



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월14일
 (11) 등록번호 10-1349900
 (24) 등록일자 2014년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/54 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0062185
 (22) 출원일자 2012년06월11일
 심사청구일자 2012년06월11일
 (65) 공개번호 10-2013-0138523
 (43) 공개일자 2013년12월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2012028215 A
 JP2002324547 A
 JP2009252580 A
 KR1020090081379 A

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 김형선
 서울특별시 용산구 효창원로 17 (산천동, 리버힐 삼성아파트) 108동 803호
 조병원
 서울특별시 은평구 가좌로7나길 35, 101동 1402호 15동 2반(응암동, 경남아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 정태훈, 배성호, 오용수

전체 청구항 수 : 총 10 항

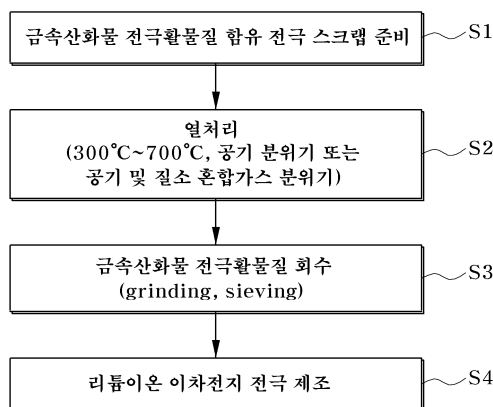
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **금속산화물 전극활물질의 재활용 방법, 이에 따라 제조된 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질, 리튬 이차전지용 전극 및 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법에 관한 것이다. 본 발명은 리튬 이차전지의 제조 공정 중 발생하는 금속산화물 전극활물질을 함유하는 전극 스크랩을 마련하는 제1 단계; 상기 전극 스크랩을 공기 분위기 또는 공기 및 질소 혼합 가스 분위기에서 열처리하여 상기 전극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시키는 제2 단계; 및 상기 전극 스크랩으로부터 금속산화물 전극활물질을 회수하는 제3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면 간단한 물리적인 열처리 및 분리 방법에 의해 환경오염을 최소화하고, 단순한 공정과 저렴한 비용으로 전극 및 전지 제조 공정 중 발생하는 전극 스크랩 혹은 전지 내에 포함되어 있는 금속산화물 전극활물질을 재활용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이화영

서울특별시 노원구 노원로 29, 8동 401호(공릉동,
우성아파트)

이중기

서울특별시 강남구 영동대로 220, 8동 208호(대치
동, 쌍용아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 이차전지의 제조 공정 중 발생하는 금속산화물 전극활물질을 함유하는 전극 스크랩을 마련하는 제1 단계;
 상기 전극 스크랩을 공기 분위기 또는 공기 및 질소 혼합 가스 분위기에서 열처리하여 상기 전극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시키는 제2 단계; 및
 상기 전극 스크랩으로부터 금속산화물 전극활물질을 회수하는 제3 단계;
 를 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제3 단계 이후에, 상기 회수된 금속산화물 전극활물질을 이용하여 리튬 이차전지용 전극을 형성하는 단계를 더 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 금속산화물은 LiMO_2 , LiMn_2O_4 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 M은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 금속산화물은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 열처리는 300℃~700℃, 30분~2시간 동안 수행되는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제3 단계는 연마 및 체 선별(sieving)하는 공정을 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 혼합가스 내 공기는 0.5 ~ 50 부피%인 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법.

청구항 8

제1항의 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질.

청구항 9

제8항의 금속 산화물 전극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극.

청구항 10

제9항의 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법, 이에 따라 제조된 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질, 리튬 이차전지용 전극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이차전지는 고용량, 고출력 및 장수명 등의 우수한 성능을 가진 이차전지로서 전자 기기, 휴대용 컴퓨터, 휴대폰 등의 소형 전자 제품에 광범위하게 활용되고 있다. 특히, 최근에는 녹색성장 및 신재생에너지에 대한 관심이 집중됨에 따라 전기자동차가 상용화되면서 고용량 리튬 이차전지의 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질 소재는 지금까지 여러 종류의 소재가 개발되어 왔으며, 종래의 LiCoO₂ 전극활물질소재, 3성분계 (LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 등) 전극활물질, LiMn₂O₄ 전극활물질 등과 함께 최근에는 전기자동차용 고용량 리튬 이차전지의 음극소재로서 Li₄Ti₅O₁₂가 각광받고 있다.

[0004] 이와 같이 리튬 이차전지 시장 및 산업이 급속히 성장할 것으로 예견되고는 있으나, 양극활물질에 필수적인 금속인 리튬 (Li)이나 관련 화합물은 국내에는 부존되어 있지 않기 때문에 전량 해외에서 수입하여 사용하고 있다. 따라서 우리 나라와 같이 부존자원이 없는 국가에서는 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 전극활물질 소재 폐스크랩 혹은 사용 후에 폐기되는 리튬 이차전지 양극활물질을 회수하여 재활용하는 것이 필요하다.

[0005] 리튬 이차전지 금속산화물 전극활물질 소재로부터 리튬 등의 각종 금속이나 화합물을 추출하거나 회수하는 종래의 방법으로는 페리튬전지로부터 분리한 전극활물질 소재를 염산 (HCl), 황산 (H₂SO₄) 또는 질산 (HNO₃)으로 용해한 다음 알칼리로 중화시켜 코발트, 니켈 등을 수산화물 (hydroxide)로 침전시켜 회수하는 공정을 사용하거나 용매추출법으로 전극활물질 소재 용해액으로부터 코발트, 망간, 니켈 등의 금속을 분리하는 방법을 사용한다.

[0006] 이와 같이 종래의 금속산화물 전극활물질 소재 처리 방법은 주로 코발트 및 니켈의 회수가 목적이며, 리튬은 가격면에서 코발트 및 니켈보다 저렴하기 때문에 그다지 큰 관심의 대상이 아니었다. 그러나 리튬 자원이 매우 한정되어 있고, 전기자동차용 및 전력저장용 고용량 리튬 이차전지는 사용량이 어마어마하고 재활용을 하지 않을 경우는 자원 부족 및 환경오염의 문제가 대두되므로 앞으로는 리튬이나 관련 화합물 회수 혹은 재활용이 매우 중요할 것으로 예상된다.

[0007] 또한, 종래의 금속산화물 전극활물질 소재 처리 방법은 대부분 금속산화물 전극활물질 소재를 강산성 용액으로 용해시킨 다음, 용해액 중의 리튬, 코발트, 니켈과 같은 고가 금속을 상호 분리하여 회수하는 방법을 사용하기 때문에 우선 각각의 금속을 고도로 분리시키기 위한 공정비용이 과다하게 소요될 뿐만 아니라 금속산화물 전극활물질 소재 용해시 강산을 사용하여야 하기 때문에 대기 중으로의 증발에 의한 심각한 환경오염과, 특히 산에 의한 설비 부식 등의 문제가 매우 심각하다.

[0008] 특히 전극 및 전지 제조 공정 중 발생하는 전극 스크랩 혹은 전지 내에 포함되어 있는 금속산화물 전극활물질 소재는 조성이 원래 그대로 유지되고 있는 상태이기 때문에 기존의 화학적 회수방법은 공해물질이 발생하고 경제적이지 못하므로 새로운 회수방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2012-0031831호에는 (a) 리튬전지 양극활물질을 옥살산 수용액에 용해시켜 리튬이 용해된 용액을 얻는 단계, (b) 상기 리튬이 용해된 용액에 소다회를 첨가하여 불순물을 침전 분리하는 단계 및 (c) 단계 (b)를 거친 리튬이 용해된 용액과 에탄올을 혼합하여 리튬을 탄산리튬으로 침전 분리하는 단계를 포함하여 이루어지는 리튬전지 양극활물질로부터의 리튬 회수 방법이 개시되어 있다.

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2012-0031832호에는 (a) LiFePO₄를 포함하는 인산화물계 리튬전지 양극활물질과 철 분말을 인산 수용액에 용해시켜 LiFePO₄가 용해된 용액을 얻는 단계, (b) 상기 LiFePO₄가 용해된 용액에 가성 소다를 첨가하여 철 및 불순물을 침전 분리하는 단계 및 (c) 단계 (b)를 거친 LiFePO₄가 용해된 용액과 에탄올을 혼합하여 리튬을 인산리튬으로 침전 분리하는 단계를 포함하여 이루어지는 인산화물계 리튬전지 양극활물질로부터의 리튬 회수 방법이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 간단한 물리적인 열처리 및 분리 방법에 의해 환경오염을 최소화하고, 단순한 공정과 저렴한 비용으로 전극 및 전지 제조 공정 중 발생하는 전극 스크랩 혹은 전지 내에 포함되어 있는 금속산화물 전극활물질을 재활용할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시 형태는 리튬 이차전지의 제조 공정 중 발생하는 금속산화물 전극활물질을 함유하는 전극 스크랩을 마련하는 제1 단계; 상기 전극 스크랩을 공기 분위기 또는 공기 및 질소 혼합 가스 분위기에서 열처리하여 상기 전극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시키는 제2 단계; 및 상기 전극 스크랩으로부터 금속산화물 전극활물질을 회수하는 제3 단계를 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법일 수 있다.

[0012] 상기 제3 단계 이후에, 상기 회수된 금속산화물 전극활물질을 이용하여 리튬 이차전지용 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 금속산화물은 LiMO₂, LiMn₂O₄ 및 Li₄Ti₅O₁₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 M은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 금속산화물은 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄ 및 Li₄Ti₅O₁₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 열처리는 300℃~700℃, 30분~2시간 동안 수행될 수 있다.

[0016] 상기 제3 단계는 연마 및 체 선별(sieving)하는 공정을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 혼합가스 내 공기는 0.5 ~ 50 부피% 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질일 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 금속산화물 전극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의하면, 간단한 물리적인 열처리 및 분리 방법에 의해 환경오염을 최소화하고, 단순한 공정과 저렴한 비용으로 전극 및 전지 제조 공정 중 발생하는 전극 스크랩 혹은 전지 내에 포함되어 있는 금속산화물 전극활물질을 재활용할 수 있다.

[0022] 본 발명은 종래의 금속산화물 전극활물질에 비해 성능 향상뿐 만 아니라 제조 비용이 싸고 친환경적인 방법으로 제조가 가능하기 때문에 이를 상용화함으로써 고출력, 고에너지 밀도, 고에너지 효율, 장수명의 특성을 갖는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명으로 재활용된 리튬이차전지용 금속산화물 전극활물질은 제조 방법이 단순하고 친환경적인 제조 공정으로 이루어지기 때문에 경제적이면서 성능이 우수한 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질을 대량으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태인 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법에 대한 공정 흐름도이다.
 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다.
 도 3은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다.
 도 4는 실시예 3 및 비교예 3에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다.
 도 5는 실시예 4 및 비교예 4에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다.
 [0026] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
 [0027] 또한, 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태인 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법에 대한 공정 흐름도이다.
 [0029] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시 형태는 본 발명의 일 실시 형태는 리튬 이차전지의 제조 공정 중 발생하는 금속산화물 전극활물질을 함유하는 전극 스크랩을 마련하는 제1 단계(S1); 상기 전극 스크랩을 공기 분위기 또는 공기 및 질소 혼합 가스 분위기에서 열처리하여 상기 전극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시키는 제2 단계(S2); 및 상기 전극 스크랩으로부터 금속산화물 전극활물질을 회수하는 제3 단계(S3);를 포함하는 금속산화물 전극활물질의 재활용 방법일 수 있다.

[0030] 먼저, 제1 단계로 리튬 이차전지의 제조 공정 중 발생하는 금속산화물 전극활물질을 함유하는 전극 스크랩을 준비할 수 있다(S1).

[0031] 리튬 이차전지 전극은 다음과 같이 제조될 수 있다. 즉 전극활물질, 도전재 및 결합제를 유기 용매에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 도전성 금속 박판상에 도포하고 이를 건조시킴으로써 전극을 제조할 수 있다. 리튬 이차전지용 전극 시트를 원하는 모양으로 절단하여 이를 리튬 이차전지의 전극으로 사용하고, 절단 과정에서

발생하는 자투리를 모아 전극 스크랩을 마련할 수 있다.

- [0032] 상기 결합재는 수계 바인더 또는 유기계 바인더일 수 있다. 구체적으로는 이에 제한되는 것은 아니나, sodium carboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액을 결합재로 사용할 수 있고, 유기계 바인더로는 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 사용할 수 있다. 상기 도전재로는 전극에 도전성을 부여할 수 있는 것이면 특별한 제한은 없으나, 구체적으로는 카본 블랙(상품명: Denka Black) 또는 흑연(상품명: KS6)을 사용할 수 있다. 상기 도전성 금속 박판은 전자전도성이 우수한 것이면 특별한 제한은 없으나, 구체적으로는 알루미늄 박판, 구리 박판, 금 박판, 은 박판 및 백금 박판으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 실시 형태는 리튬 이차전지 제조시 발생하는 전극 스크랩을 재활용하는 기술에 관한 것이다. 또한 제조 공정 상 불량으로 판단된 전지 내에 존재하는 전극도 그 대상으로 한다. 이들은 모두 아직 사용되지 않은 상태이므로 전극활물질 내의 리튬을 재충전하지 않고 재활용할 수 있다. 리튬 이차전지 전극은 도전성 금속 박판 상에 전극활물질층이 형성된 구조를 가질 수 있다
- [0034] 본 실시 형태는 리튬 이차전지의 전극활물질로 사용되는 금속산화물을 재활용하는 방법에 관한 것이다. 상기 금속산화물은 $LiMO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 M은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 금속산화물은 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 다만, 상기 금속산화물은 리튬 이차전지의 전극활물질로 사용될 수 있는 금속산화물이라면 특별한 제한은 없으며, 상기 열거된 물질로 한정되는 것은 아니다. 또한 리튬 이차전지의 전극활물질은 양극활물질이든 음극활물질이든 상관없다.
- [0035] 다음, 제2 단계로 상기 전극 스크랩을 열처리하여 상기 전극 스크랩 내에 존재하는 결합재를 탄화시킬 수 있다 (S2);
- [0036] 전극 스크랩은 도전성 금속 박판 및 전극활물질층을 포함할 수 있으며, 전극활물질층은 결합재를 함유할 수 있다. 결합재는 유기 고분자 물질로서 고온에서 열분해 될 수 있으며 열분해 후에는 탄소의 형태로 잔존하게 되며, 이는 카본 블랙의 경우와 마찬가지로 도전재로서의 기능을 수행할 수 있다. 결합재를 탄화시키기 위하여 전극 스크랩을 열처리하는데, 탄화된 결합재는 전극활물질의 표면을 부분적으로 피복하고 있어 전극의 도전성을 향상시킬 수 있으며 궁극적으로는 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 상기 열처리는 300℃~700℃, 공기 분위기 또는 공기 및 질소의 혼합가스 분위기 하에서 30분~2시간 동안 수행될 수 있다. 공기 중 산소의 농도는 약 21 부피%이다.
- [0038] 상기 공기 및 질소의 혼합가스 내 공기의 비율은 0.5 ~ 50 부피%일 수 있다. 이 경우 금속산화물 전극활물질의 조성 및 구조는 변화시키지 않고 결합재만 탄화시킬 수 있다. 공기의 성분이 50부피% 보다 많으면 탄화되어 생성되는 탄소가 적고, 공기의 성분이 0.5 부피% 보다 적으면 탄소가 많이 생성될 수 있다.
- [0039] 비활성분위기 또는 환원분위기에서 열처리하면 금속산화물이 부분 환원되어 조성 및 구조가 변화될 수 있기 때문에, 산화분위기에서 유기물이 탄화되는 정도의 온도 범위에서 유기물이 다 산화되어 없어지지 않고 탄화물이 남도록 열처리 시간을 짧게 조절할 수 있고, 또한 산화되는 정도를 줄여 탄화물이 많이 남도록 하기 위해 산소(공기) 농도를 줄이기 위한 공기 및 질소의 혼합가스를 사용할 수 있다.
- [0040] 열처리 온도가 300℃ 보다 낮은 경우에는 전극 스크랩 내에 존재하는 결합재가 탄화되지 않을 수 있고, 집전체가 전극활물질층으로부터 분리되지 않을 수 있다. 열처리 온도가 700℃ 보다 높은 경우에는 전극활물질의 상변화가 발생할 수 있고, 전극활물질의 결정성 및 입경이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있으며, 많은 에너지가 소비되어 비경제적일 수 있다.
- [0041] 열처리 시간은 30분~2시간일 수 있다. 열처리 시간이 30분 보다 짧으면 결합재가 탄화되지 않을 수 있고, 열처리 시간이 2시간 보다 길면 전극활물질의 상변화 발생, 결정성 증가 및 입경 증가로 인하여 전지의 성능이 저하될 수 있으며, 보다 많은 에너지가 소비되어 비경제적일 수 있다.

- [0042] 다음, 제3 단계로 상기 전극 스크랩으로부터 금속산화물 전극활물질을 회수할 수 있으며, 상기 제3 단계는 연마 및 체 선별(sieving)하는 공정을 포함할 수 있다(S3).
- [0043] 열처리 과정을 거치면 전극활물질층과 집전체로 사용되는 도전성 금속 박판의 열팽창 차이로 인하여 집전체로 사용되는 도전성 금속 박판이 전극활물질층으로부터 쉽게 분리될 수 있다. 상기 분리된 전극활물질층을 연마하고 이를 체 선별(sieving)하여 잔존하는 도전성 금속을 완전히 제거하고 전극활물질 분말을 회수할 수 있다. 체 선별 과정에서는 200 메쉬 체를 사용할 수 있다
- [0044] 상기 제3 단계 이후에, 상기 회수된 금속산화물 전극활물질을 이용하여 리튬 이차전지용 전극을 형성하는 단계(S4)를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 회수된 금속산화물 전극활물질을 80 ~ 98 중량%, 결합제를 1 ~ 10 중량%, 도전재를 1~10중량%의 비율로 하여 혼합할 수 있다. 이때 결합제로는 sodium carboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액 또는 NMP(N-methyl-pyrrolidinone)에 용해된 PVdF 고분자 용액을 사용할 수 있다. 도전재로는 카본블랙과 흑연 등을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기의 슬러리를 균질하게 혼합하기 위하여 혼합기(homogenizer)를 사용하여 5,000 rpm에서 40분간 고속으로 교반시킬 수 있다. 닥터 블레이드 방법을 이용하여 20 μm 두께의 알루미늄 박막 또는 구리 박막에 균질화된 슬러리를 일정한 두께, 예컨대 80 ~ 250 μm 로 도포함으로써 리튬 이차전지 전극을 제조할 수 있다.
- [0047] 회수된 전극활물질의 표면에는 결합제가 탄화된 상태로 잔존할 수 있으며, 탄화물은 도전재로서의 역할을 할 수 있기 때문에, 회수된 전극활물질을 이용하여 제조된 전극은 도전성이 더 우수할 수 있다. 또한 회수된 전극활물질에는 이미 탄화물이 피복된 상태이므로 도전재의 첨가량을 줄일 수 있으며, 이로써 원가절감의 효과도 가질 수 있다.
- [0048] 본 발명의 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 금속산화물 전극활물질일 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 전극 스크랩, 결합제 탄화, 전극활물질 회수, 도전재 등에 관한 사항은 앞의 실시 형태에서 설명한 바와 동일하다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 금속산화물 전극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극일 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 전극 스크랩, 결합제 탄화, 전극활물질 회수, 도전재 등에 관한 사항은 앞의 실시 형태에서 설명한 바와 동일하다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 상기 방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다. 본 실시 형태에 있어서, 전극 스크랩, 결합제 탄화, 전극활물질 회수, 도전재 등에 관한 사항은 앞의 실시 형태에서 설명한 바와 동일하다.
- [0051] 이하에서는 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0052] 실시예 1
- [0053] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 양극활물질로 사용하는 리튬 이차전지용 양극 제조 공정에서 리튬 이차전지용 양극 시트를 절단하여 리튬 이차전지의 양극으로 사용한 후 나머지 잔여분을 양극 스크랩으로 준비하였다.
- [0054] 참고적으로, 리튬 이차전지용 양극은 다음과 같이 제조하였다. 즉, 전극활물질로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 분말, 결합제로서 sodium carboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)가 혼합된 고분자 용액, 도전재로서 카본 블랙(상품명: Denka Black) 및 그래파이트(상품명: KS6)를 혼합하여 사용하

였다. 전극활물질, 결합제 및 도전제를 혼합한 후 이를 유기 용매에 넣고, 볼 밀링을 실시하여 전극활물질 슬러리를 제조한 후, 슬러리를 20 μ m 두께의 알루미늄 박판 상에 150 μ m의 두께로 도포하여 전극활물질층을 형성하고, 이를 오븐 내에서 건조하여 리튬 이차전지용 양극 시트를 제조하였다.

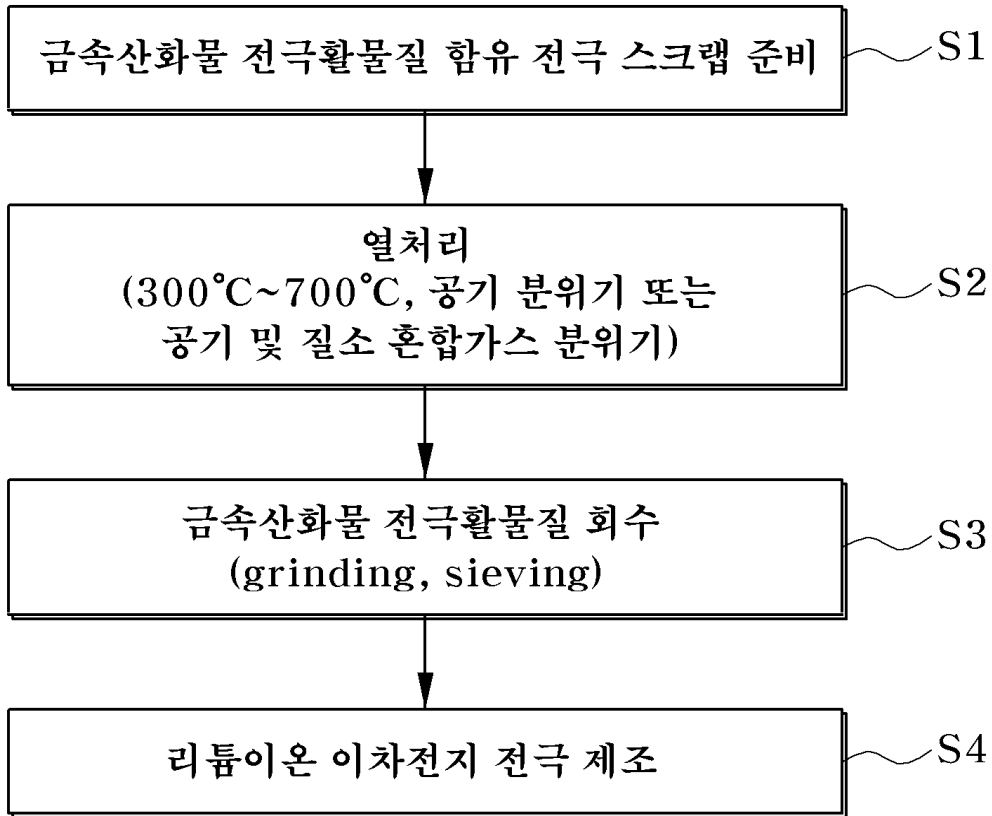
- [0055] 회수된 양극 스크랩을 관형로에 넣고 450 $^{\circ}$ C 에서 30분간 공기 분위기에서 열처리하여 양극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시켰다.
- [0056] 열처리된 양으로부터 알루미늄 집전체를 물리적으로 분리한 후, 나머지를 grinding 하여 잔존하는 알루미늄 집전체를 1차로 분리한 후, 200 메쉬의 체로 sieving하여 알루미늄 집전체를 2차로 완전히 제거하여 탄소가 피복된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 양극활물질을 회수하였다.
- [0057] 회수된 전극활물질을 10 g, 도전제로 카본블랙을 0.1g, 결합제로 sodium carboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액 10 g을 혼합하여 알루미늄 박막에 도포하기 쉬운 점도인 약 20,000 cp로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 5,000 rpm의 고속으로 40 분간 교반시켰다. 교반된 슬러리를 닥터 블레이드 방법을 이용하여 20 μ m 두께의 알루미늄 박막에 100 μ m의 두께로 도포하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0058] 상기 제조된 리튬 이차전지용 전극을 양극으로 하고, 흑연을 음극으로 하고, 분리막으로서 폴리프로필렌 막을 양극과 음극 사이에 위치시키고, 전해액으로서 에틸카보네이트/에틸메틸카보네이트/디메틸카보네이트가 부피비로 1:1:1로 혼합된 유기 용매에 1 M LiPF_6 리튬염이 용해되어 있는 용액을 주입하고, 외부 하우징을 알루미늄 파우치 형태로 하여 리튬 이차전지를 조립하였다.
- [0059] 실시예 2
- [0060] 양극활물질로 LiCoO_2 를 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1의 경우와 동일하다.
- [0061] 실시예 3
- [0062] 양극활물질로 LiMn_2O_4 를 사용하는 점을 제외하고는 실시예 1의 경우와 동일하다.
- [0063] 실시예 4
- [0064] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 음극활물질로 사용하는 리튬 이차전지용 음극 제조 공정에서 리튬 이차전지용 음극 시트를 절단하여 리튬 이차전지의 음극으로 사용한 후 나머지 잔여분을 음극 스크랩으로 준비하였다.
- [0065] 회수된 음극 스크랩을 관형로에 넣고 450 $^{\circ}$ C 에서 30분간 공기 성분이 5 부피% 인 공기 및 질소의 혼합가스 분위기에서 열처리하여 음극 스크랩 내에 존재하는 결합제를 탄화시켰다.
- [0066] 열처리된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극을 grinding 하여 구리 집전체를 1차로 분리하고 200 메쉬의 체로 sieving하여 완전히 구리 집전체를 제거하고 결합제가 열분해하여 탄소가 피복된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극활물질을 회수하였다.
- [0067] 회수된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극활물질 10 g, 도전제로 카본블랙 0.1g, 결합제로 sodium carboxymethyl cellulose(1 wt% in water)와 styrene butadiene rubber(40 wt% in water)이 혼합된 고분자 용액 10 g을 혼합하여 구리 박막에 도포하기 쉬운 점도인 약 20,000 cp로 조절한 후, 혼합기를 사용하여 5,000 rpm의 고속으로 40분간 교반시켰다. 교반된 슬러리를 닥터 블레이드 방법을 이용하여 20 μ m 두께의 구리 박막에 100 μ m의 두께로 도포하여 음극활물질층을 형성하고, 이를 오븐 내에서 건조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.
- [0068] 상기 제조된 전극을 음극으로 하고, 상용 LiCoO_2 를 이용하여 제조된 전극을 양극으로 하고, 분리막으로 폴리프로필렌(PP) 막을 양극과 음극 사이에 위치시키고, 전해질로는 에틸카보네이트/에틸메틸카보네이트/디메틸카보네이트가 부피비로 1:1:1로 혼합된 유기용매에 1 M LiPF_6 리튬염이 용해되어 있는 용액을 주입하고, 알루미늄 파

우치 형태의 전지를 조립하였다.

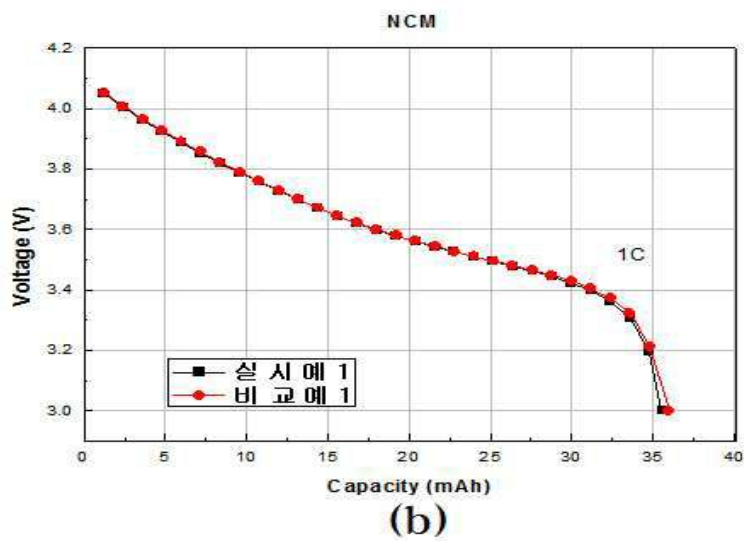
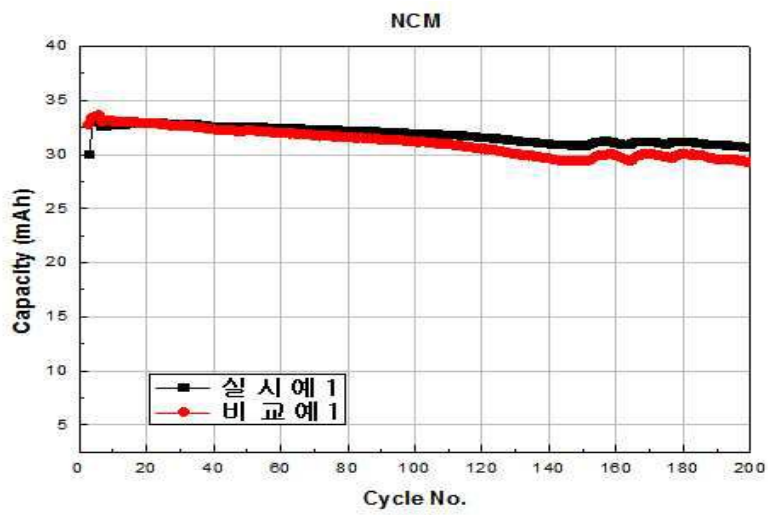
- [0069] 비교예 1
- [0070] 재처리를 하지 않은 본래의 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1의 경우와 동일하다.
- [0071] 비교예 2
- [0072] 재처리를 하지 않은 본래의 LiCoO_2 를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 2의 경우와 동일하다.
- [0073] 비교예 3
- [0074] 재처리를 하지 않은 본래의 LiMn_2O_4 를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 3의 경우와 동일하다.
- [0075] 비교예 4
- [0076] 재처리를 하지 않은 본래의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 4의 경우와 동일하다.
- [0077] 상기 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지에 대하여 용량 및 사이클 성능을 정전류 방법을 이용하여 평가하고, 그 결과를 도 2~4에 나타내었다.
- [0078] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다. 도 3은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다. 도 4는 실시예 3 및 비교예 3에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다. 도 5는 실시예 4 및 비교예 4에 따른 리튬 이차전지에 대한 사이클 성능 및 방전 전압 특성을 나타낸 그림이다.
- [0079] 도 2~5를 참조하면, 실시예에 의한 전지들은 비교예의 전지들과 비교하여 사이클 성능과 1C에서의 고율 방전특성이 결코 뒤지지 않으며 일부에서는 오히려 우수함을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따라 회수된 금속산화물 전극활물질은 열처리에 의하여 탄소가 부분적으로 전극활물질 표면에 피복되어 있기 때문에 전극의 전기 전도도가 향상되었기 때문이다.
- [0080] 본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시예를 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다.
- [0081] “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다.
- [0082] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다.
- [0083] 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

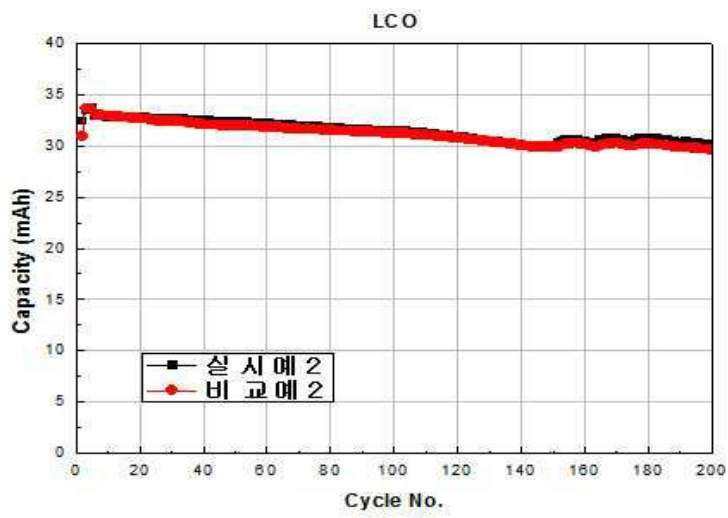
도면1



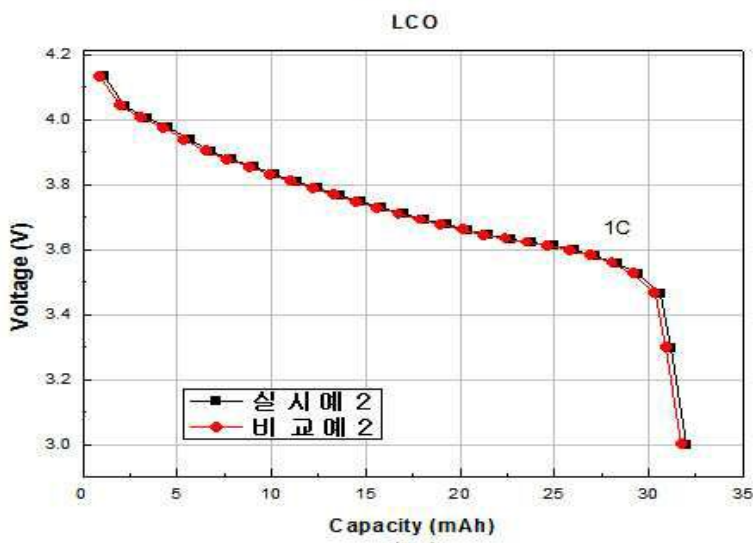
도면2



도면3

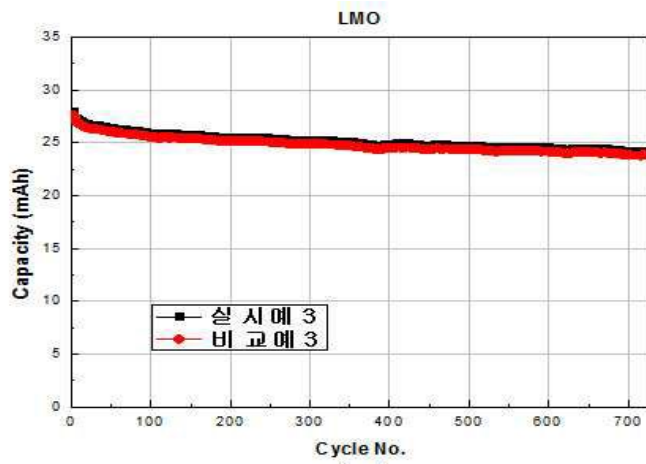


(a)

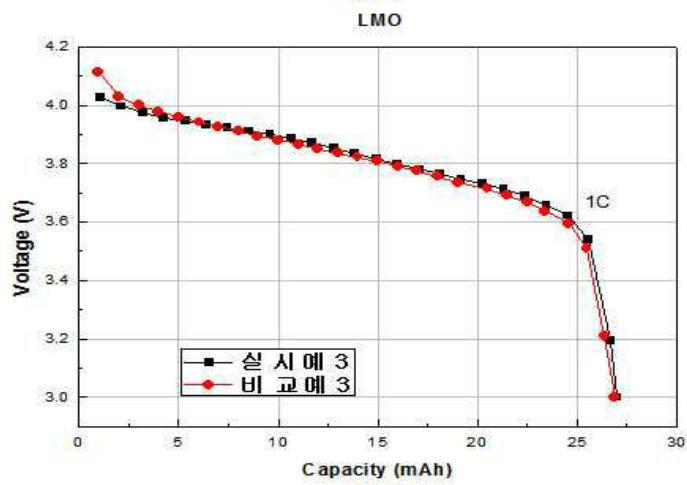


(b)

도면4



(a)



(b)

도면5

