

2020-MN-286572

## 1. TITRE DU PROGRAMME ET CONCOURS

**Programme** : Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier-II, 1er concours

## 2. TITRE VULGARISÉ

Indiquez le titre du projet de recherche (doit être rédigé en français).

Valorisation d'un broyat noir (« black mass ») pour en extraire les métaux de valeur (Li, Ni, Co, Mn, Al) et fabriquer de nouveaux matériaux de cathode

### 3.1 MONTANT TOTAL DE L'OCTROI OBTENU

300 000 \$ (subvention à la recherche)  
81 000 \$ (frais indirects de la recherche)

### 3.2 MONTANT TOTAL DU PROJET (incluant l'octroi obtenu par le FRQNT et la contribution des partenaires)

323 622 \$ (subvention à la recherche)  
87 378 \$ (frais indirects de la recherche)

#### 4. RÉSUMÉ VULGARISÉ (doit être rédigé en français. Maximum 1 page).

Veuillez résumer, de façon vulgarisée, votre projet de recherche : introduction, méthodologie, résultats, conclusion.

L'utilisation croissante des véhicules électriques, au Québec comme ailleurs, augmente significativement la demande en lithium et autres métaux (notamment Ni, Mn, Co). Dans un souci de développement durable, il faut immédiatement inclure le recyclage des batteries au lithium à la chaîne d'approvisionnement et développer les technologies propres requises pour produire les matériaux de cathode à haute pureté recherchés par l'industrie. Le projet de recherche vise à récupérer des batteries au lithium usées pour en extraire les métaux de valeur présents dans les cathodes de type NMC (nickel-manganèse-cobalt), conformément au concept de minage urbain. Le défi consiste ensuite à séparer et purifier le Li, Ni, Mn, Co des cathodes en fin de vie, avec une haute pureté, dans le but principal de fabriquer de nouveaux matériaux de cathode à partir de ces produits recyclés.

Plus spécifiquement, les objectifs du projet touchent i) la lixiviation des métaux de valeur du broyat noir des cathodes usées en minimisant la dissolution des impuretés, et ii) la synthèse directe de nouveaux matériaux de cathode par coprécipitation de précurseurs carbonates (ceux-ci étant plus stables que les hydroxydes conventionnels) en voie aqueuse.

Les conditions de lixiviation (concentration d'acide et d'agent réducteur, température et ratio solide/liquide) des métaux de valeur ont été optimisées en réacteur batch pour des préparations « synthétiques » de cathodes NMC partiellement délithiées, notamment en suivant l'évolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction (ORP) de la solution. Nous avons montré que l'utilisation d'acide ascorbique en tant qu'agent réducteur, en remplacement du peroxyde d'hydrogène, permet d'atteindre un ORP plus faible qui limite la dissolution d'impuretés (Cu et Al [collecteurs de courant], Fe [boîtier]), sans trop affecter lixiviation des métaux de valeur (Li, Ni, Mn, Co) qui demeure supérieure à 95%.

Les conditions de resynthèse directe de matériaux de cathode NMC par coprécipitation de précurseurs carbonates ont été étudiées et optimisées à l'aide d'un modèle numérique de solubilité / co-précipitation. Notre modèle tient compte, en voie aqueuse, d'une co-précipitation « compétitive » entre hydroxydes et carbonates de Ni-Mn-Co, sans et avec impuretés (Cu, Al, Fe). La considération de ces multiples réactions en parallèle constitue une avancée significative dans le domaine. Ainsi, il a été possible de prédire les conditions, dont le pH optimal, maximisant les carbonates tout en minimisant les hydroxydes et les cations résiduels non-précipités. À un pH de 7,5, le modèle prédit 94% carbonates, quantité vérifiée expérimentalement avec une valeur obtenue de  $92 \pm 4\%$  carbonates. Le contrôle strict du pH est essentiel puisque la quantité de carbonates diminue à ~50% à un pH de 8,0. En parallèle, nous avons développé et rigoureusement validé une méthode expérimentale de quantification des hydroxydes et des carbonates dans les précurseurs synthétisés. En accord aux prédictions de notre modèle et contrairement aux travaux publiés antérieurement, nous n'avons pas supposé l'absence d'hydroxydes lors de la synthèse de carbonates en voie aqueuse. Notre méthode est basée sur des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de la vapeur d'eau en présence d'un standard interne de sulfate de cuivre. Il est alors possible de déconvoluer les signaux avec un degré de confiance élevé pour distinguer hydrates, hydroxydes et carbonates. Ces résultats (prédictions du modèle, méthodologie de quantification des hydroxydes et des carbonates, appuyées par des validations expérimentales) seront très utiles aux chercheurs et aux fabricants de cathode de type NMC qui choisissent et souhaitent optimiser les précurseurs carbonates en raison de leur stabilité.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons également cherché à déterminer la quantité d'impuretés (Cu, Al, Fe) qui pourraient avoir un effet bénéfique sur la performance électrochimique des cathodes NMC. Ainsi, nous avons préparé plusieurs cathodes de type NMC riche en nickel ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ), en faisant varier les impuretés seules ou combinées sur une plage de 0 à 8 at%. Nos résultats ont montré que l'ajout de Al ou Fe modifie la structure des précurseurs (apparition de  $\text{MnCO}_3$  à morphologie aciculaire), mais celle-ci disparaît après calcination et les métaux de transitions sont distribués de façon homogène. L'ajout de Al ou Fe réduit aussi le mélange cationique Li/Ni dans la structure cristalline du NMC, ce qui devrait améliorer la performance électrochimique. Pour le Cu, aucun changement n'a été observé, sauf à haute concentration ( $> 3$  at%), où le mélange cationique s'aggrave par rapport au matériau sans impureté. Nous avons ensuite réalisé des cycles de charge-décharge à différents taux sur ces matériaux de cathode NMC avec impuretés. Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent une meilleure capacité initiale et une meilleure rétention de cette capacité pour 1-3 at% Al, 6 at% Fe et 3-5 at% Al+Fe. Quant aux cathodes contenant du Cu (seul ou combiné), elles performant généralement moins bien, sauf celle à 1 at% Cu, dont les propriétés physiques et électrochimiques sont similaires à celles du NMC pur. Les tests se poursuivent pour comprendre et expliquer nos observations, bien que les premiers indices pointent vers la réduction du mélange cationique. En résumé, ces niveaux d'impuretés pourraient représenter des quantités (limites supérieures) acceptables dans un lixiviat de cathodes usées, visant à simplifier les étapes du procédé de resynthèse.

Ce projet de recherche s'inscrit pleinement dans une démarche de développement durable en proposant une solution innovante et efficace pour le recyclage des batteries au lithium de type NMC. En optimisant les conditions de lixiviation et en développant une méthode rigoureuse de resynthèse de précurseurs carbonates, il contribue à la création d'une boucle circulaire pour les matériaux critiques. Les résultats obtenus, tant au niveau de la pureté des métaux récupérés que de la performance électrochimique des nouvelles cathodes, appuyés par la modélisation de la co-précipitation et la quantification des carbonates, démontrent le potentiel de cette approche pour répondre aux besoins croissants de l'industrie des véhicules électriques tout en réduisant la dépendance à l'extraction minière. Ces avancées ouvrent la voie à une valorisation accrue des ressources secondaires et à une production plus responsable de matériaux stratégiques.

## 5. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET RETOMBÉES (doit être rédigé en français. Maximum ½ page).

1) Énoncer très brièvement les résultats attribuables directement aux travaux financés. 2) Décrire clairement, s'il y a lieu, toute(s) retombée(s) déjà observée(s) ou confirmée(s) qui découle des travaux, que ce soit sur le plan scientifique, économique, social, environnemental, politique, culturel, artistique ou technologique. 3) Préciser aussi, s'il y a lieu, les nouvelles pistes ou questions de recherche soulevées par les résultats.

### 1) Résultats

La lixiviation optimisée avec l'acide ascorbique permet d'extraire plus de 95 % des métaux de valeur (Li, Ni, Mn, Co) tout en limitant la dissolution des impuretés (Cu, Al, Fe). Un modèle numérique a permis de prédire les conditions idéales de coprécipitation des carbonates, validées expérimentalement à  $92 \pm 4$  %. Une méthode innovante de quantification des carbonates et hydroxydes a été développée, basée sur l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse avec standard interne. L'ajout contrôlé d'impuretés (Al, Fe) améliore la structure cristalline et la performance électrochimique des cathodes NMC, tel que démontré par des cycles de charge-décharge de demi-cellule.

### 2) Retombées

Articles scientifiques (accepté [1], en révision mineure [1] et en préparation [1]) :

Charbonneau, V\*; Nadeau, D\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Veilleux, J. (2025). "Chemical Equilibrium Modeling of Nickel, Manganese, Cobalt Carbonate Co-Precipitation for Cathode Material Synthesis", *Journal of Physical Chemistry C*, accepté.

Charbonneau, V\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Soucy, G; Veilleux, J. (2025). "Quantification of Hydroxide in Co-precipitated Nickel, Manganese, Cobalt Carbonate Precursor via TG-MS Analyses", *Thermochimica Acta*, accepté.

Charbonneau, V\*; Audren-Paul, M\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Soucy, G; Veilleux, J. (2025). "Black Mass Impurities Effect on Re-Synthesized NMC811 by Carbonate Co-Precipitation", *Journal of The Electrochemical Society*, en préparation.

Communications orales (conférences nationales [2] et internationales [2]) :

Charbonneau, V\*; Nadeau, D\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Veilleux, J. (2024). "Black Mass Impurities Effect on Re-Synthesized NMC811 by Direct Carbonate Co-Precipitation", 75th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.

Charbonneau, V\*; Nadeau, D\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Veilleux, J. (2024). Incorporation of metal additives into LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> synthesized by carbonate coprecipitation. TMS Annual Meeting & Exhibition.

Charbonneau, V\*; Nadeau, D\*; Goulet, M\*; Audren-Paul, M\*; Diop, A\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Soucy, G; Veilleux, J. (2023). Valorisation d'un broyat noir ("black mass") pour en extraire les métaux de valeur (Li, Ni, Co, Mn) et fabriquer de nouveaux matériaux de cathode. Congrès Québec Mines + Énergie.

Charbonneau, V\*; Audren-Paul, M\*; Goulet, M\*; Larouche, F; Amouzegar, K; Veilleux, J. (2022). Incorporation of Doping Metals Into Sol gel Synthesized LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. Symposium étudiant de l'ElectroChemical Society (ECS).

### 3) Nouvelles pistes de recherche

Réaliser une analyse du cycle de vie (ACV) et une étude techno-économique du procédé proposé pour quantifier ses impacts environnementaux et sa viabilité industrielle à grande échelle.

Étudier la possibilité de réactiver ou de régénérer directement les matériaux de cathode récupérés, sans passer par une dissolution complète et une resynthèse, afin de réduire les coûts énergétiques et les pertes de matière.

## 6. ÉTUDIANTS ET ÉTUDIANTES, POSTDOCTORANTS ET POSTDOCTORANTES IMPLIQUÉ(E)S DANS LE PROJET

A) Indiquez le nombre d'étudiant(e)s et de stagiaires postdoctoraux / postdoctorales impliqué(e)s dans la réalisation du projet de recherche par cycle d'études.

| Collège / Université | 1 <sup>er</sup> cycle | Maîtrise | Doctorat | Postdoctorat |
|----------------------|-----------------------|----------|----------|--------------|
|                      | 1                     | 3        | 1        |              |