

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 018**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)
H01M 6/52 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
B09B 3/00 (2012.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2021** **PCT/FR2021/051724**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2022** **WO22074329**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2021** **E 21798755 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024** **EP 4226454**

54 Título: **Método para descargar un generador electroquímico**

30 Prioridad:

09.10.2020 FR 2010324

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.11.2024

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment le Ponant 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
ORANO (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BILLY, EMMANUEL;
BRUN-BUISSON, DAVID y
GUILPAIN, MATHILDE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 985 018 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para descargar un generador electroquímico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para descargar un generador electroquímico, tal como un acumulador o una batería de iones de litio, iones de sodio o litio-metal, en particular con vistas a su reciclaje y/o almacenamiento.

10

El generador electroquímico se puede descargar de forma segura y las fracciones recuperables se pueden reciclar.

15

La invención es particularmente interesante para el reciclaje de sistemas electroquímicos del tipo módulos, baterías, acumuladores o pilas tratados por separado o en mezcla.

Estado de la técnica anterior

20

Un generador electroquímico es un dispositivo generador de electricidad que convierte la energía química en energía eléctrica. Pueden ser, por ejemplo, pilas o acumuladores.

25

El mercado de los acumuladores, y en particular de los acumuladores de litio, del tipo Li-ion, se encuentra actualmente en fuerte expansión, por un lado, debido a las llamadas aplicaciones nómadas (teléfono inteligente, ordenador, cámara fotográfica,...) y, por otro lado, por las nuevas aplicaciones ligadas a la movilidad (vehículos eléctricos e híbridos) y las llamadas aplicaciones estacionarias (conectadas a la red eléctrica).

30

Debido al aumento del número de acumuladores en los últimos años, la cuestión de su reciclaje se ha convertido en un tema importante.

Convencionalmente, una batería de iones de litio incluye un ánodo, un cátodo, un separador, un electrolito y una carcasa.

35

Normalmente, el ánodo está formado a partir de grafito mezclado con un aglutinante de tipo PVDF depositado sobre una lámina de cobre y el cátodo es un material de inserción de litio metálico (por ejemplo, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiNiMnCoO_2 , o LiFePO_4) mezclado con un aglutinante y colocado sobre papel de aluminio.

40

El electrolito es una mezcla de disolventes no acuosos y sales de litio y, opcionalmente, aditivos para ralentizar las reacciones secundarias.

Funciona de la siguiente manera: durante la carga, el litio se desintercala del óxido metálico y se intercala en el grafito, donde es termodinámicamente inestable. Tras la descarga, el proceso se invierte y los iones de litio se intercalan en el óxido metálico de litio.

45

A medida que se utiliza, el envejecimiento provoca una pérdida de capacidad y la celda debe reciclarse.

50

Sin embargo, un número importante de acumuladores o baterías de acumuladores a reciclar todavía están al menos parcialmente cargados y su trituración produce chispas e igniciones importantes o incluso explosiones, especialmente en el caso de las baterías de litio primarias (Li-SOCl_2).

Las celdas dañadas también deben reciclarse. Sin embargo, estas celdas pueden tener depósitos metálicos de litio en el ánodo que, cuando se exponen al aire o al agua, son muy reactivos.

55

Por lo tanto, las celdas que se van a reciclar, al final de su vida útil y/o dañadas, deben tratarse con el mayor cuidado.

Convencionalmente, el proceso de reciclaje de los acumuladores incluye varias etapas:

60

- una etapa de pretratamiento que incluye una fase de desmantelamiento y una fase de seguridad,
- tratamientos térmicos y/o hidrometalúrgicos para recuperar los distintos materiales y metales recuperables contenidos en estas pilas y acumuladores.

65

Hasta la fecha, el principal problema reside en la fase de seguridad de estos sistemas electroquímicos basados en litio (primario y secundario).

De hecho, durante una pérdida de confinamiento se producen fugas de electrolito, un producto tóxico,

inflamable y corrosivo, en forma líquida pero también gaseosa. Los vapores así generados y mezclados con el aire pueden formar una atmósfera explosiva (ATEX). Esta puede encenderse al entrar en contacto con una fuente de ignición, como una chispa o una superficie caliente. Esto resulta entonces en una explosión que causa efectos térmicos y efectos de presión. Además, las sales de electrolitos como el hexafluorofosfato de litio LiPF_6 , tetrafluoborato de litio LiBF_4 , perclorato de litio LiClO_4 , hexafluoroarsenato de litio LiAsF_6 pueden desprender humos particularmente tóxicos y corrosivos que contienen fósforo, flúor y/o litio. Por ejemplo, puede producirse la formación de ácido fluorhídrico (HF) durante la degradación térmica de las baterías de iones de litio.

Para remediar estos inconvenientes, es posible triturar las baterías en un recinto a atmósfera y presión controladas. A modo de ejemplo, el documento WO 2005/101564 A1 describe un procedimiento de reciclaje de baterías de ánodo de litio por vía hidrometalúrgica, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. La atmósfera incluye argón y/o dióxido de carbono. Los dos gases expulsarán el oxígeno y formarán un cielo gaseoso protector sobre la carga triturada. La presencia de dióxido de carbono provocará el inicio de la pasivación del litio metálico mediante la formación de carbonato de litio en la superficie, lo que ralentiza la reactividad de este metal. La hidrólisis de la carga triturada que contiene litio conduce a la formación de hidrógeno. Para evitar el riesgo de inflamación del hidrógeno y de explosión, la carga triturada que contiene litio se añade de forma muy controlada a la solución acuosa y se crean turbulencias muy fuertes sobre el baño. Esta operación está asociada con un agotamiento de oxígeno en la atmósfera. El agua se enriquece en hidróxido de litio y el litio se recupera añadiendo carbonato de sodio o ácido fosfórico.

En el procedimiento de la patente US 5,888,463 la seguridad de las pilas y acumuladores se realiza mediante un proceso criogénico. Las pilas y acumuladores se congelan en nitrógeno líquido a -196°C antes de triturarse. Luego el material triturado se sumerge en agua. Para evitar la formación de H_2S , el pH se mantiene a un pH de al menos 10 mediante la adición de LiOH . Las sales de litio formadas (Li_2SO_4 , LiCl) se precipitan en forma de carbonato por adición de carbonato de sodio.

El documento CA 2 313 173 A1 describe un método para reciclar pilas de iones de litio. Las pilas se cortan primero en una atmósfera inerte y sin agua. Un primer disolvente orgánico (acetonitrilo) permite disolver el electrolito y un segundo disolvente orgánico (NMP) permite disolver el aglutinante. A continuación, el material de inserción en partículas se separa de la solución y se reduce mediante electrólisis.

En el documento WO 2011/113860 A1, se describe un método llamado seco ("Dry-Technology"). La temperatura del triturador se mantiene entre 40 y 50°C y la mezcla de hidrógeno y oxígeno liberada por las baterías se elimina mediante un movimiento de aire ciclónico, para minimizar el riesgo de incendio. Los trozos de batería y el polvo, recuperados tras el tamizado, se enfrían hasta la temperatura ambiente. La extracción del litio parece realizarse por reacción con el oxígeno y la humedad del aire, lo que provoca riesgos relacionados con la presencia simultánea de hidrógeno, oxígeno y calor que favorecen la combustión y la explosión. Además, la trituración de estos acumuladores provoca aplastamientos y cortocircuitos que pueden provocar una explosión. Además, el electrolito se degrada generando riesgos, pérdidas y dificultades respecto al manejo de polvos y gases.

El proceso UmiCore VAL'EAS™, descrito en el artículo de Georgi-Maschler y otros ("Development of a recycling process for Li-ion batteries", Journal of Power Sources 207 (2012) 173-182) combina tratamientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Las baterías, desmontadas, se introducen directamente en un horno. El tratamiento pirometalúrgico permite desactivarlas: el electrolito se evapora a casi 300°C ; los plásticos se pirolizan a 700°C y el resto finalmente se funde y se reduce a 1200 - 1450°C . Una parte de la materia orgánica contenida en las pilas sirve como agente reductor en el proceso. El aluminio y litio se pierden. El hierro, el cobre y el manganeso se recuperan en solución acuosa. El cobalto y el níquel se recuperan en forma de LiCoO_2 y Ni(OH)_2 y se reciclan para formar materiales catódicos. Sin embargo, este tipo de tratamiento térmico genera un alto consumo de energía y da como resultado una degradación significativa de los componentes de la batería.

El documento EP 0 613 198 A1 describe un procedimiento de recuperación de materiales provenientes de baterías de litio. Las pilas se cortan bajo un chorro de agua a alta presión o bajo una atmósfera inerte para evitar un inicio del fuego. Luego, el litio reacciona con agua, alcohol o ácido para formar, respectivamente, hidróxido de litio, alcóxido de litio o sal de litio (LiCl , por ejemplo). Sin embargo, la seguridad lograda con el corte bajo chorro de agua a alta presión requiere un alto consumo de agua y genera gases H_2 bajo el aire.

Hasta la fecha, los distintos procedimientos de seguridad/apertura de pilas/baterías descritos anteriormente requieren realizar tratamientos a alta temperatura, tratamientos criogénicos y/o en atmósfera controlada, que son condiciones difíciles de industrializar y/o costosas.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento que permita remediar los inconvenientes

de la técnica anterior y, en particular, un procedimiento que permita asegurar un generador electroquímico, el procedimiento debe ser fácilmente industrializable.

5 Este objetivo se logra mediante un método de descarga de un generador electroquímico que comprende un electrodo negativo que contiene litio o sodio y un electrodo positivo que contiene opcionalmente litio o sodio, el método comprende una etapa de descarga del generador electroquímico durante la cual el generador electroquímico se pone en contacto con una solución de líquido iónico que comprende un líquido iónico disolvente y un polvo eléctricamente conductor para descargarlo.

10 La invención se diferencia fundamentalmente de la técnica anterior al implementar la etapa de descarga del generador electroquímico, en presencia de una solución de líquido iónico que comprende un polvo eléctricamente conductor. Los líquidos iónicos son no volátiles, no inflamables y químicamente estables a temperaturas superiores a 200 °C (por ejemplo, entre 200 °C y 400 °C). La adición de un polvo eléctricamente conductor conduce a una descarga resistiva del generador electroquímico sin acción química y, por tanto, a su seguridad.

15 El método es muy sencillo de implementar ya que basta con poner en contacto el generador electroquímico con la solución de líquido iónico que contiene el polvo eléctricamente conductor. Preferiblemente, el generador electroquímico se sumerge en la solución de líquido iónico.

20 La solución de líquido iónico forma un "slurry" o "lodo" cuyas propiedades eléctricas y caloríficas permiten una descarga resistiva controlada y segura del generador electroquímico. No es necesario realizar ninguna reacción química para descargar el generador electroquímico. La resistividad del polvo en el medio líquido iónico controla la velocidad de la descarga eléctrica. Las propiedades caloríficas controlan la disipación de calor asociada con el proceso resistivo. El aislamiento atmosférico de los generadores electroquímicos por el líquido iónico impide el acceso al oxígeno, al agua y/o al aire y evita así la generación de hidrógeno. En caso de ruptura de confinamiento (apertura del generador electroquímico), el líquido iónico garantiza la descarga sin riesgo de explosión o inflamación.

25 Por generador electroquímico se entiende los acumuladores y/o pilas y/o baterías y/o módulos (combinaciones de varios acumuladores).

30 Durante este proceso de descarga, el líquido iónico disolvente favorece el enfriamiento del medio y permite la evacuación de calorías.

35 Opcionalmente, la solución de líquido iónico se puede agitar y/o enfriar. También es posible añadir a la solución de líquido iónico especies con capacidades caloríficas ventajosas que favorezcan el enfriamiento.

40 Ventajosamente, la solución de líquido iónico comprende además una especie redox llamada oxidante capaz de reducirse en el electrodo negativo para descargar el generador electroquímico. Esta especie conduce a la extracción de litio o sodio del electrodo negativo (ánodo). La especie química mejora la descarga mediante una reacción de oxidación-reducción con litio (o sodio).

45 Por capaz de reducirse en el electrodo negativo, se entiende que las especies activas pueden reaccionar directamente en el electrodo negativo (ánodo), en el caso de que la caja del acumulador esté abierta, o en otro elemento conectado eléctricamente al ánodo, tal como el colector de corriente anódica, el terminal del ánodo o incluso la tierra cuando el ánodo está conectado eléctricamente a tierra.

50 Posteriormente, cuando se describe el litio, se puede sustituir el litio por sodio.

Por ejemplo, en el caso de un acumulador de litio-metal, la reacción de reducción de las llamadas especies redox oxidantes conduce a la oxidación del litio metálico en forma iónica.

55 Según otro ejemplo, en el caso de un acumulador de iones de litio, la reacción de reducción de las llamadas especies redox oxidantes conduce a la desinserción del ion de litio del material activo del electrodo negativo.

60 Los iones libres extraídos del ánodo migran a través del electrolito conductor iónico y quedan inmovilizados en el cátodo donde forman un óxido de litio termodinámicamente estable. Por termodinámicamente estable se entiende que el óxido no reacciona violentamente con el agua y/o el aire.

Ventajosamente, la solución comprende una segunda especie redox denominada reductora capaz de oxidarse sobre el electrodo positivo, las especies redox llamadas oxidantes y las especies redox llamadas reductoras que forman un par de especies redox.

65 Por par redox, también llamado mediador redox o lanzadera electroquímica, se entiende un par oxidante/reductor (Ox/Red) en solución del cual el oxidante puede reducirse en el ánodo (electrodo negativo)

y el reductor puede oxidarse en el cátodo (electrodo positivo). La oxidación del reductor y la reducción del oxidante permiten formar nuevas especies oxidante/reductora y/o regenerar las especies inicialmente presentes en solución. El proceso es económico ya que el par redox en solución asegura a la vez y simultáneamente las reacciones redox en los electrodos/terminales del generador electroquímico, de modo que el consumo de reactivo es cero; la solución se puede utilizar para asegurar varios generadores electroquímicos sucesivamente y/o mezclados.

La o las especies redox permiten descargar significativamente o incluso completamente el generador electroquímico. Además, en caso de rotura del embalaje, estos reaccionarán con los componentes internos, de manera de reducir la diferencia de potencial entre los electrodos (ánodo y cátodo). Esta descarga interna también contribuye a la seguridad del generador electroquímico al reducir la energía química de los electrodos (y por tanto la diferencia de potencial) y al reducir el efecto de cortocircuito interno. El generador electroquímico se mantiene seguro incluso en caso de deterioro estructural.

La ausencia de agua permite evitar la generación de hidrógeno, principal obstáculo al uso de agentes extintores acuosos que pueden generar atmósferas explosivas.

Ventajosamente, el par de especies redox es un par metálico, elegido preferentemente entre $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, un par de moléculas orgánicas, un par de metalocenos como Fc/Fc^+ , o un par de moléculas halogenadas como por ejemplo Cl_2/Cl^- o $\text{Cl}^-/\text{Cl}_3^-$.

Ventajosamente, la solución de líquido iónico comprende un líquido iónico adicional.

Ventajosamente, la solución de líquido iónico forma un disolvente eutéctico profundo.

Ventajosamente, el polvo eléctricamente conductor comprende partículas de un material carbonoso.

Según una primera variante ventajosa, la descarga del generador electroquímico se realiza bajo aire.

Según una segunda variante ventajosa, la descarga del generador electroquímico se realiza bajo una atmósfera inerte que permite controlar el contenido de oxígeno. Por lo tanto, el conjunto está seguro (con respecto al triángulo de fuego).

Ventajosamente, la descarga del generador electroquímico se realiza a una temperatura que oscila entre 5 °C y 80 °C, y preferiblemente entre 20 °C y 60 °C.

Ventajosamente, el método comprende, antes de la etapa de descarga del generador eléctrico, una etapa de desmontaje y/o una etapa de clasificación.

Ventajosamente, el método comprende, posteriormente a la etapa de descarga del generador electroquímico, una etapa de almacenamiento y/o una etapa pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica.

Ventajosamente, el proceso se lleva a cabo durante el transporte del generador electroquímico, por ejemplo hacia un lugar de reciclaje y/o a un lugar de desmontaje. De este modo, los generadores electroquímicos pueden descargarse durante su transporte de un lugar a otro (ahorro de tiempo) evitando al mismo tiempo el riesgo de inflamación (seguridad durante el transporte).

Es evidente que en una misma solución de líquido iónico se pueden descargar simultáneamente varios generadores electroquímicos de la misma naturaleza o de diferente naturaleza.

Es posible adaptar la composición de la solución de líquido iónico dependiendo de la naturaleza y/o cantidad del o de los generadores electroquímicos así como de la duración del transporte. Por tanto, es posible realizar una descarga rápida (normalmente una descarga de menos de 10 h y preferiblemente menos de 3 h) o lenta.

El método de descarga según la invención tiene numerosas ventajas:

- Implementar una etapa de descarga en una sola etapa en un líquido iónico evitando una reacción violenta con el agua y/o el aire, lo que no sólo evita problemas relacionados con la gestión del hidrógeno, el oxígeno y el calor, y por tanto la gestión de atmósferas explosivas (seguridad, tratamiento de afluentes, coste económico adicional), pero también evita utilizar grandes volúmenes de agua y por tanto tratar el efluente acuoso; el uso de un líquido iónico también evita la corrosión del generador electroquímico,
- La descarga no causa daños a los objetos y no consume reactivos.
- Dado que la descarga está controlada por la naturaleza de los componentes de la solución de líquido iónico, la descarga puede ser extremadamente rápida (por ejemplo, menos de 1 h).

- No utilizar tratamientos térmicos, que evitan problemas relacionados con la emisión de gases (por ejemplo, gases de efecto invernadero o cualquier otro gas nocivo y peligroso para el ser humano y el medio ambiente) particularmente en lo que respecta a su tratamiento, y reduce los costes económicos y energéticos del proceso.
- El tratamiento es compatible con el reciclado de los distintos componentes del generador electroquímico (en particular, el electrolito no se degrada).
- Asegurar el generador electroquímico es sencillo de implementar.

Otras características y ventajas de la invención surgirán de la descripción adicional que sigue.

No hace falta decir que esta descripción adicional se da únicamente a modo de ilustración del objeto de la invención y de ninguna manera debe interpretarse como una limitación de este objeto.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción de ejemplos de realización dados a título puramente indicativo y en modo alguno limitativo con referencia a la única figura adjunta.

La figura 1 representa, esquemáticamente, una vista en sección de un acumulador de iones de litio, según un modo de realización particular de la invención.

Las diferentes partes representadas en las figuras no se muestran necesariamente en una escala uniforme, para que las figuras sean más legibles.

Exposición detallada de modos de realización particulares

A continuación, aunque la descripción se refiera a un acumulador de iones de Li, la invención es extrapolable a cualquier generador electroquímico, por ejemplo a una batería que comprende varios acumuladores (también llamadas baterías de acumuladores), conectados en serie o en paralelo, en función de la tensión nominal de funcionamiento y/o de la cantidad de energía a suministrar, a un módulo de baterías, o incluso a una pila eléctrica.

El proceso de seguridad afecta a todos los sistemas electroquímicos del tipo acumulador o pilas tratados por separado o en mezcla.

Estos diferentes dispositivos electroquímicos pueden ser del tipo iones metálicos, por ejemplo de iones de litio o de iones de sodio, o del tipo Li-metal, etc.

También puede ser un sistema primario como Li/MnO₂, o incluso una batería de circulación ("Redox Flow Battery").

Se elegirá ventajosamente un generador electroquímico que tenga un potencial superior a 1,5 V.

En primer lugar nos referimos a la Figura 1 que representa un acumulador de iones de litio 10 (o Li-ion). Se representa una única celda electroquímica, pero el generador puede comprender varias celdas electroquímicas, cada celda comprende un primer electrodo 20, aquí el ánodo, y un segundo electrodo 30, aquí el cátodo, un separador 40 y un electrolito 50. Según otro modo de realización, el primer electrodo 20 y el segundo electrodo 30 podrían invertirse.

El ánodo (electrodo negativo) 20 es preferiblemente a base de carbono, por ejemplo, grafito que puede mezclarse con un aglutinante de tipo PVDF y depositarse sobre una lámina de cobre. También puede ser un óxido de litio mixto como titanato de litio Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) para un acumulador de iones de litio o una mezcla de óxido de sodio como titanato de sodio para un acumulador de iones de Na. También podría ser una aleación de litio o una aleación de sodio según la tecnología elegida.

El cátodo (electrodo positivo) 30 es un material de inserción de iones de litio para un acumulador de iones de litio. Puede tratarse de un óxido laminar del tipo LiMO₂, un fosfato LiMPO₄ de estructura de olivino o incluso de un compuesto de espinela LiMn₂O₄ con M representando un metal de transición. Se elige por ejemplo, un electrodo positivo en LiCoO₂, LiMnO₂, LiNiO₂, LiNiMnCoO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ (con 0 < x < 1) o LiFePO₄.

El cátodo (electrodo positivo) 30 es un material de inserción de iones de sodio para un acumulador de iones de Na. Puede ser un material de tipo óxido de sodio que comprende al menos un elemento de metal de transición, un material de tipo fosfato o sulfato de sodio que comprende al menos un elemento de metal de transición, un material de tipo fluoruro de sodio, o también un material de tipo sulfuro que comprende al menos un elemento metálico de transición.

El material de inserción se puede mezclar con un aglutinante de fluoruro de polivinilideno y depositarse sobre papel de aluminio.

El electrolito 50 contiene sales de litio (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 por ejemplo) o sales de sodio (Na_3Na por ejemplo), según la tecnología de acumulador elegida, disueltas en una mezcla de disolventes no acuosos. La mezcla de disolventes es, por ejemplo, una mezcla binaria o ternaria. Los disolventes se eligen, por ejemplo, entre los disolventes a base de carbonatos cíclicos (carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno), lineales o ramificados (carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, dimetoxietano) en diversas proporciones.

Alternativamente, también podría ser un electrolito polimérico que comprende una matriz polimérica, hecha de material orgánico y/o inorgánico, una mezcla líquida que comprende una o más sales metálicas y eventualmente un material de refuerzo mecánico. La matriz polimérica puede comprender uno o más materiales poliméricos, por ejemplo elegidos entre un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un poliácridonitrilo (PAN), un fluoruro de polivinilideno hexafluoropropileno (PVDF-HFP), o un poli(líquido iónico) de tipo poli(N-vinilimidazolio)bis(trifluorometanosulfonilamida), N,N-dietil-N-(2-metoxietil)-N-metilammonio bis(trifluorometilsulfonil)imida (DEMM-TFSI).

La celda puede estar enrollada sobre sí misma alrededor de un eje de bobinado o tener una arquitectura apilada.

Una carcasa 60 ("casing"), por ejemplo una bolsa de polímero, o un embalaje metálico, por ejemplo de acero, garantiza la estanqueidad del acumulador.

Cada electrodo 20, 30 está conectado a un colector de corriente 21, 31 que pasa a través de la carcasa 60 y forma, en el exterior de la carcasa 60, respectivamente los terminales 22, 32 (también llamados terminales o polos de salida o terminales eléctricos). La función de los colectores 21, 31 es doble: proporcionar soporte mecánico para el material activo y conducción eléctrica a los terminales de la celda. Los terminales (también llamados polos o terminales eléctricos) forman los bornes de salida y están destinados a conectarse a un "receptor de energía".

Según determinadas configuraciones, uno de los terminales 22, 32 (por ejemplo el conectado al electrodo negativo) puede conectarse a tierra del generador electroquímico. Entonces se dice que la tierra es el potencial negativo del generador electroquímico y que el terminal positivo es el potencial positivo del generador electroquímico. Por lo tanto, el potencial positivo se define como el polo/terminal positivo, así como todas las partes metálicas conectadas por continuidad eléctrica desde este polo.

Opcionalmente se puede colocar un dispositivo electrónico intermedio entre el terminal que está conectado a tierra y este último.

El método de descarga del generador electroquímico 10 comprende una etapa durante la cual se pone en contacto un generador electroquímico 10, preferiblemente mediante inmersión, con una solución de líquido iónico que comprende un líquido iónico y un polvo eléctricamente conductor para descargar el generador electroquímico.

Esta etapa permite descargar el generador electroquímico 10 y colocarlo así en un lugar seguro.

Por descarga se entiende que el método permite reducir significativamente la carga eléctrica del generador electroquímico 10, al menos en un 50 % y preferiblemente al menos en un 80 % o incluso descargar completamente el generador electroquímico (100 %). La tasa de descarga depende del estado de carga inicial.

La solución de líquido iónico 100, también llamada solución de líquido iónico, no sólo evita el contacto entre los residuos (pilas o acumuladores)/agua/aire gracias a la presencia del líquido iónico sino que también asegura la descarga de los residuos a través del polvo. Por tanto, el conjunto es seguro respecto al triángulo del fuego (oxidante, combustible, energía), evitando/o minimizando la presencia de agua que provoca la formación de una atmósfera explosiva (gas H_2 , O_2 con el calor).

Preferiblemente, el generador electroquímico 10 está completamente descargado. El tiempo de descarga se estimará en función de la naturaleza de las pilas y acumuladores y de la tasa de carga.

La solución de líquido iónico 100 comprende al menos un líquido iónico Li_1 , llamado líquido iónico disolvente y una especie activa redox.

Por líquido iónico se entiende la combinación que comprende al menos un catión y un anión que genera un líquido con una temperatura de fusión inferior o cercana a 100 °C. Se trata de sales fundidas.

El término disolvente líquido iónico significa un líquido iónico que es estable térmica y electroquímicamente, minimizando el efecto de degradación del medio durante el fenómeno de descarga.

5 La solución de líquido iónico 100 también puede incluir un líquido iónico adicional denominado LI₂ o varios (dos, tres...) líquidos iónicos adicionales, es decir incluye una mezcla de varios líquidos iónicos.

10 Por líquido iónico adicional se entiende un líquido iónico que favorece una o más propiedades con respecto a la etapa de seguridad y descarga. Puede ser, en particular, una o más de las siguientes propiedades: extinción, retardante de llama destinado a evitar una fuga térmica, lanzadera redox, estabilizador de sales, viscosidad, solubilidad, hidrofobicidad, conductividad.

Ventajosamente, el líquido iónico y, opcionalmente, los líquidos iónicos adicionales son líquidos a temperatura ambiente (20 a 25 °C).

15 Para el líquido iónico disolvente y para el o los líquidos iónicos adicionales, el catión se elige preferentemente de la familia: imidazolio, pirrolidinio, amonio, piperidinio y fosfonio.

20 Ventajosamente se elegirá un catión con una ventana catiónica amplia, lo suficientemente grande como para prever una reacción catódica evitando o minimizando la degradación del líquido iónico.

Ventajosamente LI₁ y LI₂ tendrán el mismo catión para aumentar la solubilidad del LI₂ en LI₁.

25 Ventajosamente, se utilizarán aniones que permitirán obtener simultáneamente una amplia ventana electroquímica, una viscosidad moderada, una temperatura de fusión baja (líquido a temperatura ambiente) y una buena solubilidad con el líquido iónico y las demás especies de la solución, y esto no conduce a la hidrólisis (degradación) del líquido iónico.

30 El anión TFSI es un ejemplo que cumple los criterios mencionados anteriormente para muchas combinaciones con, por ejemplo, LI₁: [BMIM][TFSI], o el uso de un líquido iónico de tipo [P66614][TFSI], el líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-2,3-trimetilenimidazolio ([ETMIm][TFSI]), líquido iónico de bis(trifluorometilsulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-2-metoxietil amonio [DEME][TFSI], líquido iónico de bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-metil-N-butilpirrolidinio ([PYR14][TFSI]), líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio (PP13-TFSI).

35 El anión también puede ser del tipo bis(flurosulfonil)imida (FSA o FSI), como el líquido iónico N-metil-N-propilpirrolidinio FSI (P13-FSI), N-metil-N-propilpiperidinio FSI (PP13-FSI), 1-etil-3-metilimidazolio FSI (EMI-FSI), etc...

40 El anión del líquido iónico disolvente LI₁ y/o el anión del líquido iónico adicional LI₂ puede estar provisto ventajosamente de un anión complejante para formar un complejo con la lanzadera electroquímica.

Otras asociaciones son posibles, con líquidos iónicos (LI₁) cuyo catión estará asociado con un anión que será indistintamente orgánico o inorgánico, teniendo preferiblemente una ventana anódica amplia.

45 En los múltiples sistemas posibles, se favorecerá un medio de bajo coste y bajo impacto ambiental (biodegradabilidad), no tóxico. La toxicidad y la biodegradabilidad están ligadas a las de sus componentes. Así, se buscarán medios que tengan una alta biodegradabilidad y que se consideren no tóxicos e incluso puedan utilizarse como aditivo alimentario.

50 La solución de líquido iónico forma ventajosamente un disolvente eutéctico profundo (o DES para "disolventes eutécticos profundos"). Es una mezcla líquida a temperatura ambiente obtenida por la formación de una mezcla eutéctica de 2 sales, de fórmula general [Cat]⁺.X⁻.z[Y] con:

- 55 – [Cat]⁺ es el catión del líquido iónico disolvente (por ejemplo amonio),
- [X]⁻ el anión haluro (por ejemplo, Cl⁻),
 - [Y] un ácido de Lewis o de Brønsted que puede formar complejos con el anión X⁻ del líquido iónico disolvente, y
 - 60 – z el número de moléculas Y.

Los eutécticos se pueden dividir en tres categorías según la naturaleza de Y.

65 La primera categoría corresponde a un eutéctico tipo I:
Y = MCl_x con por ejemplo M = Fe, Zn, Sn, Fe, Al, Ga

La primera categoría corresponde a un eutéctico tipo II:
 $Y = MClx.yHzO$ con por ejemplo $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

- 5 La primera categoría corresponde a un eutéctico tipo III:
 $Y = RZ$ con por ejemplo $Z = CONH_2, COOH, OH$.

Por ejemplo, el DES es cloruro de colina en combinación con un donante de enlaces H de muy baja toxicidad, como el glicerol o la urea, lo que garantiza un DES no tóxico y de muy bajo costo.

- 10 Según otro ejemplo de realización, el cloruro de colina puede sustituirse por betaína. Aunque estos sistemas tienen una ventana limitada de estabilidad electroquímica, garantizan la inundación y desactivación de un acumulador eventualmente abierto.

- 15 Ventajosamente, se elegirá un compuesto "Y" que pueda desempeñar el papel de lanzadera electroquímica, que puede estar oxidado y/o reducido. Por ejemplo, Y es una sal metálica que se puede disolver en la solución de líquido iónico para formar iones metálicos. Por ejemplo, Y contiene hierro.

- 20 A modo ilustrativo, se puede formar un eutéctico entre un líquido iónico con un anión cloruro y sales metálicas de $FeCl_2$ y $FeCl_3$ para diferentes proporciones y con diferentes cationes.

- 25 También es posible realizar este tipo de reacciones con eutécticos de tipo II que integran moléculas de agua a las sales metálicas cuando la proporción de agua es baja, esto no genera ningún peligro. Por bajo, normalmente se entiende menos del 10 % en peso de la solución, por ejemplo del 5 al 10 % en peso de la solución.

- También se puede utilizar eutécticos de tipo III que combinan el líquido iónico y las especies donadoras de enlaces de hidrógeno (Y), con una mezcla de tipo $[Li_1]/[Y]$ o Li_1 puede ser un amonio cuaternario y Y una molécula complejante (donadora de enlaces de hidrógeno) como urea, etilenglicol, tiourea, etc....

- 30 También es posible realizar una mezcla que modifique ventajosamente las propiedades de la solución para la descarga del medio. En particular, es posible combinar un líquido iónico disolvente del tipo $[BMIM][NTF_2]$, muy estable y líquido a temperatura ambiente, pero que solubiliza débilmente la lanzadera electroquímica (o mediador redox), como un cloruro de hierro.

- 35 Por ejemplo, se puede combinar un líquido iónico adicional Li_2 de tipo $[BMIM][Cl]$ que promoverá la solubilización de una sal metálica en forma de cloruro por complejación con el anión de Li_2 . Esto permite tener al mismo tiempo buenas propiedades de transporte, una buena solubilidad del mediador redox y, por tanto, favorecer el fenómeno de descarga.

- 40 La solución de líquido iónico comprende un polvo eléctricamente conductor.

El polvo está formado por partículas eléctricamente conductoras.

- 45 Las partículas eléctricamente conductoras son, por ejemplo, metálicas, cerámicas, poliméricas o pueden ser una combinación de los materiales antes mencionados en diversas proporciones para obtener una resistencia adaptada al tiempo de descarga elegido, pero también para favorecer la disipación térmica.

Preferiblemente, las partículas están hechas de un material carbonoso.

- 50 Por material de carbono se entiende un compuesto sólido a base de átomos de carbono que se caracteriza especialmente por su buena conductividad eléctrica y térmica, su resistencia a la temperatura y su inercia química (excepto en caso de oxidación). Un ejemplo no exhaustivo corresponde al carbono/grafito en baterías de Li-ion.

- 55 Las partículas de carbono/grafito se pueden utilizar solas. Ventajosamente éstas proceden de una batería.

Alternativamente se elegirá una mezcla de partículas de carbono/grafito y partículas metálicas conductoras como cobre, aluminio, acero, etc.

- 60 El tamaño de las partícula oscila, por ejemplo, entre 100 μm y 20 mm, y preferiblemente entre 500 μm y 2 mm.

Preferiblemente, el polvo es químicamente estable en solución para evitar su disolución y/o la pérdida de estas propiedades con el tiempo.

- 65 El polvo tiene una resistividad eléctrica adaptada para permitir el control de la corriente de descarga y el

control de la potencia térmica disipada. La resistividad eléctrica es por ejemplo 10^{-9} a 100 ohmios.m. Por ejemplo se elegirá una resistividad eléctrica de 40×10^{-6} ohmios.m.

5 El control de la descarga también depende de la concentración del polvo en solución y del objeto a descargar. En particular, para obtener una resistencia adaptada al tiempo de descarga deseado, se podrá tener en cuenta la distancia entre los polos positivo y negativo, la naturaleza del objeto (arquitectura del módulo, geometría de la celda y capacidad nominal), pero también la superficie bajo tensión (barra colectora, terminales).

10 Preferentemente, se elegirán parámetros (cantidad de polvo, naturaleza del polvo, granulometría, etc.) que permitan un tiempo de descarga inferior a 24 h, preferentemente inferior a 10 h y más ventajosamente inferior a 2 h. Por ejemplo, la resistencia entre el terminal positivo y el terminal negativo del generador electroquímico una vez sumergido en el líquido iónico está entre 1 mΩ y 100 Ω, más ventajosamente entre 10 mΩ y 10 Ω (sabiendo que la resistencia corresponde a $R = \rho \cdot l / S$, siendo ρ la resistividad, l la longitud entre los dos polos y S la sección transversal del área). La resistencia será distinta de cero para evitar una descarga repentina, sinónimo de cortocircuito y riesgo de explosión o daño al acumulador.

20 La solución de líquido iónico, combinación polvo/solución garantiza una conducción eléctrica adecuada para la descarga resistiva y una disipación térmica suficiente. Dependiendo de la potencia del generador electroquímico, es posible modificar, por un lado, la relación polvo/solución de la solución y, por otro lado, la relación entre el volumen de solución y la masa de generador electroquímico a tratar.

25 Preferiblemente, la relación polvo/solución estará entre 1 % y 70 %, preferiblemente entre 5 % y 50 % en masa.

La relación de masa entre el generador electroquímico y el volumen de solución (kg/l), estará por ejemplo entre 1 y 100, preferiblemente entre 2 y 20.

30 La solución de líquido iónico puede comprender además una especie redox (también denominada mediador redox). Se trata de un ion o una especie en solución que puede reducirse en el electrodo negativo 20, o en el terminal 22 unido al electrodo negativo 20. Esto permite extraer litio del electrodo negativo para que el acumulador no reaccione al aire.

35 El uso de una lanzadera electroquímica permite que el dispositivo funcione en un circuito cerrado. Puede ser un par electroquímico o su asociación. Preferiblemente, se trata de un par redox que desempeña el papel de lanzadera electroquímica (o mediador redox) para reducir la degradación del medio, asegurando las reacciones redox.

40 Por par redox se entiende un oxidante y un reductor en solución capaces de reducirse y oxidarse, respectivamente, en los electrodos/terminales de las pilas. El oxidante y el agente reductor pueden introducirse en proporción equimolar o no equimolar.

45 El par redox puede ser un par electroquímico metálico o una de sus asociaciones: Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , V^{2+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{5+} , Sn^{2+}/Sn^{4+} , Ag^+/Ag^{2+} , Cu^+/Cu^{2+} , Ru^{4+}/Ru^{8+} o Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Si se abre el generador electroquímico, una de las especies redox puede provenir del propio generador. Esto puede incluir cobalto, níquel y/o manganeso.

50 Las especies redox y el par redox pueden elegirse también entre las moléculas orgánicas y, en particular, entre: 2,4,6-tri-*t*-butilfenoxilo, nitroxido de nitronilo/2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo (TEMPO), tetracianoetileno, tetrametilfenilendiamina, dihidrofenazina, moléculas aromáticas, por ejemplo con un grupo metoxi, un grupo N,N-dimetilamino tal como anisol metoxibenceno, dimetoxibenceno o incluso un grupo N,N-dimetilanilina tal como N,N-dimetilaminobenceno. También se puede mencionar la 10-metil-fenotiazina (MPT), el 2,5-di-*tert*-butil-1,4-dimetoxibenceno (DDB) y el 2-(pentafluorofenil)-tetrafluoro-1,3,2-benzodioxaborol (PFPTFDBD).

También puede ser de la familia de los metaloceno (Fc/Fc^+ , $Fe(bpy)_3(ClO_4)_2$ et $Fe(phen)_3(ClO_4)_2$ y sus derivados) o de la familia de moléculas halogenadas (Cl_2/Cl^- , Cl^-/Cl_3^- , Br_2/Br^- , I_2/I^- , I^-/I_3^-).

60 En particular se elige un bromuro o un cloruro. Preferiblemente es un cloruro, que puede formar complejo fácilmente con los metales. Por ejemplo, el hierro, formando complejo con el anión cloruro, forma $FeCl_4^-$ que puede disminuir la reactividad del electrodo negativo.

65 También puede ser tetrametilfenilendiamina.

También se pueden asociar varios pares redox, cuyos metales e iones metálicos sean idénticos o diferentes.

Por ejemplo, se elegirá $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y/o $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Estos últimos son solubles en sus dos estados de oxidación, no son tóxicos, no degradan el líquido iónico y tienen potenciales redox adecuados para extraer el litio en caso de apertura de la batería. También se puede elegir la combinación $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.

- 5 La solución de líquido iónico puede incluir una o más especies denominadas activas como un agente extintor y/o un retardante de llama destinado a evitar la fuga térmica, particularmente en el caso de apertura del acumulador. Puede ser un alquilfosfato, eventualmente fluorado (alquilfosfato fluorado), tal como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo o tris(2,2,2-trifluoroetil)fosfato). La concentración de especies activas puede ser de 80 % en masa a 5 %, preferiblemente de 30 % a 10 % en masa.
- 10 Opcionalmente, la solución de líquido iónico puede comprender un agente secante, y/o un agente que promueva el transporte de material, y/o un agente protector que sea un estabilizador/reductor de especies corrosivas y tóxicas como PF_5 , HF, POF_3 ,...
- 15 El agente que favorece el transporte de material es, por ejemplo, una fracción de un codisolvente que puede añadirse para reducir la viscosidad.
- 20 Preferiblemente, se elegirá un disolvente orgánico que actúe eficazmente sin generar riesgos con respecto a la descarga o la inflamabilidad. Puede ser carbonato de vinileno (VC), gamma-butirolactona (γ -BL), carbonato de propileno (PC), poli(etilenglicol) y éter dimetilico. La concentración del agente que favorece el transporte de material oscila ventajosamente entre el 1 % y el 40 % y más ventajosamente entre el 10 % y el 40 % en masa.
- 25 El agente protector capaz de reducir y/o estabilizar elementos corrosivos y/o tóxicos es, por ejemplo, un compuesto del tipo butilamina, una carbodiimida (tipo N,N-diciclohexilcarbodiimida), N,N-dietilamino trimetilsilano, tris(2,2,2-trifluoroetil fosfito) (TTFP), un compuesto a base de amina como 1-metil-2-pirrolidinona, un carbamato fluorado o hexametilfosforamida. También puede ser un compuesto de la familia de los ciclofosfaceno, tal como hexametoxiciclotrifosfaceno.
- 30 Ventajosamente se puede añadir a la solución de líquido iónico un material compuesto, que es un material de cambio de fase. Este material compuesto es, por ejemplo, la combinación de una parafina con un elemento conductor térmico que puede ser, de manera no exhaustiva el carbono, aluminio, cobre o cualquier otro material que favorezca la conductividad térmica de la mezcla. Esta mezcla tiene propiedades termofísicas (capacidad calorífica específica, calor latente y conductividad térmica) favorables para capturar calor y liberarlo
- 35 Ventajosamente, la energía térmica absorbida por la solución durante el proceso de descarga resistiva se puede recuperar con un intercambiador de calor. Así, será posible operar un proceso continuo de descarga y recuperación de energía mediante la circulación continua de la solución de líquido iónico entre el reactor de descarga y el intercambiador de calor.
- 40 Preferiblemente, la temperatura de la solución de líquido iónico en la que está sumergido el generador electroquímico no excede los 60 °C, para evitar reacciones de degradación interna del electrolito del generador electroquímico y/o evitar un proceso de aceleración que conduzca a daños y/o explosión.
- 45 La etapa de descarga se puede implementar a temperaturas que varían de 20 °C a 60 °C, preferiblemente de 20 °C a 40 °C e incluso más preferiblemente a temperatura ambiente (20-25 °C).
- 50 El método se puede llevar a cabo bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo argón, dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla de los mismos.
- La solución de líquido iónico se puede enfriar para eliminar las calorías durante el proceso de descarga.
- 55 La solución de líquido iónico se puede agitar para mejorar la entrega de reactivo y/o mejorar el enfriamiento.
- El método de descarga permite descargar de forma segura el generador electroquímico para su reciclaje (por vía pirometalúrgica y/o por vía hidrometalúrgica) o su almacenamiento. Por ejemplo, puede tratarse de un almacenamiento temporal a la espera de ser trasladado, por ejemplo, a una planta de reciclaje para recuperar estos diferentes componentes.
- 60 Ventajosamente, el proceso de descarga puede realizarse durante el transporte del generador electroquímico, lo que ahorra un tiempo considerable y asegura el transporte del generador electroquímico.
- 65 A modo ilustrativo, un procedimiento de reciclaje puede incluir las siguientes etapas: clasificación, desmontaje, descarga según el método anteriormente descrito, reciclaje por las vías convencionales (pirometalurgia, hidrometalurgia, etc.).

Las fracciones recuperables del generador electroquímico pueden luego recuperarse y reutilizarse.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para descargar un generador electroquímico (10) que comprende un electrodo negativo (20) que contiene litio o sodio y un electrodo positivo (30) que contiene opcionalmente litio o sodio, el método comprende una etapa de descarga del generador electroquímico (10) durante la cual el generador electroquímico (10) se pone en contacto con una solución de líquido iónico (100) que comprende un líquido iónico disolvente y un polvo eléctricamente conductor para descargarlo.
- 10 2. Método según la reivindicación anterior, caracterizado porque la solución de líquido iónico comprende, además, una especie redox llamada oxidante capaz de reducirse en el electrodo negativo.
- 15 3. Método según la reivindicación anterior, caracterizado porque la solución de líquido iónico (100) comprende una segunda especie redox llamada reductora capaz de oxidarse sobre el electrodo positivo, la especie redox llamada oxidante y la especie redox llamada reductora forma un par de especies redox.
- 20 4. Método según la reivindicación anterior, caracterizado porque el par de especies redox es un par metálico, elegido preferentemente entre Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , V^{2+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{5+} , Sn^{2+}/Sn^{4+} , Ag^+/Ag^{2+} , Cu^+/Cu^{2+} , Ru^{4+}/Ru^{8+} o Fe^{2+}/Fe^{3+} , un par de moléculas orgánicas, un par de metalocenos como Fc/Fc^+ , o un par de moléculas halogenadas como por ejemplo Cl_2/Cl^+ o Cl^-/Cl_3^- .
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de líquido iónico (100) comprende un líquido iónico adicional.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de líquido iónico forma un disolvente eutéctico profundo.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la descarga del generador electroquímico (10) se realiza al aire o bajo atmósfera inerte.
- 30 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, anteriormente a la etapa de descarga del generador electroquímico (10), una etapa de desmontaje y/o una etapa de clasificación.
- 35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, posteriormente a la etapa de descarga del generador electroquímico (10), una etapa de almacenamiento y/o una etapa pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica.
- 40 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polvo eléctricamente conductor comprende partículas de un material carbonoso.
- 45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el método se lleva a cabo durante el transporte del generador electroquímico (10), por ejemplo a un lugar de reciclaje y/o desmontaje.

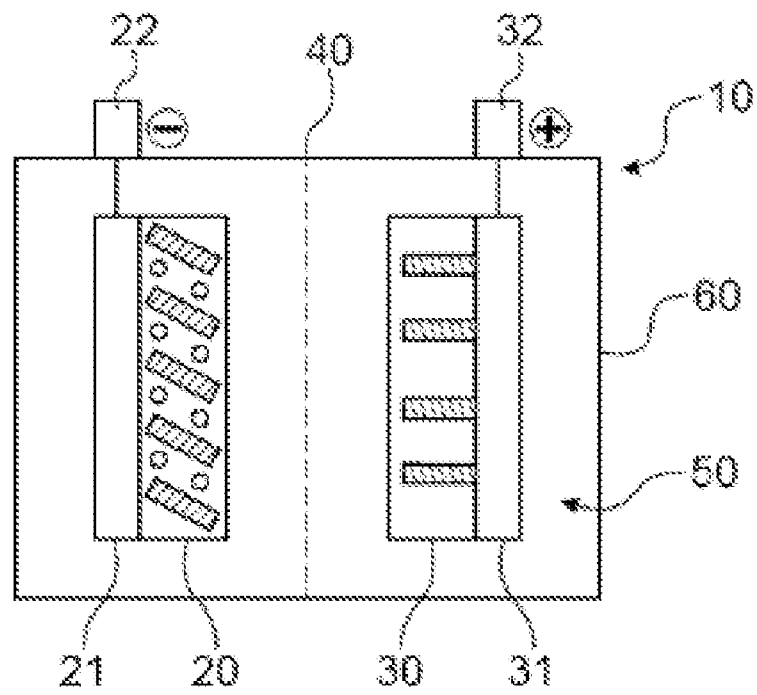


FIGURA 1