(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0124660
(43) 공개일자 2024년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) *C22B 11/00* (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/54 (2023.01)
B01J 23/462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0017428
(22) 출원일자 2023년02월09일
심사청구일자 2024년02월21일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남회
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배렉슬)
박희선
서울특별시 동작구 여의대방로10길 14, 103동 1802호 (신대방동, 경남교수아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

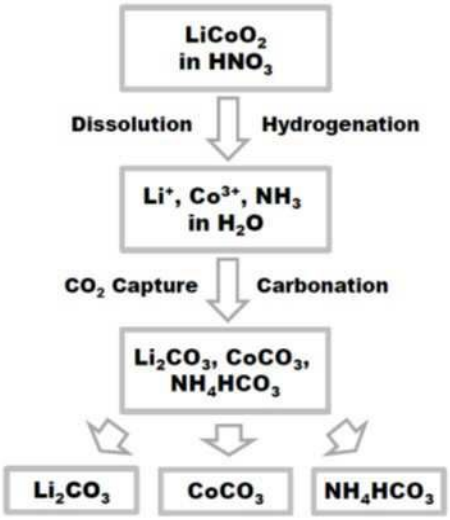
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물로부터 유가 금속을 회수하는 방법**

(57) 요 약

본원은 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물로부터 유가 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/50 (2024.01)
C22B 11/048 (2013.01)
C22B 3/065 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711150505
과제번호	COMPA2021-JDH-1-SB-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성(R&D)
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.07.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166779
과제번호	2019R1A2C1003666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고반응성 전구체 기반 친환경 저에너지 고체 화학 반응의 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물; 질산; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 금속 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는,

유가 금속의 회수 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 촉매는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 것인, 유가 금속의 회수 방법:

[화학식 Ⅰ]

H_xRuO_2;

상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 복합 금속 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 50 중량부로 사용되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 20℃ 내지 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소의 압력은 0.1 MPa 내지 5 MPa인 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수소의 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것인, 유가 금속의 회수 방법.

청구항 11

하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며,

단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서,

제 1 항에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매:

[화학식 Ⅰ]

H_xRuO_2;

상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 루테늄 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 입사각 (2Θ)이 18.38° < 2Θ <18.42° , 25.45° < 2Θ <25.51° , 26.26° < 2Θ <26.32° , 33.45° < 2Θ <33.51° , 35.28° < 2Θ <35.34° , 36.24° < 2Θ <36.30° , 37.32° < 2Θ <37.38° , 39.55° < 2Θ <39.61° , 40.61° < 2Θ <40.67° , 41.46° < 2Θ <41.52° , 49.17° < 2Θ <49.23° , 52.31° < 2Θ <52.37° , 54.03° < 2Θ <54.09° , 54.70° < 2Θ <54.76° , 55.95° < 2Θ <56.01° , 59.97° < 2Θ <60.03° , 60.40° < 2Θ <60.46° , 61.92° < 2Θ <61.98° , 63.94° < 2Θ <64.00° , 65.79° < 2Θ <65.85° 및 69.13° < 2Θ <69.19° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 루테늄 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, C2/m, P2/c, C2/c, P2/m, 또는 $P2_1/m$의 구조인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

5 Å≤ a ≤6 Å, 5 Å≤ b ≤6 Å 및 5 Å≤ c ≤6 Å이고,

베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

a=5.3533 Å, b=5.0770 Å, c=5.3532 Å이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물로부터 유가 금속을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 배터리(lithium ion battery; LIB)는 양극, 음극, 분리막, 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입과 박리 반응을 통해 충전 및 방전이 이루어지는 이차전지이다. 리튬 이온 배터리는 에너지 밀도가 높고, 높은 용량을 발휘할 수 있어서 전자 기기는 물론이고 자동차의 동력원으로도 사용되고 있다.

[0003] 전기차의 증대와 함께 리튬 이온 배터리의 수요도 함께 급증하고 있다. 복합 산화물로 이루어진 양극재는 전체 배터리 제조 비용의 60% 이상을 차지할 정도로 중요하다. 따라서, 양극을 구성하는 주요 금속인 리튬, 니켈, 망간, 및 코발트의 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 그러나, 상기 주요 금속의 매장량은 제한적이기 때문에 사용한 리튬 이온 배터리의 재사용(reuse) 또는 재활용(recycle)은 경제적인 측면에서 점점 중요한 이슈가 되고 있다. 그 중에서도 재활용은 폐기된 배터리를 해체 후 고가의 주요 금속 성분들을 추출해서, 새로운 리튬 이온 배터리 제조를 위한 원료로 사용할 수 있기 때문에 재활용 기술이 점차적으로 중요해지고 있다.

[0004] 폐 배터리의 재활용 방법은 직접 재활용(direct recycling), 건식 야금(pyro-metallurgy), 및 습식 야금(hydro-metallurgy)의 3 가지로 나눌 수 있다. 그 중에서도 습식 야금 방식은 활성 금속만을 선택적으로 분리할 수 있고 에너지 비용이 적게 들기 때문에 현재 널리 사용하고 있는 기술이다. 현재 습식 야금 공정은 폐기된 배터리를 해체한 후에 주요 금속 성분들을 포함하고 있는 양극재를 재활용하는데 주안점을 두고 있다.

[0005] 양극재는 리튬과 금속 전구체의 고체 반응을 통하여 합성된 복합 산화물로서, 금속 성분의 조합에 따라 종류와 성능이 달라진다. 현재 가장 대표적으로 사용되는 양극 재료로는 $LiCoO_2$ 구조에서 니켈, 망간, 코발트가 코발트 자리에 모두 고용된, $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$(lithium nickel manganese cobalt oxide; NMC)으로 표시되는 재료이다. Ni:Mn:Co의 비율이 1:1:1인 경우 'NMC-111'로 표시되며, Ni:Mn:Co의 비율이 8:1:1인 경우 'NMC-811'로 표시된다. 이외에도, 니켈-코발트-알루미늄(nickel cobalt aluminum; NCA), 및 리튬-철-인산(lithium iron phosphate; LFP) 조성을 갖는 복합 산화물 양극재가 사용되고 있다.

[0006] 습식 야금 방식은 양극 재료에서 원하는 금속을 추출하기 위해 일반적으로 산성 수용액을 사용한다. 특히, 황산 또는 염산과 같은 강산으로 양극 내의 분말을 모두 녹이고, 상기 녹은 용액에서 철이나 알루미늄과 같은 전극 재료와 무관한 성분들을 침전을 통해서 정제한 후, pH를 증가시켜가며 활성 금속들을 순차적으로 회수한다. 공정마다 조금씩 상이하나, 일반적으로는 망간, 코발트, 및 니켈 순서로 선택적 침전 방식을 통해서 분리한다. 리

튬은 탄산리튬으로 전환한 후, 증발 및 농축 과정을 통하여 수산화리튬으로서 회수한다.

[0007] 지금까지 보고된 추출 시약 중에서 비교적 널리 사용되고 있는 조합은 황산과 과산화수소(H_2SO_4/H_2O_2)이다. 시약의 최적 추출 효율을 달성하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있으며, 주요 변수로는 산의 농도, 추출 시간, 추출 온도, 고체-액체 비율, 및 환원제 첨가가 포함된다. 많은 선행 연구에 따르면, 첨가제로서 과산화수소를 사용했을 때 추출 효율이 증가하는 것이 확인되었다. 여기서, 과산화수소는 불용성인 Co(Ⅲ) 물질을 가용성인 Co(Ⅱ)로 전환시키는 환원제의 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

[0008] 습식 야금 공정은 비교적 쉬운 산 처리 공정을 통해서 활성 유가 금속을 추출해낼 수 있는 장점에도 불구하고, 황산과 같은 강산을 다량 사용하는 점, 및 추가적인 분리를 위해서 다양한 용매를 사용하기 때문에 환경에 치명적인 폐수가 많이 발생하는 점 등의 문제가 있다. 따라서, 강산의 과도한 사용과 용매의 종류나 양을 억제하면서 유용한 금속을 추출할 수 있는 새로운 방법을 개발한다면, 폐기한 리튬 이온 배터리를 좀 더 친환경적이고 경제적으로 재활용할 수 있을 것으로 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2020-0096965호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원은 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물로부터 유가 금속을 회수하는 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원의 제 1 측면은, 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물; 질산; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 금속 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 유가 금속의 회수 방법을 제공한다.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매를 제공한다:

[0014] [화학식 Ⅰ]

[0015] H_xRuO_2;

[0016] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

발명의 효과

[0017] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법은 과량의 강산을 사용하지 않기 때문에 종래의 회수 방법과 비교하여 폐수 발생량을 감소시켜, 친환경적 공정을 구현할 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법은 천연 광석으로부터 공급받는 유가 금속의 부족현상을 보완할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법은 종래의 습식 야금 공정과 비교하여, 고품질의 유가 금속을 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물로부터 단일 공정을 통하여 회수할 수 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법은 부수적으로 고가의 암모니아 화합물을 제조할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법을 이용하여 수득할 수 있는 유가 금속의 수득 비율은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 반응이 수행될 수 있고, 반응 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있으므로, 경제적이다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 유가 금속의 회수 방법은 포집된 이산화탄소를 반응물로 사용하여 이산화탄소를 저감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, $LiCoO_2$를 포함하는 질산, 이산화탄소, 및 수소를 촉매 반응시켜 탄산 리튬, 탄산 코발트, 및 암모니아 화합물을 수득하는 반응의 모식도이다.

도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산 리튬(Li_2CO_3)의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction) 그래프이다.

도 3은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산 코발트($CoCO_3$)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 4는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate; NH_4HCO_3)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 5는, 본원의 실시예 2에 따라 분리된 침전물의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 6은, 본원의 실시예 5에 따라 제조된 $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0034] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 제 1 측면은, 폐 양극 재료 또는 복합 금속 화합물; 질산; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 금속

및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 유가 금속의 회수 방법을 제공한다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료는 본 기술분야에 사용되고 있거나 본 기술분야의 발전에 따라 확장되는 양극 재료에 적용될 수 있는 물질이라면, 본 발명이 적용될 수 있는 범위에서 확장될 수 있다. 예를 들어, 상기 폐 양극 재료는 Li, Ni, Co, Mn, Al 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, NCM(니켈-코발트-망간), NCA(니켈-코발트-알루미늄), 또는 LFP(리튬-인산-철)일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 화합물은 Li, Ni, Co, Mn, Al 및 Fe에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 비제한적인 예로서 산화물, 인산화물, 또는 황화물일 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 단일 원소 또는 이온 상태의 화합물로 수득되는 것일 수 있다. 상기 화합물은 염(salt)으로 수득될 수 있으며, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 비제한적 예로서, 상기 화합물은 탄산염, 인산염, 또는 황화염일 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 금속 화합물에 포함되는 금속 및 상기 수득되는 금속은, 본 기술분야에 사용되고 있거나 본 기술분야의 발전에 따라 확장되는 양극 재료에 적용될 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 금속 화합물에 포함되는 금속 및 상기 수득되는 금속은 Li, Ni, Mn, Co, Fe, 및 Al에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도는 약 0.1 M 내지 약 5 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 3 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 0.1 M 내지 약 1 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 또는 약 4 M 내지 약 5 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우에는 탄산 금속 화합물의 형성 속도가 느려지고, 약 5 M 초과인 경우에는 높은 산성도로 인하여 반응이 진행되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브데넘(Mo), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[0044] [화학식 Ⅰ]

[0045] H_xRuO_2;

[0046] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$임.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경이 약 10 nm 이하인 경우, 반응 활성이 증진될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경은 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 또는 약 4 nm 이하일 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상기 화학식 Ⅰ로서 표시되는 루테늄 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 활성 및/또는 안정성 측면에서 바람직하나, 보조 촉매로서 다른 금속 또는 금속염을 추가적으로 사용할 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 복합 금속 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 폐 양극 재료 또는 상기 복합 금속 화합물 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 30 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 1 중량부 내지 약 30 중량

부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 10 중량부 내지 약 50 중량부, 약 10 중량부 내지 약 40 중량부, 약 10 중량부 내지 약 30 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부, 약 20 중량부 내지 약 40 중량부, 약 20 중량부 내지 약 30 중량부, 약 30 중량부 내지 약 50 중량부, 약 30 중량부 내지 약 40 중량부, 또는 약 40 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 양극 재료 또는 상기 복합 금속 화합물에 대하여 상기 촉매의 중량 비율이 약 0.1 이하인 경우 반응이 완료될 때까지 24 시간 이상 소요될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20 ℃내지 약 150℃, 약 20℃ 내지 약 140℃, 약 20℃ 내지 약 130℃, 약 30℃ 내지 약 150℃, 약 30℃ 내지 약 140℃, 약 30℃ 내지 약 130℃, 약 40℃ 내지 약 150℃, 약 40℃ 내지 약 140℃, 약 40℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 또는 약 50℃ 내지 약 130℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 60℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 2 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 1 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 2 MPa, 또는 약 0.3 MPa 내지 약 1 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.5 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 4 MPa, 또는 약 1.5 MPa 내지 약 3 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 2 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것일 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속은 상기 용액의 침전물로서 여과를 통하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아는 상기 용액에 산을 첨가하여 암모니아 화합물 형태로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 Ⅰ로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테늄 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 유가 금속의 회수 방법에 사용되는, 루테늄 산화물 촉매를 제공한다:

[0061] [화학식 Ⅰ]

[0062] H_xRuO_2;

[0063] 상기 화학식 Ⅰ에서, $0< x \leq 4$ 임.

[0064] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 대하여, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 약 0.1 내지 약 3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내

지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

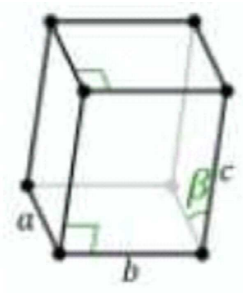
[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 대하여, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테늄 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4 이면, 상기 단사정계 구조의 루테늄 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 Ⅰ에서 x가 0이면, 정방정계 금홍석 (rutile) 구조의 루테늄 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 Ⅰ에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테늄 산화물 (H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테늄 산화물 (RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 입사각 (2Θ)이 18.38° < 2Θ <18.42° , 25.45° < 2Θ <25.51° , 26.26° < 2Θ <26.32° , 33.45° < 2Θ <33.51° , 35.28° < 2Θ <35.34° , 36.24° < 2Θ <36.30° , 37.32° < 2Θ <37.38° , 39.55° < 2Θ <39.61° , 40.61° < 2Θ <40.67° , 41.46° < 2Θ <41.52° , 49.17° < 2Θ <49.23° , 52.31° < 2Θ <52.37° , 54.03° < 2Θ <54.09° , 54.70° < 2Θ <54.76° , 55.95° < 2Θ <56.01° , 59.97° < 2Θ <60.03° , 60.40° < 2Θ <60.46° , 61.92° < 2Θ <61.98° , 63.94° < 2Θ <64.00° , 65.79° < 2Θ <65.85° 및 69.13° < 2Θ <69.19° 인 각 위치에서 회절피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu Kα 선)에 의해 결정되는 입사각 (2Θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테늄 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, C2/m, P2/c, C2/c, P2/m, 또는 $P2_1/m$의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테늄 산화물의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 하기 도면과 같이 나타낼 수 있으며, 격자 상수 a 내지 c, 및 모서리 사이의 각도는 하기와 같이 정의될 수 있다:



[0071]

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, 5 Å≤ a ≤6 Å, 5 Å≤ b ≤6 Å, 및 5 Å≤ c ≤6 Å 이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c는 각각 독립적으로, 약 5 Å 내지 약 6 Å, 약 5.1 Å 내지 약 6 Å, 약 5.2 Å 내지 약 6 Å, 약 5.3 Å 내지 약 6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.1 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.2 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5.3 Å 내지 약 5.4 Å 또는 약 5.35 Å 내지 약 5.4 Å일 수 있으며, 상기 b는 약 5 Å 내지 약 6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.8 Å, 약 5 Å 내지 약 5.6 Å, 약 5 Å 내지 약 5.4 Å, 약 5 Å 내지 약 5.2 Å 또는 약 5 Å 내지 약 5.1 Å일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112 ° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116° 또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, a=5.3533 Å, b=5.0770 Å, c=5.3532 Å이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0075] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0077] [실시예]

[0078] 실시예 1

[0079] 0.2 g의 $LiCoO_2$ (2.04 mmol), 촉매로서 10 mg의 H_xRuO_2 (0.075 mmol)(x는 0< x ≤4임), 및 1 M의 HNO_3 2 mL를 수열반응기에 넣고, 상기 수열반응기의 내부를 0.5 MPa의 이산화탄소 및 2.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 100℃에서 20 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 생성된 침전물과 잔류 용액을 분리하였다.

[0080] Li_2CO_3은 물에 녹여 $CoCO_3$와 분리하였으며, 건조 후 수득한 Li_2CO_3의 질량은 0.731 g(0.99 mmol)이며, $LiCoO_2$을 기준으로 계산한 Li_2CO_3의 수득 비율은 95.1%이다. 수득한 $CoCO_3$의 질량은 0.234 g(1.97 mmol)이며, $LiCoO_2$을 기준으로 계산한 $CoCO_3$의 수득 비율은 91.6%이다. 상기 침전물은 X-선 분말 회절 분석법(powder X-ray diffraction)을 통하여 탄산 리튬(Li_2CO_3)과 탄산 코발트($CoCO_3$)임을 확인하였다 (도 2 및 3 참조).

[0081] 반응 후 잔류 용액을 자외선 가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)으로 분석한 결과, 질소 산화물 이온(NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다. 상기 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate; NH_4HCO_3)으로 확인되었다 (도 4 참조). 수득한 NH_4HCO_3의 질량은 0.095 g(0.72 mmol)이며, 질산을 기준으로 계산한 NH_4HCO_3의 수득 비율은 81.7%이다.

[0082] <반응물 변경>

[0083] 실시예 2

[0084] 반응물로서 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ (0.197 g, 2.04 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$으로 확인되었다 (도 5 참조). $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 기준으로 생성된 Li_2CO_3의 수득 비율은 90.1%이며, $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$의 수득 비율은 84.8%이다. 반응 후, 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3로 확인되었다.

[0085] 실시예 3

[0086] 반응물로서 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$(0.198 g, 2.04 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$으로 확인되었다. $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ 기준으로 생성된 Li_2CO_3의 수득 비율은 93.1%이며, $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$의 수득 비율은 80.1%이다. 반응 후, 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3로 확인되었다.

[0087] 실시예 4

[0088] 반응물로서 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(0.198 g, 2.04 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한

방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$으로 확인되었다. $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 기준으로 생성된 Li_2CO_3의 수득 비율은 92.1%이며, $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$의 수득 비율은 82.8%이다. 반응 후, 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3로 확인되었다.

[0089] 실시예 5

[0090] 반응물로서 $LiFePO_4$(0.322 g, 2.04 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 침전물은 Li_2CO_3와 $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$의 결정상을 가짐을 확인하였다 (도 6 참조). $LiFePO_4$ 기준으로 생성된 Li_2CO_3의 수득 비율은 95.1%이다.

[0091] 실시예 6

[0092] 반응물로서 폐 배터리를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 상기 폐 배터리는 반응 전 800℃에서 10 시간 동안 열처리되었으며, 이후 원소 분석을 통하여 미량의 알루미늄이 포함된 $Li_{0.98}Ni_{0.60}Mn_{0.19}Co_{0.17}O_2$의 조성을 가짐을 확인하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 방법을 통하여, 분리된 침전물은 $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$으로 확인되었다 (도 7 참조). 폐 배터리 원소 분석을 기준으로 하여 수득된 Li_2CO_3의 수득 비율은 86.7%이며, $NiCO_3$, $MnCO_3$, 및 $CoCO_3$의 수득 비율은 78.8%이다. 반응 후, 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3로 확인되었다.

[0093] <촉매의 종류 변경>

[0094] 실시예 7

[0095] 촉매로서 루테늄 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 탄산 화합물(Li_2CO_3 및 $CoCO_3$)의 수득 비율은 5% 미만으로써, 상기 탄산 화합물은 매우 소량 생성된 것으로 추정된다.

[0096] 실시예 8

[0097] 촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 방법을 통하여 분리된 침전물은 $CoCO_3$으로 확인되었다. Li_2CO_3의 수득 비율은 25.8%이고, 및 $CoCO_3$의 수득 비율은 32.5%이다. 반응 후, 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3로 확인되었다.

[0098] 실시예 9

[0099] 촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 탄산 화합물(Li_2CO_3 및 $CoCO_3$)의 수득 비율은 5% 미만으로써, 상기 탄산 화합물은 매우 소량 생성된 것으로 추정된다.

[0100] 실시예 10

[0101] 촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 수득된 탄산 화합물(Li_2CO_3 및 $CoCO_3$)의 수득 비율은 5% 미만으로써, 상기 탄산 화합물은 매우 소량 생성된 것으로 추정된다.

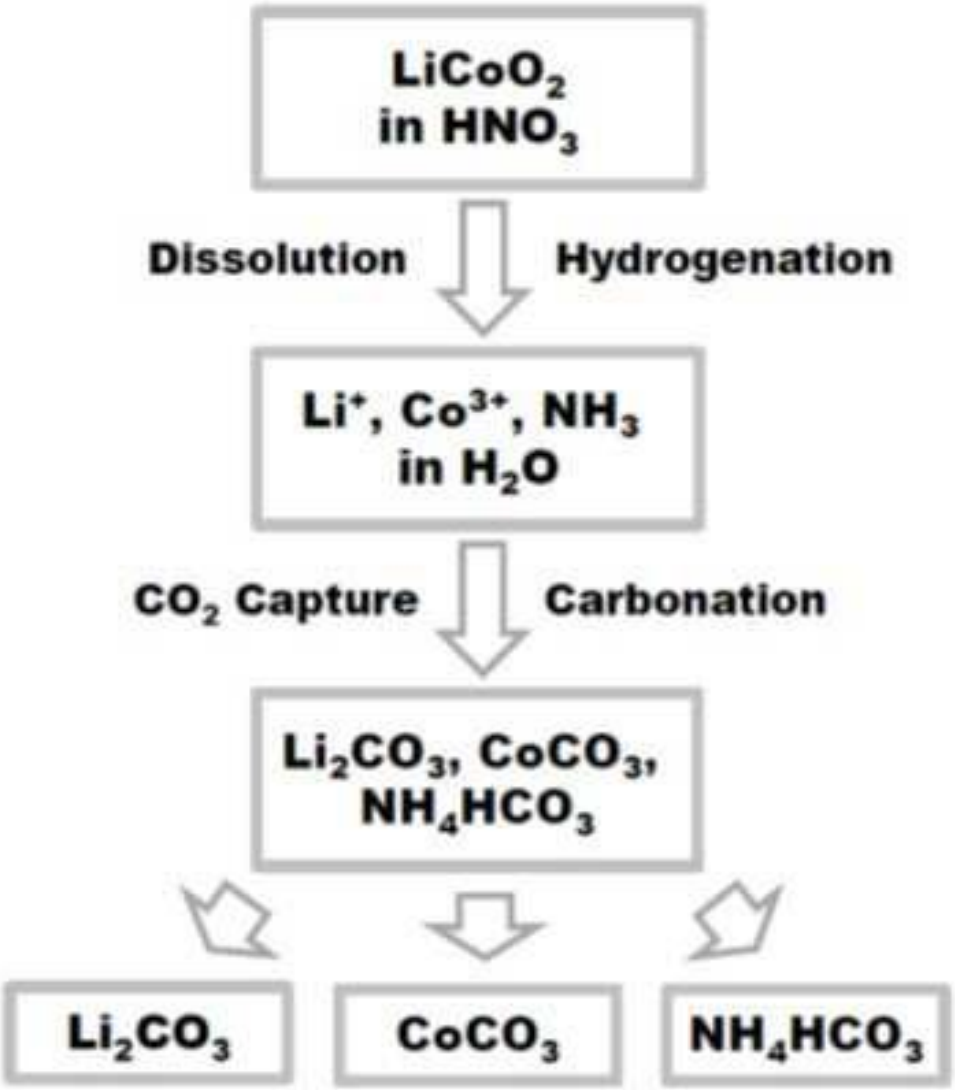
[0103] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을

것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

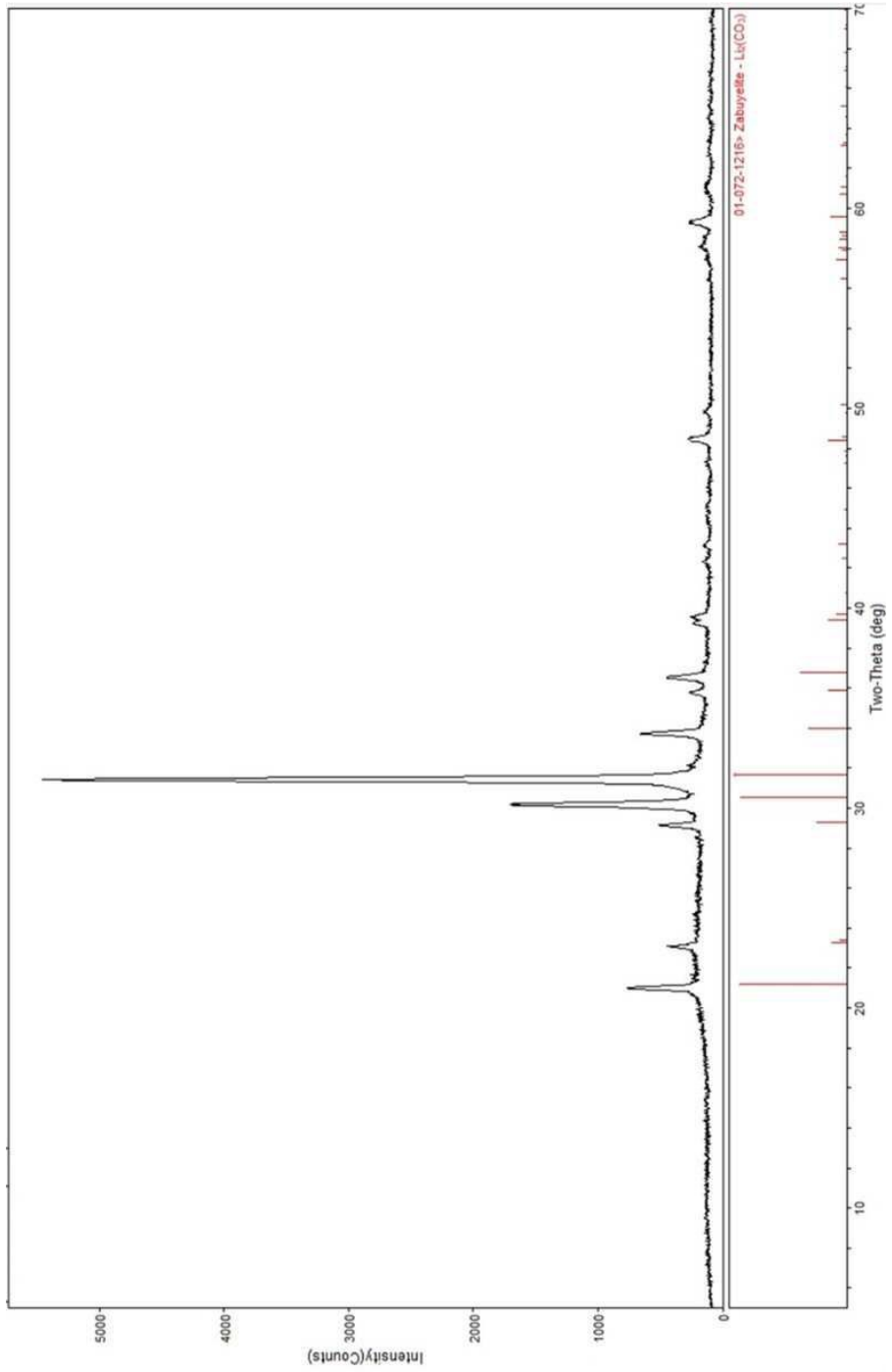
[0104] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

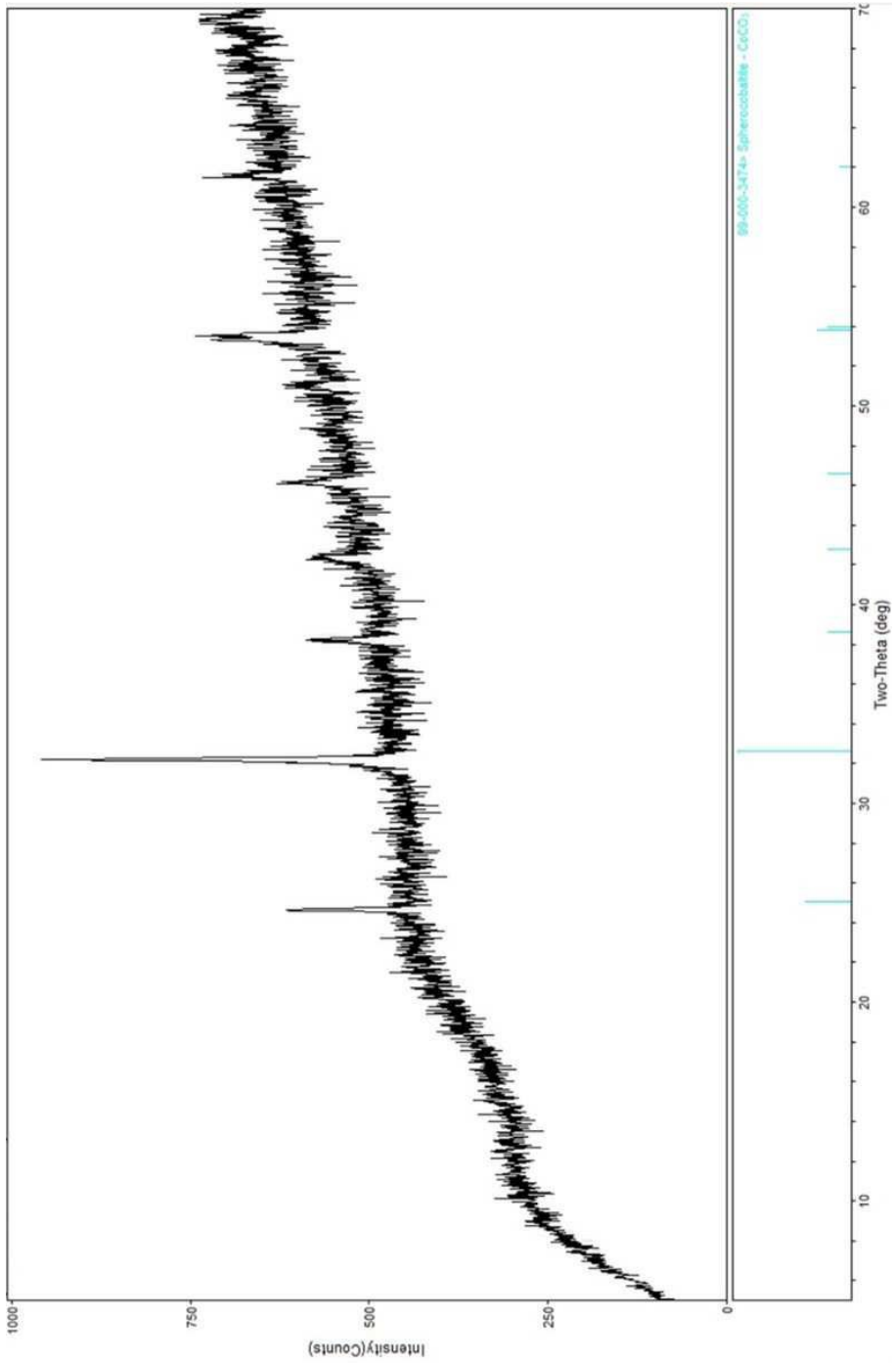
도면1



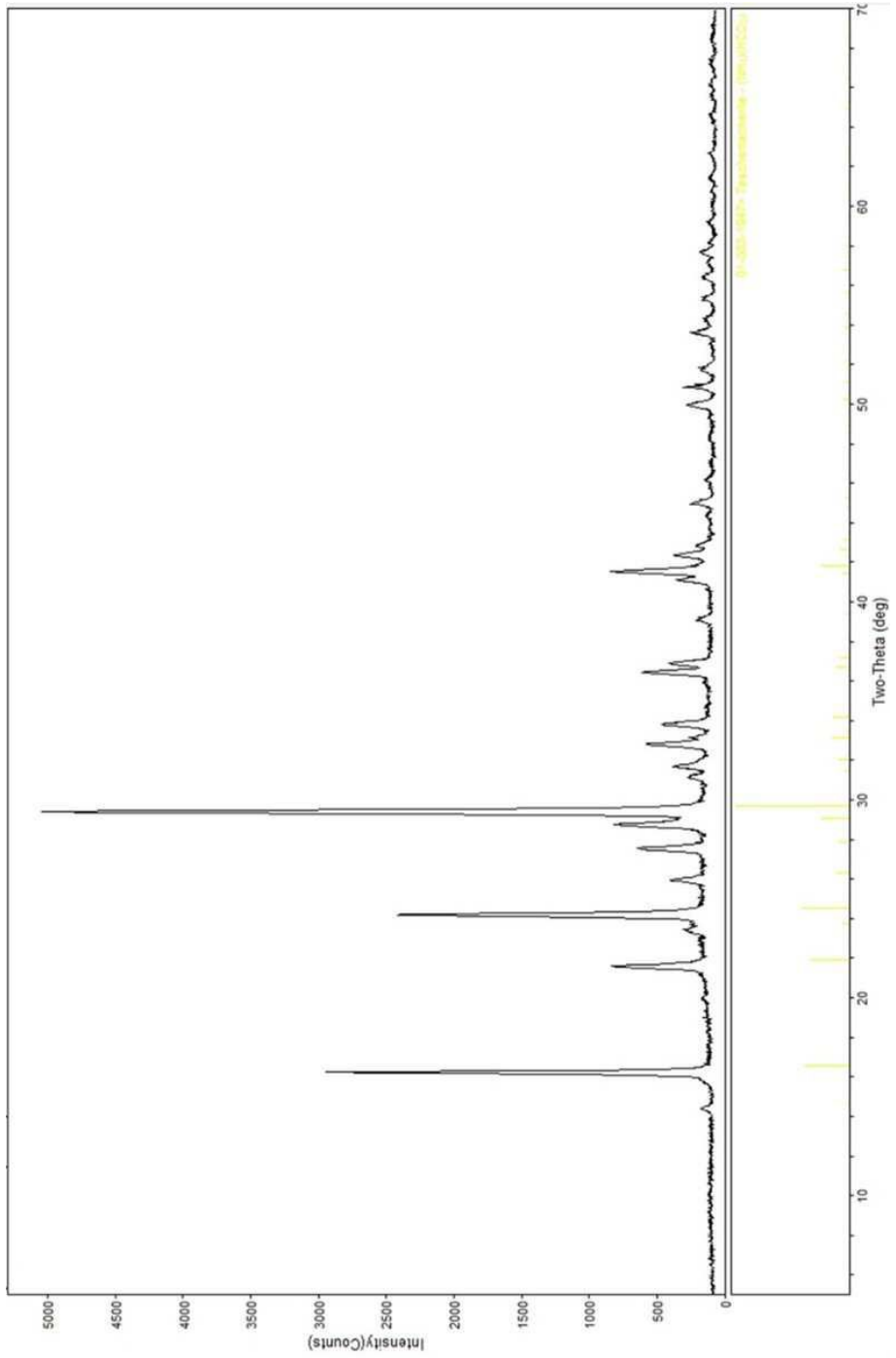
도면2


Intensity(Counts)
5000
4000
3000
2000
1000
0
01-072-1216> Zabuyelite - Li2(CO3)
10
20
30
40
50
60
70
Two-Theta (deg)

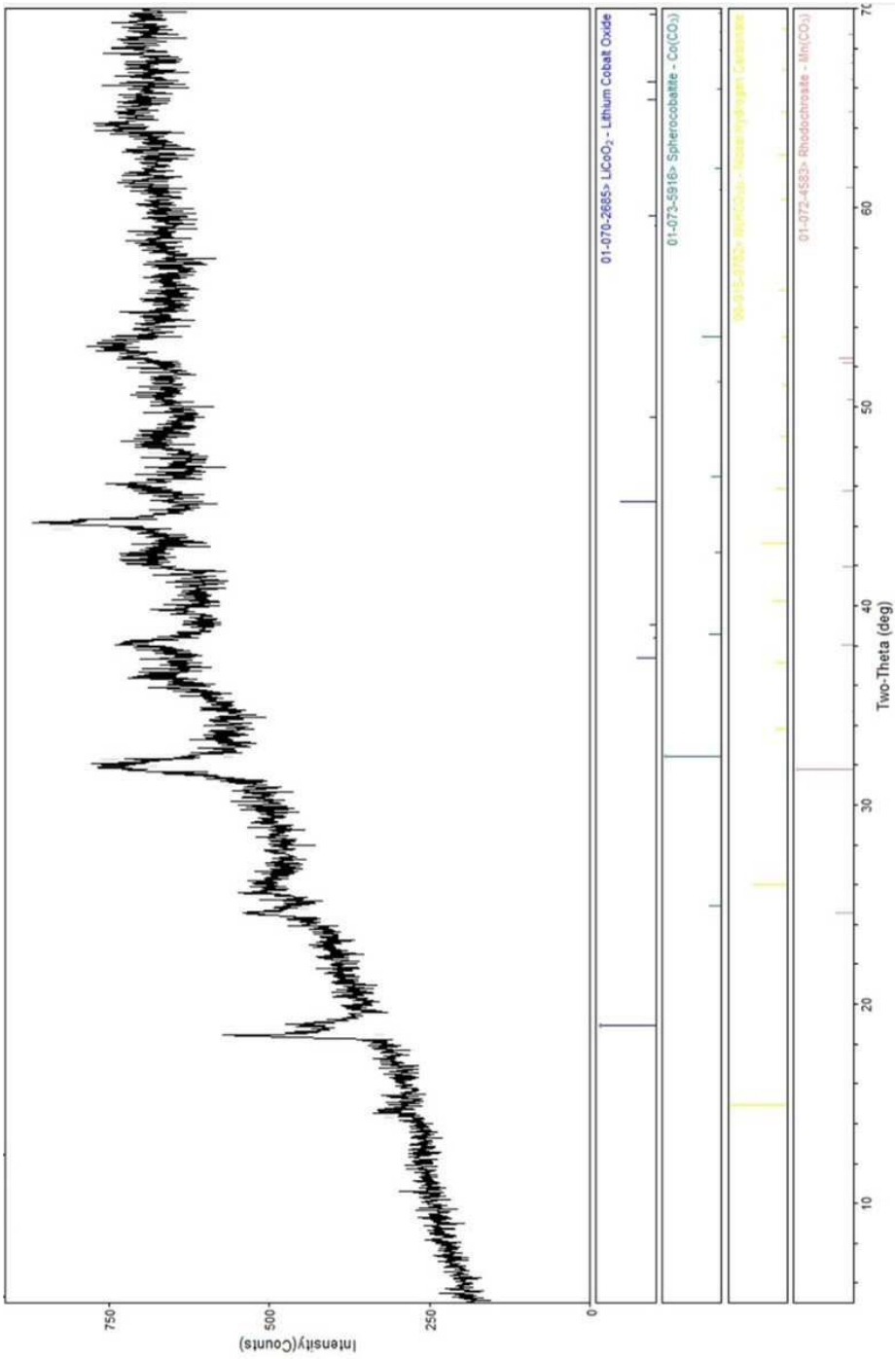
도면3


Intensity(Counts)
1000
750
500
250
0
Two-Theta (deg)
10
20
30
40
50
60
70

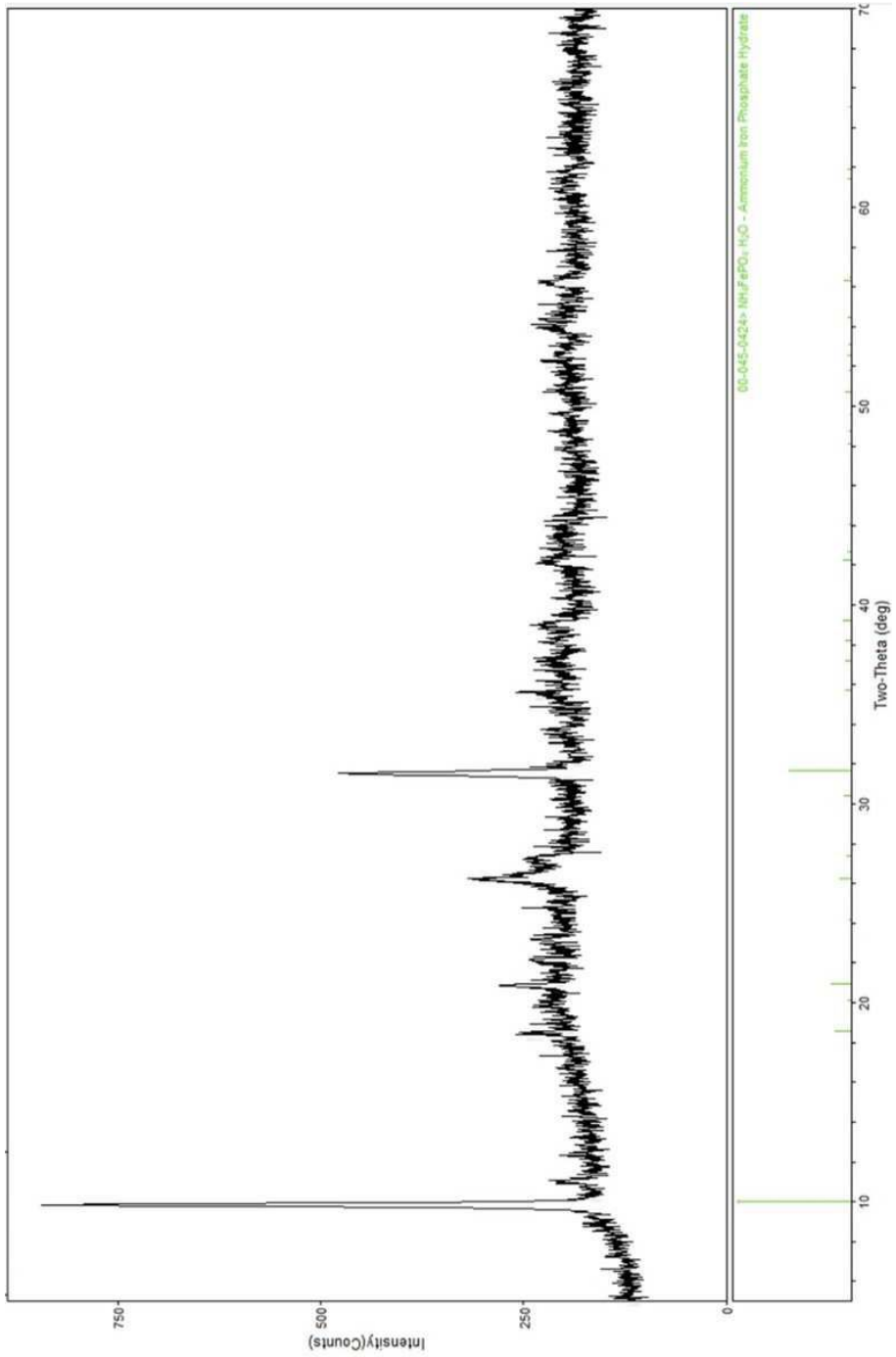
도면4


Intensity(Counts)
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
Two-Theta (deg)

도면5


Intensity(Counts)
750
500
250
0
01-070-2685> LiCoO2 - Lithium Cobalt Oxide
01-073-5916> Spherocobaltite - Co(CO3)
01-072-4583> Rhodochrosite - Mn(CO3)
10
20
30
40
50
60
70
Two-Theta (deg)

도면6


Intensity(Counts)
750
500
250
0
00-045-0424> NH4FePO4 · H2O - Ammonium Iron Phosphate Hydrate
10
20
30
40
50
60
70
Two-Theta (deg)