(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104668
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
C22B 7/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0187140
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김용태
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 104동 1101호(용현동, 인천 SK Sky VIEW)
곽우진
충청남도 천안시 서북구 백석2길 40, 113동 803호(백석동, 백석호반리젠시빌아파트)
(74) 대리인
특허법인태백

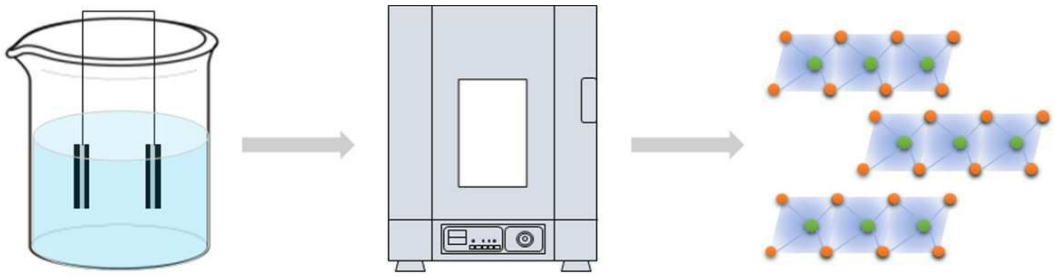
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **폐 배터리로부터 양극활물질의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐전지로부터 양극활물질을 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 양극활물질의 제조방법은 폐 리튬이온 배터리로부터 얻은 양극으로부터 집전체를 분리하고 양극활물질을 제조하여 다양한 배터리에 적용가능하며, 버려지는 리튬이온 배터리를 재사용할 수 있다는 점에서 환경친화적인 이점이 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
Y02P 10/20 (2020.08)
Y02W 30/84 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358413
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율 1/2
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415177485
과제번호 P0017363
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명 기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력 양성
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국석유화학협회
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐 배터리로부터 얻은 양극을 산화전극 및 환원전극으로 이용하여 전기화학적 박리를 통해 양극재 슬러리를 제조하는 단계; 및

상기 양극재 슬러리를 200 내지 600℃에서 1 내지 5시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전기화학적으로 양극재 슬러리를 제조하는 단계는 상기 산화전극 및 환원전극을 전해액에 넣고 -20 내지 20 V의 전압을 5초 내지 30초씩 반복적으로 인가하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전해액은 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$) 및 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양극재 슬러리를 제조하는 단계는 100 내지 200 rpm의 속도로 교반하면서 100 내지 250초 동안 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 양극활물질 외의 불순물을 제거하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

청구항 제1항에 따른 양극활물질의 제조방법으로 제조된 양극활물질.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폐 배터리로부터 얻은 양극을 이용하여 양극활물질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 리튬이온 이차전지(lithium-ion secondary battery)는, 높은 작동 전압과 높은 에너지 밀도를 가질 뿐만 아니라 경량으로 구성이 가능하여 대부분의 소형 휴대장비의 동력원으로 사용되고 있다. 현재 리튬이온 이차전지는 휴대폰, 노트북, 디지털카메라, 캠코더 등의 통신, 정보기기 등에 광범위하게 사용되고 있으며 그수요가 크게 증가하고 있다.

[0003] 이러한 리튬이온 이차전지는, 양극, 음극, 유기전해질(organic electrolyte) 및 유기분리막(organic separator) 등으로 구성되어 있으며, 양극활물질(active materials)로는 가역성(reversibility)이 우수하고, 낮은 자가방전율, 고용량, 고에너지밀도 및 합성이 용이한 리튬코발트 산화물(LiCoO2)이 상용화되어 있다.

[0004] 이와 같은 구성으로 이루어진 리튬이온 이차전지는, 충방전 사이클이 우수하고, 비교적 수명이 길기는 하지만, 그 수명이 대략 충방전 500회 정도인 소모품이기 때문에 사용량의 증가와 함께 폐기량도 증가하고 있다.

[0006] 그러나, 이러한 폐 리튬이온 이차전지의 경우 폐기물관리법시행규칙에 의거 폐산지정폐기물로 분류되어 있기 때문에 폐기가 용이하지 않을 뿐만 아니라, 폐기물량이 급속하게 증가되면 매립장 부족현상이 심화되고 환경을 해치게 되는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 환경적인 문제점을 해결하고자 폐 리튬이온 이차전지를 재생시켜 다시 사용하는 방안이 논의되고 있으나, 이는 재생된 폐 리튬이온 이차전지는 효율면에서 신규 리튬이온 이차전지에 비해 떨어져 사용자의 수요가 감소하고 있는 추세이다.

[0008] 따라서, 폐 리튬이온 이차전지를 재생시키지 않고 폐 리튬이온 이차전지를 구성하고 있는 구성물을 분리시켜 이들을 재활용시키고자 하는 방안에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2022-082205호(2022.06.01. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 폐 리튬이온 배터리를 분해 및 회수하여 얻어낸 양극으로부터 전기화학적인 방법을 이용하여 집전체를 분리하고 양극활물질을 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폐 배터리로부터 얻은 양극을 산화전극 및 환원전극으로 이용하여 전기화학적 박리를 통해 양극재 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 양극재 슬러리를 200 내지 600℃에서 1 내지 5 시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 양극활물질의 제조방법으로 제조된 양극활물질을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 양극활물질의 제조방법은 폐 리튬이온 배터리로부터 얻은 양극으로부터 집전체를 분리하고 양극활물질을 제조하여 다양한 배터리에 적용가능하며, 버려지는 리튬이온 배터리를 재사용할 수 있다는 점에서 환경친화적인 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 실시예 1에서 박리를 하기 위한 전기화학적 시스템을 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 3에 따른 양극재(NCM) 슬러리 처리 후 분말 회수 공정을 나타낸 모식도이다.

도 3은 실시예 1에 의한 박리 과정에서의 시간-전압 곡선 그래프이다.

도 4는 실시예 1에 의한 박리 과정에서의 시간-전류밀도 곡선 그래프이다.

도 5는 실시예 1의 박리 과정이 끝난 후의 슬러리 및 알루미늄 집전체를 촬영한 이미지이다.

도 6은 양극재(NCM) 슬러리의 열처리 전 및 후의 X선 회절(XRD) 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0017] 본 발명자는 폐 리튬이온전지 양극활물질로 널리 사용되는 NCM을 효율적으로 회수하여 재활용할 목적으로 폐리튬이온전지에서 회수한 양극을 직접 전기화학적으로 처리하였을 때, 알루미늄 집전체로부터 NCM 슬러리가 박리되어 손쉽게 분리됨을 확인하였고 이를 집전체-슬러리 분리 공정에 적용하였다. 이후에 얻어낸 NCM 슬러리를 열처리하여 분말 형태로 온전하게 얻어내어 본 발명을 완성하였다.

[0019] 본 발명은 폐 배터리로부터 얻은 양극을 산화전극 및 환원전극으로 이용하여 전기화학적 박리를 통해 양극재 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 양극재 슬러리를 200 내지 600℃에서 1 내지 5시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 양극재 슬러리를 제조하는 단계는 양극으로부터 집전체를 분리하여 양극재 슬러리를 박리시키는 과정이다.

[0021] 구체적으로, 상기 양극재 슬러리를 제조하는 단계는 상기 산화전극 및 환원전극을 전해액에 넣고 -20 내지 20 V의 전압을 5초 내지 30초씩 반복적으로 인가할 수 있다. 보다 구체적으로, -20 V 및 20 V의 전압을 5초 내지 20초씩 반복적으로 인가할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 양극재 슬러리를 제조하는 단계는 100 내지 200 rpm 또는 130 내지 180 rpm의 속도로 교반하면서 100 내지 250초 또는 150 내지 200초 동안 전압을 인가할 수 있다.

[0023] 상기 전해액은 황산나트륨(Na_2SO_4), 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$) 및 황산(H_2SO_4)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 열처리하는 단계는 양극활물질 외의 불순물을 제거하는 과정이다.

[0025] 구체적으로, 상기 열처리하는 단계는 상기 양극재 슬러리를 300 내지 500℃ 또는 350 내지450℃에서 1 내지 5시간 또는 1 내지 3시간 동안 열처리하여 불순물을 제거할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 양극활물질의 제조방법으로 제조된 것인 양극활물질을 제공한다.

[0028] 상기 양극활물질은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 양극활물질일 수 있다.

[0030] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0032] **<실시예 1>**

[0033] 폐 리튬이온 전에서 회수한 폐 NCM 전극을 산화전극, 환원전극에 모두 이용하여 도 1에 나타낸 것과 같이 2전극 시스템을 구성하였다. 전해액은 0.2M 농도의 Na_2SO_4를 사용하며, ± 20 V의 전압을 20초씩 번갈아 가며 인가하여 박리 공정을 진행시켰다. 이 과정에서 150 rpm의 속도로 교반을 진행하였다.

[0034] 박리 공정은 180초 이내에 종료되며, 500mL의 전해액으로 50 cm^2의 폐 NCM 양극을 처리할 수 있다.

[0036] **<실시예 2>**

[0037] 실시예 1에서 폐 NCM 전극의 박리 정도를 양쪽극에서 균일하게 진행시키기 위해, 20 V의 전압을 5초간 인가한 뒤 -20 V의 전압을 5초간 인가하고, 해당 과정을 2회 실시하였다.

[0039] **<실시예 3>**

[0040] 상기 실시예 1의 결과로 박리된 양극재(NCM) 슬러리를 도 2에 나타낸 것처럼 대기 분위기에서 400℃의 온도로 2시간 동안 열처리 하였다. 열처리 이후에 NCM 분말을 얻어냈다.

[0042] **<실험예 1>**

[0043] 상기 실시예 1에서 진행되는 박리 과정에서 일어나는 전기화학적 특성 및 박리 과정으로 얻은 양극 및 집전체를 확인하기 위해 박리 과정에 따른 시간-전압 곡선, 시간-전류밀도 곡선 및 제조된 양극 및 집전체를 촬영하였다. 상온 및 상압 조건에서 실험을 진행하였으며, 그 결과는 도 3 내지 도 5에 나타냈다.

[0044] 폐 NCM 전극에서의 집전체-슬러리 박리 반응은 알루미늄 집전체의 양극 산화에 의한 부피 팽창 및 산화/환원전극에서의 수소 및 산소 발생 반응에 의해 일어난다. 도 3을 살펴보면, 알루미늄 집전체의 양극산화는 산화전극에서 일어나므로, 실시예 2에 나타낸대로 초기에 양쪽극의 알루미늄 양극 산화의 정도를 맞춰주기 위해 활성화 단계를 거쳤다. 도 4를 살펴보면, 활성화 단계 이후, 초기 전류밀도는 약 1 A/cm^2로 측정되며, 박리 과정이 진행되며 점차 감소하는 경향을 보이고, 슬러리가 완전히 알루미늄 집전체로부터 분리되며 도 4의 80초 이후의 모습처럼 약 0.15 A/cm^2의 전류밀도를 유지하였다. 박리 공정이 완료된 후, 도 5에 나타난 것과 같이 양극재(NCM) 슬러리와 알루미늄 집전체가 완전히 분리되는 것을 확인하였다.

[0046] **<실험예 2>**

[0047] 상기 실시예 3에서 양극재(NCM) 슬러리로부터 얻은 NCM 분말의 특성을 확인하기 위해, 실시예 3에서 제조한 NCM 분말을 대상으로 X선 회절(XRD) 분석을 통해 확인하였고, 그 결과는 도 6에 나타냈다.

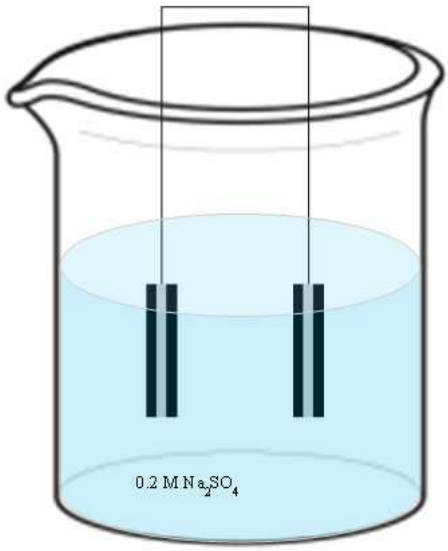
[0048] 도 6을 살펴보면, 열처리 전의 NCM 슬러리는 PVDF 피크와 탄소 피크가 확인되는 반면, 열처리 후의 NCM 슬러리는 PVDF 피크와 탄소 피크가 확인되지 않아 열처리 이후 바인더 및 도전재가 제거되었음을 확인하였다.

[0050] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

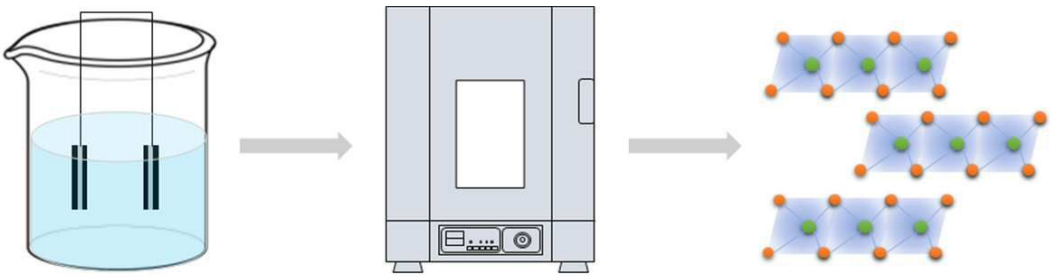
[0051] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

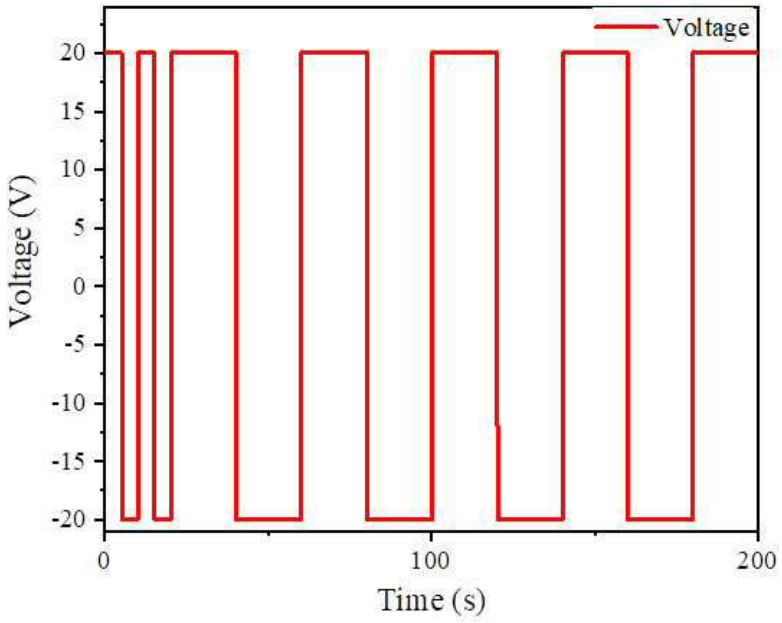
도면1



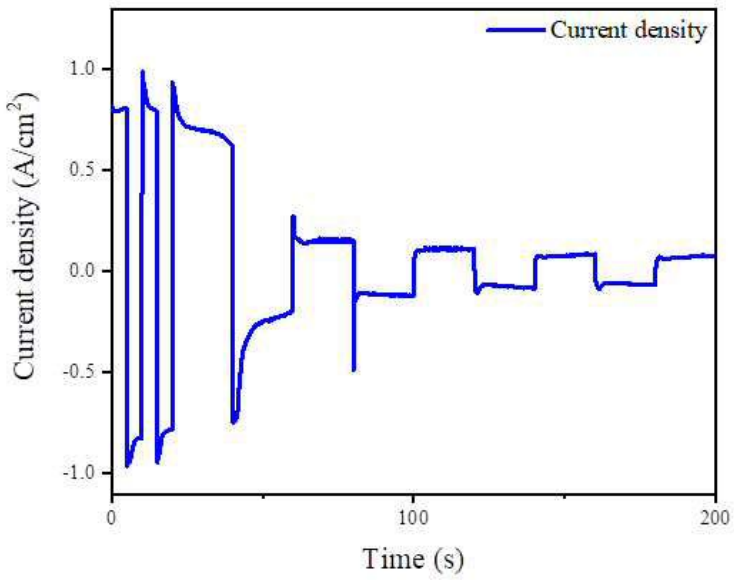
도면2



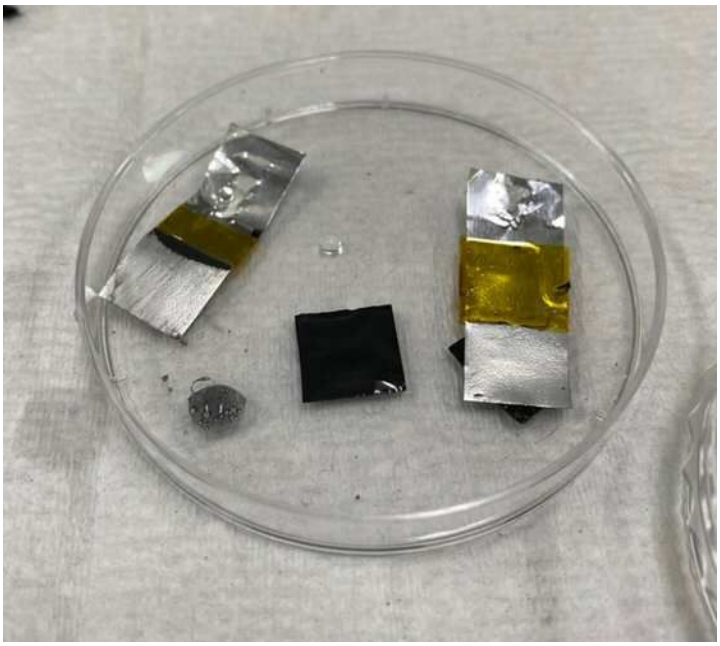
도면3


Voltage
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
Voltage (V)
0
100
200
Time (s)

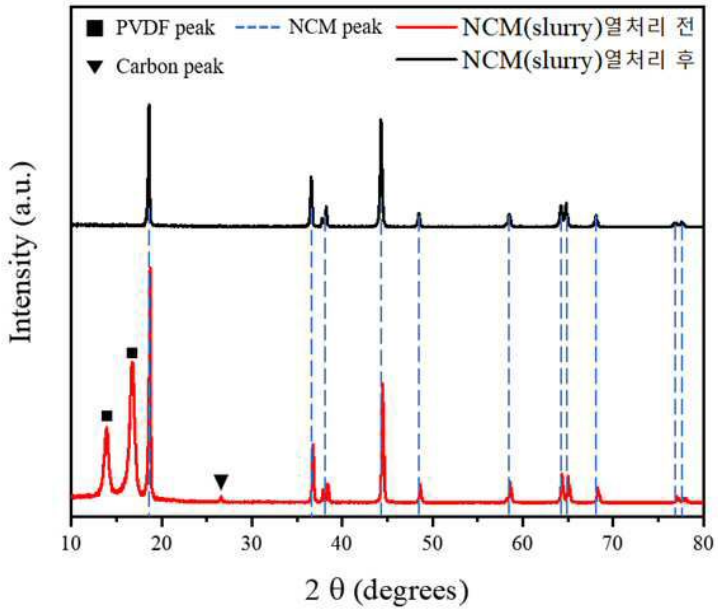
도면4


Current density
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
Current density (A/cm^2)
0
100
200
Time (s)

도면5



도면6


PVDF peak
NCM peak
NCM(slurry)열처리 전
Carbon peak
NCM(slurry)열처리 후
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ (degrees)