

(19)



(11)

EP 3 388 556 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43)

Date de publication:
17.10.2018 Bulletin 2018/42

(51)

Int Cl.:
C25C 1/20 (2006.01)

(21)

Numéro de dépôt: **18166894.8**

(22)

Date de dépôt: **11.04.2018**

(84)

Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(71)

Demandeur: **Commissariat à l'énergie atomique
et aux énergies alternatives**
75015 Paris (FR)

(72)

Inventeur: **BILLY, Emmanuel**
38100 GRENOBLE (FR)

(74)

Mandataire: **Brevalet**
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(30)

Priorité: **12.04.2017 FR 1753192**

(54)

**PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE L'ARGENT PRÉSENT SUR UN SUBSTRAT, PAR VOIE
ÉLECTROCHIMIQUE ET EN SOLUTION AQUEUSE**

(57)

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

- fourniture d'un système comprenant :

- un substrat électriquement conducteur sur lequel se trouve de l'argent, formant une électrode positive,
- une électrode négative, en un matériau électriquement conducteur, et
- un dispositif relié électriquement à l'électrode positive et à l'électrode négative, permettant de contrôler le potentiel ou le courant de l'une des deux électrodes positive

et négative ;

- immersion de l'électrode positive et de l'électrode négative dans une solution aqueuse comprenant au moins un acide et un agent complexant, la solution aqueuse ayant un pH allant de 2 à 6 ; et

- application d'un potentiel ou d'un courant à l'une des deux électrodes, de manière à simultanément dissoudre l'argent de l'électrode positive, le faire passer en solution et l'électrodeposer sur l'électrode négative.

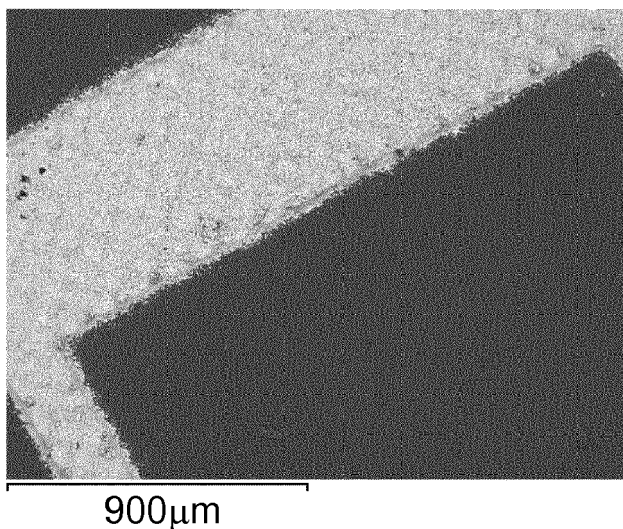


FIG. 1

EP 3 388 556 A1

Description

DOMAINE TECHNIQUE ET ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0001] La présente invention concerne un procédé de récupération de l'argent présent sur un substrat.

[0002] Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de récupération de l'argent, par voie électrochimique, et en solution aqueuse.

[0003] La présente invention trouve notamment une application dans le recyclage et la valorisation des panneaux photovoltaïques.

[0004] Les panneaux photovoltaïques (PV), aussi appelés modules photovoltaïques, sont utilisés pour convertir le rayonnement solaire en énergie thermique ou électrique. Aujourd'hui, environ 90% des panneaux photovoltaïques sont en silicium cristallin. Les autres panneaux photovoltaïques sont de type couche mince (10%).

[0005] Typiquement, un panneau photovoltaïque en silicium cristallin comprend plusieurs cellules photovoltaïques électriquement connectées entre elles, encapsulées par des couches de polymère transparentes, et disposées entre des plaques de verre et un cadre en aluminium. Des électrodes, par exemple, en cuivre ou en argent, permettent de collecter le courant électrique généré par les cellules photovoltaïques.

[0006] Chaque cellule photovoltaïque est classiquement formée d'un substrat en silicium, dont la face avant est recouverte de métallisations en argent.

[0007] Un module photovoltaïque en silicium est donc majoritairement composé de verre (74% du poids total), d'aluminium (10%), de polymère (environ 6,5%) et de silicium (environ 3%), les métaux (zinc, plomb, cuivre et argent) ne représentant qu'une part négligeable de la masse.

[0008] En raison du fort développement des panneaux photovoltaïques au cours des dernières années, la question de leur recyclage est fondamentale. Ainsi, depuis le 13 août 2012, la Directive relative aux Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) a été étendue aux panneaux photovoltaïques (PV).

[0009] Les objectifs de valorisation et de recyclage de ces panneaux sont déjà aisément atteints par la seule récupération du verre et du cadre en aluminium des panneaux photovoltaïques.

[0010] La récupération des métaux (le cuivre, l'étain, le plomb,...), et plus particulièrement de l'argent, qui est le métal ayant la plus forte valeur ajoutée (près de 90% du prix de la cellule), représente un enjeu majeur pour pérenniser la filière de recyclage.

[0011] Pour valoriser l'argent, les procédés actuels consistent à démanteler les modules par voie chimique et/ou thermique puis à réaliser une série de traitements pour dissoudre les différents éléments métalliques en solution, et finalement récupérer l'argent.

[0012] La dissolution des métaux est, souvent, réali-

sée dans des solutions acides très concentrées et parfois portées à ébullition (HF, HNO₃, H₂SO₄).

[0013] Par exemple, dans le document TW-A-201328990, le procédé de récupération de l'argent comprend les étapes suivantes : broyage des cellules, traitement de la poudre obtenue dans une solution de H₂SO₄ (15 mol/L à 20 mol/L) à 60 à 100°C, récupération du filtrat contenant l'aluminium et cristallisation à 100-150°C pour obtenir de l'aluminium métallique. Les résidus de poudre contenant du silicium et de l'argent sont traités avec HNO₃ (4 à 12 mol/L). Le filtrat contenant l'argent est récupéré et l'argent est réduit en présence d'acide hypophosphoreux. Un traitement avec de l'acide borique à une température de 900-1100°C permet de former des lingots d'argent. Cependant, ce procédé de récupération de l'argent est complexe et nécessite l'utilisation de nombreux acides à des concentrations et/ou à des températures élevées (supérieures à 100°C et jusqu'à 1100°C).

[0014] Le document TW-A-200836850 propose de retirer l'argent et l'aluminium par électrolyse sans contact en plongeant une cellule photovoltaïque dans une solution contenant de l'acide nitrique, de l'acide phosphorique, de l'acide acétique et du chlorure ferrique. La couche antireflet de la cellule est dissoute dans l'acide phosphorique chauffé entre 100 et 200°C. La cellule est rincée avec l'acide nitrique pour enlever les dernières traces d'argent. Ce procédé n'évoque pas la récupération des métaux après dissolution par électrolyse. De plus, il utilise de nombreux acides.

[0015] Tous ces procédés de l'art antérieur nécessitent plusieurs étapes, avec parfois l'utilisation d'acides à fortes concentrations et/ou à des températures proches de la température d'ébullition. Cela conduit à des procédés complexes et/ou nécessitant un coût supplémentaire pour le traitement des déchets.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0016] C'est, par conséquent, un but de la présente invention de proposer un procédé de récupération de l'argent simple, nécessitant peu d'étapes et mettant en jeu des conditions douces en termes d'acidité et de température, tout en limitant les coûts énergétique et de retraitement, pour pouvoir être transposé à une échelle industrielle.

[0017] Ce but est atteint par un procédé de récupération de l'argent d'un substrat électriquement conducteur, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- fourniture d'un système comprenant :

- un substrat électriquement conducteur sur lequel se trouve de l'argent, formant une électrode positive,
- une électrode négative, en un matériau électriquement conducteur, et
- un dispositif relié électriquement à l'électrode positive et à l'électrode négative, permettant de

contrôler le potentiel ou le courant de l'une des deux électrodes positive et négative ;

- immersion de l'électrode positive et de l'électrode négative dans une solution aqueuse comprenant au moins un acide et un agent complexant de l'argent, la solution aqueuse ayant un pH allant de 2 à 6 ; et
- application d'un potentiel ou d'un courant à l'une des deux électrodes, de manière à simultanément dissoudre l'argent de l'électrode positive, le faire passer en solution et l'électrodéposer sur l'électrode négative.

[0018] L'argent est présent sur substrat. Autrement dit, le substrat est recouvert au moins partiellement par l'argent. L'argent est accessible pour pouvoir être dissous. L'argent peut être sous la forme d'un film continu, de fils, ou encore d'une grille.

[0019] Le substrat ne se dissout pas dans la solution aqueuse. Il ne participe pas aux réactions électrochimiques.

[0020] Par application d'un potentiel ou d'un courant, on entend, de préférence, un potentiel constant ou un courant constant.

[0021] Le procédé est facile à mettre en oeuvre et permet de contrôler, via l'application d'un potentiel ou d'un courant, la vitesse de dissolution/récupération de l'argent. Le substrat joue le rôle d'anode, l'argent est oxydé et dissous en solution.

[0022] Le procédé permet de réduire les étapes par rapport à l'art antérieur puisqu'en une seule étape unitaire, l'argent est retiré du substrat et récupéré sous forme métallique. Les étapes de dissolution et de récupération de l'argent sont réalisées dans une même cuve, dans laquelle sont plongées les électrodes. La solution n'a pas besoin d'être traitée, d'être transférée entre l'étape d'électrodissolution et l'étape d'électrodéposition. Cela conduit à une grande simplification du procédé, à une plus grande compacité des installations, à une réduction du nombre des canalisations et autres dispositifs d'acheminement des fluides et des solides etc.

[0023] Les électrodes sont reliées à un dispositif permettant de contrôler le potentiel de l'une des deux électrodes positive et négative et, plus avantageusement, de contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes positive et négative.

[0024] Dans une variante de l'invention, le dispositif permet de contrôler le courant de l'une des deux électrodes positive et négative et, plus avantageusement, de contrôler la différence de courant entre les deux électrodes positive et négative.

[0025] Avantageusement, le système comprend, en outre, une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl.

[0026] Selon une variante, pour réaliser en une seule étape l'électrodissolution et l'électrodéposition de l'argent, le potentiel appliqué à l'électrode positive va de -0,4 V à +0,2 V vs Ag/AgCl. Dans cette gamme de potentiels, l'agent complexant, par exemple la thio-urée, ne

sera pas dégradée.

[0027] Selon une autre variante, pour réaliser en une seule étape l'électrodissolution et l'électrodéposition de l'argent, le potentiel appliqué à l'électrode négative va de -0,4 V à -1 V vs Ag/AgCl. Le choix du potentiel appliqué permet de contrôler la microstructure du dépôt et la vitesse de dissolution.

[0028] Le procédé est réalisé dans une solution aqueuse faiblement acide. Par faiblement acide, on entend un pH supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égal à 6. Avantageusement, la solution aqueuse a un pH allant de 3 à 5. De manière générale, un pH inférieur à 2 ne permet pas la sélectivité du traitement alors qu'un pH supérieur à 6 diminue la cinétique de récupération de l'argent. Avantageusement, l'acide est de l'acide sulfurique H_2SO_4 , de l'acide nitrique HNO_3 ou un de leurs mélanges.

[0029] Le procédé permet de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation d'acide concentré.

[0030] L'agent complexant, aussi appelé ligand ou complexant, permet de complexer l'élément argent dissous, sous la forme d'un complexe d'argent. Le complexant est choisi de manière à être suffisamment complexant pour favoriser l'électrodissolution de l'argent et faciliter l'électrodéposition de l'argent dans la fenêtre de stabilité électrochimique de la solution. L'utilisation d'agent complexant de l'argent permet, via la formation de complexe d'argent, d'abaisser le potentiel d'électrodissolution de l'argent. L'agent complexant doit être soluble dans la solution électrolytique et sélectif vis-à-vis de l'argent. En outre, il ne devra pas se dégrader dans la gamme de pH utilisée.

[0031] Selon un mode de réalisation avantageux, l'agent complexant est la thio-urée ou un dérivé de celle-ci. La thio-urée comme complexant du métal à dissoudre présente de nombreux avantages en termes de chimie, de coût ou de procédé. Elle favorise la solubilité et la stabilité du complexant, tout en abaissant le potentiel d'électrodéposition de l'argent de 0,799 V à environ 0,2 V. De plus, elle est régénérée durant le dépôt de l'argent. Le complexant de l'argent est régénéré à l'issue de l'étape d'électrodéposition. Le procédé peut être réalisé en cycle fermé, limitant ainsi le rejet de produits chimiques, le coût de réalisation et l'impact environnemental.

[0032] Avantageusement, la concentration en agent complexant va de 0,01 mol/L à 1 mol/L, de préférence de 0,05 mol/L à 1 mol/L, et encore plus préférentiellement, est de l'ordre de 0,5 mol/L. De telles concentrations permettent de favoriser la cinétique de dissolution du métal et la récupération de l'argent. Cette gamme de concentrations d'agent complexant est particulièrement avantageuse, étant donné qu'une concentration inférieure à 0,01 mol/L diminue le caractère complexant, alors qu'une concentration supérieure à 1 mol/L correspond généralement au taux de saturation de la solution en agent complexant. De manière encore plus avantageuse, cette concentration est égale à deux fois la stoechiométrie d'argent à dissoudre.

[0033] Avantageusement, la solution comprend, en outre, un agent favorisant les propriétés de transport ionique. Il s'agit, par exemple, d'un sel de sulfate. Le sel de sulfate peut être tout sel hydrosoluble de l'ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$, seul ou en mélange. De manière générale, le sel de sulfate est un sel hydrosoluble de l'ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]$. Il peut notamment être choisi dans le groupe comprenant Na_2SO_4 , K_2SO_4 et CaSO_4 . Par exemple, la solution peut comprendre 0,001 à 1 mol/L de sel de sulfate, de préférence de 0,1 à 0,5 mol/L. Le sel n'intervient pas dans les réactions aux électrodes et ne réagit pas avec le solvant.

[0034] Selon une variante, l'agent favorisant les propriétés de transport ionique peut être un acide additionnel.

[0035] Avantageusement, la solution comprend, en outre, du chlorure d'argent ou du nitrate d'argent, favorisant l'amorçage de la réaction d'électrodéposition par l'introduction de faibles quantités d'argent dissous dans la solution électrolytique.

[0036] Avantageusement, le substrat est en silicium. Le silicium est inerte électrochimiquement lors de l'étape d'électrodissolution/électrodéposition.

[0037] Avantageusement, le substrat est une plaque. Le procédé évite un broyage préalable, et énergivore, du substrat.

[0038] Avantageusement, le substrat électriquement conducteur provient d'une cellule photovoltaïque et l'argent forme les métallisations de la cellule photovoltaïque.

[0039] Avantageusement, le procédé est réalisé à une température allant de 15°C à 60°C, et de préférence étant de l'ordre de 20-25°C. Ces conditions permettent également de diminuer la quantité d'énergie nécessaire et d'améliorer la sécurité par rapport aux procédés de l'art antérieur qui peuvent mettre en oeuvre des solutions acides en ébullition. Le procédé peut être réalisé à température ambiante (20-25°C) facilitant son utilisation en milieu industriel.

[0040] Le procédé peut être réalisé sous air. C'est particulièrement avantageux de ne pas travailler sous atmosphère contrôlée et de ne pas utiliser des gaz inertes. Le procédé est industrialisable.

[0041] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à un essai de récupération, par dissolution électrochimique et électrodéposition, d'argent présent dans une cellule photovoltaïque au moyen d'une solution électrolytique conforme à l'invention.

[0042] Il est précisé que cette description détaillée, qui se réfère notamment aux figures 1 à 5 telles qu'annexées, n'est donnée qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne constitue en aucun cas une limitation de cet objet.

[0043] En particulier, le procédé de récupération d'argent décrit ci-dessus et détaillé ci-après permet d'obtenir en une étape unitaire la dissolution électrochimique de l'argent présent sur un substrat et sa récupération sous

forme métallique.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0044] La présente invention sera mieux comprise sur la base de la description qui va suivre et des dessins en annexe sur lesquels :

- la figure 1 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés, d'un substrat en silicium recouvert de connectiques en argent, provenant d'une cellule photovoltaïque,
- la figure 2 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés, du substrat en silicium de la figure 1 sur lequel a été réalisé le procédé de l'invention,
- les figures 3 et 4 sont des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés, du dépôt d'argent obtenu avec le procédé de l'invention, sur une électrode en carbone vitreux à différentes échelles, et
- la figure 5 est un spectre d'une microanalyse par Energie Dispersive des rayons X de l'argent électrodéposé sur l'électrode en carbone vitreux.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0045] Par la suite, le procédé est décrit pour récupérer l'argent contenu dans des cellules photovoltaïques, avantageusement en silicium cristallin ou polycristallin, et plus particulièrement pour récupérer l'argent présent en face avant et, parfois également, en face arrière des dites cellules.

[0046] Le procédé pourrait être utilisé pour tout type de substrat électriquement conducteur ne se dissolvant pas naturellement dans la solution électrolytique.

[0047] Préalablement à la mise en oeuvre du procédé, les cellules sont retirées du panneau photovoltaïque et séparées des câbles, boîtes de jonction et cadres métalliques. Les cellules sont soumises à un traitement thermique pour éliminer, par calcination, les matériaux d'encapsulation en polymère, tel que l'éthylène-acétate de vinyle (EVA). L'étape de calcination est, par exemple, réalisée dans un four sous air. Le traitement thermique est, par exemple, réalisé à une température comprise entre 400°C et 700°C, plus avantageusement entre 450 et 550°C. La durée de ce traitement peut être comprise entre 30 et 120 minutes, plus avantageusement entre 60 et 90 minutes.

[0048] A l'issue de ce prétraitement, la cellule photovoltaïque consiste en un substrat électriquement conducteur en silicium recouvert par une ou plusieurs électrodes d'argent. Les électrodes d'argent sont classiquement formées à partir d'une pâte d'argent qui peut comprendre une poudre de verre SiO_2 , B_2O_3 , PbO et ZnO , de l'argent et un agent liant.

[0049] Les cellules peuvent être, également, séparées

des connecteurs électriques. Selon une variante, les connecteurs électriques, composés d'un coeur en cuivre enrobé de $\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$, par exemple, et l'argent peuvent être valorisés avec le procédé de l'invention. Les différents métaux (cuivre, plomb, étain) formant des complexes très stables avec l'agent complexant et/ou étant en quantité minimale et/ou n'étant pas dissous dans ces gammes de pH et/ou n'étant pas électrodéposés avec le potentiel utilisé dans le procédé, le dépôt sur l'électrode négative sera essentiellement de l'argent. Il est donc particulièrement avantageux d'être sélectif vis-à-vis de l'argent.

[0050] Le substrat n'est pas broyé pour mettre en oeuvre le procédé. Il peut, être, par exemple, découpé sous forme d'une plaque de quelques cm^2 ou dm^2 .

[0051] Le substrat comporte une première face et une seconde face. La première face, correspondant à la face avant de la cellule photovoltaïque, est recouverte par de l'argent. La seconde face correspond à la face arrière de la cellule photovoltaïque. La seconde face peut comprendre de l'aluminium. La seconde face sera, avantageusement, recouverte par une plaque pour éviter la dissolution de l'aluminium en solution. Par exemple, l'aluminium peut être protégé par une plaque. La plaque assure une isolation physique de l'aluminium vis à vis de la solution. Elle peut être conductrice sur le plan électrique. Elle sera, avantageusement, inerte chimiquement vis-à-vis de la solution électrolytique.

[0052] Le substrat et, plus particulièrement la première face du substrat recouverte d'argent, est électriquement connecté à une source de tension ou de courant, comme un potentiostat. Le potentiostat est utilisé, de préférence, en mode potentiostatique. Il pourrait être utilisé en mode galvanostatique. Le substrat forme l'électrode positive (ou anode). Avantageusement, la totalité des connectiques d'argent (bus, bar) en surface du substrat est électriquement connectée au potentiostat.

[0053] L'électrode négative, électriquement conductrice et elle-même électriquement connectée, est également reliée à la source de courant ou de tension, peut être un substrat en graphite, en carbone vitreux, en acier inoxydable, en titane, en un métal noble tel que le platine, ou en oxyde d'indium dopé à l'étain.

[0054] Le substrat est plongé, au moins partiellement, dans la solution électrolytique, et disposé en regard de l'électrode négative (ou cathode), elle-même plongée dans la solution électrolytique.

[0055] On impose un potentiel ou un courant à l'électrode positive ou négative, ce qui génère simultanément l'électro-dissolution de l'argent à l'électrode positive et l'électrodéposition/récupération de l'argent sous forme métallique à l'électrode négative.

[0056] Une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl , peut également être ajoutée au montage.

[0057] Le potentiel appliqué à l'électrode positive va de 0,4 V à +0,2 V vs Ag/AgCl , par exemple 0 V vs Ag/AgCl .

[0058] Le potentiel appliqué à l'électrode négative va

de -0,4 V à -1 V vs Ag/AgCl , par exemple -0,8 V vs Ag/AgCl .

[0059] Avantageusement, le potentiel ou le courant est appliqué pendant une durée de 30 minutes à 5 heures, et de préférence pendant une durée de 1 heure à 3 heures. La durée sera, notamment, choisie en fonction de la quantité d'argent à valoriser et du potentiel ou du courant appliqué.

[0060] La solution électrolytique est une solution aqueuse faiblement acide (pH de 2 à 6) comprenant au moins un acide, au moins un agent complexant l'argent et, éventuellement, au moins un sel de sulfate pour améliorer le transport ionique au sein de la solution.

[0061] Selon un mode de réalisation particulier, l'acide utilisé présente un pKa compris entre - 7 et 3. Il s'agit d'un acide de Brønsted, c'est-à-dire un acide apte à libérer au moins un proton. On utilisera par exemple de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou un mélange de ces acides.

[0062] Lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le pH de la solution acide peut être contrôlé et, éventuellement, ajusté à ces valeurs, par addition d'acide.

[0063] L'agent complexant est, de préférence, la thiourée (numéro CAS 62-56-6).

[0064] La solution peut comprendre, en outre, du chlorure d'argent ou du nitrate d'argent pour faciliter l'amorçage de la réaction d'électrodéposition.

[0065] La solution électrolytique est, de préférence, dépourvue de solvant autre que l'eau. La solution acide est, de préférence, dépourvue d'agent oxydant tel que, par exemple, le peroxyde d'hydrogène ou encore des sels métalliques (sulfate de fer ou de cuivre par exemple).

[0066] La solution peut contenir naturellement de l'oxygène dissous. On ne rajoutera pas d'oxygène en plus de celui naturellement présent en solution. L'oxygène naturellement présent peut également être évacué de la solution par bullage avec un autre gaz, tel que l'argon.

[0067] La solution présente une faible viscosité et une bonne conductivité ionique.

[0068] Le procédé est avantageusement réalisé sous agitation mécanique, par exemple entre 200 et 1000 tours/minute.

[0069] Les différentes étapes du procédé sont, avantageusement, réalisées sous air.

[0070] À l'issue de l'électrodéposition, l'agent complexant est régénéré. La solution acide de traitement peut donc être réutilisée, éventuellement en ajustant son pH, ce qui réduit la consommation de réactifs.

[0071] Après électro-dissolution/électrodéposition du métal argent, la cellule en silicium est extraite du bain et il est possible de procéder à un nouveau cycle de traitement avec un nouveau substrat contenant de l'argent à récupérer.

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

[0072] Dans cet exemple, des cellules en silicium, issues de panneaux photovoltaïques conventionnels, sont utilisées.

[0073] Dans un premier temps, les cellules photovoltaïques sont soumises à un traitement thermique afin de brûler les couches d'encapsulation en EVA. Cette étape a lieu dans un four sous air à 500°C pendant 1h. Les cellules sont également séparées des connecteurs.

[0074] Le système électrolytique utilisé dans le cadre de cette étude est constitué par une cellule comprenant trois électrodes :

- une cathode de carbone vitreux en tant que contre-électrode (électrode négative),
- une anode formée d'un morceau de cellule photovoltaïque d'une dizaine de cm² environ est portée en électrode de travail (électrode positive), et
- une électrode de référence Ag/AgCl.

[0075] Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse de 900 mL comprenant 10⁻³ mol.L⁻¹ d'acide sulfurique (pH=3), 0,5 mol.L⁻¹ de thio-urée et 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄. La solution est agitée, sous air à 20°C, à 200 tours/min.

[0076] L'électrodissolution/électrodéposition est réalisée en mode potentiostatique. Un potentiel constant de 0 V est appliqué à l'électrode positive, provoquant la dissolution de l'argent de l'électrode positive et, simultanément, le dépôt d'argent sur l'électrode négative. Le potentiel est maintenu pendant deux heures permettant d'extraire 16 Coulombs, soit 98% de l'argent disponible dans la cellule de silicium.

[0077] Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode rétrodiffusé mettent en évidence l'état de la surface de la cellule photovoltaïque (électrode positive) avant (figure 1) et après (figure 2) la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Le blanc correspond aux éléments lourds, ici l'argent, et le noir aux éléments légers, principalement le silicium. À la fin du traitement électrochimique, seules quelques traces d'argent résiduelles demeurent.

[0078] À la fin du procédé, un dépôt est visible sur l'électrode de carbone vitreux. Ce dépôt a fait l'objet d'analyses par MEB et Energie Dispersive de rayon X (EDX) afin d'en déterminer la composition chimique. Les observations au MEB ont mis en évidence la présence d'un dépôt d'argent. La présence d'argent a été confirmée par microanalyse par EDX. La microstructure du dépôt est de type « choux fleurs ». Quelques impuretés de soufre sont présentes dans le dépôt d'argent. Ces impuretés sont retirées avec un lavage du dépôt d'argent dans de l'eau dans lequel le dépôt est insoluble.

[0079] Le procédé d'électrolyse a fonctionné : environ 98% de la masse d'argent initiale du panneau de silicium a été électrodissous et électrodéposé.

[0080] Cet exemple montre qu'il est possible de récupérer l'argent, par dissolution électrochimique et électrodéposition simultanées de celui-ci, sous une atmosphère non contrôlée telle que l'air, et dans une solution électrolytique conforme à l'invention.

Revendications

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

- fourniture d'un système comprenant :

- un substrat électriquement conducteur sur lequel se trouve de l'argent, formant une électrode positive,
- une électrode négative, en un matériau électriquement conducteur, et
- un dispositif relié à l'électrode positive et à l'électrode négative, permettant de contrôler le potentiel ou le courant de l'une des deux électrodes positive et négative ;

- immersion de l'électrode positive et de l'électrode négative dans une solution aqueuse comprenant au moins un acide et un agent complexant de l'argent, la solution aqueuse ayant un pH allant de 2 à 6 ; et
- application d'un potentiel ou d'un courant à l'une des deux électrodes, de manière à simultanément dissoudre l'argent de l'électrode positive, le faire passer en solution et l'électrodéposer sur l'électrode négative.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le système comprend, en outre, une électrode de référence, par exemple Ag/AgCl.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le potentiel appliqué à l'électrode positive va de -0,4 V à +0,2 V vs Ag/AgCl.

4. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le potentiel appliqué à l'électrode négative va de -0,4 V à -1 V vs Ag/AgCl.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse a un pH allant de 3 à 5.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'acide est de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique ou un de leurs mélanges.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications

1 à 6, **caractérisé en ce que** la concentration en agent complexant va de 0,01 mol/L à 1 mol/L, de préférence de 0,05 mol/L à 1 mol/L, et encore plus préférentiellement, est de l'ordre de 0,5 mol/L.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'agent complexant est la thio-urée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la solution comprend, en outre, un sel de sulfate, de préférence choisi parmi Na_2SO_4 , CaSO_4 et K_2SO_4 . 10

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la solution comprend, en outre, du chlorure d'argent. 15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le procédé est réalisé à une température allant de 15°C à 60°C, et de préférence de l'ordre de 20-25°C. 20

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le substrat électriquement conducteur est en silicium. 25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le substrat est une plaque. 30

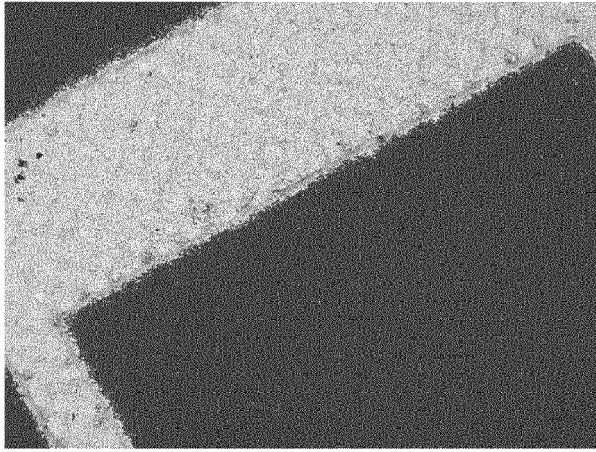
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le substrat provient d'une cellule photovoltaïque et **en ce que** l'argent forme les métallisations de la cellule photovoltaïque. 35

40

45

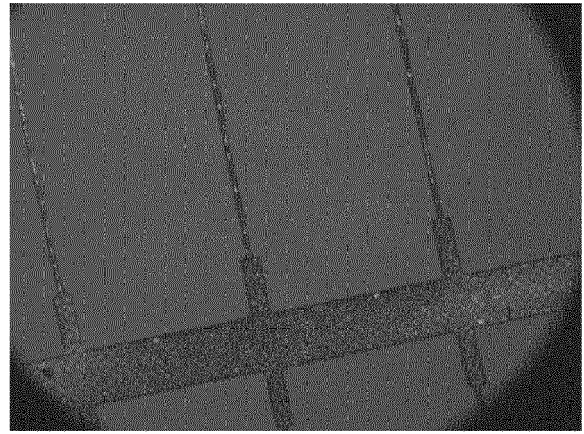
50

55



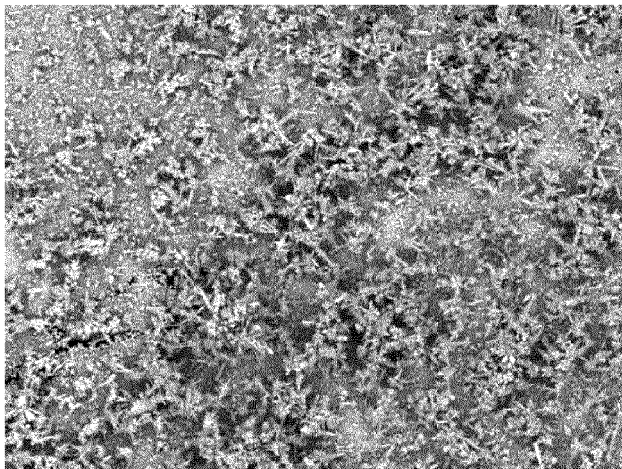
900 μ m

FIG. 1



3mm

FIG. 2



70 μ m

FIG. 3

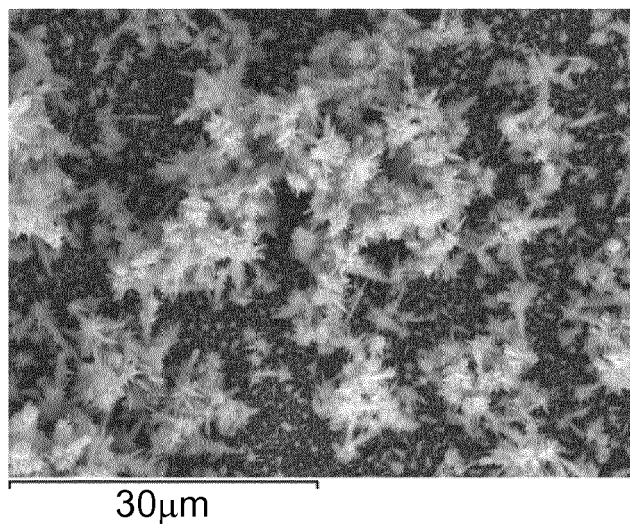


FIG. 4

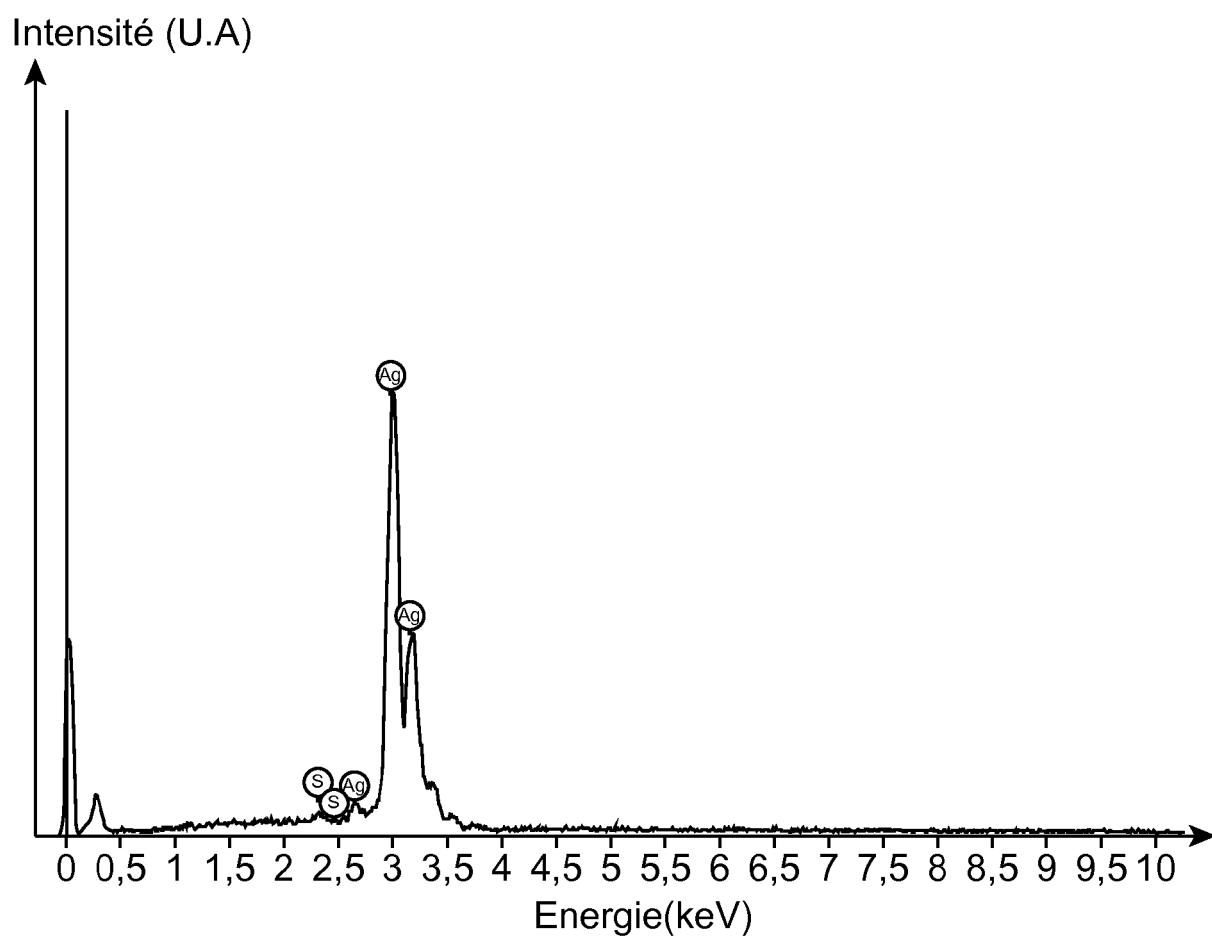


FIG. 5



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 18 16 6894

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Y	EP 3 023 158 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 25 mai 2016 (2016-05-25) * abrégé; revendications 1-8 * * alinéa [0041] - alinéa [0058] * * alinéa [0072] *	1-14	INV. C25C1/20
Y	WO 2015/130965 A1 (GREENE LYON GROUP INC [US]) 3 septembre 2015 (2015-09-03) * abrégé * * page 6, ligne 7 - ligne 22 * * page 18, ligne 25 - page 19, ligne 3 *	1-14	
Y	US 4 606 797 A (TAYLOR ARTHUR D [US] ET AL) 19 août 1986 (1986-08-19) * abrégé; exemple 3 * * colonne 8, ligne 55 - colonne 9, ligne 2 *	1-14	
Y	DE 20 25 211 A1 (KRAFT J) 2 décembre 1971 (1971-12-02) * page 2, ligne 5 - ligne 10 * * page 2, ligne 28 - page 3, ligne 20 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Y	US 3 616 332 A (MILLER GEORGE A ET AL) 26 octobre 1971 (1971-10-26) * abrégé; revendication 1 * * colonne 4, ligne 70 - colonne 5, ligne 12 * * colonne 5, ligne 51 - ligne 67 *	1-14	C25C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 1 août 2018	Examineur Leu, Oana
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 18 16 6894

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
01-08-2018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3023158 A1	25-05-2016	EP 3023158 A1	25-05-2016
		FR 3028433 A1	20-05-2016
-----	-----	-----	-----
WO 2015130965 A1	03-09-2015	CN 106029573 A	12-10-2016
		EP 3148939 A1	05-04-2017
		JP 2017506702 A	09-03-2017
		US 2017101699 A1	13-04-2017
		WO 2015130965 A1	03-09-2015
-----	-----	-----	-----
US 4606797 A	19-08-1986	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
DE 2025211 A1	02-12-1971	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
US 3616332 A	26-10-1971	AUCUN	
-----	-----	-----	-----

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- TW 201328990 A [0013]
- TW 200836850 A [0014]