(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0075677
(43) 공개일자 2022년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/00 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 23/0415 (2013.01)
C22B 23/0476 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0164012
(22) 출원일자 2020년11월30일
심사청구일자 2020년11월30일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
이정훈
부산광역시 수영구 광남로223번길 31, 104동 202호
주재훈
부산광역시 남구 유엔로120번가길 122
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

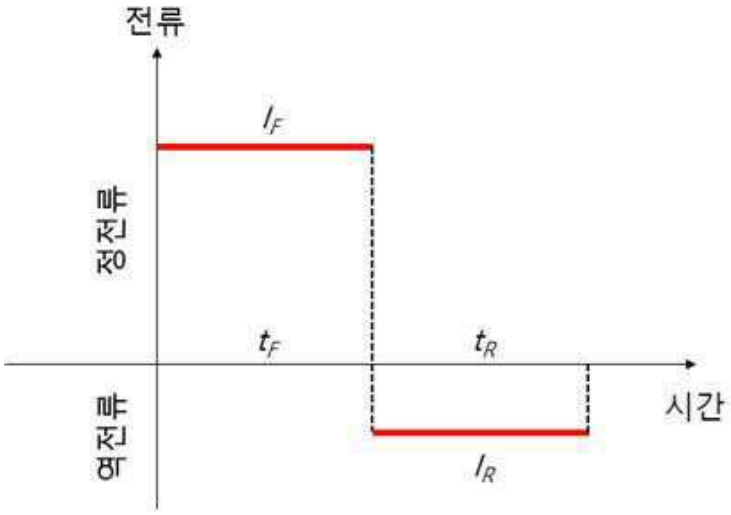
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 고주파 펄스 리버스 전류를 이용하여 리튬 전지로부터 고순도의 금속을 회수하는 방법에 관한 것으로, 리튬 전지로부터 리튬을 회수하는 단계, 리튬이 회수된 폐리튬 전지를 산 수용액에 침출시키는 단계, 및 산침출 수용액에 전극을 설치하고, 펄스 리버스 전류를 인가하여 니켈 및 코발트를 포함하는 금속 화합물을 회수하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 7/009 (2013.01)
(72) 발명자
신동민
제주특별자치도 제주시 동한두기길 3-8
이종훈
부산광역시 부산진구 가야대로 702, 102동 3605호

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 전지로부터 리튬을 회수하는 단계;

리튬이 회수된 폐리튬 전지를 산 수용액에 침출시키는 단계; 및

산침출 수용액에 전극을 설치하고, 펄스 리버스 전류를 인가하여 니켈 및 코발트를 포함하는 금속화합물을 회수하는 단계;를 포함하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 펄스 리버스 전류의 인가는, 정전류를 전류밀도 120 내지 130 mA/cm^2 및 50㎲ 내지 50 ㎳ 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 20 내지 30 mA/cm^2 및 50㎲ 내지 50 ㎳ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50㎳ 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50㎳ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 58wt% 이상, 코발트가 39wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 5㎳ 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 5㎳ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 60wt% 이상, 코발트가 37wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 500㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 500㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 62wt% 이상, 코발트가 34wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 65wt% 이상, 코발트가 32wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산 수용액은 35%(v/v) 염산 수용액인 것을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극은 양극으로 흑연 또는 백금을 사용하고, 음극으로 타이타늄을 사용함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 회수하는 단계에서, 산침출 수용액의 온도는 50 내지 70℃ 로 유지함을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 전지는 리튬이차천지 또는 리튬일차전지와 리튬이차전지의 혼합물임을 특징으로 하는,

리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고주파 펄스 리버스 전류를 이용하여 리튬 전지로부터 고순도의 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 아래의 연구개발과제를 지원받아 개발되었다.

[0003] - 부처명: 부산광역시(지자체 전액지원)

[0004] - 과제관리(전문)기관명: 부산산업과학혁신원

[0005] - 연구사업명: 지역특화기술 개발확산 개방형연구실 운영사업

[0006] - 연구과제명: 사용 후 이차전지 내 리튬, 유가금속 회수 및 고순도 기초소재화

[0007] - 기여율: 100 %

[0008] - 과제수행기관명(주관기관): 부경대학교

[0009] - 연구기간: 2020.04.01 ~ 2020.12.31

배 경 기 술

[0011] 충전이 가능한 이차전지가 수명이 다해 발생하는 폐기물인 폐전지는 니켈, 코발트, 망간, 리튬, 구리 등의 유가금속들이 포함되어 있어, 유한한 자원을 효율적으로 재활용하기 위해서는 폐전지 재활용 기술 개발이 요구된다.

[0012] 이러한 금속 자원을 지속적이고 안정적으로 확보하기 위해서는, 국내 순환 자원에서 발생하는 순환자원 혼합전지(일차전지 및 이차전지) 의 수거의 수월성 등을 고려하여 리튬, 코발트, 망간, 니켈, 아연, 구리 등을 재활용하는 기술의 개발이 중요하다.

[0013] 1,2차 소형 혼합전지 순환자원 재활용 기술이 발전하면, 전략 광물자원인 리튬, 코발트, 망간, 니켈, 아연, 구리 등을 국내에서 원료 확보가 가능한 이점이 있고, 금속스크랩으로 인한 환경오염문제를 해결하여 전지 산업의 활성화 및 ?내 제조 산업의 경쟁력을 높일 수 있다.

[0014] 일반적으로 알려진 폐리튬 전지로부터 유가금속을 회수하는 기술은 선별기술, 용해기술, 분리정제기술로 대별된다. 선별공정은 폐전지를 선별, 해체, 절단, 분쇄시키는 단계이고, 용해공정은 분쇄된 스크랩을 산 등에 녹여서 금속을 분리 및 농축시키는 단계이며, 분리정제공정은 유가금속을 다른 불순물로부터 분리하여 회수하는 단계이다. 선별공정은 선별, 해체, 절단, 분쇄, 하소 등을 거치는 것이 일반적이며, 용해공정은 대부분 황산이나 염산과 같은 무기산에 과산화수소 등의 환원제를 추가하여 침출시키는 방법이 제시되어 있다. 분리정제공정은 직류 전류를 이용한 전해채취법, 침전법, 용매추출법 등이 제시되어 있다.

[0015] 그러나, 종래 방법들은 회수되는 금속의 화학 조성의 제어가 어려워, 일관된 조성의 금속 화합물을 회수하기 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 일 목적은 고주파 펄스 리버스 전류를 이용하여 리튬 전지로부터 얻고자 하는 다양한 화학 조성의 금속을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법은, 리튬 전지로부터 리튬을 회수하는 단계(S 100), 리튬이 회수된 폐리튬 전지를 산 수용액에 침출시키는 단계(S 200), 및 산침출 수용액에 전극을 설치하고, 펄스 리버스 전류를 인가하여 니켈 및 코발트를 포함하는 금속 화합물을 회수하는 단계(S 300)를 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가는, 정전류를 전류밀도 120 내지 130 mA/cm^2 및 50㎲ 내지 50 ms 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 20 내지 30 mA/cm^2 및 50㎲ 내지 50 ms 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0021] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50ms 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50ms 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 58wt% 이상, 코발트가 39wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 5ms 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 5ms 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 60wt% 이상, 코발트가 37wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0023] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 500㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 500㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 62wt% 이상, 코발트가 34wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0024] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 65wt% 이상, 코발트가 32wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0025] 일 실시예에서, 상기 산 수용액은 35%(v/v) 염산 수용액인 것이 바람직하다.

[0026] 일 실시예에서, 상기 전극은 양극으로 흑연 또는 백금을 사용하고, 음극으로 타이타늄을 사용할 수 있다.

[0027] 일 실시예에서, 상기 회수하는 단계에서, 산침출 수용액의 온도는 50 내지 70℃ 로 유지하는 것이 바람직하다.

[0028] 일 실시예에서, 상기 리튬 전지는 리튬이차천지 또는 리튬일차전지와 리튬이차전지의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 폐전지의 유효 자원을 산 수용액에 침출시켜 이온화시킨 후, 펄스 리버스 전류를 인가함으로써 직류 전류를 인가하였을 경우와 다르게 얻고자 하는 다양한 화학 조성의 금속을 회수할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 펄스 리버스 전류의 정전류 및 역전류의 크기 및 주파수를 제어하여 일관된 조성의 금속을 회수하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 펄스 리버스 전류의 파형을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0035] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 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, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 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 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지로부터 금속을 회수하는 방법은, 리튬 전지로부터 리튬을 회수하는 단계(S 100), 리튬이 회수된 폐리튬 전지를 산 수용액에 침출시키는 단계(S 200), 및 산침출 수용액에 전극을 설치하고, 펄스 리버스 전류를 인가하여 니켈 및 코발트를 포함하는 금속 화합물을 회수하는 단계(S 300)를 포함할 수 있다.

[0038] 먼저, 리튬 전지로부터 리튬을 회수하는 단계(S 100)를 수행한다.

[0039] 일 실시예에서, 상기 리튬 전지는 리튬이차전지 또는 리튬일차전지와 리튬이차전지의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 리튬 전지는 Ni, Co 및 Li 을 포함하고, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Mn, P 및 Zr 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 추가로 더 포함할 수 있다.

[0040] 일 실시예에서, 상기 S 100 단계는 리튬 전지를 열처리로에 주입하고, 불활성 가스의 존재 하에 열처리하여 수행될 수 있다. 열처리 후 리튬 전지의 리튬은 분리 가능한 화합물의 형태로 전환되며, 이를 분쇄하고, 수세 공정 등의 추가 공정을 통해 분리 회수할 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것이 아니라, 공지된 다양한 기술을 사용하여 리튬을 회수할 수 있다.

[0041] 일 실시예에서, 상기 S 100 단계 후에 얻어진 리튬이 회수된 폐리튬 전지는 총 중량 대비 5wt% 이하의 Li 금속을 함유할 수 있다.

[0042] 다음으로, 리튬이 회수된 폐리튬 전지를 산 수용액에 침출시키는 단계(S 200)를 수행한다.

[0043] 구체적으로, 상기 산 수용액에 리튬이 회수된 폐리튬 전지를 침지시키면 폐리튬 전지에 포함된 유가금속(니켈, 코발트, 망간 등)이 이온화되게 된다. 이때, 리튬이 회수된 폐리튬 전지에 포함된 물질에 따라 침출 후 얻어진 산침출 수용액의 이온 농도는 달라지게 된다.

[0044] 일 실시예에서, 상기 산 수용액은 강산 수용액을 사용할 수 있고, 바람직하게는 35%(v/v) 염산 수용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 다음으로, 산침출 수용액에 전극을 설치하고, 펄스 리버스 전류를 인가하여 니켈 및 코발트를 포함하는 금속화합물을 회수하는 단계(S 300)를 수행한다.

[0046] 펄스 리버스 전류는 도 1에 나타난 것처럼, 정전류와 역전류를 주기적으로 교번하여 공급하는 전류를 의미한다.

[0047] 상기 정전류를 인가하면 산침출 수용액에 용해된 금속 이온이 금속으로 환원되는 반응이 일어나고, 역전류를 인가하면 환원된 금속이 다시 이온화되는 반응이 일어나게 된다. 따라서, 이러한 정전류 및 역전류의 전류밀도/시간(주파수)을 제어하면, 직류 전류를 인가하였을 경우와 다르게 니켈 및 코발트를 얻고자 하는 화학 조성으로 포함하는 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0048] 구체적으로, 본 발명에서 펄스 리버스 전류의 인가는, 정전류를 전류밀도(I_F) 120 내지 130 mA/cm^2 및 50μs 내지 50 ms 의 시간(t_F)으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도(I_R) 20 내지 30 mA/cm^2 및 50μs 내지 50 ms 의 시간(t_R)으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 패턴으로 펄스 리버스 전류를 인가하여 얻어진 금속 화합물은 니켈 및 코발트를 포함하며, 상기 패턴에 따라 총 중량 대비 니켈이 58 wt% 이상, 코발트가 32wt% 이상으로 함유되고, 니켈 및 코발트의 중량비가 1.4 - 2.1 : 1 인 금속 화합물을 다양하게 회수할 수 있다.

[0050] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50ms 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50ms 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 58wt% 이상, 코발트가 39wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0051] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 5ms 의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 5ms 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 60wt% 이상, 코발트가 37wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0052] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 500㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 500㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 62wt% 이상, 코발트가 34wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0053] 일 실시예에서, 상기 펄스 리버스 전류의 인가를, 정전류를 전류밀도 125 mA/cm^2 및 50㎲의 시간으로 인가한 후, 역전류를 전류밀도 25 mA/cm^2 및 50㎲ 의 시간으로 인가하는 것을 하나의 패턴으로 하여, 상기 패턴을 1회 이상 반복하여 실시하는 경우, 총 중량 대비 니켈이 65wt% 이상, 코발트가 32wt% 이상으로 함유된 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0054] 위와 같이, 본 발명은 폐전지의 유효 자원을 산 수용액에 침출시켜 이온화시킨 후, 펄스 리버스 전류를 다양한 패턴으로 인가함으로써 직류 전류를 인가하였을 경우와 다르게 얻고자 하는 다양한 화학 조성의 금속 화합물을 회수할 수 있다.

[0055] 뿐만 아니라, 리튬이 회수된 폐리튬 전지에 포함된 물질에 따라 침출 후 얻어진 산침출 수용액의 이온 농도는 달라지게 되는데, 상기 펄스 리버스 전류의 전류밀도, 주파수, 패턴 등을 제어함으로써 일관된 조성의 금속을 회수할 수 있다.

[0056] 한편, 상기 전극은 양극으로 흑연 또는 백금을 사용하고, 음극으로 타이타늄을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 역전류가 인가될 때 전극에 손상이 발생하지 않도록 하여 역전류의 효과를 제대로 활용하고, 금속화합물의 전착층이 균일하게 성장하도록 하기 위함이다.

[0057] 또한, 상기 회수하는 단계에서, 산침출 수용액의 온도는 50 내지 70℃ 로 유지하는 것이 바람직하다. 50℃ 미만으로 유지하는 경우, 이온의 이동도가 낮아 높은 전압이 발생하게 되고, 70℃ 를 초과하는 경우 과도한 수분의 증발로 이온 농도의 제어가 어려워지는 문제점이 발생하게 된다.

[0058] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 실험예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0060] [실시예]

[0061] 리튬 이차전지를 공지된 열처리 방법을 사용하여 리튬을 회수한 후, 리튬이 회수된 폐전지 고체의 화학 조성을 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0062]

Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Mn	P	Zr	Ni	Co	Li
0.293	0.126	0.029	0.007	0.066	0.018	12.38	0.020	0.501	40.78	13.34	4.44

[0063] 다음으로, 상기 리튬이 회수된 폐전지 고체를 35%(v/v) 염산 수용액에 넣고, 이온화 침출시켰다. 산침출 수용액의 금속 이온 농도(mg/L)는 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

[0064]

Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Mn	Zr	Ni	Co	Li	Ba
41.5	71.0	10.8	3.4	26.1	3.4	6500	92.8	18070	5669	1619	2.1

[0065] 이후, 산침출 수용액을 60℃ 로 유지하고, 수용액에 음극으로 타이타늄판, 양극으로 백금망을 설치한 후, 펄스 리버스 인가 전류의 형태를 하기 표 3 및 도 1 의 조건으로 달리하여 수용액에 용해된 코발트 및 니켈을 1시간 동안 전해채취하였다.

[0066] [비교예 1]

[0067] 펄스 리버스 전류 대신에, 50mA/cm^2 의 직류 전류(DC)를 인가하여 수용액에 용해된 코발트 및 니켈을 1시간 동안 전해채취하였다.

[0068] [비교예 2]

[0069] 펄스 리버스 전류 대신에, 100mA/cm^2 의 펄스 정전류만을 인가하여 수용액에 용해된 코발트 및 니켈을 1시간 동안 전해채취하였다.

[0070] 실시예, 비교예 1 및 2의 구체적인 실험 조건 및 회수된 금속 화합물의 코발트 및 니켈 농도를 하기 표 3에 나타냈다.

표 3

[0071]

	주파수	t_F	t_R	I_F	I_R	평균 전류밀도	전착물 화학조성(wt.%)	
							니켈	코발트
DC (비교예 1)	0	-	-	-	-	50 mA/cm^2	61.86	36.8
case 1 (비교예 2)	10	50 ms	50 ms	100 mA/cm^2	0	50 mA/cm^2	53.74	45.03
	100	5 ms	5 ms	100 mA/cm^2	0	50 mA/cm^2	62.53	35.73
	1000	500 μs	500 μs	100 mA/cm^2	0	50 mA/cm^2	64.03	34.62
	10000	50 μs	50 μs	100 mA/cm^2	0	50 mA/cm^2	68.51	30.12
case 2 (실시예)	10	50 ms	50 ms	125 mA/cm^2	25 mA/cm^2	50 mA/cm^2	58.21	39.59
	100	5 ms	5 ms	125 mA/cm^2	25 mA/cm^2	50 mA/cm^2	60.38	37.51
	1000	500 μs	500 μs	125 mA/cm^2	25 mA/cm^2	50 mA/cm^2	62.25	34.93
	10000	50 μs	50 μs	125 mA/cm^2	25 mA/cm^2	50 mA/cm^2	65.65	32.32

[0072] 표 3을 보면, 펄스 리버스 전류를 인가한 실시예(case 2)의 경우, 전류밀도 및 주파수에 따라 상이한 조성의 금속 화합물이 회수됨을 확인할 수 있고, 직류 전류를 인가한 경우와 다른 화학 조성의 금속 화합물이 회수됨을 확인할 수 있다.

[0073] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 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

