



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월03일

(11) 등록번호 10-2738136

(24) 등록일자 2024년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
H01M 4/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7043316
(22) 출원일자(국제) 2020년12월25일
심사청구일자 2023년12월18일
(85) 번역문제출일자 2022년12월09일
(65) 공개번호 10-2023-0025778
(43) 공개일자 2023년02월23일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2020/139555
(87) 국제공개번호 WO 2021/253787
국제공개일자 2021년12월23일
(30) 우선권주장
PCT/CN2020/096672 2020년06월17일 중국(CN)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
CN109478698 A
CN110233235 A
JP2006331707 A

(73) 특허권자
취알에스티 인터내셔널 리미티드
중국 홍콩 뉴 테리토리즈 샤틴 온 레이 스트리트
18 테크놀로지 파크 12층 유닛9-10
(72) 발명자
호 캄 퓨
홍콩 999077 뉴 테리토리즈 샤틴 홍콩 싸이언스
파크 넘버 2 싸이언스 파크 이스트 애비뉴 포토닉
스 센터 2층 유닛 212
지앙 잉카이
홍콩 999077 뉴 테리토리즈 샤틴 홍콩 싸이언스
파크 넘버 2 싸이언스 파크 이스트 애비뉴 포토닉
스 센터 2층 유닛 212
동 양지안
중국 528000 광둥 포산 순더 디스트릭트 다량 우
샤 네이버후드 커미티 신후이 로드 넘버 21-8
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

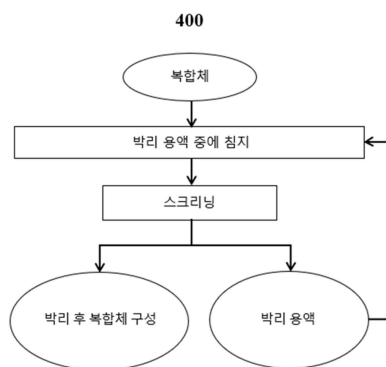
심사관 : 김태홍

(54) 발명의 명칭 복합체 박리 방법

(57) 요약

본 발명은 복합체를 박리 용액 중에 침지시켜 복합체를 박리하는 방법을 제공하고; 여기서 상기 복합체는 기관 및 기관의 일면 또는 양면에 도포되고, 폴리머 바인더를 포함하는 코팅을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 약산-함유 박리 용액의 사용으로 매우 효율적인 방식으로 복합체를 완전히 박리할 수 있다. 또한, 본 명세서에 개시된 박리 방법은 복잡한 분리 공정, 기관의 오염 및 부식을 피하고 우수한 물질 회수를 가능하게 한다. 전지용 전극 박리 방법의 응용 또한 개시된다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)

(30) 우선권주장

PCT/CN2020/110065	2020년08월19일	중국(CN)
PCT/CN2020/110105	2020년08월19일	중국(CN)
PCT/CN2020/117615	2020년09월25일	중국(CN)
PCT/CN2020/117738	2020년09월25일	중국(CN)
PCT/CN2020/117767	2020년09월25일	중국(CN)
PCT/CN2020/117789	2020년09월25일	중국(CN)
PCT/CN2020/129129	2020년11월16일	중국(CN)

명세서

청구범위

청구항 1

복합체를 박리 용액 중에 침지시켜 복합체를 박리하는 방법으로서,

상기 복합체는 기관, 및 기관의 일면 또는 양면에 도포되고, 폴리머 바인더를 포함하는 코팅을 포함하고; 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 및 니트릴기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함하고; 상기 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 15 몰% 내지 85 몰%이고,

상기 산기-함유 모노머는 카르복실산기-함유 모노머, 술폰산기-함유 모노머, 포스폰산기-함유 모노머 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고,

상기 카르복실산기-함유 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 2-부틸 크로톤산, 신남산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 테트라콘산, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, cis-2-펜텐산, trans-2-펜텐산, 안젤산, 티글산, 3,3-디메틸 아크릴산, 3-프로필 아크릴산, trans-2-메틸-3-에틸 아크릴산, cis-2-메틸-3-에틸 아크릴산, 3-이소프로필 아크릴산, trans-3-메틸-3-에틸 아크릴산, cis-3-메틸-3-에틸 아크릴산, 2-이소프로필 아크릴산, 트리메틸 아크릴산, 2-메틸-3,3-디에틸 아크릴산, 3-부틸 아크릴산, 2-부틸 아크릴산, 2-펜틸 아크릴산, 2-메틸-2-헥센산, trans-3-메틸-2-헥센산, 3-메틸-3-프로필 아크릴산, 2-에틸-3-프로필 아크릴산, 2,3-디에틸 아크릴산, 3,3-디에틸 아크릴산, 3-메틸-3-헥실 아크릴산, 3-메틸-3-tert-부틸 아크릴산, 2-메틸-3-펜틸 아크릴산, 3-메틸-3-펜틸 아크릴산, 4-메틸-2-헥센산, 4-에틸-2-헥센산, 3-메틸-2-에틸-2-헥센산, 3-tert-부틸 아크릴산, 2,3-디메틸-3-에틸 아크릴산, 3,3-디메틸-2-에틸 아크릴산, 3-메틸-3-이소프로필 아크릴산, 2-메틸-3-이소프로필 아크릴산, trans-2-옥텐산, cis-2-옥텐산, trans-2-데센산, α -아세톡시아크릴산, β -trans-아릴옥시아크릴산, α -클로로- β -E-메톡시아크릴산, 메틸 말레산, 디메틸 말레산, 페닐 말레산, 브로모 말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산, 디플루오로 말레산, 노닐 수소 말레에이트, 데실 수소 말레에이트, 도데실 수소 말레에이트, 옥타데실 수소 말레에이트, 플루오로알킬 수소 말레에이트, 말레산 무수물, 메틸 말레산 무수물, 디메틸 말레산 무수물, 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 메타크릴로일, 메타크릴로일 클로라이드, 메타크릴로일 플루오라이드, 메타크릴로일 브로마이드 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되며,

상기 술폰산기-함유 모노머는 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, 알릴비닐술폰산, 알릴술폰산, 메트알릴술폰산, 스티렌술폰산, 2-술포에틸 메타크릴산, 2-메틸프로-2-펜-1-술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 술폰산, 3-알릴 옥시-2-히드록시-1-프로판 술폰산 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고,

상기 포스폰산기-함유 모노머는 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 비닐 벤질 포스폰산, 아크릴아미드 알킬 포스폰산, 메타크릴아미드 알킬 포스폰산, 아크릴아미드 알킬 디포스폰산, 아크릴로일포스폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산, 비스(2-메타크릴로일옥시에틸) 포스폰산, 에틸렌 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산, 에틸-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코폴리머는 아미드기-함유 모노머, 히드록시기-함유 모노머, 에스테르기-함유 모노머, 에폭시기-함유 모노머, 불소-함유 모노머 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 더 포함하는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머

단위의 총 몰 수를 기준으로, 5 몰% 내지 85 몰%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기관은 호일, 시트, 필름 또는 이들의 조합의 형태이고; 여기서 상기 기관은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 상기 기관은 외층 및 내층을 포함하는 2층 구조를 가지고, 상기 외층은 전도성 물질을 포함하고, 상기 내층은 폴리머 물질 또는 다른 전도성 물질을 포함하는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전도성 물질은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 상기 폴리머 물질은 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로오스 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 5 몰% 내지 85 몰%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코폴리머는 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 더 포함하는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니트릴기-함유 모노머는 아크릴로니트릴, α -할로게노아크릴로니트릴, α -알킬아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴, α -플루오로아크릴로니트릴, 메트아크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴, α -이소프로필아크릴로니트릴, α -n-헥실아크릴로니트릴, α -메톡시아크릴로니트릴, 3-메톡시아크릴로니트릴, 3-에톡시아크릴로니트릴, α -아세톡시아크릴로니트릴, α -페닐아크릴로니트릴, α -톨릴아크릴로니트릴, α -(메톡시페닐)아크릴로니트릴, α -(클로로페닐)아크릴로니트릴, α -(시아노페닐)아크릴로니트릴, 비닐리덴 시아나이드 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 상기 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 15 몰% 내지 85 몰%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 아미드기-함유 모노머는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸 메타크릴아미드, N-에틸 메타크릴아미드, N-n-프로필 메타크릴아미드, N-이소프로필 메타크릴아미드, 이소프로필 아크릴아미드, N-n-부틸 메타크릴아미드, N-이소부틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-메틸올 메타크릴아미드, N-(메톡시메틸)메타크릴아미드, N-(에톡시메틸)메타크릴아미드, N-(프로폭시메틸)메타크릴아미드, N-(부톡시메틸)메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노 프로필 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸올 메타크릴아미드, 디아세톤 메타크

릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 메타크릴로일 모르폴린, N-히드록실 메타크릴아미드, N-메톡시메틸 아크릴아미드, N-메톡시메틸 메타크릴아미드, N,N'-메틸렌-비스-아크릴아미드 (MBA), N-히드록시메틸 아크릴아미드 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 상기 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 0 몰% 내지 35 몰%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 박리 용액은 박리제 및 수성 용매를 포함하는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 박리제는 포름산, 아세트산, 글리콜산, 글리옥살산, 옥살산, 프로피온산, 아크릴산, 프로피올산, 락트산, 3-히드록시프로피온산, 글리세린산, 피루브산, 3-옥소프로피온산, 2,3-디옥소프로피온산, 말론산, 타르트론산, 디히드록시말론산, 메속살산, 글리시딕산, 부티르산, 이소부티르산, 크로톤산, 이소크로톤산, 메타크릴산, 비닐 아세트산, 테트룰산, 2-히드록시부티르산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 2-옥소부탄산, 아세토아세트산, 4-옥소부탄산, 부탄다이오산, 메틸말론산, 푸마르산, 말레산, 2-히드록시부탄다이오산, 타타르산, 옥살로아세트산, 디옥소숙신산, 발레르산, 이소발레르산, 2-메틸부티르산, 피발산, 3-히드록시발레르산, 4-히드록시펜탄산, 3-히드록시이소발레르산, 글루타르산, 2-옥소글루타르산, 3-옥소글루타르산, 2-푸로산, 테트라하이드로푸로산, 핵산산, 핵산다이오산, 시트르산, 아코니트산, 이소시트르산, 소르브산, 피멜산, 벤조산, 살리실산, 4-카르복시벤조산, 트리메스산, 펠리트산, 말산 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 상기 수성 용매는 물이거나, 또는 51 중량% 내지 100 중량%의 비율의 물 및 부성분을 함유하는 용액인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 부성분은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올, 아세톤, 디메틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 박리 용액에 대한 복합체의 중량비는 0.01% 내지 5%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 박리 용액 중의 박리제의 농도는, 박리 용액의 총 중량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 1 중량%인, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 복합체는 박리 용액 중에 15분 내지 120분의 시간 동안 침지되고; 상기 복합체는 25℃ 내지 95℃의 온도에서 박리 용액 중에 침지되는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

복합체-박리 용액 혼합물이 10 rpm 내지 3000rpm의 속도로 교반되고; 상기 복합체-박리 용액 혼합물이 1분 내지 120분의 시간 동안 교반되는, 복합체를 박리하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물질 재활용 방법 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 기관 및 기관의 한 면 또는 양면에 도포된 코팅을 포함하는 복합체의 박리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 도시화의 증가, 기술 혁신의 급속한 발전 및 그에 따른 제품의 빈번한 교체 또는 폐기물 소모품의 처분은 제품의 수명 단축 및/또는 폐기물의 과잉 생산을 초래했다. 인간의 건강에 대한 악영향, 환경에 대한 악영향 및 자원 고갈과 같은 폐기물 과대 발생과 관련된 문제가 증가하고 있음에 따라, 다양한 폐기물 처리 수단을 사용하여 이러한 전세계적인 문제를 해결하기 위한 신속한 조치를 취해야 한다는 것이 촉구되고 있다.

[0003] 폐기물 감소 체계의 핵심 구성 요소인 재활용은 재사용을 위해 폐기물에서 귀중한 물질을 회수하는 것을 목표로 한다. 물질의 재활용은 천연 자원의 보존, 원료 추출과 관련된 에너지 소비(따라서, 생산 비용) 감소를 가져오고 온실 가스 및 SOx 배출을 줄여 환경 영향을 완화한다. 물질 재활용이 제공해야 하는 상당한 이점으로 인해, 물질을 재활용하는 고효율 방법을 개발하는 것이 순환 경제를 달성하는 데 가장 중요하다.

[0004] 복합체의 분리는 물질 재활용에 크게 관여하는 기술이다. 용어 "복합체"는 금속 기관의 한 면 또는 양면에 적용된 코팅을 갖는 금속 기관을 말하며, 상기 코팅은 폴리머 바인더를 포함한다. 폴리머 바인더는 코팅과 금속 기관 사이의 접착력을 담당한다. 금속 기관에 코팅을 적용하는 것은 다양한 기술 응용 분야에서 성능 요구 사항을 충족하기 위해 표면 특성을 변경하는 방법이다. 이는 접착, 배리어 형성, 스크래치 및 내마모성, 내화학성, 습윤성, 생체 적합성 등의 목적으로 활용되었다. 금속 기관의 코팅은 전지 제조, 멤브레인 기술, 포장재, 인쇄 회로 기관, 와이어 또는 케이블 및 생물 의학 응용에 자주 채택되었다.

[0005] 그러나, 제품의 수명이 다했거나, 제조 과정 중 즉각적인 재활용이 가능한 제품 불량(reject)이 발생함에 따라, 재활용 중에 제품 내에 포함된 복합체를 분리하는 단계를 거치는 것에 여러 가지 어려움이 존재한다.

[0006] 일 관점에서, 복합체의 박리는 코팅-금속 기관 계면에서가 아니라, 복합체 구성의 벌크층 내에서 발생할 수 있다. 예를 들어, 복합체의 분리는 코팅이 금속 기관에서 완전히 박리되지 않고 코팅의 일부가 금속 기관에 손상되지 않은 코팅의 벌크에서 발생한다.

[0007] 이는 후속 분리 공정의 도입을 필요로 하는 높은 수준의 불순물을 갖는 재생(reclaimed) 금속 기관 및 코팅 물질의 바람직하지 않은 회복 손실을 야기할 것이다. 다른 관점에서, 금속 기관으로부터의 코팅의 박리는 매우 비효율적이어서 최대 몇 시간이 걸릴 수 있다. 지속된 기간 동안 복합체를 급격한 박리 조건에 노출시키면, 복합체 구성 성분의 부식, 용해 및 손상, 부반응 생성물 발생 등과 같은 부작용이 발생되기 쉽다.

[0008] 추가 관점에서, 수계 코팅에 사용하기에 적합한 수성 폴리머 바인더는 수중에서 우수한 분산 및 안정성을 나타내므로, 코팅-금속 기관 접착력을 매우 강하게 촉진할 수 있으며, 이는 후속 재활용 단계에서 이들의 관련 금속 기관으로부터의 수계 코팅의 박리에서 추가적인 도전을 제기한다.

[0009] 본 발명에서, 복합체에 수성 폴리머 바인더를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와

같이 코팅-금속 기관 접착을 담당하는, 일반적으로 사용되는 폴리머 바인더는 물에 불용성이고, 가연성이고 독성이기 때문에 특별한 취급이 필요한 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 일부 특정 유기 용매에만 용해될 수 있다는 단점이 있다. NMP 증기를 회수하려면 건조 공정 중에 NMP 회수 시스템을 갖추어야 한다. 이는 많은 자본 투자가 필요하기 때문에 제조 공정에서 상당한 비용을 발생시킬 것이다. 따라서, 제조 공정에서 수분에 대한 노출이 중요한 문제가 아닌 응용 분야의 경우, 본 발명에서는, 회수 시스템의 큰 자본 비용을 줄일 수 있기 때문에, 수성 용매, 가장 일반적으로 물과 같은 보다 저렴하고 보다 환경 친화적인 용매를 사용하는 폴리머 바인더를 사용하는 것이 바람직하다.

[0010] 복합체의 박리는 코팅에 포함된 폴리머 바인더와 코팅-금속 기관 계면의 금속 기관 사이의 결합 파괴 및/또는 파손을 통해 달성된다. 그러나 다양한 특정 특성을 나타내는 다양한 조성의 많은 폴리머 바인더가 개발되고 있어, 단일 박리 방법이, 내부에 포함된 폴리머 바인더의 조성에 관계없이 복합체 분리에 적용되는 것은 매우 타당하지 않다.

[0011] 전술한 관점에서, 복합체의 완전한 박리를 달성하는 방법을 개발하려는 시도가 있어왔다. 한국 특허 출원 공보 20130099568 A는 전자기 유도 현상을 이용하여 폴리머를 탄화시켜 금속 표면 상에 코팅된 폴리머 필름을 포함하는 복합체를 분리하는 방법을 개시한다. 금속-폴리머 복합체는 먼저 전처리 단계를 거치는데, 여기서 폴리머-금속 복합체는 유도 가열 중, 단위 면적당 자기 밀도의 영향을 최대화 하기 위해 유도로에 충전되어, 금속 표면 상의 전자의 이동이 더 활성화된다. 유도 가열을 통해 금속-폴리머 복합체를 500~900℃까지 가열하여 폴리머와 금속 표면 사이의 결합력을 약화시키고, 이후 금속 표면 상에 코팅된 폴리머의 열분해를 유도하여 분리가 용이하도록 한다. 이 방법은 유도 가열 방법을 사용하여 상당한 에너지 절감 효과를 제공한다. 그러나, 상기 제안된 방법은 폴리머의 재생이 불가능한 경우 폴리머의 탄화를 초래한다. 또한 폴리머 분해 과정에서 유해하거나 유독한 오염 물질이 생성될 수 있다.

[0012] 전술한 과제의 관점에서, 코팅-금속 기관 계면에서 복합체의 고효율 및 완전한 박리를 달성하기 위한 통합되고 간단한 방법을 개발할 필요성이 항상 존재하며, 여기서 상기 복합체의 코팅은 수성 폴리머 바인더를 포함한다. 본 명세서에 개시된 복합체의 박리 방법은 복합체 코팅 내의 수성 폴리머 바인더와 금속 기관 사이의 결합 파괴 및/또는 파손을 달성하기 위해 개발되었다. 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 이러한 특성을 충족하는 박리 방법은 수성 폴리머 바인더를 포함하는 복합체에 적용 가능하며, 복잡한 분리 공정과 금속 기관의 오염을 모두 피할 수 있고, 우수한 재료 회수를 가능하게 하며, 짧은 시간 내에 복합체의 박리를 달성하게 할 수 있다.

발명의 내용

[0013] 전술한 필요는 본 명세서에 개시된 다양한 측면 및 실시예에 의해 충족된다. 일 측면에서, 본 발명은 복합체를 박리 용액 중에 침지시켜 복합체를 박리하는 방법을 제공하고; 여기서 상기 복합체는 기관 및 기관의 일면 또는 양면에 도포되고, 폴리머 바인더를 포함하는 코팅을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0014] 일부 구현예에서, 상기 기관은 금속 기관이다. 일부 구현예에서, 상기 기관은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 기관은 전기-전도성 수지를 더 포함한다.

[0015] 일부 구현예에서, 상기 박리 용액은 박리제 및 수성 용매를 포함한다.

[0016] 일부 구현예에서, 상기 박리제는 약산(weak acid)이다. 일부 구현예에서, 상기 약산은 유기산이다. 일부 구현예에서, 상기 유기산은 포름산, 아세트산, 글리콜산, 글리옥살산, 옥살산, 프로피온산, 아크릴산, 프로피올산, 락트산, 3-히드록시프로피온산, 글리세린산, 피루브산, 3-옥소프로피온산, 2,3-디옥소프로피온산, 말론산, 타르트론산, 디히드록시말론산, 메숙살산, 글리시딕산, 부티르산, 이소부티르산, 크로톤산, 이소크로톤산, 메타크릴산, 비닐아세트산, 테트롤산, 2-히드록시부티르산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 2-옥소부탄산, 아세트아세트산, 4-옥소부탄산, 부탄디산, 메틸말론산, 푸마르산, 말레산, 2-히드록시부탄다이오산, 타타르산, 옥살로아세트산, 디옥소숙신산, 발레르산, 이소발레르산, 2-메틸부티르산, 피발산, 3-히드록시발레르산, 4-히드록시펜탄산, 3-히드록시이소발레르산, 글루타르산, 2-옥소글루타르산, 3-옥소글루타르산, 2-푸로산, 테트라하이드로푸로산, 헥산산, 헥산다이오산, 시트르산, 아코니트산, 이소시트르산, 소르브산, 피멜산, 벤조산, 살리실산, 4-카르복시벤조산, 트리메산, 펠리트산, 말산 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0017] 본 명세서에 제공된 방법을 사용하여 달성된 복합체의 박리는 신속하고 간단하며 코팅 물질의 회복 손실, 코팅

물질 손상 및 금속 기관에 불순물 도입의 측면에서 불이익을 초래하지 않는다.

[0018] 다른 측면에서, 본 발명의 적용 중 하나로서, 전술한 방법은 전지 전극을 박리하는데 사용되며, 여기서 복합체는 전지 전극이고, 기관은 집전체이고 코팅은 전극층이다. 본 명세서에서 전극을 박리 용액 중에 침지시켜 전지 전극을 박리하는 방법이 제공되고; 상기 전극은 집전체 및 폴리머 바인더를 포함하는 상기 집전체의 일면 또는 양면 상에 코팅된 전극층을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0019] 전극층-집전체 계면에서 전 전극을 박리하기 위해 본 발명의 박리 용액을 간단히 사용함으로써 완전한 박리를 달성하는 데 걸리는 시간을 대폭 단축하고, 귀중한 물질 회수를 최대화하고, 집전체의 오염을 제거하고, 후속 다운스트림 처리의 필요를 방지할 수 있다. 또한, 본 명세서에 개시된 방법은 전극층 내의 집전체 및/또는 전극 활물질에 대한 부식 문제를 나타내지 않고, 캐소드 및 애노드 모두의 박리에 적용 가능한 것으로 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 일 구현예의 복합체의 단순화된 도면을 나타낸다.

도 2는 복합체의 제안된 코팅-금속 기관 계면 구조의 개략도를 나타낸다.

도 3은 복합체가 박리 용액 중에 침지되었을 때의 복합체의 제안된 코팅-금속 기관 계면 구조의 개략도를 나타낸다.

도 4는 본 명세서에 개시된 바와 같은 복합체를 박리하기 위한 단계 및 복합체 성분의 추출을 위한 이의 후속 추가 공정을 설명하는 구현예의 흐름도이다.

도 5는 양면 코팅된 캐소드를 0.50 중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 실시예 2의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다.

도 6은 박리 용액 중에 침지되어 있는 양면 코팅된 캐소드가 폴리머 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)를 포함하는 비교예 1의 회수된 캐소드를 도시한다.

도 7은 양면 코팅된 캐소드를 2.00중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 11의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다.

도 8은 양면 코팅된 캐소드를 0.50 중량% 농도의 황산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 8의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다.

도 9는 양면 코팅된 캐소드를 3.00중량%의 산 농도를 갖는 황산 및 시트르산, 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 16의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 일 측면에서, 본 발명은 복합체를 박리 용액 중에 침지시켜 복합체를 박리하는 방법을 제공하고; 여기서 상기 복합체는 기관 및 기관의 일면 또는 양면에 도포되고, 폴리머 바인더를 포함하는 코팅을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0022] 다른 측면에서, 본 발명은 전극을 박리 용액 중에 침지시켜 리튬-이온 전지를 박리하는 방법을 제공하고; 여기서 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체의 일면 또는 양면에 도포되고, 폴리머 바인더를 포함하는 전극층을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0023] 용어 "전극"은 "캐소드" 또는 "애노드"를 의미한다.

[0024] 용어 "양극"은 캐소드와 상호 교환되어 사용된다. 유사하게, 용어 "음극"은 애노드와 상호 교환되어 사용된다.

[0025] 용어 "폴리머 물질", "바인더", "폴리머 바인더" 또는 "바인더 물질"은 물질(들)을 원위치에 유지시키거나, 전도성 금속 기관 상으로 이들을 고정하여 복합체를 형성하는데 사용되는 화학적 화합물, 화합물의 혼합물 또는 폴리머를 의미한다. 일부 구현예에서, 폴리머 바인더는 전극 물질 및/또는 도전제를 원위치에 유지시키거나, 전도성 금속 부분 상으로 이들을 고정하여 전극을 형성하는데 사용되는 화학적 화합물, 화합물의 혼합물

또는 폴리머를 의미한다. 일부 구현예에서, 상기 전극은 도전체를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 바인더는 물과 같은 수성 용매 중에서 콜로이드를 형성한다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 바인더는 물과 같은 수성 용매 중에서 용액 또는 분산액을 형성한다.

- [0026] 용어 “도전체”는 화학적으로 불활성이고, 양호한 전기 전도성을 갖는 물질을 의미한다. 따라서, 전극의 전기 전도성을 개선하기 위해, 전극 형성 시, 상기 도전체를 전극 활물질과 혼합하는 경우가 많다.
- [0027] 용어 “복합체”는 금속 기관의 일면 또는 양면 상에 도포된 코팅을 갖는 금속 기관을 의미한다.
- [0028] 용어 “벌크”는 모든 유형의 상호 작용이 발생하는 표면에 비한 고체 또는 액체 물질 덩어리의 본체를 의미한다.
- [0029] 용어 “폴리머(polymer)”는 동일 또는 다른 유형의 모노머를 중합하여 제조되는 화합물을 의미한다. 총칭 “폴리머”는 “호모폴리머” 및 “코폴리머”를 포괄한다.
- [0030] 용어 “호모폴리머(homopolymer)”는 동일한 유형의 모노머의 중합에 의하여 제조되는 폴리머를 의미한다.
- [0031] 용어 “코폴리머(copolymer)”는 2 이상의 다른 유형의 모노머의 중합에 의하여 제조되는 폴리머를 의미한다.
- [0032] 본 명세서에 사용된 용어 “불포화(unsaturated)”는 하나 이상의 불포화 단위를 가지는 부위(moiety)를 의미한다.
- [0033] 용어 “알킬” 또는 “알킬기”는 포화, 비분지 또는 분지형 지방족 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 유래된, 일반식 C_nH_{2n+1} 을 가지는 1가의 기를 의미하고, 여기서, n 은 1 내지 20, 또는 1 내지 8 사이의 정수이다. 알킬기의 예는, 이에 제한되지 않으나, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 2-메틸-1-프로필, 2-메틸-2-프로필, 2-메틸-1-부틸, 3-메틸-1-부틸, 2-메틸-3-부틸, 2,2-디메틸-1-프로필, 2-메틸-1-펜틸, 3-메틸-1-펜틸, 4-메틸-1-펜틸, 2-메틸-2-펜틸, 3-메틸-2-펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 2,2-디메틸-1-부틸, 3,3-디메틸-1-부틸, 2-에틸-1-부틸, 부틸, 이소부틸, *t*-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸과 같은, (C_1-C_8) 알킬기를 포함한다. 더 장쇄의 알킬기는 노닐기 및 데실기를 포함한다. 알킬기는 하나 이상의 적합한 치환기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 나아가, 상기 알킬기는 분지 또는 비-분지형일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 알킬기는 적어도 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0034] 용어 “시클로알킬” 또는 “시클로알킬기”는 단일 고리 또는 복수 축합 고리를 가지는 포화 또는 불포화 고리형 비-방향족 탄화수소 라디칼을 의미한다. 시클로알킬기의 예는, 이에 제한되지 않으나, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로헵틸, 및 포화 시클릭 및 바이시클릭 테르펜과 같은 (C_3-C_7) 시클로알킬기, 및 시클로프로페닐, 시클로부테닐, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 및 시클로헵테닐, 및 불포화 시클릭 및 바이시클릭 테르펜과 같은 (C_3-C_7) 시클로알케닐기를 포함한다. 시클로알킬기는 하나 또는 2개의 적합한 치환기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 나아가, 상기 시클로알킬기는 모노시클릭 또는 폴리시클릭일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 시클로알킬기는 적어도 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 개의 탄소 원자를 가진다.
- [0035] 용어 “알콕시”는 산소 원자를 통하여 주 탄소쇄에 부착되는, 앞서 정의되는 바와 같은, 알킬기를 의미한다. 알콕시기의 일부 비-제한적 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 등을 포함한다. 또한, 앞서 정의한 알콕시는 치환 또는 치환되지 않을 수 있고, 여기서 치환기는, 이에 제한되지 않으나, 중수소, 히드록시, 아미노, 할로, 시아노, 알콕시, 알킬, 알케닐, 알킬닐, 메르캅토, 니트로 등일 수 있다.
- [0036] 용어 “알케닐”은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는, 불포화 직쇄, 분지쇄, 또는 시클릭 탄화수소 라디칼을 의미한다. 알케닐기의 예는 이에 제한되지 않으나, 에테닐, 1-프로페닐, 또는 2-프로페닐을 포함하고, 이는 상기 라디칼의 탄소 원자 중 하나 이상에서 임의로 치환될 수 있다.
- [0037] 용어 “아릴” 또는 “아릴기”는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 탄화수소로부터 수소 원자를 제거함으로써 유래된 유기 라디칼을 의미한다. 상기 아릴기의 비-제한적 예는 페닐, 나프틸, 벤질 또는 톨라닐(tolanyl)기, 섹시페닐렌(sexiphenylene), 페난트레닐, 안트라세닐, 코로네닐(coronenyl), 및 톨라닐페닐(tolanylphenyl)을 포함한다. 아릴기는 하나 이상의 적합한 치환기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 나아가, 상기 아릴기는 모노시클릭 또는 폴리시클릭일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 아릴기는 적어도 6, 7, 8, 9 또는 10 개의 탄소 원자를 함유한다.
- [0038] 용어 “지방족”은 C_1 내지 C_{30} 알킬기, C_2 내지 C_{30} 알케닐기, C_2 내지 C_{30} 알킬닐기, C_1 내지 C_{30} 알킬렌기, C_2 내지 C_{30} 알케닐렌기, 또는 C_2 내지 C_{30} 알킬닐렌기를 의미한다. 일부 구현예에서, 상기 알킬기는 적어도 2, 3, 4,

5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 함유한다.

- [0039] 용어 "방향족"은 임의로 헤테로원자 또는 치환기를 포함하는, 방향족 탄화수소 고리를 포함하는 기를 의미한다. 이러한 기의 예는, 이에 제한되지 않으나, 페닐, 톨릴, 바이페닐(biphenyl), o-터페닐(terphenyl), m-터페닐, p-터페닐, 나프틸, 안트릴, 페난트릴, 피레닐, 트리페닐레닐, 및 이의 유도체를 포함한다.
- [0040] 화합물 또는 화학적 부위를 설명하는데 사용되는 용어 "치환된"은 그 화합물 또는 화학적 부위의 적어도 하나의 수소 원자가 제2 화학적 부위로 대체됨을 의미한다. 치환기의 예는, 이에 제한되지 않으나, 할로젠; 알킬; 헤테로알킬; 알케닐; 알키닐; 아릴, 헤테로아릴, 히드록실; 알콕실; 아미노; 니트로; 티올; 티오에테르; 이민; 시아노; 아미도; 포스포네이트; 포스핀; 카르복실; 티오키르보닐; 술포닐; 술폰아미드; 아실; 포르밀; 아실옥시; 알콕시카르보닐; 옥소; 할로알킬(예를 들어, 트리플루오로메틸); 모노시클릭 또는 융합 또는 비-융합 폴리시클릭일 수 있는, 카르보시클릭 시클로알킬 (예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실) 또는 모노시클릭 또는 융합 또는 비-융합 폴리시클릭일 수 있는, 헤테로시클로알킬 (예를 들어, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라지닐, 모르폴리닐 또는 티아지닐); 카르보시클릭 또는 헤테로시클릭, 모노시클릭 또는 융합 또는 비-융합 폴리시클릭 아릴 (예를 들어, 페닐, 나프틸, 피롤릴, 인돌릴, 퓨라닐, 티오펜, 이미다졸릴, 옥사졸릴, 이소옥사졸릴, 티아졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 아크리디닐, 피라지닐, 피라다지닐, 피리미디닐, 벤즈이미다졸릴, 벤조티오펜 또는 벤조퓨라닐); 아미노 (1차, 2차 또는 3차); o-저급 알킬; o-아릴, 아릴; 아릴-저급 알킬; $-\text{CO}_2\text{CH}_3$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{OCH}_2\text{CONH}_2$; $-\text{NH}_2$; $-\text{SO}_2\text{NH}_2$; $-\text{OCHF}_2$; $-\text{CF}_3$; $-\text{OCF}_3$; $-\text{NH}$ (알킬); $-\text{N}$ (알킬)₂; $-\text{NH}$ (아릴); $-\text{N}$ (알킬)(아릴); $-\text{N}$ (아릴)₂; $-\text{CHO}$; $-\text{CO}$ (알킬); $-\text{CO}$ (아릴); $-\text{CO}_2$ (알킬); 및 $-\text{CO}_2$ (아릴)을 포함하고; 이러한 부위들은 또한 융합-고리 구조 또는 브릿지, 예를 들어 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 에 의하여 임의로 치환될 수 있다. 이들 치환기들은 임의로, 그러한 기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있다. 본원에 개시되는 모든 화학적 기들은 달리 명시하지 않는 한 치환될 수 있다.
- [0041] 용어 "할로젠" 또는 "할로"는 F, Cl, Br 또는 I를 의미한다.
- [0042] 용어 "모노머 단위"는 단일 모노머가 폴리머의 구조에 기여하는 구성 단위를 의미한다.
- [0043] 용어 "구조 단위"는 폴리머의 동일한 모노머 유형에 의해 기여되는 총 모노머 단위를 의미한다.
- [0044] 용어 "산 염 기(acid salt group)"는 산이 염기와 반응할 때 형성되는 산 염을 의미한다. 일부 구현예에서, 산의 양성자는 금속 양이온으로 대체된다. 일부 구현예에서, 산의 양성자는 암모늄 이온으로 대체된다. 일부 구현예에서, 산 염 기는 산이 물과 반응할 때 형성된다.
- [0045] 용어 "플래니터리 혼합기(planetary mixer)"는 용기 내 행성 운동을 수행하는 블레이드들로 구성되는, 균질한 혼합물 생산을 위하여 상이한 물질들을 혼합 또는 교반하는데 사용될 수 있는 장치를 의미한다. 일부 구현예에서, 상기 플래니터리 혼합기는 적어도 하나의 플래니터리 블레이드 및 적어도 하나의 고속분산 블레이드를 포함한다. 상기 플래니터리 및 고속분산 블레이드는 그들 자체의 축 상에서 회전하고, 또한 용기 주위로 연속 회전한다. 회전 속도는 1분에 회전체가 완료하는 회전 수를 나타내는, 분당 회전 단위(rpm)으로 표시될 수 있다.
- [0046] 용어 "초음파 발생기"는 샘플의 입자를 교반하기 위해 초음파 에너지를 적용할 수 있는 장비를 의미한다. 본 명세서에 개시된 슬러리를 분산시킬 수 있는 임의의 초음파 발생기가 본 발명에 사용될 수 있다. 초음파 발생기의 일부 비제한적 예에는 초음파 배쓰, 탐침형 초음파 발생기 및 초음파 유동 셀이 포함된다.
- [0047] 용어 "초음파 배쓰"는 초음파 에너지가 초음파 배쓰의 용기 벽을 통해 액체 샘플로 전달되는 장치를 의미한다.
- [0048] 용어 "탐침형 초음파 발생기"는 직접 초음파 처리를 위해 매질에 침지된 초음파 탐침을 의미한다. 용어 "직접 초음파 처리"라는 용어는 초음파가 처리 액체에 직접 커플링됨을 의미한다.
- [0049] 용어 "초음파 유동 셀" 또는 "초음파 반응기 챔버"는 초음파 처리가 플로우-쓰루 모드(flow-through mode)에서 수행될 수 있는 장치를 의미한다. 일부 구현예에서, 초음파 유동 셀은 단일 통과, 다중 통과 또는 재활용 구성이다.
- [0050] 용어 "도포하는(apply)"은 물질을 표면 상에 놓거나 펼치는 행위를 의미한다.
- [0051] 용어 "집전체"는 전극층과 접촉하고, 2차 전지 방전 또는 충전 중 전극으로 흐르는 전류를 전도할 수 있는 임의의 전도성 기판을 의미한다. 집전체의 일부 비-제한적 예는 단일 전도성 금속층 또는 기판, 및 카본 블랙계 코팅층과 같은 전도성 코팅층이 놓인 단일 전도성 금속층 또는 기판을 포함한다. 상기 전도성 금속층 또는 기판은

호일 또는 3-차원 망상 구조를 가지는 다공체 형태일 수 있고, 폴리머 또는 금속성 물질 또는 금속화된 폴리머 일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 3-차원 다공성 집전체는 컨포멀(conformal) 탄소층으로 덮인다.

- [0052] 용어 "전극층"은 전기화학적으로 활성인 물질을 포함하는, 집전체와 접촉하는 층을 의미한다. 일부 구현예에서, 상기 전극층은 집전체 상으로 코팅을 도포함으로써 형성된다. 일부 구현예에서, 상기 전극층은 집전체의 한 면 또는 양면 상에 위치한다. 다른 구현예에서, 3-차원 다공성 집전체가 상기 전극층과 컨포멀하게(conformally) 코팅된다.
- [0053] 용어 "실온"은 약 18 내지 약 30℃, 예를 들어, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 또는 30℃의 실내 온도를 의미한다. 일부 구현예에서, 실온은 약 20℃ $\pm$ 1℃ 또는 $\pm$ 2℃ 또는 $\pm$ 3℃의 온도를 의미한다. 다른 구현예에서, 실온은 약 22℃ 내지 약 25℃를 의미한다.
- [0054] 용어 "고형분(solid content)"은 증발 후 남아 있는 비휘발성 물질의 양을 의미한다.
- [0055] 용어 "박리 강도(peeling strength)"는 서로 결합되어 있는 집전체와 전극 활물질을 분리시키는데 요구되는 힘의 양을 의미한다. 이는 그러한 두 물질들 사이의 접착 강도에 대한 측정이고, 대개 N/cm로 표시된다.
- [0056] 용어 "접착 강도(adhesive strength)"는 서로 결합되어 있는 집전체와 폴리머 바인더 코팅을 분리하는데 필요한 힘의 양을 의미한다. 이는 그러한 두 물질 간의 접착 강도의 측정이고 대개 N/cm으로 표시된다.
- [0057] 용어 "C 속도(C rate)"는 그의 총 저장 용량에 대하여 Ah 또는 mAh로 표시되는, 셀 또는 전지의 충전 또는 방전 속도를 의미한다. 예를 들어, 1C 속도는 1시간에 저장된 에너지 모두가 이용됨을 의미하고; 0.1C는 1시간에 에너지 10%의 이용 또는 10시간에 전체 에너지 이용을 의미하고; 5C는 12분에 전체 에너지 이용을 의미한다.
- [0058] 용어 "암페어-시(ampere-hour(Ah))"는 전지의 저장 용량을 특정하는데 사용되는 단위이다. 예를 들어, 1 Ah 용량을 가지는 전지는 1시간 동안 1암페어 또는 2시간 동안 0.5A의 전류 등을 공급할 수 있다. 따라서, 1 암페어-시간(Ah)은 3,6000 쿨롱(coulombs)의 전하와 동등하다. 유사하게, 용어 "미니암페어-시간(mAh)"은 전지의 저장 용량의 단위로, 암페어-시간의 1/1,000이다.
- [0059] 용어 "전지 사이클 수명"은 전지가 이의 규격 용량(nominal capacity)이 그의 최초 정격 용량(initial rated capacity)의 80% 아래로 떨어지기 전에 수행할 수 있는, 완전한 충전/방전 사이클의 수를 나타낸다.
- [0060] 용어 "용량(capacity)"은 전지와 같은 전기화학 셀이 보유할 수 있는 전하의 총량을 나타내는 전기화학적 셀의 특징이다. 용량은 전형적으로 암페어-시간 단위로 표시된다. 용어 "비용량(specific capacity)"은 대개 Ah/kg 또는 mAh/g로 표시되는, 단위 중량당, 전지와 같은 전기화학 셀의 용량 아웃풋을 의미한다.
- [0061] 이하의 설명에서, 본원에 개시되는 모든 숫자는 "약" 또는 "대략"이라는 단어가 그와 관련하여 사용되는지 여부와 무관하게, 근사치이다. 숫자들은 1%, 2%, 5% 또는 때때로, 10 내지 20% 변할 수 있다. 하한 R^L 및 상한 R^U 을 가지는 수치 범위가 개시될 때마다, 그 범위에 속하는 숫자가 구체적으로 개시된다. 특히, 그 범위 내의 다음 숫자들이 구체적으로 개시된다: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, 여기서 k는 0% 내지 100% 범위로 변할 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이 두 개의 R 숫자에 의하여 정의되는 수치 범위 또한 구체적으로 개시된다.
- [0062] 본 명세서에 기술된 바와 같은 복합체는 금속 기관의 일면 또는 양면에 도포된 코팅을 갖는 금속 기관을 의미하며, 상기 코팅은 폴리머 바인더를 포함한다. 도 1은 100으로 표시된 복합체의 단순화된 도면을 나타낸다. 복합체(100)는 금속 기관(101)의 일면에 도포된 코팅(102)을 갖는 금속 기관(101)을 포함한다. 금속 기관 상에 코팅을 도포하는 것, 즉 복합체의 형성은 다양한 응용 분야의 성능 요구 사항을 충족하기 위한 기관의 표면 특성의 변경을 유발하는 가장 일반적으로 사용되는 기술 중 하나이다. 이는 보호 목적(예: 화학 물질, 부식, 스크래치 및 마모 등에 대한), 접착, 습윤성 개질, 생물 적합성 등을 위해 자주 사용되었다. 복합체 내 코팅 및 금속 기관 사이의 접착은 코팅에 포함된 폴리머 바인더 및 코팅이 도포된 금속 기관의 표면 사이의 상호 작용을 통해 달성된다.
- [0063] 수성 용매, 가장 일반적으로 물을 이용하는 수성 폴리머 바인더의 혼입이 본 발명에서 바람직하며, 이는 수계 코팅의 제조를 위한 기반을 형성한다. 수성 폴리머 바인더는 물에서 우수한 분산 및 안정성을 달성할 수 있으므로 코팅을 금속 기관에 강력하게 접착시킬 수 있다.
- [0064] 일부 구현예에서, 폴리머 물질은 코폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(a)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(a) 및 니트릴기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(b)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는

산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(a), 니트릴기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(b), 아미드기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c) 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 히드록실기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f), 불소 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 또는 이들의 조합을 더 포함한다.

[0065] 코폴리머의 구성을 잠재적으로 구성할 수 있는 전술한 각각의 모노머는 수소(H) 원자에 공유 결합되는 강한 전기 음성 원자, 특히 질소(N), 산소(O) 또는 불소(F) 원자(수소 결합 공여체로 알려짐, Dn) 또는 원자의 최외각 전자 껍질에 고립전자쌍을 갖는 다른 전기 음성 원자(수소 결합 수용체로 알려짐, Ac)로 구성된다. 이는 동일한 특징의 다른 분자(예: 금속 기관 표면에 위치)와의 잠재적인 수소 결합 형성을 허용한다. 따라서, 전술한 각각의 모노머는 독립적으로 적어도 하나의 수소 결합 형성기를 포함한다. 수소 결합 형성 시스템은 일반적으로 하기 식 1로 표시된다:

[0066]
$$Dn-HAc$$
 식 (1)

[0067] 여기서 Dn은 수소 결합 공여체이고; Ac는 수소 결합 수용체이며; 실선은 극성 공유 결합을 나타내며, 점선은 수소 결합을 나타낸다.

[0068] 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 산 염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 산 염 기는 산기의 염이다. 산 염 기의 음이온은 부분적으로 양전하를 띤 중(예를 들어 부분적으로 양전하를 띤 금속 중, 금속 기관 표면의 M^{*+})과 이온-쌍극자 상호 작용을 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 구조 단위 (a)는 알칼리 금속 카르복실염 기를 포함한다. 알칼리 금속산 염을 형성하는 알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 일부 실시양태에서, 구조 단위 (a)는 암모늄 카르복실염기를 포함한다.

[0069] 일부 구현예에서, 상기 기관은 금속 기관이다. 일부 구현예에서, 상기 기관은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 기관은 전기-전도성 수지를 더 포함한다.

[0070] 매우 자주, 금속 기관은 금속 기관의 표면(들) 상에 코팅을 도포하기 전에 일정 시간 주기 동안 외기에 노출된다. 외기는 주로 산소, 물 및 여러 유기 및 무기 종을 포함한다.

[0071] 대기 중의 자연 발생 산소에 금속 기재를 노출시키면, 금속 기관 표면(들)에 금속 산화물이 발생하는 것은 불가피하다. 예를 들어, 금속 알루미늄은 자연적으로 대기 산소와 반응하기 매우 쉬워, 노출된 알루미늄 표면(들)에 산화알루미늄 형성을 시작한다. 이 산화알루미늄은 내부에 포함된 알루미늄이 추가 산화되는 것을 방지하여 결과적으로 내식성을 발달시킨다. 금속 기관 표면의 금속 산화물이 외기 중의 수분과 접촉하면, 금속 산화물의 수산화 반응이 일어나, 금속 산화물 표면에 히드록시기(-OH)기가 풍부해진다. 그러나, 히드록시기의 과잉은 금속 기관 표면을 흡습성으로 만드는 경향이 있다. 이러한 이유로 장시간 동안 금속 기관을 외기에 노출시키는 것은 권장되지 않는다.

[0072] 금속 기관 표면의 히드록시기는, 더 전기음성적인 O 원자에 공유 결합된 H 원자와 최외각 전자 껍질에 고립전자쌍을 갖는 전기음성적인 O 원자로 구성되며, 둘 중 하나는 동일한 특성(즉, 수소 결합 공여체 및/또는 수소 결합 수용체와 공유 결합하는 H 원자를 포함)의 다른 분자(즉, 코팅 내 고분자 바인더의 구성을 보조하는 모노머)와 수소 결합을 형성할 수 있다.

[0073] 한편, 기관의 금속 부분은 이온 격자의 일부로서, 예를 들어 금속 기관 표면 상에 발달된 금속 산화물에서, 부분적으로 양전하를 띤 금속 중(M^{*+})의 형태로 금속 기관 표면 상에 계속 존재한다.

[0074] 도 2는 200으로 표시되는, 복합체의 제안된 코팅-금속 기관 계면 구조의 개략도를 예시한다. 히드록시기(-OH), 부분적으로 양전하를 띤 금속 중(M^{*+}) 및 금속 산화물의 산소(O) 원자는 금속 기관(201)의 표면에 존재한다. 코팅(202) 내에 포함되거나 및/또는 코팅(202) 표면의 폴리머 바인더는 카르복시산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 이 경우, 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위는 카르복실 염 기를 포함하고, 여기서 카르복실 염 기는 카르복실산기의 염이다.

[0075] 폴리머 바인더의 코폴리머에 존재하는 산소(O) 및 수소(H) 원자는 금속 기관 표면에서 수소 결합 형성을 통해 금속 산화물 내의 히드록실기 및 O 원자(들)의 O 및/또는 H 원자와 상호작용할 가능성이 있다. 또한, 이 경우의 폴리머 바인더 내 포함된, COO^- 카르복실 염 기의 음이온과, 금속 기관 표면의 M^{*+} 중 사이에 이온-쌍극자 상호 작용이 가해진다. 수소 결합 및/또는 이온-쌍극자 인력은 코팅-금속 기관 계면에서 주로 형성되는 두 가지 유형

의 상호 작용이며, 따라서 금속 기관 표면 상에 대한 코팅의 접착에 독립적으로 크게 기여합니다.

[0076] 코팅과 금속 기관 표면 사이의 상호작용은 다른 수단, 예를 들어 이온 상호작용, 런던 분산력, 쌍극자-쌍극자 상호작용, 쌍극자-유도 쌍극자 상호작용 및 이온-유도 쌍극자 상호작용을 통해 진행될 수 있다. 그러나, 코팅 및 금속 기관 표면 내 함유된 폴리머 바인더의 분자 구조를 고려할 때, 금속 기관 표면에 대한 폴리머 바인더 (따라서 코팅)의 접착을 야기하는 주요 정전기적 상호작용은 수소 결합 및/또는 이온-쌍극자 상호작용을 통해 발생한다. 코팅과 금속 표면의 표면 사이에서 발생할 수 있는 전술한 다른 상호 작용은 또한 박리제의 도입 및 하전되거나 부분적으로 하전된 중의 용매화를 통해 제안된 메커니즘을 기반으로 파괴될 수 있다. 이러한 상호 작용은 해석의 용이를 위해 표시되지 않았다.

[0077] 본원에 개시된 수성 폴리머 바인더는 다양한 적용을 위한 매우 강한 코팅-금속 기관 접착력을 제공하도록 제형 화된다. 일부 구현예에서, 수성 폴리머 바인더의 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(a)를 포함한다. 일부 구현예에서, 수성 폴리머 바인더의 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a) 및 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)를 포함한다.

[0078] 본 발명자들의 연구에 의하면, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)를 포함하는 코폴리머는 강한 접착력을 나타낸다. 한편, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)와 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(b)를 포함하는 코폴리머는 이에 비해 향상된 결합력을 갖는 것으로 확인되었다. 그로 인해, 바인더 물질은 접착 강도가 가장 중요한 속성이 되기 때문에, 수성 폴리머 바인더의 코폴리머에서 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a) 및 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위(b) 모두의 존재가 권장된다. 코폴리머에서 산기-함유 모노머 및 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 조합은 폴리머 바인더의 결합 능력을 크게 향상시킬 뿐만 아니라 내마모성 및 내용매성을 발달시키는 데 도움을 준다.

[0079] 그러나, 강한 접착력은 복합체 함유 제품이 그 유용성 또는 수명이 다하거나, 또는 생산 중 제품 불량품의 발생에 따라 후속 재활용 단계에서, 이의 관련 금속 기관으로부터 코팅이 분리되는 추가적인 문제를 제시한다.

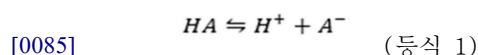
[0080] 복합체 내의 금속 기관로부터 코팅의 박리는 코팅에 포함된 고분자 바인더의 코폴리머와 금속 기관 표면 사이의 결합 붕괴 및/또는 파손을 통해 달성된다. 다양한 특정 특성을 나타내는 다양한 조성의 코폴리머는 코팅을 금속 기관에서 분리하기 위해서 서로 다른 접근 방식을 필요로 한다. 따라서, 본 발명의 방법은 본 명세서에 개시된 수성 폴리머 바인더와 금속 기관 표면 사이의 결합을 붕괴 및/또는 파괴함으로써 복합체를 박리하기 위해 특별히 개발되었다. 보다 구체적으로, 본 발명의 방법은 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 금속 기관 표면으로부터 박리하기 위해 개발되었다. 임의로, 코폴리머는 수소 결합-형성기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 추가로 포함한다. 상기 수소 결합-형성기-함유 모노머는 니트릴기-함유 모노머, 아미드기-함유 모노머, 히드록시기-함유 모노머, 에스테르기-함유 모노머, 에폭시기-함유 모노머, 불소 함유 모노머, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0081] 본 발명은 복합체를 박리 용액 중에 침지시켜 복합체를 박리하는 방법을 제공하고; 여기서 상기 복합체는 기관 및 폴리머 바인더를 포함하는 기관의 일면 또는 양면에 도포된 코팅을 포함하고; 여기서 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0082] 일부 구현예에서, 복합체의 박리는 코팅-금속 기관 계면을 따라 발생한다.

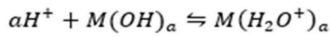
[0083] 일부 구현예에서, 상기 박리 용액은 박리제 및 수성 용매를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 박리제는 약산이다. 일부 구현예에서, 상기 수성 용매는 물로만 구성된다.

[0084] 박리 용액 중에서, 약산은 양성자(즉, 수소 이온 H^+)의 방출과 함께 수성 용매에서 부분적으로 해리된다. 상기 약산 해리 반응은 일반적으로 다음과 같이 표시된다:



[0086] 여기서 HA는 약산이고; H^+ 는 양성자, 즉 수소 이온이며, 및 A^- 는 약산 HA의 짝염기이다.

[0087] 복합체가 박리 용액 중에 침지됨에 따라, 약산의 부분 해리로부터 방출된 양성자는 초기에 금속 기관 표면 상에 형성된 히드록시기(-OH)와 상호 작용한다. 이는 금속 기관 표면 상에 옥시다늄일기(Oxidaniumyl group, H_2O^+)를 형성한다. 즉, 다음과 같은 반응이 일어난다:



(등식 2)

[0088]

[0089]

여기서 M은 금속 기관으로 사용되는 금속을 의미하고; a는 금속 M의 산화 상태를 의미하며, H_2O^+ 는 옥시다늄일기를 의미한다.

[0090]

고분자 바인더 내 코폴리머 내 포함된 산기-함유 모노머, 니트릴기 함유 모노머, 아미드기 함유 모노머, 히드록시기 함유 모노머, 에스테르기 함유 모노머, 에폭시기 함유 모노머, 불소-함유 단량체 또는 이들의 조합은 금속 기관 표면에서 히드록시기와 수소 결합을 형성할 수 있는 작용기의 일부 비제한적 예를 구성한다. 금속 기관 표면 상에 옥시다늄일기(H_2O^+)의 형성은 금속 기관 표면에 본래 존재하는 수소 결합 형성 부위를 제거하여, 코팅의 폴리머 바인더 및 금속 기관 표면의 히드록시기 사이에 초기에 형성된 수소 결합을 파괴 및 파손한다. 또한, 약산 HA와 약산의 짝염기 A^- 는 금속 기관 표면에 남아 있는 수소 결합-형성 부위를 놓고 폴리머 바인더와 경쟁할 수 있어, 코팅과 금속 기관 표면 사이에 형성된 수소 결합의 정도를 추가로 감소시킨다.

[0091]

한편, 약산의 짝염기 A^- 는 금속 기관 표면에서 폴리머 바인더와 이온-쌍극자 상호작용 부위(예를 들어, 부분적으로 양전하를 띤 금속 중 M^{**})에 대해 경쟁하는 경향이 있으며, 이는 코팅의 폴리머 바인더와 금속 기관 표면의 M^{**} 사이의 이온-쌍극자 상호 작용 정도를 감소시켜, 코팅-금속 기관 계면에서 초기에 형성되는 이온-쌍극자 상호 작용의 중단을 야기한다. 또한 복합체가 박리 용액에 노출되면, 박리 용액에 존재하는 수성 용매(예: 물)가 코팅의 폴리머 바인더와 금속 기관 표면의 M^{**} 사이의 이온-쌍극자 상호 작용을 방해한다. 하전되고 부분적으로 하전된 중(예: 폴리머 바인더 내의 하전된 중 및 금속 기관 표면에서 부분적으로 양전하를 띤 금속 중 M^{**})은 수성 용매와 강하게 상호 작용한다. 수성 용매 분자는 분자의 적절히 부분적으로 하전된 부분을 정전기적 인력을 통해 하전되거나 부분적으로 하전된 중 쪽으로 배향시킴으로써 하전되거나 부분적으로 하전된 중을 용매화한다. 이는 각각의 하전되거나 부분적으로 하전된 중 주위에, 코팅의 폴리머 바인더와 금속 기관 사이의 이온-쌍극자 상호 작용의 강도를 현저히 감소시키는 용매화 셸(물의 경우 수화 셸)을 생성한다. 코팅의 폴리머 바인더 내에 함유된 임의의 산 염 기 및/또는 산기도 양성자 전이 반응을 겪을 수 있다.

[0092]

결과적으로, 박리제(예를 들어, 약산) 및 수성 용매(예를 들어, 물)를 포함하는 박리 용액에 복합체를 침지하면, 주로 수소 결합 상호작용을 방해하는 역할을 하는 약산 및 물이 이온-쌍극자 상호작용을 감소시켜, 의심할 여지없이 코팅의 고분자 바인더 및 금속 기관 표면 사이의 수소 결합 및 이온-쌍극자 상호작용 모두가 감소될 것이다. 수소 결합과 이온-쌍극자 상호 작용이 코팅-금속 기관 계면에서 형성되는 두 가지 주요 분자간 힘 유형이므로, 약산과 물을 함께 적용하면 금속 기관 표면 상에 대한 코팅의 접착력이 상당히 약해져, 높은 효율로 금속 기관으로부터 코팅을 완전히 박리할 수 있다.

[0093]

도 3은, 300으로 표시된, 복합체가 박리 용액 중에 침지되었을 때의 복합체(200)의 제안된 코팅-금속 기관 계면 구조의 개략도를 예시한다. 복합체(300)는 금속 기관(301)의 일 면에 코팅(302)이 코팅된 금속 기관(301)을 포함한다. 코팅(302) 내 및/또는 코팅(302)의 표면에 함유된 폴리머 바인더는 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 이 경우 박리 용액은 0.50 중량% 농도의 아세트산(약산)과 물을 포함한다.

[0094]

아세트산은 금속 기관 표면에서 초기에 형성된 히드록시기와 상호작용하여 옥시다늄일 기(H_2O^+)를 형성하는 양성자(즉, H^+)의 방출과 함께 부분 해리된다. 이는 히드록시기가 코팅 내 폴리머 바인더와 금속 기관 표면의 히드록실기 사이에 본래 형성된 수소 결합을 분해하는 수소 결합-형성 위치로 작용하는 것을 방지한다. 아세트산은 또한 금속 기관 표면의 금속 산화물(수소 결합 형성 부위) 내 남아 있는 히드록시기 및 산소 원자에 대해 폴리머 바인더와 경쟁하여, 코팅과 금속 기관 계면 사이에 형성된 수소 결합의 정도를 더욱 낮춘다.

[0095]

아세트산의 부분 해리로부터 형성된 아세테이트는 금속 기관 표면에서 부분적으로 양전하를 띤 금속 중 M^{**} (이온-쌍극자 상호 작용 위치)에 대해 폴리머 바인더와 경쟁하여 폴리머 바인더와 금속 기관 표면의 M^{**} 사이의 이온-쌍극자 상호작용을 방해한다. 또한, 물은 용매화를 유도하여 코팅의 폴리머 바인더 내에서 하전된 중(즉, 이 경우, 카르복실염 기의 음이온 COO^-)과 금속 기관 표면의 부분적으로 양전하를 띤 금속 중 M^{**} 사이의 이온-쌍극자

상호 작용의 강도를 더욱 감소시킨다.

- [0096] 코팅(202)내 본래 존재하는 폴리머 바인더 내 카르복실염 기 음이온 COO^- 은 또한, 카르복실산기 COOH 의 형성에 서 양성자를 수용하는 것으로 나타난다.
- [0097] 조합된 아세트산 및 물의 적용은 코팅과 금속 기관 표면 사이의 접착력을 실질적으로 감소시키고, 따라서 금속 기관 표면으로부터 코팅의 매우 효과적이고 완전한 박리가 달성된다.
- [0098] 본 발명에 개시된 방법은 박리 용액의 사용을 통해 코팅과 금속 기관 표면 사이의 수소 및/또는 이온-쌍극자 상호 작용을 파괴 및/또는 파손함으로써 복합체의 박리를 달성하는 것에 관한 것이다. 제안된 방법은 금속 기관과 수성 폴리머 결합체를 포함하는 코팅을 포함하는 복합체에 적용할 수 있다. 이는 간단하고, 복잡한 분리 과정의 개입을 방지한다. 제안된 방법은 금속 기관의 오염 없이 코팅-금속 기관 계면에서 복합체의 완전한 박리를 보장 하여 우수한 재료 회수를 가능하게 하고 복합체의 박리를 고효율로 달성할 수 있게 한다.
- [0099] 일부 구현예에서, 박리 용액은 박리제 및 수성 용매를 포함한다.
- [0100] 박리 용액은 코팅 내에 함유된 폴리머 바인더와 금속 기관 표면 사이의 상호 작용 강도를 감소시키고 이에 따라 금속 기관에 대한 폴리머 바인더의 접착력을 감소시키는 것을 목표로 한다. 이로 인해 금속 기관에서 코팅이 박 리된다. 박리 용액으로서 박리제와 수성 용매를 독립적으로 사용하는 것은 금속 기관으로부터 코팅의 완전한 박 리를 달성하는데 부적절할 수 있다.
- [0101] 이온화된 코폴리머 성분은 주로 이온-쌍극자 상호작용을 통해 금속 기관 표면과 상호작용한다. 수소 결합 형성 부위를 제거할 때 박리 용액으로서 박리제만을 사용하는 것은, 코팅 내의 이온화된 코폴리머 성분과 금속 기관 표면 사이의 더 강한 이온-쌍극자 상호작용을 방해할 수 없으며, 이에 따라, 복합체의 완전한 박리를 달성할 수 없다.
- [0102] 한편, 박리 용액으로서 수성 용매만을 사용하는 것은, 하전되지 않은 코폴리머 성분이 이온-쌍극자 상호작용을 통해 금속 기관 표면과 상호작용하는 능력을 갖지 않으므로, 금속 기관으로부터 코팅을 완전히 박리하는데 불충 분할 수 있다. 이러한 하전되지 않은 코폴리머 성분에 대한 수성 용매의 용매화 능력은 눈에 띄게 낮을 것이며, 코팅 내의 이러한 공중합체 성분과 금속 기관 표면 사이의, 대부분 수소 결합인 상호작용은 종종 복합체의 완전 한 박리가 가능한 정도까지 중단되거나 감소되지 않을 것이다.
- [0103] 따라서, 복합체의 우수한 박리 성능을 달성하기 위해 박리제 및 수성 용매가 박리 용액으로서 함께 사용되어야 한다.
- [0104] 일부 구현예에서, 상기 박리제는 약산이다. 약산은 물에 용해되었을 때, 완전히 이온화되지 않거나, 완전히 해 리되어 수소 이온을 생성하지 않는 것이다. 일부 구현예에서, 상기 약산은 유기산이다. 일부 구현예에서, 상기 유기산은 포름산, 아세트산, 글리콜산, 글리옥살산, 옥살산, 프로피온산, 아크릴산, 프로피올산, 락트산, 3-히 드록시프로피온산, 글리세린산, 피루브산, 3-옥소프로피온산, 2,3-디옥소프로피온산, 말론산, 타르트론산, 디히 드록시말론산, 메속살산, 글리시딕산, 부티르산, 이소부티르산, 크로톤산, 이소크로톤산, 메타크릴산, 비닐아세 트산, 테트롤산, 2-히드록시부티르산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 2-옥소부탄산, 아세토아세트산, 4-옥소부탄산, 부탄다이오산, 메틸말론산, 푸마르산, 말레산, 2-히드록시부탄다이오산, 타타르 산, 옥살로아세트산, 디옥소숙신산, 발레르산, 이소발레르산, 2-메틸부티르산, 피발산, 3-히드록시발레르산, 4-히드록시펜탄산, 3-히드록시이소발레르산, 글루타르산, 2-옥소글루타르산, 3-옥소글루타르산, 2-푸로산, 테트라 하이드로푸로산, 핵산산, 핵산다이오산, 시트르산, 아코니트산, 이소시트르산, 소르브산, 피멜산, 벤조산, 살리 실산, 4-카르복시벤조산, 트리메스산, 펠리트산, 말산 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.
- [0105] 일부 구현예에서, 상기 약산은 인산, 아질산 또는 이들의 조합이다.
- [0106] 일부 구현예에서, 상기 수성 용매는 물을 주성분으로 함유하고, 물 이외에, 알코올, 저급 지방족 케톤, 저급 알 킬 아세테이트 등과 같은 휘발성 용매를 부성분으로 포함하는 용액이다. 일부 구현예에서, 수성 용매 중 물의 비율은, 중량 기준, 약 51% 내지 약 100%, 약 51% 내지 약 95%, 약 51% 내지 약 90%, 약 51% 내지 약 85%, 약 51% 내지 약 80%, 약 51% 내지 약 75%, 약 51% 내지 약 70%, 약 55% 내지 약 100%, 약 55% 내지 약 95%, 약 55% 내지 약 90%, 약 55% 내지 약 85%, 약 55% 내지 약 80%, 약 60% 내지 약 100%, 약 60% 내지 약 95%, 약 60% 내지 약 90%, 약 60% 내지 약 85%, 약 60% 내지 약 80%, 약 65% 내지 약 100%, 약 65% 내지 약 95%, 약 65% 내지 약 90%, 약 65% 내지 약 85%, 약 70% 내지 약 100%, 약 70% 내지 약 95%, 약 70% 내지 약 90%, 약 70% 내지 약 85%, 약 75% 내지 약 100%, 약 75% 내지 약 95% 또는 약 80% 내지 약 100%이다.

- [0107] 일부 구현예에서, 수성 용매 중 물의 비율은, 중량 기준, 50% 초과, 55% 초과, 60% 초과, 65% 초과, 70% 초과, 75% 초과, 80% 초과, 85% 초과, 90% 초과 또는 95% 초과이다. 일부 구현예에서, 수성 용매 중 물의 비율은, 중량 기준, 55% 미만, 60% 미만, 65% 미만, 70% 미만, 75% 미만, 80% 미만, 85% 미만, 90% 미만 또는 95% 미만이다. 일부 구현예에서, 상기 수성 용매는 물로만 구성되며, 즉, 수성 용매 중 물의 비율은 중량 기준 100%이다.
- [0108] 물의 일부 비제한적 예는 수돗물, 생수, 정제수, 순수, 증류수, 탈이온수, D₂O, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 수성 용매는 탈이온수이다. 물은 박리 용액의 일부로서 도포되어, 코팅-금속 기판 표면 계면에서, 코팅의 폴리머 바인더 및 금속 기판 표면에 존재하는 다양한 하전되거나 부분적으로 하전된 종 주위에 용매화 셀을 형성할 수 있다. 이는 코팅의 폴리머 바인더와 금속 기판 표면 사이의 상호 작용을 방해하는 데 도움이 되며 결과적으로 복합체의 완전한 박리를 일으킨다.
- [0109] 임의의 수산화성 용매 또는 휘발성 용매가 수성 용매의 부성분(즉, 물 이외의 용매)으로 사용될 수 있다. 수산화성 용매 또는 휘발성 용매의 일부 비제한적 예는 알코올, 저급 지방족 케톤, 저급 알킬 아세테이트 및 이들의 조합을 포함한다. 알코올의 첨가는 박리제의 용해성을 향상시키고 물의 어는점을 낮출 수 있다. 알코올의 일부 비제한적 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, tert-부탄올, n-부탄올 및 이들의 조합과 같은 C1-C4 알코올을 포함한다. 저급 지방족 케톤의 일부 비제한적 예는 아세톤, 디메틸 케톤, 메틸 에틸 케톤(MEK) 및 이들의 조합을 포함한다. 저급 알킬 아세테이트의 일부 비제한적 예는 에틸 아세테이트(EA), 이소프로필 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트(BA) 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 수성 용매는 알코올, 저급 지방족 케톤, 저급 알킬 아세테이트 또는 이들의 조합을 포함하지 않는다.
- [0110] 일부 구현예에서, 상기 복합체는 기판 및 기판의 일면 또는 양면 상에 도포된 코팅을 포함한다.
- [0111] 일부 구현예에서, 상기 코팅은 폴리머 바인더를 포함한다. 코팅에서 폴리머 바인더는 복합체 내 코팅 및 금속 기판 사이의 접착력을 제공한다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 바인더는 코폴리머를 포함한다.
- [0112] 일부 구현예에서, 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 적어도 하나 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 수소 결합-형성 기-함유 모노머는 산기-함유 모노머, 니트릴기-함유 모노머, 아미드기-함유 모노머, 히드록시기-함유 모노머, 에스테르기-함유 모노머, 에폭시기-함유 모노머, 불소-함유 모노머 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 수소 결합-형성 기-함유 모노머는 니트릴기-함유 모노머, 아미드기-함유 모노머, 히드록시기-함유 모노머, 에스테르기-함유 모노머, 에폭시기-함유 모노머, 불소-함유 모노머 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 니트릴기-함유 모노머, 아미드기-함유 모노머, 히드록시기-함유 모노머, 에스테르기-함유 모노머, 에폭시기-함유 모노머, 불소-함유 모노머 또는 이들의 조합으로부터 유래된 구조 단위를 포함하지 않는다.
- [0113] 일부 구현예에서, 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 약 0% 내지 약 95%, 약 0% 내지 약 90%, 약 0% 내지 약 85%, 약 0% 내지 약 80%, 약 0% 내지 약 75%, 약 0% 내지 약 70%, 약 0% 내지 약 65%, 약 0% 내지 약 60%, 약 0% 내지 약 55%, 약 0% 내지 약 50%, 약 5% 내지 약 95%, 약 5% 내지 약 90%, 약 5% 내지 약 85%, 약 5% 내지 약 80%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 70%, 약 5% 내지 약 65%, 약 5% 내지 약 60%, 약 5% 내지 약 55%, 약 5% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 95%, 약 10% 내지 약 90%, 약 10% 내지 약 85%, 약 10% 내지 약 80%, 약 10% 내지 약 75%, 약 10% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 65%, 약 10% 내지 약 60%, 약 10% 내지 약 55%, 약 10% 내지 약 50%, 약 15% 내지 약 95%, 약 15% 내지 약 90%, 약 15% 내지 약 85%, 약 15% 내지 약 80%, 약 15% 내지 약 75%, 약 15% 내지 약 70%, 약 15% 내지 약 65%, 약 15% 내지 약 60%, 약 15% 내지 약 55%, 약 15% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 95%, 약 20% 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 85%, 약 20% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 75%, 약 20% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 65%, 약 20% 내지 약 60%, 약 20% 내지 약 55%, 약 20% 내지 약 50%, 약 25% 내지 약 95%, 약 25% 내지 약 90%, 약 25% 내지 약 85%, 약 25% 내지 약 80%, 약 25% 내지 약 75%, 약 25% 내지 약 70%, 약 25% 내지 약 65%, 약 25% 내지 약 60%, 약 25% 내지 약 55%, 약 25% 내지 약 50%, 약 30% 내지 약 95%, 약 30% 내지 약 90%, 약 30% 내지 약 85%, 약 30% 내지 약 80%, 약 30% 내지 약 75%, 약 30% 내지 약 70%, 약 30% 내지 약 65%, 약 30% 내지 약 60%, 약 30% 내지 약 55%, 약 30% 내지 약 50%, 약 35% 내지 약 95%, 약 35% 내지 약 90%, 약 35% 내지 약 85%, 약 35% 내지 약 80%, 약 35% 내지 약 75%, 약 35% 내지 약 70%, 약 35% 내지 약 65%, 약 35% 내지 약 60%, 약 35% 내지 약 55%, 약 35% 내지 약 50%, 약 40% 내지 약 95%, 약 42% 내지 약 95%, 약 44% 내지 약 95%, 약 46% 내지 약 95%, 약 48% 내지 약 95%, 약 50% 내지 약 95%, 약 52% 내지 약 95%, 약 54% 내지 약 95%, 약 56% 내지 약 95%, 약 58% 내지 약 95%, 약 60% 내지 약 95%, 약 62% 내지 약 95%, 약 64% 내지 약 95%, 약 66% 내지 약 95%, 약 68% 내지 약 95%, 약 70% 내지 약 95%, 약 72% 내지 약 95%, 약 74% 내지 약 95%, 약 76% 내지 약 95%, 약 78% 내지 약 95%, 약 80% 내지 약 95%, 약 82% 내지 약 95%, 약 84% 내지 약 95%, 약 86% 내지 약 95%, 약 88% 내지 약 95%, 약 90% 내지 약 95%, 약 92% 내지 약 95%, 약 94% 내지 약 95%, 약 96% 내지 약 95%, 약 98% 내지 약 95%, 약 99% 내지 약 95% 또는 이들의 조합을 포함한다.

95%, 약 70% 내지 약 95%, 약 72% 내지 약 95%, 약 75% 내지 약 95%, 약 40% 내지 약 90%, 약 42% 내지 약 90%, 약 44% 내지 약 90%, 약 46% 내지 약 90%, 약 48% 내지 약 90%, 약 50% 내지 약 90%, 약 52% 내지 약 90%, 약 54% 내지 약 90%, 약 56% 내지 약 90%, 약 58% 내지 약 90%, 약 60% 내지 약 90%, 6 약 2% 내지 약 90%, 약 64% 내지 약 90%, 약 66% 내지 약 90%, 약 68% 내지 약 90%, 약 70% 내지 약 90%, 약 40% 내지 약 85%, 약 42% 내지 약 85%, 약 44% 내지 약 85%, 약 46% 내지 약 85%, 약 48% 내지 약 85%, 약 50% 내지 약 85%, 약 52% 내지 약 85%, 약 54% 내지 약 85%, 약 56% 내지 약 85%, 약 58% 내지 약 85%, 약 60% 내지 약 85%, 약 62% 내지 약 85%, 약 64% 내지 약 85%, 약 40% 내지 약 80%, 약 42% 내지 약 80%, 약 44% 내지 약 80%, 약 46% 내지 약 80%, 약 48% 내지 약 80%, 약 50% 내지 약 80%, 약 52% 내지 약 80%, 약 54% 내지 약 80%, 약 56% 내지 약 80%, 약 58% 내지 약 80% 또는 약 60% 내지 약 80%이다.

[0114] 일부 구현예에서, 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 95% 미만, 90% 미만, 85% 미만, 80% 미만, 75% 미만, 70% 미만, 65% 미만, 60% 미만, 55% 미만, 50% 미만, 45% 미만, 40% 미만, 35% 미만, 30% 미만, 25% 미만, 20% 미만, 15% 미만, 10% 또는 5% 미만이다. 일부 구현예에서, 수소 결합-형성 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 0% 초과, 5% 초과, 10% 초과, 15% 초과, 20% 초과, 25% 초과, 30% 초과, 35% 초과, 40% 초과, 45% 초과, 50% 초과, 55% 초과, 60% 초과, 65% 초과, 70% 초과, 75% 초과, 80% 초과, 85% 또는 90% 초과이다.

[0115] 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a) 및 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a), 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b), 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c) 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f), 불소-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 또는 이들의 조합을 더 포함한다.

[0116] 구조 단위 (a)는 산기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 산기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 산기-함유 모노머로 사용될 수 있다.

[0117] 일부 구현예에서, 상기 산기-함유 모노머는 카르복실산기-함유 모노머이다. 일부 구현예에서, 상기 카르복실산기-함유 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 2-부틸 크로톤산, 신남산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 테트라콘산 또는 이들의 조합이다. 특정 구현예에서, 상기 카르복실산기-함유 모노머는 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, cis-2-펜텐산, trans-2-펜텐산, 안젤산, 티글산, 3,3-디메틸아크릴산, 3-프로필 아크릴산, trans-2-메틸-3-에틸 아크릴산, cis-2-메틸-3-에틸 아크릴산, 3-이소프로필 아크릴산, trans-3-메틸-3-에틸 아크릴산, cis-3-메틸-3-에틸 아크릴산, 2-이소프로필 아크릴산, 트리메틸아크릴산, 2-메틸-3,3-디에틸 아크릴산, 3-부틸 아크릴산, 2-부틸 아크릴산, 2-펜틸 아크릴산, 2-메틸-2-헥센산, trans-3-메틸-2-헥센산, 3-메틸-3-프로필 아크릴산, 2-에틸-3-프로필 아크릴산, 2,3-디에틸아크릴산, 3,3-디에틸 아크릴산, 3-메틸-3-헥실 아크릴산, 3-메틸-3-tert-부틸 아크릴산, 2-메틸-3-펜틸 아크릴산, 3-메틸-3-펜틸 아크릴산, 4-메틸-2-헥센산, 4-에틸-2-헥센산, 3-메틸-2-에틸-2-헥센산, 3-tert-부틸 아크릴산, 2,3-디메틸-3-에틸 아크릴산, 3,3-디메틸-2-에틸 아크릴산, 3-메틸-3-이소프로필 아크릴산, 2-메틸-3-이소프로필 아크릴산, trans-2-옥텐산, cis-2-옥텐산, trans-2-데센산, α-아세톡시아크릴산, β-trans-아릴옥시아크릴산, α-클로로-β-E-메톡시아크릴산 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 카르복실산기-함유 모노머는 메틸 말레산, 디메틸 말레산, 페닐 말레산, 브로모 말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산, 디플루오로 말레산, 노닐 수소 말레에이트, 데실 수소 말레에이트, 도데실 수소 말레에이트, 옥타데실 수소 말레에이트, 플루오로알킬 수소 말레에이트 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 카르복실산기-함유 모노머는 말레산 무수물, 메틸 말레산 무수물, 디메틸 말레산 무수물, 아크릴산 무수물, 메타크릴산 무수물, 메타크릴로일, 메타크릴로일 클로라이드, 메타크릴로일 플루오라이드, 메타크릴로일 브로마이드, 또는 이들의 조합이다.

[0118] 일부 구현예에서, 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 카르복실산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 카르복실산염 기는 카르복실산 기의 염이다. 일부 구현예에서, 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 알칼리 금속 카르복실산염 기를 포함한다. 알칼리 금속 카르복실산 염을 형성하는 알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 일부 구현예에서, 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 암모늄 카르복실산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 카르복실산기-함유 모노머로부터 유래된 구

조 단위 (a)는 카르복실산염 기 및 카르복실산 기의 조합을 포함한다.

- [0119] 적어도 하나의 카르복실산염 기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 카르복실산염 기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 카르복실산염 기-함유 모노머는 아크릴산염, 메타크릴산염, 크로톤산염, 2-부틸 크로톤산염, 신남산염, 말레산염, 말레산 무수물염, 푸마르산염, 이타콘산염, 이타콘산 무수물염, 테트라콘산염 또는 이들의 조합이다. 특정 구현예에서, 상기 카르복실산염 기-함유 모노머는 2-에틸아크릴산염, 이소크로톤산염, cis-2-펜텐산염, trans-2-펜텐산염, 안젤산염, 티글산염, 3,3-디메틸 아크릴산염, 3-프로필 아크릴산염, trans-2-메틸-3-에틸 아크릴산염, cis-2-메틸-3-에틸 아크릴산염, 3-이소프로필 아크릴산염, trans-3-메틸-3-에틸 아크릴산염, cis-3-메틸-3-에틸 아크릴산염, 2-이소프로필 아크릴산염, 트리메틸 아크릴산염, 2-메틸-3,3-디에틸 아크릴산염, 3-부틸 아크릴산염, 2-부틸 아크릴산염, 2-펜틸 아크릴산염, 2-메틸-2-헥센산염, trans-3-메틸-2-헥센산염, 3-메틸-3-프로필 아크릴산염, 2-에틸-3-프로필 아크릴산염, 2,3-디에틸 아크릴산염, 3,3-디에틸 아크릴산염, 3-메틸-3-헥실 아크릴산염, 3-메틸-3-tert-부틸 아크릴산염, 2-메틸-3-펜틸 아크릴산염, 3-메틸-3-펜틸 아크릴산염, 4-메틸-2-헥센산염, 4-에틸-2-헥센산염, 3-메틸-2-에틸-2-헥센산염, 3-tert-부틸 아크릴산염, 2,3-디메틸-3-에틸 아크릴산염, 3,3-디메틸-2-에틸 아크릴산염, 3-메틸-3-이소프로필 아크릴산염, 2-메틸-3-이소프로필 아크릴산염, trans-2-옥텐산염, cis-2-옥텐산염, trans-2-데센산염, α-아세톡시아크릴산염, β-trans-아릴옥시아크릴산염, α-클로로-β-ε-메톡시아크릴산염 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 카르복실산염 기-함유 모노머는 메틸 말레산염, 디메틸 말레산염, 페닐 말레산염, 브로모 말레산염, 클로로말레산염, 디클로로말레산염, 플루오로말레산염, 디플루오로 말레산염 또는 이들의 조합이다.
- [0120] 일부 구현예에서, 상기 산기-함유 모노머는 술포산기-함유 모노머이다. 일부 구현예에서, 상기 술포산기-함유 모노머는 비닐술포산, 메틸비닐술포산, 알릴비닐술포산, 알릴술포산, 메트알릴술포산, 스티렌술포산, 2-술포에틸 메타크릴산, 2-메틸프로-2-펜-1-술포산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 술포산, 3-알릴옥시-2-히드록시-1-프로판 술포산 또는 이들의 조합이다.
- [0121] 일부 구현예에서, 술포산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 술포산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 술포산염 기는 술포산 기의 염이다. 일부 구현예에서, 술포산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 알칼리 금속 술포산염 기를 포함한다. 알칼리 금속 술포산염을 형성하는 알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 일부 구현예에서, 술포산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 암모늄 술포산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 술포산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 술포산염 기 및 술포산 기의 조합을 포함한다.
- [0122] 적어도 하나의 술포산염 기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 술포산염 기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 술포산염 기-함유 모노머는 비닐술포산염, 메틸비닐술포산염, 알릴비닐술포산염, 알릴술포산염, 메트알릴술포산염, 스티렌술포산염, 2-술포에틸 메타크릴산염, 2-메틸프로-2-펜-1-술포산염, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 술포산염, 3-알릴옥시-2-히드록시-1-프로판 술포산염 또는 이들의 조합이다.
- [0123] 일부 구현예에서, 상기 산기-함유 모노머는 포스폰산기-함유 모노머이다. 일부 구현예에서, 상기 포스폰산기-함유 모노머는 비닐 포스폰산, 알릴 포스폰산, 비닐 벤질 포스폰산, 아크릴아미드 알킬 포스폰산, 메타크릴아미드 알킬 포스폰산, 아크릴아미드 알킬 디포스폰산, 아크릴로일포스폰산, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산, 비스(2-메타크릴로일옥시에틸) 포스폰산, 에틸렌 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산, 에틸-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산 또는 이들의 조합이다.
- [0124] 일부 구현예에서, 포스폰산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 포스폰산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 포스폰산염 기는 포스폰산 기의 염이다. 일부 구현예에서, 포스폰산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 알칼리 금속 포스폰산염 기를 포함한다. 알칼리 금속 포스폰산염을 형성하는 알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 일부 구현예에서, 포스폰산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 암모늄 포스폰산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 포스폰산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 포스폰산염 기 및 포스폰산 기의 조합을 포함한다.
- [0125] 적어도 하나의 포스폰산염 기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 포스폰산염 기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 포스폰산염 기-함유 모노머는 비닐 포스폰산의 염, 알릴 포스폰산의 염, 비닐 벤질 포스폰산의 염, 포스폰산의 포스폰아크릴아미드 알킬염의 염, 메타크릴아미드 알킬 포스폰산의 염, 아크릴아미드 알킬 디포스폰산의 염, 아크릴로일포스폰산의 염, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산의 염, 비스(2-메타크릴로일옥시에틸) 포스폰산의 염, 에틸렌 2-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산의 염, 에틸-메타크릴로일옥시에틸 포스폰산의 염 또는 이들의 조합이다.

- [0126] 일부 구현예에서, 구조 단위 (a)는 카르복실산기-함유 모노머, 술폰산기-함유 모노머, 포스폰산기-함유 모노머 또는 이들의 조합으로부터 유래된다.
- [0127] 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 산염 기는 산 기의 염이다. 적어도 하나의 산염 기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 산염 기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 산염 기-함유 모노머는 카르복실산염 기-함유 모노머, 술폰산염 기-함유 모노머, 포스폰산염 기-함유 모노머 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 알칼리 금속 산염 기를 포함한다. 알칼리 금속 산염을 형성하는 알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 및 칼륨을 포함한다. 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 암모늄 산염 기를 포함한다. 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 산염 기 및 산 기의 조합을 포함한다.
- [0128] 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 수소 결합(들)을 형성할 수 있거나, 형성하는 원자(들)을 포함한다. 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)는 이온-쌍극자 상호작용을 유도하거나, 유도할 수 있고, 및/또는 이온 결합(들)을 형성하거나, 형성할 수 있는 하전된 종을 더 포함한다. 예를 들어, 산 기는 물과 접촉할 때 부분적으로 해리되고 하전된 종을 포함하는 산염 기를 생성하여 이온-쌍극자 상호작용 및/또는 이온 결합(들)을 형성한다.
- [0129] 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 약 15% 내지 약 85%, 약 15% 내지 약 84%, 약 15% 내지 약 83%, 약 15% 내지 약 82%, 약 15% 내지 약 81%, 약 15% 내지 약 80%, 약 15% 내지 약 79%, 약 15% 내지 약 78%, 약 15% 내지 약 77%, 약 15% 내지 약 76%, 약 15% 내지 약 75%, 약 15% 내지 약 74%, 약 15% 내지 약 73%, 약 15% 내지 약 72%, 약 15% 내지 약 71%, 약 15% 내지 약 70%, 약 15% 내지 약 65%, 약 15% 내지 약 60%, 약 15% 내지 약 55%, 약 15% 내지 약 50%, 약 16% 내지 약 85%, 약 17% 내지 약 85%, 약 18% 내지 약 85%, 약 19% 내지 약 85%, 약 20% 내지 약 85%, 약 21% 내지 약 85%, 약 22% 내지 약 85%, 약 25% 내지 약 85%, 약 30% 내지 약 85%, 약 35% 내지 약 85%, 약 40% 내지 약 85%, 약 45% 내지 약 85%, 약 50% 내지 약 85%, 약 55% 내지 약 85%, 약 16% 내지 약 80%, 약 16% 내지 약 75%, 약 16% 내지 약 70%, 약 16% 내지 약 65%, 약 16% 내지 약 60%, 약 18% 내지 약 80%, 약 18% 내지 약 75%, 약 18% 내지 약 70%, 약 18% 내지 약 65%, 약 18% 내지 약 60%, 약 20% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 75%, 약 20% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 65%, 약 20% 내지 약 60%, 약 22% 내지 약 80%, 약 22% 내지 약 75%, 약 22% 내지 약 70%, 약 22% 내지 약 65% 또는 약 22% 내지 약 60%이다.
- [0130] 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 85% 미만, 84% 미만, 82% 미만, 80% 미만, 78% 미만, 76% 미만, 74% 미만, 72% 미만, 70% 미만, 68% 미만, 66% 미만, 64% 미만, 62% 미만, 60% 미만, 58% 미만, 56% 미만, 54% 미만, 52% 미만, 50% 미만, 48% 미만, 46% 미만, 44% 미만, 42% 미만, 40% 미만, 38% 미만, 36% 미만, 34% 미만, 32% 미만, 30% 미만, 28% 미만, 26% 미만, 24% 미만, 22% 미만, 20% 미만 또는 18% 미만이다. 일부 구현예에서, 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 15% 초과, 16% 초과, 18% 초과, 20% 초과, 22% 초과, 24% 초과, 26% 초과, 28% 초과, 30% 초과, 32% 초과, 34% 초과, 36% 초과, 38% 초과, 40% 초과, 42% 초과, 44% 초과, 46% 초과, 48% 초과, 50% 초과, 52% 초과, 54% 초과, 56% 초과, 58% 초과, 60% 초과, 62% 초과, 64% 초과, 66% 초과, 68% 초과, 70% 초과, 72% 초과, 74% 초과, 76% 초과, 78% 초과, 80% 초과 또는 82% 초과이다.
- [0131] 구조 단위 (b)는 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 니트릴기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 니트릴기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 니트릴기-함유 모노머는 α , β -에틸렌계 불포화 니트릴 모노머를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 니트릴기-함유 모노머는 아크릴로니트릴, α -할로게노아크릴로니트릴, α -알킬아크릴로니트릴 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 니트릴기-함유 모노머는 α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴, α -플루오로아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴, α -이소프로필아크릴로니트릴, α -n-헥실아크릴로니트릴, α -메톡시아크릴로니트릴, 3-메톡시아크릴로니트릴, 3-에톡시아크릴로니트릴, α -아세톡시아크릴로니트릴, α -페닐아크릴로니트릴, α -톨릴아크릴로니트릴, α -(메톡시페닐)아크릴로니트릴, α -(클로로페닐)아크릴로니트릴, α -(시아노페닐)아크릴로니트릴, 비닐리덴 시아나이드, 또는 이들의 조합이다.
- [0132] 일부 구현예에서, 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의

모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 약 0% 내지 약 85%, 약 0% 내지 약 80%, 약 0% 내지 약 75%, 약 0% 내지 약 70%, 약 0% 내지 약 65%, 약 0% 내지 약 60%, 약 5% 내지 약 85%, 약 5% 내지 약 80%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 70%, 약 5% 내지 약 65%, 약 5% 내지 약 60%, 약 10% 내지 약 85%, 약 10% 내지 약 80%, 약 10% 내지 약 75%, 약 10% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 65%, 약 10% 내지 약 60%, 약 15% 내지 약 85%, 약 15% 내지 약 84%, 약 15% 내지 약 83%, 약 15% 내지 약 82%, 약 15% 내지 약 81%, 약 15% 내지 약 80%, 약 15% 내지 약 79%, 약 15% 내지 약 78%, 약 15% 내지 약 77%, 약 15% 내지 약 76%, 약 15% 내지 약 75%, 약 15% 내지 약 74%, 약 15% 내지 약 73%, 약 15% 내지 약 72%, 약 15% 내지 약 71%, 약 15% 내지 약 70%, 약 15% 내지 약 65%, 약 15% 내지 약 60%, 약 15% 내지 약 55%, 약 15% 내지 약 50%, 약 16% 내지 약 85%, 약 17% 내지 약 85%, 약 18% 내지 약 85%, 약 19% 내지 약 85%, 약 20% 내지 약 85%, 약 21% 내지 약 85%, 약 22% 내지 약 85%, 약 23% 내지 약 85%, 약 24% 내지 약 85%, 약 30% 내지 약 85%, 약 35% 내지 약 85%, 약 40% 내지 약 85%, 약 45% 내지 약 85%, 약 50% 내지 약 85%, 약 55% 내지 약 85%, 약 16% 내지 약 84%, 약 16% 내지 약 80%, 약 18% 내지 약 84%, 약 18% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 80%, 약 22% 내지 약 80% 이다.

[0133] 일부 구현예에서, 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 85% 미만, 84% 미만, 82% 미만, 80% 미만, 78% 미만, 76% 미만, 74% 미만, 72% 미만, 70% 미만, 68% 미만, 66% 미만, 64% 미만, 62% 미만, 60% 미만, 58% 미만, 56% 미만, 54% 미만, 52% 미만, 50% 미만, 48% 미만, 46% 미만, 44% 미만, 42% 미만, 40% 미만, 38% 미만, 36% 미만, 34% 미만, 32% 미만, 30% 미만, 28% 미만, 26% 미만, 24% 미만, 22% 미만, 20% 미만, 18% 미만, 16% 미만, 14% 미만, 12% 미만, 10% 미만, 8% 미만, 6% 미만 또는 4% 미만이다. 일부 구현예에서, 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 0% 초과, 1% 초과, 3% 초과, 5% 초과, 7% 초과, 10% 초과, 12% 초과, 15% 초과, 16% 초과, 18% 초과, 20% 초과, 22% 초과, 24% 초과, 26% 초과, 28% 초과, 30% 초과, 32% 초과, 34% 초과, 36% 초과, 38% 초과, 40% 초과, 42% 초과, 44% 초과, 46% 초과, 48% 초과, 50% 초과, 52% 초과, 54% 초과, 56% 초과, 58% 초과, 60% 초과, 62% 초과, 64% 초과, 66% 초과, 68% 초과, 70% 초과, 72% 초과, 74% 초과, 76% 초과, 78% 초과, 80% 초과 또는 82% 초과 이다.

[0134] 구조 단위 (c)는 아미드기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 아미드기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 아미드기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 아미드기-함유 모노머는 아크릴 아미드, 메타크릴아미드, N-메틸 메타크릴아미드, N-에틸 메타크릴아미드, N-n-프로필 메타크릴아미드, N-이소 프로필 메타크릴아미드, 이소프로필 아크릴아미드, N-n-부틸 메타크릴아미드, N-이소부틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드, N,N-디에틸 아크릴아미드, N,N-디에틸 메타크릴아미드, N-메틸올 메타크릴아미드, N-(메톡시메틸)메타크릴아미드, N-(에톡시메틸)메타크릴아미드, N-(프로폭시메틸)메타크릴아미드, N-(부톡시메틸)메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴아미드, N,N-디메틸올 메타크릴아미드, 디아세톤 메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 메타크릴로일 모르폴린, N-히드록실 메타크릴아미드, N-메톡시메틸 아크릴아미드, N-메톡시메틸 메타크릴아미드, N,N'-메틸렌-비스-아크릴아미드 (MBA), N-히드록시메틸 아크릴아미드 또는 이들의 조합이다.

[0135] 일부 구현예에서, 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 약 0% 내지 약 35%, 약 1% 내지 약 35%, 약 2% 내지 약 35%, 약 3% 내지 약 35%, 약 4% 내지 약 35%, 약 5% 내지 약 35%, 약 6% 내지 약 35%, 약 7% 내지 약 35%, 약 8% 내지 약 35%, 약 9% 내지 약 35%, 약 10% 내지 약 35%, 약 11% 내지 약 35%, 약 12% 내지 약 35%, 약 13% 내지 약 35%, 약 14% 내지 약 35%, 약 15% 내지 약 35%, 약 16% 내지 약 35%, 약 17% 내지 약 35%, 약 18% 내지 약 35%, 약 19% 내지 약 35%, 약 20% 내지 약 35%, 약 20% 내지 약 34%, 약 20% 내지 약 33%, 약 20% 내지 약 32%, 약 20% 내지 약 31%, 약 20% 내지 약 30%, 약 0% 내지 약 34%, 약 0% 내지 약 33%, 약 0% 내지 약 32%, 약 0% 내지 약 31%, 약 0% 내지 약 30%, 약 1% 내지 약 29%, 약 1% 내지 약 28%, 약 1% 내지 약 27%, 약 1% 내지 약 26%, 약 1% 내지 약 25%, 약 1% 내지 약 24%, 약 1% 내지 약 23%, 약 1% 내지 약 22%, 약 1% 내지 약 21% 또는 약 1% 내지 약 20%이다.

[0136] 일부 구현예에서, 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25% 미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만 또는 10% 미만이다.

일부 구현예에서, 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c)의 비율은, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 0% 초과, 1% 초과, 2% 초과, 3% 초과, 4% 초과, 5% 초과, 6% 초과, 7% 초과, 8% 초과, 9% 초과, 10% 초과, 11% 초과, 12% 초과, 13% 초과, 14% 초과, 15% 초과, 16% 초과, 17% 초과, 18% 초과, 19% 초과, 20% 초과, 21% 초과, 22% 초과, 23% 초과, 24% 초과 또는 25% 초과이다.

[0137] 구조 단위 (d)는 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 히드록시기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 히드록시기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 히드록시기-함유 모노머는 히드록시기를 갖는 C1 내지 C20 알킬기 또는 C5 내지 C20 시클로알킬기-함유 메타크릴레이트이다. 일부 구현예에서, 상기 히드록시기-함유 모노머는 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시부틸 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시프로필메타크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 5-히드록시펜틸아크릴레이트, 6-히드록시헥실 메타크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올 모노(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 알릴 알코올 또는 이들의 조합이다.

[0138] 구조 단위 (e)는 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 에스테르기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 에스테르기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 에스테르기-함유 모노머는 C1 내지 C20 알킬 아크릴레이트, C1 내지 C20 알킬 (메트)아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 에스테르기-함유 모노머는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 펜틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헵틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 노닐 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 로우틸 아크릴레이트, n-테트라데실 아크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 메톡시메틸 아크릴레이트, 메톡시에틸 아크릴레이트, 에톡시메틸 아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 에스테르기-함유 모노머는 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실아크릴레이트, 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 에스테르기-함유 모노머는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-펜틸 메타크릴레이트, 이소펜틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 헵틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 노닐 메타크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 로우틸 메타크릴레이트, n-테트라데실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 2,2,2-tri플루오로에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 또는 이들의 조합이다.

[0139] 구조 단위 (f)는 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 에폭시기를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 에폭시기-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 에폭시기-함유 모노머는 비닐 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 알릴 2,3-에폭시프로필 에테르, 부테닐 글리시딜 에테르, 부타디엔 모노 에폭사이드, 클로로프로펜 모노에폭사이드, 3,4-에폭시-1-부텐, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥산, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산, 3,4-에폭시 시클로헥실에틸렌, 에폭시-4-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 또는 이들의 조합이다.

[0140] 일부 구현예에서, 상기 에폭시기-함유 모노머는 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 크로토네이트, 글리시딜 2,4-디메틸 펜텐노에이트, 글리시딜 4-헥세노에이트, 글리시딜 4-헵텐노에이트, 글리시딜 5-메틸-4-헵텐노에이트, 글리시딜 소르베이트, 글리시딜 리놀레에이트, 글리시딜 올레에이트, 글리시딜 3-부텐노에이트, 글리시딜 3-펜텐노에이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜텐노에이트 또는 이들의 조합이다.

[0141] 구조 단위 (g)는 불소-함유 모노머로부터 유래된다. 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 임의의 모노머가 특별한 제한 없이 불소-함유 모노머로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 불소-함유 모노머는 적어도 하나의 불소 원자를 갖는 C1 내지 C20 알킬기-함유 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 불소-함유 모노머는 퍼플루오로 도데실 아크릴레이트, 퍼플루오로 n-옥틸 아크릴레이트, 퍼플루오로 n-부틸 아크릴레이트, 퍼플루오로 헥실에틸 아크릴레이트 및 퍼플루오로 옥틸에틸 아크릴레이트와 같은 퍼플루오로 알킬 아크릴레이트; 퍼플루오로 도데실 메타크릴레이트, 퍼플루오로 n-옥틸 메타크릴레이트, 퍼플루오로 n-부틸 메타크릴레이트, 퍼플루오로 헥스에틸 메타크릴레이트 및 퍼플루오로 옥틸에틸 메타크릴레이트와 같은 퍼플루오로 알킬 메타크릴레이트; 퍼플루오로 도데실옥시에틸 아크릴레이트 및 퍼플루오로 데실옥시에틸 아크릴레이트와

같은 퍼플루오로 옥시알킬 아크릴레이트; 퍼플루오로 도데실옥시에틸 메타크릴레이트 및 퍼플루오로 데실옥시에틸 메타크릴레이트와 같은 퍼플루오로 옥시알킬 메타크릴레이트 및 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 불소-함유 모노머는 적어도 하나의 C1 내지 C20 알킬기 및 적어도 하나의 불소 원자를 포함하는 카르복실레이트이고; 여기서 상기 카르복실레이트는 크로토네이트, 말레이트, 푸마레이트, 이타코네이트 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 불소-함유 모노머는 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 트리플루오로클로로에틸렌, 플루오로알킬 비닐 에테르, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 헥사플루오로프로필렌, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 2-플루오로 아크릴레이트 및 이들의 조합이다.

[0142] 일부 구현예에서, 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f) 및 불소-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 각각의 비율은 독립적으로, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 약 0% 내지 약 50%, 약 1% 내지 약 50%, 약 2% 내지 약 50%, 약 3% 내지 약 50%, 약 4% 내지 약 50%, 약 5% 내지 약 50%, 약 6% 내지 약 50%, 약 7% 내지 약 50%, 약 8% 내지 약 50%, 약 9% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 50%, 약 11% 내지 약 50%, 약 12% 내지 약 50%, 약 13% 내지 약 50%, 약 14% 내지 약 50%, 약 15% 내지 약 50%, 약 16% 내지 약 50%, 약 17% 내지 약 50%, 약 18% 내지 약 50%, 약 19% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 50%, 약 20% 내지 약 49%, 약 20% 내지 약 48%, 약 20% 내지 약 47%, 약 20% 내지 약 46%, 약 20% 내지 약 45%, 약 20% 내지 약 44%, 약 20% 내지 약 43%, 약 20% 내지 약 42%, 약 20% 내지 약 41%, 약 20% 내지 약 40%, 약 0% 내지 약 45%, 약 0% 내지 약 44%, 약 0% 내지 약 43%, 약 0% 내지 약 42%, 약 0% 내지 약 41%, 약 0% 내지 약 40%, 약 0% 내지 약 39%, 약 0% 내지 약 38%, 약 0% 내지 약 37%, 약 0% 내지 약 36%, 약 0% 내지 약 35%, 약 0% 내지 약 34%, 약 0% 내지 약 33%, 약 0% 내지 약 32%, 약 0% 내지 약 31%, 약 0% 내지 약 30%, 약 2% 내지 약 50%, 약 2% 내지 약 45%, 약 2% 내지 약 40%, 약 2% 내지 약 35%, 약 2% 내지 약 30%, 약 2% 내지 약 25%, 약 5% 내지 약 50%, 약 5% 내지 약 45%, 약 5% 내지 약 40%, 약 5% 내지 약 35%, 약 5% 내지 약 30%, 약 5% 내지 약 25%, 약 10% 내지 약 50%, 약 10% 내지 약 45%, 약 10% 내지 약 40%, 약 10% 내지 약 35% 또는 약 10% 내지 약 30%이다.

[0143] 일부 구현예에서, 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f) 및 불소-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 각각의 비율은 독립적으로, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 50% 미만, 49% 미만, 48% 미만, 47% 미만, 46% 미만, 45% 미만, 44% 미만, 43% 미만, 42% 미만, 41% 미만, 40% 미만, 39% 미만, 38% 미만, 37% 미만, 36% 미만, 35% 미만, 34% 미만, 33% 미만, 32% 미만, 31% 미만, 30% 미만, 29% 미만, 28% 미만, 27% 미만, 26% 미만, 25% 미만, 24% 미만, 23% 미만, 22% 미만, 21% 미만, 20% 미만, 19% 미만, 18% 미만, 17% 미만, 16% 미만, 15% 미만, 14% 미만, 13% 미만, 12% 미만, 11% 미만, 10% 미만, 8% 미만, 6% 미만, 4% 미만 또는 2% 미만이다.

[0144] 일부 구현예에서, 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f) 및 불소-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 각각의 비율은 독립적으로, 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로, 몰 기준, 0% 초과, 1% 초과, 2% 초과, 3% 초과, 4% 초과, 5% 초과, 6% 초과, 7% 초과, 8% 초과, 9% 초과, 10% 초과, 11% 초과, 12% 초과, 13% 초과, 14% 초과, 15% 초과, 16% 초과, 17% 초과, 18% 초과, 19% 초과, 20% 초과, 21% 초과, 22% 초과, 23% 초과, 24% 초과, 25% 초과, 26% 초과, 27% 초과, 28% 초과, 29% 초과, 30% 초과, 31% 초과, 32% 초과, 33% 초과, 34% 초과, 35% 초과, 36% 초과, 37% 초과, 38% 초과, 39% 초과, 40% 초과, 41% 초과, 42% 초과, 43% 초과, 44% 초과, 45% 초과, 46% 초과, 47% 초과 또는 48% 초과이다.

[0145] 다른 구현예에서, 상기 코폴리머는 추가적으로 올레핀으로부터 유래된 구조 단위를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 임의의 탄화수소가 특별한 제한 없이 올레핀으로 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 올레핀은 C2 내지 C20 지방족 화합물, C8 내지 C20 방향족 화합물 또는 고리형 화합물 함유 비닐계 불포화물, C4 내지 C40 디엔 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 올레핀은 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-아이코센, 3-메틸-1-부텐, 시클로부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐 시클로헥산, 노보르넨, 노르보르나디엔, 에틸리덴 노보르넨, 시클로헵텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 시클로옥텐 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 올레핀으로부터 유래된 구조 단위를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 스티렌, 에틸렌,

프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-아이코센, 3-메틸-1-부텐, 시클로부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐, 4-비닐시클로헥센, 비닐 시클로헥산, 노보르넨, 노르보르나디엔, 에틸리텐 노보르넨, 시클로펜텐, 시클로헥센, 디시클로펜타디엔 또는 시클로옥텐을 포함하지 않는다.

[0146] 공액 디엔기 함유 모노머는 올레핀을 구성한다. 일부 구현예에서, 공액 디엔 기 함유 모노머는 C4 내지 C40 디엔, 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 이소프렌, 미르센, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔과 같은 지방족 공액 디엔 모노머, 치환된 선형 공액 펜타디엔, 치환된 측쇄 공액 헥사디엔 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 C4 내지 C40 디엔, 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 이소프렌, 미르센, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔과 같은 지방족 공액 디엔 모노머, 치환된 선형 공액 펜타디엔, 또는 치환된 측쇄 공액 헥사디엔을 포함하지 않는다.

[0147] 다른 구현예에서, 상기 코폴리머는 방향족 비닐기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 추가적으로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 방향족 비닐기 함유 모노머는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 방향족 비닐기 함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 코폴리머는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 또는 디비닐벤젠을 포함하지 않는다.

[0148] 일부 구현예에서, 상기 기판은 호일, 시트 또는 필름의 형태일 수 있다. 특정 구현예에서, 상기 기판은 금속이다. 일부 구현예에서, 상기 기판은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0149] 특정 구현예에서, 상기 기판은 외층 및 내층을 포함하는 2층 구조를 가지고, 여기서, 상기 외층은 전도성 물질을 포함하고, 상기 내층은 절연성 물질 또는 다른 전도성 물질; 예를 들어, 알루미늄 층으로 코팅된 폴리머 절연성 물질 또는 전도성 수지층이 장착된 알루미늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 전도성 물질은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 기판은 외층, 중간층, 및 내층을 포함하는 3층 구조를 가지고, 상기 외층 및 내층은 전도성 물질을 포함하고, 상기 중간층은 절연성 물질 또는 다른 전도성 물질; 예를 들어, 금속 층이 양측에 코팅된 플라스틱 물질을 포함한다. 특정 구현예에서, 외층, 중간층 및 내층 각각은 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 상기 절연성 물질은 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로오스 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 폴리머 물질이다. 특정 구현예에서, 상기 기판은 3층 초과를 가진다. 일부 구현예에서, 상기 기판은 보호 코팅으로 코팅된다. 특정 구현예에서, 상기 보호 코팅은 탄소-함유 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 기판은 보호 코팅으로 코팅되지 않는다.

[0150] 일부 구현예에서, 상기 코팅은 외층 및 내층을 포함하는 2층 구조를 가지고, 여기서 상기 내층 및 외층은 각각 독립적으로 폴리머 물질이다.

[0151] 일부 구현예에서, 상기 폴리머 물질은 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술파이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로오스 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 물질은 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 물질은 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a) 및 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b)를 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 물질은 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a), 니트릴기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (b), 아미드기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (c) 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 폴리머 물질은 히드록시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (d), 에스테르기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (e), 에폭시기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (f), 불소-함유 모

노머로부터 유래된 구조 단위 (g) 또는 이들의 조합을 더 포함한다.

- [0152] 일부 구현예에서, 내층 및 외층의 폴리머 물질 또는 물질은 동일하거나 다를 수 있고, 부분적으로 다를 수 있다.
- [0153] 복합체를 박리 용액 중에 침지시키는 데 걸리는 시간은 금속 기관으로부터 코팅의 완전한 박리를 달성하는 데 중요하다. 복합체가 부적절한 시간 동안 박리 용액 중에 침지되면 박리 용액에 포함된 박리제와 수성 용매는 코팅과 금속 기관 표면 사이에 초기에 형성된 결합을 불안정화, 파괴 및 파손해 복합체의 완전한 박리가 가능할 정도로 충분한 시간을 갖지 못할 수 있다. 그러나 복합체를 박리 용액에 장시간 침지하면, 박리 용액에 함유된 박리제(예: 약산)와 복합체의 접촉 시간이 길어져 금속 기관의 부식이 발생할 수 있다. 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 약 1 분 내지 약 120 분, 약 1 분 내지 약 110 분, 약 1 분 내지 약 100 분, 약 1 분 내지 약 90 분, 약 1 분 내지 약 80 분, 약 1 분 내지 약 70 분, 약 1 분 내지 약 60 분, 약 3 분 내지 약 120 분, 약 3 분 내지 약 110 분, 약 3 분 내지 약 100 분, 약 3 분 내지 약 90 분, 약 3 분 내지 약 80 분, 약 3 분 내지 약 70 분, 약 3 분 내지 약 60 분, 약 5 분 내지 약 120 분, 약 5 분 내지 약 110 분, 약 5 분 내지 약 100 분, 약 5 분 내지 약 90 분, 약 5 분 내지 약 80 분, 약 5 분 내지 약 70 분, 약 5 분 내지 약 60 분, 약 10 분 내지 약 120 분, 약 10 분 내지 약 110 분, 약 10 분 내지 약 100 분, 약 10 분 내지 약 90 분, 약 10 분 내지 약 80 분, 약 10 분 내지 약 70 분, 약 10 분 내지 약 60 분, 약 15 분 내지 약 120 분, 약 15 분 내지 약 110 분, 약 15 분 내지 약 100 분, 약 15 분 내지 약 90 분, 약 15 분 내지 약 80 분, 약 15 분 내지 약 70 분, 약 15 분 내지 약 60 분, 약 20 분 내지 약 120 분, 약 20 분 내지 약 110 분, 약 20 분 내지 약 100 분, 약 20 분 내지 약 90 분, 약 20 분 내지 약 80 분, 약 20 분 내지 약 70 분, 약 20 분 내지 약 60 분, 약 25 분 내지 약 120 분, 약 25 분 내지 약 110 분, 약 25 분 내지 약 100 분, 약 25 분 내지 약 90 분, 약 25 분 내지 약 80 분, 약 25 분 내지 약 70 분, 약 25 분 내지 약 60 분, 약 30 분 내지 약 120 분, 약 30 분 내지 약 110 분, 약 30 분 내지 약 100 분, 약 30 분 내지 약 90 분, 약 30 분 내지 약 80 분, 약 30 분 내지 약 70 분 또는 약 30 분 내지 약 60 분의 시간 주기 동안 침지된다.
- [0154] 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 120 분 미만, 110 분 미만, 100 분 미만, 90 분 미만, 80 분 미만, 70 분 미만, 60 분 미만, 50 분 미만, 40 분 미만, 30 분 미만, 20 분 미만, 15 분 미만, 10 분 미만 또는 5 분 미만의 시간 주기 동안 침지된다. 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 1 분 초과, 3 분 초과, 5 분 초과, 10 분 초과, 15 분 초과, 20 분 초과, 30 분 초과, 40 분 초과, 50 분 초과, 60 분 초과, 70 분 초과, 80 분 초과, 90 분 초과, 100 분 초과 또는 110 분 초과 시간 주기의 시간 주기 동안 침지된다.
- [0155] 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 약 25 ° C 내지 약 95 ° C, 약 25 ° C 내지 약 90 ° C, 약 25 ° C 내지 약 85 ° C, 약 25 ° C 내지 약 80 ° C, 약 25 ° C 내지 약 75 ° C, 약 25 ° C 내지 약 70 ° C, 약 25 ° C 내지 약 65 ° C, 약 25 ° C 내지 약 60 ° C, 약 25 ° C 내지 약 55 ° C, 약 25 ° C 내지 약 50 ° C, 약 30 ° C 내지 약 95 ° C, 약 30 ° C 내지 약 90 ° C, 약 30 ° C 내지 약 85 ° C, 약 30 ° C 내지 약 80 ° C, 약 30 ° C 내지 약 75 ° C, 약 30 ° C 내지 약 70 ° C, 약 30 ° C 내지 약 65 ° C, 약 30 ° C 내지 약 60 ° C, 약 30 ° C 내지 약 55 ° C, 약 30 ° C 내지 약 50 ° C, 약 35 ° C 내지 약 95 ° C, 약 35 ° C 내지 약 90 ° C, 약 35 ° C 내지 약 85 ° C, 약 35 ° C 내지 약 80 ° C, 약 35 ° C 내지 약 75 ° C, 약 35 ° C 내지 약 70 ° C, 약 35 ° C 내지 약 65 ° C, 약 35 ° C 내지 약 60 ° C, 약 35 ° C 내지 약 55 ° C, 약 40 ° C 내지 약 95 ° C, 약 40 ° C 내지 약 90 ° C, 약 40 ° C 내지 약 85 ° C, 약 40 ° C 내지 약 80 ° C, 약 40 ° C 내지 약 75 ° C, 약 40 ° C 내지 약 70 ° C, 약 40 ° C 내지 약 65 ° C, 약 40 ° C 내지 약 60 ° C, 약 45 ° C 내지 약 95 ° C, 약 45 ° C 내지 약 90 ° C, 약 45 ° C 내지 약 85 ° C, 약 45 ° C 내지 약 80 ° C, 약 45 ° C 내지 약 75 ° C, 약 45 ° C 내지 약 70 ° C, 약 45 ° C 내지 약 65 ° C, 약 50 ° C 내지 약 90 ° C, 약 50 ° C 내지 약 85 ° C, 약 50 ° C 내지 약 80 ° C 또는 약 50 ° C 내지 약 70 ° C의 온도에서 침지된다.
- [0156] 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 95 ° C 미만, 90 ° C 미만, 85 ° C 미만, 80 ° C 미만, 75 ° C 미만, 70 ° C 미만, 65 ° C 미만, 60 ° C 미만, 55 ° C 미만, 50 ° C 미만, 45 ° C 미만, 40 ° C 미만, 35 ° C 미만 또는 30 ° C 미만의 온도에서 침지된다. 일부 구현예에서, 복합체는 박리 용액 중에 25 ° C 초과, 30 ° C 초과, 35 ° C 초과, 40 ° C 초과, 45 ° C 초과, 50 ° C 초과, 55 ° C 초과, 60 ° C 초과, 65 ° C 초과, 70 ° C 초과, 75 ° C 초과, 80 ° C 초과, 85 ° C 초과 또는 90 ° C 초과 온도에서 침지된다.
- [0157] 복합체의 침지에 사용되는 박리 용액의 양은 금속 기관으로부터 코팅의 완전한 박리를 달성하는 데 중요하다. 주어진 양의 복합체를 침지하는 데 사용되는 박리 용액의 양이 불충분하면 복합체의 완전한 박리가 발생할 수 없다. 그 결과의 예는 코팅의 상당 부분이 여전히 금속 기관의 표면에 증착되거나 부착된 것으로 발견될 수 있

는 것이다. 반면, 주어진 양의 복합체를 침지하기 위해 과량의 박리 용액을 사용하는 경우, 사용되는 추가 박리제 및 수성 용매는 쓸데없는 것으로 간주되며 용매 재사용을 위한 추가 처리 단계가 필요한 불필요하게 오염되거나 오염된 수성 용매 폐기물을 생성한다. 일부 구현예에서, 복합체의 박리를 달성하기 위해 복합체가 박리 용액 중에 침지됨에 따라, 박리 용액에 대한 복합체의 중량비는 약 0.01% 내지 약 5%, 약 0.01% 내지 약 4.8%, 약 0.01% 내지 약 4.6%, 약 0.01% 내지 약 4.4%, 약 0.01% 내지 약 4.2%, 약 0.01% 내지 약 4%, 약 0.01% 내지 약 3.8%, 약 0.01% 내지 약 3.6%, 약 0.01% 내지 약 3.4%, 약 0.01% 내지 약 3.2%, 약 0.01% 내지 약 3%, 약 0.01% 내지 약 2.8%, 약 0.01% 내지 약 2.6%, 약 0.01% 내지 약 2.4%, 약 0.01% 내지 약 2.2%, 약 0.01% 내지 약 2%, 약 0.01% 내지 약 1.9%, 약 0.01% 내지 약 1.8%, 약 0.01% 내지 약 1.7%, 약 0.01% 내지 약 1.6%, 약 0.01% 내지 약 1.5%, 약 0.01% 내지 약 1.4%, 약 0.01% 내지 약 1.3%, 약 0.01% 내지 약 1.2%, 약 0.01% 내지 약 1.1%, 약 0.01% 내지 약 1%, 약 0.01% 내지 약 0.9%, 약 0.01% 내지 약 0.8%, 약 0.1% 내지 약 5%, 약 0.1% 내지 약 4.5%, 약 0.1% 내지 약 4%, 약 0.1% 내지 약 3.5%, 약 0.1% 내지 약 3%, 약 0.1% 내지 약 2.5%, 약 0.1% 내지 약 2%, 약 0.1% 내지 약 1.9%, 약 0.1% 내지 약 1.8%, 약 0.1% 내지 약 1.7%, 약 0.1% 내지 약 1.6%, 약 0.1% 내지 약 1.5%, 약 0.1% 내지 약 1.4%, 약 0.1% 내지 약 1.3%, 약 0.1% 내지 약 1.2%, 약 0.1% 내지 약 1.1%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 0.1% 내지 약 0.9%, 약 0.1% 내지 약 0.8%, 약 0.2% 내지 약 5%, 약 0.2% 내지 약 4.5%, 약 0.2% 내지 약 4%, 약 0.2% 내지 약 3.5%, 약 0.2% 내지 약 3%, 약 0.2% 내지 약 2.5%, 약 0.2% 내지 약 2%, 약 0.2% 내지 약 1.9%, 약 0.2% 내지 약 1.8%, 약 0.2% 내지 약 1.7%, 약 0.2% 내지 약 1.6%, 약 0.2% 내지 약 1.5%, 약 0.2% 내지 약 1.4%, 약 0.2% 내지 약 1.3%, 약 0.2% 내지 약 1.2%, 약 0.2% 내지 약 1.1%, 약 0.2% 내지 약 1%, 약 0.2% 내지 약 0.9%, 약 0.2% 내지 약 0.8%, 약 0.3% 내지 약 4%, 약 0.3% 내지 약 3%, 약 0.3% 내지 약 1.5%, 약 0.3% 내지 약 1% 또는 약 0.3% 내지 약 0.8%이다.

[0158] 일부 구현예에서, 복합체의 박리를 달성하기 위해 복합체가 박리 용액 중에 침지됨에 따라, 박리 용액에 대한 복합체의 중량비는 5% 미만, 4.5% 미만, 4% 미만, 3.5% 미만, 3% 미만, 2.5% 미만, 2% 미만, 1.9% 미만, 1.8% 미만, 1.7% 미만, 1.6% 미만, 1.5% 미만, 1.4% 미만, 1.3% 미만, 1.2% 미만, 1.1% 미만, 1% 미만, 0.9% 미만, 0.8% 미만, 0.7% 미만, 0.6% 미만, 0.5% 미만, 0.4% 미만, 0.3% 미만, 0.2% 미만, 0.1% 미만 또는 0.05% 미만이다. 일부 구현예에서, 복합체의 박리를 달성하기 위해 복합체가 박리 용액 중에 침지됨에 따라, 박리 용액에 대한 복합체의 중량비는 0.01% 초과, 0.05% 초과, 0.1% 초과, 0.2% 초과, 0.3% 초과, 0.4% 초과, 0.5% 초과, 0.6% 초과, 0.7% 초과, 0.8% 초과, 0.9% 초과, 1% 초과, 1.1% 초과, 1.2% 초과, 1.3% 초과, 1.4% 초과, 1.5% 초과, 1.6% 초과, 1.7% 초과, 1.8% 초과, 1.9% 초과, 2% 초과, 2.5% 초과, 3% 초과, 3.5% 초과, 4% 초과 또는 4.5% 초과이다.

[0159] 박리제의 목적은 코팅에 함유된 폴리머 바인더와 금속 기판 표면 사이의 이온-쌍극자 상호작용 및 수소 결합 상호작용을 방해하고 파괴하는 것이다. 박리 용액 중에 충분한 양의 박리제가 코팅과 금속 기판 사이의 상호 작용을 방해하여 복합체의 박리를 발생시키기 위해 필요하다. 그러나 상대적으로 낮은 농도의 박리제는 코팅 내의 폴리머 바인더와 금속 기판 표면 사이의 상호작용의 파괴를 유도하기에 적합하다. 복합체를 침지시키기 위해 낮은 농도의 박리제를 사용하면 금속 기판 및 복합체의 다른 가능한 금속 성분의 부식 가능성을 줄이고, 또는 줄이거나 고농도 박리제 사용으로 인해 발생할 수 있는 부반응(들)을 완화한다. 일부 구현예에서, 박리 용액 중 박리제의 농도는, 박리 용액의 총 중량을 기준으로, 중량 기준, 약 0.01% 내지 약 1%, 약 0.01% 내지 약 0.95%, 약 0.01% 내지 약 0.9%, 약 0.01% 내지 약 0.85%, 약 0.01% 내지 약 0.8%, 약 0.01% 내지 약 0.75%, 약 0.01% 내지 약 0.7%, 약 0.01% 내지 약 0.65%, 약 0.01% 내지 약 0.6%, 약 0.01% 내지 약 0.55%, 약 0.01% 내지 약 0.5%, 약 0.01% 내지 약 0.45%, 약 0.01% 내지 약 0.4%, 약 0.01% 내지 약 0.35%, 약 0.01% 내지 약 0.3%, 약 0.05% 내지 약 1%, 약 0.05% 내지 약 0.95%, 약 0.05% 내지 약 0.9%, 약 0.05% 내지 약 0.85%, 약 0.05% 내지 약 0.8%, 약 0.05% 내지 약 0.75%, 약 0.05% 내지 약 0.7%, 약 0.05% 내지 약 0.65%, 약 0.05% 내지 약 0.6%, 약 0.05% 내지 약 0.55%, 약 0.05% 내지 약 0.5%, 약 0.05% 내지 약 0.45%, 약 0.05% 내지 약 0.4%, 약 0.05% 내지 약 0.35%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 0.1% 내지 약 0.95%, 약 0.1% 내지 약 0.9%, 약 0.1% 내지 약 0.85%, 약 0.1% 내지 약 0.8%, 약 0.1% 내지 약 0.75%, 약 0.1% 내지 약 0.7%, 약 0.1% 내지 약 0.65%, 약 0.1% 내지 약 0.6%, 약 0.1% 내지 약 0.55%, 약 0.1% 내지 약 0.5%, 약 0.1% 내지 약 0.45%, 약 0.1% 내지 약 0.4%, 약 0.2% 내지 약 1%, 약 0.2% 내지 약 0.95%, 약 0.2% 내지 약 0.9%, 약 0.2% 내지 약 0.85%, 약 0.2% 내지 약 0.8%, 약 0.2% 내지 약 0.75%, 약 0.2% 내지 약 0.7%, 약 0.2% 내지 약 0.65%, 약 0.2% 내지 약 0.6%, 약 0.2% 내지 약 0.55%, 약 0.2% 내지 약 0.5%, 약 0.25% 내지 약 1%, 약 0.25% 내지 약 0.95%, 약 0.25% 내지 약 0.9%, 약 0.25% 내지 약 0.85%, 약 0.25% 내지 약 0.8%, 약 0.25% 내지 약 0.75%, 약 0.25% 내지 약 0.7%, 약 0.25% 내지 약 0.65%, 약 0.25% 내지 약 0.6%, 약 0.25% 내지 약 0.55%, 약 0.25% 내지 약 0.5%, 약 0.3% 내지 약 1%, 약 0.3% 내지 약 0.95%, 약 0.3% 내지 약 0.9%, 약 0.3% 내지 약 0.85%, 약 0.3% 내지 약 0.8%, 약

0.3% 내지 약 0.75%, 약 0.3% 내지 약 0.7%, 약 0.3% 내지 약 0.65% 또는 약 0.3% 내지 약 0.6%이다.

[0160] 일부 구현예에서, 박리 용액 중 박리제의 농도는, 박리 용액의 총 중량을 기준으로, 중량 기준, 1% 미만, 0.95% 미만, 0.9% 미만, 0.85% 미만, 0.8% 미만, 0.75% 미만, 0.7% 미만, 0.65% 미만, 0.6% 미만, 0.55% 미만, 0.5% 미만, 0.45% 미만, 0.4% 미만, 0.35% 미만, 0.3% 미만, 0.25% 미만, 0.2% 미만, 0.15% 미만, 0.1% 미만 또는 0.05% 미만이다. 일부 구현예에서, 박리 용액 중 박리제의 농도는, 박리 용액의 총 중량을 기준으로, 중량 기준, 0.01% 초과, 0.25% 초과, 0.05% 초과, 0.75% 초과, 0.1% 초과, 0.15% 초과, 0.2% 초과, 0.25% 초과, 0.3% 초과, 0.35% 초과, 0.4% 초과, 0.45% 초과, 0.5% 초과, 0.55% 초과, 0.6% 초과, 0.65% 초과, 0.7% 초과, 0.75% 초과, 0.8% 초과, 0.85% 초과 또는 0.9% 초과이다.

[0161] 일부 구현예에서, 코팅의 표면 밀도는 약 1 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 15 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 20 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 15 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 20 mg/cm^2 , 약 5 mg/cm^2 내지 약 15 mg/cm^2 , 약 8 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 8 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 8 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 8 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 8 mg/cm^2 내지 약 20 mg/cm^2 , 약 10 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 10 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 10 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 10 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 10 mg/cm^2 내지 약 20 mg/cm^2 , 약 15 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 또는 약 20 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 이다.

[0162] 일부 구현예에서, 코팅의 표면 밀도는 40 mg/cm^2 미만, 36 mg/cm^2 미만, 32 mg/cm^2 미만, 28 mg/cm^2 미만, 24 mg/cm^2 미만, 20 mg/cm^2 미만, 16 mg/cm^2 미만, 12 mg/cm^2 미만, 8 mg/cm^2 미만 또는 4 mg/cm^2 미만이다. 일부 구현예에서, 코팅의 표면 밀도는 1 mg/cm^2 초과, 4 mg/cm^2 초과, 8 mg/cm^2 초과, 12 mg/cm^2 초과, 16 mg/cm^2 초과, 20 mg/cm^2 초과, 24 mg/cm^2 초과, 28 mg/cm^2 초과, 32 mg/cm^2 초과 또는 36 mg/cm^2 초과이다.

[0163] 일부 구현예에서, 코팅의 밀도는 약 0.5 g/cm^3 내지 약 6.5 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 6.0 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 5.5 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 5.0 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 4.5 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 4.0 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 3.5 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 3.0 g/cm^3 , 약 0.5 g/cm^3 내지 약 2.5 g/cm^3 , 약 1.0 g/cm^3 내지 약 6.5 g/cm^3 , 약 1.0 g/cm^3 내지 약 5.5 g/cm^3 , 약 1.0 g/cm^3 내지 약 4.5 g/cm^3 , 약 1.0 g/cm^3 내지 약 3.5 g/cm^3 , 약 2.0 g/cm^3 내지 약 6.5 g/cm^3 , 약 2.0 g/cm^3 내지 약 5.5 g/cm^3 , 약 2.0 g/cm^3 내지 약 4.5 g/cm^3 , 약 3.0 g/cm^3 내지 약 6.5 g/cm^3 또는 약 3.0 g/cm^3 내지 약 6.0 g/cm^3 이다.

[0164] 일부 구현예에서, 코팅의 밀도는 6.5 g/cm^3 미만, 6.0 g/cm^3 미만, 5.5 g/cm^3 미만, 5.0 g/cm^3 미만, 4.5 g/cm^3 미만, 4.0 g/cm^3 미만, 3.5 g/cm^3 미만, 3.0 g/cm^3 미만, 2.5 g/cm^3 미만, 2.0 g/cm^3 미만, 1.5 g/cm^3 미만 또는 0.5 g/cm^3 미만이다. 일부 구현예에서, 코팅의 밀도는 0.5 g/cm^3 초과, 1.0 g/cm^3 초과, 1.5 g/cm^3 초과, 2.0 g/cm^3 초과, 2.5 g/cm^3 초과, 3.0 g/cm^3 초과, 3.5 g/cm^3 초과, 4.0 g/cm^3 초과, 4.5 g/cm^3 초과, 5.0 g/cm^3 초과, 5.5 g/cm^3 초과 또는 6.0 g/cm^3 초과이다.

[0165] 박리제가 고효율이고, 주로 코팅 및 금속 기관 표면 사이의 수소 결합 상호작용을 방해하는데 주로 사용되기 때문에, 금속 기관 표면과 수소 결합을 형성할 수 있는 코폴리머에서 더 높은 비율의 수소 결합-형성 기-함유 모노머(들)로, 박리 용액 중의 상대적으로 더 높은 농도의 박리제가 복합체 침지에 사용될 수 있다.

[0166] 역으로, 수성 용매가 코팅 및 금속 기관 표면 사이의 이온-쌍극자 상호작용을 약화시키는 역할을 하고, 매우 효과적이기 때문에, 금속 기관 표면 상의 부분적으로 양으로 하전된 금속 종과 이온-쌍극자 상호작용을 발달시키

거나, 발달시킬 수 있는 코폴리머에서 더 높은 비율의 하전된 작용기(들)(예를 들어, 산염 기)로, 박리 용액 중에서 비교적 낮은 농도의 박리제(즉, 더 높은 비율의 수성 용매)는 복합체의 침지에 사용될 수 있다.

[0167] 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 복합체의 박리를 달성하기 위해, 복합체가 박리 용액 중에 침지될 때, 교반된다. 일부 구현예에서, 유성 교반 혼합기, 교반 혼합기, 블렌더, 초음파발생기 또는 이들의 조합이 복합체-박리 용액 혼합물을 교반하는데 사용된다.

[0168] 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 약 10 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 20 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 50 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 100 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 200 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 300 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 400 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 500 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 600 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 700 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 800 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 900 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 1000 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 1100 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 3000 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2900 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2800 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2700 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2600 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2500 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2400 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2300 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2200 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2100 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 2000 rpm, 약 1200 rpm 내지 약 1900 rpm, 또는 약 1200 rpm 내지 약 1800 rpm의 속도에서 교반된다.

[0169] 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 3000 rpm 미만, 2900 rpm 미만, 2800 rpm 미만, 2700 rpm 미만, 2600 rpm 미만, 2500 rpm 미만, 2400 rpm 미만, 2300 rpm 미만, 2200 rpm 미만, 2100 rpm 미만, 2000 rpm 미만, 1900 rpm 미만, 1800 rpm 미만, 1700 rpm 미만, 1600 rpm 미만, 1500 rpm 미만, 1400 rpm 미만, 1300 rpm 미만, 1200 rpm 미만, 1100 rpm 미만, 또는 1000 rpm 미만의 속도에서 교반된다. 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 10 rpm 초과, 20 rpm 초과, 50 rpm 초과, 100 rpm 초과, 200 rpm 초과, 300 rpm 초과, 400 rpm 초과, 500 rpm 초과, 600 rpm 초과, 700 rpm 초과, 800 rpm 초과, 900 rpm 초과, 1000 rpm 초과, 1100 rpm 초과, 1200 rpm 초과, 1300 rpm 초과, 1400 rpm 초과, 1600 rpm 초과, 1700 rpm 초과, 1800 rpm 초과, 1900 rpm 초과, 또는 2000 rpm 초과속도에서 교반된다.

[0170] 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 약 15 분 내지 약 120 분, 약 15 분 내지 약 110 분, 약 15 분 내지 약 100 분, 약 15 분 내지 약 90 분, 약 15 분 내지 약 80 분, 약 15 분 내지 약 70 분, 약 15 분 내지 약 60 분, 약 20 분 내지 약 120 분, 약 20 분 내지 약 110 분, 약 20 분 내지 약 100 분, 약 20 분 내지 약 90 분, 약 20 분 내지 약 80 분, 약 20 분 내지 약 70 분, 약 20 분 내지 약 60 분, 약 25 분 내지 약 120 분, 약 25 분 내지 약 110 분, 약 25 분 내지 약 100 분, 약 25 분 내지 약 90 분, 약 25 분 내지 약 80 분, 약 25 분 내지 약 70 분, 약 25 분 내지 약 60 분, 약 30 분 내지 약 120 분, 약 30 분 내지 약 110 분, 약 30 분 내지 약 100 분, 약 30 분 내지 약 90 분, 약 30 분 내지 약 80 분, 약 30 분 내지 약 70 분 또는 약 30 분 내지 약 60 분의 시간 주기 동안 교반된다.

[0171] 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물은 120 분 미만, 110 분 미만, 100 분 미만, 90 분 미만, 80 분 미만, 70 분 미만, 60 분 미만, 50 분 미만, 40 분 미만, 30 분 미만 또는 20 분 미만의 시간 주기 동안 교반된다. 일부 구현예에서, 상기 복합체-박리 용액 혼합물 15 분 초과, 20 분 초과, 30 분 초과, 40 분 초과, 50 분 초과, 60 분 초과, 70 분 초과, 80 분 초과, 90 분 초과, 100 분 초과 또는 110 분 초과속도의 시간 주기 동안 교반된다.

[0172] 일부 구현예에서, 유성 혼합 교반기는 적어도 하나의 유성 블레이드 및 적어도 하나의 고속 분산 블레이드를 포함한다. 특정 구현예에서, 유성 블레이드의 회전 속도는 약 20 rpm 내지 약 200 rpm, 약 20 rpm 내지 약 150 rpm, 약 30 rpm 내지 약 150 rpm, 또는 약 50 rpm 내지 약 100 rpm이다. 특정 구현예에서, 유성 블레이드의 회전 속도는 약 1,000 rpm 내지 약 4,000 rpm, 약 1,000 rpm 내지 약 3,500 rpm, 약 1,000 rpm 내지 약 3,000 rpm, 약 1,000 rpm 내지 약 2,000 rpm, 약 1,500 rpm 내지 약 3,000 rpm, 또는 약 1,500 rpm 내지 약 2,500 rpm이다.

[0173] 특정 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 초음파 배쓰, 탐침형 초음파발생기 또는 초음파 유동 셀이다. 일부 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 약 10 W/L 내지 약 100 W/L, 약 20 W/L 내지 약 100 W/L, 약 30 W/L 내지 약 100 W/L, 약 40 W/L 내지 약 80 W/L, 약 40 W/L 내지 약 70 W/L, 약 40 W/L 내지 약 60 W/L, 약 40 W/L 내지 약 50 W/L, 약 50 W/L 내지 약 60 W/L, 약 20 W/L 내지 약 80 W/L, 약 20 W/L 내지 약 60 W/L, 또는 약 20 W/L 내지 약 40 W/L의 전력 밀도에서 작동된다. 특정 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 10 W/L 초과, 20 W/L 초과, 30 W/L 초과, 40 W/L 초과, 50 W/L 초과, 60 W/L 초과, 70 W/L 초과, 80 W/L 초과 또는 90 W/L 초과속도의 전력 밀도에서 작동된다.

- [0174] 일부 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 약 100 W 내지 약 1000 W, 약 200 W 내지 약 1000 W, 약 300 W 내지 약 1000 W, 약 400 W 내지 약 1000 W, 약 500 W 내지 약 1000 W, 약 500 W 내지 약 900 W, 약 500 W 내지 약 800 W, 약 500 W 내지 약 700 W, 또는 약 500 W 내지 약 600 W의 전력에서 작동된다. 일부 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 1000 W 미만, 900 W 미만, 800 W 미만, 700 W 미만, 600 W 미만, 500 W 미만, 400 W 미만, 또는 300 W 미만의 전력에서 작동된다. 일부 구현예에서, 상기 초음파 발생기는 100 W 초과, 200 W 초과, 300 W 초과, 400 W 초과, 500 W 초과, 600 W 초과, 700 W 초과, 또는 800 W 초과의 전력에서 작동된다.
- [0175] 일부 구현예에서, 박리 용액 중에 복합체를 침지한 후, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물의 pH는 약 2 내지 약 5, 약 2 내지 약 4.9, 약 2 내지 약 4.8, 약 2 내지 약 4.7, 약 2 내지 약 4.6, 약 2 내지 약 4.5, 약 2 내지 약 4.4, 약 2 내지 약 4.3, 약 2 내지 약 4.2, 약 2 내지 약 4.1, 약 2 내지 약 4, 약 2 내지 약 3.9, 약 2 내지 약 3.8, 약 2 내지 약 3.7, 약 2 내지 약 3.6, 약 2 내지 약 3.5, 약 2 내지 약 3.4, 약 2 내지 약 3.3, 약 2 내지 약 3.2, 약 2 내지 약 3.1, 약 2 내지 약 3, 약 2.5 내지 약 5, 약 2.5 내지 약 4.9, 약 2.5 내지 약 4.8, 약 2.5 내지 약 4.7, 약 2.5 내지 약 4.6, 약 2.5 내지 약 4.5, 약 2.5 내지 약 4.4, 약 2.5 내지 약 4.3, 약 2.5 내지 약 4.2, 약 2.5 내지 약 4.1, 약 2.5 내지 약 4, 약 2.5 내지 약 3.9, 약 2.5 내지 약 3.8, 약 2.5 내지 약 3.7, 약 2.5 내지 약 3.6, 약 2.5 내지 약 3.5, 약 3 내지 약 4.9, 약 3 내지 약 4.8, 약 3 내지 약 4.7, 약 3 내지 약 4.6, 약 3 내지 약 4.5, 약 3 내지 약 4.4, 약 3 내지 약 4.3, 약 3 내지 약 4.2, 약 3 내지 약 4.1 또는 약 3 내지 약 4이다.
- [0176] 일부 구현예에서, 박리 용액 중에 복합체를 침지한 후, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물의 pH는 5 미만, 4.9 미만, 4.8 미만, 4.7 미만, 4.6 미만, 4.5 미만, 4.4 미만, 4.3 미만, 4.2 미만, 4.1 미만, 4 미만, 3.9 미만, 3.8 미만, 3.7 미만, 3.6 미만, 3.5 미만, 3.4 미만, 3.3 미만, 3.2 미만, 3.1 미만, 3 미만, 2.9 미만, 2.8 미만, 2.7 미만, 2.6 미만, 2.5 미만, 2.4 미만, 2.3 미만 또는 2.2 미만이다. 일부 구현예에서, 박리 용액 중에 복합체를 침지한 후, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물의 pH는 2 초과, 2.1 초과, 2.2 초과, 2.3 초과, 2.4 초과, 2.5 초과, 2.6 초과, 2.7 초과, 2.8 초과, 2.9 초과, 3 초과, 3.1 초과, 3.2 초과, 3.3 초과, 3.4 초과, 3.5 초과, 3.6 초과, 3.7 초과, 3.8 초과, 3.9 초과, 4 초과, 4.1 초과, 4.2 초과, 4.3 초과, 4.4 초과, 4.5 초과, 4.6 초과, 4.7 초과 또는 4.8 초과이다.
- [0177] 일부 구현예에서, 복합체를 박리 용액 중에 침지한 후, 복합체는 복합체 구성 층으로 박리된다. 일부 구현예에서, 복합체를 박리 용액 중에 침지한 후, 복합체는 코팅층 및 금속 기재층으로 박리된다.
- [0178] 일부 구현예에서, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물을 스크리닝하여 복합체 구성 층을 박리 용액으로부터 분리한다. 일부 구현예에서, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물은 박리 용액으로부터 코팅층 및 금속 기재층을 분리하기 위해 스크리닝된다.
- [0179] 일부 실시예에서, 처리된 복합체-박리 용액 혼합물의 스크리닝을 위해 여과, 체질, 디캔팅 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.
- [0180] 일부 구현예에서, 체의 메쉬 폭은 약 0.1 mm 내지 약 8 mm, 약 0.1 mm 내지 약 7.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 7 mm, 약 0.1 mm 내지 약 6.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 6 mm, 약 0.1 mm 내지 약 5.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 4.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 4 mm, 약 0.1 mm 내지 약 3.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 3 mm, 약 0.1 mm 내지 약 2.5 mm, 약 0.1 mm 내지 약 2 mm, 약 0.5 mm 내지 약 8 mm, 약 0.5 mm 내지 약 7.5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 7 mm, 약 0.5 mm 내지 약 6.5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 6 mm, 약 0.5 mm 내지 약 5.5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 4.5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 4 mm, 약 0.5 mm 내지 약 3.5 mm, 약 0.5 mm 내지 약 3 mm, 약 1 mm 내지 약 8 mm, 약 1 mm 내지 약 7.5 mm, 약 1 mm 내지 약 7 mm, 약 1 mm 내지 약 6.5 mm, 약 1 mm 내지 약 5.5 mm, 약 1 mm 내지 약 5 mm, 약 1 mm 내지 약 4.5 mm, 약 1 mm 내지 약 4 mm, 약 1 mm 내지 약 3.5 mm 또는 약 1 mm 내지 약 3 mm이다.
- [0181] 일부 구현예에서, 체의 메쉬 폭은 8 mm 미만, 7.5 mm 미만, 7 mm 미만, 6.5 mm 미만, 6 mm 미만, 5.5 mm 미만, 5 mm 미만, 4.5 mm 미만, 4 mm 미만, 3.5 mm 미만, 3 mm 미만, 2.5 mm 미만, 2 mm 미만, 1.5 mm 미만, 1 mm 미만 또는 0.5 mm 미만이다. 일부 구현예에서, 체의 메쉬 폭은 0.1 mm 초과, 0.5 mm 초과, 1 mm 초과, 1.5 mm 초과, 2 mm 초과, 2.5 mm 초과, 3 mm 초과, 3.5 mm 초과, 4 mm 초과, 4.5 mm 초과, 5 mm 초과, 5.5 mm 초과, 6 mm 초과, 6.5 mm 초과, 7 mm 초과 또는 7.5 mm 초과이다.
- [0182] 도 4는 본 명세서에 개시된 복합체를 박리하기 위한 방법(400)의 단계 및 복합체 구성의 추출을 위한 후속 추가 처리를 설명하는 구현예의 흐름도이다. 본 발명의 금속 기관 및 기타 복합체 금속 구성의 상당히 낮은 부식 및

용해 경향성으로 인해, 추출된 박리 용액은 추가 재사용을 위해 정제될 필요가 없다. 추출된 박리 용액은 기타 복합체의 박리를 위해 재사용될 수 있다. 이는 물질이 반복적으로 재활용 및 재사용되는 폐쇄 루프 회수 공정을 형성하고 순환 경제를 만드는 데 도움이 되는 루프 배열을 지속적으로 수행할 수 있게 한다.

[0183] 일부 구현예에서, 회수된 박리된 복합체 구성은 추가적인 분리 및/또는 추출 공정을 거쳐 내부에 포함된 이들의 각각의 구성요소가 추가로 추출될 수 있다. 일부 구현예에서, 회수된 코팅층 및 금속 기관층은 추가 분리 및/또는 추출 공정을 거쳐 내부에 포함된 이들의 각각의 성분이 추가로 추출될 수 있다.

[0184] 본 발명의 방법은 전지에서 전극의 박리를 달성하는데 특히 적용 가능하다.

[0185] 일부 구현예에서, 상기 전지는 1차 전지 또는 2차 전지일 수 있다. 전지의 일부 비제한적인 예는 알칼리 전지, 알루미늄-공기 전지, 리튬 전지, 리튬-공기 전지, 마그네슘 전지, 전고체 전지, 은-옥사이드 전지, 아연-공기 전지, 알루미늄-이온 전지, 납-산 전지, 리튬-이온 전지, 마그네슘-이온 전지, 칼륨-이온 전지, 나트륨-이온 전지, 나트륨-공기 전지, 실리콘-공기 전지, 아연-이온 전지 및 나트륨-황 전지를 포함한다.

[0186] 지난 수십 년 동안, 리튬 이온 전지(LIB)는 뛰어난 에너지 밀도, 긴 사이클 수명 및 높은 방전 능력으로 인해 다양한 응용 분야, 특히 가전 제품에 널리 사용되었다. 전기 자동차(EV) 및 그리드 에너지 저장 장치의 급속한 시장 발전으로 인해 고성능 저비용 LIB는 현재 대규모 에너지 저장 장치에 가장 유망한 옵션 중 하나를 제공하고 있다.

[0187] 유통되는 리튬 이온 전지의 급격한 증가와 함께, 수명이 다한(EoL) 전지로 시장이 범람하는 것에 대한 우려가 제기되었다. 엄청난 양의 리튬 이온 전지가 수명이 다할 것으로 예상됨에 따라, 수명이 다한 팩과 셀을 관리하기 위해, 폐 리튬 이온 전지에 대한 경제적인 재활용 프로세스를 개발할 필요가 있다. 수명이 다한 전지 외에도 전지 제조 과정에서 발생하는 많은 양의 전극 불량 또는 스크랩이 재활용되어야 한다.

[0188] 현재 두 가지 주요 재활용 전략, 즉 건식 야금 공정 및 습식 야금 공정이 수명이 다한 전지를 재활용하기 위해, 특히 캐소드 구성의 회수에 제안되거나 사용되는데, 이는 캐소드 물질이 생산에서 주요한 고부가가치를 구성하기 때문이다.

[0189] 건식 야금 공정은 폴리머 바인더의 분해 온도를 초과하지만 이상적으로는 기타 전극 구성, 즉 집전체 및 전극 활물질의 용융 온도보다 낮은 고온에서 전극을 가열하는 것을 포함한다. 이 공정은 폴리머 바인더의 재활용 및/또는 재생이 실현 가능하지 않은 폴리머 바인더의 탄화를 초래한다. 게다가 연소 과정에서 독성 화합물 및/또는 폴리머 바인더의 분해로 생성된 오염 물질이 발생할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 바인더 물질을 포함하는 전극이 건식 야금되는 경우, 수소 플루오라이드와 같은 장기적인 건강 위험을 제기할 수 있는 독성 화합물이 생성될 것이다. 건식 야금 공정은 에너지 집약도가 높기 때문에 막대한 관련 에너지 비용이 발생한다.

[0190] 습식 야금 공정은 전극층을 집전체로부터 분리할 수 있게 하는, 폴리머 바인더를 제거하는데 용매를 사용하는 것을 포함한다. 이 공정은 종종 가성 용제(예: 농축된 염산, 황산 및 질산)를 사용하여 폴리머 바인더를 제거한다. 농축된 미네랄 산을 사용하면 안전 및 환경 위험이 높을 뿐만 아니라 집전체, 전극 활물질 및 기타 전극 금속 구성과 반응하여 금속 부품이 부식될 위험이 있다. 예를 들어, 일반적으로 알루미늄인 캐소드의 집전체는 농축된 미네랄산과 반응할 가능성이 매우 높으며, 여기서 알루미늄은 집전체에서 침출되어 알루미늄 회수가 어려워진다. 또한, 습식 야금 공정은 전극 구성을 회수하기 위해 복잡한 후속 정제 및 분리 단계를 필요로 한다. 습식 야금 공정은 독성인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 같은 일부 특정 유기 용매의 사용을 필요로 하는 유기계 슬러리에서 유래된 전극층의 박리를 위해 주로 사용되어 왔고 따라서 특정 취급이 필요하다. 전극 박리를 달성하기 위한 이러한 습식 야금 공정의 사용은 유기계 슬러리를 사용하여 제조된 전극에만 적용할 수 있다.

[0191] 집전체로부터 전극층을 박리하는 현재의 방법은 이들 자신의 단점을 가지며 수성 슬러리로부터 유래된 전극층을 박리하는데 비효율적이다. 이를 고려하여 집전체의 수성 슬러리에서 파생된 전극층을 매우 효율적이고 완벽하게 박리하는 방법을 개발할 필요가 있다.

[0192] 따라서, 본 발명의 방법은 전극을 박리 용액 중에 침지함으로써 리튬 이온 전지(LIB)에서 전극의 박리를 달성하는 데 특히 적용 가능하며; 여기서 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체의 일면 또는 양면에 코팅되고, 폴리머 바인더를 포함하는 전극층을 포함하고; 여기서 상기 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0193] 도 5는 양면 코팅된 캐소드를 0.50 중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후

실시에 2의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다. 캐소드 층은 알루미늄 전류 수집기에서 완전히 박리된 것으로 나타나며 알루미늄 호일 표면의 반짝이는 눈부심은 알루미늄에서 관찰할 수 있는 부식이 없음을 나타낸다.

[0194] 도 5는 양면 코팅된 캐소드를 0.50 중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 실시예 2의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다. 캐소드 층은 알루미늄 집전체에서 완전히 박리된 것으로 나타나며 반짝이고 매끈한 알루미늄 호일 표면은 알루미늄에서 관찰할 수 있는 부식이 없음을 나타낸다.

[0195] 본 발명의 방법은 전류 집전체로부터 수계 슬러리를 통해 제조된 전극층을 박리하는데 특히 적용 가능하다. 수성 슬러리는 집전체와 함께 활물질 입자 및 도전제를 접착시키기 위해 수성 폴리머 바인더를 이용해 연속적인 전기 전도 경로를 형성한다. 본 발명의 폴리머 바인더는 향상된 접착력과 함께, 전자 및 이온 수송을 용이하게 하여 집전체와 전극 물질 사이의 임피던스를 감소시킬 수 있고 충분한 탄성을 가져 충방전시 부피 팽창 및 수축으로 인한 전극의 팽창을 방지할 수 있다.

[0196] 본 명세서에 개시된 박리 방법은 집전체 및 수성 폴리머 바인더에 의해 집전체의 일면 또는 양면 상에 코팅된 전극 층을 포함하는 전극이 단순한 박리 용액의 사용에 의해 효과적으로 박리될 수 있게 한다.

[0197] 일부 구현예에서, 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)를 포함하는 코폴리머를 포함한다. 일부 구현예에서, 폴리머 바인더에 존재하는 산기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)의 비율은 폴리머 바인더 내 코폴리머의 모노머 단위의 총 몰 수를 기준으로 15몰% 이상이고, 이는 본 명세서에 개시된 폴리머 바인더가 물에서 우수한 분산성 및 안정성을 나타내도록 한다.

[0198] 도 6은 박리 용액 중에 침지되어 있는 양면 코팅된 캐소드가 폴리머 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)를 포함하는 비교예 1의 회수된 캐소드를 도시한다. 본 명세서에서 사용된 박리 용액은 0.50 중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함한다. 알루미늄 집전체로부터 캐소드 층의 박리는, 박리 용액 중에 침지되었음에도 불구하고 캐소드 층이 여전히 알루미늄 집전체 상에 강하게 접착되어, 성공적이지 못한 것으로 나타났다. 이것은 전극 박리를 달성하기 위한 본 발명에 개시된 박리제의 사용이 PVDF와 같은 비수성 폴리머 바인더를 포함하는 전극에 적용될 수 없음을 나타낸다.

[0199] 집전체는 양극 활물질의 전기화학 반응에 의해 발생된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 한다. 일부 구현예에서, 집전체는 포일, 시트 또는 필름의 형태일 수 있다. 일부 구현예에서, 집전체는 금속이다. 일부 구현예에서, 집전체는 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0200] 특정 구현예에서, 상기 집전체는 외층 및 내층을 포함하는 2층 구조를 가지고, 여기서, 상기 외층은 전도성 물질을 포함하고, 상기 내층은 절연성 물질 또는 다른 전도성 물질; 예를 들어, 알루미늄 층으로 코팅된 폴리머 절연성 물질 또는 전도성 수지층이 장착된 알루미늄을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 전도성 물질은 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0201] 일부 구현예에서, 상기 집전체는 외층, 중간층, 및 내층을 포함하는 3층 구조를 가지고, 상기 외층 및 내층은 전도성 물질을 포함하고, 상기 중간층은 절연성 물질 또는 다른 전도성 물질; 예를 들어, 금속 층이 양측에 코팅된 플라스틱 물질을 포함한다. 특정 구현예에서, 외층, 중간층 및 내층의 각 층은 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리, 백금, 금, 은, 크롬, 지르코늄, 텅스텐, 몰리브덴, 실리콘, 주석, 바나듐, 아연, 카드뮴, 또는 이들의 합금, 전기-전도성 수지 또는 이들의 조합이다.

[0202] 일부 구현예에서, 상기 절연성 물질은 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에폭시, 폴리(아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리페닐렌 술폰아이드, 폴리(비닐 에스테르), 폴리비닐 클로라이드, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드, 셀룰로오스 폴리머 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 폴리머 물질이다. 특정 구현예에서, 상기 집전체는 3층 초과층을 가진다. 일부 구현예에서, 상기 집전체는 보호 코팅으로 코팅된다. 특정 구현예에서, 상기 보호 코팅은 탄소-함유 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 기판은 보호 코팅으로 코팅되지 않는다.

[0203] 집전체의 두께는 그것이 전지 내 차지하는 부피, 필요한 전극 활물질의 양에 영향을 미쳐, 전지의 용량에 영향을 미친다. 일부 구현예에서, 상기 집전체는 약 5 μm 내지 약 30 μm 의 두께를 가진다. 특정 구현예에서,

상기 집전체는 약 5 μm 내지 약 20 μm , 약 5 μm 내지 약 15 μm , 약 10 μm 내지 약 30 μm , 약 10 μm 내지 약 25 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 20 μm 의 두께를 가진다.

[0204] 일부 구현예에서, 상기 집전체는 30 μm 미만, 28 μm 미만, 26 μm 미만, 24 μm 미만, 22 μm 미만, 20 μm 미만, 18 μm 미만, 16 μm 미만, 14 μm 미만, 12 μm 미만, 10 μm 미만, 8 μm 미만 또는 6 μm 미만의 두께를 가진다. 일부 구현예에서, 상기 집전체는 5 μm 초과, 7 μm 초과, 10 μm 초과, 12 μm 초과, 14 μm 초과, 16 μm 초과, 18 μm 초과, 20 μm 초과, 22 μm 초과, 24 μm 초과, 26 μm 초과 또는 28 μm 초과 두께를 가진다.

[0205] 일부 구현예에서, 상기 전극은 캐소드 또는 애노드일 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 전극층은 전극 활물질을 더 포함한다.

[0206] 일부 구현예에서, 상기 전지 전극 활물질은 캐소드 활물질이고, 상기 캐소드 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서, 각각의 x 는 독립적으로 0.1 내지 0.9이고; 각각의 y 는 독립적으로 0 내지 0.9이고; 각각의 z 는 독립적으로 0 내지 0.4이다. 특정 구현예에서, 상기 일반식의 각 x 는 독립적으로 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275, 0.3, 0.325, 0.35, 0.375, 0.4, 0.425, 0.45, 0.475, 0.5, 0.525, 0.55, 0.575, 0.6, 0.625, 0.65, 0.675, 0.7, 0.725, 0.75, 0.775, 0.8, 0.825, 0.85, 0.875 및 0.9로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 y 는 독립적으로 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275, 0.3, 0.325, 0.35, 0.375, 0.4, 0.425, 0.45, 0.475, 0.5, 0.525, 0.55, 0.575, 0.6, 0.625, 0.65, 0.675, 0.7, 0.725, 0.75, 0.775, 0.8, 0.825, 0.85, 0.875 및 0.9로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 z 는 독립적으로 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275, 0.3, 0.325, 0.35, 0.375 및 0.4로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 일반식의 각 x , y 및 z 는 독립적으로 0.01의 간격을 갖는다.

[0207] 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 여기서, 각각의 x 는 독립적으로 0.4 내지 0.6이고; 각각의 y 는 독립적으로 0.2 내지 0.4이고; 각각의 z 는 독립적으로 0 내지 0.1이다. 다른 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , 또는 LiFePO_4 이 아니다. 추가 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 또는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 이 아니고, 여기서, 각각의 x 는 독립적으로 0.1 내지 0.9이고; 각각의 y 는 독립적으로 0 내지 0.45이고; 각각의 z 는 독립적으로 0 내지 0.2이다. 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 이고; 여기서 $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq a < 1$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c < 1$, 및 $a+b+c \leq 1$ 이다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$ 의 일반식을 가지고, 여기서 $0.33 \leq a \leq 0.92$, $0.33 \leq a \leq 0.9$, $0.33 \leq a \leq 0.8$, $0.4 \leq a \leq 0.92$, $0.4 \leq a \leq 0.9$, $0.4 \leq a \leq 0.8$, $0.5 \leq a \leq 0.92$, $0.5 \leq a \leq 0.9$, $0.5 \leq a \leq 0.8$, $0.6 \leq a \leq 0.92$, 또는 $0.6 \leq a \leq 0.9$; $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.4$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq b \leq 0.2$, $0.2 \leq b \leq 0.5$, $0.2 \leq b \leq 0.4$, 또는 $0.2 \leq b \leq 0.3$; $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 0.4$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.2$, $0.2 \leq c \leq 0.5$, $0.2 \leq c \leq 0.4$, 또는 $0.2 \leq c \leq 0.3$ 이다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 LiMPO_4 의 일반식을 가지고, 여기서 M은 Fe, Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 , LiMnFePO_4 , $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되고; 여기서 $0 < x < 1$ 이다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 이고; 여기서 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 및 $0 \leq y \leq 2$ 이다. 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 이고, 여기서 M은 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고; $0 < x < 1$ 이다. 일부 구현예에서, 캐소드 활물질은 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiVPO_4F 및 이들의 조합이다. 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 일반식 Li_2MSiO_4 를 가지고, 여기서 M은 Fe, Co, Mn, Ni, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0208] 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 Co, Cr, V, Mo, Nb, Pd, F, Na, Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도펀트(dopant)로 도핑된다. 일부 구현예에서, 상기 도펀트는 Co, Cr, V, Mo, Nb, Pd, F, Na, Fe, Ni, Mn, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Ru, Si, 또는 Ge 이 아

니다. 일부 구현예에서, 상기 도펀트는 Al, Sn, 또는 Zr이 아니다.

[0209] 일부 구현예에서, 캐소드 활물질은 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333), $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811), $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), LiNiO_2 (LNO), 및 이들의 조합이다.

[0210] 다른 구현예에서, 캐소드 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 Li_2MnO_3 이 아니다. 추가 구현예에서, 캐소드 활물질은 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 이 아니다.

[0211] 특정 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 코어 및 셸 구조를 가지는 코어-셸 복합체이거나 이를 포함하며, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiCrO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$, $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq a < 1$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c < 1$, 및 $a+b+c \leq 1$ 이다. 특정 구현예에서, 상기 일반식의 각 x 는 독립적으로, -0.2 , -0.175 , -0.15 , -0.125 , -0.1 , -0.075 , -0.05 , -0.025 , 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 및 0.2 로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 a 는 독립적으로 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 , 0.2 , 0.225 , 0.25 , 0.275 , 0.3 , 0.325 , 0.35 , 0.375 , 0.4 , 0.425 , 0.45 , 0.475 , 0.5 , 0.525 , 0.55 , 0.575 , 0.6 , 0.625 , 0.65 , 0.675 , 0.7 , 0.725 , 0.75 , 0.775 , 0.8 , 0.825 , 0.85 , 0.875 , 0.9 , 0.925 , 0.95 및 0.975 로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 b 는 독립적으로 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 , 0.2 , 0.225 , 0.25 , 0.275 , 0.3 , 0.325 , 0.35 , 0.375 , 0.4 , 0.425 , 0.45 , 0.475 , 0.5 , 0.525 , 0.55 , 0.575 , 0.6 , 0.625 , 0.65 , 0.675 , 0.7 , 0.725 , 0.75 , 0.775 , 0.8 , 0.825 , 0.85 , 0.875 , 0.9 , 0.925 , 0.95 및 0.975 로부터 선택되고, 상기 일반식의 각 c 는 독립적으로 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 , 0.2 , 0.225 , 0.25 , 0.275 , 0.3 , 0.325 , 0.35 , 0.375 , 0.4 , 0.425 , 0.45 , 0.475 , 0.5 , 0.525 , 0.55 , 0.575 , 0.6 , 0.625 , 0.65 , 0.675 , 0.7 , 0.725 , 0.75 , 0.775 , 0.8 , 0.825 , 0.85 , 0.875 , 0.9 , 0.925 , 0.95 및 0.975 로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 일반식의 각 x , a , b , 및 c 는 독립적으로 0.01 의 간격을 갖는다. 다른 구현예에서, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 코어 또는 셸 중 하나는 하나의 리튬 전이 금속 산화물만을 포함하고, 다른 하나는 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물을 포함한다. 상기 코어 및 셸 내 리튬 전이 금속 산화물 또는 산화물들은 동일하거나, 다르거나 부분적으로 다를 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 코어에 걸쳐 균일하게 분포한다. 특정 구현예에서, 상기 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 코어에 걸쳐 균일하게 분포하지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 코어-셸 복합체가 아니다.

[0212] 일부 구현예에서, 상기 코어 및 셸 내 리튬 전이 금속 산화물은 각각 독립적으로 Co, Cr, V, Mo, Nb, Pd, F, Na, Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도펀트로 도핑된다. 특정 구현예에서, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 2 이상의 도핑된 리튬 전이 금속 산화물을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 2 이상의 도핑된 리튬 전이 금속 산화물은 상기 코어 및/또는 셸에 걸쳐 상에 균일하게 분포한다. 특정 구현예에서, 상기 2 이상의 도핑된 리튬 전이 금속 산화물은 상기 코어 및/또는 셸에 걸쳐 균일하게 분포하지 않는다.

[0213] 일부 구현예에서, 상기 캐소드 활물질은 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 코어 및 전이 금속 산화물을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 복합체이거나 이를 포함한다. 특정 구현예에서, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-b-c)}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiCrO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$, $\text{LiMn}_a\text{Ni}_b\text{O}_2$, 및 이의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq a < 1$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c < 1$, 및 $a+b+c \leq 1$ 이다. 특정 구현예에서, 상기 일반식의 각 x 는 독립적으로, -0.2 , -0.175 , -0.15 , -0.125 , -0.1 , -0.075 , -0.05 , -0.025 , 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 및 0.2 로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 a 는 독립적으로 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 , 0.2 , 0.225 , 0.25 , 0.275 , 0.3 , 0.325 , 0.35 , 0.375 , 0.4 , 0.425 , 0.45 , 0.475 , 0.5 , 0.525 , 0.55 , 0.575 , 0.6 , 0.625 , 0.65 , 0.675 , 0.7 , 0.725 , 0.75 , 0.775 , 0.8 , 0.825 , 0.85 , 0.875 , 0.9 , 0.925 , 0.95 및 0.975 로부터 선택되고; 상기 일반식의 각 b 는 독립적으로 0 , 0.025 , 0.05 , 0.075 , 0.1 , 0.125 , 0.15 , 0.175 , 0.2 , 0.225 , 0.25 , 0.275 , 0.3 , 0.325 , 0.35 , 0.375 , 0.4 , 0.425 , 0.45 , 0.475 , 0.5 , 0.525 , 0.55 , 0.575 , 0.6 , 0.625 , 0.65 , 0.675 , 0.7 ,

0.725, 0.75, 0.775, 0.8, 0.825, 0.85, 0.875, 0.9, 0.925, 0.95 및 0.975로부터 선택되고, 상기 일반식의 각 c는 독립적으로 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275, 0.3, 0.325, 0.35, 0.375, 0.4, 0.425, 0.45, 0.475, 0.5, 0.525, 0.55, 0.575, 0.6, 0.625, 0.65, 0.675, 0.7, 0.725, 0.75, 0.775, 0.8, 0.825, 0.85, 0.875, 0.9, 0.925, 0.95 및 0.975로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 일반식의 각 x, a, b, 및 c는 독립적으로 0.01의 간격을 갖는다. 일부 구현예에서, 상기 전이 금속 산화물은 Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , RuO_2 , 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 특정 구현예에서, 상기 셀은 리튬 전이 금속 산화물 및 전이 금속 산화물을 포함한다.

[0214] 일부 구현예에서, 상기 코어의 직경은 약 1 μm 내지 약 15 μm , 약 3 μm 내지 약 15 μm , 약 3 μm 내지 약 10 μm , 약 5 μm 내지 약 10 μm , 약 5 μm 내지 약 45 μm , 약 5 μm 내지 약 35 μm , 약 5 μm 내지 약 25 μm , 약 10 μm 내지 약 45 μm , 약 10 μm 내지 약 40 μm , 또는 약 10 μm 내지 약 35 μm , 약 10 μm 내지 약 25 μm , 약 15 μm 내지 약 45 μm , 약 15 μm 내지 약 30 μm , 약 15 μm 내지 약 25 μm , 약 20 μm 내지 약 35 μm , 또는 약 20 μm 내지 약 30 μm 이다. 특정 구현예에서, 상기 셀의 두께는 약 1 μm 내지 약 45 μm , 약 1 μm 내지 약 35 μm , 약 1 μm 내지 약 25 μm , 약 1 μm 내지 약 15 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 약 3 μm 내지 약 15 μm , 약 3 μm 내지 약 10 μm , 약 5 μm 내지 약 10 μm , 약 10 μm 내지 약 35 μm , 약 10 μm 내지 약 20 μm , 약 15 μm 내지 약 30 μm , 약 15 μm 내지 약 25 μm , 또는 약 20 μm 내지 약 35 μm 이다. 특정 구현예에서, 코어 및 셀의 직경 또는 두께 비는 15:85 내지 85:15, 25:75 내지 75:25, 30:70 내지 70:30, 또는 40:60 내지 60:40의 범위이다. 특정 구현예에서, 상기 코어 및 셀의 부피 또는 중량 비는 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 또는 30:70이다.

[0215] 일부 구현예에서, 전극 활물질은 애노드 활물질이고, 여기서 상기 애노드 활물질은 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, 하드 카본, 소프트 카본, 메조카본 마이크로비드 (MCMB), Sn 미립자, SnO_2 , SnO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0216] 특정 구현예에서, 상기 애노드 활물질은 금속 원소 또는 비금속 원소로 도핑된다. 일부 구현예에서, 상기 금속 원소는 Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 상기 비금속 원소는 B, Si, Ge, N, P, F, S, Cl, I, Se 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0217] 일부 구현예에서, 상기 애노드 활물질은 코어 및 셀 구조를 갖는 코어-셀 복합체이거나, 이를 포함하고, 여기서 상기 코어 및 셀 각각은 독립적으로 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, 하드 카본, 소프트 카본, 메조카본 마이크로비드 (MCMB), Sn 미립자, SnO_2 , SnO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0218] 특정 구현예에서, 코어-셀 복합체는 탄소계 물질을 포함하는 코어 및 탄소계 물질 코어 상에 코팅되는 셀을 포함한다. 일부 구현예에서, 상기 탄소계 물질은 소프트 카본, 하드 카본, 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, 메조카본 마이크로비드, 키쉬 흑연, 열분해 탄소, 메조상 피치, 메조상 피치계 탄소 섬유 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 특정 구현예에서, 상기 셀은 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, 하드 카본, 소프트 카본, 메조카본 마이크로비드 (MCMB), Sn 미립자, SnO_2 , SnO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다.

[0219] 특정 구현예에서, 상기 애노드 활물질은 금속 원소 또는 비금속 원소로 도핑되지 않는다. 일부 구현예에서, 상기 애노드 활물질은 Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, B, Si, Ge, N, P, F, S, Cl, I, 또는 Se로 도핑되지 않는다.

[0220] 일부 구현예에서, 상기 전극층은 전극 특성을 향상시키기 위해 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 상기 첨가제는 도전제, 계면 활성제, 분산제, 및 유연성 향상 첨가제를 포함할 수 있다.

[0221] 다른 구현예에서, 상기 전극층은 도전제를 추가로 포함한다. 도전제는 전극의 전기 전도성을 향상시키기 위한 것이다. 임의의 적절한 물질이 전도제로 작용할 수 있다. 일부 구현예에서, 도전제는 탄소질 재료이다. 일부 비제한적 예는 탄소, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 흑연화 탄소 플레이크, 탄소 튜브, 활성탄, Super P, 0차원 KS6, 1차원 기상 성장 탄소 섬유 (VGCF), 메조포러스 탄소 및 이들의 조합을 포함한다.

[0222] 본 발명에 적용된 폴리머 바인더는 집전체에 강한 접착력을 나타낸다. 폴리머 바인더는 전지 전극 제조시 전극

층과 집전체의 결합력을 촉진하고, 분리를 방지하며, 전극의 기계적 안정성을 향상시키기 때문에 집전체에 대한 접착력이 우수한 것이 중요하다. 일부 구현예에서, 폴리머 바인더 및 집전체 사이의 접착력은 약 2 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 5.8 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 5.6 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 5.4 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 5.2 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 5 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 4.8 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 4.6 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 4.4 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 4.2 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 4 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.9 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.8 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.7 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.6 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.5 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.4 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.3 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.2 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3.1 N/cm, 약 2 N/cm 내지 약 3 N/cm, 약 2.1 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.2 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.3 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.4 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.6 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.7 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.8 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.9 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.1 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.2 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.3 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.4 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.5 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.6 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.7 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.8 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 3.9 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 4 N/cm 내지 약 6 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 5.5 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 5 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 4.5 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 4 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 3.5 N/cm, 약 3 N/cm 내지 약 5 N/cm, 약 2.2 N/cm 내지 약 4.2 N/cm 또는 약 2.2 N/cm 내지 약 5.2 N/cm이다.

[0223] 일부 구현예에서, 폴리머 바인더 및 집전체 사이의 접착력은 6 N/cm 미만, 5.8 N/cm 미만, 5.6 N/cm 미만, 5.4 N/cm 미만, 5.2 N/cm 미만, 5 N/cm 미만, 4.8 N/cm 미만, 4.6 N/cm 미만, 4.4 N/cm 미만, 4.2 N/cm 미만, 4 N/cm 미만, 3.9 N/cm 미만, 3.8 N/cm 미만, 3.7 N/cm 미만, 3.6 N/cm 미만, 3.5 N/cm 미만, 3.4 N/cm 미만, 3.3 N/cm 미만, 3.2 N/cm 미만, 3.1 N/cm 미만, 3 N/cm 미만, 2.9 N/cm 미만, 2.8 N/cm 미만, 2.7 N/cm 미만, 2.6 N/cm 미만, 2.5 N/cm 미만, 2.4 N/cm 미만, 2.3 N/cm 미만 또는 2.2 N/cm 미만이다. 일부 구현예에서, 폴리머 바인더 및 집전체 사이의 접착력은 2 N/cm 초과, 2.1 N/cm 초과, 2.2 N/cm 초과, 2.3 N/cm 초과, 2.4 N/cm 초과, 2.5 N/cm 초과, 2.6 N/cm 초과, 2.7 N/cm 초과, 2.8 N/cm 초과, 2.9 N/cm 초과, 3 N/cm 초과, 3.1 N/cm 초과, 3.2 N/cm 초과, 3.3 N/cm 초과, 3.4 N/cm 초과, 3.5 N/cm 초과, 3.6 N/cm 초과, 3.7 N/cm 초과, 3.8 N/cm 초과, 3.9 N/cm 초과, 4 N/cm 초과, 4.2 N/cm 초과, 4.4 N/cm 초과, 4.6 N/cm 초과, 4.8 N/cm 초과, 5 N/cm 초과, 5.2 N/cm 초과, 5.4 N/cm 초과, 5.6 N/cm 초과 또는 5.8 N/cm 초과이다.

[0224] 또한, 본 발명에 적용된 폴리머 바인더는 전극에서 집전체에 대한 전극층의 강한 접착력을 나타낼 수 있게 한다. 전극층이 집전체에 대한 우수한 박리 강도를 갖는 것이 중요한데, 이는 전극의 기계적 안정성과 전지의 순환성에 큰 영향을 미치기 때문이다. 따라서 전극은 전지 제조의 가혹함을 견딜 수 있는 충분한 박리 강도를 가져야 한다.

[0225] 일부 구현예에서, 집전체 및 전극층 사이의 박리 강도는 약 1.0 N/cm 내지 약 8.0 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 6.0 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 5.0 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 4.0 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 2.5 N/cm, 약 1.0 N/cm 내지 약 2.0 N/cm, 약 1.2 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 1.2 N/cm 내지 약 2.5 N/cm, 약 1.2 N/cm 내지 약 2.0 N/cm, 약 1.5 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 1.5 N/cm 내지 약 2.5 N/cm, 약 1.5 N/cm 내지 약 2.0 N/cm, 약 1.8 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 1.8 N/cm 내지 약 2.5 N/cm, 약 2.0 N/cm 내지 약 6.0 N/cm, 약 2.0 N/cm 내지 약 5.0 N/cm, 약 2.0 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 2.0 N/cm 내지 약 2.5 N/cm, 약 2.2 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 2.5 N/cm 내지 약 3.0 N/cm, 약 3.0 N/cm 내지 약 8.0 N/cm, 약 3.0 N/cm 내지 약 6.0 N/cm, 또는 약 4.0 N/cm 내지 약 6.0 N/cm의 범위 내이다.

[0226] 일부 구현예에서, 집전체 및 전극층 사이의 박리 강도는 1.0 N/cm 이상, 1.2 N/cm 이상, 1.5 N/cm 이상, 2.0 N/cm 이상, 2.2 N/cm 이상, 2.5 N/cm 이상, 3.0 N/cm 이상, 3.5 N/cm 이상, 4.5 N/cm 이상, 5.0 N/cm 이상, 5.5 N/cm 이상, 6.0 N/cm 이상, 6.5 N/cm 이상, 7.0 N/cm 이상 또는 7.5 N/cm 이상이다. 일부 구현예에서, 집전체 및 전극층 사이의 박리 강도는 8.0 N/cm 미만, 7.5 N/cm 미만, 7.0 N/cm 미만, 6.5 N/cm 미만, 6.0 N/cm 미만, 5.5 N/cm 미만, 5.0 N/cm 미만, 4.5 N/cm 미만, 4.0 N/cm 미만, 3.5 N/cm 미만, 3.0 N/cm 미만, 2.8 N/cm 미만, 2.5 N/cm 미만, 2.2 N/cm 미만, 2.0 N/cm 미만, 1.8 N/cm 미만, 또는 1.5 N/cm 미만이다.

[0227] 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 표면 밀도는 독립적으로 약 1 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 30 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 25 mg/cm^2 , 약 1 mg/cm^2 내지 약 15 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 40 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지 약 35 mg/cm^2 , 약 3 mg/cm^2 내지

약 30 mg/cm², 약 3 mg/cm² 내지 약 25 mg/cm², 약 3 mg/cm² 내지 약 20 mg/cm², 약 3 mg/cm² 내지 약 15 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 40 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 35 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 30 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 25 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 20 mg/cm², 약 5 mg/cm² 내지 약 15 mg/cm², 약 8 mg/cm² 내지 약 40 mg/cm², 약 8 mg/cm² 내지 약 35 mg/cm², 약 8 mg/cm² 내지 약 30 mg/cm², 약 8 mg/cm² 내지 약 25 mg/cm², 약 8 mg/cm² 내지 약 20 mg/cm², 약 10 mg/cm² 내지 약 40 mg/cm², 약 10 mg/cm² 내지 약 35 mg/cm², 약 10 mg/cm² 내지 약 30 mg/cm², 약 10 mg/cm² 내지 약 25 mg/cm², 약 10 mg/cm² 내지 약 20 mg/cm², 약 15 mg/cm² 내지 약 40 mg/cm²—, 또는 약 20 mg/cm² 내지 약 40 mg/cm²—이다.

[0228] 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 표면 밀도는 독립적으로 40 mg/cm² 미만, 36 mg/cm² 미만, 32 mg/cm² 미만, 28 mg/cm² 미만, 24 mg/cm² 미만, 20 mg/cm² 미만, 16 mg/cm² 미만, 12 mg/cm² 미만, 8 mg/cm² 미만 또는 4 mg/cm² 미만이다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 표면 밀도는 독립적으로 1 mg/cm² 초과, 4 mg/cm² 초과, 8 mg/cm² 초과, 12 mg/cm² 초과, 16 mg/cm² 초과, 20 mg/cm² 초과, 24 mg/cm² 초과, 28 mg/cm² 초과, 32 mg/cm² 초과 또는 36 mg/cm² 초과이다.

[0229] 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 6.5 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 6.0 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 5.5 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 5.0 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 4.5 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 4.0 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 3.5 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 3.0 g/cm³, 약 0.5 g/cm³ 내지 약 2.5 g/cm³, 약 1.0 g/cm³ 내지 약 6.5 g/cm³, 약 1.0 g/cm³ 내지 약 5.5 g/cm³, 약 1.0 g/cm³ 내지 약 4.5 g/cm³, 약 1.0 g/cm³ 내지 약 3.5 g/cm³, 약 2.0 g/cm³ 내지 약 6.5 g/cm³, 약 2.0 g/cm³ 내지 약 5.5 g/cm³, 약 2.0 g/cm³ 내지 약 4.5 g/cm³, 약 3.0 g/cm³ 내지 약 6.5 g/cm³ 또는 약 3.0 g/cm³ 내지 약 6.0 g/cm³이다.

[0230] 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로 6.5 g/cm³ 미만, 6.0 g/cm³ 미만, 5.5 g/cm³ 미만, 5.0 g/cm³ 미만, 4.5 g/cm³ 미만, 4.0 g/cm³ 미만, 3.5 g/cm³ 미만, 3.0 g/cm³ 미만, 2.5 g/cm³ 미만, 2.0 g/cm³ 미만, 1.5 g/cm³ 미만 또는 0.5 g/cm³ 미만이다. 일부 구현예에서, 상기 캐소드 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로 0.5 g/cm³ 초과, 1.0 g/cm³ 초과, 1.5 g/cm³ 초과, 2.0 g/cm³ 초과, 2.5 g/cm³ 초과, 3.0 g/cm³ 초과, 3.5 g/cm³ 초과, 4.0 g/cm³ 초과, 4.5 g/cm³ 초과, 5.0 g/cm³ 초과, 5.5 g/cm³ 초과 또는 6.0 g/cm³ 초과이다.

[0231] 일부 구현예에서, 전극이 박리 용액 중에 침지되어 전극의 박리를 달성함에 따라, 박리 용액에 대한 전극의 중량비는 약 0.01% 내지 약 5%, 약 0.01% 내지 약 4.8%, 약 0.01% 내지 약 4.6%, 약 0.01% 내지 약 4.4%, 약 0.01% 내지 약 4.2%, 약 0.01% 내지 약 4%, 약 0.01% 내지 약 3.8%, 약 0.01% 내지 약 3.6%, 약 0.01% 내지 약 3.4%, 약 0.01% 내지 약 3.2%, 약 0.01% 내지 약 3%, 약 0.01% 내지 약 2.8%, 약 0.01% 내지 약 2.6%, 약 0.01% 내지 약 2.4%, 약 0.01% 내지 약 2.2%, 약 0.01% 내지 약 2%, 약 0.01% 내지 약 1.9%, 약 0.01% 내지 약 1.8%, 약 0.01% 내지 약 1.7%, 약 0.01% 내지 약 1.6%, 약 0.01% 내지 약 1.5%, 약 0.01% 내지 약 1.4%, 약 0.01% 내지 약 1.3%, 약 0.01% 내지 약 1.2%, 약 0.01% 내지 약 1.1%, 약 0.01% 내지 약 1%, 약 0.01% 내지 약 0.9%, 약 0.01% 내지 약 0.8%, 약 0.1% 내지 약 5%, 약 0.1% 내지 약 4.5%, 약 0.1% 내지 약 4%, 약 0.1% 내지 약 3.5%, 약 0.1% 내지 약 3%, 약 0.1% 내지 약 2.5%, 약 0.1% 내지 약 2%, 약 0.1% 내지 약 1.9%, 약 0.1% 내지 약 1.8%, 약 0.1% 내지 약 1.7%, 약 0.1% 내지 약 1.6%, 약 0.1% 내지 약 1.5%, 약 0.1% 내지 약 1.4%, 약 0.1% 내지 약 1.3%, 약 0.1% 내지 약 1.2%, 약 0.1% 내지 약 1.1%, 약 0.1% 내지 약 1%, 약 0.1% 내지 약 0.9%, 약 0.1% 내지 약 0.8%, 약 0.2% 내지 약 5%, 약 0.2% 내지 약 4.5%, 약 0.2% 내지 약 4%, 약 0.2% 내지 약 3.5%, 약 0.2% 내지 약 3%, 약 0.2% 내지 약 2.5%, 약 0.2% 내지 약 2%, 약 0.2% 내지 약 1.9%, 약 0.2% 내지 약 1.8%, 약 0.2% 내지 약 1.7%, 약 0.2% 내지 약 1.6%, 약 0.2% 내지 약 1.5%, 약 0.2% 내지 약 1.4%, 약 0.2% 내지 약 1.3%, 약 0.2% 내지 약 1.2%, 약 0.2% 내지 약 1.1%, 약 0.2% 내지 약 1%, 약 0.2% 내지 약

0.9%, 약 0.2% 내지 약 0.8%, 약 0.3% 내지 약 4%, 약 0.3% 내지 약 3%, 약 0.3% 내지 약 1.5%, 약 0.3% 내지 약 1% 또는 약 0.3% 내지 약 0.8%이다.

[0232] 일부 구현예에서, 전극이 박리 용액 중에 침지되어 전극의 박리를 달성함에 따라, 박리 용액에 대한 전극의 중량비는 5% 미만, 4.5% 미만, 4% 미만, 3.5% 미만, 3% 미만, 2.5% 미만, 2% 미만, 1.9% 미만, 1.8% 미만, 1.7% 미만, 1.6% 미만, 1.5% 미만, 1.4% 미만, 1.3% 미만, 1.2% 미만, 1.1% 미만, 1% 미만, 0.9% 미만, 0.8% 미만, 0.7% 미만, 0.6% 미만, 0.5% 미만, 0.4% 미만, 0.3% 미만, 0.2% 미만, 0.1% 미만 또는 0.05% 미만이다. 일부 구현예에서, 전극이 박리 용액 중에 침지되어 전극의 박리를 달성함에 따라, 박리 용액에 대한 전극의 중량비는 0.01% 초과, 0.05% 초과, 0.1% 초과, 0.2% 초과, 0.3% 초과, 0.4% 초과, 0.5% 초과, 0.6% 초과, 0.7% 초과, 0.8% 초과, 0.9% 초과, 1% 초과, 1.1% 초과, 1.2% 초과, 1.3% 초과, 1.4% 초과, 1.5% 초과, 1.6% 초과, 1.7% 초과, 1.8% 초과, 1.9% 초과, 2% 초과, 2.5% 초과, 3% 초과, 3.5% 초과, 4% 초과, 또는 4.5% 초과이다.

[0233] 수성 폴리머 바인더를 포함하는 전극을 박리하는데 있어서 본 발명의 방법을 이용하면, 여기서 폴리머 바인더는 산 기-함유 모노머로부터 유래된 구조 단위 (a)를 포함하는 코폴리머를 포함하고, 100%의 박리 성공률 및 매우 높은 회수율(>95%)을 가져온다.

[0234] 일부 실시예에서, 전극의 박리는 전극층-집전체 계면을 따라 발생한다. 박리 성공률은 집전체로부터 전극층이 박리된 정도를 의미하며 육안으로 관찰되었다. 본 발명의 경우, 집전체 상에 잔류하는 가시적인 전극층의 침전물 없이 집전체로부터 완전히 박리되는 경우, 박리 성공률은 100%이다. 전극층이 집전체로부터 박리되지 않거나 전극층이 집전체로부터 부분적으로 박리되고 가시적인 전극층의 침전물이 집전체 상에 남아 있는 다른 경우에, 박리는 불완전하거나 성공적이지 않은 것으로 간주되며, 따라서 박리 성공률을 측정할 수 없다.

[0235] 회수율은 박리 용액 중에 침지하기 전의 전극의 초기 중량을 기준으로, 회수된 전극층 및 집전체의 중량 합계의 비율을 의미한다. 회수율은 집전체 상에 잔류하는 가시적인 전극층의 침전물 없이 전극이 완전히 박리된 경우 (즉, 박리 성공률이 100%인 경우)에만 계산할 수 있다. 이는 전극에서 귀중한 금속 재료의 부식 정도 및/또는 귀중한 금속 재료가 박리 용액으로 용해되는 정도를 반영하는 역할을 한다. 높은 회수율을 산출하는 본 명세서에 개시된 방법은, 전극 금속 구성의 부식 정도 또는 박리 용액으로의 전극 금속 구성의 용해 정도가 무시할 만하다는 것을 나타낸다.

[0236] 전극 침지를 위한 낮은 농도의 박리제의 사용은, 전극 층 내의 폴리머 바인더와 집전체 표면 사이의 상호작용을 방해함으로써 전극의 완전한 박리를 달성하기에 충분할 뿐만 아니라, 집전체, 전극 활물질 및 기타 전극 금속 구성의 부식 가능성을 감소시킨다. 도 7은 양면 코팅된 캐소드를 2.00중량% 농도의 시트르산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 11의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다. 캐소드 층은 약간의 비율의 캐소드 층이 집전체에 부착되어 있는 알루미늄 집전체로부터 박리된다. 또한, 벗겨진 캐소드 층과 부식된 알루미늄 호일 표면은 2.00 중량%의 고농도 시트르산이 양극 활물질의 용해와 집전체의 부식을 유도함을 나타낸다.

[0237] 본 발명은 사용되는 폴리머 바인더의 다양한 조성을 고려하여 집전체로부터 전극층을 박리하는데 사용될 수 있는 간단한 방법을 제공한다. 전극층과 전류 집전체의 분리는 배터리 재활용의 중요한 단계를 구성하므로, 본 명세서에 개시된 방법은 배터리 재활용 요구를 충족시키는 기술적 해결방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 복잡한 분리 공정과 집전체의 오염을 모두 회피하고 우수한 물질 회수율(즉, 높은 회수율)을 가능하게 한다.

[0238] 본 발명에 개시된 방법은 밑에 있는 집전체를 손상시키지 않으면서 전지의 집전체로부터 전극층을 박리하는 데 필요한 시간을 상당히 감소시킨다. 전극과 약산-함유 박리 용액 사이의 접촉 시간이 짧아짐에 따라 집전체, 전극 활물질 및 금속으로 구성된 기타 전극 구성의 부식을 피할 수 있었다. 예를 들어, 짧은 접촉 시간은 알루미늄 집전체를 포함하는 전극이 약산-함유 박리 용액 중에 침지될 때 알루미늄 집전체의 표면에 형성된 자연 산화물 층이 부식에 대한 충분한 보호를 달성할 수 있게 한다.

[0239] 본 발명에서 박리제로서 강산보다는 약산을 사용하는 것도 전극 금속 구성의 부식 및 용해 경향을 심각하게 감소시킨다. 하기 표 2는 박리 후 캐소드 구성 및 2개의 서로 다른 박리 배열 (1) 캐소드 활물질로서 LCO, 집전체로서 알루미늄 및 박리제로서 0.50 중량% 농도의 시트르산(실시예 15와 같음) 및 (2) 캐소드 활물질로서 NMC 532, 집전체로서 알루미늄 및 박리제로서 0.50 중량% 농도의 황산(비교예 8과 같음)의 이들의 관련 박리 용액의 유도 결합 플라즈마(ICP) 질량 스펙트럼 데이터를 나타낸다. 이 데이터는 박리제로 시트르산(약산)을 사용하면 캐소드 층으로부터 리튬(Li)과 코발트(Co) 및 집전체로부터 알루미늄(Al)이 훨씬 적게 박리 용액 중에 용해됨을 증명하고, 이는 약산이 캐소드 활물질 및 집전체의 부식 및 용해 정도를 감소시킨다는 것을 나타낸다. 한편, 박

리제로 황산(강산)을 사용함에 따라, 캐소드 층으로부터 Li, 니켈(Ni), 망간(Mn), Co가 다량, 집전체로부터 비합리적으로 많은 양의 Al이 박리 용액 중에 용해되고, 이는 강산이 캐소드 활물질과 집전체의 부식과 용해를 크게 촉진함을 나타낸다.

[0240] 도 8은 양면 코팅된 캐소드를 0.50 중량% 농도의 황산 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 8의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다. 상기 캐소드 층은 알루미늄 집전체를 박리한다. 하지만, 벗겨진 캐소드 층 및 부식된 알루미늄 호일 표면은 황산(강산)은 캐소드 활물질의 용해 및 집전체의 부식을 유도하는 것을 나타낸다.

[0241] 도 9는 양면 코팅된 캐소드를 3.00중량%의 산 농도를 갖는 황산 및 시트르산, 및 탈이온수를 포함하는 박리 용액 중에 침지한 후의 비교예 16의 회수된 캐소드 층 및 집전체를 도시한다. 대부분의 캐소드 층은 알루미늄 집전체로부터 박리되며 약간의 캐소드 층이 집전체 상에 부착된 상태로 남아 있다. 또한, 벗겨진 캐소드 층과 부식된 알루미늄 호일 표면은 시트르산(약산)과 황산(강산)의 병용이 캐소드 활물질의 용해 및 집전체의 부식을 유도함을 나타낸다.

[0242] 본 발명의 방법은 또한 포장 재료를 박리 용액 중에 침지시킴으로써 포장 재료의 박리를 달성하는데 적용 가능하며; 상기 포장 재료는 금속 및 폴리머 바인더를 포함하는 금속의 일면 또는 양면에 코팅된 코팅층을 포함하고; 여기서 폴리머 바인더는 산기-함유 모노머로부터 유도된 구조 단위를 포함하는 코폴리머를 포함한다.

[0243] 코팅층은 금속, 플라스틱, 종이 또는 가능한 카드보드를 포함할 수 있다. 포장 재료를 약산-함유 박리 용액으로 처리하여 금속과 코팅층을 서로 분리한다. 본 명세서에 개시된 방법은 특히 식품 포장 및 음료 포장인, 광범위한 포장 재료의 박리에 사용되어, 포장에 사용되는 개별 재료 성분의 회수 및 재활용을 가져올 수 있다.

[0244] 다음 실시예들은 본 발명의 구현예들을 예시하기 위하여 제시되는 것이며, 본 발명을 특정 구현예들로 제한하고자 하는 것이 아니다. 달리 기재하지 않는 한, 모든 부분 및 백분율을 중량을 기준으로 한다. 모든 수치 값은 근사치이다. 수치 범위가 주어질 때, 기재된 범위 밖의 구현예들이 여전히 본 발명의 범위 내에 속할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 각각의 실시예에 기재되는 구체적인 세부 사항들은 본 발명의 필수적인 특징들로서 해석되지 않아야 한다.

[0245] 실시예

[0246] 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값을 전극형 pH 미터(ION 2700, Eutech Instruments)로 측정하였다.

[0247] 회수율은 박리 용액 중에 침지하기 전 전극의 초기 중량을 기준으로, 회수된 전극층 및 집전체의 중량 합계의 비율을 의미한다.

[0248] 박리 성공률은 집전체로부터 전극층의 박리 정도를 의미하며 육안 검사를 통해 관찰되었다.

[0249] 건조된 폴리머 바인더 층의 접착 강도를 인장 시험기(DZ-106A, 중국 Dongguan Zonhow Test Equipment Co. Ltd.로부터 입수함)로 측정하였다. 이 테스트는 180° 각도에서 집전체로부터 폴리머 바인더 층을 박리하는 데 필요한 평균 힘을 뉴턴 단위로 측정한다. 집전체의 평균 조도 깊이(Rz)는 2μm이다. 폴리머 바인더를 집전체 상에 코팅하고 건조하여 두께 10μm 내지 12μm의 폴리머 바인더층을 얻었다. 그 후, 코팅된 집전체를 25℃의 일정한 온도 및 50% 내지 60%의 습도 환경에 30분 동안 두었다. 폭 18mm, 길이 20mm의 접착 테이프 스트립(3M; US; 모델 번호 810)을 폴리머 바인더 층의 표면 상에 부착하였다. 폴리머 바인더 스트립을 시험기 상에 고정하고 테이프를 180도로 다시 접은 다음, 이동 가능한 턱(jaw)에 놓고 실온에서 분당 300mm의 박리 속도로 당겼다. 측정된 최대 박리력을 접착 강도로 취하였다. 평균값을 찾기 위해 측정을 세 번 반복했다.

[0250] 건조된 전극 층의 박리 강도를 인장 시험기(DZ-106A, 중국 Dongguan Zonhow Test Equipment Co. Ltd.로부터 입수함)로 측정하였다. 이 테스트는 180° 각도에서 집전체로부터 전극 층을 박리하는 데 필요한 평균 힘을 뉴턴 단위로 측정한다. 집전체의 평균 조도 깊이(Rz)는 2μm이다. 폭 18mm, 길이 20mm의 접착 테이프 스트립(3M; US; 모델 번호 810)을 캐소드 전극층의 표면 상에 부착하였다. 캐소드 스트립을 시험기 상에 고정하고 테이프를 180도로 다시 접은 다음, 이동 가능한 턱(jaw)에 놓고 실온에서 분당 200mm의 박리 속도로 당겼다. 측정된 최대 박리력을 박리 강도로 취하였다. 평균값을 찾기 위해 측정을 세 번 반복했다.

[0251] 실시예 1

[0252] 과우치형 리튬-이온 완전지 조립

[0253] A) 폴리머 바인더의 제조

- [0254] 16g의 수산화나트륨(NaOH)을 380g의 증류수를 포함하는 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 혼합물을 80rpm에서 30분 동안 교반하여 제1 현탁액을 얻었다.
- [0255] 36.04g의 아크릴산(AA)을 제1 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 80rpm에서 30분 동안 추가로 교반하여 제2 현탁액을 얻었다.
- [0256] 19.04g의 아크릴아미드(AM)를 10g의 탈이온수에 용해하여 AM 용액을 형성하였다. 그 후, 29.04g의 AM 용액을 제2 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 추가로 55℃로 가열하고 80rpm에서 45분 동안 교반하여 제3 현탁액을 얻었다.
- [0257] 12.92g의 아크릴로니트릴(AN)을 제3 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 80rpm에서 10분 동안 더 교반하여 제4 현탁액을 얻었다.
- [0258] 또한, 0.015g의 수용성 자유 라디칼 개시제(과황산암모늄, APS; 중국, Aladdin Industries Corporation에서 입수)를 3g의 탈이온수에 용해시켰고, 0.0075g의 환원제(나트륨 비설파이트; 중국 Tianjin Damao Chemical Reagent Factory에서 입수)를 탈이온수 1.5g에 용해시켰다. 3.015g의 APS 용액 및 1.5075g의 나트륨 비설파이트 용액을 제4 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 55℃에서 24시간 동안 200rpm으로 교반하여 제5 현탁액을 얻었다.
- [0259] 반응 완료 후, 제5 현탁액의 온도를 25℃로 낮췄다. 3.72g의 NaOH를 400g의 탈이온수에 용해시켰다. 그 후, 수산화나트륨 용액 403.72g을 제5 현탁액에 1시간 동안 적가하여 pH를 7.31로 조정하여 제6 현탁액을 형성하였다. 폴리머 바인더는 200 μ m 나일론 메쉬를 사용하여 여과해 제공하였다. 폴리머 바인더의 고형분은 9.00중량%였다. 폴리머 바인더와 집전체 사이의 접착 강도는 3.27 N/cm였다. 실시예 1의 폴리머 바인더의 성분 및 이의 각각의 비율을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0260] B) 양극의 제조
- [0261] 도전제(Super P; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland에서 입수) 12g, 폴리머 바인더 100g(고형분 9.00 중량%)를 오버헤드 교반기(R20, IKA)로 교반하면서 탈이온수 74g 중에 분산시켜, 제1 혼합물을 제조하였다. 첨가 후, 상기 제1 혼합물을 1,200rpm의 속도로 25℃에서 약 30분 동안 더 교반하였다.
- [0262] 그 후, 오버헤드 교반기로 교반하면서 25℃에서 제1 혼합물에 276 g의 NMC532(Shandong Tianjiao New Energy Co.,Ltd, China로부터 입수)을 첨가해 제2 혼합물을 얻었다. 그 후, 제2 혼합물을 약 10 kPa의 압력 하에서 1시간 동안 탈기시켰다. 그 후, 상기 제2 혼합물을 1,200rpm의 속도로 25℃에서 약 60분 동안 추가로 교반하여 균질화된 캐소드 슬러리를 형성하였다.
- [0263] 균질화된 캐소드 슬러리를 120 μ m의 갭 폭을 갖는 닥터 블레이드 코터를 사용하여 집전체로서 두께 16 μ m의 알루미늄 호일의 양 면 상에 코팅하였다. 슬러리 코팅과 카본 코팅의 두께는 각각 50 μ m와 2 μ m였다. 알루미늄 호일 상의 80 μ m의 코팅된 슬러리를 70℃의 전기 가열 오븐으로 건조하여 캐소드 전극층을 형성하였다. 건조 시간은 약 10분이었다. 이어서 전극을 압착하여 캐소드 전극층의 두께를 34 μ m로 감소시켰다. 집전체 상의 캐소드 전극층의 표면 밀도는 15.00 mg/cm²이었다.
- [0264] C) 음극의 제조
- [0265] 93 중량%의 흑연(BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen, Guangdong, China)을 1 중량%의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC, BSH-12, DKS Co. Ltd. Japan), 바인더로서 3 중량%의 SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC., Japan), 및 도전제로 3 중량%의 카본 블랙을 탈이온수 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 애노드 슬러리의 고형분은 51.5 중량%였다. 상기 슬러리를 약 120 μ m의 갭 폭의 닥터 블레이드를 이용하여 두께 8 μ m의 동박 양면 상에 코팅하였다. 동박 상의 코팅된 슬러리를 열풍 건조기로 약 50℃에서 2.4분 동안 건조하여 음극을 얻었다. 그 후 전극을 압착하여 애노드 전극층의 두께를 60 μ m로 감소시켰고, 애노드 전극층의 표면 밀도는 10mg/cm²이었다.
- [0266] D) 파우치형 전지의 조립
- [0267] 건조 후, 생성된 캐소드 코팅 및 애노드 코팅을 사용하여 각각 5.2 cm x 8.5 cm 및 5.4 cm x 8.7 cm에 해당하는 크기의 직사각형 조각으로 절단하여 캐소드 시트 및 애노드 시트를 제조하였다. 파우치형 전지는 캐소드와 애노드 시트를 교대로 적층하고, 두께 25 μ m의 다공성 폴리에틸렌 세퍼레이터(Celgard, LLC, US)으로 분리하여 제조하였다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1:1의 부

피비로 혼합한 혼합물 내 LiPF_6 (1M) 용액이었다. 셀은 수분 및 산소 함량이 1ppm 미만인 고순도 아르곤 분위기에서 조립되었다. 전해질을 채운 후 파우치 셀을 진공 밀봉한 다음 표준 모양의 펀치 틀링을 사용하여 기계적으로 압착했다.

[0268] 그 후, 조립된 파우치형 전지는 실제 사용 패턴을 모방하기 위해 3.0V 및 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 반복 충전 및 방전 사이클을 거쳤다. 실제 셀 용량은 약 5Ah였다. 공칭 용량은 800 사이클 후에 이의 초기 정격 용량의 80% 아래로 떨어졌다.

[0269] 전지의 재활용

[0270] A) 파우치형 전지의 방전 및 분해

[0271] 사용된 리튬 이온 전지(0.5kg)를 6% NaCl 용액에 12시간 동안 담궈 완전히 방전시켰다. 방전 후 리튬 이온 전지를 기계적으로 분해하여 전극을 회수했다. 전극을 약 2 cm 내지 약 4 cm의 평균 길이를 갖는 더 작은 조각으로 절단하였다.

[0272] B) 박리 용액의 제조

[0273] 무수 시트르산(Sigma-Aldrich, USA) 9.8g을 탈이온수 990.2g에 첨가하여 시트르산 농도가 0.98중량%인 박리 용액을 형성하였다.

[0274] C) 박리 용액 중에 캐소드의 침지

[0275] 5.07g의 캐소드를 50℃에서 40분 동안 1000g의 박리 용액을 함유하는 용기에 넣었다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값은 2.05이다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 96.8%의 회수율을 얻었다. 박리 후 캐소드 구성의 박리 성공률 및 회수율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0276] 실시예 2-4의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립

[0277] 실시예 1에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 1과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.

[0278] 실시예 2의 전지의 재활용

[0279] A) 파우치형 전지의 방전 및 분해

[0280] 사용된 리튬 이온 전지(0.5kg)를 6% NaCl 용액에 12시간 동안 담궈 완전히 방전시켰다. 방전 후 리튬 이온 전지를 기계적으로 분해하여 전극을 회수했다. 전극을 약 2 cm 내지 약 4 cm의 평균 길이를 갖는 더 작은 조각으로 절단하였다.

[0281] B) 박리 용액의 제조

[0282] 무수 시트르산(Sigma-Aldrich, USA) 5g을 탈이온수 995g에 첨가하여 시트르산 농도가 0.50중량%인 박리 용액을 형성하였다.

[0283] C) 박리 용액 중에 캐소드의 침지

[0284] 5.08g의 캐소드를 50℃에서 50분 동안 1000g의 박리 용액을 함유하는 용기에 넣었다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값은 2.30이다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 99.4%의 회수율을 얻었다.

[0285] 추가로, 파우치형 리튬-이온 완전지를 조립하고 실시예 2와 동일한 방식으로 순환시켰으며, 내부에 포함된 캐소드를 재활용하는 동안 50℃에서 3분 동안 박리 용액 중에 침지시켰다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 99.2%의 회수율을 얻었다.

- [0286] 실시예 3의 전지의 재활용
- [0287] A) 파우치형 전지의 방전 및 분해
- [0288] 사용된 리튬 이온 전지(0.5kg)를 6% NaCl 용액에 12시간 동안 담궈 완전히 방전시켰다. 방전 후 리튬 이온 전지를 기계적으로 분해하여 전극을 회수했다. 전극을 약 2 cm 내지 약 4 cm의 평균 길이를 갖는 더 작은 조각으로 절단하였다.
- [0289] B) 박리 용액의 제조
- [0290] 무수 시트르산(Sigma-Aldrich, USA) 2.5g을 탈이온수 997.5g에 첨가하여 시트르산 농도가 0.25중량%인 박리 용액을 형성하였다.
- [0291] C) 박리 용액 중에 캐소드의 침지
- [0292] 5.08g의 캐소드를 50℃에서 60분 동안 1000g의 박리 용액을 함유하는 용기에 넣었다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값은 2.46이다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 96.5%의 회수율을 얻었다.
- [0293] 실시예 4의 전지의 재활용
- [0294] A) 파우치형 전지의 방전 및 분해
- [0295] 사용된 리튬 이온 전지(0.5kg)를 6% NaCl 용액에 12시간 동안 담궈 완전히 방전시켰다. 방전 후 리튬 이온 전지를 기계적으로 분해하여 전극을 회수했다. 전극을 약 2 cm 내지 약 4 cm의 평균 길이를 갖는 더 작은 조각으로 절단하였다.
- [0296] B) 박리 용액의 제조
- [0297] 무수 시트르산(Sigma-Aldrich, USA) 1g을 탈이온수 999g에 첨가하여 시트르산 농도가 0.01중량%인 박리 용액을 형성하였다.
- [0298] C) 박리 용액 중에 캐소드의 침지
- [0299] 5.07g의 캐소드를 50℃에서 70분 동안 1000g의 박리 용액을 함유하는 용기에 넣었다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값은 2.62이다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 96.6%의 회수율을 얻었다.
- [0300] 실시예 5-14의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0301] 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0302] 실시예 5의 전지의 재활용
- [0303] 캐소드를 90℃에서 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0304] 실시예 6의 전지의 재활용
- [0305] 캐소드를 70℃에서 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0306] 실시예 7의 전지의 재활용
- [0307] 캐소드를 25℃에서 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0308] 실시예 8의 전지의 재활용

- [0309] 캐소드를 50℃에서 30분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0310] 실시예 9의 전지의 재활용
- [0311] 캐소드를 50℃에서 60분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0312] 실시예 10의 전지의 재활용
- [0313] 캐소드를 50℃에서 80분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0314] 실시예 11의 전지의 재활용
- [0315] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 부탄다이오산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다. 실시예 12의 전지의 재활용
- [0316] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 푸마르산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0317] 실시예 13의 전지의 재활용
- [0318] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 소르브산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0319] 실시예 14의 전지의 재활용
- [0320] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 벤조산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0321] 실시예 15의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0322] 276g의 NMC532를 동일 중량의 LCO로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0323] 실시예 16의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0324] 276g의 NMC532를 동일 중량의 NMC622 (Shandong Tianjiao New Energy Co.,Ltd, China로부터 입수)로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0325] 실시예 17의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0326] 276g의 NMC532를 동일 중량의 NMC811 (Shandong Tianjiao New Energy Co.,Ltd, China로부터 입수)로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0327] 실시예 18의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0328] 276g의 NMC532를 동일 중량의 LFP로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0329] 실시예 15-18의 전지의 재활용
- [0330] 실시예 15-18의 전지의 재활용은 실시예 2와 동일한 방식으로 수행하였다. 박리 후 캐소드 구성(즉, 캐소드 전극층 및 집전체) 및 실시예 15의 박리 용액의 ICP 질량 스펙트럼 데이터를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0331] 실시예 19의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0332] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 57.80g의 AA를 첨가하고, 제3 현탁액의 제조시 AM을 첨가하지 않고, 제4 현탁액의 제조시 10.20 g의 AN을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 3에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 3과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.

- [0333] 실시예 19의 전지의 재활용
- [0334] 50℃에서 캐소드를 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0335] 실시예 20
- [0336] 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0337] A) 폴리머 바인더의 제조
- [0338] 5.13g의 수산화리튬을 3.85g의 탈이온수 중에 용해시켰다. 그 후, 8.98g의 수산화리튬 용액(NaOH)을 289.17g의 증류수를 포함하는 500mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 200rpm에서 30분 동안 교반하여 제1 현탁액을 얻었다.
- [0339] 추가로, 31.54g의 아크릴산(AA)을 제1 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 200rpm에서 30분 동안 추가로 교반하여 제2 현탁액을 얻었다.
- [0340] 13.52g의 AM을 51.67g의 탈이온수에 용해시켰다. 그 후, 67.65g의 AM 용액을 제2 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 추가로 200rpm에서 30분 동안 교반하여 제3 현탁액을 얻었다.
- [0341] 그 후, 67.60g의 AN을 제3 현탁액 중에 첨가하였다. 혼합물을 200rpm에서 40분 동안 교반하여 제4 현탁액을 얻었다.
- [0342] 제4 현탁액을 60℃까지 가열하고, 45분 동안 60 rpm으로 교반하였다. 0.23g의 APS를 82.68g의 탈이온수에 용해시켰고, 0.04g의 나트륨 비설파이트를 17.22g의 탈이온수에 용해시켰다. 17.26 g의 나트륨 비설파이트 용액을 제4 현탁액 중에 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 82.91 g의 APS 용액을 혼합물에 3시간 동안 적가하여 제5 현탁액을 형성하였다. 제5 현탁액을 추가로 65℃에서 20 시간 동안 200 rpm으로 교반하였다.
- [0343] 반응 완료 후, 제5 현탁액의 온도를 40℃로 낮췄고, 5.62g의 수산화리튬(116.64g의 탈이온수에 용해됨)을 제5 현탁액에 첨가하여 pH를 7.44로 조정하여 제6 현탁액을 형성하였다. 제6 현탁액의 온도를 30℃로 낮췄고, 폴리머 바인더는 200 μ m 나일론 메쉬를 사용하여 여과해 제공하였다. 폴리머 바인더의 고형분은 14.93중량%였다. 폴리머 바인더와 집전체 사이의 접착 강도는 3.41 N/cm였다. 실시예 20의 폴리머 바인더의 성분 및 이의 각각의 비율을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0344] B) 양극의 제조
- [0345] 도전제(Super P; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland에서 입수) 12g, 폴리머 바인더 100g(고형분 14.93 중량%)를 오버헤드 교반기(R20, IKA)로 교반하면서 탈이온수 74g 중에 분산시켜, 제1 혼합물을 제조하였다. 첨가 후, 상기 제1 혼합물을 1,200rpm의 속도로 25℃에서 약 30분 동안 더 교반하였다.
- [0346] 그 후, 오버헤드 교반기로 교반하면서 25℃에서 제1 혼합물에 276 g의 NMC532를 첨가해 제2 혼합물을 제조하였다. 그 후, 제2 혼합물을 약 10 kPa의 압력 하에서 1시간 동안 탈기시켰다. 그 후, 상기 제2 혼합물을 1,200rpm의 속도로 25℃에서 약 60분 동안 추가로 교반하여 균질화된 캐소드 슬러리를 형성하였다.
- [0347] 균질화된 캐소드 슬러리를 120 μ m의 갭 폭을 갖는 닥터 블레이드 코터를 사용하여 집전체로서 두께 16 μ m의 알루미늄 호일의 양 면 상에 코팅하였다. 알루미늄 호일 상의 80 μ m의 코팅된 슬러리를 70℃의 전기 가열 오븐으로 건조하여 캐소드 전극층을 형성하였다. 건조 시간은 약 10분이었다. 이어서 전극을 압착하여 캐소드 전극층의 두께를 34 μ m로 감소시켰다. 집전체 상의 캐소드 전극층의 표면 밀도는 15.00 mg/cm²이었다.
- [0348] C) 음극의 제조
- [0349] 93 중량%의 흑연(BTR New Energy Materials Inc., Shenzhen, Guangdong, China)을 1 중량%의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC, BSH-12, DKS Co. Ltd. Japan), 바인더로서 3 중량%의 SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC., Japan), 및 도전제로 3 중량%의 카본 블랙을 탈이온수 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 애노드 슬러리의 고형분은 51.5 중량%였다. 상기 슬러리를 약 120 μ m의 갭 폭의 닥터 블레이드를 이용하여 두께 8 μ m의 동박 양면 상에 코팅하였다. 동박 상의 코팅된 슬러리를 열풍 건조기로 약 50℃에서 2.4분 동안 건조하여 음극을 얻었다. 그 후 전극을 압착하여 애노드 전극층의 두께를 60 μ m로 감소시켰고, 애노드 전극층의 표면 밀도는 10mg/cm²이었다.

- [0350] D) 파우치형 전지의 조립
- [0351] 건조 후, 생성된 캐소드 코팅 및 애노드 코팅을 사용하여 각각 5.2 cm x 8.5 cm 및 5.4 cm x 8.7 cm에 해당하는 크기의 직사각형 조각으로 절단하여 캐소드 시트 및 애노드 시트를 제조하였다. 파우치형 전지는 캐소드와 애노드 시트를 교대로 적층하고, 두께 25 μ m의 다공성 폴리에틸렌 세퍼레이터(Celgard, LLC, US)으로 분리하여 제조하였다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 1:1:1의 부피비로 혼합한 혼합물 내 LiPF₆(1M) 용액이었다. 셀은 수분 및 산소 함량이 1ppm 미만인 고순도 아르곤 분위기에서 조립되었다. 전해질을 채운 후 파우치 셀을 진공 밀봉한 다음 표준 모양의 펀치 툴링을 사용하여 기계적으로 압착했다.
- [0352] 그 후, 조립된 파우치형 전지는 실제 사용 패턴을 모방하기 위해 3.0V 및 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 반복 충전 및 방전 사이클을 거쳤다. 실제 셀 용량은 약 5Ah였다. 공칭 용량은 800 사이클 후에 이의 초기 정격 용량의 80% 아래로 떨어졌다.
- [0353] 전지의 재활용
- [0354] A) 파우치형 전지의 방전 및 분해
- [0355] 사용된 리튬 이온 전지(0.5kg)를 6% NaCl 용액에 12시간 동안 담궈 완전히 방전시켰다. 방전 후 리튬 이온 전지를 기계적으로 분해하여 전극을 회수했다. 전극을 약 2 cm 내지 약 4 cm의 평균 길이를 갖는 더 작은 조각으로 절단하였다.
- [0356] B) 박리 용액의 제조
- [0357] 무수 시트르산(Sigma-Aldrich, USA) 9.8g을 탈이온수 990.2g에 첨가하여 시트르산 농도가 0.98중량%인 박리 용액을 형성하였다.
- [0358] C) 박리 용액 중에 캐소드의 침지
- [0359] 5.07g의 캐소드를 50℃에서 50분 동안 1000g의 박리 용액을 함유하는 용기에 넣었다. 캐소드 층을 알루미늄 호일로부터 분리하였다. 처리된 전극-박리 용액 혼합물의 pH 값은 2.05이다. 침지 후, 시트르산과 탈이온수를 포함하는 박리 용액을 메쉬 폭 4mm의 체를 통과시켜 제거하여 캐소드 층과 알루미늄 호일을 회수하였다. 박리 용액은 전극 박리를 위해 더 재사용될 수 있다. 회수된 캐소드 층과 알루미늄 호일을 대기압 하에서 80 C 오븐에서 5시간 동안 건조하여 96.8%의 회수율을 얻었다. 박리 후 캐소드 구성의 박리 성공률 및 회수율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0360] 실시예 21-22의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0361] 실시예 20에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 20과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0362] 실시예 21의 전지의 재활용
- [0363] 시트르산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서, 5g의 무수 시트르산을 995g의 탈이온수에 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 20과 동일한 방식으로 전지의 재순환을 수행하였다.
- [0364] 실시예 22의 전지의 재활용
- [0365] 시트르산 농도가 0.01 중량%인 박리 용액의 제조에서, 1g의 무수 시트르산을 999g의 탈이온수에 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 20과 동일한 방식으로 전지의 재순환을 수행하였다.
- [0366] 실시예 23-30의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0367] 실시예 21에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0368] 실시예 23의 전지의 재활용
- [0369] 캐소드를 90℃에서 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0370] 실시예 24의 전지의 재활용

- [0371] 캐소드를 40℃에서 50분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0372] 실시예 25의 전지의 재활용
- [0373] 캐소드를 50℃에서 30분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0374] 실시예 26의 전지의 재활용
- [0375] 캐소드를 50℃에서 100분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0376] 실시예 27의 전지의 재활용
- [0377] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 부탄다이오산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0378] 실시예 28의 전지의 재활용
- [0379] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 푸마르산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0380] 실시예 29의 전지의 재활용
- [0381] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 소르브산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0382] 실시예 30의 전지의 재활용
- [0383] 박리 용액의 제조에서 5g의 무수 시트르산을 동일 중량의 벤조산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0384] 실시예 31의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0385] 276g의 NMC532를 동일 중량의 LCO로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0386] 실시예 32의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0387] 282g의 NMC532를 동일 중량의 NMC622로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0388] 실시예 33의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0389] 282g의 NMC532를 동일 중량의 NMC811로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0390] 실시예 34의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0391] 282g의 NMC532를 동일 중량의 LFP로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0392] 실시예 31-34의 전지의 재활용
- [0393] 실시예 21과 동일한 방식으로 실시예 31-34의 전지의 재활용을 수행하였다. 실시예 35의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0394] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 22.53g의 AA를 첨가하고, 제3 현탁액의 제조시 AM을 첨가하지 않고, 제4 현탁액의 제조시 90.13 g의 AN을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0395] 실시예 35의 전지의 재활용
- [0396] 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.

- [0397] 실시예 36의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0398] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 36.04g의 AA를 동일 중량의 2-에틸아크릴산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0399] 실시예 36의 전지의 재활용
- [0400] 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0401] 실시예 37의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0402] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 36.04g의 AA를 동일 중량의 비닐술폰산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0403] 실시예 37의 전지의 재활용
- [0404] 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0405] 실시예 38의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0406] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 31.54g의 AA를 동일 중량의 2-에틸아크릴산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0407] 실시예 38의 전지의 재활용
- [0408] 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0409] 실시예 39의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0410] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액의 제조시 31.54g의 AA를 동일 중량의 비닐술폰산으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 21에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0411] 실시예 39의 전지의 재활용
- [0412] 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0413] 비교예 1의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0414] A) 폴리머 바인더의 제조
- [0415] 500rpm에서 3시간 동안 교반하면서, 폴리비닐리덴 플루오라이드, PVDF (Solef® 5130, Solvay S.A., Belgium로부터 입수) 10g을 N-메틸-2-피롤리돈, NMP(≥99%, Sigma-Aldrich, USA) 100g에 분산시켜 폴리머 바인더를 제조하였다.
- [0416] B) 양극의 제조
- [0417] 오버헤드 교반기로 교반하면서, 500mL 둥근 바닥 플라스크에서 150g의 NMP에 상기 폴리머 바인더 110g을 분산시켜 제1 현탁액을 제조하였다. 첨가 후, 제1 현탁액을 500rpm의 속도로 약 10분 동안 더 교반하였다.
- [0418] 그 후, 15 g의 Super P를 제1 현탁액 중에 첨가하고 1,200 rpm에서 30분 동안 교반하여 제2 현탁액을 얻었다.
- [0419] 오버헤드 교반기로 교반하면서, 25℃에서 225g의 NMC532를 제2 현탁액에 분산시켜 제3 현탁액을 제조하였다. 그 후, 제3 현탁액을 약 10 kPa의 압력 하에서 1시간 동안 탈기시켰다. 제3 현탁액을 1,200rpm의 속도로 25℃에서 약 90분 동안 추가로 교반하여 균질화된 캐소드 슬러리를 형성하였다.
- [0420] 균질화된 캐소드 슬러리를 겉 폭이 120 μ m인 닥터 블레이드 코터를 사용하여 집전체로서 두께 16 μ m의 알루미늄 호일의 양면에 코팅하였다. 알루미늄 호일 상의 80 μ m의 코팅된 슬러리를 70℃에서 전기 가열 오븐으로 건조시켜 캐소드 전극층을 형성하였다. 건조 시간은 약 10분이었다. 이어서 전극을 압착하여 캐소드 전극층의 두께를 34 μ m로 감소시켰다.

- [0421] C) 음극의 제조
- [0422] 실시예 2와 동일한 방식으로 음극을 제조하였다.
- [0423] D) 파우치형 전지의 조립
- [0424] 실시예 2와 동일한 방식으로 파우치형 전지를 조립하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0425] 비교예 1의 전지의 재활용
- [0426] 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0427] 비교예 2의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0428] 양극 제조에서, 폴리머 바인더로 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0429] 비교예 2의 전지의 재활용
- [0430] 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0431] 비교예 3-6의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0432] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 21에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0433] 비교예 3의 전지의 재활용
- [0434] 황산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 30g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0435] 비교예 4의 전지의 재활용
- [0436] 황산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 5g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0437] 비교예 5의 전지의 재활용
- [0438] 황산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 30g을 탈이온수 970g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0439] 비교예 6의 전지의 재활용
- [0440] 황산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 5g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0441] 비교예 7-10의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0442] 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0443] 비교예 7의 전지의 재활용
- [0444] 황산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 30g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0445] 비교예 8의 전지의 재활용
- [0446] 황산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 5g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다. 박리 후 캐소드 구성(즉, 캐소드 전극층 및 집전체) 및 비교예 8의 박리 용액의 ICP 질량 스펙트럼 데이터를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0447] 비교예 9의 전지의 재활용
- [0448] 황산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 30g을 탈이온수 970g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0449] 비교예 10의 전지의 재활용
- [0450] 황산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 황산 5g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0451] 비교예 11의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0452] 실시예 2에 기재된 방법으로 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0453] 비교예 11의 전지의 재활용
- [0454] 시트르산 농도가 2 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 20g을 탈이온수 980g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0455] 비교예 12의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0456] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 21에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0457] 비교예 12의 전지의 재활용
- [0458] 시트르산 농도가 2 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 20g을 탈이온수 980g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0459] 비교예 13-15의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0460] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 21에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0461] 비교예 13의 전지의 재활용
- [0462] 산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 15g 및 황산 15g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0463] 비교예 14의 전지의 재활용
- [0464] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 2.5g 및 황산 2.5g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0465] 비교예 15의 전지의 재활용
- [0466] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 2.5g 및 황산 2.5g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0467] 비교예 16-18의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0468] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 2에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0469] 비교예 16의 전지의 재활용
- [0470] 산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 15g 및 황산 15g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0471] 비교예 17의 전지의 재활용

- [0472] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 2.5g 및 황산 2.5g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0473] 비교예 18의 전지의 재활용
- [0474] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 무수 시트르산 2.5g 및 황산 2.5g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0475] 비교예 19-21의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0476] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 21에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0477] 비교예 19의 전지의 재활용
- [0478] 산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 10g, 무수 시트르산 10g 및 황산 10g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0479] 비교예 20의 전지의 재활용
- [0480] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 1.67g, 무수 시트르산 1.67g 및 황산 1.67g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0481] 비교예 21의 전지의 재활용
- [0482] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 1.67g, 무수 시트르산 1.67g 및 황산 1.67g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0483] 비교예 22-24의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0484] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 2에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0485] 비교예 22의 전지의 재활용
- [0486] 산 농도가 3 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 10g, 무수 시트르산 10g 및 황산 10g을 탈이온수 970g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0487] 비교예 23의 전지의 재활용
- [0488] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 1.67g, 무수 시트르산 1.67g 및 황산 1.67g을 탈이온수 995g에 첨가하고, 캐소드를 50℃에서 10분 동안 박리 용액 중에 침지시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0489] 비교예 24의 전지의 재활용
- [0490] 산 농도가 0.50 중량%인 박리 용액의 제조에서 아세트산 1.67g, 무수 시트르산 1.67g 및 황산 1.67g을 탈이온수 995g에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0491] 비교예 25의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0492] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액 제조시 16.90g의 AA를 첨가하고, 제3 현탁액 제조시 AM을 첨가하지 않고, 제4 현탁액 제조시 95.76g의 AN을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 21에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0493] 비교예 25의 전지의 재활용
- [0494] 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0495] 비교예 26의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립

- [0496] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 21에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 21과 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0497] 비교예 26의 전지의 재활용
- [0498] 박리 용액의 제조에서, 박리제를 첨가하지 않고, 탈이온수 1000g만 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0499] 비교예 27의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0500] 파우치형 리튬-이온 전지를 실시예 2에 기재된 방법으로 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0501] 비교예 27의 전지의 재활용
- [0502] 박리 용액의 제조에서, 박리제를 첨가하지 않고, 탈이온수 1000g만 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.
- [0503] 비교예 28의 파우치형 리튬-이온 완전지의 조립
- [0504] 폴리머 바인더의 제조에서 제2 현탁액 제조시 57.80g의 AA를 첨가하고, 제3 현탁액 제조시 AM을 첨가하지 않고, 제4 현탁액 제조시 10.20g의 AN을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2에 기재된 방법에 의해 파우치형 리튬-이온 전지를 제조하였다. 그 후, 조립된 파우치형 전지를 실시예 2와 동일한 방식으로 반복 순환시켰다.
- [0505] 비교예 28의 전지의 재활용
- [0506] 박리 용액의 제조에서, 박리제를 첨가하지 않고, 탈이온수 1000g만 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방식으로 전지의 재활용을 수행하였다.

표 1

[0507]

	코폴리머 내 구조 단위						캐소드 활물질	박리 용액			박리 성공율 (%)	회수 율(%)
	니트릴기-함유 모노 머 유래		아미드기-함유 모노 머 유래		산기-함유 모노머 유래			수성 용매	박리제			
	모노머 유형	구조 단위의 비율 (mol%)	모노머 유형	구조 단위의 비율 (mol%)	모노머 유형	구조 단위의 비율 (mol%)			유형	농 도 (wt %)		
실 시 예 1	AN*	24.07	AM*	26.48	AA*	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.9 8	10 0	96.8
실 시 예 2	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.5	10 0	99.4
실 시 예 3	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.2 5	10 0	96.5
실 시 예 4	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.0 1	10 0	96.6
실 시 예 5	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.5	10 0	96.1
실 시 예 6	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르 산	0.5	10 0	98.7

실시예 7	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산	0.5	100	97.3
실시예 8	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산	0.5	100	97.2
실시예 9	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산	0.5	100	98.6
실시예 10	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산	0.5	100	96.5
실시예 11	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	부탄다이오산	0.5	100	98.8
실시예 12	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	푸마르산	0.5	100	99.2
실시예 13	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	소르브산	0.5	100	99.3
실시예 14	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	벤조산	0.5	100	98.7
실시예 15	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	LCO	물	시트르산	0.5	100	98.8
실시예 16	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM622	물	시트르산	0.5	100	99.2
실시예 17	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM811	물	시트르산	0.5	100	98.7
실시예 18	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	LFP	물	시트르산	0.5	100	97.8
실시예 19	AN	19.33	AM	0.00	AA	80.67	NCM532	물	시트르산	0.25	100	98.6
실시예 20	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.98	100	96.8
실시예 21	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.5	100	99.4
실시예 22	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.01	100	96.2

실시예 23	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.5	100	96.6
실시예 24	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.5	100	97.1
실시예 25	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.5	100	97.2
실시예 26	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	0.5	100	96.5
실시예 27	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	부탄다이오산	0.5	100	99.1
실시예 28	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	푸마르산	0.5	100	98.7
실시예 29	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	소르브산	0.5	100	98.3
실시예 30	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	벤조산	0.5	100	99.2
실시예 31	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	LCO	물	시트르산	0.5	100	99.2
실시예 32	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM622	물	시트르산	0.5	100	99.4
실시예 33	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM811	물	시트르산	0.5	100	99.5
실시예 34	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	LFP	물	시트르산	0.5	100	97.6
실시예 35	AN	84.46	AM	0.00	AA	15.54	NCM532	물	시트르산	0.5	100	99.1
실시예 36	AN	27.95	AM	30.74	2-에틸 아크릴산	41.31	NCM532	물	시트르산	0.5	100	98.1
실시예 37	AN	28.83	AM	31.71	비닐술폰산	39.46	NCM532	물	시트르산	0.5	100	99.2
실시예 38	AN	71.60	AM	10.69	2-에틸 아크릴산	17.71	NCM532	물	시트르산	0.5	100	97.8

실시예 39	AN	72.55	AM	10.83	비닐숬 폰산	16.62	NCM532	물	시트르산	0.5	100	98.6
비교예 1	PVDF						NCM532	물	시트르산	0.5	-#	-
비교예 2	AN	100.00	AM	0.00	AA	0.00	NCM532	물	시트르산	0.5	-#	-
비교예 3	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	황산	3	100	67.2
비교예 4	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	황산	0.5	100	72.6
비교예 5	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	황산	3	100	15.7
비교예 6	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	황산	0.5	100	36.4
비교예 7	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	황산	3	100	68.1
비교예 8	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	황산	0.5	100	72.1
비교예 9	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	황산	3	100	17.4
비교예 10	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	황산	0.5	100	34.7
비교예 11	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산	2	100	62.5
비교예 12	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산	2	100	59.5
비교예 13	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산 및 황산	3	100	68.1
비교예 14	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산 및 황산	0.5	100	72.8
비교예 15	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	시트르산 및 황산	0.5	100	31.9

비 교 예 16	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산 및 황산	3	100	64.2
비 교 예 17	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산 및 황산	0.5	100	69.6
비 교 예 18	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	시트르산 및 황산	0.5	100	26.1
비 교 예 19	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	3	100	69.1
비 교 예 20	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	0.5	100	73.7
비 교 예 21	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	0.5	100	29.6
비 교 예 22	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	3	100	70.3
비 교 예 23	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	0.5	100	75.4
비 교 예 24	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	아세트산, 시트르산 및 황산	0.5	100	32.2
비 교 예 25	AN	88.50	AM	0.00	AA	11.50	NCM532	물	시트르산	0.5	- [#]	-
비 교 예 26	AN	66.99	AM	10.00	AA	23.01	NCM532	물	-	-	- [#]	-
비 교 예 27	AN	24.07	AM	26.48	AA	49.45	NCM532	물	-	-	- [#]	-
비 교 예 28	AN	19.33	AM	0.00	AA	80.67	NCM532	물	-	-	- [#]	-

[0508] *AN은 아크릴로니트릴, AM은 아크릴아미드 및 AA은 아크릴산을 각각 의미함.

[0509] [#]는 집전체로부터 전극층의 불완전하거나 실패한 박리를 나타내는 것으로서, 박리 성공율을 결정할 수 없다.

표 2

[0510]

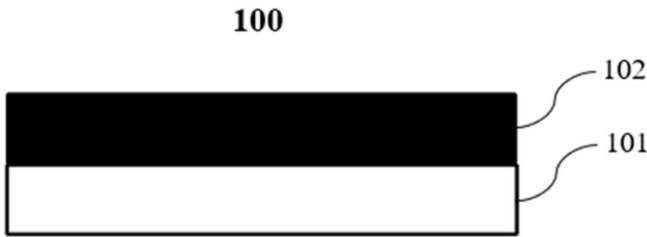
ICP로 검출된 원소 (ppm)	실시예 15				비교예 8			
	테스트 샘플			캐소드에서 박리 용액으로 용해된 원소의 %	테스트 샘플			캐소드에서 박리 용액으로 용해된 원소의 %
	박리 후 캐소드 구성		박리 용액		박리 후 캐소드 구성		박리 용액	
	캐소드 전극층(s)	집전체			캐소드 전극층(s)	집전체		
Li	67392	-	95	0.14	43042	-	290.1	0.67
Ni	-	-	-	-	298547	-	561.6	0.19
Mn	-	-	-	-	143410	-	461.2	0.32
Co	585987	-	59.1	0.01	108207	-	397.2	0.37
Al	-	451	8.2	1.79	-	4350	647.5	12.96

[0511]

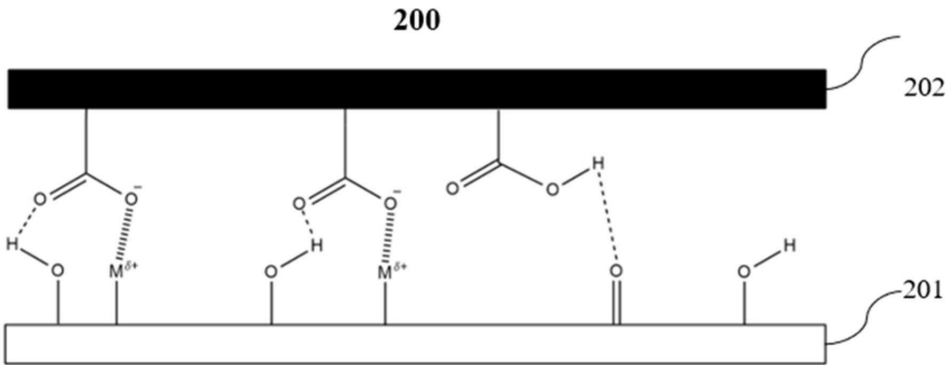
본 발명을 제한된 수의 구현예들에 대하여 기재하였으나, 한 구현예의 특정 특징이 본 발명의 다른 구현예들에도 해당되는 것으로 보지 않아야 한다. 일부 구현예에서, 방법은 본원에 언급되지 않은 많은 단계들을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 방법은 본원에 열거되지 않은 단계들을 포함하지 않거나 실질적으로 포함하지 않는다. 기재된 구현예들로부터 변화 및 변경이 존재한다. 첨부되는 청구항은 본 발명의 범위 내에 속하는 모든 변화 및 변경을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

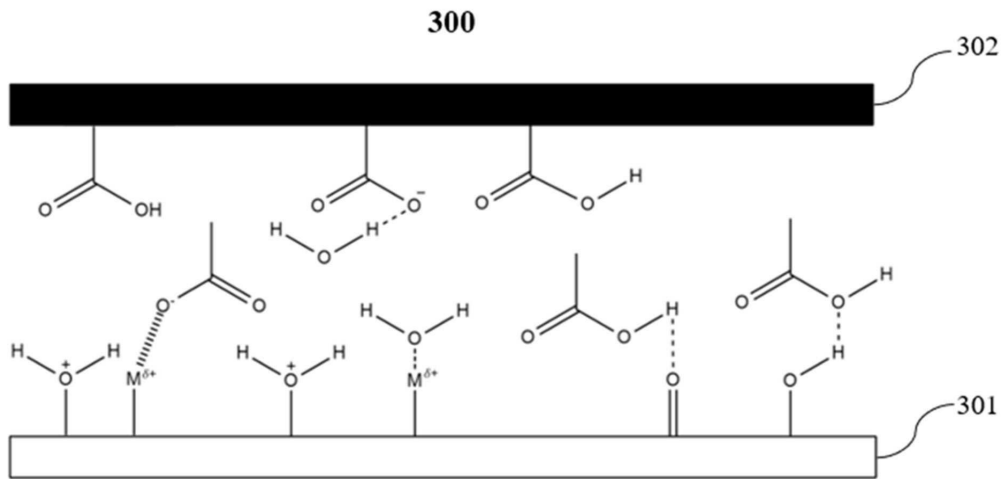
도면1



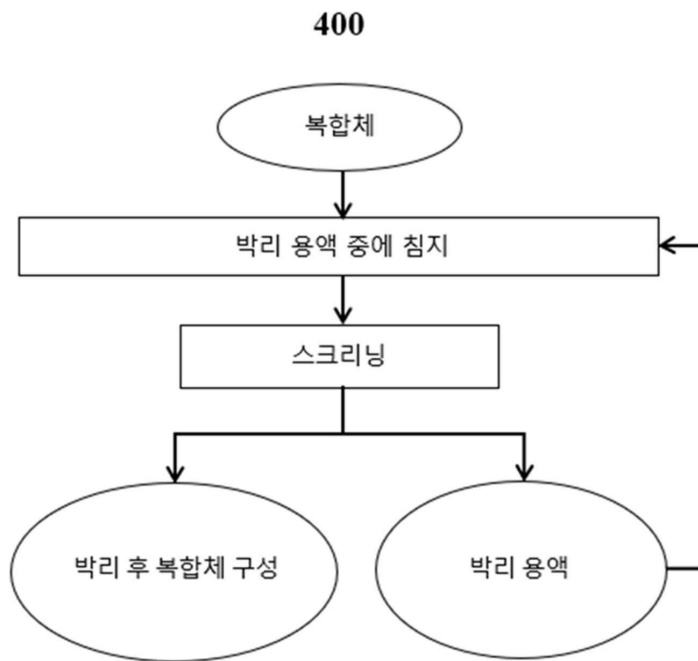
도면2



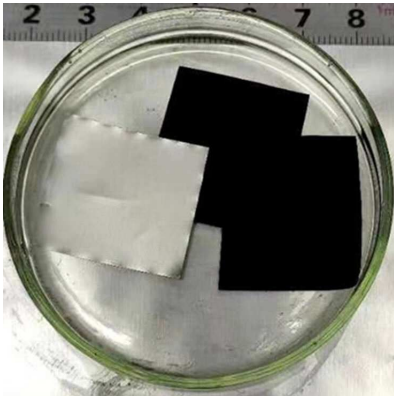
도면3



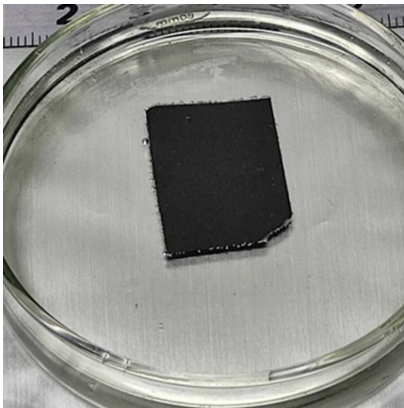
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8



도면9

