



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0166098
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25C 7/04 (2006.01) B09B 3/35 (2022.01)
C01D 15/02 (2006.01) C01D 15/08 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01) C25B 1/16 (2021.01)
C25C 1/02 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25C 7/04 (2013.01)
B09B 3/35 (2022.01)

(21) 출원번호 10-2023-0063358

(22) 출원일자 2023년05월16일

심사청구일자 2023년05월16일

(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

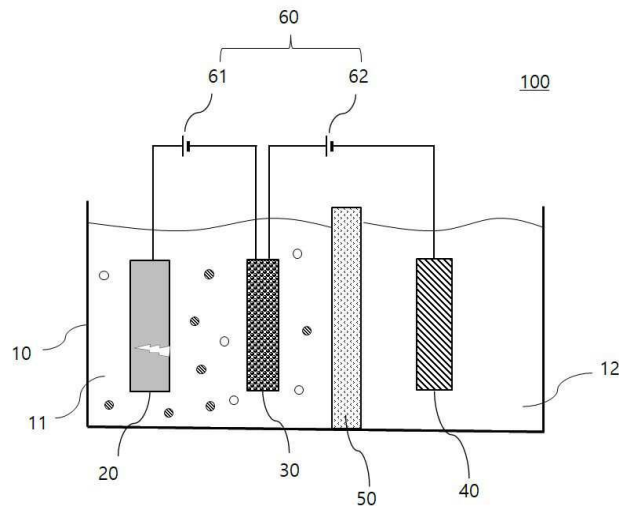
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 폐배터리로부터 리튬 추출 효율을 향상시킨 전기화학적 리튬 회수 시스템

(57) 요약

본 발명은 폐배터리로부터 리튬 추출 효율을 향상시킨 전기화학적 리튬 회수 시스템에 관한 것으로, 전해조와, 전해조의 내부를 구획하여 리튬이 추출되는 추출 용액이 채워지는 추출조와 리튬이 회수되는 회수 용액이 채워지는 회수조로 분리시키는 전해질막을 포함하는 리튬 회수 시스템에 있어서, 추출 용액에 침지되는 제1 전극; 제1 전극과 전기적으로 연결되며 추출 용액에 침지되고, 다공성 구조를 갖는 제2 전극; 및 제2 전극과 전기적으로 연결되며 회수 용액에 침지되는 제3 전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 시스템이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01D 15/02 (2013.01)

C01D 15/08 (2013.01)

C22B 26/12 (2013.01)

C22B 3/42 (2023.08)

C25B 1/16 (2022.01)

C25C 1/02 (2013.01)

C25C 7/02 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

Y02W 30/84 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전해조와, 상기 전해조의 내부를 구획하여 리튬이 추출되는 추출 용액이 채워지는 추출조와 리튬이 회수되는 회수 용액이 채워지는 회수조로 분리시키는 전해질막을 포함하는 리튬 회수 시스템에 있어서,

상기 추출 용액에 침지되는 제1 전극;

상기 제1 전극과 전기적으로 연결되며 상기 추출 용액에 침지되고, 다공성 구조를 갖는 제2 전극; 및

상기 제2 전극과 전기적으로 연결되며 상기 회수 용액에 침지되는 제3 전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 시스템.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제2 전극의 집전체는,

니켈 메쉬(Ni mesh), 티타늄 메쉬(Ti mesh), 스테인레스 스틸 메쉬(Stainless Steel mesh; SS mesh) 및 알루미늄 메쉬(Al mesh)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 집전체인 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 리튬 회수 시스템은 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 전류를 인가하는 제1 전원부를 더 포함하고,

상기 제1 전원부를 통해 상기 제1 전극과 상기 제2 전극에 전류가 인가될 시, 상기 제1 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 제2 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 리튬 회수 시스템은 상기 제2 전극과 상기 제3 전극 사이에 전류를 인가하는 제2 전원부를 더 포함하고,

상기 제2 전원부를 통해 상기 제2 전극과 상기 제3 전극에 전류가 인가될 시, 상기 제2 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 제3 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1 전극의 집전체는, 페리튬전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)함으로써 외부로 노출되는 상기 페리튬전지의 전극인 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 전해질막은,

리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 NASICON(나트륨 초이온 전도체, Sodium Superionic Conductor)계 고체전해질로 구성되는 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 추출 용액은 리튬 이온 전도성을 갖는 액체로서, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함하며,

상기 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 테트라 에틸렌글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 중에서 선택된 1종 이상인 것이고,

상기 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆) 또는 리튬비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI)인 것인,

리튬 회수 시스템.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 추출 용액은,

상기 추출 용액에 침지된 상기 제1 전극으로부터 리튬 이온이 침출되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 회수 용액은,

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

리튬 회수 시스템.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 전류를 인가하는 제1 추출 공정에서,

상기 추출 용액 내의 리튬이 상기 제2 전극의 표면에 흡착되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 제2 전극과 상기 제3 전극 사이에 전류를 인가하는 제2 추출 공정에서,

상기 제2 전극의 표면에 흡착된 리튬이 탈착되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 제2 추출 공정에서, 상기 추출 용액 내의 리튬 이온이 상기 회수조로 이동함에 따라 수산화리튬 수용액이 형성되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 제2 추출 공정은 상기 제1 추출 공정 이후에 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬 회수 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 리튬 회수 시스템에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폐배터리를 전극으로 사용하며 폐배터리로부터 리튬을 추출하는 효율을 향상시킨 전기화학적 리튬 회수 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 세계적인 온실가스 감축 정책에 따라 전기자동차(Electronic Vehicle, EV) 산업이 급격하게 발전하고 있으며, 신재생 에너지와 연계되는 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 사용이 크게 증가함에 따라 리튬이온 배터리(lithium ion battery, LIB)에 대한 수요가 크게 증가하고 있다. 이러한 리튬이온배터리의 경우, 통상적으로 약 10년 정도 사용한 이후에는 전지의 용량이 감소됨에 따라 폐기 처리되며, 향후 사용 후 리튬이온배터리, 즉 페리튬이온배터리(이하, 페리튬전지) 발생량 또한 급증할 것으로 예상된다.

[0004] 이에 따라, 페리튬전지의 처리 및 재활용에 대한 관심이 높아지며 페리튬전지의 재사용 및 리튬 추출 또는 회수 기술에 대한 다양한 연구가 진행되었고, 기존에 사용되고 있는 페리튬전지의 재활용 공정은 크게 건식법과 습식법이 있다. 건식법은 페리튬전지를 별도로 분쇄 및 선별하는 단계 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.

[0005] 습식법의 경우, 페리튬전지의 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 제조한

다. 하지만, 습식법은 공정 자체가 복잡하며 많은 비용이 소요되고, 리튬의 침출을 위하여 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용함으로써 환경적인 문제가 발생할 수 있다.

- [0006] 한편, 산 용액 등 유해 화합물을 사용하지 않으면서 페리튬전지로부터 유가 금속을 회수하는 기술이 고안되었으며(특허문헌 0001), 구체적으로는 페리튬전지로부터 회수된 전극을 180 ~ 450도 조건으로 열처리하는 단계를 통해 바인더를 용융 및 제거한 후, 분리되는 전극 활물질을 수득하여 수용액 조건에서 전기 전해 방식(또는 전기 흡착식 탈염화(CDI: Capacitive De-Ionization) 방식)을 통해 유가 금속을 회수하고 있으나, 페리튬전지로부터 전극 활물질을 회수하기 위하여 페리튬전지의 바인더를 용융 및 제거하기 위한 별도의 열처리 공정을 요구하므로 추가적인 비용이 소요되며, 고온의 열처리로 인하여 양극활물질에 포함되어 있는 리튬을 포함하는 유가 금속들이 손실될 수 있다는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-2403455호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 산이나 알칼리 용액 등을 사용하지 않아 유해 화합물을 사용하는 종래의 리튬 회수 방법보다 친환경적인 리튬 회수 시스템을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 별도의 전처리 공정 없이 페리튬전지 자체로부터 간단하게 리튬을 추출하여 회수할 수 있는 리튬 회수 시스템을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 2단계의 추출 공정을 이용하여 페리튬전지로부터의 리튬 추출 효율을 향상시킨 리튬 회수 시스템을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 페배터리로부터 리튬 추출 효율을 향상시킨 전기화학적 리튬 회수 시스템에 관한 것으로, 전해조와, 전해조의 내부를 구획하여 리튬이 추출되는 추출 용액이 채워지는 추출조와 리튬이 회수되는 회수 용액이 채워지는 회수조로 분리시키는 전해질막을 포함하는 리튬 회수 시스템에 있어서, 추출 용액에 침지되는 제1 전극; 제1 전극과 전기적으로 연결되며 추출 용액에 침지되고, 다공성 구조를 갖는 제2 전극; 및 제2 전극과 전기적으로 연결되며 회수 용액에 침지되는 제3 전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수 시스템이 제공된다.
- [0015] 또한, 제2 전극의 집전체는 니켈 메쉬(Ni mesh), 티타늄 메쉬(Ti mesh), 스테인레스 스틸 메쉬(Stainless Steel mesh; SS mesh) 및 알루미늄 메쉬(Al mesh)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 집전체인 것일 수 있다.
- [0016] 또한, 리튬 회수 시스템은 제1 전극과 제2 전극 사이에 전류를 인가하는 제1 전원부를 더 포함하고, 제1 전원부를 통해 제1 전극과 제2 전극에 전류가 인가될 시, 제1 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 제2 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다.
- [0017] 또한, 리튬 회수 시스템은 제2 전극과 제3 전극 사이에 전류를 인가하는 제2 전원부를 더 포함하고, 제2 전원부를 통해 제2 전극과 제3 전극에 전류가 인가될 시, 제2 전극에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 제3 전극에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다.
- [0018] 또한, 제1 전극의 집전체는 페리튬전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)함으로써

외부로 노출되는 페리튬전지의 전극일 수 있다.

- [0019] 또한, 전해질막은 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 NASICON(나트륨 초이온 전도체, Sodium Superionic Conductor)계 고체전해질로 구성될 수 있다.
- [0020] 또한, 추출 용액은 리튬 이온 전도성을 갖는 액체로서, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함하며, 비수성 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 테트라 에틸렌글리콜 디메틸 에테르(TEGDME) 중에서 선택된 1종 이상인 것이고, 리튬염은 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆) 또는 리튬비스트 리플루오로메탄설폰이미드(LiTFSI)인 것일 수 있다.
- [0021] 또한, 추출 용액은 추출 용액에 침지된 상기 제1 전극으로부터 리튬 이온이 침출되는 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 회수 용액은 증류수, 탈이온수(Deionized water; DI water), 수산화리튬(LiOH) 수용액 및 염화리튬(LiCl) 수용액 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0023] 또한, 제1 전극과 제2 전극 사이에 전류를 인가하는 제1 추출 공정에서, 추출 용액 내의 리튬이 제2 전극의 표면에 흡착되는 것일 수 있다.
- [0024] 또한, 제2 전극과 제3 전극 사이에 전류를 인가하는 제2 추출 공정에서, 제2 전극의 표면에 흡착된 리튬이 탈착되는 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 제2 추출 공정에서, 추출 용액 내의 리튬 이온이 회수조로 이동함에 따라 수산화리튬 수용액이 형성될 수 있다.
- [0026] 또한, 제2 추출 공정은 제1 추출 공정 이후에 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면 별도의 전처리 공정 없이 전기화학셀을 이용하여 페리튬전지 자체에서 간단하게 리튬을 추출하여 회수할 수 있는 전기화학적 리튬 회수 시스템을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 산이나 알칼리 용액과 같은 유해 화합물을 사용하지 않고 친환경적으로 리튬을 회수할 수 있는 전기화학적 리튬 회수 시스템을 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 페리튬전지로부터 리튬을 추출할 시 고전류로 구동하기 위하여 3개의 전극을 포함하는 전기화학셀을 이용함으로써 페리튬전지에서의 리튬 추출 효율을 향상시킨 전기화학적 리튬 회수 시스템을 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 시스템에서의 리튬 추출 단계를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서의 리튬 농축 단계를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서의 리튬 회수 단계를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 리튬 추출 확인 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 리튬 추출량 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 셀 스크래치 면적에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제2 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제2 추출 공정에서의 전해질막 면적에 따른 구동 효율 비교 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 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 상세히 설명한다.

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

[0038] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해조(10)와, 상기 전해조(10)의 내부를 구획하여 리튬이 추출되는 추출 용액(11)이 채워지는 추출조와 리튬이 회수되는 회수 용액(12)이 채워지는 회수조로 분리시키는 전해질막(50)을 포함하는 리튬 회수 시스템(100)은, 상기 추출 용액(11)에 침지되는 제1 전극(20); 상기 제1 전극(20)과 전기적으로 연결되며 상기 추출 용액(11)에 침지되고, 다공성 구조를 갖는 제2 전극(30); 및 상기 제2 전극(30)과 전기적으로 연결되며 상기 회수 용액(12)에 침지되는 제3 전극(40);을 포함한다.

[0039] 상기 전해조(10)는 상기 전해질막(50)에 의해 내부가 상기 추출조와 상기 회수조로 분리되는 형태일 수 있고, 격벽으로 구분되는 상기 추출조와 상기 회수조를 포함하며, 상기 격벽에 상기 전해질막(50)이 구비되는 형태일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 실시예에서는 상기 전해질막(50)에 의해 내부가 구획되어 상기 추출조와 상기 회수조로 분리되는 전해조(10)의 형태로 기술한다.

[0040] 상기 추출 용액(11)은 리튬 이온(Li^+) 전도성을 갖는 액체로서, 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 리튬염을 포함할 수 있다. 이때, 상기 비수성 용매는 상기 리튬 회수 시스템(100) 내의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 또는 알코올계 용매로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate; DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate; DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate; DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate; MPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate; EMC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate; EPC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate; BC) 등이 사용될 수 있고, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트(methyl acetate; MA), 에틸 아세테이트(ethyl acetate; EA), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate; NPAC), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(1,1-dimethylethyl acetate), 메틸 프로피오네이트(methyl propionate), 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone; GBL), 데카놀라이드(decanolide), γ -발레로락톤(γ -valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 글라임(glyme; dimethoxyethane; DME) 디글라임(diglyme; bis(2-methoxyethyl) ether), 테트라글라임(tetraglyme; tetraethylene glycol dimethyl ether; TEGDME), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran; 2-METHF), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF) 등이 사용될 수 있고, 상기 케톤계 용매로는 사이클로헥사논(cyclohexanone) 등이 사용될 수 있으며, 상기 알코올계 용매로는 에틸 알코올(ethyl alcohol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 리튬염은 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오르안티모네이트(LiSbF_6), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF_6), 리튬디플루오르메탄설포네이트($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬(LiClO_4), 리튬알루미늄에이트(LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬

(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; LiBOB), 리튬트리플루오로메탄설폰닐이미드 리튬트리플루오로메탄설폰닐이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬비스트리플루오로메탄설폰닐이미드(LiTFSI) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 상기 회수 용액(12)은 리튬이 리튬화합물의 형태로 석출될 수 있는 액체로서, 증류수, 탈이온수(Deionized water; DI 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.

[0044] 상기 전해질막(50)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, $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAMP) ($0 < x < 2$, M= Zr, Ti, Ge) 구조인 것이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전해질막(50)의 단위면적당 허용 가능한 최대 전류 밀도(max current density)는 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 수 있다.

[0045] 상기 제1 전극(20)은 상기 추출 용액(11)에 적어도 일부분 침지될 수 있고, 상기 제1 전극(20)의 집전체는 리튬이온전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)함으로써 외부로 노출되는 상기 리튬이온전지의 전극일 수 있다. 상기 리튬이온전지는 사용 후 방전된 리튬이온전지 또는 폐기된 리튬이온전지(이하, 폐리튬전지)일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 제1 전극(20)의 집전체는 폐리튬전지에 포함되어 있는 양극재일 수 있고, 구체적으로는 알루미늄 포일(Al foil)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 제2 전극(30)은 상기 추출 용액(11)에 적어도 일부분이 침지된 상태일 수 있고, 상기 제1 전극(20)과 전기적으로 연결될 수 있다. 상기 제2 전극(30)은 다공성 구조를 갖는 전극으로서, 상기 제2 전극(30)의 집전체는 니켈 메쉬(Ni mesh), 티타늄 메쉬(Ti mesh), 스테인레스 스틸 메쉬(Stainless Steel mesh; SS mesh) 및 알루미늄 메쉬(Al mesh)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 집전체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 제3 전극(40)은 상기 회수 용액(12)에 적어도 일부분 침지될 수 있고, 상기 제2 전극(30)과 전기적으로 연결될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 제3 전극(40)의 집전체로는 다공성 구조의 탄소 기재로서, 탄소섬유들이 직물로 형성되는 탄소 직물(carbon fabric) 소재가 사용될 수 있고, 구체적으로는 탄소 천(carbon cloth), 탄소 펠트(carbon felt) 또는 탄소 페이퍼(carbon paper)가 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 상기 리튬 회수 시스템(100)은 상기 제1 전극(20), 상기 제2 전극(30) 및 상기 제3 전극(40)으로 전류를 인가하는 전원부(60)를 더 포함할 수 있고, 상기 전원부(60)는 상기 제1 전극(20)과 상기 제2 전극(30) 사이에 전류를 인가하는 제1 전원부(61)와, 상기 제2 전극(30)과 상기 제3 전극(40) 사이에 전류를 인가하는 제2 전원부(62)로 구성될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 제1 전원부(61)를 통해 상기 제1 전극(20)과 상기 제2 전극(30) 사이에 전류가 인가될 시, 상기 제1 전극(20)에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 제2 전극(30)에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다. 또한, 일 실시예에서, 상기 제2 전원부(62)를 통해 상기 제2 전극(30)과 상기 제3 전극(40) 사이에 전류가 인가될 시, 상기 제2 전극(30)에서는 전기화학적 산화 반응이 일어나고, 상기 제3 전극(40)에서는 전기화학적 환원 반응이 일어날 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 전해조(10)에는 고체, 액체 또는 기체상의 물질이 상기 추출조로 투입될 수 있는 투입구와, 상기 회수조로 투입될 수 있는 투입구가 추가적으로 구비될 수 있다.

[0050] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서의 리튬 추출 단계를 나타낸 도면이다.

[0051] 도 2를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 추출 단계에서는, 제1 전원부(61)를 통해 제1 전극(20)과 제2 전극(30)으로 일정 시간 동안 전류를 인가하는 제1 추출 공정을 수행하며, 상기 제1 추출 공정에서는 상기 제1 전극(20)으로부터 상기 제1 전극(20)과 전기적으로 연결되어 있는 상기 제2 전극(30)으로 전자가 이동하게 된다. 일 실시예에서, 상기 제1 전극(20)을 양극으로 설정하고, 상기 제2 전극(30)을 음극으로 설정하여 상기 제1 전원부(61)를 통해 상기 제1 전극(20)과 상기 제2 전극(30)으로 양(+) 전류를 인가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 제1 추출 공정을 수행하기 이전에, 상기 제1 전극(20)으로부터 상기 추출 용액(11)으로 리튬 이온(1)이 충분히 침출될 수 있도록 일정 시간 동안 휴지하는 침출 단계를 수행할 수 있다. 이때, 상기 침출 단계에서는, 상기 제1 전극의 적어도 일부분이 상기 추출 용액(1

1)에 침지된 이후, 시간의 경과에 따라 상기 리튬이온전지 내부의 리튬이 화학 반응을 통해 상기 추출 용액(11)으로 침출될 수 있다. 상기 제1 전극의 적어도 일부분은 리튬이온전지를 분쇄, 파쇄, 분급, 스크래치(scratch) 또는 펀칭(punching)하여 상기 리튬이온전지 내부의 리튬이 침출될 수 있는 통로가 형성된 부분을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 침출 단계의 수행 시간은 1시간일 수 있다.

[0052] 상기 제1 추출 공정에서는, 상기 제1 전극(20)으로부터 침출된 상기 추출 용액(11) 내의 리튬 이온(1)들이 상기 제2 전극(30)의 표면으로 흡착되고, 이때 상기 흡착은 상기 제2 전극(30)의 표면에 리튬 금속(metal)의 형태로 형성되는 것일 수 있다. 일 실시예에서, 동일한 면적과 대비하여 상기 제2 전극(30)의 표면으로 더 많은 리튬이 흡착될 수 있도록, 상기 제2 전극(30)은 다공성 구조를 갖도록 구성될 수 있다. 상기 다공성 구조는 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 스테인레스 스틸(Stainless Steel; SS) 또는 알루미늄(Al)의 메쉬(mesh), 포일(foil) 또는 와이어(wire) 형태로부터 형성될 수 있고, 구체적으로는 상기 제2 전극(30)의 집전체가 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 스테인레스 스틸(Stainless Steel; SS) 또는 알루미늄(Al)의 메쉬(mesh), 포일(foil) 또는 와이어(wire)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는, 상기 제2 전극(30)의 집전체는 니켈 메쉬(Ni mesh), 티타늄 메쉬(Ti mesh), 스테인레스 스틸 메쉬(SS mesh) 및 알루미늄 메쉬(Al mesh)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 집전체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 또한, 상기 제1 전원부(61)를 통해 상기 제1 전극(20)과 상기 제2 전극(30)으로 인가되는 전류는 추출 용액(11)에 포함되어 있는 전해질(리튬염 등)이 분해되지 않는 범위 내의 크기를 갖는 전류이고, 바람직하게는 상기 범위 내에서 최대한의 크기를 갖는 전류일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 전원부(61)를 통해 상기 제1 전극(20)과 상기 제2 전극(30)으로 인가되는 전류의 크기가 클수록, 상기 제1 전극(20)으로부터 상기 제2 전극(30)으로 이동하는 시간당 전자의 수가 늘어나며, 이에 따라 상기 제1 전극(20)으로부터 상기 추출 용액(11)으로 침출된 리튬이 상기 제2 전극(30)의 표면에 더 빠른 속도로 흡착될 수 있고, 리튬 회수 시스템에서의 리튬 추출 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 전류의 크기는 전기화학셀(제1 전극 및 제2 전극)을 구동할 시의 충방전율(C-rate; Current rate)과, 상기 제1 전극(20)의 집전체로 사용되는 페리튬전지의 용량에 따라 적절하게 조절될 수 있고, 여기서 충방전율은 배터리 용량에 대하여 충방전하는 전류의 비율을 의미하는 것으로, 전지의 충방전 시 다양한 사용 조건하에서 전류값 설정 및 전지의 사용 가능 시간을 예측하거나 표기하기 위한 단위이며, 하기 수학적 식 1과 같이 산출된다.

수학적 식 1

$$\text{충방전율}(C\text{-rate}) = \frac{\text{충방전전류}}{\text{전지용량}}$$

[0055]

[0057] 상기 수학적 식 1에 따르면, 충방전율(C-rate)이 커질수록 동일한 용량의 배터리를 높은 전류로 충방전할 수 있고, 일 실시예에서, 50mAh 용량의 페리튬전지를 스크래치(scratch)함으로써 외부로 노출된 상기 페리튬전지의 전극을 상기 제1 전극의 집전체로 사용할 시, 전기화학셀(제1 전극 및 제2 전극)을 0.1C의 충방전율(C-rate)로 구동할 경우, 상기 제1 전원부를 통해 상기 제1 전극과 상기 제2 전극으로 인가되는 상기 전류의 크기는 5mA일 수 있다. 다른 실시예에서, 50mAh 용량의 페리튬전지를 스크래치(scratch)함으로써 외부로 노출된 상기 페리튬전지의 전극을 상기 제1 전극의 집전체로 사용할 시, 전기화학셀(제1 전극 및 제2 전극)을 0.05C의 충방전율(C-rate)로 구동할 경우, 상기 제1 전원부를 통해 상기 제1 전극과 상기 제2 전극으로 인가되는 상기 전류의 크기는 2.5mA일 수 있다.

[0059] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서의 리튬 농축 단계를 나타낸 도면이다.

[0060] 도 3을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 농축 단계에서는, 제2 전원부(62)를 통해 제2 전극(30)과 제3 전극(40)으로 일정 시간 동안 전류를 인가하는 제2 추출 공정을 수행하며, 상기 제2 추출 공정에서는 상기 제2 전극으로부터 상기 제2 전극과 전기적으로 연결되어 있는 상기 제3 전극으로 전자가 이동하게 된다. 일 실시예에서, 상기 제2 전극을 양극으로 설정하고, 상기 제3 전극을 음극으로 설정하

여 상기 제2 전원부를 통해 상기 제1 전극과 상기 제2 전극으로 양(+) 전류를 인가할 수 있다. 또한, 다른 실시예에서, 상기 제2 전극을 음극으로 설정하고, 상기 제3 전극을 양극으로 설정하여 상기 제2 전원부를 통해 음(-) 전류를 인가할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 상기 제2 추출 공정은 상기 리튬 추출 단계에서 수행되는 상기 제1 추출 공정 이후에 이루어지는 것으로, 상기 제2 추출 공정에서는, 상기 제1 추출 공정을 통해 상기 제2 전극(30)의 표면에 흡착된 리튬(리튬 이온 또는 리튬 금속)이 탈착되고, 추출 용액(11)에는 다량의 리튬 이온(1)이 존재하게 된다. 상기 탈착은 상기 제2 전극(30)의 표면에 흡착된 상기 리튬이 추출 용액(11) 내로 이온화되는 것일 수 있다.

[0062] 이후, 상기 제2 추출 공정에서 발생하는 전기력(electric force)에 의해 전하 균형을 맞출 수 있도록 추출 용액(11) 내에 포함된 이온들이 전해질막(50)을 통과하여 회수 용액(12)으로 이동하게 되며, 리튬 이온을 선택적으로 통과시키는 고체전해질로 구성되는 전해질막(50)에 의해 리튬 외 이온(2)들은 상기 전해질막(50)을 통과하지 못하고, 리튬 이온(1)만이 선택적으로 상기 전해질막(50)을 통과하여 회수 용액(12)으로 이동하게 된다. 리튬 이온(1)의 이동에 따라 회수 용액(12) 내에서 리튬 이온(1)이 농축됨과 동시에 상기 회수 용액(12) 내에 침지되어 있는 제3 전극(40)상에서의 전기화학적 반응을 통해 수산화리튬이 생성되며, 결과적으로 상기 회수 용액(12) 내에는 다량의 수산화리튬이 액상으로 존재하게 된다.

[0064] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템에서의 리튬 회수 단계를 나타낸 도면이다.

[0065] 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 단계는, 다량의 수산화리튬이 액상으로 존재하는 상기 회수 용액(12)으로 수산화리튬의 탄산화를 위한 첨가제를 투입하고 열처리함으로써 상기 수산화리튬을 탄산화하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 수득하는 것일 수 있다. 이때, 상기 첨가제의 경우 수산화리튬(LiOH)과 반응하여 탄산리튬(Li_2CO_3)을 형성하는 물질이면 특별히 한정하지 않는다.

[0066] 일 실시예에서, 상기 리튬 회수 단계는 상기 회수 용액(12)으로 가스를 주입한 이후 열처리를 통해 수산화리튬(LiOH)을 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전시키는 것일 수 있고, 상기 가스는 일산화탄소(CO) 또는 이산화탄소(CO_2)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 실시예에서, 상기 리튬 회수 단계는 상기 회수 용액(12)으로 침전제를 투입한 이후 열처리를 통해 수산화리튬(LiOH)을 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 침전시키는 것일 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($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 이하에서는 구체적인 실험예 및 실시예를 통하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템 및 이를 이용한 리튬 회수 과정을 설명하기로 한다.

[0070] 실험예 1. 제1 추출 공정에서의 리튬 추출 확인

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제1 추출 공정에 있어서, 제2 전극의 표면에 흡착되는 리튬을 확인하기 위하여, 제1 전극과 제2 전극만을 포함하는 2전극 리튬 추출 시스템(실시예 1)을 제조하고 전기용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0073] 실시예 1.

[0074] 50mAh 용량의 리튬이온전지를 완전 방전(0.01V)시킨 이후, 스크래치를 통해 리튬이온전지 내부의 전극을 외부로 노출시켰으며, Ti mesh와 스크래치된 리튬이온전지의 접촉에 의한 쇼트(short)를 방지하기 위해 Kimtech로 스크래치된 리튬이온전지를 감싸고 전기테이프를 고정하였다.

[0075] 추출 용액으로는 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6) 전해액(EC:EMC)을 40ml 사용하였다.

[0076] 상기 추출 용액에 침지되는 제1 전극의 집전체로는 외부로 노출된 리튬이온전지 내부의 알루미늄 포일(Al foil)

1)을 사용하였다.

[0077] 상기 추출 용액에 침지되는 제2 전극의 집전체로는 니켈 탭(Ni tap)으로 용접된 가로 2cm, 세로 4cm 크기의 티타늄 메쉬(Ti mesh)를 사용하였다.

[0079] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 리튬 추출 확인 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1에 따라 제조된 2전극 리튬 추출 시스템의 전기용량을 측정하기 위하여 제1 전극을 양극(산화전극), 제2 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff), 전류 2.5mA(0.05C)의 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 2전극 리튬 추출 시스템을 구동하였으며, 도 5의 (a)를 참고하면, 약 22.4mAh의 최대 전기용량이 측정되었음을 확인할 수 있다.

[0080] 또한, 실시예 1에 따라 제조된 2전극 리튬 추출 시스템의 구동 이후 Ti mesh를 꺼내어 100ml의 탈이온수(deionized water; DI water) 용액에 침지시킴으로써 Ti mesh의 표면에 리튬이 흡착되는지를 확인하는 실험을 흡후드(fume hood) 내에서 진행하였으며, 도 5의 (b)를 참고하면, DI 용액과 반응시킨 Ti mesh의 표면에서 기포가 형성되는 것을 확인하였고, 이는 2전극 리튬 추출 시스템의 구동 이후 Ti mesh의 표면에 리튬 메탈이 형성되었음을 의미한다.

[0082] 실험예 2. 제1 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교

[0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제1 추출 공정에 있어서, 구동 전류 조건에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1에 따른 제1 전극과 제2 전극만을 포함하는 2전극 리튬 추출 시스템을 제조하고 구동 전류 조건을 달리하여 전기용량을 각각 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0084] 상기 실시예 1에 따라 제조된 2전극 리튬 추출 시스템을 이용하여 전류에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여 제1 전극을 양극(산화전극), 제2 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff) 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 2전극 리튬 추출 시스템을 수분 및 산소가 차단된 글러브박스(glovebox) 내에서 구동하였으며, 0.1C 및 0.05C의 충방전율 조건으로 전기화학적 추출을 수행하였다. 이때 50mAh 리튬이온 전지(페리튬전지)에 대한 충방전율 0.1C는 5mA, 0.05C는 2.5mA를 의미한다.

[0085] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것이다. 도 6을 참고하면, 2전극 리튬 추출 시스템을 5mA(0.1C)의 전류로 구동하였을 시 최대 구동 용량은 약 30mAh로 측정되었고(주황색 그래프), 2.5mA(0.05C)의 전류로 구동하였을 때에는 약 90mAh의 구동 용량이 측정되었다(초록색 그래프).

[0087] 실험예 3. 제1 추출 공정에서의 리튬 추출량 측정

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제1 추출 공정에 있어서, 제2 전극상으로 추출되는 리튬의 양을 정량적으로 측정하기 위하여 상기 실시예 1에 따른 2전극 리튬 추출 시스템을 제1 전극을 양극(산화전극), 제2 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff), 전류 2.5mA(0.05C)의 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 36시간 동안 구동하였고, Ti mesh상에 추출된 화합물에 대하여 측정한 결과를 도 7에 도시하였다.

[0089] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 리튬 추출량 측정 결과를 나타낸 것이다. 2전극 리튬 추출 시스템을 2.5mA(0.05C)의 전류 조건으로 36시간 동안 구동한 이후, Ti mesh를 꺼내어 Ti mesh상에 추출된 화합물의 질량을 정량적으로 측정하였고, 도 7의 (a)를 참고하면, 구동 전의 Ti mesh의 질량은 0.6488g으로 측정되었고(도 7, (a)의 왼쪽 이미지), 구동 후의 Ti mesh의 질량은 0.6925g으로 측정되었으므로(도 7, (a)의 오른쪽 이미지), 구동 후 Ti mesh상에 0.043g 만큼의 화합물이 추출되었음을 확인할 수 있다.

[0090] 또한, 구동 후의 Ti mesh에 대하여 탈이온수(DI water)를 뿌렸을 때 기포와 함께 반응하며 추출된 파우더를 수집 및 건조하여 XRD 분석하였으며, 그 결과를 도 7의 (b)에 나타냈다. 도 7의 (b)를 참고하면, 기포와 함께 반응하며 추출된 파우더(mesh + DI powder)는 탄산리튬(Li_2CO_3 _Ref)과 동일한 상임을 확인할 수 있으며, 이것은

Ti mesh 표면에 리튬이 메탈의 형태로 존재하다가 탈이온수(H_2O)과 반응하여 수산화리튬($LiOH$)을 형성하고, 이후 건조하는 과정에서 공기 중의 이산화탄소(CO_2)와 반응하여 탄산리튬(Li_2CO_3)이 형성된 것으로 추측할 수 있다.

[0092] 실험예 4. 제1 추출 공정에서의 셀 스크래치 면적에 따른 구동 효율 비교

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제1 추출 공정에 있어서, 셀 스크래치 면적 조건에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 상기 실시예 1에 따른 제1 전극과 제2 전극만을 포함하는 2전극 리튬 추출 시스템을 제조하고 셀 스크래치 면적 조건을 달리하여 전기용량을 각각 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 도시하였다.

[0094] 상기 실시예 1에 따라 제조된 2전극 리튬 추출 시스템을 이용하여 셀 스크래치 면적에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 제1 전극으로 네 개의 스크래치를 낸 페리튬전지(scratch)를 사용한 2전극 리튬 추출 시스템과, 완전히 해체하여 전극(양극+음극+분리막) 형태의 페리튬전지(electrode)를 사용한 2전극 리튬 추출 시스템 각각에 대하여, 제1 전극을 양극(산화전극), 제2 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff), 전류 5mA(0.1C)의 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 수분 및 산소가 차단된 글러브박스 내에서 구동하였다.

[0095] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제1 추출 공정에서의 셀 스크래치 면적에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것이다. 도 8을 참고하면, 완전히 해체하여 전극(양극+음극+분리막)의 형태의 페리튬전지를 제1 전극으로 사용한 2전극 리튬 추출 시스템(Ti mesh/50mAh electrode)이, 네 개의 스크래치를 낸 페리튬전지를 제1 전극으로 사용한 2전극 리튬 추출 시스템(Ti mesh/50mAh scratch)에 비해 같은 전류 조건에서 2배 이상의 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 실험예 5. 제2 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제2 추출 공정에 있어서, 구동 전류 조건에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 제2 전극과 제3 전극만을 포함하는 2전극 리튬 회수 시스템(실시예 2)을 제조하고, 구동 전류 조건을 달리하여 전기용량을 각각 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[0100] 실시예 2.

[0101] 추출 용액으로는 TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether)에 1M LITFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)이 포함된 전해액을 사용하였다.

[0102] 제2 전극을 구성하기 위하여, 가로 9cm, 세로 9cm 크기의 스테인레스 스틸 메쉬(Sus mesh) 위에 1g의 리튬 메탈을 도포하였고, 1g의 리튬 메탈이 도포된 Sus mesh를 파우치 케이스 안에 넣어 추출 용액에 침지시켰다. 이때, 1g의 리튬 메탈을 Sus mesh 상에 도포하는 것은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 추출 단계에서 수행하는 제1 추출 공정을 통해, 페리튬전지(제1 전극)로부터 모든 리튬이 침출되어 Sus mesh(제2 전극)으로 흡착되었음을 가정하기 위함이다.

[0103] 회수 용액으로는 0.01M의 수산화리튬($LiOH$) 용액을 사용하였고, 회수 용액에 침지되는 제3 전극의 집전체로는 가로 12cm, 세로 16.5cm 크기의 탄소 천(carbon cloth, Wizmac)을 사용하였다.

[0104] 전해질막으로는 NASICON계 화합물로 구성되는 가로 9cm, 세로 9cm 크기의 전해질막을 사용하였으며, 리튬 메탈과 전해질막 간의 접촉을 방지하기 위해 Kimtech을 통해 분리하였다.

[0105] 이때, Sus mesh에 도포한 1g의 리튬 메탈에 해당하는 용량은 하기 계산식 1에 따라 3861mAh를 나타낸다.

[0107] [계산식 1]

$$\text{용량(mAh)} = 1g \times \frac{1\text{mol}}{6.941g} \times \frac{26.8Ah}{\text{mol}} \times \frac{1000mAh}{1Ah} = 3861mAh$$

[0108]

[0110]

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제2 추출 공정에서의 구동 전류에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것으로, 도 9의 (a)는 상기 실시예 2에 따른 2전극 리튬 회수 시스템의 구동을 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 실시예 2에 따라 제조된 2전극 리튬 회수 시스템을 이용하여 전류에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여 제2 전극을 양극(산화전극), 제3 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff) 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 2전극 리튬 회수 시스템을 구동하였으며, 50mA, 25mA 및 10mA의 전류 조건으로 전기화학적 추출을 수행하였다.

[0111]

도 9의 (b)를 참고하면, 2전극 리튬 회수 시스템을 50mA, 25mA 및 10mA 전류 조건으로 구동할 시, 리튬 메탈과 전해질막 간의 직접적인 접촉을 방지하기만 해도 NASICON(전해질막)의 표면에 변화없이 구동이 되는 것을 확인하였고, 2전극 리튬 회수 시스템을 10mA의 전류로 구동하였을 시 최대 구동 용량은 약 483mAh으로 측정되었으며(파란색 그래프), 약 12.5%의 효율을 나타내는 반면, 25mA 및 50mA의 전류로 구동하였을 때에는 100mAh 이하의 구동 용량이 측정되었다. 여기서, 효율(구동 효율 또는 추출 효율)은 하기 수식 2를 통해 산출된다.

수식 2

$$\text{효율(\%)} = \frac{\text{구동용량}}{\text{기준용량}} \times 100$$

[0113]

[0114]

(상기 실시예 2에서, 기준용량은 리튬 메탈 1g에 해당하는 3861mAh임)

[0116]

실험예 6. 제2 추출 공정에서의 전해질막의 면적에 따른 구동 효율 비교

[0117]

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 리튬 회수 과정에서의 제2 추출 공정에 있어서, 전해질막의 면적 조건에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 상기 실시예 2에 따른 제2 전극과 제3 전극만을 포함하는 2전극 리튬 회수 시스템을 제조하고, 전해질막 면적 조건을 달리하여 전기용량을 각각 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 도시하였다.

[0118]

상기 실시예 2에 따라 제조된 2전극 리튬 회수 시스템을 이용하여 전해질막 면적에 따른 구동 효율을 비교하기 위하여, 리튬 이온 전도성을 갖는 NASICON계 화합물로 구성되는 가로 9cm, 세로 9cm 크기의 전해질막을 1개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(1 NASICON)과, 동일한 전해질막을 2개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(2 NASICON) 각각에 대하여, 제2 전극을 양극(산화전극), 제3 전극을 음극(환원전극)으로 설정하고, 전압 10V(cutoff), 전류 50mA의 조건으로 충방전기(Wonatech 8ch, WBCS3000)를 사용하여 구동하였다.

[0119]

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 회수 시스템을 이용한 제2 추출 공정에서의 전해질막 면적에 따른 구동 효율 비교 결과를 나타낸 것으로, 도 10의 (a)는 전해질막을 1개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(좌)과, 전해질막을 2개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(우)을 개략적으로 나타낸 것이다. 전해질막을 1개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(1 NASICON)은 Sus mesh가 수용된 파우치 케이스의 한쪽에 전해질막 1개를 부착한 형태로 형성되고, 전해질막을 2개 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(2 NASICON)은 파우치 케이스의 양쪽에 각각 전해질막을 1개씩 부착한 형태로 형성된다.

[0120]

도 10의 (b)를 참고하면, 전해질막 2개를 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(2 NASICON)이 전해질막 1개를 사용한 2전극 리튬 회수 시스템(1 NASICON)보다 높은 구동 용량을 나타냈으며, 2 NASICON의 2전극 리튬 회수 시스템을 50mA의 전류로 구동하였을 시 최대 구동 용량은 약 900mAh으로 측정되었고(빨간색 그래프), 약 23.3%의 효율을 나타냈으며, 과전압(overpotential)이 발생하나 1 NASICON의 2전극 리튬 회수 시스템 대비 약 9배의 효율을 나타내는 것으로 확인되었다.

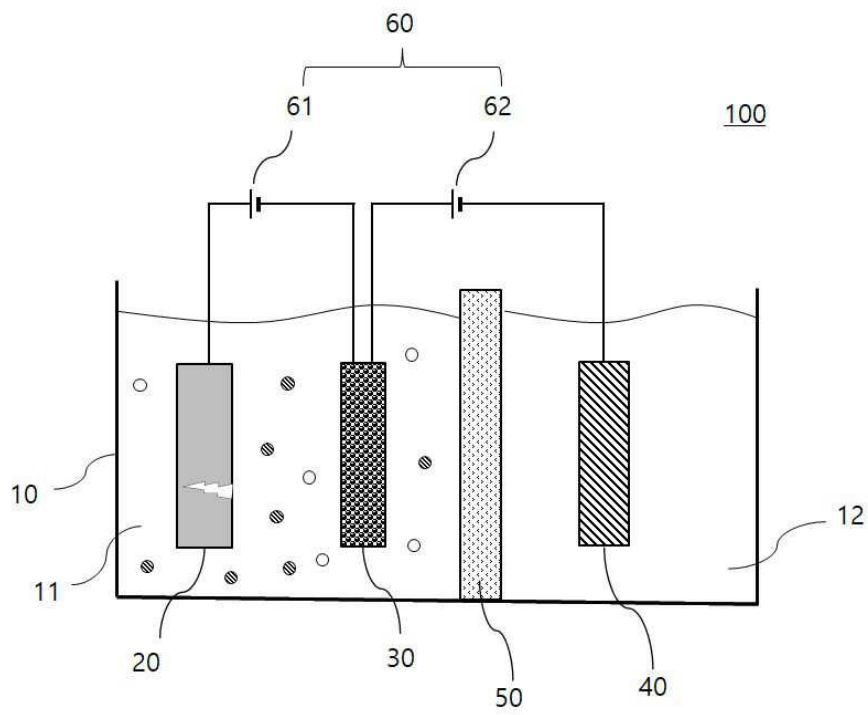
[0122] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

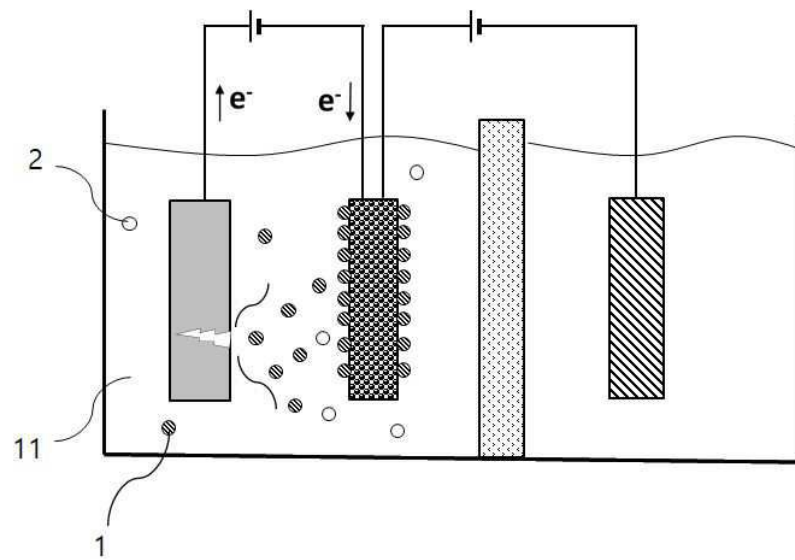
[0124] 1 : 리튬 이온(Li^+)
 2 : 리튬 외 이온
 3 : 탄산리튬(Li_2CO_3)
 10 : 전해조
 11 : 추출 용액
 12 : 회수 용액
 20 : 제1 전극
 30 : 제2 전극
 40 : 제3 전극
 50 : 전해질막
 60 : 전원부
 61 : 제1 전원부
 62 : 제2 전원부
 100 : 리튬 회수 시스템

도면

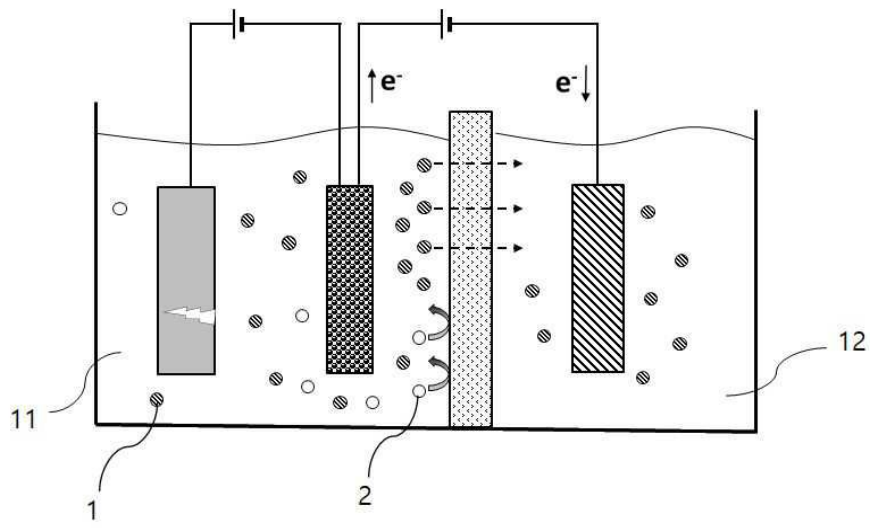
도면1



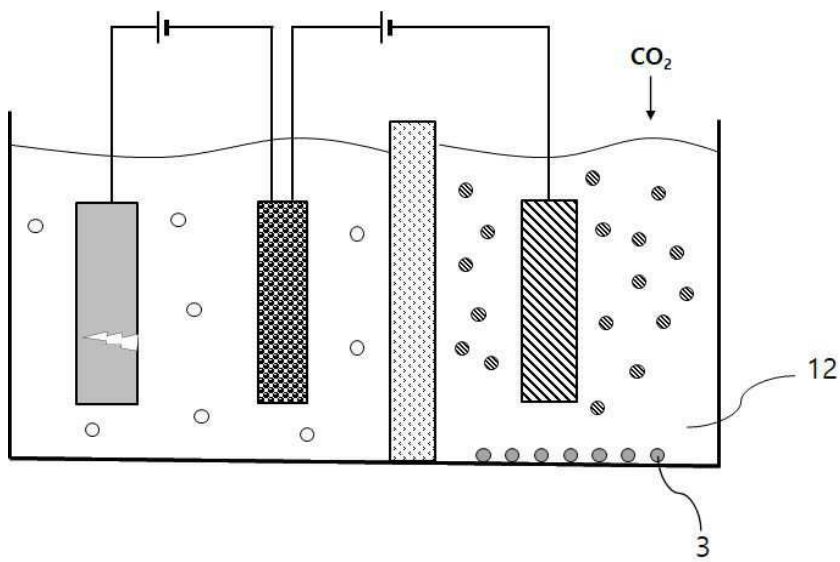
도면2



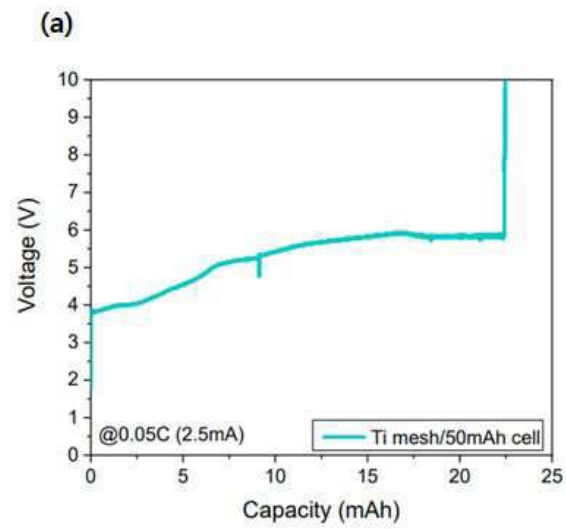
도면3



도면4



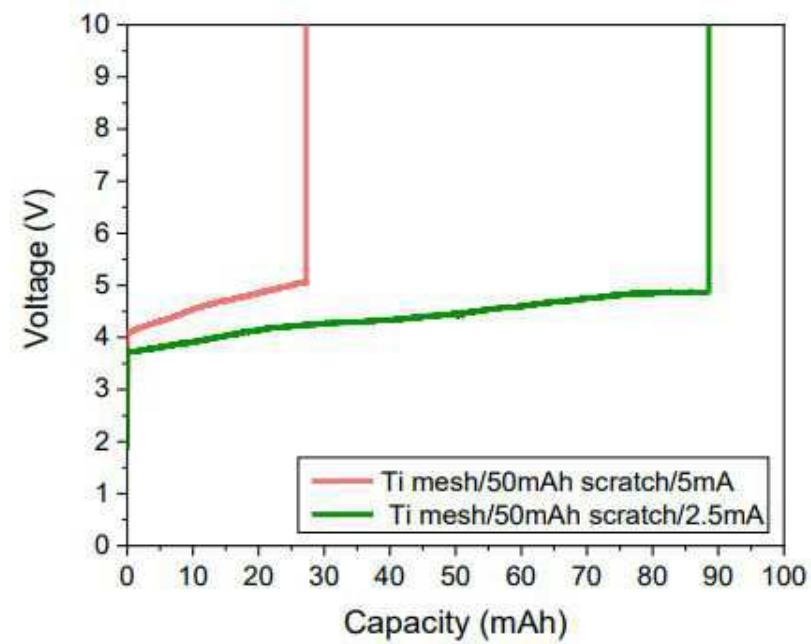
도면5



(b)



도면6

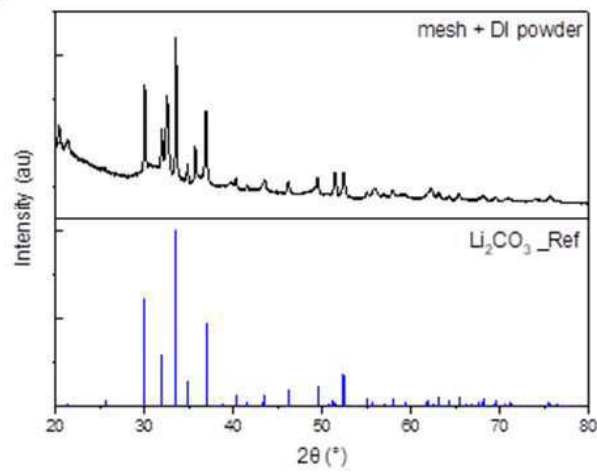


도면7

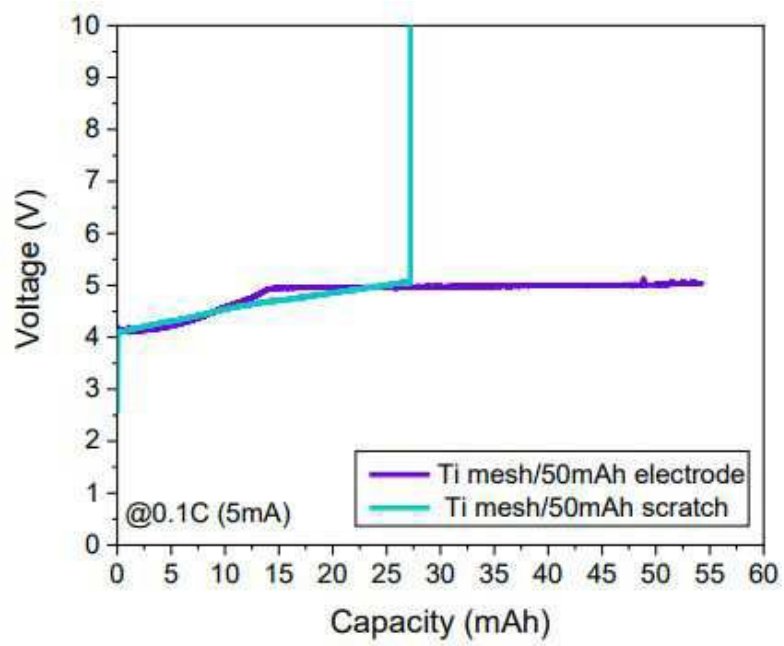
(a)



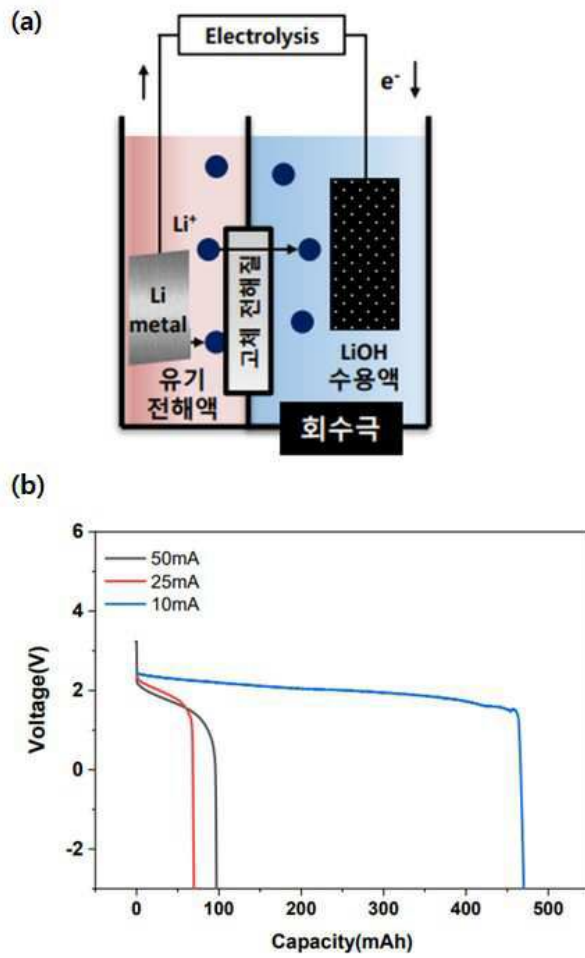
(b)



도면8



도면9



도면10

