



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052012
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2013.01)
C22B 7/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0153866
(22) 출원일자 2015년11월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김진수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
류덕현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
이관수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(74) 대리인
특허법인태평양

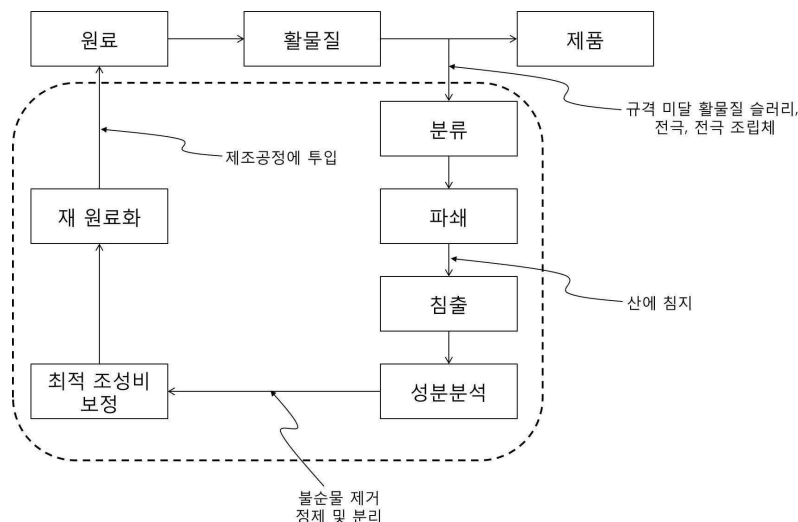
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지의 제조공정에 있어서의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법**

(57) 요약

본 발명은 (1) 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하고, 이를 파쇄하여 파쇄물을 얻는 단계; (2) 상기 파쇄물을 산에 침지하여 활물질을 침출시켜, 활물질 침출액을 얻는 단계; (3) 상기 침출액의 성분을 분석하는 단계; (4) 상기 침출액을 최적 조성비로 보정하는 단계; 및 (5) 상기 보정된 침출액을 재 원료화하여, 활물질의 제조 공정에 투입하는 단계를 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법에 관한 것으로, 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법에 따르면, 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 전극 또는 전극 조립체로부터 활물질 성분을 회수하여 이를 리튬 이차전지의 제조공정에서 바로 재활용할 수 있으므로, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 7/007 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

Y02W 30/84 (2015.05)

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하고, 이를 파쇄하여 파쇄물을 얻는 단계;
- (2) 상기 파쇄물을 산에 침지하여 활물질을 침출시켜, 활물질 침출액을 얻는 단계;
- (3) 상기 침출액의 성분을 분석하는 단계;
- (4) 상기 침출액을 최적 조성비로 보정하는 단계; 및
- (5) 상기 보정된 침출액을 재 원료화하여, 활물질의 제조 공정에 투입하는 단계를 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전극이 리튬 이차전지용 양극인, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서, 상기 파쇄물을 얻는 단계가 상기 전극 조립체를 이용하여 이루어질 경우, 상기 전극 조립체로부터 양극을 분리해내는 과정을 추가로 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서의 파쇄가 밀링(milling)에 의해 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 밀링이 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 제트 밀(jet-mill), 유성밀(planetary-mill) 및 어트리션밀(attrition-mill)로 이루어지는 균으로부터 선택된 1종 이상에 의해 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 파쇄물은 1 μm 내지 10 μm 의 입경을 가지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 산이 황산, 질산, 및 염산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 산이 0 내지 4의 pH를 가지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 침출이 30 내지 100℃의 온도에서 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 침출이 30 분 내지 300분 동안 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 활물질 침출액이 1 중량% 이하의 알루미늄을 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (3)의 분석이 CP 질량 분석 방법 또는 ICP 발광 분석 방법으로 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (3)의 성분 분석 후, 상기 침출액에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 과정을 추가로 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 불순물 제거가 상기 침출액의 pH를 조절하여 이루어지는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,
상기 pH는 5 내지 7인, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,
상기 단계 (3)의 성분 분석 후, 정제 및 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,
상기 단계 (4)의 보정은, 상기 침출액에 포함된 활물질을 이루는 금속 성분의 금속염의 함량이, 상기 리튬 이차전지의 제조공정에서 제조되는 활물질의 조성과 화학 양론적으로 일치되도록 조정하는 과정인, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
상기 단계 (5)에서, 상기 보정된 침출액이 황산 리튬, 황산 니켈, 황산 망간, 황산 코발트, 질산 리튬, 질산 니켈, 질산 망간, 질산 코발트, 염화 리튬, 염화 니켈, 염화 망간, 및 염화 망간으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지의 제조공정에 있어서의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 리튬 이차전지의 제조공정 중에 발생하는 규격에 미달된 리튬 이차전지용 전극을 재활용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 설퍼레이터 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충전 및 방전이 이루어지는 이차전지이다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질은 리튬과 함께, 코발트를 비롯한 전이금속을 포함하는데, 상기 리튬 및 코발트는 비교적 고가의 금속이며, 특히 코발트는 생산국의 수가 한정되어 있어, 세계적으로 그 수급이 불안정한 금속으로 알려져 있다. 따라서, 폐기 전극, 특히 양극으로부터 상기 리튬 및 코발트를 비롯한 전이금속을 회수하여 원료로서 재활용할 경우, 가격 경쟁력을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 부가 수익의 창출 역시 가능할 것이다.

[0005] 한편, 상기 폐기 전극으로부터 리튬 및 코발트를 비롯한 전이금속을 회수하여 이를 재활용 하기 위해서는, 상기 리튬 및 코발트를 비롯한 전이금속을 분리해 낸 후, 이를 정제한 다음, 이를 다시 양극 활물질의 제조를 위한

원료로 사용하기 위해 적절한 형태로 변형하는 과정을 거쳐야 한다. 예컨대, 특허공개 제2000-0055084호에서는 리튬 전이금속 산화물을 연소시키고, 이를 산에 용해시킨 후, 카르복실산 염을 가하여 침전을 만든 뒤, 상기 침전을 건조하고 열분해하는 과정을 포함하는 방법을 개시하고 있는데, 상기 특허 문헌의 방법은 전이금속 성분을 재활용 가능한 형태로 변형하기 위해, 침전을 생성하고 이를 열분해하는 과정을 포함하므로, 전이금속 성분을 추출해 낸 뒤에도, 성분의 분리를 위한 상당한 에너지와 시간의 소요가 필요하게 된다는 문제점이 있다.

[0006] 따라서, 상기와 같은 전이금속 성분의 분리를 위한 별도의 과정 없이, 이를 리튬 이차전지의 활물질 제조에 바로 이용할 수 있는 방법을 개발하게 된다면, 보다 간편하고 효율적인 방법을 통해 폐기 전극을 재활용할 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 전극 또는 전극 조립체를 재활용할 수 있는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0009] (1) 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하고, 이를 파쇄하여 파쇄물을 얻는 단계;
- [0010] (2) 상기 파쇄물을 산에 침지하여 활물질을 침출시켜, 활물질 침출액을 얻는 단계;
- [0011] (3) 상기 침출액의 성분을 분석하는 단계;
- [0012] (4) 상기 침출액을 최적 조성비로 보정하는 단계; 및
- [0013] (5) 상기 보정된 침출액을 재 원료화하여, 활물질의 제조 공정에 투입하는 단계
- [0014] 를 포함하는, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법에 따르면, 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 전극 또는 전극 조립체로부터 활물질 성분을 회수하여 이를 리튬 이차전지의 제조공정에서 바로 재활용할 수 있으므로, 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법에 따른 각 단계를 보여주는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0020] 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법은 (1) 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하고, 이를 파쇄하여 파쇄물을 얻는 단계; (2) 상기 파쇄물을 산에 침지하여 활물질을 침출시켜, 활물질 침출액을 얻는 단계; (3) 상기 침출액의 성분을 분석하는 단계; (4) 상기 침출액을 최적 조성비로 보정하는 단계; 및 (5) 상기 보정된 침출액을 재 원료화하여, 활물질의 제조 공정에 투입하는 단계를 포함한다.

- [0022] (1) 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하고, 이를 파쇄하여 파쇄물을 얻는 단계
- [0023] 단계 (1)에서는, 우선 리튬 이차전지의 제조공정에서 발생하는, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 활물질 슬러리, 전극 또는 전극 조립체를 분류하여 수집하게 된다.
- [0024] 상기 활물질 슬러리는 활물질을 포함하는 슬러리 제조시 조성 및 물성 변수의 제어에 실패하여 설정된 규격에 미달된 것일 수 있고, 또한 전극 제조시 전극 표면에 코팅된 활물질 슬러리 이외의 잔량에 해당하는 폐 슬러리 등일 수 있다.
- [0025] 상기 전극은 상기 활물질 슬러리를 코팅 시에 코팅 불량일어난 것, 또는 규격에 미달된 것일 수 있고, 또한 완성된 전극 중 보관시에 설정된 유효 기간이 초과된 전극 등일 수 있다.
- [0026] 상기 전극 조립체는 설정된 규격에 미달되거나 수분 함량 초과 등으로 폐기 대상에 해당하는 것 등일 수 있다.
- [0027] 상기 분류되어 수집되는 재활용 대상이 상기 전극 조립체일 경우, 상기 전극 조립체를 파쇄하기 전에 상기 전극 조립체를 양극, 음극, 분리막의 형태로 분리하는 과정을 포함할 수 있다. 이때, 상기 전극 조립체가 금속 리튬을 포함할 경우에는, 상기 전극 조립체를 양극, 음극, 분리막의 형태로 분리해내는 과정에 앞서 우선적으로 열처리하는 과정을 거칠 수 있다. 상기 열처리는 100 내지 150℃에서 10분 내지 1시간 정도 이루어질 수 있으며, 상기 전극 조립체가 금속 리튬을 포함할 경우에는, 상기 열처리를 통해 상기 금속 리튬을 산화물 형태로 변화시켜 안정화할 수 있다.
- [0028] 상기 리튬 이차전지용 전극은 양극 또는 음극일 수 있지만, 경제성 등의 측면에서 활물질의 재활용에 따른 이익이 큰 양극일 수 있다.
- [0029] 마찬가지로의 이유로, 상기 전극 조립체에서도 양극만을 분류해내어 재활용할 수 있으며, 따라서 본 발명의 일례에 있어서 상기 파쇄물을 얻는 단계가 상기 전극 조립체를 이용하여 이루어질 경우, 상기 전극 조립체로부터 양극을 분리해내는 과정을 추가로 포함할 수 있다.
- [0030] 한편, 상기 분류되어 수집된 활물질 슬러리, 리튬 이차전지용 전극, 또는 전극 조립체로부터 분리된 전극은 필요에 따라 하소(燒) 처리될 수 있으며, 상기 하소를 통해 상기 전극에 포함되어 있는 바인더 등의 유기 물질이 연소되어 제거될 수 있다. 상기 하소는 100 내지 500℃, 구체적으로 100 내지 400℃의 온도에서 이루어질 수 있으며, 10분 내지 3시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0031] 상기와 같이 분류되어 필요에 따라 하소된 전극은 파쇄됨으로써 파쇄물의 형태가 된다.
- [0032] 상기 파쇄는 밀링(milling)에 의해 이루어질 수 있고, 상기 밀링은 기계적 밀링일 수 있으며, 구체적으로 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 제트 밀(jet-mill), 유성밀(planetary-mill) 및 어트리션밀(attrition-mill)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상에 의해 이루어질 수 있다. 이때, 상기 파쇄의 대상이 활물질 슬러리가거나, 전극 또는 전극 조립체를 파쇄함에 따라 얻어진 파쇄물 중의 활물질을 추가적으로 파쇄할 경우에는 어트리션밀이 이용될 수 있으며, 상기 어트리션밀을 이용하여 습식 분쇄할 경우 분쇄 효율을 높일 수 있다.
- [0033] 상기 밀링은 1시간 내지 8시간 동안, 바람직하게는 1시간 내지 6시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0034] 상기 파쇄물은 1 μm 내지 10 μm의 입경을 가질 수 있고, 구체적으로 2 μm 내지 7 μm의 입경을 가질 수 있으며, 더욱 구체적으로 2 μm 내지 5 μm의 입경을 가질 수 있다.
- [0035] 상기 파쇄물의 입경이 1 μm 이상일 경우, 상기 파쇄물에 포함되어 있는 전극 집전체가 상기 파쇄물을 산에 침지하는 과정에서 지나치게 용출되는 것을 방지할 수 있으면서, 상기 파쇄물을 산에 침지하는 과정에서 상기 파쇄물이 용이하게 분산됨으로써 조작 상의 용이성을 확보할 수 있고, 상기 파쇄물의 입경이 10 μm 이하일 경우, 상기 파쇄물을 산에 침지하는 과정에서 활물질 성분들이 보다 효과적으로 침출되므로 재활용에 따른 수율을 높일 수 있다.
- [0037] (2) 상기 파쇄물을 산에 침지하여 활물질을 침출시켜, 활물질 침출액을 얻는 단계;
- [0038] 단계 (2)에서는 상기 단계 (1)에서 얻어진 파쇄물을 산에 침지함으로써, 상기 파쇄물로부터 활물질을 침출시켜, 활물질 성분이 용해되어 있는 활물질 침출액을 얻게 된다.

- [0039] 상기 산은 황산, 질산, 및 염산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 산 수용액일 수 있다.
- [0040] 상기 침지는 상기 파쇄물로부터 활물질이 보다 잘 침출될 수 있도록, 상기 산이 30 내지 100℃의 온도, 구체적으로 50 내지 90℃의 범위의 온도로 가열된 상태에서 수행될 수 있다.
- [0041] 상기 산은 상기 활물질이 포함하는 전이금속에 대해 당량비로 1 내지 5 당량, 구체적으로 1.5 내지 3 당량의 범위로 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 파쇄물을 산에 침지할 경우, 상기 파쇄물에 포함되어 있는 전극 집전체로부터 유래한 금속 성분이 함께 용해될 수 있으므로, 상기 전극 집전체로부터 유래한 성분의 용해를 최소한으로 하면서 상기 활물질이 효과적으로 침출될 수 있도록, 상기 산의 pH를 조절할 필요가 있다. 상기 산의 pH는 0 내지 4일 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 2일 수 있다.
- [0043] 상기 침출 시간은 30 분 내지 300 분일 수 있고, 구체적으로 60 분 내지 180 분일 수 있다. 상기 파쇄물은 밀링에 의해 1 μm 내지 10 μm의 입경을 가지므로, 보다 효과적으로 활물질이 침출될 수 있어서 60 분 내지 180 분의 비교적 단시간 내에 침출이 이루어질 수 있으며, 상기 범위보다 시간이 짧을 경우에는 침출이 완전히 이루어지지 않을 수 있고, 상기 범위보다 시간이 길 경우에는 상기 파쇄물 중 전극 집전체로부터 유래한 금속 성분이 다량으로 함께 침출될 수 있다.
- [0044] 상기 침출시 촉매제를 추가할 경우 발열 반응이 일어나도록 하여 침출 속도 및 침출 효율을 상승시킬 수 있다. 상기 촉매제는 구체적으로 과산화수소(H₂O₂)일 수 있고, 침출액 총량에 대해 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0045] 상기와 같은 방법을 통해 얻어진 상기 활물질 침출액은 활물질에 포함되어 있는 리튬 및 전이금속의 염을 포함하며, 임의적으로 미량의 전극 집전체 금속 성분을 포함할 수 있다. 상기 활물질 침출액이 미량의 전극 집전체 금속 성분을 포함할 경우, 상기 금속 성분은, 상기 전극 집전체로부터 유래한 금속 성분 중에서도, 특히 양극의 집전체로 사용되는 알루미늄일 수 있으며, 상기 활물질 침출액은 1 중량% 이하의 알루미늄을 포함할 수 있고, 구체적으로 0.5 중량% 이하의 알루미늄을 포함할 수 있다.
- [0047] (3) 상기 침출액의 성분을 분석하는 단계
- [0048] 상기 침출 과정을 통해 활물질 침출액을 얻게 되면, 그 다음으로는 상기 침출액의 성분을 분석하게 된다.
- [0049] 상기 성분 분석은, 예컨대 ICP 질량 분석 방법 또는 ICP 발광 분석 방법 등을 통하여 이루어질 수 있으며, 구체적으로 ICP 질량 분석 방법을 사용할 경우 보다 정확한 성분 분석 결과를 얻을 수 있다.
- [0050] 상기 단계 (3)의 성분 분석 후에는, 상기 침출액에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 과정이 추가로 이루어질 수 있으며, 따라서 본 발명의 일례에 따른 리튬 이차전지의 재활용 방법은 상기 단계 (3)의 성분 분석 후, 상기 침출액에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 과정을 추가로 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 불순물을 제거하는 과정을 통하여, 상기 활물질에 포함된 리튬 및 전이금속 성분을 제외한 나머지, 즉 상기 전극 집전체로부터 유래한 금속 성분 등을 제거할 수 있으며, 상기 불순물 제거는 상기 침출액의 pH를 조절하여 이루어질 수 있다. 상기 pH는 5 내지 7일 수 있고, 구체적으로 5.5 내지 6.5일 수 있다.
- [0052] 상기 pH를 5.5 내지 6.5의 범위로 조절함으로써, Al 또는 Cu 등의 전극 집전체로부터 유래한 금속 성분들이 침전되도록 하는 방법으로 불순물을 제거할 수 있다.
- [0053] 상기 단계 (3)의 성분 분석 후에는, 정제 및 분리하는 단계가 추가로 이루어질 수 있으며, 따라서 본 발명의 일례에 따른 리튬 이차전지의 재활용 방법은 상기 단계 (3)의 성분 분석 후, 정제 및 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 정제는 상기 불순물을 제거하는 과정과 유사한, 침출액의 pH를 조절하여 침출액에 포함되어 있는 불순물을 제거하는 과정, 및 분리 과정을 1회 내지 수회 반복함으로써 이루어질 수 있다.
- [0055] 상기 정제 및 분리 과정을 통해 침출액에 침전된 상태로 존재하는 미립자 부산물(알루미늄 등)을 최종 여과하여, 순수 여과액을 얻을 수 있다.

- [0056] 상기 분리는 고액 분리법을 이용하여 침전 형태의 분순물 및 고체상으로 부유하는 불순물을 여과하는 방법을 통해 이루어질 수 있다.
- [0057] 상기 고액 분리법은 진공펌프가 연결된 여과기 등을 이용하여, 사전에 상기 미립자 부산물이 충분히 분산되어 있는 상기 침출액을 감압 여과하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 여과를 통하여 미세기공을 포함하는 여과지를 통하여 상기 분순물 및 고체상으로 부유하는 불순물을 걸러낼 수 있다.
- [0058] 상기 여과는 수회, 구체적으로 3 내지 5회 가량 반복될 수 있으며, 이를 통해 순수 여액을 얻을 수 있다.
- [0060] (4) 상기 침출액을 최적 조성비로 보정하는 단계
- [0061] 상기 침출액의 성분 분석이 이루어진 후에는, 상기 침출액을 리튬 이차전지의 제조공정에서의 활물질의 제조 과정에 원료 물질로서 직접 사용할 수 있도록 최적 조성비로 보정하는 단계를 거치게 된다.
- [0062] 구체적으로, 상기 단계 (4)의 보정은, 상기 침출액에 포함된 활물질을 이루는 금속 성분의 금속염의 함량이, 상기 리튬 이차전지의 제조공정에서 제조되는 활물질의 조성화 학 양론적으로 일치되도록 조정하는 과정일 수 있다.
- [0063] 상기 조정 과정에서는, 상기 단계 (3)의 성분 분석 결과에 따라 상기 침출액에 포함된 개별 활물질 성분 중, 부족한 성분을 추가하여 보정하게 되며, 예컨대 상기 침출액이 황산 코발트, 황산 니켈, 황산 망간을 포함하고 있을 때, 리튬 이차전지의 제조공정에서 사용되는 양극 활물질의 조성에 비해 상대적으로 황산 코발트의 양이 부족하다면, 황산 코발트를 상기 양극 활물질의 조성에 맞도록 별도로 첨가하는 과정을 통하여 보정이 이루어질 수 있다.
- [0064] 상기 조정 과정을 거쳐 보정된, 상기 보정된 침출액은 제조되는 리튬 이차전지가 포함하는 활물질의 원료 물질, 특히 양극 활물질의 원료 물질을 포함하고 있을 수 있으며, 구체적으로 황산 리튬, 황산 니켈, 황산 망간, 황산 코발트, 질산 리튬, 질산 니켈, 질산 망간, 질산 코발트, 염화 리튬, 염화 니켈, 염화 망간, 및 염화 망간으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0066] (5) 상기 보정된 침출액을 재 원료화하여, 활물질의 제조 공정에 투입하는 단계
- [0067] 이와 같은 단계를 통하여 얻어진 상기 보정된 침출액은 재 원료화되어, 리튬 이차전지의 제조공정에 있어서의 활물질의 제조 공정에 투입되게 되며, 상기 보정된 침출액을 상기 활물질을 제조하기 위한 원료 물질에 바로 혼합하는 방식으로 재활용할 수 있다.
- [0069] 이와 같은, 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법은 리튬 이차전지의 제조 과정에서 발생하는 규격에 미달된 리튬 이차전지용 전극 또는 전극 조립체로부터 활물질을 분리하여, 이를 바로 리튬 이차전지의 제조에 이용하므로, 보다 효과적이면서도 간편하게 불량 리튬 이차전지용 전극 또는 전극 조립체를 재활용 할 수 있으며, 이를 통해 비용 저감 및 환경 보전 등의 효과를 달성할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법이, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 양극에 적용될 경우, 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 제조된 것일 수 있다.
- [0072] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로서, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있다. 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태일 수 있으며, 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0073] 상기 양극 활물질은, 예컨대 리튬 코발트 산화물[$\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$], 리튬 니켈 산화물[$\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$] 등의 층상 화합물 또는 추가적인 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x는 0 내지 0.33임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , 또는 $[\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)]$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , 또는 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x=0.01$ 내지 0.3 임)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x=0.01$ 내지 0.1 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등일 수 있다.

[0074] 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법이, 규격에 미달된 리튬 이차전지용 음극에 적용될 경우, 상기 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 음극 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 제조된 것일 수 있다.

[0075] 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있다. 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태일 수 있으며, 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0076] 상기 음극에 사용되는 음극 활물질은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등일 수 있다. 바람직하게는 탄소재일 수 있고, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등을 들 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[0078] 본 발명의 폐 리튬 이차전지 전극의 재활용 방법이, 규격에 미달된 전극 조립체로부터 분리된 전극에 적용될 경우, 상기 전극 조립체는 상기 양극 및 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 것일 수 있다.

[0079] 상기 분리막은 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 적층체일 수 있고, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] **실시예**

[0082] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0084] **실시예**

[0085] <전처리 과정>

[0086] 폐 활물질 슬러리 및 폐 전극은 건조 후, (100 내지 400)°C로 열처리하여 유기물을 태워 제거하고, 폐 전극 조립체는 분리막 및 기타 부착된 테이프, 탭 등의 부품을 제거한 후, 상기 폐 활물질 슬러리 및 폐 전극과 마찬가지로 (100 내지 400)°C로 열처리하여 유기물을 태워 제거한다.

- [0087] <분쇄>
- [0088] 상기 전처리 과정을 거친 폐 활물질 슬러리, 폐 전극 및 폐 전극 조립체를 밀을 이용해 분쇄를 진행한다(건식분쇄). 이때, 추가적으로 폐 활물질 슬러리를 분쇄하기 위해 어트리션밀을 이용한 습식 분쇄를 진행한다.
- [0089] 본 분쇄 과정은 입도 측정(PSD)을 통해 분쇄물의 입경이 1 내지 10 μm 가 될 때까지 이루어질 수 있으며, 분쇄 완료 후 체거름(sieving) 과정을 통해 큰 입자를 여과한다.
- [0090] <습식 침출(leaching)>
- [0091] pH 0 내지 4의 황산 용액에 과쇄된 과쇄물을 투입하고 교반하여 활물질이 침출되도록 한다. 상기 과쇄물이 투입된 황산 용액을 60 내지 80°C의 온도로 가열하고 30 분 내지 300 분간 침출이 이루어지도록 한다. 이때, 상기 황산 용액에 촉매제로서 과산화수소수를 상기 황산 용액 총량에 대해 1.5 중량%가 되는 양으로 첨가하였다. 침출이 완료되면 상기 용액을 여과(filtering)하여 여액(침출액)을 얻는다.
- [0092] <성분 분석>
- [0093] ICP 분석을 통해 용액 내 존재하는 성분(예컨대 Ni, Co, Mn 등)의 함량을 분석하는 한편, 불순물(Al, Cu 등)의 함량을 분석하여 침출액의 순도를 파악한다.
- [0094] < 불순물 제어>
- [0095] pH를 5 내지 7로 조절하여 불순물을 침전시킨다. 침출액은 산성 용액이므로 염기성 물질인 NaOH 등을 투입하여 pH를 높임으로써 불순물(Al, Cu 등)을 침전시킬 수 있다.
- [0096] <정제 및 분리>
- [0097] 여과(filtering)을 통해 침전물을 분리하여, 순수 여액을 얻는다. 필요에 따라 여액의 성분을 2차 분석하여 Ni, Mn, Co 등의 함량을 재측정 한다.
- [0098] <최적 조성비 보정>
- [0099] 전 단계에서 분석한 성분별 함량과 제조를 목표로 하는 활물질의 조성을 비교하여, 상기 제조를 목표로 하는 활물질의 조성에 맞도록 상기 여액의 조성을 보정하여 최적 조성비가 되도록 한다. 예컨대, 목표로 하는 활물질에서 전이금속 중 Ni의 함량이 50%일 경우, 상기 여액에 포함된 Ni 금속의 측정 값이 48%라면, 황산 니켈 등을 2% 추가로 용해시켜 보정할 수 있다.
- [0100] <재 원료화>
- [0101] 상기 최적 조성비로 보정된 용액을 양극 활물질 원재료로 재활용한다. 상기 보정된 용액으로 전구체를 제조한 후 양극 활물질로 합성한 다음, 폐 활물질이 발생할 경우, 상기 전처리부터의 과정을 반복하여 다시 이를 재활용 한다.

도면

도면1

