(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0139566
(43) 공개일자 2024년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/02 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01) *C25B 1/16* (2021.01)
C25B 1/46 (2006.01) *C25C 7/04* (2006.01)
C25C 7/06 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25C 1/02 (2013.01)
C22B 26/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0034518
(22) 출원일자 2024년03월12일
심사청구일자 2024년03월12일
(30) 우선권주장
1020230033269 2023년03월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(주)솔라라이트
대구광역시 동구 동내로 76, 5층 (동내동, 한국메디벤처센터)
(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김하은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김월영
대구시 동구 반야월북로 221, 106동 2902호(신서동, 신서화성파크드림)
(74) 대리인
특허법인지원

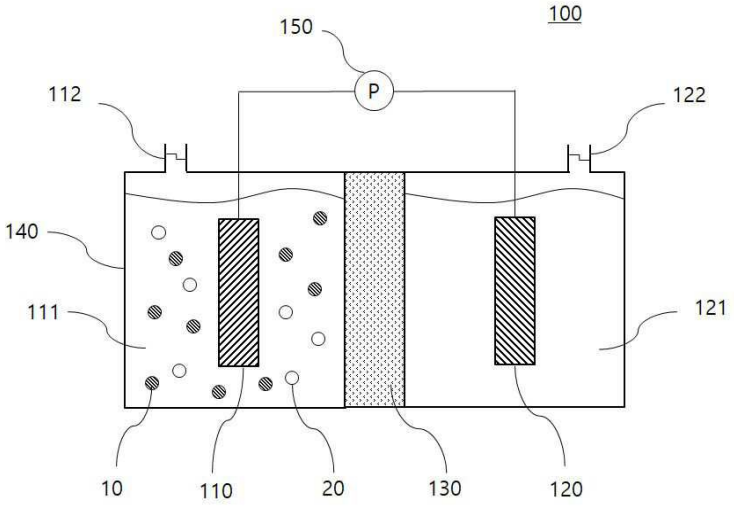
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폐배터리로부터 리튬 회수를 위한 전기화학적 리튬 회수 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법에 관한 것으로, 전해조(140); 상기 전해조의 내부를 구획하여 제1공간과 제2공간으로 분리시키는 분리막(130); 상기 제1공간에 위치하는 산화 전극(110); 및 상기 산화 전극과 대향하여 상기 제2공간에 위치하는 환원 전극(120);을 포함하고, 상기 제1공간에는 리튬 이온(Li+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액(111)이 채워지며, 상기 산화 전극은 상기 침출 용액에 침지되는 것이고, 상기 제2공간에는 상기 리튬 이온이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액(121)이 채워지며, 상기 환원 전극은 상기 회수 용액에 침지되는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 시스템이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 3/045 (2013.01)
C25B 1/16 (2022.01)
C25B 1/46 (2021.01)
C25C 7/04 (2013.01)
C25C 7/06 (2013.01)
H01M 10/54 (2023.01)
Y02W 30/20 (2020.08)
Y02W 30/84 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전해조;

상기 전해조의 내부를 구획하여 제1공간과 제2공간으로 분리시키는 분리막;

상기 제1공간에 위치하는 산화 전극; 및

상기 산화 전극과 대향하여 상기 제2공간에 위치하는 환원 전극;을 포함하고,

상기 제1공간에는 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액이 채워지며, 상기 산화 전극은 침출 용액에 침지되는 것이고,

상기 제2공간에는 상기 리튬 이온(Li^+)이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액이 채워지며, 상기 환원 전극은 상기 회수 용액에 침지되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 분리막은,

리튬 이온(Li^+)을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 고체전해질은,

NASICON(나트륨 초이온 전도체, Sodium Superionic Conductor)계 고체전해질인 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 리튬 회수 시스템은 상기 산화 전극과 상기 환원 전극의 사이에 전류를 인가하는 전원부를 더 포함하고,

상기 전원부를 통해 상기 리튬 회수 시스템에 전류가 인가될 시, 상기 산화 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 환원 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 침출 용액은, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함하며,

상기 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 메틸에틸 카보네이트(MEC) 중에서 선택된 1종 이상인 것이고, 상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$)인 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 침출 용액에는, 폐리튬전지가 침지되며 상기 폐리튬전지로부터 리튬 이온(Li^+)이 침출되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 회수 용액은,

증류수, 탈이온수(DI water, Deionized water), 수산화리튬(LiOH) 수용액 및 염화리튬(LiCl) 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 산화 전극의 집전체는 알루미늄 포일(Al foil)인 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 산화 전극의 집전체는 상기 폐리튬전지의 전극을 포함하는 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 10

폐리튬전지 내의 전극이 외부로 노출되도록 상기 폐리튬전지를 전처리하는 단계(S1);

전처리된 상기 폐리튬전지를 침출 용액에 침지시켜 리튬 침출액을 마련하는 단계(S2);

상기 리튬 침출액으로부터 전기화학적 공정을 통해 수산화리튬을 형성하는 단계(S3);

상기 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬을 수득하는 단계(S4);를 포함하는 리튬 회수 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 S1 단계는,

상기 폐리튬전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)하는 것인,

리튬 회수 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 S1 단계 이전에, 상기 폐리튬전지를 방전시키는 단계를 더 포함하는 것인,

리튬 회수 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 침출 용액은, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함하며,

상기 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 메틸에틸 카보네이트(MEC) 중에서 선택된 1종 이상인 것이고, 상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$)인 것인,

리튬 회수 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서,

상기 S2 단계는,

전처리된 상기 폐리튬전지로부터 상기 침출 용액으로 리튬 이온(Li^+)이 침출되는 것인,

리튬 회수 방법.

청구항 15

제 10항에 있어서,

상기 S3 단계는,

상기 리튬 침출액 내에 침지된 산화 전극과, 상기 산화 전극과 전기적으로 연결되는 환원 전극에 전류를 인가하는 단계;

상기 리튬 침출액 내의 리튬 이온(Li^+)이 상기 환원 전극이 침지되어 있는 회수 용액으로 이동하는 단계;

상기 환원 전극 상의 전기화학적 반응을 통해 수산화리튬이 생성되는 단계;를 포함하는,

리튬 회수 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 회수 용액은 상기 리튬 이온(Li^+)이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체이며, 증류수, 탈이온수(DI water, Deionized water) 및 수산화리튬(LiOH) 용액 중에서 선택된 1종 이상인 것인,

리튬 회수 방법.

청구항 17

제 10항에 있어서,

상기 S4 단계는,

상기 회수 용액으로 이산화탄소(CO_2) 기체를 첨가하여 탄산리튬을 석출시키는 것인,

리튬 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학적 리튬 회수 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고체전해질 분리막을 이용하여 폐배터리로부터 전기화학적으로 리튬을 회수할 수 있는 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 핸드폰과 전기자동차(EV) 등 리튬이온전지(lithium ion battery, LIB)를 장착한 기계들의 수요가 급격히 증가하면서 폐리튬이온전지의 발생량 또한 크게 증가하고 있으며, 이러한 폐리튬이온전지의 처리 및 재활용에 대한 국내외의 관심 또한 높아지고 있다.

[0004] 한편, 리튬은 2차 전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있으며, 전 세계적으로 강화되고 있는 환경 규제에 대응하여 가까운 미래에는 2차 전지 및 전기 자동차 산업뿐만 아니라 전자, 화학, 에너지 등 응용 분야가 크게 확대되며 산업 전반에 걸쳐 리튬에 대한 수요가 급격히 증가할 것으로 전망된다.

[0005] 이에 따라, 폐리튬이온전지로부터 리튬의 회수 및 재사용에 관한 많은 연구가 진행되고 있으나, 기존의 리튬 회수 방법(습식법, 건식법 등)의 경우 리튬 추출 공정이 복잡하거나 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용함으로 인하여 환경 오염을 야기한다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2022-0111554호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 실시예는 종래 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용하는 리튬 회수 방법보다 친환경적이며, 별도의 전처리 공정 없이 폐리튬전지 자체로부터 간단하게 리튬을 추출 및 회수할 수 있는 전기화학적 리

튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 전기화학적 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법 에 관한 것으로, 전해조; 전해조의 내부를 구획하여 제1공간과 제2공간으로 분리시키는 분리막; 제1공간에 위치하는 산화 전극; 및 산화 전극과 대향하여 제2공간에 위치하는 환원 전극;을 포함하고, 제1공간에는 리튬 이온(Li+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액이 채워지며, 산화 전극은 침출 용액에 침지되는 것이고, 제2공간에는 리튬 이온이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액이 채워지며, 환원 전극은 회수 용액에 침지되는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 시스템이 제공된다.

[0012] 또한, 분리막은 리튬 이온(Li^+)을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성될 수 있고, 고체전해질은 NASICON(나트륨 초이온 전도체, Sodium Superionic Conductor)계 고체전해질일 수 있다.

[0013] 또한, 리튬 회수 시스템은 산화 전극과 환원 전극의 사이에 전류를 인가하는 전원부를 더 포함하고, 전원부를 통해 리튬 회수 시스템에 전류가 인가될 시, 산화 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 환원 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다.

[0014] 또한, 침출 용액은, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함할 수 있고, 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 메틸에틸 카보네이트(MEC) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$)일 수 있다.

[0015] 또한, 침출 용액에는, 폐리튬전지가 침지되며 폐리튬전지로부터 리튬 이온(Li^+)이 침출될 수 있다.

[0016] 또한, 회수 용액은, 증류수, 탈이온수(DI water, Deionized water), 수산화리튬(LiOH) 수용액 및 염화리튬(LiCl) 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0017] 또한, 산화 전극의 집전체는 알루미늄 포일(Al foil)일 수 있고, 폐리튬전지의 전극을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명은 전기화학적 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법 에 관한 것으로, 폐리튬전지 내의 전극이 외부로 노출되도록 폐리튬전지를 전처리하는 단계(S1); 전처리된 폐리튬전지를 침출 용액에 침지시켜 리튬 침출액을 마련하는 단계(S2); 리튬 침출액으로부터 전기화학적 공정을 통해 수산화리튬을 형성하는 단계(S3); 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬을 수득하는 단계(S4);를 포함하는 리튬 회수 방법이 제공된다.

[0020] 또한, S1 단계는, 폐리튬전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)하는 것일 수 있다.

[0021] 또한, S1 단계 이전에, 폐리튬전지를 방전시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 침출 용액은, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함할 수 있고, 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 메틸에틸 카보네이트(MEC) 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF6)일 수 있다.

[0023] 또한, S2 단계는, 전처리된 폐리튬전지로부터 침출 용액으로 리튬 이온(Li^+)이 침출되는 것일 수 있다.

[0024] 또한, S3 단계는, 리튬 침출액 내에 침지된 산화 전극과, 산화 전극과 전기적으로 연결되는 환원 전극에 전류를 인가하는 단계; 리튬 침출액 내의 리튬 이온(Li^+)이 환원 전극이 침지되어 있는 회수 용액으로 이동하는 단계; 환원 전극 상의 전기화학적 반응을 통해 수산화리튬이 생성되는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 회수 용액은 리튬 이온이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체이며, 증류수, 탈이온수(DI water, Deionized water) 및 수산화리튬(LiOH) 용액 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0026] 또한, S4 단계는, 회수 용액으로 이산화탄소(CO_2) 기체를 첨가하여 탄산리튬을 석출시키는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면 별도의 전처리 공정 없이 전기화학셀을 이용하여 폐전지 자체에서 간단하게 리튬을 회수할 수 있는 전기화학적 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용하지 않고 친환경적인 리튬 회수 방법을 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 리튬 추출 과정에 리튬만을 선택적으로 통과시키는 고체전해질막을 적용하여 리튬 회수율 및 순도를 높인 리튬 회수 방법을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법의 순서를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 리튬 침출액을 마련하는 단계를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 리튬 침출액을 마련하는 단계를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 수산화리튬을 형성하는 단계를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 탄산리튬을 수득하는 단계를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 회수 시스템의 구동을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템의 리튬 추출 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템의 구동 전류에 따른 리튬 추출 효율 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템의 폐배터리 절단 면적에 따른 리튬 추출 효율 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템의 고체전해질 개수에 따른 리튬 추출 효율 평가 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명하고자 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0035] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 방법을 상세히 설명한다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.

[0038] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템(100)은 전해조(140); 상기 전해조의 내부를 구획하여 제1공간과 제2공간으로 분리시키는 분리막(130); 상기 제1공간에 위치하는 산화 전극(110); 및 상기 산화 전극과 대향하여 상기 제2공간에 위치하는 환원 전극(120);을 포함한다.

[0039] 일 실시예에서, 상기 제1공간에는 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액(111)이 채워지며, 상기 산화

전극은 상기 침출 용액에 침지되는 것이고, 상기 제2공간에는 상기 리튬 이온이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액(121)이 채워지며, 상기 환원 전극은 상기 회수 용액에 침지될 수 있다.

[0040] 또한, 상기 분리막(130)은 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성될 수 있고, 바람직하게는 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 세라믹 고체전해질일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 나시콘(NASICON; Na Superionic Conductor, 나트륨 초이온 전도체)계 고체전해질 일 수 있다. 이때, 상기 나시콘계 고체전해질은, 리튬 이온(Li^+)이 전도될 수 있는 리튬 이온 전도성 나시콘계 고체전해질로서, $Li_{1+X}Al_XM_{2-X}(PO_4)_3$(LAMP) (0<x<2, M= Zr, Ti, Ge) 구조인 것이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 일 실시예에서, 상기 전해조(140)에는 고체, 액체 또는 기체상의 물질이 상기 제1공간으로 투입될 수 있는 제1 투입구(112)와, 상기 제2공간으로 투입될 수 있는 제2 투입구(122)가 각각 구비될 수 있다.

[0042] 일 실시예에서, 상기 전해조(140)의 상기 제1공간에는 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액이 채워질 수 있다. 이때, 상기 침출 용액은 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함할 수 있고, 상기 비수성 용매는 리튬 회수 시스템 내의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0043] 상기 비수성 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 또는 알코올계 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 있다.

[0044] 상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$), 리튬테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬헥사플루오르안티모네이트($LiSbF_6$), 리튬헥사플루오르아세네이트($LiAsF_6$), 리튬디플루오르메탄설포네이트($LiC_4F_9SO_3$), 과염소산리튬($LiClO_4$), 리튬알루미네이트($LiAlO_2$), 리튬테트라클로로알루미네이트($LiAlCl_4$), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트(LiBOB; $LiB(C2O_4)_2$), 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드($LiN(CF_3SO_2)_2$), 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 일 실시예에서, 상기 침출 용액에는 폐리튬전지가 침지될 수 있으며, 상기 폐리튬전지로부터 리튬 이온(Li^+)이 침출되어 다량의 리튬 이온을 추가적으로 포함할 수 있다.

[0046] 0일 실시예에서, 상기 제2공간에는 리튬이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액이 채워질 수 있다. 상기 회수 용액으로는 증류수, 탈이온수(DI water, Deionized water) 및 리튬을 포함하는 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 것이 사용될 수 있고, 상기 리튬을 포함하는 수용액은 수용액 상태의 수산화리튬(LiOH) 또는 염화리튬(LiCl)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 또한, 상기 제1공간에 위치하는 상기 산화 전극(110)은 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액에 적어도 일부분이 침지된 상태일 수 있고, 상기 제2공간에 위치하는 상기 환원 전극(120)은 리튬이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액에 적어도 일부분이 침지된 상태일 수 있다.

[0048] 일 실시예에서, 상기 리튬 회수 시스템(100)은 상기 산화 전극과 상기 환원 전극의 사이에 전류를 인가하는 전원부(150)를 더 포함할 수 있으며, 상기 전원부를 통해 상기 리튬 회수 시스템에 전류가 인가될 시, 상기 산화 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 환원 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다.

[0049] 구체적으로는, 상기 전원부(150)를 통해 상기 리튬 회수 시스템에 전류가 인가될 시, 상기 산화 전극으로부터 상기 산화 전극과 전기적으로 연결되어 있는 상기 환원 전극으로 전자가 이동하게 되며 전기력(electric force)이 발생할 수 있고, 전하 균형을 맞추기 위하여 상기 침출 용액 내의 이온이 상기 분리막을 통과하여 상기 회수 용액으로 이동할 수 있다.

[0050] 일 실시예에서, 상기 산화 전극의 집전체는 알루미늄 포일(Al foil)일 수 있다. 또한, 상기 산화 전극의 집전체는 상기 폐리튬전지로부터 회수될 수 있는 전극일 수 있고, 구체적으로는 상기 폐리튬전지에 포함되어 있는 양극재일 수 있다.

[0052] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법의 순서를 도시한 것이다.

[0053] 도 2를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용하여 폐리튬전지로부터 리튬을 회수하는 방법은 폐리튬전지 내의 전극이 외부로 노출되도록 상기 폐리튬전지를 전처리하는 단계(S1); 전처리된 상기 폐리튬전지를 침출 용액에 침지시켜 리튬 침출액을 마련하는 단계(S2); 상기 리튬 침출액으로부터 전기화학적 공정을 통해 수산화리튬을 형성하는 단계(S3); 상기 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬을 수득하는 단계(S4);를 포함한다.

[0054] 일 실시예에서, 폐리튬전지 내의 전극이 외부로 노출되도록 상기 폐리튬전지를 전처리하는 단계(S1)는, 상기 폐리튬전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)하는 것일 수 있다.

[0055] 또한, 일 실시예에서, 폐리튬전지 내의 전극이 외부로 노출되도록 상기 폐리튬전지를 전처리하는 단계(S1) 이전에 상기 폐리튬전지를 방전시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0056] 일 실시예에서, 전처리된 상기 폐리튬전지를 침출 용액에 침지시켜 리튬 침출액을 마련하는 단계(S2)는, 전처리된 상기 폐리튬전지로부터 상기 침출 용액으로 리튬 이온(Li^+)이 침출되는 것일 수 있다.

[0057] 일 실시예에서, 상기 리튬 침출액으로부터 전기화학적 공정을 통해 수산화리튬을 형성하는 단계(S3)는, 상기 리튬 침출액 내에 침지된 산화 전극과, 상기 산화 전극과 전기적으로 연결되는 환원 전극에 전류를 인가하는 단계; 상기 리튬 침출액 내의 리튬 이온(Li^+)이 상기 환원 전극이 침지되어 있는 회수 용액으로 이동하는 단계; 상기 환원 전극 상의 전기화학적 반응을 통해 수산화리튬이 생성되는 단계;를 포함할 수 있다. 이때, 상기 회수 용액은 상기 리튬 이온이 리튬 화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 것이고, 상기 리튬 화합물은 탄산리튬(Li_2CO_3)일 수 있다.

[0058] 일 실시예에서, 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬을 수득하는 단계(S4)는, 상기 회수 용액(121)으로 수산화리튬의 탄산화를 위한 첨가제를 투입하고 열처리하는 것이며, 상기 첨가제의 경우 수산화리튬(LiOH)과 반응하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 형성하는 물질이면 특별히 한정하지 않는다. 구체적으로, 상기 회수 용액(121)으로 가스를 주입한 이후 열처리를 통해 수산화리튬(LiOH)을 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전시킬 수 있고, 상기 가스는 일산화탄소(CO) 또는 이산화탄소(CO_2)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 실시예에서, 상기 회수 용액(121)으로 침전제를 투입한 이후 열처리를 통해 수산화리튬(LiOH)을 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전시킬 수 있고, 상기 침전제는 탄산나트륨(Na_2CO_3), 중탄산나트륨($NaHCO_3$), 탄산칼륨(K_2CO_3), 중탄산칼륨($KHCO_3$), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산마그네슘($MgCO_3$), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 돌로마이트($CaMg(CO_3)_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 리튬 침출액을 마련하는 단계를 나타낸 것이다.

[0061] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 리튬 침출액을 마련하는 단계를 나타낸 것이다.

[0062] 도 3 및 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 리튬 침출액을 마련하는 단계(S2)에서는, 상기 전해조(140)의 상기 제1공간에 채워지는 침출 용액(111)에 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)에 의해 전극이 외부에 노출된 폐리튬전지(1)를 침지시키고, 전극이 외부에 노출된 폐리튬전지(1)로부터 상기 침출 용액(111)으로 다량의 리튬 이온(Li^+)이 침출됨으로써 리튬 침출액을 마련할 수 있다.

[0063] 본 발명의 다른 실시예에서는, 상기 리튬 회수 시스템의 상기 전해조(140)가 아닌, 별도의 탱크에 채워진 상기 침출 용액에 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)에 의해 전극이 외부에 노출된 폐리튬전지(1)를 침지시키고, 전극이 외부에 노출된 폐리튬전지(1)로부터 상기 침출 용액으로 다량의 리튬 이온(Li^+)이

침출됨으로써 리튬 침출액을 마련할 수 있으며, 상기 리튬 추출액을 상기 전해조(140)의 제1 투입구(112)를 통해 상기 제1공간에 투입할 수 있다.

[0065] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 수산화리튬을 형성하는 단계를 나타낸 것으로, (a)는 리튬 침출액 내 리튬이온의 이동을 나타낸 것이고, (b)는 회수 용액 내 리튬이온의 농축을 나타낸 것이다.

[0066] 도 5를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 수산화리튬을 형성하는 단계(S3)에서는, 상기 전원부(150)를 통해 상기 리튬 회수 시스템으로 전류가 인가될 시, 상기 산화 전극으로부터 상기 산화 전극과 전기적으로 연결되어 있는 상기 환원 전극으로 전자가 이동하게 된다. 이때 발생하는 전기력(electric force)에 의해 전하 균형을 맞출 수 있도록 침출 용액 내에 포함된 이온들이 분리막(130)을 통과하여 회수 용액으로 이동하게 되며, 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성되는 분리막에 의해 리튬 외 이온(20)들은 회수 용액으로 이동하지 못하고 리튬 이온만이 선택적으로 분리막을 통과하여 회수 용액으로 이동하게 된다. 이후, 회수 용액 내에서 리튬 이온이 농축됨과 동시에 상기 회수 용액 내에 침지되어 있는 환원 전극 상에서의 전기화학적 반응을 통해 수산화리튬이 생성되며, 결과적으로 상기 회수 용액 내에는 다량의 수산화리튬이 액상으로 존재하게 된다.

[0068] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 탄산리튬 (Li_2CO_3)을 수득하는 단계를 나타낸 것이다.

[0069] 도 6을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 방법에서의 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 단계(S300)에서는, 상기 회수 용액 내에 존재하는 액상의 수산화리튬(LiOH)이 탄산화되어 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 탄산화는, 다량의 수산화리튬(LiOH)이 액상으로 존재하는 상기 회수 용액에 제2 투입구(122)를 통해 일산화탄소(CO) 기체 또는 이산화탄소(CO_2) 기체를 주입하여 이뤄지는 것일 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 탄산화는 탄산나트륨(Na_2CO_3), 중탄산나트륨($NaHCO_3$), 탄산칼륨(K_2CO_3), 중탄산칼륨($KHCO_3$), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산마그네슘($MgCO_3$), 탄산바륨($BaCO_3$) 및 돌로마이트($CaMg(CO_3)_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 침전제를 상기 회수 용액에 첨가한 후 가열을 통해 이뤄지는 것일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 상기 탄산화는 수산화리튬(LiOH)에 대한 용해도가 없는 반용매(Anti-solvent)를 대기 또는 이산화탄소(CO_2) 환경에서 혼합함으로써 수산화리튬(LiOH)을 침전시킴과 동시에 이산화탄소(CO_2)와의 반응을 통해 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 전환되는 것일 수 있다. 이때, 상기 반용매는 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 아이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol, IPA)(또는 2-Propanol), 아세톤(Acetone), 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 디메틸 설폭사이드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO), 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 메틸 아세테이트(Methyl acetate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 펜테인(Pentane) 및 헵테인(Heptane)으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0071] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 회수 시스템의 구동을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0072] 도 7을 참고하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서는 전해조(140) 내부에 산화 전극(110) 및 상기 산화 전극에 대향하여 위치하는 환원 전극(120)이 배치될 수 있고, 상기 전해조에는 리튬 이온이 리튬 화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체인 회수 용액(121)이 채워질 수 있다. 또한, 산화 전극(110)의 일측면에는 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성되는 분리막(130)이 형성될 수 있고, 이때 상기 일측면은 상기 산화 전극과 대향하여 위치하는 상기 환원 전극(120)을 향하는 측면일 수 있다.

[0073] 일 실시예에서, 상기 산화 전극(110)은 폐리튬전지로부터 리튬이 추출되는 전극인 추출극일 수 있고, 상기 추출극은 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체인 침출 용액(111)이 채워지는 케이스와, 상기 침출 용액에 침지되는 폐리튬전지로 구성될 수 있다. 이때, 상기 폐리튬전지는 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)에 의해 전극이 외부에 노출된 것이고, 외부에 노출된 상기 폐리튬전지의 전극은 상기 산화 전극(110)의 집전체로서 사용될 수 있다. 또한, 상기 산화 전극(110)의 집전체로서 사용되는 상기 폐리튬전지의 전극은 양극재일 수 있고, 더 구체적으로는 알루미늄 포일(Al foil)일 수 있다.

[0074] 일 실시예에서, 상기 침출 용액(111)이 채워지는 상기 케이스의 내부와, 상기 회수 용액(121)으로 채워지는 상

기 케이스의 외부(상기 전해조의 내부)는 격리된 상태로 존재하나, 상기 분리막(130)을 통해 상기 케이스의 내부에 채워진 상기 침출 용액(111)으로부터 상기 케이스의 외부에 채워진 상기 회수 용액(121)으로 리튬 이온(Li^+)이 이동할 수 있다. 또한, 상기 케이스는 파우치(pouch)일 수 있다.

[0076] 이하에서는 구체적인 실험예 및 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과한 것으로, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0078] **실시예 1.**

[0079] 50mAh 용량의 리튬이온전지(LIB)를 0V 방전시킨 이후 절단 및 분해를 통해 리튬이온전지 내부의 전극이 외부로 노출되고, 리튬이온전지의 케이스를 분리시켜 제거할 수 있도록 전처리하였다.

[0080] 침출 용액으로는 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$) 전해액(EC:EMC)을 4ml 사용하였으며, 상기 침출 용액에 침지되는 산화 전극의 집전체로는 폐리튬전지의 양극재를 긁어내어 노출된 알루미늄 포일(Al foil)을 사용하였다. 또한, 상기 침출 용액에 분해된 상기 폐리튬전지를 추가적으로 침지시켰다.

[0081] 회수 용액으로는 0.01M 수산화리튬(LiOH) 용액을 400ml 사용하였으며, 상기 회수 용액에 침지되는 환원 전극의 집전체로는 탄소 천(carbon cloth, Wizmac)을 사용하였다.

[0082] 분리막으로는 NASICON계 고체전해질로 구성되는 분리막을 사용하였다.

[0084] **비교예 1.**

[0085] 침출 용액으로는 상기 실시예 1과 동일하게 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$) 전해액(EC:EMC)을 4ml 사용하였으며, 상기 리튬 추출용액에 침지되는 산화 전극의 집전체로는 카본 코팅된 알루미늄 포일(Al foil)을 사용하였다. 상기 실시예 1과 달리 상기 침출 용액에 폐리튬전지를 침지시키지 않았다.

[0086] 회수 용액으로는 상기 실시예 1과 동일하게 0.01M 수산화리튬(LiOH) 용액을 400ml 사용하였으며, 상기 리튬 회수용액에 침지되는 환원 전극의 집전체로는 탄소 천(carbon cloth, Wizmac)을 사용하였다.

[0087] 분리막으로는 상기 실시예 1과 동일하게 NASICON계 고체전해질로 구성되는 분리막을 사용하였다.

[0089] **실시예 2.**

[0090] 50mAh 용량의 리튬이온전지(LIB)를 0V 방전시킨 이후 절단 및 분해를 통해 리튬이온전지 내부의 전극이 외부로 노출되고, 리튬이온전지의 케이스를 분리시켜 제거할 수 있도록 전처리하였다.

[0091] 추출극(산화 전극)을 구성하기 위하여, 내부는 실런트로 이뤄지고, 외부는 라미네이트로 이뤄지며, 가로 6cm, 세로 7cm, 두께 2 t(mm) 크기의 파우치 케이스에 침출 용액으로서 1M의 리튬헥사플루오르포스페이트($LiPF_6$) 전해액(EC:EMC)을 4ml 만큼 채우고, 케이스 내부에 채워진 침출 용액에 전처리된 폐리튬전지를 침지시켰다. 이때, 상기 추출극의 집전체로는 상기 폐리튬전지의 양극재를 긁어내어 일부 노출된 알루미늄 포일(Al foil)을 사용하였다.

[0092] 아크릴 소재로 구성되며 가로 14cm, 세로 3cm, 높이 14.5cm 크기의 전해조에 회수 용액으로서 0.01M의 수산화리튬(LiOH) 용액을 500ml 채웠고, 상기 회수 용액에 침지되는 환원 전극의 집전체로는 가로 12cm, 세로 16cm 크기의 탄소 천(carbon cloth, Wizmac) 2장을 Ti mesh와 함께 사용하였다.

[0093] 분리막으로는 NASICON($Na_{3.1}Zr_{1.55}Si_{2.3}P_{0.7}O_{11}$)으로 구성되는 고체전해질 분리막을 사용하였으며, 상기 분리막은 가로 1.5cm, 세로 1.5cm, 두께 0.8 내지 0.9t(mm) 크기이며, 이온전도도는 1.0×10^{-5} S/cm, 밀도는 3.0 g/cm^3, 강도는 90 Mpa이다.

[0095] **실험예 1. 폐리튬전지로부터의 리튬 추출 평가**

[0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 통한 리튬 회수 방법에 있어서, 리튬 침출액을 준비하는 단계에서 폐리튬전지 자체로부터 리튬이 침출되었는지를 확인하기 위하여, 폐리튬전지를 침출 용액에 침지시킴으로써 형성되는 리튬 침출액을 사용하는 리튬 회수 시스템(실시예 1)과, 폐리튬전지를 침지시키지 않고 기존의 침출 용액만을 사용하는 리튬 회수 시스템(비교예 1)을 제조하고 전기용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 도시하였다. 전압 10V(cutoff), 전류 1mA(0.02C)의 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 리튬 회수 시스템(실시예 1 및 비교예 1)을 구동하였다.

[0097] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 회수 시스템 각각의 전기용량을 측정하기 위하여 1mA의 전류로 각 리튬 회수 시스템을 구동하였으며, 도 8의 (a)를 참조하면, 실시예 1에 따른 리튬 회수 시스템의 경우 최초 측정에서 약 15mAh의 전기용량이 측정되었으며(주황색 그래프), 24시간 뒤에 다시 1mA의 전류로 구동하였을 때에는 약 27.5mAh의 전기용량이 측정되었다. 도 8의 (b)를 참조하면, 비교예 1에 따른 리튬 회수 시스템의 경우 약 0.85mAh의 낮은 전기용량이 측정되었다.

[0098] 비교예 1에 따른 리튬 회수 시스템의 경우 매우 낮은 전기용량이 측정되었으며, 침출 용액(LiPF6 EC:EMC) 내의 리튬은 거의 추출되지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 1에 따른 리튬 회수 시스템의 경우 약 27.5mAh의 전기용량이 측정되었고, 이는 침지시킨 폐리튬전지의 전기용량(50mAh) 대비 약 55%이며 이에 해당하는 만큼의 리튬 이온이 상기 폐리튬전지로부터 추출되었다고 예상할 수 있다.

[0100] **실험예 2. 구동 전류에 따른 리튬 추출 효율 평가**

[0101] 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템에서 구동 전류에 따른 리튬 추출 효율을 평가하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템(실시예 2)을 제조하고, 구동 전류에 따른 전기 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0102] 실시예 2에 따라 제조된 리튬 회수 시스템을 이용하여 구동 전류에 따른 리튬 추출 효율을 비교하기 위하여 0.02C 및 0.04C의 구동 전류로 리튬 회수 시스템을 구동하여 전기화학적 추출을 수행하였다. 이때 50mAh 리튬이온전지(폐리튬전지)에 대한 구동전류 0.02C는 1mA, 0.04C는 2mA를 의미한다. 도 9를 참조하면, 리튬 회수 시스템을 0.02C(1mA)의 전류로 구동하였을 시 최대 구동 용량은 33.1mAh로 측정되었으며(주황색 그래프) 63%의 효율을 나타내는 반면, 0.04C(2mA)의 전류로 구동하였을 때에는 14.4mAh의 구동 용량이 측정되었으며 27%의 상대적으로 낮은 효율을 나타냈다.

[0103] 여기서, 효율은 하기 수학식 1로 표시된다.

[0104] [수학식 1]

[0105] $$\text{효율}(\%) = \left(\frac{\text{구동용량}}{\text{기존용량}}\right) \times 100$$

[0106] (상기 실험예 2에서, 기존용량은 52mAh임)

[0108] **실험예 3. 폐배터리 절단면적 별 전기화학 추출 시스템 효율 평가**

[0109] 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템에서 폐배터리의 절단면적에 따른 리튬 추출 효율을 평가하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템(실시예 2)을 폐배터리의 절단면적 조건을 다르게 하여(스크래치 1회, 스크래치 4회, 전극 해체) 제조하고, 폐배터리의 절단 면적에 따른 전기 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 도시하였다. 도 10의 (a)는 절단면적 조건을 다르게 한 폐배터리를 예시적으로 나타낸 것이고, 도 10의 (b)는 폐배터리의 절단면적 별 리튬 회수 시스템의 리튬 추출 효율 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0110] 도 10을 참조하면, 전극을 해체하여 절단면적이 가장 넓은 폐배터리(Ti mesh/50mAh cell electrode)이 사용된 리튬 회수 시스템이 가장 높은 추출 효율을 보였고, 그 다음으로 4회의 스크래치(scratch)에 의해 전극이 외부에 노출된 폐배터리(Ti mesh/50mAh cell scratch 4 times), 1회의 스크래치(scratch)에 의해 전극 일부가 외부

에 노출된 폐배터리(Ti mesh/50mAh cell scratch 1 times) 순서로 추출 효율을 나타냈으며, 이를 통해 동일한 조건 하에서 폐배터리의 절단면적이 넓을수록 리튬 회수 시스템이 더 높은 추출 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0112] **실험예 4. 고체전해질 개수 별 전기화학 추출 시스템 평가**

[0113] 본 발명에 따른 리튬 회수 시스템에서 고체전해질 개수에 따른 리튬 추출 효율을 평가하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템(실시예 2)을 고체전해질 개수를 다르게 하여(NASICON 1개, NASICON 4개) 제조하고, 이에 따른 전기 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 11에 도시하였다. 도 11의 (a)는 고체전해질 개수 조건을 다르게 한 분리막의 예시와, 각 분리막 별 조건 및 평가 결과를 표로 나타낸 것이고, 도 11의 (b)는 고체전해질 개수 별 리튬 회수 시스템의 리튬 추출 효율 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0114] 도 11을 참조하면, 1개의 고체전해질을 사용했을 경우(NASICON 1개) 고체전해질 면적은 2.25cm^2이고, 리튬 회수 시스템의 구동 용량은 31.2mAh로 측정되며(도 11, (b), 빨간색 그래프) 60%의 효율을 나타냈다. 반면에, 4개의 고체전해질을 사용했을 경우(NASICON 4개) 고체전해질 면적은 9 cm^2이고, 리튬 회수 시스템의 구동 용량은 32.7mAh로 측정되며(도 11, (b), 초록색 그래프) 63%의 효율을 나타냈다. 이를 통해 동일한 조건 하에서 고체전해질 개수(면적)이 증가함에 따라 리튬 회수 시스템의 구동 효율이 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0116] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 중심으로 상세하게 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0118] 1 : 폐리튬전지

10 : 리튬 이온(Li^+)

20 : 리튬 외 이온

30 : 탄산리튬

100 : 리튬 회수 시스템

110 : 산화 전극

111 : 침출 용액

112 : 제1 투입구

120 : 환원 전극

121 : 회수 용액

122 : 제2 투입구

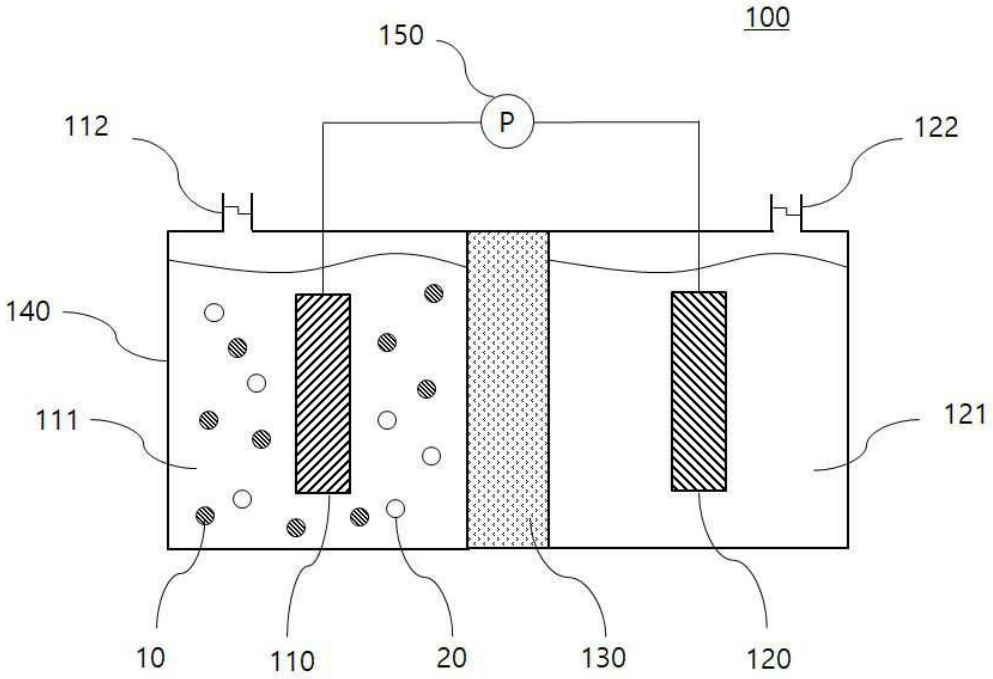
130 : 분리막

140 : 전해조

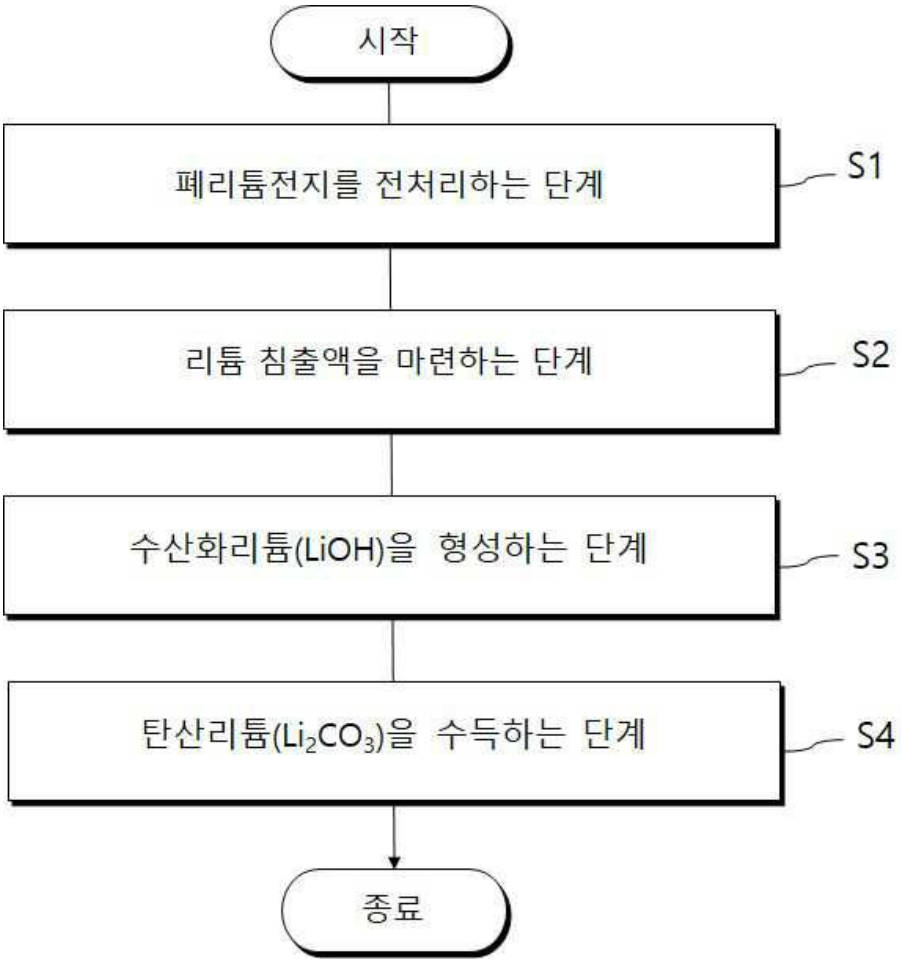
150 : 전원부

도면

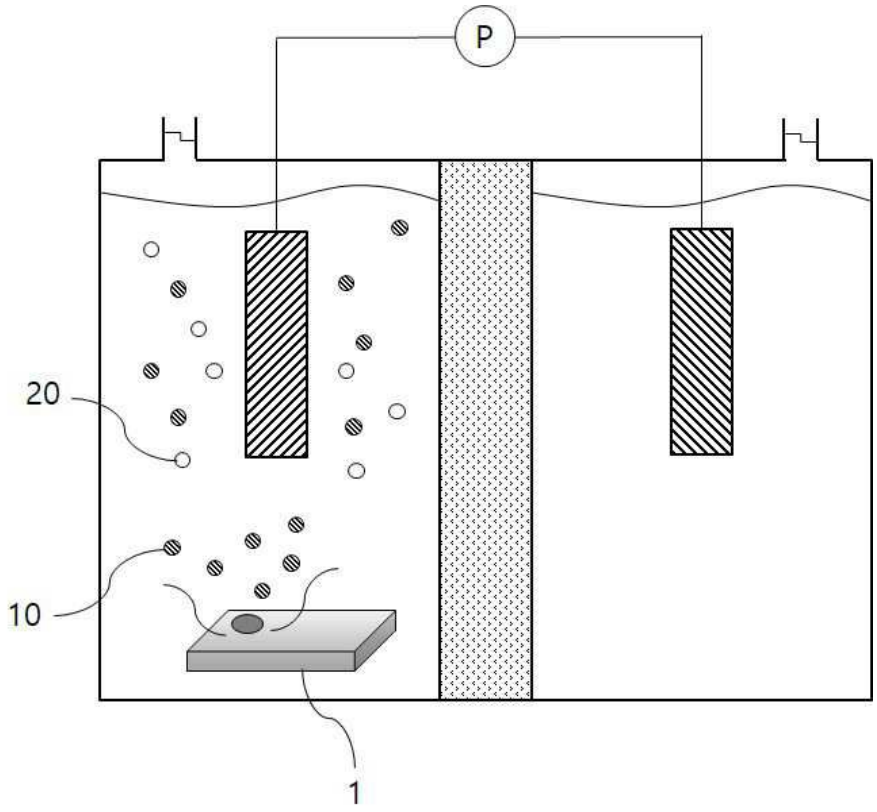
도면1



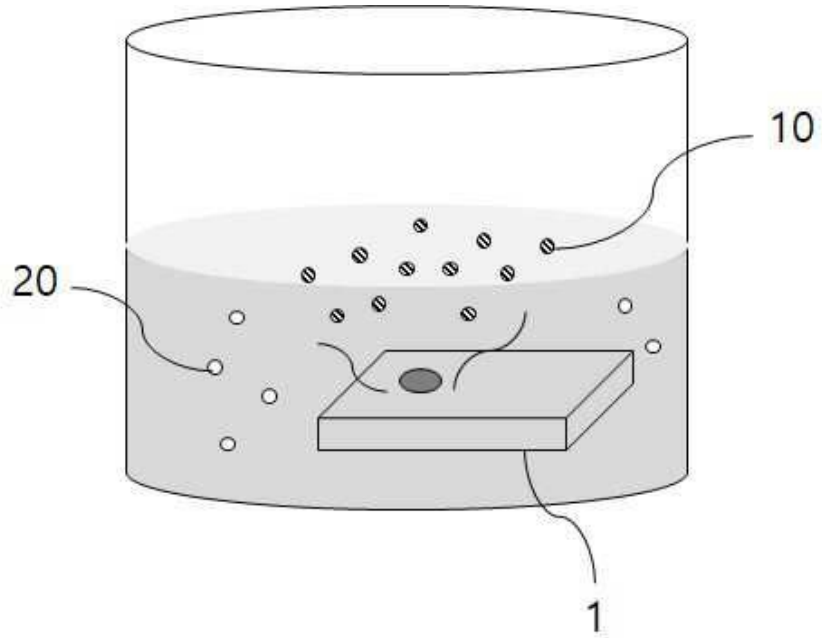
도면2


시작
폐리튬전지를 전처리하는 단계
S1
리튬 침출액을 마련하는 단계
S2
수산화리튬(LiOH)을 형성하는 단계
S3
탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 단계
S4
종료

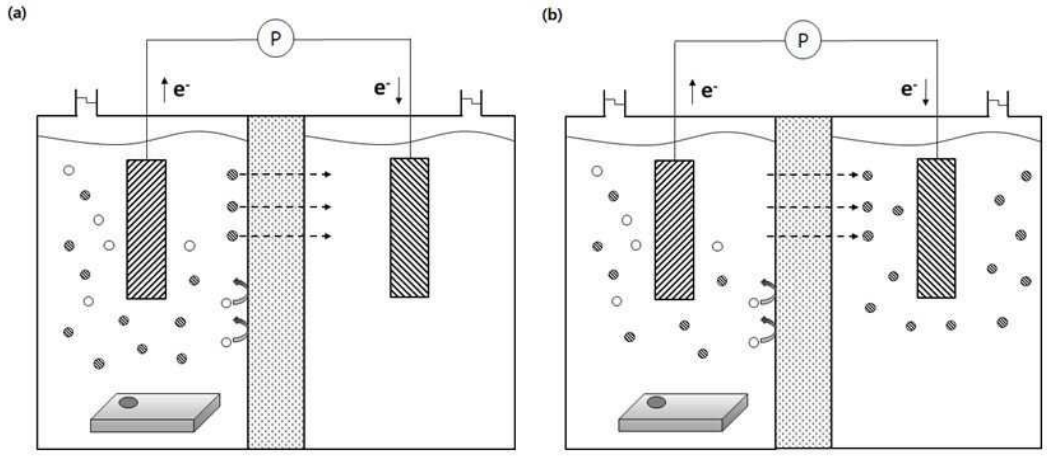
도면3



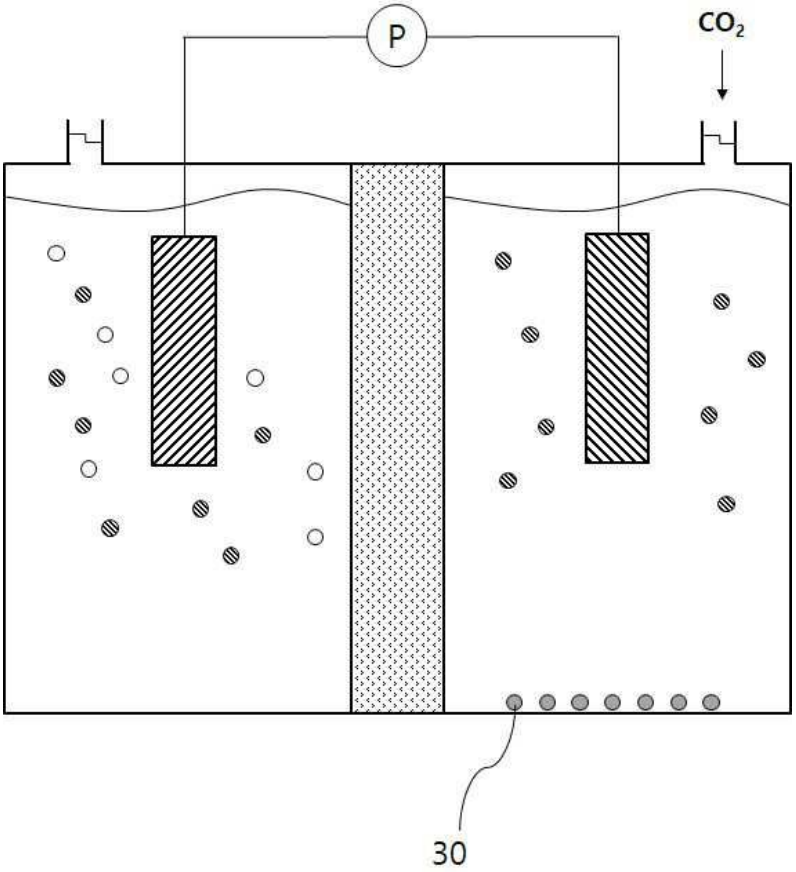
도면4



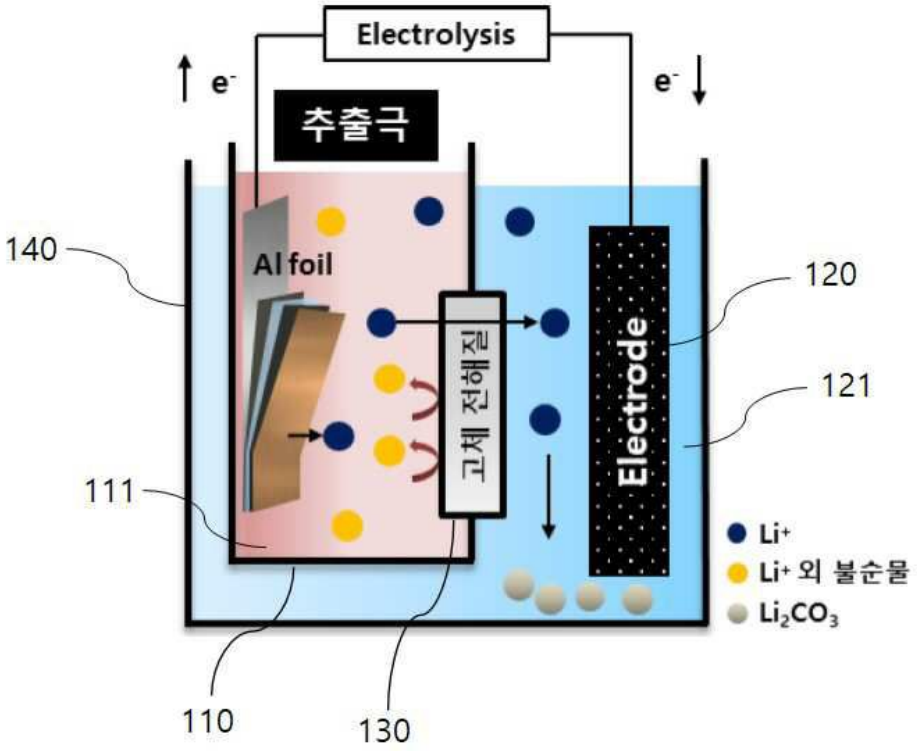
도면5



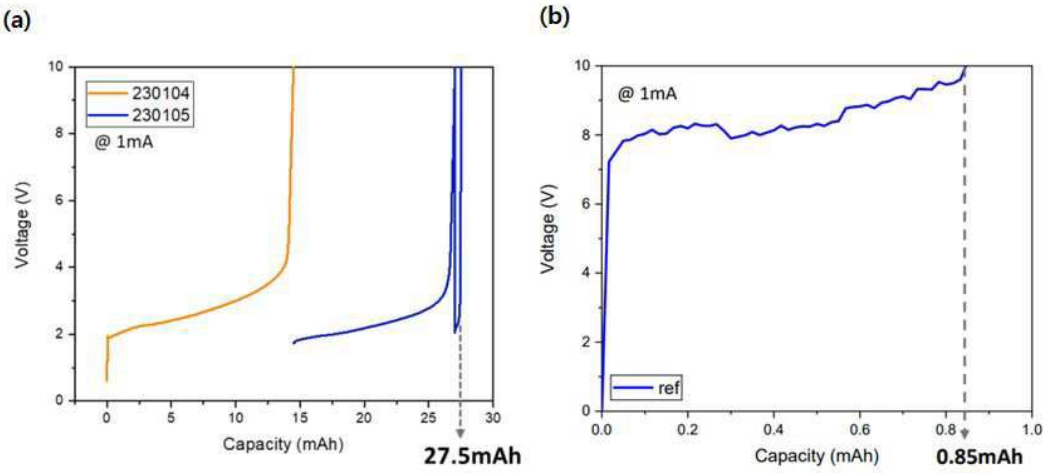
도면6



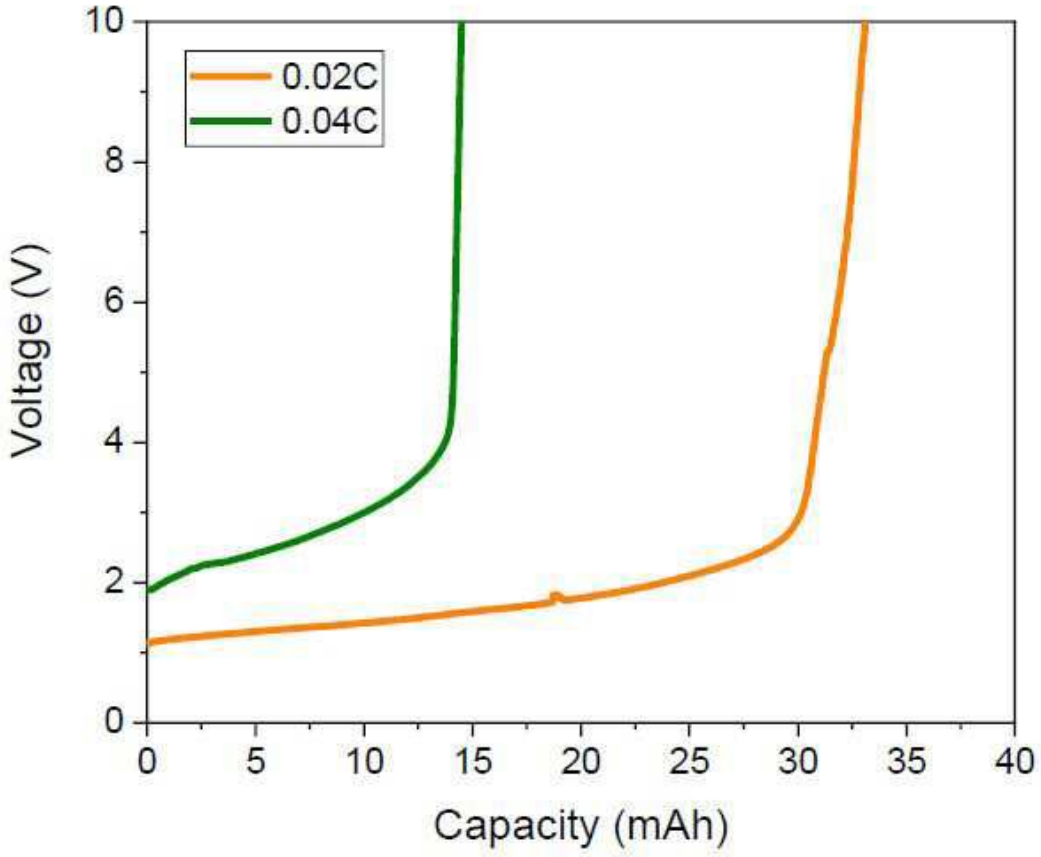
도면7


Electrolysis
e-
e-
추출극
Al foil
고체 전해질
Electrode
140
120
121
111
110
130
Li+
Li+ 외 불순물
Li2CO3

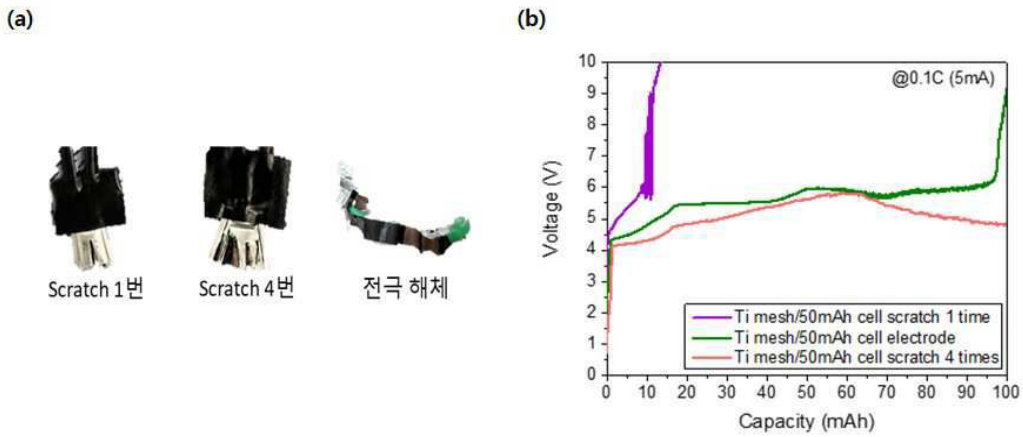
도면8


(a)
230104
230105
@ 1mA
Voltage (V)
Capacity (mAh)
27.5mAh
(b)
@ 1mA
ref
Voltage (V)
Capacity (mAh)
0.85mAh

도면9


0.02C
0.04C
Voltage (V)
Capacity (mAh)
0
2
4
6
8
10
0
5
10
15
20
25
30
35
40

도면10


(a)
Scratch 1번
Scratch 4번
전극 해체
(b)
@0.1C (5mA)
Ti mesh/50mAh cell scratch 1 time
Ti mesh/50mAh cell electrode
Ti mesh/50mAh cell scratch 4 times
Voltage (V)
Capacity (mAh)

도면11

(a)



	고체전해질 면적	구동용량	효율
NASICON 1개	2.25 cm^2	31.2 mAh	**60 %**
NASICON 4개	9 cm^2	32.7 mAh	**63 %**

* 5V cut 기준

(b)

