

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 694**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 6/52 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

C22B 7/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2012.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2021** **PCT/FR2021/051723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2022** **WO22074328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2021** **E 21801155 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024** **EP 4226455**

54 Título: **Método para abrir un generador electroquímico**

30 Prioridad:

09.10.2020 FR 2010323

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.01.2025

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (50.00%)**

25 Rue Leblanc, Bat Le Ponant

75015 Paris, FR y

ORANO (50.00%)

72 Inventor/es:

BILLY, EMMANUEL

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 994 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para abrir un generador electroquímico.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para abrir un generador electroquímico, tal como un acumulador o una batería de iones de litio, iones de sodio o litio-metal, en particular con vistas a su reciclaje y/o almacenamiento.

10

El generador electroquímico se puede abrir de forma segura y las fracciones recuperables se pueden reciclar.

La invención es particularmente interesante para el reciclaje de sistemas electroquímicos del tipo acumulador o batería tratados por separado o en mezcla.

15

Estado de la técnica anterior

Un generador electroquímico es un dispositivo generador de electricidad que convierte la energía química en energía eléctrica. Pueden ser, por ejemplo, pilas o acumuladores.

20

El mercado de los acumuladores, y en particular de los acumuladores de litio, del tipo Li-ion, se encuentra actualmente en fuerte expansión, por un lado, debido a las llamadas aplicaciones nómadas (teléfono inteligente, ordenador, cámara fotográfica,) y, por otro lado, por las nuevas aplicaciones ligadas a la movilidad (vehículos eléctricos e híbridos) y las llamadas aplicaciones estacionarias (conectadas a la red eléctrica).

25

Debido al aumento del número de acumuladores en los últimos años, la cuestión de su reciclaje se ha convertido en un tema importante.

30

Convencionalmente, una batería de iones de litio incluye un ánodo, un cátodo, un separador, un electrolito y una carcasa.

35

Normalmente, el ánodo está formado a partir de grafito mezclado con un aglutinante de tipo PVDF depositado sobre una lámina de cobre y el cátodo es un material de inserción de litio metálico (por ejemplo, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ con $0 < x < 1$, $\text{Li}_3\text{NiMnCoO}_6$ o LiFePO_4) mezclado con un aglutinante y colocado sobre papel de aluminio.

El electrolito es una mezcla de disolventes no acuosos y sales de litio y, opcionalmente, aditivos para ralentizar las reacciones secundarias.

40

Funciona de la siguiente manera: durante la carga, el litio se desintercala del óxido metálico y se intercala en el grafito, donde es termodinámicamente inestable. Tras la descarga, el proceso se invierte y los iones de litio se intercalan en el óxido metálico de litio.

45

A medida que se utiliza, el envejecimiento provoca una pérdida de capacidad y la celda debe reciclarse.

Sin embargo, un número importante de acumuladores o baterías de acumuladores a reciclar todavía están al menos parcialmente cargados y su trituración produce chispas e igniciones importantes o incluso explosiones, especialmente en el caso de las baterías de litio primarias (Li-SOCl_2).

50

Las celdas dañadas también deben reciclarse. Sin embargo, estas celdas pueden tener depósitos metálicos de litio en el ánodo que, cuando se exponen al aire o al agua, son muy reactivos.

Por lo tanto, las celdas que se van a reciclar, al final de su vida útil y/o dañadas, deben tratarse con el mayor cuidado.

55

Convencionalmente, el proceso de reciclaje de los acumuladores incluye varias etapas:

- una etapa de pretratamiento que incluye una fase de desmantelamiento y una fase de seguridad,
- tratamientos térmicos y/o hidrometalúrgicos para recuperar los distintos materiales y metales recuperables contenidos en estas pilas y acumuladores.

60

Hasta la fecha, el principal problema reside en la fase de seguridad y apertura de estos sistemas electroquímicos basados en litio (primario y secundario).

65

De hecho, durante una pérdida de confinamiento se producen fugas de electrolito, un producto tóxico, inflamable y corrosivo, en forma líquida pero también gaseosa. Los vapores así generados y mezclados con

el aire pueden formar una atmósfera explosiva (ATEX). Esta puede encenderse al entrar en contacto con una fuente de ignición, como una chispa o una superficie caliente. Esto resulta entonces en una explosión que causa efectos térmicos y efectos de presión. Además, las sales de electrolitos como el hexafluorofosfato de litio LiPF_6 , tetrafluoroborato de litio LiBF_4 , perclorato de litio LiClO_4 , hexafluoroarsenato de litio LiAsF_6 pueden liberar humos particularmente tóxicos y corrosivos que contienen fósforo, flúor y/o litio. Por ejemplo, puede producirse la formación de ácido fluorhídrico (HF) durante la degradación térmica de las baterías de iones de litio.

Para remediar estos inconvenientes, es posible triturar las baterías en un recinto a atmósfera y presión controladas. Por ejemplo, el documento WO 2005/101564 A1 describe un procedimiento de reciclaje de baterías de ánodo de litio por vía hidrometalúrgica, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. La atmósfera incluye argón y/o dióxido de carbono. Los dos gases expulsarán el oxígeno y formarán un cielo gaseoso protector sobre la carga triturada. La presencia de dióxido de carbono provocará el inicio de la pasivación del litio metálico mediante la formación de carbonato de litio en la superficie, lo que ralentiza la reactividad de este metal. La hidrólisis de la carga triturada que contiene litio conduce a la formación de hidrógeno. Para evitar el riesgo de inflamación del hidrógeno y de explosión, la carga triturada que contiene litio se añade de forma muy controlada a la solución acuosa y se crean turbulencias muy fuertes sobre el baño. Esta operación está asociada con un agotamiento de oxígeno en la atmósfera. El agua se enriquece en hidróxido de litio y el litio se recupera añadiendo carbonato de sodio o ácido fosfórico.

En el procedimiento de la patente US 5,888,463 la seguridad de pilas y acumuladores se realiza mediante un proceso criogénico. Las pilas y acumuladores se congelan en nitrógeno líquido a -196°C antes de triturarse. Luego el material triturado se sumerge en agua. Para evitar la formación de H_2S , el pH se mantiene a un pH de al menos 10 mediante la adición de LiOH . Las sales de litio formadas (Li_2SO_4 , LiCl) se precipitan en forma de carbonato por adición de carbonato de sodio.

El documento CA 2 313 173 A1 describe un proceso para reciclar pilas de iones de litio. Las pilas se cortan primero en una atmósfera inerte y sin agua. Un primer disolvente orgánico (acetonitrilo) permite disolver el electrolito y un segundo disolvente orgánico (NMP) permite disolver el aglutinante. A continuación, el material de inserción en partículas se separa de la solución y se reduce mediante electrólisis.

En el documento WO 2011/113860 A1, se describe un método llamado seco ("Dry-Technology"). La temperatura del triturador se mantiene entre 40 y 50°C y la mezcla de hidrógeno y oxígeno liberada por las baterías se elimina mediante un movimiento de aire ciclónico, para minimizar el riesgo de incendio. Los trozos de batería y el polvo, recuperados tras el tamizado, se enfrían hasta la temperatura ambiente. La extracción del litio parece realizarse por reacción con el oxígeno y la humedad del aire, lo que provoca riesgos relacionados con la presencia simultánea de hidrógeno, oxígeno y calor que favorecen la combustión y la explosión. Además, la trituración de estos acumuladores provoca aplastamientos y cortocircuitos que pueden provocar una explosión. Además, el electrolito se degrada generando riesgos, pérdidas y dificultades respecto al manejo de polvos y gases.

El proceso UmiCore VAL'EAS™, descrito en el artículo de Georgi-Maschler y otros ("Development of a recycling process for Li-ion batteries", Journal of Power Sources 207 (2012) 173-182) combina tratamientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Las baterías, desmontadas, se introducen directamente en un horno. El tratamiento pirometalúrgico permite desactivarlas: el electrolito se evapora a casi 300°C ; los plásticos se pirolizan a 700°C y el resto finalmente se funde y se reduce a 1200 - 1450°C . Una parte de la materia orgánica contenida en las pilas sirve como agente reductor en el proceso. El aluminio y litio se pierden. El hierro, el cobre y el manganeso se recuperan en solución acuosa. El cobalto y el níquel se recuperan en forma de LiCoO_2 y Ni(OH)_2 y se reciclan para formar materiales catódicos. Sin embargo, este tipo de tratamiento térmico genera un alto consumo de energía y da como resultado una degradación significativa de los componentes de la batería.

El documento EP 0 613 198 A1 describe un procedimiento para recuperar materiales de pilas de litio. Las pilas se cortan bajo un chorro de agua a alta presión o bajo una atmósfera inerte para evitar un inicio del fuego. Luego, el litio reacciona con agua, alcohol o ácido para formar, respectivamente, hidróxido de litio, alcóxido de litio o sal de litio (LiCl , por ejemplo). Sin embargo, la seguridad lograda al cortar con chorro de agua a alta presión requiere un alto consumo de agua y genera gases H_2 bajo el aire.

Hasta la fecha, los distintos procedimientos de apertura de pilas/baterías descritos anteriormente requieren la realización de tratamientos a alta temperatura, tratamientos criogénicos y/o en atmósfera controlada, que son condiciones difíciles de industrializar y/o costosas.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento que permita remediar los inconvenientes de la técnica anterior y, en particular, un procedimiento que permita abrir un generador electroquímico con total seguridad, el procedimiento debe ser fácilmente industrializable.

5 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento de apertura de un generador electroquímico que comprende un electrodo negativo que contiene litio o sodio y un electrodo positivo que contiene opcionalmente litio o sodio, el procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

10 a) la inmersión del generador electroquímico en una solución de líquido iónico que comprende un líquido iónico disolvente y, opcionalmente, una especie redox llamada oxidante capaz de reducirse en el electrodo negativo para descargar el generador electroquímico,
b) la apertura del generador electroquímico con un elemento eléctricamente aislante, realizándose la abertura en la solución de líquido iónico.

15 La invención se diferencia fundamentalmente de la técnica anterior al implementar la etapa de apertura del generador electroquímico, en una solución de líquido iónico. Los líquidos iónicos son no volátiles, no inflamables y químicamente estables a temperaturas superiores a 200°C (por ejemplo, entre 200°C y 400°C). La solución de líquido iónico es un medio no reactivo que permite la apertura controlada y segura del generador electroquímico evitando reacciones violentas con el agua y/o el aire.

20 La apertura está asegurada por un elemento que no es conductor de electricidad, para evitar un cortocircuito eléctrico y evitar la generación de una descarga demasiado brusca entre los elementos positivos y negativos del generador electroquímico.

25 Preferiblemente, la solución de líquido iónico comprende una especie redox, capaz de reaccionar con el litio o el sodio del electrodo negativo (ánodo). La apertura del generador electroquímico permite el acceso al litio: la especie química realiza la acción de descarga por oxidación-reducción con el litio (o sodio). Esta especie reactiva descarga el generador electroquímico durante la apertura, lo que evita aún más el riesgo de inflamación y/o explosión. Durante este proceso de descarga, el líquido iónico favorece el enfriamiento del ambiente y permite la evacuación de calorías. Esta forma de realización preferida conduce simultáneamente a la apertura y a asegurar el generador electroquímico.

30 Por capaz de reducirse en el electrodo negativo, se entiende que las especies activas pueden reaccionar directamente en el electrodo negativo (ánodo), en el caso de que la caja del acumulador esté abierta, o en otro elemento conectado eléctricamente al ánodo, como por ejemplo el colector de corriente anódica, el terminal del ánodo o incluso la tierra cuando el ánodo está conectado eléctricamente a tierra.

Posteriormente, cuando se describe el litio, se puede sustituir el litio por sodio.

40 Por ejemplo, en el caso de un acumulador de litio-metal, la reacción de reducción de las llamadas especies redox oxidantes conduce a la oxidación del litio metálico en forma iónica.

Según otro ejemplo, en el caso de un acumulador de iones de litio, la reacción de reducción de las llamadas especies redox oxidantes conduce a la desinserción del ion de litio del material activo del electrodo negativo.

45 Los iones libres extraídos del ánodo migran a través del electrolito conductor iónico y quedan inmovilizados en el cátodo donde forman un óxido de litio termodinámicamente estable. Por termodinámicamente estable se entiende que el óxido no reacciona violentamente con el agua y/o el aire.

50 Ventajosamente, la solución comprende una segunda especie redox denominada reductora capaz de oxidarse sobre el electrodo positivo, las especies redox llamadas oxidantes y las especies redox llamadas reductoras que forman un par de especies redox.

55 Por par redox, también llamado mediador redox o lanzadera electroquímica, se entiende un par oxidante/reductor (Ox/Red) en solución del cual el oxidante puede reducirse en el ánodo (electrodo negativo) y el reductor puede oxidarse en el cátodo (electrodo positivo). La oxidación del reductor y la reducción del oxidante permiten formar nuevas especies oxidante/reductora y/o regenerar las especies inicialmente presentes en solución. El proceso es económico ya que el par redox en solución asegura a la vez y simultáneamente las reacciones redox en los electrodos/terminales del generador electroquímico, de modo que el consumo de reactivo es cero; la solución se puede utilizar para asegurar varios generadores electroquímicos sucesivamente y/o mezclados.

60 La o las especies redox permiten descargar significativamente o incluso completamente el generador electroquímico. Además, durante la apertura del generador electroquímico, estos reaccionarán con los componentes internos, de modo que se reduzca la diferencia de potencial entre los electrodos (ánodo y cátodo). Esta descarga interna también contribuye a la seguridad del generador electroquímico al reducir la

energía química de los electrodos (y por tanto la diferencia de potencial) y al reducir el efecto de cortocircuito interno.

La ausencia de agua permite evitar la generación de hidrógeno, principal obstáculo al uso de agentes extintores acuosos que pueden generar atmósferas explosivas.

Ventajosamente, el par de especies redox es un par metálico, elegido preferentemente entre Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , V^{2+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{5+} , Sn^{2+}/Sn^{4+} , Ag^+/Ag^{2+} , Cu^+/Cu^{2+} , Ru^{4+}/Ru^{8+} o Fe^{2+}/Fe^{3+} , un par de moléculas orgánicas, un par de metalocenos como Fc/Fc^+ , o un par de moléculas halogenadas como por ejemplo Cl_2/Cl^- o Cl^-/Cl_3^- .

Ventajosamente, la solución de líquido iónico comprende un líquido iónico adicional.

Ventajosamente, la solución de líquido iónico forma un disolvente eutéctico profundo.

Según una primera variante ventajosa, la apertura del generador electroquímico (etapa b)) se realiza bajo aire.

Según una segunda variante ventajosa, la apertura del generador electroquímico (etapa b)) se realiza bajo una atmósfera inerte que permite controlar el contenido de oxígeno. Por lo tanto, el conjunto está seguro (con respecto al triángulo de fuego).

El proceso no es un proceso térmico y permite gestionar la etapa de apertura del acumulador electroquímico. Puede realizarse ventajosamente a temperatura ambiente (20-25°C).

Opcionalmente, la solución de líquido iónico se puede agitar y/o enfriar. También es posible añadir a la solución de líquido iónico especies con capacidades caloríficas ventajosas que favorezcan el enfriamiento.

El generador se abre mediante un elemento eléctricamente aislante. El elemento eléctricamente aislante puede ser parte de una herramienta. Por herramienta se entiende una herramienta que puede perforar, triturar y/o cortar. Al menos la parte de la herramienta que entra en el generador electroquímico no es conductora de electricidad. Se favorecen las tecnologías que no provoquen deformaciones excesivas (aplastamiento) para evitar cortocircuitos. La apertura se puede realizar mediante corte, aserrado o abrasión. Preferiblemente, la herramienta permite cortar parcial o totalmente el generador electroquímico. El elemento eléctricamente aislante utilizado para abrir el generador electroquímico puede ser una cuchilla, por ejemplo, una cuchilla de tipo guillotina, una cuchilla circular o de cinta, alambres de corte, cuchillos, ultrasonidos, un chorro de líquido provisto o desprovisto de partículas abrasivas eléctricamente aislantes o incluso un Chorro de gas que contiene partículas abrasivas eléctricamente aislantes. Las partículas abrasivas eléctricamente aislantes pueden estar hechas, por ejemplo, de silicato.

Según un primer modo de realización ventajosa, el elemento eléctricamente aislante es una lámina, por ejemplo, de cerámica.

Según un segundo modo de realización ventajoso, el elemento eléctricamente aislante es un chorro de líquido iónico que comprende partículas abrasivas eléctricamente aislantes que permiten la abrasión y la apertura del generador electroquímico.

Ventajosamente, el método comprende, antes de la etapa a), una etapa de desmontaje y/o una etapa de clasificación.

Ventajosamente, el método comprende, posteriormente a la etapa b), una etapa de almacenamiento y/o una etapa pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica.

El método de apertura según la invención tiene numerosas ventajas:

- Realizar la etapa de apertura en un líquido iónico evitando así una reacción violenta con el agua y/o el aire, lo que no sólo evita los problemas relacionados con la gestión del hidrógeno, el oxígeno y el calor, y por tanto la gestión de las atmósferas explosivas (seguridad, tratamiento de afluentes, costes económicos adicionales), sino también el uso de grandes volúmenes de agua y, por tanto, el tratamiento de efluentes acuosos.
- No utilizar tratamientos térmicos, que evitan problemas relacionados con la emisión de gases (por ejemplo, gases de efecto invernadero o cualquier otro gas nocivo y peligroso para el ser humano y el medio ambiente) y su tratamiento, que reduce los costes económicos y energéticos del proceso.
- Ser seguro y sencillo de implementar.

Además, en el caso de que la solución de líquido iónico comprenda una especie química que asegure la extracción de litio (o sodio), el método también tiene las siguientes ventajas:

- Simultáneamente abrir y asegurar el generador electroquímico; sin embargo, la apertura de generadores electroquímicos es fundamental para el reciclaje de sus elementos constitutivos; un acoplamiento de este tipo ahorra mucho tiempo e inversión.
- Permite el acceso directo entre el litio y las especies activas, y por lo tanto poder lograr una descarga rápida (típicamente una descarga de menos de 10 h y preferiblemente de menos de 3 h).
- Poder utilizar una amplia variedad de especies activas, las especies activas simplemente deben tener un potencial electroquímico mayor que el del litio (el litio es la especie con el potencial electroquímico más bajo y, por lo tanto, se puede extraer con cualquier especie capaz de reducirse a un potencial mayor que -3,05 V frente a ENH).
- Poder tratar pilas y/o baterías dañadas que no se pueden descargar antes de abrirlas (por ejemplo, debido a una degradación mecánica o a la corrosión de los terminales).

Otras características y ventajas de la invención surgirán de la descripción adicional que sigue.

No hace falta decir que esta descripción adicional se da únicamente a modo de ilustración del objeto de la invención y de ninguna manera debe interpretarse como una limitación de este objeto.

Breve descripción de las figuras

La presente invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción de ejemplos de realización dados a título puramente indicativo y en modo alguno limitativo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 representa, esquemáticamente, una vista en sección de un acumulador de iones de litio, según un modo de realización particular de la invención.

La figura 2 es una impresión fotográfica que representa una pila abierta con una lámina cerámica en medio Ethaline, según un modo de realización particular de la invención.

Las diferentes partes representadas en las figuras no se muestran necesariamente en una escala uniforme, para que las figuras sean más legibles.

Exposición detallada de modos de realización particulares

A continuación, aunque la descripción se refiera a un acumulador de iones de Li, la invención es extrapolable a cualquier generador electroquímico, por ejemplo, a una batería que comprende varios acumuladores (también llamadas baterías de acumuladores), conectados en serie o en paralelo, en función de la tensión nominal de funcionamiento y/o la cantidad de energía a suministrar, o incluso a una pila eléctrica.

El proceso de seguridad afecta a todos los sistemas electroquímicos del tipo acumulador o pilas tratados por separado o en mezcla.

Estos diferentes dispositivos electroquímicos pueden ser del tipo iones metálicos, por ejemplo, de iones de litio o de iones de sodio, o del tipo Li-metal, etc.

También puede ser un sistema primario como Li/MnO₂, o incluso una batería de circulación ("Redox Flow Battery").

Se elegirá ventajosamente un generador electroquímico que tenga un potencial superior a 1,5V.

En primer lugar, nos referimos a la Figura 1 que representa un acumulador de iones de litio 10 (o Li-ion). Se representa una única celda electroquímica, pero el generador puede comprender varias celdas electroquímicas, cada celda comprende un primer electrodo 20, aquí el ánodo, y un segundo electrodo 30, aquí el cátodo, un separador 40 y un electrolito 50. Según otro modo de realización, el primer electrodo 20 y el segundo electrodo 30 podrían invertirse.

El ánodo (electrodo negativo) 20 es preferiblemente a base de carbono, por ejemplo, grafito que puede mezclarse con un aglutinante de tipo PVDF y depositarse sobre una lámina de cobre. También puede ser un óxido de litio mixto como titanato de litio Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) para un acumulador de iones de litio o una mezcla de óxido de sodio como titanato de sodio para un acumulador de iones de Na. También podría ser una aleación de litio o una aleación de sodio según la tecnología elegida.

El cátodo (electrodo positivo) 30 es un material de inserción de iones de litio para un acumulador de iones de litio. Puede tratarse de un óxido laminar del tipo LiMO₂, un fosfato LiMPO₄ de estructura de olivino o incluso

de un compuesto de espinela LiMn_2O_4 y en el que M representa un metal de transición. Se elige, por ejemplo, un electrodo positivo en LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (con $0 < x < 1$), LiNiO_2 , LiNiMnCoO_2 , o LiFePO_4 .

5 El cátodo (electrodo positivo) 30 es un material de inserción de iones de sodio para un acumulador de iones de Na. Puede ser un material de tipo óxido de sodio que comprende al menos un elemento de metal de transición, un material de tipo fosfato o sulfato de sodio que comprende al menos un elemento de metal de transición, un material de tipo fluoruro de sodio, o también un material de tipo sulfuro que comprende al menos un elemento metálico de transición.

10 El material de inserción se puede mezclar con un aglutinante de fluoruro de polivinilideno y depositarse sobre papel de aluminio.

15 El electrolito 50 contiene sales de litio (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 por ejemplo) o sales de sodio (Na_3Na , por ejemplo), según la tecnología de acumulador elegida, disuelto en una mezcla de disolventes no acuosos. La mezcla de disolventes es, por ejemplo, una mezcla binaria o ternaria. Los disolventes se eligen, por ejemplo, entre los disolventes a base de carbonatos cíclicos (carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno), lineales o ramificados (carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, dimetoxietano) en diversas proporciones.

20 Alternativamente, también podría ser un electrolito polimérico que comprende una matriz polimérica, hecha de material orgánico y/o inorgánico, una mezcla líquida que comprende una o más sales metálicas y eventualmente un material de refuerzo mecánico. La matriz polimérica puede comprender uno o más materiales poliméricos, por ejemplo, elegidos entre un fluoruro de polivinilideno (PVDF), un poliácridonitrilo (PAN), un fluoruro de polivinilideno hexafluoropropileno (PVDF-HFP), o un poli (líquido iónico) de tipo poli (N-vinilimidazolio) bis(trifluorometanosulfonilamida)), N, N-dietil-N-(2-metoxietil)-N-metilamonio bis(trifluorometilsulfonil)imida (DEMM-TFSI).

La celda puede estar enrollada sobre sí misma alrededor de un eje de bobinado o tener una arquitectura apilada.

30 Una carcasa 60 ("casing"), por ejemplo, una bolsa de polímero, o un embalaje metálico, por ejemplo, de acero, garantiza la estanqueidad del acumulador.

35 Cada electrodo 20, 30 está conectado a un colector de corriente 21, 31 que pasa a través de la carcasa 60 y forma, en el exterior de la carcasa 60, respectivamente los terminales 22, 32 (también llamados terminales o polos de salida o terminales eléctricos). La función de los colectores 21, 31 es doble: proporcionar soporte mecánico para el material activo y conducción eléctrica a los terminales de la celda. Los terminales (también llamados polos o terminales eléctricos) forman los bornes de salida y están destinados a conectarse a un "receptor de energía".

40 Según determinadas configuraciones, uno de los terminales 22, 32 (por ejemplo, el conectado al electrodo negativo) puede conectarse a tierra del generador electroquímico. Entonces se dice que la tierra es el potencial negativo del generador electroquímico y que el terminal positivo es el potencial positivo del generador electroquímico. Por lo tanto, el potencial positivo se define como el polo/terminal positivo, así como todas las partes metálicas conectadas por continuidad eléctrica desde este polo.

Opcionalmente se puede colocar un dispositivo electrónico intermedio entre el terminal que está conectado a tierra y este último.

50 El método de apertura del generador electroquímico 10 comprende las siguientes etapas:

- inmersión del generador electroquímico 10 en una solución de líquido iónico que comprende un líquido iónico y, preferiblemente, una especie redox capaz de reaccionar con el litio para neutralizarlo, luego
- apertura del generador electroquímico 10 mediante un elemento eléctricamente no conductor.

55 La solución de líquido iónico 100 comprende al menos un líquido iónico Li_1 , llamado líquido iónico disolvente.

Por líquido iónico se entiende la asociación que comprende al menos un catión y un anión que genera un líquido con una temperatura de fusión inferior o cercana a 100°C . Se trata, por ejemplo, de sales fundidas.

60 El término disolvente líquido iónico significa un líquido iónico que es estable térmica y electroquímicamente, minimizando el efecto de degradación del medio durante el fenómeno de descarga.

65 La solución de líquido iónico 100 también puede incluir un líquido iónico adicional denominado Li_2 o varios (dos, tres...) líquidos iónicos adicionales, es decir incluye una mezcla de varios líquidos iónicos.

Por líquido iónico adicional se entiende un líquido iónico que favorece una o más propiedades con respecto a la etapa de seguridad y descarga. Puede ser, en particular, una o más de las siguientes propiedades: extinción, retardante de llama destinado a evitar una fuga térmica, lanzadera redox, estabilizador de sales, viscosidad, solubilidad, hidrofobicidad, conductividad.

5

Ventajosamente, el líquido iónico y, opcionalmente, los líquidos iónicos adicionales son líquidos a temperatura ambiente (20 a 25°C).

10

Para el líquido iónico disolvente y para el o los líquidos iónicos adicionales, el catión se elige preferentemente de la familia: imidazolio, pirrolidinio, amonio, piperidinio y fosfonio.

Ventajosamente se elegirá un catión con una ventana catiónica amplia, lo suficientemente grande como para prever una reacción catódica evitando o minimizando la degradación del líquido iónico.

15

Ventajosamente LI_1 y LI_2 tendrán el mismo catión para aumentar la solubilidad del LI_2 en LI_1 .

Ventajosamente, se utilizarán aniones que permitirán obtener simultáneamente una amplia ventana electroquímica, una viscosidad moderada, una temperatura de fusión baja (líquido a temperatura ambiente) y una buena solubilidad con el líquido iónico y las demás especies de la solución, y esto no conduce al hidrólisis (degradación) del líquido iónico.

20

El anión TFSI es un ejemplo que cumple los criterios mencionados anteriormente para muchas asociaciones con, por ejemplo, LI_1 : [BMIM][TFSI], o el uso de un líquido iónico de tipo [P66614][TFSI], el líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-2,3-trimetilenimidazolio ([ETMIm][TFSI]), líquido iónico de bis(trifluorometilsulfonil)imida de N,N-dietil-N-metil-N-2-metoxietil amonio [DEME][TFSI], líquido iónico de bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-metil-N-butilpirrolidinio ([PYR14][TFSI]), líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-metil-N-propilpiperidinio (PP13-TFSI).

25

El anión también puede ser del tipo bis(flurosulfonil)imida (FSA o FSI), como el líquido iónico N-metil-N-propilpirrolidinio FSI (P13-FSI), N-metil-N-propilpiperidinio FSI (PP13-FSI), 1-etil-3-metilimidazolio FSI (EMI-FSI), etc...

30

El anión del disolvente líquido iónico LI_1 y/o el anión del líquido iónico adicional LI_2 puede estar provisto ventajosamente de un anión complejante para formar un complejo con la lanzadera electroquímica.

35

Otras asociaciones son posibles, con líquidos iónicos (LI_1) cuyo catión estará asociado con un anión que será indistintamente orgánico o inorgánico, teniendo preferiblemente una ventana anódica amplia.

En los múltiples sistemas posibles, se favorecerá un medio de bajo coste y bajo impacto ambiental (biodegradabilidad), no tóxico. La toxicidad y la biodegradabilidad están ligadas a las de sus componentes. Así, se buscarán medios que tengan una alta biodegradabilidad y que se consideren no tóxicos e incluso puedan utilizarse como aditivo alimentario.

40

La solución de líquido iónico forma ventajosamente un disolvente eutéctico profundo (o DES para "disolventes eutécticos profundos"). Es una mezcla líquida a temperatura ambiente obtenida por la formación de una mezcla eutéctica de 2 sales, de fórmula general $[Cat]^+ \cdot [X]^- \cdot z[Y]$ con:

45

- $[Cat]^+$ es el catión del líquido iónico disolvente (por ejemplo, amonio),
- $[X]^-$ el anión haluro (por ejemplo, Cl^-),
- $[Y]$ un ácido de Lewis o de Brönsted que puede formar complejos con el anión X^- del líquido iónico disolvente, y
- z el número de moléculas Y.

50

Los eutécticos se pueden dividir en tres categorías según la naturaleza de Y.

La primera categoría corresponde a un eutéctico tipo I:

$Y = MCl_x$, con por ejemplo $M = Fe, Zn, Sn, Fe, Al, Ga$

60

La segunda categoría corresponde a un eutéctico tipo II:

$Y = MCl_x \cdot yH_2O$ con por ejemplo $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$

La tercera categoría corresponde a un eutéctico tipo III:

$Y = RZ$ con por ejemplo $Z = CONH_2, COOH, OH$.

65

Por ejemplo, el DES es cloruro de colina en combinación con un donante de enlaces H de muy baja toxicidad, como el glicerol o la urea, lo que garantiza un DES no tóxico y de muy bajo costo.

5 Según otro ejemplo de realización, el cloruro de colina puede sustituirse por betaína. Aunque estos sistemas tienen una ventana limitada de estabilidad electroquímica, garantizan la inundación y desactivación de un acumulador eventualmente abierto.

10 Ventajosamente, se elegirá un compuesto "Y" que pueda desempeñar el papel de lanzadera electroquímica, que puede estar oxidado y/o reducido. Por ejemplo, Y es una sal metálica que se puede disolver en la solución de líquido iónico para formar iones metálicos. Por ejemplo, Y contiene hierro.

A modo de ilustración, se puede formar un eutéctico entre un líquido iónico con un anión cloruro y sales metálicas de FeCl_2 y FeCl_3 para diferentes proporciones y con diferentes cationes.

15 También es posible realizar este tipo de reacciones con eutécticos de tipo II que integran moléculas de agua en las sales metálicas cuando la proporción de agua es baja. Por bajo, normalmente se entiende menos del 10 % en peso de la solución, por ejemplo, del 5 al 10 % en peso de la solución.

20 También se puede utilizar eutécticos de tipo III que combinan el líquido iónico y las especies donadoras de enlaces de hidrógeno (Y), con una mezcla de tipo $[\text{Li}_1]/[\text{Y}]$ o Li_1 puede ser un amonio cuaternario y Y una molécula complejante (donadora de enlaces de hidrógeno) como por ejemplo urea, etilenglicol, tiourea, etc....

25 También es posible realizar una mezcla que modifique ventajosamente las propiedades de la solución para la descarga del medio. En particular, es posible combinar un líquido iónico disolvente del tipo $[\text{BMIM}][\text{NTF}_2]$ muy estable y líquido a temperatura ambiente, pero que solubiliza débilmente la lanzadera electroquímica (o mediador redox), como un cloruro de hierro, con un líquido iónico adicional (Li_2)

30 Por ejemplo, se puede asociar un líquido iónico adicional Li_2 de tipo $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ que promoverá la solubilización de una sal metálica en forma de cloruro por complejación con el anión de Li_2 . Esto permite tener al mismo tiempo buenas propiedades de transporte, una buena solubilidad del mediador redox y, por tanto, favorecer el fenómeno de descarga.

35 Preferiblemente, la solución de líquido iónico también comprende una especie redox (también llamada mediador redox), que permite asegurar (descargar) el generador electroquímico 10 durante y después de su apertura. La especie redox es, por ejemplo, un ion o una especie en solución que puede oxidarse en el electrodo negativo 20, o en el terminal 22 unido al electrodo negativo 20.

40 La solución de líquido iónico, también llamada solución de líquido iónico, no sólo evita el contacto entre los residuos (pilas o acumuladores) /agua/aire, sino que también puede asegurar la descarga de los residuos a través de la especie redox electroquímica presente en el líquido iónico. Por tanto, el conjunto es seguro respecto al triángulo del fuego (oxidante, combustible, energía), evitando/o minimizando la presencia de agua que provoca la formación de una atmósfera explosiva (gas H_2 , O_2 con calor).

45 Por descarga se entiende que el método permite reducir significativamente la carga eléctrica del generador electroquímico 10, al menos en un 50% y preferiblemente al menos en un 80% o incluso descargar completamente el generador electroquímico (100%). La tasa de descarga depende del estado inicial de carga.

50 Preferiblemente, el generador electroquímico 10 está completamente descargado. Los iones libres se inmovilizan en el cátodo 30, donde forman un óxido de litio metálico termodinámicamente estable que no reacciona violentamente con el agua o el aire. Esto se hace con un bajo coste ambiental y económico. Además, el tratamiento es compatible con el reciclado de los distintos componentes del generador electroquímico 10 (en particular, el electrolito no se degrada). El tiempo de descarga se estimará en función de la naturaleza de las pilas y acumuladores y de la tasa de carga.

55 El método permite, en particular, extraer litio del electrodo negativo para que el acumulador no reaccione al aire.

60 El uso de una lanzadera electroquímica permite que el dispositivo funcione en un circuito cerrado. Puede ser un par electroquímico o su asociación. Preferiblemente, se trata de un par redox que desempeña el papel de lanzadera electroquímica (o mediador redox) para reducir la degradación del medio, asegurando las reacciones redox.

65 Por par redox se entiende un oxidante y un reductor en solución capaces de reducirse y oxidarse, respectivamente, en los electrodos/terminales de las pilas. El oxidante y el agente reductor pueden introducirse en proporción equimolar o no equimolar.

El par redox puede ser un par electroquímico metálico o una de sus asociaciones: Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , V^{2+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{5+} , Sn^{2+}/Sn^{4+} , Ag^+/Ag^{2+} , Cu^+/Cu^{2+} , Ru^{4+}/Ru^{8+} o Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Si se abre el generador electroquímico, una de las especies redox puede provenir del propio generador. Esto puede incluir cobalto, níquel y/o manganeso.

Las especies redox y el par redox pueden elegirse también entre las moléculas orgánicas y, en particular, entre: 2,4,6-tri-*t*-butilfenoxilo, nitróxido de nitronilo/2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo (TEMPO), tetracianoetileno, tetrametilfenilendiamina, dihidrofenazina, moléculas aromáticas, por ejemplo, con un grupo metoxi, un grupo N, N-dimetilamino tal como anisol metoxibenceno, dimetoxibenceno o incluso un grupo N, N-dimetilanilina tal como N, N-dimetilaminobenceno. También se puede mencionar la 10-metil-fenotiazina (MPT), el 2,5-di-*tert*-butil-1,4-dimetoxibenceno (DDB) y el 2-(pentafluorofenil)-tetrafluoro-1,3,2-benzodioxaborol (PFPTFBDB).

También puede ser de la familia de los metaloceno (Fc/Fc^+ , $Fe(bpy)_3(ClO_4)_2$ y $Fe(fen)_3(ClO_4)_2$ sus derivados) o de la familia de moléculas halogenadas (Cl_2/Cl^+ , Cl^-/Cl_3^- , Br_2/Br^+ , I_2/I^+ , I^-/I_3^-).

En particular se elige un bromuro o un cloruro. Preferiblemente es un cloruro, que puede formar complejo fácilmente con los metales. Por ejemplo, el hierro, formando complejo con el anión cloruro, forma $FeCl_4^-$ que puede disminuir la reactividad del electrodo negativo.

También puede ser tetrametilfenilendiamina.

También se pueden asociar varios pares redox, cuyos metales e iones metálicos sean idénticos o diferentes.

Por ejemplo, se elige Fe^{2+}/Fe^{3+} y/o Cu^+/Cu^{2+} . Estos últimos son solubles en sus dos estados de oxidación, no son tóxicos, no degradan el líquido iónico y tienen potenciales redox adecuados para extraer el litio en caso de apertura de la batería. También se puede elegir la combinación V^{2+}/V^{3+} y V^{4+}/V^{5+} .

La solución puede incluir una o más especies denominadas "activas", por ejemplo, un agente extintor y/o un retardante de llama destinado a evitar la fuga térmica, particularmente durante la apertura del acumulador. Puede ser un alquilfosfato, eventualmente fluorado (alquilfosfato fluorado), tal como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo o tris(2,2,2-trifluoroetil) fosfato). La concentración de especies activas puede estar entre 5% y 80% en masa, preferiblemente entre 30% y 10% en masa.

Opcionalmente, la solución de líquido iónico puede comprender un agente secante, y/o un agente que promueva el transporte de material, y/o un agente protector que sea un estabilizador/reductor de especies corrosivas y tóxicas tales como, por ejemplo, PF_5 , HF, POF_3 , ...

El agente que favorece el transporte de material es, por ejemplo, una fracción de un codisolvente añadido para reducir la viscosidad del medio.

Preferiblemente, se elegirá un disolvente orgánico que actúe eficazmente sin generar riesgos con respecto a la descarga o la inflamabilidad. Puede ser carbonato de vinileno (VC), gamma-butirolactona (γ -BL), carbonato de propileno (PC), poli(etilenglicol) y éter dimetílico. La concentración del agente que favorece el transporte de material oscila ventajosamente entre el 1% y el 40% y más ventajosamente entre el 10% y el 40% en masa.

El agente protector capaz de reducir y/o estabilizar elementos corrosivos y/o tóxicos es, por ejemplo, un compuesto del tipo butilamina, una carbodiimida (tipo N, N-diciclohexilcarbodiimida), N, N-dietilamino trimetilsilano, tris (2,2,2-trifluoroetil fosfito) (TTFP), un compuesto a base de amina como 1-metil-2-pirrolidinona, un carbamato fluorado o hexametilfosforamida. También puede ser un compuesto de la familia de los ciclofosfaceno, tal como hexametoxiciclotrifosfaceno.

La apertura del generador electroquímico se realiza con un elemento eléctricamente aislante. El elemento eléctricamente aislante permite abrir total o parcialmente el generador electroquímico. La apertura se puede obtener mediante perforación, trituración o por corte. Las tecnologías que se deben favorecer son aquellas que evitan una deformación excesiva (aplastamiento) que provocaría un cortocircuito.

El elemento eléctricamente aislante puede ser parte de una herramienta de corte (también denominada herramienta de corte). La herramienta de corte comprende al menos una parte eléctricamente aislante destinada a estar en contacto con el interior del generador electroquímico.

A título ilustrativo y no limitativo, se pueden citar herramientas que comprenden cuchillas para cortar, por ejemplo, cuchillas de tipo guillotina, cuchillas para serrar, por ejemplo, cuchillas circulares o de cinta, alambres o cuchillas para cortar.

La apertura del generador electroquímico también puede realizarse mediante corte con ultrasonidos, mediante rayo láser, mediante perforación o mediante abrasión con un chorro de líquido (que comprende preferiblemente partículas abrasivas no conductoras).

El chorro de líquido es preferiblemente un chorro de líquido iónico.

Alternativamente, el líquido puede ser un líquido iónico no conductor. Se prefiere un componente del líquido de descarga como, por ejemplo, un poliol (como el etilenglicol). También se pueden mencionar disolventes como 2-Octanona, OctCO₂Me, AcOBu, AcOHex o disolventes de origen biológico del tipo amida (por ejemplo, N, N-dimetildecanamida o N, N-dimetildec-9-enamida).

El método se puede llevar a cabo bajo atmósfera inerte, por ejemplo, bajo argón, dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla de los mismos.

El método se puede llevar a cabo a temperaturas que varían de 5°C a 80°C, preferiblemente de 20°C a 60°C e incluso más preferiblemente se lleva a cabo a temperatura ambiente (20-25°C).

La solución de líquido iónico se puede enfriar para eliminar las calorías durante el proceso de descarga.

La solución de líquido iónico se puede agitar para mejorar la entrega de reactivo y/o mejorar el enfriamiento.

El método de apertura permite cortar de forma segura el generador electroquímico para su reciclaje (por vía pirometalúrgica, hidrometalúrgica o su combinación) o su almacenamiento. Por ejemplo, puede tratarse de un almacenamiento temporal a la espera de ser trasladado, por ejemplo, a una planta de reciclaje para recuperar estos diferentes componentes.

A modo ilustrativo, un procedimiento de reciclaje puede incluir las siguientes etapas: clasificación, desmontaje, apertura según el método anteriormente descrito, reciclaje por vías convencionales (pirometalurgia, hidrometalurgia, etc.).

Las fracciones recuperables del generador electroquímico pueden luego recuperarse y reutilizarse.

Ejemplos ilustrativos y no limitativos de un modo de realización:

Apertura de una pila con una cuchilla de cerámica en medio Ethaline.

La solución de líquido iónico es una mezcla de líquido iónico tipo Ethaline (mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción 1:2). La solución se seca para eliminar el agua inicialmente presente hasta 2% en masa.

Una batería de tipo iones de litio 26650 se sumerge en la solución de líquido iónico. Para realizar la acción de apertura se utiliza una cuchilla de cerámica tipo circonio. La apertura se realiza mediante la penetración de la cuchilla en la batería sumergida en la solución de líquido iónico con un impacto controlado a 8 mm/s. Todo el dispositivo de apertura se encuentra a temperatura y atmósfera ambiente. La acción de corte mediante una cuchilla no conductora de electricidad permite abrir la batería sin explotar. Después de la apertura, la reacción entre el litio y la solución de líquido iónico garantiza a la vez la acción de descarga como la seguridad de la pila. La pila se ha abierto de manera limpia (figura 1) y se puede procesar sin riesgo.

REIVINDICACIONES

1. Método para abrir un generador electroquímico (10) que comprende un electrodo negativo (20) que contiene litio o sodio y un electrodo positivo (30) que contiene opcionalmente litio o sodio, el método comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - a) inmersión del generador electroquímico (10) en una solución de líquido iónico (100) que comprende un líquido iónico disolvente y, opcionalmente, una especie redox llamada oxidante capaz de reducirse en el electrodo negativo para descargar el generador electroquímico,
 - b) apertura del generador electroquímico con un elemento eléctricamente aislante, donde la apertura se realiza en la solución de líquido iónico.
2. Método según la reivindicación anterior, caracterizado porque la solución de líquido iónico (100) comprende las especies redox llamadas oxidantes y una segunda especie redox llamada reductora capaz de oxidarse sobre el electrodo positivo, la especie redox llamada oxidante y la especie redox llamada reductora forma un par de especies redox.
- 3- Método según la reivindicación anterior, caracterizado porque el par de especies redox es un par metálico, elegido preferentemente entre Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Cr^{3+}/Cr^{6+} , V^{2+}/V^{3+} , V^{4+}/V^{5+} , Sn^{2+}/Sn^{4+} , Ag^+/Ag^{2+} , Cu^+/Cu^{2+} , Ru^{4+}/Ru^{8+} o Fe^{2+}/Fe^{3+} , un par de moléculas orgánicas, un par de metalocenos como Fc/Fc^+ , o un par de moléculas halogenadas como $Cl_2/Cl^{\cdot}$ o $Cl^{\cdot}/Cl_3$.
- 4- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de líquido iónico (100) comprende un líquido iónico adicional.
- 5- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de líquido iónico forma un disolvente eutéctico profundo.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el elemento eléctricamente aislante es una cuchilla, por ejemplo, de cerámica.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el elemento eléctricamente aislante es un chorro de líquido iónico que comprende eventualmente partículas abrasivas eléctricamente aislantes.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa b) se realiza al aire o bajo atmósfera inerte.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, antes de la etapa a), una etapa de desmontaje y/o una etapa de clasificación del generador.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende, posteriormente a la etapa b), una etapa de almacenamiento y/o una etapa pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica.

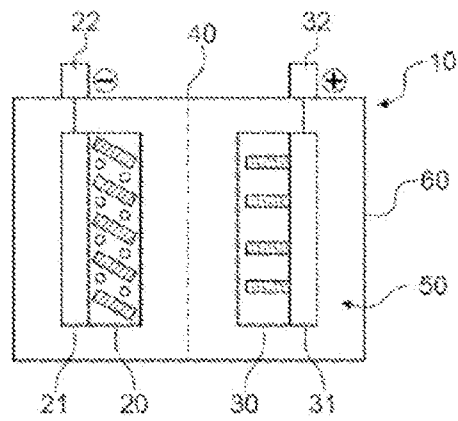


Figura 1



Figura 2