(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0032663
(43) 공개일자 2020년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *C01D 15/08* (2006.01)
C01G 51/04 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2013.01)
C01D 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0114840
(22) 출원일자 2019년09월18일
심사청구일자 2019년09월18일
(30) 우선권주장
1020180111730 2018년09월18일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호
조창흠
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

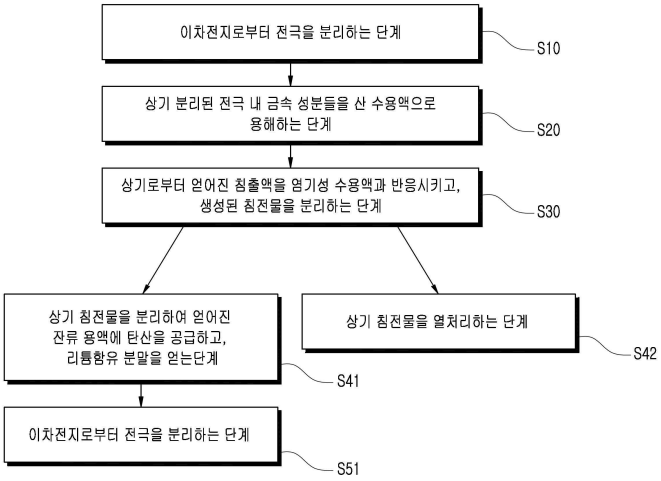
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지로부터 금속 회수 방법**

(57) 요 약

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 이차전지로부터 금속 회수 방법을 제공한다. 이는, 이차전지로부터 전극을 분리하는 단계, 상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 산 수용액으로 용해하는 단계, 상기로부터 얻어진 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 생성된 침전물을 분리하는 단계 및 상기 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산을 공급하고, 리튬 함유 분말을 얻는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 51/04 (2013.01)
C22B 7/007 (2013.01)
C22B 7/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711065342
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율 33/100
주관기관 세종대학교
연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711068935
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율 33/100
주관기관 세종대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711060327
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(미래부)
연구과제명 해수에 포함된 리튬자원의 고순도 정제를 통한 리튬자원 공급문제 해결에 관한 기술개발
기 여 율 34/100
주관기관 세종대학교
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

이차전지로부터 전극을 분리하는 단계;

상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 산 수용액으로 용해하는 단계;

상기로부터 얻어진 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 생성된 침전물을 분리하는 단계;

상기 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산을 공급하고, 리튬 함유 분말을 얻는 단계를 포함하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 산 수용액은 황산 수용액을 포함하는 것으로, 과산화수소수를 더 투입하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 상기 황산 수용액은 0.5 내지 2 몰농도(M)인 것을 이용하고, 상기 과산화수소수는 상기 황산 수용액 100 중량 대비 3 내지 10 중량%인 것을 투입하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 용해하는 단계는, 소니케이션(sonication)을 수반하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 잔류 용액에 탄산을 공급하는 단계는, 탄산가스를 주입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 탄산가스는 분당 100cc로 5분 내지 15분간 주입되는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 함유 분말을 용해하는 단계를 더 포함하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 용해는 60 내지 95℃의 온도에서 수행되는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 침출액을 염기성 수용액과 반응시켜 분리된 침전물은, 수산화코발트($Co(OH)_2$)를 포함하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 침전물을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 침전물을 열처리하는 단계는, 수산화코발트를 배소시켜 산화코발트로 회수하는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 열처리는 적어도 600℃ 이상의 온도에서 수행되는 것인, 이차전지로부터 금속 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 회수 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이차전지로부터금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온 2차전지 시장은 IT용 전지 시장을 넘어, 전기자동차, 에너지 저장 장치(ESS) 등 시장을 확대하면서 수요가 나날이 증가하고 있는 추세이다. 수요가 증가함에 따라 폐 리튬 2차 전지 및 공정 상에서 발생하는 폐이차전지의 양은 나날이 증가하고 있다.

[0003] 리튬이온 2차전지 원가의 60% 이상을 양극이 차지한다. 이러한 양극으로는 가역성(reversibility)이 우수하고, 낮은 자가 방전율, 고용량, 고에너지 밀도를 가지고, 합성에 용이한 리튬코발트산화물($LiCoO_2$)을 사용한다. 또한, 고가인 코발트의 사용량을 줄이기 위해, 니켈, 망간 등이 함께 포함된 리튬니켈코발트망간 산화물 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 및 리튬망간산화물($LiMnO_2$), 리튬철인산화물($LiFePO_4$)과 같은 복합 산화물 형태로 사용한다. 상기와 같은 양극은 약 5~7%의 리튬을 함유하는 등 폐 리튬 2차 전지 내 양극으로부터 금속을 회수하는 방법에 많은 관심이 주목되고 있다.

[0004] 특히, 현재 우리 나라의 경우 리튬 2차 전지의 핵심 원료인 탄산리튬을 수입에 의존하고 있는 실정이며, 향후 탄산리튬의 수요 증가에 따라 탄산리튬의 가격이 급등할 것으로 예상되며, 리튬의 부존량이 거의 없는 우리나라의 경우 리튬을 회수하는 기술을 포함하여 재활용하는 기술을 확보하는 것이 국가적인 과제로 추진되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 이차전지로부터 금속 회수 방법을 제공함에 있다.

[0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 이차전지로부터 금속 회수 방법을 제공한다. 이는,

이차전지로부터 전극을 분리하는 단계, 상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 산 수용액으로 용해하는 단계, 상기로부터 얻어진 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 생성된 침전물을 분리하는 단계 및 상기 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산을 공급하고, 리튬 함유 분말을 얻는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 산 수용액은 황산 수용액을 포함하는 것으로, 과산화수소수를 더 투입하는 것일 수 있다. 상기 상기 황산 수용액은 0.5 내지 2 몰농도(M)인 것을 이용하고, 상기 과산화수소수는 상기 황산 수용액 100 중량 대비 3 내지 10 중량%를 투입하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 용해하는 단계는, 소니케이션(sonication)을 수반하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 잔류 용액에 탄산을 공급하는 단계는, 탄산가스를 주입하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 회수하는 것일 수 있다. 상기 탄산가스는 분당 100cc로 5분 내지 15분간 주입되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 리튬 함유 분말을 용해하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 용해는 60 내지 95℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0012] 상기 침출액을 염기성 수용액과 반응시켜 분리된 침전물은, 수산화코발트($Co(OH)_2$)를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 침전물을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 침전물을 열처리하는 단계는, 수산화코발트를 배소시켜 산화코발트로 회수하는 것일 수 있다. 상기 열처리는 적어도 600℃ 이상의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 따라 이차전지로부터 효율적이면서도 친환경적인 방법으로 금속을 회수하는 것일 수 있다.

[0015] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지로부터 금속을 회수하는 방법을 나타낸 흐름도이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 분리된 전극 내 금속 성분들을 용해하는 단계를 도식화한 것이다.

도 2b는 다양한 조건에서 금속 성분들을 용해하여 반응 시간에 따른 용해도를 측정한 그래프이다.

도 3a는 특히, 탄산 가스를 주입하지 않은 경우, 탄산 가스를 100cc로 30초간 또는 10분간 주입된 경우에 따라 얻어진 리튬 함유 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도 3b는 탄산 가스 주입 시간에 따른 얻어진 리튬 함유 분말의 함량(%)을 나타낸 그래프이다.

도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에탄산을 공급하여 얻어진 리튬 함유 분말을 나타낸 이미지이다.

도 3d는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에탄산을 공급하여 얻어진 리튬 함유 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도 4a는 용해하기 전의 리튬 함유 분말과, 리튬 함유 분말을 용해하여 얻어진 탄산리튬의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도 4b는 리튬 함유 분말의 용해 온도에 따라 얻어진 탄산리튬의 수득률을 나타낸 그래프이다.

도 5a 및 5b는 각각 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬 함유 분말을 용해하여얻어진 정제된 탄산리튬과 시판 탄산리튬의 XRD 그래프, SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따라 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고 생성된 침전물을 분리하는 과정들을 나타낸 이미지이다.

도 6b 및 6c는 각각 본 발명의 일 실시예에 따라 침출액으로부터 분리된 침전물인 수산화코발트와 이를 열처리하여 얻어진 코발트산화물의 XRD 그래프, SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0020] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지로부터 금속을 회수하는 방법을 나타낸 흐름도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 이차전지부터 전극을 분리하는 단계를 포함할 수 있다(S10). 이차전지는 전지로서 수명을 다한 폐리튬 이차전지 또는 적어도 한번 이상의 충방전이 수행된 것일 수 있으며, 특히, 코발트, 리튬 등의 유기금속을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 전극이란 집전체 상에 양극 활물질층 또는 음극 활물질층이 도포된 것일 수 있다.

[0024] 이차전지에 물리적인 충격을 가하거나 분해하는 등 물리적인 방법을 이용하거나, 전지를 용해시키는 등 화학적인 방법에 따라 전극을 분리하는 것일 수 있다. 특히, 이차전지를 분해하는 방법을 이용하는 경우, 이차전지 자체를 용광로에 용해하거나 분쇄하여 정제시키는 방법보다, 우수한 원료 추출의 효율성을 가질 수 있으며 친환경적인 방법일 수 있다.

[0025] 분리된 전극의 표면에는 유기 용매 등의 전해질을 함유할 수 있으므로, 이를 제거하기 위하여 별도로 세척하는 단계를 더 포함할 수도 있다. 세척 이후에는 충분히 건조시키는 것일 수 있다.

[0026] 상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 산 수용액으로 용해하는 단계를 포함할 수 있다(S20). 전극 중에서도 특히, 활물질층은 금속 성분들을 포함하는 것으로, 전극을 산 수용액에 투입함으로써 금속 성분들이 용해될 수 있다. 이에 따라, 금속 산화물들을 침출하고, 침출액인 용액을 얻는 것일 수 있다.

[0027] 산 수용액으로 강산 수용액을 이용할 수 있으며, 강산 수용액을 이용하여 용해함에 따라 짧은 시간 내에 높은 효율로 금속 산화물들을 침출하는 것일 수 있다. 강산 수용액은, 일 예로서, 황산 수용액을 포함하는 것일 수 있다. 특히, 황산 수용액에 과산화수소수를 더 투입하여, 금속 성분들 중에서 코발트의 침출량을 증가시키는 것일 수 있다.

[0028] 자세하게는, 0.5 내지 2 몰 농도(M)의 황산 수용액과 황산 수용액 100 중량대비 3 내지 10 중량%, 일 예로서 3 내지 7 중량%로 과산화수소수를 투입하는 것일 수 있다. 일 예로서, 1 몰 농도(M)의 황산 수용액과 황산 수용액 100 중량 대비 5 중량%로 과산화수소수를 투입하는 것일 수 있다. 과산화수소수의 첨가량은 상기 중량 범위를 만족하는 경우, 금속 성분들의 용해 속도 또는 용해도를 증가시키는 것일 수 있다.

[0029] 반응 시간은 30 분 내지 120분일 수 있으며, 구체적으로, 30분 내지 90분일수 있다. 나아가, 소니케이션(sonication)을 수반할 수 있으며, 이에 따라 전극의 용해도를 상승시킬 수 있다. 초음파 발생을 위해 당해 기술 분야에 널리 알려진 장치를 이용하는 것일 수 있다. 소니케이션은 10분 간격으로 1분 간 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 반응 온도는 60 내지 100℃일 수 있으며, 구체적으로, 50 내지 90℃일 수 있다. 상기의 온도 범위에서 전극으로부터 금속 산화물의 침출이 보다 우수하게 나타날 수 있다.

[0031] 특히, 침출액의 양은 양극 무게 대비 3배 내지 7배, 일 예로서, 4배 내지 5배의 중량%로 할 수 있다. 상기 범위에서, 침출액의 양을 최소화할 수 있다.

[0032] 다음으로, 상기로부터 얻어진 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 생성된 침전물을 분리하는 단계를 포함할 수 있다(S30).

[0033] 상기로부터 얻어진 용액, 즉, 침출액에는 황산리튬(Li_2SO_4), 황산코발트($CoSO_4$) 등과 같은 다양한 금속 황화물이 용해되어 있는 것으로, 산 수용액으로 용해함에 따라 산성을 나타내는 것일 수 있다. 특히, 강산 수용액을 이용한 경우, 침출액의 pH는 3 이하일 수 있다.

[0034] 상기 침출액에 염기성 수용액을 투입함으로써, 용액의 pH를 변화시켜, 염기성을 갖는 용액을 형성하는 것일 수 있다. 염기성 수용액의 양은 침출액의 무게 대비 0.7 내지 1.5배, 일 예로서, 0.8 내지 1.2배의 중량%인 것을 이용할 수 있다. 여기서, 염기성 수용액은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화리튬(LiOH) 등을 이용하는 것일 수 있으며, 강염기 수용액을 투입함에 따라, 침출액은 pH는 11 이상을 나타내는 것일 수 있다.

[0035] 침출액의 pH가 높아져 침출액이 염기성을 띠게 되면, 침전물이 형성되는 것일 수 있으며, 얻어진 침전물은 수산화코발트($Co(OH)_2$)를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 자세하게는, 침출액은 황산코발트 등의 코발트 전이금속 원료와 황산리튬 등의 리튬 금속 원료를 포함하며 어두운 붉은색을 띠는 것일 수 있다. 상기 원료들은 염기성 하에서, 용해도 차이를 갖는 것일 수 있다. 따라서, 침출액이 염기성을 띠도록 하면, 수산화코발트는 용해되지 않고 침전되는 것일 수 있다. 수산화코발트 는 진한 녹색을 띠는 것으로, 수산화코발트 고체 분말을 분리하면, 투명한 색의 용액이 얻어지는 것일 수 있다. 분리는 여과 등에 의하여 수행되는 것일 수 있다.

[0037] 상기 침전물을 분리시킨 용액이 투명한 색이 아닌 붉은 색을 나타내는 경우, 상기 염기성 수용액을 투입하여 추가적으로 분리 단계를 수행할 수 있다. 또한, 분리 단계 후, 얻어진 분말을 충분히 건조하는 단계를 거치는 것일 수 있다. 한편, 본 공정을 최소화하기 위해서는, 고농도의 염기성 용액을 이용할 수 있다.

[0038] 다음으로, 상기 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산을 공급하고, 리튬 함유 분말을 얻는 단계를 포함할 수 있다(S41). 리튬 함유 분말은 탄산리튬(Li_2CO_3)을 포함하는 것으로, 상기 단계로부터 분말 상태의 탄산리튬을 회수하는 것일 수 있다.

[0039] 잔류 용액은 황산리튬(Li_2SO_4), 수산화리튬(LiOH) 등 상기 공정에서 분리되지 않은 이온 등의 화합물을 포함하는 것으로, 수산화 이온(OH^-)에 의하여 잔류 용액의 pH는 12 이상일 수 있다.

[0040] 탄산을 공급하는 단계는, 잔류 용액에 탄산 수용액을 첨가하는 것일 수 있다. 탄산 수용액은 탄산나트륨(Na_2CO_3) 수용액, 또는 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액을 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 또한, 탄산을 공급하는 단계는, 잔류 용액에 탄산가스를 주입하는 것일 수 있다. 탄산가스는 분당 100cc로 1분 내지 12분, 일 예로서, 5분 내지 10분간 주입되는 것일 수 있다. 나아가, 저온이나 가압 조건 하에서 탄산가스의 포화도를 증가시킬 수 있으므로, 잔류 용액의 온도를 낮추거나 가압 조건 하에서 탄산 가스를 주입하여 잔류 용액 내의 양이온의 탄산화가 잘 이루어지도록 유도할 수 있다. 잔류 용액 내에 포함된 이온들 탄산 가스와 반응함으로써, 고체 상태의 탄산리튬을 석출하는 것일 수 있다. 특히, 탄산가스를 주입하는 방식으로 탄산화하는 경우, 리튬 이외 별도의 알칼리 금속 성분이 잔류 용액 내에 혼입되지 않으므로, 공정이 간소화될 수 있다.

[0042] 탄산가스가 주입된 잔류 용액은 가열에 의하여 액체를 증발시킴으로써 리튬 함유 분말을 형성하는 것일 수 있다. 가열은 70 내지 100℃, 더 자세하게는, 70 내지 90℃의 온도로 수행되는 것일 수 있다. 이 때 얻어지는 리튬 함유 분말은 다량의 탄산리튬(Li_2CO_3), 그 외 황산나트륨 및 황산리튬나트륨을 함유하는 것일 수 있으며, 옅은 황색을 띠는 것일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 리튬 함유 분말을 용해하는 단계를 더 포함하여(S51), 리튬 함유분말을 정제하는 것일 수 있다. 이는, 리튬 함유 분말을 고온의 증류수에 용해하여 불순물들과 분리함으로써 고순도의 탄산리튬을 회수하는 것일 수 있다. 용해는 60 내지 95℃, 일 예로서, 70 내지 90℃, 더 자세하게는 75 내지 85℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 이는, 고온의 조건에서, 탄산리튬은 매우 낮은 용해도를 갖는 반면, 황산나트륨 및 황산리튬나트륨은 비교적 높은 용해도를 가지므로, 용해도 차이를 이용하여 분리하는 것일 수 있다. 리튬 함유 분말을 정제하

여 얻어진 고체 분말은 고순도의 탄산리튬으로, 불투명한 흰색을 띠는 것일 수 있다.

[0045] 한편, 침출액을 염기성 수용액과 반응시켜 형성되고, 침출액으로부터 분리된 침전물은 수산화코발트를 포함하는 것으로, 상기 침전물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다(S42). 이는, 수산화코발트를 배소시키는 것으로, 분말 상태의 산화코발트(Co_3O_4)를 고순도로 회수하는 것일 수 있다.

[0046] 열처리는 적어도 600℃ 이상, 일 예로서 700 내지 1300℃, 더욱 자세하게는 800 내지 1000℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리는 적어도 1시간 이상 수행되는 것일 수 있다.

[0047] 나아가, 침전물 내 수산화코발트에는 전극에 포함되어 있던 도전재, 바인더 물질 등 유기 물질들이 부착되어 있을 수 있다. 따라서, 열처리 단계를 거침에 따라, 상기 유기 물질들을 산화하여 제거하는 것일 수 있다. 또한, 미처 염기성 용액과 반응하지 못한 황산코발트 역시, 열처리 단계를 거침으로써 제거되는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도 범위 내에서, 대부분의 유기 물질을 연소시킬 수 있으며, 유기 물질들을 충분히 연소시켜 제거할 수 있다.

[0048] 다음으로, 수세 단계를 포함할 수 있다. 상기 열처리를 통하여 얻어진 분말에는 산화코발트 외에 연소된 잔류물을 더 포함할 수 있다. 연소된 잔류물은 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3)을 포함하는 것일 수 있다. 따라서, 물로 충분히 세척하여 제거할 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] [실험예들; Examples]

[0053] <u>제조예</u>

[0054] (1) 전극을 분리 및 금속 성분들을 용해하는 단계

[0055] 전지를 분해하여 양극을 따로 분리하였다. 알루미늄 호일에 캐스팅된 상태로 존재하는 양극소재는 1분 동안 수용액으로 세척한 후 80℃에서 건조시켰다. 이 후, 1 몰농도의 황산과 황산 수용액 100 중량 대비 5 중량%의 과산화수소가 용해된 용액을 80℃로 하여, 상기 용액에 양극을 담궈 1시간동안 100rpm으로 교반하였다. 이 때, 10분 간격으로 1분 동안 소니케이션하였다. 용해로부터 얻어진 침출액의 양은 양극 무게의 대략 5배로 하였다.

[0056] (2)침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 침전물을 분리하는 단계

[0057] 2M의 수산화나트륨을 침출액의 양만큼 준비하여, 침출액과 반응시켰다. 어두운 붉은색인 침출액은 진한 녹색으로 변하며, 필터링에 의하여 침전물인 수산화코발트를 분리하여, 투명한 용액상태의 잔류 용액을 얻었다.

[0058] (3-1)리튬 함유 금속 정제 단계

[0059] 잔류 용액에 탄산가스를 주입하여 탄산화시켰다. 이 때, 주입되는 탄산가스는 분당 10cc로 10분간 주입되었다. 탄산가스가 주입된 잔류 용액은 80℃에서 증발시켜 고체 분말을 얻었다.

[0060] 상기 얻어진 고체 분말을 80℃의 용액에 용해하여, 탄산리튬을 나머지로부터 분리하였다. 수득한 탄산리튬은 99.5% 이상으로 회수되었다.

[0061] (3-2)코발트 함유 금속 정제 단계

[0062] 침출액을 수산화나트륨 수용액과 반응시켜 분리돈 침전물을 80℃에서 완전히 건조시켰다. 다음으로, 800℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 열처리하여 고체 분말을 얻었다. 얻어진 고체 분말은 99.8% 이상의 산화코발트를 포함하였다.

[0064] 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따라 분리된 전극 내 금속 성분들을 용해하는 단계를 도식화한 것이다. 도 2b는 다양한 조건에서 금속 성분들을 용해하여 반응시간에 따른 용해도를 측정한 그래프이다.

[0065] 도 2a 및 2b를 참조하면, 황산 수용액을 이용한 경우보다, 과산화수소수를 포함한 경우 전극의 용해도가 우수한 것을 확인할 수 있다. 나아가, 황산 수용액에 과산화수소수를 더 포함한 용액을 이용하고 소니케이션을 수반한 경우, 더욱 우수한 용해도를 나타냄을 알 수 있다.

[0067] 도 3a, 3b, 3c 및 3d는 본 발명의 일 실시예 따라 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산 공급에 따른 결과를 나타낸 것이다.

[0068] 도 3a는 특히, 탄산 가스를 주입하지 않은 경우, 탄산 가스를 100cc로 30초간 또는 10분간 주입된 경우에 따라 얻어진 리튬 함유 분말의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 또한, 도 3b는 탄산 가스 주입 시간에 따른 얻어진 리튬 함유 분말의 함량(%)을 나타낸 그래프이다. 도 3a 및 3b를 참조하면, 10분간 탄산 가스를 주입한 경우, 피크의 인텐시티가 가장 높은 것으로, 결정성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 3c는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에탄산을 공급하여 얻어진 리튬 함유 분말을 나타낸 이미지이다. 얻어진 고체 분말은 옅은 황색을 띠는 것을 알 수 있다.

[0070] 도 3d는 본 발명의 일 실시예에 따라 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에탄산을 공급하여 얻어진 리튬 함유 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 도 3d를 확인하면, 침출액으로부터 침전물을 분리한 후, 탄산 가스를 주입하여 얻은 고체 분말은 81% 탄산리튬, 16% 황산나트륨, 3% 황산리튬나트륨으로 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0072] 도 4a 및 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬 함유 분말을 용해한 결과를 나타낸 것이다.

[0073] 특히, 도 4a는 용해하기 전의 리튬 함유 분말과, 리튬 함유 분말을 용해하여 얻어진 탄산리튬의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 도 4b는 리튬 함유 분말의 용해 온도에 따라 얻어진 탄산리튬의 수득률을 나타낸 그래프이다.

[0075] 도 5a 및 5b는 각각 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬 함유 분말을 용해하여얻어진 정제된 탄산리튬과 시판 탄산리튬의 XRD 그래프, SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0076] 도 5a를 참조하면, 본 발명에 따라 탄산 가스를 주입한 뒤 고온의 증류수에용해하여 얻어진 고체 분말인 탄산리튬과 시판 탄산리튬은 XRD 그래프상 매우 유사한 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

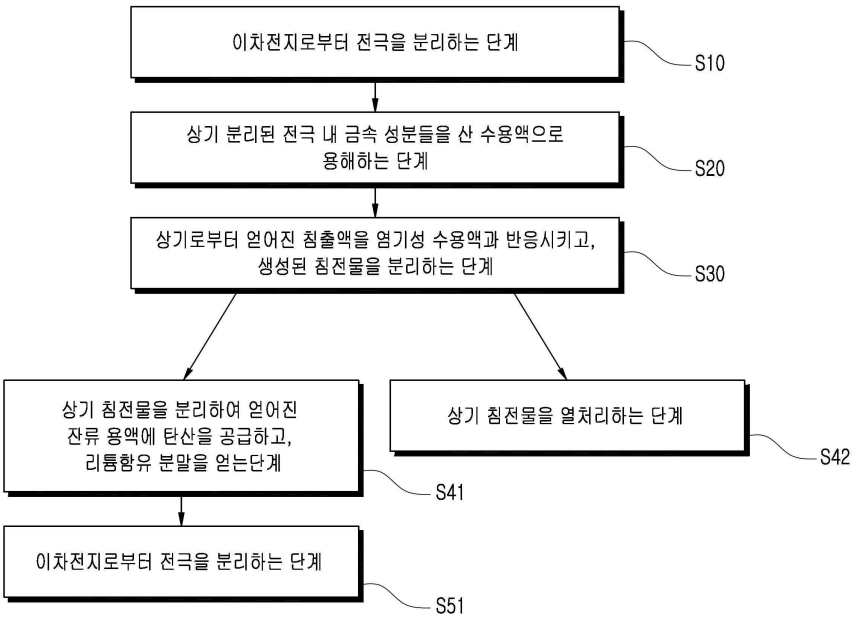
[0078] 도 6a는 본 발명의 일 실시예에 따라 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고 생성된 침전물을 분리하는 과정들을 나타낸 이미지이다.

[0080] 도 6b 및 6c는 각각 본 발명의 일 실시예에 따라 침출액으로부터 분리된 침전물인 수산화코발트와 이를 열처리하여 얻어진 코발트산화물의 XRD 그래프, SEM 이미지를 나타낸 것이다.

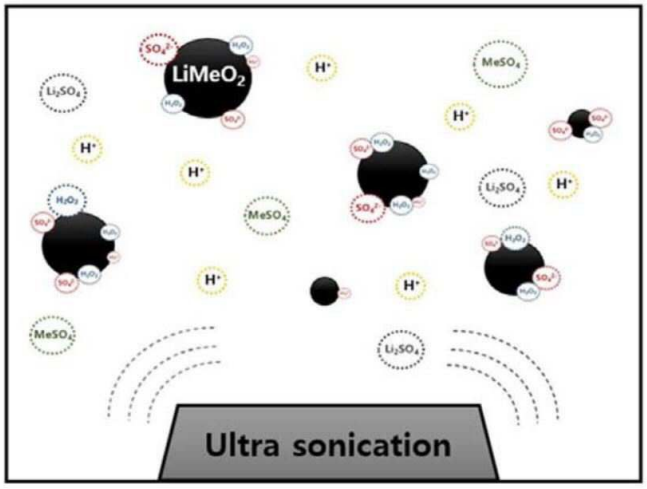
[0082] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

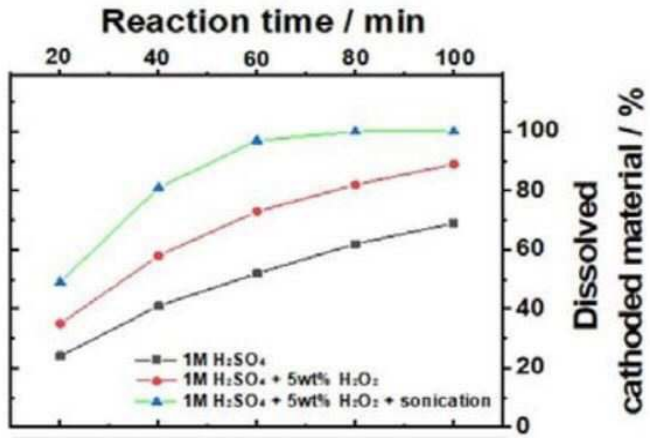
도면1


이차전지로부터 전극을 분리하는 단계
S10
상기 분리된 전극 내 금속 성분들을 산 수용액으로 용해하는 단계
S20
상기로부터 얻어진 침출액을 염기성 수용액과 반응시키고, 생성된 침전물을 분리하는 단계
S30
상기 침전물을 분리하여 얻어진 잔류 용액에 탄산을 공급하고, 리튬함유 분말을 얻는단계
S41
상기 침전물을 열처리하는 단계
S42
이차전지로부터 전극을 분리하는 단계
S51

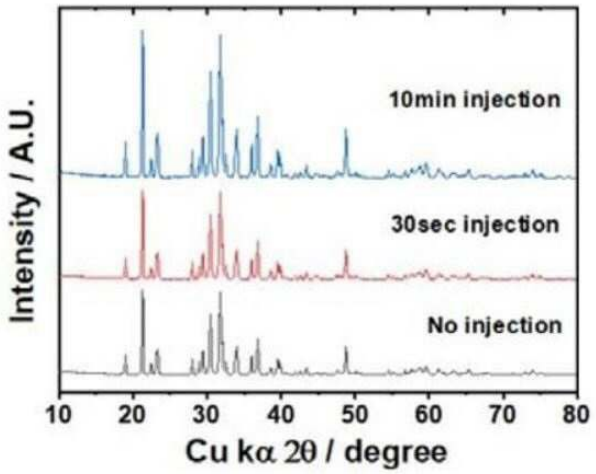
도면2a


LiMeO2
Ultra sonication

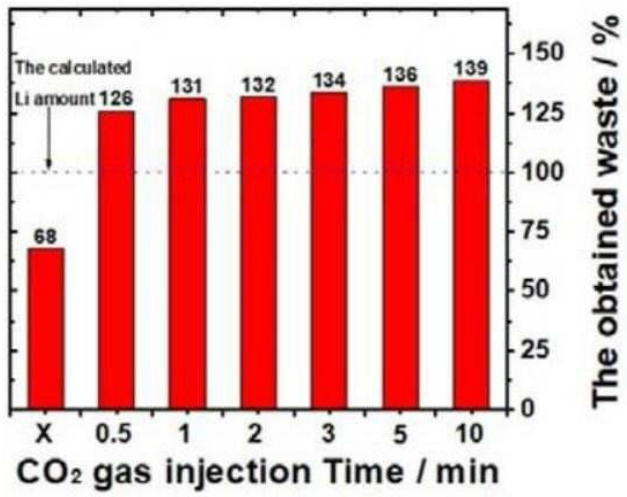
도면2b



도면3a

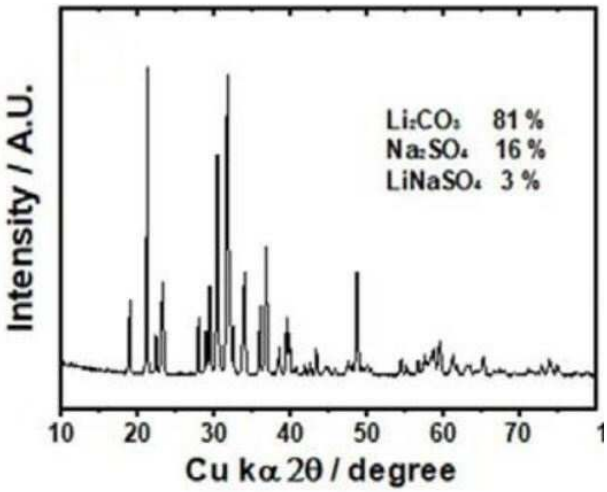


도면3b

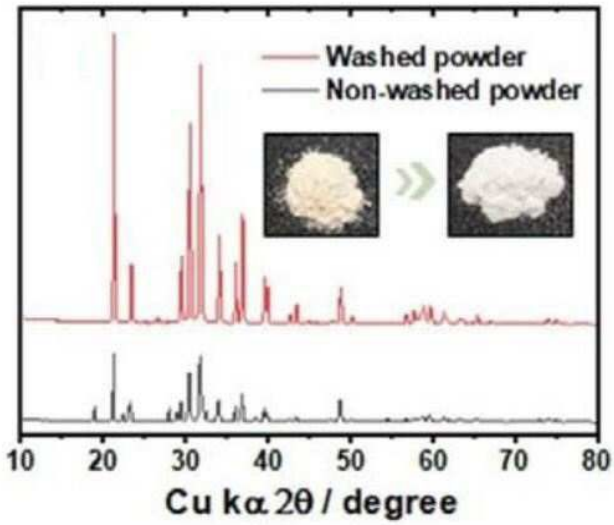


도면3c

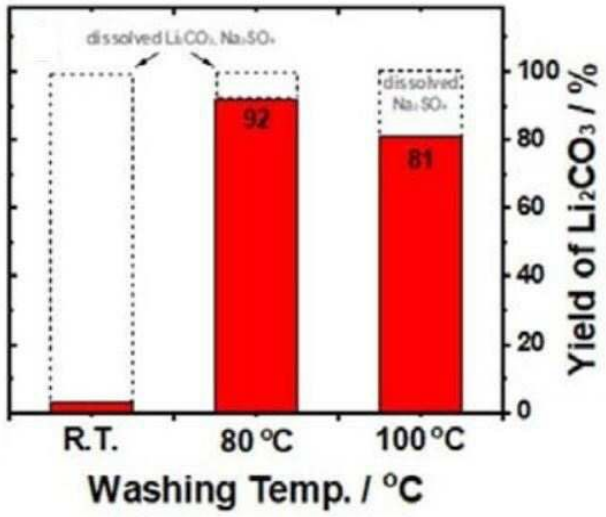
도면3d



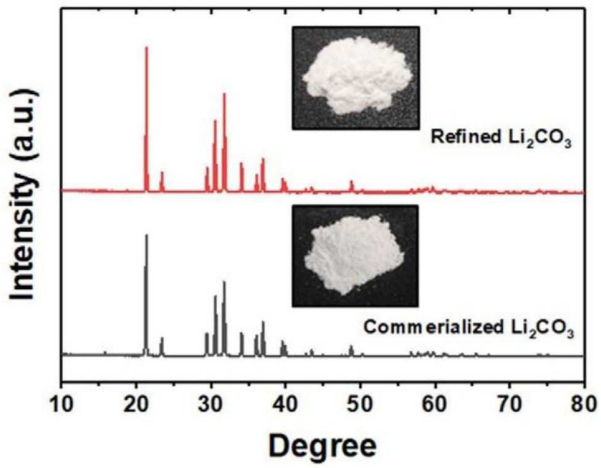
도면4a



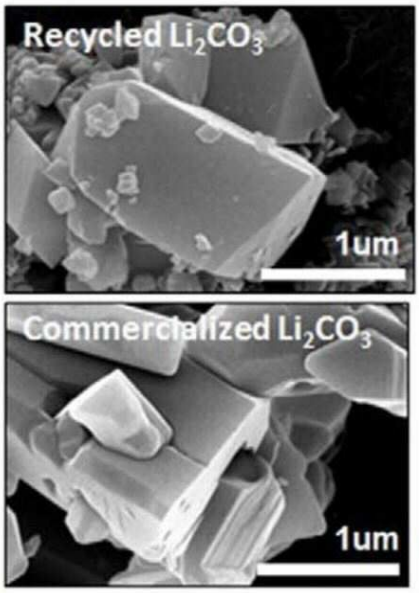
도면4b


dissolved Li2CO3, Na2SO4
dissolved Na2SO4
92
81
100
80
60
40
20
0
Yield of Li2CO3 / %
R.T.
80 °C
100 °C
Washing Temp. / °C

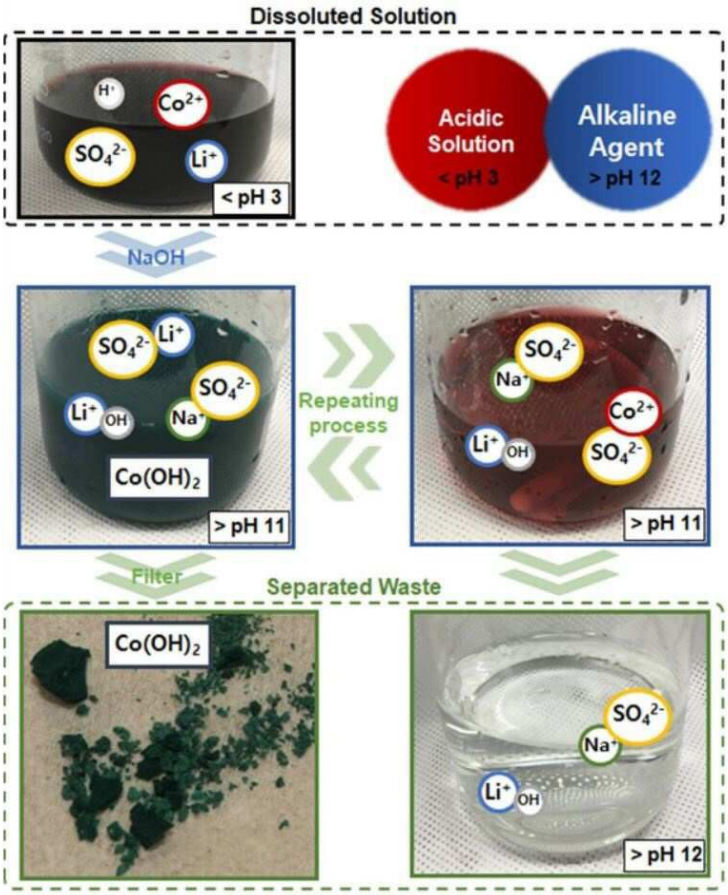
도면5a


Refined Li2CO3
Commerialized Li2CO3
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
Degree

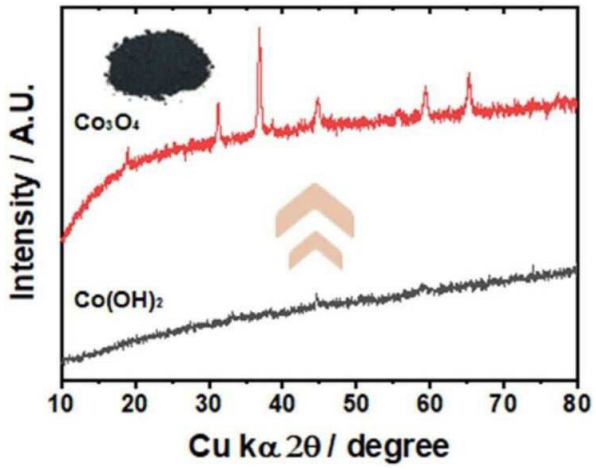
도면5b


Recycled Li_2CO_3
1um
Commercialized Li_2CO_3
1um

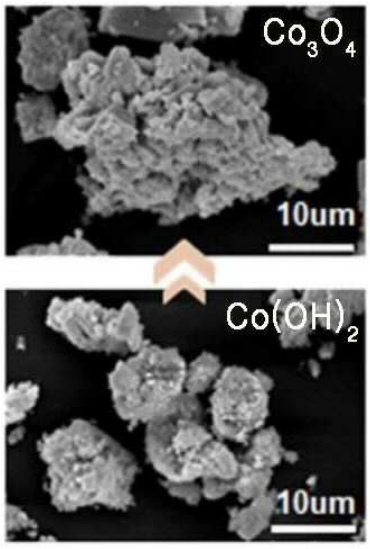
도면6a


Dissoluted Solution
H^+
Co^{2+}
SO_4^{2-}
Li^+
< pH 3
Acidic Solution
< pH 3
Alkaline Agent
> pH 12
NaOH
SO_4^{2-}
Li^+
SO_4^{2-}
Li^+
OH
Na^+
$Co(OH)_2$
> pH 11
Repeating process
SO_4^{2-}
Na^+
Co^{2+}
Li^+
OH
SO_4^{2-}
> pH 11
Filter
Separated Waste
$Co(OH)_2$
SO_4^{2-}
Na^+
Li^+
OH
> pH 12

도면6b


Intensity / A.U.
Co3O4
Co(OH)2
10
20
30
40
50
60
70
80
Cu kα 2θ / degree

도면6c


Co3O4
10um
Co(OH)2
10um