

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/083108 A1

(43) Date de la publication internationale
24 avril 2025 (24.04.2025)

(51) Classification internationale des brevets :

C22B 7/00 (2006.01) H01M 6/52 (2006.01)
C22B 1/00 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

o BLUE SOLUTIONS, ODET, 29500 ERGUE GABERIC (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/079298

(74) Mandataire : **IPAZ** ; Bâtiment Platon, Parc les Algorithmes, 91190 SAINT-AUBIN (FR).

(22) Date de dépôt international :

17 octobre 2024 (17.10.2024)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2311321 19 octobre 2023 (19.10.2023) FR

(71) Déposant : **BLUE SOLUTIONS** [FR/FR] ; ODET, 29500 ERGUE GABERIC (FR).

(72) Inventeurs : **DESCHAMPS, Marc** ; c/o BLUE SOLUTIONS, ODET, 29500 ERGUE GABERIC (FR). **BO-DENEZ, Vincent** ; c/o BLUE SOLUTIONS, ODET, 29500 ERGUE GABERIC (FR). **ABOULAICH, Abdelhay** ; c/

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING RESIDUAL METALLIC LITHIUM FROM A SET OF ONE OR MORE ELECTRICAL ENERGY STORAGE CELLS

(54) Titre : PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE LITHIUM MÉTALLIQUE RÉSIDUEL D'UN ENSEMBLE DE CELLULE(S) DE STOCKAGE D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

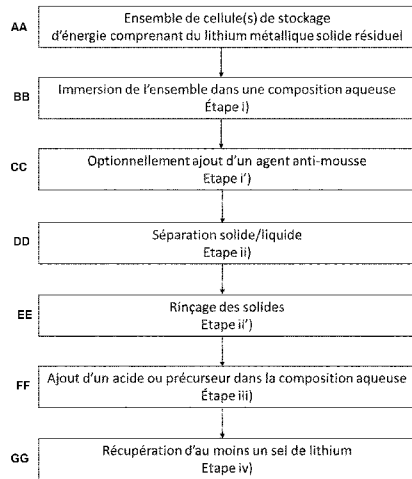


FIGURE 1

AA Set of one or more energy storage cells comprising residual solid metallic lithium
BB Immersion of the set in an aqueous composition. Step i)
CC Optional addition of an anti-foaming agent. Step i')
DD Solid/liquid separation. Step ii)
EE Rinsing of the solids. Step ii')
FF Addition of an acid or a precursor in the aqueous composition. Step iii)
GG Recovery of at least one lithium salt. Step iv)

(57) Abstract: The invention relates to a method for extracting residual lithium from a set of one or more electrical energy storage cells, in particular an electric battery, comprising residual solid metallic lithium, in a secure manner, as well as an integral method for extracting lithium from a set of one or more electrical storage cells, in particular an electric battery, which comprises solid metallic lithium, implementing the method for extracting residual lithium. It also relates to a unit for extracting residual lithium implementing the method for extracting residual lithium.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, en particulier d'une batterie électrique, comprenant du lithium métallique solide résiduel, de manière sécurisée, ainsi qu'un procédé intégral d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de stockage électrique, en particulier d'une batterie électrique, comprenant du lithium métallique solide mettant en œuvre ledit procédé d'extraction de lithium résiduel. Elle concerne également une unité d'extraction de lithium résiduel mettant en œuvre ledit procédé d'extraction de lithium résiduel.



WO 2025/083108 A1

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

Procédé d'extraction de lithium métallique résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique

[0001] La présente invention concerne un procédé d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, en particulier d'une batterie électrique, comprenant du lithium métallique solide résiduel, de manière sécurisée, ainsi qu'un procédé intégral d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, en particulier d'une batterie électrique, comprenant du lithium métallique solide mettant en œuvre ledit procédé d'extraction de lithium résiduel. Elle concerne également une unité d'extraction de lithium résiduel mettant en œuvre ledit procédé d'extraction de lithium résiduel.

[0002] Le domaine de l'invention est le domaine des batteries à base de lithium métallique solide, et en particulier des batteries Lithium-Métal-Polymère, et encore plus particulièrement le domaine du recyclage de ces batteries.

État de la technique

[0003] On connaît des batteries à base de lithium métallique solide, telles que par exemple les batteries Lithium-Métal-Polymère (LMP®). Plus sûres et plus denses en énergie, ces batteries sont de plus en plus utilisées, par exemple dans les secteurs de mobilité électrique et de stockage d'énergies renouvelables. Par conséquent, le nombre de batteries à base de lithium métallique solide augmente sans cesse depuis plusieurs années, ainsi que le nombre de batteries arrivant en fin de vie. Or, même en fin de vie, une batterie comprend encore du lithium métallique solide, qui peut être réutilisé dans d'autres batteries ou dans d'autres domaines, et dont la valeur est non négligeable.

[0004] Aujourd'hui, le traitement des batteries au lithium en fin de vie est devenu une obligation du point de vue réglementaire. Le nouveau règlement européen relatif aux batteries prévoit notamment le recyclage d'au moins 65% du poids de la batterie en 2026 et la valorisation d'au moins 50% du lithium contenu dans ces batteries.

[0005] Aussi, le recyclage des métaux de valeur contenus dans ces batteries, notamment le lithium métallique, est devenu économiquement favorable du fait de la flambée du prix de ces métaux. Cette augmentation du prix est due à la forte demande du marché des batteries sur ces métaux de transition énergétique.

[0006] Dans ce contexte, il n'existe actuellement que très peu de techniques de récupération de lithium métallique à partir d'une batterie tout solide (i.e. de récupération du lithium au degré d'oxydation zéro présent dans une batterie tout solide, en particulier dans l'électrode négative). Ces rares techniques prévoient de chauffer la batterie à une température supérieure ou égale à la température de fusion du lithium métallique pour récupérer le lithium à l'état liquide. D'autres techniques mettent en œuvre un broyage de la batterie sous atmosphère contrôlée (CO₂, Ar, etc.) ou dans des conditions cryogéniques (par exemple à -150°C) pour éviter la réaction du lithium métallique lors du broyage. Cependant, ces techniques présentent un risque d'incendie de la batterie et les conditions de traitement sont onéreuses et contraignantes du point de vue industriel. D'autres procédés sont décrits pour séparer différents métaux (dont le lithium) présents dans des matières actives d'électrode positives de batteries lithium-ion. Toutefois, ces procédés sont longs et complexes et concernent des batteries lithium-ion qui ont des structures/matériaux et comportements très différents de ceux des batteries lithium métal. En particulier, le lithium métal des batteries tout solide se comporte différemment du lithium ionique des batteries lithium-ion.

[0007] De la demande internationale WO2020/161339 A1 est connu un procédé de récupération de lithium métallique dans un ensemble d'au moins une cellule de batterie électrique comprenant du lithium métallique solide, ledit procédé comprenant une phase d'extraction comprenant les étapes suivantes : positionnement dudit ensemble dans une orientation dans laquelle une première bordure dudit ensemble d'où dépasse(nt) une (ou des) électrode(s) négative(s) se trouve en dessous d'une deuxième bordure dudit ensemble, opposée à ladite première bordure, et d'où dépasse(nt) une (ou des) électrode(s) positive(s) ; et chauffage dudit ensemble à une température, dite de traitement, supérieure ou égale à la température de

fusion dudit lithium métallique solide. Le lithium métallique, une fois fondu, s'évacue, tout ou en partie, naturellement de chaque cellule, sous l'effet de la force de gravité.

[0008] Cette solution n'est toutefois pas entièrement satisfaisante en ce que l'extraction du lithium métallique n'est pas optimisée. En particulier, les batteries obtenues comprennent des résidus de lithium qui restent collés aux composantes de la batterie à la fin de cette opération. Ainsi, les cellules de batteries issues de ce procédé ne peuvent être traitées par les procédés conventionnels de recyclage de batterie et la cathode contenue dans les cellules ne peut être valorisée.

[0009] Un but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient.

[0010] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de récupération du lithium métallique solide résiduel dans un ensemble d'au moins une cellule de stockage d'énergie électrique, de manière simple.

[0011] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de récupération du lithium métallique solide résiduel dans un ensemble d'au moins une cellule de stockage d'énergie électrique, de manière efficace en limitant et en maîtrisant l'effet de potentiels courts-circuits lors du recyclage.

[0012] Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de récupération du lithium métallique solide résiduel dans un ensemble d'au moins une cellule de stockage d'énergie électrique tout en garantissant un recyclage de tout ou partie des liquides et solides mis en œuvre dans ledit procédé.

Exposé de l'invention

[0013] L'invention a pour premier objet un procédé d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- i) immersion dudit ensemble dans une composition aqueuse,
- ii) séparation des solides (et/ou résidus solides) de la composition aqueuse,

iii) ajout d'au moins un acide ou un de ses précurseurs apte à former au moins un sel de lithium insoluble dans la composition aqueuse, et

iv) récupération du sel de lithium.

[0014] Le procédé selon l'invention propose de récupérer le lithium métallique solide résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, en traitant la ou les cellules dudit ensemble individuellement ou ensemble.

[0015] Dans la présente invention, on entend par « lithium métallique solide » ou « lithium métal solide » du lithium solide au degré d'oxydation zéro.

[0016] De plus, le procédé selon l'invention propose de récupérer, sous la forme d'au moins un sel, le lithium métallique solide résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage électrique, en immergeant ledit ensemble dans une composition aqueuse afin de dissoudre le lithium métallique solide résiduel, puis en faisant réagir ledit lithium dissous avec un acide pour former un sel insoluble dans la composition aqueuse qui peut alors être récupéré facilement.

[0017] Ainsi, le procédé selon l'invention permet une récupération simple et peu complexe du lithium métallique solide résiduel.

[0018] En outre, le procédé selon l'invention propose une réutilisation de la composition aqueuse pour un ou plusieurs procédés de récupération du lithium métallique solide résiduel ultérieurs en boucle fermée.

[0019] Dans la présente demande, chaque cellule de stockage d'énergie électrique de l'ensemble de cellule(s) comprend préférentiellement du lithium métallique solide résiduel.

[0020] Dans la présente demande, l'expression « chaque cellule comprend du lithium métallique solide résiduel » signifie que chaque cellule de stockage d'énergie électrique mise en œuvre dans l'étape i) est délithiée au moins en partie.

[0021] Selon une forme de réalisation préférée, chaque cellule de stockage d'énergie électrique comprend :

- du lithium métallique solide résiduel, sous la forme d'une couche et/ou de débris, en particulier provenant de l'électrode négative,
- une électrode positive, en particulier sous la forme d'une couche,
- un électrolyte solide ou quasi solide comprenant un sel de lithium, en particulier sous la forme d'une couche, ledit électrolyte solide ou quasi-solide étant disposé à côté de l'électrode positive, et
- un collecteur de courant associé à et/ou à côté de l'électrode positive.

En d'autres termes, ledit ensemble comprend de préférence du lithium métallique solide résiduel (provenant d'une pluralité de films ou de couches d'électrodes négatives), et une pluralité de films ou de couches d'électrolytes solides ou quasi-solides, d'électrodes positives, et de collecteurs de courant.

[0022] Dans la présente demande, le « lithium métallique solide résiduel » peut comprendre : du lithium métallique pur résiduel ; ou au moins un alliage de lithium métallique résiduel ; ou une combinaison de lithium métallique pur résiduel et d'au moins un alliage de lithium métallique résiduel.

[0023] L'ensemble mis en œuvre dans l'étape i) peut comprendre une seule ou unique cellule de stockage d'énergie électrique ou plusieurs cellules de stockage d'énergie électrique.

[0024] Lorsque l'ensemble comprend plusieurs cellules (e.g. au moins deux cellules), elles sont préférentiellement assemblées, ou en particulier empilées, suivant une direction d'assemblage. La direction d'assemblage peut être perpendiculaire au plan formé par chaque cellule de stockage d'énergie électrique.

[0025] L'ensemble mis en œuvre dans l'étape i) correspond de préférence à une batterie électrique, et de façon particulièrement préférée dans laquelle plusieurs cellules sont reliées en série.

[0026] L'ensemble mis en œuvre dans l'étape i) comprend du lithium métallique solide résiduel. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le lithium métallique solide résiduel représente dans l'ensemble de cellule(s) mis en œuvre dans l'étape i) au plus 20% en masse, de préférence au plus 15% en masse, et de façon particulièrement préférée au

plus 10% en masse environ, par rapport à la masse totale de lithium métallique solide présent dans un ensemble de cellule(s) non délithié.

[0027] Etape i) : immersion dudit ensemble dans une composition aqueuse

[0028] Cette étape permet de dissoudre le lithium métallique solide résiduel dans la composition aqueuse. On parle également d'étape de dissolution du lithium métallique solide résiduel.

[0029] L'ensemble est immergé dans la composition aqueuse. En d'autres termes, la quantité de composition aqueuse est telle que celle-ci recouvre complètement ledit ensemble. Lorsque l'ensemble comprend plusieurs cellules de stockage d'énergie électrique, toutes les cellules sont de préférence immergées dans la composition aqueuse.

[0030] La composition aqueuse comprend de préférence au moins 90% en masse d'eau, et de façon particulièrement préférée au moins 95% en masse d'eau, par rapport à la masse totale de composition aqueuse. De façon plus particulièrement préférée, la composition aqueuse est uniquement constituée d'eau.

[0031] La composition aqueuse avant immersion (i.e. avant l'étape i)) a de préférence un pH neutre, i.e. allant de 6,5 à 7,5, et de façon particulièrement préférée est proche de 7.

[0032] L'étape i) peut être mise en œuvre au moyen d'un récipient ou d'une cuve de trempage comprenant la composition aqueuse. Lors de l'étape i), l'ensemble de cellule(s) de stockage électrique est alors dans la cuve ou récipient de trempage, et recouvert par la composition aqueuse.

[0033] L'étape i) dure préférentiellement au moins 30 min, et de préférence de 1 à 2 heures. La durée de l'étape i) va dépendre du nombre de cellules de l'ensemble et/ou de la taille des cellules, et notamment de la présence ou absence d'étapes préalables de découpe et/ou broyage des cellules telles que décrites ci-après. La dissolution est favorisée lorsque la taille des cellules mise en œuvre dans la composition aqueuse est réduite.

[0034] Le procédé peut comprendre en outre pendant l'étape i), l'agitation de la composition aqueuse. Cela permet ainsi d'améliorer la cinétique de

délithiation. Une agitation mécanique peut être utilisée. L'étape i) peut être effectuée avec un ou plusieurs moyens d'agitation, tels qu'un arbre équipé d'un mobile d'agitation mécanique.

[0035] Le procédé peut comprendre en outre pendant l'étape i), le chauffage de la composition aqueuse. Cela permet ainsi d'améliorer la cinétique de délithiation. L'étape i) peut être effectuée avec un ou plusieurs moyens de chauffage, tels que par exemple un réacteur équipé d'une double paroi où circule un fluide permettant de chauffer la composition aqueuse. Le chauffage peut être effectué à une température allant de 40°C environ à 70°C environ. Le chauffage peut être débuté avant immersion de l'ensemble, i.e. avant l'étape i).

[0036] L'étape i) conduit préférentiellement à la délamination des film(s)/couche(s) d'électrolyte solide ou quasi-solide, d'électrode positive et de collecteur de courant. En d'autres termes, cette étape i) permet également la délamination des couches ou films des différentes cellules formant l'ensemble. Ainsi, les couches ou films des différentes cellules formant l'ensemble se séparent lors de l'étape i).

[0037] Etape ii) de séparation solide/liquide

[0038] Le procédé comprend entre les étapes i) et iii), une étape ii) de séparation des solides (et/ou résidus solides) de la composition aqueuse. Cette étape ii) permet d'éviter une surconsommation d'acide lors de l'étape suivante iii). Par ailleurs, à l'issue de l'étape i), l'électrode positive de la cellule n'est pas soluble dans la composition aqueuse et doit être séparée de la composition aqueuse avant l'étape iii) afin d'éviter de contaminer les sels de lithium avec des résidus d'électrode positive et de complexifier la récupération des sels de lithium lors de l'étape iv).

[0039] Lors de l'étape ii), des solides (et/ou résidus solides) sont séparés de la composition aqueuse, en particulier des solides (et/ou résidus solides) sont retirés ou sortis de la cuve ou du récipient de trempage. L'étape ii) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de séparation des solides et/ou résidus solides de la composition aqueuse, tels que la filtration, e.g. à l'aide d'un filtre presse, ou la centrifugation, e.g. à l'aide d'une centrifugeuse.

[0040] L'étape ii) peut comprendre ou être suivie d'une étape ii') de lavage desdits solides (et/ou résidus solides), de préférence avec de l'eau. Le lavage ii') est préférentiellement effectué au-dessus de la composition aqueuse, et en particulier au-dessus de la cuve ou récipient de trempage. Cela permet
5 ainsi d'améliorer le rendement du procédé en sels de lithium récupérés. Alternativement, l'étape du lavage ii') peut être réalisée par injection d'eau propre lors de la filtration et en particulier dans le filtre presse. L'étape ii') peut donc être concomitante avec l'étape ii).

[0041] En effet, à l'issue de l'étape i), la composition aqueuse comprend
10 des particules et/ou éléments solides insolubles (dénommés solides et/ou résidus solides) dans la composition aqueuse (matière active d'électrode positive, collecteur de courant, etc...). L'étape ii) permet alors d'éliminer ces solides. Ces solides sont de préférence des matières actives d'électrodes positives et/ou des collecteurs de courant. En d'autres termes, lors de cette
15 étape ii), au moins les matières actives d'électrodes positives et/ou les collecteurs de courant (également dénommés « masse noire », bien connue selon l'anglicisme « black mass ») sont séparés en tant que solides de la composition aqueuse. La composition aqueuse résultante comprend alors le lithium résiduel dissous et éventuellement un ou plusieurs polymères de
20 l'électrolyte dissous.

[0042] L'étape ii) (et l'étape ii') si elle existe) permet ainsi d'obtenir une composition aqueuse exempte de solides, et de garantir que tout le lithium résiduel est présent dans ladite composition aqueuse.

[0043] Etape iii) : ajout d'au moins un acide ou un de ses précurseurs apte
25 à former au moins un sel de lithium insoluble dans la composition aqueuse

[0044] L'étape iii) consiste à faire réagir le lithium métallique solide résiduel dissous dans la composition aqueuse avec ledit acide pour former un sel de lithium insoluble dans la composition aqueuse. Cette étape iii) permet ainsi de favoriser l'étape iv) suivante de récupération du sel de lithium.

30 **[0045]** De préférence, l'acide ou un de ses précurseurs est choisi parmi les acides minéraux, comme par exemple l'acide phosphorique ou l'acide

carbonique, les acides carboxyliques, comme par exemple l'acide acétique, et un de leurs mélanges.

[0046] Lors de l'étape i), l'immersion de l'ensemble dans la composition aqueuse conduit à la dissolution du lithium et à une augmentation du pH de la composition aqueuse (pouvant aller à un pH supérieur ou égal à 13). Lors de l'étape iii), le pH de la composition aqueuse diminue. De préférence, l'acide ou un de ses précurseurs est ajouté en quantités suffisantes pour précipiter la totalité du lithium présent dans la composition aqueuse.

[0047] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition aqueuse à l'issue de l'étape iii) présente un pH neutre, i.e. allant de 6,4 à 7,6, et particulièrement préférée de 6,5 à 7,5, et de façon plus particulièrement préférée proche de 7. Cela permet ainsi de réutiliser cette composition aqueuse pour le trempage d'un nouvel ensemble de cellules. La composition aqueuse peut ainsi être utilisée en boucle fermée.

[0048] Lors de l'étape iii), la composition aqueuse est analysée, par exemple par ICP-AES, pour mesurer la concentration massique en Li (en g/L). La concentration massique en Li dans la composition aqueuse est ajustée. Elle peut aller de 2 à 30 g/L (selon la quantité de cellules immergées), et de préférence de 5 à 20 g/L.

[0049] L'acide ou son précurseur est ajouté dans la composition aqueuse à raison d'au moins 10 g/L, et de façon particulièrement préférée de 10 g/L à 500 g/L de composition aqueuse (selon l'acide utilisé).

[0050] L'étape iii) dure préférentiellement au moins 10 min, et de préférence de 10 à 60 minutes. La durée de l'étape iii) va dépendre de la quantité de lithium résiduel à faire réagir avec l'acide ou son précurseur, de l'acide utilisé, du volume de la composition aqueuse et/ou de la température du mélange.

[0051] Le procédé peut comprendre en outre pendant l'étape iii), l'agitation de la composition aqueuse. Cela permet ainsi d'améliorer la cinétique de formation des sels de lithium. Une agitation mécanique peut être utilisée. Le ou les moyens d'agitation peuvent être ceux tels que décrits pour l'étape i).

[0052] Le procédé peut comprendre en outre pendant l'étape iii), le chauffage de la composition aqueuse. Cela permet ainsi d'améliorer la cinétique de formation des sels de lithium et le rendement de récupération des sels. Le chauffage peut être débuté avant ajout de l'acide ou de son
5 précurseur, i.e. avant l'étape iii). Le chauffage peut être mis en œuvre à l'aide d'un réacteur tel que décrit pour l'étape i) ci-avant. En particulier, le chauffage permet de réduire la solubilité des sels de Li dans la composition aqueuse et d'améliorer ainsi le rendement de récupération du Li dissous.

[0053] Le chauffage peut être effectué à une température allant de 50°C
10 environ à 100°C environ, et de préférence entre 70°C et 90°C.

[0054] À l'issue de l'étape iii), la composition aqueuse comprend au moins un sel de lithium insoluble dans celle-ci. En d'autres termes, le sel de lithium est sous une forme solide dans la composition aqueuse (i.e. sous la forme de
15 particules solides dispersées dans la composition aqueuse). L'aspect solide peut être détecté visuellement ou par une méthode spectroscopique comme par exemple par l'absorption de lumière UV-Visible.

[0055] Etape iv) : récupération du ou des sels de lithium

[0056] L'étape iv) peut être effectuée par filtration ou centrifugation. À
20 l'issue de l'étape iv), les sels de lithium sont séparés de la composition aqueuse.

[0057] L'étape iv) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de séparation solide/liquide, tels qu'un filtre presse ou une centrifugeuse.

[0058] Grâce aux étapes i), ii), iii) et iv), il est possible de récupérer le
25 lithium métallique solide résiduel présent initialement dans l'ensemble de cellule(s), sous la forme de sels. Par ailleurs, à l'issue de l'étape iv), le ou les sels de lithium sont séparés de la composition aqueuse, ce qui permet de réutiliser la composition aqueuse dans un nouveau procédé d'extraction de lithium métallique solide résiduel, et notamment lors d'une nouvelle étape i).

[0059] Etape v) de lavage des sels de lithium

[0060] Le procédé peut comprendre en outre une étape v) de lavage du ou
30 des sel(s) de lithium obtenu(s) à l'issue de l'étape iv). Le rinçage ou lavage

peut être effectué avec de l'eau. Le lavage est préférentiellement effectué au-dessus de la composition aqueuse, et en particulier au-dessus de la cuve ou récipient de trempage. Alternativement, l'étape v) du lavage peut être réalisée par injection d'eau propre lors de la filtration, et en particulier dans le filtre presse. L'étape v) permet en particulier d'améliorer la pureté des sels de lithium obtenus.

[0061] Etape vi) de séchage des sels de lithium

[0062] Le procédé peut comprendre en outre une étape vi) de séchage du ou des sel(s) de lithium obtenu(s) à l'issue de l'étape iv) ou v). Le séchage peut être effectué à une température allant de 60°C environ à 100°C environ. L'étape vi) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de séchage des sels de lithium, tels qu'une étuve ou un tunnel de chauffe.

[0063] Etapes a) et b) de découpe et broyage des cellules avant l'étape i)

[0064] Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape a) de découpe de l'ensemble de cellule(s), et de préférence de toutes les cellules de l'ensemble. Cela permet ainsi de réduire le temps de dissolution du lithium au cours de l'étape i) et d'améliorer l'étape suivante ii) de séparation des solides de la composition aqueuse. Selon ce mode de réalisation, l'étape i) est alors mise en œuvre avec un ensemble de cellule(s) découpé ou avec une ou plusieurs cellule(s) découpée(s). L'étape a) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de découpe, tels qu'un massicot à métal, une machine de découpe au laser, ou une machine de découpe à ultrasons. L'étape de découpe a) est une étape de découpe à sec.

[0065] Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape b) de broyage de l'ensemble de cellule(s), et de préférence de toutes les cellules de l'ensemble. Cela permet ainsi de réduire le temps de dissolution du lithium au cours de l'étape i) et d'améliorer l'étape suivante ii) de séparation des solides de la composition aqueuse. Selon ce mode de réalisation, l'étape i) est alors mise en œuvre avec un ensemble de cellule(s) broyé ou avec une ou plusieurs cellule(s) broyée(s). L'étape b) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de broyage, tels qu'un broyeur à mâchoires, ou un broyeur à disques. Le moyen de broyage peut être équipé d'un système de

refroidissement pour éviter le réchauffement de la matière lors du broyage afin de réduire le risque industriel. L'étape de broyage b) est une étape de broyage à sec.

5 **[0066]** L'étape b) est préférentiellement effectuée après l'étape a). Selon ce mode de réalisation, l'étape i) est alors mise en œuvre avec un ensemble de cellule(s) découpé et broyé ou avec une ou plusieurs cellule(s) découpée(s) et broyée(s).

[0067] Etape c) d'oxydation du lithium résiduel des cellules avant l'étape i)

10 **[0068]** Le procédé peut comprendre en outre avant l'étape i), une étape c) d'oxydation du lithium résiduel en oxyde de lithium (Li_2O). Cela permet ainsi d'éviter la génération d'une quantité d'hydrogène trop importante lors de l'étape i). En particulier, l'étape c) permet de diminuer la réactivité du lithium avant la mise en œuvre de l'étape i), et ainsi de diminuer le risque industriel.

15 **[0069]** L'étape c) peut être effectuée en chauffant l'ensemble de cellule(s), de préférence à une température allant de 300°C environ à 400°C environ. L'étape c) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de chauffage, tels qu'une étuve, un four ou un tunnel de chauffe.

[0070] L'étape c) peut durer de 30 min environ à 2h environ.

20 **[0071]** L'étape c) peut être effectuée sans étapes préalables a) et/ b), ou en association avec les étapes a) et/ou b). Préférentiellement, l'étape c) est mise en œuvre après une étape de broyage b), notamment afin d'accélérer la cinétique d'oxydation du lithium métallique.

25 **[0072]** Le procédé, et notamment les étapes i), i'), ii), ii'), iii) et iv), peut être réitéré avec d'autres ensemble de cellule(s), de préférence avec la composition aqueuse issue de l'étape iv) du procédé précédent. Cela permet ainsi de la recycler. Le procédé est préférentiellement effectué à pression atmosphérique, et à l'air ambiant. En d'autres termes, des conditions d'atmosphère inerte ne sont pas nécessaires.

[0073] Etape d) de purification de la composition aqueuse

30 **[0074]** Le procédé peut comprendre en outre une étape d) au cours de laquelle la composition aqueuse comprenant du lithium dissous est purifiée.

Cela permet ainsi d'éliminer tous les composés solubles dans la composition aqueuse issue de l'étape ii) ou ii'), excepté le lithium. Parmi ces composés solubles, on peut citer l'électrolyte solide ou quasi-solide ou ses dérivés. En particulier, à l'issue de l'étape ii) ou ii'), l'électrolyte solide ou quasi-solide est au moins en partie dissous dans la composition aqueuse. On obtient alors une composition aqueuse comprenant l'électrolyte solide ou un de ses dérivés, et le lithium résiduel.

[0075] L'étape d) est de préférence effectuée par séparation solide/liquide. De façon particulièrement préférée, l'étape d) est effectuée par filtration à chaud ou centrifugation à chaud, et de façon plus particulièrement préférée à une température allant de 70°C environ à 90°C environ. Lors de l'étape d), l'électrolyte solide ou quasi-solide devient insoluble à chaud dans la composition aqueuse et peut être facilement séparé par filtration du lithium toujours soluble dans la composition aqueuse. L'étape d) peut être mise en œuvre avec un ou plusieurs moyens de séparation solide/liquide, tels qu'un filtre presse ou une centrifugeuse.

[0076] L'étape d) permet d'éviter une surconsommation d'acide ou d'un de ses précurseurs lors de l'étape iii), et également d'améliorer la pureté des sels obtenus à l'étape iv).

[0077] Le procédé peut comprendre en outre après l'étape i) et avant l'étape ii) une étape i') d'ajout d'au moins un agent anti-mousse dans la composition aqueuse. En effet, l'étape i) d'immersion peut conduire à la formation d'une mousse épaisse qui peut elle-même conduire à des débordements de liquide et nécessiter l'arrêt de l'étape i). L'utilisation de l'agent anti-mousse permet d'éviter cela. Différents types d'agents anti-mousse peuvent être utilisés, comme les agents anti-mousse à base d'alcool et d'acide gras tels que l'agent anti-mousse commercialisé sous la référence « RM 761 » (fabriqué par Karcher) ou les agents anti-mousse à base de polydiméthylsiloxane tels que les agents anti-mousse commercialisés sous les références « CQ-232 », « CQ-233 », « CQ-234 » (fabriqués par NANHUI NEW MATERIAL CO., LTD).

[0078] L'invention a pour deuxième objet un procédé d'extraction intégral de lithium d'un ensemble de cellules(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide, ledit procédé comprenant :

A) un premier procédé d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de
5 stockage d'énergie électrique, chaque cellule comprenant une électrode négative contenant du lithium métallique solide, une électrode positive, un électrolyte solide ou quasi-solide, et éventuellement un collecteur de courant, ledit ensemble de cellule(s) comportant une première bordure d'où
10 dépasse(nt) l'(les) électrode(s) négative(s) de ladite (desdites) cellule(s) et une deuxième bordure, opposée à ladite première bordure, et d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) positive(s),

ledit procédé comprenant une phase d'extraction comprenant les étapes suivantes :

- positionnement dudit ensemble dans une orientation dans laquelle l'une
15 desdites première et deuxième bordures se trouve en dessous de l'autre desdites première et deuxième bordures, et

- chauffage dudit ensemble à une température, dite de traitement, supérieure ou égale à la température de fusion dudit lithium métallique solide,

ledit premier procédé d'extraction conduisant à un ensemble de cellule(s) de
20 stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel, et

B) un deuxième procédé d'extraction de lithium résiduel conforme au premier objet de l'invention.

[0079] Le premier procédé selon A)

25 **[0080]** Lorsque l'ensemble comprend plusieurs cellules (i.e. au moins deux cellules), chaque cellule comprend une électrode positive, une électrode négative contenant du lithium métallique solide, un électrolyte solide ou quasi-solide, et éventuellement un collecteur de courant, ledit ensemble comportant une première bordure d'où dépassent les électrodes négatives
30 desdites cellules et une deuxième bordure, opposée à ladite première bordure, et d'où dépassent les électrodes positives. Dans ce mode de

réalisation, ledit premier procédé comprend préférentiellement en outre une étape de coupure de la liaison électrique entre les électrodes positives d'au moins deux, et en particulier de toutes les, cellules dudit ensemble.

[0081] Chaque cellule de stockage d'énergie électrique comprend préférentiellement :

- une électrode négative contenant du lithium métallique solide, en particulier sous la forme d'une couche,
- une électrode positive, en particulier sous la forme d'une couche,
- un électrolyte solide ou quasi solide comprenant un sel de lithium, en particulier sous la forme d'une couche, ledit électrolyte solide étant disposé entre l'électrode positive et l'électrode négative, et
- un collecteur de courant associé à et/ou à côté de l'électrode positive.

[0082] Dans le premier procédé selon A), le « lithium métallique solide » peut comprendre : du lithium métallique pur ; ou au moins un alliage de lithium métallique ; ou une combinaison de lithium métallique pur et d'au moins un alliage de lithium métallique.

[0083] L'ensemble mis en œuvre peut comprendre une seule ou unique cellule de stockage d'énergie électrique ou plusieurs cellules de stockage d'énergie électrique, de préférence assemblées, ou en particulier empilées, suivant une direction d'assemblage. La direction d'assemblage peut être perpendiculaire au plan formé par chaque cellule de stockage d'énergie électrique.

[0084] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'ensemble correspond à une batterie électrique, et de façon particulièrement préférée dans laquelle les cellules sont reliées en série.

[0085] L'ensemble mis en œuvre dans le procédé selon A) comprend du lithium métallique solide. Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le lithium métallique solide représente dans l'ensemble de cellule(s) mis en œuvre dans le procédé selon A) au moins 80% en masse, de préférence au moins 85% en masse, et de façon particulièrement préférée

au moins 90% en masse environ, par rapport à la masse totale de lithium métallique solide présent dans un ensemble de cellule(s) non délithié.

[0086] Le premier procédé selon A) permet d'extraire la très grande majorité du lithium métallique solide de l'ensemble de cellule(s) de manière à ne laisser que du lithium métallique solide résiduel. Le deuxième procédé selon B) est conforme au premier objet de l'invention et permet d'extraire la totalité du lithium métallique solide résiduel.

[0087] Lorsque le « lithium métallique solide » comprend une combinaison de différentes formes de lithium, telles que celles indiquées ci-dessus, présentant différentes températures de fusion, alors l'étape de chauffage de l'ensemble de cellule(s) est effectuée à une température de traitement supérieure ou égale à :

- la plus basse desdites différentes températures de fusion ; et
- préférentiellement, la plus haute desdites différentes températures de fusion.

[0088] Ainsi, le premier procédé selon A) propose de récupérer le lithium métallique solide d'un ensemble en chauffant ledit ensemble à une température de traitement supérieure ou égale à la température de fusion du lithium métallique solide. Le lithium métallique, une fois fondu, s'évacue, en totalité ou en partie, naturellement de chaque cellule. Ainsi, le premier procédé selon A) permet une récupération simple et peu complexe de la très grande majorité du lithium métallique solide.

[0089] En outre, le premier procédé selon A) propose une orientation spécifique de chaque cellule, cette dernière étant, au minimum, inclinée. Une telle orientation de chaque cellule permet de faciliter l'écoulement du lithium fondu hors de la cellule par gravité.

[0090] Par ailleurs, et surtout, le premier procédé selon A) prévoit préférentiellement de réaliser une coupure de la liaison entre les électrodes positives d'au moins deux, plus préférentiellement, de toutes les cellules de l'ensemble. Autrement dit, l'étape de coupure permet de rompre la liaison électrique entre les électrodes positives des cellules de l'ensemble. Ainsi, après l'étape de coupure, l'ensemble comprend une pluralité de cellules qui

ne sont plus connectées électriquement entre elles, ce qui réduit la réactivité de l'ensemble, et donc les risques d'incendies de l'ensemble lors de la récupération du lithium.

5 **[0091]** La première bordure peut être caractérisée par le fait qu'elle définit le côté par lequel le lithium, une fois à l'état liquide, doit s'écouler.

[0092] Le premier procédé selon A) peut être mis en œuvre pour traiter plusieurs ensembles de cellule(s), en particulier plusieurs ensembles de cellule(s) formant un pack batterie et connectés entre eux en parallèle au sein dudit pack batterie.

10 **[0093]** Au moins deux ensembles de cellule(s) peuvent être alignés côte à côte, sans se recouvrir, par exemple dans une direction parallèle à la première bordure.

[0094] Chauffage

15 **[0095]** Suivant un exemple de réalisation non limitatif, la température de traitement est supérieure ou égale à 180,5°C.

[0096] Suivant un exemple de réalisation, la température de traitement est inférieure ou égale à une température maximale, par exemple de 300°C.

[0097] Le chauffage peut être effectué à l'aide de plaques chauffantes ou d'une enceinte chauffante.

20 **[0098]** Coupure

[0099] L'étape de coupure peut être effectuée :

- par découpe de fils de connexion entre les électrodes positives suivant une ligne de découpe se trouvant au niveau, et en particulier à la limite, de la deuxième bordure, du côté desdits fils de connexion électriques ; ou
- 25 - par découpe des cellules suivant une ligne de découpe se trouvant au niveau, et en particulier à la limite, de la deuxième bordure, du côté desdites cellules.

[0100] La première alternative permet de conserver, ou de ne pas ôter, de lithium métallique solide de l'ensemble, lors de la coupure des liaisons

électriques, ce qui permet d'améliorer le rendement de récupération du lithium.

[0101] Dans cette première alternative, la découpe des fils de connexion doit être suffisamment proche de la deuxième bordure de sorte qu'après la
5 découpe qu'il n'y a plus de contact entre les différentes électrodes positives.

[0102] Dans la deuxième alternative, afin de diminuer la quantité de lithium perdue, la découpe doit être à proximité immédiate de la deuxième bordure.

[0103] Par exemple, la découpe peut être réalisée à une distance « d » de la deuxième bordure inférieure ou égale à 2 mm, ou inférieure ou égale à 1%
10 de la dimension des cellules entre la première et la deuxième bordures de la batterie.

[0104] L'étape de coupure peut être réalisée par massicotage.

[0105] Dans ce cas, l'ensemble est inséré dans un massicot de taille et de puissance adaptées.

15 **[0106]** L'étape de coupure peut être réalisée avant le début de l'étape de chauffage ou après le début de l'étape de chauffage. Dans ce dernier cas, préférentiellement, l'étape de coupure peut être réalisée avant que lithium métallique solide commence à fondre.

20 **[0107]** L'étape de coupure peut être réalisée avant l'étape de positionnement, après l'étape de positionnement, ou pendant l'étape de positionnement.

[0108] Chargement électrique

25 **[0109]** Suivant une caractéristique particulièrement avantageuse, le premier procédé selon A) peut en outre comprendre, avant la phase d'extraction, une étape de chargement électrique de l'ensemble de cellule(s), ladite phase d'extraction étant appliquée audit ensemble chargé.

30 **[0110]** Le fait de charger électriquement l'ensemble de cellule(s), et de réaliser la phase d'extraction sur les cellules électriquement chargées, permet d'augmenter le rendement d'extraction de lithium. En effet, le chargement électrique d'une cellule permet de déplacer les ions de lithium vers l'électrode négative, ce qui permet d'augmenter la quantité de lithium récupérable.

[0111] Chaque cellule peut être chargée de manière individuelle, ou par chargement électrique de l'ensemble de cellule(s).

[0112] Compression

5 **[0113]** Suivant un mode de réalisation particulièrement avantageux, la phase d'extraction peut en outre comprendre une étape de compression de l'ensemble de cellule(s).

[0114] Ainsi, le lithium fondu est forcé à s'évacuer hors de chaque cellule, ce qui augmente la quantité de lithium récupérée.

10 **[0115]** L'étape de compression peut être réalisée, de manière continue, tout au long de la phase d'extraction ; ou de manière discrète, une ou plusieurs fois, pendant la phase d'extraction. Dans le premier cas, chaque cellule est soumise à une compression, en partie ou en totalité, pendant toute la durée de la phase d'extraction. Dans le deuxième cas, la phase d'extraction comporte des moments où l'ensemble de cellule(s) n'est pas soumis à une
15 compression.

[0116] Avantageusement, l'étape de compression peut appliquer une compression sur la surface de l'ensemble de cellule(s) en balayant la surface de l'ensemble de cellule(s) depuis la deuxième bordure vers la première
20 bordure. Ainsi, le lithium fondu est amené/guidé progressivement vers la première bordure d'où dépasse(nt) une ou les électrode(s) négative(s), ce qui augmente la quantité de lithium récupérée et diminue le risque de contact entre le lithium et la ou les électrode(s) positive(s).

[0117] Par exemple, l'étape de compression peut être réalisée par passage de l'ensemble de cellule(s) entre deux rouleaux ou au moyen d'un rouleau de
25 compression venant comprimer l'ensemble de cellule(s) contre une surface d'appui.

[0118] La compression peut être appliquée par passages successifs, chaque passage balayant la surface de l'ensemble de cellule(s) en commençant par la deuxième bordure vers la première bordure.

30 **[0119]** L'espace entre les rouleaux de compression, respectivement entre le rouleau de compression et la surface d'appui, peut correspondre à

l'épaisseur de l'ensemble de cellule(s) moins l'épaisseur des couches de lithium métallique solide. Cela permet d'appliquer une compression, tant qu'il reste du lithium solide dans l'ensemble de cellule(s).

5 **[0120]** L'espace entre les deux rouleaux de compression, respectivement entre le rouleau de compression et la surface d'appui, peut être diminué au fur et à mesure des passages successifs, de sorte à toujours appliquer une compression sur l'ensemble de cellule(s).

10 **[0121]** La vitesse de passage entre les rouleaux de compression, respectivement du rouleau de compression, et plus généralement la vitesse de balayage, peut être comprise entre quelques mm à quelques dizaines de mm, par seconde.

[0122] Enlèvement des connecteurs et débordements

15 **[0123]** En outre, le premier procédé selon A) peut comprendre, avant la phase d'extraction, une étape d'enlèvement d'au moins un connecteur électrique de l'ensemble de cellule(s), également appelé « *crimp* » en anglais. Cela permet de faciliter le traitement de l'ensemble de cellule(s).

20 **[0124]** En outre, le premier procédé selon A) peut comprendre, avant la phase d'extraction, une étape d'enlèvement des débordements de matière au niveau d'au moins une, et particulièrement de chaque, bordure de l'ensemble de cellule(s).

[0125] Positionnement

25 **[0126]** Suivant une première version, l'étape de positionnement peut réaliser un positionnement de l'ensemble de cellule(s) dans une orientation dans laquelle la première bordure de l'ensemble de cellule(s) se trouve en dessous de la deuxième bordure de l'ensemble de cellule(s).

30 **[0127]** Une telle orientation de l'ensemble de cellule(s), et donc de chaque cellule de l'ensemble de cellule(s), permet d'une part de faciliter l'écoulement du lithium fondu hors de la cellule par gravité, et d'autre part d'éviter un contact entre le lithium fondu et les électrodes positives ou le collecteur de courant de l'électrode positive, un tel contact pouvant provoquer un court-

circuit électrique ou un arc électrique, un tel court-circuit pouvant provoquer un incendie.

[0128] Suivant un mode de réalisation préféré de cette première version, l'étape de positionnement peut réaliser une mise en position verticale de l'ensemble de cellule(s), dans laquelle la première bordure se trouve vers le bas.

[0129] Ainsi, l'écoulement du lithium fondu hors de chaque cellule, par gravité, est amélioré.

[0130] De plus, le risque de contact entre le lithium fondu et l'(es) électrode(s) positive(s) est diminué, voire nul.

[0131] Préférentiellement, dans cette première version, l'étape de chauffage de l'ensemble de cellule(s) peut être réalisée sous gaz inerte. Ainsi, le procédé selon l'invention diminue des risques d'accidents, en particulier les risques d'incendie. De plus, la formation de composés polluants pouvant être générée par des réactions physico-chimiques non désirées, voire non contrôlées, lors de l'extraction du lithium est évitée.

[0132] Suivant un exemple de réalisation non limitatif, le gaz inerte peut être, ou comprendre, l'un quelconque des gaz suivants : l'hélium (He), le néon (Ne), l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Rn).

[0133] Suivant un autre mode de réalisation de cette première version, l'étape de chauffage de l'ensemble de cellule(s) peut être réalisée sous vide.

[0134] Suivant un autre mode de réalisation de cette première version, l'étape de chauffage de l'ensemble de cellule(s) peut être réalisée sous air sec, en particulier contenant moins de 0,002% en masse de H₂O.

[0135] Suivant une deuxième version, l'étape de positionnement peut réaliser un positionnement de l'ensemble de cellule(s) dans une orientation dans laquelle la première bordure de l'ensemble de cellule(s) se trouve au-dessus de la deuxième bordure de l'ensemble de cellule(s). Dans ce cas, la phase d'extraction comprend en outre, avant l'étape de chauffage, une étape d'immersion de l'ensemble de cellule(s) dans un liquide, dit de traitement, plus dense que le lithium liquide et électriquement isolant.

[0136] Cette deuxième version, propose une orientation spécifique de chaque cellule, cette dernière étant *a minima* inclinée, de sorte que la première bordure d'où dépasse(nt) la ou les électrode(s) négative(s) se trouve au-dessus du niveau de la deuxième bordure, opposée à la première

5 bordure, d'où dépasse(nt) la ou les électrode(s) positive(s). Une telle orientation de chaque cellule permet d'une part de faciliter l'écoulement du lithium fondu hors de la cellule par différence de densité, et d'autre part d'éviter un contact entre le lithium fondu et les électrodes positives ou les

10 collecteurs de courant des électrodes positives, un tel contact pouvant provoquer un court-circuit électrique, un tel court-circuit pouvant provoquer un incendie. De plus, l'immersion de l'ensemble de cellule(s) dans un liquide permet d'améliorer la dissipation des calories de la cellule, notamment lors d'un court-circuit et donc d'en limiter fortement l'effet.

[0137] Dans la présente demande, par « densité » on entend le rapport

15 entre la masse volumique du liquide considéré et la masse volumique de l'eau.

[0138] Suivant un mode de réalisation préféré de cette deuxième version, l'étape de positionnement peut réaliser une mise en position verticale de l'ensemble de cellule(s), dans laquelle la deuxième bordure se trouve vers le

20 bas.

[0139] Ainsi, l'écoulement du lithium fondu hors de chaque cellule, par différence de densité, est amélioré.

[0140] De plus, le risque de contact entre le lithium fondu et les électrodes positives est diminué, voire nul.

25 **[0141]** Préférentiellement, l'étape d'immersion peut être réalisée en immergeant de l'ensemble de cellule(s) complètement dans le liquide de traitement.

[0142] Le liquide peut être une huile naturelle ou de synthèse, comportant les propriétés physico-chimiques suivantes :

- 30 - hydrophobe et non réactif vis-à-vis du lithium,
- isolant électrique,

- ayant une densité supérieure à celle du lithium,
- thermiquement stable au-delà de la température de fusion du lithium, c'est-à-dire 180,5°C,
- un point éclair, ainsi qu'un point d'auto-inflammation, aussi élevés que possible.

5

[0143] L'invention a également pour troisième objet une unité d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel, caractérisée en ce qu'elle comprend :

10

- une cuve de trempage de l'ensemble de cellule(s) dans une composition aqueuse ;

- un ou plusieurs moyens de séparation des solides (et/ou résidus solides) de la composition aqueuse ;

15

- un moyen d'ajout d'acide ou d'un de ses précurseurs à la composition aqueuse ; et

- un ou plusieurs moyens de séparation solide/liquide pour la récupération du ou des sels de lithium.

[0144] L'unité d'extraction conforme au troisième objet permet de mettre en œuvre le procédé conforme au premier objet de l'invention.

20

[0145] Le moyen d'ajout d'acide ou d'un de ses précurseurs à la composition aqueuse peut être une pompe doseuse à membrane. Celle-ci permet d'introduire un volume précis de la solution d'acide ou de ses précurseurs, préalablement préparée dans une cuve, en fonction de la concentration de lithium présent dans la composition aqueuse.

25

[0146] Le moyen de séparation solide/liquide pour la récupération des sels de lithium peut être tel que défini dans le premier objet de l'invention.

[0147] L'unité d'extraction de lithium résiduel peut comprendre en outre un moyen de chauffage et/ou un moyen d'agitation de la composition aqueuse tel que défini dans le premier objet de l'invention.

- [0148]** L'unité d'extraction de lithium résiduel peut comprendre en outre un moyen de lavage des sels de lithium et/ou un moyen de lavage de l'ensemble de cellule(s) pour mettre en œuvre les étapes de lavage décrites ci-avant du procédé conforme au premier objet de l'invention.
- 5 **[0149]** L'unité d'extraction de lithium résiduel peut comprendre en outre un ou plusieurs moyens de récupération de la composition aqueuse pour la réinjecter dans la cuve de trempage (afin de mettre en œuvre un nouveau procédé conforme au premier objet de l'invention). Cela permet ainsi de recycler la composition aqueuse en circuit fermé.
- 10 **[0150]** De manière générale, l'unité d'extraction de lithium résiduel peut comprendre des moyens configurés pour mettre en œuvre une combinaison quelconque d'au moins une des caractéristiques décrites dans le premier objet de l'invention, et qui ne sont pas reprises ici en détail par souci de concision.
- 15 **[0151]** L'invention a pour quatrième objet une installation intégrale d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, chaque cellule comprenant une électrode positive, une électrode négative comprenant du lithium métallique solide, un électrolyte solide ou quasi-solide, et éventuellement un collecteur de courant,
- 20 ledit ensemble comportant une première bordure d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) négative(s) de ladite (desdites) cellule(s) et une deuxième bordure, opposée à ladite première bordure, et d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) positive(s),
- ladite installation d'extraction comprenant :
- 25 * une unité d'extraction de lithium conduisant à un ensemble de cellule(s) comprenant du lithium métallique solide résiduel,
- ladite unité d'extraction de lithium contenant :
- un moyen de positionnement dudit ensemble dans une orientation dans laquelle l'une desdites première et deuxième bordures se trouve en dessous
- 30 de l'autre desdites première et deuxième bordures ; et

- un moyen de chauffage configuré pour chauffer ledit ensemble à une température, dite de traitement, supérieure ou égale à la température de fusion dudit lithium métallique solide, et

5 * une unité d'extraction de lithium résiduel conforme au troisième objet de l'invention.

[0152] Ladite unité d'extraction de lithium peut comprendre en outre un moyen de coupure de la liaison électrique entre les électrodes positives d'au moins deux, et en particulier de toutes les, cellules dudit ensemble.

10 **[0153]** De manière générale, l'installation peut comprendre des moyens configurés pour mettre en œuvre une combinaison quelconque d'au moins une des caractéristiques décrites dans le deuxième objet de l'invention, et qui ne sont pas reprises ici en détail par souci de concision.

[0154] Par exemple, le moyen de coupure peut comprendre un massicot.

15 **[0155]** En particulier, le moyen de chauffage peut comprendre une étuve (enceinte chauffante) ou des plaques chauffantes.

[0156] Avantageusement, l'étuve peut être remplie d'un gaz inerte, de l'air sec ou être mise sous vide, ou encore être rempli d'un liquide de traitement plus dense que le lithium liquide.

20 **[0157]** Ladite unité d'extraction de lithium peut comprendre en outre un moyen de compression dudit ensemble.

[0158] Le moyen de compression peut comprendre au moins un rouleau.

25 **[0159]** En particulier, le moyen de compression peut comprendre un unique rouleau venant comprimer l'ensemble de cellule(s) contre une surface d'appui. La surface d'appui peut être chauffée pour accélérer la montée en température de l'ensemble de cellule(s).

[0160] Alternativement, le moyen de compression peut comprendre deux rouleaux entre lesquels est passée l'ensemble de cellule(s).

30 **[0161]** De manière générale, le moyen de compression peut être configuré pour appliquer une compression continue, tout au long de la phase d'extraction.

[0162] Alternativement, le moyen de compression peut être configuré pour appliquer une compression de manière discrète dans le temps, une ou plusieurs fois, pendant la phase d'extraction. Dans ce cas, la phase d'extraction comporte des moments où l'ensemble de cellule(s) n'est pas soumise à une compression.

[0163] Avantageusement, le moyen de compression peut être configuré pour appliquer une compression, de valeur constante ou variable, de manière progressive ou par balayage sur la surface de l'ensemble de cellule(s), depuis la deuxième bordure vers la première bordure. Ainsi, le lithium fondu est amené/guidé progressivement vers la première bordure se trouvant en position basse, ce qui augmente la quantité de lithium récupérée et diminue le risque de contact entre le lithium et les électrodes positives.

[0164] Dans le cas de l'utilisation d'un ou de deux rouleaux de compression, la compression peut être appliquée sur l'ensemble par passages successifs. Chaque passage applique une compression par balayage sur la surface de l'ensemble, depuis la deuxième bordure vers la première bordure. À la fin de chaque passage, la compression peut être arrêtée, en écartant les rouleaux ou en écartant le rouleau de la surface d'appui, pour revenir à la deuxième bordure en vue de recommencer un nouveau passage.

[0165] La distance entre les rouleaux, respectivement entre le rouleau de compression et la surface d'appui, peut être diminuée au fur et à mesure des passages, et en particulier entre deux passages successifs.

[0166] La compression peut être appliquée à au moins deux ensembles de cellule(s) par un même moyen de compression, à savoir un ensemble de rouleaux, ou un rouleau coopérant avec une surface d'appui.

Description des figures et exemples

[0167] D'autres avantages et caractéristiques apparaîtront à l'examen de la description détaillée de modes de réalisation nullement limitatifs, et des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un premier exemple de réalisation du procédé conforme au premier objet de l'invention ;

- la figure 2 est une représentation schématique d'un deuxième exemple de réalisation du procédé conforme au premier objet de l'invention ;
- la figure 3 est une représentation schématique d'un exemple de réalisation d'un procédé conforme au deuxième objet de l'invention.

5 **[0168]** Il est bien entendu que les modes de réalisation qui seront décrits dans la suite ne sont nullement limitatifs. On pourra notamment imaginer des variantes de l'invention ne comprenant qu'une sélection de caractéristiques décrites par la suite, isolées des autres caractéristiques décrites, si cette sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage
10 technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure. Cette sélection comprend au moins une caractéristique de préférence fonctionnelle sans détail structurel, ou avec seulement une partie des détails structurels si cette partie est uniquement suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l'invention par rapport à l'état de
15 la technique antérieure.

[0169] Sur les figures, les éléments communs à plusieurs figures conservent la même référence.

[0170] Le procédé conforme au premier objet de l'invention, représenté sur la figure 1, comprend une première étape i), d'immersion dans une
20 composition aqueuse, de préférence de l'eau, d'un ensemble de cellules(s), chaque cellule comprenant du lithium métallique solide résiduel, une électrode positive, un collecteur de courant associé à l'électrode positive, et un électrolyte solide ou quasi-solide. Cette étape i) permet de dissoudre le lithium métallique solide résiduel dans la composition aqueuse. Le procédé
25 peut comprendre en outre une étape i') d'ajout d'au moins un agent anti-mousse dans la composition aqueuse. L'étape i') est telle que définie dans l'invention. Une fois la dissolution complète, une étape ii) de séparation solide/liquide est effectuée pour séparer les solides et résidus solides de la composition aqueuse. Les solides et résidus solides sont par exemple retirés
30 ou sortis de la composition aqueuse. L'étape ii) peut également comprendre une étape ii') de lavage ou rinçage desdits solides (ou résidus solides), de préférence avec de l'eau. Le lavage est préférentiellement effectué au-dessus

de la composition aqueuse, et en particulier au-dessus de la cuve de trempage. Cela permet ainsi d'améliorer le rendement du procédé en sel(s) de lithium récupéré(s). Une fois les solides et résidus solides enlevés de la composition aqueuse, un acide tel que l'acide phosphorique ou un flux de CO₂ (précurseur d'acide carbonique) est ajouté dans la composition aqueuse selon une étape iii), de manière à former un ou plusieurs sels de lithium insolubles dans la composition aqueuse. L'étape suivante iv) consiste à récupérer les sels de lithium formés, par séparation solide/liquide, de préférence par filtration.

5
10 **[0171]** Le procédé conforme au premier objet de l'invention, représenté sur la figure 2, comprend les étapes précitées i), i'), ii), ii'), iii) et iv) telles que décrites ci-dessus pour la figure 1 et comprend en outre préalablement à l'étape i), l'une quelconque des étapes a), b), c) ou une combinaison d'au moins deux des étapes a), b), c). Ces étapes sont optionnelles. Selon la figure
15 2, un ensemble de cellules(s), chaque cellule comprenant du lithium métallique solide résiduel, une électrode positive, un collecteur de courant associé à l'électrode positive, et un électrolyte solide ou quasi-solide, est découpé selon une étape a), de sorte à obtenir des lamelles ou des morceaux de cellule(s) et à améliorer la dissolution du lithium dans la composition
20 aqueuse lors de l'étape i). L'étape a) peut être suivie d'une étape b) au cours de laquelle l'ensemble découpé est broyé, de sorte à obtenir un ensemble de cellule(s) broyé et à améliorer encore la dissolution du lithium dans la composition aqueuse lors de l'étape i). L'étape b) peut être suivie d'une étape c) de chauffage de l'ensemble afin d'oxyder le lithium résiduel. Cette étape
25 c) évite la génération d'une quantité trop importante d'hydrogène lors de l'étape i). Le procédé peut comprendre en outre l'étape i') d'ajout d'au moins un agent anti-mousse dans la composition aqueuse. L'étape i') est optionnelle et est telle que définie dans l'invention.

[0172] Le procédé de la figure 2 comprend ensuite l'étape i) telle que décrite pour la figure 1, puis optionnellement l'étape i'), suivie des étapes ii) de séparation solide/liquide et ii') de lavage telles que décrites pour la figure 1.

[0173] La composition aqueuse obtenue à l'issue des étapes ii) et ii') peut être purifiée selon une étape d), de sorte à éliminer tous les composés

solubles dans la composition aqueuse, excepté le lithium. Cette étape d) est de préférence effectuée par séparation solide/liquide, et plus particulièrement par filtration à chaud. Lors de l'étape d), l'électrolyte solide ou quasi-solide et/ou ses dérivés deviennent insolubles à chaud dans la composition aqueuse et peuvent être facilement séparés, par filtration, du lithium toujours soluble dans la composition aqueuse.

[0174] Le procédé de la figure 2 comprend ensuite les étapes iii) et iv) telles que décrites pour la figure 1, suivies optionnellement d'une étape v) de lavage des sels de lithium. Ceux-ci peuvent éventuellement être séchés selon une étape vi).

[0175] Le procédé conforme au deuxième objet de l'invention, représenté sur la figure 3, comprend préalablement au procédé conforme au premier objet de l'invention (procédé selon B)), représenté sur les figures 1 et 2, un procédé d'extraction de la grande majorité de lithium métallique solide d'un ensemble de cellule(s), chaque cellule comprenant une électrode négative comprenant du lithium métallique solide, une électrode positive, éventuellement un collecteur de courant, et un électrolyte solide ou quasi-solide (procédé selon A)). Un tel procédé selon A) comprend une étape, optionnelle, lors de laquelle les connecteurs électriques, et en particulier les concentrateurs de courants également appelés « crimps » en anglais, de la batterie, sont enlevés.

[0176] Lors d'une étape suivante, optionnelle, des débordements de matière, et en particulier de lithium métallique solide, au niveau de chaque bordure latérale de l'ensemble sont enlevés.

[0177] Ensuite, le procédé selon B) du procédé conforme au deuxième objet de l'invention comprend une phase d'extraction du lithium métallique des cellules de l'ensemble. La phase d'extraction comprend une étape de positionnement de l'ensemble dans une orientation dans laquelle la première bordure d'où dépassent les électrodes négatives se trouve à un niveau plus bas que la deuxième bordure d'où dépassent les électrodes positives et/ou les collecteurs. En particulier, l'étape positionne l'ensemble dans une orientation verticale, c'est-à-dire parallèle au vecteur de gravité, avec la

première bordure d'où dépassent les électrodes négatives vers le bas. Préférentiellement, mais de manière nullement limitative, l'ensemble est maintenu dans cette orientation pendant toute la phase d'extraction.

[0178] La phase d'extraction comprend en outre une étape de chauffage de l'ensemble à une température de traitement supérieure ou égale à la température de fusion du lithium métallique solide présent dans l'ensemble, par exemple 180,5°C. Cette température va causer la fusion du lithium métallique solide et son extraction de chaque cellule par écoulement naturel sous l'effet de la gravité. Préférentiellement, mais de manière nullement limitative, l'ensemble est maintenu à cette température pendant toute la phase d'extraction. Avantageusement, l'étape de chauffage est réalisée dans une enceinte fermée remplie de gaz inerte.

[0179] La phase d'extraction peut en outre comprendre une étape optionnelle de compression de l'ensemble afin de chasser le lithium fondu hors de chaque cellule de l'ensemble. La compression peut être réalisée de manière continue pendant toute, ou partie, de la phase d'extraction. Alternativement, l'étape de compression peut être réitérée de manière discrète à plusieurs reprises lors de la phase d'extraction. Préférentiellement, l'étape de compression réalise une application de la compression de manière progressive, ou par balayage, sur la surface de la batterie, en commençant par la deuxième bordure d'où dépassent les électrodes positives et en allant vers la première bordure d'où dépassent les électrodes négatives.

[0180] Le procédé comprend une étape de coupure de la liaison électrique entre les électrodes positives/collecteurs de courants d'au moins deux, et en particulier de toutes les, cellules de l'ensemble. Une telle étape de coupure permet de couper le lien électrique entre les électrodes positives des cellules de l'ensemble, ce qui permet de diminuer la réactivité de l'ensemble. Ainsi, les risques d'incendie de l'ensemble lors de la phase d'extraction sont diminués, de sorte que la récupération du lithium métallique solide peut être réalisée de manière plus sûre et moins risquée.

[0181] Dans l'exemple représenté, l'étape de coupure des liaisons électriques est réalisée avant la phase d'extraction. De manière alternative,

l'étape de coupure peut être réalisée lors de la phase d'extraction, avant, pendant ou après l'étape de positionnement, ou avant, pendant ou après l'étape de chauffage.

[0182] De plus, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus, mais peut s'appliquer aux ensembles ou batteries à électrolyte solide ou quasi solide ne comportant pas de polymère à la cathode. L'invention peut s'appliquer à toute batterie ayant du lithium métallique solide et une cathode stable jusqu'à la température du point de fusion du lithium métallique solide.

10 **[0183]** Exemple 1 : préparation d'une batterie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel

[0184] Un module de batteries de type Lithium Métal Polymère (LMP®) a été démonté et une cellule de batterie a été désinsérée et utilisée dans cet exemple de réalisation. Ensuite, une étape d'extraction de Li par fusion a été réalisée selon le procédé tel que décrit dans le document WO2023/036741 A2. Le lithium métal obtenu a été pesé. Dans cet exemple, 91% du Lithium métallique initialement présent dans la cellule ont été extraits. Du lithium métallique solide résiduel reste emprisonné dans la cellule de batterie.

20 **[0185]** Exemple 2 : extraction du lithium résiduel selon un procédé conforme à l'invention

[0186] Une cellule de stockage électrique de type batterie au lithium tout solide comprenant du lithium résiduel (environ 10% en masse par rapport à la masse totale de lithium présent dans la batterie initiale) telle que préparée dans l'exemple 1 a été immergée dans une cuve de trempage comprenant de l'eau (en tant que composition aqueuse), de sorte à recouvrir ladite batterie d'eau (18 L d'eau environ). Après environ 12h d'immersion dans la composition aqueuse (eau), la dissolution du lithium métallique dans l'eau est complète [étape i)].

30 **[0187]** L'eau de la cuve (eau de trempage ou composition aqueuse) a été analysée par spectrométrie d'émission atomique - plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour mesurer la concentration en lithium. Les résultats obtenus montrent que la

totalité du Li résiduel a été dissoute et récupérée dans la composition aqueuse.

[0188] L'étape i) conduit également à la délamination des films d'électrolyte, d'électrode positive et de collecteur de courant. Ces solides sont
5 sortis de la cuve [étape ii)] et rincés avec environ 2 L d'eau au-dessus de la cuve [étape ii').

[0189] Ensuite, environ 2,25 g d'acide phosphorique (H_3PO_4 85%, Sigma Aldrich) ont été rajoutés sous agitation mécanique à environ 1 L de la composition aqueuse telle que préparée ci-dessus comprenant le lithium
10 résiduel et portée préalablement à 60°C [étape iii)]. Après 2h de réaction, la composition aqueuse est filtrée afin de séparer les sels du Li de la composition aqueuse [étape iv)]. Les sels de lithium obtenus sont ensuite séchés à 100°C pendant 3h [étape vi)]. Une poudre blanche est ainsi obtenue.

[0190] Exemple 3 : extraction du lithium résiduel selon un procédé conforme à l'invention
15

[0191] Trois cellules de stockage électrique de type batterie au lithium tout solide comprenant du lithium résiduel (environ 10% en masse par rapport à la masse totale de lithium présent dans la batterie initiale) ont été immergées dans une cuve de trempage comprenant de l'eau (en tant que composition
20 aqueuse), de sorte à recouvrir ladite batterie d'eau (37 L d'eau environ). Après environ 20h d'immersion dans l'eau, la dissolution du lithium métallique dans l'eau est complète [étape i)].

[0192] La composition aqueuse a été analysée par spectrométrie d'émission atomique - plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectrométrie plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour mesurer la concentration en lithium. Les
25 résultats obtenus montrent que la totalité du Li résiduel a été dissoute et récupérée dans composition aqueuse. Les résultats montrent également que la quantité de lithium dissous dans la composition aqueuse est proportionnelle au nombre de cellules immergées dans la composition aqueuse.

30 **[0193]** L'étape i) conduit également à la délamination des films d'électrolyte, d'électrode positive et de collecteur de courant. Les solides sont

sortis de la cuve [étape ii)] et rincés avec environ 3 L d'eau au-dessus de la cuve [étape ii').

[0194] La composition aqueuse résultante est chauffée à 95°C pendant 1h de sorte que l'électrolyte ou ses composants polymères deviennent insolubles. La composition résultante est filtrée pour conduire à une composition aqueuse purifiée [étape d)].

[0195] Ensuite, environ 9 g d'acide phosphorique (H_3PO_4 85%, Sigma Aldrich) ont été rajoutés sous agitation mécanique à environ 1 L de la composition aqueuse telle que préparée ci-dessus comprenant le lithium résiduel et portée préalablement à 60°C [étape iii)]. Après 2h de réaction, la composition aqueuse est filtrée afin de séparer les sels du Li de la composition aqueuse [étape iv)]. Les sels de lithium obtenus sont ensuite séchés à 100°C pendant 3h [étape vi)]. Une poudre blanche est ainsi obtenue.

[0196] Des analyses par diffraction de rayons X (DRX) réalisées sur un échantillon de la poudre blanche obtenue montrent des pics de diffraction correspondant à la phase Li_3PO_4 . Aucune autre phase cristallographique n'a pu être observée. Ce résultat indique la formation d'un produit composé en majeure partie de Li_3PO_4 .

[0197] La composition aqueuse restante à l'issue de l'étape iv) a un pH de 7,6. Elle peut par conséquent être réutilisée dans un nouveau procédé conforme à l'invention en tant que composition aqueuse mise en œuvre dans l'étape i).

[0198] Les résidus solides récupérés à l'issue de l'étape ii') sont broyés et analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les résultats d'analyse ont montré que les solides sont composés seulement de $LiFePO_4$ qui est utilisé comme matière active d'électrode positive, et d'aluminium qui est utilisé comme collecteur de courant. Ce résultat confirme que les solides séparés de la composition aqueuse à l'issue de l'étape ii') sont dépourvus de lithium métallique ou de ses dérivés, tels que l'hydroxyde de lithium, $LiOH$.

[0199] Exemple 4 : extraction du lithium résiduel selon un procédé conforme à l'invention

[0200] L'exemple 2 a été reproduit en utilisant un flux de CO₂ dans la composition aqueuse au lieu d'acide phosphorique. Le passage du flux de CO₂ dans la composition aqueuse conduit à la formation de l'acide carbonique H₂CO₃ et la précipitation de sels de Li₂CO₃. Le rendement de récupération de
5 Li₂CO₃ est amélioré par le chauffage de la solution avant l'injection de CO₂ du fait de la plus faible solubilité de Li₂CO₃ dans l'eau chaude.

[0201] Le flux de CO₂ est maintenu jusqu'à obtenir une composition aqueuse avec un pH de 7.

[0202] Exemple 5 : extraction du lithium résiduel selon un procédé conforme à l'invention
10

[0203] L'exemple 2 a été reproduit en réalisant une étape de découpage [étape a)] préalablement à l'étape i).

[0204] Pour ce faire, la cellule a été découpée en longueur en 5 lanières. Les 5 lanières sont ensuite placées dans une cuve contenant environ 18 L
15 d'eau (en tant que composition aqueuse) [étape i)]. Après 2h seulement, la dissolution du lithium métallique est complète et les films sont totalement délaminés. Les autres étapes sont identiques à celles décrites dans l'exemple 2.

[0205] La découpe de la cellule permet de réduire le temps de dissolution
20 du Li résiduel.

[0206] Bien entendu, le nombre de lanières n'est qu'un exemple indicatif, le temps de dissolution était amélioré quel que soit le nombre de lanières. Il est également possible de découper la ou les cellules selon d'autres formes (e.g. en morceaux).

25 **[0207]** Exemple 6 : séparation de la matière active du collecteur du courant

[0208] Les solides obtenus à l'exemple 3 contenant LiFePO₄ et de l'aluminium ont été utilisés : environ 700 g des solides ont été préalablement broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux de la marque Shini SG-1628N (2,2Kw) équipée d'une chambre de découpe de 160 x 280mm avec 2 lames
30 fixes et 3x4 lames mobiles décalées. A l'aide d'une grille de calibrage, la granulométrie finale est comprise entre 5 mm et 10 mm. La poudre résultante

est ensuite passée dans un séparateur à courant de foucault ECS-40. Deux fractions ont été obtenues, une riche en aluminium et l'autre contenant majoritairement de la matière active, appelée aussi Black Mass. Le procédé conforme à l'invention permet le recyclage complet du lithium, de la matière active, du métal du collecteur de courant ainsi que de la composition aqueuse mise en œuvre dans l'étape i).

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
 - 5 i) immersion dudit ensemble dans une composition aqueuse,
 - ii) séparation des solides de la composition aqueuse, les solides étant des matières actives d'électrodes positives et/ou des collecteurs de courant,
 - iii) ajout d'au moins un acide ou un de ses précurseurs apte à former au moins un sel de lithium insoluble dans la composition aqueuse, et
 - 10 iv) récupération du sel de lithium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition aqueuse comprend au moins 90% en masse d'eau, par rapport à la masse totale de composition aqueuse.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide ou
15 un de ses précurseurs est choisi parmi les acides minéraux, les acides carboxyliques, et un de leurs mélanges.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide ou un de ses précurseurs est ajouté dans la composition aqueuse à raison d'au moins 10 g/L de composition aqueuse.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition aqueuse à l'issue de l'étape iii) présente un pH neutre.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape ii) comprend ou est suivie d'une étape ii') de
25 lavage desdits solides.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape i), une étape a) de découpe de l'ensemble de cellule(s).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape i), une étape b) de broyage de l'ensemble de cellule(s).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre avant l'étape i), une étape c) d'oxydation du lithium résiduel en oxyde de lithium.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape d) au cours de laquelle la composition aqueuse comprenant du lithium dissous est purifiée.
- 10 11. Procédé d'extraction intégral de lithium d'un ensemble de cellules(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide, ledit procédé comprenant :
- A) un premier procédé d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, chaque cellule comprenant une électrode négative contenant du lithium métallique solide, une électrode positive, un électrolyte solide ou quasi-solide, et éventuellement un collecteur de courant, ledit ensemble de cellule(s) comportant une première bordure d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) négative(s) de ladite (desdites) cellule(s) et une deuxième bordure, opposée à ladite première bordure, et d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) positive(s),
- 15 20 ledit procédé comprenant une phase d'extraction comprenant les étapes suivantes :
- positionnement dudit ensemble dans une orientation dans laquelle l'une desdites première et deuxième bordures se trouve en dessous de l'autre desdites première et deuxième bordures, et
 - chauffage dudit ensemble à une température, dite de traitement, supérieure ou égale à la température de fusion dudit lithium métallique solide, ledit premier procédé d'extraction conduisant à un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide
- 30 résiduel, et

B) un deuxième procédé d'extraction de lithium résiduel tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en qu'il comprend en outre une étape de coupure de la liaison électrique entre les électrodes positives d'au moins deux, et en particulier de toutes les, cellules dudit ensemble.

13. Unité d'extraction de lithium résiduel d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique comprenant du lithium métallique solide résiduel,

10 caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une cuve de trempage de l'ensemble de cellule(s) dans une composition aqueuse ;
- un ou plusieurs moyens de séparation des solides de la composition aqueuse ;
- 15 - un moyen d'ajout d'acide ou d'un de ses précurseurs à la composition aqueuse ; et
- un ou plusieurs moyens de séparation solide/liquide pour la récupération du ou des sels de lithium.

14. Installation intégrale d'extraction de lithium d'un ensemble de cellule(s) de stockage d'énergie électrique, chaque cellule comprenant une électrode positive, une électrode négative comprenant du lithium métallique solide, un électrolyte solide ou quasi-solide, et éventuellement un collecteur de courant,

25 ledit ensemble comportant une première bordure d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) négative(s) de ladite (desdites) cellule(s) et une deuxième bordure, opposée à ladite première bordure, et d'où dépasse(nt) l'(les) électrode(s) positive(s),

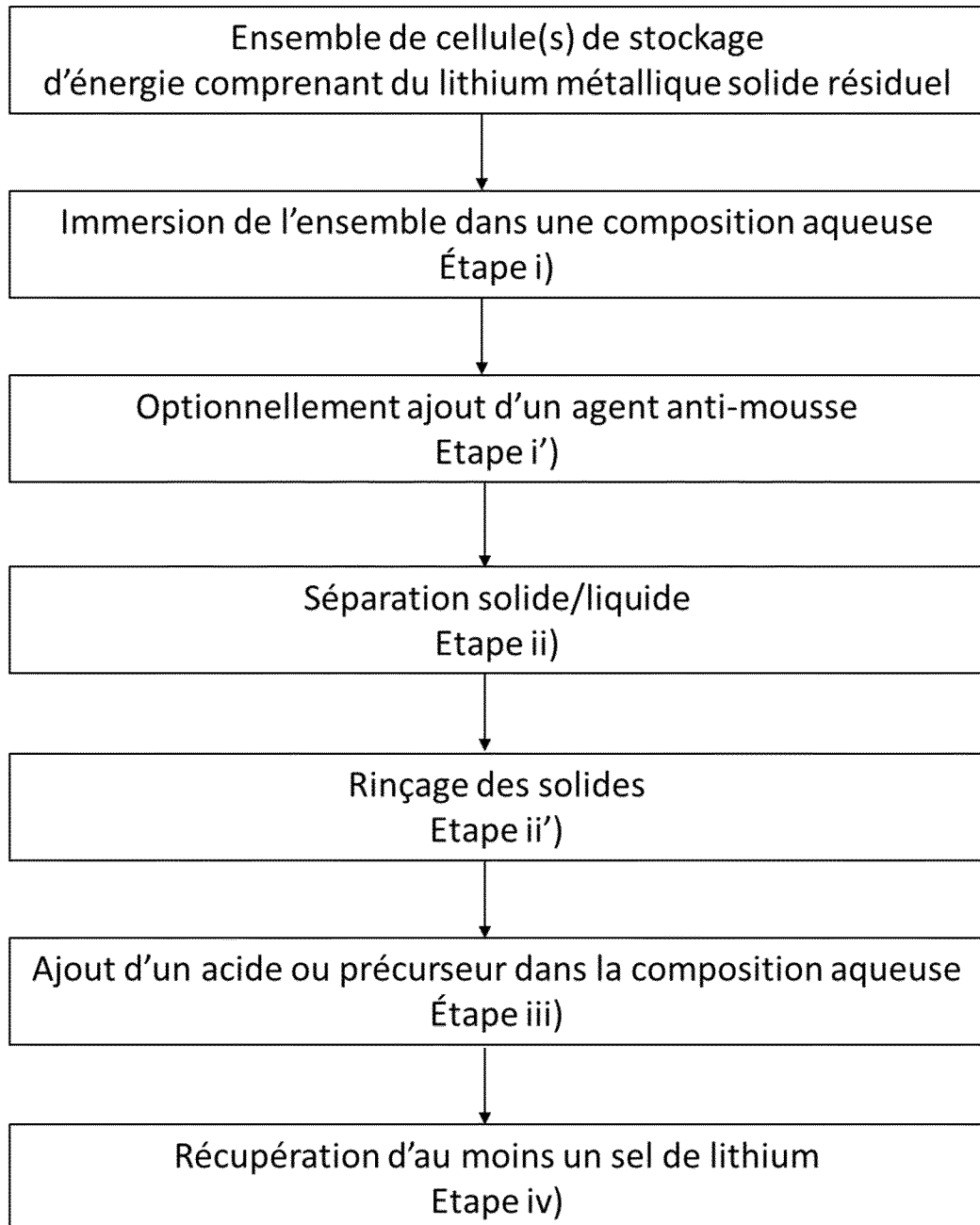
ladite installation d'extraction comprenant :

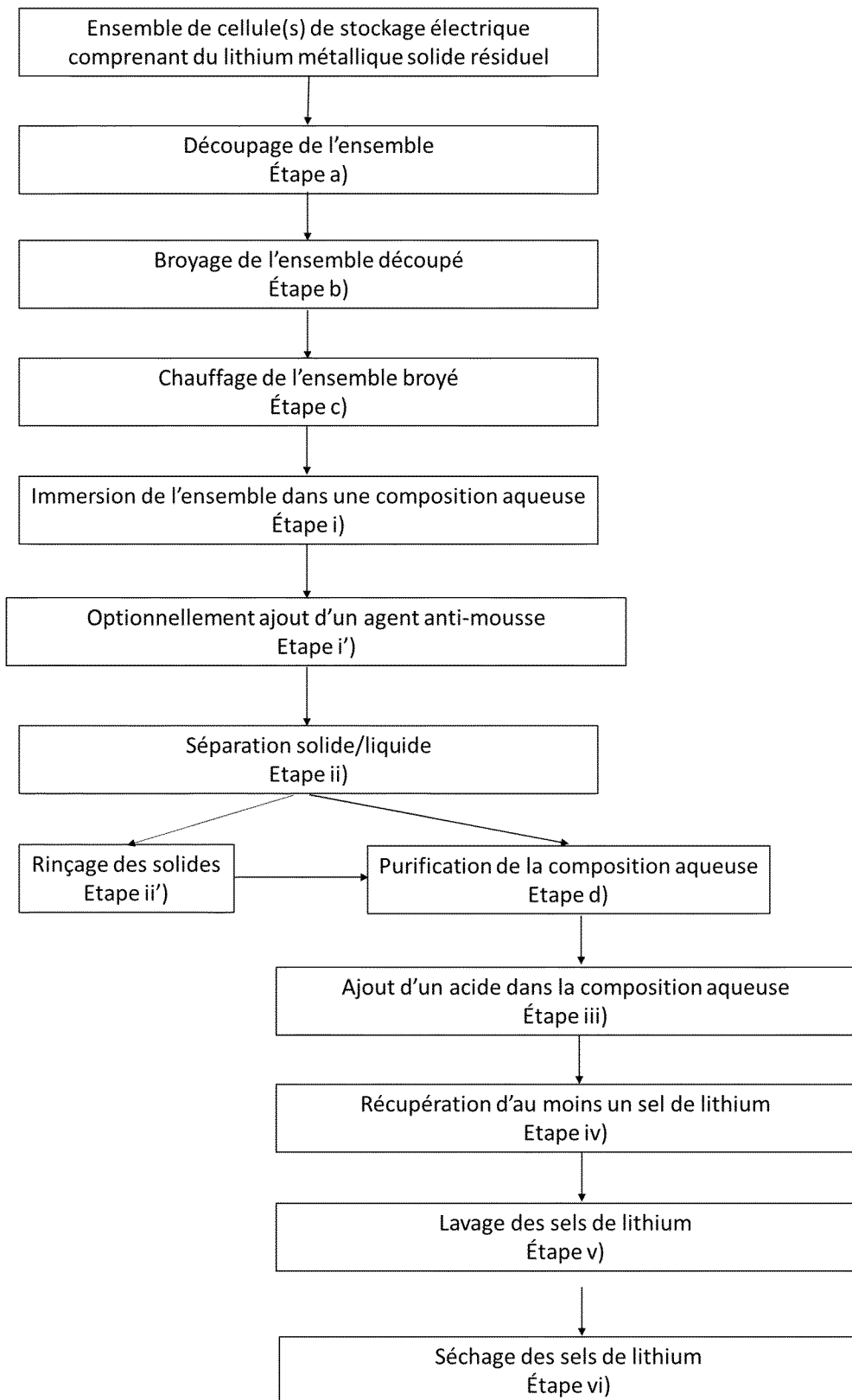
* une unité d'extraction de lithium conduisant à un ensemble de cellule(s) comprenant du lithium métallique solide résiduel,

30 ladite unité d'extraction de lithium contenant :

- un moyen de positionnement dudit ensemble dans une orientation dans laquelle l'une desdites première et deuxième bordures se trouve en dessous de l'autre desdites première et deuxième bordures ; et
 - un moyen de chauffage configuré pour chauffer ledit ensemble à une température, dite de traitement, supérieure ou égale à la température de fusion dudit lithium métallique solide, et
- 5
- * une unité d'extraction de lithium résiduel telle que définie dans la revendication 13.

1/3

**FIGURE 1**

**FIGURE 2**

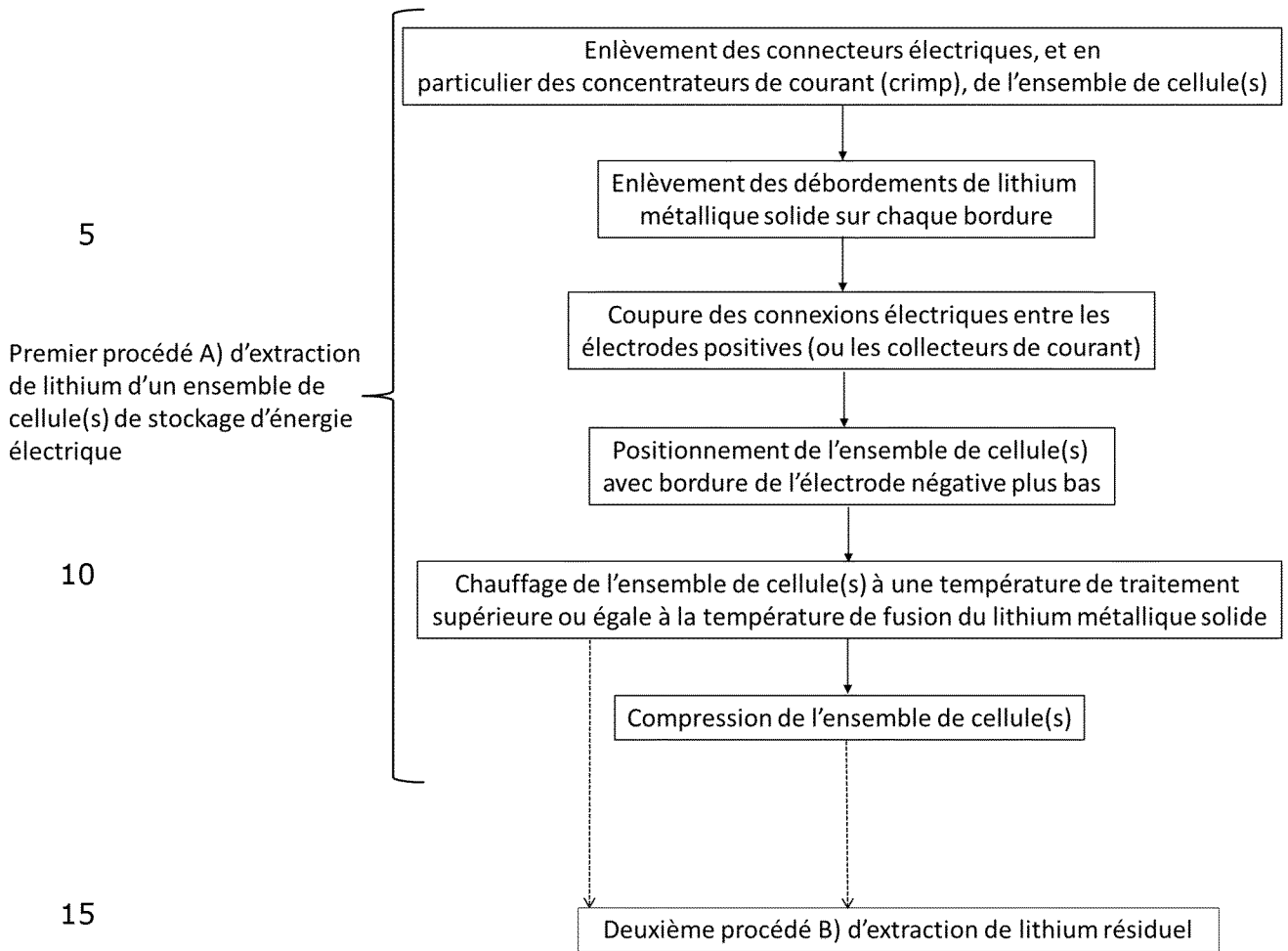


FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/079298**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C22B 7/00**(2006.01)i; **C22B 1/00**(2006.01)i; **C22B 26/12**(2006.01)i; **H01M 6/52**(2006.01)i; **H01M 10/54**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019150403 A1 (COBAT CONSORZIO NAZ RACCOLTA E RICICLO [IT] ET AL.) 08 August 2019 (2019-08-08)	1-10, 12
Y	claims 1 to 3; figure 3	11, 14
A		13
Y	WO 2020161339 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 13 August 2020 (2020-08-13)	11, 14
A	claims 1, 9 to 12 figure 3	1-10, 12
Y	FR 3092702 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 14 August 2020 (2020-08-14)	11, 14
A	claims 1, 9 to 12 figure 3	1-10, 12
Y	FR 3095076 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 16 October 2020 (2020-10-16)	11, 14
A	claims 1, 8 to 12 figure 3	1-10, 12
X	US 2022021042 A1 (TIBERIO GIUSTINIANO [IT] ET AL.) 20 January 2022 (2022-01-20)	13
A	figures 1 to 8	1-12, 14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2024

Date of mailing of the international search report

04 December 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Martinez Miró, M

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/079298

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115136386 A (LG ENERGY SOLUTION LTD) 30 September 2022 (2022-09-30) the whole document	1-14
A	FR 3126813 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 10 March 2023 (2023-03-10) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/079298

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019150403	A1	08 August 2019	EP	3746575	A1	09 December 2020
				WO	2019150403	A1	08 August 2019
WO	2020161339	A1	13 August 2020	AU	2020219428	A1	19 August 2021
				BR	112021015399	A2	05 October 2021
				CA	3127588	A1	13 August 2020
				CN	113396497	A	14 September 2021
				EP	3921886	A1	15 December 2021
				JP	7587510	B2	20 November 2024
				JP	2022519708	A	24 March 2022
				KR	20210124305	A	14 October 2021
				SG	11202107975X	A	30 August 2021
				TW	202036976	A	01 October 2020
				US	2022102774	A1	31 March 2022
				WO	2020161339	A1	13 August 2020
FR	3092702	A1	14 August 2020	NONE			
FR	3095076	A1	16 October 2020	NONE			
US	2022021042	A1	20 January 2022	EP	3827104	A1	02 June 2021
				US	2022021042	A1	20 January 2022
				WO	2020021365	A1	30 January 2020
CN	115136386	A	30 September 2022	CN	115136386	A	30 September 2022
				EP	4095982	A1	30 November 2022
				JP	7371263	B2	30 October 2023
				JP	2023510361	A	13 March 2023
				KR	20210150687	A	13 December 2021
				US	2023051670	A1	16 February 2023
				WO	2021246606	A1	09 December 2021
FR	3126813	A1	10 March 2023	AU	2022344483	A1	15 February 2024
				CA	3226535	A1	16 March 2023
				CN	117882231	A	12 April 2024
				EP	4399760	A2	17 July 2024
				FR	3126813	A1	10 March 2023
				JP	2024533193	A	12 September 2024
				KR	20240063876	A	10 May 2024
				US	2024372168	A1	07 November 2024
				WO	2023036741	A2	16 March 2023

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2024/079298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. C22B7/00	C22B1/00	C22B26/12
		H01M6/52
		H01M10/54
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22B H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO- Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2019/150403 A1 (COBAT CONSORZIO NAZ RACCOLTA E RICICLO [IT] ET AL.) 8 août 2019 (2019-08-08) revendication 1 à 3; figure 3	1-10,12 11,14 13
Y	-----	
A	WO 2020/161339 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 13 août 2020 (2020-08-13) revendications 1, 9 à 12 figure 3	11,14 1-10,12
Y	-----	
A	FR 3 092 702 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 14 août 2020 (2020-08-14) revendications 1, 9 à 12 figure 3	11,14 1-10,12

	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
22 novembre 2024	04/12/2024	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Martinez Miró, M	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2024/079298

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 3 095 076 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 16 octobre 2020 (2020-10-16)	11,14
A	revendications 1, 8 à 12 figure 3 -----	1-10,12
X	US 2022/021042 A1 (TIBERIO GIUSTINIANO [IT] ET AL) 20 janvier 2022 (2022-01-20)	13
A	figure 1 à 8 -----	1-12,14
A	CN 115 136 386 A (LG ENERGY SOLUTION LTD) 30 septembre 2022 (2022-09-30) le document en entier -----	1-14
A	FR 3 126 813 A1 (BLUE SOLUTIONS [FR]) 10 mars 2023 (2023-03-10) le document en entier -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/079298

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019150403	A1	08-08-2019	EP 3746575 A1 WO 2019150403 A1	09-12-2020 08-08-2019
WO 2020161339	A1	13-08-2020	AU 2020219428 A1 BR 112021015399 A2 CA 3127588 A1 CN 113396497 A EP 3921886 A1 JP 7587510 B2 JP 2022519708 A KR 20210124305 A SG 11202107975X A TW 202036976 A US 2022102774 A1 WO 2020161339 A1	19-08-2021 05-10-2021 13-08-2020 14-09-2021 15-12-2021 20-11-2024 24-03-2022 14-10-2021 30-08-2021 01-10-2020 31-03-2022 13-08-2020
FR 3092702	A1	14-08-2020	AUCUN	
FR 3095076	A1	16-10-2020	AUCUN	
US 2022021042	A1	20-01-2022	EP 3827104 A1 US 2022021042 A1 WO 2020021365 A1	02-06-2021 20-01-2022 30-01-2020
CN 115136386	A	30-09-2022	CN 115136386 A EP 4095982 A1 JP 7371263 B2 JP 2023510361 A KR 20210150687 A US 2023051670 A1 WO 2021246606 A1	30-09-2022 30-11-2022 30-10-2023 13-03-2023 13-12-2021 16-02-2023 09-12-2021
FR 3126813	A1	10-03-2023	AU 2022344483 A1 CA 3226535 A1 CN 117882231 A EP 4399760 A2 FR 3126813 A1 JP 2024533193 A KR 20240063876 A US 2024372168 A1 WO 2023036741 A2	15-02-2024 16-03-2023 12-04-2024 17-07-2024 10-03-2023 12-09-2024 10-05-2024 07-11-2024 16-03-2023