

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE D'OUVERTURE D'UN GÉNÉRATEUR ÉLECTROCHIMIQUE.

②② Date de dépôt : 19.10.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE
ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
Établissement Public —FR et ORANO Société
Anonyme à Conseil d'Administration — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.04.23 Bulletin 23/16.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 07.03.25 Bulletin 25/10.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : BILLY Emmanuel et PORTHAULT
Hélène.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE
ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
Établissement Public, ORANO Société Anonyme à
Conseil d'Administration.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



Description

Titre de l'invention : PROCEDE D'OUVERTURE D'UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte à un procédé d'ouverture d'un générateur électrochimique, tel qu'un accumulateur, une pile ou une batterie, permettant d'ouvrir le générateur électrochimique en toute sécurité et ainsi ultérieurement de recycler les fractions valorisables.
- [0002] L'invention est particulièrement intéressante pour le recyclage des systèmes électrochimiques de type accumulateurs ou piles traités séparément ou en mélange, et en particulier pour le recyclage des batteries et accumulateurs de type Li-Ion, Na-Ion, ou Lithium-métal.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

- [0003] Un générateur électrochimique est un dispositif de production d'électricité convertissant de l'énergie chimique en énergie électrique. Il peut s'agir, par exemple, de piles ou d'accumulateurs.
- [0004] Le marché des accumulateurs, et notamment des accumulateurs au lithium, de type Li-ion, est aujourd'hui en forte expansion, d'une part, du fait des applications dites nomades (smartphone, ordinateur, appareil photographique,...) et, d'autre part, du fait des nouvelles applications liées à la mobilité (véhicules électriques et hybrides) et aux applications dites stationnaires (connectées au réseau électrique).
- [0005] En raison de la croissance du nombre d'accumulateurs au cours des dernières années, la question de leur recyclage est donc devenue un enjeu majeur.
- [0006] Classiquement, un accumulateur lithium-ion comprend une anode, une cathode, un séparateur, un électrolyte et un boîtier.
- [0007] Généralement, l'anode est formée à partir de graphite mélangé à un liant de type PVDF déposé sur une feuille de cuivre et la cathode est un matériau d'insertion de lithium métallique (par exemple, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ avec $0 < x < 1$, $\text{Li}_3\text{NiMnCoO}_6$, ou LiFePO_4) mélangé à un liant et déposé sur une feuille d'aluminium.
- [0008] L'électrolyte est un mélange de solvants non aqueux et de sels de lithium, et, éventuellement, d'additifs pour ralentir les réactions secondaires.
- [0009] Le fonctionnement est le suivant : lors de la charge, le lithium se désintercale de l'oxyde métallique et s'intercale dans le graphite, où il est thermodynamiquement instable. Lors de la décharge, le processus est inversé et les ions lithium sont intercalés dans l'oxyde métallique de lithium.

- [0010] Au fur et à mesure de son utilisation, le vieillissement entraîne une perte de capacité et l'accumulateur doit être recyclé.
- [0011] Classiquement, le procédé de recyclage des accumulateurs comprend plusieurs étapes :
- [0012] -une étape de prétraitement incluant une phase de démantèlement et une phase de mise en sécurité,
- [0013] -des traitements thermiques et/ou hydrométallurgiques pour récupérer les différents matériaux et métaux valorisables contenus dans ces piles et accumulateurs.
- [0014] Cependant, plusieurs situations peuvent compliquer le recyclage :
- [0015] - un nombre important d'accumulateurs ou de batteries d'accumulateurs à recycler peuvent être encore au moins partiellement chargés et leur broyage produit des étincelles et des inflammations importantes voire des explosions notamment avec les piles lithium primaires (Li-SOCl₂),
- [0016] - les cellules endommagées peuvent être endommagées et par exemple avoir des dépôts de lithium métallique sur l'anode, qui, exposés à l'air ou à l'eau, sont très réactifs.
- [0017] Les systèmes électrochimiques, en fin de vie et/ou endommagée, à recycler doivent donc être traitée avec la plus grande précaution.
- [0018] A ce jour, le principal problème réside donc dans la phase de mise en sécurité et d'ouverture de ces systèmes électrochimiques à base de lithium (primaire et secondaire).
- [0019] En effet, lors d'une perte de confinement il se produit des fuites de l'électrolyte, produit toxique, inflammable et corrosif, sous forme liquide mais également gazeux. Les vapeurs ainsi générées et mélangées avec l'air peuvent alors former une atmosphère explosive (ATEX). Celle-ci est susceptible de s'enflammer au contact d'une source d'inflammation du type étincelle ou d'une surface chaude. Il en résulte alors une explosion provoquant des effets thermiques et des effets de pression. De plus, les sels d'électrolyte tels que l'hexafluorophosphate de lithium LiPF₆, le tétrafluoborate de lithium LiBF₄, le perchlorate de lithium LiClO₄, l'hexafluoroarsenate de lithium LiAsF₆ peuvent dégager des fumées particulièrement toxiques et corrosives contenant du phosphore, du fluor et/ou du lithium. Par exemple, il peut y avoir la formation d'acide fluorhydrique (HF) lors de la dégradation thermique des batteries Li-ion.
- [0020] Pour remédier à ces inconvénients, il est possible de broyer les batteries dans une enceinte à atmosphère et pression contrôlée. A titre d'exemple, le document WO 2005/101564 A1 décrit un procédé de recyclage de batterie à anode de lithium par voie hydrométallurgique, à température ambiante et sous atmosphère inerte. Lors du broyage, l'atmosphère comprend de l'argon et/ou du dioxyde de carbone. Les deux gaz

vont chasser l'oxygène et former un ciel gazeux de protection au-dessus de la charge broyée. La présence de dioxyde de carbone va conduire à initier une passivation du lithium métallique par formation de carbonate de lithium en surface, ce qui ralentit la réactivité de ce métal. L'hydrolyse de la charge broyée contenant du lithium conduit à la formation d'hydrogène. Pour éviter les risques d'inflammation de l'hydrogène et d'explosion, la charge broyée contenant le lithium est ajoutée de manière très contrôlée dans la solution aqueuse et une très forte turbulence au-dessus du bain est créée. Cette opération est associée à un appauvrissement de l'atmosphère en oxygène. L'eau devient riche en hydroxyde de lithium et le lithium est récupéré par addition de carbonate de sodium ou d'acide phosphorique.

[0021] Dans le procédé du brevet US 5,888,463 A, la mise en sécurité des piles et accumulateurs est réalisée par un procédé cryogénique. Les piles et accumulateurs sont congelés dans de l'azote liquide à -196°C avant d'être broyés. Le broyat est ensuite immergé dans de l'eau. Pour éviter la formation de H_2S , le pH est maintenu à un pH d'au moins 10 par addition de LiOH . Les sels de lithium formés (Li_2SO_4 , LiCl) sont précipités sous forme de carbonate par ajout de carbonate de sodium. Un tel procédé est particulièrement coûteux.

[0022] Le document CA 2 313 173 A1 décrit un procédé de recyclage de piles ioniques au lithium. Les piles sont préalablement découpées dans une atmosphère inerte dépourvue d'eau. Un premier solvant organique (acétonitrile) permet de dissoudre l'électrolyte et un second solvant organique (NMP) permet de dissoudre le liant. Le matériau d'insertion particulière est ensuite séparé de la solution et réduit par électrolyse.

[0023] Dans le document JP2010198865 A, un outil de coupe isolant tournant est utilisé pour sortir le cœur actif du boîtier (« casing ») de la cellule. Ce procédé nécessite une connaissance approfondie des cellules et un positionnement précis de chaque cellule unitaire, par rapport à la lame de coupe, ce qui n'est pas envisageable dans le cadre d'un traitement industriel avec des cadences élevées.

[0024] Dans le document WO 2011/113860 A1, une méthode dite sèche (« Dry-Technology ») est décrite. Ce procédé mécanique est basé sur une chaîne de concassage à deux étages suivie d'une unité de séparation magnétique et mécanique et sur une bonne gestion de la ventilation. Le procédé ne nécessite aucune étape de prétraitement pour décharger les batteries Li-Ion. Les batteries sont écrasées (ou hachées) par un appareil à dents ou à lames, par exemple en acier. La température du broyeur est maintenue entre 40 et 50°C et le mélange d'hydrogène et d'oxygène, libéré des batteries, est éliminé, par un mouvement d'air cyclonique, pour minimiser les risques de départ de feu. Les morceaux de batterie et de poussière, récupérés après tamisage, sont refroidis jusqu'à la température ambiante. L'extraction du lithium semble se faire par réaction avec l'oxygène et l'humidité de l'air, occasionnant des risques liés à la

présence simultanée d'hydrogène, d'oxygène et de chaleur propice à la combustion et l'explosion. Cependant, ce procédé présente plusieurs inconvénients :

- [0025] - le broyage de ces accumulateurs provoque un écrasement et des courts circuits pouvant entraîner une explosion,
- [0026] - l'électrolyte est dégradé, générant des risques, des pertes et des difficultés vis-à-vis de la gestion des poussières et des gaz,
- [0027] - cette approche ne permet pas une mise en sécurité sans risque des batteries,
- [0028] - le maintien de la température du broyeur entre 40 et 50°C n'est possible qu'avec des cadences de traitement limitées non compatibles avec les flux de matières prévues dans les prochaines années, notamment en provenance du marché des véhicules électriques.
- [0029] Le document EP 0 613 198 A1 décrit un procédé de récupération des matériaux issus des piles lithium. Les piles sont découpées soit sous jet d'eau haute pression soit sous une atmosphère inerte pour éviter un départ de feu. Puis, le lithium réagit avec de l'eau, un alcool ou de l'acide pour former, respectivement, de l'hydroxyde de lithium, un alcoxyde de lithium ou un sel de lithium (LiCl, par exemple). Cependant, la mise en sécurité réalisée avec un découpage sous jet d'eau haute pression nécessite une forte consommation d'eau et génère des gaz H₂ sous air.
- [0030] A ce jour, les différents procédés d'ouverture des piles/batteries décrits ci-dessus nécessitent de réaliser des traitements à haute température, des traitements cryogéniques, et/ou sous atmosphère contrôlée, qui sont des conditions difficilement industrialisables et/ou coûteuses.

Exposé de l'invention

- [0031] Un but de la présente invention est de proposer un procédé permettant de remédier aux inconvénients de l'art antérieur, et en particulier un procédé permettant d'ouvrir un générateur électrochimique en toute sécurité, le procédé devant être facilement industrialisable et donc compatibles avec des cadences élevées.
- [0032] Ce but est atteint par un procédé d'ouverture d'un générateur électrochimique comprenant une électrode négative contenant du lithium ou du sodium et une électrode positive contenant éventuellement du lithium ou du sodium, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :
 - [0033] a) immersion du générateur électrochimique, dans une solution comprenant un liquide inerte et, éventuellement, une espèce redox dite oxydante apte à être réduite sur l'électrode négative de manière à décharger le générateur électrochimique,
 - [0034] b) ouverture, totale ou partielle, du générateur électrochimique avec un élément de découpe ayant une résistance électrique comprise entre 1 mΩ et 1 kΩ, et de préférence entre 5 mΩ et 100 Ω, l'ouverture étant réalisée dans la solution.

- [0035] L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur, d'une part, par l'ouverture contrôlée du générateur électrochimique (pile ou accumulateur) dans un milieu liquide non réactif et, d'autre part, par l'utilisation d'un outil de coupe particulier. Celui-ci est conçu pour présenter une résistance électrique définie permettant une décharge contrôlée du système dans le liquide inerte. L'outil de coupe permet à la fois de couper une batterie et simultanément d'agir sur l'état de charge de cette batterie.
- [0036] Selon un mode de réalisation du procédé, l'élément de découpe est maintenu en contact le générateur électrochimique après l'ouverture dudit générateur afin de favoriser la décharge électrique, notamment lorsque la solution ne contient pas d'espèce redox dite oxydante.
- [0037] Le liquide inerte peut être de l'eau dé-ionisée, un liquide ionique ou un solvant eutectique profond (DES).
- [0038] L'eau dé-ionisée a, par exemple, une résistivité comprise entre 18 MΩ et 20MΩ.
- [0039] Le cation du liquide ionique est, par exemple, choisi parmi la famille : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium. De préférence, il s'agit d'un cation à large fenêtre cationique, suffisamment important pour envisager une réaction cathodique évitant ou minimisant la dégradation du liquide ionique, comme le cation imidazolium.
- [0040] Le cation est associé à un anion qui sera indifféremment organique ou inorganique, ayant préférentiellement une large fenêtre anodique. Avantageusement, on utilisera des anions permettant d'obtenir simultanément une large fenêtre électrochimique, une viscosité modérée, une température de fusion basse (liquide à température ambiante), une bonne solubilité avec les autres espèces de la solution et ne conduisant pas à l'hydrolyse (dégradation) du liquide ionique.
- [0041] L'anion TFSI est un exemple qui répond aux critères précédemment mentionnés. On choisira, avantageusement, le liquide ionique parmi [BMIM][TFSI], [P66614][TFSI], le liquide ionique 1-éthyl-2,3-triméthylèneimidazolium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide ([ETMIm][TFSI]), le liquide ionique N,N-diéthyl-N-méthyl-N-2-méthoxyéthyl ammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)amide [DEME][TFSA], le liquide ionique N-Méthyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([PYR14][TFSI]), le liquide ionique N-méthyl-N-propylpipéridinium bis(trifluorométhanesulfonyl) imide ([PP13][TFSI]).
- [0042] L'anion peut également être de type bis(fluorosulfonyl)imide (FSA ou FSI). Le liquide ionique avec un tel anion est, par exemple, le liquide ionique N-méthyl-N-propylpyrrolidinium FSI ([P13][FSI]), le N-méthyl-N-propylpipéridinium FSI (PP13[FSI]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium FSI ([EMI][FSI]), etc.

- [0043] Le solvant eutectique profond (DES) est, par exemple, formé de chlorure de choline et d'un donneur de liaison hydrogène, comme un glycol (par exemple éthylène glycol ou glycérol) ou l'urée, afin d'obtenir un DES non toxique et à très faible coût.
- [0044] La solution inerte peut comprendre un ou plusieurs liquides inertes. Les liquides inertes peuvent avoir une ou plusieurs des propriétés suivantes : non-volatiles et ininflammables, chimiquement stables à des températures pouvant être supérieures à 200 °C (par exemple entre 200 °C et 400 °C) et/ou à grande fenêtre de stabilité électrochimiques.
- [0045] La mise en œuvre d'un liquide inerte permet l'introduction de l'élément de coupe dans le cœur la matière active du générateur électrochimique pour assurer sa décharge durant l'ouverture, tout en évitant une réaction violente avec l'eau et/ou l'air, et permet également d'évacuer les calories durant le processus de décharge et favorise le refroidissement du milieu. Le liquide inerte sécurise l'ouverture du générateur électrochimique.
- [0046] L'élément de découpe présente une résistance électrique intrinsèque, de sorte à éviter un court-circuit électrique qui risquerait de provoquer une décharge trop brutale entre les éléments positif et négatif du générateur électrochimique. Il permet le contrôle de la vitesse de déchargement de sorte que la température ne dépasse pas la limite d'emballement à partir de laquelle la cellule risque d'exploser. Les résistances choisies pour l'élément de découpe sont dépendantes des objets à traiter et des régimes de décharge qu'ils peuvent supporter. L'utilisation d'un tel élément de découpe selon l'invention permet simultanément l'ouverture et la décharge des objets traités et garantit leur mise en sécurité.
- [0047] Le procédé conduit simultanément à l'ouverture du générateur électrochimique dans le milieu liquide inerte et à sa mise en sécurité par la désactivation de la capacité électrique de l'objet.
- [0048] La présente invention concerne un procédé de mise en sécurité des batteries, de tous les systèmes électrochimiques de type accumulateurs ou piles traités séparément ou en mélange, qu'ils soient encore fonctionnels ou défectueux.
- [0049] De préférence, la solution comprend une espèce redox capable de réagir avec le lithium ou le sodium de l'électrode négative (anode). L'ouverture du générateur électrochimique permet l'accès aux électrodes : l'espèce redox réalise également une action de décharge par oxydo-réduction avec les électrodes contenant le lithium (ou le sodium). Cette espèce réactive participe ainsi à la décharge du générateur électrochimique durant l'ouverture, ce qui évite d'autant plus les risques d'inflammation et/ou d'explosion.
- [0050] Selon l'invention, l'espèce redox est également apte à être réduite sur l'électrode négative, c'est-à-dire que l'espèce redox peut réagir soit directement sur l'électrode

négative (anode), dans le cas où le boîtier de l'accumulateur est ouvert, soit sur un autre élément connecté électriquement à l'anode, tel que le collecteur de courant anodique, le terminal de l'anode ou encore la masse lorsque l'anode est reliée électriquement à la masse.

- [0051] Par la suite, lorsque l'on décrit le lithium, le lithium peut être remplacé par le sodium.
- [0052] Par exemple, dans le cas d'un accumulateur lithium-métal, la réaction de réduction de l'espèce redox dite oxydante conduit à l'oxydation du lithium métallique sous forme ionique.
- [0053] Selon un autre exemple, dans le cas d'un accumulateur lithium-ion, la réaction de réduction de l'espèce redox dite oxydante conduit à la désinsertion de l'ion lithium du matériau actif de l'électrode négative.
- [0054] Les ions libres extraits de l'anode, migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique et sont immobilisés dans la cathode où ils forment un oxyde de lithium thermodynamiquement stable. Par thermodynamiquement stable, on entend que l'oxyde ne réagit pas violemment avec l'eau et/ou l'air.
- [0055] Avantageusement, la solution comprend une deuxième espèce redox dite réductrice apte à être oxydée sur l'électrode positive, l'espèce redox dite oxydante et l'espèce redox dite réductrice formant un couple d'espèce redox.
- [0056] Par couple redox, aussi appelé médiateur redox ou navette électrochimique, on entend un couple oxydant/réducteur (Ox/Red) en solution dont l'oxydant peut être réduit sur l'anode (électrode négative) et le réducteur peut être oxydé sur la cathode (électrode positive). L'oxydation du réducteur et la réduction de l'oxydant permettent de former de nouvelles espèces oxydant/réducteur et/ou de régénérer les espèces initialement présentes en solution. Le procédé est économique puisque le couple redox en solution assure à la fois et simultanément les réactions redox aux électrodes/terminaux du générateur électrochimique, de sorte que la consommation en réactif est nulle ; la solution peut être utilisée pour ouvrir plusieurs générateurs électrochimiques successivement et/ou en mélange.
- [0057] La ou les espèces redox permettent également de décharger le générateur électrochimique. De plus, lors de l'ouverture du générateur électrochimique, elles vont réagir avec les composants internes, de sorte à diminuer la différence de potentiel entre les électrodes (anode et cathode). Cette décharge interne participe également à la mise en sécurité du générateur électrochimique par la diminution de l'énergie chimique des électrodes (et donc la différence de potentiel) et par diminution de l'effet de court-circuit interne.
- [0058] Avantageusement, le couple d'espèce redox est un couple métallique, de préférence choisi parmi $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$,

$\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, un couple de molécules organiques, un couple de métalloènes tel que Fc/Fc^+ , ou un couple de molécules halogénées comme par exemple Cl_2/Cl^- ou $\text{Cl}^-/\text{Cl}_3^-$.

- [0059] Selon une première variante avantageuse, l'ouverture du générateur électrochimique (étape b)) est réalisée sous air.
- [0060] Selon une deuxième variante avantageuse, l'ouverture du générateur électrochimique (étape b)) est réalisée sous atmosphère inerte permettant le contrôle de la teneur en oxygène. Ainsi, l'ensemble est sécurisé (vis-à-vis du triangle du feu).
- [0061] Le procédé n'est pas un procédé thermique et permet de gérer l'étape d'ouverture de l'accumulateur électrochimique. Il peut être avantageusement réalisé à température ambiante (typiquement comprise entre 20 et 25°C).
- [0062] La solution de liquide ionique peut être optionnellement agitée et/ou refroidie. Il est également possible d'ajouter à la solution des espèces avec des capacités calorifiques avantageuses favorisant le refroidissement.
- [0063] Lors de l'ouverture du générateur électrochimique, l'élément de découpe pénètre dans le générateur électrochimique.
- [0064] L'élément de découpe comprend un support recouvert de zones abrasives, de préférence, électriquement isolantes.
- [0065] Les zones abrasives peuvent être, par exemple, formées de grains.
- [0066] Les zones abrasives peuvent être, par exemple, en silicate.
- [0067] Le support est, par exemple, en céramique, en résine, en caoutchouc, ou en métal.
- [0068] Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, l'élément de découpe comprend un support recouvert à la fois par des zones abrasives et des zones électriquement conductrices.
- [0069] Les zones électriquement conductrices sont, par exemple, formées de grains électriquement conducteurs.
- [0070] Les zones abrasives et/ou les zones électriquement conductrices peuvent être disposées de manière aléatoire ou de manière régulière sur le support.
- [0071] Les zones abrasives et/ou les zones électriquement conductrices peuvent être fixées au support par un liant.
- [0072] L'élément de découpe utilisé pour ouvrir le générateur électrochimique peut être une lame, par exemple une lame de type guillotine, une lame circulaire ou à rubans, des fils de découpe, des couteaux, ou une meule.
- [0073] Avantageusement, l'ouverture du générateur électrochimique est réalisée avec une meule ou un fil de découpe.
- [0074] Avantageusement, la meule comporte un disque support recouvert de zones abrasives et de zones électriquement conductrices, disposées de manière aléatoire ou de

manière régulière, les zones abrasives et les zones électriquement conductrices étant associées au support par un liant. De préférence, les zones abrasives sont formées de grains abrasifs et/ou les zones électriquement conductrices sont formées de grains électriquement conducteurs.

- [0075] L'élément de découpe peut faire partie d'un outil. On entend par outil, un outil pouvant percer, broyer et/ou découper. On privilégiera des technologies qui ne conduisent pas à une trop forte déformation (écrasement) afin d'éviter les courts-circuits. De manière non-exhaustive, l'ouverture peut être réalisée par découpage, sciage, abrasion. De préférence, l'outil permet de découper, partiellement ou totalement, le générateur électrochimique.
- [0076] Avantageusement, le procédé comprend, préalablement à l'étape a), une étape de démantèlement et/ou une étape de tri.
- [0077] Avantageusement, le procédé comprend, ultérieurement à l'étape b), une étape de stockage et/ou une étape pyrométallurgique et/ou hydrométallurgique.
- [0078] Le procédé d'ouverture selon l'invention présente de nombreux avantages :
- [0079] - le procédé permet de réaliser deux opérations en une seule étape (mise en sécurité et ouverture des cellules) ce qui permet une augmentation des cadences et un gain important de temps et d'installation : la cadence du procédé est compatible avec les flux de matière importants attendus dans les prochaines années ;
- [0080] - le procédé permet, via l'ouverture du générateur électrochimique, un accès direct aux matériaux actifs assurant une décharge beaucoup plus rapide (pas de branchement des cellules, pas d'installation électrique particulière, etc.) ;
- [0081] - le contrôle de la résistance électrique de l'élément de découpe permet de contrôler finement la vitesse de décharge des générateurs électrochimiques évitant les phénomènes d'emballement rencontrés lors de la création de court-circuit ;
- [0082] - le procédé permet de traiter toutes les matières (modules, cellules, etc.) pouvant arriver en entrée de recyclage, à l'état déchargé ou non (cellules endommagées par exemple à cause d'une dégradation mécanique, terminaux dégradés (corrosion, etc.), ayant des organes de sécurité interne déclenchés, etc.) puisqu'elle n'est pas basée sur l'utilisation des terminaux des cellules pour réaliser la décharge ;
- [0083] - la décharge du générateur électrochimique est contrôlée de manière à minimiser les risques de montée en température conduisant à un emballement thermique ;
- [0084] - la mise en œuvre de l'étape d'ouverture dans un liquide inerte, évitant ainsi une réaction violente avec l'eau et/ou l'air, réduit les problèmes liés à la gestion de l'hydrogène, de l'oxygène et de la chaleur, et donc à la gestion d'atmosphère explosive (sécurité, traitement des effluents, surcoût économique) ;
- [0085] - ne pas utiliser de traitement thermique permet de limiter les problématiques liées à l'émission des gaz (par exemple des gaz à effets de serre ou pour de tout autre gaz

nocif et dangereux pour l'homme et l'environnement) et à leur traitement, ce qui réduit les coûts financiers et énergétiques du procédé ;

- [0086] - être sûr et simple à mettre en œuvre ;
- [0087] - le procédé se fait à faible coût environnemental et économique ;
- [0088] - le traitement n'est pas néfaste vis-à-vis du recyclage ultérieur des composants (dégradation de l'électrolyte, etc.) ;
- [0089] - le procédé permet la mise en sécurité et l'ouverture des cellules pour donner accès à la matière d'intérêt en vue d'un recyclage par voie pyrométallurgique et/ou hydrométallurgique.
- [0090] De plus, dans le cas où la solution comprend une espèce chimique assurant l'extraction du lithium (ou du sodium), le procédé présente également les avantages suivants :
- [0091] - améliorer la mise en sécurité du générateur électrochimique en facilitant sa décharge ; un tel couplage permet un gain de temps et d'investissement important ;
- [0092] - pouvoir utiliser un large choix d'espèces actives, l'espèce active devant simplement avoir un potentiel redox supérieur à celui du lithium (le lithium est l'espèce dont le potentiel redox standard est le plus négatif et peut donc être extrait (oxydé) avec n'importe quelle espèce capable de se réduire à un potentiel supérieur à -3,05V vs. ENH) ;
- [0093] L'invention concerne également un élément de découpe tel que décrit précédemment, pour ouvrir un générateur électrochimique.
- [0094] L'élément de découpe possède une résistance électrique comprise entre 1 mΩ et 1 kΩ, et de préférence comprise entre 5 mΩ et 100 Ω.
- [0095] Avantageusement, l'élément de découpe comprend un support recouvert par des zones abrasives (par exemple des grains abrasifs) et des zones électriquement conductrices (par exemple des grains ou des fils électriquement conducteurs), les zones abrasives et les zones électriquement conductrices étant disposées de manière aléatoire ou de manière régulière et étant associés au support par un liant.
- [0096] Avantageusement, l'élément de découpe est un fil de découpe, une meule de meuleuse, une lame de scie circulaire (aussi appelé disque) ou un ruban de scie.
- [0097] L'invention concerne également un outil de découpe comprenant un tel élément de découpe. L'outil de découpe est, avantageusement, une meuleuse ou une scie, par exemple une scie circulaire ou une scie à ruban.
- [0098] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.
- [0099] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

Brève description des dessins

- [0100] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :
- [0101] [Fig.1] représente, de manière schématique, une composition de meule abrasive selon un mode de réalisation particulier de l'invention,
- [0102] [Fig.2A]
- [0103] [Fig.2B]
- [0104] [Fig.2C]
- [0105] [Fig.2D]
- [0106] [Fig.2E] représentent, de manière schématique et en coupe des meules abrasives ayant différentes répartitions de zones conductrices et de zones isolantes, selon différents modes de réalisation du procédé selon l'invention.
- [0107] [Fig.3A] est un cliché photographique d'une cellule 18650 après ouverture et déchargement, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0108] [Fig.3B] est une image obtenue au microscope électronique à balayage de la coupe de la cellule de la [Fig.3A].
- [0109] [Fig.4] est un graphique représentant des courbes de suivi de la tension et de la température en fonction du temps, lors de l'ouverture d'une cellule Li-Ion, selon un mode de réalisation particulier de l'invention.
- [0110] Les différentes parties représentées sur les figures ne le sont pas nécessairement selon une échelle uniforme, pour rendre les figures plus lisibles.
- [0111] **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**
- [0112] Par la suite, même si la description fait référence à un accumulateur Li-ion, l'invention est transposable à tout générateur électrochimique, par exemple à une batterie comprenant plusieurs accumulateurs (appelées aussi batteries d'accumulateurs), connectés en série ou en parallèle, en fonction de la tension nominale de fonctionnement et/ou de la quantité d'énergie à fournir, ou encore à une pile électrique.
- [0113] Le procédé d'ouverture concerne tous les systèmes électrochimiques de type accumulateur, batterie et pile traités séparément ou en mélange. Par exemple, il peut s'agir de systèmes électrochimiques provenant d'appareils portatifs ou de cellules ou de module issus de l'industrie automobile qui possèdent de plus fortes puissances et une plus grande réactivité rendant leur traitement plus complexe en termes de sécurité.
- [0114] Ces différents dispositifs électrochimiques peuvent être de type métal-ion, par exemple lithium-ion ou sodium-ion, ou encore de type Li-métal,...

- [0115] Il peut également s'agir d'un système primaire tel que Li/MnO₂, ou encore d'une batterie à circulation (« Redox Flow Battery »).
- [0116] On choisira, avantageusement, un générateur électrochimique ayant un potentiel supérieur à 1,5V.
- [0117] Le procédé d'ouverture du générateur électrochimique comprend les étapes suivantes :
- [0118] - immersion du générateur électrochimique dans une solution comprenant un liquide inerte et, de préférence, une espèce redox pouvant réagir avec le lithium de manière à le neutraliser, puis
- [0119] - ouverture du générateur électrochimique par un élément de découpe 100, l'ouverture étant réalisée lorsque le générateur électrochimique est immergé dans la solution.
- [0120] La solution comprend au moins un liquide inerte. Elle peut également contenir un mélange de plusieurs liquides inertes.
- [0121] Le liquide inerte selon l'invention se caractérise par une bonne stabilité thermique, notamment dans la gamme de températures comprise entre 10 °C et 150 °C, et électrochimique permettant de limiter les effets de dégradation du milieu lors du contact avec les cellules, principalement aux potentiels élevés, et lors du déchargement.
- [0122] Le liquide inerte peut être de l'eau dé-ionisée, un liquide ionique ou un solvant eutectique profond ou DES (« Deep Eutectic Solvent »). Il peut également s'agir d'un de leurs mélanges.
- [0123] L'eau déionisée (ou eau déminéralisée) a, par exemple, une résistance de 15MΩ à 21 MΩ, de préférence de 18MΩ à 20 MΩ.
- [0124] On entend par liquide ionique l'association d'au moins un cation et d'au moins un anion qui génère un liquide avec une température de fusion inférieure ou voisine de 100 °C. Il s'agit, par exemple, de sels fondus. Le liquide ionique est stable sur le plan thermique et électrochimique minimisant un effet de dégradation du milieu durant le phénomène de décharge.
- [0125] Le cation est, de préférence, choisi parmi la famille : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium.
- [0126] L'anion est, par exemple, l'anion TFSI ou bis(fluorosulfonyl)imide (FSA ou FSI).
- [0127] On choisira, avantageusement, le liquide ionique parmi le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide [BMIM][TFSI], trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide [P66614][TFSI], 1-éthyl-2,3-triméthylèneimidazolium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide ([ETMIm][TFSI]), N,N-diéthyl-N-méthyl-N-2-méthoxyéthyl ammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)amide [DEME][TFSI], N-méthyl-N-butylpyrrolidinium

bis(trifluorométhylsufonyl)imide ([PYR14][TFSI]), N-méthyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([PP13][TFSI]), N-méthyl-N-propylpyrrolidinium FSI ([P13][FSI]), N-méthyl-N-propylpipéridinium FSI ([PP13][FSI]), et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium FSI ([EMI][FSI]).

- [0128] Les DES présentent l'avantage d'être non toxique, biodégradable et de faible coût. Par exemple, on choisira le chlorure de choline utilisé avec un donneur de liaison H d'une très faible toxicité comme un glycol (glycérol ou éthylène glycol par exemple) ou l'urée, afin d'obtenir un DES non toxique et à très faible coût. De telles solutions possèdent une fenêtre de stabilité électrochimique limitée, mais permettrons de garantir l'immersion et la désactivation d'un accumulateur ouvert. Des proportions de composants proches des points eutectiques pourront aussi avantageusement être sélectionnés afin d'optimiser les propriétés du fluide telles que sa conductivité ou sa viscosité. Ainsi des mélanges molaires variés de ces composants pourront être envisagés.
- [0129] A titre d'exemple, il pourrait s'agir de mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol dans des proportions molaires allant de 1 :1 à 1 :5.
- [0130] Alternativement, la chlorure de choline peut être remplacée par de la bétaine.
- [0131] La solution peut, en outre comprendre, d'autres composants / agents afin de conférer des propriétés particulières à la solution. Par exemple, la solution peut comprendre des navettes électrochimiques ou encore des retardateurs de flamme.
- [0132] La navette électrochimique (aussi appelée médiateur redox) pourra être ajoutée pour réduire la dégradation du milieu, en assurant les réactions redox. On entend par médiateur redox, un ion ou espèce en solution capable d'être réduit et oxydé sur les terminaux des accumulateurs ou piles. Le médiateur peut être un couple électrochimique métallique choisi par exemple parmi : $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ag}^{+}/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. La solution peut également contenir plusieurs couples électrochimiques métalliques.
- [0133] Alternativement, le médiateur redox peut être une espèce organique comme : le 2,4,6-tri-t-butylphénol, nitronyl nitroxide/2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), tétracyanoéthylène, tétraméthylphénylènedi-amine, dihydrophénazine, des molécules aromatiques comme méthoxy, le groupe N,N-diméthylamino (anisole méthoxybenzène, diméthoxybenzène, et N,N-diméthylaniline N,N-diméthylaminobenzène). On peut également mentionner le 10-méthyl-phenothiazine (MPT), 2,5-di-tert-butyl-1,4-diméthoxybenzène (DDB) et le 2-(pentafluorophényl)-tétrafluoro-1,3,2-benzodioxaborole (PFPTFBDB).

- [0134] Le médiateur rédox peut être de la famille des métallocènes (Fc/Fc^+ , $\text{Fe}(\text{bpy})_3(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ et ses dérivés) ou de la famille des molécules halogénés (Cl_2/Cl^- , $\text{Cl}^-/\text{Cl}^{3-}$, Br_2/Br^- , I_2/I^- , I^-/I_3^-), ou encore cela peut être le tetramethylphenylenediamine.
- [0135] De préférence, on utilisera $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et/ou $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Ces derniers sont solubles dans leurs deux états d'oxydation, ils ne sont pas toxiques, ils ne dégradent pas le liquide inerte et ils ont des potentiels redox adéquats pour extraire le lithium en cas d'ouverture l'accumulateur. Alternativement, il est avantageux d'utiliser deux couples redox comme l'association $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ et $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.
- [0136] La solution peut comporter une ou plusieurs espèces dites « actives » par exemple un agent d'extinction et/ou un retardateur de flamme visant à prévenir un emballement thermique, notamment lors de l'ouverture de l'accumulateur. Il peut s'agir d'un alkyl phosphate, éventuellement fluoré (alkyl phosphate fluoré), comme le phosphate de triméthyle, le phosphatede triéthyle, ou le tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate). La concentration en espèce active peut être comprise entre 5 % et 80 % en masse, de préférence comprise entre 30 % et 10 % en masse.
- [0137] Optionnellement, la solution peut comprendre un agent desséchant, et/ou un agent favorisant le transport de matière, et/ou un agent de protection qui est un stabilisateur/réducteur d'espèces corrosives et toxiques comme par exemple PF_5 , HF , POF_3 ,...
- [0138] L'agent favorisant le transport de matière est, par exemple, une fraction d'un co-solvant ajouté pour diminuer la viscosité du milieu.
- [0139] De préférence, on choisira un solvant organique pour agir efficacement sans générer de risques vis-à-vis de la décharge ou de l'inflammabilité. Il peut s'agir de vinylène carbonate (VC), de gamma-butyrolactone (γ -BL), de propylène carbonate (PC), de poly(éthylène glycol), de diméthyl éther. La concentration de l'agent favorisant le transport de matière va, avantageusement, de 1 % à 40 % et plus avantageusement de 10 % à 40 % en masse.
- [0140] L'agent de protection apte à réduire et/ou stabiliser des éléments corrosifs et/ou toxiques est, par exemple, un composé de type butylamine, un carbodiimide (type N,N-dicyclohexylcarbodiimide), N,N-diethylamino trimethyl-silane, le tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite (TTFP), un composé à base d'amine comme le 1-méthyl-2-pyrrolidinone, un carbamate fluoré ou le hexamethyl-phosphoramide. Cela peut également être un composé de la famille des cyclophosphazène comme l'hexaméthoxycyclotriphosphazène.
- [0141] L'opération de découpe, réalisée en présence du liquide inerte, évite une réaction violente avec l'eau et/ou l'air. Le liquide inerte sécurise l'ouverture de la pile/accumulateur et permet lors de l'introduction de l'outil de coupe dans le cœur actif de la matière de décharger la pile/accumulateur durant l'ouverture. Enfin le liquide

inerte favorise le refroidissement du milieu et permet d'évacuer les calories durant le processus de décharge.

- [0142] Le liquide inerte contribue au maintien d'une atmosphère contrôlée (air, eau), à la décharge de façon avantageuse et joue le rôle de fluide de coupe (lubrification et refroidissement de la zone de coupe).
- [0143] L'élément de découpe 100 est suffisamment conducteur électrique pour permettre l'opération de déchargement et suffisamment résistif pour éviter un court-circuit franc menant à l'explosion de la cellule. Autrement dit, l'élément de découpe 100 présente une conductivité électrique très faible. La conductivité électrique de l'élément de découpe sera une conductivité moyenne vue par l'échantillon à découper qui sera dépendante de la proportion de zones isolantes et de zones conductrices, de la vitesse de rotation, de la vitesse d'avancée de la meule etc.
- [0144] La résistance électrique de l'élément de découpe est adaptée à ce procédé d'ouverture d'un générateur électrochimique et est comprise entre 1 mΩ et 1 kΩ, et de préférence entre 5 mΩ et 100 Ω. Ainsi, un courant de fuite est généré au niveau de la découpe et permet de contrôler la décharge. La résistance est la résistance moyenne de l'élément de découpe. Au moins la partie de l'élément de découpe destinée à pénétrer dans l'échantillon pour le découper présente une telle résistance. La résistance peut être mesurée avec un multimètre en mettant un échantillon entre deux plaques identiques conductrices.
- [0145] Les technologies à privilégier pour réaliser cette ouverture sont des technologies qui limitent la déformation (écrasement, étalement des matériaux sur les matériaux voisins, etc.) laquelle conduirait à un court-circuit franc et non contrôlé menant à l'emballlement thermique et l'explosion des cellules.
- [0146] L'élément de découpe 100 fait partie d'un outil de découpe.
- [0147] On entend par outil de coupe, un outil pouvant servir à broyer, et préférentiellement à découper la matière afin d'ouvrir partiellement ou totalement le générateur électrochimique en milieu inerte. De manière non-exhaustive, la découpe peut être une découpe de type guillotine (lames), une opération de sciage (circulaire, à rubans), par perçage et, préférentiellement, une méthode d'abrasion de type découpe par fil ou par tronçonnage au moyen d'une meule abrasive.
- [0148] L'élément de découpe 100 comprend un support de base 101 conférant les propriétés mécaniques à l'élément de découpe 100.
- [0149] Le support de base 101 peut être électriquement conducteur ou électriquement isolant. Le support de base 101 peut être métallique, résinoïde ou de type caoutchouc.
- [0150] Le support de base 101 est recouvert par des zones abrasives 102. Les zones abrasives 102 présentent une dureté adaptée à l'objet et la matière à traiter.

- [0151] Les zones abrasives 102 sont, par exemple, en grès, émeri, diamant, carbure de silicium et/ou alumine.
- [0152] De préférence, les zones abrasives sont formées de grains abrasifs.
- [0153] De préférence, le support de base 101 est recouvert par des zones abrasives 102 et des zones électriquement conductrices 103. Les zones abrasives 102 confèrent les propriétés mécaniques à l'outil et des zones électriquement conductrices 103 confèrent les propriétés électriques à l'outil.
- [0154] Les zones électriquement conductrices 103 sont, par exemple, formées par des grains électriquement conducteurs.
- [0155] Les zones électriquement conductrices 103 sont, par exemple, en un métal ou en alliage de métaux. A titre illustratif, il peut s'agir de cuivre, de fer, d'acier et/ou d'aluminium plus largement d'un conducteur électrique.
- [0156] Les zones électriquement conductrices 103 peuvent être formées de grains 103 métalliques ou de fils métalliques.
- [0157] Les grains abrasifs et/ou les grains électriquement conducteurs sont, de préférence, des particules ayant une dimension allant, par exemple, de quelques micromètres à quelques centimètres.
- [0158] Les grains abrasifs 102 et/ou les grains électriquement conducteurs 103 sont, avantageusement, maintenus mécaniquement au support 101 par un liant 104 ([Fig.1]). Le liant peut être une résine, du caoutchouc, du silicate, de l'argile, ou encore une céramique.
- [0159] Les zones abrasives 102 et/ou les zones électriquement conductrices 103 peuvent être réparties de manière régulière ou aléatoire sur le support 101.
- [0160] Les zones abrasives 102 et/ou les zones électriquement conductrices 103 peuvent être continues ou discontinues.
- [0161] Selon une première variante de réalisation, l'ouverture du générateur électrochimique est réalisée par abrasion à l'aide d'un fil 100. Le fil 100 comprend une base solide 101, de forme filaire, conférant les propriétés mécaniques. Les propriétés abrasives sont conférées par l'ajout de grains d'abrasifs 102 de dureté adaptée à l'objet et la matière à traiter.
- [0162] Selon une deuxième variante de réalisation, l'ouverture du générateur électrochimique est réalisée par abrasion à l'aide d'une meuleuse. Le disque de la meuleuse comprend un support de base circulaire 101. Le support comprend une première face principale et une deuxième face principale parallèle entre elles ainsi qu'une face latérale (aussi appelée tranche) reliant les deux faces principales.
- [0163] Le support 101 peut être métallique, résinoïde ou de type caoutchouc. Le support 101 est, avantageusement, recouvert par des zones abrasives électriquement isolantes 102 et par des zones électriquement conductrices 103.

- [0164] A titre illustratif, comme représenté sur les figures 2A à 2E, différentes configurations peuvent être envisagées dans le cas d'une meule comprenant des zones abrasives 102 (de préférence des grains abrasifs) et des zones électriquement conductrices 103 (de préférence des fils ou des grains électriquement conducteurs).
- [0165] Les zones abrasives 102 et les zones électriquement conductrices 103 sont, par exemple, répartis de manière aléatoire ([Fig.2A]).
- [0166] Les zones abrasives 102 et les zones électriquement conductrices peuvent être réparties de manière contrôlée (figures 2B à 2E).
- [0167] Selon une variante de réalisation, les zones abrasives 102 et les zones électriquement conductrices sont disposées de manière contrôlée afin de former une alternance de zones abrasives et de zones non abrasives.
- [0168] Selon une autre variante de réalisation, les zones conductrices 103 peuvent être réparties de manière concentrique par rapport au centre du disque 100 de la meule ([Fig.2C]).
- [0169] Selon une autre variante de réalisation, les zones conductrices 103 peuvent être disposées le long d'un ou plusieurs rayons ou le long d'un ou plusieurs diamètres ([Fig.2D]), de manière aléatoire ou non.
- [0170] Selon une autre variante de réalisation, les zones conductrices 103 peuvent être uniquement disposées sur le périmètre du disque 100 de la meule ([Fig.2E]).
- [0171] Selon une autre variante de réalisation, non représentée, les zones électriquement conductrices 103 sont disposées sur la tranche du disque 101 de la meule.
- [0172] L'alternance de zones abrasives 102 et de zones conductrices 103 peut être obtenue grâce à des revêtements (« coatings ») réalisés par des techniques de dépôt de couches minces, par exemple, par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour « physical vapor deposition »), par dépôt de couche atomique (ALD pour « atomic layer deposition »), par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour « chemical vapor deposition »), par dépôt à la tournette (« spin-coating ») ou encore par des techniques d'enduction comme par exemple par enduction par trempage (« dip-coating »).
- [0173] La résistance électrique adaptée pourra aussi être conférée par le biais d'une toile conductrice déposée sur les faces externes de l'outil de coupe permettant ainsi de dissocier les propriétés mécaniques (abrasion, dureté contrôlée données par les grains d'abrasifs contenus dans la résine) et les propriétés électriques (résistance adaptée, donnée par la toile externe).
- [0174] Les résistances électriques peuvent aussi être modulées par l'intermédiaire du fluide de coupe et des conditions opératoires (température, viscosité du fluide, vitesse d'abrasion, renouvellement du fluide, etc.).
- [0175] Pour plus de sécurité, le système d'ouverture peut éventuellement être associé à un système de contrôle de l'atmosphère gazeuse (atmosphère inerte ou système

d'extraction correctement dimensionné) permettant le contrôle de la teneur en oxygène. Ainsi, l'ensemble est sécurisé (vis-à-vis du triangle du feu) et permet la décharge et l'ouverture simultanée des piles et accumulateurs tout en gérant la production de gaz induite par l'ouverture des cellules.

- [0176] Le procédé peut être réalisé sous atmosphère inerte, par exemple sous argon, dioxyde de carbone, azote ou un de leurs mélanges.
- [0177] Le procédé peut être mis en œuvre à des températures allant de 5°C à 80°C, de préférence de 20°C à 60°C et encore plus préférentiellement il est mis en œuvre à température ambiante (20-25°C).
- [0178] La solution peut être refroidie pour évacuer les calories durant le processus de décharge.
- [0179] La solution peut être agitée pour améliorer l'apport en réactif et/ou améliorer le refroidissement.
- [0180] Le procédé d'ouverture permet de découper en toute sécurité le générateur électrochimique en vue de son recyclage (par voie pyrométallurgique, hydrométallurgique ou leur combinaison) ou de son stockage. Par exemple, il peut s'agir d'un stockage provisoire en attendant de le transférer, par exemple dans une usine de recyclage pour valoriser ces différents composants.
- [0181] Préalablement à l'ouverture du générateur électrochimique, des étapes de tris et de démantèlement peuvent avoir lieu. A titre illustratif, un procédé de recyclage peut comprendre les étapes suivantes :
- [0182] - Tri,
- [0183] - Pré-démantèlement, par exemple passage du niveau pack au niveau module dans le cas des applications véhicules électriques,
- [0184] - ouverture du générateur électrochimique selon le procédé précédemment décrit,
- [0185] - Recyclage des matériaux par les voies conventionnelles (pyrométallurgie, hydrométallurgie, etc.) et/ou recyclage des produits organiques de type solvant ou électrolyte, de préférence, par la mise en sécurité par voie douce, sans montée en température qui dégrade les produits organiques.
- [0186] Les fractions valorisables du générateur électrochimique, en particulier les métaux constituant la matière active, peuvent ensuite être récupérées et réutilisées.
- [0187] Exemple illustratif et non limitatif d'un mode de réalisation :
- [0188] Dans cet exemple, une Cellule Li-Ion est ouverte avec une meule résinoïde cuivrée en milieu chlorure de choline /éthylène glycol.
- [0189] La meule comprend des grains abrasifs en Al_2O_3 et un dépôt discontinu de Cu sur la tranche.
- [0190] La solution dans laquelle est réalisée la découpe est un mélange de chlorure de choline et d'éthylène glycol en rapport molaire 1 :3, contenant en outre une navette

électrochimique de fer permettant de limiter sa dégradation. La viscosité du mélange est d'environ 40 cP. Une cellule Li-ion 18650 de chimie NMC 811, contenant un matériau de cathode parmi les plus réactifs, est chargée à 100% (3Ah) et positionnée dans une cuve remplie de solution.

- [0191] L'action d'ouverture est réalisée à l'aide de la meule résinoïde cuivrée soumise à une vitesse de rotation est de 1000 tours / min pour une pression exercée de 7,5 N durant 2 min. L'opération de découpe est réalisée à température ambiante (20-25°C) et sous pression atmosphérique (1bar) sans recirculation ni thermalisation du fluide de coupe (conditions dégradées). La résistance de la meule est supérieure à 1KOhms.
- [0192] L'action d'ouverture par la meule crée une entaille d'environ 1.5 cm² pour une épaisseur de 500 µm (Figures 3A et 3B). L'observation au microscope électronique à balayage de la coupe met en évidence l'absence d'écrasement et de déformation des différentes couches de la cellule.
- [0193] Le suivi de la tension et de la température au cours de la coupe ([Fig.4]) montre une chute importante de la tension durant la phase de découpe. La décharge a ensuite lieu au sein du fluide de déchargement. Cette technique permet non seulement d'ouvrir la cellule sans générer d'explosion mais aussi de venir décharger la cellule en moins de 35 min par l'action combinée de la résistance adaptée de la meule au cours de l'ouverture et du fluide pendant l'étape post-ouverture. Une tension de 0V est ainsi atteinte en moins d'une heure. Une chute de tension à la découpe et/ou post-découpe peut être observée.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'ouverture d'un générateur électrochimique (10) comprenant une électrode négative (20) contenant du lithium ou du sodium et une électrode positive (30) contenant éventuellement du lithium ou du sodium, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- a) immersion du générateur électrochimique (10), dans une solution comprenant un liquide inerte et, éventuellement, une espèce redox dite oxydante apte à être réduite sur l'électrode négative de manière à décharger le générateur électrochimique,
 - b) ouverture du générateur électrochimique, dans la solution, avec un élément de découpe (100) ayant une résistance électrique comprise entre 1 mΩ et 1 kΩ, et de préférence entre 5 mΩ et 100 Ω.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide inerte est de l'eau dé-ionisée.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide inerte est un liquide ionique, de préférence, choisi parmi [BMIM][TFSI], [P66614][TFSI], [ETMIm][TFSI], [DEME][TFSA], [PYR14][TFSI], [PP13][TFSI], [P13][FSI] et [EMI][FSI].
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide inerte est un solvant eutectique profond, de préférence, formé d'un chlorure de choline et d'un donneur de liaison hydrogène, notamment un glycol ou l'urée.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution comprend une espèce redox dite oxydante et une deuxième espèce redox dite réductrice apte à être oxydée sur l'électrode positive, l'espèce redox dite oxydante et l'espèce redox dite réductrice formant un couple d'espèce redox, le couple d'espèce redox étant, de préférence, un couple métallique, par exemple, choisi parmi $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, un couple de molécules organiques, un couple de métallocènes tel que Fc/Fc^+ , ou un couple de molécules halogénées comme par exemple Cl_2/Cl^- ou $\text{Cl}^-/\text{Cl}_3^-$.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément de découpe (100) comprend un support (101) recouvert par des zones abrasives (102) et des zones

électriquement conductrices (103), les zones abrasives (102) et les zones électriquement conductrices (103) étant disposées de manière aléatoire ou de manière régulière et étant fixées au support (101) par un liant (104).

- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément de découpe (100) est un disque de meuleuse.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément de découpe (100) est un fil de découpe.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée sous air ou sous atmosphère inerte.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, ultérieurement à l'étape b), une étape de stockage et/ou une étape pyrométallurgique et/ou hydrométallurgique.
- [Revendication 11] Élément de découpe (100), pour ouvrir un générateur électrochimique, ayant une résistance électrique comprise entre $1\text{m}\Omega$ et $1\text{k}\Omega$, et comprenant un support (101) recouvert de zones abrasives (102) et de zones électriquement conductrices (103), les zones abrasives (102) et les zones électriquement conductrices (103) étant disposées de manière aléatoire ou de manière régulière et étant fixées au support (101) par un liant (104).
- [Revendication 12] Élément (100) selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il a une résistance électrique comprise entre $5\text{m}\Omega$ et 100Ω .
- [Revendication 13] Élément de découpe selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que l'élément de découpe est une lame de scie circulaire, un ruban de scie, une meule de meuleuse ou un fil de découpe.
- [Revendication 14] Outil de découpe comprenant un élément de découpe selon l'une des revendications 11 à 13, l'outil de découpe étant, de préférence, une meuleuse ou une scie, par exemple une scie circulaire ou une scie à ruban.

[Fig. 1]

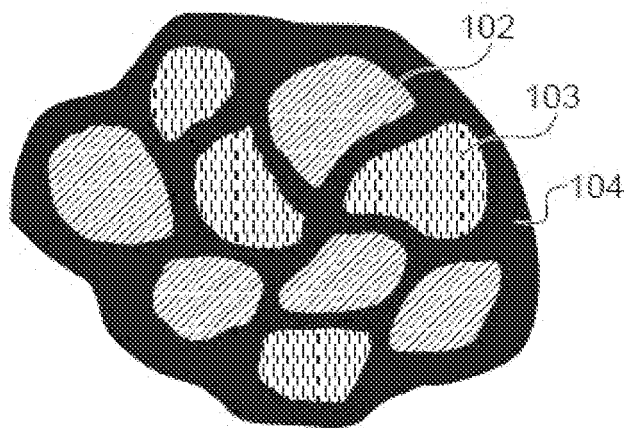


FIG. 1

[Fig. 2A]

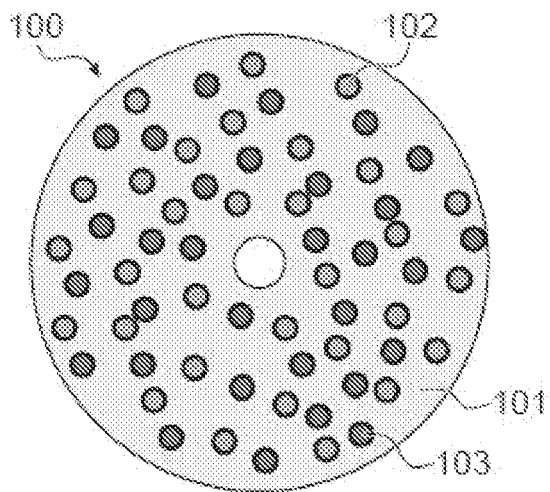


FIG. 2A

[Fig. 2B]

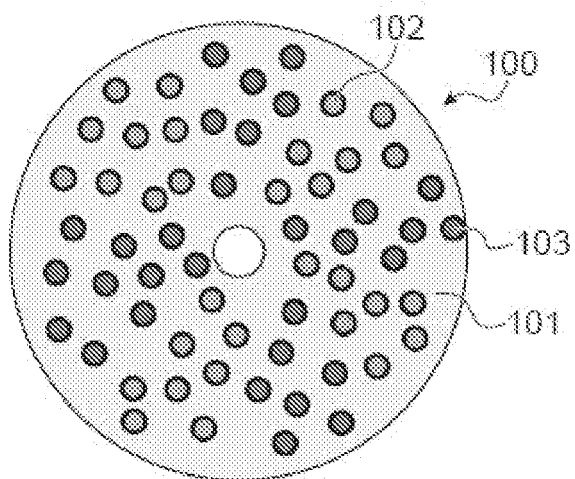


FIG. 2B

[Fig. 2C]

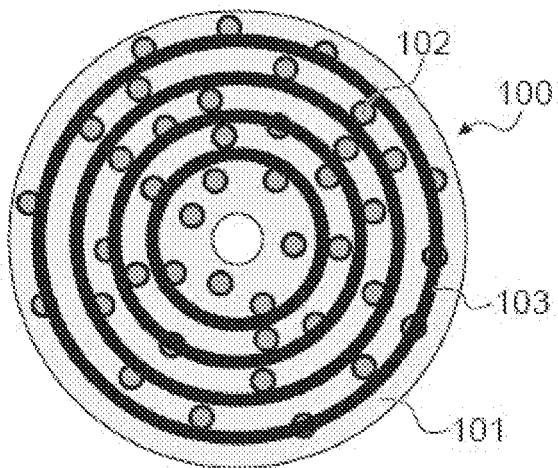


FIG. 2C

[Fig. 2D]

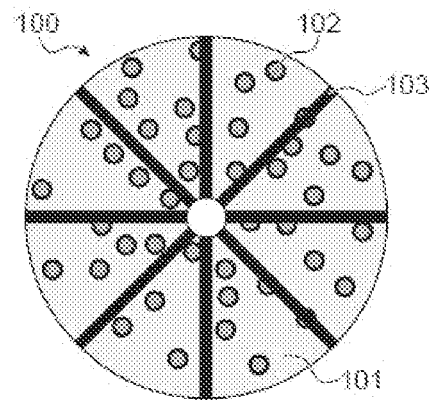


FIG. 2D

[Fig. 2E]

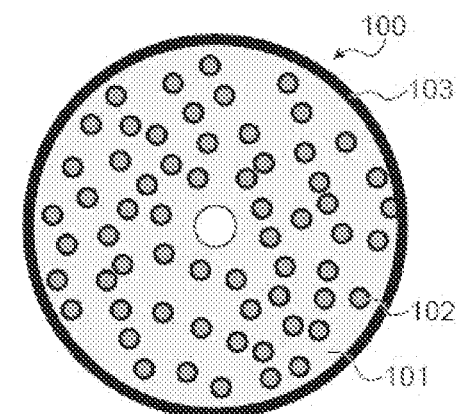


FIG. 2E

[Fig. 3A]

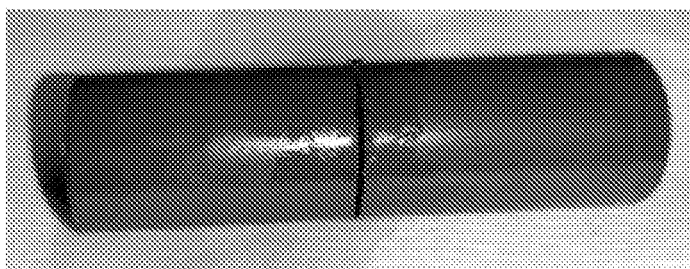


FIG.3A

[Fig. 3B]

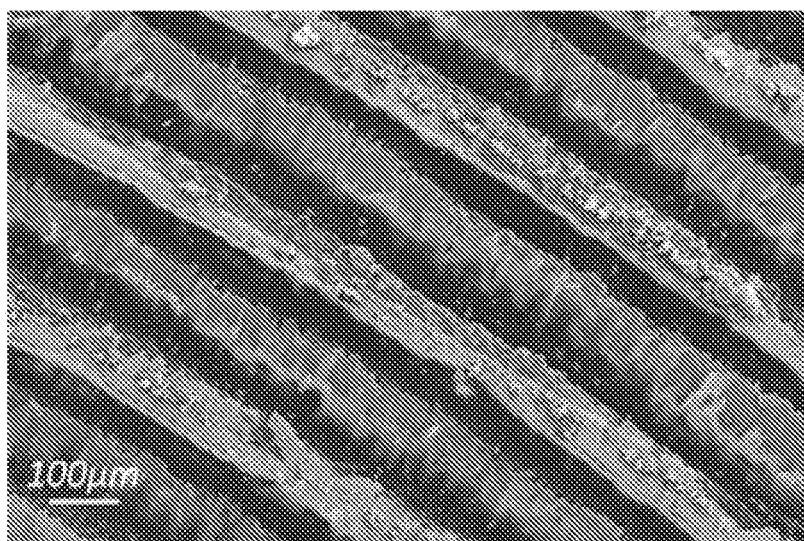


FIG.3B

[Fig. 4]

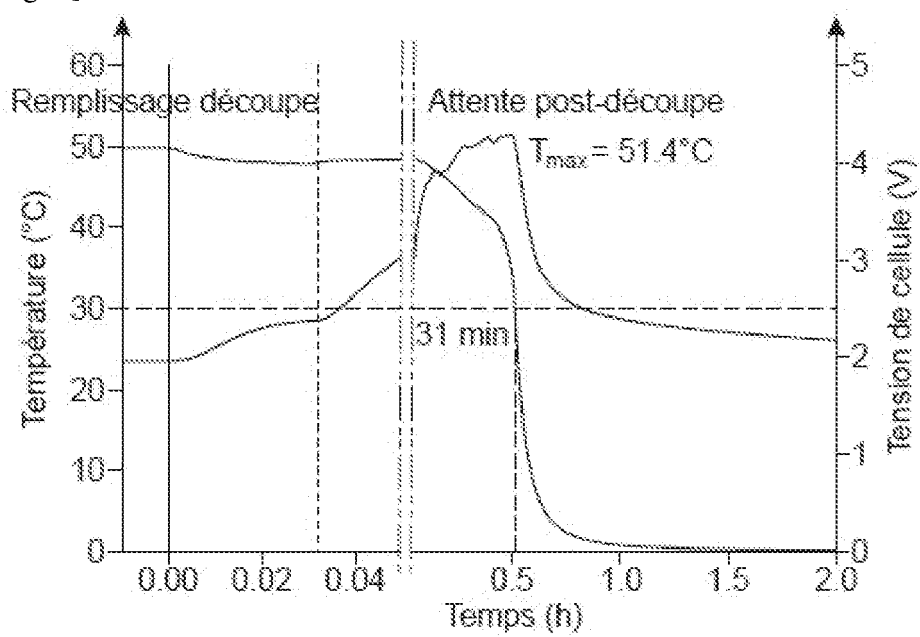


FIG.4

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**

CN 206 010 720 U (SHAANXI CAIHONG
ELECTRONIC GLASS CO LTD)
15 mars 2017 (2017-03-15)

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

US 2020/399737 A1 (TRAN MAI K [US] ET AL)
24 décembre 2020 (2020-12-24)

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

NEANT