(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公表特許公報(A)　　(11)公表番号
特表2025-511001
(P2025-511001A)
(43)公表日　令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
H01M 10/54 (2006.01)	H01M 10/54	5H031

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全14頁）

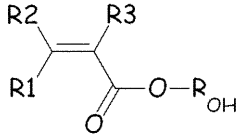
(21)出願番号	特願2024-557581(P2024-557581)
(86)(22)出願日	令和5年3月30日(2023.3.30)
(85)翻訳文提出日	令和6年11月12日(2024.11.12)
(86)国際出願番号	PCT/EP2023/058258
(87)国際公開番号	WO2023/187035
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)
(31)優先権主張番号	22166304.0
(32)優先日	令和4年4月1日(2022.4.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
	最終頁に続く

(71)出願人	513092877 ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス．ピー．エー． イタリア国 イ－２００２１ ミラノ ボッラーテ， ヴィアーレ ロンバルディア ， ２０
(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(72)発明者	ダプリーレ， フィオレンツァ イタリア国 ２０８３４ ミラノ ノーヴァミラネーゼ， ヴィア アルバ １８
(72)発明者	カペリュシュコ， ヴァレーリー イタリア国 １５１２１ アレッサンドリア アレッサンドリア， コルソ ジュゼッペ ロミタ ６３
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】　使用済みリチウムイオン電池の電極の集電体から電極材料を分離する方法

(57)【要約】
本発明は、電池電極の集電体から電極材料を分離する方法に関し、前述の方法は、ａ－少なくとも１つの電極を提供する工程であって、前述の電極は、集電体と、前述の集電体に接着された電極材料の層とを含み、電極材料の前述の層は、粉末形態の電気活物質と、バインダーとを含む工程と、ｂ－前述の電極を、（６０）～３００バールの圧力でガス又は超臨界流体に接触させる工程と、ｃ－前述のガス又は超臨界流体の圧力を（３０）秒以内に少なくとも（６０）バール急速に下げ、これによって前述のガスの急速な減圧を引き起こす工程と、を含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ－少なくとも１つの電極を提供する工程であって、前記電極は、集電体と、前記集電体に接着された電極材料の層とを含み、電極材料の前記層は、粉末形態の電気活物質と、バインダーとを含む工程と、
ｂ－前記電極を、６０～３００バールの圧力でガス又は超臨界流体に接触させる工程と、
ｃ－前記ガス又は超臨界流体の圧力を３０秒以内に少なくとも６０バール急速に下げ、これによって前記ガスの急速な減圧を引き起こす工程と、を含む、電池電極の前記集電体から前記電極材料を分離する方法。
【請求項２】
工程ｂにおいて、前記電極は、９０～２７０バール、好ましくは１００～２５０バールの圧力を受ける、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程ｃにおいて、前記圧力は、３０秒以内に少なくとも９０バール、又は２０秒以内に少なくとも９０バール、又は１０秒以内に少なくとも９０バール急速に低下される、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
工程ｃにおいて、前記圧力は、最大処理圧力から周囲圧力まで３０秒未満、好ましくは２０秒未満、より好ましくは１０秒未満で急速に低下される、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記少なくとも１つの電極はカソードである、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記電気活物質は、Ｌｉを含む金属酸化物及び塩を含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記電極材料は、前記電極材料の総重量に基づいて、８０％～９９重量％の電気活物質と、１％～２０重量％のバインダーとを含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記バインダーは、１つ以上のＶＤＦ系ポリマーを含み、好ましくは１つ以上のＶＤＦ系ポリマーからなる、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記ＶＤＦ系ポリマーは、少なくとも５０モル％、好ましくは少なくとも７０モル％、より好ましくは少なくとも８０モル％、最も好ましくは少なくとも９０モル％のＶＤＦに由来する繰り返し単位と、０．１～１０モル％、より好ましくは０．２～７．５モル％、更により好ましくは０．２～５モル％の式：
【化１】



（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３のそれぞれは、互いに等しく又は異なり、独立して水素原子又はC_1～C_3炭化水素基であり、及びR_{OH}は、水素、又は少なくとも１つのヒドロキシル基を含むC_1～C_5炭化水素部位である）の（メタ）アクリルモノマーに由来する繰り返し単位と、を含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】

前記（メタ）アクリルモノマーは、アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート及びそれらの混合物から選択される、請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

前記ガス又は超臨界流体は、０．４７０～０．２２０ｇ／ｍｌの範囲の臨界密度を有する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

前記ガス又は超臨界流体は、CO_2、H_2O、CH_3OH、CH_3CH_2OH、$(CH_3)_2CO$から選択され、好ましくは超臨界CO_2である、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２０２２年４月１日に欧州で出願された特許出願番号２２１６６３０４．０（Ｎｒ　２２１６６３０４．０）の優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

【０００２】

本発明は、電池、典型的には二次電池の電極の集電体から電極材料を分離する方法に関する。この方法は、ガスが電極材料のバインダー及び細孔に浸透するのに十分な時間、高圧で電極を浸透ガスに曝し、その後の工程で圧力を急速に解放することを含む。圧力を解放すると、吸収されたガスは、急速に減圧され、電極材料が集電体から完全に分離される。

【背景技術】

【０００３】

電気自動車を含む電気及び電子機器に電力を供給する充電式電池（「二次電池」とも知られる）、典型的にはリチウムイオン電池の使用が増えているため、使用済み電池から活物質を回収して新しい電池又は再生された電池に再利用するための効果的なプロセスを開発する必要性が高まっている。

【０００４】

材料回収を実に開始し得る前に、任意の電池リサイクルプロセスが直面しなければならない重要な側面の１つは、電池をその構成材料に分離することである。本発明は、特に、電極材料を集電体から分離するための改善された方法に関する。

【０００５】

当業者に知られているように、充電式電池の電極は、典型的には、「集電体」と呼ばれる薄い金属箔からなり、その上に電極材料の層が適用され、例えば、鋳造、印刷、又はロールコーティングによってそれに接着される。この「電極材料」は、主に、粉末形態の粉末状の電気活物質（即ち、エネルギー伝達に積極的に関与する構成部材）と、活物質をまとめ、集電体への必要な接着を提供するバインダー、即ち、マトリックス、典型的には、熱可塑性マトリックスとを含む組成物である。電極材料には、導電性を高め及び／又は粘度を制御する材料など、他の任意の構成部材を含むことができる。現在市販されている電池では、典型的には、アノードの電気活物質としてグラファイトが使用され、カソードの電気活性化合物としてリチウムを含む混合された酸化物及び塩が使用されている。電極材料、特にカソード材料は、電池でリサイクルされる従来最も価値のある構成部材であるため、この領域に多大な努力が注がれてきた。使用済み電池の電気活物質を回収するために記載され実際に適用されている多くのプロセスは、典型的には、電池モジュール又は電極を細かい片に細断することから始まる。この細断工程により、電池構成部材を分解する複雑さが回避される。しかしながら、「Ｌｉｔｈｉｕｍ　ｉｏｎ　ｂａｔｔｅｒｙ　ｒｅｃｙｃｌｉｎｇ　ｕｓｉｎｇ　ｈｉｇｈ－ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ　Ｕｌｔｒａｓｏｎｉｃａｔｉｏｎ」（Ｌｅｉ他、「Ｇｒｅｅｎ　Ｃｈｅｍ．，２０２１，２３，４７１０－４７１５）」では「・・・細断された構成部材は、新しい電池材料を形成するのに十分な純度で個

々の構成部材に分離することが困難である。近年では、電池の細断ではなく電極の分離によって、得られる製品の純度が大幅に向上し、従ってプロセスの経済性が向上することができることが示されている」と述べられている。

【０００６】

同じ文書では、超音波の使用により、電極材料と集電体の間の接着結合が破壊されるのを助けることができ、集電体を損傷がない状態で更に回収できると示唆されているが、このような方法は、まだ完全に工業的に開発されておらず、最も効率的で環境に優しい電極材料の回収を実現するために、単独又は組み合わせて使用される、電池を細断せずに電極材料を回収するための更なる方法の開発が依然として継続して求められている。

【０００７】

２０１８年１２月２８日に公開された中国特許出願公開第１０９１０３５３６号明細書には、リチウムイオン電池の活物質をリサイクルする方法が記載されており、この場合、まず活物質を集電体から除去し、次いで超臨界CO_2で抽出する。

【発明の概要】

【０００８】

本発明は、電池電極の集電体から電極材料を分離する方法に関し、前記方法は、

ａ－少なくとも１つの電極を提供する工程であって、前記電極は、集電体と、前記集電体に接着された電極材料の層とを含み、電極材料の前記層は、粉末形態の電気活物質と、バインダーとを含む工程と、

ｂ－前記電極を、６０～３００バールの圧力でガス又は超臨界流体に接触させる工程と、

ｃ－前記ガス又は超臨界流体の圧力を３０秒以内に少なくとも６０バール急速に下げ、これによって前記ガスの急速な減圧を引き起こす工程と、を含む。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

本発明の方法は、電池の電極の集電体から電極材料を分離する方法である。このような方法は、電池が、その寿命を迎えた充電式電池、言い換えれば「使用済み」電池、即ち、これ以上充電できない電池、及び／又は充電しても十分な時間十分な量のエネルギーを供給できない電池である場合に特に有用である。特に、この方法は、現在世界中で使用されている充電式電池の大部分を占める使用済みリチウムイオン電池から回収された電極に適用することができるが、電極が集電体としての金属箔と、次いで、電気活性成分とバインダーとを含む電極材料の層と、を含む限り、将来の世代の電池にも適用することができる。

【００１０】

本文書の「背景（Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ）」のセクションで述べたように、使用済み電池から価値のある材料を回収する最も一般的なプロセスには、電池を細かい片に細断し、次いで湿式冶金プロセスを組み合わせて使用して個々の構成部材を選択的に溶解又は濾過する試みが含まれるが、近年の文書「Ａ ｃｒｉｔｉｃａｌ ｒｅｖｉｅｗ ｏｆ ｃｕｒｒｅｎｔ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ｆｏｒ ｔｈｅ ｌｉｂｅｒａｔｉｏｎ ｏｆ ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ」（Ｓｃｉｅｎｃｅ ｏｆ ｔｈｅ Ｔｏｔａｌ Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔ ７６６（２０２１）１４２３８２－Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｂ．Ｖ．）で読むことができるように、依然として多くの競合方法があり、それぞれに長所と短所があり、最大の課題は、環境への影響が少なく、回収された材料の代わりに新しい材料を使用する場合と競争力のある費用で、新しい電池で再利用されるのに十分に純粋な材料を回収することにある。引用された文書からわかるように、今日現在、使用済み電池から材料をリサイクルするための「標準的な」方法は、まだ開発されていない。

【００１１】

本発明の方法は、回収プロセスの重要な部分の１つに、即ち、電極材料からの集電体の分離に有用な貢献をすることが期待される。

【００１２】

本発明の方法の第１の工程は、典型的には、使用済み二次電池から少なくとも１つの電

極を提供することである。これは、当技術分野で知られている方法に従って、電池を機械的に分解することによって容易に達成できる。典型的な電池は、１つ以上の電池セルが収容される電池ケースを含む。個々のセルは、典型的には、正極と、負極と、分離膜とを含む。電極は、典型的には、セルを形成するために巻かれる又は折り畳まれる長方形のシートの形状である。例えば、上記で引用された総括文書（Ｓｃｉｅｎｃｅ ｏｆ ｔｈｅ Ｔｏｔａｌ Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔ ７６６（２０２１）１４２３８２－Ｅｌｓｅｖｉｅｒ Ｂ．Ｖ．）は、電池の機械的分解に関する限り、当分野における通常の一般的な知識に関する情報を提供している。

【００１３】

本発明で使用する電極は、典型的には、電極材料の層でコーティングされる集電体としての金属箔を含む。集電体フィルムの典型的な厚さは、５～３０マイクロメートルであり、電極材料のコーティングの典型的な厚さは、５０～３００マイクロメートルである。

【００１４】

集電体として使用される金属箔の性質は、電極が正極であるか負極であるかによって決まる。本発明の電極が正極である場合、金属箔は、典型的には、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含み、好ましくはそれらからなる。正極に好ましい集電体は、Ａｌ箔である。本発明の電極が負極である場合、金属箔は、典型的には、シリコン（Ｓｉ）、又はリチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、亜鉛（Ｚｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、銅（Ｃｕ）及びそれらの合金からなる群から選択される少なくとも１つの金属を含み、好ましくはそれらからなる。負極に好ましい集電体は、Ｃｕ箔である。

【００１５】

電極材料組成物は、大部分が電気活物質で構成され、少量のバインダーが混合されている。必要に応じて、導電性を高める材料（典型的にはグラファイト）などの他の成分が存在し得る。

【００１６】

電極がカソード又はアノードである場合、電気活物質は異なる。

【００１７】

カソード用の電気活物質は、典型的には、Ｌｉを含む金属酸化物及び塩から選択され、典型的には、これらは、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｆｅなどの他の金属も含む混合された酸化物及び塩である。

【００１８】

好ましくは、リチウムイオン二次電池用のカソード材料用の金属酸化物及び塩は、以下から選択される１つ以上のリチウム含有化合物を含むことができる：

（ｉ）式$LiMQ_2$（式中、Ｍは、遷移金属から、好ましくはＣｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ及びＶから選択される少なくとも１つの金属であり、Ｑは、Ｏ又はＳのようなものから好ましくは選択されるカルコゲンである）の金属カルコゲナイド。これらの中で、式$LiMO_2$（式中、Ｍは、上に定義されたものと同じものである）のリチウム系金属酸化物を使用することが好ましい。それらの特に好ましい例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$（０＜ｘ＜１）及びスピネル構造化$LiMn_2O_4$が挙げられ得る。

（ｉｉ）式$M1M2(JO_4)_fE_{1-f}$（式中、Ｍ１は、Ｍ１金属の２０％未満を表す１つ以上の他のアルカリ金属によって部分的に置換され得る、リチウムであり、Ｍ２は、＋１～＋５の酸化レベルでの及びＭ２金属の３５％未満を表す１つ以上の追加の金属によって部分的に置換され得る、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｎｉ又はそれらの混合物から選択される＋２の酸化レベルでの遷移金属であり、JO_4は、ＪがＰ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、又はこれらの組合せのいずれかである任意のオキシアニオンであり、Ｅは、フッ化物、水酸化物、又は塩化物アニオンであり、ｆは、JO_4オキシアニオンのモル分率であり、一般に０．７５～１に含まれる）のリチウム化又は部分リチウム化遷移金属オキシアニオン系電気活物質。上に定義されたような$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$電気活物質は、好ましくは

、ホスフェート系であり、規則正しい又は改質されたかんらん石構造を有し得る。より好ましくは、正極を形成する場合の電気活性化合物は、式$Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$（式中、$0 \leqq x \leqq 3$であり、$0 \leqq y \leqq 2$であり、M’及びM’’は、同じ又は異なる金属であり、これらの少なくとも１つは、遷移金属であり、JO_4は、好ましくは、別のオキシアニオンで部分的に置換され得るPO_4であり、式中、Ｊは、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ又はこれらの組合せのいずれかである）を有する。更により好ましくは、電気活物質は、式$Li(Fe_xMn_{1-x})PO_4$（式中、$0 \leqq x \leqq 1$であり、ｘは好ましくは１である（即ち式$LiFePO_4$のリチウム鉄ホスフェートである））のホスフェート系電気活物質である。

（ｉｉｉ）一般式（ＩＩＩ）

$$LiNi_xM1_yM2_zY_2 \quad (III)$$

（式中、Ｍ１及びＭ２は、互いに同じである又は異なり、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ及びＶから選択される遷移金属であり、$0.5 \leqq x \leqq 1$であり、この場合、$y+z=1-x$であり、Ｙは、好ましくは、Ｏ及びＳから選択されるカルコゲンを示す）のリチウム含有複合金属酸化物。

【００１９】

この実施形態における電気活物質は、好ましくは、ＹがＯである式（ＩＩＩ）の化合物である。更なる好ましい実施形態では、Ｍ１はＭｎであり、Ｍ２はＣｏであり又はＭ１はＣｏであり、Ｍ２はＡｌである。

そのような活物質の例としては、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（本明細書では以下、ＮＭＣと言われる）及び$LiNi_xCo_yAl_zO_2$（本明細書では以下、ＮＣＡと言われる）が挙げられる。具体的には、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$に関して、マンガン、ニッケル、及びコバルトの含量比を変動させて、電池の電力及びエネルギー性能を調整することができる。

【００２０】

本発明のこの実施形態では、電気活物質は、好ましくは、上記で定義した式（ＩＩＩ）の化合物であり、この場合、$0.5 \leqq x \leqq 1$、$0.1 \leqq y \leqq 0.5$、及び$0 \leqq z \leqq 0.5$である。

【００２１】

式（ＩＩＩ）の正極用の適切な電気活物質の非限定的な例には、特に：

$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$、
$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、
$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、
$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、
$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$、
$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、
$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、
$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、
$LiNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$

が含まれる。

【００２２】

これらの中で、化合物：

$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、
$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、
$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、
$LiNI_{0,9}Mn_{0,05}Co_{0,05}O_2$

が特に好ましい。

【００２３】

アノード用の電気活物質は、典型的には、１つ以上の炭素系材料及び／又は１つ以上のシリコン系材料を含む。いくつかの実施形態では、炭素系材料は、天然又は人工グラファ

イト等のグラファイト、グラフェン、又はカーボンブラックから選択され得る。これらの材料は、単独で又はその２つ以上の混合物として使用され得る。炭素系材料は、好ましくは、グラファイトである。

【００２４】

ケイ素系化合物は、クロロシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、フルオロアルキルシラン、ケイ素、塩化ケイ素、炭化ケイ素及び酸化ケイ素からなる群から選択される１つ以上であり得る。より具体的には、ケイ素系化合物は、酸化ケイ素又は炭化ケイ素であり得る。

【００２５】

電気活物質中に存在する場合、ケイ素系化合物は、電気活性化合物の総重量に対して１～６０重量％、好ましくは５～２０重量％の範囲の量で含まれる。

【００２６】

電極材料の別の構成部材は、バインダーである。バインダーは、集電体及び電気活物質への良好な接着を確保し、このため、電気活物質が必要に応じて電子を移動できるようにする役割を有するため、電極の重要な構成部材である。

【００２７】

典型的には、バインダーは、ポリマー材料である。バインダーとして使用できる適切なポリマー材料は、例えば、ＶＤＦ系ポリマー、ＳＢＲゴム、ＰＡＩポリマー、糖類系ポリマー（ＣＭＣ、アルギン酸塩、キトサン）、ポリアクリル酸などである。本発明では、バインダーは、少なくとも５０重量％の１つ以上のＶＤＦ系ポリマーを含むことが好ましい。これは、特にCO_2及び超臨界CO_2を使用する場合に、ＶＤＦ系ポリマーが、加圧ガスを表面及び細孔に浸透させるのに最適な表面特性を備えているためである。

【００２８】

「ＶＤＦ系ポリマー」に関しては、それは、１，１，ジフルオロエチレン（フッ化ビニリデン、又はＶＤＦ）に由来する大部分の繰り返し単位を含むポリマー又はコポリマーを意図する。本発明での使用に好適なＶＤＦ系ポリマーは、少なくとも５０モル％、好ましくは少なくとも７０モル％、より好ましくは少なくとも８０モル％、最も好ましくは少なくとも９０モル％のＶＤＦに由来する繰り返し単位を含む。全てのパーセントは、ポリマー中の繰り返し単位の総量に基づく。

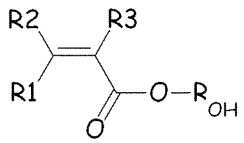
【００２９】

本発明でバインダーとして適したＶＤＦポリマーは、極性基、好ましくはカルボキシル基を含むエチレン性不飽和モノマーの重合に由来する繰り返し単位を、好ましくは０．１～１０モル％、より好ましくは０．２～７．５モル％、更により好ましくは０．２～５モル％含む。これらの非フッ素化コモノマーの例は、特に親水性（メタ）アクリルモノマーである。

【００３０】

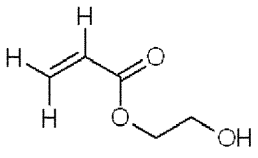
親水性（メタ）アクリルモノマーは、好ましくは式：

【化１】

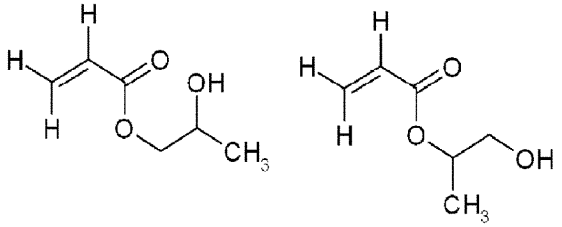


（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３のそれぞれは、互いに等しく又は異なり、独立して水素原子又はC_1～C_3炭化水素基であり、及びR_{OH}は、水素、又は少なくとも１つのヒドロキシル基を含むC_1～C_5炭化水素部位である）に適合する。親水性（メタ）アクリルモノマーの非限定的な例は、特に、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルヘキシル（メタ）アクリレートである。

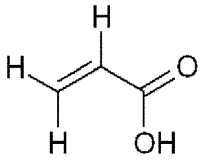
【００３１】
親水性（メタ）アクリルモノマーは、より好ましくは以下から選択される：
－下式のヒドロキシエチルアクリレート（ＨＥＡ）：
【化２】



－下式のいずれかの２－ヒドロキシプロピルアクリレート（ＨＰＡ）：
【化３】



－下式のアクリル酸（ＡＡ）：
【化４】



－及びこれらの混合物。
【００３２】
最も好ましくは、親水性（メタ）アクリルモノマーは、ＡＡ及び／又はＨＥＡである。
【００３３】
驚くべきことに、当技術分野で知られているように、このようなバインダーが集電体への接着性を高める（例えば、Ｓｏｌｖａｙの国際公開第２００８１２９０４１Ａ１号パンフレットを参照）としても、次いで、上記の極性コモノマーを含むＶＤＦポリマーを含むバインダーを含む電極材料は、本発明の方法により、より容易且つ効率的に回収できることがわかった。
【００３４】
上記のＶＤＦポリマーを含むバインダーは、カソードのバインダーとして使用するのに特に適している。
【００３５】
電極材料の典型的な組成物は、電極材料の総重量に基づいて、８０重量％～９９重量％の電気活物質、及び１重量％～２０重量％のバインダーを含む。
【００３６】
本発明のプロセスの第２の工程では、第１の工程で提供された少なくとも１つの電極を、高圧でガス又は超臨界流体に曝さなければならない。そうするためには、電極が完全に広げられ、及び／又は平らな構成で展開されることが好ましい。必要に応じて、電極をより細かい片に切断することができるが、本発明の方法の利点の１つは、電極を事前に切断する必要なく、電極全体を本方法にかけることができることである。

【００３７】
高圧での処理は、任意の適切な装置で実行できる。典型的には、オートクレーブが使用される。本方法の結果に悪影響を与えることなく、電極の複数の層を重ねることができる。好ましくは、複数の電極を同時に処理する場合、電極は、同じタイプ、即ち、全てアノード又は全てカソードである。電極材料の相互汚染を最小限に抑えるために、同時に高圧に曝される全ての電極に同じ電極材料を使用することが更に好ましい。
【００３８】
本発明で使用するガス又は超臨界流体の選択は、ガス又は超臨界流体の主な効果が機械的なものであるため、特に重要ではない。言い換えれば、ガス又は超臨界流体は、電極材料の細孔に浸透し、圧力が急速に解放されると、電極材料は、集電体から分離する。しかしながら、いくつかの好ましいガス又は超臨界流体は、分離プロセスにおいてより効果的である、又はより穏やかな条件を必要とするため、より優れた性能を発揮することができる。好ましいガス又は超臨界流体は、極性に関して、バインダーに対して一定の親和性を有し、電極のどの構成部材とも反応しないように好ましくは選択されることができる。本発明の方法においてガス又は超臨界流体に使用できる好ましい化学化合物は、０．４７０～０．２２０ｇ／ｍｌの範囲の臨界密度を有する。より好ましい化学化合物の例は、例えば、CO_2、H_2O、CH_3OH、CH_3CH_2OH、$(CH_3)_2CO$、N_2O、NH_3である。NH_3の使用及び一般的に塩基性の特性を有する化学化合物の使用は、それ自体は効果的であるが、バインダーがＶＤＦ系ポリマーを含む場合、バインダーと悪影響を及ぼす可能性があるため、勧めることはできない。バインダーがＶＤＦ系ポリマーを含む場合、リスト内の他の化学化合物が、NH_3よりも好ましい。圧力を高めるために１つ以上の化学化合物を使用できるが、１つの化学化合物を使用することが好ましい。一般に、オートクレーブは、大気圧の空気で密閉され、次いで１つ以上の化合物が導入されて圧力が高まる。いくつかの実施形態では、圧力を高めるために１つ以上の化学化合物を導入する前に、オートクレーブから空気を除去することができる。高圧での処理は、６０～３００バール、好ましくは９０～２７０バール、より好ましくは１００～２５０バールの圧力で行われる。処理が行われる温度は重要ではない。一般に、３０～２００℃の温度で操作することが好ましい。明らかに、使用される材料に応じて、選択されたガス又は超臨界流体で所望の範囲の圧力を高めることができるように温度を選択しなければならない。例えば、CO_2の場合は、適切な温度は、３０～４００℃、H_2Oの場合は１００～７００℃、CH_3OHの場合は４０～５００℃、CH_3CH_2OHの場合は５０～６００℃である。
【００３９】
圧力を高めるために本発明で使用する好ましい化学化合物は、CO_2であり、更により好ましくは超臨界CO_2（即ち、CO_2相図に従って超臨界状態にある温度及び圧力のCO_2）である。
【００４０】
本発明のプロセスの好ましい実施形態では、オートクレーブを密閉する前に、電極を共溶媒と接触させる。この工程により、分離プロセスが容易になることがわかった。理論に縛られることなく、電極材料を共溶媒で湿らせると、材料の細孔内、特に電極材料と集電体の間の接合部の細孔内へのガス又は超臨界流体の浸透が容易になると考えられる。適切な共溶媒は、水又は弱酸性水溶液、アルコール、液体CO_2、直鎖又は環状エステル、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ－バレロラクトン、γ－ブチロラクトンなどの極性非プロトン性溶媒、Ｒｈｏｄｉａｓｏｌｖ（登録商標）ＲＰＤＥなどのジエステルである。CO_2を使用する場合、高圧処理用に選択された条件でプロセスを実行する際に、液体に、次いでガス／超臨界流体状態に変わる可能性があることから、取り扱いを容易にするために、固体の形態でオートクレーブに導入することができる。オートクレーブ又はその他の耐圧装置が密閉された後、温度が所望のレベルまで上げられ、圧力が典型的には注入口を介して上げられる。或いはまた、圧力をより正確に制御するために使用できる注入口と組み合わせて、選択した温度に達すると、共溶媒がガス又は超臨界流体に転換され、こうしてシステム内で所望の圧力を高めるような量で、前記共溶媒を選択しオー

トクレーブに導入することができる。
【００４１】
驚くべきことに、選択された温度及び圧力への曝露時間は、非常に短くあり得るが、その理由は、電極を高圧に曝露するだけで、ガス又は超臨界流体がほぼ瞬時に細孔に浸透するからであることがわかった。選択された条件に対して曝露時間を長くすると、ガス又は超臨界流体が電極材料の細孔により完全に浸透することを確証し、バインダー表面に吸着されるという点で有利であるが、曝露時間を長くすると、曝露時間を長くすることの利点はますます小さくなる傾向があるため、好ましくは、曝露時間は、０．１秒から２４時間まで大きく変動することができるが、より好ましくは、プロセスの経済性のために、曝露時間は、０．１秒から６０分の間が好ましい。
【００４２】
本発明の方法の第３の工程は、前の工程で設定された圧力を急速に低下させることである。システム内の圧力を急速に低下させると、ガス（又は超臨界流体）が急速に膨張し、これによって電極材料が集電体箔から分離する。
【００４３】
理論に縛られることなく、ガス又は超臨界流体は、電極材料の細孔に浸透し、またポリマーバインダーによって表面上に吸着されることができると考えられる。
【００４４】
システム内の圧力が急速に解放されると、ガス又は超臨界流体は、細孔から移動し得る前に非常に急速に膨張し、これによって電極材料コーティングのサイズと形状が変化する。サイズと形状のこの変化により、電極材料と集電体の間の接着が完全に失われる。集電体フィルムは、典型的には、損傷のない状態で回収できるが、電極材料は、断片として収集され、及び／又は集電体の表面から払い落とされる可能性がある。
【００４５】
前述のように、所望の効果を得るために、圧力解放が非常に迅速に行われなければならないため、３０秒以内に少なくとも６０バールの低下が必要である。しかしながら、原則として、圧力低下が速く大きいほど、プロセスは、より効果的である。従って、プロセスは、３０秒以内に少なくとも９０バールの圧力低下を有することが好ましく、２０秒以内が更により好ましく、１０秒以内が更により好ましい。一実施形態では、圧力は、３０秒未満、好ましくは２０秒未満、より好ましくは１０秒未満で最大処理圧力から周囲圧力まで解放される。
【００４６】
本発明のプロセスは、集電体箔を丸ごと回収してそのまま再利用できるのに対し、電極材料は別個に回収して公知の方法の１つに従って処理し、電気活物質をバインダーから分離することができる（例えば、バインダーにおいて溶媒を使用する）ため、特に有利である。本発明の方法の利点の１つは、集電体による電極材料の汚染が実質的にゼロであることである。使用されるガス又は超臨界流体を完全に回収して再利用できるため、このプロセスは環境に優しい。
【００４７】
本発明のプロセスは、カソードの電気活物質（Ｌｉ系の混合された酸化物及び塩）が電池の最も価値のある構成部材であり、高純度が要求されるため、そのリサイクルが、経済的及び環境的に最も重要であることから、カソードの回収に特に有用である。
【００４８】
参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載を優先するものとする。
【実施例】
【００４９】
実施例１
集電体としてＡｌ箔、並びにＰＶＤＦ／ＡＡバインダー（Ｓｏｌｅｆ（登録商標）５１

３０）及び電気活物質としてＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｍｎ$_{0.1}$Ｃｏ$_{0.1}$Ｏ$_2$を含むカソード材料を含む３つの平板カソード（それぞれ寸法４×０．５ｃｍを有する）を、体積１００ｍＬのステンレス鋼オートクレーブに入れた。１４ｇの固体ＣＯ$_2$をカソードの上に分散して加えた。次いで、オートクレーブを閉じ、１００℃に加熱した。ＣＯ$_2$の圧力は、９５バールと測定され、ＣＯ$_2$注入口を使用して１００バールに調整された。選択した圧力と温度を１５分間維持し、次いでオートクレーブの排出口を開いて５秒間で常圧まで急速に圧力を下げた。カソード材料は、Ａｌ箔から完全に剥離され、完全に回収できることがわかった。Ａｌ箔は損傷を受けなかった。

【００５０】

実施例２

実施例１と同じプロセスを使用したが、同じサイズの３つの平板アノードを使用した（Ｃｕ集電体、及びアノード材料ＳＢＲバインダー入り黒鉛／酸化ケイ素）。アノード材料は、Ｃｕ箔から完全に剥離されていることがわかった。Ｃｕ箔は損傷を受けなかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M10/54 H01M4/505 H01M4/62 H01M6/52
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109 103 536 A (XIAN HONGJUN RUIZE NEW MATERIAL TECH CO LTD) 28 December 2018 (2018-12-28) example 1; figure 1 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 July 2023	12/07/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bettio, Andrea

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/058258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 109103536 A	28-12-2018	NONE	

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　アヴァタネオ，マルコ
イタリア国　２０１３５　ミラノ　ミラノ，ヴィア　フリウーリ　８４
(72)発明者　ブラガンテ，レタンツィオ
イタリア国　３５０２０　パドヴァ　ドゥエ　カッラーレ，ヴィア　トレント　２３

Ｆターム（参考）　5H031　BB02 EE03 EE04 HH06 RR02