(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118975017 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380032386.1
(22)申请日 2023.03.30
(30)优先权数据
22166304.0 2022.04.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/058258 2023.03.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/187035 EN 2023.10.05
(71)申请人 索尔维特殊聚合物意大利有限公司
地址 意大利米兰
(72)发明人 F·达普利尔 V·卡佩尤斯科
M·阿瓦塔尼奥 L·布拉甘特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 孙宇超 林毅斌
(51)Int.Cl.
H01M 10/54(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 6/52(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

用于从废旧锂离子电池的电极中分离电极材料与集流体的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于将电池电极中的电极材料与集流体分离的方法,所述方法包括:a-提供至少一个电极,所述电极包括集流体和粘附到所述集流体上的电极材料层,所述电极材料层包含呈粉末形式的电活性材料和粘结剂;b-使所述电极与处于(60)至300巴的压力的气体或超临界流体接触;c-在(30)秒或更短时间内将所述气体或超临界流体的压力迅速降低至少(60)巴,从而导致所述气体的迅速减压。

CN 118975017 A

1.一种用于将电池电极中的电极材料与集流体分离的方法,所述方法包括:

a-提供至少一个电极,所述电极包括集流体和粘附到所述集流体上的电极材料层,所述电极材料层包含呈粉末形式的电活性材料和粘结剂

b-使所述电极与处于60至300巴的压力的气体或超临界流体接触,

c-在30秒或更短时间内将所述气体或超临界流体的压力迅速降低至少60巴,从而导致所述气体的迅速减压。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤b中,使所述电极经受90至270巴、优选地100至250巴的压力。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,在步骤c中,将该压力在30秒或更短时间内迅速降低至少90巴,或在20秒或更短时间内迅速降低至少90巴,或在10秒或更短时间内迅速降低至少90巴。

4.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,在步骤c中,将该压力在小于30秒、优选地小于20秒、更优选地小于10秒内从最大处理压力迅速降低至环境压力。

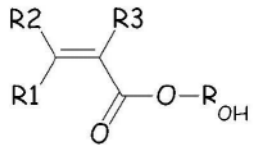
5.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述至少一个电极是阴极。

6.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述电活性材料包括含Li的金属氧化物和盐。

7.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,基于该电极材料的总重量,所述电极材料包含按重量计80%至99%的电活性材料和1至20%wt的粘结剂。

8.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述粘结剂包含一种或多种基于VDF的聚合物、优选地由其组成。

9.根据权利要求8所述的方法,其中,所述基于VDF的聚合物包含按摩尔计至少50%、优选地至少70%、更优选地至少80%、最优选地至少90%的衍生自VDF的重复单元和按摩尔计0.1%-10%、更优选地0.2%-7.5%、甚至更优选地0.2%-5%的衍生自下式的(甲基)丙烯酸单体的重复单元:



其中R1、R2、R3彼此相同或不同,各自独立地是氢原子或C_1-C_3烃基团,并且R_{OH}是氢或包含至少一个羟基基团的C_1-C_5烃部分。

10.根据权利要求9所述的方法,其中,所述(甲基)丙烯酸单体选自丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯及其混合物。

11.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述气体或超临界流体具有在0.470-0.220g/ml范围内的临界密度。

12.根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述气体或超临界流体选自CO_2、H_2O、CH_3OH、CH_3CH_2OH、$(CH_3)_2CO$,并且优选地为超临界CO_2。

用于从废旧锂离子电池的电极中分离电极材料与集流体的方法

技术领域

[0001] 本申请要求于2022年4月01日在欧洲以号22166304.0提交的专利申请的优先权，出于所有目的将该申请的全部内容通过援引并入本文。

[0002] 本发明涉及一种用于将电池、典型地二次电池的电极中的电极材料与集流体分离的方法。该方法包括使电极在高压下经受渗透气体持续足够长的时间量，以使气体渗透粘结剂和电极材料中的孔隙，并且在随后的步骤中，快速释放压力。在释放压力之后，吸收的气体迅速减压，导致电极材料与集流体完全分离。

背景技术

[0003] 可充电电池(也称为“二次电池”)(典型地为Li离子电池)越来越多地用于为包括电动车辆的电气和电子设备供电，这已经增加了对开发从废旧电池中回收活性材料的有效工艺的需求，以便将其重新用于新的或再生的电池中。

[0004] 在甚至可以开始材料回收之前，任何电池回收工艺都必须面对的一个关键方面是将电池分离成其构成材料。本发明具体涉及一种用于将电极材料与集流体分离的改进的方法。

[0005] 如技术人员已知的，可充电电池中的电极典型地由称为“集流体”的薄金属箔组成，在该金属箔上经由例如浇铸、印刷或辊涂将电极材料层施加并粘附至其上。这种“电极材料”是一种组合物，该组合物主要包含呈粉末形式的粉末状电活性材料(即，主动参与能量转移的组分)和粘结剂(即基质，典型地是热塑性基质)，该粘结剂将活性材料保持在一起并提供对集流体的必要粘附。电极材料还可以含有其他可选的组分，如增强导电性和/或控制粘度的材料。目前的商用电池典型地在阳极中使用石墨作为电活性材料，并且在阴极中使用含有锂的混合氧化物和盐作为电活性化合物。电极材料，并且特别是阴极材料是迄今为止在电池中待被回收的最有价值的组分，并且因此在这一领域投入了大量的努力。

[0006] 已经描述并实际应用于回收废旧电池的电活性材料的许多工艺典型地从将电池模块或电极粉碎成小块开始。这种粉碎步骤避免了将电池部件拆开的复杂性。然而，如在“Lithium ion battery recycling using high-intensity Ultrasonication[使用高强度超声波处理的锂离子电池回收]”(Lei等人，“Green Chem.[绿色化学]，2021，23，4710-4715”)中提及的：“……粉碎的组分很难分离成具有足够纯度的单独的组分，以形成新的电池材料。最近的研究已经表明，电极分离而不是电池粉碎可以显著地提高所获得的产品的纯度，并且从而提高工艺的经济性”。

[0007] 同一篇文章提出，使用超声波可以有助于破坏电极材料与集流体之间的粘合键，甚至允许以完好无损的形式回收集流体，然而，此类方法在工业上尚未完全开发，并且仍然持续需要开发另外的方法以在不粉碎电池的情况下回收电极材料，这些方法单独使用或组合使用，以便实现电极材料的最有效和绿色的回收。

[0008] 2018年12月28日公布的CN109103536描述了一种用于回收Li离子电池中的活性材

料的方法,其中首先将活性材料从集流体中移除,并且然后用超临界CO_2提取。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种用于将电池电极中的电极材料与集流体分离的方法,所述方法包括:

[0010] a-提供至少一个电极,所述电极包括集流体和粘附到所述集流体上的电极材料层,所述电极材料层包含呈粉末形式的电活性材料和粘结剂;

[0011] b-使所述电极与处于60至300巴的压力的气体或超临界流体接触,

[0012] c-在30秒或更短时间内将所述气体或超临界流体的压力迅速降低至少60巴,从而导致所述气体的迅速减压。

具体实施方式

[0013] 本发明的方法是一种用于将来自电池的电极中的电极材料与集流体分离的方法。当电池是已经达到其寿命终点的可充电电池,并且换句话说是“废旧”电池,即不能再充电和/或当再充电时无法在足够长的时间量内提供足够量的能量的电池时,这种方法特别有用。特别地,该方法可以应用于从废旧Li离子电池中回收的电极,这些废旧Li离子电池是当今世界上使用的大多数可充电电池,但是该方法也可以应用于来自未来几代的电池,只要它们的电极包括作为集流体的金属箔和电极材料层,该电极材料层进而包含电活性组分和粘结剂。

[0014] 如在本文件的“背景”部分中提及的,从废旧电池中回收有价值材料的最常见工艺包括将电池粉碎成小块,并且然后尝试使用湿法冶金工艺的组合来选择性地溶解或过滤出单独的组分,然而,正如在最近的文章“A critical review of current technologies for the liberation of electrode[当前电极释放技术的批判性回顾]”(Science of the Total Environment[整体环境科学]766(2021)142382-爱思唯尔出版社公司(Elsevier B.V.))中可以阅读到的,仍然存在许多竞争方法,每种方法都具有其优点和缺点,并且最大的挑战仍然在于回收足够纯的材料以重新用于新的电池中,具有低的环境影响并且在使用新的材料而不是回收的材料的情况下具有竞争力的成本。如从引用的文章中可以理解,迄今为止,仍没有开发出用于从废旧电池中回收材料的“标准”方法。

[0015] 期望本发明的方法在回收工艺的关键部分之一,即集流体与电极材料的分离中提供有用的贡献。

[0016] 本发明的方法中的第一步是提供至少一个电极,典型地来自废旧二次电池。这可以通过遵循本领域中已知的方法机械地拆卸电池来容易地实现。典型的电池包括电池盒(battery case),在电池盒中容纳一个或多个电池单元。单独的电池典型地包括正极、负极和隔膜。电极典型地呈矩形片材的形式,该矩形片材被卷起或折叠以形成电池。例如,上文引用的综述文章(Science of the Total Environment[整体环境科学]766(2021)142382-爱思唯尔出版社公司)提供了一些关于就电池的机械拆卸而言本领域中的公知常识的信息。

[0017] 用于本发明的电极典型地包括作为集流体的金属箔,其涂覆有电极材料层。集流体膜的典型厚度为5-30微米,而电极材料涂层的典型厚度为50至300微米。

[0018] 待用作集流体的金属箔的性质取决于电极是正极还是负极。如果本发明的电极是正极,则金属箔典型地包含至少一种选自由以下组成的组的金属、优选地由其组成:铝(Al)、镍(Ni)、钛(Ti)、铁(Fe)及其合金。用于正极的优选的集流体是Al箔。如果本发明的电极是负极,则金属箔典型地包含硅(Si)或至少一种选自由以下组成的组的金属、优选地由其组成:锂(Li)、钠(Na)、锌(Zn)、镁(Mg)、铜(Cu)及其合金。用于负极的优选的集流体是Cu箔。

[0019] 电极材料组合物大部分由混合有少量粘结剂的电活性材料构成。可选地,可以存在其他成分,如增强导电性的材料(典型地为石墨)。

[0020] 当电极是阴极或阳极时,电活性材料是不同的。

[0021] 用于阴极的电活性材料典型地选自含Li的金属氧化物和盐,典型地这些是还包含其他金属(如Co、Mn、Ni、Fe)的混合氧化物和盐。

[0022] 优选地,用于锂离子二次电池的阴极材料的金属氧化物和盐可以包含一种或多种选自以下的含锂化合物:

[0023] (i)式$LiMQ_2$的金属硫属化物,其中M是至少一种选自过渡金属、优选地选自Co、Ni、Fe、Mn、Cr和V的金属,并且Q是优选地选自如O或S的硫族元素。在这些之中,优选使用式$LiMO_2$的基于锂的金属氧化物,其中M与以上定义的一样。其特别优选的实例可以包括$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$(0<x<1)以及尖晶石结构的$LiMn_2O_4$,

[0024] (ii)式$M1M2(JO_4)_fE_{1-f}$的锂化的或部分锂化的基于过渡金属氧阴离子的电活性材料,其中M1是锂,其可以被占该M1金属的小于20%的一种或多种其他碱金属部分地取代;M2是选自Fe、Mn、Ni或其混合物的处于+2的氧化水平的过渡金属,其可以被处于+1与+5之间的氧化水平并且占该M2金属的小于35%的一种或多种另外的金属部分地取代;JO_4是任何氧阴离子,其中J是P、S、V、Si、Nb、Mo或其组合;E是氟阴离子、氢氧根阴离子或氯阴离子;f是JO_4氧阴离子的摩尔分数,通常包括在0.75与1之间。如以上定义的$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$电活性材料优选地是基于磷酸盐的并且可以具有有序的或改性的橄榄石结构。更优选地,在形成正极的情况下,电活性化合物具有式$Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$,其中0≤x≤3,0≤y≤2,M'和M"是相同或不同的金属,它们中的至少一个是过渡金属;JO_4优选地是PO_4,它可以部分地被另一种氧阴离子取代,其中J是S、V、Si、Nb、Mo或其组合。还更优选地,电活性化合物是式$Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$的基于磷酸盐的电活性材料,其中0≤x≤1,其中x优选地为1(也就是说,式$LiFePO_4$的磷酸铁锂),

[0025] (iii)以下通式(III)的含锂复合金属氧化物:

[0026] $LiNi_xM1_yM2_zY_2$(III)

[0027] 其中M1和M2彼此相同或不同,并且是选自Co、Fe、Mn、Cr和V的过渡金属,0.5≤x≤1,其中y+z=1-x,并且Y表示硫族元素,优选地选自O和S。

[0028] 在该实施例中的电活性材料优选地是式(III)的化合物,其中Y是O。在另外优选的实施例中,M1是Mn并且M2是Co,或者M1是Co并且M2是Al。

[0029] 此类活性材料的实例包括$LiNi_xMn_yCo_zO_2$(下文称为NMC)和$LiNi_xCo_yAl_zO_2$(下文称为NCA)。

[0030] 特别是对于$LiNi_xMn_yCo_zO_2$,改变锰、镍和钴的含量比可以调节电池的功率和能量性能。

[0031] 在本发明的该实施例中,电活性材料优选地是如上定义的式(III)的化合物,其中0.5≤x≤1,0.1≤y≤0.5,并且0≤z≤0.5。

[0032] 式(III)的合适的正极电活性材料的非限制性实例值得注意地包括:

[0033] $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$,

[0034] $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$,

[0035] $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$,

[0036] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$,

[0037] $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$,

[0038] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$,

[0039] $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$

[0040] $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$,

[0041] $LiNI_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$。

[0042] 在这些之中,化合物:

[0043] $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$,

[0044] $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$,

[0045] $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$,

[0046] $LiNI_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$

[0047] 是特别优选的。

[0048] 用于阳极的电活性材料典型地包含一种或多种基于碳的材料和/或一种或多种基于硅的材料。在一些实施例中,基于碳的材料可以选自石墨(如天然或人造石墨)、石墨烯或炭黑。这些材料可以单独或作为其两种或更多种的混合物使用。

[0049] 基于碳的材料优选地为石墨。

[0050] 基于硅的化合物可以是选自由氯代硅烷、烷氧基硅烷、氨基硅烷、氟代烷基硅烷、硅、氯化硅、碳化硅和氧化硅组成的组中的一种或多种。更具体地,基于硅的化合物可以是氧化硅或碳化硅。

[0051] 当存在于电活性材料中时,基于硅的化合物以相对于电活性材料的总重量范围为按重量计1%至60%、优选地按重量计5%至20%的量被包含。

[0052] 电极材料的另一种组分是粘结剂。粘结剂是电极的重要组分,因为它具有确保对集流体和电活性材料的良好粘附性的作用,从而允许电活性材料根据需要传输电子。

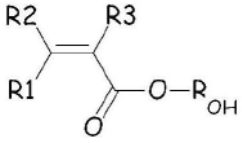
[0053] 典型地,粘结剂是聚合物材料。可用作粘结剂的合适的聚合物材料是例如基于VDF的聚合物、SBR橡胶、PAI聚合物、基于糖类的聚合物(CMC、海藻酸盐、壳聚糖)、聚丙烯酸等。在本发明中,优选地,粘结剂包含至少50%wt的一种或多种基于VDF的聚合物。这是因为基于VDF的聚合物具有允许加压的气体渗透表面和孔隙的最佳表面特性,特别是当使用CO_2和超临界CO_2时。

[0054] “基于VDF的聚合物”意指包含大部分衍生自1,1,二氟乙烯(偏二氟乙烯或VDF)的重复单元的聚合物或共聚物。适用于本发明的基于VDF的聚合物包含按摩尔计至少50%、优选地至少70%、更优选地至少80%、最优选地至少90%的衍生自VDF的重复单元。所有百分比都是基于聚合物中重复单元的总量。

[0055] 在本发明中适合作为粘结剂的VDF聚合物优选地包含按摩尔计0.1%-10%、更优

选地0.2％-7.5％、甚至更优选地0.2％-5％的重复单元，这些重复单元衍生自包含极性基团(优选地羧基基团)的烯键式不饱和单体的聚合。这些非氟化的共聚单体的实例值得注意地是亲水性(甲基)丙烯酸单体。

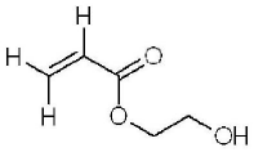
[0056] 亲水性(甲基)丙烯酸单体优选地符合下式：

[0057] 

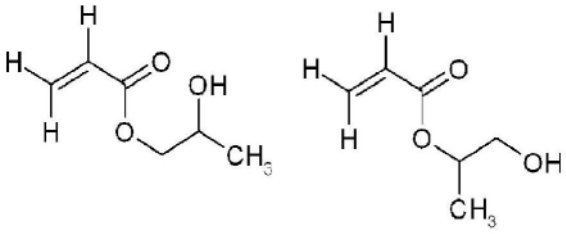
[0058] 其中R1、R2、R3彼此相同或不同，各自独立地是氢原子或C_1-C_3烃基团，并且R_{OH}是氢或包含至少一个羟基基团的C_1-C_5烃部分。亲水性(甲基)丙烯酸单体的非限制性实例值得注意地是丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯；(甲基)丙烯酸羟乙基己酯。

[0059] 亲水性(甲基)丙烯酸单体更优选地选自：

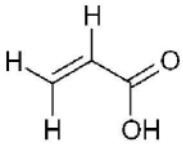
[0060] -具有下式的丙烯酸羟乙酯(HEA)：

[0061] 

[0062] -具有以下任一式的丙烯酸2-羟丙酯(HPA)：

[0063] 

[0064] -具有下式的丙烯酸(AA)：

[0065] 

[0066] -及其混合物。

[0067] 最优选地，亲水性(甲基)丙烯酸单体是AA和/或HEA。

[0068] 出人意料地已经发现，包含粘结剂的电极材料可以用本发明的方法更容易和有效地回收，该粘结剂进而包含如上所述的包含极性共聚单体的VDF聚合物，即使如本领域中已知的，此类粘结剂对集流体提供更高的粘附性(参见例如来自索尔维公司(Solvay)的WO 2008129041A1)。

[0069] 如上所述的包含VDF聚合物的粘结剂特别适合用作阴极中的粘结剂。

[0070] 基于电极材料的总重量，电极材料的典型组成包括按重量计80％至99％的电活性材料和1至20％wt的粘结剂。

[0071] 在本发明的工艺的第二步骤中，在第一步骤中提供的至少一个电极必须暴露于处于高压的气体或超临界流体。为了做到这一点，优选的是将电极完全展开和/或以扁平化的

配置展开。如果需要,可以将其切割成更小的块,然而,本发明的方法的优点之一是电极可以以其整体经受该方法,而不需要预先对其进行切割。

[0072] 在高压下的处理可以在任何合适的设备中进行。典型地,将使用高压釜。可以叠加多层电极,而不会对该方法的结果产生负面影响。优选地,当同时处理多个电极时,电极是相同类型的,即所有都是阳极或所有都是阴极。为了最小化电极材料的交叉污染,进一步优选的是所有同时经受高压的电极使用相同的电极材料。

[0073] 待用于本发明的气体或超临界流体的选择不是特别关键的,因为气体或超临界流体的主要作用是机械的。换句话说,气体或超临界流体渗透电极材料的孔隙,并且当压力被迅速释放时,电极材料与集流体分离。然而,一些优选的气体或超临界流体可能表现更好,在分离过程中更有效或需要更温和的条件。可以优选地选择优选的气体或超临界流体,使得其在极性方面对粘结剂具有一定的亲和力,并且不与电极的任何组分反应。可以用于本发明的方法中的气体或超临界流体中的优选的化合物具有在0.470-0.220g/ml范围内的临界密度。更优选的化合物的实例是例如CO_2、H_2O、CH_3OH、CH_3CH_2OH、$(CH_3)_2CO$、N_2O、NH_3。当粘结剂包含基于VDF的聚合物时,使用NH_3和通常具有碱性性质的化合物虽然本身是有效的,但却是不可取的,因为它可能与粘结剂产生负面相互作用。在粘结剂包含基于VDF的聚合物的情况下,列表中的其他化合物优于NH_3。可以使用一种或多种化合物来建立压力,但优选的是使用一种。通常,高压釜将在大气压下用空气密封,并且然后引入一种或多种化合物来建立压力。在一些实施例中,在引入一种或多种化合物以建立压力之前,可以从高压釜中去除空气。在高压下的处理在60至300巴、优选地90至270巴、更优选地100至250巴的压力下进行。进行处理的温度不是关键的。通常,优选的是在30℃与200℃之间的温度下操作。显然,根据所使用的材料,温度必须以这样的方式选择,使得可以用选定的气体或超临界流体来建立所需范围内的压力。例如,对于CO_2,合适的温度为30℃至400℃;对于H_2O,合适的温度为100℃至700℃,对于CH_3OH,合适的温度为40℃至500℃,并且对于CH_3CH_2OH,合适的温度为50℃至600℃。

[0074] 在本发明中用于建立压力的优选的化合物是CO_2,并且甚至更优选地是超临界CO_2(即,根据CO_2相图在处于超临界条件的温度和压力下的CO_2)。

[0075] 在本发明的工艺的优选的实施例中,在密封高压釜之前,使电极与共溶剂接触。已经发现该步骤有助于分离过程。不受理论的束缚,据信用共溶剂润湿电极材料有助于气体或超临界流体渗透到材料的孔隙中,并且特别是渗透到电极材料与集流体之间的连接处的孔隙中。合适的共溶剂是水或弱酸性水溶液、醇、液态CO_2、直链酯或环状酯、极性非质子溶剂如N-甲基-吡咯烷酮、二甲亚砜、γ-戊内酯、γ-丁内酯、二酯如Rhodiasolv®RPDE。当使用CO_2时,可以将其以固体形式引入到高压釜中以便更容易处理,因为在为高压处理选择的条件下进行工艺期间,它可以变成液体,并且然后变成气体/超临界流体状态。在高压釜或其他耐压设备被密封之后,使温度达到期望的水平,并且压力典型地经由入口增加。可替代地,或者与可以用于更精确地控制压力的入口相结合,可以选择共溶剂并将其以这样的量引入到高压釜中,使得一旦达到选定的温度,所述助溶剂就转化成气体或超临界流体,从而在系统内建立所需的压力。

[0076] 已经出人意料地发现,暴露于选定的温度和压力的时间可以非常短,因为简单地将电极暴露于高压允许气体或超临界流体几乎立即渗透孔隙。就确保气体或超临界流体更

完全地渗透到电极材料的孔隙中并被吸附到粘结剂表面上而言,更长时间的暴露于选定的条件可能是有益的,但是当增加暴露时间时,更长时间的暴露的优势往往越来越小,因此,优选地,暴露时间可以从0.1秒到24小时大幅变化,但是更优选地,为了工艺的经济性,在0.1秒与60分钟之间的暴露时间是优选的。

[0077] 本发明的方法的第三步骤是迅速降低在前述步骤中设定的压力。当迅速降低系统中的压力时,气体(或超临界流体)迅速膨胀,从而导致电极材料与集流体箔分离。

[0078] 不受理论的束缚,据信气体或超临界流体渗透到电极材料的孔隙中,并且还可以被聚合物粘结剂表面吸附。

[0079] 如果迅速释放系统中的压力,则气体或超临界流体在可以从孔隙中迁移出来之前非常快速地膨胀,从而导致电极材料涂层的尺寸和形状发生变化。这种尺寸和形状的变化导致电极材料与集流体之间的粘附力的完全丧失。集流体膜典型地可以以未损坏的形式回收,而电极材料可以以碎片收集和/或从集流体的表面刷掉。

[0080] 如上所述,为了获得期望的效果,压力释放必须非常快速地发生,使得需要在30秒或更短时间内至少60巴的下降。然而,原则上,压力下降越快且越大,该工艺就越有效。因此,优选地,该工艺可以在30秒或更短时间内、甚至更优选地在20秒或更短时间内、甚至更优选地在10秒或更短时间内具有至少90巴的压力下降。在一个实施例中,将压力在小于30秒、优选地小于20秒、更优选地小于10秒内从最大处理压力释放至环境压力。

[0081] 本发明的工艺是特别有利的,因为集流体箔可以以其整体回收并按原样重新使用,而电极材料可以单独回收并根据已知方法之一进行处理,以便将电活性材料与粘结剂分离(例如,使用粘结剂的溶剂)。本发明的方法的优点之一是来自集流体的电极材料的污染基本上为零。该工艺是环境友好的,因为所使用的气体或超临界流体可以完全回收并重新使用。

[0082] 本发明的工艺在回收阴极方面特别有用,因为阴极的电活性材料(基于Li的混合氧化物和盐)是电池中最有价值的组分,并且具有高纯度要求,因此它们的回收具有最大的经济和环境重要性。

[0083] 如果通过援引并入本文的任何专利、专利申请和公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能使术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0084] 实例

[0085] 实例1

[0086] 将包括作为集流体的Al箔以及包含PVDF/AA粘结剂(Solef®5130)和作为电活性材料的$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$的阴极材料的3个扁平阴极(每个具有4×0.5cm的尺寸)放置在体积为100mL的不锈钢高压釜中。在阴极的顶部分布地添加14g的固体CO_2。然后关闭高压釜并加热至100℃。CO_2压力被测量为95巴,并且使用CO_2入口将其调节至100巴。将选定的压力和温度维持15分钟,并且然后通过打开高压釜的出口,将压力在5秒钟内迅速降低至环境压力。发现阴极材料完全从Al箔上剥离,并且可以被完整地回收。Al箔是完好无损的。

[0087] 实例2

[0088] 使用与实例1相同的工艺,但是使用3个尺寸相同的扁平阳极(Cu集流体和阳极材料石墨/氧化硅与SBR粘结剂)。发现阳极材料完全从Cu箔上剥离。Cu箔是完好无损的。