



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0138923
(43) 공개일자 2016년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 23/02 (2006.01) B09B 5/00 (2006.01)
C22B 5/10 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01)
C22B 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 23/021 (2013.01)
B09B 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0064599
(22) 출원일자 2016년05월26일
심사청구일자 2016년05월26일
(30) 우선권주장
1020150072643 2015년05월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28
(74) 대리인
남건필, 박중수, 차상윤

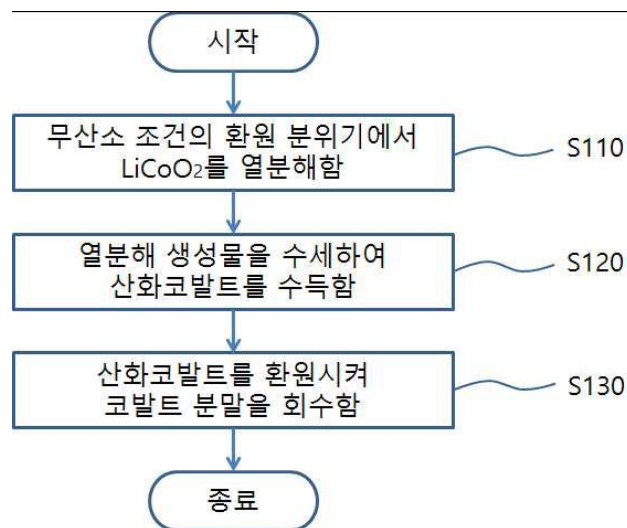
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬-코발트 산화물로부터 코발트 분말의 회수 방법

(57) 요약

본 발명의 코발트 분말의 회수 방법은, 이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)를 열분해하는 단계, 열분해로 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO) 중에서, 수세 공정을 통해 탄산리튬을 제거하여 산화코발트를 획득하는 단계, 및 수세 공정에서 획득된 산화코발트를 코발트 분말로 환원시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 5/10 (2013.01)

C22B 5/12 (2013.01)

C22B 5/18 (2013.01)

Y02P 10/224 (2015.11)

Y02W 30/54 (2015.05)

명세서

청구범위

청구항 1

이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)를 열분해하는 단계;

열분해로 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO) 중에서, 수세 공정을 통해 탄산리튬을 제거하여 산화코발트를 수득하는 단계; 및

수세 공정에서 수득된 산화코발트를 코발트 분말로 환원시키는 단계를 포함하는, 코발트 분말의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는 600°C 내지 800°C 에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계에서 생성되는 열분해 생성물은 탄산리튬(LiCO_3)과 산화코발트(CoO)만으로 이루어진 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는

무산소 조건의 반응 챔버 내에 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 탄산칼슘(CaCO_3)과 함께 배치시키는 단계;

리튬-코발트 산화물과 탄산칼슘이 모두 존재하는 반응 챔버 내의 온도를 상승시켜 반응 챔버를 이산화탄소 분위기로 만드는 단계; 및

이산화탄소 분위기 하의 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물이 열분해되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는

무산소 조건의 반응 챔버 내에 리튬-코발트 산화물(LiCoO₂)이 배치된 상태에서 상기 반응 챔버의 온도를 높이는 단계;

상기 반응 챔버의 온도가 600℃ 내지 800℃로 된 상태에서 일산화탄소 및 이산화탄소 중 적어도 어느 하나의 기체를 상기 반응 챔버로 직접 주입하는 단계; 및

일산화탄소 및 이산화탄소 중 적어도 어느 하나의 기체가 주입된 반응 챔버의 온도를 600℃ 내지 800℃로 유지시킨 상태에서 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO₂)을 열분해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 환원시키는 단계는 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 환원시키는 단계는 산화코발트가 배치된 챔버의 온도가 800℃ 내지 1,000℃인 상태에서 수소 가스를 직접 주입하여 수행하는 것을 특징으로 하는,

코발트 분말의 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-코발트 산화물로부터 코발트 분말의 회수 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이차전지의 양극재로부터 얻은 리튬-코발트 산화물로부터 코발트 분말의 회수 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코발트(cobalt, Co)는 전이금속의 하나로서, 이차전지의 양극재, 초내열합금, 초경량 합금, 촉매 등으로 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되고 있다. 특히, 코발트는 이차전지 분야에서 가장 많이 사용되고 있으며, 전량을 수입에 의존하고 있는 전략적 희유금속이다.

[0003] 이차전지의 양극재 제조 과정에서 불량으로 폐기되는 리튬-코발트 산화물(LiCoO₂)이 대량 발생하고 있는데, 이의 재활용을 위해서 황산코발트, 산화코발트, 코발트 입자 등으로 변환하여 제조하는 것과 관련된 연구가 계속 진행 중이다.

[0004] 리튬-코발트 산화물(LiCoO₂)을 이용하여 코발트 입자를 제조하는 방법으로는, 열분해, 기상응축, 수소환원, 액상환원 등이 주로 이용되고 있고, 그중에서도 특히 액상환원법이 타공정에 비해 반응속도가 빠르고 수득률이 높아 주로 이용되고 있다. 또한, 액상환원법에 의한 경우, 코발트 입자의 입도나 형상 제어가 용이한 장점이 있다. 그럼에도 불구하고, 액상환원법은 환경에 유해한 강산과 같은 유기물이나 약품을 사용하기 때문에 폐기물 용액 발생량이 증가하는 문제가 있고, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용이 추가되어 생산 단가를 높이는 요인이 된다. 또한, 액상환원법에 의해 코발트 입자를 제조하는 공정 중에서, 중간 생성물이 다량 발생하여 이를 처리하기 위해 생산 공정이 복잡한 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 목적은 친환경적이고, 단순한 공정을 통해서 코발트 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 목적을 위한 리튬-코발트 산화물로부터 코발트 분말의 회수 방법은 이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 열분해하는 단계, 열분해로 생성된 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 산화코발트(CoO) 중에서, 수세 공정을 통해 탄산리튬을 제거하여 산화코발트를 수득하는 단계, 및 수세 공정에서 수득된 산화코발트를 코발트 분말로 환원시키는 단계를 포함한다.

[0007] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 600°C 내지 800°C 에서 수행될 수 있다.

[0008] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계에서 생성되는 열분해 생성물은 탄산리튬(LiCO_3)과 산화코발트(CoO)만으로 이루어질 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 무산소 조건의 반응 챔버 내에 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 탄산칼슘(CaCO_3)과 함께 배치시키는 단계, 리튬-코발트 산화물과 탄산칼슘이 모두 존재하는 반응 챔버 내의 온도를 상승시켜 반응 챔버를 이산화탄소 분위기로 만드는 단계, 및 이산화탄소 분위기 하의 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물이 열분해되는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 열분해하는 단계는 무산소 조건의 반응 챔버 내에 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)이 배치된 상태에서 상기 반응 챔버의 온도를 높이는 단계, 상기 반응 챔버의 온도가 600°C 내지 800°C 로 된 상태에서 일산화탄소 및 이산화탄소 중 적어도 어느 하나의 기체를 상기 반응 챔버로 직접 주입하는 단계, 및 일산화탄소 및 이산화탄소 중 적어도 어느 하나의 기체가 주입된 반응 챔버의 온도를 600°C 내지 800°C 로 유지시킨 상태에서 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 열분해시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 환원시키는 단계는 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행될 수 있다. 이때, 산화코발트가 배치된 챔버의 온도가 800°C 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 인 상태에서 수소 가스를 직접 주입하여 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 리튬-코발트 산화물로부터 코발트 분말의 회수 방법에 따르면, 건식 공정으로서 무산소 조건의 환원 분위기에서 열분해를 수행하고 열분해 생성물 중 산화코발트만을 선택적으로 분리한 후 이를 수소 환원시키는 단순한 공정으로 코발트 분말을 용이하게 회수할 수 있다. 이러한 건식으로 수행되는 리튬-코발트 산화물의 열분해 공정을 통한 열분해 생성물의 수득은, 종래의 액상환원 공정과 달리 환경에 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있는 장점이 있다. 특히, 열분해 공정이 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행되기 때문에, 탄산리튬과 산화코발트 이외의 다른 부산물이 열분해 생성물에 포함되지 않으므로 이로부터 코발트 분말의 회수율을 최대화시키는 동시에 코발트 분말의 순도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트 분말의 회수 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 리튬-코발트 산화물의 XRD 그래프이다.

도 3, 도 4 및 도 5는 도 1의 각 단계에서 생성된 생성물의 XRD 그래프들이다.

도 6은 수소 환원 공정 후 수득한 코발트 분말의 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 사진이다.

도 7은 비교예 1에 따라 형성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이다.

도 8은 도 7의 XRD 분석 결과와 비교하기 위한 본 발명의 제조예에서 생성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이다.

도 9는 비교예 2에 따라 형성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0015] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0016] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트 분말의 회수 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0018] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트 분말의 제조 방법에서는 먼저 무산소 조건의 환원 분위기에서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)를 열분해한다(단계 S110). 이때, 무산소 조건의 환원 분위기란, 실질적으로 산소가 존재하지 않는 불활성 분위기를 의미하며, 불활성 분위기를 위해서 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해를 위한 챔버에 포함된 산소는 외부로 완전히 배출되고 질소 가스(N_2) 및/또는 아르곤 가스(Ar)와 같은 불활성 기체만이 챔버 내에 존재하는 상태를 말한다.
- [0019] 일 실시예에서, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해 공정은, 구체적으로 무산소 조건의 환원 분위기에 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)이 배치된 상태에서 챔버의 온도를 고온으로 승온시키고, 특정 온도에 도달한 후 이산화탄소(CO_2) 및/또는 일산화탄소(CO)가 고온으로 승온되어 있는 챔버에 직접적으로 주입됨으로써 수행될 수 있다. 이때, 챔버의 온도는 600°C 내지 800°C 의 온도로 승온되는 것이 바람직하다.
- [0020] 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해 공정이 무산소 조건의 환원 분위기에서 수행되기 때문에, 열분해 생성물로는 탄산리튬(Li_2CO_3)과 2가 코발트를 포함하는 산화코발트(CoO)만을 포함한다. 즉, 열분해 생성물은 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화코발트(CoO) 2개의 상(phase)만을 포함하게 된다.
- [0021] 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해가 600°C 미만의 온도에서 수행되는 경우, 리튬-코발트 산화물의 열분해가 제대로 일어나지 않고, 800°C 를 초과하는 경우 오히려 탄산리튬(Li_2CO_3)과 산화코발트(CoO) 이외의 다른 부산물들, 예를 들어 탄산리튬과 산화코발트가 아닌 3종 이상의 금속을 포함하는 화합물이 생성됨에 따라서 추후 공정에서 탄산리튬과 산화코발트를 완전히 분리하기 어려워 산화코발트로부터 순수한 코발트 분말을 수득할 수 없다. 따라서 열분해 공정은 적어도 600°C 이상에서 수행되는 것이 바람직하고, 600°C 내지 800°C 에서 수행되는

것이 바람직하다.

- [0022] 이와 달리, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)를 탄산칼슘(CaCO_3)과 함께 반응 챔버 내에 배치시킨 후, 이 상태에서 반응 챔버의 온도를 600°C 내지 800°C 로 상승시켜 탄산칼슘으로부터 이산화탄소를 생성하여 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해에 이산화탄소를 공급할 수 있다. 즉, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해를 위한 온도까지 반응 챔버를 상승시키는 중에, 탄산칼슘이 먼저 열분해되어 이산화탄소 기체가 되기 때문에 별도의 이산화탄소를 주입하는 공정이 생략되고, 저렴한 탄산칼슘을 이산화탄소의 소스(source)로서 이용할 수 있다.
- [0023] 이어서, 열분해 공정에 의해서 생성된 열분해 생성물을 수세(water washing)하여 산화코발트만을 수득한다(단계 S120).
- [0024] 열분해 생성물에 물, 즉 증류수를 가하여 수세 공정을 수행하면, 수세 공정을 통해서 탄산리튬과 산화코발트가 분리될 수 있다. 즉, 2개의 상만을 포함하는 열분해 생성물에서 탄산리튬은 물에 대한 용해성이 크고, 산화코발트는 물에 용해되지 않으므로, 열분해 생성물을 물에 용해시키는 수세 공정을 통해서 열분해 생성물로부터 물에 용해된 탄산리튬을 제거하고 고체상의 산화코발트만을 선택적으로 수득할 수 있다. 이때, 탄산리튬이 용해된 용액으로부터 분리된 산화코발트에 대해서 건조 공정을 더 수행할 수 있다.
- [0025] 수세 공정에서의 물과 분말의 부피비는 10:1 이상 2:8 미만으로 설정할 수 있다. 이때, 분말은 열분해 공정을 통해 생성된 탄산리튬과 산화코발트로 이루어진 열분해 생성물을 의미하는 것이고, 이때의 물과 분말의 전체 부피를 100%로 할 때 물이 적어도 30% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 물과 분말의 부피비를 10:1 내지 5:5로, 물이 분말과 적어도 동일한 부피이거나 더 많이 이용될 수 있다. 실제 실험에서, 물과 분말의 부피비가 2:8이거나 1:10인 경우에는 탄산리튬이 완전히 제거되지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0026] 수세 공정을 통해서 분리한 산화코발트를 환원시켜 코발트 분말을 회수한다(단계 S130).
- [0027] 산화코발트는 수소 환원 공정을 통해서 코발트 분말로 변환하여 회수할 수 있다. 상기 산화코발트의 수소 환원 공정은 800 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 수소 환원 공정은 1시간 내지 5시간동안 수행될 수 있다.
- [0028] 수소 환원 공정은 무산소 조건의 환원 분위기의 유지를 위해서 아르곤 가스를 주입하면서 적어도 800°C 로 온도로 챔버의 온도가 가열된 상태에서 수소 가스를 주입함으로써 수행할 수 있다. 수소 환원 공정에서는 수소 가스를 주입하여 산화코발트의 환원이 수행된 후에 추가적으로, 냉각 공정을 수행할 수 있다. 수소 환원 공정의 온도가 800°C 미만인 경우에는, 환원되지 않는 산화코발트가 잔류하는 문제가 있고, 수소 환원 공정의 온도가 $1,000^\circ\text{C}$ 를 초과하는 경우 환원 공정의 에너지 효율을 저하시키는 문제가 있다. 따라서, 수소 환원 공정의 온도는 800°C 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다.
- [0029] 일례로, 환원 공정이 수행되는 챔버 내에 산화코발트를 배치시키고 챔버를 무산소 조건의 환원 분위기로 조성한 후, 아르곤 가스를 100 cc/분로 주입하면서 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 수소 환원 공정의 온도에 도달하도록 온도를 상승시킬 수 있고, 800 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에 도달한 후에 챔버 내로 수소 가스를 100 cc/분 내지 500 cc/분으로 주입하여 수소 환원 반응을 실시할 수 있다. 이를 통해 수소 환원 공정의 반응이 종료되면, 다시 100 cc/분으로 아르곤 가스를 주입하여 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 냉각시킬 수 있다.
- [0030] 상기와 같은 수소 환원 공정을 통해, 산화코발트가 코발트(Co)로 환원됨으로써, 코발트로 이루어진 코발트 분말이 제조된다.
- [0031] 도면으로 도시하지 않았으나, 도 1에서 설명한 코발트 분말의 회수 방법을 수행하기 위한 코발트 분말의 회수 장치로서, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 열분해시키기 위한 열분해 챔버, 상기 열분해 챔버와 연결되어 상기 열분해 챔버에서 생성된 열분해 생성물을 제공받고 상기 열분해 생성물의 수세 공정이 수행되는 수세 챔버, 및 상기 수세 챔버와 연결되어 선택적으로 산화코발트만을 제공받아 산화코발트를 환원시키는 환원 챔버를 포함하도록 코발트 분말의 회수 장치를 구성할 수 있다. 이때, 상기 열분해 챔버와 상기 환원 챔버는 각 공정을 수행하기 위한 무산소 조건의 환원 분위기를 갖도록 설정될 수 있다.
- [0032] 상기에서 설명한 바에 따르면, 열분해 및 수소 환원 단계들을 포함하는 건식 공정으로 단순한 공정으로 코발트 분말을 제조할 수 있다. 이러한 건식 공정은 종래의 액상환원 공정과 달리 환경에 유해한 물질을 전혀 사용하지 않으므로 친환경적이며, 폐기물 용액의 처리를 위한 비용을 원천적으로 절감할 수 있는 장점이 있다.

- [0033] 이하에서는, 실험에 및 XRD 분석을 통해서 실제로 도 1의 각 단계에서 열분해, 탄산리튬의 제거 및 환원 여부를 확인한다.
- [0034] **실시예: 코발트 분말의 제조**
- [0035] 폐건전지로부터 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)을 회수하여, 반응 챔버 내에 배치시키고 무산소 조건의 환원 분위기를 조성한 후 이 상태에서 챔버의 온도를 600°C 로 상승시켰다. 온도가 상승된 상태의 반응 챔버에 직접 이산화탄소를 주입하여, 반응 챔버 내를 이산화탄소 분위기로 만든다. 이산화탄소 분위기 하에서 반응 챔버의 온도를 700°C 로 상승시켜 열분해 공정을 수행하였다.
- [0036] 이어서, 열분해되어 생성된 탄산리튬과 산화코발트를 물에 용해시키고, 용해되지 않은 산화코발트만을 분말형태로 선택적으로 회수하였다. 이때, 물과, 생성물인 탄산리튬 및 산화코발트의 부피비는 8:2였다.
- [0037] 선택적으로 회수된 산화코발트 분말에 대해 수소 환원 공정을 수행하여, 코발트 분말을 제조하였다. 이때, 수소 환원 공정은 아르곤 가스(Ar)를 100 cc/분으로 주입하면서 10°C /분의 승온 속도로 800°C 까지 상승시켰으며, 800°C 에 도달한 상태에서 수소가스(H_2)를 300 cc/분으로 주입함으로써 수행하였다. 이어서, 다시 100cc/분으로 아르곤 가스를 주입하여 10°C /분의 속도로 냉각시켜, 최종적으로 코발트 분말을 제조하였다.
- [0038] **XRD 분석**
- [0039] 리튬-코발트 산화물에 대해서 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타낸다. 또한, 열분해 공정 후의 열분해 생성물인 샘플 1, 생성물에 대한 수세 공정 후에 수득된 산화코발트인 샘플 2 및 수소 환원 공정 후의 생성물인 코발트 분말인 샘플 3 각각에 대해서 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 3a, 도 3b 및 도 3c 각각에 나타낸다.
- [0040] 도 2는 리튬-코발트 산화물의 XRD 그래프이고, 도 3, 도 4 및 도 5는 도 1의 각 단계에서 생성된 생성물의 XRD 그래프들이다.
- [0041] 도 2, 도 3, 도 4 및 도 5 각각에서, x축은 회절각(2θ , 단위 $^\circ$)를 나타내고, y는 강도(intensity, 단위 a.u.)를 나타낸다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 원시료인 리튬-코발트 산화물의 XRD 분석 결과, 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 결정 구조에 해당하는 회절각에서 회절 피크들이 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0043] 또한, 샘플 1에 대한 XRD 분석 결과인 도 3을 참조하면, 탄산리튬(■로 나타냄) 및 산화코발트(●로 나타냄)의 결정 구조에 해당하는 회절각에서 회절 피크들이 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 열분해 공정에 의해서 리튬-코발트 산화물로부터 탄산리튬 및 산화코발트가 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0044] 샘플 2에 대한 XRD 분석 결과인 도 4를 참조하면, 산화코발트의 결정 구조에 해당하는 회절각에서 회절 피크들이 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 수세 공정을 통해서, 탄산리튬이 제거되어 산화코발트만이 잔류하게 됨을 확인할 수 있다.
- [0045] 도 5를 참조하면, 수소 환원 공정 후의 샘플 3에서는 코발트에 의한 회절 피크들만이 나타나는 것을 알 수 있다. 특히, 알파상의 코발트(■, Co-alpha)의 함량이 현저히 많은 것을 알 수 있어, 이를 통해서 코발트 분말이 안정적으로 제조됨을 확인할 수 있다.
- [0046] 도 6은 수소 환원 공정 후 수득한 코발트 분말의 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy) 사진이다.
- [0047] 도 6을 참조하면, 고체 상태의 코발트 분말이 안정적으로 제조된 것을 SEM 사진을 통해서 확인할 수 있으며, 코발트 분말의 성분을 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)로 화학성분 분석을 실시한 결과 99.41%의 코발트 순도를 확인할 수 있었다.

[0048] **비교예 1**

[0049] 한국공개특허 제10-2011-0024856호(2011.03.09. 공개)에 개시된 열분해 공정을 따라 폐 리튬 이차전지로부터 분리된 양극물질인 파우더 형태의 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2) 1M과 탄소 분말의 몰비를 1 M로 하여 이들을 함께 챔버에 넣은 후, 산화 분위기(air 분위기)에서 열처리를 통해서 분해과정을 수행하였다. 열처리 온도는 700°C 로 하였고, 열처리 시간은 1시간으로 하였다.

[0050] 상기와 같은 열분해 공정을 통해서 수득된 열분해 생성물에 대해서 XRD를 통해서 분석하였다. 그 결과를 도 7에 나타낸다.

[0051] 도 7은 비교예 1에 따라 형성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이고, 도 8은 도 7의 XRD 분석 결과와 비교하기 위한 본 발명의 제조예에서 생성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이다.

[0052] 도 7을 참조하면, 비교예 1에 따라 산화 분위기에서 열분해 공정을 거친 경우 리튬-코발트 산화물(LiCoO_2)의 열분해 생성물에 탄산리튬(Li_2CO_3)과 $\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.86}\text{O}$ 구조의 리튬-코발트 산화물이 포함되는 것을 알 수 있다. 산화 분위기에서 열분해 공정을 수행하게 되면, " CoO "형태의 산화코발트가 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 산화 분위기에서 생성된 열분해 생성물은 원천적으로 수세 공정만으로 산화코발트만을 탄산리튬과 분리해낼 수 없다.

[0053] 도 8을 도 7과 함께 참조하면, 본 발명의 제조예의 열분해 공정에서 생성된 열분해 생성물은 산화코발트(CoO)와 탄산리튬(Li_2CO_3)의 2개의 상으로 정확하게 분리되어 있는 XRD 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명에서는 정확하게 2개의 상만을 포함하는 열분해 생성물이 형성되기 때문에, 이후의 수세 공정으로 탄산리튬을 제거함으로써 산화코발트만을 수득할 수 있고, 산화코발트의 환원을 통해서 용이하게 코발트 분말을 회수할 수 있는 것이다.

[0054] **비교예 2**

[0055] 열분해 공정에서 열분해를 위한 온도를 500°C 로 한 것을 제외하고는 본 발명의 제조예에 따른 열분해 공정과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 열분해 생성물을 수득하였다. 상기 열분해 생성물에 대한 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타낸다.

[0056] 도 9는 비교예 2에 따라 형성된 열분해 생성물의 XRD 그래프이다.

[0057] 도 9를 참조하면, 무산소 조건의 환원 분위기에서 열분해 공정이 수행되더라도 그 열분해 온도가 500°C 인 경우에도, 정확하게 탄산리튬과 산화코발트의 2개의 상으로 분해되는 것이 아니라, $\text{Li}_{0.065}\text{Co}_{0.935}\text{O}$ 구조의 상이 형성되는 것을 알 수 있다. 즉, 비교예 2의 열분해 생성물로부터 산화코발트를 수득할 수 없으므로, 추후 공정을 수행하더라도 코발트 분말을 얻을 수 없음을 확인할 수 있다.

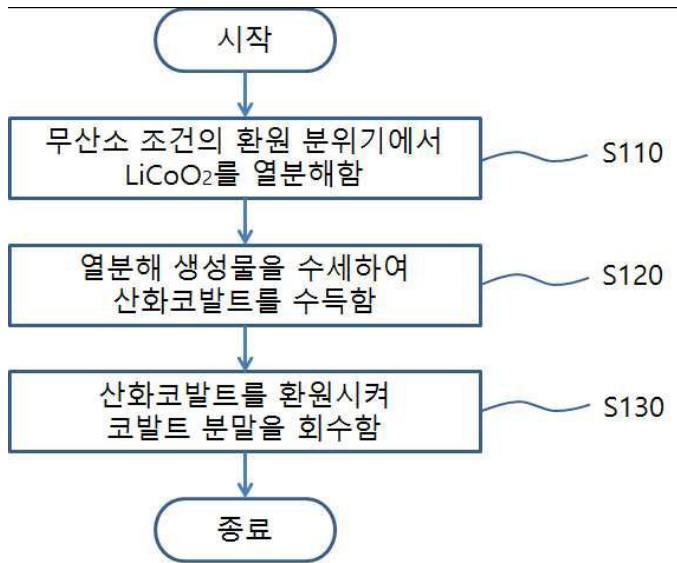
[0058] 또한, 비교예 3으로서, 열분해를 위한 온도를 900°C 로 한 것을 제외하고는 비교예 2와 실질적으로 동일한 공정을 통해서 열분해 생성물을 수득한 경우에도 비교예 1이나 2에서와 같이 산화코발트가 생성되지 않고 리튬-코발트를 모두 갖는 복합화 산화물 상이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 따라서, 무산소 조건의 환원 분위기에서의 열분해 생성물이 탄산리튬과 산화코발트의 2개의 상만으로 이루어지도록 하기 위해서, 열분해 공정의 온도는 500°C 초과 900°C 미만이어야 하고, 600°C 내지 800°C 에서 수행되는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있다.

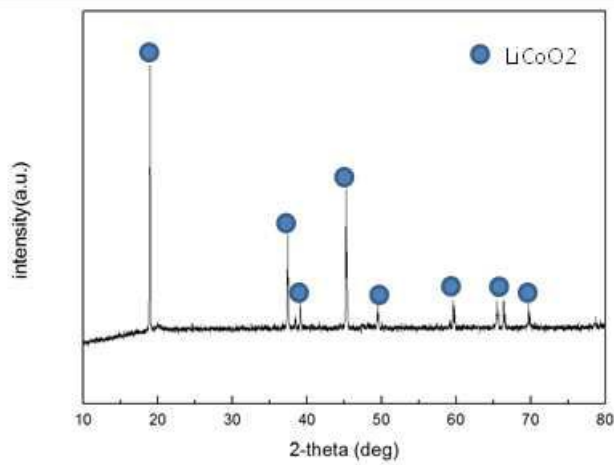
[0060] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

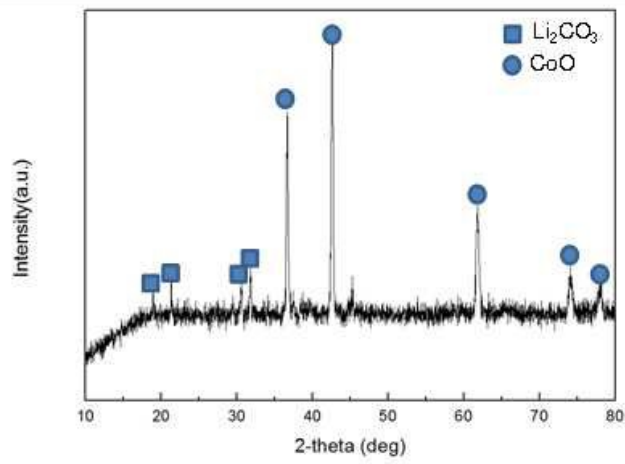
도면1



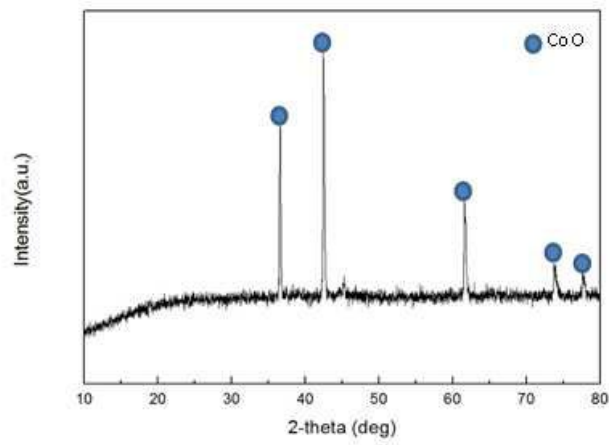
도면2



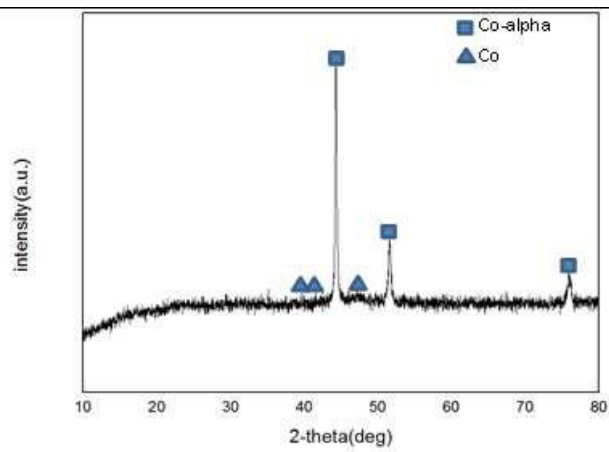
도면3



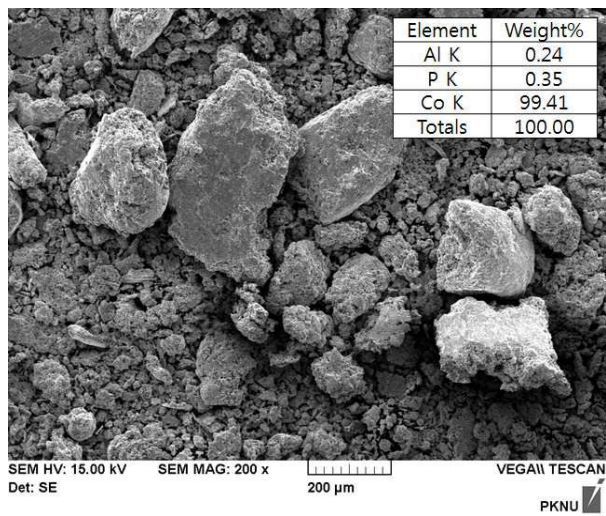
도면4



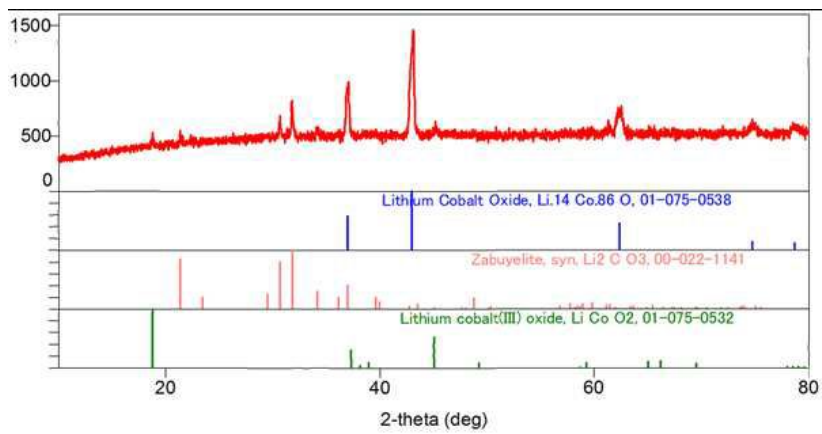
도면5



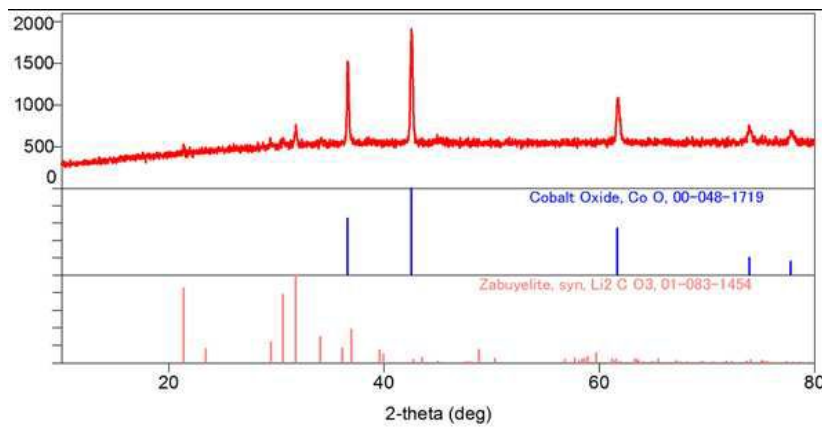
도면6



도면7



도면8



도면9

