

⑤④ Procédé d'inertage d'accumulateurs électrochimiques, notamment métal-ion, par immersion initiale dans une solution de nitrite de sodium puis dans une solution de chlorure de sodium.

②② Date de dépôt : 09.12.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ 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 à caractère industriel et
commercial* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 10.06.22 Bulletin 22/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.05.23 Bulletin 23/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : VINCENT Rémi et LY Clémence.

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

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet NONY.



Description

Titre de l'invention : Procédé d'inertage d'accumulateurs électrochimiques, notamment métal-ion, par immersion initiale dans une solution de nitrite de sodium puis dans une solution de chlorure de sodium.

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne le domaine des accumulateurs électrochimiques, et plus particulièrement des accumulateurs métal-ion ou autres chimies (plomb...).
- [0002] L'invention vise en premier lieu à garantir la décharge électrique d'accumulateurs avant leur recyclage, par immersion dans une solution de NaCl, tout en maîtrisant la quantité de dihydrogène libéré lors de leur immersion.
- [0003] Bien que décrite en référence à un accumulateur Lithium-ion, l'invention s'applique à tout accumulateur électrochimique métal-ion, c'est-à-dire également Sodium-ion, Magnésium-ion, Aluminium-ion, voire d'autres chimies (Plomb..)...

Technique antérieure

- [0004] Avec le développement très important des véhicules électriques grand public utilisant des batteries lithium-ion, la production de celles-ci a augmenté de manière considérable.
- [0005] Parmi les stratégies de fin de vie des batteries lithium-ion, le recyclage des batteries usagées est une solution pour réaliser le développement durable et la pollution minimale de l'environnement.
- [0006] L'inertage des batteries lithium-ion est une étape essentielle préalable au processus de recyclage en tant que tel pour assurer la sécurité des personnes et de l'environnement lors de leur recyclage. En effet, une des étapes du recyclage consiste à réaliser le broyage des accumulateurs.
- [0007] Lors de ce broyage, si un accumulateur n'est pas complètement déchargé, il y a un risque de court-circuit qui provoque l'échauffement de l'accumulateur et qui peut amener à son emballement thermique. Dans ce cas, il y a un risque physique dû aux éventuels explosions et départ de feu, mais également un risque chimique dû aux fumées toxiques qui peuvent être produites lors de l'emballement.
- [0008] Un process qui permet une décharge rapide et sécurisée d'une grande quantité d'accumulateurs afin qu'ils puissent être recyclés par la suite consiste à plonger les accumulateurs, séparés au préalable les uns des autres, dans une cuve contenant une solution de NaCl de concentration donnée.
- [0009] La [fig.1] représente schématiquement une installation mettant en œuvre un tel

process : les accumulateurs A1, A2, ..Ax dont l'électrochimie est encore active sont immergés dans une cuve 1 contenant une solution de NaCl introduite par un conduit d'alimentation 2. La solution de NaCl peut être extraite par un conduit de sortie 3.

[0010] La tension U entre les bornes de sortie d'un accumulateur A1, A2,...Ax étant supérieure à 1,23V, l'hydrolyse de l'eau salée peut se faire selon les équations de réaction :

[0011] – à la borne négative : $\text{H}_2\text{O} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 – à la borne positive : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$.

[0012] En conséquence, chaque accumulateur à l'électrochimie active se décharge électriquement progressivement. Le débit d'hydrogène qui peut se dégager par l'hydrolyse peut être important. A titre d'exemple, pour une immersion d'un nombre égal à 8000 accumulateurs de format 18650 dans une solution de NaCl concentrée à 5% massique, il a pu être mesuré à 103,7 l/s.

[0013] On trouve dans la littérature, des publications traitant de l'influence de la concentration en sel sur la décharge des accumulateurs aux ions lithium.

[0014] La publication [1] s'intéresse à un accumulateur Li-ion de format 18650, dont le matériau d'électrode positive est LiNiCoO_2 , est plongée dans un bain contenant 30mL d'une solution de NaCl pendant une durée de 24h. L'évolution de la tension pour une solution de NaCl 10% massique est montrée à la figure numérotée 2 de cette publication.

[0015] La figure numérotée sept d'une publication [2] analogue montre l'efficacité de décharge en fonction du temps de différentes solutions, dont l'eau pure et différentes concentrations en % massique de NaCl, dans lesquelles un accumulateur Li-ion est immergé par comparaison avec une auto-décharge de l'accumulateur.

[0016] Une autre publication [3] détaille également la décharge des accumulateurs par immersion dans des solutés. Dans cette publication, un accumulateur unique, chargé électriquement, au préalable à 100% est plongée dans des bains de 1L. Ces bains sont constitués de solutions avec différents solutés concentrés à 5% massique, dont NaCl. Cette publication détaille l'influence de la nature du soluté sur la vitesse de décharge et sur la corrosion de l'accumulateur. Ainsi, la figure numérotée trois de cette publication montre l'évolution de la tension pour les différents solutés en fonction du temps.

[0017] Toutes ces publications se contentent de n'effectuer des tests de décharge que sur un unique accumulateur et donc ne mettent pas en exergue l'efficacité de cette technique d'immersion directe et simultanée, dans une solution de NaCl, d'une grande quantité d'accumulateurs.

[0018] En outre, aucune d'entre elles ne détaille, ni ne quantifie la quantité de dihydrogène générée par l'hydrolyse. Or, cette quantité est d'autant plus élevée que le nombre d'accumulateurs est grand, et augmente par-là les risques d'ATmosphères Explosives

(ATEX). Les équipements d'aération entourant la solution de décharge (NaCl) doivent pouvoir gérer le dégagement d'hydrogène tout en restant dans des limites acceptables. Ceci influe sur leur dimensionnement, et également sur la quantité d'accumulateurs pouvant être déchargés simultanément, qui est fonction de leur activité électrochimique résiduelle.

[0019] Il existe par conséquent un besoin de proposer une solution fiable pour limiter les risques ATEX liés au dégagement de dihydrogène lors de l'immersion d'une grande quantité d'accumulateurs dans une solution de NaCl.

[0020] Le but de l'invention est de répondre au moins en partie à ce besoin.

Exposé de l'invention

[0021] Pour ce faire, l'invention concerne, sous l'un de ses aspects, un procédé d'inertage d'accumulateurs électrochimiques (A), notamment métal-ion, comprenant les étapes suivantes:

[0022] i/ immersion d'un lot d'accumulateurs dans une solution de concentration préalablement déterminée de nitrite de sodium (NaNO_2), de sorte à déterminer, au sein du lot, le nombre X d'accumulateurs dont l'électrochimie est active,

[0023] ii/ une fois l'étape i/ achevée, immersion dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) d'au moins une partie des X accumulateurs électrochimiquement actifs.

[0024] Selon une première alternative, les étapes i/ et ii/ sont réalisées l'une après l'autre dans la même cuve remplie successivement par la solution de NaNO_2 puis par celle de NaCl. L'étape ii/ est de préférence réalisée en immergeant tout le lot de l'étape i/.

[0025] Selon une deuxième alternative, l'étape i/ est réalisée dans une cuve distincte de celle dans laquelle l'étape ii/ est réalisée.

[0026] Selon cette deuxième alternative, plusieurs variantes avantageuses peuvent être mises en œuvre.

[0027] Selon une première variante, l'étape ii/ est réalisée en immergeant tout le lot de l'étape i/.

[0028] Selon une deuxième variante, le procédé comprend, entre l'étape i/ et l'étape ii/, une étape de subdivision du lot en sous-lots, l'étape ii/ étant réalisée pour chaque sous-lot. Ainsi, si à l'issue de l'étape i/ le dégagement d'hydrogène calculé des X accumulateurs est au-dessus d'un seuil fixé par exemple compte-tenu des performances du ou des équipements d'aération en place, alors réaliser une étape ii/ avec des sous-lots permet de s'assurer d'un dégagement d' H_2 dans des limites acceptables.

[0029] Selon une troisième variante, le procédé comprend au préalable de l'étape ii/, la ré-itération de l'étape i/ pour plusieurs lots, l'étape ii/ étant réalisée pour le regroupement d'au moins une partie des plusieurs lots. Le fait de regrouper plusieurs lots issus de l'étape i/, à la condition que le cumul de dégagement d' H_2 des X accumulateurs

l'autorise, pour la mise en œuvre d'une seule étape ii/ pour la décharge électrique permet d'optimiser le process à la fois en termes de coût et de temps.

- [0030] Avantageusement, l'étape i/ est réalisée pendant une durée (t) comprise entre 1 min et 30 min, de préférence inférieure à 5 min.
- [0031] Selon un mode de réalisation avantageux, la concentration de la solution de NaCl à l'étape ii/ est déterminée de sorte qu'avec le nombre X d'accumulateurs, chacun d'une tension (U) de l'ordre de 4,2 V et de résistance interne (Rint) de l'ordre de 10 mOhm, la teneur en hydrogène de l'atmosphère pendant l'étape ii/ étant maintenue inférieure à 4%vol, de préférence inférieure à 3%vol.
- [0032] De préférence, la concentration de la solution de NaCl à l'étape ii/ est comprise entre 0,5% et 20% massique.
- [0033] De préférence encore, la concentration de la solution de NaNO₂ à l'étape i/ est comprise entre 0,1 % et 20% massique, notamment entre 0,1 % et 10% massique.
- [0034] L'invention a encore pour objet un accumulateur déchargé électriquement selon le procédé décrit précédemment.
- [0035] Chaque accumulateur peut être un accumulateur Li-ion dans lequel :
- [0036] – le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, l'oxyde de titanate Li₄TiO₅O₁₂;
- le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi dans le groupe comportant LiFePO₄, LiCoO₂, LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂.
- [0037] L'invention concerne également un procédé de recyclage d'accumulateurs électrochimiques, comprenant une étape de broyage d'accumulateurs issus du procédé décrit précédemment.
- [0038] Ainsi, l'invention consiste essentiellement à rajouter une étape, préalable à l'immersion d'accumulateurs électrochimiques dans une solution de NaCl pour leur inertage, qui consiste en une immersion dans une solution de NaNO₂.
- [0039] Cette étape préalable permet de déterminer en amont les paramètres exacts de l'activité électrochimique des accumulateurs, afin de dimensionner l'inertage pour générer un débit de dihydrogène contrôlé lors de l'immersion dans la solution de NaCl.
- [0040] En effet, la concentration, la composition du bain contenant la solution ainsi que la nature et le nombre X d'accumulateurs immergés et encore électrochimiquement actifs donnent une indication directe sur le débit maximum de dihydrogène généré par la solution de décharge. Ce débit peut être calculé selon l'équation 1 suivante:
- [0041] [Equ 1]
- [0042]

$$D(H_2) = \frac{U}{R_{int} + \frac{l}{\lambda [NaCl] k}} \cdot \frac{1}{2F} \cdot X$$

[0043] dans laquelle :

[0044] $D(H_2)$ représente le débit en dihydrogène en mol/s;

[0045] U la tension d'accumulateur en V;

[0046] X le nombre d'accumulateurs électrochimiquement actifs ;

[0047] R_{int} la résistance interne d'un accumulateur ici égale à 10mohm ;

[0048] k un coefficient correspondant à la surface d'échange d'un accumulateur ici égale à 1cm²;

[0049] l le chemin ionique en cm;

[0050] F le nombre de Faraday en mol⁻¹;

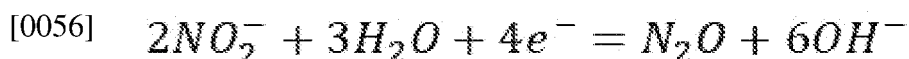
[0051] λ la conductivité molaire en S.cm².mol⁻¹ et

[0052] $[NaCl]$ la concentration de la solution de NaCl en mol/litre.

[0053] Les inventeurs ont donc analysé que, pour avoir le contrôle sur la quantité de dihydrogène généré lors de l'immersion dans la solution NaCl en modulant sa concentration, il fallait déterminer au préalable le nombre X d'accumulateurs électrochimiquement actifs.

[0054] Pour ce faire, le nombre X est déterminé en utilisant une solution de NaNO₂ dont la demi-réaction de réduction est en compétition avec la formation de dihydrogène, selon l'équation 2 suivante :

[0055] [Equ 2]



[0057] Ainsi, un grand nombre d'accumulateurs mélangés comprenant un nombre X d'accumulateurs actifs, les autres accumulateurs étant électrochimiquement inactifs, est plongé initialement dans un bain contenant une solution de concentration connue en NaNO₂.

[0058] La mesure de la variation de concentration en NaNO₂ sur une durée permet par la suite de déterminer le nombre X , dans le lot d'accumulateurs, sans avoir produit de dihydrogène.

[0059] Pour optimiser le process, il est possible de diviser le lot initial, ou au contraire de regrouper plusieurs lots à l'issue de l'étape i/, avant la mise en œuvre de l'étape ii/.

[0060] L'invention apporte de nombreux avantages parmi lesquels on peut citer :

[0061] – une prévision précise du dihydrogène dégagé lors de l'immersion d'accumulateurs électrochimiques en vue de leur déchargement électrique, et par là une maîtrise des risques ATEX liés à ce dégagement d'H₂.

- une optimisation du process d'inertage en termes de temps et de sécurité avec une garantie de décharge électrique de tous les lots d'accumulateurs avant leur recyclage proprement dit.

[0062] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée d'exemples de mise en œuvre de l'invention faite à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures suivantes.

Breve description des dessins

[0063] [fig.1] la [fig.1] est une vue schématique d'une installation selon l'état de l'art, d'inertage d'accumulateurs lithium-ion par immersion dans une solution de NaCl.

[0064] [fig.2A] la [fig.2A] est une vue schématique d'une installation selon l'invention d'inertage d'accumulateurs lithium-ion mettant en œuvre une première étape par immersion dans une solution de NaNO₂.

[0065] [fig.2B] la [fig.2B] est une vue schématique d'une installation selon l'invention d'inertage d'accumulateurs lithium-ion mettant en œuvre une deuxième étape par immersion dans une solution de NaCl.

Description détaillée

[0066] La [fig.1] est relative à une installation mettant en œuvre un inertage direct d'une pluralité d'accumulateurs Li-ion selon l'état de l'art. Cette [fig.1] a déjà été commentée en préambule et ne l'est donc pas plus ci-après.

[0067] Par souci de clarté, les mêmes références désignant les mêmes éléments selon l'état de l'art et selon l'invention sont utilisées pour toutes les figures 1 à 2B.

[0068] On décrit maintenant un procédé d'inertage d'accumulateurs Li-ion selon l'invention.

[0069] Etape i/: on immerge dans une cuve 1 remplie d'une solution de NaNO₂ à une concentration donnée, un lot constitué d'une pluralité d'accumulateurs Li-ion A1, A2, A3 séparés les uns des autres ([fig.2A]).

[0070] Il se produit alors une réaction d'hydrolyse avec NaNO₂.

[0071] Le sel NaNO₂ est ainsi consommé pour former du gaz N₂O. Le débit en gaz formé peut être déterminé à partir de la concentration finale en NaNO₂ de la solution selon l'équation 3 suivante :

[0072] [Equ 3]

[0073]

$$D(N_2O) = \frac{n(N_2O)}{t} = \frac{([NO_2^-]^{init} - [NO_2^-]^{finale}) * V}{2t}$$

[0074] dans laquelle

[0075] D(N₂O) représente le débit en N₂O en mol/s;

[0076] [NO₂⁻]^{init} la concentration initiale des ions nitrite NO₂⁻ en mol/litre ;

- [0077] $[\text{NO}_2^-]_{\text{finale}}$ la concentration finale des ions nitrite NO_2^- en mol/litre ;
 [0078] V le volume du bain de la solution NaNO_2 ;
 [0079] t la période d'immersion des accumulateurs dans la solution NaNO_2 .
 [0080] Or, le débit de N_2O peut également être déterminé par les paramètres des accumulateurs selon l'équation 4 suivante:

[0081] [Equ 4]

[0082]

$$D(\text{N}_2\text{O}) = \frac{U}{R_{\text{int}} + \frac{l}{\lambda[\text{NO}_2^-]_{\text{init}}k}} * \frac{1}{4F} * X$$

- [0083] $D(\text{N}_2\text{O})$ représente le débit en N_2O en mol/s;
 [0084] U la tension d'accumulateur en V;
 [0085] X le nombre d'accumulateurs électrochimiquement actifs au sein du lot ;
 [0086] R_{int} la résistance interne d'un accumulateur ici égale à 10 mohm ;
 [0087] k un coefficient correspondant à la surface d'échange d'un accumulateur ici égale à 1 cm^2 ;
 [0088] l le chemin ionique en cm;
 [0089] F le nombre de Faraday en mol^{-1} ;
 [0090] λ la conductivité molaire en $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ et
 [0091] $[\text{NO}_2^-]_{\text{init}}$ la concentration initiale des ions nitrite NO_2^- en mol/litre ;
 [0092] Ainsi, il est possible de déterminer le nombre X d'accumulateurs électrochimiquement actifs selon l'équation 5:

[0093] [Equ 5]

[0094]

$$X = \frac{([\text{NO}_2^-]_{\text{init}} - [\text{NO}_2^-]_{\text{finale}}) * V}{2t} * \frac{\left(R_{\text{int}} + \frac{l}{\lambda[\text{NO}_2^-]_{\text{init}}k}\right) * 4F}{U}$$

- [0095] Ainsi, cette étape i/ permet de déterminer le nombre X, sans produire de dihydrogène.
 [0096] Ceci permet de prévoir la quantité de dihydrogène qui serait dégagée si ce même lot était déchargé directement dans une solution de NaCl . Ainsi on prévoit la compatibilité de ce dégagement avec la capacité des équipements de gérer cette quantité.
 [0097] Le nombre X étant connu au sein du lot, l'individu en charge du process d'inertage peut déterminer la quantité de dihydrogène qui va être libérée au cours de l'étape ii/ de décharge de X accumulateurs en fonction de la concentration en NaCl , qui aura été choisie par l'équation 1 précitée :

[0098] [Equ 1]

[0099]

$$D(H_2) = \frac{U}{R_{int} + \frac{l}{\lambda[NaCl]k}} \cdot \frac{1}{2F} \cdot X$$

[0100] Typiquement, la concentration en hydrogène de l'air ne doit pas s'approcher des 4% vol, et préférentiellement être inférieure 3% vol. En effet, il y a un risque d'explosivité lorsque la concentration d'H₂ est comprise entre 4%vol et 75%vol. Cette concentration d'hydrogène dans l'air est largement influencée par la capacité des moyens de ventilation et d'extraction d'air à diluer le dégagement d'hydrogène lors de la décharge dans la solution de NaCl.

[0101] En cas de débit d'hydrogène prévu trop important pour l'installation de décharge, ce débit d'hydrogène peut être réduit en adaptant l'un et/ou l'autre de différents paramètres de process comme suit:

- [0102] – la concentration de NaCl à mettre en œuvre pour la seconde étape de décharge du process, la réduction de la concentration réduisant les émissions de dihydrogène ;
- dans le cas où la valeur de X est telle que les concentrations de NaCl disponibles pour le process ne permettent pas une décharge de l'ensemble du lot d'accumulateurs, dont les X accumulateurs encore électrochimiquement actifs en une fois en restant dans les contraintes de débits maximum de dihydrogène, la possible subdivision de ce lot en plusieurs sous-lots qui seront déchargés chacun à leur tour.

[0103] Dans ce dernier cas, chaque sous-lot peut être à nouveau évalué selon le process décrit précédemment, afin d'évaluer ses caractéristiques par rapport au processus de décharge. Alternativement, les accumulateurs peuvent être mélangés, afin d'assurer une répartition homogène des X accumulateurs actifs au sein du lot initial, et des sous-lots constitués sur une seule base quantitative et statistique.

[0104] De manière similaire, différents lots évalués selon l'étape i/ peuvent être regroupés pour que l'étape ii/ ci-après soit effectuée avec ce regroupement, à la condition que la somme du nombre des accumulateurs actifs présents dans les différents lots soit compatible avec la capacité d'évacuation de dihydrogène générée pendant l'étape ii/. Ceci permet un gain en temps notable dans les étapes de décharge électrique qui sont alors mutualisées pour plusieurs lots.

[0105] Etape ii/ : Une fois choisis les paramètres process, dont la concentration de NaCl et le contenu du(des) (potentiels) lot(s) à traiter à l'issue de l'étape i/ on immerge alors dans une cuve 1 remplie d'une solution de NaCl à une concentration donnée, le(les) lots

constitué(s) d'une pluralité d'accumulateurs Li-ion A1, A2, A3 séparés les uns des autres ([fig.2B]), et comprenant les X accumulateurs actifs, afin de les décharger électriquement.

- [0106] Ainsi, cette étape ii/ permet une décharge électrique complète en une ou plusieurs fois de tous les X accumulateurs actifs dans la solution de NaCl, en toute sécurité puisque le débit en dihydrogène libéré peut être parfaitement quantifié et donc contrôlé.
- [0107] L'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits ; on peut notamment combiner entre elles des caractéristiques des exemples illustrés au sein de variantes non illustrées.
- [0108] D'autres variantes et améliorations peuvent être envisagées sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

Liste des références citées :

- [0109] [1] M. Lu, H. Zhang, B. Wang, X. Zheng, C. Dai, "*The re-synthesis of Li-CoO₂ from spent lithium ion batteries separated by vacuum-assisted heat-treating method,*" Int. J. Electrochem. Sci. 8 (6) (2013).
- [0110] [2] J. Li, G.Wang, Z.Xu "*Generation and detection of metal ions and volatile organic compounds (VOCs) emissions from the pretreatment processes for recycling spent lithium-ion batteries*", Waste Management, Volume 52, June 2016, Pages 221-227.
- [0111] [3] Shaw-Stewart et al., "*Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells*" Sustain. Mater. Technol., vol. 22, no. November, p. e00110, 2019.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'inertage d'accumulateurs électrochimiques (A), notamment métal-ion, comprenant les étapes suivantes:
i/ immersion d'un lot d'accumulateurs dans une solution de concentration préalablement déterminée de nitrite de sodium (NaNO_2), de sorte à déterminer, au sein du lot, le nombre X d'accumulateurs dont l'électrochimie est active,
ii/ une fois l'étape i/ achevée, immersion dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) d'au moins une partie des X accumulateurs électrochimiquement actifs.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, les étapes i/ et ii/ étant réalisées l'une après l'autre dans la même cuve remplie successivement par la solution de NaNO_2 puis par celle de NaCl .
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, l'étape ii/ étant réalisée en immergeant tout le lot de l'étape i/.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, l'étape i/ étant réalisée dans une cuve distincte de celle dans laquelle l'étape ii/ est réalisée.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, l'étape ii/ étant réalisée en immergeant tout le lot de l'étape i/.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 2 ou 4, comprenant, entre l'étape i/ et l'étape ii/, une étape de subdivision du lot en sous-lots, l'étape ii/ étant réalisée pour chaque sous-lot.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 4, comprenant au préalable de l'étape ii/, la réitération de l'étape i/ pour plusieurs lots, l'étape ii/ étant réalisée pour le regroupement d'au moins une partie des plusieurs lots.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes l'étape i/ étant réalisée pendant une durée (t) comprise entre 1 min et 30 min, de préférence inférieure à 5 min.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, la concentration de la solution de NaCl à l'étape ii/ étant déterminée de sorte qu'avec le nombre X d'accumulateurs, chacun d'une tension (U) de l'ordre de 4,2 V et de résistance interne (R_{int}) de l'ordre de 10 mOhm, la teneur en hydrogène de l'atmosphère pendant l'étape ii/ étant maintenue inférieure à 4%vol, de préférence inférieure à 3%vol. .
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, la concentration de la solution de NaCl à l'étape ii/ étant comprise entre 0,5% et 20 % massique.

- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, la concentration de la solution de NaNO_2 à l'étape i/ étant comprise entre 0,1 % et 20% massique, notamment entre 0,1 % et 10% massique.
- [Revendication 12] Accumulateur électrochimique déchargé électriquement selon le procédé selon l'une des revendications précédentes.
- [Revendication 13] Accumulateur selon la revendication 12 constituant un accumulateur Li-ion dans lequel :
- le matériau d'électrode(s) négative(s) est choisi dans le groupe comportant le graphite, le lithium, l'oxyde de titanate $\text{Li}_4\text{TiO}_5\text{O}_{12}$;
 - le matériau d'électrode(s) positive(s) est choisi dans le groupe comportant LiFePO_4 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$.
- [Revendication 14] Procédé de recyclage d'accumulateurs électrochimiques, comprenant une étape de broyage d'accumulateurs issus du procédé selon l'une des revendications 1 à 11.

[Fig. 1]

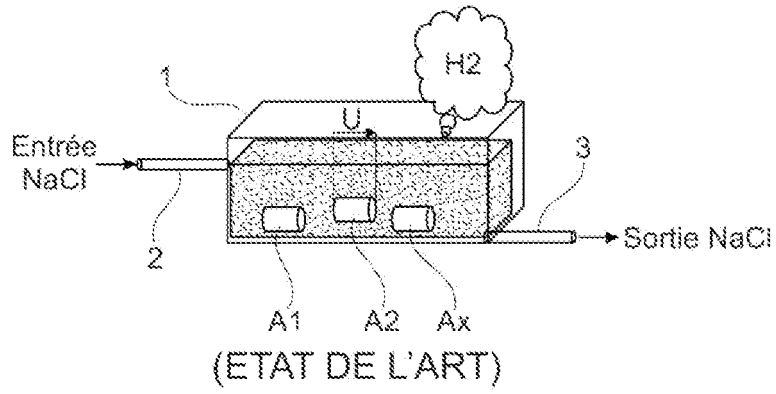


Fig. 1

[Fig. 2A]

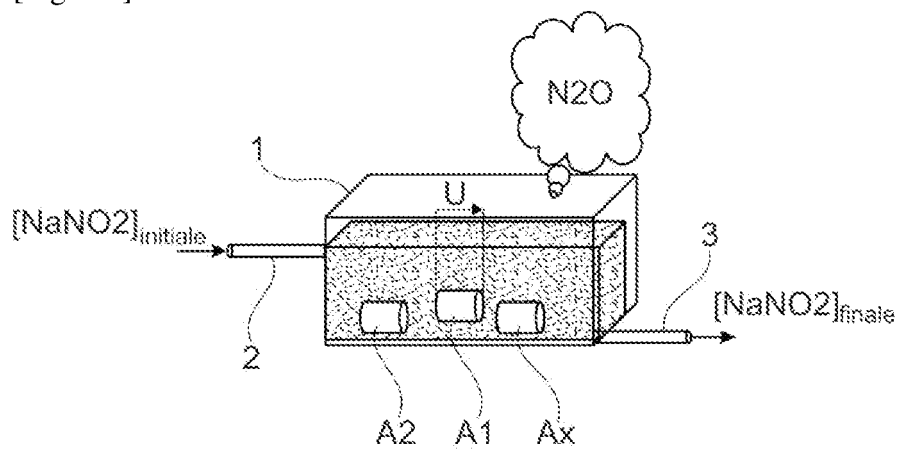


Fig. 2A

[Fig. 2B]

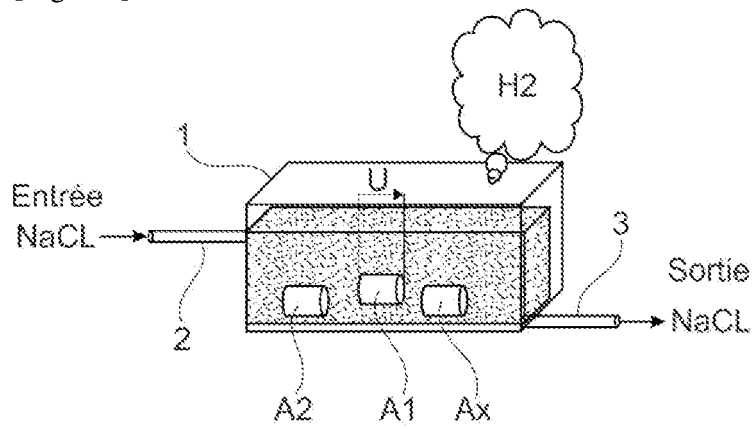


Fig. 2B

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**

KR 101 275 849 B1 (SUMITOMO METAL MINING
CO) 17 juin 2013 (2013-06-17)

US 2014/320140 A1 (MAEBA KAZUNARI [JP] ET
AL) 30 octobre 2014 (2014-10-30)

US 5 612 150 A (NISHIMURA KATSUNORI [JP]
ET AL) 18 mars 1997 (1997-03-18)

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

NEANT