

⑤④ PROCÉDE DE RECUPERATION SELECTIVE DE L'ARGENT EN PRESENCE D'ALUMINIUM,
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET EN SOLUTION AQUEUSE.

②② Date de dépôt : 12.04.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 19.10.18 Bulletin 18/42.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.06.19 Bulletin 19/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BILLY EMMANUEL.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité
limitée.



PROCEDE DE RECUPERATION SELECTIVE DE L'ARGENT EN PRESENCE D'ALUMINIUM, PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET EN SOLUTION AQUEUSE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

5 La présente invention concerne un procédé de récupération sélective de l'argent en présence d'aluminium.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de récupération sélective de l'argent, par voie électrochimique, et en solution aqueuse.

La présente invention trouve notamment une application dans le recyclage et la valorisation des panneaux photovoltaïques.

10 Les panneaux photovoltaïques (PV), aussi appelés modules photovoltaïques, sont utilisés pour convertir le rayonnement solaire en énergie thermique ou électrique. Aujourd'hui, environ 90% des panneaux photovoltaïques sont en silicium cristallin. Les autres panneaux photovoltaïques sont de type couche mince (10%).

15 Typiquement, un panneau photovoltaïque en silicium cristallin comprend plusieurs cellules photovoltaïques électriquement connectées entre elles, encapsulées par des couches de polymère transparentes, et disposées entre des plaques de verre, et un cadre en aluminium. Des électrodes, par exemple, en cuivre ou en argent, permettent de collecter le courant électrique généré par les cellules photovoltaïques.

20 Chaque cellule photovoltaïque est, classiquement formée, d'un substrat en silicium, dont la face avant est recouverte de métallisations en argent et dont la face arrière est recouverte d'aluminium.

25 Un module photovoltaïque en silicium est donc majoritairement composé de verre (74% du poids total), d'aluminium (10%), de polymère (environ 6,5%) et de silicium (environ 3%), les métaux (zinc, plomb, cuivre et argent) ne représentant qu'une part négligeable de la masse.

En raison du fort développement des panneaux photovoltaïques au cours des dernières années, la question de leur recyclage est fondamentale. Ainsi, depuis le 13 août 2012, la Directive relative aux Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE) a été étendue aux panneaux photovoltaïques (PV).

5 Les objectifs de valorisation et de recyclage de ces panneaux sont déjà aisément atteints par la seule récupération du verre et du cadre en aluminium des panneaux photovoltaïques.

La récupération des métaux (le cuivre, l'étain, le plomb, l'aluminium présent en face arrière de la cellule...), et plus particulièrement de l'argent, qui est le
10 métal ayant la plus forte valeur ajoutée (près de 90% du prix de la cellule), représente un enjeu majeur pour pérenniser la filière de recyclage.

Pour valoriser l'argent, les procédés actuels consistent à démanteler les modules par voie chimique et/ou thermique puis à réaliser une série de traitements pour dissoudre les différents éléments métalliques en solution, et finalement à récupérer
15 l'argent.

La dissolution des métaux est, souvent, réalisée dans des solutions acides très concentrées et parfois portées à ébullition (HF, HNO₃, H₂SO₄).

Par exemple, dans le document TW-A-201328990, le procédé de récupération de l'argent comprend les étapes suivantes : broyage des cellules, traitement
20 de la poudre obtenue dans une solution de H₂SO₄ (15mol/L à 20mol/L) à une température allant de 60 à 100°C, récupération du filtrat contenant l'aluminium et cristallisation à 100-150°C pour obtenir de l'aluminium métallique. Les résidus de poudre contenant du silicium et de l'argent sont traités avec HNO₃ (4 à 12 mol/L). Le filtrat contenant l'argent est récupéré et l'argent est réduit en présence d'acide hypophosphoreux. Un traitement
25 avec de l'acide borique à une température de 900-1100°C permet de former des lingots d'argent. Cependant, ce procédé de récupération de l'argent est complexe et nécessite l'utilisation de nombreux acides à des concentrations et/ou à des températures élevées (supérieures à 100°C et jusqu'à 1100°C).

Le document TW-A-200836850 propose de retirer l'argent et
30 l'aluminium par électrolyse sans contact en plongeant une cellule photovoltaïque dans

une solution contenant de l'acide nitrique, de l'acide phosphorique, de l'acide acétique et du chlorure ferrique. La couche antireflet de la cellule est dissoute dans l'acide phosphorique chauffé entre 100 et 200°C. La cellule est rincée avec l'acide nitrique pour enlever les dernières traces d'argent. Ce procédé n'évoque pas la récupération des métaux après dissolution par électrolyse. De plus, il utilise de nombreux acides.

Tous ces procédés de l'art antérieur nécessitent plusieurs étapes, avec parfois l'utilisation d'acides à fortes concentrations et /ou à des températures proches de la température d'ébullition. Cela conduit à des procédés complexes et/ou nécessitant un coût supplémentaire pour le traitement des déchets. De plus, aucun des procédés de recyclage des cellules photovoltaïques en silicium ne permet la dissolution et la récupération sélective de l'argent, vis-à-vis de l'aluminium.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

C'est, par conséquent, un but de la présente invention de proposer un procédé de récupération de l'argent simple, permettant de dissoudre sélectivement et efficacement l'argent, par rapport à l'aluminium, mettant en jeu des conditions douces en termes de température, tout en limitant les coûts énergétique et de retraitement, pour pouvoir être transposé à une échelle industrielle.

Ce but est atteint par un procédé de récupération sélective de l'argent d'un substrat électriquement conducteur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) Fourniture d'un système comprenant :

○ un substrat électriquement conducteur, comprenant une première face recouverte par de l'argent et une seconde face recouverte par de l'aluminium, la première face formant une première électrode positive, et la seconde face formant une première électrode négative,

○ un dispositif de contrôle, relié à la première électrode positive et à la première électrode négative, le dispositif de contrôle permettant de contrôler le potentiel ou le courant d'une électrode.

b) Immersion de la première électrode positive et de la première électrode négative dans une solution électrolytique, la solution électrolytique étant une solution aqueuse comprenant au moins un acide et un agent complexant de l'argent, la solution électrolytique ayant un pH allant de -1 à 6.

5 c) Application d'un potentiel ou d'un courant à la première électrode positive ou à la première électrode négative, de manière à dissoudre l'argent de la première électrode positive dans la solution électrolytique et à passiver l'aluminium de la première électrode négative.

10 Un procédé avec une telle succession d'étapes n'a pas été décrit dans l'art antérieur. Le procédé de l'invention est sélectif vis-à-vis de l'argent grâce à la protection cathodique de l'aluminium.

Le substrat ne se dissout pas dans la solution aqueuse. Il ne participe pas aux réactions électrochimiques. Le substrat comporte deux faces principales (la première face et la seconde face) parallèle entre elles. Il est, par exemple, sous la forme d'une plaque. Le substrat n'est pas issu d'une opération de broyage. Le procédé évite une étape de broyage préalable et énergivore.

L'argent recouvre la première face du substrat. Autrement dit, l'argent est présent sur la première face du substrat. Il est sur la première face du substrat et la recouvre au moins partiellement. L'argent est accessible pour pouvoir être dissous. L'argent peut être sous la forme d'un film continu, de fils, ou encore d'une grille. Il en va de même pour l'aluminium.

La première face du substrat forme une première électrode positive qui joue le rôle d'anode. Lorsque le potentiel (ou le courant) est appliqué, l'argent est oxydé et dissous en solution. La seconde face forme une première électrode négative qui joue le rôle de cathode. Lorsque le potentiel (ou le courant) est appliqué, un oxyde se forme à la surface de l'aluminium, lui conférant une protection cathodique et empêchant sa dissolution dans la gamme de pH de la solution électrolytique. Le procédé tire profit de la présence de l'aluminium et de l'argent, en réalisant simultanément, dans une même cuve ou récipient, la passivation de l'aluminium (réduction) et l'oxydation de l'argent (oxydation). Il n'y a pas besoin de protéger, de couvrir l'aluminium avant de mettre le

substrat en solution. Lors de l'étape c), l'aluminium n'est pas dissous dans la solution électrolytique acide grâce à la protection cathodique. Eventuellement, de faibles quantités d'aluminium peuvent se retrouver en solution, mais il s'agira de quantités négligeables (inférieures à 2% massique et de préférence inférieures à 1% massique par rapport à la masse d'aluminium présent initialement).

Avec une telle gamme de pH, il est possible de dissoudre l'argent tout en évitant la dégradation de l'agent complexant de l'argent.

Les électrodes sont reliées à un dispositif permettant de contrôler le potentiel de l'une des deux électrodes positive et négative et, plus avantageusement, de contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes positive et négative.

Dans une variante de l'invention, le dispositif permet de contrôler le courant de l'une des deux électrodes positive et négative et, plus avantageusement, de contrôler la différence de courant entre les deux électrodes positive et négative

Par application d'un potentiel ou d'un courant, on entend, de préférence, un potentiel constant ou un courant constant.

Avantageusement, le système comprend, en outre, une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl.

Avantageusement, pour réaliser en une seule étape l'électrodissolution de l'argent et la protection cathodique de l'aluminium, le potentiel appliqué à la première électrode positive va de -0,4V à 0V vs Ag/AgCl. Dans cette gamme de potentiel, l'agent complexant, par exemple la thiourée, ne sera pas dégradée et l'argent sera dissous dans la solution électrolytique, il ne sera pas électrodéposé sur la première électrode négative. Le choix du potentiel appliqué permet de contrôler la microstructure du dépôt.

Avantageusement, le potentiel est appliqué à la première électrode positive pendant une durée allant de 30 minutes à 3 heures, et de préférence, de 30 minutes à 1 heure.

Le procédé est facile à mettre en œuvre et permet de contrôler, via l'application d'un potentiel ou d'un courant, la vitesse de dissolution de l'argent.

Après la dissolution de l'argent dans la solution électrolytique, celui-ci peut être récupéré par précipitation, cémentation ou électrodéposition.

Avantageusement, l'argent est récupéré par électrodéposition. Le procédé comprend les étapes ultérieures suivantes :

d) Retrait de la première électrode positive et de la première électrode négative de la solution électrolytique, et déconnexion de la première électrode positive et de la première électrode négative du dispositif de contrôle.

e) Immersion d'une deuxième électrode positive et d'une deuxième électrode négative, reliées au dispositif de contrôle, dans la solution électrolytique.

f) Application d'un potentiel ou d'un courant à la deuxième électrode positive ou à la deuxième électrode négative, de manière à électrodéposer l'argent, dissous dans la solution électrolytique, sur la deuxième électrode négative et à régénérer l'agent complexant de l'argent.

L'étape f) permet de déposer l'argent sur la deuxième électrode négative et, en même temps de régénérer le complexant de l'argent.

En deux étapes électrochimiques, on réalise la récupération de l'argent et la régénération du bain sans mise en solution de l'aluminium (protection cathodique).

Avantageusement, après l'étape f), les étapes a), b), c) peuvent être répétées avec un autre substrat électriquement conducteur dont une des faces est recouverte d'argent et l'autre face est recouverte d'aluminium de manière à récupérer sélectivement l'argent. La solution électrolytique peut être la même.

Les étapes de dissolution sélective et de récupération de l'argent sont, avantageusement, réalisées dans une même cuve, contenant la solution électrolytique. La solution n'a pas besoin d'être traitée, d'être transférée entre l'étape d'électrodissolution et l'étape d'électrodéposition. Différents substrats peuvent être valorisés dans la même solution électrolytique. Cela conduit à une grande simplification du procédé, à une plus grande compacité des installations, à une réduction du nombre des canalisations et autres dispositifs d'acheminement des fluides et des solides etc.

Avantageusement, le pH de la solution électrolytique va de -1 à 2, plus avantageusement de 0 à 1. Avec de tels pH, le procédé de l'invention rassemble les avantages de la sélectivité et de l'efficacité de traitement. Plus le pH sera faible et plus la dissolution de l'argent en solution sera rapide.

Avantageusement, l'acide est de l'acide sulfurique H_2SO_4 , de l'acide nitrique HNO_3 ou un de leurs mélanges.

L'agent complexant, aussi appelé ligand ou complexant, permet de complexer l'élément argent dissous, sous la forme d'un complexe d'argent. Le complexant est choisi de manière à être suffisamment complexant pour favoriser l'électrodissolution de l'argent et faciliter l'électrodéposition de l'argent dans la fenêtre de stabilité électrochimique de la solution. L'utilisation d'agent complexant de l'argent permet, via la formation de complexe d'argent, d'ajuster le potentiel d'électrodéposition de l'argent. L'agent complexant doit être soluble dans la solution électrolytique et sélectif vis-à-vis de l'argent. En outre, il ne devra pas se dégrader dans la gamme de pH utilisée.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'agent complexant est la thio-urée ou un dérivé de celle-ci. La thio-urée comme complexant du métal à dissoudre présente de nombreux avantages en termes de chimie, de coût ou de procédé. Elle favorise la solubilité et la stabilité du complexant, tout en abaissant le potentiel d'électrodéposition de l'argent de 0,799V à environ 0,2V. De plus, elle est régénérée durant le dépôt de l'argent. Le procédé peut être réalisé en cycle fermé, limitant ainsi le rejet de produits chimiques, le coût de réalisation et l'impact environnemental.

Avantageusement, la concentration en agent complexant va de 0,01 à 1mol/L, de préférence de 0,05mol/L à 1mol/L, et encore plus préférentiellement, de l'ordre de 0,5mol/L. De telles concentrations permettent de favoriser la cinétique de dissolution du métal et la récupération de l'argent. Cette gamme de concentrations d'agent complexant est particulièrement avantageuse, étant donné qu'une concentration inférieure à 0,01 mol/L diminue le caractère complexant, alors qu'une concentration supérieure à 1 mol/L correspond généralement au taux de saturation de la solution en agent complexant. De manière encore plus avantageuse, cette concentration est égale à deux fois stœchiométrie d'argent à dissoudre.

Avantageusement, la solution comprend, en outre, un agent favorisant les propriétés de transport ionique. Il s'agit, par exemple, d'un sel de sulfate. Le sel de sulfate peut être tout sel hydrosoluble de l'ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$, seul ou en mélange. De manière générale, le sel de sulfate est un sel hydrosoluble de l'ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$. Il peut

notamment être choisi dans le groupe comprenant Na_2SO_4 ; K_2SO_4 ; et CaSO_4 . Par exemple, la solution peut comprendre 0,001 à 1 mol/L de sel de sulfate, de préférence de 0,1 à 0,5 mol/L. le sel n'intervient pas dans les réactions aux électrodes et ne réagit pas avec le solvant.

5 Selon une variante, l'agent favorisant les propriétés de transport ionique peut être un acide additionnel.

Avantageusement, le substrat est en silicium. Le silicium est inerte électrochimiquement lors des étapes d'électrodissolution et d'électrodéposition.

10 Avantageusement, le substrat électriquement conducteur provient d'une cellule photovoltaïque et l'argent forme les métallisations de la face avant de la cellule photovoltaïque. L'aluminium recouvre la face arrière de la cellule.

Avantageusement, le procédé est réalisé à une température allant de 15°C à 60°C, et de préférence de l'ordre de 20-25°C. Ces conditions permettent également de diminuer la quantité d'énergie nécessaire et d'améliorer la sécurité par rapport aux procédés de l'art antérieur qui peuvent mettre en œuvre des solutions acides en ébullition. Le procédé peut être réalisé à température ambiante (20-25°C) facilitant son utilisation en milieu industriel.

15 Le procédé peut être réalisé sous air. C'est particulièrement avantageux de ne pas travailler sous atmosphère contrôlée, et ne pas utiliser des gaz inertes. Le procédé est industrialisable.

20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à un essai de récupération, par dissolution électrochimique et électrodéposition, d'argent présent dans une cellule photovoltaïque au moyen d'une solution électrolytique conforme à l'invention.

25 Il est précisé que cette description détaillée, qui se réfère notamment aux figures 1 à 3 telles qu'annexées, n'est donnée qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

30 En particulier, le procédé de récupération d'argent décrit ci-dessus et détaillé ci-après permet d'obtenir sélectivement la dissolution électrochimique de

l'argent présent sur un substrat, qui comprend également de l'aluminium, et sa récupération sous forme métallique.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise sur la base de la description qui va suivre et des dessins en annexe sur lesquels:

- la figure 1 est une courbe courant-temps correspondant à l'étape d'électro-dissolution de connectiques en argent d'une des faces d'un substrat en silicium recouvert également, sur une autre face, par de l'aluminium, provenant d'une cellule photovoltaïque,

- la figure 2 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés, du dépôt d'argent obtenu avec le procédé de l'invention, sur une électrode en carbone vitreux,

- la figure 3 est un spectre d'une microanalyse par Energie Dispersive des rayons X de l'argent électrodéposé sur l'électrode en carbone vitreux.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Par la suite le procédé est décrit pour récupérer l'argent contenu dans des cellules photovoltaïques, avantageusement en silicium cristallin ou polycristallin, et plus particulièrement pour récupérer l'argent, présent en face avant d'une cellule, sélectivement vis-à-vis de l'aluminium présent en face arrière de la cellule.

Le procédé pourrait être utilisé pour tout type de substrat électriquement conducteur, ne se dissolvant pas naturellement dans la solution électrolytique.

Préalablement à la mise en œuvre du procédé, les cellules sont retirées du panneau photovoltaïque et séparées des câbles, boîtes de jonction, et cadres métalliques. Les cellules sont soumises à un traitement thermique pour éliminer, par calcination, les matériaux d'encapsulation en polymère, tel que l'éthylène-acétate de vinyle (EVA). L'étape de calcination est, par exemple, réalisée dans un four sous air. Le traitement thermique est, par exemple, réalisé à une température comprise entre 400°C

et 700°C, plus avantageusement entre 450 et 550°C. La durée de ce traitement peut être comprise entre 30 et 120 minutes, plus avantageusement entre 60 et 90 minutes.

A l'issue de ce prétraitement, la cellule photovoltaïque consiste en un substrat électriquement conducteur en silicium recouvert par une ou plusieurs électrodes d'argent. Les électrodes d'argent, sont classiquement formées, à partir d'une pâte d'argent comprendre une poudre de verre SiO_2 , B_2O_3 , PbO et ZnO , de l'argent et un agent liant.

Les cellules peuvent être, également, séparées des connecteurs électriques. Selon une variante, les connecteurs électriques, composés d'un cœur en cuivre enrobé de $\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$, par exemple, et l'argent peuvent être valorisés avec le procédé de l'invention. Les différents métaux (cuivre, plomb, étain) formant des complexes très stables avec l'agent complexant et/ou étant en quantité minime et/ou n'étant pas dissous et/ou n'étant pas électrodéposés avec le potentiel utilisé dans le procédé, le dépôt sur la première électrode négative sera essentiellement de l'argent. Il est donc particulièrement avantageux d'être sélectif vis-à-vis de l'argent. Le choix de la température du traitement thermique pourra aider à favoriser la dissolution sélective de l'argent.

Le substrat n'est pas broyé pour mettre en œuvre le procédé. Il peut, être, par exemple, découpé sous forme d'une plaque de quelques cm^2 ou dm^2 .

Le substrat comporte une première face et une seconde face. La première face, correspondant à la face avant de la cellule photovoltaïque, est recouverte par de l'argent. L'argent est, par exemple, sous la forme d'une grille. La seconde face correspond à la face arrière de la cellule photovoltaïque. La seconde face est recouverte par de l'aluminium. L'aluminium forme, par exemple, un film continu.

La première face du substrat recouverte d'argent, est électriquement connectée au dispositif de contrôle. Elle joue le rôle d'anode. Avantageusement, la totalité des connectiques d'argent (bus, bar) en surface du substrat est électriquement connecté au potentiostat.

La seconde face du substrat est également électriquement connectée au dispositif de contrôle. Elle joue le rôle de cathode.

Le dispositif de contrôle est une source de tension ou de courant, comme un potentiostat. Le potentiostat est utilisé, de préférence, en mode potentiostatique. Il pourrait être utilisé en mode galvanostatique.

Le substrat est plongé, au moins partiellement, dans la solution électrolytique, de manière à mettre en contact les deux faces du substrat en contact avec la solution électrolytique.

On impose un potentiel ou un courant à la première électrode positive ou négative, ce qui génère simultanément l'électro-dissolution de l'argent présent sur la première électrode positive et la protection cathodique de l'aluminium présent sur la première électrode négative.

Une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl, peut également être ajoutée au montage.

Le potentiel appliqué à la première électrode positive pour dissoudre l'argent dans la solution électrolytique et passiver l'aluminium va de -0,4V à 0V vs Ag/AgCl, par exemple -0,2V vs Ag/AgCl.

Avantageusement, le potentiel est appliqué pendant une durée de 30 minutes à 3 heures, et de préférence pendant une durée de 30 minutes à 1 heure. La durée sera, notamment, choisie en fonction de la quantité d'argent à valoriser, du pH et du potentiel (ou du courant) appliqué. Plus la solution électrolytique sera acide et plus la dissolution sera rapide.

Une fois que l'argent est dissous en solution, l'argent peut être électrodéposer sur une autre électrode (cathode), en utilisant un montage à deux électrodes (une deuxième électrode positive et une deuxième électrode négative) ou à trois électrodes (une deuxième électrode positive, une deuxième électrode négative et une électrode de référence). Pour électrodéposer l'argent, le potentiel appliqué la deuxième électrode négative va, par exemple, de -0,4V à -1V vs Ag/AgCl. On choisira par exemple un potentiel de -0,5V.

A l'issue de l'électrodéposition, l'agent complexant est régénéré. La solution acide de traitement peut donc être réutilisée, éventuellement en ajustant son pH, ce qui réduit la consommation de réactifs.

Après électro-dissolution/électrodéposition du métal argent, les électrodes sont extraites de la solution électrolytique et il est possible de procéder à un nouveau cycle de traitement avec un nouveau substrat contenant de l'argent à récupérer.

5 La solution électrolytique a un pH de -1 à 6, de préférence, de -1 à 2, et encore plus préférentiellement de 0 à 1. Elle comprend au moins un acide, un agent complexant l'argent et, éventuellement un sel de sulfate pour améliorer le transport ionique au sein de la solution.

10 Selon un mode de réalisation particulier, l'acide utilisé présente un pKa compris entre - 7 et 3. Il s'agit d'un acide de Bronsted, c'est-à-dire un acide apte à libérer au moins un proton. On utilisera par exemple de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou un mélange de ces acides.

Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, le pH de la solution acide peut être contrôlé et, éventuellement, ajusté à ces valeurs, par addition d'acide.

15 L'agent complexant est de, préférence, la thio-urée (numéro CAS 62-56-6).

20 La solution électrolytique est, de préférence, dépourvue de solvant autre que l'eau. La solution acide est, de préférence, dépourvue d'agent oxydant tel que, par exemple, le peroxyde d'hydrogène ou encore des sels métalliques (sulfate de fer ou de cuivre par exemple).

La solution peut contenir naturellement de l'oxygène dissous. On ne rajoutera pas de l'oxygène en plus de celui naturellement présent en solution. L'oxygène naturellement présent peut également être évacué de la solution par bullage avec un autre gaz, tel que l'argon.

25 La solution présente une faible viscosité et une bonne conductivité ionique.

Le procédé est avantageusement réalisé sous agitation mécanique, par exemple entre 200 et 1000 tours/minute.

30 Les différentes étapes du procédé sont, avantageusement, réalisées sous air.

•Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation :

Dans cet exemple, des cellules en silicium, issues de panneaux photovoltaïques conventionnels, sont utilisées.

5 Dans un premier temps, les cellules photovoltaïques sont soumises à un traitement thermique afin de brûler les couches d'encapsulation en EVA. Cette étape a lieu dans un four sous air à 500°C pendant 1h. Les cellules sont également séparées des connecteurs.

Le système électrochimique utilisé dans le cadre de cette étude comprend trois électrodes :

- 10
- une première électrode positive : la face avant de la cellule photovoltaïque recouverte par les métallisations en argent,
 - une première électrode négative : la face arrière de la cellule photovoltaïque recouverte par un film en aluminium,
 - une électrode de référence Ag/AgCl.

15 Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse de 200mL comprenant 10^{-1} mol.L⁻¹ d'acide sulfurique (pH=1) et 0.5 mol.L⁻¹ de Thio-urée. La solution est agitée, sous air à 20°C, à 400 tours/min.

L'électrodissolution est réalisée en mode potentiostatique. Un potentiel constant de -0,25V est appliqué à la première électrode positive, provoquant la dissolution de l'argent de la première électrode positive et, simultanément, la protection cathodique de l'aluminium de la première électrode négative. Le potentiel est maintenu pendant 0,8 heures (figure 1) permettant d'extraire 9 Coulombs soit 98% de l'argent disponible dans la cellule de silicium.

20

La composition de la solution électrolytique a été analysée, après l'électrodissolution, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). Les résultats confirment que, avec la protection cathodique, l'argent est dissous et la concentration en aluminium en solution est résiduelle (~1% de l'aluminium). Il s'agit bien d'une dissolution sélective de l'argent vis-à-vis de l'aluminium.

25

Cette composition a été comparée avec un substrat identique, comprenant sur une de ses faces de l'argent et sur l'autre face de l'aluminium, plongé

30

dans la même solution électrolytique. La dissolution a été réalisée sans protection cathodique. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Sans protection cathodique, on observe une très forte dissolution de l'aluminium et une très faible dissolution de l'argent.

5

Procédé	Résultats ICP	
	Ag (mg/L)	Al (mg/L)
Electrodissolution sélective	105.6	9.5
Dissolution sans protection cathodique	0.4	868.3

La solution électrolytique de l'électrodissolution sélective a, ensuite, servi pour faire un dépôt d'argent sur une électrode de carbone vitreux. Un montage à trois électrodes est utilisé avec, cette fois-ci une électrode de travail en carbone vitreux. Le potentiel est maintenu à -0,5V pendant une heure (mode potentiostatique), ce qui permet de réduire l'argent sur l'électrode.

10

A la fin du procédé, un dépôt est visible sur l'électrode de carbone vitreux. Ce dépôt a fait l'objet d'analyses par MEB et Energie Dispersive de rayon X (EDX) afin d'en déterminer la composition chimique. Les observations au MEB ont mis en évidence la présence d'un dépôt d'argent (zones claires). La présence d'argent a été confirmée par microanalyse par EDX. La microstructure du dépôt est de type « choux fleurs ». Quelques impuretés de soufre sont présentes dans le dépôt d'argent. L'étain est également présent à hauteur de 3% atomique dans le dépôt. L'étain est un des éléments qui compose la soudure argent (Cu, Sn, Pb et Ag) des cellules. L'absence de cuivre confirme la sélectivité du dépôt

15

20

Avant lavage, l'analyse semi-quantitative par EDX indique que la teneur en argent est supérieure à 94% pour atteindre un grade supérieur après lavage des éléments piégés dans le dépôt d'argent. Ces impuretés résiduelles (soufre essentiellement) peuvent être retirées après un lavage du dépôt d'argent dans de l'eau dans lequel le dépôt est insoluble.

25

Cet exemple montre qu'il est possible de récupérer l'argent de manière sélective, en présence d'aluminium, par dissolution électrochimique puis électrodéposition, sous une atmosphère non contrôlée telle que l'air.

REVENDICATIONS

1. Procédé de récupération sélective de l'argent d'un substrat électriquement conducteur, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) Fourniture d'un système comprenant :

○ un substrat électriquement conducteur, comprenant une première face recouverte par de l'argent et une seconde face recouverte par de l'aluminium, la première face formant une première électrode positive et la seconde face formant une première électrode négative,

○ un dispositif de contrôle, relié à la première électrode positive et à la première électrode négative, le dispositif de contrôle permettant de contrôler le potentiel ou le courant d'une électrode.

b) Immersion de la première électrode positive et de la première électrode négative dans une solution électrolytique, la solution électrolytique étant une solution aqueuse comprenant au moins un acide et un agent complexant de l'argent, la solution électrolytique ayant un pH allant de -1 à 6.

c) Application d'un potentiel ou d'un courant à la première électrode positive ou à la première électrode négative, de manière à dissoudre l'argent de la première électrode positive dans la solution électrolytique et à passiver l'aluminium de la première électrode négative.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé comprend les étapes ultérieures suivantes :

d) Retrait de la première électrode positive et de la première électrode négative de la solution électrolytique, et déconnexion de la première électrode positive et de la première électrode négative du dispositif de contrôle.

e) Immersion d'une deuxième électrode positive et d'une deuxième électrode négative, reliées au dispositif de contrôle, dans la solution électrolytique.

f) Application d'un potentiel ou d'un courant à la deuxième électrode positive ou à la deuxième électrode négative, de manière à électrodéposer l'argent, dissous dans la solution électrolytique, sur la deuxième électrode négative et à régénérer l'agent complexant de l'argent.

5

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, après l'étape f), les étapes a), b), c) peuvent être répétées avec un autre substrat électriquement conducteur.

10

4. Procédé selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le système comprend, en outre, une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl.

15

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le potentiel appliqué à la première électrode positive va de -0,4V à 0V vs Ag/AgCl.

20

6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le potentiel est appliqué à la première électrode positive pendant une durée allant de 30 minutes à 3 heures, et de préférence, de 30 minutes à 1 heure.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse a un pH allant de -1 à 2, et de préférence de 0 à 1.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide est de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou un de leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en agent complexant va de 0,01 à 1mol/L, de préférence de 0,05mol/L à 1mol/L, et encore plus préférentiellement, de l'ordre de 0,5mol/L.

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent complexant est la thio-urée.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution comprend, en outre, un sel de sulfate, choisi, de préférence, parmi Na_2SO_4 , CaSO_4 , et K_2SO_4 .

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à une température allant de 15°C à 60°C, et de préférence de l'ordre de 20-25°C.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat électriquement conducteur est en silicium.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat provient d'une cellule photovoltaïque, l'argent formant les métallisations de la face avant de la cellule photovoltaïque.

25

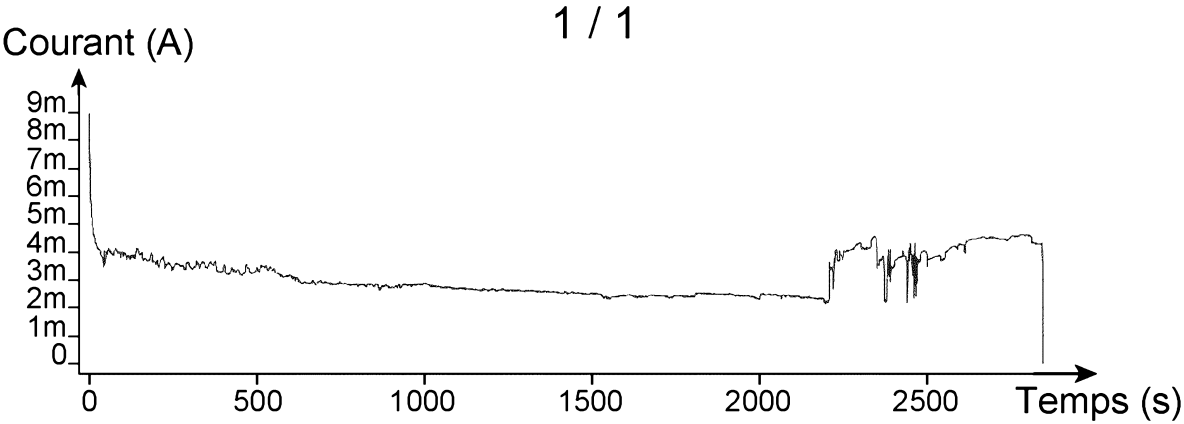


FIG. 1

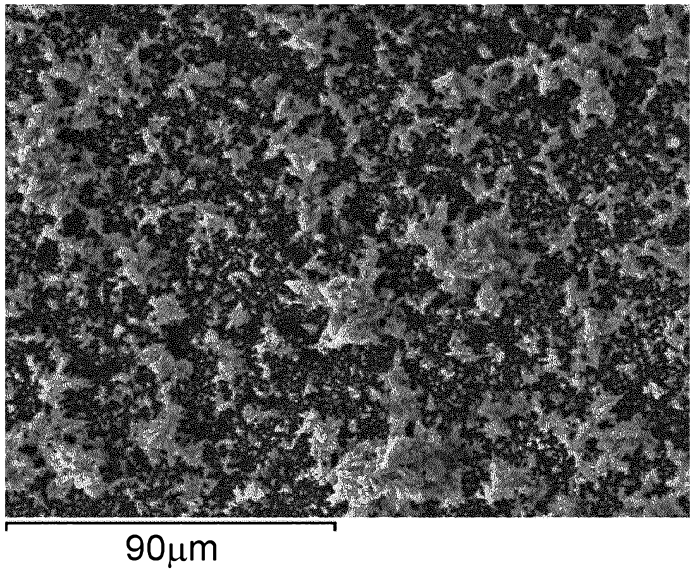


FIG. 2

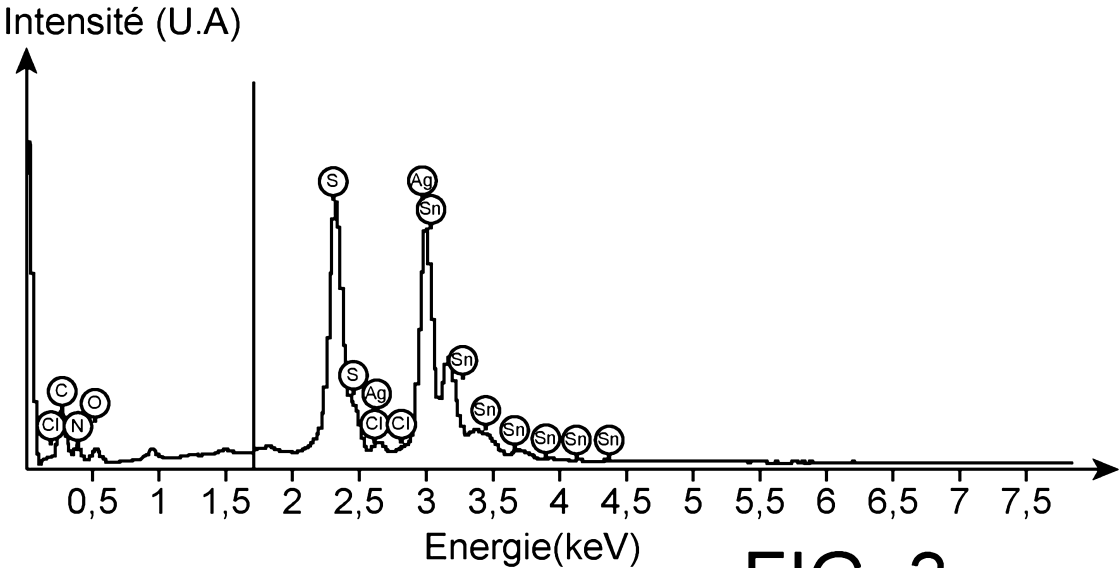


FIG. 3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 3 023 158 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 25 mai 2016 (2016-05-25)

PALITZSCH WOLFRAM ET AL: "Integrated approach for economic PV waste recycling", 2014 IEEE 40TH PHOTOVOLTAIC SPECIALIST CONFERENCE (PVSC), IEEE, 8 juin 2014 (2014-06-08), pages 2709-2711, XP032660142, DOI: 10.1109/PVSC.2014.6925488 [extrait le 2014-10-15]

WO 2015/130965 A1 (GREENE LYON GROUP INC [US]) 3 septembre 2015 (2015-09-03)

US 4 606 797 A (TAYLOR ARTHUR D [US] ET AL) 19 août 1986 (1986-08-19)

US 3 616 332 A (MILLER GEORGE A ET AL) 26 octobre 1971 (1971-10-26)

DE 20 25 211 A1 (KRAFT J) 2 décembre 1971 (1971-12-02)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT