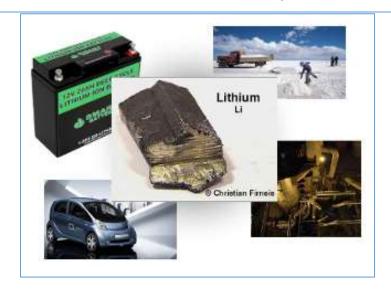
UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

Institut de Gestion de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire Faculté des Sciences Master en Sciences et Gestion de l'Environnement

Fin de vie des batteries Lithium-ion des véhicules électriques



Mémoire de Fin d'Etudes présenté par De Rop, Fabrice en vue de l'obtention du grade académique de Master en Sciences et Gestion de l'Environnement Finalité Gestion de l'Environnement ENVI5G-M

Année Académique: 2016-2017

Directeur: Prof. M. Degrez





Remerciements

Mes remerciements vont à mon promoteur de mémoire, le Professeur Marc Degrez, qui a donné une direction à ce mémoire et apporté un support pour la réalisation de ce travail. Merci pour votre rigueur, vos remarques constructives et votre encouragement tout au long de cet exercice.

Merci aux membres de l'équipe du centre de recherche 4MAT et plus particulièrement à Louise Gonda qui à plusieurs reprises a consacré son temps pour apporter des conseils et des remarques sur l'utilisation du logiciel Simapro et sur le déroulement d'une ACV.

Merci à mes collègues du Master en Gestion de l'Environnement, ils m'ont donné l'espoir que leur génération est concernée par les problèmes environnementaux.

Merci à ma famille pour leur patience, leur acceptation de mon indisponibilité à leur égard et leur soutien.



Résumé

Les défis environnementaux qui nous attendent dans les décennies à venir comprennent entre autre une modification de nos comportements dans le domaine des transports et en général de l'énergie. Une des voies proposées pour diminuer notre consommation en énergies fossiles dans les transports est l'utilisation de la voiture électrique. Mais que se passe-t-il au terme de l'utilisation de la batterie lithium-ion dans cet usage de mobilité ?

Dans ce travail, deux options de fin de vie sont prises en compte: le recyclage avec récupération des métaux et la réutilisation dans un usage stationnaire dans les centres de données. Pour la première option, une distinction est faite entre la récupération ou non du lithium. Les résultats indiquent que la récupération de celui-ci permet d'augmenter les bénéfices environnementaux de 13% sur l'eutrophisation marine et de 12% sur la perte d'ozone. Pour le changement climatique ce gain est de 8% et monte jusqu'à 12% en ne tenant compte que du procédé responsable du recyclage du lithium.

En ce qui concerne l'option de la prolongation de la durée de vie dans un second usage, la batterie lithium-ion est considérée en remplacement de la batterie plomb-acide habituellement utilisée dans les centres de données. L'étude d'impacts considère une extension de l'usage de ces batteries à un emploi journalier. Les résultats indiquent que c'est la diminution du rendement dû au nombre de cycles des batteries qui est responsable de la majorité des impacts environnementaux. Cette perte d'énergie devant être compensée par l'utilisation d'électricité suivant le mix énergétique Européen. Ces effets environnementaux sont marqués pour l'eutrophisation de l'eau douce, la toxicité humaine et l'écotoxicité. Ces impacts liés au prolongement de la vie de la batterie lithium-ion sont largement au-dessous de ceux de son équivalent au plomb. Le bénéfice de ce second usage de la batterie lithium-ion est encore amplifié avec l'allongement de la durée de vie. La prolongation de la batterie lithium-ion a donc un sens en remplacement de son équivalent au plomb.

<u>Mots-clés</u>: batterie lithium-ion, traitements hydro et pyro métallurgiques, récupération de métaux, batterie plomb-acide, perte énergétique, évaluation environnementale de cycle de vie.



Remarque à l'usage du lecteur :

Ce travail comporte des liens sur les figures et les annexes qui permettent dans sa version électronique de consulter la référence par un clic de souris.





Table des matières

REMERCIEMENTS	2
RÉSUMÉ	3
REMARQUE À L'USAGE DU LECTEUR :	4
1. Introduction	8
2. LES MÉTAUX INTÉRESSANTS DE LA BATTERIE LITHIUM-ION	10
2.1. LE LITHIUM	10
PRODUCTION PRIMAIRE DU LITHIUM	11
IMPORTANCE DU TRIANGLE ABC (ARGENTINE-BOLIVIE-CHILI)	12
EVOLUTION DE LA PRODUCTION ET ENJEU ÉCONOMIQUE.	13
2.2 LE COBALT	15
2.3 LE NICKEL	16
2.4 LE MANGANÈSE	16
2.5 LE CUIVRE	17
3. DÉPENDANCE DE L'UNION EUROPÉENNE FACE À LA CONSOMMATION DE BATTERIES.	18
4. L'INTÉGRATION DES MATÉRIAUX DANS LES BATTERIES	19
4.1. COMPOSITION DES BATTERIES	19
4.2. PROCÉDÉ DE FABRICATION	20
5. GESTION DE FIN DE VIE	21
5.1. MOTIVATIONS AU RECYCLAGE	21
5.2. Possibilités de recyclage	23
5.2.1. LES MÉTHODES PHYSIQUES	24
5.2.2. LES MÉTHODES PYRO MÉTALLURGIQUES	24
5.2.3. LES MÉTHODES HYDRO MÉTALLURGIQUES	25
5.2.4. PROCÉDÉ MIXTE : EXEMPLE D'UMICORE	26
5.2.5. LES MÉTHODES BIOLOGIQUES	27
5.3. SECONDE VIE DE LA BATTERIE	28
6. EVALUATIONS ENVIRONNEMENTALES DE LA FIN DE VIE DE LA BATTERIE LITHIUM-ION	28
6.1 DÉFINITION DE L'ANALYSE DE FIN DE VIE	28
6.1.1 OBJECTIFS	28
6.1.2 LIMITES DU SYSTÈME	29
6.1.3 Unité fonctionnelle	30
6.1.4 MODÉLISATION DU SYSTÈME	31
6.1.5 PROCESSUS D'ALLOCATION	32
6.2 Inventaire	32
6.2.1 COLLECTE DE DONNÉES	32
6.2.2 COMPOSITION DE LA BATTERIE LITHIUM-ION	32
6.2.3 COMPOSITION DE LA BATTERIE PLOMB-ACIDE	33
6.2.4 SCÉNARIO DE RECYCLAGE DE BATTERIE AVEC ET SANS RÉCUPÉRATION DU LITHIUM	33
6.2.5 SCÉNARIO DE SECONDE VIE DE LA BATTERIE LITHIUM-ION ET BATTERIE AU PLOMB-ACIDE	34
RECONDITIONNEMENT DE LA BATTERIE LITHIUM-ION	34
Phase d'usage des batteries dans les datacenters	35
Phase de fin de vie	36
6.3 RÉSULTATS DES CALCULS D'IMPACTS ET INTERPRÉTATION	36
6.3.1 IMPLICATIONS DE LA RÉCUPÉRATION DU LITHIUM	37
6.3.2 CONSÉQUENCE DES IMPACTS ÉVITÉS SUR LA PRODUCTION DE BATTERIE AU PLOMB	43
ÎNFLUENCE DE LA DURÉE DE SECONDE VIE DE LA BATTERIE LITHIUM-ION	48



7. QUELLES SONT LES POSSIBILITÉS D'AMÉLIORATION DES INCIDENCES CONCLUSION BIBLIOGRAPHIE	50
	52
	54
TABLE DES FIGURES	61
TABLE DES ANNEXES	62
ANNEXES	63



1. Introduction

Dans ce mémoire, seront considérés les principaux métaux de composition d'une batterie lithium-ion du véhicule électrique, une emphase sera mise sur sa fin de vie, sur les capacités actuelles de récupération et sa possible reconversion.

Il existe plusieurs types de batteries, les plus courantes sont les plomb-acide, nickel metalhybride, nickel cadmium et lithium-ion. Ces dernières sont les plus récentes, bien qu'elles remontent tout de même aux années 1990. L'importance des batteries au lithium connaît une croissance telle qu'elle est actuellement prédominante dans ce segment de marché. Ce succès est largement dû à son bon rapport énergie/masse (annexe 1). Il faut toutefois relativiser ce succès, puisque les batteries plomb-acide constituent toujours 70% du marché. Ces dernières possèdent encore le monopole dans des applications telles que p. ex. les batteries d'allumage de voitures et les alimentations de secours dans les centres de données (annexe 7). Cependant, d'un point de vue économique alors que le marché mondial des batteries en 2014 représente 60 Milliards de dollars, les batteries Li-ion à elles seules occupent 22 Milliards (AVICENNE ENERGY, 2015).

De 2000 à 2008, la croissance de la demande en lithium a été de l'ordre de 10% par an et a été motivée par son incorporation dans des batteries à l'usage de petit appareils tel que les GSM, laptop, appareils photo et lecteurs MP3. Leur usage n'a fait qu'augmenter et leur application dans la mobilité depuis les hoverboards et les vélos à assistance électrique jusqu'aux voitures n'a fait qu'amplifier leur taille et leur capacité.

Depuis 2008, la demande n'a évolué qu'à la hausse, amenant une croissance annuelle de 11%. Ce léger accroissement provient de la proportion accrue de ce type de batterie par rapport aux batteries non-rechargeables ou aux batteries NiMH. Alors que les premières générations de voitures hybrides fonctionnaient avec des batteries NiMH, les voitures électriques plus récentes, utilisent des batteries lithium-ion.

Leurs avantages sont multiples, elles possèdent une grande densité énergétique, un rapport masse/puissance favorable, un faible effet mémoire, une décharge en non-utilisation faible et un nombre de cycles de charge/décharge élevé (Zeng, Li, & Singh, 2014).

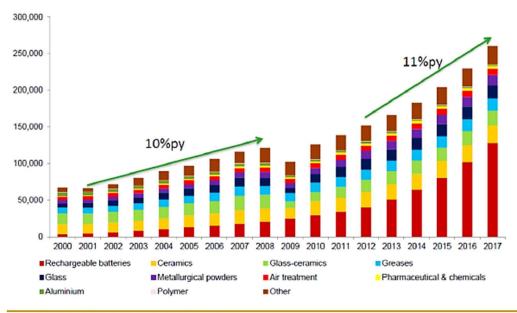
Une utilisation de matériaux en grande quantité pourrait également provenir du développement des batteries domestiques. C'est d'ailleurs la voie choisie par un constructeur de véhicules électriques.

Beaucoup d'encre a déjà coulé sur le bien-fondé des apports environnementaux à l'usage entre les véhicules à moteur thermique et les véhicules hybrides ou électriques. Pour résumer, il apparaît que les gains environnementaux des véhicules électriques sont clairs par rapport aux véhicules à essence, par contre cet avantage est moins marqué par rapport aux véhicules diesel, même en tenant compte des particules fines, ce dernier étant moins énergivore en combustible fossile que son confrère à essence (Notter, 2010).



Le lithium présente un intérêt croissant depuis son utilisation dans les batteries, notamment les batteries des voitures électriques et hybrides (Anderson, 2009). Depuis quelques années, son exploitation est en nette progression de telle sorte qu'il est considéré comme l'or blanc du 21^e siècle (USDoE, 2010).

Ainsi, le bureau d'étude McKinsley estime qu'en 2030, le nombre de voitures électriques vendues par an pourrait être équivalent au nombre de voitures à combustion (Gao McKinsley, 2016) (Figure 1). De plus, la production des véhicules connait une hausse qui va se prolonger avec la demande des pays émergents tels que l'Inde et la Chine.



Source: Lithium Market Outlook 2017, Roskill Information

Figure 1: Evolution de l'utilisation du lithium suivant son usage (Roskill, s. d.)

Cette croissance d'utilisation des voitures personnelles ne va pas sans poser de potentiels risques d'approvisionnement en ressources, mais demande également une gestion de fin de vie. Les métaux que l'on retrouve en quantité significative dans les batteries lithium-ion tel que le cobalt, le nickel et le lithium, pourraient provoquer une rupture de disponibilité. Des trois métaux cités, le cobalt est le moins présent dans les minerais, au point que les constructeurs ont développés de batteries qui le substitue par du fer ou du manganèse.

Cette production primaire de métaux s'accompagne d'impacts environnementaux, que cela soit pour leur extraction, raffinage, transport ou intégration dans les produits. L'impact environnemental de l'utilisation des métaux constituant la cathode de la batterie rechargeable n'est pas négligeable puisque la présence de nickel et cobalt dans ces dernières compte pour 30% des émissions de leur cycle de vie (Dunn & Gaines, 2015). Dans la section suivante, les principaux métaux des batteries seront présentés.



Dans ce travail, les questions posées concerneront la fin de vie de la batterie Lithium-ion des véhicules électriques.

Quels sont les métaux récupérés par les traitements de recyclage et leurs conséquences sur les indicateurs environnementaux ?

Bien qu'il soit possible techniquement de récupérer le lithium, celui-ci n'est pas encore suffisamment précieux pour qu'un traitement soit appliqué à grande échelle, mais quelle différence sa récupération aurait sur ces mêmes indicateurs ?

Ensuite sera proposé une seconde vie à la batterie lithium-ion en remplacement de batterie plomb-acide dans un usage stationnaire dans les centres de données. Quelles sont les implications environnementales d'évitement de production de la batterie plomb acide à cet usage ?

Une réflexion sera aussi posée sur des possibles autres usages stationnaire, leur possible avantages et contraintes.

2. Les métaux intéressants de la batterie Lithium-ion

2.1. Le Lithium

Le lithium présente des caractéristiques chimiques particulières qui rendent son utilisation intéressante dans plusieurs applications (annexe 2).

Ce métal a été découvert en 1817 par Johan August Arfwedson à partir du minerai de petalite (LiAlSi₂O₁₀). Les premières applications du lithium furent, durant la seconde guerre mondiale, dans les lubrifiants d'avions car il présente la caractéristique d'avoir un point de fusion plus élevé que les autres lubrifiants alcalins (Ruge, s. d.) et cet usage est encore présent aujourd'hui. C'est également pour cette raison qu'il est utilisé sous forme de sel fondu, comme liquide caloporteur dans des applications telles que les « Concentrated Solar Power(CSP) » ou comme dissipateur d'énergie notamment dans les réacteurs atomiques.

Il fut ensuite utilisé pour la fabrication de la bombe à hydrogène et c'est en 1954 qu'a eu lieu l'explosion du test Castle BRAVO à base d'un composé de lithium-deutérium.

Le lithium est le métal ayant la masse atomique la plus faible, il est mou, très réactif et inflammable. Sa réaction avec l'air implique des problèmes de récupération de fin de vie dans les batteries Li-ion (Qingsong, 2005). Pour ces raisons, il est maintenu dans de l'huile ou du kérosène.

Le chlorure et le carbonate de lithium sont notamment utilisés en médecine comme antidépresseur et dans les troubles bipolaires. Mais, il est également parfois utilisé dans les maladies dégénératives tel la démence, la maladie de Huntington et la sclérose amyotrophiques latérale, bien que son effet soit remis en question (Rybakowski, 2011).



Des doses trop importantes sur l'être humain provoque des troubles de la parole et de la confusion, mais induit également des troubles rénaux par compétition avec le sodium qui provoque une déshydratation (Aral, 2008).

C'est dans les céramiques qu'il est le plus utilisé lorsqu'il est lié au fluor ou à l'oxygène. Il permet d'augmenter la tension de surface et par conséquent, à la céramique de rester stable à des hautes températures.

Des essais ont été effectués pour composer des alliages à base d'aluminium et de lithium. L'avantage d'incorporer le lithium est de diminuer le poids du matériel fini. Mais cet ajout est défavorable à la résistance à la corrosion et à la dureté du mélange. Pour ces raisons, les alliages, notamment pour les utilisations spatiales, sont complétés par du zinc pour diminuer la corrosion et du cuivre pour améliorer la solidité (Giummarra, 2007).

Production primaire du lithium

L'étymologie du lithium vient du grec Lithos qui signifie pierre. Bien que l'on retrouve cette origine dans le mot lithosphère, le lithium ne représente pas son élément majeur. Ainsi, le lithium est un élément présent en trace qu'à raison de 17ppm dans la composition de la croute terrestre continentale (Rubnick & Gao, 2003).

Sa production primaire provient majoritairement de deux sources, les minerais et les saumures, bien qu'il soit également présent en faible quantité dans les argiles et l'eau de mer. Les saumures proviennent de l'évaporation d'étendues d'eau salée, comme indiqué dans le paragraphe sur le triangle ABC. Dans les argiles d'hectorite aux Etats-Unis ou la bentonite d'Egypte, l'extraction implique l'utilisation d'acide sulfurique à 250°C (Amer, 2008). Pour le lithium provenant de l'eau de mer, l'extraction en Chine se fait par électrolyse membranaire (Xuhen & Xingyu, 2015). Dans les minerais, Il est présent dans les pegmatites dont le plus important est le spodumène (annexe 3).

L'USGS a estimé en 2009 que la proportion des réserves de lithium extrait de minerais représentait 13% alors que les saumures représentaient les 87% restant. De plus, la croissance d'extraction de lithium provenant de minerais est de 7,7% par an, alors que celle provenant des saumures est de 11,7%. La consommation mondiale en 2014, a été de 31.000 tonnes et est estimée par l'USGS à 32.500 tonnes pour 2015, soit une croissance de 5%. Bien que la production croit plus rapidement que la consommation, cette tendance va s'inverser avec l'intérêt toujours plus marqué par les constructeurs automobiles.

Une nouvelle source de lithium se retrouve dans les poches aquifères salées, qui ont eu une action érosive sur les roches les contenant. Ces sources aquifères sont prometteuses comme source d'énergie et de chaleur, mais pourraient également servir de sources de lithium.



Importance du triangle ABC (Argentine-Bolivie-Chili)

La formation de lacs salés d'Amérique du Sud résulte d'un processus géologique basé sur l'emprisonnement d'intrusions de bras de mers pour former des bassins de rétention. Dans ces bassins, les roches limitrophes sont attaquées par l'eau qui est ensuite évaporée, ne reste au bout du phénomène que les roches enrichis en sels (Riquelme, 2007).

Le triangle Argentine-Bolivie-Chili est la source de 60% à 75% des réserves de lithium dans les saumures au niveau mondial (Figure 2). L'extraction de surface est facilitée par rapport à des minerais enfuis (USGS, 2015). Sur la carte ci-dessous les sources de lithium provenant de minerais (en bleu) sont inférieures à celles provenant des saumures (en rouge). Les trois principales réserves de lithium à partir de minerais sont l'Amérique du Nord, l'Australie et la Chine qui ensemble représentent 7,4M de tonnes. Alors que le cumul des réserves pour le triangle ABC est de 24,5M de tonnes.



Figure 2: Ressources mondiale du Lithium en Millions de tonnes (Rockwood, s. d.)

Les concentrations de lithium dans les saumures sont fort variables, aussi bien entre les pays, mais également au sein du même 'salar' (annexe 4). Ainsi, pour les pays d'Amérique du Sud, ces valeurs sont les plus élevées pour le salar d'Atacama au Chili qui présente des concentrations jusqu'à 1500ppm, alors qu'elle n'est que de 103ppm pour le salar de Piedra Parada en Argentine. Dès lors, de nombreuses mesures sont effectuées sur des échantillons du lac salé afin de déterminer l'endroit le plus propice à l'exploitation. Cette exploration introduit un délai de 2 à 3 ans avoir de pouvoir commencer l'extraction.



Dans ces sources salées, le pompage de sels est effectué à une profondeur variable qui peut aller de 30 à 900m. Les sels déposés en surface sont soumis au séchage par le soleil. L'évaporation provoque successivement la précipitation de sels de sodium, magnésium et potassium. De par leurs propriétés chimiques proches, il est difficile de séparer le magnésium du lithium (Xuhen & Xingyu, 2015). Cette séparation est opérée par deux précipitations, la première à l'aide de chaux et la seconde grâce au carbonate de sodium. L'extraction du lithium génère du chlorure de sodium et du bore comme coproduits et nécessite 1,8 tonnes de carbonate de sodium par tonne de lithium (Tahil, 2007). Ce processus de séchage prend de 12 à 18 mois.

En ce qui concerne la production primaire de lithium à partir de spodumène, les étapes nécessaires à son raffinage comprennent successivement, le broyage de la roche à l'état de poudre, la calcination à 1100°C qui permet de le transformer pour le rendre sensible à l'attaque par un acide, le traitement par l'acide sulfurique à 250°C. Les étapes suivantes sont la solvatation à l'eau pour extraire du sulfate de lithium et la séparation du sulfate d'aluminium. Viennent ensuite, la précipitation de carbonate de lithium grâce au carbonate de sodium et le séchage et l'accumulation terminent les opérations. Celles-ci permettent d'obtenir des concentrations de Li₂CO₃ supérieures à 99.5%.

Evolution de la production et enjeu économique.

Le coût de production à partir des lacs salés sont inférieurs à ceux du traitement des minerais, mais dépendent des conditions locales. Ainsi les coûts opérationnels sont de \$1,5-2/t au Chili, \$2/t en Argentine et de l'ordre de \$3,1/t en Chine. Alors que les exploitations de minerais de pegmatite en Australie coûteraient jusqu'à \$4,5/t (Clarke, 2013).

L'évolution du prix du lithium est restée assez stable entre 1950 et 1980. Durant cette époque, les utilisations de ce composé n'ont pas évolué et étaient constituées de ses usages dans les céramiques, lubrifiants et à des fins nucléaires (Figure 3).

Par contre, son prix a fortement augmenté de 2006 à 2008, avec la forte demande dans les petits appareils électroniques, puisqu'il est passé de \$2 le kg à \$5 le kg. Par la suite, son prix de vente a diminué avec la crise de 2008 et la baisse d'achats des produits technologiques, mais également suite à la découverte du salar d'Atacama et de sa richesse en lithium. Une nouvelle hausse est présente depuis 2014 avec la demande du secteur automobile et une valeur temporaire plafond de \$6,4 le kg a même été atteinte en 2015 (USGS, 2015).



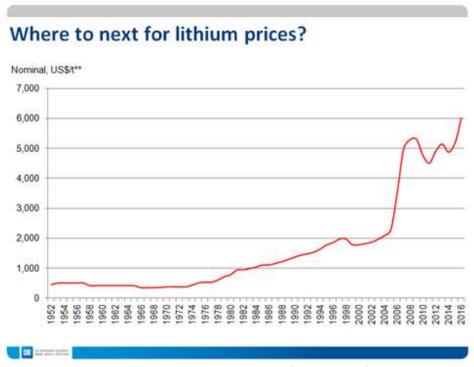


Figure 3: Evolution du prix du Lithium (Koyfman, 2016)

La Chine est le plus gros importateur de lithium, elle totalise à elle seule 50% de la consommation mondiale de lithium. Elle investit d'ailleurs fortement dans les capacités d'extractions et de récupération de ce composé. Elle s'intéresse également aux capacités d'extraction des quantités infimes de l'ordre de 0.17ppm dissoutes dans la mer (Lenntech, s. d.). Bien qu'elle dispose du lac salé Zabuye et de ressources sous forme de minerais qui se situent au Tibet, sa production intérieure n'assure que 9% de sa demande (Bromby, 2013). Cet intérêt pour les ressources en minéraux contribue à son positionnement politique au Tibet.

Le marché des cellules de batteries représente en 2014, 13,3 Milliards de dollars dont la répartition est de l'ordre de 3,7 Milliards pour les GSM, 1,7 Milliard pour les ordinateurs portables et les tablettes et 5,6 Milliard pour les véhicules, les autres produits se répartissant les montants restants (annexe 5).



2.2 Le cobalt

Le premier usage de l'homme du cobalt est dans les poteries, ce qui a d'ailleurs donné le nom de bleu cobalt. La tombe du pharaon Toutankhamon présente des poteries contenant du cobalt.

Son rôle actuel s'étend à des usages dans des alliages notamment pour les turbines en aéronautique, ce qui leur confère une plus grande résistance à la corrosion et à la température (Coutsouradis, Davin, & Lamberigts, 1987).

Il est également présent dans la constitution de la cathode de batteries lithium-ion. Une utilisation dans la médecine moderne est dans une fonction thérapeutique sous forme de cobalt 60 dans le traitement de cancers. Le cobalt possède des caractéristiques magnétiques à température ambiante. Il agit également comme catalyseur dans l'industrie pétrochimique. Le cobalt est un élément utilisé par le corps humain dans la vitamine B12 qui a l'instar de l'hémoglobine, se trouve au centre du complexe organique. Cette molécule joue un rôle dans le système nerveux central, la formation des érythrocytes, la synthèse d'ADN et d'acides gras (Kapadia, 1995).

Il est présent dans des roches magmatiques tels que les gabbros et péridotites. Les principaux minerais contenant du cobalt sont la smaltite, la cobaltite et la modderite, toutes trois contenant également de l'arsenic. Mais on le trouve également dans des minerais de nickel et de cuivre. Les minerais les plus exploités sont en Afrique. Ainsi plus de la moitié de la production primaire provient du Congo, viennent ensuite la Chine, le Canada et la Russie (USGS, Cobalt, 2017).

Il faut également noter que 30% de la consommation du cobalt provient du recyclage. Son plus grand consommateur est la Chine avec 80%, justement pour son utilisation dans les batteries rechargeables. Ainsi de 1995 à 2005, la quantité de cobalt mondial utilisé pour les batteries rechargeables a augmenté de 5 à 23% (Kapusta, 2006).

Le cours du cobalt est resté assez stable ces 5 dernières années et se situe aux environs de \$10 la livre, bien que les investisseurs pensent que son prix va doubler cette année (Aspa, 2016).



2.3 Le nickel

Le nickel est produit à partir de minerais de sulfure de nickel ou latérites. Alors que l'énergie nécessaire pour extraire le nickel du sulfure est assez basse, ce n'est pas le cas des latérites qui contiennent beaucoup d'humidité (Mudd, 2010).

L'acier inoxydable est l'utilisation principale du nickel puisqu'il représente 65% de sa destination. Une grande portion se trouve également dans les super alliages pour sa résistance à la corrosion. La part restante se distribue dans les batteries rechargeables, les traitements de surface des métaux et comme catalyseur (USGS, Nickel, 2017).

Les Philippines sont les plus gros producteurs de nickel avec 500 mille tonnes produites en 2016 alors que l'Australie qui présente les plus grandes réserves mondiales estimées à 19 millions de tonnes, ne se place qu'en 4^{eme} position après la Russie et le Canada. Le prix du nickel qui se situait à \$8 la livre, en 2012, n'est plus qu'à la moitié actuellement. Son cours est en diminution suite à l'exploitation accrue des mines aux Philippines et à des difficultés rencontrées dans l'industrie métallurgique. De plus, il y a une incertitude sur sa demande par la Chine. Son cours risque d'augmenter à court terme suite à la nomination d'un nouveau ministre de l'écologie aux Philippines qui est opposé à l'exploitation intensive du nickel.

En 2016, la quantité de nickel recyclé représente 43% de la consommation annuelle, bien qu'il ne se retrouve pas comme élément isolé pour de nouveaux usages, mais dans des alliages. Une voie courante de recyclage de ces derniers consiste à les refondre avec une quantité déterminée de métaux issus de la production primaire pour reformer des lingots de nouveaux alliages.

2.4 Le manganèse

Le Gabon possède le principal gisement de manganèse exploité, suivi par l'Afrique du Sud (USGS, Manganese, 2017). Les minerais les plus abondants sont les oxydes de manganèse. Il s'agit d'un élément relativement abondant compris dans 0,1% de la croute terrestre (Howe, 2005). Le prix du manganèse est assez bas, il a chuté de \$3,5 à \$2 le kilo durant les cinq dernières années (Infomine, 2017).

Son premier usage fut comme pigment noir associé à l'argile dans les peintures rupestres. Par la suite, les Romains l'utilisèrent dans les verreries pour cette même coloration. Le dioxyde de manganèse utilisé en verrerie confère des colorations variables suivant sa concentration, allant du blanc au noir en passant par le violet et le brun.

Il est fort utilisé dans les alliages de fer dont il augmente la dureté. Le manganèse présente aussi les avantages en métallurgie de reprendre dans les scories, le souffre responsable de la fragilité de l'alliage. Il permet également d'éviter les poches d'air.



La présence de manganèse dans les aciers augmente la résistance à la corrosion. Ces aciers sont utilisés dans des applications tels que les rails de chemin de fer, les coffres forts et les casques lourds de l'armée.

Il s'agit d'un élément important pour la croissance des plantes, il est présent dans les engrais. Dans le monde animal, le manganèse est un activateur d'enzymes et joue un rôle dans la croissance, la constitution du squelette et le développement de la maturité sexuelle. Par contre, à dose trop élevée, il provoque des troubles du système nerveux.

2.5 Le cuivre

L'extraction et la fonte du cuivre remonte à plus de 6000 ans. Il était déjà utilisé et modelé à cette époque à l'emplacement de l'Irak actuelle. Chypre était le fournisseur de l'antiquité pour les civilisations méditerranéennes. Alors qu'actuellement les principaux producteurs sont le Chili, le Pérou et la Chine. Le cuivre se lie préférentiellement au souffre dans les minerais.

Ce métal est facilement malléable et possède une excellente conductivité, ce qui explique son utilisation dans les fils électriques et les réseaux de télécommunication. Il est également un très bon conducteur thermique, la raison pour laquelle on le retrouve dans les ustensiles de cuisines et la plomberie. De nombreux alliages comprennent du cuivre dont le nom dépend de leur composition. Ainsi le bronze est composé de cuivre mélangé à de l'étain, les laitons constitués de cuivre et de zinc, les maillechorts suite à l'addition de zinc et de nickel.

D'après l'ICSG, en 2014, 30% du cuivre utilisé provient du recyclage (International Copper Study Group, 2016).

Bien que les organismes vivants aient besoin du cuivre pour de nombreuses fonctions, notamment dans le système nerveux, vasculaire, immunitaire et osseux, cette concentration doit rester très basse. Il est utilisé comme antifungique, algicide et bactéricide. L'Union Européenne a d'ailleurs classée le cuivre dans les substances à substituer dans les utilisations phytopharmaceutiques, ce qui pose un problème pour l'agriculture biologique (UE, 2015).

Le cours du cuivre a diminué durant ces cinq dernières années, alors qu'il valait \$4 en 2012, il ne vaut plus que \$2,5 actuellement.



3. Dépendance de l'Union Européenne face à la consommation de batteries.

L'Union Européenne ne dispose que de peu de gisements de minerais, elle se contente d'être une consommatrice notamment de batteries.

L'EU impose un recyclage de 45% des batteries, mais dans les faits, le recyclage des batteries au lithium rend cette opération difficile, ceci est dû à son pouvoir corrosif et inflammable.

Consciente de l'importance que pourront jouer les batteries rechargeables dans le futur, l'EU a créé un projet appelé GREENLION qui fait partie du 7ème programme cadre financé à concurrence de €8,1 milliard. Les objectifs de ce projet sont de développer des batteries à destination des véhicules électriques qui seraient moins polluantes à produire, dont le coût d'assemblage serait réduit et plus facile à de-assembler et à recycler (annexe 6).

Pour le premier objectif, de produire des batteries plus écologiques, des améliorations ont été apportées au niveau de l'enrobage des électrodes par des gels aqueux à la place des composés organiques volatiles toxiques. L'isolation de l'assemblage à chaud a été revu afin d'améliorer la durée de vie. Et enfin, l'allégement de la batterie par des solutions de refroidissement à l'air à la place de refroidissement à l'eau ont été mises en place.

Pour le second objectif, de réduire le coût de production, les efforts se sont concentrés sur la méthode de coupe, l'utilisation de polymère non-fluoré et non-thermoplastique pour la formation des électrodes, ainsi que sur le pré-séchage de la cellule avant la chambre de séchage.

En ce qui concerne le dernier objectif, un effort a été apporté sur la facilité de désassemblage et recyclage par une approche modulaire de l'assemblage.



4. L'intégration des matériaux dans les batteries

4.1. Composition des batteries

Les batteries lithium-Ion (LIB) regroupent des batteries dont le cœur de la cathode est composé d'aluminium mais dont le « coating » est variable. Dans 60% des cas, l'élément actif de la cathode est du LiCoO₂ spécialement pour les petites batteries de GSM, appareil photo et laptop. Par contre le cobalt est cher et les industriels veulent dès lors en diminuer l'usage afin de pouvoir rendre les voitures électriques plus compétitives par rapport à leur équivalent thermique. L'ajout de nickel permet d'augmenter la densité énergétique, mais le rend moins stable que le LiCoO₂. Une composition utilisée pour les voitures électriques est LiNiMnCoO₂, avec des proportions variables du nickel, manganèse et cobalt. Les proportions les plus fréquemment citées sont 1/3 Ni, 1/3 Mn, 1/3 Co et 0,4 Ni, 0,4 Mn, 0,2 Co. Cette dernière composition présente un bon compromis entre le prix et la densité énergétique. De plus sa capacité de cycle est importante, puisque la moyenne de cycles est estimée à 3000 (Majeau-Bettez, 2011). C'est pour ces raisons que cette variante sera prise comme référence dans ce travail. Une version qui remplace le manganèse par l'aluminium existe et présente des caractéristiques de capacité presque aussi élevée, mais le nombre de cycle est limité à 500 et n'apporte pas de diminution de prix.

Mais la cathode peut également être recouverte par du LiMn₂O₄ qui est plus sûr, possède une plus longue durée de vie mais une moins grande capacité, ce qui présente un désavantage pour l'autonomie des voitures électriques. Dans d'autres cas, la cathode est au LiFePO₄ notamment pour les vélos électriques et les voitures électriques. Cette dernière composition de cathode présente un intérêt économique, mais le nombre de cycles est nettement inférieur aux autres types de batterie Lithium-ion (Popp, 2014).

La variabilité des métaux associés aux électrodes rend la séparation des composés des batteries encore plus difficile (Ordonez, 2015). Le type de métal lié au lithium, confère des caractéristiques qui favorisent son utilisation à certaines applications (annexe 9).

L'anode est le plus souvent composée de graphite bien que des études sont en cours afin de le remplacer par un alliage avec du silicone ou de l'étain, ce qui conférerait une plus grande densité énergétique et capacité de charge (Pereira-Nabais, 2013) (Ma J., 2011). Dans certains cas, le titane est incorporé pour former une anode de Li₄Ti₅O₁₂ qui désert les batteries de stockage domestique. La valeur marchande du titane dans l'anode limite son emploi à grande échelle.

Les électrodes baignent dans un électrolyte de sel de lithium non-aqueux composé d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆). Le séparateur entre les électrodes est une membrane perméable aux ions de Li⁺. Lors de la phase de décharge, les ions Li⁺ se déplacent de l'anode, traversent la membrane et migrent vers la cathode. Durant cette phase, les électrons se déplacent dans la même direction que les ions Li⁺ mais dans un circuit électrique externe.



Durant la phase de charge, l'imposition d'un courant inverse le déplacement des électrons et par là même inverse le déplacement des ions Li⁺(annexe 10) (Voelker, 2014)

4.2. Procédé de fabrication

La fabrication des cellules d'une batterie au lithium se fait par application de couches successives.

La pâte des composés de la cathode est déposée sur une feuille d'aluminium, suivi par l'électrolyte, la membrane de séparateur, une nouvelle couche d'électrolyte, le graphite et se termine par une feuille de cuivre. L'ensemble est enroulé dans le cas de cellules cylindriques ou simplement découpé et scellé à intervalle régulier dans le cas des cellules plates (Figure 4).

Les cellules sont mises en série dans un module et interconnectées par des fils de cuivre. Le module est lui-même empaqueté dans une enveloppe plastique. Les modules sont insérés dans un support en acier ou en aluminium hermétiquement scellée pour éviter les risques de contact avec l'eau et apporter une sécurité en cas de choc du véhicule.

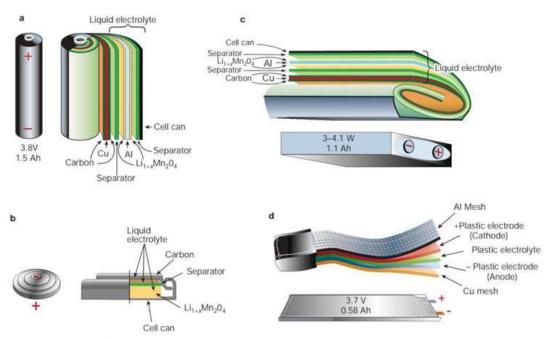


Figure 4: Structure d'une cellule de batterie lithium-ion



5. Gestion de fin de vie

Les batteries lithium connaissent comme toutes les batteries une usure suite au nombre de cycles. Dans le cas des batteries de type Lithium-ion trois facteurs déterminent la durée de vie dans un véhicule électrique. Il s'agit de la température de l'endroit où elle est utilisée, des cycles de charge-décharge et de la vitesse de formation d'une membrane d'isolation.

Pour la température, les batteries soumises à un climat froid durant des périodes prolongées ont une durée de vie restreinte par rapport à celles soumises à un climat plus serein. De même, un climat chaud diminue le nombre de charges possibles des batteries. Les cycles de charge/décharge ont également une grande importance.

Ainsi, une décharge régulièrement complète de la batterie n'est pas souhaitable et conduit à une « Dead On Discharge (DoD) » qui ne permettra plus à la batterie de se recharger même si l'on applique un courant prolongé.

Lors des cycles de fonctionnement, il se forme progressivement une interface à proximité de l'électrode négative qui empêche la migration des ion Li+. Cette interface appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interface » est un composé complexe de cristaux d'électrolyte ayant réagi avec les ions et l'électrode.

Le nombre de cycles possible avec une batterie Lithium-ion de véhicule électrique est assez variable, mais les valeurs couramment évoquées sont de 1000 à 6000 cycles (Hawkins, 2012) (Notter, 2010).

5.1. Motivations au recyclage

Les motivations au recyclage des batteries des véhicules électriques sont multiples, elles comprennent des raisons politiques, économiques, légales, sociales, technologiques et environnementales.

Comme indiqué précédemment, le triangle ABC est la source de 65% de la production primaire du lithium. Ces trois pays connaissent une situation politique assez instable ce qui met en danger l'approvisionnement de ce métal et influe sur son cours.

De plus, l'exploitation des saumures se fait majoritairement par un duopole de sociétés minières: cette situation de faible concurrence associée à une demande toujours croissante n'est pas en faveur d'une diminution du prix à la tonne du lithium.

La production mondiale des véhicules automobiles est de 60 millions par an. Si cette production mondiale devrait ne fusse qu'être en véhicules hybrides moins gourmand en lithium, cela demanderait une production primaire annuelle cinq fois supérieure à celle disponible actuellement (Chagnes, 2013).



Les freins à l'achat d'un véhicule électrique sont au nombre de trois: le prix d'achat nettement plus élevé que celui d'un véhicule thermique, l'autonomie et son corolaire la disponibilité des points de charge et leur durée de rechargement. Pour la disponibilité des points de charge, un effort est fait pour proposer un réseau de plus en plus étendu et des applications sont disponibles dans le véhicule ou sur le smartphone pour planifier son itinéraire afin d'éviter « la panne sèche ».

En ce qui concerne le prix d'achat, les fabricants des batteries mènent une concurrence acharnée pour proposer des puissances de plus en plus élevée à des prix à la baisse. Cela se fait par une augmentation de la densité des matériaux actifs tout en diminuant l'épaisseur des substrats conducteurs des électrodes et en utilisant des matériaux moins onéreux. Bien que des subsides existent pour l'achat de ce type de véhicule, le consommateur reste sur cette opinion, soit par méconnaissance des aides, soit par l'attitude de marques élitistes qui font de ce marché leur créneau.

Comme précisé précédemment, l'USGS évalue la production annuelle de lithium pour 2015 à 32.500 tonnes, ce qui correspond approximativement à une production mondiale annuelle de 120.000 tonnes de carbonate de lithium, composé de départ pour la cathode. Suivant une récente estimation, la batterie ne pourrait délivrer que 25% de sa capacité théorique. Ce serait dû à la part de lithium inactive électro-chimiquement et à la forte demande en énergie nécessaire à la traction du véhicule. Pour pallier cet effet de décharge rapide, les constructeurs surchargent de lithium les batteries, au point d'arriver à nécessiter 3kg de carbonate de lithium pour fournir 1 kWh (Tahil W. , 2010). Une batterie délivrant 32kWh exigerait près de 100kg de carbonate de lithium. Avec toute la quantité de carbonate de lithium produite annuellement, Il ne serait possible de fournir que 2,5 millions de batteries. Cette limite ne permet de couvrir que 4% de la demande en véhicules. Cela montre l'incapacité actuelle de subvenir par la production primaire aux besoins du secteur automobile et l'intérêt que peut avoir le recyclage de batteries existantes au lithium.

Le choix de la chimie de la cathode a une grande influence sur sa puissance et sa longévité. Ainsi, le constructeur de véhicule peut se tourner vers le fabricant lui proposant la batterie la moins chère tout en répondant au cahier des charges sur la puissance et l'autonomie. Une autre possibilité est donnée au constructeur de pouvoir diminuer le prix du véhicule sans sacrifier sur le nombre de cycles de la batterie. Il s'agit de créer un marché de reprise des batteries en fin de vie mobile. En effet, les batteries ne permettent plus de se déplacer lorsque l'énergie contenue est inférieure à 80% de la valeur initiale (Neubauer J. P., 2011). Sur une batterie d'une Renault Zoe qui est un véhicule récent de milieu de gamme le plus vendu en 2016, ces 80% représentent tout de même encore 32kWh (Pontes, 2017). Une revente de ces batteries usagées, même au tiers de leur prix neuf, pour un second usage, pourrait fournir un revenu au constructeur. Ce montant rapporté au prix de vente du véhicule, pourrait rendre ces voitures concurrentielles par rapport à leurs homologues aux carburants fossiles.



L'EU a établi la directive 2006/66/EC sur les batteries. Cette directive donne des objectifs sur la collecte des batteries, ainsi 45% des batteries devront être collectées à partir du 26 septembre 2016 (EEC, 2006). Cette même directive reprend également des objectifs concernant le recyclage. Les valeurs de recyclage ne comprennent que 3 types de batteries, les premières au plomb-acide pour lesquelles l'objectif doit être de 65%, au nickel-cadmium avec un objectif de 75% et pour toutes les autres une valeur de 50%. Les batteries au lithium font partie de cette dernière catégorie. Les pourcentages exprimés sont par rapport au poids total.

Pour les véhicules automobiles, un objectif de revalorisation de 95% du poids du véhicule est demandé depuis le premier janvier 2016 (2000/53/CE). Le poids de la batterie des véhicules électriques représente entre 20 et 25% de la totalité, ce qui ne laisse pas le choix au constructeur de se débarrasser de celle-ci sans prévoir une filière de recyclage.

La production des batteries se fait en grande majorité en Asie, bien que des initiatives sont prises pour établir de nouveaux sites de production aux Etats-Unis par l'association Tesla-Panasonic ou en Pologne par le groupe LGChem. Le recyclage en Europe est une opportunité de fournir de l'emploi et de bénéficier d'une grande expérience de notre continent dans les traitements de recyclage.

5.2. Possibilités de recyclage

Dans le processus de recyclage, la valorisation énergétique par combustion ne permet pas de récupérer les composés mais seulement de produire une quantité de chaleur qui peut être exploitée sous forme d'électricité et de chaleur de chauffage moyennant cogénération.

Par contre, le recyclage des métaux présente un intérêt économique, surtout pour l'Europe ne disposant pas de grandes ressources en métaux de haute valeur. Un atout supplémentaire au recyclage peut également être écologique, le recyclage pouvant éviter la nécessité d'extraction du minerai et le traitement le plus souvent par l'acide. La récupération de métaux d'une batterie au lithium-lon n'est certainement pas anecdotique, ainsi le recyclage du cobalt et du nickel permet d'économiser 51,3% de ressources naturelles en tenant compte également de l'économie de carburant fossile et nucléaire (Dewulf, 2010). Mais cette économie de matériaux et d'énergie dépend fortement de la composition de la cathode. Ainsi, des cathodes composées de magnésium ou phosphate de fer en place de cobalt diminue respectivement de 73% et 79% la valeur des matériaux recyclés (Wang, Gaustad, Babbitt, Bailey, & Ganter, 2014).

Les méthodes de recyclages qui ont fait l'objet d'études sont au nombre de quatre, il s'agit de méthodes physiques, pyro-métallurgiques, hydro-métallurgiques et biologiques.

Une autre voie pour ces batteries qui ne sont plus aptes à leur fonction de traction est la réutilisation dans un second cycle dans une fonction stationnaire, ce point est abordé dans la section 5.3.



5.2.1. Les méthodes physiques

Le démantèlement est l'étape préliminaire aux traitements plus profonds qui permettent de récupérer un plus grand nombre de métaux.

Avant toute manipulation, les batteries sont déchargées afin d'éviter un court-circuit (Li, 2012). Ensuite le démantèlement consiste à séparer l'enveloppe de support des modules, le BMS (Battery Management system), qui est une carte électronique de gestion des cycles charge/décharge et de surchauffe, et du câblage d'interconnexion des modules. Cette séparation manuelle effectuée avec un tournevis ou un couteau avec ou sans traitement préliminaire par le froid, peut également se prolonger jusqu'au niveau de la cellule mais devient plus délicate car le contact du lithium avec l'air provoque une oxydation qui enflamme le produit.

Les éléments actifs des cellules que sont les électrodes, l'électrolyte et son solvant forment une pâte déposée sur un support d'aluminium et de cuivre. La séparation de cette pâte de son support est facilitée soit par chauffage afin d'évaporer le solvant organique et l'électrolyte, soit par un traitement par ultrason (Li J., 2008). La suite du traitement implique le déchiquetage, la pulvérisation et le tamisage des cellules, ce qui permet de séparer la pâte qui se retrouve sous forme de poudre par rapport au support dont les résidus sont d'une taille supérieure. Dans ces derniers, le cuivre représenterait 93% du poids (Zhu, 2011).

Mais les méthodes physiques seules ne permettent pas d'aller beaucoup plus loin dans la récupération.

5.2.2. Les méthodes pyro métallurgiques

Les méthodes avec combustion permettent de récupérer plus de composés que les méthodes physiques et d'ajouter une valorisation énergétique des produits organiques. Par contre, elles impliquent la gestion de plusieurs phases de résidus: les fumées, les boues et les solides. La méthode consiste dans une première étape à chauffer à faible température typiquement en dessous de 500°C, afin d'évaporer l'électrolyte et son solvant, pour ensuite passer dans un second four à haute température pour incinérer les matières organiques et récupérer les métaux sous forme d'oxydes. Les températures appliquées au second four dépendent de la technique utilisée, ainsi elle est de 900°C pour les fours tournants/oscillants alors qu'elle peut monter à 3000°C pour les fours plasma (Morel, 2010). Comme la première combustion se passe à faible température, les fumées sont brulées une seconde fois afin de limiter les productions de dioxines et de furanes et envoyées aux traitements de DeNox et des COV (Composés Organiques Volatiles).

Les boues et les solides peuvent ensuite suivre des traitements hydro métallurgiques afin de récupérer les métaux les plus précieux.



5.2.3. Les méthodes hydro métallurgiques

Pour la séparation des électrodes de leur substrats, les méthodes hydro métallurgiques utilisent le NMP (N-methylpyrolidinone) qui est également le solvant de l'électrolyte (Li J., 2008). Les méthodes hydro métallurgiques comprennent les méthodes de réactions chimiques de précipitation, cristallisation dissolution préférentielles suivant les conditions de pH, température et pression des solutions. Ces méthodes sont les plus connues et répandues industriellement depuis de nombreuses années, comme par exemple la méthode de Toxco. Cette méthode commence par refroidir la batterie à l'aide d'azote liquide à une température entre -175 et -195°C, afin d'éviter l'explosion du lithium au contact de l'air. Cela permet également de rendre l'enveloppe de la batterie cassante et de pouvoir la déchiqueter et la broyer. Les poussières sont alors trempées dans une saumure de lithium, afin d'en dissoudre le lithium. Les parties non dissoutes sont ensuite séparées par une presse à vis et récupérées séparément (Saloojee, 2015).

La variation de pH permet de provoquer la précipitation de métaux à des valeurs déterminées. Ainsi, le fer précipite déjà à une valeur de pH de 3 sous sa forme trivalente et de 7 lorsqu'il est bivalent. Par contre, le pH doit être de 10 pour provoquer la précipitation du nickel, cela, en présence de sulfate ou de carbonate. Les précipitations de cathode de LiCoO₂ se font en présence d'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique. L'ajout d'HCl à 4M à 80°C permet de précipiter 99% du cobalt et du lithium (Zeng, Li, & Singh, 2014). Il est intéressant de noter que les concentrations d'acide minéraux et la température peuvent être diminuées si l'on ajoute une proportion de peroxyde d'hydrogène (annexe 11).

Des études ont aussi été réalisées sur les précipitations de métaux en présence d'acides organiques. L'avantage des acides organiques est la rapidité de leur dégradation et leur solubilité. Ainsi, des expériences ont montré qu'il était possible de récupérer près de la totalité de lithium et 90% du cobalt en présence d'1,5M d'acide malique et de 2% d' H_2O_2 à 90°C pendant 40 minutes (Li L, 2010).

La séparation des métaux qui précipitent à des valeurs de pH assez proches n'est pas aisée. L'utilisation de solvant permet de pallier ce problème. Ainsi, pour faciliter la séparation entre le cobalt et le nickel, il est d'usage d'ajouter de l'acide phosphonique (Cyanex 272) saponifié dilué dans du kérosène (Kang, 2009). Dans le cas d'utilisation d'un solvant, il est important d'avoir déjà pu faire la précipitation du fer et du cuivre afin que ceux-ci n'interfèrent pas avec la séparation entre le cobalt et le nickel. Grâce au solvant et à pH entre 5,5 et 6, 95 à 98% du cobalt est extrait alors que seul 1% du nickel réagit. Par contre à pH 8, le nickel se retrouve dans la solution avec le cobalt. Dès lors en opérant en deux étapes, à des pH différents il est possible de récupérer le cobalt et ensuite le nickel.



5.2.4. Procédé Mixte : exemple d'Umicore

Le procédé utilisé par Umicore comprend un prétraitement des batteries de véhicules électriques pour soustraire les modules de son emballage, une méthode pyro-métallurgique à basse et haute température, ainsi que des méthodes hydro métallurgiques de récupération des métaux.

Le prétraitement est évité pour les batteries de petite taille, mais celles des voitures nécessitent un désassemblage qui se déroule à Hanau en Allemagne. Le démantèlement physique permet d'extraire les modules de l'emballage. Ce dernier est le plus souvent constitué d'acier ou d'aluminium.

Les modules sont ensuite renvoyés à Hoboken afin de poursuivre le traitement. Le four d'Hoboken comprend 3 étages. Le premier étage de la combustion est le préchauffage: la vapeur chauffe les batteries à une température inférieure à 300°C, ce qui permet de faire évaporer l'électrolyte. Cela se déroule dans un environnement pauvre en air afin d'éviter l'explosion du lithium. Le second étage chauffe le matériel à 700°C afin de bruler les matières organiques. Les fumées sont envoyées dans une chambre de postcombustion à 1150°C pour se débarrasser des dioxines et des furanes et subissent un traitement au charbon actif. Le troisième étage permet de produire 2 phases en sortie, les scories et les alliages. Dans les scories, se retrouve le fer, le lithium et l'aluminium. Ces matières sont mélangées suivant un rapport de 30% de scories pour 10% de ciment pour être utilisées par la suite dans la construction sous l'appellation de betozand ou betogrind suivant le diamètre des particules. Les alliages subissent plusieurs bains de précipitation, le premier à pH 9 pour précipiter le cuivre, le second à pH 6 en présence d'acide sulfurique à 1.75x la valeur stœchiométrique pour précipiter le fer, le manganèse et le zinc, mais également 7% du cobalt (Anand, 1983) (Sobol, 1993). Cette étape est nécessaire pour améliorer le rendement de récupération de l'étape suivante. La troisième étape consiste à séparer le cobalt du nickel et se fait en présence de solvant. Le solvant couramment utilisé est le Cyanex 272 produit par Solvay, dilué à 0,4M dans du kérosène avec un rapport S/L 100g/l (Figure 5).



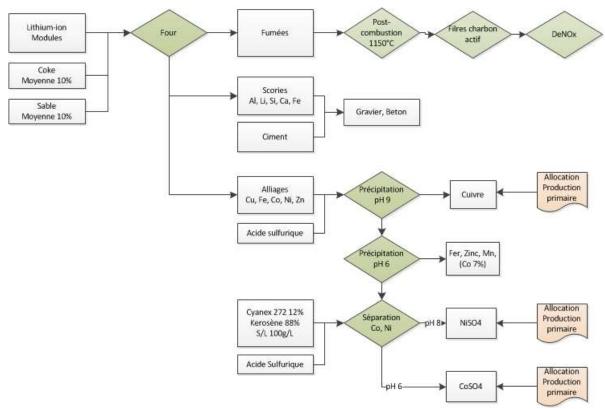


Figure 5: Schéma du principe de traitement d'Umicore

5.2.5. Les méthodes biologiques

Les études d'utilisation de bactéries pour la récupération des métaux ont montré la possibilité de récupérer le fer avec *acidithiobacillus ferrooxidans* en présence de souffre et d'ions ferreux (Mishra, 2008). La dissolution par cette bactérie pourrait, dans une certaine mesure s'accomplir également sur le cobalt à concurrence de 72%. Le lithium serait beaucoup moins adsorbé par cette bactérie que le cobalt. Par contre, *A. nicotianae* présente une meilleure adsorption du lithium que la bactérie précédente et est optimale à pH 6. Les métaux adsorbés peuvent ensuite retourner facilement en solution en modifiant le pH (Tsuruta, 2005). Bien que des méthodes Biologiques soient prometteuses, elles ne permettent pas encore d'obtenir les niveaux de récupération des méthodes chimiques.



5.3. Seconde vie de la batterie

Les batteries Lithium-ion ne permettent plus de déplacer un véhicule électrique lorsque leurs capacités n'atteignent plus 80% (Neubauer J. P., 2011). Mais cela représente tout de même toujours une capacité de loin supérieure à celle d'une batterie plomb-acide neuve de poids équivalent.

Le nombre de cycles possible permet d'envisager une utilisation au-delà de celle de la voiture. Suivant la moyenne Européenne, une voiture a une durée de vie de 10 ans et parcoure 15.000km par an. En prenant en compte ces paramètres et lorsqu'on considère une recharge de la batterie tous les 250km, le nombre de cycles total n'est que de 600. Ce nombre est inférieur au nombre de cycles possibles d'une batterie dont la valeur moyenne estimée va de 1000 à 6000, dépendant de la nature de la cathode (Dewulf, 2010) (Notter, 2010).

Un nombre croissant de sociétés s'intéressent à la prolongation de la vie des batteries lithiumion dans un usage stationnaire. Par exemple, la société Forsee Power étudie le branchement de la combinaison de panneaux solaires, de batteries Lithium-ion neuves et reconditionnées sur le réseau électrique (Forsee Power, 2015) (annexe 12).

Cet exemple n'est pas isolé, un second exemple est celui de la collaboration de Nissan et de la société Green charge pour mettre en place un système comparable à celui de Forsee Power afin d'absorber les demandes de pics de charge du réseau (Nissan, 2015).

6. Evaluations environnementales de la fin de vie de la batterie Lithium-ion

Au terme de son usage dans les véhicules électriques plusieurs voies sont ouvertes sur le devenir de ces batteries.

De par les règlementations strictes sur la gestion des déchets, l'option de la mise telle quelle en décharge n'est pas une option. Le minimum de revalorisation de ces déchets qui ne sont pas considérés comme dangereux est la valorisation énergétique.

6.1 Définition de l'analyse de fin de vie

6.1.1 Objectifs

Dans le cadre de ce travail deux options seront envisagées, le recyclage avec et sans récupération du lithium. Ce qui permettra d'évaluer l'importance des impacts et des bénéfices environnementaux de sa récupération.

La seconde option reprend l'extension de la durée de vie de la batterie par une seconde vie dans une fonction stationnaire comme source d'énergie dans le cadre des solutions de secours



des centres de données. Une comparaison sera effectuée par rapport à la batterie plomb-acide qui constitue la solution actuellement utilisée à cette fonction. L'utilisation d'une seconde vie de la batterie des véhicules électriques sera prise en remplacement de la production de la batterie au plomb.

Cela permettra d'avoir une réponse à la question : Est-ce que la prolongation de la durée de vie de la batterie lithium-ion dans une fonction stationnaire est un véritable avantage par rapport à la batterie plomb-acide et si oui, dans quelles mesures ?

Il s'agit dans chacun des cas envisagés de comparaison de modèles lié à un choix de récupération ou de reconditionnement.

L'analyse des impacts environnementaux est effectuée à l'aide du logiciel Simapro avec les bases de données d'EcoInvent 3.

6.1.2 Limites du système

Les frontières du système comprennent :

Limite géographique

La récupération de métaux et la seconde vie sera considérée comme se faisant en Europe avec les mix énergétiques associés. Par contre, la production primaire des matériaux sera prise comme globale, car les productions des métaux sont présentes dans différentes régions du globe. Par exemple le cobalt et le nickel proviennent en grande partie d'Afrique, alors qu'une majorité du lithium provient d'Amérique du Sud. C'est par l'utilisation de valeurs « market » de la base de données que les productions globales seront prises en compte.

2. <u>Limite temporelle</u>

Les méthodes considérées sont celles qui sont disponibles actuellement. La batterie en fin de première vie répond aux conditions d'emploi en Europe, à savoir une utilisation d'une voiture durant une période de 10 ans et une moyenne kilométrique de 15.000km par an. La durée de vie d'une batterie plomb-acide communément utilisée dans les centres de données à savoir une VRLA (Valve Regulated Lead-Acid) est comprise entre 3 et 10 ans (Power-Thru, s. d.) (Fernandez & Gracia, 2003) . Cette durée dépend de la température, de l'importance de la décharge et de sa fréquence, et de la vitesse de corrosion dû à l'acide sulfurique. Une durée de vie moyenne de 5 années est raisonnable et correspond à ce que l'on retrouve chez Rydh et Sanden (2005). Dès lors, la prolongation de la vie de la batterie lithium-ion sera examinée comme répondant à un cycle de vie de la batterie plomb acide. Mais, ce critère de temps sera modifié pour prendre en compte les variabilités de réutilisation de la batterie.



6.1.3 Unité fonctionnelle

L'unité choisie doit être possible pour les deux types de batterie considérés, le choix se porte sur le kWh. Cette unité permet d'établir une comparaison dans tous les cas de figure, aussi bien pour le recyclage que pour la seconde vie. Il s'agit d'une unité de service rendu. Le rapport masse/puissance est fort différent entre les batteries, dès lors une unité fonctionnelle par kg de batterie n'était pas représentative. Les rendements des batteries sont considérés comme identiques.

La valeur de 1 kWh prise comme référence est l'énergie disponible, mais la quantité d'énergie fournie dépend évidemment de l'importance de la décharge. Cette valeur de 1 kWh sera traduite par les masses correspondantes de matériaux nécessaire pour arriver à cette énergie potentiellement exploitable. Ce qui signifie que la masse considérée au départ fourni la totalité de sa puissance. Par conséquent, l'importance de la décharge est totale. Il était également possible de considérer des niveaux de décharge moins important, ce qui modifie la quantité de batterie à prendre en compte pour arriver à la même énergie produite. L'avantage de diminuer le niveau de décharge est l'allongement de la durée de vie des batteries. Cette modification étant valable pour les deux types de batterie, le rapport de masse entre celles-ci reste inchangé. Dès lors, ce paramètre n'a pas été modifié.



6.1.4 Modélisation du système

Le système analysé débute à la réception de la batterie lithium-ion après son usage dans sa fonction primaire de mobilité et se termine lorsque les composés des batteries ont été partiellement recyclé et le restant mis en décharge. A chaque étape, sont repris les matériaux, l'énergie nécessaire au traitement des matériaux, le transport et lorsqu'elle est disponible l'usure de l'infrastructure. La description des étapes établies dans la Figure 6 est reprise dans les chapitres 6.2.4 et 6.2.5 suivant le scénario choisi de recyclage ou de réutilisation.

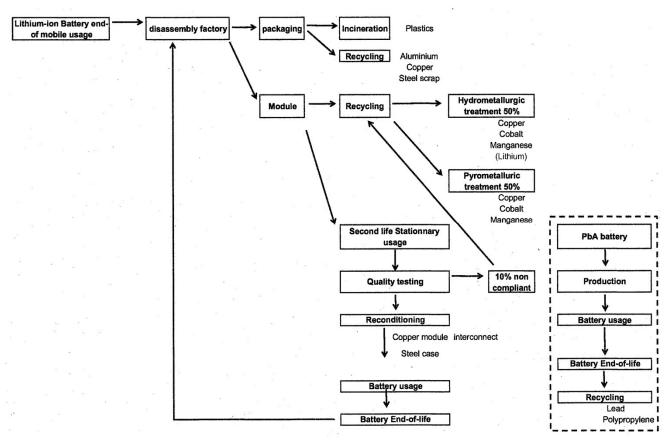


Figure 6 : Modélisation des étapes prises en compte dans l'analyse du cycle de vie.



6.1.5 Processus d'allocation

L'allocation de type cut-off est basée sur le principe qu'à chaque produit ne devrait être assigné que les impacts directement causés par son cycle de vie (Werner, 2007). Dans le cas de la batterie lithium-ion, sa production, son usage et sa fin d'application sont liés à son utilisation dans le véhicule électrique. Le point de départ de cette analyse est la batterie déjà constituée qui arrive au bout de son utilisation dans le véhicule. Dès lors le processus d'allocation est en cut-off de la première vie de la batterie: les matériaux et les procédés nécessaire à sa production ne sont pas repris dans son second cycle, ni dans le recyclage qui constitue un cycle en tant que tel.

6.2 Inventaire

6.2.1 Collecte de données

L'Inventaire comprend la composition d'une batterie lithium-ion et d'une batterie plombacide. Cette base d'inventaire sera reprise dans les différents scénarii avec les quantités mentionnées en annexe. Les valeurs des matériaux et procédés correspondent aux valeurs reprises dans la littérature scientifique disponible. Il est difficile d'obtenir des données complètes du secteur industriel qui lui-même ne connaît que les valeurs de métaux récupérés en fin de traitement, mais pas la quantité initiale de ceux-ci dans les différentes sources de déchets.

Les processus de chaque scénario seront repris dans le scenario en question et comprennent l'énergie nécessaire aux traitements, les coproduits, le transport et les besoins d'infrastructure.

6.2.2 Composition de la batterie lithium-ion

La composition de la batterie lithium-ion est de type NMC (nickel, manganèse, cobalt), suivant une répartition Ni 0,4, Mn 0,4 et Co 0,2 (annexe 13). Cette batterie suit la composition de Majeau-Bettez de 2009, adaptée avec les données plus récentes de BaTPaC sur les évolutions technologiques, notamment d'amincissement des supports des cellules (ANL, 2015). Le BatPac est une abréviation reprise par l'Argonne National Laboratory pour « Battery Performance and Cost ». Ce laboratoire rend les analyses sur la constitution moyenne de la batterie lithium-ion pour plusieurs types de cathodes différentes auprès du département de l'énergie des Etats-Unis. La dernière version disponible de cette analyse date de 2015.

Les paramètres généraux repris proviennent des données de la Renault Zoe 40. Le poids total du package comprenant les batteries est de 305 kg pour une énergie de 41kWh. Ce qui donne un rapport masse/énergie de 7,44kg/kWh. Mais en fin de vie, la batterie ne dispose globalement plus que de 80% de sa capacité de départ, les masses sont multipliées en tenant compte de cette perte (Cready E. , 2003) (Neubauer & Persaran, 2011). Par conséquent, la masse nécessaire pour produire 1kWh est de 9,3kg. Cette valeur sera reprise dans la masse à recycler et dans la seconde vie. Le package des batteries du véhicule de référence est constitué



de 192 cellules réparties dans 12 modules. La composition exacte de la batterie du véhicule est tenue secrète pour d'évidentes raisons commerciales, dès lors les pourcentages des composants sont basés sur les données de Majeau-Bettez et le BaTPaC. Le choix de cette batterie de type NMC repose sur le constat de sa grande capacité, son nombre de cycles de charge/décharge élevé et de son intérêt en métaux pour le recyclage.

6.2.3 Composition de la batterie plomb-acide

La batterie plomb-acide répond à la composition de Sullivan et Gaines (2012), basée sur une densité énergétique moyenne de 34,5Wh/kg (Rydth, 2005). Le poids total de la batterie pour une énergie de 1kWh est de 29,984kg (annexe 14). Comme pour la seconde vie de la batterie lithium-ion, pour son usage dans le centre de données, le câblage d'interconnexion en cuivre et le support en acier ont été comptabilisés. Les valeurs ont été considérés comme identique pour les deux batteries et la valeur de l'acier correspond à la norme utilisée pour la batterie au plomb (ETSI, 2012). Comme l'étude considère que la batterie lithium-ion agit en remplacement d'un cycle de vie complet d'une batterie plomb-acide d'énergie équivalente, l'inventaire de cette dernière reprend les matériaux de constitution, les procédés de fabrication, le transport et les demandes d'infrastructure par pièce produite.

6.2.4 Scénario de recyclage de batterie avec et sans récupération du lithium

Dans cette partie, l'intérêt environnemental de récupération du lithium sera mesuré. La première étape de ce scénario est le transport et le désassemblage des modules des batteries et de leurs contenant auprès d'une société par une méthode manuelle.

Le packaging est envoyé vers une seconde société de traitement et séparé en deux parties, les plastiques et les métaux. Les plastiques sont incinérés sur place, tandis que les métaux que constituent l'aluminium, le cuivre et les petites pièces d'acier tel que boulons et vis sont récupérés tel quel, aucun autre traitement n'est considéré (annexe 17).

Le module est transporté vers une société de traitement. Les méthodes de récupération des métaux appliquées au module sont réparties pour 50% par une voie pyro métallurgique et 50% par une voie hydro métallurgique. Cette répartition correspond à celle considérée dans une étude comparative de batteries de l'Union Européenne (Mudgal, 2011). Cette distinction de méthode différencie les deux types de sociétés existantes, celles qui appliquent un broyage des modules, de celles qui effectuent leur incinération. Par la suite, il s'agit dans les deux cas de traitements hydro métallurgiques de récupération des métaux. Les procédés de traitements, le transport et les matériaux liés au traitement proviennent de la base de données Ecoinvent (Hischier, 2007). Dans ces procédés, seule la voie hydro métallurgique reprend la récupération du lithium (annexe 15 et annexe 16). Dans les deux voies, le cobalt, cuivre et manganèse seront repris. La récupération du cuivre suit le pourcentage obtenu de l'International Copper Study group (2016) et représente 30% de la valeur initiale du produit. Par contre les valeurs de récupération du cobalt, manganèse et lithium représentent respectivement 80%, 92% et 55%



de la masse de départ et correspondent aux résultats des valeurs moyennes observées dans la littérature par Wang (2014).

6.2.5 Scénario de seconde vie de la batterie lithium-ion et batterie au plomb-Acide

Reconditionnement de la batterie lithium-ion

Pour pouvoir être reconditionnés, le transport doit être considéré. Bien que de nombreuses incertitudes résident sur l'emplacement du reconditionnement, puisque cette fonction n'est pas encore existante, la valeur prise en compte sera celle proposée par Neubauer (2012) de 0,416km/kWh (Neubauer & Pesaran, 2012). Cette valeur a été déduite en assumant une distance moyenne de parcours vers les sites de reconditionnement de 30.000 miles, soit un équivalent de 48.280km avec une charge de batterie équivalente à 115.920kWh. Considérant une densité de 108Wh par kg de batterie, cette quantité d'énergie déplacée représente 1073 tonnes, soit une distance moyenne parcourue de 45km par tonne de batterie.

Un compromis de réutilisation sera considéré, le pack entier tel qu'extrait de la voiture n'est pas utilisable à cause de son volume et de son conditionnement peu adapté à une autre utilisation. Par contre, l'extraction de chaque cellule de la batterie pour en étudier la possibilité de réutilisation tel que proposé par Richa (2016) représente une difficulté technique et une exigence de temps qui implique un coût tel que l'intérêt de la réutilisation est fort diminué (Ahmadi L, 2014). Dès lors, le désassemblage repris dans cette analyse s'arrête au niveau du module. Ce désassemblage se déroule comme pour le recyclage par une méthode manuelle.

Comme pour le recyclage, la batterie en fin de première vie ne dispose plus qu'en moyenne de 80% de son énergie de départ, les valeurs de matériaux repris sous annexe pour le traitement ont été ajustés pour répondre à une valeur d'énergie résiduelle disponible de 1kWh, ce qui représente 9,3kg de batterie nécessaire, réparti en 1,581kg de packaging et 7,719kg de module.

Avant de pouvoir être utilisée dans une nouvelle fonction, les étapes préliminaires doivent comprendre une phase de test afin de déterminer la valeur résiduelle d'énergie des modules et l'intérêt de leurs reconditionnements (annexe 18). Durant cette phase, les modules sont chargés et déchargés quatre fois suivant un C-rate de C/3 et ceux qui présentent une capacité inférieure à 75% de la valeur initiale sont écartés (Cready, 2003). Cette valeur de C-rate est une valeur représentant la capacité de décharge complète de la batterie en fonction du temps. Ainsi une valeur de C-rate de 1C, signifie que le temps de décharge de la batterie est de 1h, pendant laquelle elle délivre toute sa capacité. De même une valeur de C-rate de 0.5C signifie que la batterie se décharge en deux heures et donc délivre la moitié de sa capacité par heure. Durant cette phase de test, une perte de 10% des modules qui ne répondent pas aux exigences de qualité sont directement envoyés au traitement de recyclage. Ces 10% fixés arbitrairement ont été majorés dans les inventaires du traitement de la batterie et du packaging déjà présenté en annexe, afin d'en tenir compte dans la comparaison avec le cycle de vie de la batterie plombacide.



Ensuite, les modules doivent être reconditionnés vers leur prochaine utilité. Les éléments nécessaires reprennent l'interconnexion des modules par des fils de cuivre, l'ajout d'un cadre de support en acier, tandis que l'interface de gestion de la charge et température est considéré comme reprise de son premier usage. Ce dernier constat de reprise est cohérent avec les observations de Ahmadi et Richa. L'interconnexion des éléments de batterie et le support en acier sont identiques pour la batterie au plomb-acide, le support est considéré comme pouvant supporter la charge supplémentaire de cette dernière (annexe 19).

Phase d'usage des batteries dans les datacenters

Durant la phase d'usage, il a été considéré que les batteries sont utilisées quotidiennement pour délivrer 1kWh. Par conséquent l'usage dépasse la seule fonction de backup en cas de coupure d'électricité, pour se diriger vers une fonction de suppléance d'énergie. Cette utilisation a deux intérêts: économique et environnemental. L'adoption d'une tarification différentielle diurne et nocturne avantage la recharge durant la nuit et la décharge durant la journée. L'intérêt environnemental consiste à diminuer la charge sur le réseau durant des heures pleines, ce qui diminue la mise en route éventuelle de réserve stratégique au gaz naturel. Cette valeur de 1kWh est bien sûr faible pour l'usage dans un datacenter puisque la valeur moyenne d'utilisation d'un seul serveur est comprise entre 200 et 500Wh (Rasmussen, s. d.). Cela ne permettrait d'alimenter que 2 à 5 serveurs. Néanmoins, les données qui sont reprises dans cette section peuvent être extrapolées pour correspondre à un datacenter de taille moyenne comprenant 200 à 500 serveurs, c'est-à-dire demandant cent fois plus d'énergie. Pour indication, la quantité d'énergie dépensée annuellement aux Etats-Unis par les datacenters est de 70TWh, ce qui représente 2% de la consommation d'électricité de ce pays (Sverdlik, 2016).

Actuellement, les centres de données utilisent des batteries plomb-acide, essentiellement pour des raisons économiques (Donovan, 2016). En effet, le prix d'une batterie lithium-ion est 3 fois plus élevée que celle d'une batterie au plomb. Ce qui est dû non seulement aux métaux constituants, mais également à la technologie nécessaire à la production de la structure en couches de la batterie lithium-ion. Cet argument économique par contre est fortement diminué dans le cas d'une réutilisation d'une batterie usagée.

Les paramètres de charge des batteries n'entrent pas dans le scope de cette étude. Les deux batteries sont considérées comme demandant la même quantité d'énergie à la charge et les pertes du réseau ne sont pas considérées comme différentes entre les deux systèmes.

Les 4 cas de figures qui sont repris dans cette analyse font varier la durée de la seconde vie de la batterie lithium-ion, alors que celle de la batterie plomb-acide est constante et fixée à 5 ans. Cette période correspond à la durée de vie moyenne de cette dernière (Rydh & Sanden, 2005). Bien qu'une batterie plomb-acide peut avoir une durée de vie de 10 ans, dans le cadre d'une décharge journalière de sa capacité, cette durée de vie est singulièrement raccourcie.



La diminution d'efficacité de la batterie plomb-acide n'est pas linéaire, elle délivre au début une capacité comprise entre 70 et 85% de sa valeur nominale, croit graduellement pour plafonner durant la moitié de sa vie au-delà de 100% et décroit par la suite jusqu'à 80% en fin de vie (McDowall, s. d.). Pour des raisons de facilité de modélisation, la perte de capacité sera considérée comme graduelle, avec une valeur initiale de capacité de 100% et une valeur finale de 80% au bout des 5 années (Richa & Babbitt, 2017). Un comportement de diminution linéaire de capacité correspond à celui observé pour les batteries au lithium-ion avec une perte de capacité de 15% après 10 années d'usage (Ahmadi L, 2014). Ainsi, les durées de vie variables de la batterie lithium-ion reprises sont de 2,5 ans, 5 ans, 7,5 ans et 10 ans. Dans les différents cas, le nombre de batteries de chaque type est ajusté afin d'avoir au final une même durée. Par exemple, pour une durée de 7,5 ans, il faudra une seule batterie lithium alors qu'il faudra 1,5 batterie plomb acide. A contrario, pour une durée de vie de la batterie lithium-ion de 2,5 ans, il faudra 2 batteries lithium-ion pour une seule batterie au plomb-acide. Les pertes en énergie sont calculées en fonction de la perte cumulée en tenant compte du nombre de batteries nécessaire pour arriver à la durée d'usage choisie (annexe 20).

Phase de fin de vie

La fin de vie de la batterie lithium-ion dans ce second scénario reprend les traitements qui ont été considérés dans la section concernant le recyclage ou non-recyclage du lithium. Dans ce cadre, la situation Business-as-usual sans récupération de lithium est reprise pour la comparaison.

Dans les composants de la batterie plomb-acide, les procédés sont existant dans les données Ecoinvent (annexe 21). Le plomb est recyclé intégralement, ce qui correspond aux données disponibles (Fisher, 2006). Le boitier en polypropylène est récupéré à 70%, cette valeur est basée sur les moyennes disponibles (International Battery council, 2016). Dans le processus, l'acide sulfurique est neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium. Il s'agit de l'une des deux voies possibles pour ce produit. La seconde, qui n'a pas été reprise dans le procédé, est le filtrage de l'acide sulfurique pour sa réutilisation. Cette seconde voie est celle utilisée par Umicore sur le traitement des batteries au plomb.

6.3 Résultats des calculs d'impacts et interprétation

Les résultats présentés ont été calculés en utilisant la méthode ReCipe.

Il s'agit d'une méthode développée pour intégrer l'approche orientée problème de CML-IA et l'approche orientée dommage d'Eco-Indicator99. Cette méthode a été développée pour pouvoir apporter des indicateurs au niveau midpoint (approche problème), mais également à un niveau endpoint (approche dommage). Les indicateurs midpoint permettent de séparer les impacts par catégories et d'apporter une vision plus spécifique d'un compartiment impacté. La méthode ReCiPe défini 18 catégories midpoint liées aux effets sur l'air, l'eau, le sol, la toxicité, l'activité humaine et le changement climatique. Au niveau endpoint, les catégories sont rassemblées pour présenter une vision synthétique en 3 catégories de dommages : la santé



humaine, les écosystèmes et le coût en ressources. Les graphiques présentés ne reprennent que les facteurs midpoints, pour leur plus grande spécificité et moins grande imprécision due à l'absence d'agrégation d'indicateurs.

6.3.1 Implications de la récupération du Lithium

Les résultats de l'analyse du recyclage de l'entièreté de la batterie et de son emballage montre que les critères « ozone depletion, marine eutrophisation, agricultural land occupation, fossil depletion » et « climate changes » sont ceux pour lesquels les différences entre la récupération ou non du lithium sont les plus marqués (Figure 7).

Ainsi, la récupération de lithium permet d'augmenter les bénéfices environnementaux de 13% sur l'eutrophisation marine et de 12% sur la perte d'ozone. Les substances prises en compte par la méthode ReCiPe pour le calcul de l'eutrophisation marine sont les composés azotés tel que les substances ammoniaquées, les oxydes d'azote, et les cyanures. Un exemple cyanuré de l'analyse de contribution des produits est le « sodium cyanide » qui est 6mg plus élevé avec récupération de lithium que sans. Pour les produits amoniaqués, le produit ayant la plus grande différence dans la comparaison est l'amoniaque liquide dont la valeur varie de 0,62g avec ou sans lithium. Le nombre de produits concernés dans la comparaison est importante et une liste exhaustive de ceux-ci serait trop longue. Pour les effets sur l'ozone stratosphérique, les composés considérés par la méthode ReCiPe sont les CFC et les halogénés.

Il est à noter que la différence avec ou sans récupération de lithium est importante pour le critère « Fossil depletion », alors qu'elle est nulle pour la perte de métaux. Cette absence de distinction avec ou sans traitement du lithium sur l'épuisement des réserves en métaux se justifie par le fait que la méthode ReCiPe ne tient pas compte de la déperdition du lithium dans sa liste de métaux examinés. Par contre, dans les métaux qui font partie de cette liste et qui sont traités dans les procédés de récupération se trouve le cuivre, le manganèse et le cobalt. La valeur de cette déperdition en métaux est de 85,34kg Fer_{eq}. La contribution à ce critère d'impact de chaque métal est la suivante 1 kg de cuivre équivaux à 42,7kg Fer_{eq}, 1kg de cobalt à 1kg Fer_{eq} et 1kg de manganèse à 76,6kg Fer_{eq}. Dès lors c'est la récupération du manganèse qui contribue le plus à la valeur obtenue de 85,34kg Fer_{eq}. Il est d'ailleurs étonnant de remarquer que le manganèse contribue plus à ce critère que le cobalt alors que son abondance terrestre est moindre.

La déperdition de composés fossiles reprend l'utilisation de combustibles fossiles nécessaires pour le traitement des déchets.

Il ne s'agit pas de comparaison de valeur entre des critères puisqu'ils ne sont pas encore normalisés, mais bien de l'importance de la différence entre le traitement ou non du lithium.



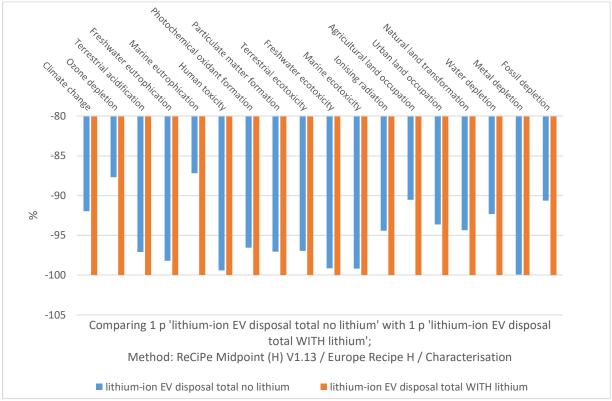


Figure 7: Comparaison récupération ou non du lithium des batteries lithium-ion



La normalisation consiste à diviser la valeur obtenue lors de l'analyse par la valeur annuelle de l'indicateur d'impact d'une région. Cette opération permet d'obtenir une indication sur l'importance des effets observés par rapport à l'impact annuel. Une valeur proche de zéro indique un faible effet d'impact alors qu'une valeur éloignée de zéro, soit positivement soit négativement indique un effet important. Le second avantage de la normalisation est l'absence d'unité apporté par la division. En effet, comme chaque critère d'impact est divisé par la valeur annuelle correspondante, il est dès lors possible de comparer les valeurs entre des catégories d'impact différentes, p. ex. le changement climatique avec la radiation ionisante ou encore la toxicité humaine.

Les valeurs d'impacts ont été normalisées dans la figure 8 ci-dessous. Celles-ci montrent que les critères pour lesquels les récupérations des métaux sont les plus importants sont la toxicité humaine, l'écotoxicité marine et les effets sur l'eau douce (Figure 8). Par contre les résultats des valeurs normalisées n'indiquent qu'une très faible différence entre le traitement ou non du lithium. Les différences de valeurs obtenues lors de la caractérisation ont été lissées par la division par la valeur annuelle de l'indicateur. L'écotoxicité est mesurée par rapport à la référence d'exposition au 1,4-dichlorobenzene par an et par kg. Le modèle USES-LCA pour « Uniform System for the Evaluation of Substances adapted for LCA purposes » est communément utilisé pour évaluer la persistance, l'exposition, les effets et les dommages d'une substance (van Zelm & Huijbregts, 2009). Il s'agit d'une base de données qui contient 3396 substances chimiques qui permet de calculer les facteurs de caractérisation d'écotoxicité et de toxicité humaine au niveau midpoint et endpoint. Ce modèle, compris dans la méthode ReCiPe, inclus les effets des métaux dans les océans, dont le cobalt, le cuivre et le manganèse. Dans la récupération analysée, ces trois métaux sont repris, ce qui explique l'apport de leur contribution dans les résultats d'écotoxicité (Goedkoop, 2009). Comme attendu, les traitements de récupération ont des effets importants sur l'épuisement des réserves en métaux. Le graphique montre également que la récupération de métaux est bénéfique pour préserver le corps humain de la présence de substances chimiques.

Les valeurs normalisées indiquent également des valeurs de récupération des métaux des modules de batteries sur l'eutrophisation des eaux douces. Contrairement à l'eutrophisation marine, celle des eaux douces se base sur les composés phosphorés responsables de la prolifération d'algues qui diminuent la quantité d'oxygène dissoute dans l'eau. Dans la liste de contribution des produits repris dans la comparaison, un exemple de produit contenant du phosphate est le P_2O_5 qui apparaît à plusieurs reprises avec des valeurs supérieures à 200mg.



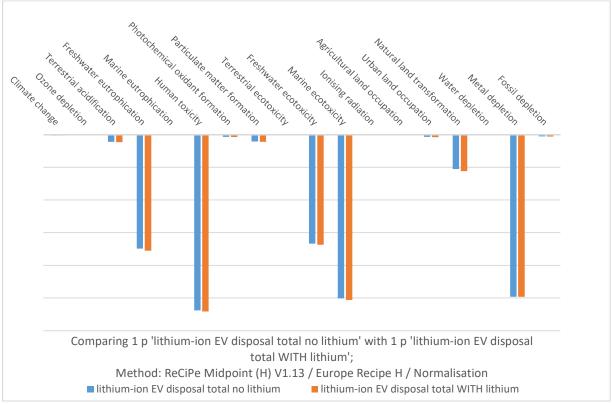


Figure 8: Comparaison Normalisée de la récupération ou non du lithium des batteries lithium-ion



Les résultats précédents portaient sur l'entièreté de la batterie, packaging compris et suivant les deux voies considérées : hydro et pyro métallurgique. Afin de déterminer si les effets de la récupération du lithium ne sont pas amoindris par les traitements des autres parties de la batterie, seul le traitement hydro métallurgique responsable de son recyclage est repris cidessous. (Figure 9).

Cette sélection de procédé permet effectivement de voir qu'il y a un aplanissement des effets. Ainsi pour l'indicateur le plus marquant, l'eutrophisation marine, la différence est maintenant de 24% au lieu des 13% observés précédemment. Cela montre que le procédé hydro métallurgique de récupération du lithium a une forte influence sur la diminution de composés azoté des eaux marines. Pour le « climate change », la différence augmente également, il est de 8% pour l'entièreté du traitement de la batterie, alors qu'il passe à 12% pour le processus responsable de la récupération du lithium. Par contre pour les indicateurs d'écotoxicité, il n'y a que peu de changement, cela indique que ce traitement n'est pas différent pour ce critère des autres traitements impliqués.

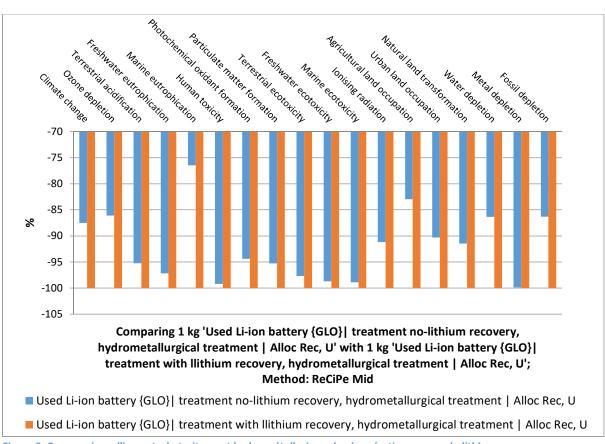


Figure 9: Comparaison d'impacts du traitement hydro métallurique de récupération ou non du lithium



L'analyse d'incertitude permet de déterminer sur 100 cas, le nombre de fois que la valeur du traitement sans récupération du lithium (A) est soit inférieure, soit égale ou supérieure à la valeur avec traitement du lithium (B). Autrement dit, de confirmer que les différences entre le traitement ou non du lithium sont bien significatives. En effet, si les valeurs du graphique cidessous sont de 50, cela signifie qu'il y a autant de probabilité pour le critère considéré que le traitement du lithium soit supérieur qu'il soit inférieur au non traitement. Cela représente par conséquent une valeur d'incertitude sur la valeur d'impact obtenue. Les valeurs sont proche de 100% pour l'ensemble des critères, excepté pour le « water depletion » et le « natural land transformation ». Autrement dit, l'incertitude sur l'impact « water depletion » en question est trop grand pour savoir si la récupération du lithium a un effet ou non(Figure 10). Par contre, les différences des valeurs d'impact observés pour les autres critères sont bien suffisamment écartées pour être significatives.

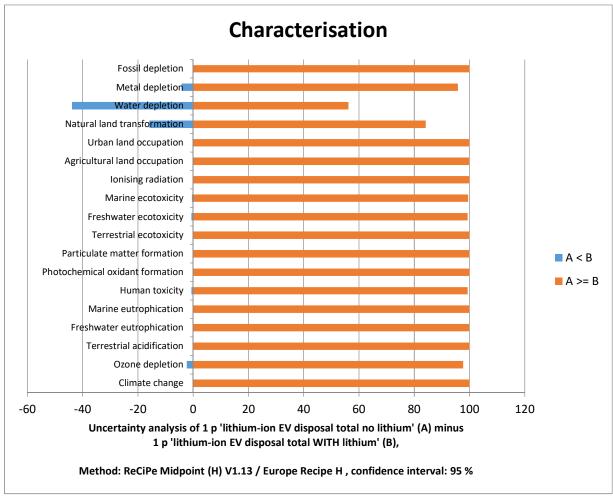


Figure 10: Analyse d'incertitude traitement ou non du lithium



Ces résultats montrent l'intérêt de recycler les matériaux de la batterie lithium-ion. Bien que l'effet de la récupération seule du lithium ne contribue qu'au mieux à 24% des impacts, d'un point de vue environnemental, l'intérêt est bien présent. Cette récupération est présente dans le procédé d'Hisschier, bien que les sociétés de recyclage ne font pas état de ces traitements pour le lithium. Le prix de vente à la tonne de ce dernier reste encore assez bas et ne motive pas les industriels à investir dans cette voie. Umicore a bien présenté, déjà en 2011, une voie détaillée de récupération du lithium, mais celle-ci n'est pas encore appliquée (Verhaeghe, 2011). Une barrière au recyclage de la batterie est l'adoption de batterie « low-cost », ne contenant pas de cobalt. Ces batteries utilisent soit une cathode lithium-fer-phosphate, soit lithium oxyde de manganèse (Wang, Gaustad, Babbitt, Bailey, & Ganter, 2014). Le manganèse étant moins onéreux que le cobalt, il se retrouve dans les batteries moins chères. Une incertitude plane sur le devenir des choix stratégiques des constructeurs. Soit ils se dirigent vers un coût de production moins élevé de la batterie afin de diminuer le prix de vente du véhicule au détriment de la longévité ou de l'autonomie, soit ils gardent les avantages des batteries chères mais doivent s'occuper de la revente des batteries usagées pour répondre à l'exigence de diminution du prix d'achat.

6.3.2 Conséquence des impacts évités sur la production de batterie au plomb

Lors d'une comparaison du cycle de vie de la batterie plomb acide avec la seconde vie de la batterie lithium-ion, les indicateurs d'impact montrent que le prolongement de la vie de cette dernière est bénéfique d'un point de vue environnemental. Dans le cas ci-dessous, la durée de vie des deux batteries est identiquement fixée à 5 ans, le cycle de vie de la batterie au plomb est soustraite de celle du lithium de sorte que les valeurs de cette première apparaissent comme négatives (Figure 11). Cette soustraction a pour but d'indiquer les impacts évités par l'absence d'un cycle de vie complet d'une batterie au plomb. Comme les impacts évités de la batterie plomb-acide dépassent ceux de la batterie lithium-ion, ils constituent la référence de 100%.

Pour la seconde vie de la batterie lithium-ion, c'est la phase d'usage, donc la perte d'énergie avec le vieillissement qui est responsable du plus grand impact environnemental (en mauve). Cette perte d'énergie devant être compensée par l'utilisation du mix énergétique Européen pour délivrer une quantité constante d'énergie de 1kWh. Sur une durée de vie de 5 ans, cette consommation énergétique seule est responsable de 52% des impacts sur le changement climatique. La valeur de « fossil depletion » est également élevée, ce qui confirme que le mix Européen est toujours fortement tributaire de l'utilisation d'énergies fossiles. En effet les données Eurostat font état de l'intervention de 47,6% des énergies fossiles dans la production d'électricité pour l'année 2014.

Alignée à cette observation sur les énergies fossiles, les énergies nucléaires interviennent à concurrence de 27,4% dans le mix énergétique de la production d'électricité Européenne pour la même année. Cette part du nucléaire se retrouve dans l'indicateur d'impact des radiations ionisantes pour lequel la batterie lithium-ion dépasse 40%. La raison est l'utilisation de



l'uranium qui fait partie des produits entrant en ligne de compte pour le calcul d'impact de cet indicateur.

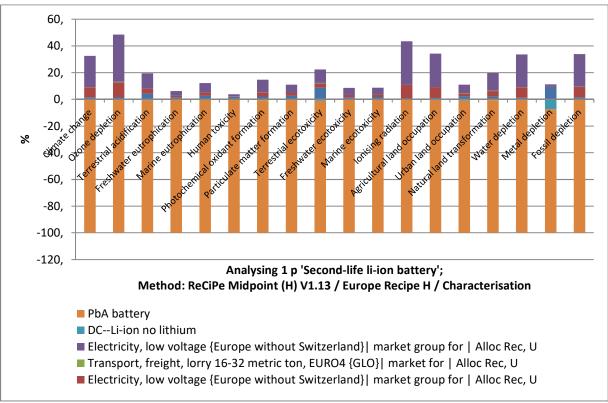


Figure 11: Comparaison seconde vie batterie lithium-ion par rapport au cycle de vie de la batterie plomb acide

L'électricité nécessaire pour le test des modules en vue de leur réutilisation (en rouge) est la seconde cause d'impacts environnementaux, excepté pour l'écotoxicité terrestre pour laquelle le reconditionnement la dépasse. Cette énergie électrique dépensée pour tester la validité des modules ne représente que 3,9 kWh alors que la perte d'énergie à l'usage sur 5 années dans les centres de données est de 68,5kWh par kWh d'électricité de batterie. La partie « DC-Li-ion no lithium » représente le reconditionnement de la batterie pour son second usage et son traitement de fin de vie. Cette part est faible dans tous les critères, excepté pour l'écotoxicité terrestre et l'appauvrissement en métaux. Le recyclage a bien un effet favorable à concurrence de 8% sur l'appauvrissement en métaux.

Alors que le reconditionnement de la batterie lithium-ion n'est responsable que de 13,8kg CO_{2eq}/kWh, Notter (2010) a montré que sa production équivalait à 50kgCO_{2eq}/kWh. Cette faible valeur du reconditionnement est en faveur de la réutilisation de la batterie. Sur l'ensemble de la seconde vie, les impacts sur le changement climatique sont de 48,6kg CO_{2eq}, ce qui est assez proche de ceux de la production. Il faut toutefois remarquer que sur cette dernière valeur, 35,8kg CO_{2eq}/kWh sont dû à la perte progressive de capacité de la batterie tout au long de son usage et qui sont également valable pour une batterie neuve.



Dans le graphique précédent, le cycle de vie entier de la batterie plomb-acide est repris sans détails, il est intéressant de savoir quelle est l'étape du cycle de vie de la batterie au plomb qui est responsable des impacts environnementaux, s'agit-il, comme pour la batterie lithium-ion de sa phase d'usage ou de sa production, et quel est l'apport du recyclage du plomb et du polypropylène sur ces impacts (Figure 12).

Pour la majorité des critères et une durée de vie de 5 ans, c'est la demande en matériaux et procédés de production qui est la source des impacts environnementaux (en bleu). Ces impacts sont fort marqués pour la toxicité humaine et l'utilisation de métaux puisque ces valeurs représentent chacune plus de 96%. Ces valeurs élevées sont dues à la toxicité du plomb. Par contre, pour le changement climatique, la perte d'ozone et surtout les radiations ionisantes et l'occupation de terres agricoles, c'est le mix énergétique de l'électricité qui en est la cause. Comme précédemment, la part du nucléaire du mix énergétique Européen est responsable de ces radiations ionisantes (Eurostat, 2016).

La récupération du plomb et du polypropylène améliore les impacts sur l'ozone, l'acidification terrestre et les énergies fossiles, mais pas les effets d'exploitation des minéraux. Pour les énergies fossiles, le procédé de récupération effectue la combustion de la batterie, celle-ci servant de carburant, remplace les énergies fossiles, ce qui est mis au crédit de la récupération. Comme pour le lithium, le plomb ne fait pas partie des métaux considérés dans les calculs d'impacts de la méthode.



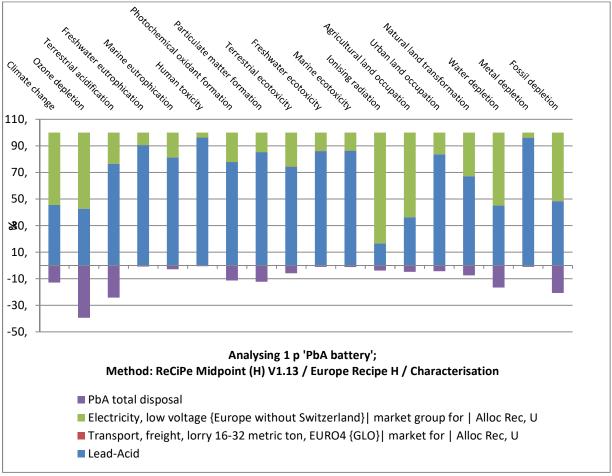


Figure 12: Impacts du cycle de vie d'une batterie plomb-acide



Les valeurs normalisées de l'étude d'impact indiquent que ce sont les critères d'écotoxicité marine et d'eau-douce, ainsi que la toxicité humaine et l'eutrophisation qui ont le plus d'effets sur les impacts environnementaux (Figure 13). Pour ces 4 critères, la caractérisation a montré que ce sont les matériaux et les procédés de production qui sont la source de ces impacts. Comme pour la caractérisation, le cycle de vie de la batterie plomb-acide a été soustrait des valeurs de la seconde vie de la batterie lithium-ion. Cela pour représenter les gains obtenus par l'absence de recours au cycle de vie de la batterie plomb-acide. Les gains sont importants puisque pour une même durée de vie, les valeurs d'écotoxicité des milieux aqueux est 12 fois inférieur pour la batterie au lithium que pour celle au plomb. Les impacts liés au reconditionnement et aux tests de conformité de la batterie lithium-ion sont donc rapidement compensés par l'absence de l'usage de la batterie au plomb.

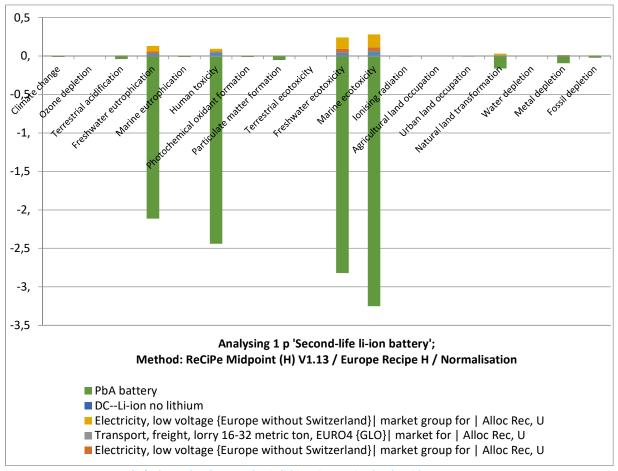


Figure 13 : Impacts normalisés des cycles de seconde vie lithium-ion et vie plomb-acide



Influence de la durée de seconde vie de la batterie lithium-ion

Comme indiqué précédemment, il y a des incertitudes sur la durée de seconde vie de la batterie lithium-ion, bien que les données disponibles indiquent qu'une prolongation de 10 ans est possible (Beer S, 2012). Cette variation de durée de vie est prise dans ce cadre comme un critère correspondant à une étude de sensibilité. Comme déjà indiqué, les durées de seconde vie proposées pour la batterie lithium-ion sont: 2,5ans, 5ans, 7,5 ans et 10 ans. Même pour la condition la moins favorable de 2,5 ans, le reconditionnement de 2 batteries lithium-ion pour une seule au plomb de 5ans et les pertes de 10% non-conforme, les gains environnementaux sont nettement marqués. A coût équivalent, il n'y aurait pas de raison d'investir dans une batterie au plomb. Cette condition est également la seule pour laquelle le reconditionnement et les tests dépassent la perte d'énergie à l'usage.

Sur le graphique qui suit, l'on observe également la transition des impacts du reconditionnement vers les impacts de la perte énergétique avec le passage de la durée de vie de 2,5 à 5 ans (Figure 14).

Les valeurs d'impacts augmentent avec la durée de vie des batteries, ce qui témoigne de l'importance des pertes énergétiques dans le cycle de vie des deux systèmes considérés. De plus, l'écart des impacts entre les deux batteries se creuse avec la prolongation de la vie de la batterie lithium-ion. Autrement dit, les bénéfices environnementaux et économiques sont d'autant plus important que la durée de vie de la batterie lithium-ion se prolonge. Ces observations sont cohérentes avec celles de Richa qui présente qu'une seconde vie de la batterie lithium-ion de 1 an avec une valeur de conformité des cellules de 20% suffit à compenser le cycle de vie de la batterie au plomb. Ce même auteur montre également que l'allongement de la durée de seconde vie de la batterie lithium-ion amplifie son bénéfice par rapport à celle au plomb.



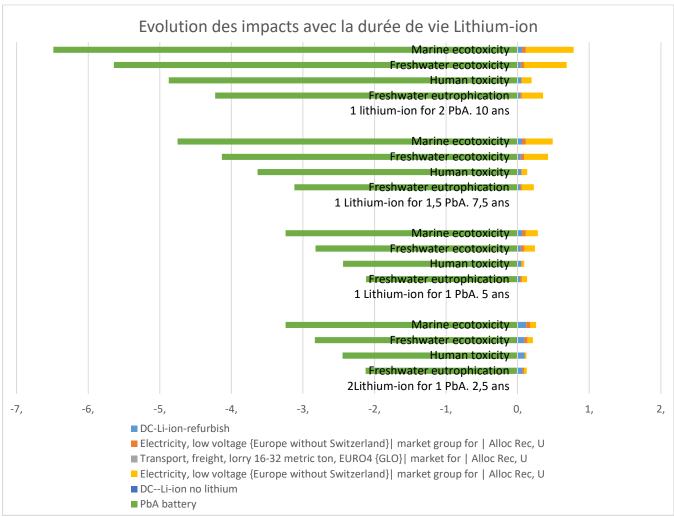


Figure 14 :Importance de la part énergétique dans la durée de vie



7. Quelles sont les possibilités d'amélioration des incidences

Les résultats ont montré que la perte d'électricité lors de l'usage des batteries a une grande influence environnementale. Il faut toutefois relativiser, car bien que l'énergie perdue sur 5 ans d'une batterie lithium-ion est de 68,5kWh, l'énergie produite durant la même période est de 1825kWh.

Comme déjà indiqué, la perte due à la difficulté à délivrer de l'énergie des batteries est la charge environnementale la plus importante. Mais son utilisation revêt également d'une opportunité. En effet, l'utilisation actuelle des batteries dans les datacenters se cantonne à une fonction de backup. Les batteries au plomb se déchargent rapidement, ce qui les limitent dans des fonctions de demande en puissance importante, mais durant de faibles durées. C'est la raison pour laquelle les centres de données sont munis d'un groupe électrogène pouvant reprendre la charge durant des périodes bien plus prolongées. Ce groupe électrogène est alimenté par des combustibles fossiles.

Les batteries lithium-ion sont plus flexible à ce sujet. Elle permettent non seulement de délivrer une puissance importante rapidement, mais également de prolonger leur décharge sur plusieurs heures (Avelar, Zacho, Schneider electric, s.d.). Cette fonction pourrait apporter une nouvelle dimension aux batteries des centres de données, elles pourraient diminuer la nécessité de faire appel aux groupes électrogènes. Il est également envisageable de disposer sur les toits des centres de données, des panneaux photovoltaïques qui alimenteraient ces batteries pour diminuer la charge nécessaire durant les heures creuses.

Cette solution de couplage de panneaux solaires avec une batterie lithium-ion reconditionné pourrait apporter de l'électricité dans des régions du monde qui ne disposent pas d'un réseau électrique. Il s'agit de régions ensoleillées, mais le coût de l'installation est un frein à cet usage. Le regroupement en collectivité et l'intervention d'ONG pourrait faciliter ce genre d'installation.

De plus, une utilisation régulière de ces batteries, programmée aux moments des pics de demande énergétique pourrait décharger le réseau. Cette attitude se retrouve dans un marché de l'électricité qui repose sur une tarification basée sur la Demande-Réponse. Le prix de l'électricité dépend de la charge du réseau, ainsi si une activation de réserve stratégique est nécessaire, elle génère un surcout que le consommateur veut éviter. Le gestionnaire de réseau effectue des simulations afin d'anticiper les risques de déficit en énergie disponible. Ainsi Elia, a estimé que le risque pour la Belgique de devoir recourir à cette réserve stratégique durant l'hiver 2017-2018 est très faible puisque compris entre 0.2 et maximum 10 fois dans les pires simulations (Elia, 2016).

Dans le cadre des centres de données, leur activité ne peut pas s'arrêter pour éviter les pics de charge du réseau, de même, un délestage de zone par le gestionnaire peut s'avérer catastrophique pour leur fonctionnement. Il leur est donc crucial de pouvoir suppléer à leur demande énergétique à tout moment.



Une utilisation à grande échelle d'accumulation d'énergie pour les distributeurs d'électricité, bien que réalisable présente un certain danger. La concentration du nombre de batterie dans un même endroit confiné, augmente les probabilités d'explosion. Ce risque est encore accru lorsqu'il s'agit de batteries de second usage.

Une autre voie évoquée est l'utilisation domestique en complément de panneaux photovoltaïque. Alors que les centres de données et les fournisseurs d'énergies disposent d'un environnement contrôlé, par des sondes de températures et de fumée, ainsi que des moyens d'extinction rapide d'incendie, ce n'est pas le cas des habitations.

Un argument supplémentaire en faveur de l'utilisation journalière de la batterie du data center est économique. Ainsi, la recharge de la batterie durant les heures creuses et la décharge de son énergie durant la journée permet de disposer d'un tarif préférentiel. Cet avantage ajouté à une durée de vie potentiellement plus importante de la batterie lithium-ion permet pour les investisseurs de motiver un ROI qui au départ ne leur était pas favorable.

La batterie au plomb-acide ne délivre qu'une faible puissance par rapport à sa masse. Comme indiqué, il faut une batterie au plomb de 29kg pour délivrer autant de puissance qu'une batterie lithium-ion de 9,3kg. Cette économie d'espace et de poids permet de revoir à la baisse les exigences de place et d'énergie consacrées au refroidissement du local dédié à leur stockage.

Bien que l'utilisation d'une batterie lithium-ion reconditionnée soit déjà intéressante par rapport à celle au plomb sur une faible durée de vie, la prolongation de la durée de vie présente toujours un avantage. Cette durée peut être augmentée si le C-rate, c'est-à-dire la vitesse de décharge des batteries est plus faible (Dubarry & Liam, 2009). Pour arriver à une décharge plus lente, la quantité de batterie doit être adaptée, en conséquence un surdimensionnement de la capacité par rapport aux besoins est nécessaire.



Conclusion

L'utilisation des voitures électriques constitue un marché en croissance en nombre de véhicules présent mais également en offres disponibles de la part des constructeurs. Alors que les premiers véhicules sont présents depuis quelques années, se pose la question du devenir de ces batteries en fin de vie. Les obligations imposées par l'Union Européenne à la fois sur les véhicules et sur les batteries ne permettent pas une simple mise en décharge de ces dernières.

Dès lors, deux voies ont été envisagées dans ce travail : le recyclage avec récupération des métaux et la réutilisation dans les centres de données.

Pour la première voie, le recyclage du lithium permet de diminuer les incidences environnementales entre 8 et 13%. La valeur de 8% est obtenue pour les GES, tandis que les 13% se rapportent à l'effet sur l'eutrophisation. Ces résultats augmentent à 12% pour les impacts sur les GES lorsque l'on ne prend en compte que le procédé de récupération du lithium. Cette récupération ne permet par contre pas, d'améliorer les impacts sur les ressources en minéraux parce que le lithium ne fait pas partie des métaux considéré dans le calcul d'impact de la méthode.

Pour la seconde voie, la prolongation de la durée de vie d'une batterie lithium-ion présente un évident avantage sur son équivalent plomb-acide. C'est surtout le recours au mix énergétique afin de répondre à une demande d'une énergie constante qui est responsable de cette différence. En effet, avec le vieillissement des batteries, l'énergie fournie par ces dernières diminue et l'apport doit venir du réseau électrique. Cette observation est valable même pour de faibles durées de vie de la batterie lithium-ion et s'amplifie avec l'allongement de cette durée.

Mais pour que ce remplacement de type de batterie se réalise dans les centres de données, cela demande une acceptation du marché de recourir à des solutions d'énergies usagées. La possibilité de disposer de ces batteries à un prix concurrentiel, son gain de place et la maintenance réduite induite par une durée de vie prolongée sont des incitants à cette seconde vie.

Des applications dans d'autres fonctions que les centres de données tel que pour soulager les charges du réseau sont envisageables, mais demandent un monitoring des emplacements de stockage.

Néanmoins, des points restent à être constitués. Ainsi l'existence de centres de reconditionnement ne sont pas encore existant et par conséquents les modes opératoires et les distances ont été reprises des estimations théoriques établies par des études précédentes.

Cette analyse d'impact se porte sur un type de batterie qui présente de par sa constitution, un attrait pour le recyclage et la réutilisation, cela apporte l'avantage d'obtenir des valeurs de



recyclage importantes grâce aux métaux considérés tel le cobalt, le manganèse et le cuivre, mais cela a comme désavantage de pénaliser l'attrait du recyclage du lithium. Un prolongement de cette étude pourrait faire intervenir des batteries de constitution plus simple et moins onéreuses comme celles possédant une cathode lithium-fer-phosphate ou lithium-oxyde de manganèse.

Cette étude porte sur les impacts environnementaux et a montré les avantages dans ce domaine du recyclage et de la prolongation d'usage, mais ne comporte pas d'estimation sur les coûts de ces opérations. Dès lors, la faisabilité économique peut constituer un frein qui découragerait les investissements dans ces structures de traitement et de reconditionnement.



Bibliographie

Image de la page de garde Récupéré de

- http://www.lefigaro.fr/international/2009/09/08/01003-20090908ARTFIG00367-la-bolivie-futur-moyen-orient-du-lithium-.php , le 13 mars 2016.
- Ahmadi L, F. M. (2014). Energy efficiency of Li-ion battery packs re-used in stationary power applications. . *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 8, pp. 9-17.
- Amer. (2008). The Hydrometallurgical extraction of Lithium from Egyptian Montmorillonite-Type Clay. JOM, 60(10), pp. 55-57.
- Anand, K., (1983). Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values. *Hydrometallurgy*, 10, pp. 305–312.
- Anderson, E. R. (2009). Shocking future battering the Lithium industry through 2020. Consulté le 15 mars, 2016, sur TRU Group: http://trugroup.com/whitepapers/TRU-Lithium-Outlook-2020.pdf
- ANL. (2015). BatPaC: A Lithium-Ion Battery Performance and Cost Model for Electric-Drive Vehicles. Récupéré sur Argonne Nationnal Laboratory:

 http://www.cse.anl.gov/batpac/index.html
- Aral, H. (2008, july). Toxicity of lithium to humans and the environment—A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp. Vol. 70, 349-356.
- Aspa. (2016, 628). Cobalt price update. Cobalt Investing news.
- Australia, L. (s. d.). *About Lithium*. Consulté le 17 mars, 2016, sur Lithium.au.com: http://lithium-au.com/about-lithium/
- Avelar, Zacho, Schneider electric. (s.d.). *Battery Technology for Data Centers: VRLA vs. Li-ion.*Consulté le 7 25, 2017, sur schneider-electric.com: http://download.schneider-electric.com/files?p_enDocType=White+Paper&p_File_Id=1797601107&p_File_Name= WP229 R0 EN.pdf&p Reference=APC VAVR-A5AJXY EN
- AVICENNE ENERGY. (2015). Battery market development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Matérials Requirements and Trends. *Qinghai EV Rally 2015*.
- Beer S, G. T. (2012). An economic analysis of used electric vehicle batteries integrated into commercial building microgrids. . *IEEE Trans Smart Grid 3(1)*, pp. 517–525.
- Caceres, G. (2015). Review of Thermal Materials for CSP Plants and LCOE Evaluation for Performance Improvement using Chilean Strategic Minerals: Lithium Salts and Copper Foams. *Sustainibility*, 8(2).
- Chagnes, A. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *J. Chem. Technol. Biotechnol, 88*, pp. 1191-1199.
- Clarke, G. (2013, Oct). LITHIUM-ION BATTERIES: Raw Material Considerations. *Chemical Engineering Progress*, pp. 44-52.
- Cockcroft, J. D., & Walton, E. T. (1932). *Naturer*. Consulté le 10 mars, 2016, sur nature.com: http://www.nature.com/physics/looking-back/cockcroft/index.html
- Coutsouradis, D., Davin, a., & Lamberigts, M. (1987). Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines. *Materials Science and Engineering, Vol. 88*, pp. 11-19.
- Cready. (2003). *Technical and economic feasibility of applying used EV batteries in stationary applications: a study for the DOE energy storage systems program.*



- Cready, E. (2003). *Technical and Economic Feasibility of Applying Used EV Batteries in Stationary Applications*. Récupéré sur Sand Report: http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2002/024084.pdf
- CSP World. (2012). *CSP Facts & Figures*. Consulté le 1 novembre, 2016, sur cspworld.org: http://www.cspworld.org/resources/csp-facts-figures
- Dewulf, J. (2010). Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resources Conservation and Recycling*, *54*(4), pp. 229-234.
- Donovan, P. (2016). LITHIUM-ION BATTERIES IN THE DATA CENTER. (I. OUTLOOK, Intervieweur) Dubarry, M., & Liam, B. Y. (2009). Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO4 cell. *Journal of Power Sources*, *194*, pp. 541-549.
- Dunn, J. B., & Gaines, L. (2015). The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction. *Energy Environ. Sci.*
- EEC. (2006). Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the council of 6 september 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and repealing Directive 91/157/EEC. Consulté le 3 avril, 2016, sur eur-lex.europa.eu: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:en:PDF
- Elia. (2016). Adequacy study for Belgium: The Need for stratefic reserver for winter 2017-2018.

 Consulté le 8 5, 2017, sur economie.fgov.be:

 http://economie.fgov.be/fr/binaries/Analyse_Elia_periode_hivernale2017_2018_tcm326-281832.pdf
- EPMA. (s.d.). Introduction to Power Metallurgy, The process and its products. Consulté le 4 avril, 2016, sur epma.com:

 http://www.epma.com/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=247
 &Itemid=216
- ESTELA solar. (2010). Solar Thermal Electricity 2025, Clean electricity on demand: attractive STE cost stabilize energy production. Consulté le 6 avril, 2016, sur estelasolar.org: http://www.estelasolar.org/wp-content/uploads/2015/11/2010-Solar-Thermal-Electricity-2025-ENG.pdf
- ETSI. (2012). The use of alternative energy solutions in telecommunication installations.

 Consulté le 6 12, 2017, sur etsi.org:

 http://www.etsi.org/deliver/etsi_tr/102500_102599/102532/01.02.01_60/tr_102532v0 10201p.pdf
- Eurostat. (2016, 5). *Electricity production and supply statistics*. Consulté le 6 22, 2017, sur eurostat statistics explained: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Electricity_production_and_supply_statistics
- Fernandez, M., & Gracia, P. G. (2003). VRLA batteries electrochemical factors affecting life. *Journal of Power Sources*, pp. 233-240.
- Fisher. (2006). *Battery waste management life cycle assessment*. Environmental Resources Management.
- FOEE. (2012). Less with more. Consulté le 4 avril, 2016, sur foeeurope.org: http://www.foeeurope.org/sites/default/files/publications/foee_report_-_less_is_more_0.pdf



- Forsee Power. (2015). Forsee power press release. Consulté le 1 5, 2017, sur deutschland.edf.com:

 https://deutschland.edf.com/sites/default/files/Lot%203/ALLEMAGNE/NEWS/cp_edf_2
 0150715_forseepower_va.pdf
- Gao McKinsley. (2016). Disruptive trends that will transform the auto industry. Consulté le 14 mars, 2016, sur mckinsley.com: http://www.mckinsey.com/industries/high-tech/our-insights/disruptive-trends-that-will-transform-the-auto-industry
- Giummarra. (2007). New Aluminium Lithium Alloys for Aerospace Applications. *Proceedings of the Light Metals Technology Conference, 2007.*
- Goedkoop. (2009). *ReCiPe 2008 Alife cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at midpoint and endpoint level.*
- Goonan, T. G. (2012). *Lihtium use in batteries U. S. Geological Survey*. Consulté le 26 mars, 2016, sur pubs.usgs.gov: http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf
- Hawkins. (2012). Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicules. *Journal of Industrial Ecology*, 53-64.
- Hischier, R. (2007). *Life cycle inventories of electric and electronic equipment production use and disposal. Final report ecoinvent Data v2,0.* Final report, Swiss centre for life cycle inventories.
- Howe. (2005). Manganese and its compounds: environmental aspects.
- Infomine. (2017, 3 31). *5 year manganese prices and price charts*. Consulté le 6 25, 2017, sur infomine.com: http://www.infomine.com/investment/metal-prices/manganese/5-year/
- International Battery council. (2016). *How a lead battery is recycled*. Consulté le 6 21, 2017, sur batterycouncil.org: http://batterycouncil.org/?page=Battery_Recycling
- International Copper Study Group. (2016). *The World Copper Factbook 2016*. Consulté le 8 1, 2017, sur www.icsg.org:

 http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170-publications-press-releases/2202-2016-10-17-icsg-factbook-2016?Itemid=0
- Kang, J. S. (2009). Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reducive leaching and solvent extraction with cyanex 272. *Hydrometallurgy, 100,* pp. 168-171.
- Kapadia. (1995). Vitamin B12 in health and disease: part I--inherited disorders of function, absorption, and transport. *Gastroenterologist*, pp. 329-344.
- Kapusta. (2006). Cobalt production and markets: A brief overview. JOM, pp. 33-36.
- Koyfman. (2016). Lithium's Other Half... The One You Don't Hear About. Wealth daily, 16.
- Krebs, R. E. (2006). *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide.* Greenwood Publishing Group.
- Lenntech. (s. d.). Lithium (Li) and water: reaction mechanisms, environmental impact and health effects. Consulté le 26 mars, 2016, sur lenntech.com:

 http://www.lenntech.com/periodic/water/lithium/lithium-and-water.htm
- Li. (2012). Ascorbic-acid assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. Journal of Power Sources, 218, 21-27.
- Li J., Z. R. (2008). Preparation of LiCoO2 cathode material from spent Lithium-ion batteries. *Ionics* 15, pp. 111-113.



- Li L, G. J. (2010). Environmental friendlyleaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Manage*, *30*, pp. 2615–2621.
- Li, L. (2010). Environmental leaching reagent for Cobalt and L/ithium recovery from spent Lithium-ion batteries. *Waste Management*, *32*(12), p. 2615.
- Lithiumine. (s. d.). *Lithium Mining in Bolivia*. Consulté le 10 mars, 2016, sur lithiumine.com: http://www.lithiummine.com/lithium-mining-in-bolivia
- Ma J., L. B. (2011). Effect of Tin doping on physicochemical and electrochemical performance of LiFe(1-x)Sn(x)PO4/C composite cathode materials. *Electrochim Acta*, *56*, pp. 7385-7391.
- Majeau-Bettez, G. H. (2011). Life cycle environmental assessment of lithium-ion and nickel metal hybride batteries for plug-in hybrid and battery electric vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 45, pp. 4548-4554.
- McDowall. (s. d.). Aging factor in battery sizing Prudent engineering or waste of effort.

 Consulté le 6 25, 2017, sur Battcon:
 - http://www.battcon.com/PapersScanned2000/McDowallPaper2000.pdf
- Merivale, C. (2003). Lithium in Ceramics. Eng. Sci Proc., 24, pp. 211-220.
- Mishra. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using Acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Management 28(2)*, pp. 333-338.
- Morel. (2010). Ultra High Temperature technology at Umicore. *Capital markets Event on Recycling.*
- Mudd. (2010). Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews, 38*, pp. s9-s26.
- Mudgal. (2011). Comparative Life-Cycle Assessment of nickel-cadmium (NiCd) batteries used in Cordless Power Tools (CPTs) vs. their alternatives nickel-metal hybride (NiMH) and lithium-ion (Li-ion) batteries. Bio intelligence service.
- Neubauer, & Pesaran. (2012). A techno-Economic Analysis of PEV Battery Second Use:

 Repurposed-Battery Seliing Price and Commercial and Industrial End-User Value. *SAE International*, pp. 1-13.
- Neubauer, J. P. (2011). The ability of battery second use strategies to impact plug-in electric vehicle price and serve utility energy storage applications. *J. Power Sources, 196*, pp. 10351-10358.
- Neubauer, J., & Persaran, A. (2011). The ability of battery second use strategies to impact plugin electric vehicles price and serve utility energy storage applications. *J. Power Sources*, 196, pp. 10351-10358.
- Nissan. (2015). Nissan and 4R Energy partner with Green Charge Networks for commercial energy storage featuring second-life electric vehicle batteries. Consulté le 3 3, 2017, sur Nissannews.com: http://nissannews.com/en-US/nissan/usa/releases/nissan-and-4r-energy-partner-with-green-charge-networks-for-commercial-energy-storage-featuring-second-life-electric-vehicle-batteries
- Notter. (2010). Contribution of Li-ion batteries to the environmental impact of electric vehicules. *Environ. Sci. Technol.*, 6550-6556.
- Ordonez, J. (2015). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent Lithiumion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 60*, pp. 195-205.



- Pereira-Nabais. (2013). Interface chemistry of Si electrodes used as anodes in li-ion batteries. *Appl. Surf. Sci, 266,* pp. 5-16.
- Pontes. (2017). Best Selling Electric Car In Europe Is Renault Zoe (2016 Electric Car Sales).

 Récupéré sur evobsession.com: https://evobsession.com/best-selling-electric-car-europe-renault-zoe-2016-electric-car-sales/
- Popp, H. (2014). Lifetime analysis of four different lithium ion batteries for (plug-in) electric vehicle. *Transport Research Arena*.
- Power-Thru. (s. d.). LEAD ACID BATTERY working LIFETIME STUDY. Consulté le 6 25, 2017, sur power-thru: http://www.power-thru.com/documents/The%20Truth%20About%20Batteries%20-%20POWERTHRU%20White%20Paper.pdf
- Qingsong. (2005). Lithium ion battery fire and explosion. FIRE SAFETY SCIENCE—PROCEEDINGS OF THE EIGHTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, (pp. 375-382).
- Ragheb, M. (2016). *Man-made tritium*. Consulté le 16 mars, 2016, sur mragheb.com: http://mragheb.com/NPRE%20402%20ME%20405%20Nuclear%20Power%20Engineerin g/Tritium%20man%20made%20Hydrogen.pdf
- Rasmussen. (s. d.). Calculating Space and Power Density Requirements for Data Centers.

 Consulté le 6 20, 2017, sur APC: http://www.apc.com/salestools/NRAN-8FL6LW/NRAN-8FL6LW_R0_EN.pdf
- Reporterre. (2014). *Corruption, pollution, consommation : les ravages du lithium en Argentine.*Consulté le 18 mars, 2016, sur reporterre.net: http://www.reporterre.net/Corruption-pollution-consommation-les-ravages-du-lithium-en-Argentine
- Richa, & Babbitt. (2017). Environmental trade-offs across cascading lithium-ion battery life cycles. *The International Journal of Life Cycle Assessment, 22*, pp. 66-81.
- Riquelme. (2007). Late Cenozoic geomorphologic signal of Andean forearc deformation and tilting associated with the uplift and climate changes of the Southern Atacama Desert (26°S-28°S). *Geomorphology, Vol. 86*, pp. 283-306.
- Rockwood. (s. d.). *Lithium Resources*. Consulté le 12 mars, 2016, sur tockwoodlithium.com: http://www.rockwoodlithium.com/resources-recycling/lithium-resources/
- Roskill. (s. d.). *Lithium: Global Industry, Markets and Outlook*. Consulté le 12 mars, 2016, sur roskill.com: https://roskill.com/product/lithium/
- Rosman, R., & Taylor, P. (1998). Isotopic composition of the elements 1997 (Technical report). *IUPAC report, pure & Appl. Chem., 70*(1), pp. 217-235.
- Rowberry, A. (2014). *Castle Bravo: The Largest U.S. Nuclear Explosion*. Consulté le 12 mars, 2016, sur www.brookings.edu: http://www.brookings.edu/blogs/up-front/posts/2014/02/27-castle-bravo-largest-us-nuclear-explosion-rowberry,
- Royal society of chemistry. (s. d.). *Periodic TAble.* Consulté le 1 novembre, 2016, sur rsc.org: http://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium
- Rubnick, R. L., & Gao, S. (2003). *Composition of the continental crust* (Vol. 3). Treatise of Geochimistry.
- Ruge, L. (s. d.). *Handbook of Lubrication, Theory and Practise of Tribology, volume 2 pp255*.

 Consulté le 25 mars, 2016, sur books.google.be:

 https://books.google.be/books?id=HbmRTYPdeoAC&pg=PA255&lpg=PA255&dq=lithium



- +grease+world+war+2&source=bl&ots=6LH0fEMAa3&sig=LOSEw1OcOqC2IgE2VsIaP83I4xE&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwjg7Ifq5N7LAhXEXQ8KHUkCDVUQ6AEIIjAB#v=onepage&q=lithium%20grease%20world%20war%202&f=false
- Rybakowski, J. (2011, 12 august). Lithium in neurosphychiatry : a 2010 update. *World J. Biol. Psychiatry*.
- Rydh, & Sanden. (2005). Energy analysis of batteries in photovoltaic systems. Part I: Performance and energy requirements. *Energy conversion and Management, 58*, pp. 134-148.
- Rydth, C. S. (2005). Energy analysis of batterires in photovoltaic systems. Part I: Performance and energy requirements. *Energy Conversion and Management, 46(11)*, pp. 1957-1979.
- Saloojee. (2015). Lithium battery recycling process. Consulté le 6 22, 2017, sur CMSolutions Metallurgical consultancy and laboratories:

 http://www.sagreenfund.org.za/wordpress/wp-content/uploads/2015/07/Lithium-Battery-Recycling-Literature-Review-CM-Solutions.pdf
- Silatronix. (s. d.). *Rechargeable Li-ion Batteries*. Consulté le 1 novembre, 2016, sur silatronix.com: http://silatronix.com/applications/rechargeable-li-ion-batteries/
- Sobol, S. I. (1993). Chemistry and kinetics of oxidative sulphuric acid leaching of cobalt-bearing converter slags, Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Fundamental Aspects. *Proceedings of the Paul E. Queneau International Symposium*, (pp. 803-811). Denver.
- Sun, L. Q. (2011). Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials, 194*, pp. 378-384.
- Sverdlik. (2016). Here's How Much Energy All US Data Centers Consume. Consulté le 6 25, 2017, sur Datacenter konwledge:

 http://www.datacenterknowledge.com/archives/2016/06/27/heres-how-much-energy-all-us-data-centers-consume/
- Tahil. (2007). The Trouble with Lithium, Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand,. Consulté le 28 mars, 2016, sur meridian-int-res.com: http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf,
- Tahil, W. (2010). How much Lithium does a Li-ion EV battery really need? Consulté le 28 mars, 2016, sur meridian-int-res: http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf
- Trocoli. (2014, 8). Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on LiFePO4. *Chemistry An European Journal, Vol.20*, pp. 9888-9891.
- Tsuruta. (2005, Nov). Removal and recovery of lithium using various microorganisms. *J Biosci Bioeng. 2005 100(5)*, pp. 562-566.
- UE. (2015). Règlement d'excécution (UE) 2015/408 de la commission. Consulté le 6 25, 2017, sur eur-lex.europa.eu: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX:32015R0408
- Umicore. (2011, 18 juillet). *Life Cycle Assessments involving Umicore's Baterry Recycling process.* Consulté le 10 avril, 2016, sur ec.europa.eu: http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/umicore_pres_18072011.pdf



- USDoE. (2010). *Critical Material Strategy Summary*. Consulté le 23 mars, 2016, sur energy.gov: http://energy.gov/sites/prod/files/edg/news/documents/Critical_Materials_Summary.p df
- USGS. (2015). *Mineral commodity summaries*. Consulté le 20 mars, 2016, sur minerals.usgs.gov: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf
- USGS. (2016). *Copper.* Consulté le 6 25, 2017, sur minerals.usgs.gov: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2017-coppe.pdf
- USGS. (2017). *Cobalt*. Récupéré sur minerals.usgs.gov: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2017-cobal.pdf
- USGS. (2017). *Manganese*. Consulté le 6 22, 2017, sur USGS.gov: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/mcs-2017-manga.pdf
- USGS. (2017). *Nickel*. Consulté le 6 12, 2017, sur minerals.usgs.gov: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2017-nicke.pdf
- van Zelm, R., & Huijbregts, M. (2009). USES-LCA 2.0—a global nested multi-media fate, exposure, and effects model. *The International Journal of Life Cycle Assessment, 14*, pp. 282-284.
- Verhaeghe, F. G. (2011). Valorisation of battery recycling slags. *Proceedings of the second international slag valorisation symposium*, (pp. 365-373).
- Voelker. (2014). *Trace Degradation Analysis of Lithium-Ion Battery Components*. Consulté le 1 avril, 2016, sur rdmag.com: http://www.rdmag.com/articles/2014/04/trace-degradation-analysis-lithium-ion-battery-components
- Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C., Bailey, C., & Ganter, M. (2014). Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream. *J Environ Manag, 135*, pp. 126-134.
- Werner. (2007). Post-consumer waste wood in attributive product LCA. *Int. J. Life Cycle Assess,* 12, pp. 160-172.
- World Nuclear Association. (2014). *Lithium*. Consulté le 14 mars, 2016, sur world-nuclear.org: http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/lithium.aspx
- Xuhen, & Xingyu. (2015). Study on extraction of Lithium from salt lake brine by membrane electrolysis. *Desalination*, *376*, pp. 35-40.
- Zeng. (2014). Recycling of Spent Lithium-ion Battery: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and TEchnology, 44*, pp. 1129-1165.
- Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44, pp. 1129-1165.
- Zhu. (2011). Recovering copper from spent llithium ion battery by a mechanical separation process. *CORD Conference of Proceedings*, (pp. 1008-1012).



Table des Figures

Figure 1: Evolution de l'utilisation du lithium suivant son usage (Roskill, s. d.)	9
Figure 2: Ressources mondiale du Lithium en Millions de tonnes (Rockwood, s. d.)	12
Figure 3: Evolution du prix du Lithium (Koyfman, 2016)	14
Figure 4: Structure d'une cellule de batterie lithium-ion	20
Figure 5: Schéma du principe d'Umicore	27
Figure 6 : Modélisation des étapes prises en compte dans l'analyse du cycle de vie	31
Figure 7: Comparaison récupération ou non du lithium des batteries lithium-ion	38
Figure 8: Comparaison Normalisée de la récupération ou non du lithium des batteries lithiu	m-
ion	40
Figure 9: Comparaison d'impacts du traitement hydrométallurique de récupération ou non	du
lithium	41
Figure 10: Analyse d'incertitude traitement ou non du lithium	42
Figure 11: Comparaison seconde vie batterie lithium-ion par rapport au cycle de vie de la	
batterie plomb acide	44
Figure 12: Impacts du cycle de vie d'une batterie plomb-acide	46
Figure 13 : Impacts normalisés des cycles de seconde vie lithium-ion et vie plomb-acide	47
Figure 14 :Importance de la part énergétique dans la durée de vie	49



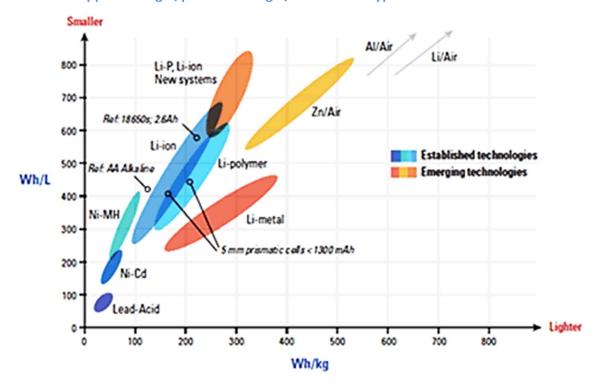
Table des annexes

annexe 1: Rapport Energie/poids et Energie/volume des types de batteries	63
annexe 2: Répartition des différentes utilisations du lithium	63
annexe 3: Roches Pegmatites contenant du Lithium	64
annexe 5: Répartition mondiale des ventes de batteries au Li-ion	65
annexe 6: Objectifs du projet GreenLion financé par l'EU. 65	
annexe 7: Comparaison des utilisations des batteries Lithium-ion et Plomb-Acide	66
annexe 8: Schéma de traitement des batteries par (Umicore, 2011)	67
annexe 9: Table de composition des électrodes et leur caractéristiques	68
annexe 10: Schéma de Fonctionnement d'une batterie Li-ion	69
annexe 11: Précipitation de métaux en présence de différents acides	70
annexe 12: Schéma de présentation de l'utilisation d'une seconde vie de batterie Lithium-ion	71
annexe 13: Composition de la batteries lithium-ion considérée	72
annexe 14: Composition de la batterie plomb acide et du conditionnement pour le Data-cente	er
	73
annexe 15: Tableau du traitement hydro métallurgique avec récupération de carbonate de	
lithium	74
annexe 16: Tableau du traitement pyro metallurgique	74
annexe 17: Traitement du packaging de la batterie de la voiture électrique	75
annexe 18: Tableau de test de qualité du module Lithium-ion	75
annexe 19: Tableau de reconditionnement du module de 1kWh pour sa seconde vie	75
annexe 20: Durée de vie des batteries et perte en énergie équivalente cumulée durant toute	
leur durée de vie	76
annexe 21: Traitements de fin de vie de la batterie Plomb-acide	76

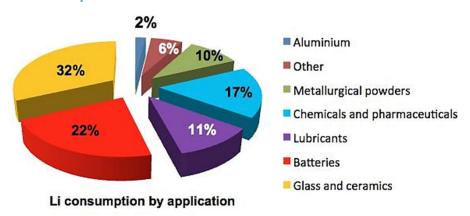


ANNEXES

annexe 1: Rapport Energie/poids et Energie/volume des types de batteries



annexe 2: Répartition des différentes utilisations du lithium





annexe 3: Roches Pegmatites contenant du Lithium

Name, formula	Li content (wt.%)	Color	Hardness	Density
Spodumene LiAlSi ₂ O ₆	3.73	Grayish white, pink, violet, emerald green, yellow	6.5-7	3.1-3.2
Petalite LiAlSi4O ₂₀	2.09	Colorless, gray, yellow, yellow gray, white	6-6.5	2.39-2.46
Amblygonite (Li,Na)AlPO ₄ (F,OH)	3.44	White, yellow, gray, bluish gray, greenish gray	5.5-6	2.98-3.11
Lepidolite K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O _{1D} (F,OH) ₃	3.58	Colorless, gray white, lilac, yellowish, white	2.5-3	2.8-2.9
Zinnwaldite KLiFe2*Al(AlSi3)O10(F,OH)2	1.59	Light brown, silvery white, gray, yellowish white, greenish white	3.5-4	0.9-3.1
Eucryptite L1AIS1O ₄	5.51	Brown, colorless, white	6.5	2.67

(Koyfman, 2016).

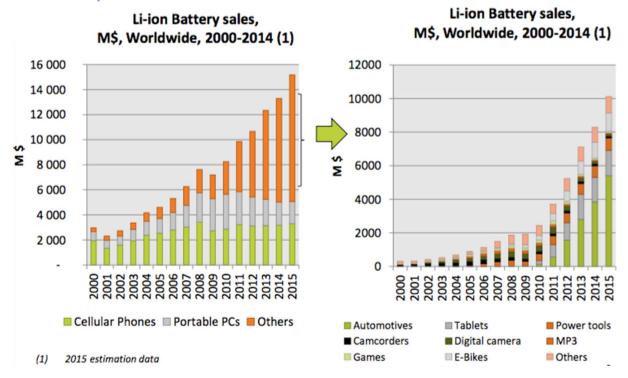
annexe 4: Variation des concentrations de Li, Mg, K, Na dans différents 'salar'

(a)						
Country	Salar or lake		Li	Mg	K	Na
Chile	Salar de Atacama		0.15	0.96	1.80	7.6
Bolivia	Salar de Uyuni		0.096	2.0	1.67	9.1
Argentina	Salar del H ombre Muerto		0.062	0.089	0.61	10.4
United States	Great Salt Lake, UT		0.006	0.8	0.4	7.0
	Salton Sea, CA		0.022	0.028	1.42	5.7
	Searles Lake, CA		0.0083	0.034	2.30	15.20
	Silver Peak, Nev		0.03	0.04	0.6	6.20
Israel-Jordan	Dead Sea		0.002	3.40	0.6	3.00
China	Lake Zabuye	Lake Zabuye		0.001	2.64	10.8
(b)						
Salar	Hectares	Samples		Li (ppm) up to		K (ppm) up t
Salar Grande	4000	4		123		2770
Piedra Parada	1500	14		103		2040
La Isla	16,500	19		1080		10,800
Agua Amarga	3100	6		157		2490
Las Parinas	5400	7		477		7820
Aguilar	8800	8800 3		337		3990
Maricunga	104	18		916		11,400
Total	39,404					

(a) valeurs en % dans différents pays, (b) valeurs en ppm salars d'Argentine (Koyfman, 2016)



annexe 5: Répartition mondiale des ventes de batteries au Li-ion.



annexe 6: Objectifs du projet GreenLion financé par l'EU.

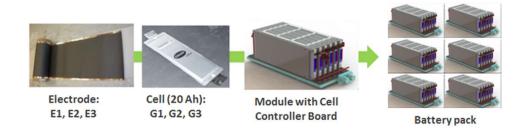
Advanced Manufacturing Processes for Low Cost Greener Li-ion Batteries

GREENLION CONCEPT



From green materials to greener batteries

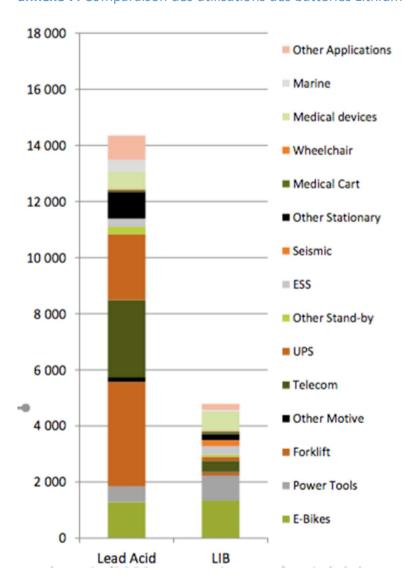
• Actions at 3 key levels of the battery value chain:



 i) more environmentally friendly production of the battery components ii) substantial shortening of the battery assembly procedure iii) easier and more effective disassembly and end-of-life recycling



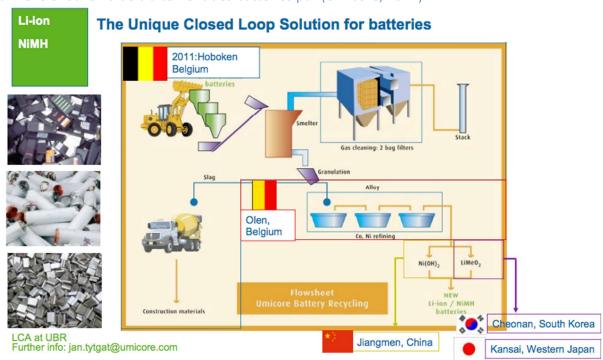
annexe 7: Comparaison des utilisations des batteries Lithium-ion et Plomb-Acide.



source Avicenne



annexe 8: Schéma de traitement des batteries par (Umicore, 2011).



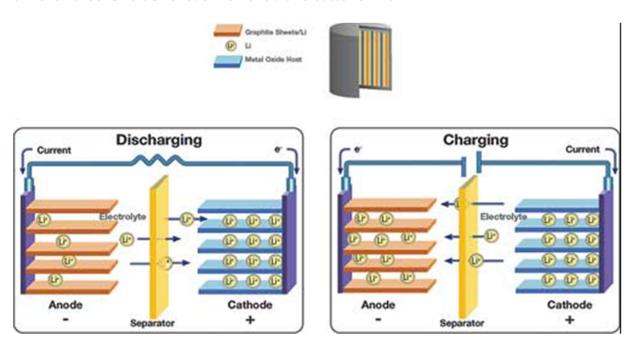


annexe 9: Table de composition des électrodes et leur caractéristiques.

Electrode material	Cell voltage (V)	Capacity (mAh/g)	Specific energy (mWh/g)	Advantages	Disadvantages
~4 140 56 ayered	560	High electronic and Li ⁺ ion conductivity;	Expensive and toxic Co; safety concerns;		
LiCoO ₂ cathode (2-d structure)	CoO ₂ thode (2-d			Revolutionized the portable electronics market	only 50% of the theoretical capacity can be utilized
	~4 120 480 Inexpensive and environmentally			Severe capacity fade at elevated	
Spinel LiMn ₂ O ₄ cathode (3-d structure)			benign Mn; high electronic and Li ⁺ ion conductivity; excellent rate capability; good safety		temperatures (55 °C)
	~3.5 160 560	560	Inexpensive and environmentally benign	Low electronic and Lion	
Olivine LiFePO ₄ cathode (1-d structure)				Fe; covalently bonded PO ₄ groups lead to excellent safety	conductivity; needs small particle size and carbon coating to realize high rate capability; high processing cost
~0.1 370 -		_	Inexpensive and environmentally benign C; low operating	Solid-electrolyte interfacial layer formation and lithium	
Graphite anode				potential maximizes cell voltage	plating lead to safety concerns; high processing cost



annexe 10: Schéma de Fonctionnement d'une batterie Li-ion.





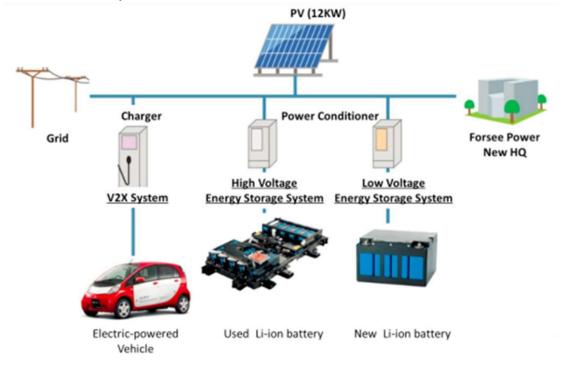
annexe 11: Précipitation de métaux en présence de différents acides

Leaching reagents	T (°C)	Efficiency (%)
4 mol L ⁻¹ HCI	80	Li≈100 Co≈100
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 1.7 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{O}_2$	75	Li = 85 Co = 85
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{O}_2$	80	Li ≈ 100 Co ≈ 100
$2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$	80	Co = 100 Mn = 95
$2 \text{ mol } L^{-1} \text{ H}_2 \text{SO}_4$	80	Co > 99 Li > 99
2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 2 vol% H ₂ O ₂	60	Li ≈ 88 Co ≈ 96
$2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2 \text{SO}_4 + 5 \text{ vol}\% \text{ H}_2 \text{O}_2$	75	Li = 94 Co = 93
$2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2 \text{SO}_4 + 6 \text{ vol}\% \text{ H}_2 \text{O}_2$	60	Co≈99 Li≈99
2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 15 vol% H ₂ O ₂	75	Co≈ 100 Li≈ 100
$3 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2 \text{SO}_4$	70	Li = 98 Co = 98
3 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 3 vol% H ₂ O ₂	70	Co = 100 Li = 100
Aluminum removed by 5 wt% NaOH at RT; solid residue leached by 4 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 10 vol% H ₂ O ₂ at 85°C	85	Co ≈ 95 Li = 96
8 vol% H ₂ SO ₄	80	Li = 95 $Co = 80$
6 vol% H ₂ SO ₄ + 4 vol% H ₂ O ₂	65	Li = 37 Co = 55
Aluminum removed by 10 wt% NaOH at 30° C; solid residue leached by 6% vol $H_2SO_4 + 1$ vol% H_2O_2 at 60° C	30 60	Co≈90 Li≈90
$1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ DL-malic acid } (C_4H_5O_6) + 2.0 \text{ vol}\%H_2O_2$	90	Co≈93 Li≈94
$1.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ citric acid } (C_6H_8O_7H_2O) + 1.0 \text{ vol}\%H_2O_2$	90	Co > 90 Li > 100
1.25 mol L ⁻¹ ascorbic acid	70	Co = 94.8 Li = 98.5
$2~g~H_2SO_4~per~g~solid + 50\%~glucose~as~reducing~agent$	90	Li ≈ 100 Co ≈ 100
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{2H}_2\text{O}$	80	Li≈98 Co≈98
Bioleaching with acidithiobacillus ferrooxidans + 10 g L^{-1} S + 3 g L^{-1} Fe(II)	30	Li = 10 Co = 65

(Chagnes, 2013)



annexe 12: Schéma de présentation de l'utilisation d'une seconde vie de batterie Lithium-ion



(Forsee Power 2015)



annexe 13: Composition de la batteries lithium-ion considérée

Rubrique	Composant	% de la composition totale	% de la rubrique	équivalent par kg de batterie	kg rapporté à 1kWh EoL(x9,3)	Unité
Elect. Pos (oxydat)		30,16	100%	0,30160	2,805	kg
electrochem active	Li Ni 0,4 Mn 0,4 Co 0,2 O2	26,2392	87%	0,26239	2,440	kg
binder	PTFE (PolyTetraFluoroEthylene)	2,4128	8%	0,02413	0,224	kg
black carbon		1,508	5%	0,01508	0,140	kg
Elect. neg (reduc)		12,22	100%	0,12220	1,136	kg
graphite (1100°C)		11,609	95%	0,11609	1,079	kg
Liant	PTFE (PolyTetraFluoroEthylene)	0,0754	5%	0,00075	0,007	kg
Separateur		2,64	100%	0,02640	0,245	kg
Polypropylène		1,32	50%	0,01320	0,123	kg
Polyethylène		1,32	50%	0,01320	0,123	kg
Substrat elect pos	Aluminium Support et collecteur de courant	1,8	100%	0,01800	0,167	kg
Substrat elect nég	Cuivre Support et collecteur de courant	4,2	100%	0,04200	0,391	kg
Contenant des cellules		20,1	100%	0,20100	1,869	kg
Alum		17,9694	89%	0,17969	1,671	kg
Copper		2,1105	11%	0,02111	0,196	kg
Electrolyte		9,6	100%	0,09600	0,893	kg
LiPF6 Solvent ethylene	Chemical inorganic (proxy)	1,152	12%	0,01152	0,107	kg
carbonate	Chemical organic (proxy)	8,448	88%	0,08448	0,786	
Packaging module		17	100%	0,17000	1,581	_
PET		6,7218	39.5%	0,06722	0,625	kg
Aluminium		6,29	37%	0,06290	0,585	kg
Copper		1,581	9.3%	0,01581	0,147	kg
Steel		2,414	14.2%	0,02414	0,224	kg
BMS		2,28	100%	0,02280	0,212	
Circuit intégré		0,228	10%	0,00228	0,021	•
Cuivre		1,14	50%	0,01140	0,106	_
Acié chromé		0,912	40%	0,00912	0,085	
Total		100		1,00000	9,299	kg



annexe 14: Composition de la batterie plomb acide et du conditionnement pour le Datacenter

Rubrique	Composant	% de la composition totale	Quantité	Unité
Matériel		99,99%	28,984	kg
Matérial actif	Plomb	61,20%	17,740	kg
electrolyte	Eau	13,30%	3,856	kg
	Acide sulfurique	9,60%	2,782	kg
Packaging	Polypropylène	10,00%	2,898	kg
Alliage de trame	Antimoine	1,00%	0,289	kg
Séparateur	Verre	2,00%	0,580	kg
Connecteur	Cuivre	0,30%	0,087	kg
Oxygen dans matériel actif	PbO2	2,26%	0,753	kg
Expenseur	Barium sulfate	0,31%	0,091	kg
	carbon black	0,02%	0,007	kg
Processes				
Plastic cases and cover prod.			2,898	kg
Copper connectors production			0,087	kg
Electricity			8,986	kWh
Process heat, Natural gas			79,130	MJ
process heat, heavy fuel			7,246	MJ
Transport				
Rail transport			1,200	tkm
Infrastructure				
Facility for battery assembly			1,16E-08	р
Facility fo metal working			8,13E-09	р

DC-Package	Quantité	Unité
Cuivre	0,125	kg
Steel cabinet 1kWh	0,491	kg
Processes		
Copper connectors production	0,087	kg



annexe 15: Tableau du traitement hydro métallurgique avec récupération de carbonate de lithium.

Hydrometallurgic treatment	Quantité	Unité	Référence/remarque
End-of-life LIB module	7,719	kg	вом
Avoided matérials			
Cuivre	0,248	kg	Récuperation de 30% BOM, ICSG (2016)
CoSO4	0,629	kg	Récuperation de 80% BOM, Wang (2014)
MnO2	0,718	kg	Récuperation de 92% BOM, Wang (2014)
Li2CO3	0,516	kg	Récuperation de 55% BOM, Wang (2014)
Major Materials inputs			
Lime	1,079	kg	Hischier (2007)
Sulfuric acid	2,144	kg	Hischier (2007)
Water	0,007	m3	Hischier (2007)
Waste treatment			
Landfill concrete	5,609	kg	вом
Energy and processes			
Electricity medium voltage	1,302	kWh	Hischier (2007)
Transport			
Road lorry 16-32t EURO4	0,523	tkm	Hischier (2007)

annexe 16: Tableau du traitement pyro metallurgique.

Pyrometallurgic treatment	Quantité	Unité	Référence/remarque
End-of-life LIB module	7,719	kg	BOM
Avoided matérials			
Cuivre	0,248	kg	Récuperation de 30% BOM, ICSG (2016)
CoSO4	0,629	kg	Récuperation de 80% BOM, Wang (2014)
MnO2	0,718	kg	Récuperation de 92% BOM, Wang (2014)
Major Materials inputs			
Sodium hydroxyde	2,702	kg	Hischier (2007)
Water	0,007	m3	Hischier (2007)
Waste treatment			
Landfill concrete	6,125	kg	BOM
Energy and processes			
Electricity medium voltage	6,1752	kWh	Hischier (2007)
Heat, district or industrial, not gas	1,31223	MJ	Hischier (2007)
Transport			
Road lorry 16-32t EURO4	0,523	tkm	Hischier (2007)



annexe 17: Traitement du packaging de la batterie de la voiture électrique.

Packaging Disposal with recycling	Quantité	Unité	Référence/remarque
End-of-life packaging total	1,581	kg	
Avoided Matérial			
Aluminium	0,526	kg	BOM 90% recycling, ecolnvent 2010
Copper	0,112	kg	BOM 76% recycling, ecoinvent 2010
Steel	0,218	kg	BOM 97% recycling, ecoinvent 2010
Processes			
Steel recycling	0,224	kg	
Aluminium recycling	0,585	kg	
Copper recycling	0,147	kg	
Waste treatment			
landfill Scrap Metal	0,100	kg	
Incineration PET	0,625	kg	
Transport			
Road lorry 16-32t EURO4	0,08891	tkm	Hischier (2007)

annexe 18: Tableau de test de qualité du module Lithium-ion.

Phase de test de conformité	Quantité	Unité	Référence/Remarque
Transport vers centre de test	0,416	km/kWh	Neubauer (2012)
Energie, electricity low voltage Europe except Sw	11,073	kWh	Cready(2003)

annexe 19: Tableau de reconditionnement du module de 1kWh pour sa seconde vie.

Reconditionnement	Quantité	Unité	Référence/Remarque
Matériel			
Interconnexion de modules en Cuivre	0,125	kg	Richa estimé à partir d'ANL 2011
			Estimation de Richa basé sur norme ETSI
Steel cabinet	0,491	kg	2012
Energy and processes			
Copper connectors production	39,13	kg	market for wire drawing, copper
Electricity	3,902	kWh	Electricity, medium voltage
Cabinet production	0,491	kg	Sheet rolling steel
Infrastructure			
Refurbishment facility	2,00E-06		Metal working factory



annexe 20: Durée de vie des batteries et perte en énergie équivalente cumulée durant toute leur durée de vie.

Variation des durées de vie	Quantité d'énergie perdue accumulée en kWh		Nombre de batterie pour une même durée	
	Lithium-ion	Plomb-Acide	Lithium-ion	Plomb-Acide
Durée de vie li-ion 2,5 ans alors que PbA 5 ans	34,26	182,60	2	1
Durée de vie identique 5 ans	68,47	182,60	1	1
Durée de vie li-ion 7,5 ans alors que PbA 5 ans	153,98	228,22	1	1,5
Durée de vie li-ion 10 ans alors que PbA 5 ans	273,83	365,20	1	2

annexe 21: Traitements de fin de vie de la batterie Plomb-acide

Rubrique	Quantité	Unité	Référence/Remarque
Matériel			
Batterie plomb acide	28,98444	kg	
Avoided Matérial			
Lead recovery	17,74	kg	Recovery 100% Sullivan and Gaines, 2012
case	2,028444	kg	Battery Council International, 2012
Processes			
Scrap lead acid battery, remelting	17,74	kg	based of recovery of 1kg lead from battery
Polypropylene production	2,898	kg	proxy for polypropylene treatment
Transport			
lorry, 16-32t, Euro4	1,2	tkm	
Waste treatment			
Landfill, slag	2,578	kg	