

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 138 849

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 23 08670

51 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 10/54 (2023.01), H 01 M 10/052, B 09 B 3/80,  
3/35, 101/16, B 01 D 15/04, 15/12, 11/02

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11.08.23.

30 Priorité : 15.08.22 CN 202210975086.4.

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.02.24 Bulletin 24/07.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING  
TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limi-  
tée — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNO-  
LOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée — CN.

72 Inventeur(s) : LI Aixia, ZHANG Xuemei, YU Haijun,  
XIE Yinghao et LI Changdong.

73 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING  
TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limi-  
tée, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY  
CO., LTD. Société à responsabilité limitée.

74 Mandataire(s) : WR Europe SNC.

54 Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion.

57 La présente invention relève du domaine technique du recyclage et de la réutilisation des batteries, et concerne en particulier un procédé de recyclage et de traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion, comprenant : le refroidissement d'une batterie au lithium-ion entièrement déchargée en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, puis le démontage et le broyage de la batterie au lithium-ion pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique ; sous la protection d'un gaz inerte, la mise en place du solide broyé dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans lequel un entraîneur est ajouté ; la réalisation d'une extraction ; et la collecte d'un produit d'extraction par un dispositif cryogénique, et l'adsorption de l'eau contenue dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 4Å, l'adsorption du HF contenu dans le produit d'extraction à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique et l'adsorption de l'acide organique et de l'alcool contenus dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 5Å. En adsorbant l'eau, le HF, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction respectivement à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 4Å, de la résine échangeuse d'anions faiblement basique et du tamis moléculaire lithié de type 5Å, on obtient commodément un

produit recyclé de solution électrolytique pouvant être direc-  
ttement réutilisé.

FR 3 138 849 - A1



## **Description**

### **Titre de l'invention : Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention relève du domaine technique du recyclage et de la réutilisation des batteries, et plus particulièrement, concerne un procédé de recyclage et de traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion.

#### **Contexte de l'invention**

[0002] Les batteries au lithium usagées ont tendance à voir leur nombre augmenter de manière explosive et cumulative, et l'effet cumulatif des risques cachés pour la santé, l'environnement et la sécurité s'amplifie. Le recyclage et la réutilisation des batteries au lithium usagées permettent de résoudre les problèmes de pollution de l'environnement, de sécurité insuffisante, et autres dus à l'accumulation des batteries au lithium usagées. En particulier, les solutions électrolytiques présentes dans les batteries au lithium usagées contiennent des substances toxiques et nocives qui sont très susceptibles d'entraîner des réactions secondaires dans l'environnement naturel et de provoquer une pollution secondaire ; le recyclage des solutions électrolytiques des batteries au lithium usagées permet de remédier efficacement au problème de la pollution secondaire.

[0003] Un procédé de recyclage d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion proposé par l'art antérieur adopte principalement un processus d'extraction par un solvant organique et un processus d'extraction par du CO<sub>2</sub> supercritique. Le processus d'extraction par un solvant organique consiste principalement à imbiber une batterie broyée en introduisant un solvant dont la solubilité est semblable à celle d'une solution électrolytique, à transférer la solution électrolytique dans le solvant, puis à séparer le solvant de la solution électrolytique. Ce procédé présente les inconvénients d'un coût élevé du solvant, d'un processus de séparation complexe pour un produit d'extraction, d'une consommation d'énergie élevée, d'un solvant résiduel dans le produit d'extraction, etc. Par comparaison au processus d'extraction par un solvant organique, l'extraction de la solution électrolytique de la batterie par introduction de CO<sub>2</sub> supercritique permet de résoudre les problèmes de solvant résiduel ou autres ; cependant, le CO<sub>2</sub> supercritique présente une polarité relativement faible et son intersolubilité avec la solution électrolytique doit être améliorée, la technologie de recyclage de la solution électrolytique est très complexe et il est difficile d'obtenir un produit recyclé de solution électrolytique qui puisse être directement réutilisé.

#### **Résumé de l'invention**

[0004] La présente invention a pour objectif de proposer un procédé de recyclage et de

traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion, permettant d'obtenir un produit recyclé de solution électrolytique pouvant être directement réutilisé.

[0005] La présente invention est mise en œuvre comme suit :

La présente invention propose un procédé de recyclage et de traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion, comprenant :

S1 : le refroidissement d'une batterie au lithium-ion entièrement déchargée en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, puis le démontage et le broyage de la batterie au lithium-ion pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique ;

S2 : sous la protection d'un gaz inerte, la mise en place du solide broyé dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans lequel un entraîneur est ajouté ;

S3 : la réalisation d'une extraction ; et

S4 : la collecte d'un produit d'extraction par un dispositif cryogénique, et l'adsorption de l'eau contenue dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 4Å, l'adsorption du HF contenu dans le produit d'extraction à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique et l'adsorption de l'acide organique et de l'alcool contenus dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 5Å.

[0006] Dans d'autres modes de réalisation, le tamis moléculaire lithié de type 4Å est fabriqué par lithiation d'un tamis moléculaire de type 4Å par une solution d'éthanol LiCl ; et/ou

le tamis moléculaire lithié de type 5Å est fabriqué par lithiation d'un tamis moléculaire de type 5Å par une solution d'éthanol LiCl.

[0007] Dans d'autres modes de réalisation, la concentration de la solution d'éthanol LiCl est de 1,8-2,2 mol/L et le nombre de traitements de lithiation est de 5-10 fois.

[0008] Dans d'autres modes de réalisation, l'entraîneur comprend des carbonates cycliques.

[0009] Dans d'autres modes de réalisation, l'entraîneur comprend en outre du N,N-diméthylformamide.

[0010] Dans d'autres modes de réalisation, le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide est de (3-4):1.

[0011] Dans d'autres modes de réalisation, l'extraction comprend une extraction statique et une extraction dynamique.

[0012] Dans d'autres modes de réalisation, lorsque l'extraction dynamique commence, le débit d'ajout de l'entraîneur est de 8-10 % du débit de CO<sub>2</sub>.

[0013] Dans d'autres modes de réalisation, la durée de l'extraction statique est de 18-22 minutes et la durée de l'extraction dynamique est de 35-55 minutes.

[0014] Dans d'autres modes de réalisation, pour l'extraction, la pression est de 21-35 MPa et

la température est de 40-55°C.

[0015] La présente invention présente les effets bénéfiques suivants :

Dans le procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion fourni par les modes de réalisation de la présente invention, après extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique, l'eau contenue dans le produit d'extraction est adsorbée à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 4Å, le HF contenu dans le produit d'extraction est adsorbé à l'aide de la résine échangeuse d'anions faiblement basique, et l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction sont adsorbés à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 5Å. Par conséquent, en adsorbant l'eau, le HF, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction respectivement à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 4Å, de la résine échangeuse d'anions faiblement basique et du tamis moléculaire lithié de type 5Å, on obtient commodément le produit recyclé de solution électrolytique pouvant être directement réutilisé.

### **Brève description des dessins**

[0016] Afin de décrire plus clairement les solutions techniques des modes de réalisation de la présente invention, les dessins annexés nécessaires à la description des modes de réalisation sont brièvement décrits ci-après. Il est à noter que les dessins annexés décrits ci-dessous servent uniquement à illustrer certains modes de réalisation de la présente invention et ne doivent donc pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention. Les spécialistes de la technique pourront en outre sans effort inventif obtenir d'autres dessins annexés pertinents sur la base de ces dessins annexés.

[0017] [Fig.1] La [Fig.1] est un graphique de courbes montrant la relation entre l'entraîneur à carbonates cycliques et l'absence d'ajout d'un entraîneur et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique conformément à la présente invention ;

[0018] [Fig.2] la [Fig.2] est un graphique de courbes montrant la relation entre différents rapports massiques de l'entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique conformément à la présente invention ; et

[0019] [Fig.3] la [Fig.3] est un graphique de courbes montrant la relation entre différents types d'entraîneurs et une quantité utilisée de l'entraîneur et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique conformément à la présente invention.

### **Description détaillée**

[0020] Afin de présenter plus clairement les objectifs, les solutions techniques et les avantages des modes de réalisation de la présente invention, les solutions techniques des modes de réalisation de la présente invention seront décrites clairement et de manière exhaustive ci-après. Si des conditions spécifiques ne sont pas indiquées dans les modes de réalisation, le procédé est mis en œuvre dans les conditions classiques ou

les conditions recommandées par les fabricants. Les réactifs ou instruments utilisés (dont les fabricants ne sont pas indiqués) peuvent tous être des produits classiques disponibles dans le commerce.

- [0021] La présente invention propose un procédé de recyclage et de traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion, qui peut être utilisé pour recycler une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion usagée et qui comprend :
- S1 : le refroidissement d'une batterie au lithium-ion entièrement déchargée en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, puis le démontage et le broyage de la batterie au lithium-ion pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique ;
  - S2 : sous la protection d'un gaz inerte, la mise en place du solide broyé dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans lequel un entraîneur est ajouté ;
  - S3 : la réalisation d'une extraction ; et
  - S4 : la collecte d'un produit d'extraction par un dispositif cryogénique, l'adsorption de l'eau contenue dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 4Å, l'adsorption du HF contenu dans le produit d'extraction à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique (membrane échangeuse d'anions faiblement basique), et l'adsorption de l'acide organique et de l'alcool contenus dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 5Å.
- [0022] En adsorbant l'eau, le HF, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction respectivement à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 4Å, de la résine échangeuse d'anions faiblement basique et du tamis moléculaire lithié de type 5Å, on obtient commodément un produit recyclé de solution électrolytique pouvant être directement réutilisé.
- [0023] Lorsque la batterie au lithium-ion usagée avec une charge restante est soumise à de multiples cycles, la probabilité de défauts internes augmente ; et dans cet état, dans les conditions ou dans l'environnement d'une collision mécanique ou d'une température et d'une humidité particulières, ainsi que d'un mauvais contact ou autres, la batterie au lithium-ion usagée peut se décharger instantanément en produisant une grande quantité de courant, puis s'enflammer spontanément ou exploser. Afin de réduire au maximum ces risques et accidents, à l'étape S1, il est nécessaire de lancer un processus ultérieur une fois que la batterie au lithium-ion usagée s'est entièrement déchargée. À titre d'exemple : la batterie au lithium-ion usagée peut être placée dans une solution électrolytique de MnSO<sub>4</sub> à une concentration de 0,8 mol/L et se décharger pendant 8 heures dans les conditions d'une température de 80°C et d'une valeur de pH de 2,78 ; et lorsque la tension résiduelle s'abaisse à 0,54 V, la décharge optimale de la batterie au lithium est atteinte pour satisfaire à une condition de décharge verte et efficace. Pour un bloc batterie au lithium-ion d'un véhicule électrique, du fait de la plus grande

capacité résiduelle de la batterie au lithium-ion usagée, il est plus approprié d'utiliser une machine de charge/décharge pour recueillir la charge résiduelle, puis de la soumettre à un processus de démontage ou de broyage si la tension résiduelle détectée se situe dans une plage de sécurité.

- [0024] Dans certains modes de réalisation, la batterie au lithium-ion usagée est démontée dans un environnement d'azote liquide à  $-200^{\circ}\text{C}$ , la protection de sécurité pouvant ainsi être assurée.
- [0025] La demanderesse a découvert, grâce à des recherches, qu'en raison d'une limitation des conditions de traitement, d'exigences en matière d'équipement et d'autres facteurs, après que la solubilité du fluide de  $\text{CO}_2$  supercritique a atteint une certaine limite supérieure, il est difficile de continuer à améliorer l'effet d'extraction par simple modification des conditions de traitement. Par conséquent, l'ajout d'un entraîneur spécifique permet d'améliorer l'effet d'extraction et d'augmenter l'efficacité d'extraction conformément à la présente invention.
- [0026] Dans certains modes de réalisation, l'entraîneur comprend des carbonates cycliques, comme par exemple : du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène ou du carbonate de butylène. Les carbonates cycliques sont des solvants organiques habituels pour la solution électrolytique et sont des solvants à polarité relativement élevée évitant de se soucier du problème des résidus ; en outre, l'entraîneur à carbonates cycliques présente par ailleurs un certain effet d'amélioration sur l'efficacité d'extraction du  $\text{LiPF}_6$  sans accélérer la décomposition du  $\text{LiPF}_6$ .
- [0027] De plus, l'entraîneur comprend du N,N-diméthylformamide, c'est-à-dire que dans d'autres modes de réalisation, l'entraîneur est un mélange de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide ; et le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide est de (3-4):1, par exemple de 3:1, 4:1, etc.
- [0028] Le N,N-diméthylformamide est également un solvant organique habituel pour la solution électrolytique et est un solvant présentant une polarité relativement importante permettant d'éviter de se soucier du problème des résidus. En d'autres termes, les entraîneurs de la présente invention sont tous des réactifs faciles à séparer d'un extrait. Si un résidu d'entraîneur est présent, il est nécessaire d'ajouter un processus de traitement pour séparer l'entraîneur en plus de l'extraction après utilisation de l'entraîneur ; et si le résidu d'entraîneur dans l'extrait n'est pas éliminé ou est difficile à éliminer, l'extraction par le fluide supercritique peut perdre ses avantages en matière de propreté et de protection de l'environnement.
- [0029] Par chromatographie en phase gazeuse, la demanderesse détermine que les deux entraîneurs que sont les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide ne dégradent pas les propriétés chimiques de la solution électrolytique. Par conséquent, le procédé de recyclage de la solution électrolytique de la présente invention ne peut pas conduire

à une décomposition des constituants d'un solvant organique de la solution électrolytique ou produire de nouvelles substances et permet d'extraire les constituants de la solution électrolytique en les maintenant intacts.

- [0030] On utilise un entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide, l'entraîneur au N,N-diméthylformamide étant utilisé pour améliorer de manière synergique l'efficacité d'extraction, l'efficacité optimale d'extraction étant atteinte si le rapport massique des deux composés est de (3-4):1.
- [0031] La demanderesse a découvert, grâce à des recherches, qu'en raison de la polarité relativement faible du CO<sub>2</sub>, une efficacité d'extraction relativement élevée des substances lipophiles à polarité relativement faible dans la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion peut être obtenue dans du CO<sub>2</sub> supercritique pur ; et inversement, que l'efficacité d'extraction d'un composé à polarité relativement élevée ou d'un sel de lithium dans la solution électrolytique n'est pas idéale. Bien que l'efficacité d'extraction de constituants polaires puisse être améliorée par ajustement de la pression et de la température du CO<sub>2</sub> supercritique dans le processus d'extraction, l'opération effective est limitée par divers facteurs. À cet effet, l'utilisation de l'entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide permet d'abaisser la pression de dissolution du soluté polaire, d'améliorer efficacement la solubilité du soluté polaire et d'améliorer notablement l'efficacité d'extraction de la substance polaire.
- [0032] Selon un autre aspect, conformément à la présente invention, en raison du fait que l'entraîneur au N,N-diméthylformamide présente une polarité supérieure à celle de l'entraîneur à carbonates cycliques et une viscosité inférieure à celle de l'entraîneur à carbonates cycliques, il est plus propice à la diffusion des deux entraîneurs dans un adsorbat de la solution électrolytique, augmentant ainsi le contact entre les deux entraîneurs et la solution électrolytique et augmentant également la dissolution de la solution électrolytique.
- [0033] Il ressort de ce qui précède qu'en ajoutant l'entraîneur au N,N-diméthylformamide combiné aux carbonates cycliques, sous l'effet global de facteurs multiples, du fait de la coopération entre les deux entraîneurs, l'efficacité d'extraction est améliorée et l'effet d'extraction est bien supérieur à celui de l'utilisation d'un seul entraîneur.
- [0034] Dans certains modes de réalisation, à l'étape S3, sous une pression de 21-35 MPa (par exemple, 21 MPa, 25 MPa, 27 MPa, 30 MPa, 35 MPa, etc.) et à une température de 40-55°C (par exemple, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, etc.), la coextraction par le CO<sub>2</sub> supercritique et l'entraîneur est effectuée pour séparer un électrolyte de la solution électrolytique, et un produit d'extraction est obtenu.
- [0035] En outre, l'extraction comprend une extraction statique et une extraction dynamique. En variante, le temps d'extraction statique est de 18-22 min, par exemple 18 min, 20 min, 22 min, etc. ; et le temps d'extraction dynamique est de 35-55 min, par exemple

35 min, 40 min, 45 min, 50 min, 55 min, etc.

- [0036] En combinant les deux procédés d'extraction statique et d'extraction dynamique, l'extraction statique étant utilisée en premier lieu, et l'extraction dynamique étant ensuite utilisée après dissolution complète du soluté, il est possible de réduire le résidu du soluté dans la matrice de l'échantillon et d'améliorer l'efficacité d'extraction.
- [0037] En variante, lorsque l'extraction commence, un entraîneur est ajouté à l'avance dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, notant qu'un taux d'utilisation de l'entraîneur peut être déterminé en fonction d'une proportion correspondante de solvant dans une cuve d'extraction, par exemple 10 % du solvant présent dans la cuve. Lorsque l'extraction dynamique commence, le taux d'utilisation de l'entraîneur dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique peut être maintenu à 8-10%, c'est-à-dire que le débit d'ajout de l'entraîneur est de 8-10% du débit de CO<sub>2</sub>, par exemple 8%, 9%, 10%, etc.
- [0038] Dans certains modes de réalisation, le tamis moléculaire lithié de type 4Å est obtenu par lithiation d'un tamis moléculaire de type 4Å par une solution d'éthanol LiCl ; et le tamis moléculaire lithié de type 5Å est obtenu par lithiation d'un tamis moléculaire de type 5Å par la solution d'éthanol LiCl.
- [0039] En outre, la concentration de la solution d'éthanol LiCl est de 1,8-2,2 mol/L, par exemple : 1,8mol/L, 2,0 mol/L, 2,2 mol/L, etc. ; et le nombre de traitements de lithiation est de 5-10 fois, par exemple : 5 fois, 6 fois, 7 fois, 8 fois, 9 fois et 10 fois.
- [0040] Il convient de noter qu'après que le tamis moléculaire de type 4Å et le tamis moléculaire de type 5Å ont été imbibés de la solution d'éthanol LiCl pendant environ 36 heures, un séchage sous vide est effectué, cette étape étant répétée 5-10 fois, puis le tamis moléculaire lithié de type 4Å et le tamis moléculaire lithié de type 5Å pouvant ainsi être obtenus.
- [0041] La présente invention sera décrite plus en détail ci-après en référence aux exemples.
- Mode de Réalisation 1**
- [0042] S1 : Une batterie au lithium-ion usagée a été entièrement déchargée, puis refroidie en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, et ensuite démontée et broyée pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique.
- [0043] S2 : Un entraîneur à carbonates cycliques a été ajouté dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique ; et sous la protection d'un gaz inerte, le solide broyé à l'étape S1 a été placé dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique.
- [0044] S3 : Sous une pression de 21 MPa et à une température de 40°C, une coextraction a été réalisée au moyen du CO<sub>2</sub> supercritique et l'entraîneur pour séparer l'électrolyte de la solution électrolytique, et un produit d'extraction a été obtenu, le temps d'extraction étant le suivant : la durée de l'extraction statique a été de 20 min, et la durée de l'extraction dynamique a ensuite été de 55 min.
- [0045] Plus précisément, lorsque l'extraction dynamique a commencé, le taux d'utilisation de

l'entraîneur à carbonates cycliques dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique a été maintenu à 8 %, et le débit d'ajout de l'entraîneur à carbonates cycliques était de 8 % du débit du CO<sub>2</sub>.

- [0046] S4 : Un produit d'extraction de l'étape S3 a été collecté par un dispositif cryogénique, l'eau contenue dans le produit d'extraction a été adsorbée par un tamis moléculaire lithié de type 4Å, le HF contenu dans le produit d'extraction a été adsorbé par une résine échangeuse d'anions faiblement basique, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction ont été adsorbés par un tamis moléculaire lithié de type 5Å, puis un produit recyclé de solution électrolytique pouvant être réutilisé a été préparé.

### **Mode de Réalisation 2**

- [0047] S1 : Une batterie au lithium-ion usagée a été entièrement déchargée, puis refroidie en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, et ensuite démontée et broyée pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique.
- [0048] S2 : Un entraîneur mixte de carbonates cycliques-N,N-diméthylformamide a été ajouté dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide étant de 4:1. Sous la protection d'un gaz inerte, le solide broyé à l'étape S1 a été placé dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique.
- [0049] S3 : Sous une pression de 21 MPa et à une température de 40°C, une coextraction a été réalisée au moyen du CO<sub>2</sub> supercritique et l'entraîneur pour séparer un électrolyte de la solution électrolytique, et un produit d'extraction a été obtenu, le temps d'extraction étant le suivant : la durée de l'extraction statique a été de 20 min, et la durée de l'extraction dynamique a ensuite été de 55 min.
- [0050] Plus précisément, lorsque l'extraction dynamique a commencé, un taux d'utilisation du mélange des deux entraîneurs dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique a été maintenu à 8 %, et le débit d'ajout du mélange des deux entraîneurs était de 8 % du débit du CO<sub>2</sub>.

- [0051] S4 : Un produit d'extraction de l'étape S3 a été collecté par un dispositif cryogénique, l'eau contenue dans le produit d'extraction a été adsorbée par un tamis moléculaire lithié de type 4Å, le HF contenu dans le produit d'extraction a été adsorbé par une résine échangeuse d'anions faiblement basique, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction ont été adsorbés par un tamis moléculaire lithié de type 5Å, et un produit recyclé de solution électrolytique pouvant être réutilisé a été préparé.

### **Mode de Réalisation 3**

- [0052] S1 : Une batterie au lithium-ion usagée a été entièrement déchargée, puis refroidie en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, et ensuite démontée et broyée pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique.

- [0053] S2 : Un entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide a été ajouté dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide étant de 4:1. Sous la protection d'un gaz inerte, le solide broyé à l'étape S1 a été placé dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique.
- [0054] S3 : Sous une pression de 35 MPa et à une température de 55°C, une coextraction a été réalisée par le CO<sub>2</sub> supercritique et l'entraîneur pour séparer un électrolyte de la solution électrolytique, et un produit d'extraction a été obtenu. Plus précisément, la durée d'extraction était la suivante : la durée de l'extraction statique a été de 20 minutes, et la durée de l'extraction dynamique a ensuite été de 35 minutes.
- [0055] Plus précisément, lorsque l'extraction dynamique a commencé, un taux d'utilisation d'un mélange des deux entraîneurs dans l'instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique a été maintenu à 8 % ; et le débit d'ajout du mélange des deux entraîneurs était de 8 % du débit du CO<sub>2</sub>.
- [0056] S4 : Un produit d'extraction de l'étape S3 a été collecté par un dispositif cryogénique, l'eau contenue dans le produit d'extraction a été adsorbée par un tamis moléculaire lithié de type 4Å, le HF contenu dans le produit d'extraction a été adsorbé par une résine échangeuse d'anions faiblement basique, l'acide organique et l'alcool contenus dans le produit d'extraction ont été adsorbés par un tamis moléculaire lithié de type 5Å, et un produit recyclé de solution électrolytique pouvant être réutilisé a été préparé.

#### **Exemple comparatif 1**

- [0057] Par comparaison au Mode de Réalisation 1, dans l'Exemple Comparatif 1, à l'étape S2, aucun entraîneur n'a été ajouté, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode de Réalisation 1.

#### **Exemple comparatif 2**

- [0058] Par comparaison au Mode de Réalisation 2, dans l'Exemple Comparatif 2, à l'étape S2, le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide était de 1:1, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode de Réalisation 2.

#### **Exemple comparatif 3**

- [0059] Par comparaison au Mode de Réalisation 2, dans l'Exemple Comparatif 3, lorsque l'extraction dynamique a commencé, le débit d'ajout du mélange des deux entraîneurs était de 4 % du débit de CO<sub>2</sub>, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode de Réalisation 2.

#### **Exemple comparatif 4**

- [0060] Par comparaison au Mode de Réalisation 2, dans l'Exemple Comparatif 4, lorsque l'extraction dynamique a commencé, le débit d'ajout du mélange des deux entraîneurs était de 6 % du débit de CO<sub>2</sub>, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode

de Réalisation 2.

### **Exemple comparatif 5**

[0061] Par comparaison au Mode de Réalisation 2, dans l'Exemple Comparatif 5, à l'étape S2, de l'acétone a été sélectionnée comme entraîneur, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode de Réalisation 2.

### **Exemple comparatif 6**

[0062] Par comparaison au Mode de Réalisation 2, dans l'Exemple Comparatif 6, à l'étape S4, les produits d'extraction de l'étape S3 ont été respectivement adsorbés par le tamis moléculaire de type 4Å et le tamis moléculaire de type 5Å, et les autres traitements faisaient tous référence au Mode de Réalisation 2.

[0063] 1. Une expérience comparative a été menée sur la base du Mode de Réalisation 1 et de l'Exemple Comparatif 1, dans les conditions de traitement optimisées (en utilisant la pression de 21 MPa, la température de 40°C et la durée d'extraction pour l'extraction statique de 20 min et pour l'extraction dynamique de 55 min) et la condition d'extraction par la quantité d'entraîneur ajoutée étant de 0-8%, un graphique de courbes montrant la relation entre l'absence d'ajout d'un entraîneur et l'ajout d'un entraîneur à carbonates cycliques et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique a été représenté sur la [Fig.1].

[0064] La [Fig.1] montre qu'il existe une nette différence d'efficacité d'extraction entre les conditions d'absence d'ajout d'entraîneur et d'ajout de l'entraîneur à carbonates cycliques ; et l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique sans ajout d'entraîneur (c'est-à-dire que la quantité d'entraîneur ajoutée est de 0 %) n'est que de 66,05 %. Dans une plage de variation du taux d'utilisation de l'entraîneur à carbonates cycliques de 0 à 8 %, lorsque le taux d'utilisation de l'entraîneur augmente, l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique s'améliore également. Si le taux d'utilisation de l'entraîneur atteint 8% (Mode de Réalisation 1), l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique par utilisation de l'entraîneur à carbonates cycliques est de 88,87 %.

[0065] 2. Une expérience comparative a été menée sur la base du Mode de Réalisation 2 et de l'Exemple Comparatif 2, dans les conditions de traitement optimisées (en utilisant la pression de 21 MPa, la température de 40°C et la durée d'extraction pour l'extraction statique de 20 min puis pour l'extraction dynamique de 55 min et le taux d'utilisation de l'entraîneur de 8 %) et la condition d'extraction par la quantité d'entraîneur ajoutée étant de 0-8 %, un graphique de courbes montrant la relation entre différents rapports massiques d'un entraîneur mixte et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique a été représenté sur la [Fig.2].

[0066] La [Fig.2] montre que lorsque la proportion de l'entraîneur au

N,N-diméthylformamide est réduite dans le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide, l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique est améliorée. Si le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide atteint 4:1 (Mode de Réalisation 2), l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique est respectivement de 96,24 %. Par conséquent, le taux d'utilisation optimal pour le rapport massique de 4:1 est sélectionné.

[0067] 3. Une expérience comparative menée sur la base du Mode de Réalisation 2 et des Exemples Comparatifs 3, 4 et 5, dans les conditions de traitement optimisées (en utilisant la pression de 21 MPa, la température de 40°C, la durée d'extraction pour l'extraction statique de 20 min puis pour l'extraction dynamique de 55 min et le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide de 4:1), un graphique de courbes montrant la relation entre différents types d'entraîneurs et une quantité utilisée de l'entraîneur et l'efficacité d'extraction d'une solution électrolytique est illustré sur la [Fig.3].

[0068] La [Fig.3] montre que lorsque le taux d'utilisation de l'entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide augmente, l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique est également améliorée, et l'efficacité d'extraction est de 96,24 % lorsque le taux d'utilisation de l'entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide est de 8 % (Mode de Réalisation 2). La vitesse d'augmentation de l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique s'affaiblit alors progressivement, et 8% est donc sélectionné en tant que taux d'utilisation optimal de l'entraîneur.

[0069] En outre, l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique lorsqu'on utilise l'entraîneur mixte de carbonates cycliques et de N,N-diméthylformamide de la présente invention est bien supérieure à celle obtenue à l'aide de l'acétone.

[0070] 4. D'après les descriptions des Modes de Réalisation ci-dessus, la différence entre le Mode de Réalisation 1 et le Mode de Réalisation 2 réside dans le fait que : l'entraîneur du Mode de Réalisation 1 comprend uniquement les carbonates cycliques, tandis que l'entraîneur du Mode de Réalisation 2 est le mélange des carbonates cycliques et du N,N-diméthylformamide ; et il ressort de la [Fig.1] et de la [Fig.3] que l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique dans le Mode de Réalisation 1 est de 88,87 % et que l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique dans le Mode de Réalisation 2 est de 96,24 %, respectivement. Il ressort donc de ce qui précède que la coopération entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide a de toute évidence amélioré l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique.

[0071] 5. Dans la solution électrolytique recyclée au moyen du CO<sub>2</sub> supercritique, la teneur en HF est relativement élevée en raison de la décomposition d'un sel de lithium contenant du fluor, et l'élimination du HF est également un aspect important de la

réutilisation de la solution électrolytique. Comme l'influence de l'eau (par exemple l'eau présente dans le CO<sub>2</sub>, une cuve d'extraction et une canalisation de l'équipement d'extraction) dans le processus d'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique est un facteur ne pouvant pas être totalement exclu, une certaine quantité d'eau peut s'introduire dans le processus d'extraction de la solution électrolytique. Bien qu'une certaine quantité d'eau puisse être consommée lors du processus d'hydrolyse du sel de lithium dans la solution électrolytique, la teneur en eau peut encore être trop élevée.

- [0072] Dans le Mode de Réalisation 1, l'eau et le HF présents dans la solution électrolytique recyclée de la batterie au lithium-ion usagée sont éliminés à l'aide du tamis moléculaire lithié de type 4Å, du tamis moléculaire lithié de type 5Å et de la résine échangeuse d'anions faiblement basique, la teneur en eau pouvant être réduite à 20 ppm ou moins et la teneur en HF pouvant être réduite à 50 ppm ou moins. Après formulation d'une solution électrolytique du commerce, des constituants sont ajoutés à la solution électrolytique recyclée dans le Mode de Réalisation 1 pour synthétiser une solution électrolytique réutilisée, et les propriétés physiques et chimiques de la solution électrolytique réutilisée sont analysées. Les résultats montrent que la teneur en HF, la teneur en eau, la conductivité ionique, un nombre de transfert d'ions lithium, une fenêtre électrochimique ou autres dans la solution électrolytique réutilisée satisfont aux exigences d'indice relatif.
- [0073] Toutefois, dans l'Exemple Comparatif 6, une teneur en HF trop élevée dans la solution électrolytique peut entraîner une corrosion à l'intérieur de la batterie, ayant pour effet d'augmenter la résistance interne de la batterie et de poser des problèmes tels qu'une dégradation de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombienne de la batterie, etc.
- [0074] En résumé, dans le procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion de la présente invention, les paramètres du traitement d'extraction de la solution électrolytique par le CO<sub>2</sub> supercritique sont optimisés ; sous une pression spécifique et à la température du système, la polarité du CO<sub>2</sub> est commandée afin d'améliorer l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique, de sorte que les propriétés physiques de densité, de polarité, ou autres, du CO<sub>2</sub> sont commandées par l'intermédiaire de la pression et de la température, le CO<sub>2</sub> étant alors plus sélectif vis-à-vis d'un soluté. La présente invention combine en outre une extraction statique et une extraction dynamique ; au cours de l'extraction statique, le soluté est commodément dissous entièrement, puis une extraction dynamique est effectuée pour réduire le résidu du soluté dans une matrice, l'efficacité d'extraction étant alors améliorée ; tandis que le temps d'extraction est court, cela permettant de réduire les pertes de constituants volatils et de constituants se décomposant facilement ; et l'ajout de l'entraîneur à carbonates cycliques permet d'améliorer

l'efficacité d'extraction des constituants. Par conséquent, la présente invention permet de prendre en compte toutes les règles d'extraction de la plupart des constituants principaux et de garantir une efficacité de recyclage relativement élevée des différents constituants dans le produit d'extraction.

[0075] À la température et sous la pression spécifiques du système de la présente invention, un entraîneur à carbonates cycliques est ajouté au CO<sub>2</sub> supercritique et la densité du fluide est augmentée, cela conduisant à une augmentation de la solubilité de la solution électrolytique. Selon un autre aspect, conformément aux paramètres spécifiques du processus, du fait de la combinaison avec l'entraîneur au N,N-diméthylformamide, la coopération se produisant entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide a de toute évidence amélioré l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique sans décomposition ou production d'une nouvelle substance à partir d'un constituant organique du solvant dans la solution électrolytique, améliorant ainsi de manière significative l'efficacité d'extraction de la solution électrolytique.

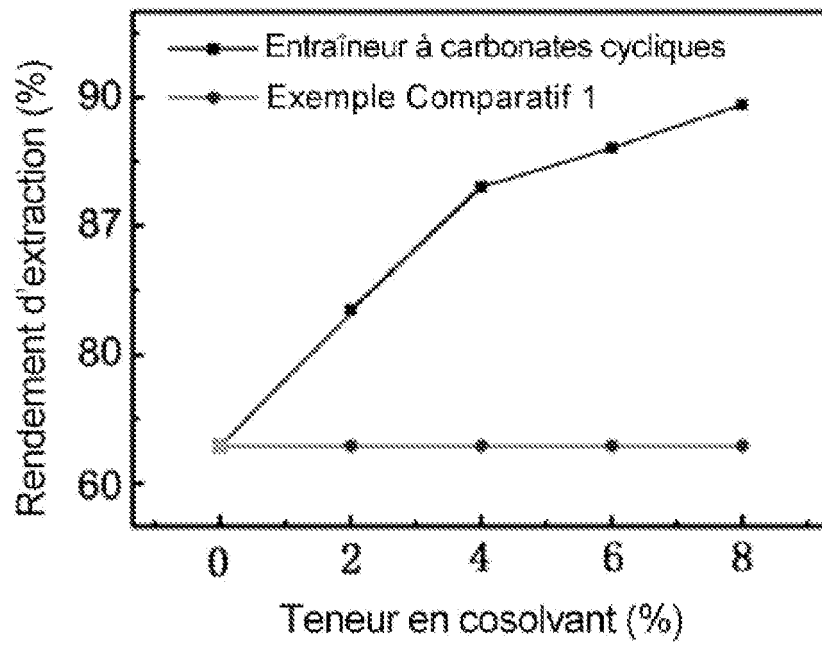
[0076] Ce qui a été présenté ci-dessus ne porte que sur certains modes de réalisation préférés de la présente invention qui n'ont cependant pas pour but de limiter la présente invention, et diverses modifications et variantes pourront être mises en œuvre par les personnes compétentes. Toutes les modifications, substitutions équivalentes, améliorations ou autres respectant l'esprit et le principe de la présente invention sont considérées comme entrant dans le champ de protection de la présente invention.

## Revendications

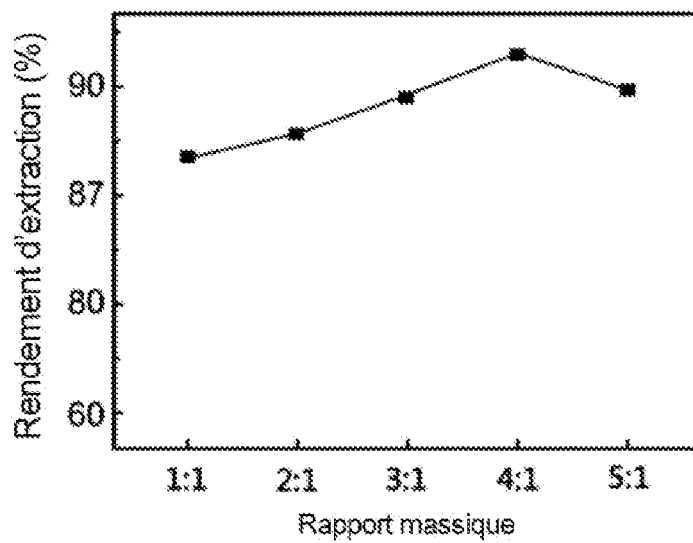
- [Revendication 1] Procédé de recyclage et de traitement d'une solution électrolytique d'une batterie au lithium-ion, comprenant :
- S1 : le refroidissement d'une batterie au lithium-ion entièrement déchargée en dessous du point de congélation de la solution électrolytique, puis le démontage et le broyage de la batterie au lithium-ion pour obtenir un solide broyé contenant la solution électrolytique ;
- S2 : sous la protection d'un gaz inerte, la mise en place du solide broyé dans un instrument d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique dans lequel un entraîneur est ajouté ;
- S3 : la réalisation d'une extraction ; et
- S4 : la collecte d'un produit d'extraction par un dispositif cryogénique, et l'adsorption de l'eau contenue dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 4Å, l'adsorption du HF contenu dans le produit d'extraction à l'aide d'une résine échangeuse d'anions faiblement basique et l'adsorption de l'acide organique et de l'alcool contenus dans le produit d'extraction à l'aide d'un tamis moléculaire lithié de type 5Å.
- [Revendication 2] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 1, dans lequel le tamis moléculaire lithié de type 4Å est fabriqué par lithiation d'un tamis moléculaire de type 4Å par une solution d'éthanol LiCl ; et/ou le tamis moléculaire lithié de type 5Å est fabriqué par lithiation d'un tamis moléculaire de type 5Å par une solution d'éthanol LiCl.
- [Revendication 3] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 2, dans lequel la concentration de la solution d'éthanol LiCl est de 1,8-2,2 mol/L ; et le nombre de traitements de lithiation est de 5-10 fois.
- [Revendication 4] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 1, dans lequel l'entraîneur comprend des carbonates cycliques.
- [Revendication 5] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 4, dans lequel l'entraîneur comprend en outre du N,N-diméthylformamide.
- [Revendication 6] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 5, dans lequel le rapport massique entre les carbonates cycliques et le N,N-diméthylformamide est de (3-4) :1.

- [Revendication 7] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'extraction comprend une extraction statique et une extraction dynamique.
- [Revendication 8] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 7, dans lequel, lorsque l'extraction dynamique commence, le débit d'ajout de l'entraîneur est de 8-10 % du débit de CO<sub>2</sub>.
- [Revendication 9] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 7, dans lequel la durée de l'extraction statique est de 18-22 minutes et la durée de l'extraction dynamique est de 35-55 minutes.
- [Revendication 10] Procédé de recyclage et de traitement de la solution électrolytique de la batterie au lithium-ion selon la revendication 7, dans lequel, pour l'extraction, la pression est de 21-35 MPa et la température est de 40-55°C.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

