

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 108 918

②1 N° d'enregistrement national : **20 03254**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 22 B 3/44** (2019.12)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 01.04.20.

③0 Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.21 Bulletin 21/40.

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) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement Public — FR et ORANO Société Anonyme à
conseil d'administration — FR.

⑦② Inventeur(s) : BILLY Emmanuel.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-
sement Public, ORANO Société Anonyme à conseil
d'administration.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

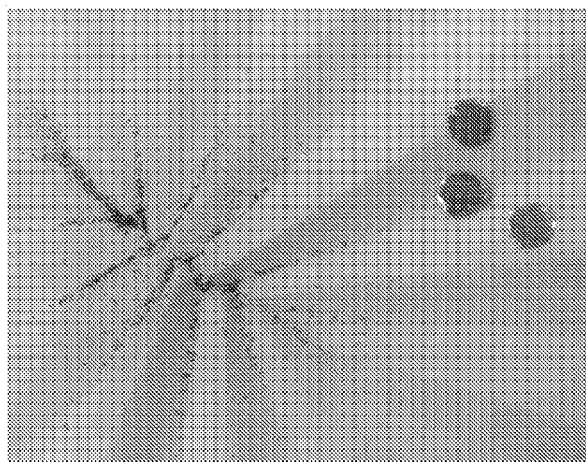
⑤④ PROCEDE DE RECYCLAGE D'UNE ELECTRODE.

⑤⑦ Procédé de recyclage d'au moins une électrode com-
prenant les étapes successives suivantes :

a) fourniture d'au moins une électrode comprenant un
collecteur de courant, un matériau actif et, éventuellement,
un liant,

b) immersion de l'au moins une électrode dans une so-
lution liquide ionique, comprenant un liquide ionique sol-
vant, en présence d'ultrasons, moyennant quoi on sépare le
matériau actif, et éventuellement le liant, du collecteur de
courant.

Figure pour l'abrégé: 3



FR 3 108 918 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE RECYCLAGE D'UNE ELECTRODE

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine général du recyclage des accumulateurs ou batteries, par exemple, au lithium et, plus particulièrement, au recyclage des batteries de type Li-ion.
- [0002] L'invention concerne un procédé de recyclage permettant de recycler des électrodes positives ou des électrodes négatives.
- [0003] L'invention est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de valoriser à la fois le matériau actif et le collecteur de courant.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0004] Le marché des accumulateurs (ou batteries) au lithium, en particulier de type Li-ion, est aujourd'hui en forte croissance notamment avec le développement des applications nomades (« smartphone », outillage électroportatif...) et avec l'émergence des véhicules électrique et hybrides.
- [0005] Les accumulateurs lithium-ion comprennent une anode, une cathode, un séparateur, un électrolyte et un boîtier (« casing ») qui peut être une poche en polymère, ou un emballage métallique. L'électrode négative comprend généralement du graphite, mélangé à un liant de type carboxyméthylcellulose (CMC) ou polyfluorure de vinylidène (PVDF), et déposé sur une feuille de cuivre jouant le rôle de collecteur de courant. L'électrode positive est un matériau d'insertion d'ions lithium (par exemple, LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{Li}_3\text{NiMnCoO}_6$, LiFePO_4), mélangé à un liant de type fluorure de polyvinylidène, et déposé sur une feuille d'aluminium jouant le rôle de collecteur de courant. L'électrolyte est constitué de sels de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4) solubilisés dans une base organique constituée de mélanges de solvants binaires ou ternaires à base de carbonates cycliques (carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, butylène de carbonate), linéaire ou ramifié (carbonate de diméthyle, carbonate de diéthyle, carbonate d'éthyle méthyle, diméthoxyéthane) en proportions diverses.
- [0006] Le fonctionnement est le suivant : lors de la charge, le lithium se désintercale du matériau actif de l'électrode positive et s'insère dans le matériau actif de l'électrode négative. Lors de la décharge, le processus est inversé.
- [0007] Etant donné les enjeux environnementaux, économiques et stratégiques en approvisionnement de certains métaux présents dans les batteries, il est nécessaire de recycler au moins 50% des matériaux contenus dans les piles Li-ion et accumulateurs (directive 2006/66/CE).

- [0008] En particulier, il s'agit de recycler et de valoriser des éléments provenant des collecteurs de courant (le cuivre, l'aluminium) et la matière active (le carbone et les oxydes métalliques).
- [0009] Lors du procédé de recyclage, les étapes de pré-traitement sont fondamentales car elles conditionnent la quantité de « black mass » (mélange contenant les métaux de l'électrode positive) pouvant être ensuite traitée par voie hydrométallurgique. On cherche à obtenir la fraction la plus concentrée possible en métaux tout en limitant au maximum la quantité d'impuretés.
- [0010] Pour cela, il est essentiel de séparer les matériaux d'insertion des collecteurs de courant métalliques (aluminium et cuivre typiquement). Ceci permet d'une part, de réduire la contamination par des éléments métalliques provenant des collecteurs de courant dans le bain chimique utilisé pour la valorisation des matériaux d'insertion (cobalt, lithium ou nickel), et, d'autre part, pour pouvoir récupérer les collecteurs de courant, et ainsi augmenter le taux de recyclage.
- [0011] La séparation des collecteurs de courant (Cu, Al) des matériaux d'insertion (carbone, oxydes métalliques) est généralement obtenues par des voies thermiques et/ou mécaniques.
- [0012] Par exemple, un traitement thermique à 500°C dégrade le liant de l'électrode. Des étapes de broyage et tamisage peuvent ensuite être réalisées pour récupérer les éléments de plus forte valeur. Cependant, la méthode génère des gaz toxiques et consomme du carbone avec formation de CO₂.
- [0013] La séparation mécanique, quant à elle, a un inconvénient majeur : elle ne permet pas de séparer complètement tous les composants des batteries, car certains composés (métaux, substances organiques, substances inorganiques) pénètrent les uns dans les autres, générant un mélange complexe dont les différents constituants sont difficiles à séparer.
- [0014] L'une des voies les plus prometteuses est la voie chimique car elle permet la dissolution des collecteurs de courant en milieu aqueux et/ou la dissolution des liants (CMC, PVDF,...). Cependant, la dissolution des collecteurs en milieux aqueux nécessite de grande quantité d'acides et/ou des acides concentrés. De plus, cela entraîne des impuretés dans le procédé hydrométallurgique. La dissolution de liant nécessite des solvants organiques (N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP), N-N diméthyl formamide (DMF), N-diméthyl acétamide (DMAC) ou diméthyl sulfoxyde (DMSO)), ce qui présente des risques et dangers pour l'homme et l'environnement.
- [0015] Afin de remédier à ces inconvénients, les recherches se sont tournées vers les liquides ioniques qui sont stables sous conditions atmosphériques (absence de réactions conduisant à la formation d'acide fluorhydrique). Ils permettent de séparer sélectivement le carbone et les oxydes métalliques des collecteurs de cuivre et d'aluminium

des piles et accumulateurs.

- [0016] Par exemple, en utilisant un liquide ionique [BMIM][BF₄] chauffé à 180 °C avec une agitation à 300 tours/min, il est possible de faire fondre un liant PVDF et ainsi séparer un collecteur en aluminium d'un matériau de cathode. Dans ces conditions de traitement, l'efficacité de séparation du collecteur d'aluminium du matériau actif LiCoO₂ est de 99% pour un traitement de 25min [1]. Cependant, le traitement présente plusieurs inconvénients : il doit être opéré à une température très importante de 180°C et l'utilisation d'un anion de type BF₄⁻ est néfaste pour une utilisation sous atmosphère ambiante car il se dégrade par hydrolyse avec l'eau, et forme de l'acide fluorhydrique.
- [0017] La fusion du liant PVDF d'une cathode, a également été réalisée avec un sel fondu AlCl₃-NaCl chauffé à 160°C, avec un rapport matériau actif/sel fondu de 10 %. Pour ces conditions de traitement, l'efficacité de séparation du collecteur d'aluminium du matériau actif LiCoO₂ est de 99,8 % massique après 20min de traitement [2]. Cependant, le traitement est opéré à une température également très importante de 160°C. De plus, l'utilisation d'un sel de type AlCl₃, sensible à l'eau, peut conduire à son hydrolyse et à la dissolution du collecteur.
- [0018] Il a également été démontré que le PVDF peut être dégradé en utilisant comme liquide ionique du chlorure de choline et de glycérol (un solvant eutectique profond), chauffé à 190°C. Au bout de 15 min, l'efficacité de séparation du collecteur d'aluminium du matériau actif Li(NiMnCo)_{1/3}O₂ est de 99,86% [3]. Cependant, les températures nécessaires à la réalisation du procédé sont également très importantes.

Exposé de l'invention

- [0019] Un but de la présente invention est de proposer un procédé permettant de recycler une électrode en séparant efficacement la matière active du collecteur de courant, le procédé devant pouvoir être mis en œuvre à des températures raisonnables (typiquement inférieures à 160°C).
- [0020] Pour cela, la présente invention propose un procédé de recyclage d'au moins une électrode comprenant les étapes successives suivantes :
- [0021] a) fourniture d'au moins une électrode comprenant un collecteur de courant, un matériau actif et, éventuellement, un liant,
- [0022] b) immersion de l'au moins une électrode dans une solution liquide ionique, comprenant un liquide ionique solvant, en présence d'ultrasons, moyennant quoi on sépare le matériau actif, et éventuellement le liant, du collecteur de courant.
- [0023] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par la mise en œuvre de l'étape de séparation avec un liquide ionique en présence d'ultrasons. Le milieu liquide ionique permet de décoller et de séparer sélectivement les différents composants d'une électrode, sans dissolution du liant lorsqu'il est présent, sans dégradation du milieu,

tout en évitant les dégagements de gaz. En présence d'ultrasons, le décollement/l'exfoliation des matériaux d'insertion du collecteur de courant, par immersion dans la solution liquide ionique, sont réalisées sur un temps très court (typiquement inférieur à 1h, voire inférieur ou égal à 30min) et pour des températures basses (typiquement inférieures ou égales à 150°C) avec des rendements supérieurs à 99%.

- [0024] Le procédé proposé permet d'extraire et de valoriser séparément le collecteur de courant et le matériau actif d'une électrode.
- [0025] Selon une première variante de réalisation, l'électrode est une électrode positive. Par électrode positive (aussi appelée cathode), on entend l'électrode qui est le siège d'une oxydation lors de la charge et qui est le siège d'une réduction lors de la décharge.
- [0026] Selon une deuxième variante de réalisation, l'électrode est une électrode négative. Par électrode négative (aussi appelée anode), on entend l'électrode qui est le siège d'une réduction lors de la charge et qui est le siège d'une oxydation lors de la décharge.
- [0027] Avantageusement, le liquide ionique solvant comprend un cation choisi dans l'une des familles suivantes : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium.
- [0028] Avantageusement, le liquide ionique solvant comprend un anion choisi parmi les halogénures ou les anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ noté TFSI⁻, bis(fluorosulfonyl)imide ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ noté FSI⁻, trifluorométhanesulfonate ou triflate noté CF_3SO_3^- , tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate noté FAP⁻ et bis(oxalato)borate noté BOB⁻.
- [0029] De manière encore plus avantageuse, l'anion est un chlorure, en association avec un cation ammonium ou phosphonium. Le liquide ionique solvant est, de préférence, le [P66614][Cl].
- [0030] Avantageusement, la solution liquide ionique forme un solvant eutectique profond.
- [0031] Avantageusement, le solvant eutectique profond est un mélange chlorure de choline et d'éthylène glycol.
- [0032] Avantageusement, l'étape b) est réalisée à une température allant de 20°C à 150°C, et de préférence de 30°C à 120°C.
- [0033] Avantageusement, l'étape b) est réalisée pendant une durée allant de 2min à 1h, et de préférence de 3min à 30min.
- [0034] Avantageusement, la puissance des ultra-sons va de 0,5 à 16kW.
- [0035] Avantageusement, la fréquence des ultra-sons est entre 16KHz et 500KHz et préférentiellement entre 16KHz et 50KHz.
- [0036] Avantageusement, la solution liquide ionique contient un ou plusieurs liquides ioniques additionnels.
- [0037] Avantageusement, à l'étape a), on fournit une pluralité d'électrodes, lesdites

électrodes étant identiques ou de natures différentes.

[0038] Le procédé présente de nombreux avantages :

- un gain économique et environnemental en séparant collecteurs de courant et matériau actif par un simple décollement,
- une faible température de mise en œuvre,
- une séparation sélective des différents éléments sans dissolution des collecteurs de courant et/ou du liant, ce qui évite les contaminations,
- une séparation sélective sans dégradation du milieu,
- éviter les dégagements de gaz, ce qui rend le procédé plus sûr,
- le procédé est simple et rapide à mettre en œuvre,
- le procédé évite la consommation de réactif et le retraitement des solutions (effluents),
- le procédé peut fonctionner en circuit fermé.

[0039] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

[0040] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

[0041] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

[0042] [fig.1] est un cliché photographique représentant des collecteurs de courant positifs, et de la matière active sous forme particulière obtenus après la mise en œuvre d'un procédé de l'art antérieur.

[0043] [fig.2a]

[0044] [fig.2b] sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage de matière active, sous forme particulière, obtenue après la mise en œuvre d'un procédé de l'art antérieur.

[0045] [fig.2c] est un cliché obtenu par diffraction des rayons X sur la matière active après la mise en œuvre d'un procédé de l'art antérieur,

[0046] [fig.3] est un cliché photographique représentant des collecteurs de courant positifs, et de la matière active sous forme particulière obtenus après la mise en œuvre d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention.

[0047] [fig.4a]

[0048] [fig.4b] sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage de matière active, sous forme particulière, et d'un collecteur de courant positif, obtenus après la

mise en œuvre d'un procédé de l'art antérieur.

[0049] [fig.5] est un cliché photographique représentant des collecteurs de courant négatifs, et de la matière active sous forme particulaire obtenus après la mise en œuvre d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention.

[0050] [fig.6] est un cliché photographique représentant des collecteurs de courant négatifs, et de la matière active sous forme particulaire obtenus après la mise en œuvre d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention.

[0051] [fig.7] est un cliché photographique représentant des collecteurs de courant positifs, et de la matière active sous forme particulaire obtenus après la mise en œuvre d'un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention.

[0052] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

[0053] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine du recyclage et/ou de la valorisation des électrodes de batteries/accumulateurs/piles de type Li-ion.

[0054] Le procédé de recyclage comprend les étapes successives suivantes :

[0055] a) fourniture d'une électrode comprenant un collecteur de courant recouvert par un matériau actif et, éventuellement, un liant,

[0056] b) immersion de l'électrode dans une solution liquide ionique, comprenant un liquide ionique solvant, en présence d'ultrasons, moyennant quoi on sépare le matériau actif, et éventuellement le liant, du collecteur de courant.

[0057] L'électrode peut provenir, par exemple, d'une pile ou d'un accumulateur.

[0058] Le matériau actif est un matériau actif d'insertion (aussi appelé matière active). Par liant, on entend un liant polymère. Le matériau actif et le liant sont, de préférence, mélangés.

[0059] L'électrode peut être une électrode négative (anode). Le matériau actif de l'électrode négative est, par exemple, à base carbone, par exemple, en graphite. Il peut également s'agir de titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Le matériau actif peut être mélangé à un liant de type PVDF. Le collecteur de courant peut être une feuille de cuivre.

[0060] L'électrode peut être une électrode positive (cathode). Le matériau actif est un matériau d'insertion d'ions lithium. Il peut s'agir d'un oxyde lamellaire de type LiMO_2 , d'un phosphate LiMPO_4 de structure olivine ou encore d'un composé spinelle LiMn_2O_4 . M représente un métal de transition. On choisira, par exemple, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_3\text{NiMnCoO}_6$, ou LiFePO_4 . Le matériau d'insertion peut être mélangé à un liant de type fluorure de polyvinylidène. Il est déposé sur un collecteur de courant, par exemple, une feuille d'aluminium.

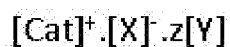
[0061] La plus grande dimension de l'électrode est, par exemple, entre 0,05 cm et 15 cm, et préférentiellement entre 0,5 et 5 cm.

[0062] Lors de l'étape b), l'électrode est immergée dans la solution liquide ionique.

- [0063] Plusieurs électrodes identiques ou de natures différentes peuvent être immergées, consécutivement ou simultanément, dans la solution liquide ionique.
- [0064] L'électrode est au moins partiellement immergée et est, de préférence, totalement immergée dans la solution liquide ionique.
- [0065] L'électrode peut être fixée à un autre élément ou flotter dans la solution liquide ionique.
- [0066] La solution liquide ionique permet de séparer, du collecteur de courant, la matière active sous forme de particules et de stabiliser ces particules tout en évitant leur dissolution. Il est également possible de séparer la matière active sous forme d'un bloc de particules dont la cohésion peut être assurée par le liant.
- [0067] Par particules, on entend des éléments de forme, par exemple, sphériques, allongées, ou ovoïdes. Elles peuvent avoir une plus grande dimension inférieure à 200µm, par exemple allant de 2nm à 20µm. Dans le cas de particules sphériques, il s'agit du diamètre. Cette taille peut être déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS).
- [0068] La solution comprend un ou plusieurs liquides ioniques. On entend par liquide ionique l'association d'au moins un cation et d'au moins un anion qui génère un liquide avec une température de fusion inférieure ou voisine de 100 °C. Les liquides ioniques sont des solvants non-volatiles et ininflammables et chimiquement stables à des températures supérieures à 200°C.
- [0069] La solution liquide ionique comprend au moins un liquide ionique dit liquide ionique solvant. On entend par liquide ionique solvant un liquide ionique qui est stable sur le plan thermique et chimique minimisant un effet de dégradation du milieu durant le phénomène de décollement.
- [0070] La solution liquide ionique peut également comprendre un ou plusieurs (deux, trois par exemple) liquides ioniques additionnels, c'est-à-dire qu'elle comprend un mélange de plusieurs liquides ioniques. Le ou les liquides ioniques additionnels (LI₂, LI₃,...) ont un rôle avantageux vis-à-vis de l'étape de décollement et en particulier vis-à-vis d'une ou des propriétés de : viscosité, solubilité, d'hydrophobicité, température de fusion.
- [0071] Le cation du liquide ionique solvant est, de préférence, choisi parmi l'une des familles suivantes : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium.
- [0072] De préférence, il s'agit d'un cation à faible impact environnemental, et bas coût. On choisira, avantageusement, un cation ammonium ou phosphonium. Avantageusement, la cation peut être choisi parmi le groupe constitué par un tétraalkylammonium, un *N,N*-dialkylimidazolium, un *N,N*-dialkylpyrrolidinium, un tétraalkylphosphonium, un trialkylsulfonium et un *N,N*-dialkylpipéridinium.
- [0073] En particulier, les cations phosphonium sont stables et facilitent l'extraction du

matériau actif sous forme particulière.

- [0074] Plus avantageusement on choisira un cation ayant des chaînes alkyles ou fluoro-alkyles en C₂-C₁₄, typiquement le cation [P66614]⁺ (trihexyltétradécyl-phosphonium).
- [0075] Le cation du liquide ionique solvant est associé à un anion qui est indifféremment organique ou inorganique, ayant préférentiellement un faible impact environnemental et un bas coût. Avantageusement, on utilisera des anions permettant d'obtenir au moins l'une, et de préférence l'ensemble, des propriétés suivantes :
- une viscosité modérée,
 - une température de fusion basse (liquide à température ambiante),
 - ne conduisant pas à l'hydrolyse (dégradation) du liquide ionique.
- [0076] De préférence, l'anion du liquide ionique solvant n'a pas ou a très peu d'affinité complexante. L'anion, est, par exemple, choisi parmi les halogénures, les anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (CF₃SO₂)₂N⁻ noté TFSI, bis(fluorosulfonyl)imide (FSO₂)₂N⁻ noté FSI, trifluorométhanesulfonate ou triflate CF₃SO₃⁻, tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate noté FAP⁻ et bis(oxalato)borate noté BOB⁻.
- [0077] De préférence, on choisit l'anion chlorure, par exemple, en association avec un cation ammonium ou phosphonium. A titre illustratif, on peut utiliser le liquide ionique solvant trihexyltétradécylphosphonium chlorure noté [P66614][Cl].
- [0078] Parmi les différentes combinaisons envisageables, on privilégiera un milieu à faible coût et à faible impact environnemental (biodégradabilité).
- [0079] On peut ainsi choisir un milieu, non toxique, possédant une biodégradabilité élevée et pouvant même être utilisé comme additif alimentaire.
- [0080] Par exemple, on choisira un liquide ionique formant un solvant eutectique profond (ou DES pour "deep eutectic solvents"). Il s'agit d'un mélange liquide à température ambiante obtenu par formation d'un mélange eutectique de 2 sels, de formule générale :
- [Math 1]



avec :

[Cat]⁺ est le cation du liquide ionique solvant (par exemple ammonium),

[X]⁻ un anion halogénure (par exemple Cl⁻),

[Y] un acide de Lewis ou de Brönsted qui peut être complexé par l'anion X⁻ du liquide ionique solvant, et z le nombre de molécules Y.

- [0081] Par exemple, le DES est le chlorure de choline en association avec un donneur de liaison H d'une très faible toxicité, comme l'éthylène glycol, le glycérol ou l'urée, ce qui garantit un DES non toxique et à très faible coût. Selon un autre exemple de réalisation, la chlorure de choline peut être remplacée par de la bétaine.
- [0082] Optionnellement, la solution liquide ionique peut comprendre un agent desséchant,

et/ou un agent favorisant le transport de matière.

[0083] L'agent desséchant anhydre peut être un sel n'intervenant pas dans les réactions aux électrodes et ne réagissant pas avec le solvant, par exemple MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaSO_4 , K_2CO_3 , NaOH , KOH ou CaO .

[0084] L'agent favorisant le transport de matière est, par exemple, une fraction d'un co-solvant pouvant être ajouté pour diminuer la viscosité, comme 5% d'eau. On peut également introduire un solvant organique et, plus avantageusement, on peut utiliser les résidus d'électrolyte de batteries comme co-solvant (milieu à base de carbonate) pour augmenter le taux de recyclage de la batterie. De manière non-exhaustive, on peut citer le vinylène carbonate (VC), le gamma-butyrolactone (γ -BL), le propylène carbonate (PC), le poly(éthylène glycol), le diméthyl éther. La concentration de l'agent favorisant le transport de matière va, avantageusement, de 1% à 40% et plus avantageusement de 5% à 15 % en masse.

[0085] Lors du procédé, la température du mélange est, de préférence inférieure à 160°C, et encore plus préférentiellement inférieure à 150°C. Elle va par exemple, de 20°C à 150°C, préférentiellement de 30°C à 150°C, encore plus préférentiellement de 30°C à 120°C.

[0086] L'étape b) peut être réalisée sous air ou sous atmosphère inerte comme, par exemple, sous argon ou azote.

[0087] Une agitation, par exemple entre 50 tours/min et 2000 tours/min, peut être réalisée pour assurer l'apport en réactif. Cette vitesse sera ajustée en fonction de la solution liquide ionique. De préférence, l'agitation va de 200 tours/min à 800 tours/min.

[0088] L'étape b) est réalisée sous ultrasons. L'activation par les ultrasons permet de réduire considérablement la température et/ou le temps nécessaire pour décoller intégralement le matériau actif du collecteur de courant.

[0089] De préférence, la fréquence des ultrasons est entre 16KHz et 500KHz et préférentiellement entre 16KHz et 50KHz.

[0090] De préférence, la puissance des ultrasons est entre 0,5 et 16kW.

[0091] La durée de l'étape b) (étape de décollement) peut être estimée suivant la nature et les dimensions du broyat des piles et accumulateurs.

[0092] Le procédé de recyclage de l'électrode peut être mis en œuvre dans un procédé de recyclage de piles et/ou accumulateurs et/ou batteries. Le procédé de recyclage peut comprendre les étapes suivantes : tri, démantèlement de la batterie, prétraitement physique (broyage, séparation manuelle,...) et/ou chimique (lavage de l'électrolyte,...), mise en place du procédé de recyclage de l'électrode précédemment décrit.

[0093] Ce procédé de recyclage peut en outre comprendre une étape ultérieure au cours de laquelle on réalise des techniques conventionnelles (pyrométallurgique et/ou hydrométallurgie,...) pour récupérer et valoriser les différents composants, et principalement, la

matière active (oxyde de métaux).

[0094] Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :

[0095] **Exemple 1 : Décollement d'une électrode positive en milieu liquide ionique P66614 Cl (exemple comparatif) :**

[0096] Une pile de type Li-ion 18650 est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode positive, formée d'un collecteur en aluminium et de matériaux actif de type $\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$, est retirée manuellement. L'électrode positive, sous forme de pastilles d'électrode, est plongée dans 50mL d'une solution liquide ionique $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ (Trihexyltétradécylphosphonium chloride) à la température de 110°C sous une agitation de 200 tours/min (rpm). Après 1 heure de traitement, le décollement de la matière active est intégral. L'aluminium est exempt de particules et sans présence de corrosion à la surface, tandis que la matière active ($\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$) est sous forme de petites particules intactes (figure 1).

[0097] **Exemple 2 : Décollement d'une électrode positive en milieu liquide ionique Ethaline (exemple comparatif) :**

[0098] Une pile de type Li-ion 18650 est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode positive formée d'un collecteur en aluminium et de matériaux actif de type $\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$ est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont ensuite plongées dans 50mL d'une solution liquide ionique Ethaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à la température de 150 °C sous une agitation de 200 tours/min.

[0099] Après 3,5 heures de traitement, le décollement de la matière active est intégral. A l'issue du procédé, la matière active ($\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$) est sous forme de petites particules (Figures 2a, 2b) et l'aluminium, exempt de particules, et ne présente pas de signe de corrosion à sa surface. Une analyse par diffraction des rayons X confirme que les particules ont une composition (en cobalt, manganèse et nickel) identique à celle initiale (figure 2c).

[0100] **Exemple 3 : Décollement d'une électrode positive en milieu liquide ionique Ethaline avec activation par ultrasons selon l'invention :**

[0101] Une pile de type Li-ion 18650 est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode positive formée d'un collecteur de courant en aluminium et de matériaux actif de type $\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$ est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont plongées dans 50mL d'une solution liquide ionique Ethaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à 150 °C sous une agitation de 200 tours/min et en présence d'ultrasons.

[0102] Après seulement 20 minutes de traitement, le décollement de la matière active est intégral. L'aluminium est exempt de particules, ne présente pas de signe de corrosion en surface et la matière active ($\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$) est sous forme de petites particules

intactes (Figure 3).

[0103] **Exemple 4 : Décollement d'une électrode négative en milieu liquide ionique Ethaline (exemple comparatif) :**

[0104] Une pile de type Li-ion 18650 est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode négative formée d'un collecteur de courant en cuivre et carbone comme matière active est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont plongées dans 50mL d'une solution liquide ionique Ethaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à 150 °C sous une agitation de 200 tours/min.

[0105] Après 2 heures de traitement, le décollement du matériau d'insertion (carbone) est intégral. Le cuivre est exempt de particules, ne présente pas de signe de corrosion en surface et la matière active est sous forme de petites particules intactes (Figure 4).

[0106] **Exemple 5 : Décollement d'une électrode négative en milieu liquide ionique Ethaline avec activation par ultrasons selon l'invention :**

[0107] Une pile de type Li-ion 18650 SAMSUNG est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode négative (carbone et collecteur de cuivre) est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont ensuite plongées dans 50mL d'une solution liquide ionique éthaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à 30 °C sous une agitation de 200 tours/min et en présence d'ultrasons.

[0108] Après 3 minutes de traitement, le décollement du matériau d'insertion (carbone) est intégral. Le cuivre est exempt de particules et sans présence de corrosion à la surface, tandis que le carbone est sous forme de petites particules intactes (Figure 5).

[0109] **Exemple 6 : Décollement d'une électrode négative en milieu liquide ionique Ethaline avec activation par ultrasons selon l'invention :**

[0110] Une pile de type Li-ion 18650 SONY est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode négative (carbone et collecteur de cuivre) est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont ensuite plongées dans 50 mL d'une solution liquide ionique Ethaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à 30 °C sous une agitation de 200 tours/min et en présence d'ultrasons.

[0111] Après 30 minutes de traitement, le décollement du matériau d'insertion (carbone) est intégral. Le cuivre est exempt de particules et sans présence de corrosion à la surface, tandis que le carbone est sous forme de petites particules intactes (Figure 6).

[0112] **Exemple 7 : Décollement d'une électrode positive en milieu liquide ionique Ethaline avec activation par ultrasons selon l'invention :**

[0113] Une pile de type Li-ion 18650 SAMSUNG est préalablement déchargée, ouverte et puis séchée. L'électrode positive (NMC et collecteur d'aluminium) est retirée manuellement. Des pastilles d'électrode sont ensuite plongées dans 50mL d'une solution liquide ionique Ethaline (mélange chlorure de choline : éthylène glycol en rapport 1 :2) à 120 °C sous une agitation de 200 tours/min et en présence d'ultrasons.

- [0114] Après seulement 10 minutes de traitement, le décollement de la matière active est intégral. L'aluminium est exempt de particules et sans présence de corrosion à la surface, tandis que la matière active ($\text{Li}(\text{NiMnCo})_{1/3}\text{O}_2$) est sous forme de petites particules intactes (Figure 7).

REFERENCES

- [0115] [1] Zeng et al. "Innovative application of ionic liquid to separate Al and cathode materials from spent high-power lithium-ion batteries", *Journal of Hazardous Materials* (2014) 271, 50-56.
- [0116] [2] Wang et al. "Efficient Separation of Aluminum Foil and Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using a Low-Temperature Molten Salt", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2019), 7(9), 8287-8294.
- [0117] [3] Wang et al. "A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries" *Journal of Hazardous Materials* (2019), 380, 120846.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage d'au moins une électrode comprenant les étapes successives suivantes :
- a) fourniture d'au moins une électrode comprenant un collecteur de courant, un matériau actif et, éventuellement, un liant,
 - b) immersion de l'au moins une électrode dans une solution liquide ionique, comprenant un liquide ionique solvant, en présence d'ultrasons, moyennant quoi on sépare le matériau actif, et éventuellement le liant, du collecteur de courant.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique solvant comprend un cation choisi dans l'une des familles suivantes : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le liquide ionique solvant comprend un anion choisi parmi les halogénures, les anions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), bis(fluorosulfonyl)imide ($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$), trifluorométhanesulfonate, tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate et bis(oxalato)borate.
- [Revendication 4] Procédé selon les revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'anion est un chlorure, en association avec un cation ammonium ou phosphonium, le liquide ionique solvant étant, de préférence, le $[\text{P66614}][\text{Cl}]$.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution liquide ionique forme un solvant eutectique profond.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant eutectique profond est un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée à une température allant de 20°C à 150°C , et de préférence de 30°C à 150°C .
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée pendant une durée allant de 2min à 1h, et de préférence de 3min à 30min.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la puissance des ultra-sons va de 0,5 à 16kW.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fréquence des ultra-sons est entre 16KHz et 500KHz et préférentiellement entre 16KHz et 50KHz.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la solution liquide ionique contient un ou plusieurs liquides ioniques additionnels.

[Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape a), on fournit une pluralité d'électrodes, lesdites électrodes étant identiques ou de natures différentes.

[Fig. 1]

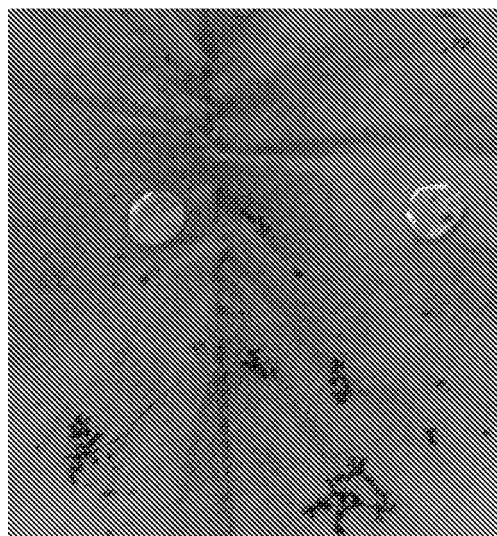


FIG.1

[Fig. 2a]

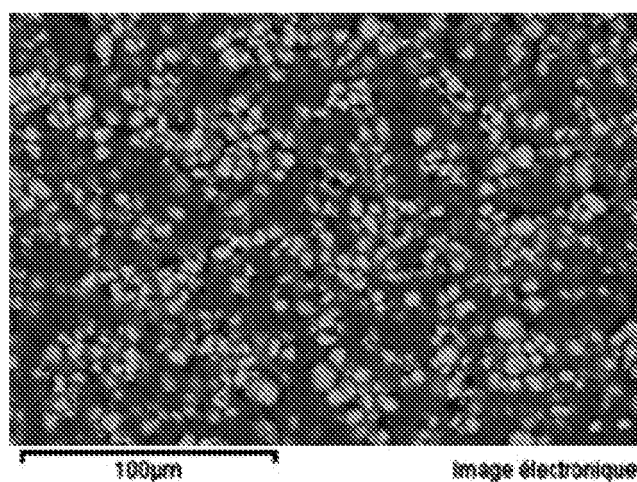


FIG.2a

[Fig. 2b]

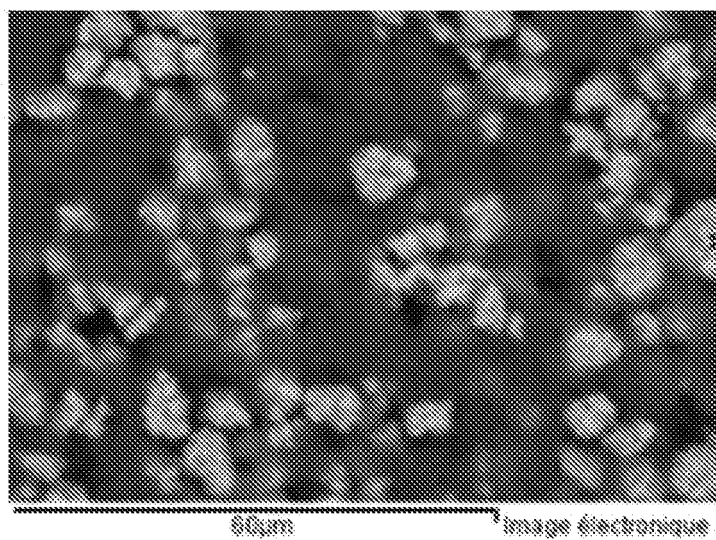


FIG.2b

[Fig. 2c]

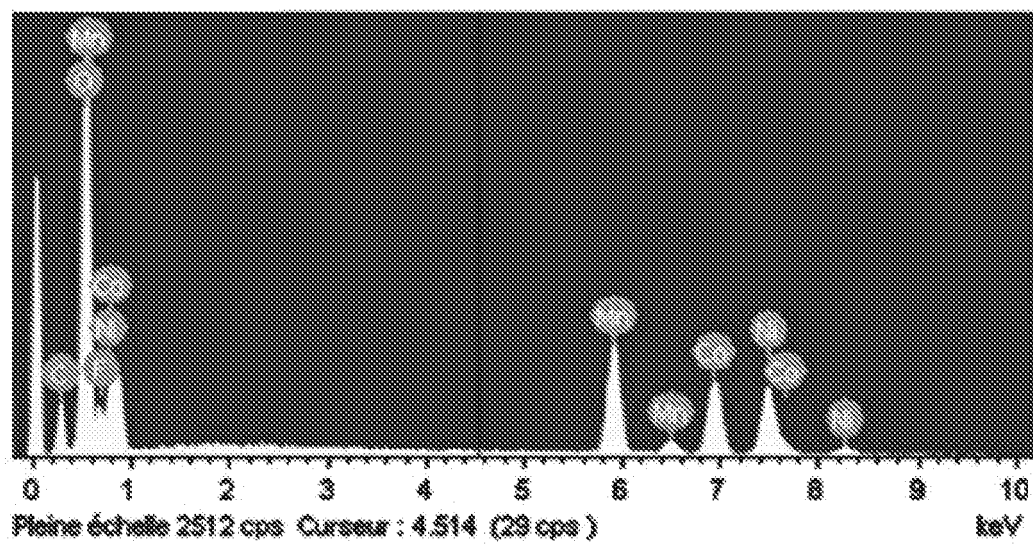


FIG.2c

[Fig. 3]

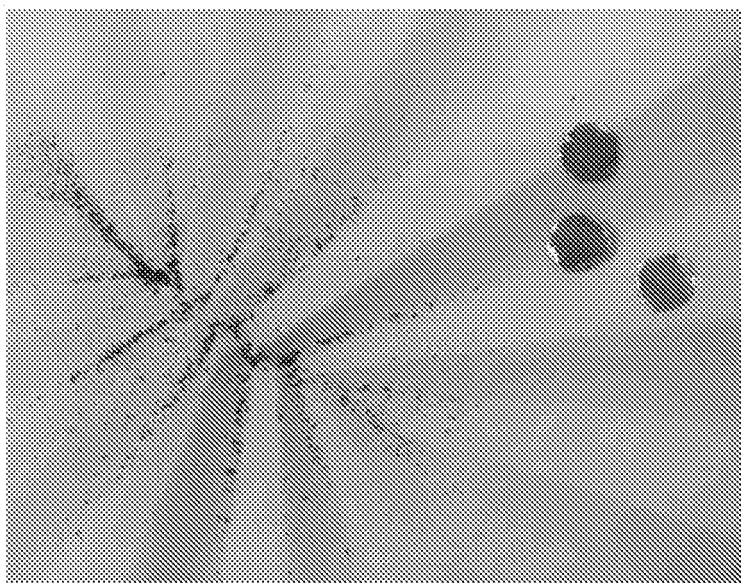


FIG.3

[Fig. 4a]

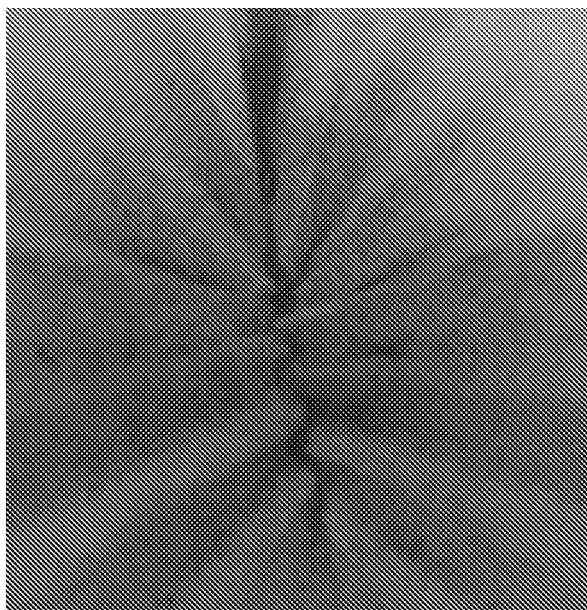


FIG.4a

[Fig. 4b]

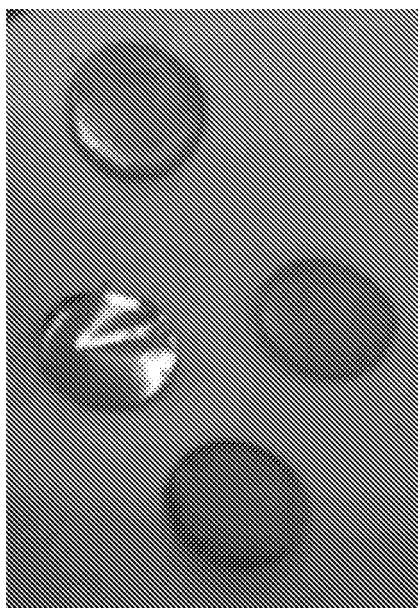


FIG.4b

[Fig. 5]

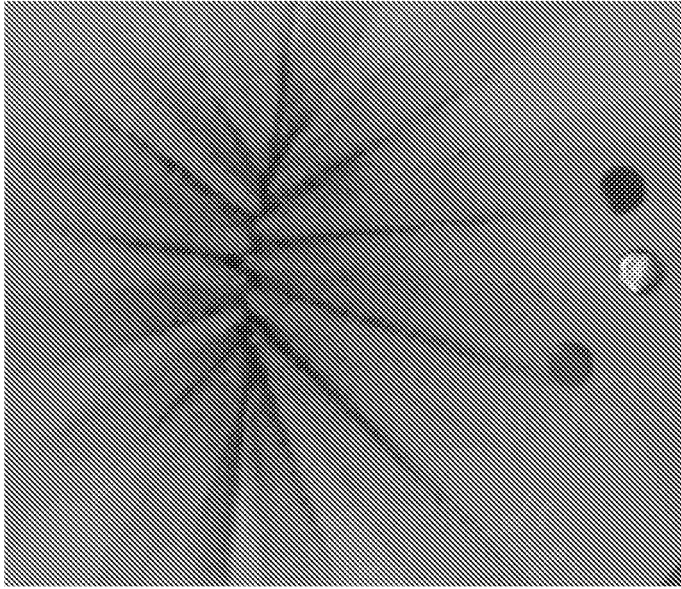


FIG.5

[Fig. 6]

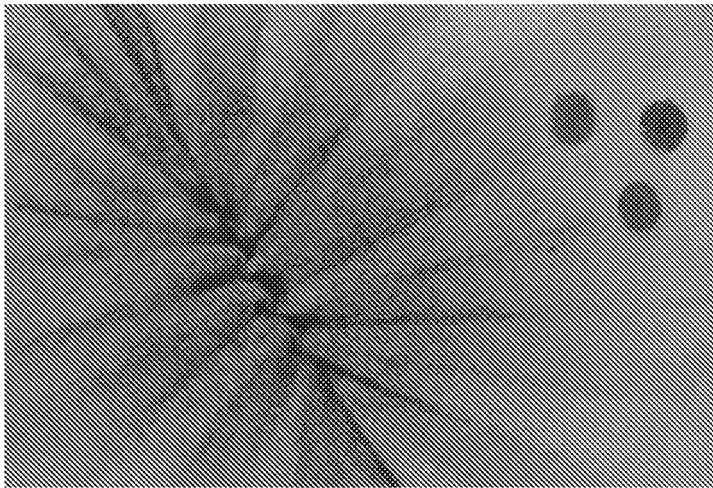


FIG.6

[Fig. 7]

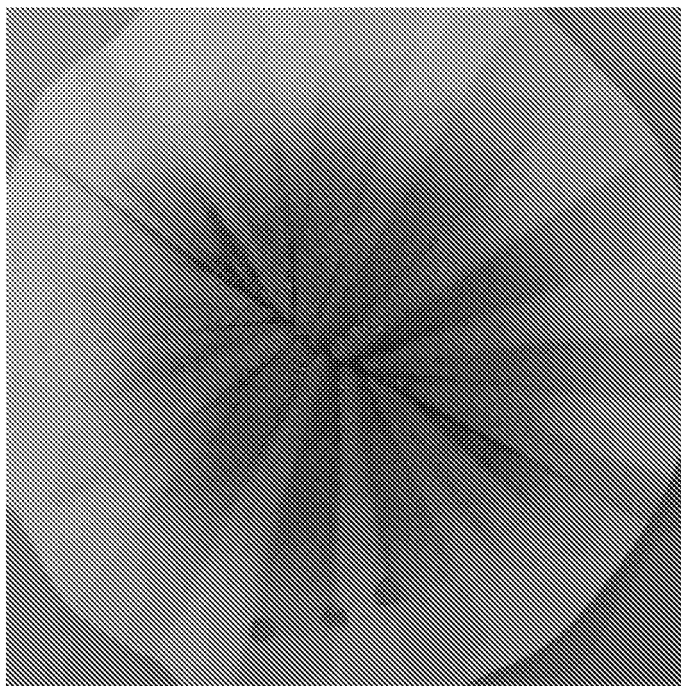


FIG.7

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 879205
FR 2003254

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		
X	CN 109 536 713 A (CHANGCHUN INST APPLIED CHEMISTRY CAS) 29 mars 2019 (2019-03-29)	1-4,7-12	C22B3/44
Y	* alinéas [0001], [0021] - [0035] *	5,6	
	* revendications *		
	* figure *		
Y,D	----- WANG MENGMEI ET AL: "A low-toxicity and high-efficiency deep eutectic solvent for the separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries", JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 380, 29 juin 2019 (2019-06-29), XP085843885, ISSN: 0304-3894, DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.120846 [extrait le 2019-06-29] * abrégé * * page 2, colonne 1, ligne 49 - colonne 2, ligne 34 * * section "4. Conclusion" * * figures 1, 3, 6 *	5,6	
A	----- XIAOHONG ZHENG ET AL: "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries", ENGINEERING, vol. 4, no. 3, 24 mai 2018 (2018-05-24), pages 361-370, XP055751032, ISSN: 2095-8099, DOI: 10.1016/j.eng.2018.05.018 * abrégé * * sections "3.1 Pretreatment process", "3.1.1. Solvent dissolution method" et "3.1.3 Ultrasonic-assisted separation" * * tableau 2 * * figure 1 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 novembre 2020		Riba Vilanova, Marta	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2003254 FA 879205

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 **30-11-2020**

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
CN 109536713	A	29-03-2019	AUCUN