



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0077772
(43) 공개일자 2025년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) C22B 3/42 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 3/42 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-0165130
(22) 출원일자 2023년11월24일
심사청구일자 2023년11월24일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
정해성
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 156, 105동 304호
김성령
경상남도 창원시 의창구 대봉로 25길 202동 702호
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법

(57) 요약

본 발명은 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페리튬이온전지 양극재에서 리튬을 추출하는 방법으로서, 상기 페리튬이온전지 양극재를 분쇄하는 단계; 탄산수용액을 준비하고, 상기 탄산수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하는 단계; 및 상기 탄산수용액 내에 리튬이온이 추출되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 7/005 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370810
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업
연구과제명	철강 폐기물 내 망간 추출을 통한 리튬이온전지 양극재용 망간 금속 제조
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2023.06.15 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

페리튬이온전지 양극재에서 리튬을 추출하는 방법으로서,

상기 페리튬이온전지 양극재를 분쇄하는 단계;

탄산수용액을 준비하고, 상기 탄산수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하는 단계; 및

상기 탄산수용액 내에 리튬이온이 추출되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 2

페리튬이온전지 양극재에서 리튬을 추출하는 방법으로서,

상기 페리튬이온전지 양극재를 분쇄하는 단계;

수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하고, 탄산가스를 상기 수용액에 버블링하는 단계; 및

상기 수용액 내에 리튬이온이 추출되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 양극재를 분쇄하는 단계는,

볼밀 공정을 통해 양극재를 기계적 분쇄시키는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 볼밀공정에서 지르코니아 볼을 통해 상기 양극재를 분쇄시키는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 양극재와 지르코니아 볼의 비율은 1 : 5 ~ 35범위 인 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 지르코니아 볼의 평균직경은 0.5 ~ 7mm인 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부

터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

분쇄된 상기 양극재의 농도는 10 ~ 100g/L인 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 탄산수용액은 0.1 ~ 2M NaHCO_3 인것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 수용액은 초순수(DI)인 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 추출되는 단계에서 약 100%의 회수율을 갖는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

청구항 11

제 2항에 있어서,

상기 추출되는 단계에서 약 80%의 회수율을 갖는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 2차 전지라 명명되는 리튬이온(Lithium-ion)전지는 작동전압이 높아 충·방전 사이클이 우수하고 소형화가 가능하여 통신 및 전자기기의 동력원은 물론 최근 전기 자동차의 상용화와 더불어 휴대용 전동공구 등에 그 수요가 폭발적으로 증대되어 폐전지의 처리문제가 크게 대두되고 있다.

[0003] 폐전지의 발생은 전지의 생산 공정에서 발생하는 불량품과 일정시간 사용 후 수명이 다하여 폐기되는 것으로, 폐전지의 종류로는 망간전지, 알칼리망간전지, 산화은전지, 수은전지 등의 1차 전지와 니켈-카드뮴전지, 리튬이온전지 등의 2차 전지로 분류된다.

- [0004] 주로 휴대전화기나 노트북 컴퓨터의 전원으로 사용되고 있는 리튬이온전지는 연간 약 4,500만개, 3,000톤 정도가 폐전지로 발생되고 있다.
- [0005] 수년 전까지만 해도 회수된 폐 2차 전지는 주로 소각하거나 매립 폐기하였으나 유가 금속인 니켈이나 코발트 등의 값이 폭등하자 많은 기술자들이 이들 금속의 회수에 관심을 가지고 기술개발에 집중하게 되었다.
- [0006] 지금까지의 폐 2차 전지의 처리기술을 살펴보면, 파쇄 및 분쇄 업체에서 수거하여 집하시킨 후 물리적으로 분쇄하여 표피 금속과 내부의 양극판 및 음극판을 분리하여 각기 별개의 방법으로 유가금속 등을 회수 혹은 추출하기 위해서는 제련방법을 사용하고 있다.
- [0007] 유가금속의 제련방법으로는 크게 건식제련법과 습식제련법으로 나누어진다. 먼저 건식제련법은 광석을 분쇄하고 선광하여 추출코자 하는 금속의 품위를 농축하여 높은 후 코크스, 석탄 등의 연소열이나 전기에너지로 광석을 용융한 다음 탄소 성분으로 환원하여 금속을 추출하는 방법으로 그 대표적인 제련이 철광석의 고로제련이다. 다음 습식제련법은 열에너지를 이용하는 것이 아니고 농축된 금속화합물에 황산, 염산, 질산 등의 화공 약품으로 용해한 후 그 용액에 환원제나 치환제를 가해 금속을 석출시켜 추출하고 이것을 전기 분해시켜 고 순도의 금속을 제련하는 방법이다.
- [0008] 습식제련법은 대량의 광석을 제련하기에는 기술적 경제적 어려움이 많으므로 소량의 희귀금속의 제련에 적용하고 있다. 특히 습식제련에는 폐수가 발생하므로 환경의 관리가 가장 어려운 문제점이 있다.
- [0009] 종래 습식제련법은 침출액 중에 과잉의 산이 다량 존재하여 정제공정 및 용매추출공정에서 pH를 높이기 위해서는 값비싼 중화제를 다량으로 사용하는 문제점과 폐수발생에 따른 환경 문제가 뒤따른다.
- [0010] 이와 같이 지금까지 개발된 대부분의 습식제련법은 제련공정 중에 다량의 폐수가 발생하며, 화학약품을 사용함에 따른 취급의 위험성과 공장 설립에 대한 인허가가 용이하지 않을 뿐만 아니라 금속으로 된 장비의 부식 사고가 발생하여 유지관리비가 증가한다. 또한 습식제련의 복잡한 공정 적용에 따른 관리비 상승 등의 문제가 있어 경제성이 현저히 떨어지는 이유로 상용화가 되고 있는 경우가 그리 많지않다.
- [0011] 불밀 공정은 주로 물질의 분쇄나 물질의 합성에 주로 사용되는 방식이다. 또한 불밀 공정은 최근 페리튬이온전지 내 양극재 회수공정에서 강산이 사용되는 습식공법에 요소기술로 함께 적용되어 양극재 분해 효율을 향상 시키는데 적용이 되고 있다. 지금까지 폐양극재 분해 기술개발에서 시도되었던 불밀 공정들은 모두 불 밀 공정 후 폐양극재들을 강산조건에서 추출하는 방식이었다. 본 연구팀은 최근 연구에서 불밀 공정 후에 얻어진 양극재를 강산조건이 아닌 pH 7 또는 8에 가까운 탄산수용액에서도 빠른 속도로 리튬이온만 추출되어 수용액에 존재하는 것을 확인하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2023-0070677
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 JP 2023-103941
(특허문헌 0003) 일본등록특허 JP 7253538
(특허문헌 0004) 일본등록특허 JP 6996723

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 실시예에 따르면, 폐배터리 양극재 회수에 가장 회수가 필요한 원소인 Li+을 불밀 전처리 공정을 통해 에너지 환경적으로 효과적인 방식으로 회수할 수 있는, 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.
- [0014] 본 발명의 실시예에 따르면, 종래기술들처럼 강산 그리고 80도 이상의 높은 열조건에서 이루어지는 습식공법을 적용하지 않아도 상온에서 탄산수용액에서 리튬만 선택적으로 빠른속도로 추출될 수 있어, 종래기술보다 에너지

및 환경적으로 더욱 지속가능한 방식의 추출기술이 될 수 있으며, 매우 빠른 속도로 리튬을 추출시킬 수 있는, 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따르면, 불밀 공정 후 양극재들을 탄산 수용액에 (carbonate water) 넣어주거나, 초순수에 탄산기체를 버블링할 때 높은 pulp density 또는 solid-to-liquid ratio 에서도 높은 리튬추출 효율을 얻을 수 있는, 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0016] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 제1목적은 페리튬이온전지 양극재에서 리튬을 추출하는 방법으로서, 상기 페리튬이온전지 양극재를 분쇄하는 단계; 탄산수용액을 준비하고, 상기 탄산수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하는 단계; 및 상기 탄산수용액 내에 리튬이온이 추출되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법으로서 달성될 수 있다.

[0018] 본 발명의 제2목적은, 페리튬이온전지 양극재에서 리튬을 추출하는 방법으로서, 상기 페리튬이온전지 양극재를 분쇄하는 단계; 수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하고, 탄산가스를 상기 수용액에 버블링하는 단계; 및 상기 수용액 내에 리튬이온이 추출되는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법으로서 달성될 수 있다.

[0019] 제1, 제2목적에 있어서, 상기 양극재를 분쇄하는 단계는, 불밀 공정을 통해 양극재를 기계적 분쇄시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 제1, 제2목적에 있어서, 상기 불밀공정에서 지르코니아 볼을 통해 상기 양극재를 분쇄시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 제1, 제2목적에 있어서, 상기 양극재와 지르코니아 볼의 비율은 1 : 5 ~ 35범위 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 제1, 제2목적에 있어서, 상기 지르코니아 볼의 직경은 0.5 ~ 7mm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 제1, 제2목적에 있어서, 분쇄된 상기 양극제의 농도는 10 ~ 100g/L인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 제1목적에 있어서, 상기 탄산수용액은 0.1 ~ 2M NaHCO₃인것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 제2목적에 있어서, 상기 수용액은 초순수(DI)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] 제1목적에 있어서, 상기 추출되는 단계에서 약 100%의 회수율을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 제2목적에 있어서, 상기 추출되는 단계에서 약 80%의 회수율을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 따르면, 폐배터리 양극재 회수에 가장 회수가 필요한 원소인 Li+을 불밀 전처리 공정을 통해 에너지 환경적으로 효과적인 방식으로 회수할 수 있는 효과를 갖는다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 따르면, 종래 기술들처럼 강산 그리고 80도 이상의 높은 열조건에서 이루어지는 습식공법을 적용하지 않아도 상온에서 탄산수용액에서 리튬만 선택적으로 빠른속도로 추출될 수 있어, 종래기술보다 에너지 및 환경적으로 더욱 지속가능한 방식의 추출기술이 될 수 있으며, 매우 빠른 속도로 리튬을 추출시킬 수 있는 효과를 갖는다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 따르면, 불밀 공정 후 양극재들을 탄산 수용액에 (carbonate water) 넣어주거나, 초순수에 탄산기체를 버블링할 때 높은 pulp density 또는 solid-to-liquid ratio 에서도 높은 리튬추출 효율을 얻을 수 있는 효과를 갖는다.

[0031] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법의 흐름도,
- 도 2는 본 발명의 실험예에 따른 1M의 탄산수용액, CO₂ 버블링 각각에서 볼밀공정을 진행한 양극재에서 리튬이온 추출 그래프,
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실험예에 따른 1M의 탄산수용액, CO₂ 버블링 각각에서 리튬이온 추출율 그래프,
- 도 4는 본 발명의 실험예에 따른 1mm, 3mm, 5mm의 zirconia ball을 이용하여 ball-mill된 양극재를 CO₂ Bubbling에 10g/L의 농도로 넣어주었을 때 샘플링 시간에 따른 용액상에 존재하는 Li⁺의 농도 그래프,
- 도 5는 본 발명의 실험예에서, 100mM NaHCO₃(500rpm-3mm-3h, pH8)에서, 양극재 10g/L, 100g/L 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프,
- 도 6은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO₃(500rpm-3mm-3h, pH8), 양극재 10g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프,
- 도 7은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO₃(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 20g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프,
- 도 8은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO₃(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 50g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프,
- 도 9는 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO₃(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 100g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프,
- 도 10은 본 발명의 실험예에서, 2M NaHCO₃(600rpm-3mm-3h, pH8) 양극재와 지르코니아 볼이 1:5인 경우, 양극재 10g/L, 100g/L 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0034] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한 도면들에 있어서, 구성요소들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.
- [0035] 본 명세서에서 기술하는 실시예들은 본 발명의 이상적인 예시도인 단면도 및/또는 평면도들을 참고하여 설명될 것이다. 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다. 따라서 제조 기술 및/또는 허용 오차 등에 의해 예시도의 형태가 변형될 수 있다. 따라서 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니라 제조 공정에 따라 생성되는 형태의 변화도 포함하는 것이다. 예를 들면, 직각으로 도시된 영역은 라운드지거나 소정 곡률을 가지는 형태일 수 있다. 따라서 도면에서 예시된 영역들은 속성을 가지며, 도면에서 예시된 영역들의 모양은 소자의 영역의 특정 형태를 예시하기 위한 것이며 발명의 범주를 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서의 다양한 실시예들에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예들은 그것의 상보적인 실시예들도 포함한다.
- [0036] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다

(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소는 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

- [0037] 아래의 특정 실시예들을 기술하는데 있어서, 여러 가지의 특정적인 내용들은 발명을 더 구체적으로 설명하고 이해를 돕기 위해 작성되었다. 하지만 본 발명을 이해할 수 있을 정도로 이 분야의 지식을 갖고 있는 독자는 이러한 여러 가지의 특정적인 내용들이 없어도 사용될 수 있다는 것을 인지할 수 있다. 어떤 경우에는, 발명을 기술하는 데 있어서 흔히 알려졌으면서 발명과 크게 관련 없는 부분들은 본 발명을 설명하는데 있어 별 이유 없이 혼돈이 오는 것을 막기 위해 기술하지 않음을 미리 언급해 둔다.
- [0039]이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0040]도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법의 흐름도를 도시한 것이다.
- [0041]먼저, 페리튬이온전지 양극재를 분쇄한다. 이러한 양극재 분쇄단계는, 볼밀 공정을 통해 양극재를 기계적 분쇄시키게 된다. 즉 볼밀공정에서 지르코니아 볼을 통해 상기 양극재를 분쇄시키게 된다.
- [0042]본 발명의 실시예에서 양극재와 지르코니아 볼의 비율은 1 : 5 ~ 35범위이고, 지르코니아 볼의 평균직경은 0.5 ~ 7mm이다.
- [0043]그리고 본 발명의 실시예에서, 탄산수용액을 준비하고, 탄산수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하면, 탄산수용액 내에 리튬이온이 추출되게 된다.
- [0044]또 다른 실시예에서는, 수용액에 분쇄된 양극재를 혼합하고, 탄산가스를 상기 수용액에 버블링하여, 수용액 내에 리튬이온이 추출되도록 할 수 있다.
- [0045]본 발명의 실시예에서, 분쇄된 상기 양극재의 농도는 10 ~ 100g/L이다.
- [0046]또한 본 발명의 실시예에서, 탄산수용액은 0.1 ~ 2M NaHCO₃일 수 있고 약 100%의 회수율을 가질 수 있다. 또 다른 실시예에 따른 버블링은 초순수에 CO₂를 버블링하여 리튬이온을 추출할 수 있으며, 이때 약 80%의 회수율을 가질 수 있다.
- [0048]이하에서는 앞서 언급한 본 발명의 실시예에 따른 탄산수를 이용한 페리튬이온 내 양극재로부터 리튬의 선택적 추출방법의 실험예 및 실험데이터에 대해 설명하도록 한다. 도 2는 본 발명의 실험예에 따른 1M의 탄산수용액, CO₂ 버블링 각각에서 볼밀공정을 진행한 양극재에서 리튬이온 추출 그래프를 도시한 것이다. 또한 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 실험예에 따른 1M의 탄산수용액, CO₂ 버블링 각각에서 리튬이온 추출율 그래프를 도시한 것이다.
- [0049]본 발명의 실험예에서, 리튬이온전지 NCM622 양극재와 zirconia ball (1 mm, 3 mm, 5 mm)을 Ball Mill 장비에 함께 넣어준 뒤 기계적 분쇄반응 진행하였다.
- [0050]그리고 Ball Mill 반응 시 양극재와 zirconia ball의 비율을 1:5에서 1:35의 범위 내로 설정하였다.
- [0051]Ball Mill이 종료된 뒤에 얻어진 NCM622 양극재를 탄산수용액에 넣고 추출을 진행하였다.
- [0052]그리고 탄산수용액은 초순수 (DI water) 용액에 CO₂ 가스를 Bubbling한 수용액 및 탄산이온이 포함되어있는 용액 (예 : NaHCO₃ 등)을 의미한다.
- [0053]Ball Mill 반응이 진행된 양극재를 넣어줌과 동시에 수용액에서 추출된 Li⁺이 발생하게 된다. 이를 ICP-OES 등 분석장비를 통해 농도분석이 가능하였다.
- [0054]본 발명 실험예를 위하여 초순수 (DI water) 용액에서 Ball Mill 반응한 양극재를 넣고 동시에 CO₂ Bubbling을 하여 리튬을 추출하는 방법과 0.1 ~ 2M NaHCO₃에서 Ball Mill 반응한 양극재를 넣어 테스트를 진행하였다.
- [0055]3시간 CO₂ Bubbling을 하는 동안에 수용액의 pH가 7에 가까운 것을 확인하였으며, 1M NaHCO₃ 수용액은 초기 pH가 8로, Ball Mill 반응한 양극재를 넣은 후에도 계속해서 8~9 사이를 유지하였다.

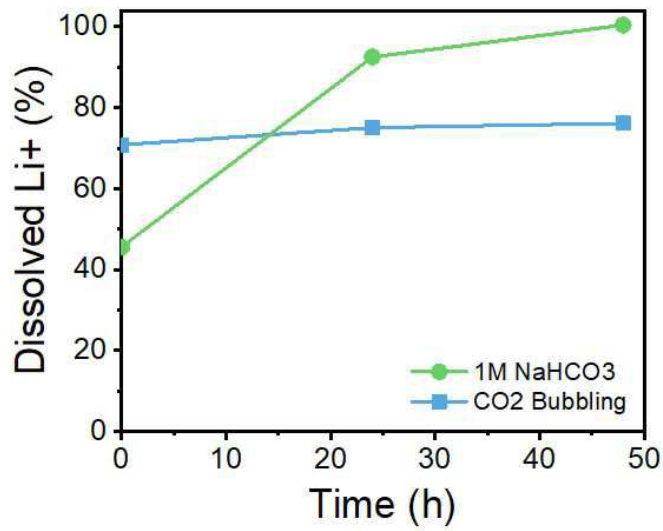
- [0056] 모두 용액 내 양극재 농도는 10 ~ 100 g/L로 설정하였으며 바로 ICP-OES를 이용한 Li+측정을 위해 용액 샘플링을 진행하였으며, ball mill을 진행한 양극재들은 추출된 Li+이 검출되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0057] 또한, 용액에서 Li+외에 양극재 내 Co, Mn, Ni이 거의 추출되지 않아 무시할 수 있는 정도임을 확인하였다.
- [0058] 특히, CO2 Bubbling 조건에서는 zirconia ball 이 5mm일 때 대략 80%에 가까운 리튬이 탄산수용액 내에서 열처리 및 강산 조건 없이 추출되는 것을 확인할 수 있었으며, 1M NaHCO3 조건에서는 빠른 속도로 리튬이 100%까지 완전히 용해되는 것을 확인하였다.
- [0059] 도 4는 본 발명의 실험예에 따른 1mm, 3mm, 5mm의 zirconia ball을 이용하여 ball-mill된 양극재를 CO2 Bubbling에 10g/L의 농도로 넣어주었을 때 샘플링 시간에 따른 용액상에 존재하는 Li+의 농도 그래프를 나타낸 것이다.
- [0060] 실제적 적용 가능성을 위해 양극재가 높은 농도로 용액에 넣어졌을 때의 Li+의 추출을 확인하기 위해 ball mill을 진행한 양극재 (농도 50g/L)를 CO2 Bubbling 조건에서 진행한 결과, 시간에 따라 추출되는 Li+의 농도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있었고, 48시간 후 대략 70 % 정도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0061] NaHCO3의 경우 100g/L의 농도에서 Ball Mill 반응한 양극재를 넣어 리튬을 추출한 결과, 48시간 후 대략 50 %에 가까이 도달하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0062] 도 5는 본 발명의 실험예에서, 100mM NaHCO3(500rpm-3mm-3h, pH8)에서, 양극재 10g/L, 100g/L 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼이 1:5비율일 때, 약 3시간 이내에 10g/L는 약 40%, 100g/L는 약 20%회수율을 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0063] 도 6은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO3(500rpm-3mm-3h, pH8), 양극재 10g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:14, 1:35일 때, 약 2시간 경과후 80%의 회수율을 가짐을 알 수 있다.
- [0064] 도 7은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO3(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 20g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:14, 1:35일 때, 약 2시간 경과후 60%의 회수율을 가짐을 알 수 있다.
- [0065] 도 8은 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO3(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 50g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:14, 1:35일 때, 약 2시간 경과후 60%의 회수율을 가짐을 알 수 있다.
- [0066] 도 9는 본 발명의 실험예에서, 1M NaHCO3(500rpm-3mm-3h, pH8) 양극재 100g/L에서, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:5, 1:14, 1:35 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 9에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼 비율이 1:14, 1:35일 때, 약 2시간 경과후 50%의 회수율을 가짐을 알 수 있다.
- [0067] 도 10은 본 발명의 실험예에서, 2M NaHCO3(600rpm-3mm-3h, pH8) 양극재와 지르코니아 볼이 1:5인 경우, 양극재 10g/L, 100g/L 각각에 대한 리튬추출 회수율(추출농도), pH 그래프를 도시한 것이다. 도 10에 도시된 바와 같이, 양극재와 지르코니아 볼이 1:5비율일 때, 약 4시간 이내에 10g/L는 약 60%, 100g/L는 약 40%회수율을 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0069] 또한, 상기와 같이 설명된 장치 및 방법은 상기 설명된 실시예들의 구성과 방법이 한정되게 적용될 수 있는 것이 아니라, 상기 실시예들은 다양한 변형이 이루어질 수 있도록 각 실시예들의 전부 또는 일부가 선택적으로 조합되어 구성될 수도 있다.

도면

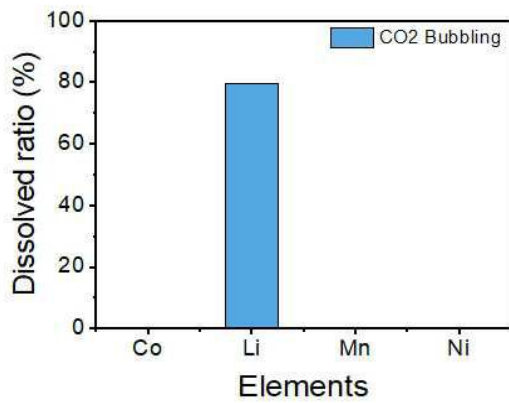
도면1



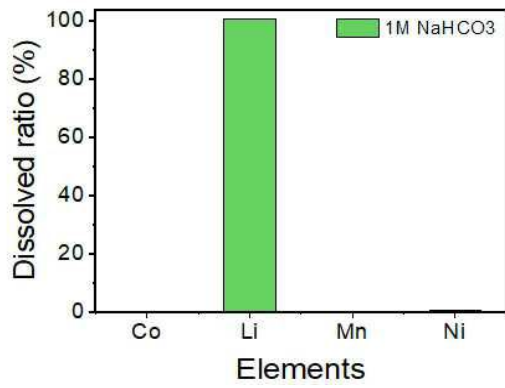
도면2



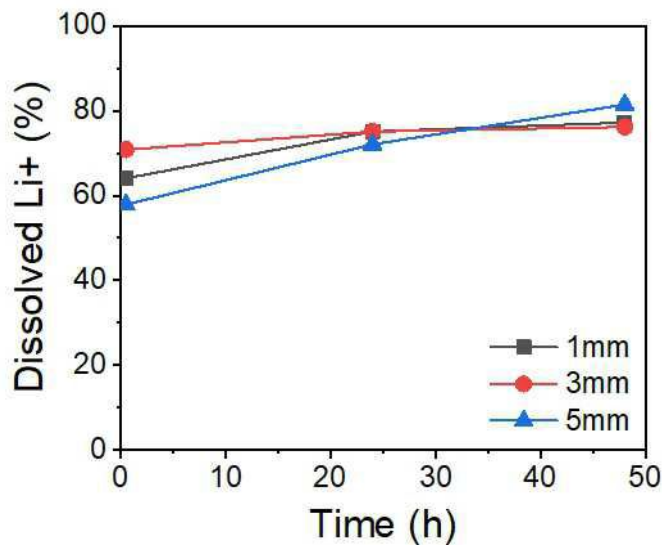
도면3a



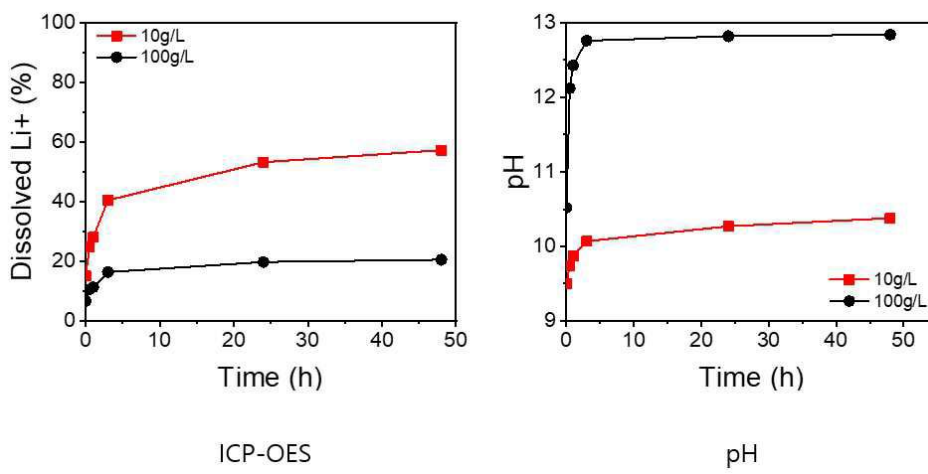
도면3b



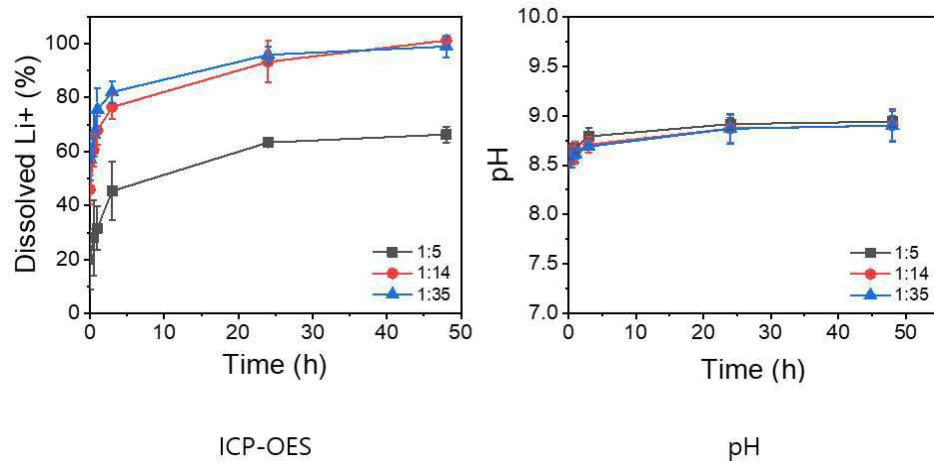
도면4



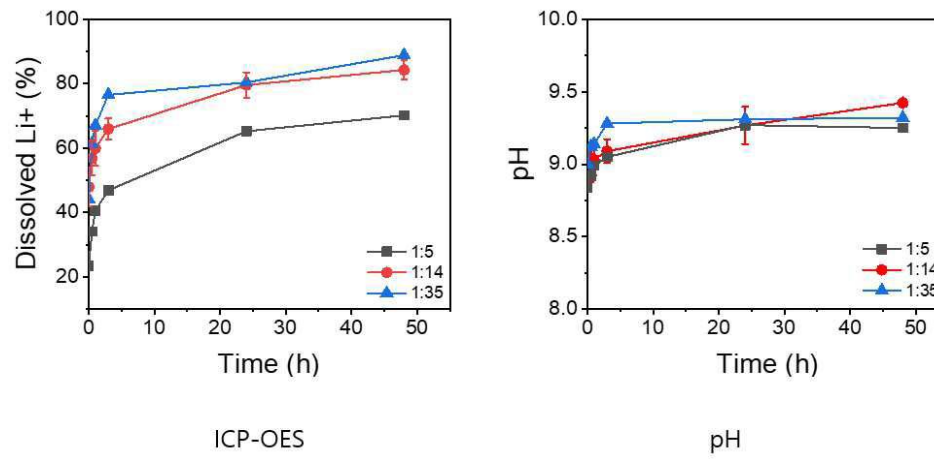
도면5



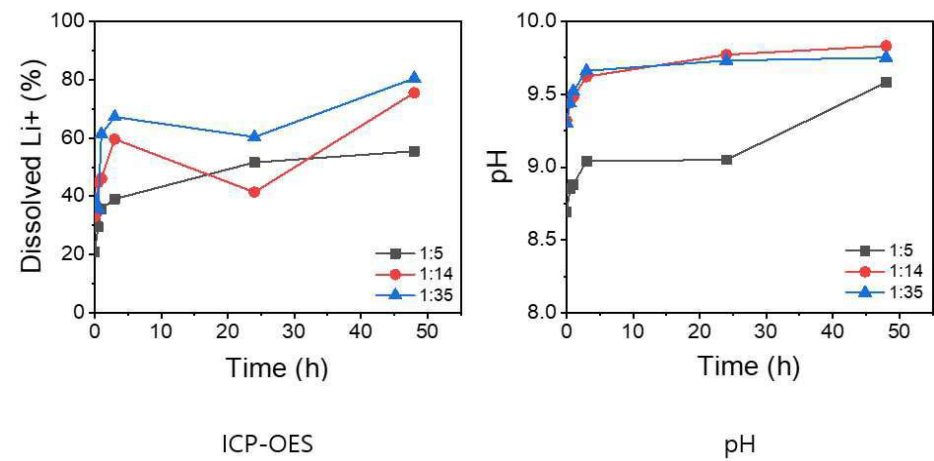
도면6



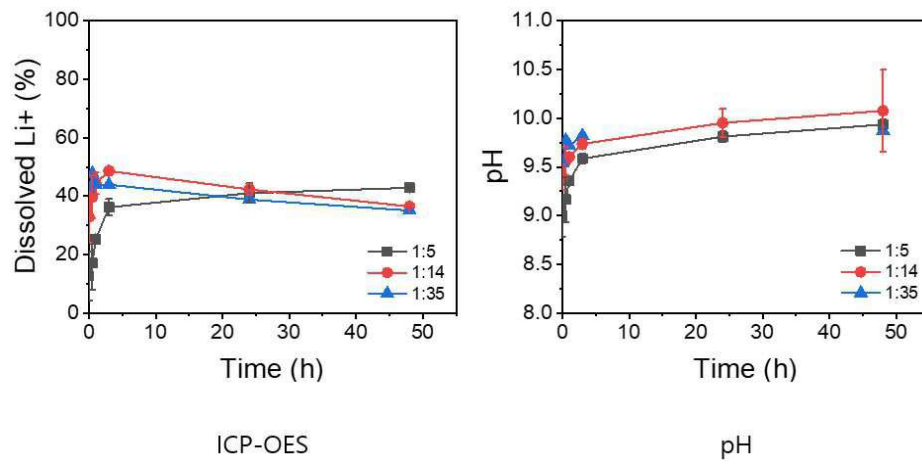
도면7



도면8



도면9



도면10

