

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 138 739

21 N° d'enregistrement national : 22 08175

51 Int Cl⁸ : H 01 M 8/18 (2022.01)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.08.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.02.24 Bulletin 24/06.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : KEMIWATT Société par actions simplifiée (SAS) — FR.

72 Inventeur(s) : CAZOT Mathilde, GODET-BAR Thibault, GUIHENEUF Solène et ABERKANE Victor.

73 Titulaire(s) : KEMIWATT Société par actions simplifiée (SAS).

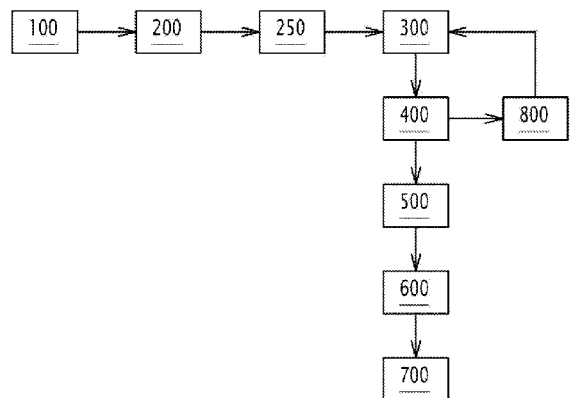
74 Mandataire(s) : Lavoix.

54 Procédé de recyclage d'électrolyte aqueux à base de composés quinoniques de batterie rédox à flux.

57 Procédé de recyclage d'électrolyte aqueux à base de composés quinoniques de batterie rédox à flux

La présente invention concerne un procédé de recyclage d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux à recycler, l'électrolyte aqueux comprenant au moins un composé électroactif et un solvant aqueux, le composé électroactif étant au moins une forme oxydée ou réduite d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif quinone, par exemple un motif benzoquinone, un motif naphthoquinone ou un motif anthraquinone, de préférence un motif anthraquinone, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de précipitation (300) du composé électroactif.

Figure pour l'abrégié: Figure 1



FR 3 138 739 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de recyclage d'électrolyte aqueux à base de composés quinoniques de batterie rédox à flux

[0001] La présente invention concerne un procédé de recyclage d'électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux.

État de la technique

[0002] Une batterie rédox à flux (en anglais *Redox Flow Batterie*) est un système utilisant des liquides (appelés électrolytes) pour stocker de l'énergie. Les batteries rédox à flux stockent l'électricité et la génèrent par réaction d'oxydoréduction. Elles présentent en général deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions, où sont généralement plongés des collecteurs de courant (électrodes).

[0003] Un des problèmes des technologies actuelles de stockage par batterie de manière générale est leur utilisation de minerais et métaux dont l'extraction impacte massivement l'environnement. De plus, leur design complexe et l'utilisation de matériaux composites empêche un recyclage simple, économique et efficace des matériaux critiques. Alors qu'elles prétendent résoudre l'impact environnemental de la production énergétique par stockage d'énergie renouvelable (et donc diminution des émissions de CO₂/kWh électricité produite), ces technologies possèdent une analyse de cycle de vie très mitigée. Elles engendrent une déplétion des ressources et une pollution importante due aux déchets que représentent les batteries en fin de vie.

[0004] Pour les technologies existantes, des méthodes de recyclage ont été publiées dans la littérature, comme par exemple :

- [0005] – Batterie Li-ion (EP1269554B1): méthode de recyclage et de séparation des matières critiques. Une telle méthode est complexe à mettre en œuvre et coûteuse ;
- Batterie plomb-acide (CA2986001A1) : procédé électrochimique de récupération de plomb pour réutilisation en boucle fermée ;
- Batterie rédox à flux au Vanadium : des méthodes de recyclage ont déjà été proposées par mélange des deux électrolytes, et doit d'ailleurs être opéré en continu pendant le cyclage pour contrecarrer le cross-over des ions de vanadium à travers la membrane (Zhang, Y., Liu, L., Xi, J., Wu, Z., & Qiu, X. (2017). The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries. *Applied Energy*, 204, 373–381) ;
- Batterie rédox à flux au Zn-Br : procédé de récupération par neutralisation du brome (CN103236570B).

[0006] Les solutions actuelles de recyclage n'existent pas pour des batteries rédox à flux qui

mettent en œuvre des couples rédox à base de composés organiques ou organométalliques, en particulier organiques, solubilisés en milieu aqueux.

[0007] KEMIWATT met en œuvre des électrolytes à base de composés organiques et organométalliques, dissouts en milieu aqueux, pour limiter l'impact de cette technologie sur l'environnement et la déplétion des ressources (utilisation de métaux critiques / terres rares). Or, à ce jour, il n'existe aucune solution de recyclage pour de telles batteries.

Buts de l'invention

[0008] La présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un procédé de recyclage pour batterie rédox à flux mettant en œuvre des couples rédox à base de composés organiques et/ou organométalliques en solution aqueuse.

[0009] La présente invention a pour but en particulier de résoudre le problème technique consistant à fournir un procédé de recyclage d'électrolytes aqueux pour batterie rédox à flux.

[0010] La présente invention a pour but en particulier de résoudre le problème technique consistant à fournir un procédé simple de traitement des électrolytes aqueux pour batterie rédox à flux en fin de vie afin d'isoler la/les composés électroactifs, de les purifier, et en particulier de s'en servir comme matière première de nouveaux électrolytes.

[0011] En particulier, la présente invention a pour but de résoudre les problèmes techniques énoncés ci-dessus en limitant l'impact sur l'environnement et la déplétion des ressources naturelles ou en limitant la quantité de composés organiques/organométalliques nouveaux utilisés dans les électrolytes, en particulier dans le négolyte. Enfin, la présente invention a pour but de résoudre le problème technique de la diminution des coûts de fabrication des batteries rédox à flux.

Description détaillée de l'invention

[0012] La présente invention permet de résoudre l'un, et de préférence l'ensemble, des problèmes techniques posés par la présente invention.

[0013] Pour renforcer l'éco-compatibilité et la compétitivité économique de batteries rédox à flux mettant en œuvre des électrolytes aqueux comprenant des composés organiques et/ou organométalliques, les inventeurs ont découvert et développé un procédé et un système de recyclage des composés électroactifs des électrolytes, en particulier pour les réutiliser dans de nouvelles batteries rédox à flux et ainsi créer une économie circulaire autour d'une telle batterie rédox à flux.

[0014] Avantagusement, un recyclage selon la présente invention comprend l'isolement du(des) composé(s) électroactif(s) comprise(s) dans l'électrolyte en fin de vie de la

batterie, pour le(les) valoriser ensuite, soit directement en le(les) commercialisant dans une autre application, soit de préférence en le(les) réintroduisant dans une nouvelle batterie rédox à flux sous forme d'un nouvel électrolyte. Une batterie rédox à flux peut avantageusement être recyclée une fois qu'elle a perdu au moins 20 % de sa capacité initiale.

[0015] Ainsi, la présente invention permet de limiter la quantité de matière nouvellement introduite pour la production des batteries rédox à flux et/ou de limiter la consommation de matières premières, naturelles ou synthétisées.

[0016] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de recyclage d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux à recycler, l'électrolyte aqueux comprenant au moins un composé électroactif et un solvant aqueux, le composé électroactif étant au moins une forme oxydée ou réduite d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif quinone, par exemple un motif benzoquinone, un motif naphtoquinone ou un motif anthraquinone, de préférence un motif anthraquinone, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de précipitation du composé électroactif.

[0017] Par composé électroactif, on entend un composé organique ou organométallique faisant partie d'un couple oxydoréducteur, et désigne de manière indifférente soit l'oxydant (la forme oxydée) du couple oxydoréducteur, soit le réducteur (la forme réduite) du couple oxydoréducteur, soit le mélange de l'oxydant et du réducteur du couple oxydoréducteur.

[0018] Par électrolyte aqueux, on entend les solutions aqueuses comprenant le(les) composé(s) électroactif(s) et disposées dans les compartiments positifs et négatifs d'une batterie rédox à flux.

[0019] On désigne par posolyte, l'électrolyte du compartiment positif de la batterie rédox à flux, et par négolyte l'électrolyte du compartiment négatif de la batterie rédox à flux.

[0020] De préférence, l'électrolyte aqueux recyclé par le procédé selon l'invention est un négolyte.

[0021] De préférence, le procédé est caractérisé en ce qu'il comprend successivement :

[0022] - une étape de collecte d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux comprenant au moins un composé électroactif,

[0023] - l'étape de précipitation du composé électroactif, ce par quoi une suspension est obtenue,

[0024] - une étape de séparation de la suspension, ce par quoi un résidu solide et un effluent sont obtenus, et

[0025] - optionnellement, une étape de rinçage à l'eau du résidu solide obtenu après l'étape de séparation, ce par quoi un résidu solide rincé est obtenu.

[0026] L'étape de rinçage à l'eau peut comprendre la trituration du résidu solide, et/ou une

deuxième étape de séparation pour obtenir un résidu solide rincé et un deuxième effluent. La deuxième étape de séparation peut être effectuée en même temps que le rinçage et/ou la trituration du résidu solide.

- [0027] Le procédé peut également optionnellement comprendre une étape de séchage, éventuellement partiel, du résidu solide ou du résidu solide rincé.
- [0028] Les étapes du procédé peuvent être mises en œuvre par toute technique connue de l'homme du métier.
- [0029] L'étape de collecte s'effectue de préférence par pompage du(des) électrolyte(s) de la batterie rédox à flux à recycler vers un conteneur, de préférence directement sur le site d'utilisation de la batterie. Selon un mode de réalisation, l'étape de collecte comprend en outre une étape de transvasement du(des) électrolyte(s) du conteneur vers un réacteur.
- [0030] L'étape de collecte s'effectue de préférence après une étape de décharge complète de la batterie rédox à flux. Autrement dit, l'électrolyte collecté pendant l'étape de collecte est de préférence un négolyte dont le composé électroactif est sous sa forme oxydée et/ou un posolyte dont la molécule électroactive est sous sa forme réduite.
- [0031] L'électrolyte aqueux collecté à partir de la batterie rédox à flux est un électrolyte aqueux usagé puisqu'il a subi au moins un cycle de charge et/ou de décharge. De préférence, l'électrolyte aqueux usagé est collecté à la fin du cycle de vie de la batterie.
- [0032] L'étape de séparation s'effectue de préférence par filtration, par exemple grâce à un décanteur centrifuge.
- [0033] Le résidu solide obtenu à l'issue de l'étape de séparation comprend le(les) composé(s) électroactif(s) précipité(s).
- [0034] L'étape de rinçage à l'eau et de trituration à l'eau permet d'améliorer la pureté du résidu solide, et permet en particulier d'éliminer l'agent précipitant utilisé s'il est faiblement volatil. Elle est particulièrement adaptée pour le recyclage d'un négolyte.
- [0035] L'étape de séchage n'est pas obligatoire, en particulier lorsque le procédé comprend une étape de rinçage à l'eau, car le résidu solide peut être formulé même s'il comprend de l'eau de rinçage résiduelle.
- [0036] Le procédé selon l'invention est donc de préférence dépourvu d'étape de séchage du résidu solide, rincé ou non.
- [0037] L'absence d'étape de séchage, ou la réduction du temps et/ou de la température de séchage par la mise en œuvre d'une étape de séchage partiel permet de minimiser les coûts énergétiques du procédé.
- [0038] L'étape de séchage, lorsqu'elle est présente, peut être effectuée par chauffage et/ou par mise sous pression réduite du résidu solide.
- [0039] De préférence, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'étape de précipitation comprend l'ajout d'un anti-solvant du composé électroactif et/ou l'ajout d'un

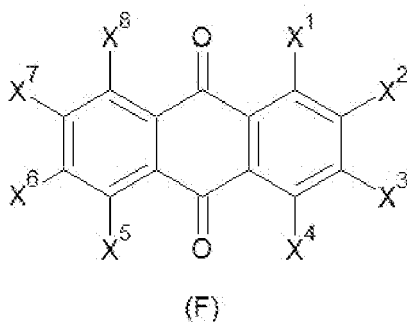
acide ou d'une base et/ou l'ajout d'un sel dans l'électrolyte aqueux.

- [0040] De préférence, l'étape d'ajout d'un anti-solvant s'effectue dans une cuve de réacteur, sous agitation.
- [0041] Par anti-solvant, on entend un solvant organique dans lequel le composé électroactif est moins soluble que dans l'eau.
- [0042] De préférence, l'anti-solvant est choisi pour sa capacité à abaisser la solubilité du composé électroactif du milieu aqueux initial, de préférence choisi parmi les solvants dans lesquels le composé électroactif est 5 fois moins soluble que dans l'eau, plus préférentiellement 10 fois moins soluble, avantageusement 100 fois moins soluble. Autrement dit, le rapport entre la solubilité du composé électroactif dans l'eau sur la solubilité du composé électroactif dans l'anti-solvant est de préférence supérieur ou égal à 5, plus préférentiellement supérieur ou égal à 10, avantageusement supérieur ou égal à 100. La solubilité du composé électroactif dans l'eau ou l'anti-solvant, est la concentration maximale, en g/mol à 25°C, à laquelle le composé électroactif peut se dissoudre dans l'eau ou l'anti-solvant, respectivement, en formant un mélange homogène, c'est-à-dire sans formation d'un précipité.
- [0043] De préférence, l'anti-solvant est un solvant organique, préférentiellement choisi dans le groupe des solvants polaires aprotiques et protiques miscibles à l'eau, plus préférentiellement choisi parmi les alcools, de préférence les alcools aliphatiques, avantageusement les alcools aliphatiques saturés, comme le méthanol, l'éthanol, ou le 1-propanol et l'iso-propanol et les solvants organiques comprenant une fonction nitrile, comme l'acétonitrile, ou une fonction cétone, comme l'acétone, ou l'un quelconque de leurs mélanges. L'utilisation d'un mélange d'au moins deux anti-solvant augmente la quantité de composé électroactif précipité.
- [0044] Selon l'invention, un acide est un acide au sens de Brønsted, c'est-à-dire une espèce chimique capable de céder un proton H⁺. De préférence, l'acide est caractérisé par un pK_a strictement inférieur à 7.
- [0045] De préférence, l'acide est un acide fort ou un acide faible. Un acide fort est un acide qui réagit totalement sur l'eau. Un acide fort présente un pK_a inférieur à 0. L'acide fort peut être choisi dans le groupe constitué de l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide perchlorique, l'acide permanganique, l'acide manganique, l'acide chlorique, l'acide phosphorique ou l'un quelconque de leurs mélanges. L'acide faible peut comprendre au moins une fonction acide carboxylique, comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide benzoïque, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide oxalique ou l'acide maléique. De préférence, l'acide est un acide fort. L'utilisation d'un acide fort permet d'augmenter la quantité de composé électroactif précipité. Préférentiellement, l'acide est de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique, avantageusement de l'acide sulfurique.

- [0046] De préférence, la quantité d'acide ajoutée à l'électrolyte aqueux correspond à la quantité d'acide nécessaire à l'obtention d'un pH inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, préférentiellement inférieur ou égal à 7, plus préférentiellement inférieur ou égal à 6. De préférence encore, la quantité d'acide ajoutée à l'électrolyte aqueux correspond à la quantité d'acide nécessaire à l'obtention d'un pH inférieur ou égal à 10 et supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 8 et supérieur ou égal à 2, plus préférentiellement inférieur ou égal à 6 et supérieur ou égal à 3.
- [0047] De préférence, l'acide est ajouté sous agitation.
- [0048] Selon l'invention, une base est une base au sens de Brønsted, c'est-à-dire une espèce chimique capable de capter un proton H^+ . De préférence, la base est caractérisée par un pK_a strictement supérieur à 7.
- [0049] De préférence, la base est une base inorganique. La base peut être choisie dans le groupe constitué des hydroxydes alcalins, comme NaOH ou KOH, et des carbonates alcalins, comme Na_2CO_3 ou K_2CO_3 .
- [0050] De préférence, la quantité de base ajoutée à l'électrolyte aqueux correspond à la quantité de base nécessaire à l'obtention d'un pH supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 8, de préférence supérieur ou égal à 10. De préférence encore, la quantité de base ajoutée à l'électrolyte aqueux correspond à la quantité de base nécessaire à l'obtention d'un pH inférieur ou égal à 14 et supérieur ou égal à 7, préférentiellement inférieur ou égal à 13 et supérieur ou égal à 10.
- [0051] De préférence, le sel est un sel inorganique, de préférence KCl ou NaCl, ou un sel organique, de préférence l'acétate de sodium ou le carbonate d'ammonium.
- [0052] De préférence, le sel inorganique est choisi parmi les sels inorganiques dont le cation correspond au cation ou à un des cations compris dans l'électrolyte aqueux à recycler.
- [0053] L'ajout d'un anti-solvant du composé électroactif, l'ajout d'un acide ou d'une base et l'ajout d'un sel dans l'électrolyte aqueux peuvent être combinés deux à deux ou être mis en œuvre tous ensemble pour optimiser la précipitation du composé électroactif, en fonction de sa solubilité.
- [0054] De préférence, l'étape de précipitation comprend l'ajout d'un acide dans l'électrolyte aqueux, de préférence jusqu'à obtenir un pH inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, préférentiellement inférieur ou égal à 7, plus préférentiellement inférieur ou égal à 6, ou l'ajout d'une base, de préférence jusqu'à obtenir un pH supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 8, préférentiellement supérieur ou égal à 10.
- [0055] En particulier, il a été constaté que la précipitation était instantanée pour des quinones comprenant un ou plusieurs substituants du type $-R^1$ et/ou $-A-R^1$ et/ou $-O-A-R^1$, avec $R^1 = OH$ ou $COOH$, préférentiellement avec R^1 représentant $COOH$.
- [0056] Le choix de l'utilisation d'un acide ou d'une base dépend donc du pH initial de

l'électrolyte à recycler, dans le but d'atteindre les valeurs de pH ci-dessus auxquelles le composé électroactif précipite.

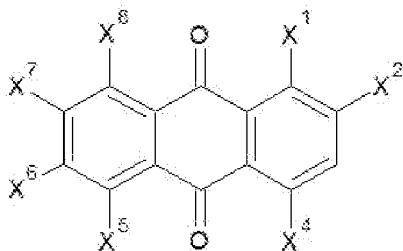
- [0057] Selon un mode de réalisation, l'étape de précipitation comprend l'ajout d'un acide fort, de préférence de l'acide sulfurique, le volume d'acide fort ajouté représentant entre 0,1% et 40% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 15%, préférentiellement entre 0,1% et 12%, suivant le pH initial de la solution et sa composition.
- [0058] Selon un autre mode de réalisation, l'étape de précipitation comprend l'ajout d'un acide faible, de préférence de l'acide acétique, le volume d'acide faible ajouté représentant entre 0,1% et 60% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 55%, préférentiellement entre 0,1% et 50%.
- [0059] Selon encore un autre mode de réalisation, l'étape de précipitation comprend l'ajout d'une base sous la forme d'une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin dont la concentration en hydroxyde alcalin est comprise entre 1 et 25 moles par litre, de préférence entre 4 et 20 moles par litre, préférentiellement 4 et 8 moles par litre, le volume de base ajouté représentant entre 0,1% et 40% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 30%, préférentiellement entre 0,1% et 22%, suivant le pH initial de la solution et sa composition.
- [0060] La précipitation des composés électroactifs ne dépend pas spécifiquement de la concentration en composés électroactifs dans l'électrolyte. C'est principalement le pH à obtenir pour faire précipiter les composés électroactifs qui guide la quantité d'acide à ajouter pendant l'étape de précipitation.
- [0061] De préférence, durant l'étape de précipitation, l'électrolyte aqueux est à une température comprise entre 5°C et 40°C, préférentiellement entre 5°C et 20°C.
- [0062] De préférence, le composé électroactif de l'électrolyte aqueux est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif anthraquinone. De préférence, l'électrolyte aqueux est un négolyte.
- [0063] Un composé comprenant un motif anthraquinone selon l'invention est de préférence un composé de formule (F) :
- [0064] [Chem.1]



- [0065] dans laquelle $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$, un groupement $-O-A-SO_3H$ et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- [0066] A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- [0067] et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.
- [0068] De préférence, au moins un parmi $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 comprend une fonction OH, SO_3H , COOH, et/ou l'un quelconque de leurs sels, en particulier sel de sodium ou de potassium.
- [0069] De préférence, $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$ et un groupement $-O-A-SO_3H$.
- [0070] De préférence, cinq ou six groupements parmi $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 sont des hydrogènes. On peut en particulier citer les composés décrits dans la demande PCT WO2021123334.

[0071] Cette demande décrit en particulier des composés sous forme oxydée de formule (I) :

[0072] [Chem.2]



(I)

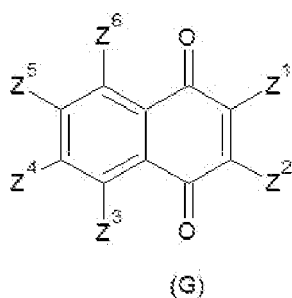
- et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.
- [0073] Dans la structure de formule (I), $X^1, X^2, X^4, X^5, X^6, X^7$ and X^8 sont indépendamment choisis parmi un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné en C1-C10 linéaire, cyclique ou branché, saturé ou insaturé, éventuellement substitué, un groupe OH ou un groupe $-O-A-R^1$,
- [0074] A représente un groupe hydrocarboné en C1-C10 linéaire, cyclique ou branché, saturé ou insaturé, éventuellement substitué;
- [0075] R^1 représente COOH or SO_3H ; et
- [0076] dans la structure de formule (I) un et seulement un seul parmi $X^1, X^2, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 représente OH, et un et seulement un seul parmi $X^1, X^2, X^4, X^5, X^6, X^7$ et X^8 re-

présente $-O-A-R^1$.

[0077] Selon un autre mode de réalisation, le composé électroactif de l'électrolyte aqueux est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif naphtoquinone.

[0078] Une molécule basée sur un motif naphtoquinone selon l'invention est de préférence est un composé de formule (G) :

[0079] [Chem.3]



[0080] dans laquelle Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 et Z^6 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$, un groupement $-O-A-SO_3H$ et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

[0081] A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

[0082] et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.

[0083] De préférence, au moins un parmi Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 et Z^6 comprend une fonction OH, SO_3H , COOH, et/ou l'un quelconque de leurs sels, en particulier sel de sodium ou de potassium.

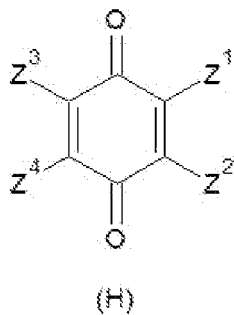
[0084] De préférence, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 et Z^6 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$ et un groupement $-O-A-SO_3H$.

[0085] De préférence, quatre ou cinq groupements parmi Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 et Z^6 sont des hydrogènes. Préférentiellement, $Z^2 = Z^3 = Z^4 = Z^5 = Z^6 = H$.

[0086] Selon un autre mode de réalisation, le composé électroactif de l'électrolyte aqueux est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif benzoquinone.

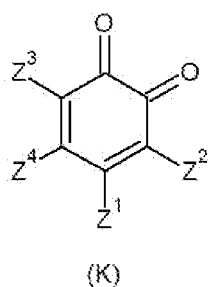
[0087] Une molécule basée sur un motif benzoquinone selon l'invention est de préférence un composé de formule (H) :

[0088] [Chem.4]



[0089] ou un composé de formule (K) :

[0090] [Chem.5]



[0091] dans lesquelles Z^1 , Z^2 , Z^3 et Z^4 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-\text{A}-\text{COOH}$, un groupement $-\text{O}-\text{A}-\text{COOH}$, un groupement $-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$, un groupement $-\text{O}-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

[0092] A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

[0093] et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.

[0094] De préférence, au moins un parmi Z^1 , Z^2 , Z^3 et Z^4 comprend une fonction OH, SO_3H , COOH, et/ou l'un quelconque de leurs sels, en particulier sel de sodium ou de potassium, en particulier une fonction SO_3H .

[0095] De préférence, Z^1 , Z^2 , Z^3 et Z^4 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement méthyle ou éthyle, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-\text{A}-\text{COOH}$, un groupement $-\text{O}-\text{A}-\text{COOH}$, un groupement $-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$ et un groupement $-\text{O}-\text{A}-\text{SO}_3\text{H}$.

[0096] Préférentiellement, au moins deux parmi Z^1 , Z^2 , Z^3 et Z^4 sont différents d'un atome d'hydrogène. De préférence, deux ou trois parmi Z^1 , Z^2 , Z^3 et Z^4 sont différents d'un atome d'hydrogène.

[0097] Selon un mode de réalisation, dans le composé de formule (H), $Z^4 = \text{H}$. De préférence, $Z^4 = \text{H}$ et Z^1 , Z^2 et Z^3 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un groupement méthyle ou éthyle, un groupement COOH et un groupement

SO₃H. Avantageusement, Z⁴ = H, Z¹ = Z³ = Me et Z² = SO₃H ou COOH, de préférence SO₃H.

[0098] Selon un mode de réalisation, dans le composé de formule (J), Z¹ = Z³ = H. De préférence, Z¹ = Z³ = H et Z² et Z⁴ sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un groupement méthyle ou éthyle, un groupement COOH et un groupement SO₃H. Avantageusement, Z¹ = Z³ = H, et Z² = Z⁴ = SO₃H ou COOH, de préférence SO₃H.

[0099] La forme oxydée du couple oxydo/réducteur compris dans l'électrolyte peut en particulier être choisie parmi les composés suivants :

[0100] AQDS(2,7): 9,10-anthraquinone-2,7-disulfonate disodium

[0101] AQDS(1,5): 9,10-anthraquinone-1,5-disulfonate disodium

[0102] AQDS(1,8): 9,10-anthraquinone-1,8-disulfonate dipotassium

[0103] AQDS(2,6): 9,10-anthraquinone-2,6-acide disulfonique

[0104] AQS(2): 9,10-anthraquinone-2-sulfonate sodium

[0105] AQS(2)DH (Alizarin red s): 3,4-dihydroxy-9,10-anthraquinone-2-sulfonate sodium

[0106] AQS(2)NBr: 1-amino-4-bromo-9,10-anthraquinone-2-sulfonate sodium

[0107] NQ(1,4)HB (Lapachol): 2-hydroxy-3-(3-méthyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone

[0108] NQ(1,4)H: 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone

[0109] NQ(1,4)DHCl: 2,3-dichloro-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone

[0110] AQDH(2,6) (Anthraflavic acid): 2,6-dihydroxy-9,10-anthraquinone

[0111] AQDH(1,8) (Chrysazin): 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone

[0112] AQDH(1,5) (Anthrarufin): 1,5-dihydroxy-9,10-anthraquinone AQTH(1,2)

(Quinalizarin): 1,2,5,8-tetrahydroxy-9,10-anthraquinone

[0113] AQDH(1,2) (Alizarin): 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone

[0114] AQDH(1,4) (Leucoquinizarin): 2,3-dihydroxy-9,10-dihydroxy-1,4-anthraquinone

[0115] AQDH(1,8)MH (Aloemodin): 1,8-dihydroxy-3-(hydroxyméthyl)-9,10-anthraquinone

[0116] ARSNa: 1,2-dihydroxy-3-(sulfonate de sodium)-9,10-anthraquinone

[0117] ARSK: 1,2-dihydroxy-3-(sulfonate de potassium)-9,10-anthraquinone

[0118] AQTrHM (Emodin): 1,3,8-trihydroxy-6-méthylantracène-9,10-dione

[0119] AQTH(1,4): 1,4,5,8-tetrahydroxy-9,10-anthraquinone

[0120] AQDH(1,8)CA (Rhein): 4,5-dihydroxy-9,10-anthraquinone-2-carboxylic acid

[0121] HQ(1,4)S: 2,5-dihydroxybenzenesulfonate potassium

[0122] HQ(1,2): Ortho hydroquinone

[0123] HQ(1,4): Para hydroquinone

[0124] HQ(1,2)DS (Tiron): 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonate disodium monohydrate

[0125] HQ(1,4)DH: 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone

[0126] BQ(1,4)DHDCI (Chloranilic acid): 2,5-dichloro-3,6-1,4-benzoquinone

[0127] HQ(1,4)TCI: Tetrachloro hydroquinone

- [0128] BQ(1,4)TH: Tetrahydroxy-1,4-benzoquinone
- [0129] HQ(1,4)TF: 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dihydroxybenzene.
- [0130] (M3CH) : composé de formule (F) avec $X^1 = \text{OH}$, $X^4 = -\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ et $X^2 = X^3 = X^5 = X^6 = X^7 = X^8 = \text{H}$.
- [0131] DBEAQ : composé de formule (F) avec $X^2 = X^6 = -\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ et $X^1 = X^3 = X^4 = X^5 = X^7 = X^8 = \text{H}$.
- [0132] BQDS : 1,2-dihydrobenzoquinone- 3,5-acide disulfonique (composé de formule (K) avec $Z^1 = Z^3 = \text{H}$, et $Z^2 = Z^4 = \text{SO}_3\text{H}$).
- [0133] DHDMS : 3,6-dihydroxy-2,4-diméthylbenzène acide sulfonique (composé de formule H avec $Z^4 = \text{H}$, $Z^1 = Z^3 = \text{Me}$ et $Z^2 = \text{SO}_3\text{H}$)
- [0134] Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de formulation du résidu solide comprenant la dissolution du résidu solide dans un milieu aqueux pour obtenir un électrolyte recyclé. Le résidu solide est éventuellement rincé et/ou séché.
- [0135] Cette étape de formulation peut en outre comprendre l'ajout d'autres constituants dans l'électrolyte recyclé, comme des additifs.
- [0136] Le choix des autres constituants dépend des performances recherchées pour l'électrolyte recyclé.
- [0137] Le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une étape d'introduction de l'électrolyte recyclé obtenu à l'étape de formulation (700) dans le compartiment négatif ou positif d'une batterie rédox à flux.
- [0138] De préférence, l'électrolyte est un négolyte, et le procédé selon l'invention comprend une étape d'oxydation chimique entre l'étape de collecte et l'étape de précipitation, comprenant la mise en contact de du négolyte avec un oxydant apte à oxyder la forme réduite du couple oxydo/réducteur.
- [0139] Cette étape est de préférence mise en œuvre lorsque le négolyte a été collecté à partir d'une batterie rédox à flux qui n'a pas été complètement déchargée avant l'étape de collecte.
- [0140] Ainsi, de préférence, le composé électroactif à précipiter est l'oxydant du couple oxydo/réducteur compris dans le négolyte.
- [0141] Par oxydant apte à oxyder le réducteur du couple oxydo/réducteur, on entend tout composé appartenant à un couple oxydo/réducteur différent du couple oxydo/réducteur compris dans le négolyte et dont le potentiel standard d'oxydoréduction est strictement supérieur au potentiel standard d'oxydoréduction du couple oxydo/réducteur compris dans le négolyte.
- [0142] De préférence, l'étape de mise en contact du négolyte avec un réducteur apte à réduire l'oxydant du couple oxydo/réducteur est la mise en contact du négolyte avec l'air, dont le dioxygène oxyde spontanément le réducteur du couple oxydo/réducteur

du négolyte.

- [0143] Alternativement, l'oxydant est choisi dans le groupe constitué des oxydes métalliques, par exemple l'oxyde d'argent ou de chrome, des oxydants inorganiques, par exemples l'ozone, le diiode, l'oxone (KHSO₅), des oxydants organiques choisi parmi :
- [0144] - les péraécides, par exemple l'acide métachloro perbenzoïque (mCPBA) ou le magnésium monoperoxyphthalate (MMPP) ;
- [0145] - les peroxydes, par exemple l'hydroperoxyde de tert-butyle (tBuOOH) ;
- [0146] - les N-oxydes, ex: la N-méthylmorpholine N-oxide (NMO) ou le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) ;
- [0147] - les couples pyridines-chrome, par exemple le dichromate de pyridinium (PDC) ou le chlorochromate de pyridinium (PCC) ;
- [0148] - l'acide 2-iodoxybenzoïque (IBX) ou le dérivé periodinane de Dess Martin ; et
- [0149] - le 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ).
- [0150] Alternativement, toute forme oxydée du composé électroactif d'un posolyte peut aussi être utilisée comme oxydant pour le réducteur du négolyte.
- [0151] Selon un autre mode de réalisation, l'électrolyte est un posolyte et le procédé selon l'invention comprend une étape de réduction chimique entre l'étape de collecte (200) et l'étape de précipitation (300), comprenant la mise en contact du posolyte avec un réducteur apte à réduire la forme oxydée du couple oxydo/réducteur.
- [0152] Cette étape est de préférence mise en œuvre lorsque le posolyte a été collecté à partir d'une batterie rédox à flux qui n'a pas été complètement déchargée avant l'étape de collecte.
- [0153] Ainsi, de préférence, la molécule électroactive à précipiter est le réducteur du couple oxydo/réducteur compris dans le posolyte.
- [0154] Par réducteur apte à réduire la forme oxydée du couple oxydo/réducteur, on entend tout composé appartenant à un couple oxydo/réducteur différent du couple oxydo/réducteur compris dans le posolyte et dont le potentiel standard d'oxydoréduction est inférieur au potentiel standard d'oxydoréduction du couple oxydo/réducteur compris dans le posolyte.
- [0155] De préférence, l'étape de mise en contact du posolyte avec un réducteur apte à réduire l'oxydant du couple oxydo/réducteur comprend l'ajout d'un réducteur dans le posolyte aqueux. Préférentiellement, l'ajout d'un réducteur dans le posolyte aqueux se fait en contrôlant le pH, qui doit de préférence rester supérieur ou égal à 8.
- [0156] De préférence, le réducteur est choisi dans le groupe constitué de H₂O₂, Na₂SO₃, Na₂S₂O₄, Na₂S₂O₃, N₂H₄ (hydrazine), I₂ (iode) et des agents réducteurs organiques comme l'acide ascorbique, l'acide citrique, et les dérivés du glucose.
- [0157] Selon une variante, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de traitement de l'effluent obtenu à l'issue de l'étape de séparation pour obtenir un

effluent traité. L'effluent traité peut être réutilisé dans l'étape de précipitation.

- [0158] Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape de vérification de la pureté du résidu solide, par exemple par analyse chimique et/ou électrochimique.
- [0159] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'électrolyte aqueux à recycler peut comprendre au moins un additif. Dans ce mode de réalisation, selon la solubilité de l'additif, l'additif est soit recyclé avec le composé électroactif, et est donc compris dans le résidu solide, soit compris dans l'effluent obtenu à l'issue du procédé.
- [0160] Par additif, on entend tout composé susceptible d'augmenter certaines propriétés physico-chimiques de l'électrolyte.
- [0161] L'invention concerne également un système de recyclage d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux comprenant :
- [0162] - un dispositif de collecte (30) d'un électrolyte aqueux (10) à partir d'une batterie rédox à flux (20), l'électrolyte aqueux (10) comprenant au moins un composé électroactif et un solvant aqueux, et
- [0163] - un dispositif de précipitation (40) du composé électroactif par ajout d'un anti-solvant du composé électroactif et/ou ajout d'un acide ou d'une base et/ou ajout d'un sel, fournissant une suspension.
- [0164] Le dispositif de collecte comprend de préférence un réservoir de collecte de l'électrolyte aqueux collecté et un dispositif apte à transférer l'électrolyte de la batterie rédox à flux vers le réservoir de collecte. Le réservoir de collecte est en liaison fluïdique avec le réservoir négatif ou positif de la batterie rédox à flux à recycler. L'électrolyte aqueux collecté à partir de la batterie rédox à flux est un électrolyte aqueux usagé puisqu'il a subi au moins un cycle de charge et/ou de décharge. De préférence, l'électrolyte aqueux usagé est collecté à la fin du cycle de vie de la batterie.
- [0165] Le dispositif selon l'invention peut comprendre en outre un premier réservoir de stockage comprenant un anti-solvant du composé électroactif de l'électrolyte aqueux collecté et/ou un acide ou une solution d'une base et/ou une solution d'un sel tel que défini dans la description du procédé selon l'invention, préférentiellement un réservoir de stockage d'un acide. Le premier réservoir de stockage est en liaison fluïdique avec le dispositif de précipitation.
- [0166] Selon un mode de réalisation, le système de recyclage selon l'invention comprend un dispositif de décharge apte à oxyder le réducteur du couple oxydo/réducteur du négolyte ou apte à réduire l'oxydant du couple oxydo/réducteur du posolyte. Le dispositif de décharge est de préférence en liaison fluïdique avec un deuxième réservoir de stockage comprenant un oxydant apte à oxyder le réducteur du couple oxydo/réducteur ou un réducteur apte à réduire l'oxydant du couple oxydo/réducteur tels que défini ci-dessus. Le dispositif de décharge est de préférence en liaison fluïdique avec le réservoir de collecte et le dispositif de précipitation.

- [0167] De préférence, le système de recyclage selon l'invention comprend en outre un dispositif de séparation permettant de séparer la suspension issue du dispositif de précipitation en un résidu solide et un effluent. Par exemple, le dispositif de séparation peut être un décanteur centrifuge.
- [0168] Le résidu solide obtenu dans le dispositif de séparation comprend le(les) composé(s) électroactif(s) précipité(s).
- [0169] Selon un mode de réalisation, le système de recyclage selon l'invention comprend un système de rinçage du résidu solide, de préférence de rinçage à l'eau, pour obtenir un résidu solide rincé.
- [0170] Le dispositif de séparation est de préférence en liaison fluïdique avec le dispositif de précipitation et le dispositif de séchage ou de formulation.
- [0171] Selon un mode de réalisation de l'invention, le dispositif de séparation est apte à sécher partiellement ou totalement, le résidu solide, éventuellement rincé. Selon ce mode de réalisation, le dispositif de séchage est inclus dans le dispositif de séparation.
- [0172] Alternativement, le dispositif selon l'invention comprend un dispositif de séchage du résidu solide par chauffage et/ ou par mise sous pression réduite du résidu solide, éventuellement rincé.
- [0173] Selon un mode de réalisation, le dispositif de l'invention comprend en outre un dispositif de traitement de l'effluent issu du dispositif de séparation pour obtenir un effluent traité. Le dispositif de traitement est en liaison fluïdique avec le réservoir de stockage et/ou avec le dispositif de précipitation.
- [0174] De préférence, le système de recyclage selon l'invention comprend en outre un dispositif de formulation formulant sous la forme d'un électrolyte recyclé le résidu solide.
- [0175] Le dispositif selon l'invention peut comprendre en outre un réservoir de formulation comprenant une solution aqueuse comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs, tels que définis ci-dessus. Le réservoir de formulation est en liaison fluïdique avec le dispositif de formulation.
- [0176] A la sortie du dispositif de formulation, l'électrolyte recyclé peut être introduit dans le compartiment positif ou négatif d'une nouvelle batterie redox à flux, de préférence par une liaison fluïdique.
- [0177] De préférence, le système de recyclage selon l'invention est pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Avantage de l'invention

- [0178] Il est particulièrement surprenant que de tels composés électroactifs puissent être recyclés par précipitation. Le procédé de recyclage selon l'invention est particulièrement facile à mettre en œuvre et donc particulièrement innovant. Ce procédé permet d'obtenir de très bons rendements de recyclage des composés électroactifs.

- [0179] De manière tout à fait surprenante, les composés électroactifs recyclés par le procédé de l'invention sont réutilisables pour un nouveau cyclage dans une nouvelle batterie rédox à flux avec des performances très satisfaisantes, notamment en termes de capacité et/ou de résistance ohmique ($< 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et de stabilité lors de la répétition des cycles de fonctionnement de la batterie rédox, qui est sensiblement stable sur plusieurs dizaines ou centaines de cycles. Une telle performance n'était pas attendue par l'homme du métier.
- [0180] Un autre avantage du procédé de l'invention est qu'une faible quantité (proportionnellement au volume traité) de réactifs est utilisée. De plus, ces réactifs sont facilement disponibles (et déjà utilisés dans de nombreuses autres applications) et peu coûteux. Par exemple, l'acide acétique ou l'acide sulfurique ne représentent pas de menace environnementale significative.
- [0181] De plus, la précipitation est rapide, et le procédé selon l'invention ne génère pas de pollution des composés électroactifs recyclés : la purification du résidu solide passe uniquement par une étape de rinçage, et éventuellement d'évaporation. Avantageusement, le rendement du procédé selon l'invention et son coût peu élevé permettent une industrialisation du procédé et du système selon l'invention.
- [0182] Sauf mention explicite contraire, les expressions « de X à Y » et « entre X et Y » désignent des intervalles dont les bornes X et Y sont incluses.

Figures

- [0183] [Fig.1] La [Fig.1] est un bloc diagramme schématique d'un procédé selon l'invention.
- [0184] Après le cyclage 100 d'une batterie rédox à flux, au moins un électrolyte aqueux de la batterie rédox à flux est collecté lors d'une étape de collecte 200. Le(les) composé(s) électroactif(s) compris dans l'électrolyte aqueux est(sont) éventuellement mis en contact avec un oxydant ou un réducteur afin d'être déchargé(s) lors d'une étape (250) d'oxydation ou de réduction chimique. Le(les) composé(s) électroactif(s) compris dans l'électrolyte aqueux est(sont) précipité(s) lors d'une étape 300 de précipitation, de préférence par ajout d'un anti-solvant de la molécule électroactive et/ou l'ajout d'un acide ou d'une base et/ou l'ajout d'un sel dans l'électrolyte aqueux. La suspension obtenue à l'issue de l'étape de précipitation 300 est ensuite séparée en un résidu solide et un effluent lors d'une étape 400 de séparation. Un résidu solide comprenant le(les) composé(s) électroactif(s) et un effluent sont obtenus. Le résidu solide peut être rincé à l'eau et trituré lors d'une étape 500 de rinçage à l'eau et de trituration à l'eau. Le résidu solide, rincé ou non, peut éventuellement être séché lors d'une étape de séchage 600 afin de réduire la quantité d'eau et/ou de solvant présente dans le résidu solide. Le résidu solide peut ensuite être formulé lors d'une étape de formulation 700 afin

d'obtenir un électrolyte recyclé. L'électrolyte recyclé peut être utilisé dans une nouvelle batterie rédox à flux, seul ou en mélange avec un électrolyte comprenant un(des) composé(s) électroactif(s) natif(s), c'est-à-dire n'ayant jamais été utilisé(s) dans un cycle de charge et/ou de décharge d'une batterie rédox à flux. En parallèle, l'effluent obtenu à l'issue de l'étape de séparation peut être traité lors d'une étape de traitement 800, afin d'obtenir un effluent traité apte à être réutilisé dans l'étape de précipitation 300 lors d'une prochaine mise en œuvre du procédé selon l'invention.

- [0185] [Fig.2] La [Fig.2] est une représentation schématique d'un système de recyclage 1 d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux 10 selon l'invention. La [Fig.2] traite le cas du recyclage d'un négolyte, mais peut être transposée dans son entièreté à un posolyte.
- [0186] Un négolyte 20 d'une batterie rédox à flux 10 est collecté dans un dispositif de collecte 30, éventuellement acheminé vers un dispositif de décharge 35, puis acheminé vers un dispositif de précipitation 40. Un acide ou une base et/ou un anti-solvant et/ou une solution d'un sel provenant d'un réservoir de stockage 45 est ajouté au négolyte 20 dans le dispositif de précipitation 40 afin de faire précipiter le(les) composé(s) électroactif(s) du négolyte 20. La suspension obtenue est séparée, de préférence par filtration, dans un dispositif 50 de séparation. Un résidu solide 52 comprenant le(les) composé(s) électroactif(s) du négolyte 20 et un effluent 54 sont obtenus. L'effluent 54 est récolté dans un dispositif de collecte 80 de l'effluent, et peut être traité puis ré-acheminé vers le réservoir de stockage 45. Eventuellement, le résidu solide 52 est rincé à l'eau et trituré à l'eau, puis séparé une deuxième fois pour éliminer l'eau de lavage. Eventuellement, le résidu 52 (rincé ou non) est séché ou partiellement séché, soit directement dans le dispositif de séparation, soit après avoir été transféré dans un dispositif de séchage 60. Le dispositif de séchage permet de chauffer sous température contrôlée et/ou de mettre sous pression réduite le résidu 52 et ainsi de réduire la quantité d'eau et d'éventuels solvants présents dans le résidu solide 52. Le résidu solide 52 est ensuite acheminé vers un dispositif de formulation 70. Une solution aqueuse comprenant éventuellement des additifs est également introduite dans le dispositif de formulation 70 à partir d'un réservoir de formulation 75 afin de préparer un négolyte recyclé 78. Le négolyte recyclé 78 peut ensuite être introduit le compartiment négatif d'une nouvelle batterie rédox à flux 90.
- [0187] [Fig.3] La [Fig.3] est un graphique représentant la capacité accessible en cyclage batterie (TRL 4) (en pourcentage de la capacité théorique des électrolytes) d'une batterie comprenant des électrolytes avec composé électroactif natif et une batterie comprenant des électrolytes avec composé électroactif recyclé.
- [0188] [Fig.4] La [Fig.4] est un graphique représentant la résistance de batterie (TRL 4) mesurée par courbe de polarisation d'une batterie comprenant des électrolytes avec

composé électroactif natif et une batterie comprenant des électrolytes avec composé électroactif recyclé.

[0189] [Fig.5] La [Fig.5] est un graphique représentant la capacité accessible en cyclage batterie (TRL 4) (en pourcentage de la capacité théorique des électrolytes) d'une batterie comprenant des électrolytes avec uniquement des composés électroactifs natifs, et une batterie comprenant un posolyte avec composé électroactif natif et un négolyte avec composé électroactif recyclé.

[0190] [Fig.6] La [Fig.6] est un graphique représentant la résistance de batterie (TRL 4) mesurée par courbe de polarisation d'une batterie comprenant des électrolytes avec uniquement des composés électroactifs natifs, et une batterie comprenant un posolyte avec composé électroactif natif et un négolyte avec composé électroactif recyclé.

[0191] La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

Exemples:

[0192] Exemple 1 : Recyclage et test en batterie du couple rédox ferrocyanure/ferricyanure (posolyte) et de l'antraquinone (M3CH) (négolyte)

[0193] Le procédé de recyclage a été mis en œuvre sur des électrolytes utilisés en batterie (>350 cycles et 6 mois de cyclage). Les résultats présentent à la fois les caractéristiques du procédé de recyclage et les performances de batteries comprenant les électrolytes recyclés.

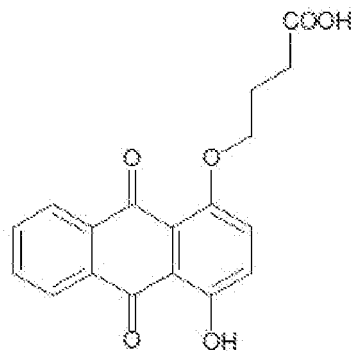
[0194] En fin de cyclage, le(les) composé(s) électroactif(s) du couple rédox ferrocyanure/ferricyanure (suivant l'état de charge final de la solution électrolytique) du posolyte, est(ont) d'abord réduite(s) chimiquement, par exemple par ajout d' H_2O_2 , en contrôlant le pH (qui doit de préférence rester supérieur à 8) et sous agitation, afin d'obtenir un posolyte comprenant 100% de ferrocyanure.

[0195] La précipitation s'effectue ensuite par ajout d'éthanol à 96% (sous forme liquide) dans le posolyte sous agitation magnétique ; la quantité nécessaire pour provoquer la précipitation du ferrocyanure dépend de la température de la solution et de sa concentration. La concentration en ferrocyanure dans le posolyte est de 0,34 M. La précipitation est instantanée et détectable visuellement. L'ajout d'éthanol doit être maîtrisé, car s'il excède un certain volume, l'effet est contre-productif et le ferrocyanure se redissout dans le mélange de solvant.

[0196] La solution est ensuite filtrée (par exemple au laboratoire sur papier filtre (5-10 μm)), puis le résidu solide obtenu est séché par évaporation des traces résiduelles de solvant (eau + éthanol).

[0197] Au niveau du négolyte, le composé électroactif utilisé est, sous sa forme oxydée, la molécule suivante :

[0198] [Chem.6]



(M3CH)

.(concentration : 0,2 M).

[0199] La fraction de la molécule électroactive (M3CH) du négolyte étant sous forme réduite se décharge (i.e. est oxydée) automatiquement à l'air par action du dioxygène de l'air. Ensuite, la précipitation de la molécule électroactive s'effectue par acidification de la solution de négolyte, jusqu'à une valeur de pH inférieure ou égale à 6. Le procédé a été testé avec plusieurs types d'acide (acide fort e.g. acide sulfurique, acide faible e.g. acide acétique), menant à des résultats équivalents. La quantité d'acide à ajouter dépend uniquement du volume d'électrolyte à retraiter et de son pH initial. Il est ajouté sous agitation. Dès que la valeur du pH est inférieure ou égale à 6, la précipitation est instantanée. La filtration de l'effluent peut être effectuée sur un filtre à grosse taille de pores, car le gâteau obtenu est très compact et forme un bloc. Le précipité doit ensuite être rincé à l'eau pour éliminer les traces d'acide, puis étalé pour faciliter l'étape de séchage, et éliminer les traces de solvant résiduelles.

[0200] La nature et la quantité de solvant utilisées pour chaque électrolyte, ainsi que les rendements et les puretés obtenus, sont présentés dans le tableau 1. Les quantités nécessaires de solvant sont de 10 et 30% en volume respectivement pour le négolyte et le posolyte. Cet ajout tend à diminuer pour le posolyte lorsque la concentration en composé électroactif augmente. Les rendements sont supérieurs à 65%, avec une amélioration attendue par la mise en place d'un procédé industriel optimisé. La pureté du composé électroactif recyclé obtenue après un séchage simple est estimée par RMN quantitative du proton (qRMN ^1H) avec présence d'un étalon interne. Cette pureté est de 92 et 93% respectivement, ce qui prouve la facilité d'élimination du solvant utilisé pour la précipitation. Par comparaison, la pureté de ces mêmes composés électroactifs natifs sont d'environ 97% pour l'anthraquinone et de 96% pour le sel de ferrocyanure.

[0201] Méthode RMN quantitative : Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 300 P (300 MHz). L'acide maléique (Acros Organics) a été utilisé comme étalon interne pour évaluer la pureté des composés.

[0202] [Tableaux1]

Recyclage de composés électroactifs	Négolyte	Posolyte
Concentration en composés électroactifs	0,2 M	0,34 M
Proportion de solvant ajouté (% volume total d'électrolyte à recycler) et nature du solvant	10% (CH ₃ COOH pur à 99%)	30% (Ethanol à 96%)
Rendement du recyclage	65 %	72 %
Pureté du composé électroactif après séchage (qRMN ¹ H)	92 %	93 %

[0203] Les figures 3 et 4 présentent les performances obtenues avec une batterie comprenant des électrolytes comprenant une(des) composés électroactif(s) natif(s) et avec une batterie recyclée, i.e. comprenant un négolyte et un posolyte formulés à partir de composé(s) électroactif(s) recyclé(s). Le pH initial des électrolytes est de 13.

[0204] La capacité accessible ([Fig.3]) est identique pour les deux batteries (la différence visible entre les deux courbes est comprise dans l'erreur de reproductibilité), ce qui prouve de manière surprenante que le recyclage par précipitation des composés électroactifs n'a aucun impact sur leur activité électrochimique. L'évolution de cette capacité au cours du cyclage est stable.

[0205] La résistance mesurée en batterie ([Fig.4]) est également équivalente pour les deux batteries, et reste constante en fonction du cyclage. Ce résultat confirme de manière surprenante que les solvants utilisés pour la précipitation n'ont aucun impact sur la performance du système.

[0206] La comparaison des deux essais en batterie souligne que les matières actives d'une batterie rédox à flux organique aqueuse peuvent être recyclées par précipitation et réutilisées dans un nouveau système de stockage sans dégradation des performances.

[0207] Un négolyte comprenant M3CH comme composé électroactif en combinaison avec un additif a également été recyclé suivant le protocole ci-dessous. La nature et la quantité de solvant utilisées, ainsi que les rendements et les puretés obtenus par RMN quantitative avec présence d'un étalon interne, sont présentés dans le tableau 2.

[0208] [Tableaux2]

Recyclage de composés électroactifs	Négolyte
Concentration en composés électroactifs du négolyte	0,2 M
Proportion de solvant ajouté (% volume total d'électrolyte à recycler) et nature du solvant	11% (CH ₃ COOH pur à 99%)
Rendement du recyclage	72 %
Pureté du composé électroactif après séchage (qRMN ¹ H)	88 %

[0209] Les résultats du tableau ci-dessus montrent que la présence d'additifs dans le négolyte ne perturbe pas le procédé de recyclage, car des performances similaires de recyclage sont obtenues avec et sans additifs.

[0210] Les figures 5 et 6 présentent les performances obtenues avec une batterie comprenant des électrolytes avec un(des) composé(s) électroactif(s) natif(s) et avec une batterie partiellement recyclée, i.e. comprenant un posolyte natif mais un négolyte formulé à partir de composé(s) électroactif(s) recyclé(s), le négolyte comprenant initialement au moins un additif. Le pH initial des électrolytes est de 12.

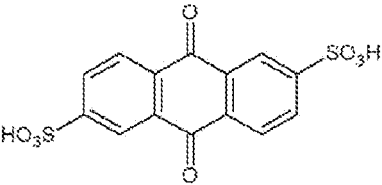
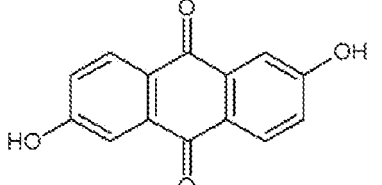
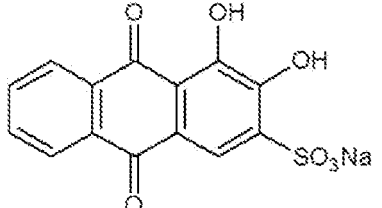
[0211] Les résultats obtenus sont similaires à ceux de la batterie complètement recyclée sans additifs (Figures 3 et 4) : la capacité accessible ([Fig.5]) et la résistance mesurée en batterie ([Fig.6]) sont identiques avant et après recyclage. Ceci démontre que le procédé et le dispositif selon l'invention sont applicables à des négolytes, même dans le cas où ils comprennent des additifs.

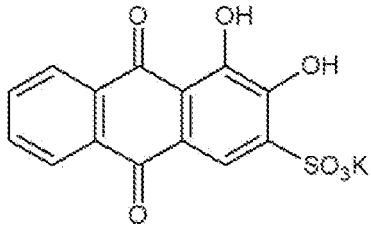
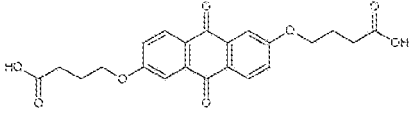
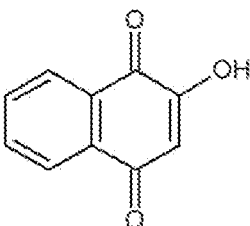
[0212] Exemple 2 : Recyclage d'autres composés électroactifs

[0213] Des composés électroactifs pour négolyte différents de l'antraquinone (M3CH) ont été efficacement recyclés grâce au procédé selon l'invention.

[0214] Leur structure, les conditions du recyclage et sa performance sont rassemblés dans le tableau suivant :

[0215] [Tableaux4]

Composé électroactif	Pureté initiale de la molécule (avant son utilisation comme composé électroactif d'un négolyte)	Formulation du négolyte à recycler	Conditions de l'étape de précipitation	Pureté du composé électroactif après séchage (RMN ¹ H)	Rendement du recyclage
 2,6-DH-AQ	68%	0,5 M 2,6-AQ-DS + 1M H ₂ SO ₄	20% v/v KOH à 5M	82 %	21 %
 2,6-DH-AQ	95%	0,5 M 2,6-OH-AQ + 1M KOH	40% v/v AcOH à 99,5 %	89 %	74 %
 ARSNa	83%	0,2 M ARSNa + 1,2 M KOH	4% v/v H ₂ SO ₄ à 99,5 %	87 %	69 %

 ARSK	82%	0,44 M ARSK + 1,7 M KOH	40% v/v AcOH à 99,5% 4,8% v/v H ₂ SO ₄ à 99,5%	63%	51%
 DBEAQ	98%	0,65 M DBEAQ + 1M KOH	38,46% v/v AcOH à 99,5%	75%	66%
 NQ(1,4)H	98%	0,2M NQ(1,4) H + 1M KOH	4,67% v/ H ₂ SO ₄ 99,5%	59%	90 %

[0216] Les molécules ont été soit achetées soit synthétisées pour effectuer les tests de recyclage. Elles ont été mises en solution dans des conditions similaires à celles répertoriées dans la littérature sur les batteries à flux organiques. Plusieurs tests ont ensuite été réalisés afin d'évaluer la possibilité de recycler les molécules sans dégrader leur structure chimique. L'intégrité des molécules après recyclage a été vérifiée par RMN et le rendement de recyclage a été évalué par une pesée après séchage, puis calculé avec la pureté obtenue par RMN quantitative. Les résultats révèlent de bonnes possibilités de recyclage sur la plupart des molécules testées ; une amélioration de rendement est observée lors de l'utilisation d'un acide fort, qui permet de descendre sous le pKa des groupes fonctionnels et donc de faire précipiter davantage l'espèce active.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux à recycler, l'électrolyte aqueux comprenant au moins un composé électroactif et un solvant aqueux, le composé électroactif étant au moins une forme oxydée ou réduite d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé comprenant un motif quinone, par exemple un motif benzoquinone, un motif naphthoquinone ou un motif anthraquinone, de préférence un motif anthraquinone, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de précipitation (300) du composé électroactif.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend successivement :
- une étape de collecte (200) d'un électrolyte aqueux d'une batterie rédox à flux comprenant au moins un composé électroactif,
 - l'étape de précipitation (300) du composé électroactif, ce par quoi une suspension est obtenue,
 - une étape de séparation (400) de la suspension, ce par quoi un résidu solide et un effluent sont obtenus, et
 - optionnellement, une étape de rinçage à l'eau (500) du résidu solide obtenu après l'étape de séparation, ce par quoi un résidu solide rincé est obtenu.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape de précipitation (300) comprend l'ajout d'un anti-solvant du composé électroactif et/ou l'ajout d'un acide ou d'une base et/ou l'ajout d'un sel dans l'électrolyte aqueux.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape de précipitation (400) comprend l'ajout d'un acide dans l'électrolyte aqueux, de préférence jusqu'à obtenir un pH inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 8, préférentiellement inférieur ou égal à 7, plus préférentiellement inférieur ou égal à 6, ou l'ajout d'une base, de préférence jusqu'à obtenir un pH supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 8, préférentiellement supérieur ou égal à 10.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en

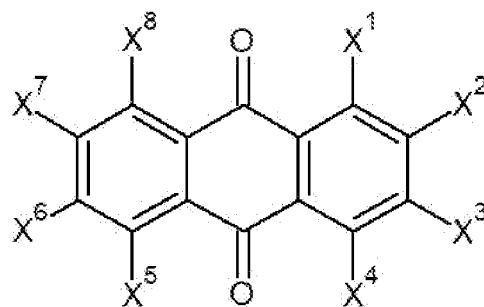
ce que l'étape de précipitation (400) comprend l'ajout d'un acide fort, de préférence de l'acide sulfurique, le volume d'acide fort ajouté représentant entre 0,1% et 40% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 15%, préférentiellement entre 0,1% et 12%, suivant le pH initial de la solution et sa composition.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de précipitation (400) comprend l'ajout d'un acide faible, de préférence de l'acide acétique, le volume d'acide faible ajouté représentant entre 0,1% et 60% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 55%, préférentiellement entre 0,1% et 50%.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape de précipitation (400) comprend l'ajout d'une base sous la forme d'une solution aqueuse d'un hydroxyde alcalin dont la concentration en hydroxyde alcalin est comprise entre 1 et 25 moles par litre, de préférence entre 4 et 20 moles par litre, le volume de base ajouté représentant entre 0,1% et 40% du volume de l'électrolyte aqueux à traiter, de préférence entre 0,1% et 30%, préférentiellement entre 0,1% et 22%.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de formulation (700) du résidu solide comprenant la dissolution du résidu solide dans un milieu aqueux pour obtenir un électrolyte recyclé.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé électroactif est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé de formule (F)



(F)

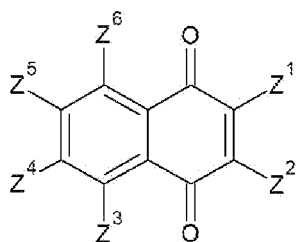
dans laquelle X¹, X², X³, X⁴, X⁵, X⁶, X⁷ et X⁸ sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO₃H, un

groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$, un groupement $-O-A-SO_3H$ et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.

[Revendication 10]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé électroactif est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé de formule (G) :

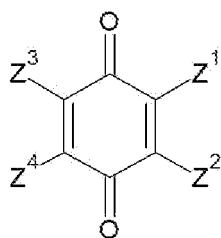


(G)

dans laquelle Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 et Z^6 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO_3H , un groupement $-A-COOH$, un groupement $-O-A-COOH$, un groupement $-A-SO_3H$, un groupement $-O-A-SO_3H$ et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.

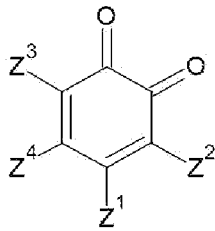
[Revendication 11]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé électroactif est au moins une forme d'un couple oxydo/réducteur dont la forme oxydée est un composé de formule (H) :



(H)

ou un composé de formule (K) :



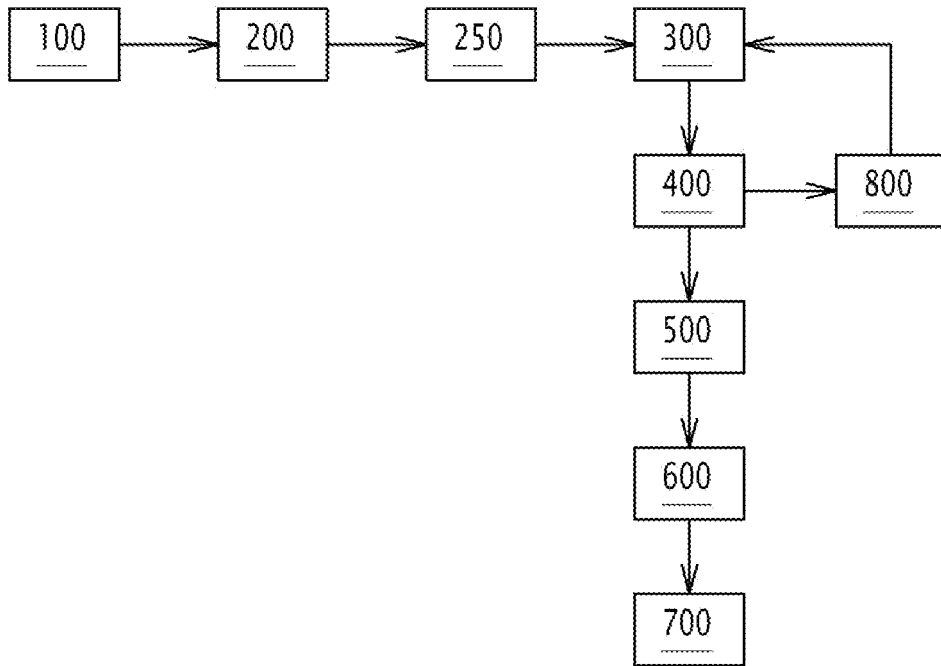
(K)

dans lesquelles Z¹, Z², Z³ et Z⁴ sont indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement OH, un groupement COOH, un groupement SO₃H, un groupement –A-COOH, un groupement -O-A-COOH, un groupement –A–SO₃H, un groupement -O-A–SO₃H et un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, A représentant un groupement hydrocarboné linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, et/ou un de ses sels, en particulier un sel de sodium ou de potassium.

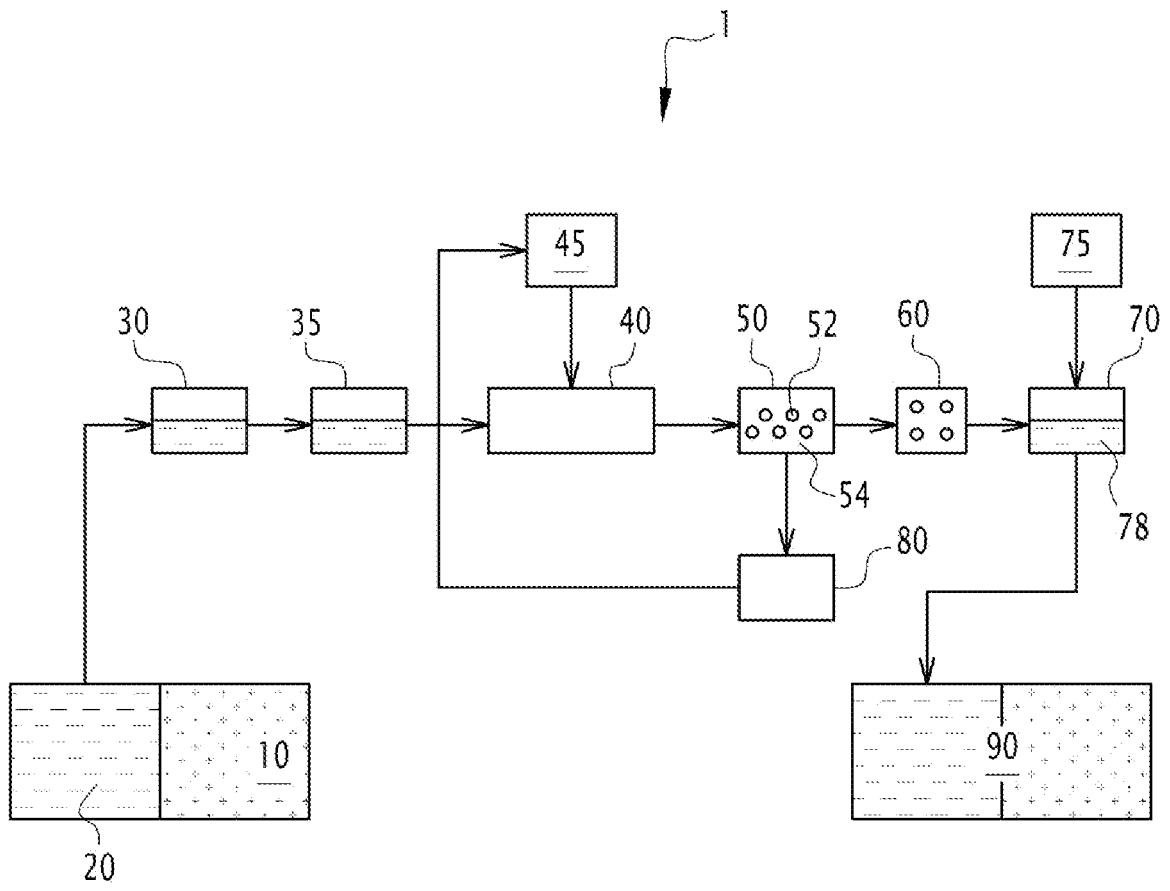
[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que l'électrolyte aqueux est un négolyte, et le procédé comprend en outre une étape d'oxydation chimique (250) entre l'étape de collecte (200) et l'étape de précipitation (300), comprenant la mise en contact du négolyte avec un oxydant apte à oxyder la forme réduite du couple oxydo/réducteur.

[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que l'électrolyte aqueux est un posolyte, et le procédé comprend en outre une étape de réduction chimique (250) entre l'étape de collecte (200) et l'étape de précipitation (300), comprenant la mise en contact du posolyte avec un réducteur apte à réduire l'oxydant du couple oxydo/réducteur.

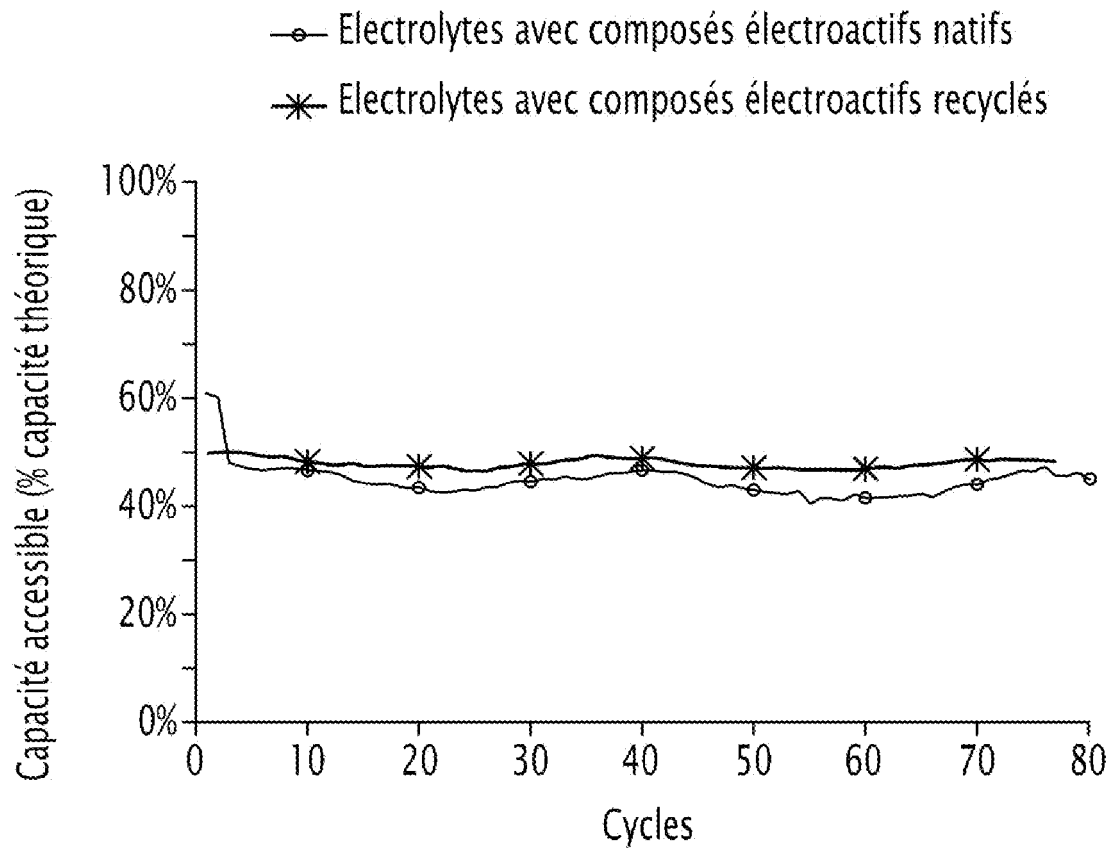
[Fig. 1]



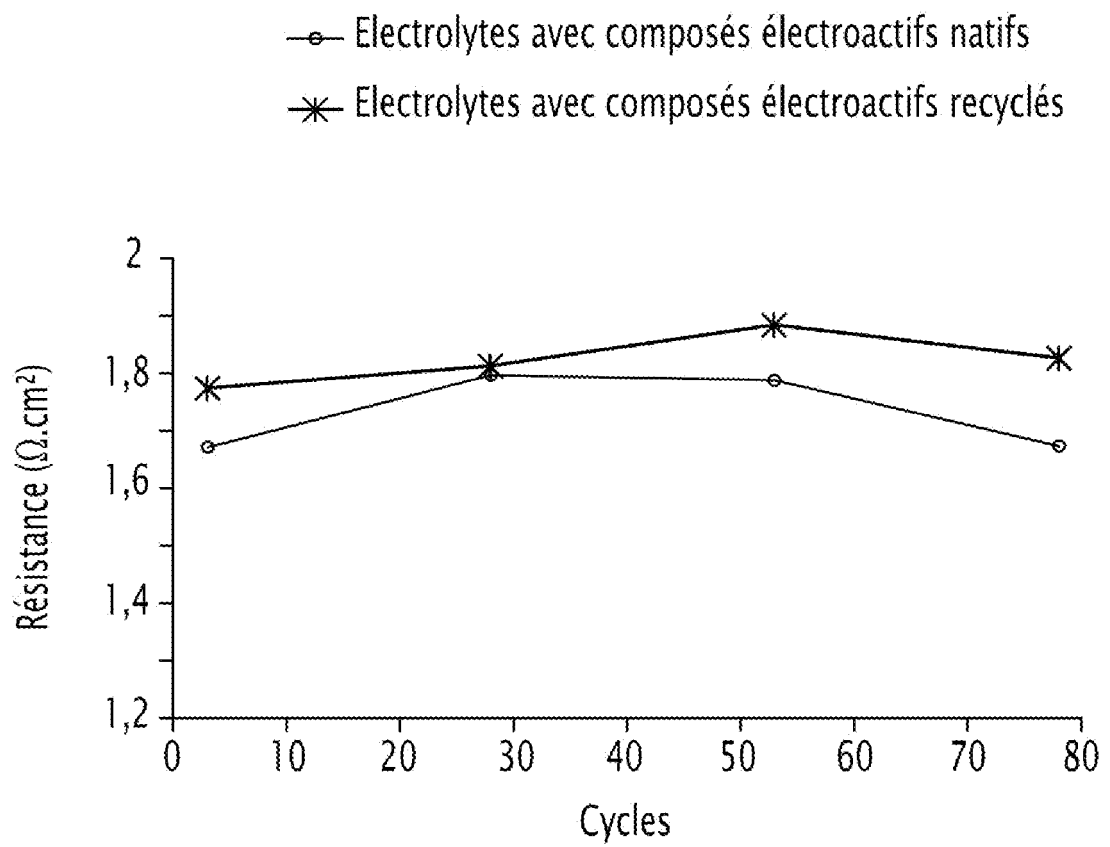
[Fig. 2]



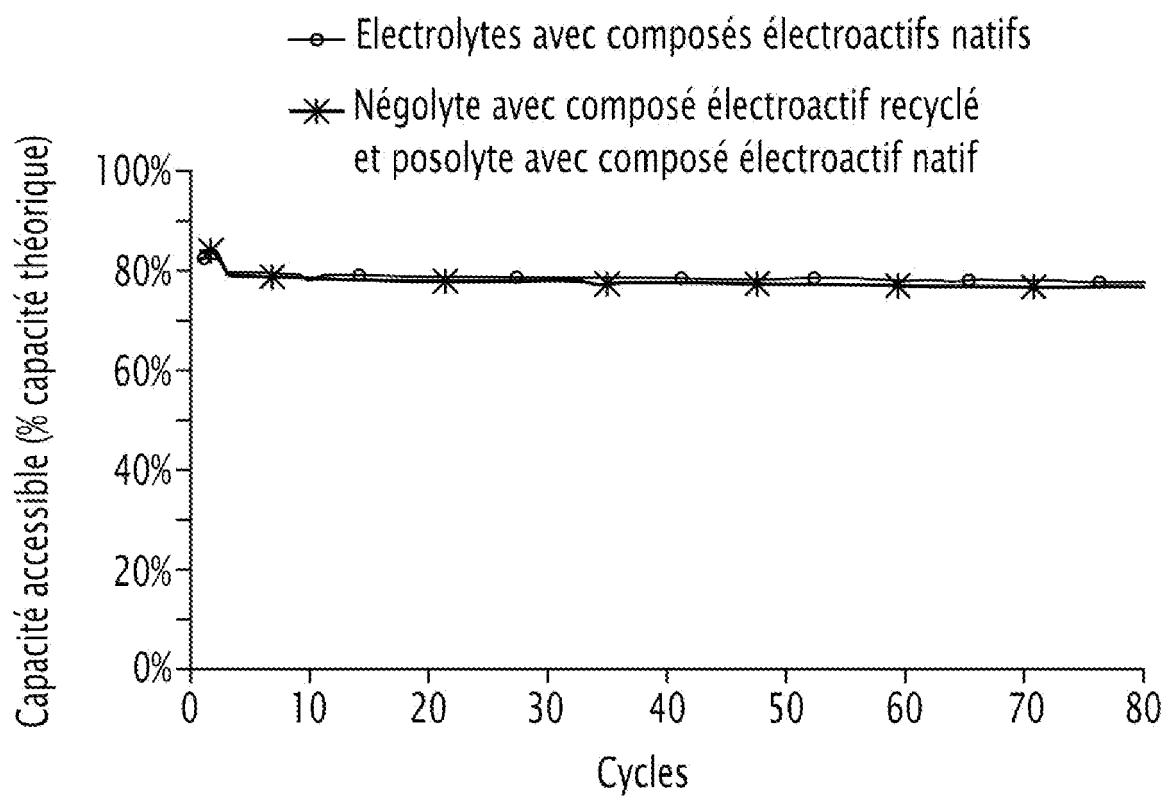
[Fig. 3]



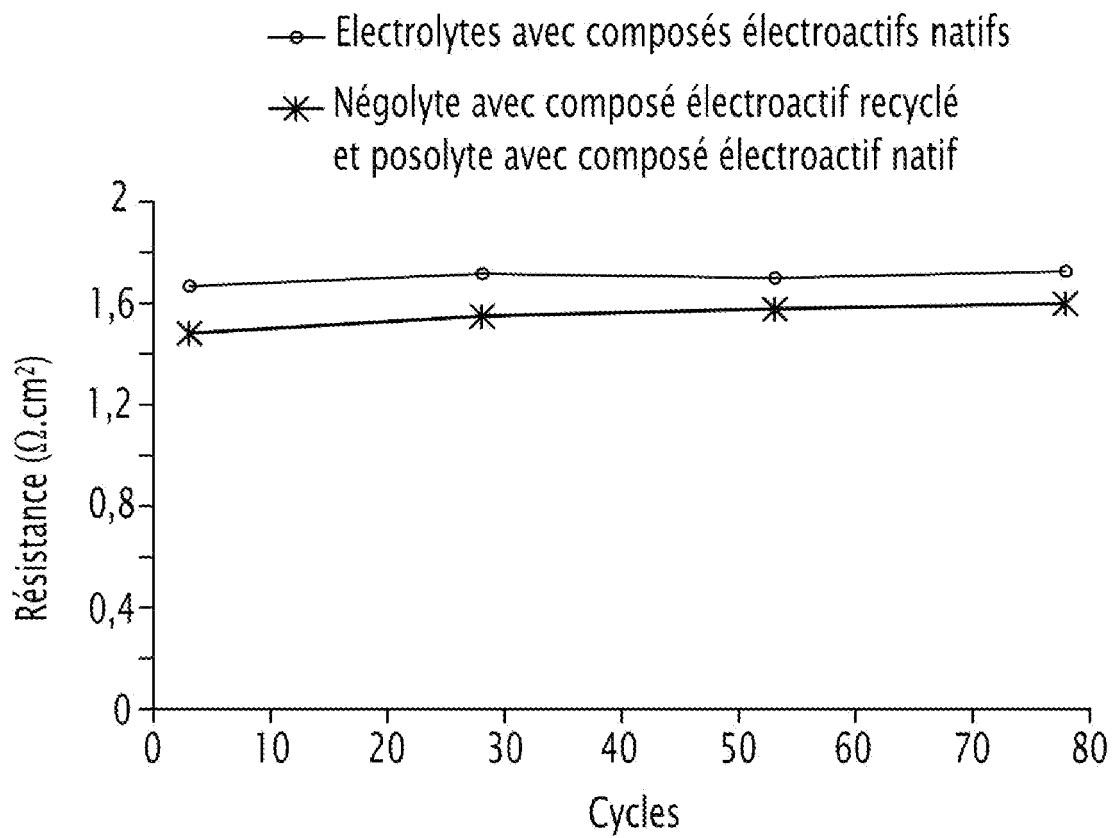
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 908954
FR 2208175

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 3 671 928 A1 (FUND IMDEA ENERGIA [ES]) 24 juin 2020 (2020-06-24) * revendications 1-5 *	1-13	H01M8/18
Y	EP 3 840 096 A1 (KEMIWATT [FR]) 23 juin 2021 (2021-06-23) * revendication 1 *	1-13	
Y	WO 2019/072385 A1 (CMBLU PROJEKT AG [DE]) 18 avril 2019 (2019-04-18) * revendications 1-25 *	1-13	
Y	CN 109 292 818 A (CHENGDU ADVANCED METAL MAT IND TECH RES INST CO LTD) 1 février 2019 (2019-02-01) * alinéas [0003], [0004]; revendications 1-6 *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 mars 2023		Gomes Pinto F., R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2208175 FA 908954**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3671928 A1	24-06-2020	AU 2019408009 A1	15-07-2021
		EP 3671928 A1	24-06-2020
		EP 3900094 A1	27-10-2021
		US 2022077483 A1	10-03-2022
		WO 2020127661 A1	25-06-2020

EP 3840096 A1	23-06-2021	AU 2020406754 A1	07-07-2022
		BR 112022012185 A2	06-09-2022
		EP 3840096 A1	23-06-2021
		EP 4078709 A1	26-10-2022
		WO 2021123334 A1	24-06-2021

WO 2019072385 A1	18-04-2019	AUCUN	

CN 109292818 A	01-02-2019	AUCUN	
