



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월15일
 (11) 등록번호 10-1191154
 (24) 등록일자 2012년10월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/54 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *B09B 3/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-0092676
 (22) 출원일자 2010년09월20일
 심사청구일자 2010년09월20일
 (65) 공개번호 10-2012-0030865
 (43) 공개일자 2012년03월29일
- (56) 선행기술조사문헌
 JP11293357 A*
 JP2007012629 A*
 KR100975317 B1
 JP2005194106 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
- (72) 발명자
정경윤
 서울특별시 동대문구 정릉천동로 16, 104동 201호
 (용두동, 용두두산위브)
이화영
 서울특별시 노원구 노원로 29, 8동 401호 (공릉동, 우성아파트)
조병원
 서울특별시 은평구 가좌로7나길 35, 101동 1402호
 (응암동, 경남아파트)
- (74) 대리인
박장원

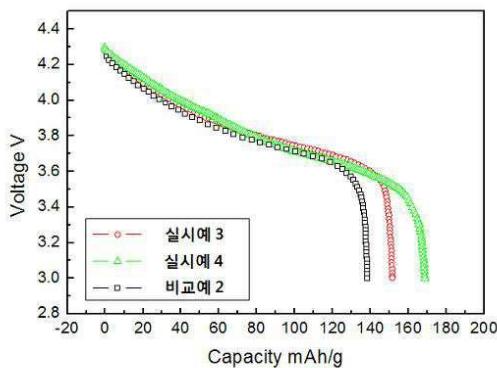
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질의 재처리 및 합성 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬전지용 금속산화물계 양극활물질의 재처리 및 이를 통한 리튬전지용 금속산화물계 양극활물질의 합성 방법에 관한 것으로서, 본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 재처리방법은 (a) 아황산 가스를 포함하는 황산 수용액을 이용하여 폐리튬이차전지로부터 양극활물질을 용해시켜 금속 이온을 포함하는 용액을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 금속 이온을 포함하는 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 주입하여, 전극활물질 전구체를 형성하는 단계를 포함하고, (c) 상기 전극활물질 전구체를 여과하고 건조 및 분쇄하여 고체상의 양극활물질 전구체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있고, 본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 합성방법은 상기의 방법으로 형성한 전극활물질 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬을 혼합하고, 열처리하여 금속산화물 양극활물질을 형성하는 것으로 이루어진다.

대 표 도 - 도2

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 아황산 가스를 포함하는 황산 수용액을 이용하여 폐리튬이차전지로부터 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 용해시켜 금속 이온을 포함하는 용액을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 금속 이온을 포함하는 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 주입하여, 전극활물질 전구체를 형성하는 단계
- 를 포함하는 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- (c) 상기 전극활물질 전구체를 여과하고 건조 및 분쇄하여 고체상의 양극활물질 전구체를 얻는 단계를 더 포함하는 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 3

제1항의 방법으로 형성한 전극활물질 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬을 혼합하고, 열처리하여 금속산화물 양극활물질을 형성하는 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 합성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 황산 수용액의 농도는 0.5 ~ 2 M이고, 상기 황산 수용액에 상기 아황산 가스는 포화상태로 포함되는 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 이온을 포함하는 용액 중 양극활물질의 농도는 10 ~ 50 g/L인 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (b)에서,

상기 금속이온을 포함하는 용액 중 금속이온의 농도는 1 ~ 6 M이고, 상기 수산화나트륨 용액은 상기 금속 이온을 포함하는 용액의 금속이온 농도의 2배로 주입하는 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (b)에서,

상기 암모니아 수용액의 농도는 6 ~ 13 M인 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 재처리방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 양극 산화물 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬의 몰비는 1:1.0 ~ 1:1.3인 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 합성방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 열처리는 공기 또는 산소 분위기 하에서 600 ~ 1000 °C에서 수행되는 것인 리튬이차전지용 3성분계 혹은 2성분계 금속산화물계 양극활물질 합성방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 리튬전지용 금속산화물계 양극활물질의 재처리 및 이를 통한 리튬전지용 금속산화물계 양극활물질의 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

최근 주목을 받고 있는 전기자동차용 대용량 리튬이차전지에는 3성분계 양극활물질 ($\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 및 2성분계 양극활물질 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)의 사용이 크게 늘어날 것으로 전망되고 있다. 따라서, 향후 본격적으로 생산될 것으로 예상되는 전기자동차용 폐리튬이차전지로부터 3성분계 및 2성분계 양극활물질의 재처리 또는 재활용의 필요성이 대두되고 있다.

[0003]

현재까지 보고된 상기 리튬이차전지 금속산화물계 양극활물질의 재처리 방법을 살펴 보면, 폐리튬이차전지로부터 양극활물질을 떼어낸 다음 염산 (HCl)으로 추출시키고 수산화코발트 (Co(OH)_3) 및 수산화니켈 (Ni(OH)_2)로 침전시켜 회수하는 공정을 사용하거나, 과산화수소 (H_2O_2)의 존재 하에서 황산 (H_2SO_4) 또는 질산 (HNO_3)으로 양극활물질을 용해시킨 뒤 중화침전법으로 코발트와 니켈을 분리회수하는 공정을 사용하고 있다. 최근에는 양극활물질 용출액으로부터 용매추출법을 사용하여 코발트와 니켈을 분리하기도 한다.

[0004]

종래의 양극활물질의 용해방법 가운데 염산을 사용하여 이루어지는 방법은 추출공정 시 강산을 사용하여야 하기 때문에 대기 중으로 증발되는 산에 의하여 심각한 환경오염을 야기하고, 특히 산에 의한 설비 부식 등의 문제가 매우 심각하다. 한편, 황산을 사용하여 용해하는 경우 강산성 용액에서 주요 양극활물질 성분인 Co^{3+} 는 Co^{2+} 보다 불안정하기 때문에 단순히 황산만을 사용해서는 코발트 용해율이 매우 낮으며, 이의 해결 수단으로써 값이 매우 비싼 과산화수소 (H_2O_2)를 환원제로써 10 % 이상 투입하여 양극활물질 중의 Co^{3+} 를 Co^{2+} 로 환원해야 하고 6 M 이상의 농황산을 사용하여 반응온도 70 °C 이상을 유지하여야 한다. 이 경우 과다한 약품 비용 및 에너지 비용으로 인하여 경제성이 크게 저하됨은 물론이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

본 발명에서는 향후 본격적으로 시장형성이 예상되는 전기자동차용 리튬이차전지의 3성분계 및 2성분계 양극활물질을 재처리하는데 있어서, 1단계로 0.5 ~ 2 M 황산용액에 환원제인 아황산가스 (SO_2)를 포화되도록 주입하여 3성분계 및 2성분계 양극활물질을 용해시키고, 2단계로 용해액 중의 주요 성분을 공침/합성하는 방법을 통하여, 종래의 방법과는 달리 양극활물질 구성 성분을 별도로 분리하지 않고 용해액으로부터 곧바로 전극 활물질용 전구체를 합성한 후에 이를 리튬화합물과 혼합, 열처리하여 양극활물질을 합성함으로써 종래의 방법에 비해 뛰어난 경제성과 공정 단순화를 기대할 수 있는 3성분계 및 2성분계 양극활물질의 재처리 및 합성 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006]

본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 재처리방법은 (a) 아황산 가스를 포함하는 황산 수용액을 이용하여 폐리튬이차전지로부터 양극활물질을 용해시켜 금속 이온을 포함하는 용액을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 금속 이온을 포함하는 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 주입하여, 전극활물질 전구체를 형성하는 단계를 포함하고, (c) 상기 전극활물질 전구체를 여과하고 건조 및 분쇄하여 고체상의 양극활물질 전구체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0007]

또한 본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 합성방법은 상기의 방법으로 형성한 전극활물질 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬을 혼합하고, 열처리하여 금속산화물 양극활물질을 형성하는 것으로 이루어진다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 1단계 공정인 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질의 용해공정에 있어서, 황산 수용액에 아황산 가스를 주입하여 양극활물질을 용해함으로써, 상온에서 저비용으로 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 효과적으로 용해시킬 수 있고, 종래의 무기산에 의한 용해공정에 비해 매우 단순하고도 훨씬 저렴한 비용으로 양극활물질을 용해할 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 방법에 따라 양극활물질을 용해하는 경우, 1단계 공정에서 사용한 용해액의 산도가 크지 않기 때문에, 용해액 중 주요 성분의 전구체 합성 공정으로 전구체 제조하는 2단계 공정에서 과량의 알칼리를 투여하지 않아도 되는 장점이 있다.

[0010] 전구체 합성 공정은 공침 공정으로 이루어지는데 본 발명의 방법으로 제조한 3성분계 혹은 2성분계 금속이온이 용해된 용액에 총 금속이온 몰수의 2배에 해당하는 몰수의 수산화나트륨 용액을 주입하여 금속수산화물을 공침으로 합성하는데, 공침입자의 동일 조성, 구형화 및 고밀도화를 위하여 암모니아 수용액을 첨가하여 pH 8 ~ 14 사이, 온도 30 ~ 70 °C 사이에서 공침속도를 조절하여 합성하게 되고, 1단계 공정에서 사용한 용해액의 산도가 크지 않기 때문에 과량의 알칼리를 투여하지 않고 원하는 pH로 조정하여 합성할 수 있으므로 공정이 효율적이고 경제적일 수 있는 것이다. 만일 산도가 높으면 과량의 알칼리가 필요하며, 이때에는 황산나트륨이 많이 생성되어 공침반응에 영향을 미치고, 또한 최종 생성물 중에 과량 포함되어 세척이 어려워지고 불순물로 남아있게 되는 치명적인 단점이 있다. 따라서 산도가 낮다는 것은 최종 생성물의 순도가 향상되는 효과를 가져온다.

[0011] 본 발명의 방법으로 리튬이차전지 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 재처리하는 경우, 양극활물질 구성 성분을 각각 별도로 분리하지 않고 용해액으로부터 곧바로 전극물질을 합성함으로써 종래의 방법에 비해 뛰어난 경제성과 공정 단순화를 달성할 수 있는 장점이 있다. 또한, 종래의 방법처럼 양극활물질을 용해하기 위해 염산 혹은 황산에 고가의 과산화수소를 첨가하거나 암모니아수를 사용하여 고압으로 용해하는 공정과 비교하여 비용 면에서 훨씬 저렴할 뿐만 아니라 종래의 방법들이 대부분 70 °C 이상의 고온에서 이루어짐에 비해 본 발명의 방법은 상온에서 손쉽게 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 용해할 수 있어 에너지를 획기적으로 절감할 수 있다는 장점이 있고, 종래의 방법으로는 대략 85 % 내외의 비교적 낮은 용해율을 얻는 반면 본 발명의 방법으로 양극활물질을 용해하는 경우 93 % 이상의 용해율을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 상기의 용액으로 전구체를 합성하면 용해액의 산도가 크지 않기 때문에 과량의 알칼리를 투여하지 않고 원하는 pH로 조정하여 합성할 수 있으므로 공정이 효율적이고 경제적이다. 또한 세척이 용이하고 순도가 높으며, 궁극적으로 최종 생성물의 순도가 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 의해 제조된 양극활물질 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 방전 곡선 그래프이다.

도 2는 실시예 3 및 비교예 2에 의해 제조된 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 과 실시예 4에 의해 제조된 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 의 방전 곡선 그래프이다.

도 3은 실시예 3 및 비교예 2에 의해 제조된 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 의 X-선 회절 패턴 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 재처리방법은 (a) 아황산 가스를 포함하는 황산 수용액을 이용하여 폐리튬이차전지로부터 양극활물질을 용해시켜 금속 이온을 포함하는 용액을 형성하는 단계; 및 (b) 상기 금속 이온을 포함하는 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 주입하여, 전극활물질 전구체를 형성하는 단계를 포함하고, (c) 상기 전극활물질 전구체를 여과하고 건조 및 분쇄하여 고체상의 양극활물질 전구체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 상기 황산 수용액의 농도는 0.5 ~ 2 M이고, 상기 황산 수용액에 상기 아황산 가스는 포화상태로 포함되는 것일 수 있고, 상기 금속 이온을 포함하는 용액 중 양극활물질의 농도는 10 ~ 50 g/L인 것일 수 있다.

[0015] 단계 (b)에서, 상기 금속이온을 포함하는 용액 중 금속이온의 농도는 1 ~ 6 M이고, 상기 수산화나트륨 용액은 상기 금속 이온을 포함하는 용액의 금속이온 농도의 2배로 주입하는 것일 수 있고, 상기 암모니아 수용액의 농도는 6 ~ 13 M인 것일 수 있다.

[0016] 한편 본 발명의 리튬이차전지용 금속산화물계 양극활물질 합성방법은 상기의 방법으로 형성한 전극활물질 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬을 혼합하고, 열처리하여 금속산화물 양극활물질을 형성하는 것이다. 상기

양극 산화물 전구체와 리튬카보네이트 또는 수산화리튬의 몰비는 1:1.0 ~ 1:1.3인 것일 수 있고, 상기 열처리는 공기 또는 산소 분위기 하에서 600 ~ 1000 °C에서 수행되는 것일 수 있다.

[0017] 리튬이차전지 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 재처리하는 경우에 있어서, 황산 수용액에 아황산가스를 주입하여 양극활물질을 용해하고, 상기 용해액으로부터 알칼리를 투입하는 공침과정을 통해 주요 성분을 양극활물질 전구체로 합성하고, 전구체를 리튬화합물과 혼합, 열처리하여 양극활물질을 합성하는 방법에 관한 것으로서, 양극활물질의 용해에 있어서, 본 발명자들은 황산 농도를 가능한 한 낮춘 상태에서 양극활물질의 용해율을 최대한 높이기 위한 시험을 반복한 끝에 황산 수용액에 아황산가스를 환원제로 주입해 주면 양극활물질의 용해율이 급격히 상승한다는 사실을 확인하고 이를 사용한 것이다.

[0018] 본 발명을 단계 별로 보다 상세히 설명하면, 양극활물질의 용해하여 금속 이온을 포함하는 용액을 형성하는 단계에 있어서, 반응기에 0.5 ~ 2 M 농도의 황산 용액을 채운 다음 교반하면서 아황산가스를 포화되도록 주입한다. 상기 황산 농도범위보다 낮으면, 양극활물질 용해율이 저하되는 단점이 있고, 또한 상기 황산 농도 범위보다 높으면 불필요하게 황산이 많이 첨가되는 문제가 발생한다. 아황산가스의 황산 용액에 대한 용해도는 대략 1 M 정도로 알려져 있으나, 본 발명에서는 아황산가스 주입량 혹은 농도를 특별한 범위로 제한하지는 않으며, 단지 양극활물질을 용해하기에 앞서 충분히 황산 용액에 포화되도록 주입한다. 상기와 같이 반응준비가 끝나면 용해액을 계속 교반하면서 리튬이차전지 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 분쇄한 원료를 용해액 1 리터 당 10 ~ 50 gr의 범위로 반응기에 공급하고 용해시킨다. 리튬이차전지 양극활물질의 첨가량이 상기 범위보다 낮으면 생산성이 떨어지는 문제가 발생하고, 또한 상기 범위보다 높으면 용해율이 낮아지는 문제가 나타난다. 상기 양극활물질의 용해반응은 상온에서 실시하며, 반응시간은 1 시간이면 충분하다. 본 발명에서는 상기 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질의 용해 조건에서 반응온도를 특별한 조건으로 제한하지는 않으며, 추출시간에 있어서도 특별히 제한하지 않으나, 실험적으로 1 시간 정도면 충분히 용해가 이루어지는 것을 확인하였다. 상기와 같은 본 발명의 용해공정이 완료되면 미반응 잔류물질을 여과하여 양극활물질 용해액을 회수한다.

[0019] 이어서 3성분계 혹은 2성분계 금속이온이 용해된 용액의 총 금속이온 M농도를 1 ~ 6 M로 하고, 수산화나트륨 용액의 M농도는 금속이온 몰수의 약 2배에 해당하는 몰수인 2 ~ 12 M농도로 하여 동일 유량속도로 주입하여 금속 수산화물을 공침으로 합성한다. 이때 공침입자의 동일 조성, 구형화 및 고밀도화를 위하여 6 ~ 13 M농도의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH 8 ~ 14 사이, 온도 30 ~ 70 °C 사이에서 pH와 온도를 유지시키면서 공침속도를 조절하여 합성한다. 유량속도, pH와 온도를 조절함으로써 공침입자의 형태, 크기 및 분포, 밀도를 제어할 수 있다. 합성한 전구체는 세척과 여과를 10회 정도 반복하여 불순물을 제거한 후 건조, 분쇄하여 금속수산화물 전구체로 사용한다.

[0020] 양극활물질을 합성하기 위하여 상기의 금속수산화물 전구체와 리튬카보네이트 혹은 수산화리튬과 몰비를 1:1.0 ~ 1.3 정도로 하여 균일 혼합기로 균일하게 혼합한 후 공기 혹은 산소 분위기 하에서 600 ~ 1,000 °C에서 3 ~ 24시간 열처리하여 3성분계 혹은 2성분계 리튬금속산화물 양극활물질을 합성한다.

[0021] 본 발명의 리튬이차전지 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질 원료로는 리튬이차전지 제조공정에서 발생하는 폐양극활물질 혹은 사용 후 폐기되는 폐리튬이차전지로부터 떼어낸 3성분계 혹은 2성분계 양극활물질을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 이들 원료 양극활물질을 리튬이차전지로부터 분리, 채취하는 방법이나 분쇄하는 방법에 대해서는 특별한 제한을 두지 않는다.

[0022] 실시예

[0023] 이하, 몇 가지 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 이는 여러 실시 가능한 구성 중의 예들일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] [실시예 1]

[0025] 리튬이차전지 3성분계 양극활물질 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 을 채취하여 분말로 분쇄한 원료를 10 gr을, 아황산가스가 포화되도록 주입한 0.5 M의 황산 용액 1000 mL와 함께 반응기에 넣었다. 이 상태에서 상온에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.

[0026] 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료 무게 기준으로 93.3 %였다.

[0027] 용액 중의 금속이온의 농도를 2 M로 하고, 수산화나트륨의 농도를 그 2배에 해당하는 4 M로 하여 2 L 용량의 연속반응기에 각각 5 mL/min 속도로 유입하고, 13 M의 암모니아수를 주입하여 pH를 11.0로 맞추었다. 이때 온도는

50 °C를 유지하였다.

[0028] 합성된 전구체는 증류수로 10회 세척, 여과의 과정으로 불순물을 제거하고 건조기에서 80 ~ 100 °C로 24시간 동안 건조하여 수산화물 전구체를 얻었다. 수산화물 전구체를 분쇄한 후, 리튬카보네이트 분말과 몰비 1:1.2 비율로 균일 혼합기에서 혼합한 후 공기분위기의 열처리로에서 950 °C에서 12시간 동안 소성하여 최종 생성물인 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하였다.

[0029] 성능 평가를 위하여 상기의 최종 생성물인 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질과 도전재 (Super P), PVdF 바인더를 중량비 94:4:2의 비율로 NMP 유기용매를 사용하여 혼합한 후 알루미늄 박판 상에 닉터블레이드 캐스팅하고 건조, 압연의 과정을 거쳐 양극을 제조하였다. 이렇게 제조한 양극과 상용 흑연전극으로 파우치형태의 리튬이차전지를 제조하여, 전지특성을 조사하였다.

[0030] [실시예 2]

[0031] 실시예 1에서와 같은 리튬이차전지 3성분계 양극활물질 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 분말원료 50 gr을 취하여, 아황산가스가 포화되도록 주입한 2 M의 황산 용액 1000 ml와 함께 실시예 1과 동일한 장치의 반응기에 넣었다. 이 상태에서 실시예 1과 동일한 방법으로 상온에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.

[0032] 실시예 1과 같이 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료중의 무게 기준으로 95.6%였다.

[0033] 이후 수산화물 전구체를 얻고, 이를 이용하여 최종 생성물인 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하는 과정, 이를 이용하여 양극 및 리튬이차전지를 제조하는 과정 및 전지특성을 조사하는 과정은 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0034] [실시예 3]

[0035] 실시예 1 및 2와 달리 원료물질로 리튬이차전지 3성분계 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 을 채취하여 분말로 분쇄한 원료 10 gr을 취하여, 아황산가스가 포화되도록 주입한 0.5 M의 황산 용액 1000 ml와 함께 반응기에 넣었다. 이 상태에서 실시예 1과 동일하게 상온에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.

[0036] 실시예 1과 같이 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료중의 무게 기준으로 93.3%였다.

[0037] 이후 수산화물 전구체를 얻고, 이를 이용하여 최종 생성물인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하는 과정, 이를 이용하여 양극 및 리튬이차전지를 제조하는 과정 및 전지특성을 조사하는 과정은 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0038] [실시예 4]

[0039] 리튬이차전지 2성분계 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 을 채취하여 분말로 분쇄한 원료 10 gr을 취하여, 아황산가스가 포화되도록 주입한 0.5 M의 황산 용액 1000 ml와 함께 반응기에 넣었다. 이 상태에서 실시예 1과 동일하게 상온에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.

[0040] 실시예 1과 같이 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료중의 무게 기준으로 93.3%였다.

[0041] 이후 수산화물 전구체를 얻고, 이를 이용하여 최종 생성물인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하는 과정, 이를 이용하여 양극 및 리튬이차전지를 제조하는 과정 및 전지특성을 조사하는 과정은 실시예 1과 동일하게 하였다.

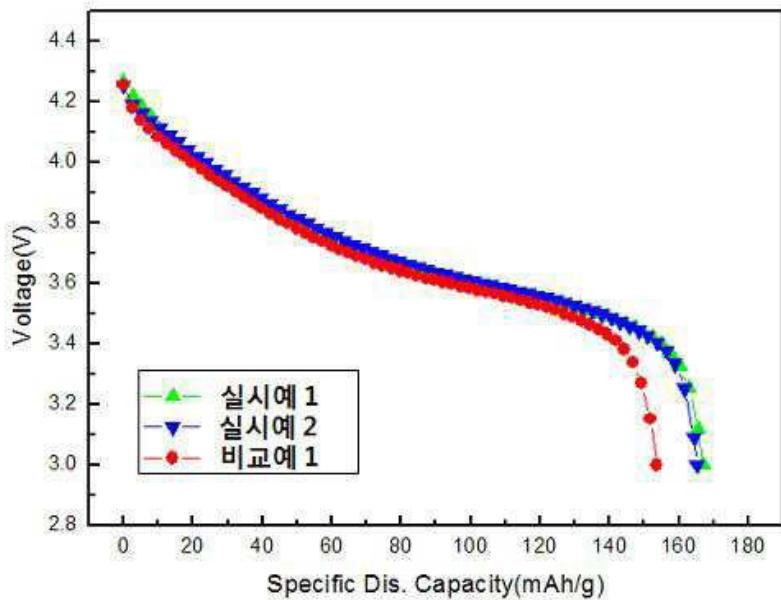
[0042] [비교예 1]

[0043] 실시예 1의 리튬이차전지 3성분계 양극활물질 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 을 채취하여 분말로 분쇄한 원료 10 gr을 취하여 6 M의 황산 용액 1000 ml와 함께 반응기에 넣었다. 아황산가스의 포화는 실시하지 않았다. 이때, 환원제로써 35 % 농도의 과산화수소 100 ml를 함께 첨가하여 황산 용액 부피가 1000 ml가 되도록 하였다. 이 상태에서 70 °C에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.

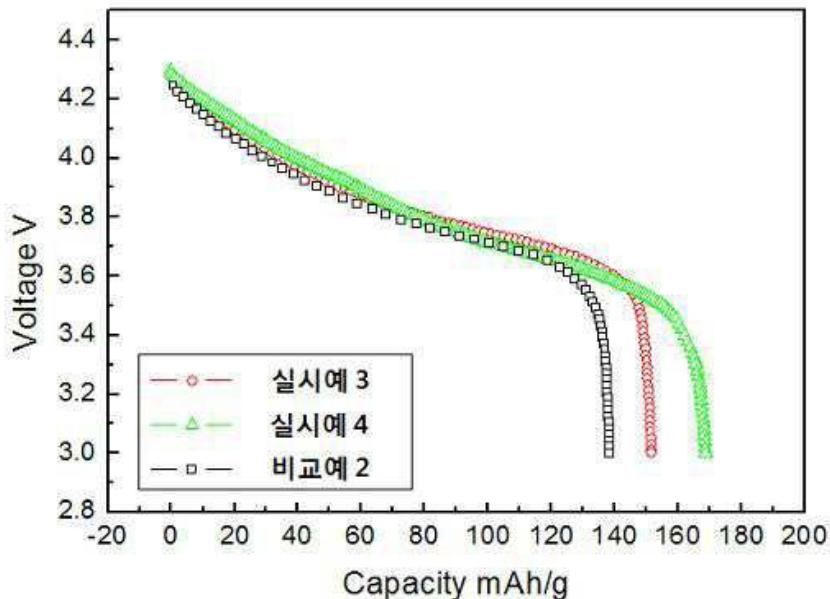
- [0044] 실시예 1과 같이 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료중의 무게 기준으로 84.5%로 실시예 1에 비하여 매우 낮았다.
- [0045] 이후 수산화물 전구체를 얻고, 이를 이용하여 최종 생성물인 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하는 과정, 이를 이용하여 양극 및 리튬이차전지를 제조하는 과정 및 전지특성을 조사하는 과정은 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0046] [비교예 2]
- [0047] 실시예 3의 리튬이차전지 3성분계 양극활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 을 채취하여 분말로 분쇄한 원료 10 gr을 취하여 6 M의 황산 용액 1000 mL와 함께 반응기에 넣었다. 역시 아황산가스의 포화는 실시하지 않았다. 이때, 환원제로써 35 % 농도의 과산화수소 100 mL를 함께 첨가하여 황산 용액 부피가 1000 mL가 되도록 하였다. 이 상태에서 70 °C에서 교반을 하면서 1시간 동안 용해시켰다.
- [0048] 실시예 1과 같이 미반응 잔류물질을 여과하고 용해액을 회수하였다. 리튬이차전지 3성분계 양극활물질의 용해율은 초기 원료중의 무게 기준으로 86.1%로 실시예 1에 비하여 매우 낮았다.
- [0049] 이후 수산화물 전구체를 얻고, 이를 이용하여 최종 생성물인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 양극활물질을 합성하는 과정, 이를 이용하여 양극 및 리튬이차전지를 제조하는 과정 및 전지특성을 조사하는 과정은 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0050] 도 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1에 의해 제조된 양극활물질을 사용한 리튬이차전지의 방전특성을 나타낸 그래프이다. 도 1에 나타난 바와 같이 실시예 1, 2의 양극활물질은 방전용량과 방전전압이 높게 나타났으나, 비교예 1의 경우는 방전용량과 방전전압이 낮게 나타났다. 이는 비교예 1인 경우는, 강황산을 사용하기 때문에 원료분말의 용해율이 낮고, 특히 공침과정에서 수산화나트륨이 과량으로 들어감으로 인해 불순물인 황산나트륨이 다소 혼입되어 전구체의 순도가 낮아지고 입도도 불균일하게 되어 성능이 낮은 양극활물질이 합성되므로, 이를 사용한 리튬이차전지의 방전특성이 저하된 것이다.
- [0051] 도 2는 실시예 3, 4 및 비교예 2에 의해 제조된 양극활물질을 사용한 리튬이차전지의 방전특성을 나타낸 그래프이다. 도 2에 나타난 바와 같이 실시예 3, 4의 양극활물질은 방전용량과 방전전압이 높게 나타났으나, 비교예 2의 경우는 방전용량과 방전전압이 낮게 나타났다. 이는 비교예 2인 경우는, 강황산을 사용하기 때문에 원료분말의 용해율이 낮고, 특히 공침과정에서 수산화나트륨이 과량으로 들어감으로 인해 불순물인 황산나트륨이 다소 혼입되어 전구체의 순도가 낮아지고 입도도 불균일하게 되어 성능이 낮은 양극활물질이 합성되므로, 이를 사용한 리튬이차전지의 방전특성이 저하된 것이다.
- [0052] 도 3은 실시예 3 및 비교예 2에 의해 제조된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 양극활물질의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다. 도 3에 나타난 바와 같이 실시예 3 및 비교예 2에 의해 제조된 양극활물질은 모두 R-3m의 space group을 가지는 구조임을 확인할 수 있다. 따라서 실시예 3과 비교예 2 간의 방전용량의 차이는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 의 결정 구조의 차이에 의한 것은 아니며, 전술한 바와 같이 불순물 및 입도의 차이에 기인할 가능성이 크다는 것을 나타낸다.
- [0053] 상기에서 살펴 본 바와 같이 본 발명에 의하면, 상기 본 발명의 방법으로 리튬이차전지 3성분계 및 2성분계 양극활물질을 재처리하는 경우, 양극활물질 구성 성분을 각각 별도로 분리하지 않고 용해액으로부터 곧바로 전극물질을 합성함으로써 종래의 방법에 비해 뛰어난 경제성과 공정 단순화를 달성할 수 있는 장점이 있다. 또한, 종래의 공정과 비교하여 비용면에서 훨씬 저렴할 뿐만 아니라 상온 공정에 의하여 에너지를 획기적으로 절감할 수 있다는 장점이 있고, 비교적 낮은 농도인 0.5 ~ 2 M의 약황산을 사용함에 따라 환경오염을 경감시키고, 알칼리 소모량을 크게 줄일 수 있는 동시에, 93 % 이상의 용해율을 얻을 수 있다는 장점이 있다.
- [0054] 무엇보다도 본 발명에 따르면 종래의 방법과는 달리 양극활물질 구성 성분 별로 분리하지 않고 용해액으로부터 곧바로 전극 활물질용 전구체를 합성함으로써 종래의 방법에 비해 뛰어난 경제성과 공정 단순화를 달성하여, 고순도, 저가로 3성분계 및 2성분계 양극활물질을 합성할 수 있는 장점이 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

