(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0059746
(43) 공개일자 2017년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/00 (2006.01) *C25C 1/22* (2006.01)
C25C 7/00 (2006.01) *C25C 7/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 1/00 (2013.01)
C22B 26/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0164095
(22) 출원일자 2015년11월23일
심사청구일자 2015년11월23일

(71) 출원인
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
서인석
인천 남동구 소래역로 94, 1109동 1801호 (논현동, 단풍마을휴먼시아아파트)
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

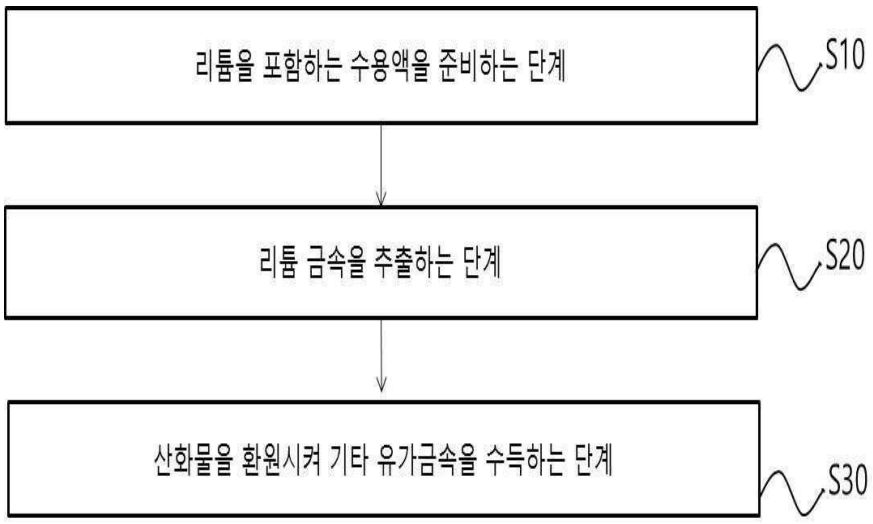
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **유가 금속 회수방법**

(57) 요 약

유가 금속 회수 방법에 관한 것으로, 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계; 리튬 회수 장치를 이용하여 상기 수용액으로부터 리튬 금속을 회수하는 단계; 및 상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 리튬 회수 장치는, 리튬을 포함하는 수용액층 및 상기 리튬을 포함하는 수용액층의 바닥면에 위치하는 양극 집전체를 포함하는 양극부; 상기 양극부의 하부에 위치하는 고체 전해질층; 및 상기 고체 전해질층 하부에 위치하고, 전해액에 함침된 음극 집전체를 포함하는 음극부;를 포함하고, 상기 양극 집전체 및 상기 음극 집전체는 전기적으로 연결되어 있고, 상기 양극 집전체와 상기 음극 집전체 사이에 외부 전기 에너지를 가하여 상기 리튬을 포함하는 수용액층 내 리튬을 상기 음극 집전체로 충전시켜 리튬 금속을 회수하는 것인, 유가 금속 회수 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25C 1/22 (2013.01)
C25C 7/00 (2013.01)
C25C 7/02 (2013.01)

(72) 발명자
배현태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

남상철
서울 동대문구 청계천로 471, 101동 1602호 (용두동, 대성스카이렉스2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A2A1A11052110
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 도약연구
연구과제명 폐건전지에서 리튬 재활용 전기화학 공정 셀 개발
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2014.11.01~2015.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계;

리튬 회수 장치를 이용하여 상기 수용액으로부터 리튬 금속을 회수하는 단계; 및

상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계;를 포함하고,

상기 리튬 회수 장치는,

리튬을 포함하는 수용액층 및 상기 리튬을 포함하는 수용액층의 바닥면에 위치하는 양극 집전체를 포함하는 양극부;

상기 양극부의 하부에 위치하는 고체 전해질층; 및

상기 고체 전해질층 하부에 위치하고, 전해액에 함침된 음극 집전체를 포함하는 음극부;를 포함하고,

상기 양극 집전체 및 상기 음극 집전체는 전기적으로 연결되어 있고,

상기 양극 집전체와 상기 음극 집전체 사이에 외부 전기 에너지를 가하여 상기 리튬을 포함하는 수용액층 내 리튬을 상기 음극 집전체로 충전시켜 리튬 금속을 회수하는 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 2

제 1항에서,

상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계;는

수소환원법에 의해 수행되는 것인 유가 금속 회수 방법.

청구항 3

제 1항에서,

상기 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계;는

폐전지를 해체 및 분쇄하여 리튬 포함 물질을 수득하는 단계; 및

상기 리튬 포함 물질을 물에 넣어 혼합하는 단계;를 포함하는 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 4

제 3항에서,

상기 리튬을 포함하는 수용액층의 리튬 이온의 농도는 1.0×10^{-2} M 이상인 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 5

제 1항에서,

상기 고체전해질층은,

리튬 초이온 전도체 (Li ion super ionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina),

리튬황화물계 고체전해질, 리튬산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합인 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 6

제 1항에서,

상기 양극 집전체는 탄소계 화합물, 금속박막, 또는 이들의 조합인 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 7

제 1항에서,

상기 음극 집전체는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합인 것인,

유가 금속 회수 방법.

청구항 8

제 1항에서,

상기 전해액은 비수성 유기용매와 리튬염을 포함하는 것인,

유가 금속 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 유가 금속 회수방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폐전지란 일상적으로 사용하는 리모콘, 계산기, 무전기, 전자시계, 카세트, 완구 등 각종 전자기기 등에 사용되는 충방전이 불가능한 1차 전지, 또는 핸드폰, 노트북, 자동차용 배터리 등에 사용되는 충방전이 가능한 2차 전지가 수명이 다해 발생하는 폐기물을 일컫는다.

[0003] 이와 같은 폐전지에는 은, 코발트, 니켈, 아연, 망간, 리튬, 구리등의 유가금속들이 포함되어 있어 유한한 자원으로 효율적으로 재활용하기 위해 폐전지로부터 유가금속을 회수하는 기술개발이 요구되고 있다. 특히, 폐전지에 포함된 리튬은 회수가 쉽지 않아 물이나 산에 녹여 폐기되고 있는 실정이다. 이차 전지 시장은 점점 커지고 있으나, 리튬의 회수가 제대로 이루어지지 않아 문제가 발생하고 있다. 또한, 폐수 발생량이 많아서 친환경적이지 못할 뿐 아니라, 폐수처리 비용이 증가하여 경제적이지 못하다.

[0004] 이에, 폐전지로부터 리튬 및 유가금속을 회수하는 것이 무엇보다 중요하며, 이에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 친환경적이고 경제적인 리튬 및 유가 금속의 회수 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 구현예는 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계; 리튬 회수 장치를 이용하여 상기 수용액으로부터 리튬 금속을 회수하는 단계; 및 상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 리튬 회수 장치는, 리튬을 포함하는 수용액층 및 상기 리튬을 포함하는

수용액층의 바닥면에 위치하는 양극 집전체를 포함하는 양극부; 상기 양극부의 하부에 위치하는 고체 전해질층; 및 상기 고체 전해질층 하부에 위치하고, 전해액에 함침된 음극 집전체를 포함하는 음극부;를 포함하고, 상기 양극 집전체 및 상기 음극 집전체는 전기적으로 연결되어 있고, 상기 양극 집전체와 상기 음극 집전체 사이에 외부 전기 에너지를 가하여 상기 리튬을 포함하는 수용액층 내 리튬을 상기 음극 집전체로 충전시켜 리튬 금속을 회수하는 것인 유가 금속 회수 방법을 제공한다.

[0007] 상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계;는 수소환원법에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0008] 상기 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계;는 폐전지를 해체 및 분쇄하여 리튬 포함 물질을 수득하는 단계; 및 상기 리튬 포함 물질을 물에 넣어 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 리튬을 포함하는 수용액층의 리튬 이온의 농도는 1.0×10^{-2} M 이상인 것일 수 있다.

[0010] 상기 고체전해질층은, 리튬 초이온 전도체 (Li ion super ionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina), 리튬황화물계 고체전해질, 리튬산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0011] 상기 양극 집전체는 탄소계 화합물, 금속박막, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0012] 상기 음극 집전체는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0013] 상기 전해액은 비수성 유기용매와 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 구현예는 친환경적이고 경제적인 리튬 및 유가 금속의 회수 방법을 제공한다. 이는, 산을 사용하지 않기 때문에 폐수가 발생하지 않아서 친환경적이며 리튬 및 유가금속을 모두 회수하기 때문에 매우 경제적인 회수방법이다. 특히, 앞으로 시장이 확장되는 이차전지의 폐전지로부터 리튬을 회수함으로써 리튬의 부족현상을 보완하고 유가금속을 회수함으로써 경제적으로 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유가 금속 회수 방법의 개략적인 구성도이다.

도 2는 리튬을 회수하기 위한 리튬 회수 장치의 모식도이다.

도 3은 폐전지의 외부 플라스틱(plastic) 부분을 제거하고 남은 내부의 물질에 대한 사진(좌), 및 이것을 물에 초음파분산(sonication)시켜 분산한 사진(우)이다.

도 4는 $LiCoO_2$로부터 리튬을 추출을 할 때의 충전 그래프이다.

도 5는 추출된 리튬 금속의 글로브박스(glove box) 내에서의 사진이다

도 6은 리튬이 제거된 코발트 산화물의 건조된 분말의 사진이다.

도 7은 금속산화물을 환원하기 위한 환원로 사진이다.

도 8은 코발트 산화물의 환원을 통해서 회수된 코발트 금속의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0017] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급

하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0018] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0019] 도면에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부"에 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 아래에” 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 구현예는, 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계(S10); 리튬 회수 장치(100)를 이용하여 상기 수용액으로부터 리튬 금속을 회수하는 단계(S20); 및 상기 리튬 금속이 회수되고 남은 수용액 내의 산화물을 환원시켜 유가 금속을 회수하는 단계(S30);를 포함하고, 상기 리튬 회수 장치는, 리튬을 포함하는 수용액층(1) 및 상기 리튬을 포함하는 수용액층(1)의 바닥면에 위치하는 양극 집전체(2)를 포함하는 양극부; 상기 양극부의 하부에 위치하는 고체 전해질층(3); 및 상기 고체 전해질층(3) 하부에 위치하고, 전해액(4)에 함침된 집전체(5)를 포함하는 음극부;를 포함하고, 상기 양극 집전체 및 상기 음극 집전체는 전기적으로 연결되어 있고, 상기 양극 집전체와 상기 음극 집전체 사이에 외부 전기 에너지를 가하여 상기 리튬을 포함하는 수용액층 내 리튬을 상기 음극 집전체로 충전시켜 리튬 금속을 회수하는 것인, 유가 금속 회수 방법을 제공한다.

[0022] 종래에는 폐전지로부터 산을 이용하여 리튬은 폐기하고, 유가금속만을 추출하여 왔다. 본 발명의 일 구현예는 고체 전해질막을 이용한 전기화학적 장치를 이용하여 충전과정을 통해서 폐전지 또는 리튬을 포함하는 물질로부터 리튬메탈을 추출하고, 리튬이 제거된 산화물 분말을 환원하여 유가금속을 회수하는 방법을 제공한다. 이는 기존의 산(Acid)용액을 이용하여 유가금속을 녹인 다음 분리해내는 방법에 비해 매우 간단하면서도 경제적인 방법이다. 또한, 산을 사용하는 방법에 비하여 폐수 발생이 현저히 적어서 매우 친환경적이다.

[0023] 리튬 회수 장치(100)를 이용하여 상기 수용액으로부터 리튬 금속을 회수하는 단계(S20); 는 상술한 충전식의 리튬 회수 장치(100)를 통해 수행되는데, 충전과정에서 상기 양극 집전체(2)의 상부에 위치하는 리튬을 포함하는 수용액층(1);의 리튬 포함 물질이 상기 양극 집전체(2)에 닿으면, 전자가 빠져나가며 리튬 이온이 형성된다. 이 리튬 이온은 리튬 이온의 투과성이 높은 상기 고체전해질층(3)을 통과하여 상기 음극부의 상기 전해액(4)을 통해 상기 음극 집전체(5)에서 전자를 받아 리튬 금속을 형성하게 된다.

[0024] 여기서, 상기 양극 집전체(2)는 상기 양극 집전체(2)의 상부에 위치하는 리튬을 포함하는 수용액층(1);의 하부에 위치한다. 상기 양극 집전체(2)가 상기 리튬을 포함하는 수용액층(1);의 하부에 위치함으로써, 물보다 밀도가 큰 리튬 포함 물질($LiFePO_4$: 3.60 g/cm^3, $LiCoO_2$: 5.1060 g/cm^3, $LiMn_2O_4$: 4.3160 g/cm^3)들이 물에 가라 앉게 된다. 이에, 아무런 처리를 할 필요 없이 리튬 포함 물질들이 상기 양극 집전체(2)에 닿을 수 있어서 더 쉽고 저렴하게 리튬 포함 물질에서 리튬을 추출할 수 있다.

[0025] 이는 양극 집전체가 리튬 포함 물질을 포함하는 수용액층의 상부에 위치하지 않고, 가로 방향으로 나란히 존재하는 경우의 문제점을 해결한 것이다. 양극 집전체에 리튬 포함 물질이 닿아야, 전자가 빠져나가며 리튬이 추출된다. 그러나, 양극 집전체가 리튬 포함 물질을 포함하는 수용액층과 가로 방향으로 나란히 존재하는 경우, 리튬 포함 물질을 포함하는 수용액층의 리튬 포함 물질들이 수용액 하부로 가라앉기 때문에, 리튬 포함 물질들이 양극 집전체에 닿기가 힘들게 된다. 이에, 탄소계열의 물질을 추가적으로 첨가하여, 리튬 포함 물질들을 수용액 전체에 분산 시켜 주어야 하는 문제가 있었다.

[0026] 그러나, 본 발명은 양극 집전체를 리튬 포함 물질을 포함하는 수용액층의 하부에 위치시킴으로써, 밀도 차이에 의해 별도의 처리 없이 리튬 포함 물질이 양극 집전체에 닿을 수 있도록 하였다. 이에, 더 쉽고 저렴하게 상기 리튬 포함 물질에서 리튬을 추출할 수 있다.

[0027] 상기 고체전해질층(3)은 리튬 초이온 전도체 (Li ion super ionic conductor, LISICON), 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 세라믹 이온 전도도 물질 (lithium beta-alumina), 리튬황화물계 고체전해질, 리튬산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0028] 구체적으로, 상기 고체전해질층(3)은 인계 유리, 산화물계 유리, 인-산질화물계 유리, 황계 유리, 산화물/황화물계 유리, 셀레나이드(selenide)계 유리, 갈륨계 유리, 게르마늄계 유리, 유리-세라믹 활성 금속 이온 전도체, LiPON, $Li_3PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$, $Li_2S \cdot GeS_2 \cdot Ga_2S_3$, $Li_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3(0.6 \leq x \leq 0.9)$ 및 결정학적

으로 관련된 구조체, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, 또는 $Li_4NbP_3O_{12}$ 일 수 있다. 보다 구체적으로, $Li_{(1+x+y)}Ti_{(2-x)}Al_{(x)}P_{(3-y)}Si_yO_{12}$($0 \leq x \leq 1$, 및 $0 \leq y \leq 1$)일 수 있다.

[0029] 상기 양극 집전체(2)는, 전도성이 우수한 물질로 리튬 이온이 투과 가능한 물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 집전체(2)는 탄소계 화합물, 금속박막, 또는 이들의 조합인 것일 수 있다. 그러나 당해 장치에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 티탄, 탄소계 화합물 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 탄소, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 밀도가 낮으면서 전기전도도가 좋은 탄소계 화합물로 탄소페이퍼, 탄소섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0030] 상기 음극부의 상기 음극 집전체(5)는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 화학적으로 안정하며 전도성을 지닌다면 모두 가능하며, 이제 제한하는 것은 아니다.

[0031] 상기 음극부의 상기 전해액(4)은 비수성 유기용매와 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0032] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0033] 상기 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0034] 상기 양극 집전체(2)의 상부에 위치하는 리튬을 포함하는 수용액층(1); 의 리튬 이온의 농도는 1.0×10^{-2}M 이상일 수 있다. 구체적으로 1.0×10^{-2}M 내지 3M일 수 있다. 본 장치를 이용하여 리튬 회수시, 리튬 이온의 농도가 최소 1.0×10^{-2}M는 되어야 리튬의 회수가 가능하다. 리튬 이온의 농도가 높을 수록, 저항이 적게 걸려, 리튬 회수가 더 용이해 진다. 최소농도 이상에서는 농도가 높을수록 리튬이온 투과 효율은 좋아진다. 최대 농도는 리튬 이온이 수용액에 용해될 수 있는 최대치로 볼 수 있는데 최대치의 농도까지 효율은 증가한다. 따라서 최소농도 이상에서는 리튬의 회수가 가능하다.

[0035] 상기 리튬을 포함하는 수용액을 준비하는 단계(S10);는 폐전지를 해체 및 분쇄하여 리튬 포함 물질을 수득하는 단계; 및 상기 리튬 포함 물질을 물에 넣어 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 폐전지를 분쇄할 때에는, 폐전지를 완전히 방전하여 폐전지가 전기적 성질을 나타내지 않은 상태에서 분쇄하는 게 안전하다. 따라서 이러한 방전상태에서 물리적인 방법에 의해서 분쇄한다. 분쇄 방법은 전지에 따라서 달라질 수 있다. 사이즈가 작은 전지는 물리적인 방법 종류에 크게 제약을 받지 않지만, 사이즈가 큰 xEV등의 폐전지는 분쇄하는 과정에서 폭발의 위험이 있을 수 있으므로 드라이룸이나 습도가 낮은 안전이 확보된 장소에서 단계적으로 천천히 해체를 해야 안전한다. 따라서 전지의 분쇄는 볼 밀 등의 물리적 방법일 수 있고 또는 부분적 화학적 방법을 사용할 수 있으며 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0037] 리튬 회수 장치(100)에서 리튬이 추출되고 남은 수용액은 상기 리튬 회수 장치와 연결된 회수부(6)로 유입된다. 또한, 여기에는 폐양극재 또는 폐음극재 등에서 리튬이 제거되고 남은 코발트 산화물, 니켈 산화물, 망간 산화물 등이 포함되어 있다.

[0038] 이러한 수용액내의 금속 산화물들은 1차적으로 물과 분리하고 금속산화물 내부의 수분을 제거하기 위하여 건조한다. 건조는, 진공오븐에서 80℃ 이상, 및 150℃ 이하의 온도에서 12시간 이상, 및 36시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 그러나 이것은 통상적인 실험방법일 뿐 수분제거 정도는 진공도, 온도, 및 시간에 따라 달라지므로 다양하게 조절 가능하다.

[0039] 금속산화물로부터 유가금속을 회수하는 방법은 환원로에서 수소환원법을 통해 수행될 수 있다. 환원로에 산화물을 넣고 500℃ 이상, 및 800℃ 이하 정도 사이로 유지하고 산화물이 완전히 유가 금속으로 변할 수 있도록 충분한 시간 동안 고순도의 수소(99.99%이상)를 주입하여 금속산화물을 환원시킨다. 환원은, 3시간 이상, 및 8시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 환원시, 수소의 주입량은 1L/min 이상, 및 3L/min 이하일 수 있다. 그러나, 환원 시간, 수소 주립량, 환원온도 등은 산화물 주입량 등에 따라 달라질 수 있는 것으로, 이에 한정하는 것은 아니며, 다양하게 조절될 수 있다.

[0040] 유가금속 산화물을 환원시키는 방법은 상기 예시적인 방법에 제한하는 것은 아니고, 환원로를 이용하여 수소가스를 이용하는 모든 방법을 포함한다.

[0041] 코발트, 니켈, 망간 산화물에 대한 환원식은 다음과 같다.

[0042] $CoO_2(s) + 2H_2(g) = Co(s) + 2H_2O(g)$

[0043] $NiO_2(s) + 2H_2(g) = Ni(s) + 2H_2O(g)$

[0044] $Mn_2O_4(s) + 4H_2(g) = 2Mn(s) + 4H_2O(g)$

[0046] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] **제조예 :** 리튬 회수 장치의 제조

[0050] 양극 집전체는 탄소종이(carbon paper) 집전체로 구성하였다.

[0051] 사용한 고체 전해질은 $Li_{(1+x+y)}Ti_{(2-x)}Al_{(x)}P_{(3-y)}Si_yO_{12}$($0 \leq x \leq 1$, 및 $0 \leq y \leq 1$)이다. OHARA 사의 LIC-GC G79-3 N49 제품을 구매하였다.

[0052] 음극부의 음극 집전체로는 전도성을 가지면서 화학적으로 안정한 물질이면 모두 가능하다. 본 실험에서는 니켈(Nickel)을 사용하였다. 1M $LiPF_6$ (in EC:DEC=1:1) 유기 전해질에 함침시켜 음극부를 구성하였다.

[0053] 고체 전해질은 음극쪽의 유기전해질과 양극쪽의 수용액을 완전히 물리적으로 분리를 해야하기 때문에, 전지의 음극쪽을 에폭시를 사용하여 완전 실링하였다. 실링된 에폭시는 수용액 및 유기 용액과 물리적으로 접촉이 되기 때문에 둘과 화학적으로 안정 해야 한다.

[0055] 탄소종이(Carbon paper) 집전체와 완성된 에폭시로 분리된 리튬 회수 장치는 수용액 하부에 위치 시켜, 리튬 함유 물질이 수용액상에서 가라앉아, 집전체에 닿도록 하였다.

[0057] **실험예**

[0058] 실험예 1

[0059] 도 3은 방전된 폐전지를 분쇄하여, 외부의 플라스틱(plastic) 부분을 제거한 사진(좌)과 폐전지 내부의 물질을

물에 초음파분산(sonication)하여 분산시킨 사진(우)이다. 폐전지는 핸드폰 전지를 이용하였다.

[0060] 요즈음 제조되는 핸드폰 전지는 $LiCoO_2$를 사용하는 전지가 많으며 사이즈가 작기 때문에 분해하기가 용이하여 선택하였다. 폐전지를 방전한 다음 안전하게 해체 하기 위해서 소금물에 하루 정도를 담궈두었다.

[0061] 핸드폰 폐전지의 경우는 물리적인 방법에 의해서 파쇄해도 큰 지장이 있지는 않다. 따라서 쉽게 분쇄가 되지만 에너지 저장 시스템(Energy storage system, ESS)의 배터리나 xEV의 배터리는 방전을 하더라도 위험할 수 있기 때문에 드라이룸내에서나 또는 수분이 낮은 안전한 장소에서 외부에서부터 단계적으로 해체하여야 한다.

[0062] 드라이룸(Dry room) 내에서 물리적인 방법으로 전지를 해체 및 분쇄한 후, 내부에 있는 산화물을 물에 넣어서 분산시켰다. 좀 더 분산을 잘 하기 위해서 초음파분산(sonication)을 이용하면 분산이 더 잘된다.

[0063] 상기 수용액에 대하여, 상기 제조예의 리튬 회수 장치를 이용하여 충전 시켰다.(도 4) 그 결과, 4.0V에서 뚜렷한 충전 커브를 나타내었다. 이는 리튬 이온이 양극인 $LiCoO_2$에서 나오는 것을 의미한다.

[0064] 충전이 완료되어 모든 Li 이온이 분리막을 통과하여 리튬으로 추출되면 고체 전해질 및 음극부 부분을 글로브박스(glovebox) 내로 옮긴 후, 이를 분해하여 리튬 메탈을 얻을 수가 있었다. 이렇게 추출된 리튬메탈의 사진을 도 5에 나타내었다. 사진은 글로브박스(glove box)내의 리튬 메탈을 촬영한 것이다.

[0066] 실험예 2

[0067] 상기 실험예 1에서 추출된 리튬의 성분 분석을 수행하였다. 성분 분석은 고주파 유도 결합 플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP)를 통해 수행하였으며 Varian Inc. 의 700-ES를 사용하였다.

[0068] 분석 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

[0069]

성분	Li	Al	As	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	S	P	Si	Zn	Zr
함량 (중량%)	99.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-

[0071] 상기 표와 같이, 다른 불순물은 나타나지 않았으며 약간의 P성분이 나타났는데 이것은 전해액 $LiPF_6$로부터 나타난 것이다. P 성분을 제거하지 않은 상태이며 P를 제거하지 않더라도 99%이상의 고순도 리튬메탈을 추출할 수 있었다.

[0073] 실험예 3

[0074] 상기 실험 예 2를 수행한 이후, 리튬이 회수되고 남은 수용액내의 산화물로부터 유가금속을 추출하였다. 이후, 물과 산화물을 1차적으로 분리하고, 분리된 산화물을 더 건조하기 위해서 120 ℃에서 진공 오븐에서 1일동안 건조시켰다. 건조 후 도 7과 같은 코발트 산화물을 수득할 수 있었다.

[0076] 실험예 4

[0077] 금속산화물로부터 유가금속을 회수하는 방법은 환원로에서 수소환원법에 의해 수행하였다. 환원로에 산화물을 넣고 온도를 500℃ 이상, 및 800 ℃ 이하로 유지하고 산화물이 완전히 유가금속으로 변할 수 있도록 충분한 시간 동안 고순도의 수소(99.99%이상)를 주입하여 금속산화물을 환원시킨다.

[0078] 환원로는 KDF 75 소형 환원로(도 7, 제조사 :Yamato Scientific Co. Ltd)를 이용하였고, 코발트 산화물 300g에 대하여, 600℃ 에서 5시간동안 환원시켰다. 수소의 주입량은 2L/min으로 하였다.

[0079] 상기 환원을 통해 코발트 금속을 회수할 수 있었고, 도 8은 회수된 코발트 금속의 사진이다.

[0081] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

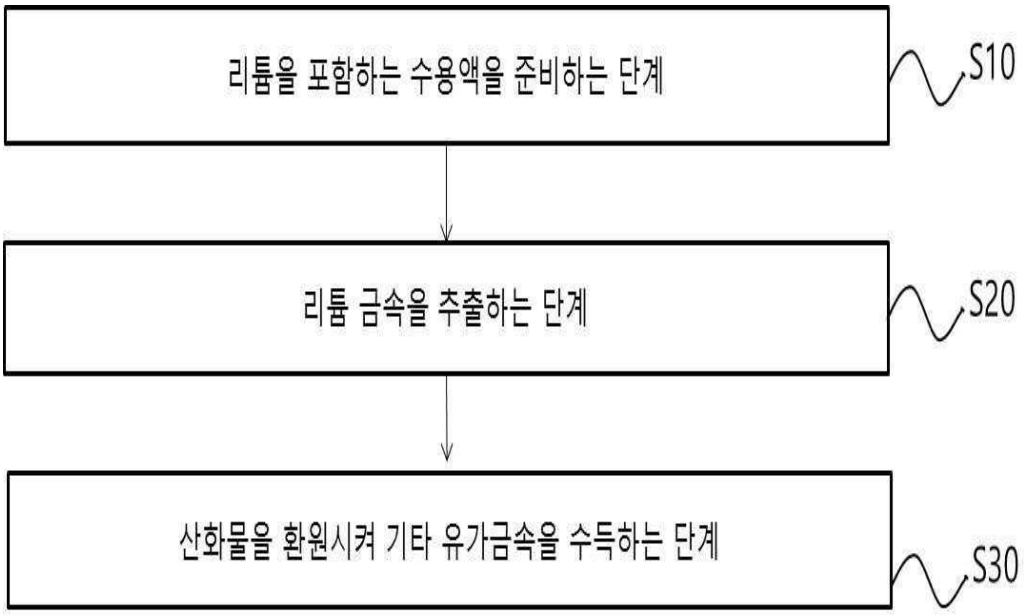
[0082] 1 : 리튬을 포함하는 수용액층 2 : 양극 집전체

3 : 고체전해질 4 : 전해액

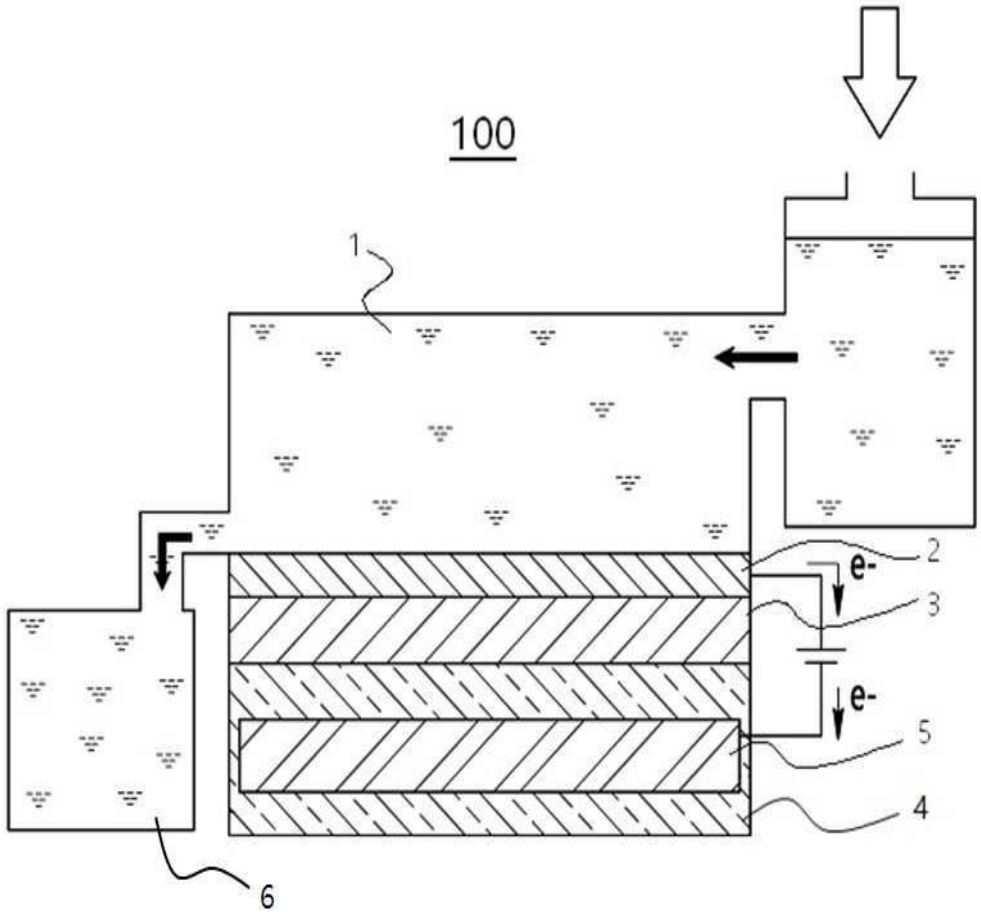
5 : 음극 집전체 6 : 회수부

도면

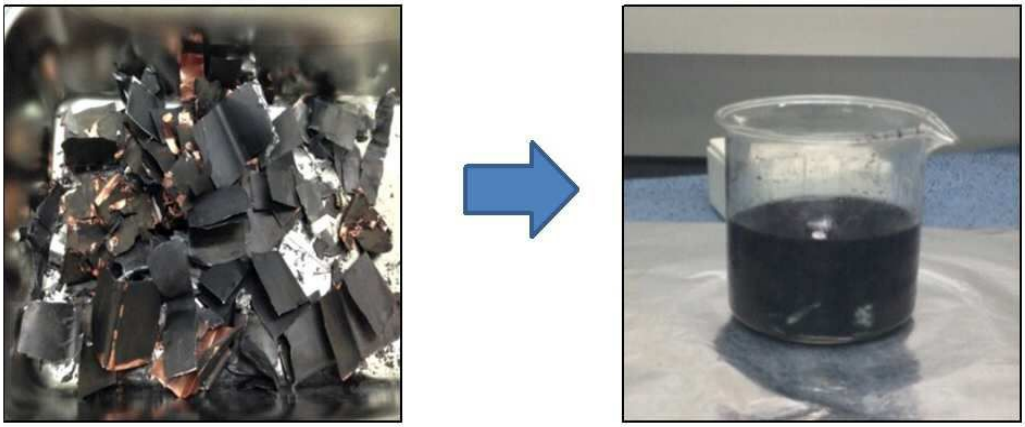
도면1



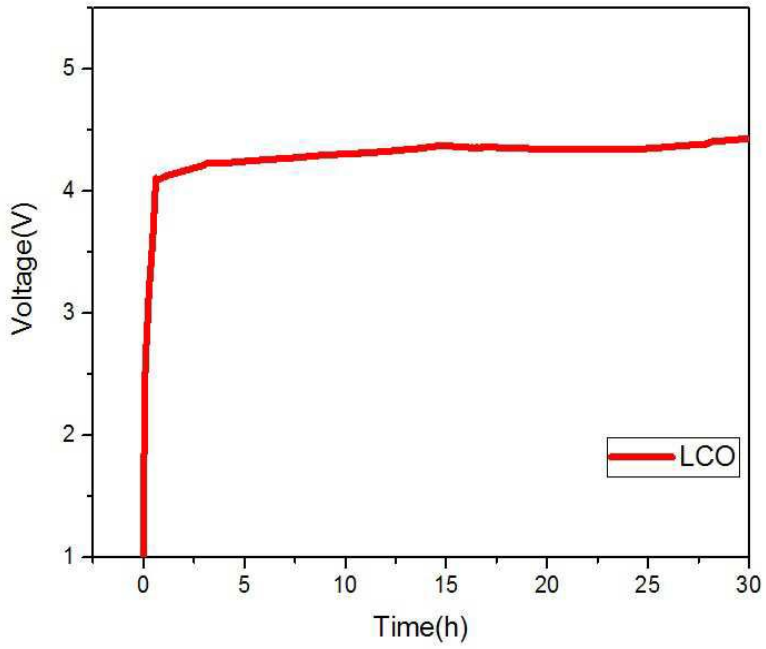
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

