

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

« **Valentin BRARD-PERRIN** »

« **Séparation et recyclage des matériaux de cellules à oxydes solides** »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 22 septembre 2025

Unité de recherche : CNRS UMR 6502, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

## Rapporteurs avant soutenance :

Virgine LAIR Prof Chimie ParisTech – PSL, IRCP, Paris  
Spiros ZAFEIRATOS Directeur de recherche CNRS, ICPEES, Strasbourg

## Composition du Jury :

Examineurs : Patrice TOCHON Directeur de recherche et stratégie, GENVIA, Grenoble  
Florent BOUCHER Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes  
Emmanuel MIGNARD Chargé de recherche CNRS, Institut des sciences moléculaires, Talence

Dir. de thèse : Annie LE GAL LA SALLE Directrice de recherche CNRS, IMN, Nantes  
Co-dir. de thèse : Olivier JOUBERT Professeur, Nantes Université, IMN, Nantes

**Titre :** Séparation et recyclage des matériaux de cellules à oxydes solides

**Mots clés :** recyclage, matières premières critiques, cellule à oxydes solides, lixiviation, caractérisation

**Résumé :** Cette thèse s'inscrit dans la recherche de solutions durables pour le développement des cellules à oxydes solides (SOC). Ces cellules contiennent plusieurs éléments critiques tels que le Ni, Co, La, Sr, Zr, Y ou Gd. Une méthode de recyclage complète, sélective et industrialisable a été développée pour récupérer séparément les matériaux fonctionnels (LSCF, NiO, YSZ, GDC) issus de cellules complètes ou de déchets industriels. La méthode repose sur une succession de lixiviations acides dans des solutions de  $\text{HNO}_3$  de différentes concentrations, avec ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme agent réducteur. Un résultat majeur est la séparation de YSZ et GDC, jusqu'ici non documentée.

Les solides et liquides sont séparés par centrifugation ou filtration, puis les matériaux sont récupérés par évaporation, précipitation contrôlée et traitement thermique.

Les matériaux recyclés ont été caractérisés par DRX avec affinement Rietveld, MEB-EDS, ICP-AES, granulométrie laser et mesures de surface spécifique BET. L'étude a permis la récupération efficace de poudres à haute pureté : NiO (99 %), GDC (88 %) et YSZ (98 %), avec une efficacité de recyclage globale supérieure à 90 %. L'ensemble des résultats ouvre la voie à un recyclage propre et sélectif des matériaux critiques des SOC pour une application à grande échelle, en ligne avec les objectifs de circularité et de souveraineté énergétique.

**Title:** Separation and recycling of materials from solids oxides cells

**Keywords:** recycling, critical raw materials, solid oxide cells, leaching, characterization

**Abstract:** This thesis is part of the search for sustainable solutions for the development of solid oxide cells (SOCs). These cells contain several critical elements such as Ni, Co, La, Sr, Zr, Y, and Gd. A complete, selective, and scalable recycling method was developed to recover functional materials (LSCF, NiO, YSZ, GDC) separately from full cells or industrial waste. The method is based on a series of acid leaching steps using nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) solutions of varying concentrations, with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) added as a reducing agent. A major result is the separation of YSZ and GDC, which has not been documented until now.

Solids and liquids are separated by centrifugation or filtration, and the materials are recovered through evaporation, controlled precipitation, and thermal treatment.

Recycled materials were characterized using X-ray diffraction with Rietveld refinement, SEM-EDS, ICP-AES, laser granulometry, and BET specific surface area measurements. The study enabled the efficient recovery of high-purity powders: NiO (99%), GDC (88%), and YSZ (98%), with an overall recycling efficiency above 90%. These results pave the way for clean and selective recycling of SOC critical materials at scale, aligned with circular economy and energy sovereignty objectives.