

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 16.12.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.06.25 Bulletin 25/25.

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 :

Demanda(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public à caractère industriel et commercial — FR.

72 Inventeur(s) : RUIZ Jean-Christophe, LEYBROS Antoine, VENDITTI Amelys, GAILLARD Alexandre et BRIAND Axel.

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public à caractère industriel et commercial.

74 Mandataire(s) : Cabinet NONY.

54 Procédé de recyclage d'accumulateurs électrochimiques métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie), Appareil et Installation de recyclage associés.

57 Procédé de recyclage d'accumulateurs électrochimiques métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie, comprenant une étape d'ouverture de l'emballage d'accumulateur et l'extraction simultanée de l'électrolyte liquide et/ou une étape d'extraction du(des) liant(s) organique(s), Appareil et Installation de recyclage associés.

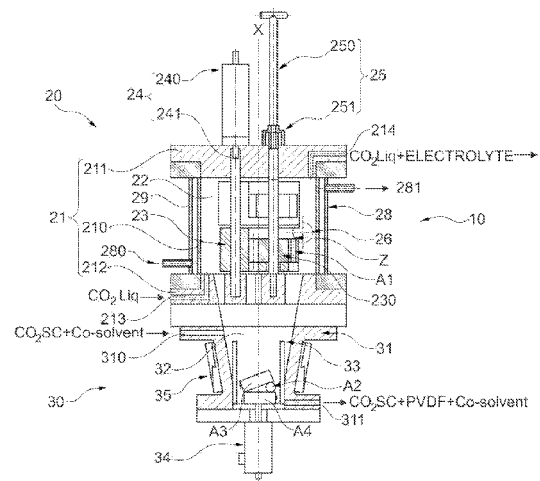
L'invention concerne un procédé de recyclage d'un accumulateur métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie, qui met en œuvre deux étapes qui peuvent être réalisées indépendamment et qui consistent en :

- une ouverture de l'emballage (souple ou boîtier) de l'accumulateur, qu'il soit chargé ou déchargé électriquement,

- une extraction hors du faisceau électrochimique, de l'électrolyte par circulation d'un fluide dense, sous pression, et

- une extraction du liant, notamment du PVDF, liant les matériaux d'insertion aux collecteurs de courant des électrodes par circulation de CO₂ en conditions supercritiques.

Figure pour l'abrégé : Fig.6



Description

Titre de l'invention : Procédé de recyclage d'accumulateurs électrochimiques métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie), Appareil et Installation de recyclage associés.

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne le domaine des accumulateurs électrochimiques, et plus particulièrement à des accumulateurs métal-ion.
- [0002] L'invention vise principalement à proposer une solution fiable et aisée d'extraction de l'électrolyte liquide et des liants constituants des faisceaux électrochimiques d'accumulateurs hors d'usage et/en fin de vie, et ce en vue du recyclage des matériaux d'intérêt des faisceaux.
- [0003] Bien que décrite en référence à un accumulateur Lithium-ion, l'invention s'applique à tout accumulateur électrochimique métal-ion, c'est-à-dire également les accumulateurs sodium-ion, Magnésium-ion, Aluminium-ion...ou de manière plus générale à tout accumulateur électrochimique, notamment les accumulateurs Ni-Cd, Pb,
- [0004] Un accumulateur ou module ou pack-batterie en fin de vie, concerné par le procédé selon l'invention peut avoir été embarqué ou stationnaire. Par exemple, les domaines des transports électriques et hybrides et les systèmes de stockage connectés au réseau peuvent être envisagés dans le cadre de l'invention.
- [0005] Par « faisceau électrochimique » on entend ici et dans le cadre de l'invention, le cœur électrochimique d'un accumulateur comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte liquide, le cas échéant imprégnant un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une électrode positive ou cathode et une électrode négative ou anode, un collecteur de courant connecté à la cathode, un collecteur de courant connecté à l'anode.

Technique antérieure

- [0006] Actuellement, les accumulateurs électrochimiques au lithium sont utilisés et préconisés dans de nombreuses applications embarquées, comme les véhicules dits tout électriques et hybrides, les véhicules électriques dits légers (vélo, trottinette, etc.) ou encore les applications nomades (ordinateurs, téléphonie, caméscopes, appareil photographique, systèmes de positionnement par satellite (GPS)...).
- [0007] Le marché des accumulateurs Li-ion est aujourd'hui en forte croissance en raison des nouvelles applications liées principalement à l'émergence et au développement des véhicules hybrides, des véhicules tout électriques, et à la poursuite du développement des appareils électroportatifs.

- [0008] Les contraintes environnementales croissantes, notamment la directive 2006/66/CE du 6 septembre 2006, obligent les producteurs d'accumulateurs à assumer le recyclage des accumulateurs en fin de vie, qu'ils ont commercialisés.
- [0009] Une attention toute particulière est portée à la problématique des ressources nécessaires aux technologies en développement, en particulier des ressources rares et stratégiques.
- [0010] Le recyclage des piles et accumulateurs est donc un enjeu majeur pour la transition et l'indépendance énergétique en France, en Europe et dans le monde, les accumulateurs arrivés en fin de vie représentant une source importante de matériaux d'intérêts, tels que Co, Ni, Li, etc., communément appelée mine urbaine. Autrement dit, parmi les stratégies de fin de vie des batteries lithium-ion, le recyclage des batteries usagées est une solution pour réaliser le développement durable et la pollution minimale de l'environnement.
- [0011] Dans cette optique, le parlement européen a validé en Juin 2023 une mise à jour de la directive 2006/66/CE visant notamment à imposer des niveaux minimums de cobalt, plomb, lithium issus de la valorisation des déchets dans des accumulateurs nouvellement fabriqués.
- [0012] Telle qu'illustrée schématiquement en figures 1 et 2, une batterie ou accumulateur lithium-ion comporte usuellement un faisceau électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte 1, qui peut être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une électrode positive ou cathode 2 et une électrode négative ou anode 3, un collecteur de courant 4 connecté à la cathode 2, un collecteur de courant 5 connecté à l'anode 3 et enfin, un emballage 6 agencé pour contenir la cellule électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant 4, 5.
- [0013] L'architecture des batteries lithium-ion conventionnelles comporte une anode, une cathode et un électrolyte. Plusieurs types de géométrie d'architecture conventionnelle sont connus :
- [0014] - une géométrie cylindrique telle que divulguée dans la demande de brevet US2006/0121348;
- [0015] - une géométrie prismatique telle que divulguée dans les brevets US 7348098, US 7338733;
- [0016] - une géométrie en empilement telle que divulguée dans les demandes de brevet US2008/060189, US 2008/0057392, et brevet US 7335448.
- [0017] Ces différents types de géométrie sont également décrits dans la publication [1].
- [0018] Le constituant d'électrolyte 1 peut être de forme solide, gel ou liquide. Sous cette dernière forme, le constituant peut comprendre un séparateur en polymère, en céramique ou en composite microporeux imbibé d'électrolyte (s) organique (s) ou

de type liquide ionique qui permet le déplacement de l'ion lithium de la cathode à l'anode pour une charge et inversement pour une décharge, ce qui génère le courant. L'électrolyte liquide organique est réalisé avec une formulation permettant d'obtenir une large fenêtre de stabilité électrochimique et une forte conductivité ionique :[2]. Ainsi, il est en général constitué d'un mélange de solvants organiques, non aqueux et de sels de lithium, ainsi que d'additifs permettant d'améliorer les performances, tels que la formation et la croissance des interfaces électrodes/électrolyte (SEI), la limitation des réactions secondaires, etc. Les électrolytes peuvent être composés d'un mélange binaire ou ternaire à base de carbonates cycliques (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), butylène de carbonate), linéaires ou ramifiés (carbonate de diméthyle (DMC), carbonate de di-éthyle (DEC), carbonate d'éthyle méthyle (EMC), diméthoxyéthane) en proportions diverses dans lequel sont dissous un ou plusieurs sels conducteurs ioniques de lithium, tels que LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiFSI , LiTDI , LiDFOB , LiBF_4 , LiClO_4 , etc...

- [0019] L'électrode positive ou cathode 2 est constituée de matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composite. La cathode est constituée principalement d'oxydes de métaux de transition (Cobalt, Nickel, Manganèse) ou des composés polyanioniques ($[\text{PO}_4]^{3-}$).
- [0020] Les matériaux d'insertion utilisés sont le phosphate de fer lithié LiFePO_4 , l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 , l'oxyde de manganèse lithié, éventuellement substitué, LiMn_2O_4 ou d'oxyde de métaux de transition, comme les matériaux lamellaires par exemple, un matériau à base de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, ou un matériau à base de type oxyde de nickel cobalt aluminium $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.
- [0021] Les accumulateurs Li-ion sont communément désignés sous la forme d'acronymes qui font références aux éléments chimiques qui constituent la cathode : NMC pour nickel-manganèse-cobalt, LCO pour lithium-oxyde de cobalt, LFP pour lithium-phosphate de fer ou encore LMO pour lithium-oxyde de manganèse.
- [0022] Les cathodes de type NMC sont à ce jour les plus utilisées car ce sont celles qui permettent d'obtenir la meilleure densité énergétique (entre 150 et 200 Wh.kg-1) : [3].
- [0023] Un liant polymère permet de créer l'adhérence entre le collecteur de courant 4 et la matière active de la cathode 2. Le liant le plus utilisé pour la cathode 2 est le polyfluorure de vinylidène (PVDF). On peut aussi trouver un liant à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ou encore de carboxyméthylcellulose (CMC).
- [0024] L'électrode négative ou anode 3 est très souvent constituée de carbone graphite ou en $\text{Li}_4\text{TiO}_5\text{O}_{12}$ (matériau titanate), éventuellement également à base de silicium ou de

composite formé à base de silicium. Cette électrode négative tout comme l'électrode positive peut également contenir des additifs conducteurs électroniques ainsi que des additifs polymères qui lui confèrent des propriétés mécaniques et des performances électrochimiques appropriées à l'application batterie lithium-ion ou à son procédé de mise en œuvre. Une anode 3 en carbone graphite présente un équilibre intéressant entre un coût relativement faible, une densité énergétique modérée et une durée de vie élevée, par rapport à tout autre matériau d'anode de type intercalation.

- [0025] Un liant polymère permet de créer l'adhérence entre le collecteur de courant 5 et la matière active de l'anode 3. A l'instar de la cathode 2, le liant le plus utilisé pour l'anode 3 est le polyfluorure de vinylidène (PVDF).
- [0026] L'anode et la cathode en matériau d'insertion du Lithium peuvent être déposées en continu selon une technique usuelle sous la forme d'une couche active sur une feuille ou feuillard métallique constituant un collecteur de courant.
- [0027] Le collecteur de courant 4 connecté à l'électrode positive est en général en aluminium.
- [0028] Le collecteur de courant 5 connecté à l'électrode négative est en général en cuivre, en cuivre nickelé ou en aluminium. Plus précisément, l'aluminium est utilisé pour les collecteurs de courant communs à des électrodes positive et négative de titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le cuivre est plutôt utilisé pour les électrodes négatives de graphite (Cgr), de silicium (Si) ou de composite silicium (Si-C).
- [0029] Une batterie ou accumulateur lithium-ion peut comporter bien évidemment une pluralité de cellules électrochimiques qui sont empilées les unes sur les autres.
- [0030] Traditionnellement, une batterie ou accumulateur Li-ion utilise un couple de matériaux à l'anode et à la cathode lui permettant de fonctionner à un niveau de tension élevé, typiquement 1,5 et 4,2 Volt.
- [0031] Selon le type d'application et/ou du procédé de réalisation visé(s), on cherche à réaliser soit un accumulateur lithium-ion fin et flexible soit un accumulateur rigide : l'emballage est alors soit souple, soit rigide, et constitue, dans ce dernier cas, en quelque sorte un boîtier.
- [0032] Les emballages souples appelés couramment « pouch » sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau composite multicouches, constitué d'un empilement de couches d'aluminium recouvertes par un ou plusieurs film(s) en polymère laminés par collage.
- [0033] Les emballages rigides (boîtiers d'accumulateur) sont usuellement fabriqués à partir d'un matériau métallique, typiquement un alliage d'aluminium ou en acier inoxydable ou d'un polymère rigide comme l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS).
- [0034] La géométrie des boîtiers rigides d'emballages d'accumulateurs Li-ion peut être cylindrique, car la plupart des cellules électrochimiques des accumulateurs sont enroulées par bobinage selon une géométrie cylindrique autour d'un mandrin

cylindrique. Des formes prismatiques de boîtiers sont également réalisées par bobinage aplati.

- [0035] Un des types de boîtier rigide de forme cylindrique, usuellement fabriqué pour un accumulateur Li-ion de forte capacité, est illustré en [Fig.3].
- [0036] Un boîtier rigide de forme prismatique est également montré en [Fig.4].
- [0037] Le boîtier 6 comporte une enveloppe latérale cylindrique 7, un fond 8 à une extrémité, un couvercle 9 à l'autre extrémité, le fond 8 et le couvercle 9 étant assemblés à l'enveloppe 7. Le couvercle 9 est en général serti au niveau d'une gorge de sertissage. Il peut également être soudé. Le couvercle 9 supporte les pôles ou bornes de sortie du courant 4,5. Une des bornes de sortie (pôles), par exemple la borne négative 5 est soudée sur le couvercle 9 tandis que l'autre borne de sortie, par exemple la borne positive 4, passe à travers le couvercle 9 avec interposition d'un joint non représenté qui isole électriquement la borne positive 4 du couvercle.
- [0038] Une autre configuration possible est qu'une des bornes de sortie (pôles), par exemple la borne positive 4 est reliée au faisceau électrochimique F de l'accumulateur A par la languette formant un collecteur 40 et fait saillie et passe à travers le couvercle 9 avec interposition d'un joint non représenté qui isole électriquement la borne positive 4 du couvercle. L'autre borne de sortie, par exemple la borne négative 5, est constituée par le fond et donc l'enveloppe latérale du boîtier 6 qui est connectée électriquement.
- [0039] Cette configuration illustrée à la [Fig.5], avec le faisceau électrochimique enroulé autour d'un mandrin M, est par exemple celle que l'on rencontre typiquement dans les accumulateurs existants de format 18650, 21700 ou 4680.
- [0040] Pour chacun des trois types de géométrie d'accumulateurs, ces derniers peuvent être assemblés et reliés entre eux pour former des batteries d'accumulateurs (aussi appelées batteries), et ce afin d'augmenter l'énergie stockée sous forme électrochimique.
- [0041] Un assemblage de plusieurs accumulateurs est généralement appelé module de batterie ou module. Et en assemblant plusieurs modules, on obtient un pack-batterie, aussi appelé pack.
- [0042] Un pack batterie est ainsi constitué d'un nombre variable d'accumulateurs, pouvant atteindre plusieurs milliers, qui sont reliés électriquement en série et/ou en parallèle entre eux et généralement par des barres de connexion, appelées usuellement busbars.
- [0043] On pourra se référer à la publication [4] pour les constitutions de modules et pack-batteries.
- [0044] Dans l'ensemble des accumulateurs assemblés ou non sous la forme de modules et de pack-batteries, la majeure partie des matériaux d'intérêt pour un recyclage sont situés dans le faisceau électrochimique des accumulateurs.
- [0045] Plusieurs procédés sont possibles pour libérer ces matériaux d'intérêts. Les procédés les plus utilisés actuellement sont les traitements thermiques notamment par pyrolyse,

et mécaniques, notamment par broyage. Ces procédés sont suivis par d'autres procédés permettant le recyclage des matériaux d'intérêt.

- [0046] De manière générale, à ce jour, un procédé de recyclage complet d'un accumulateur Li-ion comprend les étapes successives suivantes:
- [0047] - une décharge électrique puis un désassemblage complet d'un module ou pack batterie en sous-éléments ;
- [0048] - une ouverture des accumulateurs, c'est-à-dire la rupture physique de son emballage souple ou rigide (boîtier), par broyage en milieu inerte pour éviter toute explosion ou incendie ;
- [0049] - une séparation physique des différents constituants d'accumulateur, en particulier les matériaux de l'emballage, en général l'aluminium, les séparateurs (PVDF), les collecteurs de courant (aluminium, cuivre), les matières actives d'insertion des électrodes et l'électrolyte liquide ;
- [0050] - la récupération des métaux de transition contenus dans chaque accumulateur.
- [0051] On décrit maintenant plus en détail certaines de ces étapes avec leurs inconvénients afférents.
- [0052] Ouverture d'un accumulateur Li-ion :
- [0053] A l'échelle industrielle, cette étape d'ouverture consiste en général à réaliser un broyage pour récupérer un broyat sans perte de matières valorisables. Les problématiques liées à cette étape sont principalement technologiques et de sécurité. En effet, comme mentionné ci-dessus, avant le broyage, les batteries doivent être déchargées électriquement, afin d'éviter ou de réduire les risques d'incendie ou d'explosion. Le broyage est généralement mis en œuvre en atmosphère inerte (Ar, N₂ ou CO₂).
- [0054] L'azote (N₂) peut être associé à un système de broyage par cisaillement avec un rotor à chevron à grande vitesse. Le flux d'azote introduit au niveau du broyeur permet de dissiper rapidement la chaleur produite pendant le broyage [5]. Cette technique permet d'envisager de broyer des batteries chargées, sans risque d'explosion ou d'incendie.
- [0055] L'utilisation du CO₂ permet la stabilisation de la matière en formant une couche passivante à base de carbonates de lithium en surface du lithium.
- [0056] D'autres techniques peuvent être mentionnées comme celle utilisée dans [6] qui consiste à réaliser le broyage sous un flux d'eau important afin de refroidir le milieu et éviter tout emballement thermique. L'eau a pour avantage de lixivier de nombreuses espèces lithinifères solubles en milieu aqueux.
- [0057] Cette solution peut ensuite être traitée afin de récupérer le lithium par évaporation [7].

Recyclage de l'électrolyte

- [0058] L'électrolyte est un liquide organique inflammable et toxique avec une large fenêtre de stabilité électrochimique et une forte conductivité ionique. Il est donc intéressant, du point de vue énergétique, de récupérer l'électrolyte lors de l'étape d'ouverture des batteries. Le volume restant, mobilisé dans les matériaux d'un accumulateur, peut être récupéré a posteriori.
- [0059] L'électrolyte n'est généralement pas recyclé dans les procédés industriels mais incinéré.
- [0060] Il existe toutefois une méthode de recyclage de l'électrolyte à l'échelle industrielle sous la dénomination commerciale Duesenfeld[®], qui met en œuvre une étape d'évaporation/condensation de l'électrolyte, lors de l'ouverture des batteries par broyage : [8]. La température est fixée en fonction de la température d'évaporation de l'électrolyte proche de 280 °C. Cette méthode ne permet pas la récupération du sel conducteur LiPF₆, qui est pourtant le composé à plus forte valeur ajoutée contenu dans l'électrolyte.
- [0061] Les produits de décomposition du LiPF₆ présentent un risque de corrosion et de toxicité aiguë. En effet, LiPF₆ est rapidement décomposé en HF, POF₃, HPO₂F₂, H₂PO₃F et H₃PO₄ par hydrolyse, ce qui entraîne la formation d'une atmosphère toxique, très nocive pour l'homme [9].
- [0062] Séparation physique entre la matière active des électrodes et les collecteurs de courant
- [0063] Cette étape de séparation est cruciale car elle facilite l'accès à la matière active d'insertion en ions lithium, lors de la récupération des métaux d'intérêt et limite la présence d'impuretés issus des collecteurs de courant, généralement l'aluminium pour la cathode et le cuivre pour l'anode. Cette séparation est particulièrement importante pour la cathode avec un collecteur en aluminium car elle contient les principaux métaux d'intérêt, à savoir le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt pour une cathode NMC. Or, la matière active est en adhérence avec le collecteur en aluminium grâce à un liant polymère, généralement le PVDF, comme précisé ci-avant.
- [0064] La décomposition thermique du PVDF [6] ou sa dissolution chimique [7] sont les deux principales méthodes étudiées.
- [0065] L'utilisation d'un traitement thermique pour permettre la décomposition du liant PVDF est la technique la plus courante [6]. Les températures mises en œuvre sont comprises entre 160 et 600 °C [8,9]. Toutefois, celle-ci génère des effluents gazeux toxiques, tel que l'acide fluorhydrique (HF).
- [0066] La séparation entre collecteur de courant et la matière active d'une électrode peut également être réalisée grâce à l'utilisation de solvants polaires aprotiques permettant la dissolution des liants contenus dans les électrodes tels que le N-méthyl-2-

pyrrolidone (NMP), le diméthylacétamide (DMAC) [7], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [7], le N,N-diméthylformamide (DMF) [7,10], le phosphate de triéthyle [11] ou encore un solvant eutectique profond (DES) [12]. Cette technique présente l'avantage d'avoir une meilleure efficacité de séparation que les procédés thermiques avec une meilleure pureté des métaux d'intérêt. Par ailleurs, les solvants classiquement utilisés sont toxiques.

Recyclage du liant PVDF

- [0067] De par ses propriétés intermédiaires entre celles des gaz et des liquides, le CO₂ en phase dense, c'est-à-dire au-delà de la pression critique, connu aussi la dénomination CO₂ dense, est un solvant particulièrement intéressant pour l'extraction et/ou la dés extraction sélectives.
- [0068] La combinaison du CO₂ dense et d'un solvant polaire aprotique, dans des proportions judicieusement choisies, peut permettre l'extraction sélective du PVDF des électrodes de batteries lithium-ion avec les avantages suivants.
- [0069] Le CO₂ dense est inerte et respectueux de l'environnement. Ainsi son utilisation permet ainsi de minimiser les flux de solvants organiques par rapport à une dissolution chimique classique.
- [0070] Sa viscosité faible permet d'éviter l'adhérence à la surface des matériaux solides, éliminant ainsi toute trace de résidus après extraction.
- [0071] Sa diffusivité élevée permet d'avoir des cinétiques d'extraction rapides.
- [0072] Enfin, le PVDF extrait peut être récupéré sans traces de solvants organiques par simple dépressurisation et/ou refroidissement du CO₂.
- [0073] Parmi les solvants polaires aprotiques, peuvent être cités les N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), diméthylacétamide (DMAC), diméthylsulfoxyde (DMSO), N,N-diméthylformamide (DMF), Cyrene, phosphate de triéthyle, lactones tels que γ -valérolactone (GVL), γ -butyrolactone (GBL).
- [0074] De ce qui précède, on comprend que les procédés mis en œuvre pour le recyclage des accumulateurs ou batteries Li-ion comprennent une succession d'étapes s'effectuant après la décharge et le désassemblage.
- [0075] Ces procédés engagent différentes technologies de séparation physique, de recyclage indirect par hydro ou pyrométallurgique, qui doivent permettre in fine de récupérer les métaux d'intérêt contenus dans la matière concentrée dans les matériaux d'insertion des électrodes.
- [0076] La séparation physique implique une réduction de la taille des éléments à traiter qui peuvent dégrader les matériaux constitutifs de l'accumulateur ou batterie et limitent leur recyclage à forte valeur ajoutée.
- [0077] Par ailleurs, ils génèrent une perte de matière valorisable due à une faible sélectivité.

- [0078] De plus, ces procédés physiques contaminent les matériaux généralement introduits par un mélange de matière de la batterie. Par exemple, des fragments de la cathode ont tendance à se retrouver dans le même flux que celui des électrolytes. La récupération du lithium avec un haut degré de pureté est difficile voire impossible sans mettre en jeu des moyens de séparation complexes et coûteux.
- [0079] Enfin, ces procédés nécessitent une consommation énergétique non compatible avec une économie circulaire à faible impact environnemental.
- [0080] Il existe donc un besoin pour améliorer de manière simple, robuste et efficace, les solutions de recyclage d'accumulateurs métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie, notamment pour tous les types de géométrie (prismatique, cylindrique), à emballage souple ou rigide (boîtier), et plus particulièrement afin de pallier les inconvénients connus d'ouverture des accumulateurs liés aux risques d'incendie et/ou d'explosion, et/ou de recyclage de l'électrolyte et du liant organique.
- [0081] Le but de l'invention est de répondre au moins en partie à ce besoin.

Exposé de l'invention

- [0082] Pour ce faire, l'invention concerne, sous l'un de ses aspects, un procédé de recyclage d'au moins un accumulateur électrochimique métal-ion (A) hors d'usage et/ou en fin de vie, l'accumulateur comportant initialement un faisceau électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte pouvant être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une cathode et une anode, un collecteur de courant connecté à la cathode par au moins un liant, un collecteur de courant connecté à l'anode par au moins un liant et, un emballage agencé pour contenir le faisceau électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant en formant les bornes de sortie, le procédé comprenant l'une et/ou l'autre des étapes suivantes :
- [0083] i/ ouverture de l'emballage de l'accumulateur, éventuellement chargé électriquement, et extraction de l'électrolyte par circulation dans le faisceau électrochimique à travers l'emballage ouvert de l'accumulateur, d'au moins un fluide dense, apte à inerte et refroidir l'accumulateur,
- [0084] ii/ extraction du(des) liant(s) par circulation de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec au moins un solvant.
- [0085] Avantagusement, l'ouverture de l'emballage de l'accumulateur et l'extraction de l'électrolyte sont réalisées simultanément.
- [0086] Avantagusement encore, l'étape ii/ est réalisée successivement à l'étape i/ au sein d'un même appareil.

- [0087] Selon une application avantageuse, l'emballage d'accumulateur est un boîtier, l'ouverture selon l'étape i/ comprend une étape de découpe longitudinale du boîtier, de préférence sur toute sa hauteur.
- [0088] De préférence, l'ouverture selon l'étape i/ comprend à la fois la découpe longitudinale du boîtier et du faisceau électrochimique.
- [0089] Selon une alternative, l'ouverture selon l'étape i/ comprend une étape de broyage de l'accumulateur.
- [0090] Selon une variante avantageuse, l'extraction selon l'étape i/ est réalisée par circulation de CO₂ liquide en phase dense.
- [0091] Avantageusement, la pression et la température du CO₂ selon l'étape i/ sont respectivement comprises entre 40 et 200 bar et 5 et 25°C.
- [0092] Avantageusement encore, la pression et la température du CO₂ selon l'étape i/ et ii/ sont respectivement comprises entre 60 et 250 bar et 40 et 90 °C.
- [0093] Selon une configuration avantageuse où le(s) liant(s) est(sont) organique(s), notamment un polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'étape ii/ est réalisée en présence d'un co-solvant polaire aprotique ou non.
- [0094] Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé comprend une étape de recirculation du mélange de fluide dense et d'électrolyte extrait, pour la réalisation d'une étape i/ ultérieure avec un autre accumulateur.
- [0095] Selon un autre mode de réalisation avantageux, le procédé comprend une étape de recirculation du mélange de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec le(s) co-solvant(s) pour la réalisation d'une étape ii/ ultérieure avec un autre accumulateur.
- [0096] L'invention a également pour objet un appareil de recyclage d'au moins un accumulateur électrochimique métal-ion (A) hors d'usage et/ou en fin de vie, l'accumulateur comportant initialement un faisceau électrochimique comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte pouvant être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une cathode et une anode, un collecteur de courant connecté à la cathode par au moins un liant, un collecteur de courant connecté à l'anode par au moins un liant et, un emballage agencé pour contenir le faisceau électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant en formant les bornes de sortie, comprenant :
- un premier module comprenant :
 - un corps délimitant une chambre adaptée pour loger l'accumulateur, comprenant :

- [0097] au moins un orifice d'alimentation en un fluide dense, apte à inerte et refroidir l'accumulateur, et
- [0098] au moins un orifice d'évacuation d'un mélange d'au moins le fluide dense et l'électrolyte de l'accumulateur ouvert ;
- au moins un moyen d'ouverture de l'accumulateur, monté dans la chambre ;
- [0099] et/ou
- un deuxième module comprenant :
 - un corps délimitant une chambre adaptée pour loger l'accumulateur ouvert, comprenant :
- [0100] au moins un orifice d'alimentation de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec au moins un solvant, et
- [0101] au moins un orifice d'évacuation d'un mélange d'au moins le CO₂ en conditions supercritiques et le(s) liant(s) de l'accumulateur ouvert.
- [0102] Selon une configuration avantageuse, le premier module est fixé au-dessus du deuxième module avec leurs chambres reliées de sorte qu'une fois l'accumulateur ouvert et son électrolyte extrait dans la chambre du premier module, il est évacué par gravité dans la chambre du deuxième module.
- [0103] Le moyen d'ouverture peut être un disque de découpe, de préférence isolé électriquement ou un broyeur à couteaux.
- [0104] Selon une variante de réalisation avantageuse, le premier module comprend un échangeur de chaleur, agencé autour d'au moins une partie du corps, dans lequel un fluide caloporteur peut circuler de sorte à évacuer la chaleur dégagée par l'ouverture de l'accumulateur et à maintenir le fluide dense à une température permettant l'extraction de l'électrolyte.
- [0105] Selon une autre variante de réalisation avantageuse, le premier module comprend un barillet monté rotatif à l'intérieur de la chambre et dont les logements sont adaptés chacun pour loger et maintenir un accumulateur avant son ouverture, chacun des logements étant adapté pour laisser passer le moyen d'ouverture de l'accumulateur logé en son sein.
- [0106] De préférence, le deuxième module comprend des moyens de chauffage, agencés autour d'au moins une partie du corps pour maintenir le CO₂ au-dessus de la température supercritique permettant l'extraction du(des) liant(s) d'accumulateur(s).
- [0107] De préférence encore, le deuxième module comprenant un panier monté rotatif à l'intérieur de la chambre et adapté pour contenir un ou plusieurs accumulateurs ouverts.
- [0108] L'invention a encore pour objet une installation de recyclage comprenant :
- un appareil de recyclage tel que décrit précédemment,
 - au moins un circuit fluide d'alimentation en fluide dense, comprenant :

- un réservoir de stockage du fluide dense,
 - une pompe d'alimentation reliée en amont au réservoir de stockage de fluide dense et en aval à l'orifice d'alimentation du premier module,
 - au moins un circuit fluide d'alimentation en CO₂ en conditions supercritiques comprenant :
 - un réservoir de stockage de CO₂,
 - une pompe d'alimentation reliée en amont au réservoir de stockage de CO₂ et en aval à l'orifice d'alimentation du deuxième module,
 - le cas échéant au moins un réservoir de stockage de solvant relié au(x) circuit(s) fluide(s), en amont de l'orifice d'alimentation du premier et/ou du deuxième module.
- [0109] De préférence, le réservoir du fluide dense est celui du CO₂.
- [0110] Selon un mode de réalisation avantageux, l'installation comprend au moins un circuit fluide de récupération et séparation du fluide dense et d'électrolyte d'accumulateur(s), le circuit comprenant un ou plusieurs séparateurs cycloniques en série, relié(s) en amont à l'orifice d'évacuation du premier module.
- [0111] Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'installation comprend au moins un circuit fluide de récupération et séparation de CO₂ et du(des) liant(s) d'accumulateur (s), le circuit comprenant un ou plusieurs séparateurs cycloniques en série, relié(s) en amont à l'orifice d'évacuation du deuxième module.
- [0112] Ainsi, l'invention consiste essentiellement en un procédé de recyclage d'un accumulateur métal-ion hors d'usage et/ou en fin de vie, qui met en œuvre deux étapes qui peuvent être réalisées indépendamment et qui consistent en :
- [0113] - une ouverture de l'emballage (souple ou boîtier) de l'accumulateur, qu'il soit chargé ou déchargé électriquement,
- [0114] - une extraction hors du faisceau électrochimique, de l'électrolyte par circulation d'un fluide dense, sous pression, et
- [0115] - une extraction du liant, notamment du PVDF, liant les matériaux d'insertion aux collecteurs de courant des électrodes par circulation de CO₂ en conditions supercritiques.
- [0116] Par « conditions supercritiques », on entend des conditions de pression et de température du dioxyde de carbone respectivement supérieures à 74 bar et à 31 °C.
- [0117] L'ouverture de l'accumulateur et l'extraction de son électrolyte s'effectuent de préférence concomitamment.
- [0118] L'étape d'extraction du liant organique, notamment du PVDF s'effectue avantageusement après l'extraction de l'électrolyte, de préférence au sein d'un même

appareil. Ces opérations permettent de réduire encore la durée de traitement du recyclage.

- [0119] Le fluide dense sous pression mis en œuvre pour extraire l'électrolyte liquide des accumulateurs est avantageusement du CO₂ à l'état liquide. Tout autre fluide dense sous pression présentant des propriétés d'inertage et de réfrigération à l'état liquide (Ar, N₂, méthanol, protoxyde d'azote...) peut convenir. Il est connu que le CO₂ à l'état liquide crée une atmosphère appauvrie en oxygène dans un milieu confiné rendant toute combustion impossible et présente une masse volumique équivalente à celle d'un liquide ce qui lui confère un bon pouvoir solvant apolaire. Le CO₂ à l'état de liquide peut être transporté par une pompe haute pression ou un circulateur à haut débit dès lors que des conditions de température et de pression permettent de maintenir un état liquide. Par exemple, des conditions de température et de pression, respectivement de 5°C et 60 bar sont suffisantes pour maintenir l'état liquide tout en conférant au CO₂ un bon pouvoir solvant et réfrigérant.
- [0120] L'extraction des liants, notamment organiques comme les PVDF en utilisant le CO₂ en conditions supercritiques (SC) est judicieuse car sa masse volumique proche de celle des liquides et sa faible constante diélectrique lui confèrent des propriétés de solvation particulièrement favorables envers les espèces apolaires. Le CO₂ SC possède également une faible viscosité et une grande diffusivité (similaire à l'état gazeux) lui permettant ainsi une considérable capacité de pénétration dans les milieux poreux. Ces caractéristiques confèrent au CO₂ SC, la capacité de diffuser au cœur même des matériaux poreux (diffusion à l'échelle moléculaire) et de permettre une solubilisation/extraction efficace de préférence en l'associant à un autre solvant idoine. Les propriétés du CO₂ SC doivent ainsi permettre dans le contexte de l'invention d'améliorer significativement la cinétique de solubilisation/extraction du(des) liant(s) organique(s) des accumulateurs métal-ion. Par ailleurs, le milieu CO₂ SC permet de réduire le volume de solvants utilisés et de faciliter leur recyclage.
- [0121] On précise qu'au préalable de la mise en œuvre du procédé, il n'est pas nécessaire de procéder à la désactivation électrique de chaque accumulateur concerné.
- [0122] Un accumulateur recyclé avec le procédé selon l'invention peut donc initialement avoir un état de charge (SOC, acronyme anglo-saxon de « State Of Charge ») jusqu'à 100%.
- [0123] L'invention a également pour objet un appareil de recyclage qui présente les fonctions suivantes :
- [0124] - ouverture mécanique par découpe, de préférence au moyen d'une disqueuse, ou par broyage au moyen d'un broyeur à couteaux d'un accumulateur Li-ion qui peut être encore chargé électriquement, cette ouverture étant réalisée sous circulation de CO₂ à

l'état liquide, le cas échéant en présence d'un autre solvant (co-solvant), et à un débit suffisant pour refroidir les parties découpées ou le broyat, afin de limiter les réactions exothermiques lors d'éventuels contacts entre la cathode et l'anode ;

[0125] - mise en œuvre d'une zone assurant le confinement dynamique de la découpe ou du broyage de l'accumulateur autour de la zone dans laquelle l'ouverture est réalisée ;

[0126] - contrôle de l'excédent de puissance thermique dégagée par l'ouverture de l'accumulateur vers un circuit externe qui garantit le maintien de la température dans la zone d'ouverture et limite la température à laquelle est exposée l'appareil. Le contrôle et la limitation de la température sont avantageusement assurés par un échangeur intégré dans le module d'ouverture de l'appareil sous la forme d'une double paroi protégée des agressions. Les matériaux constitutifs de cet échangeur intégré peuvent être définis pour optimiser le transfert de chaleur ;

[0127] - refroidissement en continu de la découpe ou des broyats. Cette fonction de refroidissement est de préférence assurée par un échangeur, dit froid, externe à l'appareil qui maintient la température du fluide dense en circulation, de préférence du CO₂, dans une gamme de -10 à +10°C dans la zone d'ouverture de l'accumulateur. Cet échangeur froid est installé en aval de la pompe haute pression de circulation du fluide dense et situé très près en amont de l'échangeur intégré dans le module d'ouverture de l'appareil. Les parois de cet échangeur résistent à une contrainte mécanique en compression imposée par la pression opératoire, typiquement de 60 bar. Les matériaux constitutifs de cet échangeur froid peuvent être définis pour optimiser le transfert de chaleur.

[0128] - gestion des produits de découpe ou du broyat présents dans la zone d'ouverture. Ces produits sont immédiatement évacués vers un module d'extraction de l'appareil, le(s) liant(s) des électrodes, notamment du PVDF et les métaux d'intérêt étant traités au sein de ce module par CO₂ supercritique, le cas échéant en présence d'un co-solvant.

[0129] - maintenance aisée des équipements internes de l'appareil par la mise en œuvre de brides qui peut permettre une interchangeabilité rapide et aisée du module d'ouverture interchangeable selon le type d'ouverture et/ou la géométrie des accumulateurs souhaité. L'appareil est maintenu froid dans la zone d'ouverture, typiquement à environ 5°C. Une température supérieure au point critique du CO₂, typiquement supérieure à 31°C est maintenue dans la zone d'extraction du(es) liant(s) d'accumulateur. La température de fonctionnement de cette zone d'extraction permet l'utilisation de moyens d'étanchéités simples et robustes, par exemple des joints en fluoroélastomère Viton™.

[0130] Au final, l'invention apporte de nombreux avantages par rapport aux procédés selon l'état de l'art, parmi lesquels on peut citer:

- réduction de la durée de traitement du recyclage d'un accumulateur métal-ion en éliminant la phase de décharge. L'invention permet en effet de réduire significativement le temps de traitement pour l'opération de recyclage des batteries métal-ion, notamment Li-ion en éliminant une étape préalable de décharge électrique impérative dans l'état de l'art, qui est chronophage et énergivore et en réalisant simultanément l'ouverture d'un accumulateur et l'extraction de son électrolyte ;
 - réduction des risques associés (incendie, explosion) à un court-circuit entre la cathode et l'anode d'un accumulateur lors de son ouverture ;
 - extraction de l'électrolyte d'un accumulateur, dans un état non contaminé ;
 - préparation directe au recyclage ultérieur des métaux d'intérêt (lithium, nickel, manganèse, cobalt) des électrodes du fait de l'extraction/ solubilisation du(des) liant(s) organique(s), tel que le PVDF, de leur matière active.
- [0131] L'invention a encore pour objet un faisceau électrochimique d'un accumulateur électrochimique métal-ion recyclé selon le procédé tel que décrit précédemment.
- [0132] Lorsque le faisceau électrochimique extrait est celui d'un accumulateur Li-ion:
- le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, le silicium ou l'oxyde de titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;
 - le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi parmi les matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composites, comme le phosphate de fer lithié LiFePO_4 , l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 , l'oxyde de manganèse lithié, éventuellement substitué, LiMn_2O_4 ou d'oxyde de métaux de transition, comme les matériaux lamellaires par exemple, un matériau à base de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, ou un matériau à base de type oxyde de nickel cobalt aluminium $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.
- [0133] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée d'exemples de mise en œuvre de l'invention faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures suivantes.

Brève description des dessins

- [0134] [Fig.1] la [Fig.1] est une vue schématique en perspective éclatée montrant les différents éléments d'un accumulateur lithium-ion.
- [0135] [Fig.2] la [Fig.2] est une vue de face montrant un accumulateur lithium-ion avec son emballage souple selon l'état de l'art.
- [0136] [Fig.3] la [Fig.3] est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boîtier de forme cylindrique.

- [0137] [Fig.4] la [Fig.4] est une vue en perspective d'un accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boîtier de forme prismatique.
- [0138] [Fig.5] la [Fig.5] est une vue en perspective d'une configuration d'accumulateur lithium-ion selon l'état de l'art avec son emballage rigide constitué d'un boîtier de forme cylindrique avec une borne de sortie en saillie à l'une de ses extrémités longitudinales, l'autre borne de sortie étant constituée par le fond du boîtier.
- [0139] [Fig.6], [Fig.6A] les figures 6 et 6A sont des vues respectivement en coupe longitudinale et en coupe transversale d'un appareil de recyclage d'accumulateurs lithium-ion de géométrie cylindrique, selon l'invention.
- [0140] [Fig.7] la [Fig.7] est une vue en perspective d'une partie du module supérieur de l'appareil des figures 6 et 6A, dans laquelle la découpe d'accumulateur et l'évacuation des parties découpées est réalisée.
- [0141] [Fig.8] la [Fig.8] est un synoptique d'une installation de recyclage d'accumulateurs lithium-ion intégrant un appareil selon les figures 6 et 6A.

Description détaillée

- [0142] Les figures 1 à 5 sont relatives à des exemples différents d'accumulateur Li-ion, d'emballages souples et boîtiers d'accumulateurs ainsi qu'un pack-batterie selon l'état de l'art.
- [0143] Ces figures 1 à 5 ont déjà été commentées en préambule et ne le sont donc pas plus ci-après.
- [0144] Par souci de clarté, les mêmes références désignant les mêmes éléments selon l'état de l'art et selon l'invention sont utilisées pour toutes les figures 1 à 8.
- [0145] Par souci de clarté également, seuls quelques accumulateurs A1 à A4 sont représentés dans un appareil de recyclage 10 qui met en œuvre le procédé selon l'invention.
- [0146] Dans l'ensemble de la présente demande, les termes « inférieur », « supérieur », « bas », « haut », « dessous » et « dessus » sont à comprendre par référence par rapport à un appareil de recyclage agencé dans sa configuration de fonctionnement, à la verticale, avec le module d'ouverture des accumulateurs au-dessus du module d'extraction du liant organique (PVDF).
- [0147] Dans les exemples illustrés, les accumulateurs A1-A4... illustrés sont à boîtiers 6 de format cylindrique, typiquement de format 18650 ou 20700 ou 21700 ou 4680.
- [0148] Les accumulateurs A1-A4... hors d'usage et/ou en fin de vie qui sont recyclés selon l'invention, peuvent être avoir été préalablement assemblés au sein d'un même module de batterie ou pack-batterie sont agencés parallèles les uns aux autres.
- [0149] Lorsqu'ils sont introduits dans l'appareil de recyclage, ils sont individualisés, c'est-à-dire que chaque accumulateur A1...A4 Li-ion est introduit intègre et comme montré

sur la [Fig.5], il comporte initialement un faisceau électrochimique (F) comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte liquide 1 pouvant être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une cathode 2 et une anode 3, un collecteur de courant 4 connecté à la cathode 2 par un liant PVDF, un collecteur de courant 5 connecté à l'anode 3 par un liant PVDF et, un boîtier 6 agencé pour contenir le faisceau électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant 4, 5 en formant les bornes de sortie.

[0150] Tel qu'illustré aux figures 6 et 6A, un appareil de recyclage 10 d'accumulateurs Li-ion A1-A4 comprend deux modules 20, 30 distincts, assemblés entre eux l'un étant au-dessus de l'autre, avec leur axe central X confondu et leurs chambres intérieures qui communiquent comme détaillé ci-après.

[0151] Le module 20 est le module dans lequel l'étape proprement dite d'ouverture des accumulateurs A1-A4 simultanément à l'étape d'extraction de leur électrolyte se déroulent.

[0152] Le module 20 comprend tout d'abord un corps 21 délimitant intérieurement une chambre 22.

[0153] Le corps 21 est constitué essentiellement d'un cylindre 210 aux extrémités duquel sont assemblées de manière amovible deux brides 211, 212. Le cylindre 210 et les brides 211, 212 sont de préférence calorifugés sur leur surface extérieure et réalisés en un matériau et avec une géométrie leur permettant de contenir un fluide sous pression et à température élevée.

[0154] Le corps 21 loge un chariot barillet 23 dans lequel est inséré un barillet rotatif 230 contenant un nombre d'accumulateurs A1, ...An à découper, agencés à la verticale chacun dans un logement du barillet 230. Le nombre d'accumulateurs pouvant être logé dans le barillet 230 peut être important, par exemple au nombre de 10 comme illustré. Le barillet 230 peut être dimensionné de manière à obtenir un empilement vertical d'accumulateurs, par exemple avec deux accumulateurs l'un sur l'autre dans un même logement. Le nombre d'accumulateurs à découper est dépendant de la hauteur du barillet et donc de l'appareil à considérer. De manière générale, le nombre est avantageusement ajusté en fonction des contraintes d'encombrement de l'appareil de recyclage 10 et en tenant compte des formats d'accumulateurs.

[0155] Deux traversées étanches 24, 25 sont montées dans la bride supérieure.

[0156] Une de ces traversées étanches 24 est équipée d'un entraînement magnétique manuel ou motorisé 240 accouplée avec une vis d'entraînement vertical 241 pour effectuer la montée et la descente du chariot-barillet 240 au sein de la chambre 22.

[0157] L'autre de ces traversées étanches 25 est équipée d'une commande manuelle ou motorisée 250 accouplée avec un entraînement magnétique 251 pour effectuer

une rotation séquentielle du barillet 230 afin d'amener chacun de la pluralité des accumulateurs en son sein dans une position de découpe.

- [0158] En regard de cette position de découpe, un système de découpe sous la forme d'une disquieuse équipée d'un disque coupant, de préférence en diamant 26, isolé électriquement est agencé dans la chambre 22. Le disque diamant 26 peut être mis en rotation par un moteur externe 27 accouplé avec un entraînement magnétique 270. Ce disque 26 permet de découper un accumulateur cylindrique A1, ...An selon sa dimension longitudinale, de préférence sur toute la hauteur du boîtier d'accumulateur, afin que la totalité de ses composants soient libérés, c'est-à-dire sans la barrière étanche initiale que constitue le boîtier et donc qu'ils soient accessibles à un flux de CO₂ liquide.
- [0159] Le disque diamant 26 est avantageusement dimensionné pour réaliser des coupes fines, à l'instar d'un microtome.
- [0160] La bride inférieure 212 du corps est percée d'un orifice 213 d'injection de CO₂ à l'état liquide à l'intérieur de la chambre 22, qui, lorsqu'il circule au débit requis, permet de refroidir les parties découpées et extraire de manière efficace l'électrolyte de chaque accumulateur A1, ...An préalablement découpée.
- [0161] La bride supérieure 211 du corps est percée d'un orifice 214 d'évacuation du mélange CO₂ liquide/électrolyte.
- [0162] Le module 20 peut comprendre en outre un échangeur de chaleur 28 sous la forme d'une double-paroi 29 avec la paroi du cylindre 210. Dans cet échangeur 28, circule un fluide caloporteur fourni et traité par un circuit externe raccordé aux lignes fluidiques 280, 281 respectivement d'entrée et de sortie. Cet échangeur de chaleur 28 a pour fonction d'évacuer l'énergie générée lors de la découpe d'un accumulateur et de maintenir le CO₂ à l'état liquide dans la zone d'ouverture Z. Cet échangeur 28 est donc protégé des agressions de l'ouverture de l'accumulateur A1, ...An et n'est pas soumis à une contrainte mécanique en compression. En fonction de l'encombrement disponible et des échanges thermiques requis, on peut prévoir de rajouter des ailettes soudées ou des chicanes sur l'intrados sur toute ou partie de la circonférence de la paroi 29 de l'échangeur 28.
- [0163] Le module 30 est le module dans lequel l'étape d'extraction du liant PVDF des accumulateurs A2, A3, A4... se déroule.
- [0164] Le module 30 comprend tout d'abord un corps 31 délimitant intérieurement une chambre 32 et dont la partie supérieure est la bride inférieure 212 du corps 21 du module 20. Le corps 31 est réalisé en un matériau et avec une géométrie lui permettant de contenir un fluide sous pression et température.

- [0165] Un panier métallique et perforé 33 est logé dans la chambre 32. Ce panier 33 peut être mis en rotation par un moteur externe 34 via un entraînement magnétique non représenté. Ce panier métallique perforé 33 permet de récupérer les pièces d'accumulateurs A2, A3, A4 découpées dans le module 20 au-dessus.
- [0166] Le maillage de perforation du panier 33 est adapté pour les opérations de lixiviation/dissolution de solides. Les mailles peuvent ainsi être sous la forme de trous ronds par exemple de 1 mm, espacés de 2 mm.
- [0167] La partie supérieure 212 du corps 31 est percée d'un orifice 310 d'injection du CO₂ à l'état supercritique avec le cas échéant un autre solvant (co-solvant), qui lorsqu'il circule au débit requis, permet d'extraire le PVDF et séparer la matière active des électrodes d'accumulateur de leur collecteur de courant correspondant.
- [0168] La partie supérieure 212 du corps 31 est percée d'un orifice 311 d'évacuation du mélange CO₂/PVDF/co-solvant.
- [0169] Le corps 31 est avantageusement équipé de colliers chauffants 35 agencés sur la paroi externe du corps.
- [0170] L'appareil de recyclage 10 peut être intégré à une installation de recyclage 100 telle que montré à la [Fig.7].
- [0171] L'installation 100 comprend des réservoirs 101, 102 de stockage respectivement de CO₂ et de co-solvant.
- [0172] Le CO₂ est alimenté depuis le réservoir 101 par une pompe haute pression 103 en passant dans un détendeur 104.
- [0173] Un échangeur chaud 105 permet de réchauffer le CO₂ sous pression pour l'amener dans les conditions supercritiques.
- [0174] Un échangeur froid 106 permet de refroidir le CO₂ qui est à l'état liquide à la sortie.
- [0175] Le co-solvant est alimenté depuis le réservoir 102 par une pompe haute pression 107.
- [0176] Les lignes fluidiques permettent de mélanger le CO₂ à l'état liquide et le co-solvant avant leur injection d'une part dans l'orifice 213 du module 20 et d'autre part dans l'orifice 310 du module 30.
- [0177] La sortie de l'orifice d'évacuation 214 est reliée en aval à des séparateurs cycloniques S1, S2, une vanne de contrôle VC étant insérée en amont de chaque séparateur cyclonique pour gérer le fluide avant son arrivée dans le séparateur correspondant.
- [0178] La sortie de l'orifice d'évacuation 311 est quant à elle reliée en aval à des séparateurs cycloniques S3, S4, une vanne de contrôle VC étant insérée en amont de chaque séparateur cyclonique pour gérer le fluide avant son arrivée dans le séparateur correspondant.

- [0179] Diverses vannes V sont implantées sur les lignes fluidiques de l'installation pour gérer, voire interrompre le débit des fluides circulant en leur sein.
- [0180] Une variante avantageuse, consiste à prévoir une ligne fluidique avec un moyen de sécurité pour évacuer les effluents liquides et/ou gazeux en cas de surpression non souhaitée par rapport à la pression de service. Comme montré à la [Fig.7], le moyen de sécurité peut consister en un disque de rupture 110 relié fluidiquement au module 20.
- [0181] Enfin, différents capteurs de pression PT, thermocouples TT et débitmètres FT pour gérer respectivement les pressions, températures et débits des fluides en différents endroits de l'installation pour son fonctionnement optimal.
- [0182] Le fonctionnement de l'appareil de recyclage 10 et l'installation 100 afférente va maintenant être expliqué.
- [0183] Avant de décrire les étapes à proprement parler du procédé mis en œuvre par l'appareil 10 et l'installation afférente 100, on établit au cours du procédé les conditions suivantes :
- [0184] - mise à la pression/température opératoire de chacun des modules 20 et 30,
- [0185] - alimentation (flux stable) en CO₂ liquide et supercritique en continu, et en fonction des besoins, injection par les orifices 213 et/ou 310,
- [0186] - alimentation en continu (flux stable) en co-solvant en mélange avec le CO₂ liquide ou supercritique, et en fonction des besoins, injection par les orifices 213 et/ou 310,
- [0187] - équilibre thermique résultant du dégagement de chaleur de l'ouverture d'un accumulateur, des échanges thermiques avec l'échangeur de chaleur 27, des échanges thermiques avec les colliers chauffants 35 et des températures des fluides d'alimentation (CO₂ liquide/supercritique).
- [0188] Etape i/ : _ ouverture d'accumulateur _ et d'extraction de l'électrolyte par circulation de CO₂ à l'état liquide :
- [0189] Les conditions en pression/température du CO₂ à l'état liquide permettent à la fois l'ouverture d'un accumulateur même électriquement chargé, dans de bonnes conditions de sécurité et l'extraction de l'électrolyte.
- [0190] La circulation du CO₂ liquide depuis le réservoir 101 à un débit requis permet ainsi à la fois le refroidissement des parties de l'accumulateur découpé et l'extraction de l'électrolyte qui est libéré lors de la découpe.
- [0191] Dans cette étape d'ouverture, les orifices 310, 311 du module 30 sont fermés, les colliers chauffants 35 ne sont pas en fonctionnement et le panier 33 n'est pas en rotation.
- [0192] Les sous-étapes sont les suivantes :
- [0193] i1/ ouverture de la bride supérieure 211 du module 20 et dégagement du corps 21 pour avoir accès au barillet 230,

- [0194] i2/ insertion et maintien individuels des accumulateurs A1, ... An dans les logements du barillet 230 qui a été amené dans sa position supérieure par le chariot barillet 23 via la vis d'entraînement vertical 241,
- [0195] i3/ une fois le chargement effectué, fermeture de la bride 211,
- [0196] i4/ mise en fonction de l'échangeur de chaleur 28, de sorte à pouvoir évacuer la chaleur générée lors de la découpe d'un accumulateur A1 et à maintenir le CO₂ à l'état liquide dans la zone d'ouverture Z,
- [0197] i5/ injection du CO₂ à l'état liquide par l'orifice 213 puis circulation dans la chambre 22 et attente de l'équilibre thermique. Cette mise en circulation du CO₂ liquide permet le refroidissement de l'ensemble de la chambre 22 et particulièrement de la zone d'ouverture Z. Elle permet également d'appauvrir le milieu en oxygène. Dans ces conditions, les consignes de pression et de température du CO₂ sont inférieures aux conditions supercritiques ($P < 74$ bar et $T < 31^{\circ}\text{C}$). Idéalement, la pression de consigne est comprise entre 40 et 200 bar et la température entre 5 et 25°C. Une fois les conditions opératoires atteintes, un palier suffisamment long pour atteindre l'équilibre thermique est effectué,
- [0198] i6/ mise en fonction du disque de découpe en diamant 26 et descente du chariot barillet 23 au droit du disque 26 dans la zone d'ouverture Z refroidie par la circulation du CO₂ à l'état liquide. Une coupe fine d'accumulateur permet à la fois de réduire les risques de court-circuit entre la cathode et l'anode et également de maximiser la surface de contact entre le flux de CO₂ à l'état liquide en circulation dans la zone d'ouverture Z de la batterie et l'électrolyte.
- [0199] i7/ découpe de l'accumulateur A1
- [0200] i8/ remontée du chariot barillet 23, évacuation des parties découpées A2, A3, A4.. par chute par gravité dans le panier 33 au sein de la chambre 32 du module 30, et mise en rotation séquencée du barillet 230 par la commande manuelle ou motorisée 250 pour la découpe de l'accumulateur suivant.
- [0201] Comme montré à la [Fig.7], le barillet 23 comprend un logement 231 qui est débouchant vers le bas et donc vers le module 30. Ce logement 231 est dédié à l'évacuation de chaque accumulateur découpé.
- [0202] Ainsi, une fois l'accumulateur découpé, la rotation du barillet 230 réalisée au moyen de la commande manuelle ou motorisée 250, amène chacun des accumulateur A1, ... An découpé dans le logement 231. Lors de la remontée du chariot barillet 23, un axe fixe 232 vient s'insérer dans le logement 231 et donc pousser les pièces découpées vers le module 30.
- [0203] Les sous-étapes i6/ à i8/ sont répétées jusqu'à ce que le barillet 230 soit vide, c'est-à-dire qu'il ne contienne plus d'accumulateurs à découper.

- [0204] La séparation physique de l'électrolyte s'effectue, en aval de l'orifice d'évacuation 214, à l'aide des séparateurs cycloniques S1, S2, dont le nombre peut être avantageusement jusqu'à trois.
- [0205] Etape ii/ : E xtraction du liant organique (PVDF) en présence de CO₂
- [0206] Les conditions en pression/température du CO₂ en présence éventuellement du co-solvant permettent l'extraction du liant PVDF. L'ajustement du débit de CO₂, du débit de co-solvant, de la vitesse de rotation du panier 33, de la pression opératoire et de la température opératoire permettent d'optimiser l'extraction du liant PVDF en présence de CO₂.
- [0207] Les orifices 213 et 214 du module 20 sont d'abord fermés, et l'échangeur de chaleur 28 n'est plus en fonctionnement.
- [0208] Les sous-étapes sont les suivantes :
- [0209] ii1/ mise en fonction des colliers chauffants 35 de sorte à apporter la chaleur nécessaire pour maintenir le CO₂ à une température supérieure à la température critique du CO₂ (31 °C) dans la chambre 32,
- [0210] ii2/ mise en rotation continue du panier 33 à une vitesse imposée par le moteur externe 34 via un entraînement magnétique. Le mélange constitué de morceaux divisés d'accumulateurs ou de broyat suivant le type d'ouverture utilisé, qui est contenu dans la chambre 33 est ainsi maintenu agité en respectant au mieux les conditions d'extraction du PVDF (pression, température, débit CO₂ supercritique). Le maillage et la vitesse de rotation du panier 33 permettent la bonne percolation du CO₂ à travers les différentes parties d'accumulateurs découpées.
- [0211] ii3/ injection du CO₂ à l'état supercritique par l'orifice 310 pour sa mise en circulation au sein de la chambre 32, en présence du co-solvant ou non. La mise en circulation du CO₂ à l'état supercritique permet d'extraire le liant PVDF contenu dans les différentes parties découpées d'accumulateurs. Dans ces conditions, les consignes de pression et de température du CO₂ sont respectivement comprises entre 60 et 250 bar et 40 et 90 °C.
- [0212] La séparation physique du PVDF s'effectue, en aval de l'orifice d'évacuation 311, à l'aide des séparateurs cycloniques S3, S4, dont le nombre peut être avantageusement jusqu'à trois.
- [0213] Une variante avantageuse de l'installation 100 peut consister à ajouter une boucle de réintroduction en partie du mélange CO₂ liquide/électrolyte, évacué par l'orifice 214 pour alimenter en retour la chambre 22. Cette boucle peut comprendre une pompe de recirculation 108 et un échangeur de chaleur 109 en aval pour réguler la température au besoin.

- [0214] Une limitation connue des procédés continus de solubilisation dans le CO₂ est que la solubilisation des composés d'intérêt (CO₂-phile) peut s'effectuer lentement avec une importante dilution de la matière à récupérer.
- [0215] Ainsi, le recyclage du flux mis en œuvre par une boucle de recirculation permet d'augmenter la concentration des composés d'intérêt dans le CO₂ liquide et de diminuer le flux d'effluent produit par rapport à la quantité de matière à traiter.
- [0216] De la même façon, bien que non représenté, on peut envisager la réintroduction en partie du mélange CO₂ /PVDF/co solvant issu du module 30 afin d'augmenter l'efficacité d'extraction du PVDF.
- [0217] L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits ; on peut notamment combiner entre elles des caractéristiques des exemples illustrés au sein de variantes non illustrées.
- [0218] D'autres variantes et améliorations peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention.
- [0219] L'invention s'applique à tout accumulateur métal-ion, quel que soit son format et/ou son emballage (souple ou boîtier), à électrolyte liquide ou gel, dans la mesure où une circulation de fluide dense, en particulier le CO₂ liquide en phase dense, sur le faisceau électrochimique est adapté pour solubiliser ledit électrolyte.
- [0220] Si dans les exemples illustrés, les étapes du procédé sont réalisées pour des accumulateurs avec un boîtier 6 de forme cylindrique, on peut mettre en œuvre l'intégralité du procédé sur des accumulateurs à boîtier de forme prismatique, ou à enveloppe souple (« pouch »), l'étape i/ de découpe ayant lieu de préférence sur le côté de l'enveloppe d'où émergent les languettes formant les bornes de sortie.
- [0221] Si l'exemple illustré concerne des accumulateurs à liant PVDF, l'invention peut être étendue à d'autres liants organiques car un ajustement des paramètres opératoires ou une sélection adaptée d'un nouveau co-solvant doit permettre la transposition de l'étape d'extraction du liant PVDF en milieu CO₂ à d'autres liants organiques.
- [0222] L'ouverture mécanique peut s'effectuer par découpe ou par broyage. Dans l'exemple illustré, le moyen de découpe est un disque diamanté. Dans le cas du broyage, on peut envisager broyeur à couteaux permettant de cisailer les accumulateurs à haute vitesse afin de réduire les frictions entre la cathode et l'électrode et donc de diminuer les risques de court-circuit. De manière générale, tout moyen d'ouverture permettant un accès des composants de l'accumulateur à un fluide dense peut être envisagé.

Liste des références citées#:

- [0223] [1]: Arno Kwade, Jan Diekmann, "*Recycling of Lithium Ion Batteries : The LithoRec Way*".
- [0224] <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70572-9>

- [0225] [2]: W.N. Smith, S. Swoffer, “*Recovery of lithium-ion batteries*”, 2013.
- [0226] [3]: T.R. Jow, X. Kang, O. Boroding, U. Makoto, “*Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*”, Springer, 2014.
- [0227] [4]: Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., ... & Anderson, P, “*Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles*”. *Nature*, (2019). 575 (7781), pages 75-86.
- [0228] <http://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- [0229] [5]: S. Nowak, M. Winter, “*The role of sub- and supercritical CO₂ as “processing solvent” for the recycling and sample preparation of lithium-ion battery electrolytes,*” *Molecules*. 22 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22030403>.
- [0230] [6]: J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J.D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, “*Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling,*” *Advanced Energy Materials*. 12 (2022) 2102917. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>.
- [0231] [7] : L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Song, J.-G. Yu, “*Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning*”, *Waste Management*. 46 (2015) 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.035>.
- [0232] [8]: L. Schwich, T. Schubert, B. Friedrich, “*Early-stage recovery of lithium from tailored thermal conditioned black mass part i: Mobilizing lithium via supercritical co₂-carbonation, Metals*”. 11 (2021) 1–30. <https://doi.org/10.3390/met11020177>.
- [0233] [9]: J. Xiao, T. Zhou, R. Shen, Z. Xu, “*Migration and transformation of toxic electrolytes during mechanical treatment of spent Lithium-ion batteries*” *ACS Sustainable Chem. Eng.* 11(2023) 4707-4715. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c07116>
- [0234] [10]: C. Hanisch, T. Loellhoeffel, J. Diekmann, K.J. Markley, W. Haselrieder, A. Kwade, “*Recycling of lithium-ion batteries: A novel method to separate coating and foil of electrodes*”, *Journal of Cleaner Production*. 108 (2015) 301–311. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.026>.
- [0235] [11]: D. Song, X. Wang, E. Zhou, P. Hou, F. Guo, L. Zhang, “*Recovery and heat treatment of the LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ cathode scrap material for lithium ion battery*”, *Journal of Power Sources*. 232 (2013) 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.072>.
- [0236] [12]: Y. Bai, R. Essehli, C.J. Jafta, K.M. Livingston, I. Belharouak, “*Recovery of Cathode Materials and Aluminum Foil Using a Green Solvent*”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 9 (2021) 6048–6055. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01293>.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de recyclage d'au moins un accumulateur électrochimique métal-ion (A) hors d'usage et/ou en fin de vie, l'accumulateur comportant initialement un faisceau électrochimique (F) comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte (1) pouvant être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une cathode (2) et une anode (3), un collecteur de courant (4) connecté à la cathode (2) par au moins un liant, un collecteur de courant (5) connecté à l'anode (3) par au moins un liant et, un emballage (6) agencé pour contenir le faisceau électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant (4, 5) en formant les bornes de sortie, le procédé comprenant l'une et/ou l'autre des étapes suivantes :
- i/ ouverture de l'emballage de l'accumulateur, éventuellement chargé électriquement, et extraction de l'électrolyte par circulation dans le faisceau électrochimique à travers l'emballage ouvert de l'accumulateur, d'au moins un fluide dense, apte à inerte et refroidir l'accumulateur,
 - ii/ extraction du(des) liant(s) par circulation de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec au moins un solvant.
- [Revendication 2] Procédé de recyclage selon la revendication 1, l'ouverture de l'emballage de l'accumulateur et l'extraction de l'électrolyte étant réalisées simultanément.
- [Revendication 3] Procédé de recyclage selon la revendication 1, l'étape ii/ étant réalisée successivement à l'étape i/ au sein d'un même appareil.
- [Revendication 4] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, l'emballage d'accumulateur étant un boîtier, l'ouverture selon l'étape i/ comprenant une étape de découpe longitudinale du boîtier, de préférence sur toute sa hauteur.
- [Revendication 5] Procédé de recyclage selon la revendication 4, l'ouverture selon l'étape i/ comprenant à la fois la découpe longitudinale du boîtier et du faisceau électrochimique.
- [Revendication 6] Procédé de recyclage selon l'une des revendications 1 à 3, l'ouverture selon l'étape i/ comprenant une étape de broyage de l'accumulateur.

- [Revendication 7] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, l'extraction selon l'étape i/ étant réalisée par circulation de CO₂ liquide en phase dense.
- [Revendication 8] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, la pression et la température du CO₂ selon l'étape i/ étant respectivement comprises entre 40 et 200 bar entre 5 et 25°C.
- [Revendication 9] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, la pression et la température du CO₂ selon l'étape ii/ étant respectivement comprises entre 60 et 250 bar et 40 et 90 °C.
- [Revendication 10] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, le(s) liant(s) étant organique(s), notamment un polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'étape ii/ étant réalisée en présence d'un co-solvant polaire aprotique ou non.
- [Revendication 11] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de recirculation du mélange de fluide dense et d'électrolyte extrait, pour la réalisation d'une étape i/ ultérieure avec un autre accumulateur.
- [Revendication 12] Procédé de recyclage selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de recirculation du mélange de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec le(s) co-solvant(s) pour la réalisation d'une étape ii/ ultérieure avec un autre accumulateur.
- [Revendication 13] Appareil de recyclage d'au moins un accumulateur électrochimique métal-ion (A) hors d'usage et/ou en fin de vie, l'accumulateur comportant initialement un faisceau électrochimique (F) comprenant au moins une cellule électrochimique constituée d'un constituant d'électrolyte (1) pouvant être imprégné dans un séparateur isolant électronique et conducteur ionique, entre une cathode (2) et une anode (3), un collecteur de courant (4) connecté à la cathode (2) par au moins un liant, un collecteur de courant (5) connecté à l'anode (3) par au moins un liant et, un emballage (6) agencé pour contenir le faisceau électrochimique avec étanchéité tout en étant traversé par une partie des collecteurs de courant (4, 5) en formant les bornes de sortie, comprenant :
- un premier module comprenant :
 - un corps délimitant une chambre adaptée pour loger l'accumulateur, comprenant :

au moins un orifice d'alimentation en un fluide dense, apte à inerte et refroidir l'accumulateur, et
 au moins un orifice d'évacuation d'un mélange d'au moins le fluide dense et l'électrolyte de l'accumulateur ouvert ;

- au moins un moyen d'ouverture de l'accumulateur, monté dans la chambre ;

et/ou

– un deuxième module comprenant :

- un corps délimitant une chambre adaptée pour loger l'accumulateur ouvert, comprenant :

au moins un orifice d'alimentation de CO₂ en conditions supercritiques, le cas échéant mélangé avec au moins un solvant, et au moins un orifice d'évacuation d'un mélange d'au moins le CO₂ en conditions supercritiques et le(s) liant(s) de l'accumulateur ouvert.

[Revendication 14]

Appareil de recyclage selon la revendication 13, le premier module étant fixé au-dessus du deuxième module avec leurs chambres reliées de sorte qu'une fois l'accumulateur ouvert et son électrolyte extrait dans la chambre du premier module, il est évacué par gravité dans la chambre du deuxième module.

[Revendication 15]

Appareil de recyclage selon la revendication 13 ou 14, le moyen d'ouverture étant un disque de découpe, de préférence isolé électriquement ou un broyeur à couteaux.

[Revendication 16]

Appareil de recyclage selon l'une des revendications 13 à 15, le premier module comprenant un échangeur de chaleur, agencé autour d'au moins une partie du corps, dans lequel un fluide caloporteur peut circuler de sorte à évacuer la chaleur dégagée par l'ouverture de l'accumulateur et à maintenir le fluide dense à une température permettant l'extraction de l'électrolyte.

[Revendication 17]

Appareil de recyclage selon l'une des revendications 13 à 16, le premier module comprenant un barillet monté rotatif à l'intérieur de la chambre et dont les logements sont adaptés chacun pour loger et maintenir un accumulateur avant son ouverture, chacun des logements étant adapté pour laisser passer le moyen d'ouverture de l'accumulateur logé en son sein.

[Revendication 18]

Appareil de recyclage selon l'une des revendications 13 à 17, le deuxième module comprenant des moyens de chauffage, agencés

autour d'au moins une partie du corps pour maintenir le CO₂ au-dessus de la température supercritique permettant l'extraction du(des) liant(s) d'accumulateur(s).

[Revendication 19]

Appareil de recyclage selon l'une des revendications 13 à 18, le deuxième module comprenant un panier monté rotatif à l'intérieur de la chambre et adapté pour contenir un ou plusieurs accumulateurs ouverts.

[Revendication 20]

Installation de recyclage comprenant :

- un appareil de recyclage selon l'une des revendications 13 à 19,
- au moins un circuit fluide d'alimentation en fluide dense, comprenant :
 - un réservoir de stockage du fluide dense,
 - une pompe d'alimentation reliée en amont au réservoir de stockage de fluide dense et en aval à l'orifice d'alimentation du premier module,
- au moins un circuit fluide d'alimentation en CO₂ en conditions supercritiques comprenant :
 - un réservoir de stockage de CO₂,
 - une pompe d'alimentation reliée en amont au réservoir de stockage de CO₂ et en aval à l'orifice d'alimentation du deuxième module,
- le cas échéant au moins un réservoir de stockage de solvant relié au(x) circuit(s) fluide(s), en amont de l'orifice d'alimentation du premier et/ou du deuxième module.

[Revendication 21]

Installation de recyclage selon la revendication 20, le réservoir du fluide dense étant celui du CO₂.

[Revendication 22]

Installation de recyclage selon la revendication 20 ou 21, comprenant au moins un circuit fluide de récupération et séparation du fluide dense et d'électrolyte d'accumulateur(s), le circuit comprenant un ou plusieurs séparateurs cycloniques en série, relié(s) en amont à l'orifice d'évacuation du premier module.

[Revendication 23]

Installation de recyclage selon l'une des revendications 20 à 22, comprenant au moins un circuit fluide de récupération et séparation de CO₂ et du(des) liant(s) d'accumulateur(s), le circuit

comprenant un ou plusieurs séparateurs cycloniques en série, relié(s) en amont à l'orifice d'évacuation du deuxième module.

[Revendication 24]

Faisceau électrochimique d'un accumulateur électrochimique métal-ion recyclé selon le procédé d'une des revendications 1 à 12.

[Revendication 25]

Faisceau électrochimique selon la revendication 24 d'un accumulateur Li-ion dans lequel :

- le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, le silicium, l'oxyde de titanate $\text{Li}_4\text{TiO}_5\text{O}_{12}$;
- le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi parmi les matériaux d'insertion du cation Lithium qui sont en général composite, comme le phosphate de fer lithié LiFePO_4 , l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 , l'oxyde de manganèse lithié, éventuellement substitué, LiMn_2O_4 ou d'oxyde de métaux de transition, comme les matériaux lamellaires par exemple, un matériau à base de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, ou un matériau à base de type oxyde de nickel cobalt aluminium $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, tel que $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.

[Fig. 1]

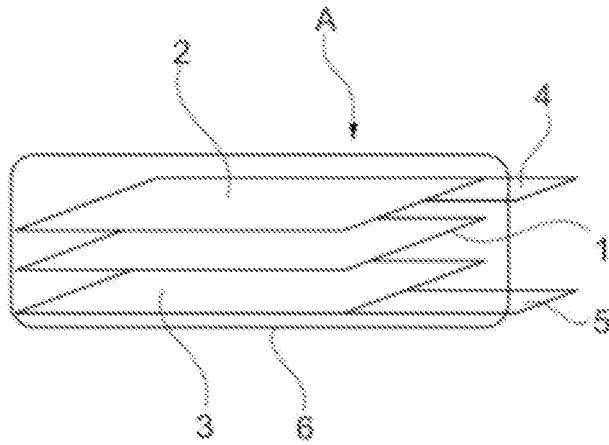


Fig. 1
(ETAT DE L'ART)

[Fig. 2]

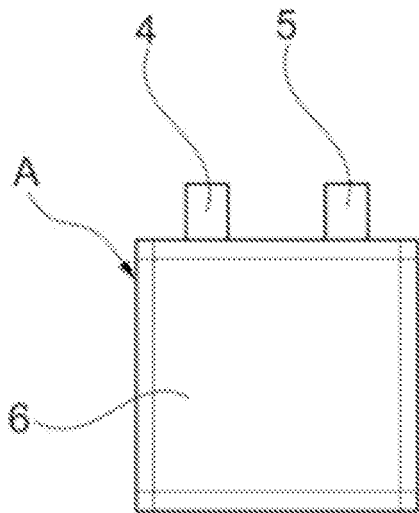


Fig. 2
(ETAT DE L'ART)

[Fig. 3]

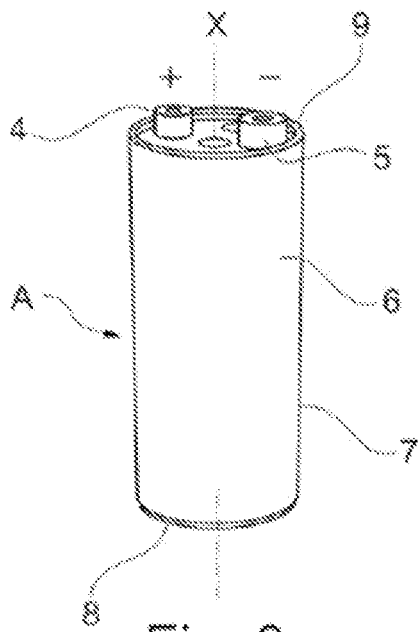


Fig. 3
(ETAT DE L'ART)

[Fig. 4]

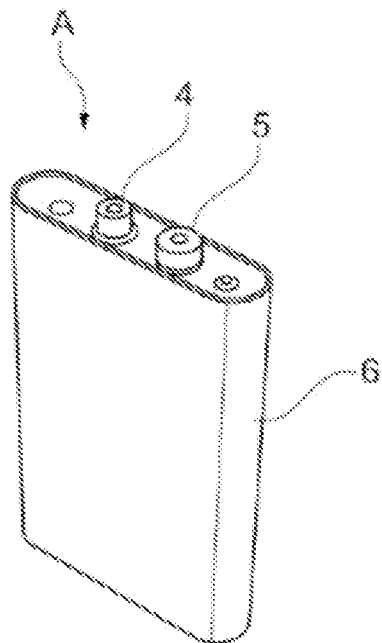
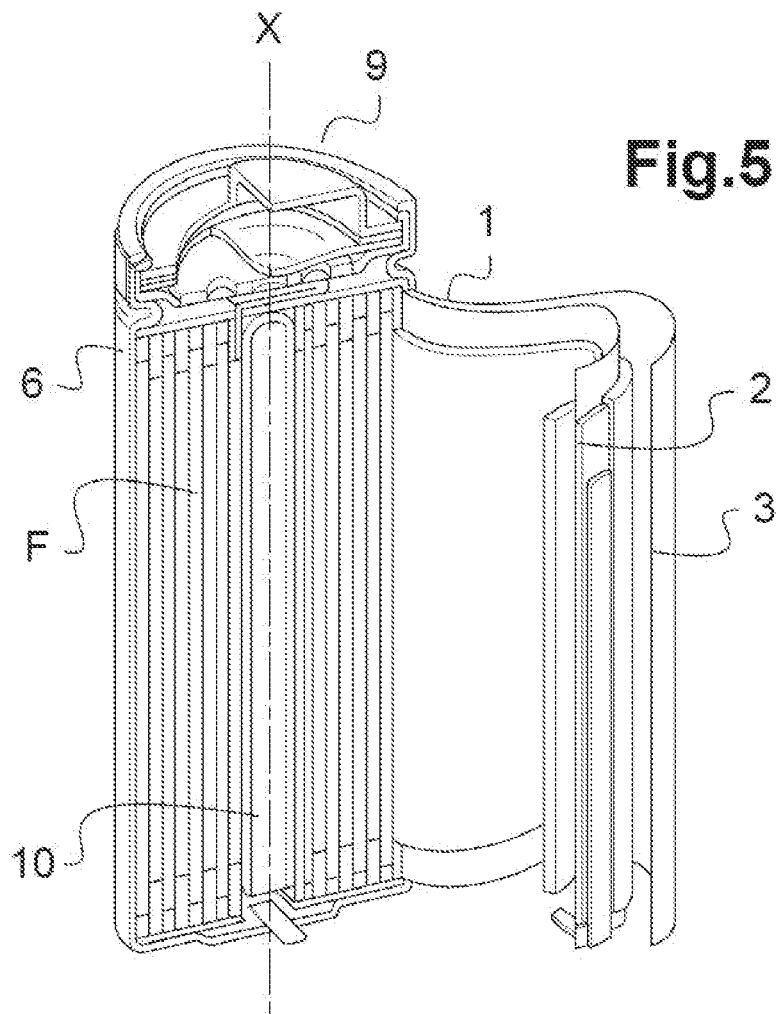


Fig. 4
(ETAT DE L'ART)

[Fig. 5]

**Fig.5**

[Fig. 7]

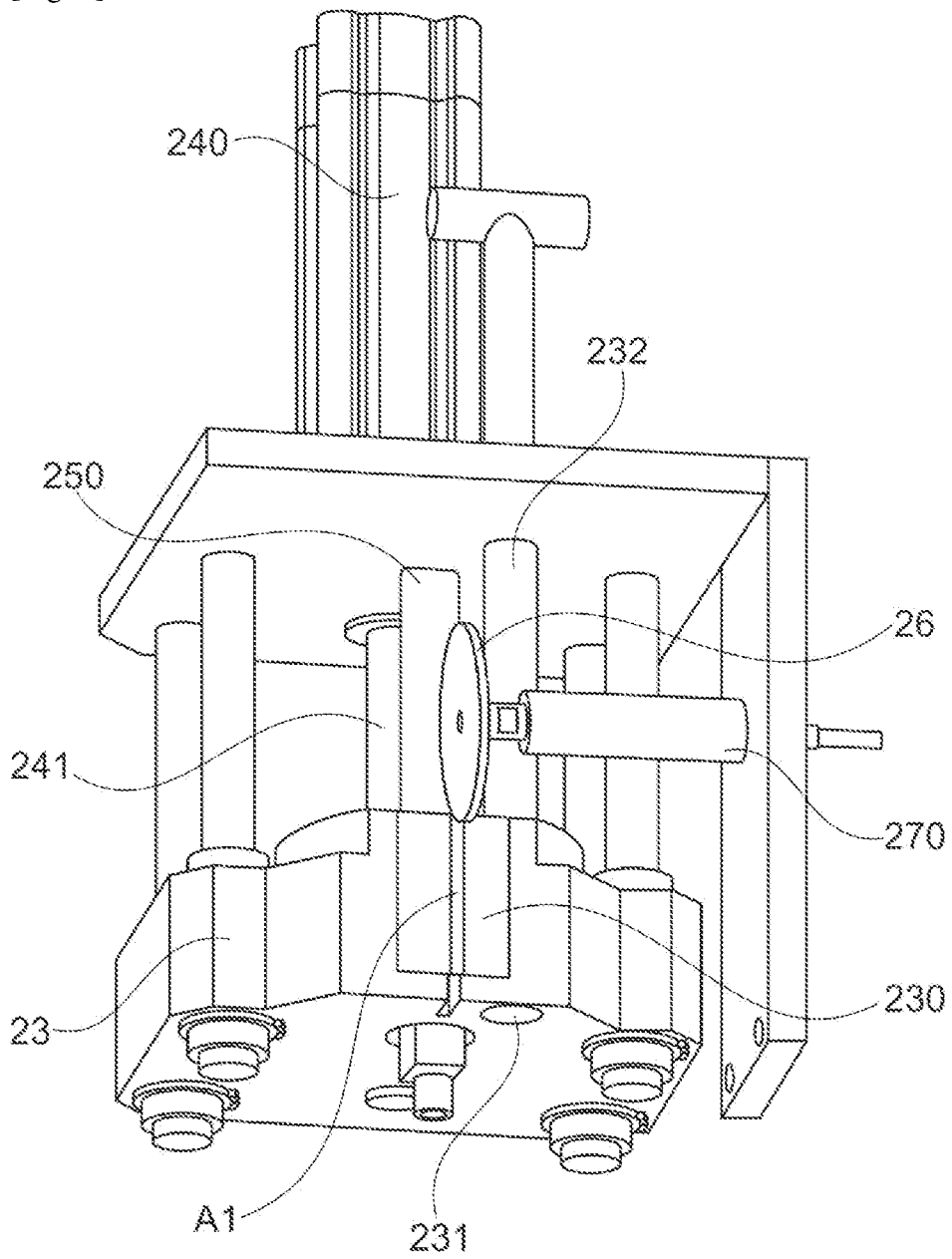
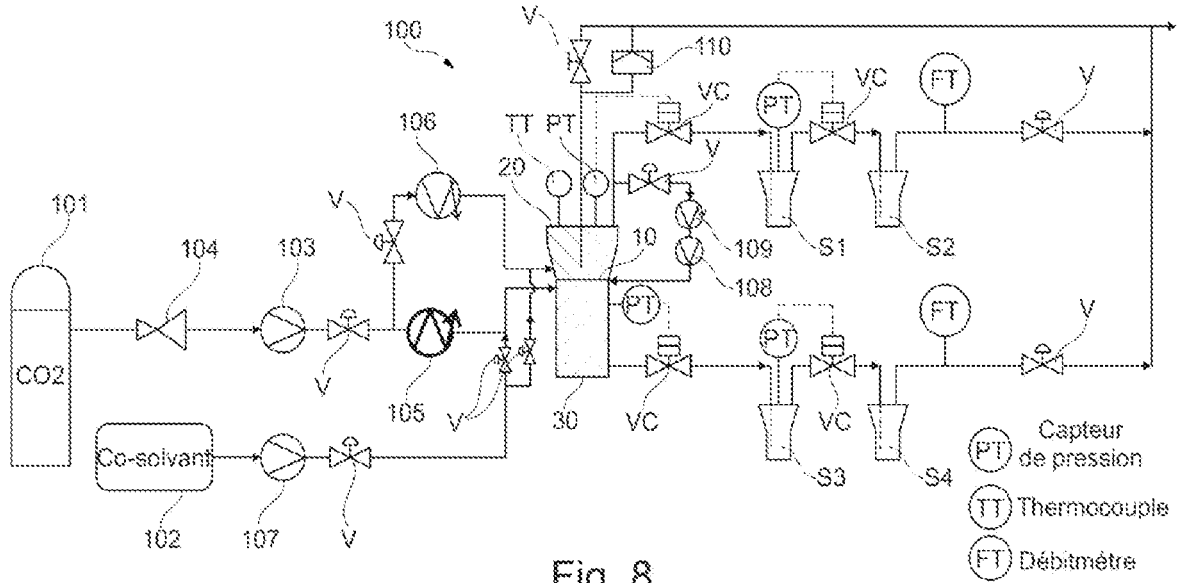


Fig. 7

[Fig. 8]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 929900
FR 2314336

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	MU DEYIUNG ET AL: "Exfoliation of Active Materials Synchronized with Electrolyte Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries by Supercritical CO2", CHEMISTRY EUROPE, [Online] vol. 7, no. 20, 20 mai 2022 (2022-05-20), XP093214123, DOI: https://doi.org/10.1002/slct.202200841 Extrait de l'Internet: URL:https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.202200841> [extrait le 2024-10-18]	1-12,24, 25	H01M 10/54
A	* page 4; figure 4 * * "Simultaneously exfoliation of cathode material and Al foils"; page 3 - page 4 * * "High-valued recovery metals"; page 5 * * "extraction of electrolyte and binder"; page 3 *	13-23	
X	HANISCH CHRISTIAN ET AL: "Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes", JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, vol. 108, 15 août 2015 (2015-08-15), pages 301-311, XP093031431, AMSTERDAM, NL ISSN: 0959-6526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.08.026	13-23	H01M
A	* page 303; figure 1 *	1-12,24, 25	
X	US 6 329 096 B2 (CANON KK [US]) 11 décembre 2001 (2001-12-11)	13-19	
A	* revendications 28-60 * * figures 3,4,5 *	1-12, 20-25	
----- - / - -			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2024		Martinez Miró, M	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

6
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 929900
FR 2314336

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		
A	<p>NEUMANN JONAS ET AL: "Recycling of Lithium-Ion Batteries-Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling", ADVANCED ENERGY MATERIALS, [Online] vol. 12, no. 17, 10 mai 2022 (2022-05-10), page 2102917, XP055966175, DE ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.202102917 Extrait de l'Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/aenm.202102917> [extrait le 2024-10-18] * le document en entier * -----</p>	1-25	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
A	<p>SCHWICH LILIAN ET AL: "Early-Stage Recovery of Lithium from Tailored Thermal Conditioned Black Mass Part I: Mobilizing Lithium via Supercritical CO2-Carbonation", METALS, vol. 11, no. 177, 20 janvier 2021 (2021-01-20), pages 1-30, XP093093992, DOI: 10.3390/met11020177 * le document en entier * -----</p>	1-25	
A	<p>EP 3 840 099 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 23 juin 2021 (2021-06-23) * le document en entier * ----- -/-</p>	1-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2024		Martinez Miró, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

6
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 929900
FR 2314336

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		
A	HARPER GAVIN ET AL: "Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles", NATURE, [Online] vol. 575, no. 7781, 6 novembre 2019 (2019-11-06), pages 75-86, XP093168510, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/s41586-019-1682-5 Extrait de l'Internet: URL:http://www.nature.com/articles/s41586- 019-1682-5> [extrait le 2024-10-18] * le document en entier * -----	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 4 174 996 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 3 mai 2023 (2023-05-03) * le document en entier * -----	1-25	
A	WO 2023/051017 A1 (UNIV EAST CHINA SCIENCE & TECH [CN]) 6 avril 2023 (2023-04-06) * le document en entier * -----	1-25	
A	WO 2018/209164 A1 (WORCESTER POLYTECH INST [US]) 15 novembre 2018 (2018-11-15) * le document en entier * -----	1-25	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 octobre 2024		Martinez Miró, M	
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 2314336 FA 929900**

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 12 - 10 - 2024
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
US 6329096	B2	11-12-2001	AU 701597 B2	04-02-1999
			BR 9701202 A	12-01-1999
			CA 2199096 A1	05-09-1997
			CN 1170968 A	21-01-1998
			DE 69736370 T2	26-07-2007
			EP 0794587 A2	10-09-1997
			EP 1408575 A2	14-04-2004
			ES 2270446 T3	01-04-2007
			ID 16133 A	04-09-1997
			KR 19980063266 A	07-10-1998
			MY 127655 A	29-12-2006
			RU 2201018 C2	20-03-2003
			TW 371802 B	11-10-1999
			US 2001008723 A1	19-07-2001

EP 3840099	A1	23-06-2021	EP 3840099 A1	23-06-2021
			FR 3104823 A1	18-06-2021
			KR 20210077650 A	25-06-2021

EP 4174996	A1	03-05-2023	EP 4174996 A1	03-05-2023
			FR 3128585 A1	28-04-2023

WO 2023051017	A1	06-04-2023	US 2024279831 A1	22-08-2024
			WO 2023051017 A1	06-04-2023

WO 2018209164	A1	15-11-2018	AUCUN	
