



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0075845
(43) 공개일자 2024년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) B01D 61/44 (2006.01)
B01D 61/46 (2006.01) C01D 15/02 (2006.01)
C25B 1/14 (2021.01) C25B 1/16 (2021.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
B01D 61/445 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7012432
(22) 출원일자(국제) 2022년07월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월15일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2022/051885
(87) 국제공개번호 WO 2023/047075
국제공개일자 2023년03월30일
(30) 우선권주장
2113426.7 2021년09월21일 영국(GB)

(71) 출원인
겔리온 테크놀로지스 피티와이 리미티드
오스트레일리아 2060 뉴사우스웨일즈 노스 시드니
101 밀러 스트리트 레벨 16 베드포드 씨에이
(72) 발명자
만다엘레 코엔
영국 소닝 커먼 알쥐4 9엔에이치 블로운즈 코트
존슨 맛셰이
맥퍼슨 해리 이안 로버트
영국 소닝 커먼 알쥐4 9엔에이치 블로운즈 코트
존슨 맛셰이
아샤이부 셀리아
영국 소닝 커먼 알쥐4 9엔에이치 블로운즈 코트
존슨 맛셰이
(74) 대리인
특허법인태평양

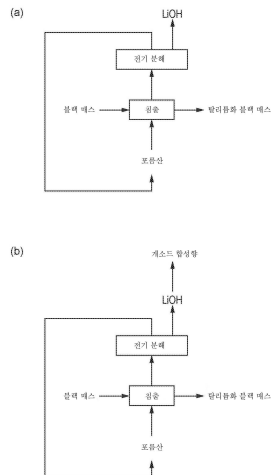
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬과 1종 이상의 전이금속을 포함하는 재료로부터 리튬을 회수하기 위한 재활용 방법

(57) 요약

리튬 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 리튬을 재활용하는 방법은 상기 투입 재료를 유기산을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계; 투입 재료로부터 리튬을 침출시켜 유기 리튬염을 포함하는 침출액을 형성하는 단계; 및 전기화학 셀에서 유기 리튬염을 무기 리튬염으로 전기분해적으로 변환하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01D 61/46 (2022.08)

C01D 15/02 (2013.01)

C25B 1/14 (2021.01)

C25B 1/16 (2022.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

B01D 2311/04 (2013.01)

B01D 2311/12 (2013.01)

B01D 2311/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 리튬을 재활용하는 방법으로서,
상기 투입 재료를 유기산을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계;
상기 투입 재료로부터 리튬을 침출시켜 유기 리튬염을 포함하는 침출액을 형성하는 단계; 및
전기화학 셀에서 상기 유기 리튬염을 무기 리튬염으로 전기분해적으로 변환하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 무기 리튬염이 수산화리튬 또는 탄산리튬인 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
상기 침출 매질의 상기 유기산이 포름산이고,
상기 침출액이 포름산리튬을 포함하고, 및
상기 포름산리튬이 상기 전기화학 셀에서 상기 무기 리튬염으로 전환되는 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전기화학 셀이 다가 전이 금속에 대한 일가 리튬의 투과에 선택적인 하나 이상의 막을 포함하여서, 상기 전기화학 셀이 상기 유기 리튬염을 상기 무기 리튬염으로 전환시키고 또한 상기 침출액에서 상기 리튬을 다가 전이 금속 불순물로부터 분리하는 기능을 모두 수행하도록 하는 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,
상기 침출액의 전기분해 이전에 다가 전이 금속 불순물을 제거하기 위해 상기 침출액에 적용되는 다가 금속 분리 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,
상기 접촉 및 침출 단계에서의 재사용을 위해 상기 전기화학 셀로부터의 상기 유기산을 재활용하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,
상기 침출 매질 중 중량을 기준으로 상기 유기산의 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 또는 90%가 상기 전기화학 셀로부터 재활용되는 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 또는 100℃의 온도에서 상기 전기화학 셀에서 생성된 상기 무기 리튬염을 선택적으로 침전시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 침전으로부터의 상청액이 상기 전기화학 셀로 재순환되는 방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 침전된 무기 리튬염을 세척하고 세척액을 상기 전기화학 셀로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학 셀이 상기 침출액을 수용하기 위한 희석액 챔버 및 양이온 교환막에 의해 상기 희석액 챔버로부터 분리되는 농축액 챔버를 포함하고, 상기 양이온 교환막은 리튬 이온이 상기 희석액 챔버로부터 상기 농축액 챔버로 선택적으로 통과하도록 하여 상기 농축액 챔버에서 상기 무기 리튬염을 형성하도록 하는 한편 다가 전이 금속은 차단하는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

다가 전이 금속이 화학적으로 스트립핑하거나 셀 전류를 주기적으로 역전시킴으로써 상기 양이온 교환막으로부터 주기적으로 제거되는 방법.

청구항 13

청구항 11 또는 청구항 12에 있어서,

상기 전기화학 셀이 애노드와 접촉하는 애노드액 챔버를 포함하고, 상기 애노드액 챔버가 양극성(bipolar) 막에 의해 상기 애노드액 챔버에 인접한 상기 희석액 챔버로부터 분리되고,

상기 전기화학 셀이 캐소드와 접촉하는 캐소드액 챔버를 포함하고, 상기 캐소드액 챔버가 양극성 막에 의해 상기 캐소드액 챔버에 인접한 상기 농축액 챔버로부터 분리되어 있는 방법.

청구항 14

청구항 11 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학 셀이 한 쌍 이상의 희석액 및 농축액 챔버를 포함하는 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 전기화학 셀이 적어도 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 300, 또는 350쌍의 희석액 및 농축액 챔버를 포함하는 방법.

청구항 16

청구항 11 또는 청구항 12에 있어서,

상기 전기화학 셀이 애노드와 접촉하는 애노드액 챔버를 포함하고, 상기 애노드액 챔버가 양이온 교환막에 의해 상기 애노드액 챔버에 인접한 상기 희석액 챔버로부터 분리되어 있는 방법.

청구항 17

청구항 11 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전기화학 셀이 상기 희석액 챔버와 상기 농축액 챔버 사이에 배치된 중화 챔버를 더 포함하고,
상기 중화 챔버가 4, 5, 또는 6 이상의 pH로 유지되는 방법.

청구항 18

청구항 11 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,
상기 전기화학 셀이 상기 희석액 챔버와 상기 농축액 챔버 사이에 배치된 중화 챔버를 더 포함하고,
상기 중화 챔버가 상기 유기산의 pKa보다 높은 pH로 유지되는 방법.

청구항 19

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항에 있어서,
상기 투입 재료가 리튬 외에 니켈, 망간, 및 코발트 중 1종 이상을 포함하는 방법.

청구항 20

청구항 1 내지 청구항 19 중 어느 한 항에 있어서,
상기 투입 재료가 리튬 배터리 스크랩 재료인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 리튬과 1종 이상의 전이금속을 포함하는 재료로부터 리튬을 회수하기 위한 재활용 방법에 관한 것이다. 본 방법은 소위 "블랙 매스(black-mass)"를 포함한 폐 배터리 재료로부터 리튬을 회수하는 데 특히 적합하다.

배경 기술

[0002] 충전식 배터리를 사용하는 휴대용 전자기기(스마트폰, 노트북 등)의 수가 해마다 증가하고 있다. 환경에 대한 우려가 높아지면서 자동차 부문에서는 내연기관에 대한 대안을 찾고 있으며, 충전식 배터리가 하나의 솔루션을 제공하고 있다. 충전식 배터리로 구동되는 하이브리드 및 완전 전기 자동차에 대한 소비자의 선호가 증가함에 따라 충전식 배터리에 대한 수요가 전 세계적으로 계속 증가할 것으로 예상된다.

[0003] 현대의 충전식 배터리에는 일반적으로 삽입된(intercalated) 리튬을 포함하는 전이 금속 산화물 골격체를 기반으로 하는 캐소드를 포함한다. 예를 들면 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiCoAlO_2 및 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ("NMC")가 있다. 자동차 분야에 유망한 물질 중 하나는 "NMC"(리튬-니켈-망간-코발트)이며 이는 일반 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 로 표시될 수 있고, 상기 식에서 $x+y+z = 1$ 이다. 배터리의 캐소드에 사용되는 금속을 회수하고 재활용할 수 있는 경로를 제공하고자 하는 바람이 있다. 이는 Co, Ni 및 Li에 특히 중요하며, 그보다는 덜 하지만 Mn에도 중요하다.

[0004] NMC 재료로부터 Li, Ni, Mn 및 Co의 회수는 이전부터 연구되어 왔다. 일반적인 공정에서 금속은 산성 침출 매질(예: 황산)을 사용하여 캐소드 스크랩(예: 소위 "블랙 매스")으로부터 용해되어 금속 이온을 포함하는 침출액을 형성한 다음 pH 조정 및/또는 용매 추출을 사용하는 일련의 침전 과정으로 분리된다. Fe, Al 및 Cu는 NaOH를 사용한 황화 또는 침전을 포함한 다양한 방법을 통해 침출액에서 제거될 수 있다. Mn, Co 및 Ni는 일반적으로 침전 및/또는 용매 추출을 통해 침출액에서 분리되지만 종종 Li 불순물로 오염되기도 한다. Li는 일반적으로 용액에 남아 있는 마지막 물질이며 예를 들어, Li_2CO_3 로 침전된다. 그러나 이 단계에서 침출액에는 즉 Fe, Al 및 Cu를 침전시키는 단계 이전에 및 용매 추출 단계에 도입된 나트륨 이온이 포함되어 있다. Li의 침전은 종종 Na_2CO_3 를 탄산염의 원천으로 사용하며 Na_2CO_3 로 오염된 Li_2CO_3 를 생성하는 경향이 있으며, 이로부터는 고순도 Li를 얻기가 어렵다. 따라서 Ni, Co, Mn과 같은 전이 금속 성분의 침출 및 분리에 앞서 캐소드 스크랩에서 Li를 제거하는 것이 유리할 수 있다.

[0005] 특히 Li-이온 배터리 스크랩의 경우 더욱 간단한 재활용 경로를 제공하려면 고체 출발 물질에서 1종 이상의 전이 금속 성분을 추출 및 분리하기 전에 고체 출발 물질에서 Li를 선택적으로 제거할 수 있는 방법을 제공하는 것이 유리할 것이다. 본 명세서에는 이 문제에 관한 것이다.

발명의 내용

[0006] 리튬 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 리튬을 재활용하는 방법이 본원에 기술되어 있으며, 이는 다음 단계를 포함한다:

[0007] 상기 투입 재료를 유기산을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계;

[0008] 투입 재료로부터 리튬을 침출시켜 유기 리튬염을 포함하는 침출액을 형성하는 단계; 및

[0009] 전기화학 셀에서 상기 유기 리튬염을 무기 리튬염으로 전기분해적으로 변환하는 단계.

[0010] 바람직하게는 침출 매질의 유기산은 포름산이다. 이 경우 침출액 중의 유기 리튬염은 포름산리튬의 형태이고, 포름산리튬은 전기화학 셀 내에서 무기 리튬염으로 전환된다. 무기 리튬염은 수산화리튬 또는 탄산리튬일 수 있다.

[0011] 투입 재료와 접촉하고 투입 재료로부터 리튬을 침출시켜 포름산리튬과 같은 유기 리튬염을 포함하는 침출액을 형성하는 단계는 본 소유권자가 2020년 10월 15일에 출원한 GB 특허 출원 번호 2016329.1에 기술되어 있다. 예를 들어 침출 매질의 포름산 농도가 충분히 높으면 투입 재료로부터 Li를 선택적으로 침출할 수 있다는 점이 정립되어 있다. 어떠한 이론적 제약도 바라지 않는바, Li 침출에 대한 높은 선택성은 고농도의 포름산에서 전이 금속의 낮은 용해도의 결과인 것으로 사료된다. 대조적으로 Li 이온은 포름산에 매우 잘 녹으며 가용성 포름산 리튬을 즉시 형성한다. NMC 캐소드 스크랩에서 이들 금속을 분리하는 내용을 다루는 기존의 보고서들은 Ni(II), Co(II) 및 Mn(II)이 침출 매질에서 상당한 용해도를 갖는 조건에서 희석 포름산의 사용을 조사했을 뿐이다.

[0012] 리튬, 예를 들면, 블랙 매스로부터의 선택적 포름산 침출은 주로 리튬을 함유하고 낮은 농도의 다른 금속들이 포함된 고농축 포름산 수용액을 생성한다. 재활용 방법으로서 리튬 추출 방법이 경제적, 환경적으로 실행 가능하려면 이 용액의 포름산리튬을 고순도 수산화리튬 또는 탄산리튬으로 변환하여 리튬 이온 배터리 캐소드 합성에 재사용하고 포름산은 재활용 공정의 침출 단계에서 재사용하는 것이 바람직하다. 본 명세서에는 GB 특허 출원 번호 2016329.1에 기술된 작업을 바탕으로 이러한 요구사항을 충족하기 위해 침출액 내 유기 리튬염(예: 포름산 리튬)을 수산화리튬과 같은 무기 리튬염으로 전기분해적으로 전환하기 위한 추가 공정을 제공한다. 이 기능을 달성하기 위한 다양한 전기화학적 공정 방법 및 셀 구성이 본 명세서에 기술되어 있다. 일부 실시형태에 따른 전기화학적 공정 방법 및 셀 구성은 특정 pH 조건에서 또는 막의 특수 설계에 따라 다가 전이 금속에 비해서 일가(monovalent) 리튬을 선택적으로 투과시키는 하나 이상의 막을 사용한다. 이 경우 이러한 전기화학적 셀 구성 및 방법은 침출액 내의 다가 전이 금속 불순물로부터 리튬을 분리하는 동시에 포름산리튬을 수산화리튬과 같은 무기 리튬염으로 전환시킬 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로 다가 금속 분리 단계(예: 이온 교환 공정)가 전기분해 전에 침출액에 적용될 수 있다. 이 경우 전기화학적 셀 구성에 선택적 막의 사용이 반드시 필요한 것은 아니며, 이는 포름산리튬을 수산화리튬으로 전환시키는 데에만 필요하게 된다.

[0013] 전기화학적 공정 기술은 투입 재료로부터 리튬을 침출시키기 위한 유기산으로 포름산, 특히 농축된 포름산을 사용하는 맥락에서 설명되지만, 침출 단계에서 다른 유기산을 사용하는 경우에도 동일한 전기화학적 처리 기술을 적용할 수 있다. 침출 공정을 위한 유기산의 예에는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말론산, 시트르산, 부티르산, 옥살산, 타르타르산, 또는 이들 유기산 중 2종 이상의 혼합물이 포함된다. 또한 무기 리튬염은 수산화리튬인 것이 바람직하지만, 다른 무기 리튬염을 제조하는 것도 가능하다. 예를 들어 탄산리튬이 전기화학적으로 형성될 수 있다.

[0014] 유리하게는 본원에 설명된 전기화학적 방법 및 셀 구성은 전기화학 셀 내의 포름산염 산화(또는 다른 유기산이 침출 매질에 사용되는 경우 다른 유기산 유도체의 산화)를 감소시키도록 조정되어 있다. 이를 통해 상당 부분의 유기산(예: 포름산)을 전기화학 셀에서 재생하고 재활용하여 침출 공정에서 재사용할 수 있다. 예를 들어, 침출 매질 중 유기산의 중량을 기준으로 적어도 50%, 60%, 70%, 80% 또는 90%가 전기화학 셀에서 재활용될 수 있다.

[0015] 특정 구성에서 전기화학 셀에서 생성된 수산화리튬은 수산화물과 포름산염(또는 다른 유기산 유도체)의 혼합물을 포함한다. 이 경우 유리하게는 방법은 적어도 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 또는 100℃의 온도에서 혼합물로부터 수산화리튬(또는 다른 무기 리튬염)을 선택적으로 침전시키는 단계를 더 포함한다. 침전물의 상청액은 포름산염

(또는 기타 유기산 유도체)을 재활용하고 상청액에 남아 있는 추가 리튬을 추출하기 위해 전기화학 셀로 재활용될 수 있다. 침전된 수산화리튬은 세척될 수 있으며 그에 따른 세척액도 전기화학 셀을 통해 재활용되어 리튬 추출이 증가하고 시스템에서 포름산염 손실을 최소화할 수 있다. 수산화리튬은 리튬 이온 배터리 캐소드와 같은 새로운 리튬 함유 기능성 물질을 제조하는 데 사용하기 위해 건조될 수 있다. 처리 중(예: 건조 단계 및/또는 침전 중) 증발된 물은 시스템으로 다시 재활용, 예를 들면 세척 단계에서 다시 사용될 수 있다.

[0016] 전기화학 셀은 침출액 내의 전이 금속 불순물에 비해서 침출액으로부터 리튬을 선택적으로 추출하도록 설계될 수 있다. 예를 들어 전기화학 셀은 침출액을 수용하기 위한 희석액 챔버 및 양이온 교환막으로 희석액 챔버로부터 분리된 농축액 챔버를 포함할 수 있으며, 상기 교환막은 리튬 이온이 희석액 챔버로부터 농축액 챔버로 선택적으로 통과하도록 하여 농축액 챔버에 수산화리튬이 형성되도록 하는 한편 다가 전이 금속은 차단한다. pH 구배가 작동 시 양이온 교환막 사이에 유지되어 양이온 교환막의 일가(monovalent) 선택성을 보장하며 막을 통과하는 다가 이온 유속을 상당히 감소시킬 수 있게 된다. pH 구배는 또한 막을 통과하는 분자 포름산과 같은 전하를 띠지 않는 분자의 유속도 감소시킨다. 다가 전이 금속은 작동 중에 양이온 교환막에 축적되며 화학적으로 제거하거나 셀 전류를 주기적으로 역전시켜 양이온 교환막에서 주기적으로 제거할 수 있다. 대안적으로 특수화된 일가 선택적 양이온 교환막을 사용하면(즉, 일가 이온에 대한 투과선택적 양이온 교환막) 일가 선택성은 pH 구배보다는 2+ 전하 반발력을 기반으로 할 수 있다.

[0017] 전술한 바와 같이 전기화학 셀 내에서 포름산염 산화(또는 다른 유기산 유도체의 산화)를 감소시키는 한 가지 방법은 하나 이상의 양극성 막을 더 포함하는 구성을 제공하는 것이다. 예를 들어 양극성 막을 희석액 챔버와 농축액 챔버 각각에 인접하여 제공함으로써 챔버들을 애노드/애노드액 및 캐소드/캐소드액으로부터 분리할 수 있다. 즉 전기화학 셀은 애노드와 접촉하는 애노드액 챔버를 포함할 수 있고, 애노드액 챔버는 양극성 막으로 애노드액 챔버에 인접한 희석액 챔버로부터 분리되며, 전기화학 셀은 캐소드와 접촉하는 캐소드액 챔버를 더 포함하며 캐소드액 챔버는 양극성 막으로 캐소드액 챔버에 인접한 농축액 챔버로부터 분리된다. 대안적으로 산화를 제한하기 위해 단일 양극성 막을 희석액 챔버에 인접하게 제공할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로 유기산(예: 포름산) 산화를 수행할 수 없어 유기산 손실을 최소화하는 적합한 애노드 물질이 선택될 수 있다.

[0018] 유리하게는 복수의 희석액 및 농축액 챔버 쌍이 제공되며, 각 쌍은 양극성 막으로 분리된다. 따라서 이러한 구성은 양극성 막에 의해 분리된 일련의 반복 단위를 포함하며, 각 반복 단위는 침출액을 수용하는 희석액 챔버와 수산화리튬이 형성되는 농축액 챔버를 포함한다. 전기화학 셀은 적어도 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 50, 100, 200, 300 또는 350쌍(예: 최대 400 또는 500)의 희석액 및 농축액 챔버를 포함한다.

[0019] 양극성 막을 사용하면 전기분해에서 형성된 대부분의 양성자가 물 산화보다는 물 해리에 의해 생성될 수 있으며 포름산 산화 속도를 크게 줄이는 데 도움이 될 수 있다.

[0020] 대안적으로 양극성 막을 사용하지 않고 포름산염 산화를 감소시키는(또는 다른 유기산 유도체의 산화를 감소시키는) 셀 구성을 설계하는 것이 가능하다. 예를 들어 양이온 교환막으로 분리된 챔버를 갖춘 3챔버 전기화학 셀 구성이 제공될 수 있다. 이러한 구성은 침출액을 수용하기 위한 중앙 희석액 챔버 및 양이온 교환막으로 희석액 챔버로부터 분리된 농축액 또는 캐소드액(캐소드에 인접) 챔버를 포함할 수 있으며, 상기 교환막은 리튬 이온이 희석액 챔버로부터 농축액 챔버로 선택적으로 통과하도록 하여 농축액 챔버에 수산화리튬이 형성되도록 하는 한편 다가 전이 금속은 차단한다. 셀 구성은 애노드와 접촉하는 애노드액 챔버를 더 포함하며, 애노드액 챔버는 양이온 교환막으로 애노드액 챔버에 인접한 희석액 챔버로부터 분리된다. 애노드액 챔버의 전해질(예: 황산리튬/황산 용액) 그리고 중앙 희석액 챔버의 포름산리튬 용액과 애노드 사이의 양이온 교환막은 포름산염 이온과 포름산 확산의 차단을 촉진하여 애노드에서의 포름산염의 산화를 감소시킨다.

[0021] 위에서 설명한 3챔버 구성에서는 여전히 유기산(예: 포름산)이 애노드액과 캐소드액 사이에서 일부 교차하게 된다. 이는 유기산(예: 포름산) 교차에 저항성이 높은 막을 선택함으로써 줄일 수 있다. 또는 유기산이 탈양성자화되면(즉, pH가 유기산의 pKa 이상으로 조정/유지되는 경우) 양이온 교환 막을 통과할 수 없게 된다. 희석액에서 전기화학 셀의 캐소드액으로의 유기산 교차는 유기산이 높은 pH 용액을 통해 이동하도록 함으로써 더 감소될 수 있으며, 이로 인해 유기산은 해리되어 더 이상 캐소드액과 접촉해 있는 양이온 교환막을 침투할 수 없게 된다. 따라서 전기화학 셀은 희석액 챔버와 농축액 챔버 사이에 배치된 중화 챔버를 더 포함할 수 있으며, 여기서 중화 챔버는 4, 5 또는 6 이상의 pH로 유지되고/되거나 유기산의 pKa를 초과하는 pH로 유지된다.

[0022] 본 명세서에 기술된 방법은 Li 외에 니켈, 망간 및 코발트 중 1종 이상을 포함하는 물질, 예를 들어 블랙 매스와 같은 리튬이온 배터리 스크랩 물질에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은 배터리 물질 재활용 공정의 예를 도시한다.

도 2는 배터리 물질 재활용 공정의 또 다른 예를 도시한다.

도 3(a) 및 3(b)는 탈리튬화 블랙 매스 및 수산화리튬을 생성하는 리튬 추출 공정의 공정 흐름도를 도시하며, 도 3(b)는 수산화리튬이 새로운 캐소드 합성 공정에 다시 도입되어 사용된 캐소드에서 리튬을 재활용하여 리튬 배터리에 사용할 새로운 캐소드를 생산하는 과정을 도시한다.

도 4는 투입 재료인 NMC-111에서 침출 매질로 98% 포름산을 사용한 침출 결과를 도시한다. 왼쪽 이미지는 침출 매질의 선택성을 나타내고 오른쪽 이미지는 침출 매질의 효율성을 나타낸다.

도 5는 투입 재료 NMC-111에 첨가제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 침출 매질로 98%포름산을 사용한 침출 결과를 보여준다. 왼쪽 이미지는 침출 매질의 선택성을 나타내고 오른쪽 이미지는 침출 매질의 효율성을 보여준다.

도 6은 투입 재료인 NMC-111에서 침출 매질로 77.5 중량% 포름산 / 22.5 중량% 물의 공비혼합물을 사용한 침출 결과를 보여준다. 왼쪽 이미지는 침출 매질의 선택성을 나타내고 오른쪽 이미지는 침출 매질의 효율성을 보여준다.

도 7은 투입 재료인 NMC-111에 첨가제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 침출 매질로 77.5 중량% 포름산 / 22.5 중량% 물의 공비혼합물을 사용한 침출결과를 보여준다. 왼쪽 이미지는 침출 매질의 선택성을 보여주고 오른쪽 이미지는 침출 매질의 효율성을 보여준다.

도 8은 투입 재료인 eLNO에 침출 매질로 50 중량% 포름산 / 45 중량% 물 / 5 중량% H_2O_2 의 용액을 사용한 침출 결과를 보여준다. 왼쪽 이미지는 침출 매질의 선택성을 나타내고 오른쪽 이미지는 침출 매질의 효율성을 보여준다.

도 9는 수산화리튬을 생성하기 위해 포름산리튬 침출액을 전기분해하기 위한 전기화학 셀 구성을 보여준다. 상기 전기화학 셀 구성은 애노드/애노드액과 캐소드/캐소드액 사이의 2챔버 반복 단위(도에서 "..."로 표시된 반복 단위)를 포함한다. 이 시스템은 포름산염 산화를 제한하고 높은 수준의 포름산 회수 및 재순환을 가능하게 하는 동시에 침출액 내 전이 금속으로부터 수산화리튬 생성물을 선택적으로 분리하도록 구성된다.

도 10은 도 9에 도시된 전기화학적 셀 구성의 예를 도시한다.

도 11은 애노드/애노드액과 캐소드/캐소드액 사이에 3개의 2챔버 반복 단위를 포함하는 도 10에 도시된 전기화학 셀 구성의 확장된 버전을 보여준다.

도 12는 도 9의 셀 구성에 대한 결과를 보여주며, 이는 25% 포름산이 애노드액과 캐소드액으로 사용되고 양극성 막이 희석액 챔버와 농축액 챔버를 형성하는 양이온 교환막의 양쪽에 제공되며 희석액의 포름산 농도는 40%인 셀 구성으로 시간이 지남에 따라 희석액 내 리튬 농도가 감소하고 농축액 내 리튬 농도가 증가함을 나타낸다.

도 13은 도 12와 동일한 셀 설정의 결과를 보여주며, 4챔버 실험에서 선택된 요소를 나타내고 중앙 양이온 교환막(예: Nafion 424)이 이러한 조건에서 일가 선택적임을 보여준다. 양극성 막이 금속이 애노드액과 캐소드액으로 들어가는 것을 방지하는 것(소량의 나트륨이 교차하지만) 또한 자명하다.

도 14는 다가 금속이 담지된 양이온 교환막(왼쪽)과 8M H_2SO_4 로 스트리핑한 후 동일한 막(오른쪽)을 나타내어 이 시스템이 다가 전이 금속에 비해서 Li를 선택적으로 추출하는 데 사용될 수 있고 해당 막은 화학적 스트리핑(또는 주기적인 셀 전류 역전을 통해)으로 재생될 수 있음을 예시하고 있다.

도 15는 온도에 따른 포름산리튬 및 수산화리튬의 용해도를 보여주며, 이는 포름산리튬 침출액의 전기분해를 통해 생성된 수산화리튬/포름산염 혼합물로부터 수산화리튬이 승운을 통해서 선택적으로 침전될 수 있음을 입증한다.

도 16은 침출 및 전기분해 공정을 통한 포름산의 재순환, 전기분해 공정에서 얻은 수산화리튬 생성물의 선택적 침전 및 세척, 침전 및 세척 공정에서 나온 상청액과 세척액을 전기분해 공정으로 재순환시키는 시약의 효율적인 사용을 통한 경제적으로 그리고 생태학적으로 실행 가능한 시스템의 제공을 포함하는 수산화리튬 생성을 위한 포름산리튬의 전기분해의 전체 공정 흐름도의 일 예를 도시한다.

도 17은 포름산 리튬 함유 용액을 전기분해하여 포름산과 수산화리튬을 생성할 수 있는 3챔버 전기분해 시스템의 예를 보여준다. 이 3챔버 시스템은 포름산염 산화를 제한하고 높은 수준의 포름산 회수 및 재순환을 가능하게 하는 한편 침출액 내의 전이 금속으로부터 수산화리튬 생성물을 선택적으로 분리할 수 있도록 구성된다.

도 18은 3챔버 전기분해 시스템을 사용하여 시간 경과에 따른 캐소드액과 애노드액의 리튬 농도 변화를 보여준다.

도 19는 3챔버 전기분해 시스템을 사용하여 시간에 따른 애노드액, 희석액 및 캐소드액(이 경우 "농축액")의 리튬 농도 변화를 보여준다.

도 20은 3챔버 전기분해 시스템을 사용하여 시간에 따른 애노드액, 희석액 및 캐소드액에서 선택된 기타 원소의 농도를 보여준다.

도 21은 3챔버 전기분해 시스템을 사용하여 시간에 따른 캐소드액 및 애노드액 pH를 보여준다.

도 22는 3챔버 전기분해 시스템(예를 들어 ICP에 의해 탄소 농도를 분석함으로써 결정될 수 있음)을 사용하여 시간에 따른 애노드액 및 캐소드액 중 포름산염의 농도를 보여준다.

도 23은 희석액(AI3822)의 더 낮은 리튬 농도와 희석액(AI3816)의 더 높은 리튬 농도로 시작할 때 3챔버 전기분해 시스템의 캐소드액 리튬 농도 변화를 비교한 것이다. 그 결과는 희석액 중 시작 리튬 농도가 더 높은 그래서 양호한 농도 구배를 제공하고 더 높은 전류 효율에 준하는 샘플의 경우에 캐소드액 내 리튬 농도가 훨씬 더 빠르게 증가한다는 점을 보여준다.

도 24는 3챔버 전기분해 시스템을 사용한 실험 AI3816과 AI3822의 셀 전압을 비교한 것이다. 결과는 셀 전압과 전류 효율을 고려할 때 포름산리튬에서 수산화리튬을 생산하는 데 필요한 비에너지(specific energy)가 AI3816의 경우 8.1kWh kg^{-1} , AI3822의 경우 16.1kWh kg^{-1} 라는 점을 시사한다.

도 25는 도 17에 표시된 것과 유사한 3챔버 전기분해 시스템의 실시예를 보여준다.

도 26은 포름산 공급 챔버가 포름산염 교차와 산화를 더 줄이기 위해 "중화 챔버"로 LiOH 산물 챔버로부터 분리되는 4챔버 전기분해 시스템을 제공하는 도 25 구성의 수정된 버전의 실시예를 보여준다.

도 27 및 28은 두 가지 다른 유형의 막인 Nafion 115 및 Nafion 424에 대한 포름산과 물 교차 결과를 보여주며, 이는 Nafion 115 막(127 마이크로미터 두께)에서 Nafion 424 막(380 마이크로미터 두께)으로 전환함으로써 포름산 교차가 62% 감소했고 물 교차는 69% 감소했다는 점을 시사한다(이 실험에서는 셀에 전류가 흐르지 않는 상태에서 막의 거동을 조사하였다).

도 29는 포름산 교차에 대한 포름산 농도의 효과를 보여준다. 포름산의 교차 속도는 농도가 증가함에 따라 증가하고, 안정되고, 그 후 감소하며, 이는 포름산 농도를 감소시키거나 증가시키면 포름산 교차를 감소시킬 수 있음을 시사한다.

도 30은 중화 챔버 용액의 다양한 pH에 따른 포름산염/포름산 교차율을 보여준다(이러한 실험은 전류 없이 수행되었으며 낮은 pH에서 포름산은 양성자화되는 반면, pH가 증가되어 3.75에 근접하면 포름산이 탈양성자화되어 양이온 교환막을 통과하지 못하므로 교차가 감소하게 된다).

도 31은 비교를 위해 2챔버 테스트 구성과 비교하여 중화 챔버(처음 3개 컬럼)를 포함하는 4챔버 구성을 사용하여 캐소드액(LiOH)으로의 포름산의 교차가 실질적으로 차단되었음을 보여준다.

도 32는 전기분해 시스템의 또 다른 예를 보여주는데, 여기에서 셀 구성은 도 9 내지 11에 표시된 것과 유사하지만 포름산 교차 및 포름산 산화를 줄이기 위해 희석액 챔버와 농축액 챔버 사이에 "중화 챔버"가 구비되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 발명의 내용" 장에 기술된 바와 같이 본 명세서는 Li 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 Li를 재활용하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0025] 상기 투입 재료를 유기산(예: 포름산)을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계;

[0026] 투입 재료로부터 Li를 침출시켜 유기 리튬염(예: 포름산리튬)을 포함하는 침출액을 형성하는 단계; 및

- [0027] 유기 리튬염(예: 포름산리튬)을 무기 리튬염(예: 수산화리튬 또는 탄산리튬)으로 전기분해적으로 전환시키는 단계.
- [0028] 특정 실시형태에 따르면 포름산리튬을 수산화리튬으로 전기분해적으로 전환시키기 위해 사용되는 전기화학적 처리 방법 및 셀 구성은 다가 전이 금속 대비 일가 리튬을 선택적으로 투과시키는 하나 이상의 막의 사용을 포함한다. 이 경우 이러한 전기화학 셀 구성 및 방법은 침출액 내의 다가 전이 금속 불순물로부터 리튬을 분리하고 포름산리튬을 수산화리튬으로 전환할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로 다가 금속 분리 단계(예: 이온 교환 공정)가 전기분해 전에 침출액에 적용될 수 있다. 이 경우 전기화학적 셀 구성에 선택적 막의 사용이 반드시 필요한 것은 아니며, 이는 포름산리튬을 수산화리튬으로 전환시키는 데에만 필요하게 된다.
- [0029] 이 방법은 다양한 기능성 투입 재료의 재활용에 적용될 수 있지만 특히 리튬 이온 배터리 캐소드 재활용에 유용하다. 이와 관련하여 도 1은 배터리 재료 재활용 공정의 예를 보여준다. 출발 재료는 일반적으로 Li, Ni, Co, Mn과 Cu 및 Fe를 포함한 불순물로 구성된 캐소드 스크랩 또는 소위 "블랙 매스"이다. 이 재료가 산 용해 또는 침출 단계를 거치면 용액 상태로 구성 금속종을 포함하는 산성 수성 재활용 피드를 수득하게 된다. Cu, Fe 등의 불순물은 이온 교환이나 가수분해를 통해 제거할 수 있다. 그런 다음 유기 용매 추출 단계를 적용하여 Mn 및 Li로부터 Co 및 Ni(유기상 내)를 분리할 수 있다. Co 및 Ni를 Co 및 Ni 수용액으로 스트리핑하기 전에 불순물을 제거하기 위해 유기상(organic phase)에 산 스크립(scrub)을 추가로 적용할 수 있다. 유기상은 Co 및 Ni의 추가 추출에 사용하기 위해 재생 및 재활용될 수 있다. 도 1의 방법을 사용하면 Co와 Ni를 캐소드 블랙 매스 재료로부터 분리할 수 있다. 그러나 Li와 Mn을 서로 분리하려면 추가 공정 단계가 필요하다.
- [0030] 도 2는 배터리 재료 재활용 공정의 또 다른 예를 보여준다. 다시 말하면 출발 재료는 일반적으로 Li, Ni, Co, Mn 그리고 Cu 및 Fe를 포함한 불순물로 구성된 캐소드 스크랩 또는 소위 "블랙 매스"이다. 그러나 이 예에서는 Li를 용해시키지만 다른 금속종은 용해시키지 않는 적합한 용매(예: 포름산과 같은 유기산)로 처리하여 리튬을 먼저 제거한다. 나머지 물질이 산 용해 또는 침출 단계를 거치면 용액 상태의 잔여 구성 금속종을 포함하는 산성 수성 재활용 피드를 얻게 된다. Cu, Fe 등의 불순물은 이온 교환이나 가수분해를 통해 제거할 수 있다. 그런 다음 유기 용매 추출 단계를 적용하여 Mn에서 Co 및 Ni(유기상 내)를 분리할 수 있다. Co 및 Ni를 Co 및 Ni 수용액으로 스트리핑하기 전에 불순물을 제거하기 위해 유기상에 산 스크립을 추가로 적용할 수 있다. 유기상은 Co 및 Ni의 추가 추출에 사용하기 위해 재생 및 재활용될 수 있다. 도 2의 방법은 Li, Mn, Co 및 Ni의 효율적인 4중 분리가 가능하다는 점에서 유리하다.
- [0031] 본 명세서의 방법론은 포름산으로 침출시켜 블랙 매스로부터 리튬을 제거하는 도 2의 배터리 재료 재활용 공정에 적용될 수 있다. 앞서 "발명의 내용" 장에서 설명한 바와 같이 블랙 매스에서 리튬을 선택적으로 포름산으로 침출하면 주로 리튬을 함유하고 더 낮은 농도의 다른 금속이 포함된 고농축 포름산 수용액이 생성된다. 리튬 추출 방법이 경제적, 생태학적으로 실행 가능하려면 이 용액의 포름산리튬을 무기 리튬염(예: 수산화리튬 또는 탄산리튬)으로 변환하여 리튬 이온 배터리 캐소드 합성에 재활용될 수 있어야 하며 포름산은 재활용 공정의 포름산 침출 단계에서 재사용하기 위해 재활용되어야 한다. 본 명세서에 따른 이러한 방법은 도 3(a) 및 3(b)에 예시되어 있다. 탄산리튬은 CO_2 발생 영역($4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3$)에서 전기화학적으로 형성될 수 있지만, 배터리 캐소드 제조산업은 Li_2CO_3 사용에서 LiOH 로 전환되고 있으며, 이것이 지배적인 전구체가 될 것이다. 따라서 본 명세서의 실시예는 수산화리튬 염의 형성에 중점을 두는 한편 본 명세서의 교시를 이용하여 다른 리튬염이 형성될 수 있다는 점을 인정한다.
- [0032] 다음 설명에는 본 소유권자의 기존 GB 특허 출원 번호 2016329.1(완전성을 위해 본 명세서에 포함됨)에 기술된 포름산 침출 공정을 자세히 설명하는 장과 새로운 기능성 재료(예: 리튬 이온 배터리 재료) 제조에 재사용하기 위해 포름산리튬을 수산화리튬으로 전환하는 몇 가지 방법의 상세한 내용을 제시하는 장이 포함되어 있다.
- [0033] **포름산 침출**
- [0034] 포름산 침출 공정은 Li 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 Li를 선택적으로 제거하는 과정을 포함하며, 다음과 같은 단계로 구성된다:
- [0035] 상기 투입 재료를 포름산을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계; 및
- [0036] 투입 재료로부터 Li를 침출시켜 침출액을 형성하는 단계.
- [0037] 여기에서 침출 매질 중 포름산의 농도는 적어도 40 중량%이다.

- [0038] 상기한 바와 같이 투입 재료는 일반적으로 배터리 스크랩, 특히 Li-이온 배터리 또는 고체 Li 배터리의 캐소드 스크랩이다. 배터리 스크랩은 이전에 전기 에너지 저장 장치 내에서 사용되었을 수 있지만 이는 중요하지 않다. 배터리 스크랩은 배터리 또는 재료 생산 과정에서 생성된 폐기물일 수 있으며, 예를 들어 폐 중간 물질 또는 불량 배치(batch)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서 배터리 스크랩은 폐 리튬 이온 배터리의 기계적 및/또는 화학적 처리로 형성된다.
- [0039] 일부 실시형태에서 투입 재료는 리튬 그리고 철, 니켈, 코발트 및 망간 중 하나 이상을 포함한다. 일부 실시형태에서 투입 재료는 리튬, 니켈 및 코발트를 포함한다. 일부 실시형태에서 투입 재료는 리튬, 니켈, 코발트 및 망간을 포함한다.
- [0040] 통상의 기술자라면 이해할 수 있는바, 투입 재료는 전기화학 저장 장치에서 추출된 기타 원소 및/또는 물질, 예를 들면 캐소드, 집전체, 애노드, 전해질 및 기타 배터리 또는 전지 케이싱에서 추출된 기타 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0041] 바람직한 실시형태에서 재료는 Li 외에 니켈, 망간 및 코발트 중 1종 이상을 포함한다. 일부 실시형태에서 재료는 Li 외에 니켈, 망간 및 코발트의 각각을 포함한다.
- [0042] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 10 중량%, 예를 들어 12 중량%, 15 중량%, 20 중량% 또는 25 중량%의 Ni를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 80 중량%의 Ni, 예를 들어 최대 75 중량%, 최대 70 중량% 또는 최대 50 중량%를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 10 내지 80 중량%의 Ni를 포함할 수 있다.
- [0043] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 5 중량% 또는 적어도 10 중량%의 Mn을 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 33 중량%, 예를 들면, 최대 30 중량%, 최대 28 중량% 또는 최대 25 중량%의 Mn을 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 33 중량%의 Mn을 포함할 수 있다.
- [0044] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 5 중량% 또는 적어도 10 중량%의 Co를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 33 중량%, 예를 들면, 최대 30 중량%, 최대 28 중량% 또는 최대 25 중량%의 Co를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 33 중량%의 Co를 포함할 수 있다.
- [0045] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량%, 적어도 5 중량% 또는 적어도 6 중량%의 Li를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 20 중량%, 예를 들면, 최대 18 중량%, 최대 15 중량% 또는 최대 12 중량%의 Li를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 Li를 포함할 수 있다.
- [0046] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량% 또는 적어도 3 중량%의 Fe를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 10 중량%, 예를 들면, 최대 9 중량%, 최대 8 중량%, 또는 최대 7 중량%의 Fe를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 Fe를 포함할 수 있다.
- [0047] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량% 또는 적어도 3 중량%의 Al를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 10 중량%, 예를 들면, 최대 9 중량%, 최대 8 중량% 또는 최대 7 중량%의 Al를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 10 중량%의 Al를 포함할 수 있다.
- [0048] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 2 중량% 또는 적어도 3 중량%의 Cu를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 20 중량%의 Cu, 예를 들어 최대 15 중량%, 최대 10 중량%, 최대 9 중량%, 최대 8 중량% 또는 최대 7 중량%를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 20 중량%의 Cu를 포함할 수 있다.
- [0049] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 적어도 0 중량%, 예를 들면, 적어도 1 중량%, 적어도 5 중량%, 적어도 10 중량% 또는 적어도 15 중량%의 C를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 최대 50 중량%, 예를 들면, 최대 45 중량%, 최대 40 중량% 또는 최대 30 중량%의 C를 포함할 수 있다. 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 0 내지 50 중량%의 C를 포함할 수 있다.
- [0050] 투입 재료는 투입 재료의 총 질량을 기준으로 10 내지 80 중량%의 Ni, 0 내지 33 중량%의 Mn, 0 내지 33 중량%

의 Co, 0 내지 20 중량%의 Li, 0 내지 10 중량%의 Fe, 0 내지 10 중량%의 Al, 0 내지 10 중량%의 Cu, 0 내지 50 중량%의 C를 포함할 수 있다.

- [0051] 침출 공정에서 고려해야 할 두 가지 중요한 매개변수는 침출 효율성과 침출 선택성이다. 침출 효율은 침출 매질로 침출되는 투입 재료 내 특정 금속의 비율이다. 예를 들어 투입 재료에 10g의 Li가 포함되어 있고 침출 후 9g의 Li가 침출된 경우 Li의 침출 효율은 90%이다.
- [0052] 침출 선택성은 침출된 총 금속에 대한 특정 금속의 비율을 나타낸다. 아래 도에서 침출 선택성이 침출 매질 내 금속 이온의 총 몰 함량을 기준으로 도시되어 있다. 예를 들어 침출 후 매질에 0.95mol Li 및 0.05mol Ni(총 1.0mol 금속)가 포함된 경우 Li에 대한 침출 선택도는 95%이다. 침출 선택성은 때때로 금속의 총 중량%를 기준으로 보고되지만, 다른 금속에 비해 Li의 질량이 낮기 때문에 선택성이 모호해질 수 있다.
- [0053] 이 공정에서는 적어도 40 중량%의 농도로 포름산을 포함하는 침출 매질을 사용한다. Li 제거를 위한 가장 높은 선택성은 실질적으로 순수한 포름산(98+% 포름산, 실시예 참조) 및/또는 고온을 사용하여 달성되지만, 일부 실시형태에서는 비교적 묽은 포름산, 최대 60 중량%의 물과 적어도 40 중량%의 포름산 또는 최대 50 중량%의 물과 적어도 50 중량%로 구성된 침출 매질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 용액은 98+% 이상의 포름산만큼 Li 제거에 선택적이지는 않지만 고농축 포름산에 비해 고난도의 엔지니어링 문제를 제기하지 않는데, 이는 고농축 포름산의 경우 더 비싼 플랜트 장비가 필요하기 때문이다. 상대적으로 희석된 포름산 침출 매질을 사용하는 것은 농축 포름산에 비해 인화성이 낮기 때문에 안전성 측면에서도 바람직할 수 있다. 망간염은 수성 포름산에 대한 용해도가 높기 때문에 Li 침출 선택성에 특히 해로운 것으로 나타났다. 따라서 상대적으로 희석된 포름산 침출 매질의 사용은 기재에 Mn이 실질적으로 없을 때만 특별히 허용될 수 있다.
- [0054] 일반적으로 침출 매질은 적어도 70 중량%의 농도로 포름산을 포함할 것이다. 본원의 발명자들은 이러한 침출 매질이 Li에 대해 높은 침출 선택성을 갖는다는 점을 발견하였다. 바람직한 실시형태에서 침출 매질 중 포름산의 농도는 적어도 80 중량%이다. 바람직한 실시형태에서 침출 매질 중 포름산의 농도는 적어도 90 중량%, 예를 들면, 적어도 98 중량% 또는 적어도 99 중량%이다. 일반적으로 침출 매질 내 포름산 농도가 높을수록 Li에 대한 침출 선택성이 높아진다. 실질적으로 순수한 포름산의 침출 매질은 Li 제거 효율이 높고 다른 전이 금속, 특히 Ni, Mn 및 Co에 비해 Li에 대한 선택성이 높다는 장점이 있다.
- [0055] 일부 실시형태에서 침출 매질은 77.5 중량%의 포름산과 22.5 중량%의 물을 함유하는 포름산과 물의 공비혼합물이다. 통상의 기술자라면 이해할 수 있는바, 공비혼합물은 물에 대한 포름산의 비율을 변화시키지 않고도 끓는다. 이를 통해 침출 매질을 보다 직접적으로, 예를 들면, 침출액에서 용매를 끓여 제거함으로써 재활용할 수 있다. 포름산은 침출 공정(예: 포름산리튬 생산을 통해) 동안 소모되므로 재활용 루프에는 일반적으로 반응기에서 공비혼합물 조성이 유지되도록, 예를 들면, 공비혼합물보다 포름산 농도가 높은 새로운 침출 매질을 추가하는 단계를 포함한다.
- [0056] 일부 실시형태에서 침출 매질은 H₂O₂를 포함한다. 포름산 외에도 H₂O₂는 투입 재료의 전이 금속을 감소시키는 데 도움이 된다(예: +3 또는 +4 산화 상태에서 +2 산화 상태로). 침출 매질에 존재할 때 침출 매질중 H₂O₂의 농도는 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 3 내지 7 중량% 범위이다. 안전 관점에서 보면 H₂O₂ 농도를 낮추는 것이 바람직하다.
- [0057] 일부 실시형태에서 침출 매질과 투입 재료 사이의 효율적인 접촉을 보장하기 위해 침출은, 예를 들면, 교반 또는 초음파를 사용하여 기재를 교반하면서 수행될 수 있다.
- [0058] 일반적으로 침출 공정 중 온도가 높을수록 침출 효율과 침출 선택성이 높아지는 것으로 확인되었다. 침출 공정 동안 침출 매질과 투입 재료의 혼합물을 최소 40℃의 온도로 가열하는 것이 바람직하다. 일반적으로 침출 공정 중 온도는 높은 침출 효율을 달성하기 위해선 적어도 60℃여야 한다. 바람직하게는 침출 공정 동안의 온도는 적어도 80℃, 일부 실시예에서는 적어도 90℃일 것이다. 일부 실시형태에서 혼합물은, 예를 들어, 환류 하에서 침출 매질의 끓는점 이상으로 가열된다.
- [0059] 가열 시간은 투입 재료에서 Li의 거의 전부를 제거하기에 충분해야 한다. 이는 침출 매질의 온도와 투입 재료의 물리적 형태 및 화학적 특성에 따라 부분적으로 달라질 수 있다. 비용 측면에서 불필요하게 긴 시간은 바람직하지 않다. 통상의 기술자라면 적절한 시간을 즉시 확인할 수 있다. 침출이 하나의 배치 공정으로 실행되는 경우 일반적인 가열 시간은 5 내지 120분, 바람직하게는 5 내지 60분이다.
- [0060] 투입 재료는 일반적으로 실온 이상에서 침출 매질과 접촉한 후 원하는 온도로 가열된다. 일부 실시형태에서 침

출 매질은 혼합물을 추가로 가열하지 않고 투입 재료와 접촉하기 전에 예열될 수 있다. 대안적으로 침출 매질은 투입 재료와 접촉할 때 상온에 있을 수 있고, 이어서 혼합물을 원하는 온도로 가열할 수 있다. 침출 매질을 투입 재료와 접촉시키기 전에 예열한 다음 혼합물을 원하는 온도까지 추가로 가열하는 것도 가능하다.

- [0061] 침출 공정에서 중요한 매개변수는 S/L이라고 하는 침출 매질에 대한 고체 투입 재료의 비율이다. 침출 과정에서 금속이 금속 포름산염으로서 침출 매질로 용해되고 그 중 Li 포름산염이 가장 높은 용해도를 나타낸다. 금속 포름산염의 형성은 침출 매질을 회석시키는 물의 생성(예: 기체가 금속 산화물인 경우)과도 관련이 있다.
- [0062] 높은 S/L 비율의 사용은 침출 매질의 필요한 양이 적어 원자재 비용이 낮아지고 공장 운영 비용이 낮아지며 폐기물 양이 줄어드는 등 여러 가지 이유로 선호된다. 높은 S/L 비율에서 생성된 침출액에는 고농도의 포름산리튬이 포함되어 있어 용해도가 낮은 금속, 예를 들면, Mn, Ni 또는 Co의 포름산염의 용해를 억제하는 데 도움이 된다. 반면, 높은 S/L 비율에서 침출 매질은 침출 공정의 부산물로 형성된 물로 회석되기 쉬우며 이는 침출 선택성에 불리하게 작용한다. 일반적으로 S/L 비율은 적어도 10g/L, 바람직하게는 적어도 20g/L, 보다 더 바람직하게는 적어도 30g/L인 것이 바람직하다. S/L 값의 일반적인 범위는 10 내지 150g/L, 예를 들면, 20 내지 150g/L, 예를 들면 30 내지 150g/L이다.
- [0063] 일부 실시형태에서 투입 재료에서 전이 금속의 침출을 추가로 방지하여 Li에 대한 침출 선택성을 향상시키기 위해 첨가제가 침출 매질에 추가될 수 있다. S/L 비율이 높거나/또는 침출 매질의 포름산 농도가 상대적으로 낮은 경우 첨가제를 사용하는 것이 특히 적절할 수 있다. 염의 성질은 침출 매질에서 높은 용해도를 갖고 Li의 침출을 방해하거나 하류 단계에서 문제가 되지 않는다면 특별히 중요하지 않다. 바람직한 종류의 염은 황산염이며, 본원의 발명자들은 황산염이 전이 금속, 특히 Mn의 침출을 방지한다는 점을 밝혔다. 황산염의 반대이온의 성질은 특별히 중요하지는 않지만, 추가 금속으로 침출 매질을 불필요하게 오염시키는 것을 피하기 위해 반대이온은 비금속인 것이 바람직하다. 바람직한 첨가제는 황산암모늄이다. 첨가제는 투입 재료와 접촉하기 전이나 후에 침출 매질에 첨가될 수 있다. 전형적으로 첨가제는 10 내지 100g/L, 예를 들면, 20 내지 80g/L 또는 20 내지 50g/L의 양으로 침출 매질에 첨가될 것이며, 이러한 값은 황산암모늄의 경우에 특히 적합하다.
- [0064] 본 명세서에 기술된 공정은 투입 재료로부터 Li를 선택적으로 침출시킨다. 이론에 구애될 필요 없이 초기에 포름산(및 존재하는 경우 H₂O₂)이 투입 재료의 금속 이온을 감소시켜 Li 이온이 침출 매질에 용해되도록 하는 것으로 사료된다. 산출된 물질은 전이 금속 산화물이다. 시간이 지남에 따라 이는 과량의 포름산과 반응하여 상응하는 금속 포름산염과 물을 생성하는 것으로 사료된다. 금속 포름산염은 침출 매질에 대한 용해도가 낮기 때문에 고체 상태로 유지된다.
- [0065] *포름산 침출의 실시예*
- [0066] *재료*
- [0067] NMC 111 - 공급업체 Targray.
- [0068] 포름산 - 98% 등급, Fisher Scientific.
- [0069] 황산암모늄 - Acros Organics에서 공급.
- [0070] 리튬 니켈 코발트 산화물 캐소드, 상표명 eLNOTM, Johnson Matthey Plc 공급.
- [0071] *실시예 1(98 중량% 포름산 + NMC 111)*
- [0072] 콘테서가 장착된 100mL 둥근 바닥 플라스크에 있는 50mL 포름산에 NMC 111 2g을 첨가하였다. 현탁액을 500rpm으로 교반하고 용액을 끓을 때까지 가열하였는데(약 103℃), 이에는 일반적으로 가열 플레이트를 130℃로 설정하는 것이 필요하다. 1시간 후, 용액을 여과하고 ICP-OES를 사용하여 원소 분석을 위해 침출액을 분석하였다.
- [0073] 도 4는 1시간 이내에 >90%의 Li가 NMC 111에서 침출되었으며 Li는 침출액 내 금속의 >90 중량%를 차지하고 있음을 보여주고 있다. Li의 침출 효율은 침출 선택성에 어떠한 변화도 없이 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 상기 조건의 각각에서 침출 매질에는 소량의 Mn만이 용해되었으며 온도가 증가함에 따라 약간 증가하였다. Co와 Ni의 침출은 무시할 수 있을 정도였다.
- [0074] *실시예 2 (98 중량%의 포름산 + NMC 111 + (NH₄)₂SO₄)*
- [0075] 실시예 1의 과정을 따르되 (NH₄)₂SO₄ 2g을 침출액에 첨가하였다.

- [0076] 도 5는 침출 효율이 실시예 1만큼 높지는 않았지만, 60℃ 이상의 온도에서 침출 선택성은 실시예 1보다 높았고, Ni, Co 또는 Mn의 침출은 거의 없었음을 보여준다.
- [0077] 실시예 3 (77.5 중량%의 포름산 / 22.5 중량% H₂O + NMC111)
- [0078] 50mL의 포름산 대신에 포름산과 물(77.5% 포름산 및 22.5% H₂O)의 공비혼합물 50mL를 사용하여 실시예 1의 과정을 따랐다.
- [0079] 도 6은 침출 매질로 포름산/물 공비혼합물을 사용하면 침출 효율이 여전히 높지만 침출 선택성이 98% 포름산을 사용할 때만큼 높지는 않다는 점을 보여준다. Mn(II) 이온의 침출은 특히 온도가 증가함에 따라 상당하였다.
- [0080] 실시예 4 (77.5 중량%의 포름산 / 22.5 중량%의 H₂O + NMC111 + (NH₄)₂SO₄)
- [0081] 실시예 3의 절차를 따랐으나 (NH₄)₂SO₄ 2g을 침출 매질에 첨가하였다.
- [0082] 도 7은 포름산/물 공비혼합물만 사용한 경우(실시예 3)에 비해 (NH₄)₂SO₄를 포함하면 Li에 대한 선택성이 높아지고 침출액 내 원치않는 금속 이온 농도가 낮아짐을 보여준다. 특히, Mn의 용출이 억제되었다.
- [0083] 실시예 5 (50 중량%의 포름산 / 45 중량%의 H₂O + 5%의 H₂O₂ + eLNO)
- [0084] 실시예 1의 절차를 따랐지만 침출 매질은 50 중량%의 포름산, 45 중량%의 물 및 5 중량%의 H₂O₂의 혼합물이었고, NMC 111 2g 대신 리튬-니켈-코발트-산화물 캐소드 2g을 사용하였다.
- [0085] 도 8은 침출 매질로서 희석된 포름산을 사용하여 높은 효율과 Li에 대한 상대적으로 높은 선택성이 달성될 수 있지만 침출 선택성이 더 농축된 침출 매질을 사용한 실시예 1 내지 4만큼 높지는 않다는 점을 보여준다.
- [0086] **수산화리튬 생성을 위한 포름산리튬의 전기분해**
- [0087] 이전 장에서 설명한 바와 같이 선택적 포름산 리튬 침출(예를 들면, 블랙 매스로부터)은 주로 리튬을 함유하고 낮은 농도의 다른 금속이 포함된 농축된 포름산 수용액을 생성한다. 이러한 리튬 재활용 접근 방식이 경제적, 생태학적으로 실행 가능하려면 이 용액의 포름산리튬을 리튬 이온 캐소드 합성을 위해 수산화 리튬으로 변환해야 하며 포름산은 침출에서 재사용하기 위해 재활용해야 한다. 비교적 표준적인 2챔버 전해조를 사용하여 황산 리튬을 수산화리튬 및 황산으로 전기분해할 수 있지만, 포름산리튬을 수산화리튬으로 전기분해하기 위한 이러한 접근법을 사용하는 것은 애노드에서의 포름산염의 산화로 인해 최적의 방법은 아닌 것으로 밝혀졌다. 따라서 포름산리튬을 수산화리튬으로 전기분해하는 보다 효율적이고 지속 가능한 방법을 제공하기 위해서는 수정된 전기화학적 방법이 필요하다. 이러한 수정된 접근 방식 중 몇 가지가 아래에 기술되어 있다.
- [0088] **포름산리튬의 수산화리튬과 포름산으로의 2챔버 양극성 막 염 분해 전기분해**
- [0089] 이 방법은 리튬 이온 배터리 블랙 매스의 포름산 침출액에 포함된 포름산리튬을 고체 수산화리튬으로 변환하는 한편 포름산을 침출에서 재사용하기 위해 재생하는 통합 공정을 제공한다. 이는 셀 스택의 반복 단위로서 양이온 교환막의 양쪽에 전극이 아닌 양극성 막을 사용하는 2챔버 염 분해(salt splitting) 전기분해에 중점을 두고 있다. 양극성 막을 사용하면 전기분해에서 형성된 대부분의 양성자가 물 산화가 아닌 물 해리에 의해 생성될 수 있으므로 포름산 산화 속도가 크게 감소된다. 상기 공정은 또한 혼합된 수산화물/포름산염 용액으로부터 수산화리튬을 선택적으로 침전시키는 단계를 포함하는 유리한 이점이 있다. 이 방법은 또한 양이온 교환막을 가로지르는 pH 구배를 사용하여 포름산 침출액에서 LiOH로의 다가 원소의 유속을 크게 감소시키고, 3M 초과 황산 용액을 셀을 통해 흘려 이러한 불순물을 제거하는 막 제거 공정을 사용하는 유리한 이점이 있다. 또는 특화된 일가 선택적 양이온 교환막을 사용하는 경우 일가 선택성은 pH 구배가 아닌 2+ 전하 반발력을 기반으로 할 수 있다.
- [0090] 본 장에 제시된 방법에 따라 애노드에서 포름산염을 CO₂로 크게 산화시키지 않고 포름산과 수산화리튬을 제공하기 위해 포름산 리튬 함유 용액을 염 분해 전기분해에서 전기분해할 수 있는 2챔버 전기분해시스템이 제공된다. 전반적인 염 분해 반응은 다음과 같다.
- [0091]
$$\text{LiCHOO} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{HCHOO} + (\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}).)$$
- [0092] 상기 반응은 셀의 애노드와 캐소드 사이에 전류를 가함으로써 시작된다. 인가된 전류는 일정한 전류일 수 있거나 반응을 제어하기 위해 작동 중에 변경될 수 있다. 또한 방정식에 표시된 가스에 대한 화학량론은 양극성 막

을 사용하지 않고 패러데이 효율이 100%인 상황에 대해 정확하며 이러한 양극성 막을 사용할 때 달라질 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0093] 셀 구성의 다이어그램이 도 9에 제시되어 있다. 상기 구성은 두 개의 챔버 1, 2를 포함한다. 2개의 챔버(1, 2)는 도 9에서 "...로 표시된 바와 같이 애노드와 캐소드 사이의 스택에서 반복된다. 두 개의 챔버(1, 2)는 챔버 1의 캐소드 측에 있는 양이온 교환막(CEM)과 챔버 1의 애노드 측에 있는 양극성 막(BPM)으로 분리되어 있다. 포름산리튬을 함유한 포름산 침출액은 챔버 1을 통해 펌핑된다. 챔버 1의 리튬 양이온은 양이온 교환막을 통과하여 챔버 1의 캐소드 측에 있는 챔버 2로 들어가고, 양극성 막에서 물 해리에 의해 형성된 수산화물 음이온과 결합하여 수산화리튬을 형성한다. 챔버 1의 수산화물 음이온은 챔버 1의 애노드 측에 있는 애노드를 향해 양극성 막에서 형성되고 이를 통해 이동하는 반면, 양성자는 양극성 막에서 형성되고 챔버 1의 애노드 측에 있는 챔버 1로 이동한다.

[0094] 도 10은 도 9에 표시된 전기화학 셀 구성의 실시예를 보여준다. 도 10의 실시예에서 애노드는 산화 이리듐 기반 애노드이고, 캐소드는 백금 기반 캐소드이지만, 다른 애노드 및 캐소드가 활용될 수 있다는 점에 유의해야 한다. 77% 포름산 침출액은 챔버 1(희석액)로 펌핑되고 챔버 2(농축액)에서 수산화리튬이 형성되는 것으로 표시되어 있다. 다시 2개의 챔버(1, 2)는 "...로 표시된 바와 같이 애노드와 캐소드 사이의 스택에서 반복된다. 도 10에 도시된 실시예에서 25% 포름산은 애노드에 인접한 애노드액 챔버를 통해 펌핑되고 25% 포름산은 또한 캐소드에 인접한 캐소드액 챔버를 통해 펌핑된다. 그러나 애노드액과 캐소드액, 즉 실제로 애노드와 캐소드와 직접 접촉하는 전해질은 실제로 "농축액" 챔버를 통해 순환되는 동일한 수산화리튬 용액일 수 있다. 실제로 애노드 및 캐소드와 실제로 직접 접촉하는 전해질은 구성 요소가 양극성 막을 통과하여 LiOH 또는 침출액 흐름으로 들어가는 데 문제가 없는 임의의 전도성 전해질일 수 있다.

[0095] 실물 규모의 셀 구성은 여러 반복 단위가 애노드와 캐소드 사이에 서로 인접해 있는 "스택"이다. 반복 단위는 두 개의 양극성 막 사이에 있는 하나의 양이온 교환막으로 구성된다. 도 11은 반복 구조를 명확히 하기 위해 도 10에 표시된 전기화학 셀 구성의 확장된 버전을 보여준다. 2챔버 반복 단위에서 포름산리튬 함유 용액은 애노드에 가장 가까운 챔버를 통해 순환될 수 있고, LiOH 용액은 캐소드에 가장 가까운 양이온 교환막의 타면에 있는 챔버를 통해 재순환될 수 있다. 그러나 포름산염은 산화되어 손실될 수 있는 세포의 애노드 부분과 이격되어 있는 것이 유리하다는 점에 유의해야 한다.

[0096] 애노드에서는 애노드 물 분해 반응($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)이 양성자를 생성하고, 캐소드에서는 캐소드 물 분해 반응이 수산화물 이온($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2(\text{g})$)을 생성한다.

[0097] 양극성 막은 물 해리(양극성 막의 인접한 음이온 및 양이온 교환층의 각 측면에서)를 통해 가스를 생성하지 않고 물을 분리한다. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

[0098] 애노드와 캐소드 전극 사이의 스택에는 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20개 이상의 반복 2챔버 장치가 있을 수 있다. 따라서 대부분의 양성자와 수산화물 이온은 전극이 아닌 양극성 막에서 형성된다. 물의 산화가 아닌 해리에 의해 주로 양성자를 생성함으로써 포름산의 산화 속도가 크게 감소된다. 모든 양성자가 애노드에서 생성된다면 애노드와 접촉하는 포름산은 물보다 우선적으로 산화될 것이다.

[0099] 셀에 전류가 공급되면 Li^+ 이온과 양성자는 양이온 교환막을 통해 LiOH 전해질로 이동한다. 새로운 Li^+ 이온의 전하는 양극성 막에서 새로 생성된 OH^- 이온의 전하와 균형을 이룬다. Li^+ 이온은 막의 타면에 포름산염 음이온을 남겨두고 다른 양극성 막에서 생성된 양성자와 균형을 이루는 전하를 갖는다. 이러한 방식으로 LiOH가 생성되면서 포름산이 재생된다. 대안적으로 Li^+ 이온은 캐소드 구획으로 이동하여 양극성 막에 의해 생성된 OH^- 이온과 반응하는 반면, 포름산염 음이온은 양극성 막의 타면에서 생성된 H^+ 와 반응한다.

[0100] Cu^{2+} 또는 Mn^{2+} 와 같은 다가 양이온 포름산리튬 함유 용액에 존재할 수 있다. 그러나 양이온 교환막을 가로지르는 pH 구배(포름산 측에서는 산성, LiOH 측에서는 염기성)는 Li^+ 와 동일한 속도로 막을 통과할 수 없음을 의미한다. 이는 높은 pH에서 다가 금속이 양이온 교환막의 음이온(예: 술포산염) 작용기에 너무 강하게 결합하여 이동할 수 없는 반면, 리튬은 덜 강하게 결합하여 이동할 수 있기 때문이다. 이는 일정 시간이 지나면 양이온 교환막이 다가 금속으로 차단될 수 있으며 예를 들어 황산(예: > 2몰 황산)을 셀을 통해 흘려 제거해야 함을

의미한다.

- [0101] 도 12는 도 9의 4챔버 셀 구성에 대한 결과를 보여주며, 이는 25% 포르산이 애노드액과 캐소드액으로 사용되고, 양극성 막이 양이온 교환막의 한쪽에 구비되어 애노드액과 캐소드액 사이에 희석액 및 농축액 챔버를 형성하는 셀 구성에서 시간이 지남에 따라 희석액 내 리튬 농도가 감소하고 농축액 내 리튬 농도가 증가함을 나타낸다. 이 실험에서 희석액의 포르산 농도는 40%였다. 도 13은 도 12와 동일한 셀 설정의 결과를 보여주며, 4챔버 실험에서 선택된 요소를 나타내고 중앙 양이온 교환막(예: Nafion 424)이 이러한 조건에서 일가 선택적임을 보여준다. 양극성 막이 금속이 애노드액과 캐소드액으로 들어가는 것을 방지한다는 점은 자명하다(소량의 나트륨이 교환하지만).
- [0102] 도 14는 다가 금속이 담지된 Nafion N115 양이온 교환막(왼쪽)과 스트리핑 공정을 설명하기 위해 8M H₂SO₄로 스트리핑한 후의 동일막(오른쪽)을 보여준다. 화학적 스트리핑의 대안으로 주기적으로 셀 전류를 역전시켜 막 구성 요소에 축적된 다가 금속 불순물을 제거하는 것도 가능하지만, 이 접근 방식을 사용할 때 양극성 막의 박리를 방지하려면 주의를 기울여야 한다.
- [0103] 포르산(특히 농도가 높을 때)은 결합된 중성 분자로서 양이온 교환막과 양극성 막을 모두 통과할 수 있다. 포르산리튬 함유 전해질에서 막을 통해 LiOH 전해질로 이동할 때 LiOH와 반응하여 포르산리튬을 형성한다. LiOH가 원하는 생성물이기 때문에 포르산리튬에서 수산화리튬을 분리해야 한다.
- [0104] 수산화리튬과 포르산리튬은 고온에서 LiOH를 선택적으로 침전시킴으로써(즉, 용액을 끓이거나 80°C 이상에서 다른 증발 방법으로 침전시킴으로써) 분리할 수 있다. 도 15는 온도에 따른 포르산리튬 및 수산화리튬의 용해도를 보여준다. 100°C에서 포르산리튬은 수산화리튬보다 3.6배 더 가용성이 높는데, 이는 침전이 용액으로부터 높은 LiOH 회수율에서 선택적일 수 있음, 즉 포르산염 혼합물로부터 수산화리튬의 선택적 침전이 가능함을 나타낸다.
- [0105] 그런 다음 LiOH 침전물을 뜨거운 포화 LiOH 용액으로 세척하여 남은 포르산염을 제거할 수 있다. 상청액과 세척액을 함유한 포르산염은 LiOH 함유 셀 챔버로 다시 재순환될 수 있다. 그러나 침전물로부터 셀의 포르산염 함유 챔버로 제공되는 상청액의 유출도 있다. 이것의 목적은 LiOH 스트림에 축적될 포르산염의 배출구를 제공하고 더 나아가 "교차된" 포르산염이 포르산으로 재생될 수 있도록 하는 것이다.
- [0106] 도 16은 침출 공정을 통한 포르산의 재순환, 상청액 및 세척액의 재순환을 포함하는 수산화리튬 생성물의 침전 및 세척을 포함하여 수산화리튬을 생성하기 위한 포르산리튬의 전기분해에 대한 전체 공정 흐름도의 일 실시예를 보여준다. 이 공정은 리튬 이온 배터리 "블랙 매스"의 포르산 침출액으로부터 리튬을 LiOH로 회수하는 맥락에서 설계되었다. 침출에 사용된 포르산을 재생함으로써 공정에서 소비되는 포르산의 양과 생성되는 폐수의 양을 크게 줄일 수 있다. 양극성 막을 사용하면 포르산 산화 속도가 크게 감소하여 산화를 통해 직접 생성되는 CO₂가 줄어든다는 이점이 있다. 전기 분해에 공급되는 전기가 재생 가능하다고 가정하면 전기 분해에서 포르산을 재생하면 공장의 기후에 대한 영향이 개선될 것이다. 양극성 막을 사용하면 또한 양성자와 수산화물을 수소와 산소 가스 없이 생산할 수 있기 때문에 일반적으로 공정의 에너지 소비가 낮아진다. 수소 생성율을 크게 낮추면 환경 보호 및 안전 측면에서도 명확한 이점이 있다. 또한 선택적 침전을 전기분해에 통합할 때의 이점은 양이온 교환 및 양극성 막을 통과하는 포르산염이 생성된 LiOH에서 분리될 수 있도록 하는 동시에 "교차된" 포르산염이 포르산으로 재생될 수 있다는 것이다.
- [0107] 이 방법을 사용하여 처리할 일반적인 희석 피드에는 Mn, Cu, Fe, Al, Zn, Mg, Na, Ni, Co 중 하나 이상 또는 모두가 포함된다. 4g L⁻¹ 미만의 희석 피드에 포함된 원소에는 Mn 및/또는 Cu가 포함될 수 있다. 2g L⁻¹ 미만의 희석 피드에 포함된 원소에는 Fe, Al, Zn, Mg, Na, Ni 및/또는 Co가 포함될 수 있다.
- [0108] 일반적인 작동 조건에는 다음 중 하나 이상이 포함된다:
- [0109] 투입 포르산 농도: 부피 기준으로 적어도 10%, 20%, 30%, 40%, 45% 또는 50%; 부피 기준으로 95%, 90%, 85% 또는 80% 미만; 또는 상기 하한과 상한의 조합으로 정의된 범위 내. 예를 들어, 부피 기준으로 50% 내지 85% 범위, 예를 들면 부피 기준으로 70%.
- [0110] 투입 Li 농도(희석): 적어도 0.5, 1, 2.5, 5 또는 10g L⁻¹ Li⁺; 90, 70, 50, 40, 35, 25 또는 20g L⁻¹ Li⁺ 미만; 또는 상기 하한과 상한의 조합으로 정의된 범위 내. 예를 들면, 2.5g L⁻¹ Li⁺ 내지 35g L⁻¹ Li⁺의 범위 내, 예를 들면 12.5g L⁻¹ Li⁺.

- [0111] 애노드액/캐소드액 포름산 농도: 부피 기준으로 적어도 0%, 2%, 5%, 10%, 15% 또는 20%; 부피 기준으로 80%, 50%, 35% 또는 30% 미만; 또는 상기 하한과 상한의 조합으로 정의된 범위 내. 예를 들어 부피 기준으로 10% 내지 50% 범위 내. 예를 들면, 부피 기준으로 25%.
- [0112] 산출 LiOH 농도: 적어도 2, 4, 6, 8 또는 $10\text{g L}^{-1}\text{Li}^{+}$; 40, 30, 20 또는 $15\text{g L}^{-1}\text{Li}^{+}$ 미만; 또는 상기 하한과 상한의 조합으로 정의된 범위 내. 예를 들어, $10\text{g L}^{-1}\text{Li}^{+}$ 내지 $35\text{g L}^{-1}\text{Li}^{+}$ 의 범위 내. 예를 들면 $10\text{g L}^{-1}\text{Li}^{+}$.
- [0113] 전류 밀도: 적어도 10, 20, 30 또는 40mA cm^{-2} ; 1000, 500, 400, 300, 200 또는 100mA cm^{-2} 미만; 또는 상기 하한과 상한의 조합으로 정의된 범위 내. 예를 들어, 10mA cm^{-2} 내지 1000mA cm^{-2} 범위 내.
- [0114] 이 조건을 뒷받침하는 실험에서 셀은 13.5V의 전압, 전해질 유량 또는 0.3L 분^{-1} 및 0.27L의 전해질 부피에서 작동되었다.
- [0115] **포름산염을 CO_2 로 크게 산화시키지 않고 포름산과 수산화리튬을 생성하기 위해 포름산리튬 함유 용액을 전기분해할 수 있는 3챔버 전기분해**
- [0116] 이 방법에서는 포름산염을 CO_2 로 크게 산화시키지 않고 포름산과 수산화리튬을 생성하기 위해 포름산리튬 함유 용액을 전기분해할 수 있는 3챔버 전기분해가 제공된다. 포름산리튬 용액은 수산화리튬과 포름산으로 분리된다. 포름산리튬 용액은 전류가 셀에 인가되는 동안 중앙 챔버를 통해 순환된다. 리튬 이온은 중앙 챔버에서 양이온 교환막을 통과하여 캐소드 챔버로 들어가 수산화리튬을 형성한다. 애노드에서 물 분해로 인해 전기적으로 생성된 양성자는 황산리튬/황산 용액을 통해 확산되고 양이온 교환막을 통과하여 애노드 챔버에서 중앙 챔버로 이동하고 거기에서 용액에 남아 있는 포름산염 이온의 전하 균형을 맞춰 포름산을 형성한다. 포름산리튬 용액과 애노드 사이의 전해질로 양이온 교환막과 황산리튬/황산 용액을 사용하면 포름산염 이온과 포름산의 확산이 차단되어 애노드에서 포름산염의 산화가 감소된다.
- [0117] 이 방법은 리튬 이온 배터리 블랙 매스에서 선택적으로 침출된 리튬을 회수하기 위해 이전 장에서 설명한 방법에 대한 대체 방법을 제공한다. 특히 이 방법은 이러한 리튬을 수산화리튬 형태로 회수하는데, 이는 리튬이온 배터리 캐소드 합성의 전구체로 사용되며 CO_2 와 반응하여 탄산리튬(다른 주요 리튬 전구체)으로 쉽게 전환될 수 있다. 이전 방법과 마찬가지로 이 방법을 사용하면 애노드에서 산화로 인한 포름산염의 심각한 손실 없이 포름산을 재생할 수 있다. 이는 포름산이 선택적 침출 단계에서 재사용을 위해 재활용될 수 있음을 의미한다.
- [0118] 이 방법의 한 가지 이점은 내구성 있는 양이온 교환막을 사용하며 양극성 막을 사용할 필요가 없다는 것이다. 또 다른 이점은 다가 금속을 함유하는 불순한 포름산리튬이 중앙 챔버로 공급되는 경우 이 방법이 리튬 정제 공정을 제공할 수 있다는 점이다. 이 방법의 또 다른 이점은 셀 설정이 침출 단계와 잘 결합된다는 것이다. 음이온 교환막을 사용하는 셀에서 재생된 포름산은 다른 용액으로 투입 스트림으로 회수되고 이로 인해 상당한 양의 리튬 고갈 용액이 폐 스트림으로 생성될 수 있다. 이 방법에서는 초기 투입 용액에서 산이 회수되어 동일한 양의 용액이 침출로 재순환될 수 있는 만큼 폐 스트림이 발생하지 않게 된다. 이러한 이점은 본 명세서에서 논의된 이전의 2챔버 셀 구성에서도 마찬가지라는 점에 유의해야 한다.
- [0119] 도 17은 애노드에서 포름산염이 CO_2 로 크게 산화되지 않고 포름산과 수산화리튬을 제공하기 위해 염 분리 전기분해에서 포름산리튬 함유 용액을 전기분해할 수 있는 3챔버 전기분해 시스템의 일 실시예를 보여준다. 전체 염 분리 반응은 다음과 같다. $\text{LiCHOO} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{HCHOO} + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$. 반응은 전지의 애노드와 캐소드 사이에 일정한 전류를 인가함으로써 시작된다(그러나 전류는 양이온 교환막 중 하나에서 불순물을 제거하기 위해 주기적으로 그리고 일시적으로 역전될 수 있다). 포름산리튬 함유 용액은 포름산염 음이온의 이동을 선택적으로 차단하지만 Li^{+} 및 H^{+} 와 같은 양이온은 통과하도록 허용하는 두 개의 양이온 교환막 사이의 중앙 챔버를 통해 재순환된다. 중앙 챔버의 전해질을 "회석액"이라고 한다.
- [0120] 정도는 덜하지만 양이온 교환막은 중앙 챔버에서 중성 결합 포름산 분자의 이동을 차단하기도 한다. 황산리튬 및/또는 황산 용액은 애노드 챔버를 통해 재순환되며, 애노드 챔버는 양이온 교환막으로 중앙 챔버와 분리된다. 애노드 챔버의 전해질을 "애노드액"이라고 한다.
- [0121] 2개의 챔버 전기분해 셀을 사용하고 포름산리튬 용액이 애노드 챔버를 통해 재순환되면 포름산염 이온이 애노드에서 CO_2 로 산화되어 포름산이 효율적으로 생성될 수 없게 된다. 그러나 3챔버 설정에서는 양이온 교환막이 장벽

역할을 한다. 따라서 애노드액의 목적은 애노드 물 분해 반응($\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$)에서 생성된 양성자가 애노드으로부터 양이온 교환막을 통과하여 희석액으로 이동할 수 있도록 하는 전도성이 있고 전기화학적으로 안정한 전해질이 되는 것이다.

[0122] 캐소드 챔버를 통해 재순환하는 것은 LiOH 용액인 캐소드액이다. 셀에 인가된 전류는 희석액으로부터 양이온 교환막을 가로질러 Li^+ 이온을 이동시켜 캐소드 물 분해반응($2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$)로 인해 생성된 OH^- 이온의 전하 균형을 이루게 함으로써 LiOH가 형성되도록 한다.

[0123] 앞서 논의한 2챔버 셀 구성과 마찬가지로 공정은 배치(batch) 또는 연속 흐름 모드로 실행될 수 있으며, 두 셀 구성 모두에서 연속 흐름 모드가 선호된다. 연속 흐름 모드에서는 새로운 포름산리튬 함유 용액이 순환 희석액으로 흘러 들어가고 리튬이 고갈되고 산성화된 희석액이 빠져나가 총 부피, 산도 및 리튬 농도가 일정하게 유지된다(즉, 정상 상태 작동). 마찬가지로 물(또는 도 16에 도시된 상청액 및 세척액)은 리튬 농도가 일정하게 유지되는 속도로 캐소드액으로 흘러 들어가고 전해질은 전체 캐소드액 부피를 보존하는 속도로 흘러나온다.

[0124] 술폰산 양이온 교환막을 사용할 때 희석액에 존재하는 다가 금속이 리튬과 대비하여 막을 통과하여 캐소드액과 애노드액으로 들어가는 것이 선택적으로 차단된다는 것이 실험적으로 밝혀졌다. 선택성은 희석액에서 애노드액까지 막을 가로지르는 pH 구배로 강화되는데 이로 인해 다가 금속은 리튬에 비해 술폰산염기와 더 강한 상호작용으로 인해 막에 "고착"된다. 이는 LiOH의 순도가 투입된 포름산리튬 용액보다 높기 때문에 이 공정이 리튬 정제 공정으로도 작용한다는 것을 의미한다. 다가 금속은 산으로 제거하거나 일시적으로 그리고 주기적으로 전류의 방향을 바꾸어 pH 구배를 낮추고 다시 희석액으로 이동시킴으로써 막에서 제거하여 막이 막히는 것을 방지할 수 있다.

[0125] 이 전기분해 공정은 희석액으로의 피드가 리튬 이온 배터리 블랙 매스의 선택적 포름산 침출액에서 나온 침출액인 경우 리튬 이온 배터리 재활용 공정 또는 흐름도에 통합될 수 있다. 이 경우 전기분해에서 생성된 재생 포름산은 블랙 매스의 침출에 재사용될 수 있다. 보다 일반적으로 이 공정은 애노드에서 유기 음이온을 산화시키지 않고 유기산을 재생하면서 음이온 교환막 또는 양극성 막을 사용하지 않고 유기염으로부터 수산화물 형태의 금속을 회수하는 데 사용할 수 있다.

[0126] 도 17에 표시된 셀 설정에는 3개의 재순환 전해질이 있다. 전기분해 동안 포름산 침출액(예: 부피의 50%)인 희석액(중앙 챔버)의 리튬은 캐소드 측 양이온 교환 막을 통과하여 캐소드 물 분해 반응에 의해 생성된 수산화 이온의 전하 균형을 맞추므로써 LiOH를 형성한다. Li^+ 이온은 포름산염 이온을 남기고, 그 음전하는 애노드액으로부터 애노드 측 양이온 교환막을 가로질러 확산되는 양성자와 균형을 이루고 양성자는 거기에서 애노드 물 분해 반응에서 생성된 것이다. 애노드액은 황산이며 그 유일한 목적은 양성자가 확산될 수 있는 전도성 매질이 되는 것이다. 애노드액과 희석액 사이의 양이온 교환막의 목적은 포름산염 이온이 애노드액으로 확산되는 것을 차단하여 산화되는 것을 방지하는 것이다. 실험 설정에서는 세 개의 연동 펌프가 전해질을 재순환시킨다.

[0127] 도 18은 전기분해에 따른 캐소드액과 애노드액의 리튬 농도 변화를 보여준다. 예상한 대로 캐소드액에서 리튬 농도는 급격히 증가한다. 리튬은 또한 애노드액으로 이동, 즉 전류와 반대 방향으로 이동하며, 캐소드액과 달리 농도는 비선형적으로 변한다. 전류에 반하는 애노드액으로의 확산은 큰 농도 구배로 인해 발생할 가능성이 높는데, 왜냐하면 인접한 희석액은 14.3g L^{-1} 의 농도로 시작하기 때문이다. 이는 연속 작동에서 애노드액이 농도 구배로부터의 구동력이 셀 전압의 대향 구동력과 동일해지는 정상 상태 리튬 농도에 도달하기 때문에 문제가 되지 않는다. 80분 동안 희석액의 리튬 농도는 14.3에서 8.0g L^{-1} 로 감소하였다.

[0128] 포름산 침출은 리튬에 대해 선택적인 반면, 다른 금속은 낮은 농도로 존재할 것으로 예상된다. 황산염 매질에서의 이전 실험에서는 Nafion 115 막이 Ni^{2+} 와 같은 다가 금속에 비해서 Li^+ 와 같은 단일 전하 양이온에 대해 매우 선택적인 것으로 나타났다. 그러나 포름산의 존재가 막의 선택성에 영향을 미치는지는 알려지지 않았으므로 불순물이 첨가된 희석액을 사용하여 전기분해를 다시 실행하였다. 부피 기준으로 50% 포름산인 생성된 액체의 조성이 아래 표에 나와 있다.

[0129] 합성 침출액의 원소 농도는 다음과 같다.

	농도 (ppm)		농도 (ppm)		농도 (ppm)
Li	9993	Fe	331	Na	475
Al	53	Mg	137	Ni	237
Co	89	Mn	215	Zn	221
Cu	340				

[0130]

[0131] 도 19는 시간에 따른 애노드액, 회석액, 캐소드액의 리튬 농도 변화를 보여준다. 도 19는 리튬이 회석액에서 캐소드액으로 이동하는 동안 애노드액에서 회석액으로도 이동했음을 보여준다. 애노드액에서 회석액으로의 리튬 이동은 반대 방향의 이동보다 느렸다. 그러나 정상 상태 전기분해 연구가 일정한 리튬 애노드액 농도로 시스템을 작동할 수 있는 유일한 방법인 것 같다.

[0132]

도 20은 애노드액, 회석액 및 캐소드액에서 선택된 원소의 농도를 보여준다. 황산염 시스템의 경우와 마찬가지로 다가 금속 중 어느 것도 막을 통과하는 양이 많지 않은 반면, 나트륨은 쉽게 통과하였다. 황산염 시스템에서 막을 통과하는 유일한 다가 원소는 구리와 아연이었다. 포름산염 시스템에서 회석액의 초기 농도로 정규화하면 모든 Na^+ 이온에 대해 $2.2 \pm 0.1 \text{ Li}^+$ 이온이 막을 통과하고 모든 Mn^{2+} 이온에 대해 $5000 \pm 1500 \text{ Li}^+$ 이온이 교차한다. 황산염 시스템에서는 나트륨과 리튬 사이에 선택성이 없었다. 그러나 포름산염 시스템에서는 리튬이 약간 우세하였다. 금속 용해도와 막의 국소 pH 차이로 인해 선택성이 달라지는 것 같다.

[0133]

도 21은 시간에 따른 캐소드액과 애노드액의 pH를 보여준다. 도 21에서 볼 수 있듯이 애노드액 pH가 크게 감소한다. 이는 회석액으로 인해 손실된 Li^+ 이온이 애노드에서 생성된 양성자로 대체되기 때문이다. 흥미롭게도 이 실험에서는 캐소드액의 pH가 증가한다. 이는 포름산 교차율이 상당히 낮았다는 것을 의미한다. 이는 50%에 비해 39%의 낮은 초기 포름산 농도로 가장 잘 설명할 수 있다. 애노드액으로부터의 리튬 흐름이 역전되었기 때문에 이 실험에서는 회석액의 pH가 일정하게 유지되었다. 실험 전반에 걸쳐 더 높은 pH를 유지함으로써 연결된 중성 분자로 존재하는 포름산의 비율이 낮아져 교차가 더욱 감소하게 된다.

[0134]

도 22는 ICP로 탄소 농도를 분석하여 결정된 전기분해 동안의 애노드액과 캐소드액의 포름산염 농도를 보여준다. 대략적인 표준은 포름산나트륨을 황산에 용해시켜 생성되었다. 공기 중 용해된 CO_2 로 인한 블랭크 표준 물질의 잔류 탄소는 검량선이 비선형이고 원점을 넘지 않았음을 의미하며 더욱이 ICP의 반복 측정에 높은 오류가 있다는 점을 의미한다. 따라서 도 22의 농도는 정량적이지 않으며 단지 추세를 설명하기 위해 여기에 포함되었다. 시간이 지남에 따라 애노드액과 캐소드액 모두의 포름산염 농도가 증가하는 것이 분명하며 이는 포름산이 두 막을 모두 통과하고 있음을 입증하는 것이다. 이온 크로마토그래피는 애노드액과 캐소드액의 포름산염 존재를 확인하고 정량화하는 데 사용할 수 있다. 결과적으로 애노드액으로 이동하는 포름산은 애노드에서 CO_2 로 산화되어 손실되는 반면, 캐소드액으로 이동하는 포름산은 포름산리튬과 수산화리튬의 혼합물에 기여하게 된다.

[0135]

도 23은 두 실험(AI3816 및 AI3822) 간의 캐소드액 리튬 농도 변화를 비교한 것이다. 도 23의 두 실험을 비교하면 리튬은 회석액의 시작 리튬 농도가 더 높은 AI3816의 캐소드액에서 훨씬 더 빠르게 농축되어 유리한 농도 구배를 제공한다. 이는 AI3816의 경우 67%, AI3822의 경우 40%로서 전류 효율의 큰 차이를 의미한다.

[0136]

도 24는 AI3816과 AI3822의 셀 전압을 비교한 것이다. 도 24는 AI3822에서는 감소하고 AI3816에서는 약간 증가하는 셀 전압을 보여준다. 이는 애노드액의 황산 농도가 AI3816에서는 상대적으로 일정하게 유지되었지만 AI3822에서는 증가하여 애노드액의 전도도가 증가했기 때문일 가능성이 높다. 셀 전압과 전류 효율을 고려하면 수산화리튬 1kg을 생산하기 위한 비에너지 소모량은 AI3816의 경우 10.4 kWh kg^{-1} 이고 AI3822의 경우 16.1 kWh kg^{-1} 이다. 이는 황산염 시스템의 비에너지 소모량과 동일한 범위에 있는 것이다.

[0137]

위의 사항에 비추어 3챔버 방법을 사용하여 포름산리튬을 수산화리튬과 포름산으로 전기분해하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다. Nafion 115 양이온 교환막은 나트륨을 제외한 모든 금속 대비 리튬에 대한 탁월한 선택성을 보여준다. 그러나 애노드액과 캐소드액에 대한 포름산의 교차가 일부 있으며 이는 이러한 교차를 최소화하는 막을 선택하거나 다음 장에 설명된 대로 수정된 방법을 사용하여 최소화해야 한다.

[0138] **포름산리튬에서 LiOH 생산 시 포름산 교차를 제거하기 위한 "중화 챔버"의 사용**

[0139] 이 방법에서는 포름산이 높은 pH 용액을 통해 이동하도록 함으로써 포름산이 해리되어 농축액과 접촉하는 양이온 교환막을 통한 침투를 저감함으로써 회석액으로부터 전기화학 셀의 캐소드액으로의 포름산 교차가 감소된다. 포름산염 이온의 오염이 크게 감소된 순수한 LiOH 용액을 생산할 수 있으며, 또한 Li 또는 포름산염의 상당한 손실이 필요하지도 않다.

[0140] 주로 포름산리튬과 물에 30 내지 70% v/v의 포름산을 포함하는 리튬 이온 배터리 블랙 매스의 포름산 침출액을 전기분해할 때 포름산이 전기분해의 LiOH 생성물로 손실되는 문제가 있는데, 이는 침출액에서 LiOH를 분리하는 양이온 교환막을 통해 어느 정도 확산되기 때문이다. 이는 주로 pH 3.75 이하의 중성 분자로 존재하기 때문에 막을 통해 확산될 수 있다. 포름산염이 음이온으로 존재하는 경우 양이온 교환 중합체의 음으로 하전된 작용기(예: 설포네이트 작용기)에 의해 정전기적으로 반발되기 때문에 막을 통과하는 것이 훨씬 더 어렵게 된다.

[0141] 포름산 침출액이 LiOH에 직접 인접하고 양이온 교환막에 의해서만 분리되는 경우 막을 가로지르는 pH 구배가 있게 된다. 이는 막을 통과하는 대부분의 포름산 경로에서 pH가 3.75 미만이므로 더 높은 pH 영역에 도달할 때까지 쉽게 확산될 수 있음을 의미한다.

[0142] 본 장의 방법은 전기화학 셀의 침출액 챔버와 LiOH 제품 챔버 사이에 "중화 챔버"를 배치하여 포름산 교차를 거의 완전히 제거한다. 중화 챔버의 전해질은 포름산리튬과 수산화리튬의 혼합물로, 그 pH는 항상 pH 5를 초과해서 유지된다. 포름산은 제1 막을 교차하여 침출액 챔버에서 중화 용액/챔버로 이동하지만 이후 높은 pH 용액에서 해리되어 제2 막을 통과하여 LiOH 생성물 챔버로 들어가는 것이 매우 어렵게 된다. Li^+ 이온은 제1 양이온 교환막을 통과하여 중화 챔버로 들어간 다음 제2 양이온 교환막을 통과하여 LiOH 캐소드액으로 들어간다. 캐소드액에서 생성된 LiOH의量は 다음 반응에 의해 유입되는 포름산을 중화하기에 충분한 속도로 중화 용액에 공급된다.

[0143] $\text{LiOH} + \text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{LiCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

[0144] 중화 용액의 量이 침출액과 함께 회석액에 공급되어 리튬이나 포름산염이 전체적으로 손실되지 않게 된다.

[0145] 전체 셀 구성은 양이온 교환막에 의해 회석액과 전해질이 분리된 애노드 챔버를 갖는다. 애노드액은 LiOH, 포름산 또는 다른 적합한 전해질일 수 있다. 회석액은 포름산리튬/포름산 침출액을 함유하고 있으며 양이온 교환막으로 중화 용액으로부터 분리된다. 중화 용액은 포름산리튬과 수산화리튬의 혼합물이며 양이온 교환막으로 캐소드액과 분리된다. 캐소드액은 수산화리튬이다.

[0146] 따라서 여기서의 목적은 포름산이 높은 pH 용액을 통해 이동하여 LiOH 생성물에 도달하도록 하는 것이다. pH 5를 초과하면 거의 100%의 산이 해리되어 양이온 교환막을 통과하기가 훨씬 더 어려워진다. 중화 용액이 pH 5 초과로 유지되는 한, LiOH 생성물의 포름산 교차는 최소화된다. 중화 용액은 공급된 LiOH 생성물의 量 유출과 함께 재순환된다. 포름산이 막을 통과함에 따라 LiOH로 중화되어 LiCO_2H 가 된다. 리튬과 포름산염이 손실되지 않도록 중화 용액의 量이 침출액에 공급된다.

[0147] 중앙 중화 챔버의 pH가 높을수록 교차가 적다는 가설이 입증되었다. 이러한 중화 챔버가 없는 셀 구성에 비해 교차를 99.7% 줄일 수 있다. 또한 적합한 멤브레인을 선택하는 것으로도 교차 현상을 줄일 수 있다.

[0148] 전기분해에서 포름산 교차를 줄이기 위한 목적으로 Nafion 115 및 Nafion 424 양이온 교환막을 통과하는 포름산의 유속을 측정하기 위한 실험이 수행되었다. 교차율에 대한 포름산 농도의 영향도 조사되었다. 또한 포름산 피드와 LiOH 생성물 챔버 사이에 중앙 챔버가 삽입되는 수정된 셀 설정이 설계되었다. 중앙 챔버의 용액 pH가 중앙 용액의 pH가 높을수록 약산의 해리로 인해 음이온 교환막을 교차하는 능력이 저감되어 LiOH 생성물 용액으로의 포름산 교차가 더 적게 된다는 가설을 검증하기 위해서 수정되었다.

[0149] 앞서 설명한 대로 전기분해에서 포름산이 LiOH로 교차되면 결과는 포름산리튬과 수산화리튬의 혼합물이 되지만 원하는 생성물은 LiOH이다. 애노드액으로 교차할 때 애노드의 산화로 인해 손실될 가능성이 있다. 더욱이 침출액에서 손실되는 포름산이 많을수록 재활용할 수 있는 양은 줄어든다.

[0150] 도 25에 표시된 셀 구성(이전 장에서 설명한 것과 유사)에서 포름산 공급 챔버는 LiOH 생성물 챔버에 직접 인접해 있다. 대조적으로 도 26에 도시된 셀 구성에서 포름산 공급 챔버는 LiOH 생성물 챔버로부터 "중화 챔버"에 의해 분리되어 있다. 도 25 및 26에 표시된 셀 구성과 이러한 구성에 사용하기 위한 다양한 막의 성능을 테스트

하고 비교하기 위해 실험이 수행되었다.

- [0151] 먼저 두 개의 다른 막인 Nafion 115와 Nafion 424를 50%의 포름산 농도를 사용하여 포름산과 물 교차에 대해 테스트하였다. Nafion 115 막(127 마이크로미터 두께)에서 Nafion 424 막(380 마이크로미터 두께)으로 전환함으로써 포름산 교차는 62% 감소했고 물 교차는 69% 감소하였다(도 27 및 28 참조). 포름산으로의 물 교차를 줄이는 것도 물이 포름산을 희석시키기 때문에 중요하다. 침출 시 전기분해로부터 생성된 포름산을 재사용하는 것이 바람직하기 때문에, 전기분해 공정에서 포름산이 희석되는 것은 바람직하지 않다.
- [0152] Nafion 424 막은 더 두꺼운 막이지만 Li^+ 의 역확산을 줄여 더 높은 전류 효율이 가능하게 된다. 따라서 교차를 줄이기 위해 이렇게 더 두꺼운 막을 사용할 경우 전기화학적 성능 측면에서 상쇄 요소가 없다. Nafion 424의 또 다른 장점은 고분자 섬유로 강화해 기계적 강도를 높여 장기간 사용 시 내구성을 크게 높일 수 있다는 점이다.
- [0153] Nafion 424 막을 사용하여 교차에 대한 포름산 농도의 영향을 조사하였다. 도 29에서 볼 수 있듯이 포름산의 교차율은 농도가 증가함에 따라 증가하고 정체되다가 감소한다. 이것이 의미하는 바는 침출물의 포름산 농도가 30%로 감소되면 포름산 교차가 상당히 더 감소될 수 있다는 점이다. 또 다른 의미는 침출액의 포름산 농도를 50% 이상으로 높여도 불이익이 없다는 것이다. 이는 Li에 대한 침출의 선택성이 포름산 농도에 따라 증가하기 때문에 유리하다.
- [0154] 포름산 교차를 줄이는 막을 선택하는 것이 중요하지만, 원하는 대로 LiOH로의 교차를 완전히 제거하지는 않는다. 따라서 도 26의 수정된 셀 구성은 모든 잔여 포름산 교차를 줄이거나 제거하도록 고안된 것이다. 이러한 점에서 포름산은 용액에 결합된 중성 분자로 존재할 때보다 해리되어 음이온과 양이온으로 존재할 때 양이온 교환막을 훨씬 더 쉽게 통과하게 된다. 포름산의 pK_a 는 3.75이고 pH 5를 초과하면 거의 완전히 해리된다. 따라서 포름산이 LiOH에 도달하기 전에 pH가 5보다 큰 중간 용액을 통해 이동하도록 함으로써 교차를 무시할 수 있는 수준으로 줄일 수 있다. LiOH에 도달하려면 단 하나의 막이 아닌 두 개의 막을 통해 확산해야 한다는 사실에서 오는 추가적인 이점도 있다.
- [0155] 위의 내용에 비추어 수정된 방법은 Li가 침출액과 LiOH 사이의 "중화 챔버"를 가로질러 이동하는 3챔버가 아닌 4챔버 셀을 작동하는 것이다. 침출액에서 교차하는 포름산은 중화 챔버로 공급되는 LiOH 생성물의 소량 유출에 의해 중화되어 포름산리튬을 형성한다. 리튬 또는 포름산염 이온이 낭비되지 않도록 이 포름산리튬의 유출을 침출액과 함께 희석액에 공급한다. 중화 챔버 용액의 pH가 5 이상으로 유지되는 한 이 방법은 효과적이다.
- [0156] 4챔버 셀 구성에는 물, 0.3mol/L LiOH 및 0.3mol/L H_2SO_4 의 세 가지 중앙 챔버 용액이 사용되었다. 물 속으로의 포름산 교차 속도에 대해 표시된 각 용액의 최종 pH가 도 30에 제시되어 있다. 이는 pH가 증가함에 따라 교차율이 감소한다는 가설을 입증한다. 중앙 챔버에 물 대신 LiOH를 사용한 경우 교차율이 82.6% 감소하였다. LiOH가 보충되었다면 교차율은 더욱 낮아졌을 것이다. 3.5의 최종 pH는 모든 LiOH가 중화되었음을 시사한다. 정상 상태 작동에서는 LiOH가 보충될 것이다.
- [0157] 도 31에 표시된 것처럼 4챔버 구성을 사용하면 교차가 사실상 제거되었다. LiOH가 포함된 추가 중앙 챔버를 사용하면 2챔버 실험(Nafion 424를 막으로 사용)에 비해서 교차가 99.7%가 줄었다.
- [0158] 결론적으로 본 장에서는 Nafion 424가 Nafion 115에 비해 물과 포름산 교차를 크게 감소시키는 것으로 나타났다. 또한 높은 pH가 교차를 감소시킨다는 가설이 입증되었으며 LiOH 중간 용액을 사용하면 교차가 무시할 수 있는(적정으로 측정할 수 없는) 수준으로 감소하였다.
- [0159] **요약**
- [0160] 본 명세서는 Li 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 Li를 재활용하는 공정을 구현하기 위한 다수의 방법을 제공하며, 이는 투입 재료를 유기산(예: 포름산)을 포함하는 침출 매질과 접촉시키는 단계; 투입 재료로부터 Li를 침출시켜 리튬을 포함하는 침출액(예: 포름산리튬)을 형성하는 단계; 및 리튬(예: 포름산리튬)을 수산화리튬으로 전기분해적으로 전환시키는 단계를 포함한다. 예를 들어 소위 "블랙 매스"에서 배터리 재료를 재활용하는 맥락에서 도 3(a) 및 3(b)의 프로세스 흐름이 달성되었으며 코발트와 니켈을 포함한 기타 귀중한 금속을 추출, 정제 및 재활용하기 위해 블랙 매스를 처리하기 전에 블랙 매스에서 리튬을 제거하기 위해 도 2에 설명된 것과 같은 배터리 재료 재활용 흐름도로 구현되었다. 포름산리튬을 수산화리튬으로 전기화학적으로 전환하기 위해 다음을 포함하는 다양한 전기화학적 셀 구성이 기술되었다. (i) 반복되는 2챔버 구성에 기초한 셀 구성; (ii) 3챔버 구성; (iii) 중앙 중화 챔버를 포함하는 4챔버 구성. 이러한 각 구성은 포름산의 효율적인 재활용을 가능하게 하는 동시에 고순도 LiOH 생성물을 제공하도록 조정되었다. 이는 리튬 추출 방법이 재활용

방법으로서 경제적, 생태학적으로 실행 가능하기 위해 필요하다. 상기 방법은 Li 및 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 다른 투입 재료로부터 리튬을 처리하는 데에도 적용될 수 있다.

[0161] 전기화학적 처리 기술은 투입 재료에서 리튬을 침출하기 위한 유기산으로 포름산, 특히 농축된 포름산을 사용하는 맥락에서 기술되어 있다. 이러한 점에서 농축된 포름산의 사용은 리튬 및 전이 금속을 포함하는 투입 재료로부터 리튬을 선택적으로 침출시키는 측면에서 유리한 것으로 밝혀졌다. 즉 침출 단계에 다른 유기산을 사용하는 경우에도 동일한 전기화학 처리 기술을 적용할 수 있다. 투입 재료에서 리튬을 침출하는 데 사용할 수 있는 유기산의 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 말론산, 시트르산, 부티르산, 옥살산, 타르타르산 또는 여러 유기산의 혼합물이 있다.

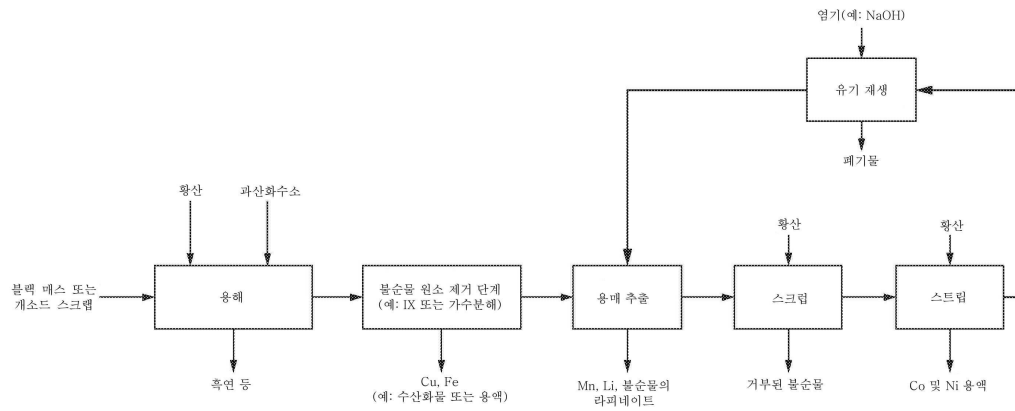
[0162] 이와 같이 본 발명은 특정한 실시예를 참조하여 구체적으로 제시 및 기술되어 있지만 통상의 기술자라면 형태 및 세부 사항에 있어서 다양한 변경이 첨부된 청구 범위로 정의된 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

[0163] **참고문헌**

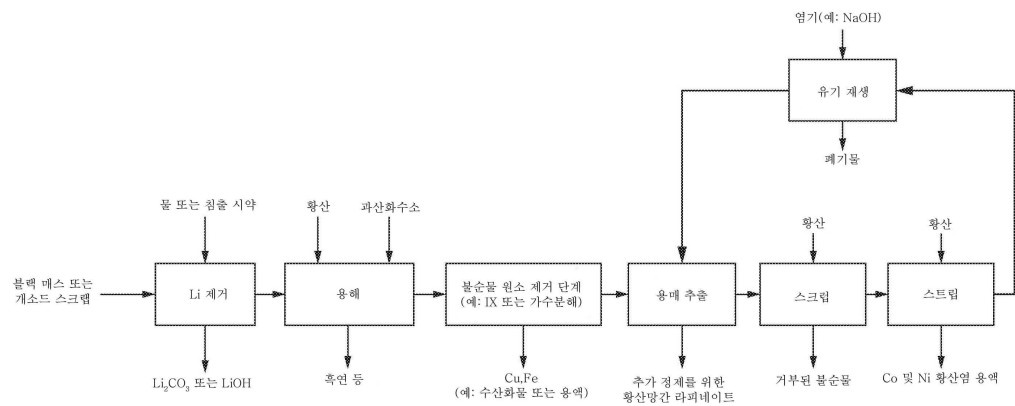
- [0164] 1. JP2012126583
- [0165] 2. JP2014173144
- [0166] 3. CN108689827A
- [0167] 4. JPW02013153692A1
- [0168] 5. "Formic acid regeneration by electromembrane processes", Journal of Membrane Science 280 (2006) 509-516.
- [0169] 6. "Electro-membrane processes for organic acid recovery", RSC Adv., 2019, 9, 7854.
- [0170] 7. "Application of electrodialysis to the production of organic acids", Journal of Membrane Science, 288 (2007) 1 - 12.
- [0171] 8. "Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide", Journal of Membrane Science 325 (2008) 528- 536.
- [0172] 9. "Three compartment bipolar membrane electrodialysis of sodium formate", Journal of Membrane Science, 2008, 325, 528-536페이지.
- [0173] 10. "Electrodialysis in water-ethanol solutions", Desalination 154 (2003) 9-15.
- [0174] 11. "Transport of formic acid through anion exchange membranes", Separation Science and Technology, 39:1, 165-184, 2005.
- [0175] 12. Gao 등, Environ. Sci. Technol., 2017, 51, 1662-1669.
- [0176] 13. CN110233302A
- [0177] 14. WO2018192121
- [0178] 15. CN105244564B
- [0179] 16. CN110563044A
- [0180] 17. CN111621643A

도면

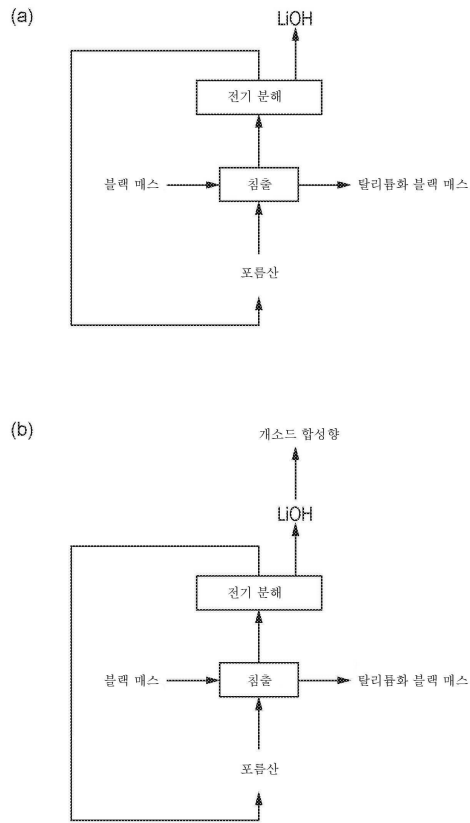
도면1



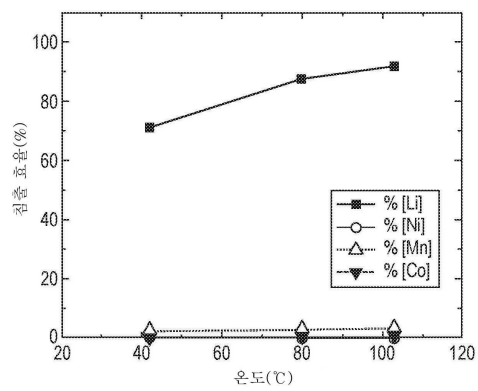
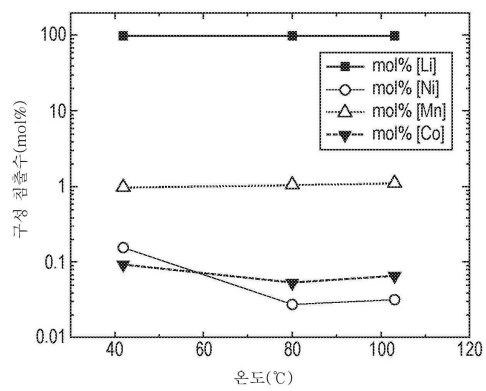
도면2



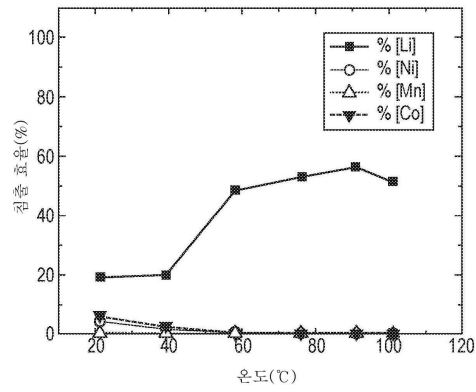
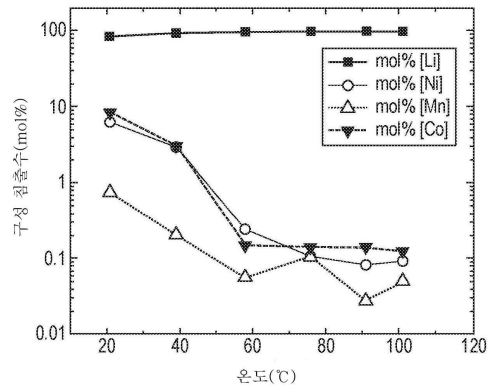
도면3



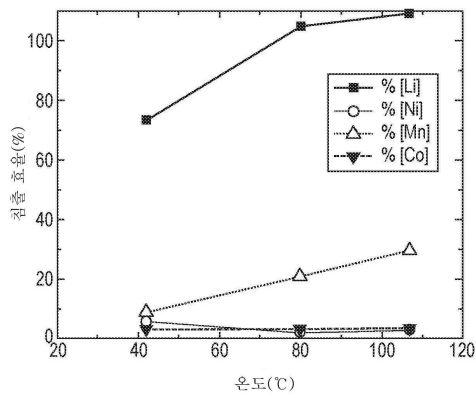
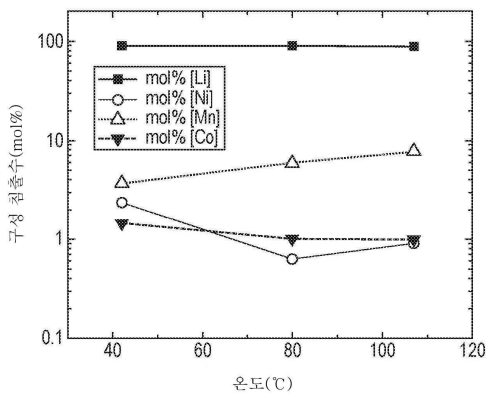
도면4



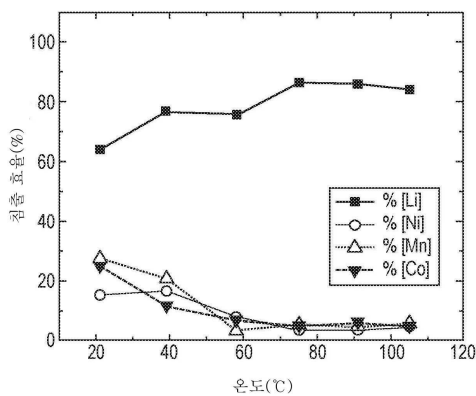
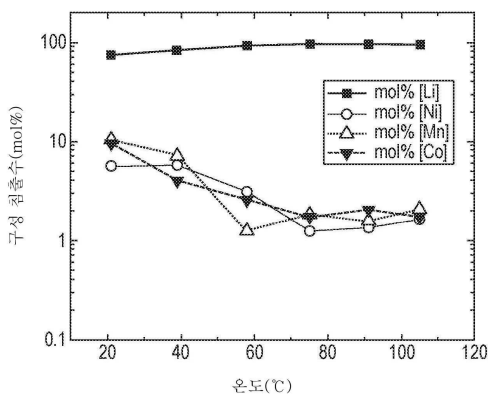
도면5



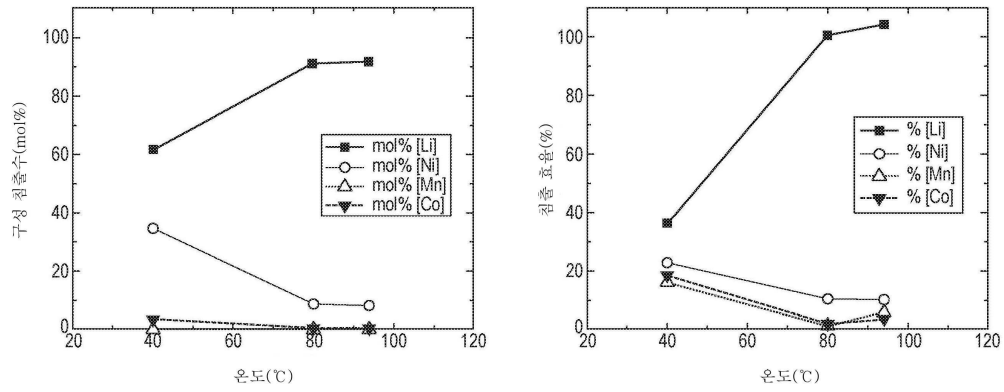
도면6



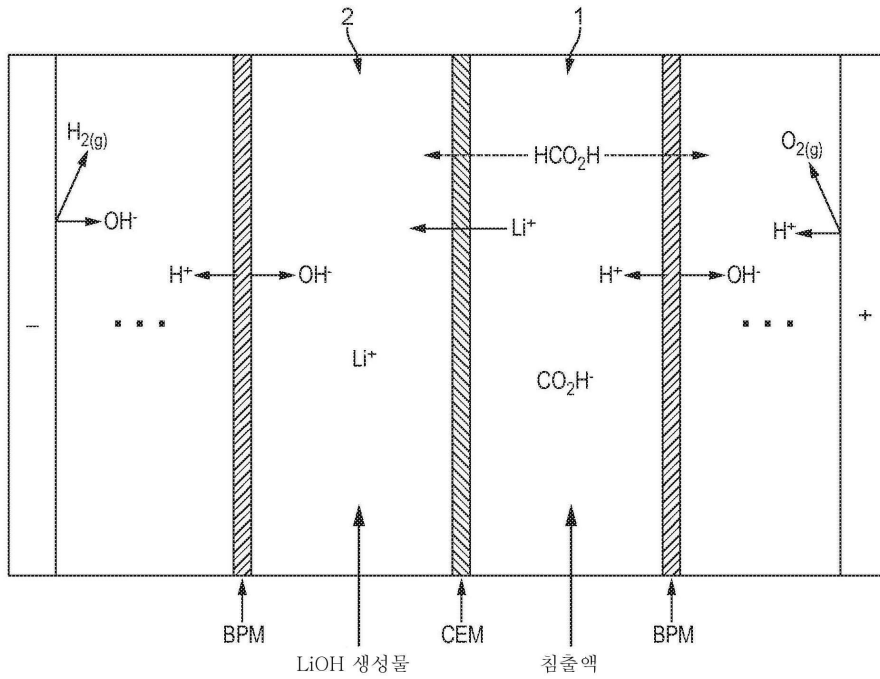
도면7



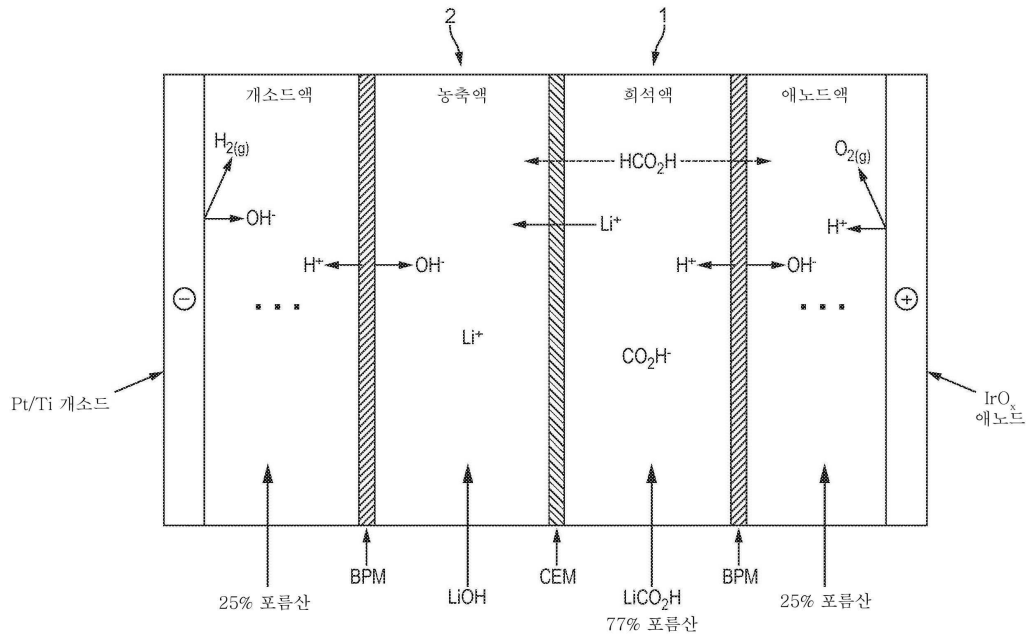
도면8



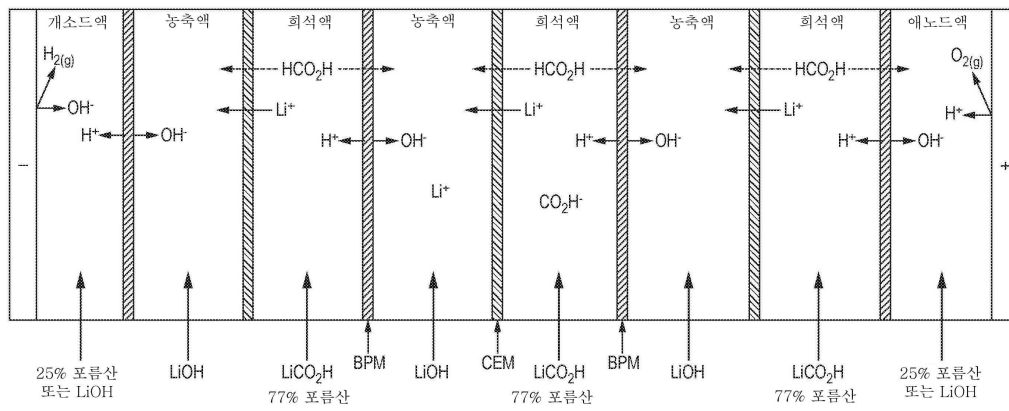
도면9



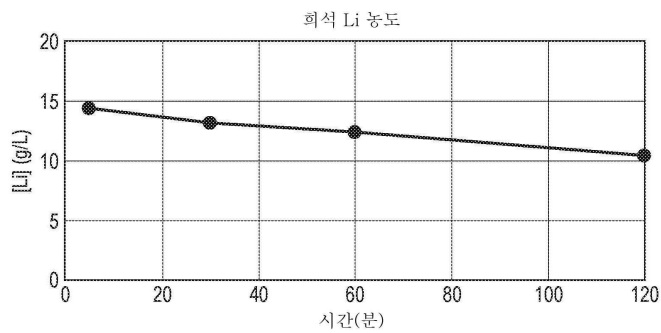
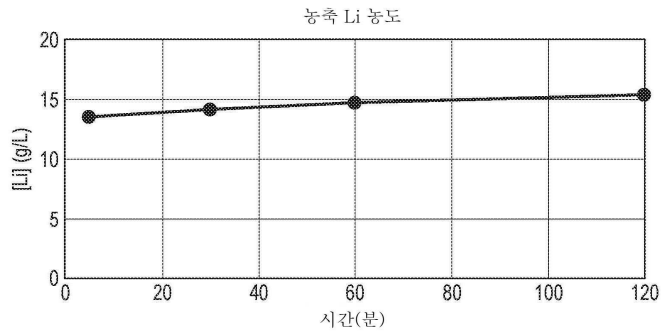
도면10



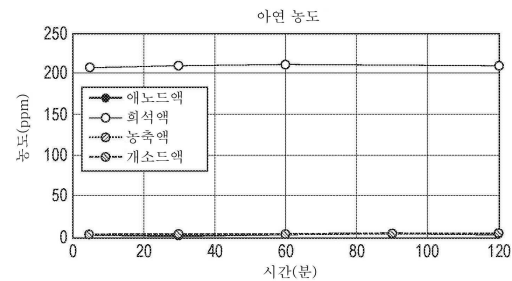
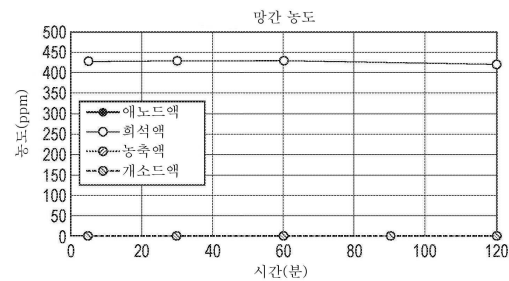
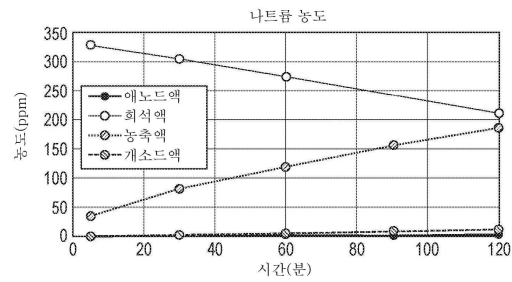
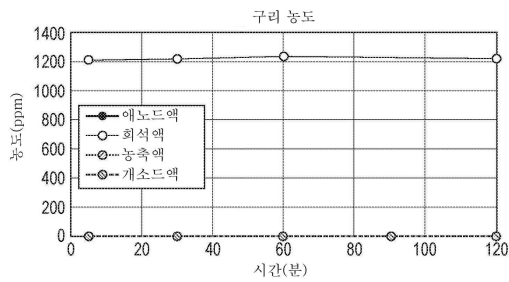
도면11



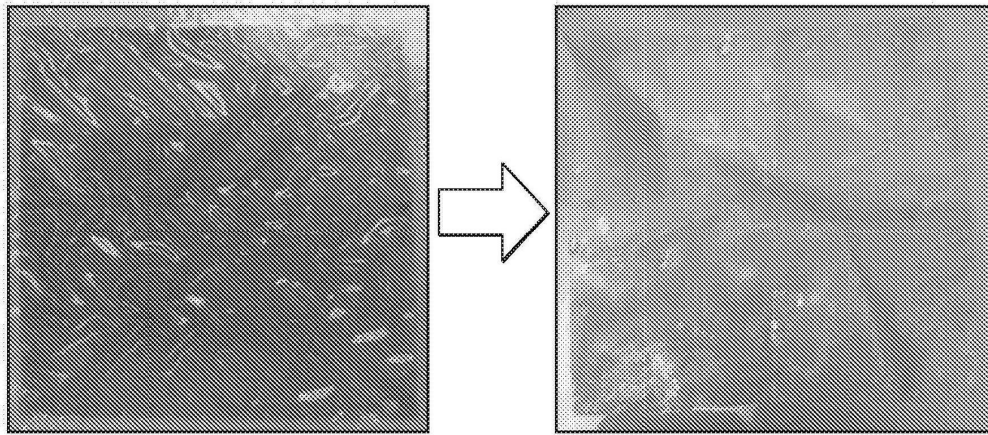
도면12



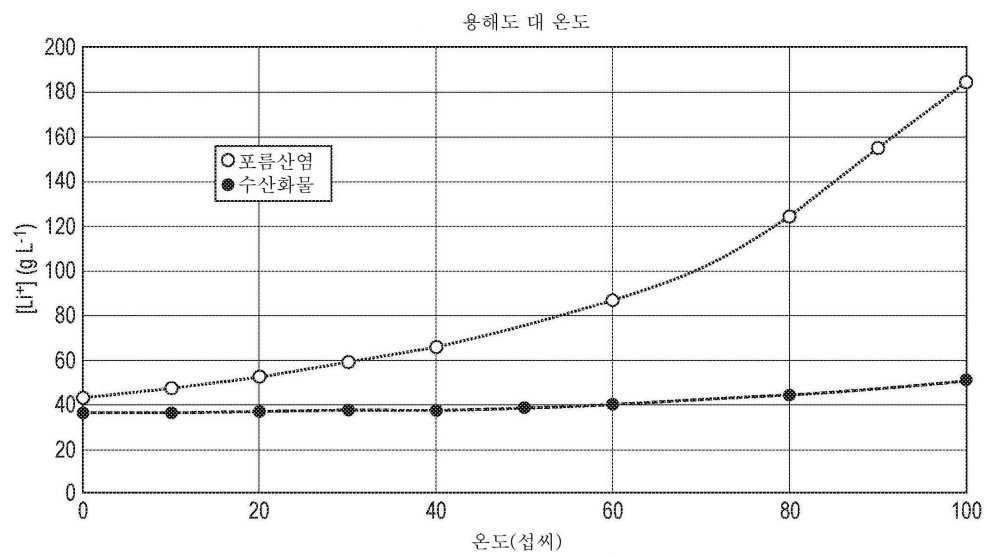
도면13



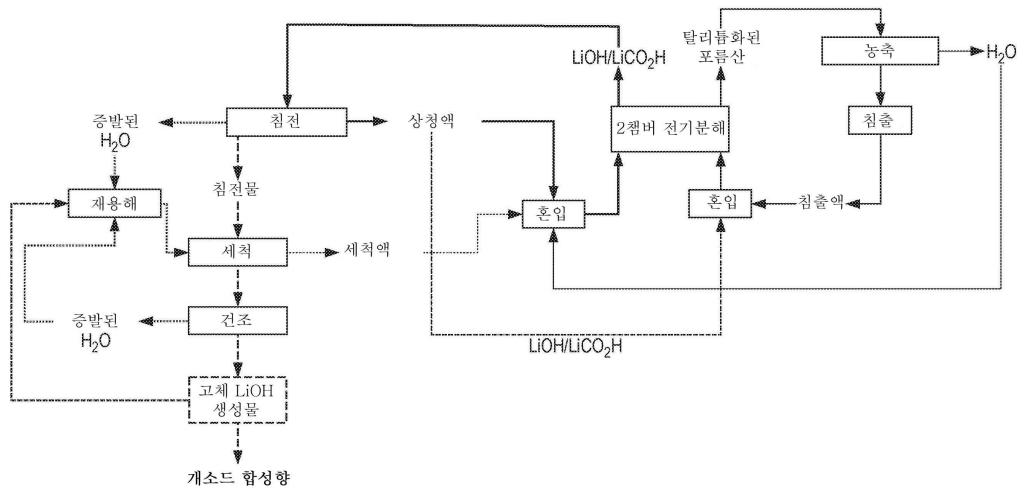
도면14



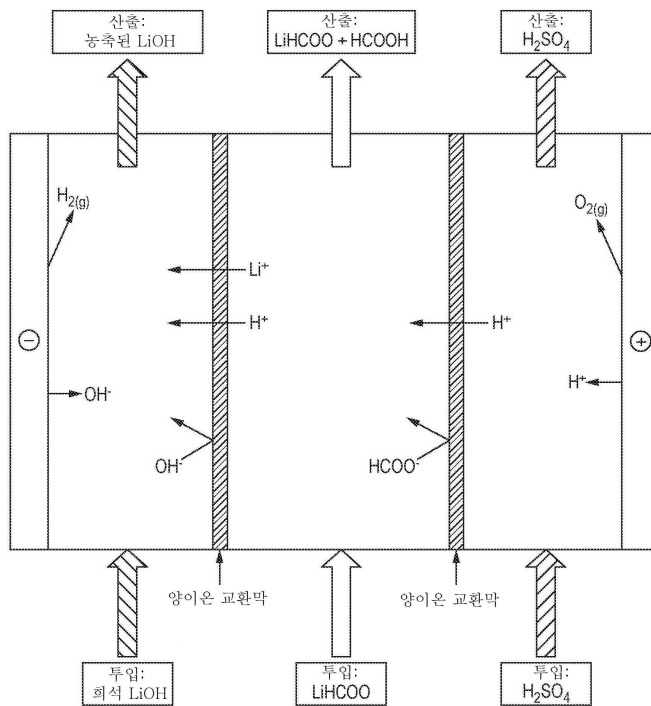
도면15



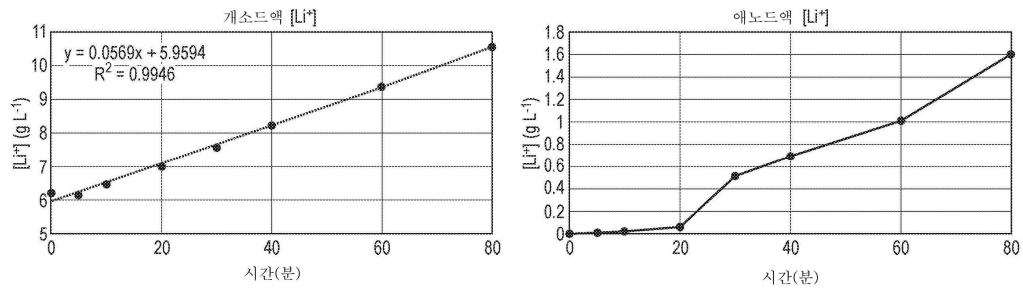
도면16



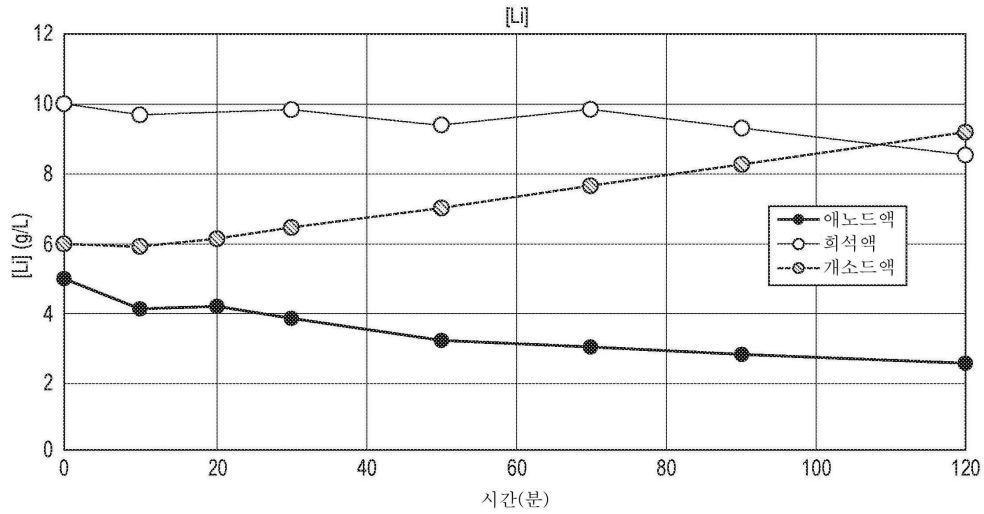
도면17



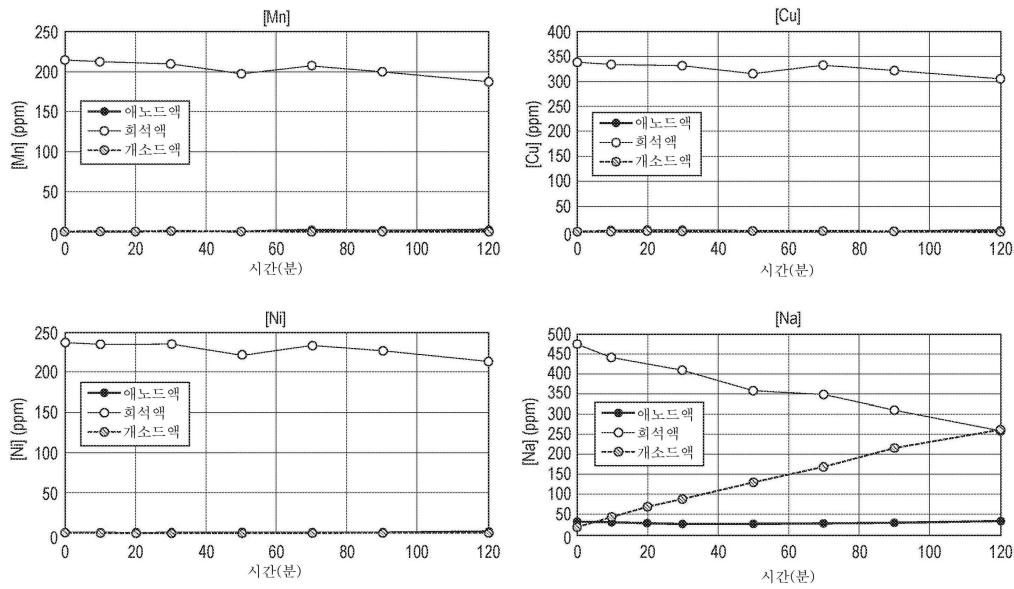
도면18



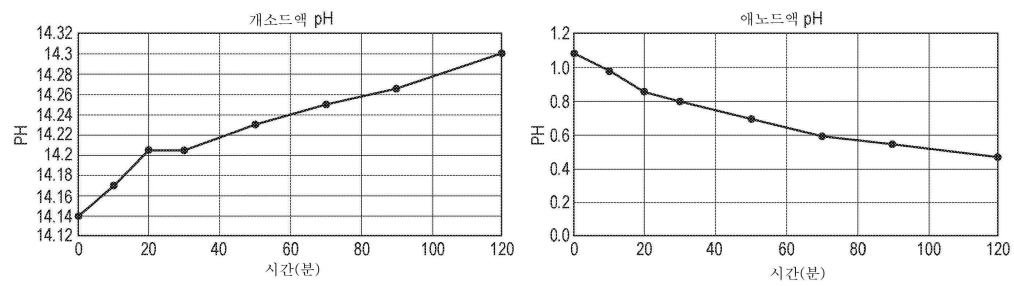
도면19



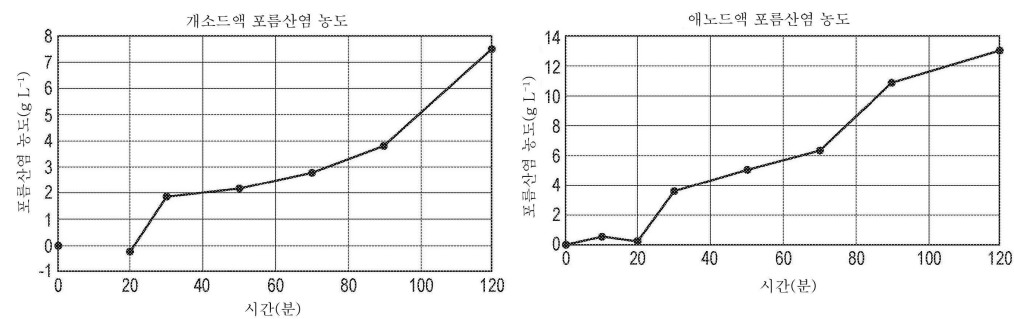
도면20



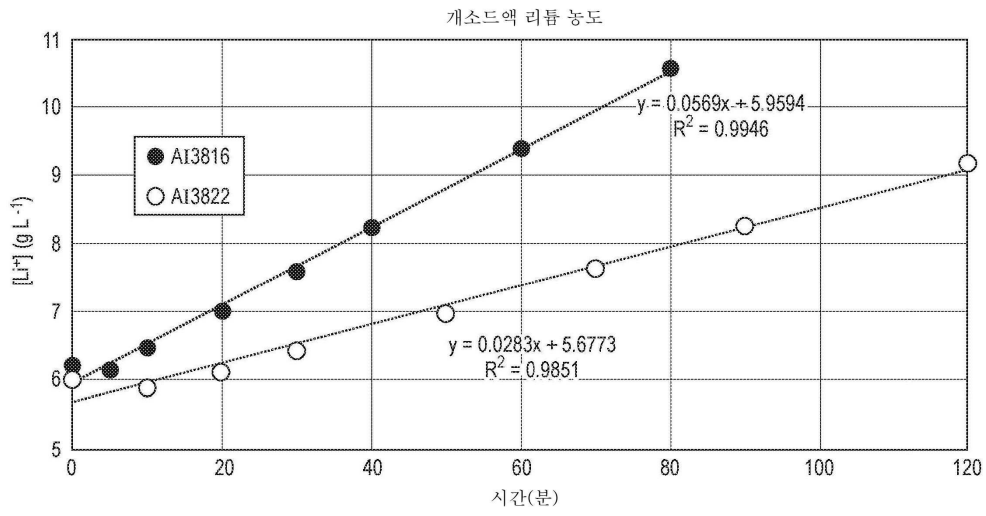
도면21



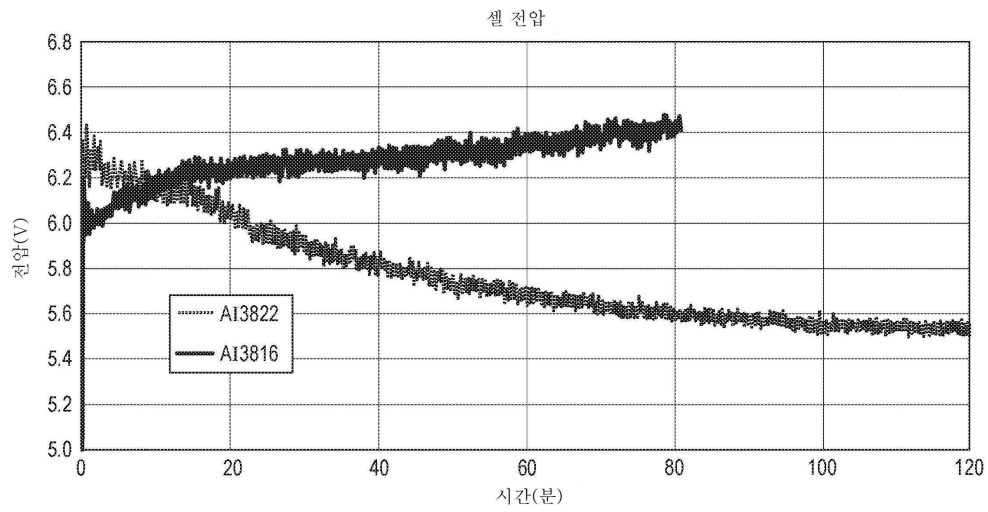
도면22



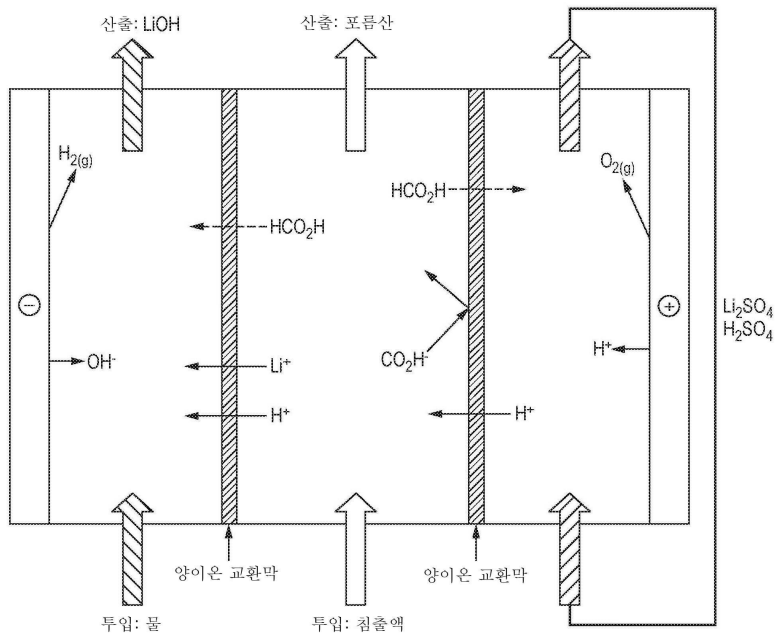
도면23



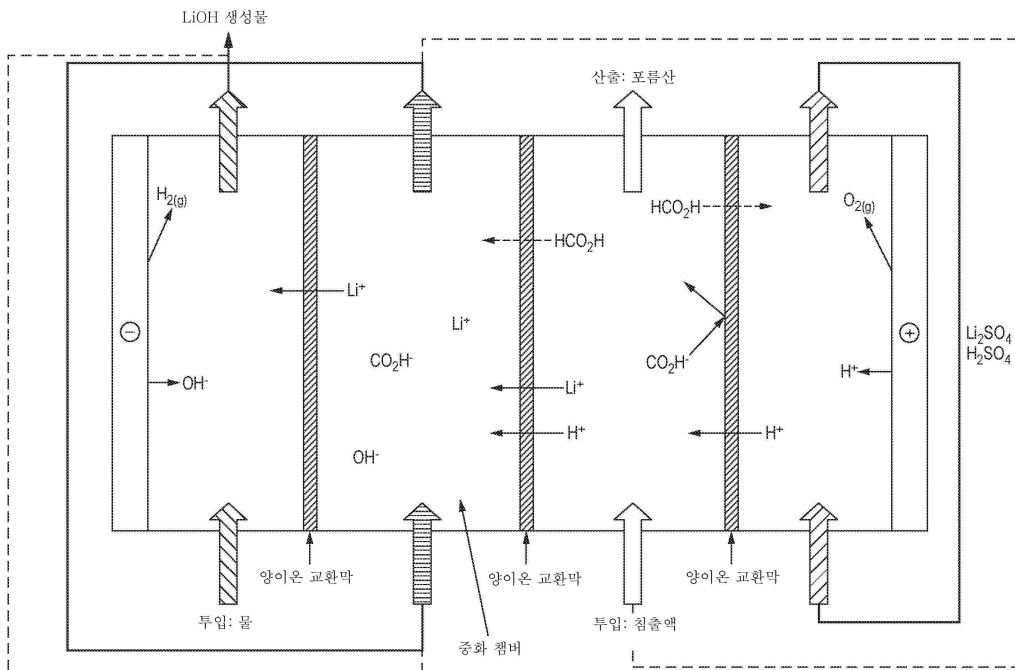
도면24



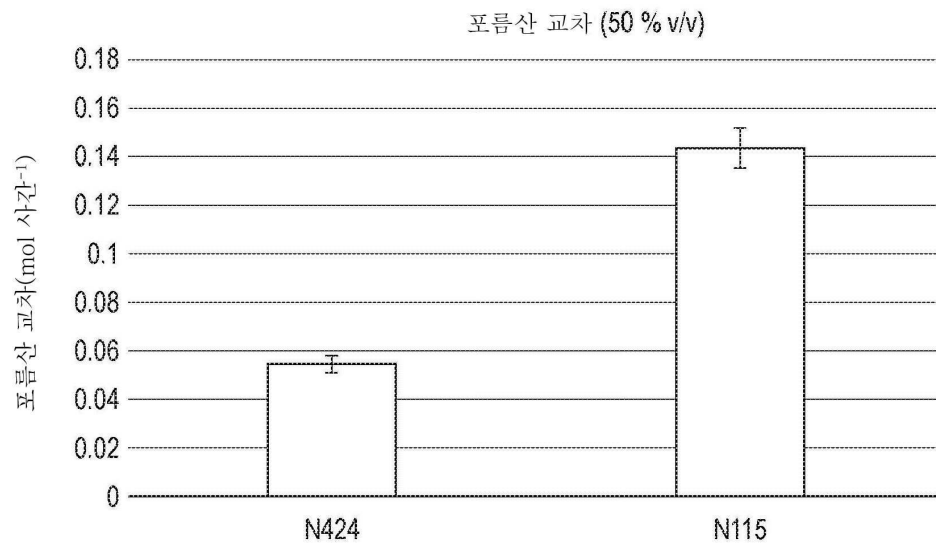
도면25



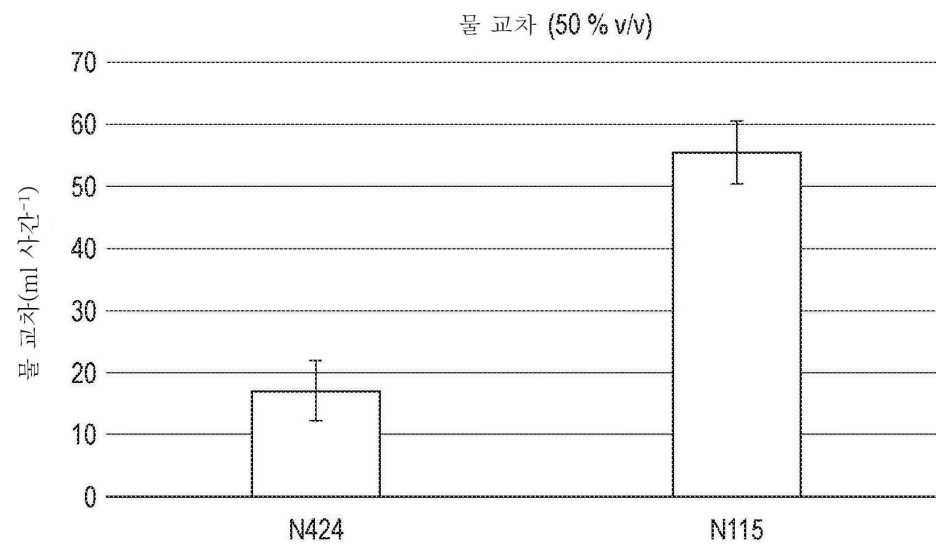
도면26



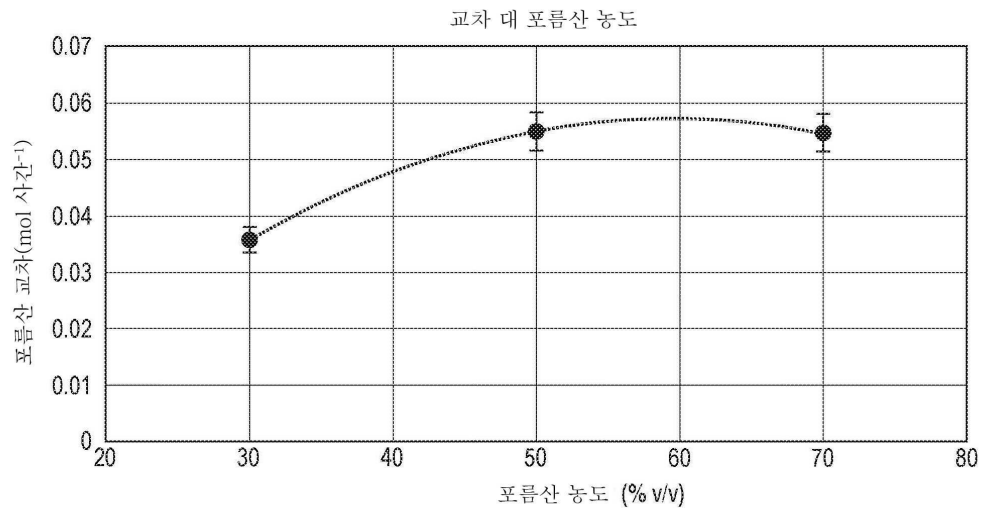
도면27



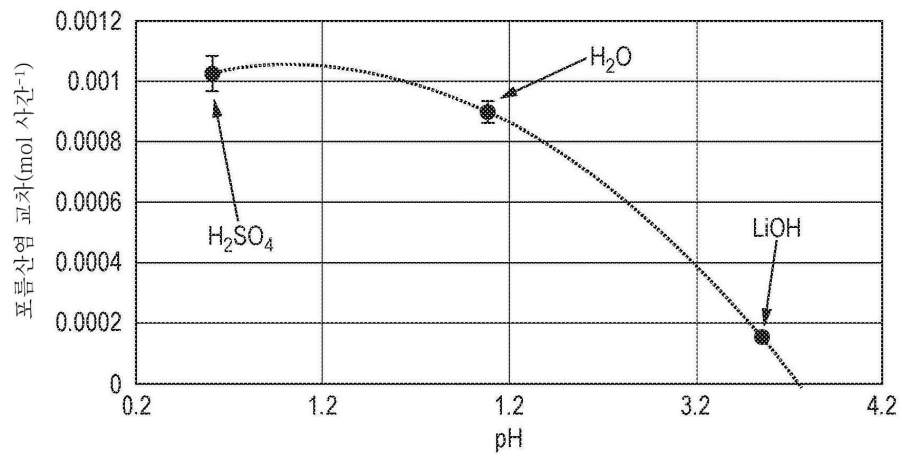
도면28



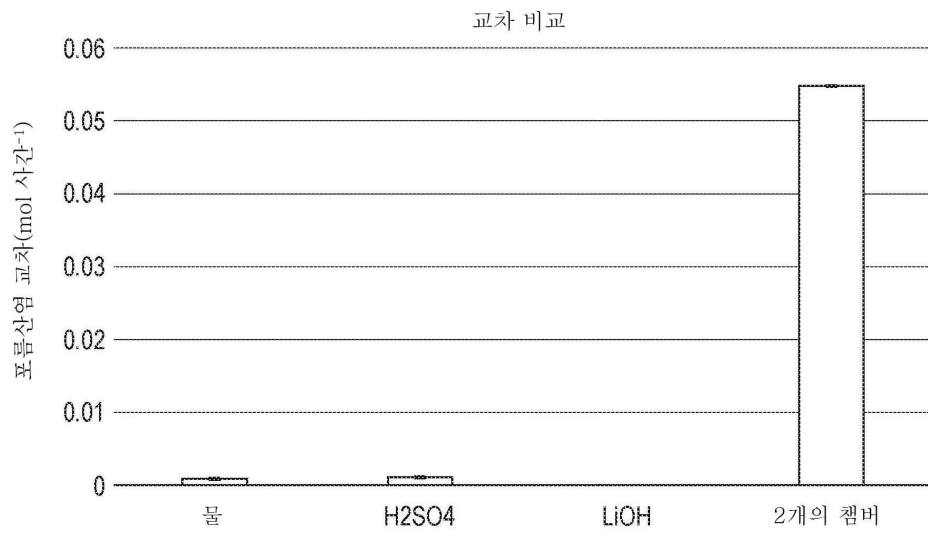
도면29



도면30



도면31



도면32

