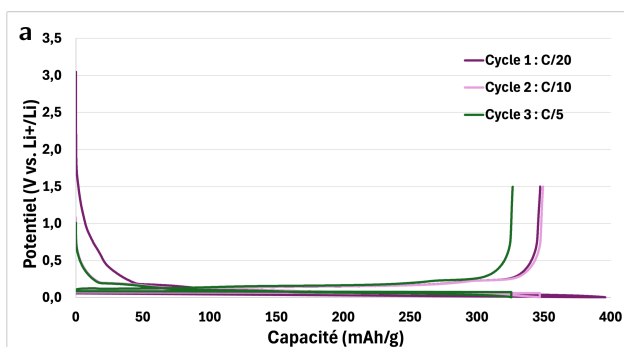


Figure 9 – Profils d'insertion et de désinsertion galvanostatiques des trois premiers cycles à des régimes de C/20 (cycle 1), C/10 (cycle 2) et C/5 (cycle 3) : (a) FG ; (b) SG.

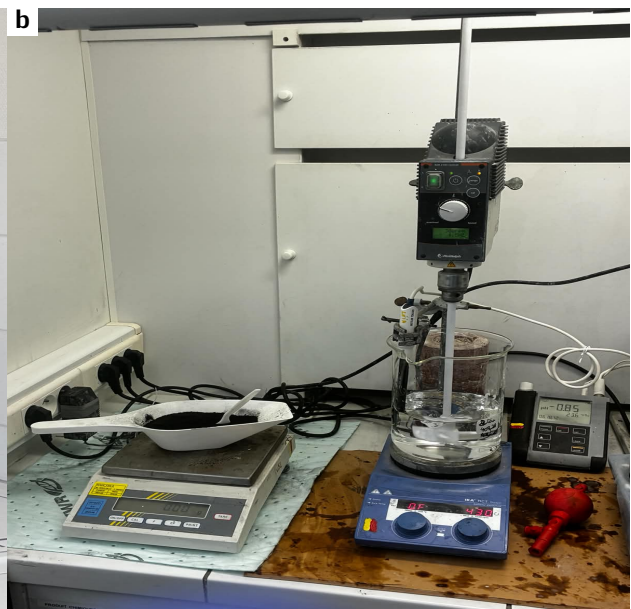


Figure 10 – Étapes de prétraitement et de lixiviation acide : (a) tamisage vibrant de la BM à $75 \mu\text{m}$; (b) lixiviation acide sous agitation mécanique.

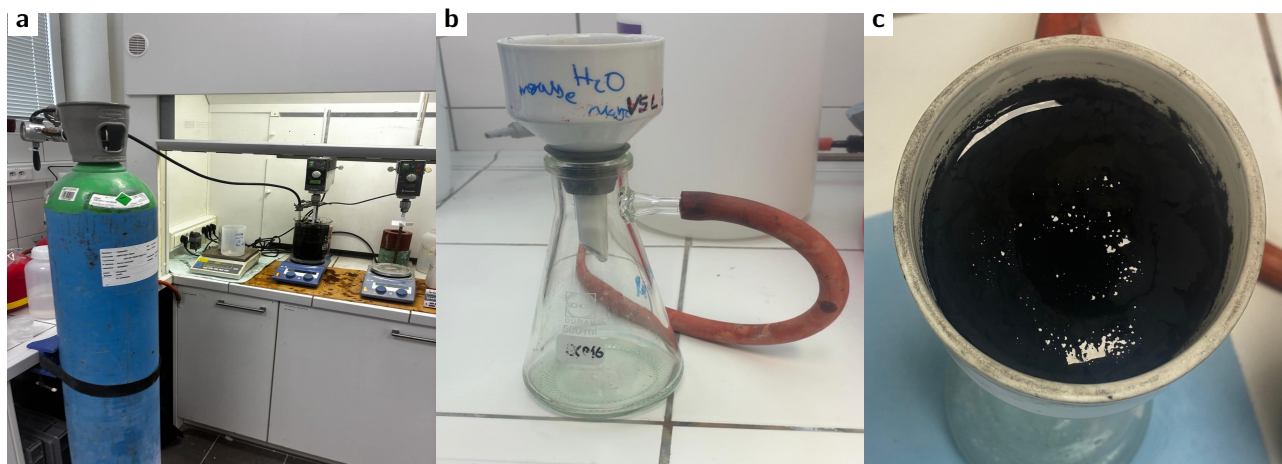


Figure 11 – Étapes de la flottation par mousse : (a) montage avec injection d'air comprimé et ajout de MIBC ; (b) filtration de la fraction graphitique ; (c) graphite récupéré avant séchage.

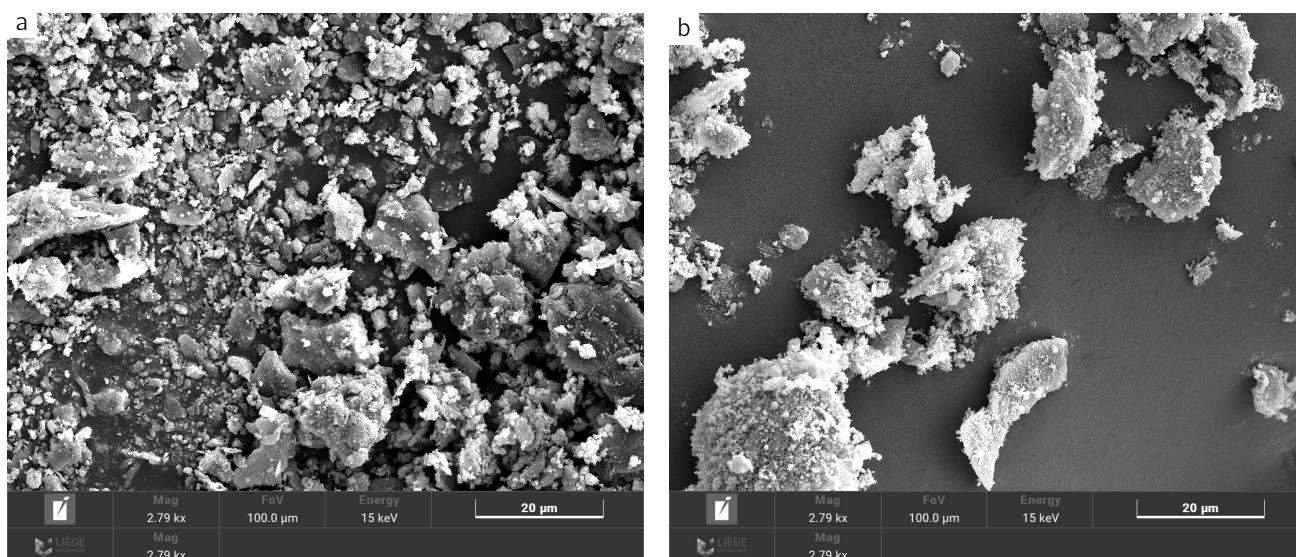


Figure 12 – Images MEB des graphites recyclés : (a) gR-MF-R ; (b) gR-MF-HCl.

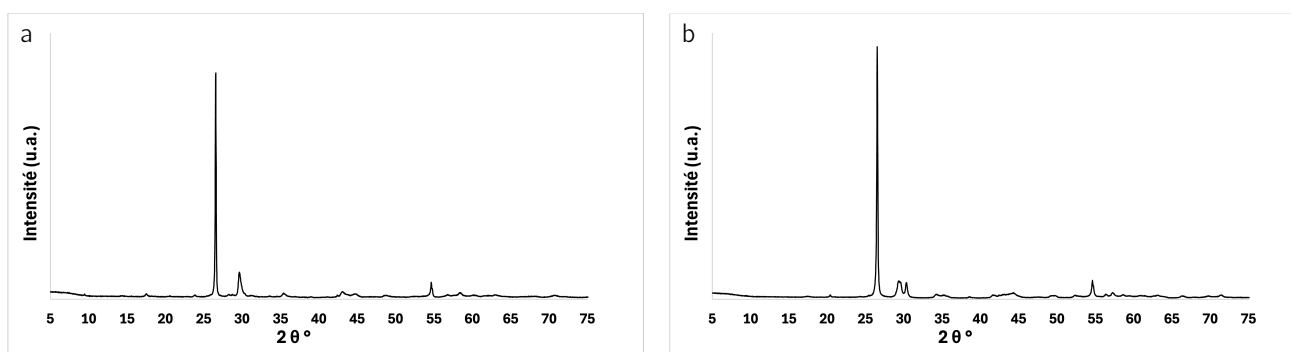


Figure 13 – Diffractogrammes des rayons X des graphites recyclés : (a) gR-MF ; (b) gR-MF-R.

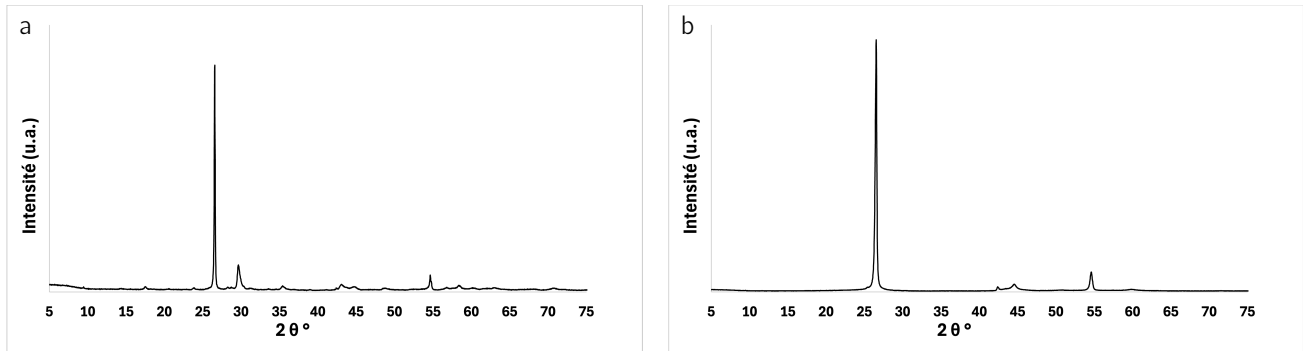


Figure 14 – Diffractogrammes des rayons X du gR-MF avant et après lavage à HCl 6 M : (a) gR-MF ; (b) gR-MF-HCl.

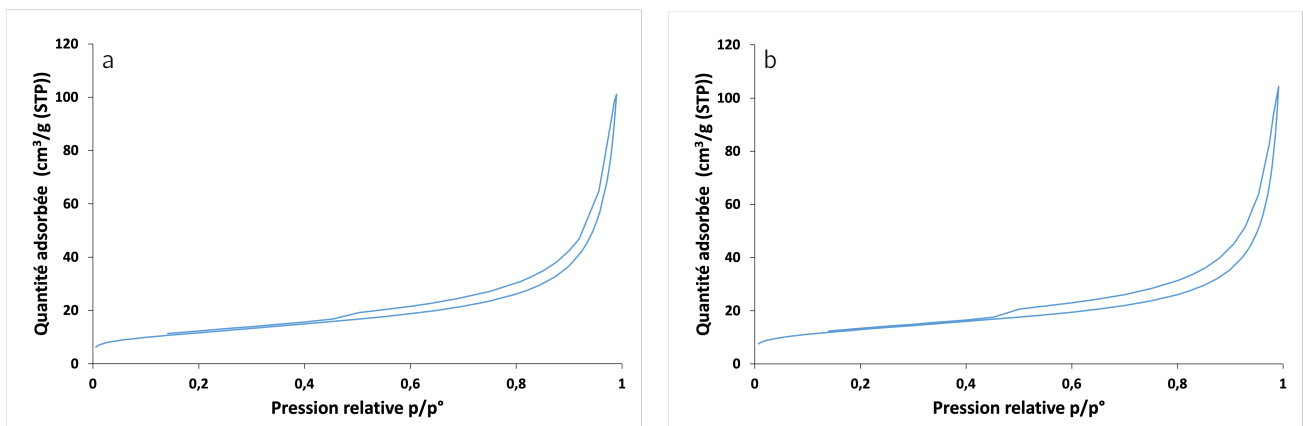


Figure 15 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote : (a) gR-MF-HCl ($S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ; (b) gR-MF-R-HCl ($S_{\text{BET}} = 46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

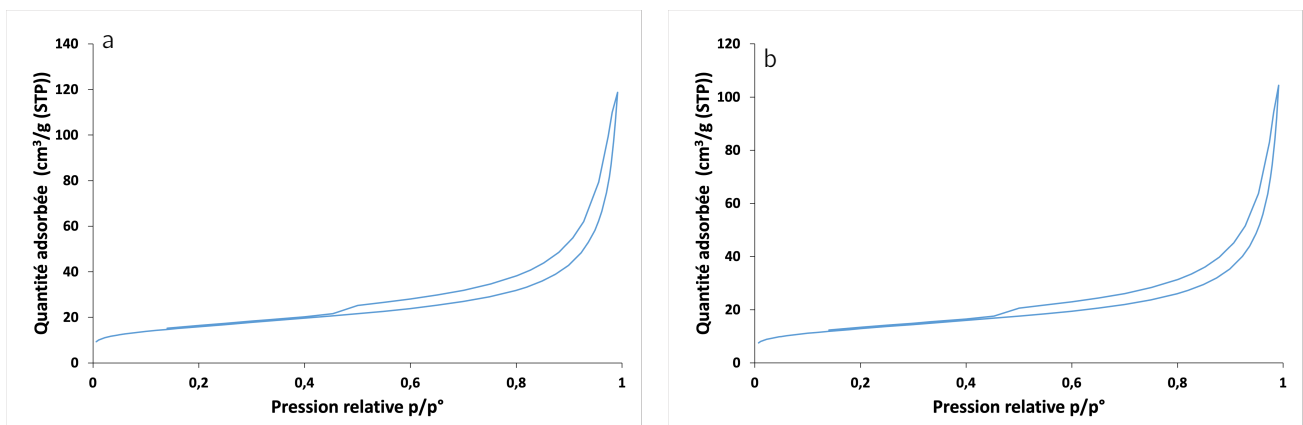


Figure 16 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote du gR-MF-R : (a) gR-MF-R ($S_{\text{BET}} = 56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ; (b) gR-MF-R-HCl ($S_{\text{BET}} = 46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

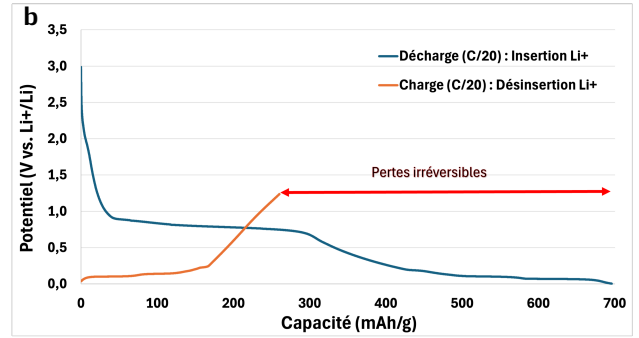
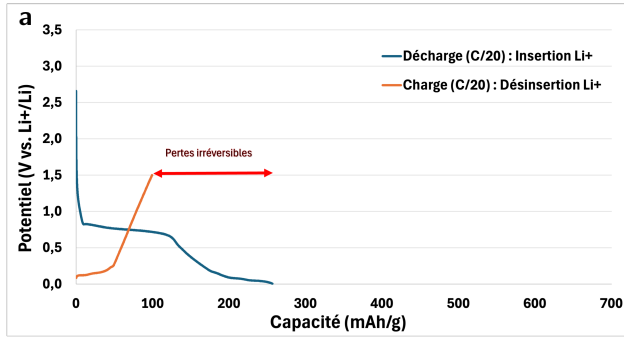


Figure 17 – Profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à C/20 sans purification : (a) gR-MF (ECI = 39 %); (b) gR-MF-R ($S_{\text{BET}} = 56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 37 %).

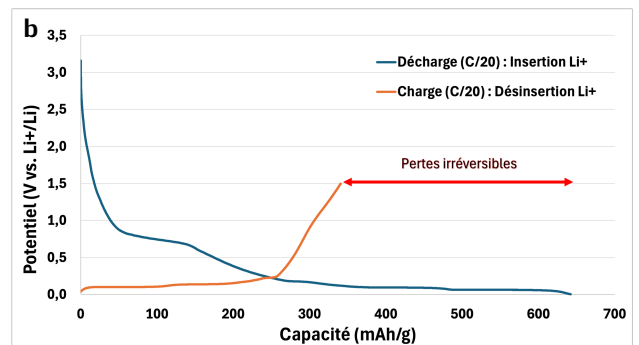
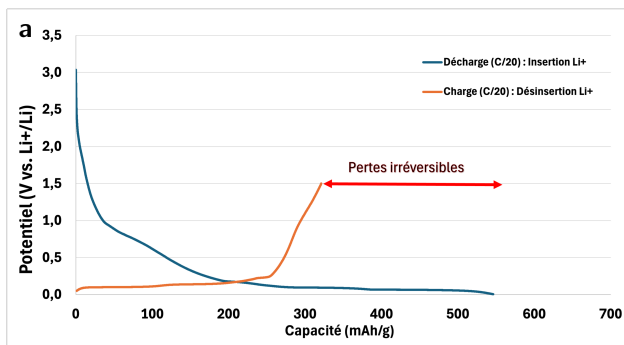


Figure 18 – Profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à C/20 : (a) gR-MF-HCl ($S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 59 %); (b) gR-MF-R-HCl ($S_{\text{BET}} = 46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 53 %).

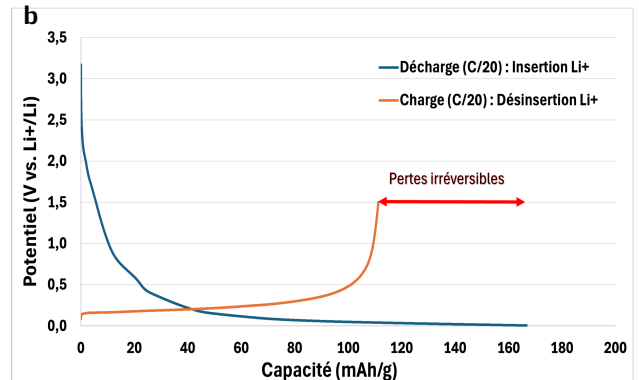
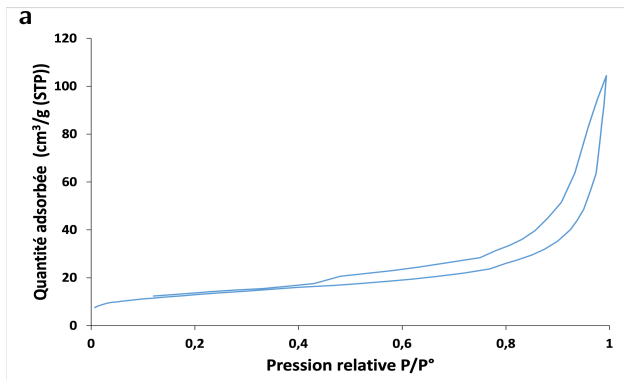


Figure 19 – gR-MF-NL : (a) isothermes d'adsorption-désorption d'azote ($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); (b) profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à C/20 (ECI = 67 %).

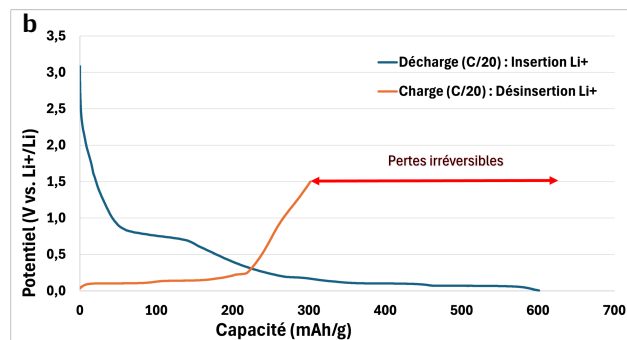
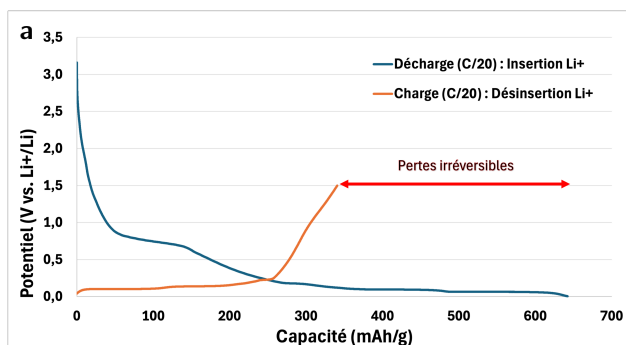


Figure 20 – Profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à C/20 : (a) gR-MF-R-HCl (H_2SO_4 2 M, ECI = 53 %) ; (b) gR-MF-R-bis-HCl (HCl 6 M, ECI = 50 %).

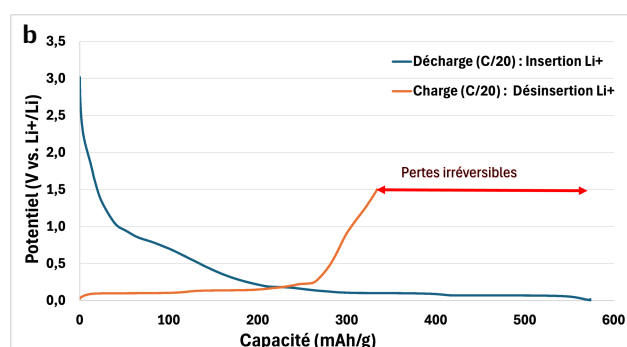
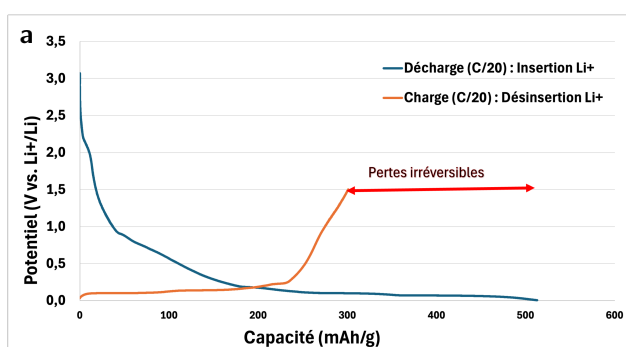


Figure 21 – Profils d'insertion et de désinsertion du premier cycle à C/20 : (a) gR-MF-HCl (ECI = 59 %) ; (b) gR-MF-HCl-C (ECI = 58 %).

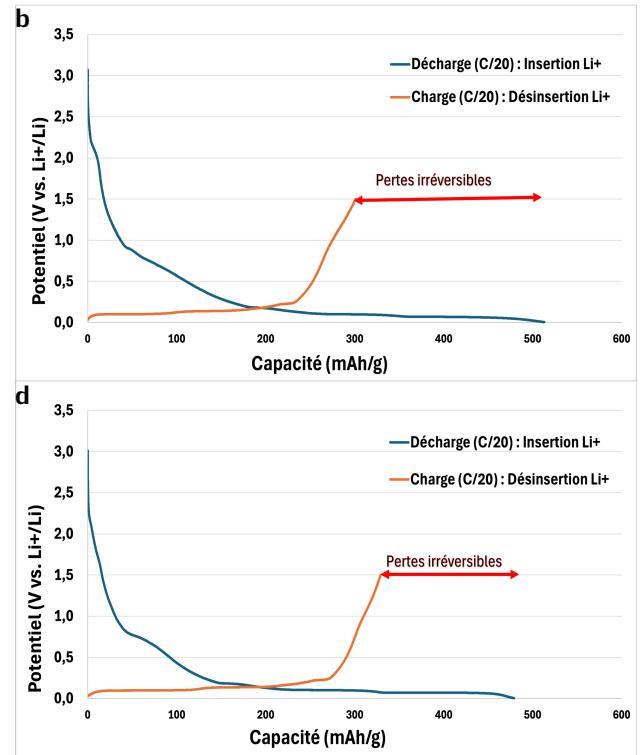
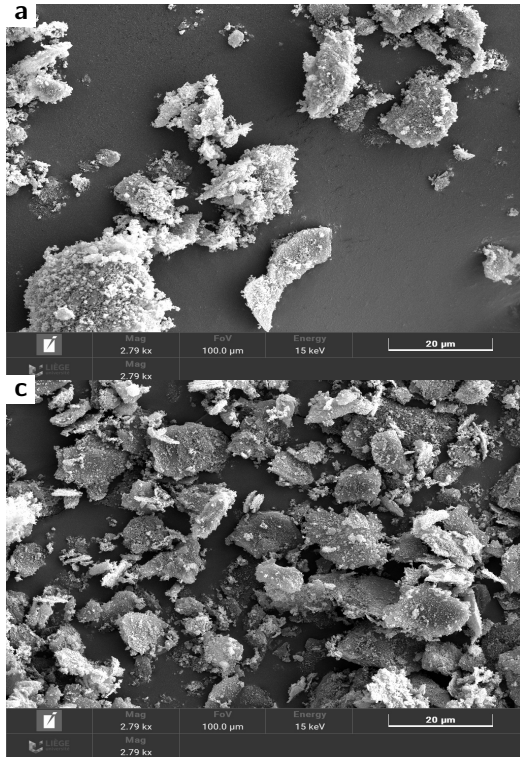


Figure 22 – (a) image MEB du gR-MF-HCl; (b) profil électrochimique du gR-MF-HCl (ECI = 59 %) ; (c) image MEB du gR-MF-HCl-T; (d) profil électrochimique du gR-MF-HCl-T (ECI = 69 %).

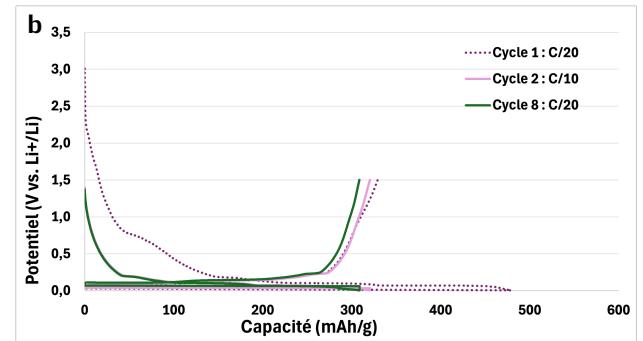
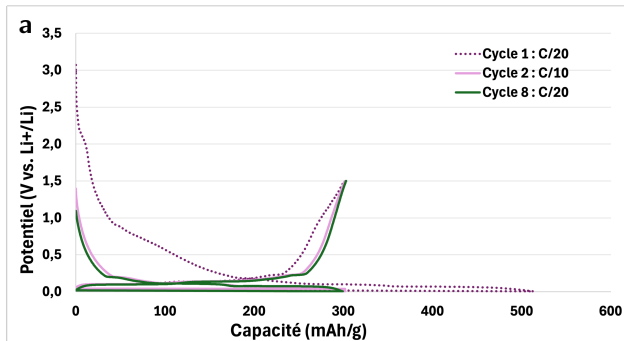


Figure 23 – Profils d'insertion et de désinsertion galvanostatiques à C/20 (cycle 1), C/10 (cycle 2) et C/20 (cycle 8) : (a) gR-MF-HCl; (b) gR-MF-HCl-T.

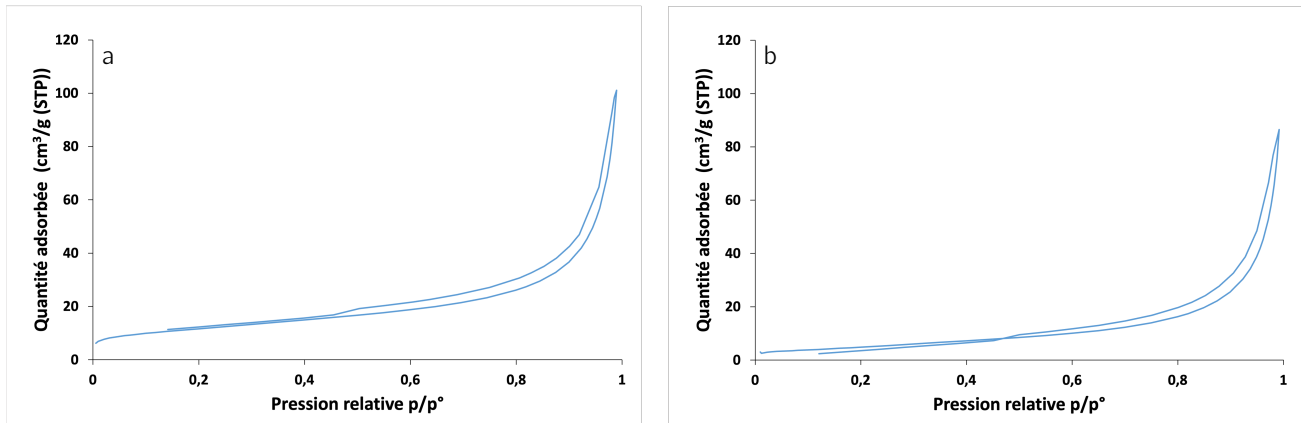


Figure 24 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote : (a) gR-MF-HCl ($S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ; (b) gR-MF-HCl-CVD ($S_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

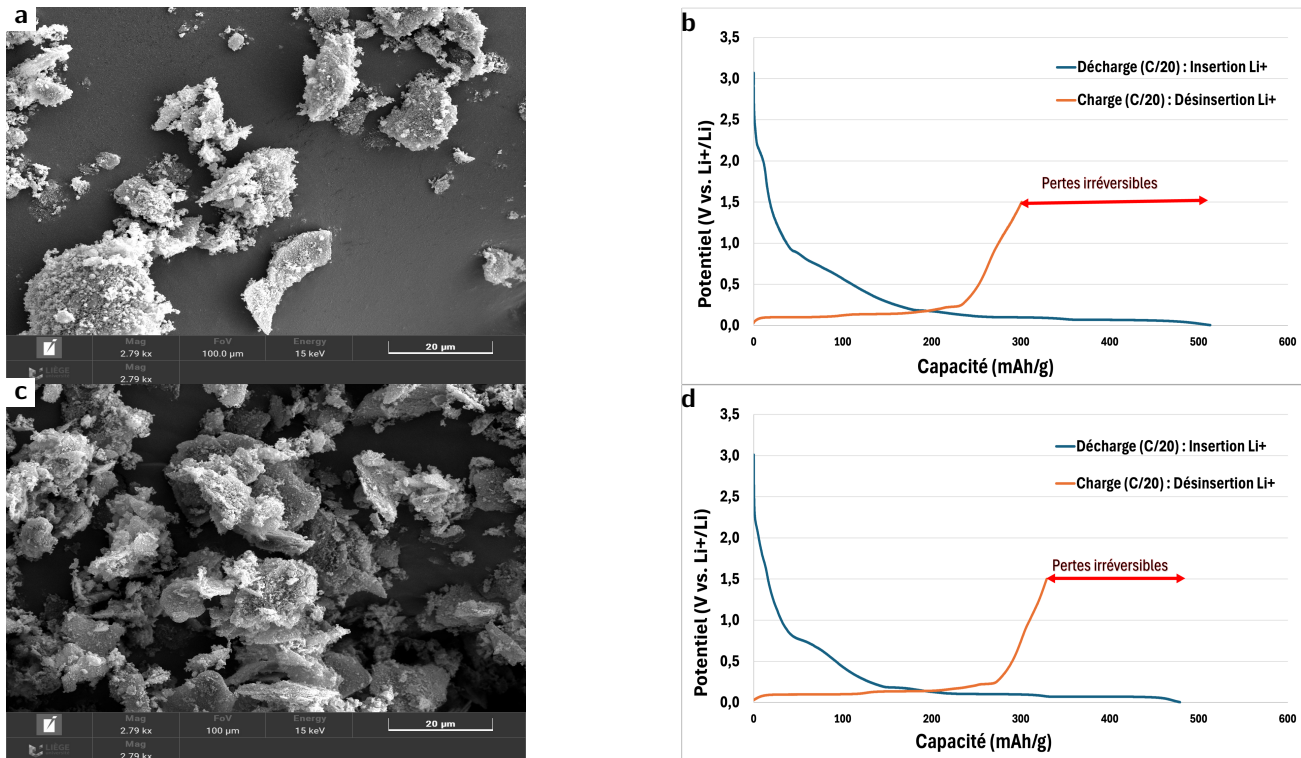


Figure 25 – (a) image MEB du gR-MF-HCl ; (b) profil électrochimique du gR-MF-HCl ($S_{\text{BET}} = 42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 59 %) ; (c) image MEB du gR-MF-HCl-CVD ; (d) profil électrochimique du gR-MF-HCl-CVD ($S_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 80 %).

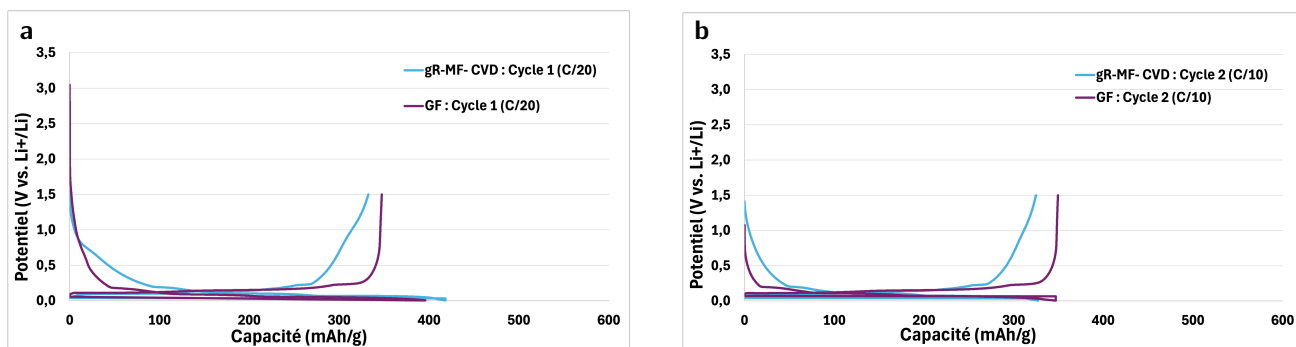


Figure 26 – Comparaison entre le gR-MF-HCl-CVD ($S_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 80 %) et le graphite en flocons ($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ECI = 88 %).

Bibliographie

- [1] Visual Capitalist. *Visualizing China's Battery Recycling Dominance*. Site web Visual Capitalist. Données : Benchmark Mineral Intelligence. 2025. url : <https://elements.visualcapitalist.com/visualizing-chinas-battery-recycling-dominance/>.
- [2] International Energy Agency. *Global EV Outlook 2024*. Rapp. tech. IEA, 2024. url : <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2024>.
- [3] Noémie Dussart. *De la dépendance à la résilience : le rôle des batteries dans la souveraineté énergétique européenne*. Blog EnergyStream – Wavestone. 2025. url : <https://www.energystream-wavestone.com/2025/11/de-la-dependance-a-la-resilience-le-role-des-batteries-dans-la-souverainete-energetique-europeenne/>.
- [4] Mateo Thyssen. "Selective Recovery of Graphite from Spent LFP Batteries : A Study on Froth Flotation Parameters and Morphological Characterization". Promoteurs : B. Heinrichs, A. Belet, M. Van der Verren. Réalisé en collaboration avec Prayon. Travail de fin d'études, Master en Ingénierie Chimique et des Matériaux. Université de Liège, 2025, p. 89.
- [5] Nathalie Job. *Electrochemical Energy Conversion and Storage*. Syllabus du cours CHIM0664. Section 3.3 : Secondary generator, p. 59. 2024.
- [6] Göktug Yesilbas, Chun-Yu Chou et Aliaksandr S. Bandarenka. "A Physical Impedance Model of Lithium Intercalation into Graphite Electrodes for a Coin-Cell Assembly". In : *ChemElectroChem* (2023). doi : [10.1002/celec.202300270](https://doi.org/10.1002/celec.202300270).
- [7] Zhao Liu et al. "Battery thermal modeling : Models and prospects". In : *Thermal Management of Batteries*. 2023. Chap. 7. doi : [10.1016/B978-0-443-19017-9.00024-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-443-19017-9.00024-6).
- [8] Sam H. Finkelstein et al. "How lithium-ion batteries work conceptually : thermodynamics of Li bonding in idealized electrodes". In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 26 (2024), p. 24157-24171. doi : [10.1039/D4CP00818A](https://doi.org/10.1039/D4CP00818A).
- [9] Huazhong Dong et al. "Quantifying the Impurity Distribution in Spherical Graphite : The Limitation of Flotation for Graphite Purification Explained". In : *Minerals* 14.12 (2024), p. 1187. doi : [10.3390/min14121187](https://doi.org/10.3390/min14121187).