(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0171101
(43) 공개일자 2024년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
H01M 4/525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7033993
(22) 출원일자(국제) 2023년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/058258
(87) 국제공개번호 WO 2023/187035
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
22166304.0 2022년04월01일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
(72) 발명자
다프릴레 피오렌차
이탈리아 20834 노바 밀라네세 (엠아이) 비아 알바 18
카펠류시코 발레리
이탈리아 15121 알렉산드리아 (에이엘) 코르소 주세페 로미타 63
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **폐 리튬-이온 배터리로부터의 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법**

(57) 요 약

본 발명은 배터리 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 a- 적어도 하나의 전극을 제공하는 단계로서, 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체 상에 부착된 전극 물질의 층을 포함하고, 상기 전극 물질의 층은 분말 형태의 전기 활물질 및 결합제를 포함하는, 단계, b- 상기 전극을 (60) 내지 300 bar의 압력에서 가스 또는 초임계 유체에 접촉시키는 단계, c- 상기 가스 또는 초임계 유체의 압력을 (30)초 이하 이내에 적어도 (60) bar 급격하게 감소시켜 상기 가스의 급격한 감압을 야기하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
Y02W 30/84 (2020.08)
(72) 발명자
아바타네오 마르코
이탈리아 20135 밀라노 (엠아이) 비아 프리울리 84
브라간테 레탄초
이탈리아 35020 두에 카라레 (피디) 비아 트렌토 23

명 세 서

청구범위

청구항 1

배터리 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법으로서,

a- 적어도 하나의 전극을 제공하는 단계로서, 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체 상에 부착된 전극 물질의 층을 포함하고, 상기 전극 물질의 층은 분말 형태의 전기 활물질 및 결합제를 포함하는, 단계,

b- 상기 전극을 60 내지 300 bar의 압력에서 가스 또는 초임계 유체에 접촉시키는 단계,

c- 상기 가스 또는 초임계 유체의 압력을 30초 이하 이내에 적어도 60 bar 급격하게 감소시켜 상기 가스의 급격한 감압을 야기하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b에서 상기 전극은 90 내지 270 bar, 바람직하게는 100 내지 250 bar의 압력을 받는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 c에서 압력은 30초 이하 내에 적어도 90 bar, 또는 20초 이하 내에 적어도 90 bar 또는 10초 이하 내에 적어도 90 bar 급격하게 감소되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c에서 압력은 30초 미만, 바람직하게는 20초 미만, 더욱 바람직하게는 10초 미만 내에 최대 처리 압력으로부터 주위 압력으로 급격하게 감소되는, 방법

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 전극은 캐소드인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기 활물질은 Li를 포함하는 금속성 옥사이드 및 염을 포함하는, 방법.

청구항 7

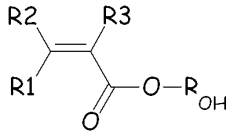
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 물질은 전극 물질의 총 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%의 전기 활물질, 및 1 내지 20 중량%의 결합제를 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제는 하나 이상의 VDF 기반 중합체를 포함하거나, 바람직하게는 이로 구성되는, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 VDF 기반 중합체는 적어도 50 몰%, 바람직하게는 적어도 70 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 몰%, 가장 바람직하게는 적어도 90 몰%의, VDF로부터 유래된 반복 단위, 및 0.1 내지 10 몰%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 7.5 몰%, 더욱더 바람직하게는 0.2 내지 5 몰%의, 하기 화학식의 (메트)아크릴 단량체로부터 유래된 반복 단위를 포함하는, 방법:



[상기 식에서, R1, R2, R3 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_3 탄화수소기이고, R_{OH}는 수소, 또는 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 C_1-C_5 탄화수소 모이어티임].

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (메트)아크릴 단량체는 아크릴산, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 또는 초임계 유체는 0.470 내지 0.220 g/ml 범위 내의 임계 밀도를 갖는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가스 또는 초임계 유체는 CO_2, H_2O, CH_3OH, CH_3CH_2OH, $(CH_3)_2CO$로부터 선택되고, 바람직하게는 초임계 CO_2인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 유럽에서 2022년 4월 1일에 Nr 22166304.0호로 출원된 특허 출원으로부터 우선권을 주장하며, 이러한 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본원에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 발명은 배터리, 전형적으로 이차 배터리의 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법에 관한 것이다. 방법은 가스를 전극 물질 중의 결합제 및 기공으로 투과시키기 위해 충분한 시간 동안 고압에서 전극을 투과 가스로 처리하는 단계, 및 후속 단계에서 압력을 빠르게 해제하는 단계를 포함한다. 압력의 해제 시에, 흡수된 가스는 급격하게 감압되어 집전체로부터 전극 물질을 완전히 분리시킨다.

배 경 기 술

[0003] 전기 자동차를 포함하는 전기 및 전자 장비에 전력을 공급하기 위한 재충전 가능한 배터리("이차 배터리"로도 알려짐), 전형적으로 Li-이온 배터리의 사용이 증가함에 따라, 이들을 새로운 배터리 또는 재생 배터리에 재사용하기 위해 폐 배터리로부터 활물질을 회수하는 효과적인 프로세스를 개발할 필요성이 증가해 왔다.

[0004] 물질 회수가 시작되기도 전에 임의의 배터리 재활용 프로세스가 직면해야 하는 한 가지 중요한 양태는 이의 구성 물질에서의 배터리의 분리이다. 본 발명은 구체적으로 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

[0005] 당업자에게 공지된 바와 같이, 재충전 가능한 배터리 내의 전극은 전형적으로 전극 물질의 층이 예를 들어 캐스팅, 프린팅 또는 롤 코팅을 통해 적용되고 부착되는 "집전체"로 불리는 얇은 금속성 포일로 구성된다. 이러한 "전극 물질"은 분말 형태의 분말형 전기 활물질(즉, 에너지 전달에 능동적으로 관여하는 성분) 및 결합제, 즉, 활물질을 함께 유지하고 집전체에 대한 필요한 접착을 제공하는 매트릭스, 전형적으로 열가소성 매트릭스를 주로 포함하는 조성물이다. 전극 물질은 또한 전도도를 향상시키고/시키거나 점도를 제어하기 위한 물질과 같은 다른 선택적 성분을 함유할 수 있다. 현재의 상업적 배터리는 전형적으로 애노드에서 전기 활물질로서 흑연을 사용하고, 캐소드에서 전기 활성 화합물로서 리튬을 함유하는 혼합 옥사이드 및 염을 사용한다. 전극 물질 및 구체적으로는 캐소드 물질은 단연코 배터리에서 재활용될 가장 고가의 성분이며, 따라서 이러한 범위에 대한 상당한 노력이 기울여지고 있다. 폐 배터리의 전기 활물질을 회수하기 위해 기술되고 실질적으로 적용된 많은 프로세스는 전형적으로 배터리 모듈 또는 전극을 작은 조각으로 파쇄하는 것으로 시작한다. 이러한 파쇄 단계는 배터리 성분을 분해하는 복잡성을 피한다. 그러나, 문헌["Lithium ion battery recycling using high-

intensity Ultrasonication" (Lei and others, "Green Chem., 2021, 23, 4710-4715")]에서 언급된 바와 같이, "*… 파쇄된 성분들은 새로운 배터리 물질을 형성하기 위해 충분한 순도를 갖는 개별 성분들로 분리하기가 어렵다. 최근에, 배터리 파쇄보다 전극 분리가, 수득된 생성물의 순도를 유의하게 개선할 수 있고, 이에 따라 프로세스 경제성을 유의하게 개선할 수 있는 것으로 나타났다*".

[0006] 동일한 문헌에는 초음파의 사용이 전극 물질과 집전체 간의 접착 결합을 파괴하여 심지어 집전체를 온전한 형태로 회수하는 것을 가능하게 하는 데 도움을 줄 수 있다는 것이 시사되어 있지만, 이러한 방법은 여전히 산업적으로 완전히 개발되지 않았으며 전극 물질의 가장 효율적이고 친환경적인 회수를 달성하기 위해 배터리를 파쇄하지 않고 단독으로 또는 조합하여 사용되는 전극 물질을 회수하기 위한 추가적인 방법을 개발하는 것이 여전히 계속 필요하다.

[0007] 2018년 12월 28일에 공개된 CN109103536호에는 Li 이온 배터리에서 활물질을 재활용하기 위한 방법이 기재되어 있고, 여기서 활물질은 먼저 집전체로부터 제거되고 이후에 초임계 CO_2로 추출된다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 배터리 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법에 관한 것이며, 상기 방법은

[0009] a- 적어도 하나의 전극을 제공하는 단계로서, 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체 상에 부착된 전극 물질의 층을 포함하고, 상기 전극 물질의 층은 분말 형태의 전기 활물질 및 결합제를 포함하는, 단계,

[0010] b- 상기 전극을 60 내지 300 bar의 압력에서 가스 또는 초임계 유체에 접촉시키는 단계;

[0011] c- 상기 가스 또는 초임계 유체의 압력을 30초 이하 이내에 적어도 60 bar 급격하게 감소시켜 상기 가스의 급격한 감압을 야기하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 방법은 배터리로부터의 전극에서 집전체로부터 전극 물질을 분리하기 위한 방법이다. 이러한 방법은 배터리가 수명이 다한 재충전 가능한 배터리, 즉, "폐" 배터리, 즉, 더 이상 재충전될 수 없고/없거나 재충전 시 충분한 양의 시간 동안 충분한 양의 에너지를 제공할 수 없는 배터리인 경우에 특히 유용하다. 구체적으로는, 이러한 방법은 오늘날 세계에서 사용되는 대부분의 재충전 가능한 배터리인 폐 Li-이온 배터리로부터 회수된 전극에 적용될 수 있지만, 또한 이들의 전극이 집전체로서 금속성 포일, 및 결과적으로 전기 활성 성분 및 결합제를 포함하는 전극 물질의 층을 포함하는 한, 향후 세대로부터의 배터리에 적용될 수 있다.

[0013] 이러한 문헌의 "배경" 섹션에서 언급된 바와 같이, 폐 배터리로부터 고가의 물질을 회수하기 위한 가장 일반적인 프로세스는 배터리를 작은 조각으로 파쇄하는 것, 및 이후 습식야금 프로세스들의 조합을 사용하여 개별 성분을 선택적으로 용해시키거나 여과 제거하려는 시도를 포함하지만, 최근 문헌["A critical review of current technologies for the liberation of electrode"(Science of the Total Environment 766 (2021) 142382 - Elsevier B.V.)]에서 읽을 수 있는 바와 같이, 여전히 많은 경쟁 방법이 존재하는데, 각각의 방법은 이의 장점 및 단점을 갖고, 가장 큰 난제는 여전히 새로운 배터리에 재사용하기에 충분히 순수한 물질을, 낮은 환경 영향 및 회수된 물질 대신에 새로운 물질을 사용하는 것에 비해 경쟁력 있는 비용으로 회수하는 데 있다. 인용된 문헌으로부터 이해될 수 있는 바와 같이, 현 시점에서, 폐 배터리로부터 물질을 재활용하기 위한 "표준" 방법은 아직 개발되지 않았다.

[0014] 본 발명의 방법은 회수 프로세스의 중요한 부분 중 하나, 즉, 전극 물질로부터의 집전체의 분리에 유용한 기여를 제공할 것으로 예상된다.

[0015] 본 발명의 방법의 제1 단계는 전형적으로 폐 이차 배터리로부터 적어도 하나의 전극을 제공하는 것이다. 이는 당업계에 공지된 방법에 따라 배터리를 기계적으로 분해함으로써 용이하게 달성될 수 있다. 통상적인 배터리는 하나 이상의 배터리 셀이 포함된 배터리 케이스를 포함한다. 개별 셀은 전형적으로 양극, 음극 및 분리막을 포함한다. 전극은 전형적으로 셀을 형성하기 위해 롤링되거나 폴딩되는 직사각형 시트의 형태이다. 상기 인용된 리뷰 문헌(Science of the Total Environment 766 (2021) 142382 - Elsevier B.V.)은, 예를 들어, 배터리의 기계적 분해에 관한 한 해당 분야의 공통적인 일반 지식에 대한 일부 정보를 제공한다.

[0016] 본 발명에서 사용하기 위한 전극은 전형적으로 전극 물질의 층으로 코팅된 금속 포일을 집전체로서 포함한다. 집전체 필름의 통상적인 두께는 5 내지 30 마이크로미터인 반면, 전극 물질의 코팅의 통상적인 두께는 50 내지

300 마이크로미터이다.

[0017] 집전체로서 사용될 금속 포일의 성질은 전극이 양극인지 음극인지에 좌우된다. 본 발명의 전극이 양극인 경우, 금속 포일은 전형적으로 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티탄(Ti), 철(Fe) 및 이들의 합금으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하거나, 바람직하게는 이들로 구성된다. 양극에 대한 바람직한 집전체는 Al 포일이다. 본 발명의 전극이 음극인 경우, 금속 포일은 전형적으로 실리콘(Si), 또는 리튬(Li), 소듐(Na), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 및 이들의 합금으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하거나, 바람직하게는 이들로 구성된다. 음극에 대한 바람직한 집전체는 Cu 포일이다.

[0018] 전극 물질 조성물은 대개 소량의 결합제와 혼합된 전기 활물질로 구성된다. 선택적으로, 전도도를 향상시키기 위한 물질(전형적으로 흑연)과 같은 다른 성분이 존재할 수 있다.

[0019] 전극이 캐소드 또는 애노드일 때, 전기 활물질은 상이하다.

[0020] 캐소드용 전기 활물질은 전형적으로 Li를 포함하는 금속성 옥사이드 및 염으로부터 선택되며, 전형적으로 이들은 Co, Mn, Ni, Fe와 같은 다른 금속도 포함하는 혼합 옥사이드 및 염이다.

[0021] 바람직하게는, 리튬-이온 이차 배터리용 캐소드 물질을 위한 금속성 옥사이드 및 염은 하기로부터 선택된 하나 이상의 리튬 함유 화합물을 포함할 수 있다:

[0022] (i) 화학식 $LiMQ_2$의 금속 칼코게나이드(여기서, M은 전이 금속, 바람직하게는 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V로부터 선택된 적어도 하나의 금속이고, Q는 바람직하게는 O 또는 S로부터 선택된 칼코겐임). 이들 중에서, 화학식 $LiMO_2$의 리튬-기반 금속 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기 정의된 것과 동일하다. 이의 특히 바람직한 예는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2(0 < x < 1)$ 및 스피넬-구조화된 $LiMn_2O_4$를 포함할 수 있음,

[0023] (ii) 화학식 $M1M2(JO_4)_fE_{1-f}$의 리튬화된 또는 부분적으로 리튬화된 전이 금속 산소음이온-기반 전기-활물질(여기서, M1은 리튬이고, 이는 M1 금속의 20% 미만을 나타내는 하나 이상의 다른 알칼리 금속에 의해 부분적으로 치환될 수 있고, M2는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 +2의 산화 수준의 전이 금속이고, 이는 M2 금속의 35% 미만을 나타내고 +1 내지 +5의 산화 수준의 하나 이상의 추가 금속에 의해 부분적으로 치환될 수 있고, JO_4는 임의의 산소음이온이고, 여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이고, E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는 일반적으로 0.75와 1 사이에 포함되는 JO_4 산소음이온의 몰 분율이다). 상기 정의된 바와 같은 $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 전기-활물질은 바람직하게는 포스페이트-기반이고, 정렬되거나 변형된 올리빈 구조를 가질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 양극을 형성하는 경우의 전기 활성 화합물은 화학식 $Li_{3-x}M'_yM"_{2-y}(JO_4)_3$을 갖는다(여기서, $0 \le x \le 3$, $0 \le y \le 2$, M' 및 M"는 동일하거나 상이한 금속이고, 이들 중 적어도 하나는 전이 금속이고, JO_4는 바람직하게는 또 다른 산소음이온으로 부분적으로 치환될 수 있는 PO_4이고, 여기서 J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 더욱더 바람직하게는, 전기 활성 화합물은 화학식 $Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$의 포스페이트-기반 전기-활물질이고, 여기서 $0 \le x \le 1$이고, 여기서 x는 바람직하게는 1임(즉, 화학식 $LiFePO_4$의 리튬 철 포스페이트),

[0024] (iii) 하기 일반 화학식 (III)의 리튬-함유 복합 금속 옥사이드

[0025] [화학식 III]

[0026] $LiNi_xM1_yM2_zY_2$

[0027] [상기 식에서, M1 및 M2는 서로 동일하거나 상이하고, Co, Fe, Mn, Cr 및 V로부터 선택된 전이 금속이고, $0.5 \le x \le 1$이고, 여기서 y+z는 1-x이고, Y는 칼코겐을 나타내고, 바람직하게는 O 및 S로부터 선택됨].

[0028] 이러한 구현예에서 전기 활물질은 바람직하게는 Y가 O인 화학식 (III)의 화합물이다. 추가의 바람직한 구현예에서, M1은 Mn이고 M2는 Co이거나, M1은 Co이고 M2는 Al이다.

[0029] 이러한 활물질의 예는 이하에서 NMC로 지칭되는 $LiNi_xMn_yCo_zO_2$, 및 이하에서 NCA로 지칭되는 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$를 포함한다.

[0030] 상세하게는, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$와 관련하여, 망간, 니켈, 및 코발트의 함량 비율을 변화시켜 배터리의 전력 및 에너

지 성능을 조정할 수 있다.

[0031] 본 발명의 이러한 구현예에서, 전기 활물질은 바람직하게는 $0.5 \leq x \leq 1$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, 및 $0 \leq z \leq 0.5$ 인 상기 정의된 바와 같은 화학식 (III)의 화합물이다.

[0032] 화학식 (III)의 양극에 적합한 전기 활물질의 비제한적인 예는 특히:

[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] $LiNI_{0,9}Mn_{0,05}Co_{0,05}O_2$를 포함한다.

[0042] 이들 화합물 중에서, 화합물

[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] $LiNI_{0,9}Mn_{0,05}Co_{0,05}O_2$가 특히 바람직하다.

[0047] 애노드용 전기 활물질은 전형적으로 하나 이상의 탄소-기반 물질 및/또는 하나 이상의 실리콘-기반 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 탄소-기반 물질은 천연 또는 인공 흑연과 같은 흑연, 그래핀, 또는 카본 블랙으로부터 선택될 수 있다. 이들 물질은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0048] 탄소-기반 물질은 바람직하게는 그래파이트이다.

[0049] 실리콘-기반 화합물은 클로로실란, 알콕시실란, 아미노실란, 플루오로알킬실란, 실리콘, 실리콘 클로라이드, 실리콘 카바이드 및 실리콘 옥사이드로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 더욱 구체적으로, 실리콘-기반 화합물은 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 카바이드일 수 있다.

[0050] 전기 활물질에 존재할 때, 실리콘-기반 화합물은 전기 활물질의 총 중량에 대해 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량% 범위의 양으로 포함된다.

[0051] 전극 물질의 또 다른 성분은 결합제이다. 결합제는 전극의 중요한 성분인데, 그 이유는 이것이 집전체 및 전기 활물질에 대한 우수한 접착력을 보장하여, 전기 활물질이 필요에 따라 전자를 전달하는 것을 가능하게 하는 역할을 하기 때문이다.

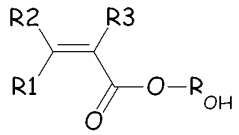
[0052] 전형적으로, 결합제는 중합체 물질이다. 결합제로서 사용 가능한 적합한 중합체 물질은, 예를 들어, VDF 기반 중합체, SBR 고무, PAI 중합체, 사카라이드 기반 중합체(CMC, 알기네이트, 키토산), 폴리아크릴산 등이다. 본 발명에서, 바람직하게는 결합제는 적어도 50 중량%의 하나 이상의 VDF 기반 중합체를 포함한다. 이는 VDF 기반 중합체가, 구체적으로는 CO_2 및 초임계 CO_2를 사용할 때 가압 가스가 표면 및 기공에 침투하는 것을 가능하게 하기 위한 최상의 표면 특성을 보유하기 때문이다.

[0053] "VDF 기반 중합체"의 경우, 1,1, 디플루오로 에틸렌(비닐리덴 디플루오라이드, 또는 VDF)으로부터 유래된 대부분의 반복 단위를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 의도한다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 VDF 기반 중합체

는 적어도 50 몰%, 바람직하게는 적어도 70 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 몰%, 가장 바람직하게는 적어도 90 몰%의, VDF로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 모든 백분율은 중합체에서 반복 단위의 총량을 기준으로 한다.

[0054] 본 발명에서 결합제로서 적합한 VDF 중합체는 바람직하게는 0.1 내지 10 몰%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 7.5 몰%, 더욱더 바람직하게는 0.2 내지 5 몰%의, 극성 기, 바람직하게는 카르복실 기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합으로부터 유래된 반복 단위를 포함한다. 이러한 비-플루오르화 공단량체의 예는 특히 친수성 (메트)아크릴 단량체이다.

[0055] 친수성 (메트)아크릴 단량체는 바람직하게는 하기 화학식을 따른다:

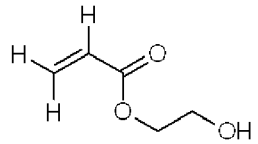


[0056]

[0057] [상기 식에서, R1, R2, R3 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_3 탄화수소 기이고, R_{OH}는 수소, 또는 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 C_1-C_5 탄화수소 모이어티임]. 친수성 (메트)아크릴 단량체의 비제한적인 예는 특히 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트; 하이드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트이다.

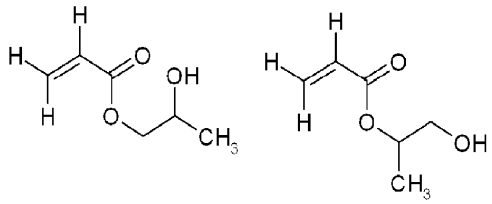
[0058] 친수성 (메트)아크릴 단량체는 더욱 바람직하게는 하기로부터 선택된다:

[0059] - 하기 화학식의 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA):



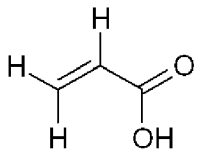
[0060]

[0061] - 하기 화학식 중 어느 하나의 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(HPA):



[0062]

[0063] - 하기 화학식의 아크릴산(AA):



[0064]

[0065] - 및 이들의 혼합물.

[0066] 가장 바람직하게는, 친수성 (메트)아크릴 단량체는 AA 및/또는 HEA이다.

[0067] 놀랍게도, 당업계에 공지된 바와 같이, 이러한 결합제가 집전체에 대한 더 높은 접착력을 제공할지라도(예를 들어, Solvay로부터의 WO2008129041A1호 참고), 결과적으로 기술된 바와 같은 극성 공단량체를 포함하는 VDF 중합체를 포함하는 결합제를 포함하는 전극 물질이 본 발명의 방법으로 더욱 용이하고 효율적으로 회수될 수 있다는 것이 발견되었다.

[0068] 상기 기재된 바와 같은 VDF 중합체를 포함하는 결합제는 캐소드에서 결합제로서 사용하기에 특히 적합하다.

[0069] 전극 물질을 위한 통상적인 조성물은 전극 물질의 총 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%의 전기 활물질, 및 1 내지 20 중량%의 결합제를 포함한다.

[0070] 본 발명의 프로세스의 제2 단계에서, 제1 단계에서 제공된 적어도 하나의 전극은 상승된 압력에서 가스 또는 초임계 유체에 노출되어야 한다. 이를 위해, 전극은 평평한 구성으로 완전히 언롤링되고/되거나 언폴딩되는 것이 바람직하다. 요망되는 경우, 이는 더 작은 조각으로 절단될 수 있지만, 본 발명의 방법의 장점 중 하나는 전극이 이들을 미리 절단할 필요 없이 전체적으로 본 방법을 거칠 수 있다는 것이다.

[0071] 고압에서의 처리는 임의의 적합한 장비에서 수행될 수 있다. 전형적으로 오토클레이브가 사용될 것이다. 전극의 다수의 층은 방법의 결과에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 중첩될 수 있다. 바람직하게는, 다수의 전극이 동시에 처리될 때, 전극은 동일한 유형, 즉, 모두 애노드이거나 모두 캐소드이다. 전극 물질의 교차 오염을 최소화하기 위해, 동시에 고압으로 처리된 모든 전극이 동일한 전극 물질을 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0072] 본 발명에서 사용될 가스 또는 초임계 유체의 선택은 가스 또는 초임계 유체의 주요 효과가 기계적이기 때문에 특히 중요한 것은 아니다. 다시 말해서, 가스 또는 초임계 유체는 전극 물질의 기공으로 투과되고, 압력이 급격하게 해제될 때, 전극 물질은 집전체로부터 분리된다. 그러나, 분리 프로세스에서 더 효과적이거나 보다 온화한 조건을 필요로 하는 일부 바람직한 가스 또는 초임계 유체가 더 나은 성능을 발휘할 수도 있다. 바람직한 가스 또는 초임계 유체는 바람직하게는 극성과 관련하여 결합제에 대한 특정 친화성을 갖고 전극의 성분 중 임의의 것과 반응하지 않도록 선택될 수 있다. 본 발명의 방법에서 가스 또는 초임계 유체에 사용될 수 있는 바람직한 화학적 화합물은 0.470 내지 0.220 g/ml 범위 내의 임계 밀도를 갖는다. 더욱 바람직한 화학적 화합물의 예는, 예를 들어, CO_2, H_2O, CH_3OH, CH_3CH_2OH, $(CH_3)_2CO$, N_2O, NH_3이다. 결합제가 VDF 기반 중합체를 포함하는 경우, 자체적으로 효과적이지만 NH_3 및 일반적으로 염기성 특성을 갖는 화학적 화합물의 사용은 결합제와 부정적으로 상호작용할 수 있으므로 바람직하지 않다. 결합제가 VDF 기반 중합체를 포함하는 경우, 목록의 다른 화학적 화합물은 NH_3보다 바람직하다. 압력을 증강하기 위해 하나 이상의 화학적 화합물이 사용될 수 있지만, 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 오토클레이브는 대기압에서 공기로 밀봉될 것이고, 그 후 하나 이상의 화합물이 도입되어 압력을 증강한다. 일부 구현예에서, 압력을 증강하기 위해 하나 이상의 화학적 화합물을 도입하기 전에 공기가 오토클레이브로부터 제거될 수 있다. 고압에서의 처리는 60 내지 300 bar, 바람직하게는 90 내지 270 bar, 더욱 바람직하게는 100 내지 250 bar의 압력에서 수행된다. 처리가 수행되는 온도는 중요하지 않다. 일반적으로, 30 내지 200℃의 온도에서 작동시키는 것이 바람직하다. 분명히, 사용되는 물질에 따라, 온도는 요망되는 범위 내의 압력이 선택된 가스 또는 초임계 유체를 이용하여 증강될 수 있는 방식으로 선택되어야 한다. 예를 들어, CO_2의 경우 적합한 온도는 30 내지 400℃이고; H_2O의 경우 100 내지 700℃이고, CH_3OH의 경우 40 내지 500℃이고, CH_3CH_2OH의 경우 50 내지 600℃이다.

[0073] 압력을 증강하기 위해 본 발명에서 사용하기에 바람직한 화학적 화합물은 CO_2이고, 더욱더 바람직하게는 초임계 CO_2(즉, CO_2 상 다이어그램에 따른 초임계 조건에 있는 온도 및 압력에서의 CO_2)이다.

[0074] 본 발명의 프로세스의 바람직한 구현예에서, 전극은 오토클레이브를 밀봉하기 전에 공용매와 접촉된다. 이러한 단계는 분리 프로세스를 용이하게 하는 것으로 밝혀졌다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 공용매로 전극 물질을 습윤시키는 것은 물질의 기공 내에서, 그리고 구체적으로는 전극 물질과 집전체 사이의 접합부에서의 기공에서 가스 또는 초임계 유체의 침투를 용이하게 하는 것으로 여겨진다. 적합한 공용매는 물 또는 약산성 수용액, 알코올, 액체 CO_2, 선형 또는 사이클릭 에스테르, 극성 비양성자성 용매, 예컨대, N-메틸-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, γ-발레로락톤, γ-부티로락톤, 디에스테르, 예컨대, Rhodiasolv® RPDE이다. CO_2가 사용될 때, 이는 고압 처리를 위해 선택된 조건에서 프로세스의 수행 동안 액체 및 이후 가스/초임계 유체 상태로 변할 수 있기 때문에, 보다 용이한 취급을 위해 고체 형태로 오토클레이브에 도입될 수 있다. 오토클레이브 또는 다른 내압 장비가 밀봉된 후, 온도는 요망되는 수준이 되고 압력은 전형적으로 유입구를 통해 증가한다. 대안적으로, 또는 압력을 보다 정확하게 제어하기 위해 사용될 수 있는 유입구와 조합되어 공용매가 선택되고, 선택된 온도에 도달하면, 상기 공용매가 가스 또는 초임계 유체로 전환되어 시스템 내에서 요망되는 압력을 증강하는 양으로 오토클레이브에 도입될 수 있다.

[0075] 놀랍게도 선택된 온도 및 압력에 대한 노출 시간이 매우 짧을 수 있다는 것을 발견하였는데, 그 이유는 단순히 전극을 고압에 노출시키는 것이 가스 또는 초임계 유체를 기공으로 거의 즉시 투과시키는 것을 가능하게 하기 때문이다. 선택된 조건에 대한 더 긴 노출은 가스 또는 초임계 유체가 전극 물질의 기공 내로 보다 완전하게 침

투하는 것을 보장하고 결합제 표면 상에 흡착된다는 점에서 유익할 수 있지만, 더 긴 노출 시간의 이점은 노출 시간을 증가시킬 때 점점 더 낮아지는 경향이 있으므로, 바람직하게는 노출 시간은 0.1초 내지 24시간으로 크게 달라질 수 있지만, 더욱 바람직하게는 프로세스의 경제성을 위해 0.1초 내지 60분의 노출 시간이 바람직하다.

[0076] 본 발명의 방법의 제3 단계는 이전 단계에서 설정된 압력의 급격한 감소이다. 시스템에서 압력을 급격하게 감소시킬 때, 가스(또는 초임계 유체)는 급격하게 팽창하여 집전체 포일로부터 전극 물질의 분리를 야기한다.

[0077] 이론에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 가스 또는 초임계 유체는 전극 물질의 기공에 침투하고 중합체 결합제에 의해 표면적으로 흡착될 수도 있는 것으로 여겨진다.

[0078] 시스템에서 압력이 급격하게 해제되는 경우, 가스 또는 초임계 유체는 기공 밖으로 이동하기 전에 매우 빠르게 팽창하여 전극 물질 코팅의 크기 및 형상의 변화를 야기한다. 크기 및 형상의 이러한 변화는 전극 물질과 집전체 간의 접착력의 완전한 상실을 야기한다. 집전체 필름은 전형적으로 손상되지 않은 형태로 회수될 수 있는 반면, 전극 물질은 단편으로 수집되고/되거나 집전체의 표면으로부터 브러시로 제거될 수 있다.

[0079] 상기 언급된 바와 같이, 요망되는 효과를 얻기 위해서는 압력 해제가 매우 빠르게 일어나야 하므로, 30초 이하 내에 적어도 60 bar의 강하가 필요하다. 그러나, 원칙적으로 압력 강하가 빠르고 클수록 프로세스는 더 효과적이다. 따라서, 바람직하게는 프로세스는 30초 이하 내에, 더욱더 바람직하게는 20초 이하 내에, 더욱더 바람직하게는 10초 이하 내에 적어도 90 bar의 압력 강하를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 압력은 30초 미만, 바람직하게는 20초 미만, 더욱 바람직하게는 10초 미만 내에 최대 처리 압력으로부터 주위 압력으로 해제된다.

[0080] 본 발명의 프로세스는 집전체 포일이 전체적으로 회수되고 그대로 재사용될 수 있는 반면, 전극 물질이 별도로 회수되고 (예를 들어, 결합제를 위한 용매를 사용하여) 결합제로부터 전기-활물질을 분리하기 위해 공지된 방법들 중 하나에 따라 처리될 수 있기 때문에 특히 유리하다. 본 발명의 방법의 이점 중 하나는 집전체로부터의 전극 물질의 오염이 본질적으로 0이라는 것이다. 프로세스는 사용된 가스 또는 초임계 유체가 전부 회수되고 재사용될 수 있기 때문에 환경 친화적이다.

[0081] 본 발명의 프로세스는 캐소드를 회수하는 데 특히 유용한데, 그 이유는 캐소드의 전기 활물질(Li 기반 혼합 옥사이드 및 염)이 배터리의 가장 고가의 성분이고 고순도 요건을 가지며 이에 따라 이들의 재활용이 극도의 경제적 및 환경적 중요성을 갖기 때문이다.

[0082] 본원에 참조로 포함되는 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시가 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 충돌하는 경우, 본 설명이 우선할 것이다.

[0083] **실시예**

[0084] 실시예 1

[0085] 집전체로서 Al 포일 및 전기 활물질로서 PVDF/AA 결합제(Solef® 5130) 및 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$를 포함하는 캐소드 물질을 포함하는 3개의 평평한 캐소드(각각 4×0.5 cm의 치수를 가짐)를 100 mL의 부피를 갖는 스테인레스강 오토클레이브에 넣었다. 14 g의 고체 CO_2를 캐소드의 최상부에 분배하여 첨가하였다. 이후 오토클레이브를 닫고 100℃까지 가열하였다. CO_2 압력을 95 bar인 것으로 측정하였고, CO_2 유입구를 사용하여 100 bar로 조절하였다. 선택된 압력 및 온도를 15분 동안 유지한 다음, 오토클레이브의 유출구를 개방함으로써 압력을 5초 내에 주위 압력으로 급격하게 감소시켰다. 캐소드 물질은 Al 포일로부터 완전히 박리된 것으로 밝혀졌고 전부 회수될 수 있었다. Al 포일은 손상되지 않았다.

[0086] 실시예 2

[0087] 실시예 1과 동일한 프로세스를 사용하였지만 동일한 크기의 3개의 평평한 애노드를 사용하였다(Cu 집전체, 및 SBR 결합제를 갖는 애노드 물질 그래파이트/실리콘 옥사이드). 애노드 물질은 Cu 포일로부터 완전히 박리된 것으로 밝혀졌다. Cu 포일은 온전하였다.