(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164368
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *C01B 32/215* (2017.01)
C22B 26/12 (2006.01) *C22B 3/04* (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01) *C22B 3/42* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
C01B 32/215 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2024-0006731
(22) 출원일자 2024년01월16일
심사청구일자 2024년01월16일
(30) 우선권주장
1020230061837 2023년05월12일 대한민국(KR)
1020230092075 2023년07월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 이지마이닝
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 101호 (산학협력관)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손희원
울산광역시 중구
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호, 이명구

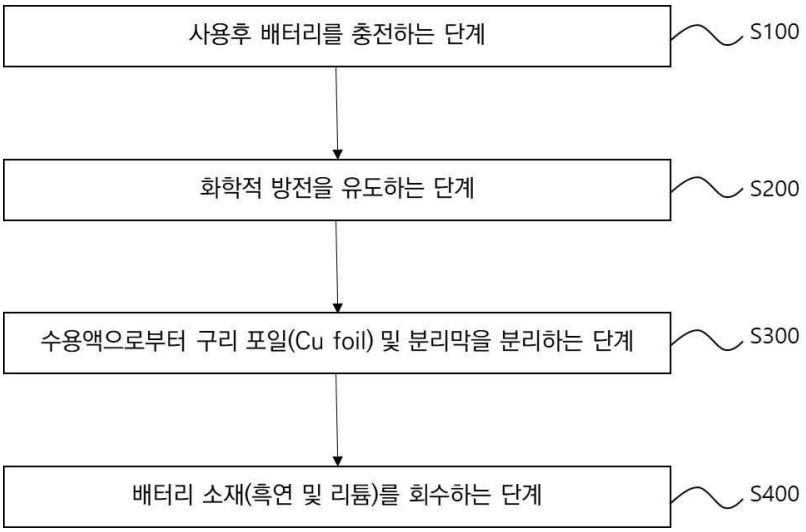
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **사용후 배터리로부터 배터리 소재의 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 사용후 배터리의 재활용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학방전을 통하여 사용후 배터리 내 주요 물질을 회수하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 3/04 (2013.01)
C22B 3/262 (2021.05)
C22B 3/42 (2023.08)
Y02W 30/84 (2020.08)

(72) 발명자
김하은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
홍승연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
김월영
대구광역시 동구 반야월북로 221, 106동 2902호
손희철
울산광역시 울주군 청량읍 동지용산길 17

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	미부여
과제번호	RS-2024-00339705
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	이차전지 순환이용성 향상 기술 개발 사업
연구과제명	친환경 선 리튬추출 기반 다종 폐 이차전지 해체·분리 자동화 및 자원 회수 실증 기술 개발
과제수행기관명	주식회사 이지마이닝, 울산과학기술원
연구기간	2024.04.01 ~ 2027.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

1) 사용후 배터리를 충전하는 단계;

2) 충전된 상기 사용후 배터리를 용액 내에서 외부 파우치를 해체하여 화학적 방전을 유도하는 단계;

3) 상기 화학적 방전이 완료된 후 상기 용액으로부터 음극 기재와 분리막을 분리하는 단계; 및

4) 상기 용액으로 배터리 소재를 회수하는 단계를 포함하는,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1) 단계에서, 사용후 배터리를 SOC(State of Charge)는 50 이상으로 충전하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 상기 용액은 상기 충전된 음극 내 리튬을 용해시키는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 상기 용액은 물을 용매로 사용하거나 또는 LeS (Lithium-extraction Solution) 용액을 사용하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 2) 단계에서, 상기 화학적 방전은 상기 용액을 상기 사용후 배터리의 내부로 공급하여 음극 속 리튬과 상기 용액의 자발적인 반응을 유도하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 LeS는 충전된 음극재와 반응하여 리튬 이온을 용액으로 탈리시키는 용매(Solvent)인 물과 리튬 화합물(수

산화리튬 무수화물, 수산화리튬 일수화물, 탄산리튬 등)에 대한 용해도가 낮아 용액 내 리튬 이온을 리튬 화합물로 결정화시키는 반용매(anti-solvent)를 포함하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 반용매는 Methanol, Ethanol, 2-Propanol(Isopropyl alcohol)(IPA), Acetone, N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP), Dimethyl Sulfoxide(DMSO), Ethylene Glycol, Propylene Glycol, Methyl acetate, Ethyl acetate, Pentane 및 Heptane로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 4) 단계에서, 상기 용액으로부터 회수된 배터리 소재는 흑연(graphite), 리튬(Li) , 구리 호일, 분리막 및 양극 소재 중 어느 하나인 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬(Li)은 Li_2CO_3, LiOH 및 $LiOH \cdot H_2O$로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 리튬화합물 형태인 것인,

배터리 소재의 회수방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 용액으로부터 회수된 리튬화합물은 LiOH 용액에 알코올함유 용매를 투여하여 회수하는 것인,

배터리 소재의 회수방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 사용후 배터리의 재활용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학방전을 통하여 사용후 배터리 내 주요 물질을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세계적인 온실가스 감축 정책에 따라 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 산업이 급격하게 발전하고 있으며, 신재생 에너지와 연계되는 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 사용이 크게 증가함에 따라 리튬이온배터리(lithium ion battery, LIB)에 대한 수요가 크게 증가하고 있다. 이러한 LIB의 경우, 통상적으로 약 10년정도 사용한 이후에는 전지의 용량이 감소됨에 따라 폐기 처리되며, 향후 사용 후 리튬이온배터리, 즉 사용후 배터리 발생량 또한 급증할 것으로 예상된다.

[0003] 이에 따라, 사용후 배터리의 처리 및 재활용에 대한 관심이 높아지며 사용후 배터리의 재사용 및 리튬 추출 또는 회수 기술에 대한 다양한 연구가 진행되었고, 기존에 사용되고 있는 사용후 배터리의 재활용 공정은 크게 건식법과 습식법이 있다. 건식법은 사용후 배터리를 별도로 분쇄 및 선별하는 과정 없이 전기로에 전량 투입하여 코발트, 니켈 등의 유가금속을 용해 및 분리하고, 리튬을 함유하는 타 금속들은 슬래그로 배출시킨다. 이러한 고온 건식 공정에서는 리튬이 휘발하여 소실되거나, 슬래그 중에 잔류하게 되며, 이러한 리튬을 회수하는 것은 많은 어려움이 있어 고가의 처리비용이 소요된다.

[0004] 습식법의 경우, 사용후 배터리의 양극재를 분쇄 및 선별한 후, 용액 중으로 리튬을 침출하고 용매추출법을 통해 유가금속을 용액 상태로 분리하여 전해 채취 또는 결정화 공정 등을 통해 리튬을 금속 또는 화합물 상태로 제조한다. 하지만, 습식법은 공정 자체가 복잡하며 많은 비용이 소요되고, 리튬의 침출을 위하여 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용함으로써 환경적인 문제가 발생할 수 있다.

[0005] 한편, 산 용액 등 유해 화합물을 사용하지 않으면서 사용후 배터리로부터 유가 금속을 회수하는 기술이 고안되었으며(특허문헌 0001), 구체적으로는 폐 리튬이온 배터리로부터 회수된 전극을 180 ~ 450도 조건으로 열처리하는 단계를 통해 바인더를 용융 및 제거한 후, 분리되는 전극 활물질을 수득하여 수용액 조건에서 전기 전해 방식(전기흡착식 탈염화(CDI: Capacitive De-Ionization) 방식)을 통해 유가 금속을 회수하고 있으나, 사용후 배터리로부터 전극 활물질을 회수하기 위하여 사용후 배터리의 바인더를 용융 및 제거하기 위한 별도의 열처리 공정을 요구하므로 추가적인 비용이 소요되며, 고온의 열처리로 인하여 양극 활물질에 포함되어 있는 리튬을 포함하는 유가 금속들이 손실될 수 있다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-2403455호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 사용후 배터리로부터 고효율(high efficiency), 신속(fast process) 및 저비용(low cost)으로 주요 물질을 회수하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0008] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 1) 사용후 배터리를 충전하는 단계; 2) 충전된 상기 사용후 배터리를 용액 내에서 외부 파우치를 해체하여 화학적 방전을 유도하는 단계; 3) 상기 화학적 방전이 완료된 후 상기 용액으로부터 음극 기재와 분리막을 분리하는 단계; 및 4) 상기 용액으로 배터리 소재를 회수하는 단계;를 포함한다.

[0010] 상기 사용후 배터리를 SOC(State of Charge)는 50 이상으로 충전하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 용액은 상기 충전된 음극 내 리튬을 용해시키는 것일 수 있으며, 상기 용액은 물을 용매로 사용하거나 또는 LeS (Lithium-extraction Solution) 용액을 사용할 수 있다.

[0012] 상기 화학적 방전은 상기 용액을 상기 사용후 배터리의 내부로 공급하여 음극 속 리튬과 상기 용액의 자발적인 반응을 유도하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 LeS는 충전된 음극재와 반응하여 리튬 이온을 용액으로 탈리시키는 용매(Solvent)인 물과 리튬 화합물(수산화리튬 무수화물, 수산화리튬 일수화물, 탄산리튬 등)에 대한 용해도가 낮아 용액 내 리튬 이온을 리튬 화합물로 결정화시키는 반용매(anti-solvent)를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 반용매는 Methanol, Ethanol, 2-Propanol(Isopropyl alcohol)(IPA), Acetone, N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP), Dimethyl Sulfoxide(DMSO), Ethylene Glycol, Propylene Glycol, Methyl acetate, Ethyl

acetate, Pentane 및 Heptane로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 용액으로부터 회수된 배터리 소재는 흑연(graphite), 리튬(Li), 구리 호일, 분리막 및 양극 소재중 어느 하나인 것일 수 있다.

[0016] 상기 리튬(Li)은 리튬화합물 형태일 수 있으며, 상기 리튬화합물은 Li_2CO_3, LiOH 또는 $LiOH \cdot H_2O$일 수 있다.

[0017] 상기 용액으로부터 회수된 리튬화합물은 LiOH 용액에 알코올함유 용매를 투여하여 회수하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 4 단계의 단순한 공정을 통하여 저비용 및 고효율로 사용후 배터리의 주요 물질을 회수하고 이를 배터리 원재료로서 재활용할 수 있는 효과가 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 사용후 배터리로부터 리튬(Li)을 선회수함에 있어, 낮은 에너지 소모량과 친환경적으로 리튬을 회수할 수 있는 효과가 있다.

[0020] 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

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법의 공정 순서도를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법 중 용액 침지 중 사용후 배터리의 화학적 방전 모식도를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법의 공정 모식도를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통하여 회수된 용액의 ICP-OES 분석 결과를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통하여 회수된 물질의 FT-IR 분광분석 결과를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통하여 회수된 음극의 ICP-OES 분석 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통해 회수된 Li 분말의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통해 회수된 음극재의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통해 회수된 음극재의 SEM 이미지를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법의 공정 모식도를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 60 Ah의 배터리의 수용액 내에서 외부케이스를 해체한 사진이미지를 도시한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통해 회수된 Li 분말의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

도 13는 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법을 통해 회수된 음극재 및 양극(양극재+양극 기재)의 XRD 분석 결과를 도시한 것이다.

도 14는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법의 공정 모식도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하

여 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.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법의 공정 순서도를 도시한 것이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법은 1) 사용후 배터리를 충전하는 단계(S100); 2) 충전된 상기 사용후 배터리를 용액 내에서 외부 파우치를 해체하여 화학적 방전을 유도하는 단계(S200); 3) 상기 화학적 방전이 완료된 후 상기 용액으로부터 음극 기재와 분리막을 분리하는 단계(S300); 4) 상기 용액으로 배터리 소재를 회수하는 단계(S400)를 포함한다.

[0027] S100은 상기 사용후 배터리의 충전을 수행함으로써, 양극 내 존재하는 리튬 이온을 음극으로 이동시켜, 열역학적으로 불안정한 충전된 음극을 용액과 반응시켜 리튬 이온이 용해되는 자발적 반응을 유도하기 위함이다. 이를 통하여, 양극 내 존재하는 리튬 이온이 제거됨에 따라 양극의 구조를 약화시킬 수 있다. 상기 충전은 후술하는 용액 내에서 진행해도 되고 용액 외부에서 미리 충전하여도 된다.

[0028] S100에서, 상기 충전은 SOC(State of Charge)가 바람직하게는 50 이상일 수 있고, 60 이상, 70 이상, 80 이상, 90이상 또는 과충전상태일 수 있다.

[0029] 이 때 충전속도는 C-rate 3 이하로 충전하는 것일 수 있다.

[0030] S100에서, 상기 사용후 배터리는 음극이 음극재로서 흑연(Graphite; C_6) 및 음극기재로서 구리 포일(Cu foil)로 구성되는 것일 수 있으며, 상기 양극이 양극재로 리튬 전이금속 산화물 및 양극기재로서 알루미늄 포일(Al foil)로 구성되는 것일 수 있다.

[0031] S100에서, 상기 사용후 배터리의 충전된 음극은 LiC_6인 것일 수 있다.

[0032] S100은 안전을 위하여 상기 사용후 배터리를 용액 상에 침지하여 충전하는 것일 수 있으며, 상기 용액은 비열이 높고 휘발성이 없는 용액일 수 있다. 상기 용액은 산소와 열(heat)을 차단시킴으로써 상기 사용후 배터리로부터 발생될 수 있는 화재를 방지하기 위함이다. 일례로서, 상기 용액은 비열이 높은 물질로서 물(water) 또는 오일(oil)일 수 있다.

[0034] 도 2는 S200의 화학적 방전 모식도를 도시한 것으로서, 도 2를 참조하면, S200은 충전된 상기 사용후 배터리를 용액에 침지한 상태에서 화학적 방전을 유도하는 것일 수 있으며, 상기 화학적 방전은 상기 사용후 배터리의 외부 파우치 해체시킴으로써 상기 용액을 상기 사용후 배터리의 내부로 공급하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 용액이 상기 사용후 배터리 내부로 유입되어 충전된 음극과 반응하는 것일 수 있다. 상기 용액이 열역학적으로 불안정한 충전된 음극과 맞닿으면서 자발적으로 반응하여 리튬이 빠져나오는 화학적 방전을 유도한다. 화학적 방전의 반응시간은 외부 파우치 해체 범위에 따라 10분 내지 24시간 일 수 있다.

[0035] S200에서 상기 용액은 충전된 음극인 LiC_6와 반응하여 리튬을 용액 상으로 용해시키는 것일 수 있으며, 상기 용액은 물(water) 또는 Li이 용해되어 있는 수용액 또는 LeS (Lithium-extraction Solution) 용액일 수 있다.

[0036] 상기 용액은 상기 충전된 배터리 내부로 공급되어 음극 내 리튬이 리튬이온 형태로 상기 용액에 용해되어 수산화리튬 용액으로 존재하는 것일 수 있다. 상기 음극 내 리튬은 음극 층상구조 내 존재하는 리튬(내지 리튬이온) 또는 음극 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층과 수지상(dendrite)를 구성하는 리튬(내지 리튬이온)일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용액은 상기 충전된 배터리 내부로 공급되어 음극 내 리튬(내지 리튬이온)과 상기 용액의 강한 발열반응으로 인하여, 음극재가 음극기재인 음극 집전체(ex: Cu foil)로부터 박리되도록 하는 것이다.

[0037] 상기 LeS는 충전된 음극재와 반응하여 리튬 이온을 용액으로 탈리시키는 용매(Solvent)인 물과 리튬 화합물(수산화리튬 무수화물, 수산화리튬 일수화물, 탄산리튬 등)에 대한 용해도가 낮아 용액 내 리튬 이온을 리튬 화합물로 결정화시키는 반용매(anti-solvent)를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 순수한 물은 Li에 대한 용해도가 높아 용액 재활용이나 다수 셀 처리 시 고농도의 리튬이 축적 가능하다. 이로

인해 양극재의 격자 내로 Li이 삽입되면서 Li의 손실량(loss)이 증가할 수 있다. 그러나, 본 발명과 같이 LeS를 화학방전 용액으로 적용할 경우, Li 이온이 쉽게 LiOH 형태로 침전되어 용액 내 Li 농도가 낮출 수 있다. 따라서, 본 발명의 경우 양극재로 Li 삽입을 억제할 수 있으므로, 최종적으로 리튬 회수율을 증가시킬 수 있다.

[0039] 또한, 순수한 물은 Li에 대한 용해도가 높아 고농도 Li 수용액이 생성되면, 이에 따른 높은 pH(예를 들어, 4M LiOH 수용액의 경우 pH 14 이상)로 인하여 수용액 내의 금속(Al, Cu 등)을 단시간 내에 부식시켜 리튬 화합물을 포함하는 전체 회수 소재(양극재, 음극재, 집전체 등)의 순도가 저하되거나 회수 리튬 화합물로부터 불순물을 제거하는 추가적인 공정이 필요하다는 문제가 있다.

[0040] 그러나, 본 발명과 같이 LeS를 화학방전 용액으로 적용할 경우, Li 이온이 LiOH 형태로 침전되면서 용액 내의 -OH 이온을 감소시켜 최종 pH가 낮아지며, 그에 따라서 금속 부식을 억제하여 불순물을 감소, 전체 회수 소재의 순도를 증가시킬 수 있다는 효과가 있다.

[0041] 또한, 다량의 셀을 처리 시 높은 pH 및 격렬한 반응으로 인한 운영 상의 어려움과 작업자 안전 상의 문제를 해소하여 상용화에 강점을 가질 수 있다.

[0042] 이에 따라서, 상기 2) 단계 내지 4) 단계의 LeS의 pH는 별도의 pH 조절제를 포함하지 않음에도 불구하고 pH를 12.5 이하로 유지할 수 있다.

[0043] 이러한 효과를 내기 위하여, 본 발명의 LeS에 포함되는 반용매는 Methanol, Ethanol, 2-Propanol(Isopropyl alcohol)(IPA), Acetone, N-Methyl-2-pyrrolidone(NMP), Dimethyl Sulfoxide(DMSO), Ethylene Glycol, Propylene Glycol, Methyl acetate, Ethyl acetate, Pentane 및 Heptane로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 상기 LeS는 상기 충전된 배터리 내부로 공급되어 음극 내 리튬을 용해시킴과 동시에 반용매의 효과로 리튬을 염으로 침전시키는 것일 수 있다.

[0046] S300는 상기 화학적 방전을 완료한 후, 상기 용액, 구리 포일(Cu foil) 및 분리막(separator)을 각각 분리하는 것일 수 있다.

[0048] S400은 상기 용액으로부터 배터리 소재를 회수하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로 안전을 위해 화학방전 종료 후 10분 내지 24시간 이내에 배터리 소재를 분리하며, 회수하는 배터리 소재는 흑연(graphite), 리튬(Li) 및 양극 소재 중 어느 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용액을 감압 여과하여 흑연(graphite)을 1차 회수한 후, 상기 용액을 건조시킴으로써 리튬(Li)을 2차 회수하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 용액에 불용성 용매를 투여할 수 있다.

[0049] S400에서 상기 회수된 리튬(Li)은 리튬화합물 형태일 수 있으며, 상기 리튬화합물은 Li_2CO_3 또는 LiOH일 수 있다.

[0050] 상기 리튬화합물이 Li_2CO_3인 경우, 상기 용액에 탄산 가스, 탄산계 침전제를 투입하여 상기 리튬을 건조 및 회수하는 것일 수 있으며, 상기 탄산 가스는 CO 또는 CO_2일 수 있으며, 상기 탄산계 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 이상일 수 있다. 또는 상기 용액에 불용성 용매를 투입하여 상기 리튬을 침전시켜 여과 및 분리하여 상기 리튬을 회수하는 것일 수 있다. 상기 불용성 용매는 Li_2CO_3에 대한 용해도가 0인 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)과 같은 알코올 계열일 수 있다. 상기 용액과 상기 불용성 용매는 부피비가 1:1 내지 1:9가 되도록 혼합하는 것이 바람직할 수 있으며, 침전된 상기 리튬 화합물인 Li_2CO_3를 여과(Ex: Buchner funnel 이용) 후 건조하는 것일 수 있다.

[0051] 상기 리튬산화물이 LiOH인 경우, 상기 용액에 수산화계 침전제 또는 불용성 용매를 사용하여 LiOH를 침전시켜 여과 및 분리하여 상기 리튬을 회수하는 것일 수 있다. 상기 수산화계 침전제는 $Ca(OH)_2$일 수 있다. 상기 불용성 용매는 LiOH에 대한 용해도가 0인 것으로 보다 구체적으로 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)일 수 있다. 또한, 상기 용액과 상기 불용성 용매는 부피비가 1:1 내지 1:9가 되도록 혼합하는 것이 바람직할 수 있으

며, 침전된 상기 리튬화합물인 LiOH 슬러리를 여과(Ex: Buchner funnel 이용)하는 것일 수 있으며, 또한 대기 중 CO_2와 LiOH가 반응하여 Li_2CO_3 상이 제조되는 것을 방지하기 위하여 침전, 여과 및 분리 과정은 비활성 가스 분위기 또는 진공상태에서 건조시키는 것이 바람직하다. 상기 비활성 기체는 아르곤(Ar) 또는 질소(N_2)일 수 있다.

[0053] 또한, S400에 상기 용액으로부터 회수되는 양극 소재는 양극재 및 양극 기재일 수 있으며, 일례로서, 상기 양극재는 리튬 전이금속 산화물일 수 있으며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li[Ni,Co,Mn]O_2$, $Li[Ni,Co,Al]O_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $LiFePO_4$으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 양극 기재는 알루미늄 포일(Al foil)일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 소재의 회수방법은 리튬을 회수함에 있어서, 최소한의 에너지를 소모하는 것일 수 있으며, 일례로서, 하기 표 1의 조건으로 가정하는 경우, 회수되는 리튬 1 kg당 1.7 kWh의 에너지를 소모하는 것일 수 있다.

표 1

[0056]

구분	계산값
1 Ah, 4.8 V 충전 시 소비전력	4.8 Wh
1 Ah 배터리 내 리튬 함량	0.46 g
회수된 리튬 몰수	0.46 g/6.941 g · mol^{-1}(리튬 분자량) = 0.067 mol
회수 가능한 리튬화합물 ($LiOH \cdot H_2O$) 환산 질량	0.067 mol x 42 g/mol($LiOH \cdot H_2O$ 분자량) = 2.81g
리튬 회수 에너지 소모량	4.8 Wh / 2.81 g = 1.7 kWh/kg

[0057] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0059] **실시예 1. 1 Ah 사용후 배터리 적용**

[0060] 도 3은 1 Ah 사용후 배터리로부터 배터리 소재 회수방법의 공정 모식도를 도시한 것이다.

[0061] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 사용후 배터리로서, 하기 표 2에서와 같이, 양극의 조성이 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)을 갖는 것이며, 음극이 흑연(graphite)로 구성되며, 전해질로 $LiPF_6$을 이용한 1 Ah의 파우치 형태의 사용후 배터리(Pouch cell)(사용후 배터리 총 중량 17.2 g)를 준비하며, 준비된 사용후 배터리는 하기 표 3에서와 같은 Li 함량을 갖는 것이다. 사용후 배터리는 1 시간 동안 1 C로 SOC를 100으로 충전(Charge)시켜 음극 층상구조로 리튬을 이동시킨다. 155 mL의 물(수용액)이 채워진 수조에 투입한 상태에서 외부파우치를 먼저 제거하여 사용후 배터리를 화학적 방전시킨다(도 3의 "Chemical Discharge"). 사용후 배터리의 화학 방전 종료 후, 수조 내 수용액(검정색 수용액(Black solution) = LiOH 용액 + 흑연(graphite)), 사용후 배터리의 음극의 구리 포일(Cu foil) 및 양극(Cathode)을 회수한다(도 3의 "Separation").

[0062] 회수된 수용액은 검정색 수용액(Black Solution)으로서, 검정색 수용액을 감압 여과(Filter)하여 흑연(Graphite)을 회수하고, 음극재인 흑연을 분리시킨 용액(LiOH 용액)을 이소프로필알코올과 3:1 부피비로 혼합하여 가라앉은 침전물을 Buchner funnel 이용하여 여과 후, 대기 중에 건조하여 Li 분말(Li powder)(Li_2CO_3)를 회수하였다(도 3의 "Drying").

표 2

[0064]

구성	화학 조성	Weight(%)	Weight(g)
양극 활물질 (양극재)	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)	35	6.02
음극 활물질 (음극재)	Graphite(C_6)	20	3.44
음극 기재	Copper	10	1.72
양극 기재	Aluminum	5	0.86
전해질	Ethylene carbonate	15	2.58
	Carbonate methyl ethyl	5	0.86
	$LiPF_6$(salt)	5	0.86
분리막 (Separator)	-	5	0.86

표 3

[0065]

구분	Li(g)	Li(mol)	Li(wt%)
양극	0.43 g	0.062 mol	2.52 wt%
전해질	0.04 g	0.005 mol	0.2 wt%
합계	0.47 g	0.067 mol	2.72 wt%

[0066] **실시예 2. 1 Ah 사용후 배터리 적용**

[0067] 사용후 배터리를 1 C로 SOC를 60으로 충전(Charge)시켜 음극 층상구조로 리튬을 이동시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 사용후 배터리의 방전을 진행하였다.

[0069] **실시예 3. 1 Ah 사용후 배터리 적용**

[0070] 사용후 배터리를 1 C로 SOC를 50으로 충전(Charge)시켜 음극 층상구조로 리튬을 이동시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 사용후 배터리의 방전을 진행하였다.

[0072] **비교예 2. 기존 기술을 활용한 배터리 소재 회수**

[0073] 종래의 기술로 1 Ah 사용후 배터리로부터 배터리 소재를 회수하였다.

[0074] 구체적으로 배터리를 SOC 0%까지 방전시킨 후 자원을 추출하기 쉬운 형태로 전환하는 전처리공정과 자원을 추출하는 후처리 공정으로 구분되는 단계로 구성된 방법을 사용하였다. 전처리공법은 사용후 배터리에서 배터리 방전, 해체 및 파·분쇄 공정을 거쳐 Black powder까지 만드는 과정을 말하며, 후처리 공법에서는 이 Black powder로부터 고온 열처리 (>700° C) 또는 산처리를 거쳐 유가금속을 회수하는 것을 말한다. 이러한 방법을 사용한 결과, 32 kWh/kg의 높은 에너지가 소모되고, 다량의 CO_2 및 유해가스, 폐액 발생으로 인해 환경오염을 유발하였다.

[0076] **실험예 1. Li 함량 분석**

[0077] 상기 실시예 1에서, SOC 100으로 충전시킨 사용후 배터리를 용액 내에서 외부케이스를 해체하여 수용액인 물과 반응(화학적 방전)시키기 이전의 음극의 흑연(graphite)(Before)와 물과 반응시킨 이후의 흑연(After)에 대하여 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy) 분석을 수행하여, 흑연 내 리튬(Li)의 양을 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다.

[0078] 도 4를 참조하면, SOC 100 충전 시 음극 내 Li 양은 68402 ppm 인 바, 화학적 방전 이후 음극 내 Li 양은 1022

ppm 으로 음극 속 Li의 98 % 이상이 수용액 상으로 용해된 것을 확인할 수 있다. 음극(흑연) 내 존재하던 리튬(Li) 98% 이상이 물과의 반응을 통하여 용해되었음을 확인할 수 있다.

[0080] **실험예 2. Li 회수 분석**

[0081] 상기 실시예 1에서 사용후 배터리의 완전 방전 후의 수조 내 용액(검정색 수용액; Black solution)을 여과한 여과용액(Filtered solution), 여과 용액과 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol)을 1:3의 부피비로 혼합시킨 혼합액(Li sol:IPA 1:3), 혼합액을 30분(min) 동안 방치시켜 침전을 확인한 후 감압여과 시켜 회수한 파우더 형태의 침전물(recovery Li salt)에 대한 적외선 분광분석(FT-IR) 결과를 도 5에 도시하였다.

[0082] 도 5를 참조하면, 여과용액(Filtering solution)은 O-H기의 피크(peak)가 높게 나타나는 것을 통하여 LiOH 수용액의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 혼합액(Li sol:IPA 1:3)에서 O-H기가 감소하고 새로운 C-H 결합기가 생성됨을 통하여 Li_2CO_3로 전환되는 과정임을 확인할 수 있다. 최종적으로 침전물(recovery Li salt)은 C=O, C-H 결합기가 강하게 관찰되는 것으로부터 Li_2CO_3 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0084] 또한, 상기 실시예 1에서, SOC 100으로 충전시킨 사용후 배터리를 분해하여 수용액인 물과 반응(화학적 방전)시킨 이전의 수용액(Before)와 이후의 수용액(After)에 대하여 ICP-OES 분석을 수행하여, 수용액 내 리튬의 양을 확인하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0085] 도 6을 참조하면, 또한 수용액의 양이 155 mL를 고려할 때, 화학적 방전 이후 수용액 상의 Li 농도는 2182 mg/L(2182 ppm)인 바, 화학적 방전 이후 수용액 상의 Li의 함량은 0.3382 g인 것을 확인할 수 있으며, 이는 1 Ah 배터리 내 Li 양(0.47 g)의 약 72%에 해당하는 것이다.

[0087] **실험예 3. Li 성분 분석**

[0088] 상기 실시예 1에서 회수된 Li 분말(Li powder)에 대하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 수행하였으며, XRD 분석 결과를 도 7에 도시하였다.

[0089] 도 7을 참조하면, Li_2CO_3의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다(도 7의 "Recovery Li_2CO_3"참조).

[0090] 또한, 상기 실시예 1에서 회수된 Li 분말(Li powder)에 대하여 ICP 분석을 수행하였으며, ICP 분석 결과를 하기 표 4에 정리하였다.

표 4

[0091]

	mg/kg	MW	MW%
Li	171558	24716.61	99.6
Mg	118	4.85	0.01
Al	837	31.02	0.125
Si	218	15.571	0.062
P	923	29.799	0.12
Ca	482	12.06	0.048
K	102	2.60	0.01
Cu	42.4	0.66	0.002
Co	0.949	0.016	0
Fe	9.92	0.177	0.0007
Mn	23.5	0.427	0.001
Ni	12.2	0.20	0.001

[0093] **실험예 4. 음극재 분석**

[0094] 상기 실시예 1에서 회수된 음극재인 흑연(Graphite)에 대하여 XRD 분석을 수행하였으며, XRD 분석 결과를 도 8에 도시하였다.

[0095] 도 8을 참조하면, 회수된 음극재는 흑연(Recovery graphite)인 것을 확인할 수 있다.

[0096] 또한, 상기 실시예 1에서 회수된 음극재인 흑연(Graphite)에 대하여 SEM 이미지를 분석하였으며, SEM 이미지는 도 9에 도시하였다.

[0097] 도 9를 참조하면, 회수된 음극재인 흑연은 불순물이 관찰되지 않으며, 층상구조가 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[0099] **실험예 5. 주요 물질 회수율 분석**

[0100] 상기 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 2에서 회수 및 분리된 주요 물질에 대하여 상기 표 2 및 표 3을 기준으로 하여 회수율을 하기 표 5에 정리하였다. 하기 표 5에서의 이론상 회수량은 상기 표 2 및 표 3으로부터 계산된 것이며, 일례로서 실시예 1에서 사용된 1 Ah(1,000 mAh)의 사용후 배터리에 존재하는 리튬(0.47g)이 모두 회수되었다고 가정하고 이를 Li_2CO_3으로 환산하면, 회수 가능한 Li_2CO_3는 총 2.48g이다. 또한, 하기 표 5에서 "실제 회수량"은 상기 실시예 1을 통하여 회수 및 분리된 각 물질을 건조에 따라 측정된 실제 중량이다. 한편, 하기 표 4에서의 Li 산화물의 회수율은 Li_2CO_3을 기준으로 산정한 것이다.

표 5

[0101]

		실시예 1		실시예 2		실시예 3		비교예 2	
회수 물질	이론상 회수량	실제 회수량	회수율 (%)	실제 회수량	회수율 (%)	실제 회수량	회수율 (%)	실제 회수량	회수율 (%)
Li 화화물[1)]	2.48g	1.79g	72	0.775	31	0.687	27.7		65
흑연[2)]	3.44g	3.44g	100	3.44g	100	3.44g	100		>80
구리[3)]	1.59g	1.59g	100	1.59g	100	1.59g	100		>80
양극 물질[4)]	8.1g[5)]	8.01g	98%	8.02	99%	8.02	99%		>90

[0102] 1) Li_2CO_3

[0103] 2) C_6(그래파이트)

[0104] 3) Cu (Cu foil)

[0105] 4) $Li_xNiCoMnO_2$ (0<x<0.5) + Al foil

[0106] 5) (SOC 100 cathode weight)

[0108] **실시예 4. 사용후 배터리의 방전**

[0109] 도 10은 60 Ah 사용후 배터리로부터 배터리 소재 회수방법의 공정 모식도를 도시한 것이다.

[0110] 도 1, 도 2 및 도 10을 참조하면, 사용후 배터리(사용후 배터리)로서, 하기 표 6에서와 같이, 양극의 조성이 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$을 갖는 것이며, 음극의 조성이 흑연(graphite)로 구성되며, 전해질로 $LiPF_6$을 이용한 60 Ah의 파우치 형태의 사용후 배터리(Pouch cell)(사용후 배터리 총 중량 872.6 g)를 준비하며, 준비된 사용후 배터리는 하기 표 6에서와 같은 Li 함량을 갖는 것이다. 사용후 배터리는 1 시간 동안 1 C로 SOC를 100으로 충전(Charge)시킨다. 도 11에서와 같이, 15 L의 물(수용액)이 채워진 수조에 투입한 상태에서 외부파우치를 먼저 제

거하여 사용후 배터리 사용후 배터리를 화학적 방전시킨다(도 10의 "Chemical Discharge").

[0111] 사용후 배터리의 화학적 방전이 종료된 후, 수조 내 수용액(검정색 수용액; Black solution = LiOH 용액 + 흑연(graphite) + 양극), 사용후 배터리의 음극의 구리 포일(Cu foil)을 분리한다(도 10의 "Separation").

[0112] 회수된 수용액은 검정색 수용액(Black Solution)으로서, 검정색 수용액을 감압 여과(Filter)하여 흑연(Graphite)과 양극(양극재 및 Al foil)이 혼합된 혼합물을 회수하여 여과시킨 용액(LiOH 용액)을 이소프로필알코올과 3:1 부피비로 혼합하여 가라앉은 침전물을 Buchner funnel 이용하여 여과 후, 대기 중에 건조하여 Li 분말(Li powder)(Li_2CO_3)를 회수하였다(도 10의 "Drying").

표 6

[0113]

구성	화학 조성	Weight(%)	Weight(g)
양극 활물질(양극재)	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)	33	286.7
음극 활물질(음극재)	Graphite(C_6)	30	261.78
음극 기재	Copper	6	52.35
양극 기재	Aluminum	3	26.37
전해질	Ethylene methyl carbonate	10	87.26
	PVDF	3	17.45
	$LiPF_6$(salt)	2.3	43.63
분리막(Separator)	-	5	46.63
외부 케이스	-	7.7	67.19

[0115] **실험예 6. Li 성분 분석**

[0116] 상기 실시예 4에서 회수된 Li 분말(Li powder)에 대하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 수행하였으며, XRD 분석 결과를 도 12에 도시하였다.

[0117] 도 12를 참조하면, Li_2CO_3의 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다(도 12의 "Recovery Li_2CO_3"참조).

[0119] **실험예 7. 음극재 및 양극(양극재 및 양극기재) 성분 분석**

[0120] 상기 실시예 4에서 회수된 음극재 및 양극(NCM 및 Al)에 대하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 수행하였으며, XRD 분석 결과를 도 13에 도시하였다.

[0121] 도 13을 참조하면, 음극재인 흑연(Graphite)이 회수된 것을 확인할 수 있으며, 양극 중 양극 기재인 알루미늄(Al)이 회수된 것을 확인할 수 있으며, 양극 중 양극재인 NCM으로부터 회수된 $LiNiO_2$가 회수된 것을 확인할 수 있다.

[0123] **실험예 7. 주요 물질 회수율 분석**

[0124] 상기 실시예 4에서 회수 및 분리된 주요 물질에 대하여 상기 표 6을 기준으로 하여 회수율을 하기 표 7에 정리하였다.

표 7

[0125]

회수물질	조성	이론상 회수량(g)	실제 회수량(g)	회수율(%)
Li 산화물	Li_2CO_3	109.7	85.4	77.8
구리	Cu(Cu foil)	52	52	100

전극 파우더	C_6(graphite)+$Li_xNiCoMnO_2$(0<x<0.6)+ Aluminum foil	642	640	99.8

[0127] **실시예 5. 1 Ah 사용후 배터리 적용**

[0128] 수용액 대신 LeS를 용액으로 사용하였으며, LeS는 Isopropyl Alcohol(Anti-solvent):H2O(Solvent)=3:1 부피 비율로 제조, 300rpm 30분 교반하여 제조하였다. 실시예 1과 같이 LeS 용액에 SOC 100% 충전된 1Ah 셀을 침지시킨 후 외부케이스를 해체하였으며, 수용액을 사용한 실시예 1 과 달리 위 LiC_6와 LeS가 반응하여 Li 화합물 형태로 석출되어 가라앉는다. 따라서 분리과정에서 LeS 용액과 Li 화합물, graphite가 혼합된 침전물을 감압여과를 통해 회수하고, 침전물은 물에 침지시켜 Li 화합물을 용해시킨 후 감압여과를 통해 graphite와 분리하였다. Li 수용액을 이소프로필 알코올과 1:7 부피비로 혼합하여 가라앉은 Li 침전물을 Buchner funnel 이용하여 여과 후, 대기 중에 건조하여 Li 분말(Li powder)(Li_2CO_3)를 회수하였다(도 14의 "Drying"참조).

[0129] 상기 실시예 5에서 회수 및 분리된 주요 물질에 대하여 상기 표 2를 기준으로 하여 회수율을 하기 표 8에 정리하였다.

표 8

[0130]

회수물질	조성	이론상 회수량(g)	실제 회수량(g)	회수율(%)
Li 화합물	Li_2CO_3	2.48	1.645	66.3
구리	Cu(Cu foil)	1.59	1.59	100
흑연	C_6(graphite)	3.44	3.44	100
양극물질	$Li_xNiCoMnO_2$(0<x<0.6) + Aluminum foil	8.1	8.1	100

[0131] 또한, 상기 실시예 5에서 회수된 Li 분말(Li powder)에 대하여 ICP 분석을 수행하였으며, ICP 분석 결과를 하기 표 9에 정리하였다.

표 9

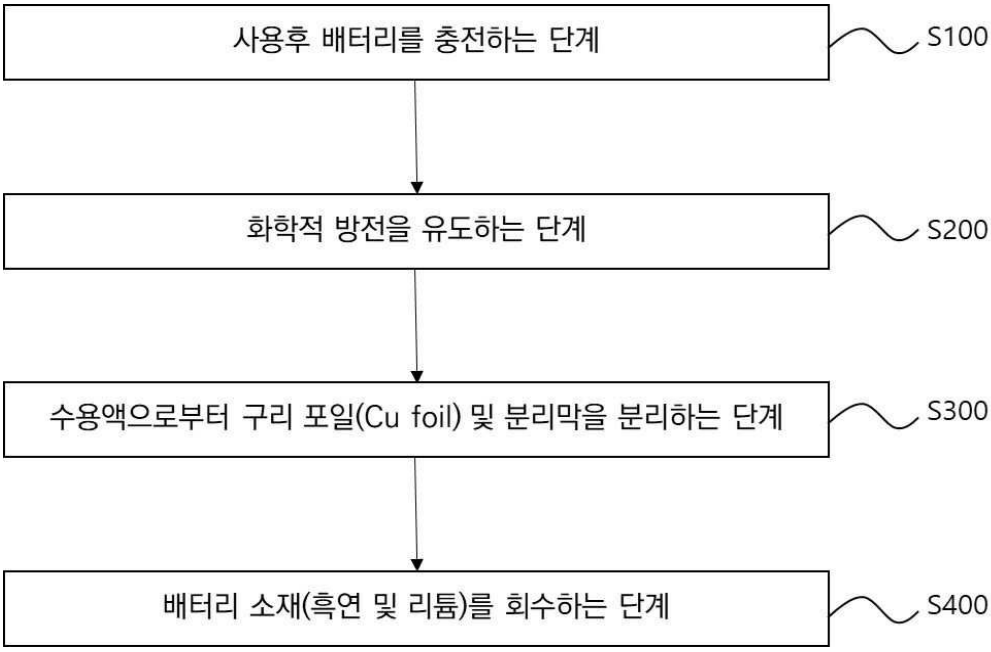
[0132]

	mg/kg	MW	MW %
Li	187347	26991.35	99.8
Mg	13.4	0.551	0.002
Al	10	0.370	0.001
Si	204	14.57	0.05
P	192	6.198	0.02
Ca	138	3.44	0.01
K	137	3.50	0.01
Cu	71.2	1.120	0.04
Co	2.29	0.0388	0.0001
Fe	85	1.522	0.005
Mn	3.19	0.058	0.0002
Ni	0	0	0

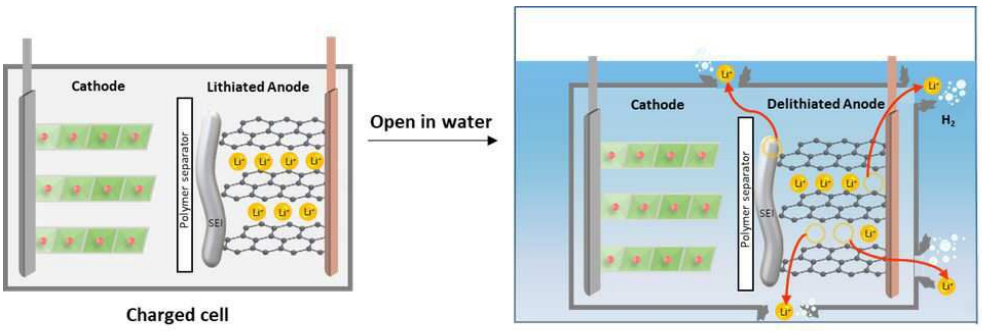
[0133] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지 만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하 고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

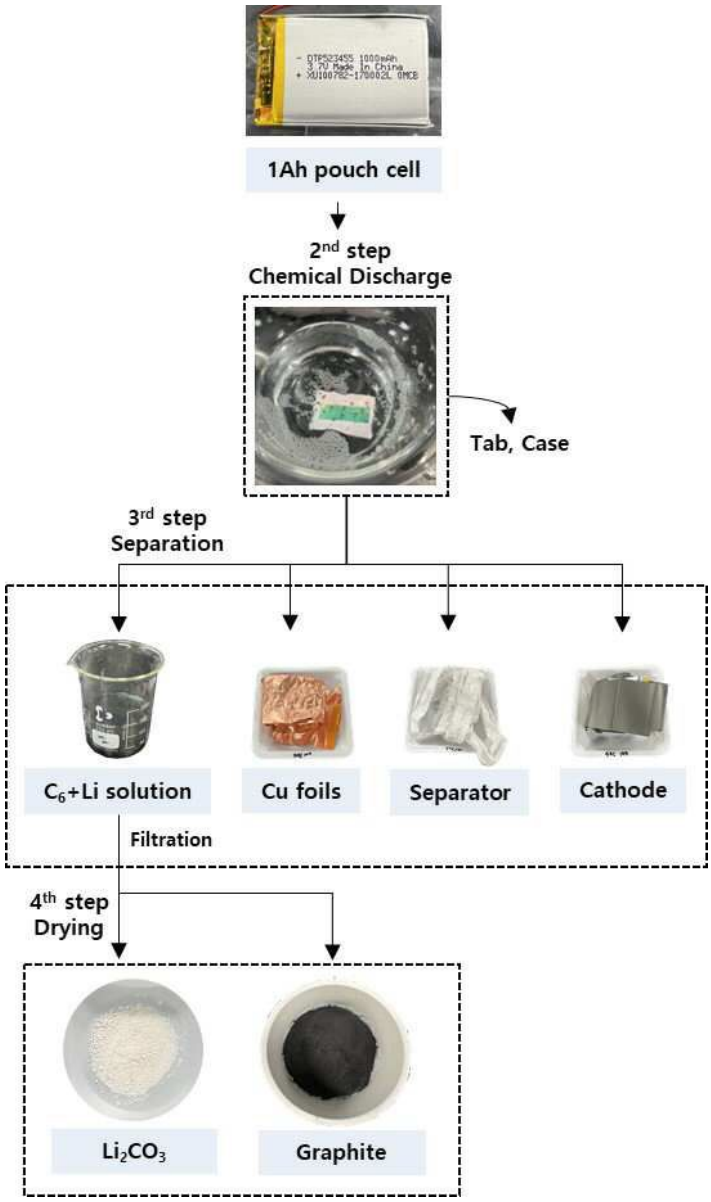
도면1


사용후 배터리를 충전하는 단계
S100
화학적 방전을 유도하는 단계
S200
수용액으로부터 구리 포일(Cu foil) 및 분리막을 분리하는 단계
S300
배터리 소재(흑연 및 리튬)를 회수하는 단계
S400

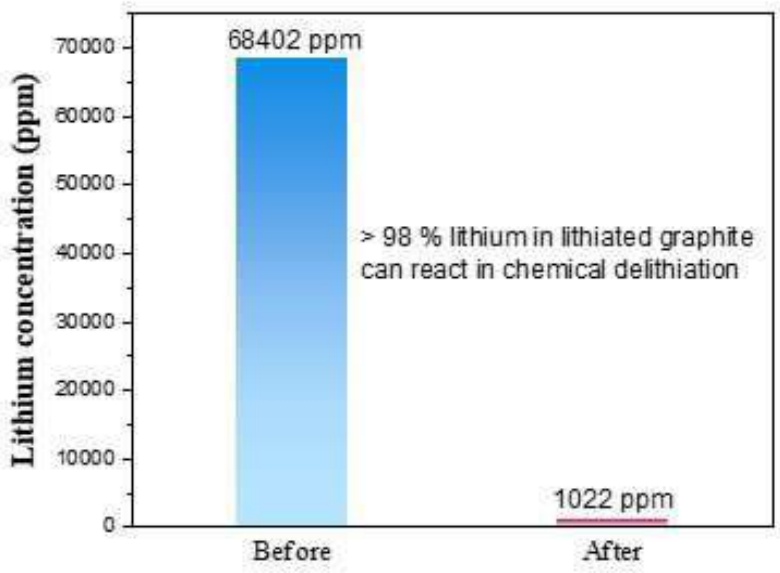
도면2


Cathode
Lithiated Anode
Polymer separator
SEI
Charged cell
Open in water
Cathode
Delithiated Anode
Polymer separator
SEI
H_2

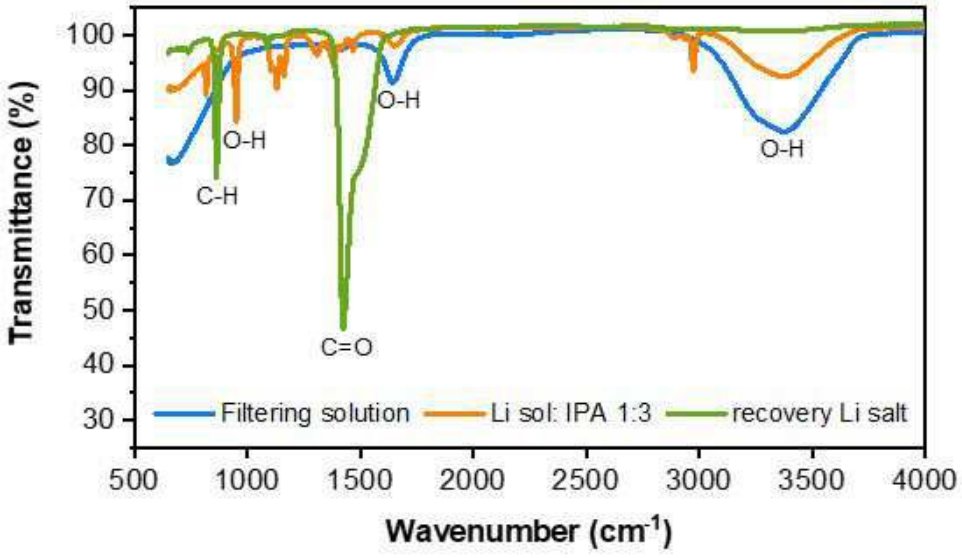
도면3


1Ah pouch cell
2nd step
Chemical Discharge
Tab, Case
3rd step
Separation
C6+Li solution
Cu foils
Separator
Cathode
Filtration
4th step
Drying
Li2CO3
Graphite

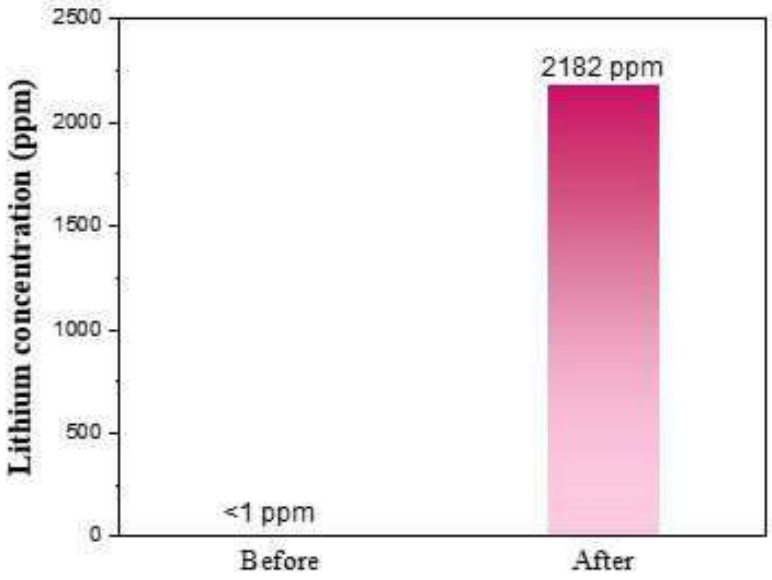
도면4


68402 ppm
> 98 % lithium in lithiated graphite
can react in chemical delithiation
1022 ppm
Lithium concentration (ppm)
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Before
After

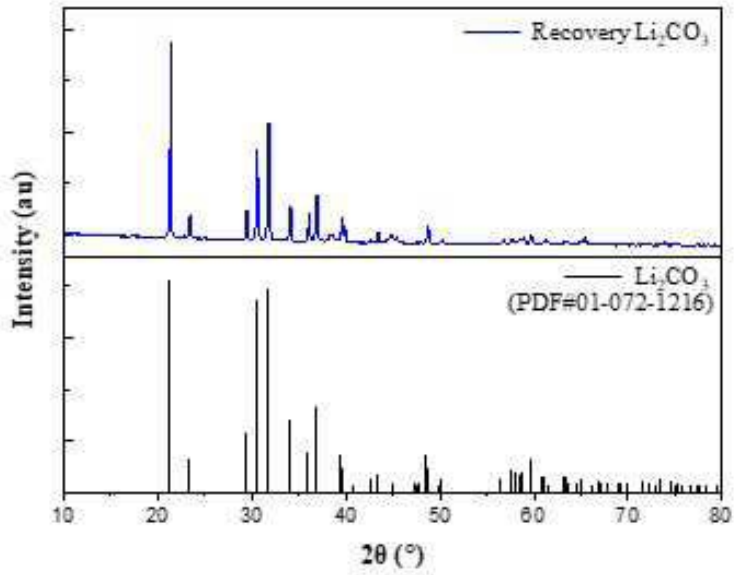
도면5


Transmittance (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
O-H
C-H
O-H
C=O
O-H
Filtering solution
Li sol: IPA 1:3
recovery Li salt
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Wavenumber (cm-1)

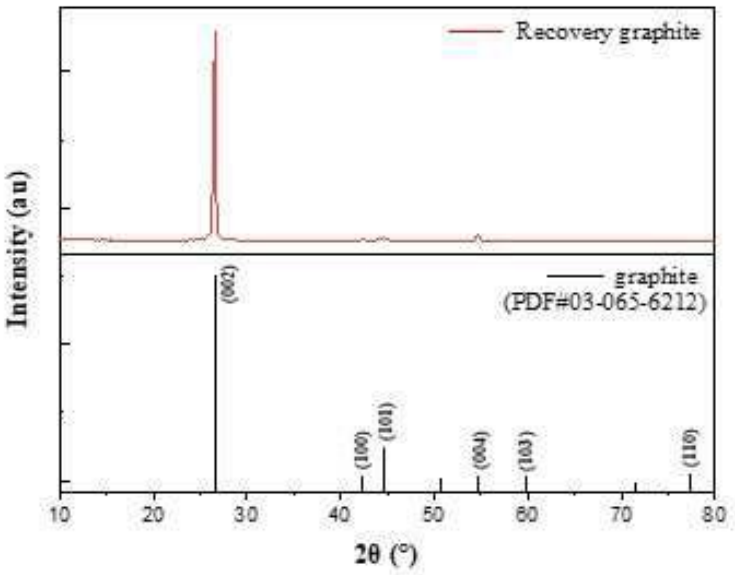
도면6


Lithium concentration (ppm)
2500
2000
1500
1000
500
0
2182 ppm
<1 ppm
Before
After

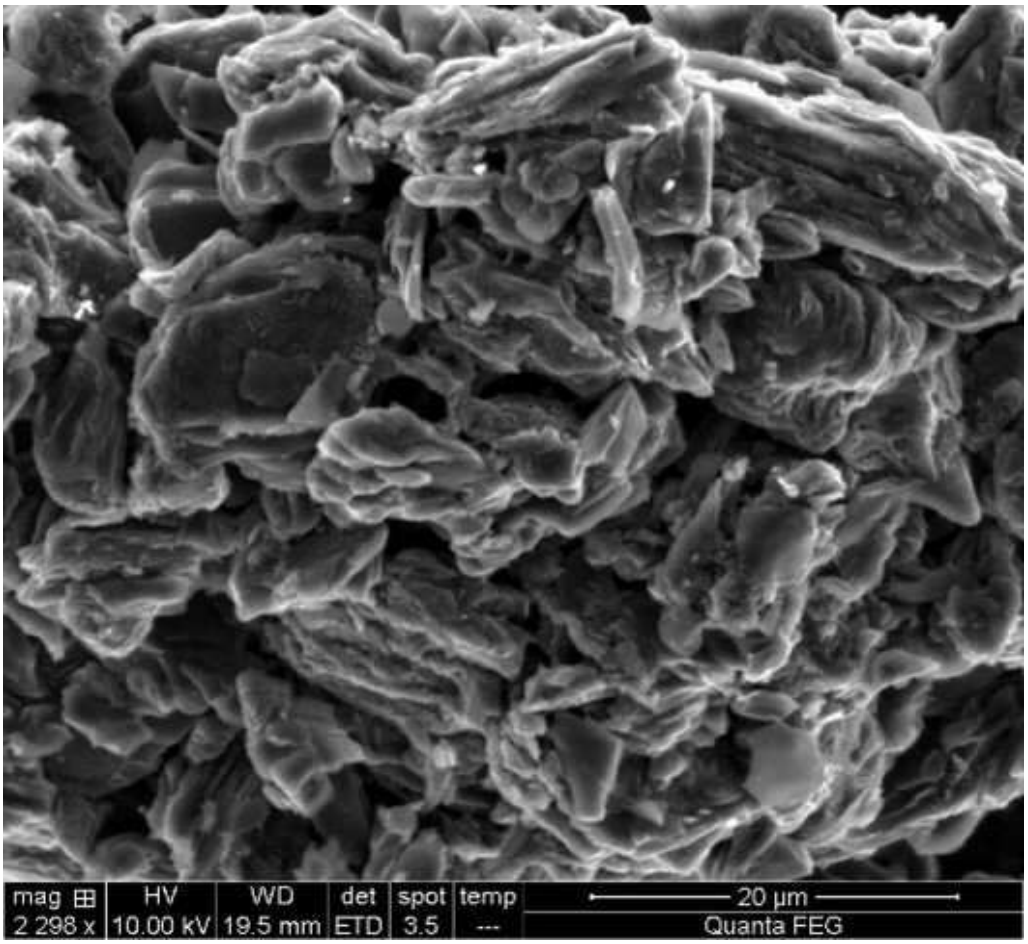
도면7


Recovery Li2CO3
Li2CO3
(PDF#01-072-1216)
Intensity (au)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

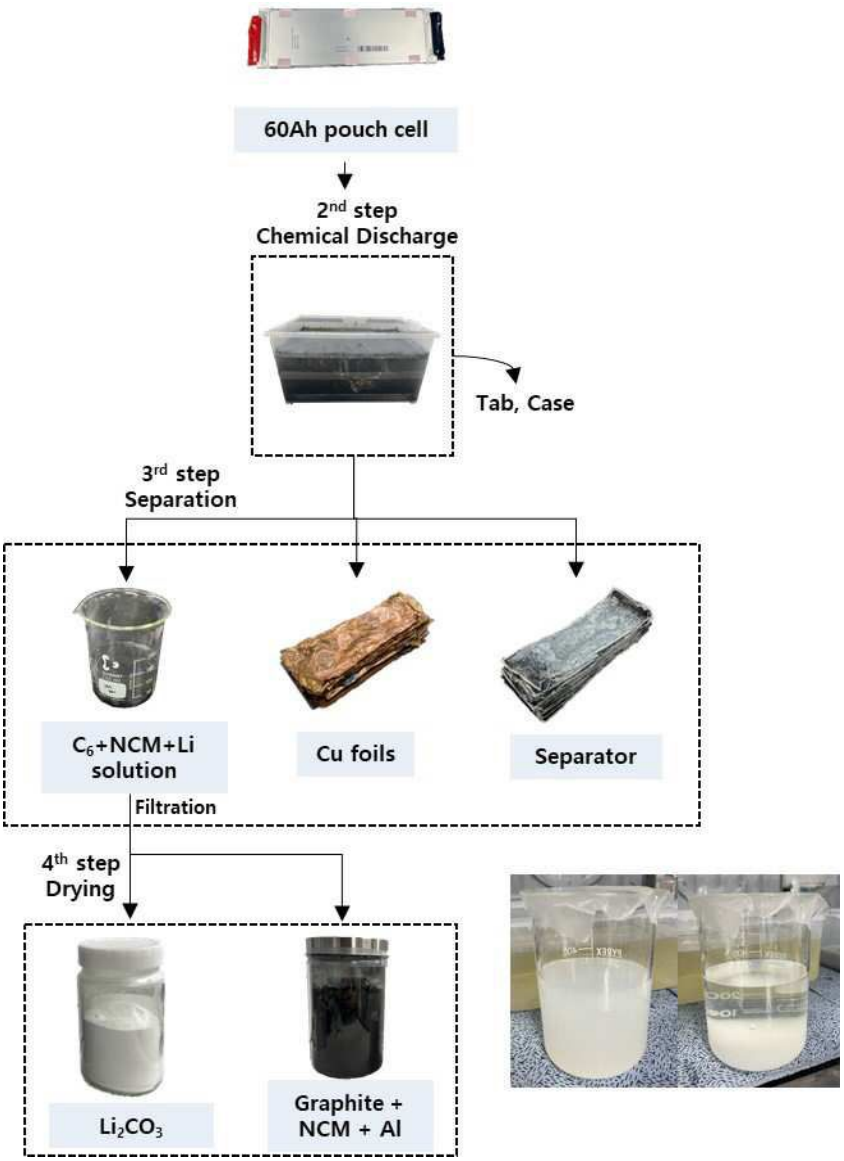
도면8


Recovery graphite
graphite
(PDF#03-065-6212)
Intensity (a.u)
(002)
(100)
(101)
(004)
(103)
(110)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

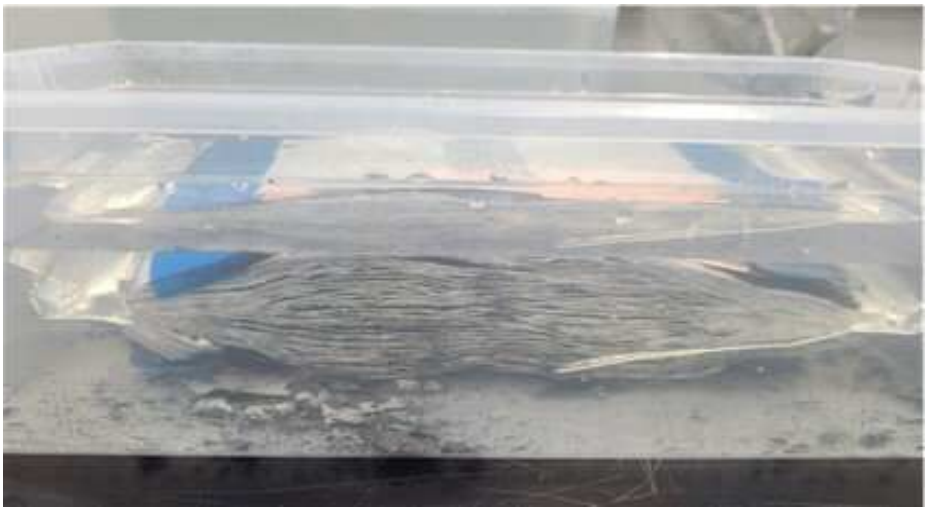
도면9


mag
2 298 x
HV
10.00 kV
WD
19.5 mm
det
ETD
spot
3.5
temp
---
20 µm
Quanta FEG

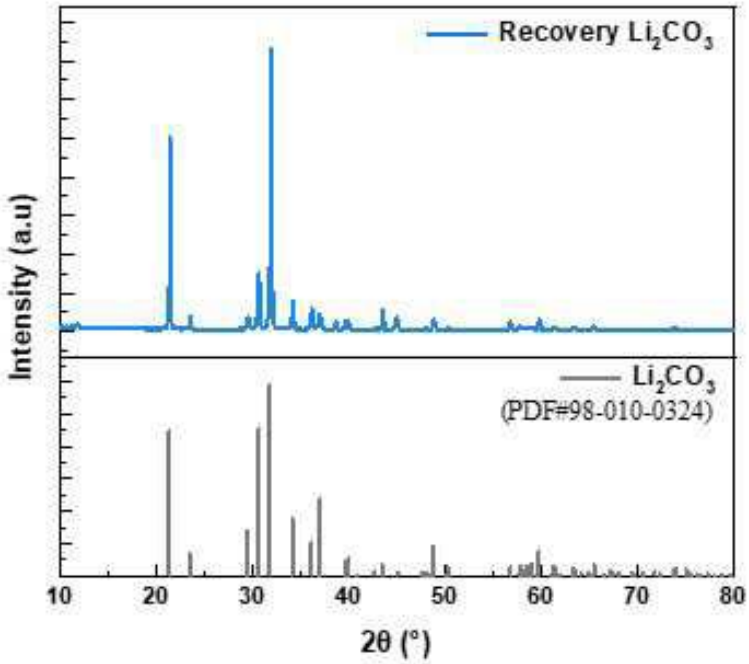
도면10


60Ah pouch cell
2nd step
Chemical Discharge
Tab, Case
3rd step
Separation
C6+NCM+Li
solution
Cu foils
Separator
Filtration
4th step
Drying
Li2CO3
Graphite +
NCM + Al

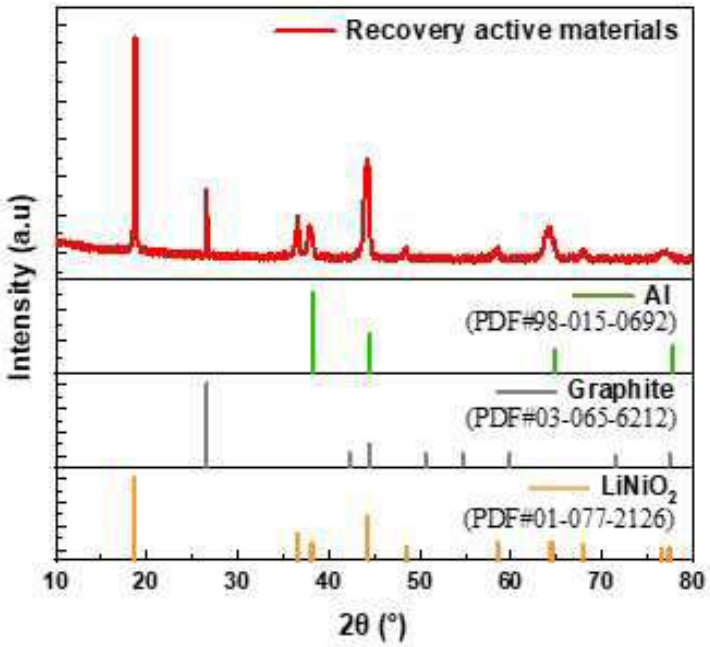
도면11



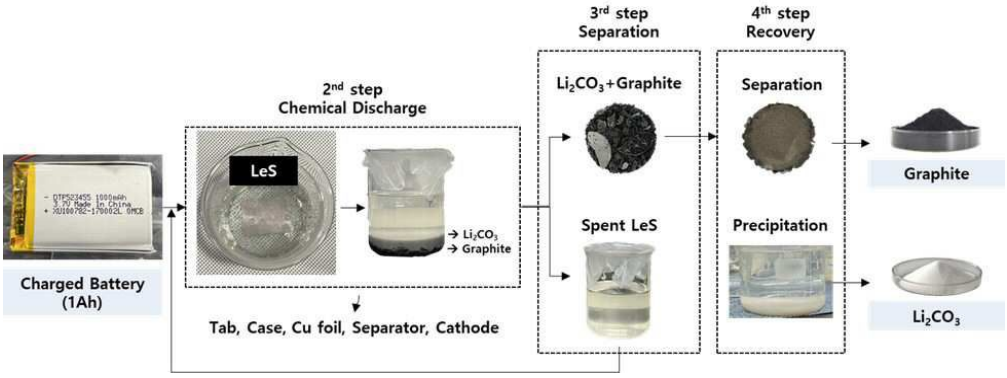
도면12


Recovery Li_2CO_3
Intensity (a.u)
Li_2CO_3
(PDF#98-010-0324)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

도면13


Recovery active materials
Intensity (a.u)
Al
(PDF#98-015-0692)
Graphite
(PDF#03-065-6212)
$LiNiO_2$
(PDF#01-077-2126)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

도면14


3rd step
Separation
4th step
Recovery
2nd step
Chemical Discharge
Li2CO3+Graphite
Separation
Graphite
LeS
→ Li2CO3
→ Graphite
Spent LeS
Precipitation
Charged Battery
(1Ah)
Tab, Case, Cu foil, Separator, Cathode
Li2CO3