



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년11월07일  
 (11) 등록번호 10-1325176  
 (24) 등록일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01G 45/02 (2006.01) H01M 4/50 (2010.01)  
 B09B 3/00 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0025756  
 (22) 출원일자 2011년03월23일  
 심사청구일자 2011년03월23일  
 (65) 공개번호 10-2012-0108162  
 (43) 공개일자 2012년10월05일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR101011260 B1\*  
 KR100268066 B1\*  
 KR1020100037689 A  
 KR100164961 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국지질자원연구원  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
 신선명  
 대전광역시 유성구 신성로72번길 48 (신성동)  
 강진구  
 대전광역시 유성구 가정로 65, 108동 703호 (신성동, 대림두레아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인남촌

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김은희

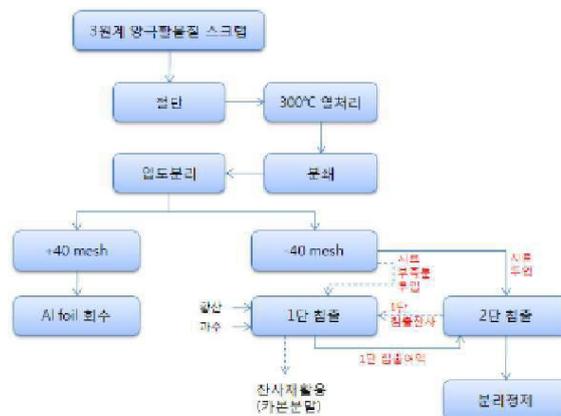
(54) 발명의 명칭 **삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법, 그 제조방법에 의하여 제조된 화학이산화망간 및 화학이산화망간을 포함하는 이차전지**

**(57) 요약**

본 발명은, (a) 황산 및 환원제의 혼합액으로 삼원계 양극활물질 분말을 침출시키는 1단 침출단계; (b) 상기 1단 침출용액을 연속침출시키는 2단 침출단계; 및 (c) 상기 2단 침출용액에 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 첨가하여 Mn을 선택적으로 침전시켜 화학이산화망간을 제조하는 단계를 포함하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 의하면, 휴대전화나 전기자동차에 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질인 삼원계 양극활물질(Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>)로부터 Mn의 선택적인 분리를 위하여 황산환원침출용액으로부터 산화제인 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 이용해서 Mn만을 선택적으로 침전시킴으로써 화학이산화망간을 제조하는 방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 화학이산화망간을 제공할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**주성호**

경상남도 진주시 도동천로 120, 한보아파트 103동 310호 (상대동)

**장한권**

대전광역시 서구 만년로 45, 101동 1013호 (만년동, 초원아파트)

**손정수**

대전광역시 유성구 어은로 57, 135동 102호 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2009-022

부처명 환경부

연구사업명 차세대핵심환경기술개발사업

연구과제명 코발트 스크랩 및 슬러지로부터 폐수저감형 코발트 회수 및 나노구조체 제조 융합기술개발

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.06.01 ~ 2014.05.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 황산 및 환원제의 혼합액으로 Al, Co, Ni, Li 및 Mn을 함유하는 삼원계 양극활물질(Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>) 분말을 침출시켜, Al를 제거하고, Co, Ni, Li 및 Mn을 침출시키는 1단 침출단계;

(b) 상기 1단 침출용액을 연속침출시키는 2단 침출단계; 및

(c) 상기 2단 침출용액에 1당량 이상의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 첨가하여 90℃이상의 온도에서 300 ~ 400분 동안 반응시켜 Co, Ni, Li 및 Mn의 침출액으로부터 Mn을 선택적으로 침전시켜 화학이산화망간을 제조하는 단계를 포함하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

(d) 상기 (c)에서 제조된 화학이산화망간을 산세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 (d)단계에서 황산을 사용하여 산세척하는 것을 특징으로 하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 환원제는 과산화수소, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, 석탄(coal) 및 황철광(Pyrite)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 (a)단계의 삼원계 양극활물질 분말은, 폐전지의 삼원계 양극활물질(Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>) 스크랩으로부터 물리적인 분리공정에 의하여 Al을 분리제거한 것임을 특징으로 하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 물리적인 분리공정은

(가) 폐전지의 삼원계 양극활물질(Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>) 스크랩을 절단하는 단계;

(나) 상기 절단 후 열처리하는 단계;

(다) 상기 열처리 후 분쇄하는 단계; 및

(라) 상기 분쇄 후 40mesh 이하 크기의 입자를 분리하여 수거하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 삼원계 양극활물질부터 화학이산화망간의 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법, 그 제조방법에 의하여 제조된 화학이산화망간 및 화학이산화망간을 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폐기되는 리튬이온전지의 삼원계 양극활물질로부터 Mn을 선택적으로 침전시킴으로써 화학이산화망간(Chemical Manganese Dioxide, CMD)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 이산화망간은 높은 용량과 낮은 독성을 갖는 특징이 있으며 특히 좋은 전기화학적 능력을 가지고 있는 물질로 일차전지와 이차전지의 양극활물질로서 주목받고 있는 물질이다. 합성 이산화망간은 다양한 제조 분야에서 응용되고 있다. 상업적인 관점에서 이산화망간의 가장 중요한 점은 전기화학적 활성을 갖는다는 특징이며 이런 특성으로 인해 건전지의 양극소재로 많이 사용되고 있다. 또 다른 상업적인 형태는 전자산업에서 페라이트와 서미스터용의 초고순도 이산화망간이다. 이산화망간은 또한 특히 휘발성 유기물 제거나 오존의 분해와 같은 공기 오염물질의 분해에 사용되는 산화촉매로서의 사용량이 꾸준히 증가하고 있다.

[0003] 합성 이산화망간은 망간염이나 망간을 포함하고 있는 용액 또는 자연상태의 원광석으로부터 화학적인 공정(chemical manganese dioxide, CMD)이나 전기화학적 방법(electrolytic manganese dioxide, EMD)에 의해 제조가 가능하다. 화학적 이산화망간은 MnCO<sub>3</sub>를 열처리하여 제조가 가능하며 또한 황산용액으로부터 NaClO<sub>3</sub>를 사용한 산화침전법에 의해 제조가 가능하다.

[0004] 최근 들어 리튬이온전지의 수요는 점점 증가하고 있으며 그 응용범위는 휴대용 전자기기의 에너지원으로 사용되던 범위에서 Hybrid Electric Vehicle (HEV) 또는 Electric Vehicle (EV)의 동력원으로 그 수요가 증가하고 있다. 뿐만 아니라 앞으로는 로봇산업, 에너지 저장산업 및 항공우주산업까지 응용범위가 확대될 것으로 기대된다. 따라서 리튬이온전지의 주요 구성성분인 코발트, 리튬, 니켈, 망간 등의 사용량 역시 크게 증가할 것으로 예상되며 사용 후 폐기되는 리튬이온전지의 양도 기하급수적으로 늘어날 것으로 예상된다. 이러한 페리튬이온전지로부터 희유금속인 코발트, 니켈, 망간, 리튬 등을 분리/회수하여 금속 및 금속화합물로 재활용하는 것은 대부분 수입에 의존하고 있는 전지의 핵심 소재를 국내에서 안정적으로 공급할 수 있다는 점에서 그 중요성

이 매우 높다.

[0005] 이전 연구에서 리튬이온전지로부터 코발트의 회수를 위한 용매추출 공정을 제안하였으나 최근 들어 고가의 Co를 대체한 Co-Mn-Ni 계의 새로운 리튬이온전지 양극활물질이 개발 및 상용화됨에 따라 양극활물질 내 Mn의 함량이 증가하고 있는 추세이다. 따라서 유가금속의 분리 회수를 위해서는 Mn의 분리가 선행되어야 한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 휴대전화나 전기자동차에 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질인 삼원계 양극활물질 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ )로부터 Mn의 선택적인 분리를 위하여 황산환원 침출용액으로부터 산화제를 이용해서 Mn만을 선택적으로 침전시킴으로써 화학이산화공간을 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법에 의해 제조된 화학이산화공간을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 화학이산화공간을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기의 목적을 달성하기 위한 것으로, (a) 황산 및 환원제의 혼합액으로 삼원계 양극활물질 분말을 침출시키는 1단 침출단계; (b) 상기 1단 침출용액을 연속침출시키는 2단 침출단계; 및 (c) 상기 2단 침출용액에  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 첨가하여 Mn을 선택적으로 침전시켜 화학이산화공간을 제조하는 단계를 포함하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화공간의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 상기 (c)단계 후에 (d) 상기 (c)에서 제조된 화학이산화공간을 산세척하는 단계를 더 포함하는 것으로 한다.

[0011] 또한, 상기 (d)단계에서 황산을 사용하여 산세척하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 상기 (c)단계에서 1당량 이상의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 (c)단계의 반응온도는  $90^\circ\text{C}$  이상인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 (c)단계의 반응시간은 300 ~ 400분인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 환원제는 과산화수소,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , 석탄(coal) 및 황철광(Pyrite)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 (a)단계의 삼원계 양극활물질 분말은, 폐전지의 삼원계 양극활물질( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ) 스크랩으로부터 물리적인 분리공정에 의하여 Al을 분리제거한 것임을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 물리적인 분리공정은 (가) 폐전지의 삼원계 양극활물질( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ) 스크랩을 절단하는 단계; (나) 상기 절단 후 열처리하는 단계; (다) 상기 열처리 후 분쇄하는 단계; 및 (라) 상기 분쇄 후 40mesh 이하 크기의 입자를 분리하여 수거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 의하여 제조된 화학이산화공간을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기의 화학이산화공간을 포함한 삼원계 양극활물질로부터 제조된 이차전지를 제공한다.

#### 발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 휴대전화나 전기자동차에 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질인 삼원계 양극활물질

(Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>)로부터 Mn의 선택적인 분리를 위하여 황산환원침출용액으로부터 산화제인 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 이용하여 Mn만을 선택적으로 침전시킴으로써 화학이산화망간을 제조하는 방법 및 그 제조방법에 의해 제조된 화학이산화망간을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 삼원계 양극활물질 스크랩의 물리적 처리공정 및 폐수저감형 연속침출공정의 개략도.
- 도 2는 삼원계 양극활물질 침출용액으로부터 Mn의 선택적 산화침전을 위한 반응장치 모습을 나타낸 도면.
- 도 3은 삼원계 양극활물질 스크랩 시료의 2M 황산용액에 의한 1단 침출거동을 나타낸 그래프.
- 도 4는 삼원계양극활물질 스크랩 시료의 2단 침출거동을 나타낸 그래프.
- 도 5는 Mn-S-H<sub>2</sub>O system의 pH-Eh diagram을 나타낸 그래프.
- 도 6 내지 도 8은 각각 Co와 Ni, Li의 Eh-pH diagram을 나타낸 그래프.
- 도 9는 반응시간에 따른 Mn의 침전거동과 Co, Ni, Li의 공침거동을 나타낸 그래프.
- 도 10은 반응온도에 대한 시간별 Mn의 침전거동을 나타낸 그래프.
- 도 11은 시간별 pH 및 Eh의 변화 거동을 나타낸 그래프.
- 도 12는 산화제의 당량비에 따른 Mn의 침전거동을 나타낸 그래프.
- 도 13은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 Mn 침전물의 XRD 분석 결과 그래프.
- 도 14는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 Mn 침전물의 TG-DTA분석 결과 그래프.
- 도 15는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 Mn 침전물의 열처리 조건에 따른 XRD분석 결과 그래프.
- 도 16은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 이산화망간의 평균입도분석을 나타낸 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

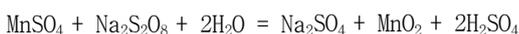
[0022] 본 발명은, (a) 황산 및 환원제의 혼합액으로 삼원계 양극활물질 분말을 침출시키는 1단 침출단계; (b) 상기 1 단 침출용액을 연속침출시키는 2단 침출단계; 및 (c) 상기 2단 침출용액에 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 첨가하여 Mn을 선택적으로 침전시켜 화학이산화망간을 제조하는 단계를 포함하는 삼원계 양극활물질로부터 화학이산화망간의 제조방법을 제공한다.

[0023] 이하, 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 환원제는 과산화수소, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, 석탄(Coal) 및 황철광(Pyrite)로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다. 산성분위기에서 화학적으로 안정한 망간산화물의 산침출시 환원제의 첨가가 망간산화물의 침출율 향상에 많은 영향을 미치므로, 본 발명에서는 망간산화물의 침출율을 최적화할 수 있는 환원제의 농도, 사용량, 반응온도 및 반응시간을 적용하여, 망간의 회수율을 향상시킬 수 있다.

[0025] 상기 (b)의 2단 침출단계에서는 상기 (a)단계에서 수득한 1단 침출용액에 환원제를 첨가하여 연속적으로 침출한다. 여기서 사용되는 환원제는 위에서 예로든 환원제가 사용될 수 있으며, 특히 과산화수소를 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계의 산화제는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>이며, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>에 의한 Mn(II)의 침전반응식은 다음과 같다.



- [0028]  $2\text{CoSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
- [0029]  $2\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Ni}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
- [0030] 위 식들에서 볼 수 있는 바와 같이 Mn의 침전과정에서 Co, Ni이 일부 함께 침전될 것으로 판단되며, Co와 Ni의 공침을 최소화할 수 있도록 Mn의 산화침전 단계에서 반응 온도, 반응 시간 및 산화제의 당량 등의 조건을 특정 범위 내로 조정하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 (d) 단계에서 산세척시 사용되는 세척수는 황산인 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 세척수를 이용하여 산세척함으로써, CMD에 잔여하는 Co, Ni, Li을 세척제거하여 CMD를 제조할 수 있고, 이 때 산세척 후의 세척수는 상기 1단 침출의 침출액으로 재사용할 수 있다.
- [0032] 도 1에 삼원계 양극활물질 스크랩의 물리적 분리공정 및 폐수저감형 연속침출공정의 개략도를 나타내었다. 상기 물리적인 분리공정은 다음과 같은 공정으로 이루어질 수 있다.
- [0033] (가) 폐전지의 삼원계 양극활물질( $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ) 스크랩을 절단하는 단계;
- [0034] (나) 상기 절단 후 열처리하는 단계;
- [0035] (다) 상기 열처리 후 분쇄하는 단계; 및
- [0036] (라) 상기 분쇄 후 40mesh 이하 크기의 입자를 분리하여 수거하는 단계
- [0037] 위와 같은 물리적 분리를 통해 농축된 삼원계양극활물질의 경우 1단침출 및 2단침출을 거치는 동안 불순물의 농도가 자동으로 제어되며 이렇게 얻어진 용액은 유가금속의 회수를 위한 분리정제 공정으로 바로 투입할 수 있다.
- [0038] 삼원계 양극활물질 스크랩으로부터 물리적 처리를 통한 Al 제거공정 및 폐수저감형 2단 연속침출을 통해 잔여 Al을 제거한 용액 내 Li, Co, Mn, Ni 등을 대상으로 산화제인  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 이용하여 Mn을 선택적으로 침전제거하였다. 도 2는 삼원계 양극활물질 침출용액으로부터 Mn의 선택적 산화침전을 위한 반응장치 모습을 나타낸 도면이다.
- [0039] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명의 범위는 이하 첨부된 특허청구범위에 의한 것이며, 예로든 실시예에 의하여 한정되지 않는다.
- [0040] [실시예]
- [0041] [실시예 1 : 2M 황산용액에 의한 연속침출공정]
- [0042] 삼원계 양극활물질로부터 물리적 처리를 통한 농축된 양극활물질로부터 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  5vol%, 60℃, 50g/500ml, 200rpm, 2hr의 조건에서 침출실험을 진행하였다.
- [0043] 도 3은 삼원계 양극활물질 스크랩 시료의 2M 황산용액에 의한 1단 침출거동을 나타낸 그래프이다. 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이 2M 황산침출의 경우 1단 침출에서 60분 이내에 모든 원소의 경우 침출율은 각각 95.7% Co, 95.7% Ni, 91.4% Mn, 98.2% Li, 97.1% Al 이었다. 이때 불순물인 Al의 경우 용액내에 약 59 mg/L가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0044] 1단 침출용액을 이용하여 2단 침출실험을 진행하였다. 실험조건은 1단 침출용액, 5vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 60℃, 50g/500ml,

200rpm, 4hr의 조건에서 진행하였다.

[0045] 도 4는 삼원계양극활물질 스크랩 시료의 2단 침출거동(1단 침출용액, 5vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60℃, 50g/500ml, 200rpm, 4hr)을 나타낸 그래프이다.

[0046] 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이 시간이 흐름에 따라 유가금속의 침출율이 비교적 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었고 특히 10분 이상 침출시간에서 모든 원소의 경우 침출거동이 평형에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 1단 침출에서 침출된 유가금속의 양을 제외한 2단 침출에서만 유가금속 침출율은 Co, Ni, Mn의 경우 약 25 ~ 30% 정도만 침출되는 것을 확인할 수 있었고 Li의 경우에도 38% 정도로 낮은 침출율을 보임을 관찰할 수 있었다. 이때 침출용액의 pH 경우 침출시간 10분 이후로 5 ~ 5.4 정도를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 불순물인 Al의 경우에는 침출시간 60분 이후에 농도가 8 mg/L까지 감소함을 확인하였다. 표 1은 2M 황산침출에서 1단 침출여액 및 2단 침출여액의 유가금속 농도(mg/L)를 나타내었다.

표 1

	Ni	Al	Li	Co	Mn	pH	Eh (mV, SHE)
1st leachate	18800	58.9	7020	17700	16700	0.58	1510.2
2nd leachate	24200	8.1	9470	22000	21600	5.34	763.5

[0048] 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 불순물인 Al의 경우 86% 정도가 제거되었음을 확인하였다. 2단 침출 후 침출여액내 유가금속의 농도는 Co의 경우 22 g/L, Mn 21.6 g/L, Ni 24.2 g/L 및 Li 9.5 g/L 였으며 Al은 8 mg/L 였다.

[0049] 도 5는 Mn-S-H<sub>2</sub>O system의 pH-Eh diagram을 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 pH 5 ~ 6인 범위에서 Eh를 1V 이상인 범위로 유지시켜주면 Mn(II)를 Mn(IV)로 산화 침전시키는 것이 가능하다. 도 6 내지 도 8은 각각 Co와 Ni, Li의 Eh-pH diagram을 나타낸 그래프이다. 이들로부터 pH 2이하, Eh 1.5V 이상의 조건에서 Mn의 선택적인 침전이 가능할 것으로 판단되었다.

[0050] [실시에 2 : Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>을 산화제로 이용한 Mn의 침전]

[0051] 1. 반응시간에 따른 Mn의 침전거동 및 Co, Ni, Li의 공침 거동

[0052] 교반속도 500 rpm, 90℃의 온도조건에서 침출용액내 Mn(II)농도에 대한 산화제 1당량을 사용하여 Mn의 침전거동을 확인하였다.

[0053] 도 9는 반응시간에 따른 Mn의 침전거동과 Co, Ni, Li의 공침거동(500rpm, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1당량, 90℃, 300분)을 나타낸 그래프이다. 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 Mn의 침전율이 증가하는 것을 볼 수 있고 동시에 Co, Ni, Li의 침전율도 20%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0054] 2. 반응온도 및 산화제 당량비 변화에 따른 Mn의 침전거동 및 Co, Ni, Li의 공침 거동

[0055] 반응온도를 70℃, 80℃, 90℃, 95℃로 변화시켜 Mn의 침전거동 및 Co, Ni, Li의 공침 거동을 살펴보았다.

[0056] 도 10은 반응온도에 대한 시간별 Mn의 침전거동(삼원계 양극활물질 2단 침출액 500ml, 500rpm, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 당량수 1, 300분)을 나타낸 그래프이다. 도 10에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 Mn의 침전율이 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 반응온도 90℃와 95℃의 경우 Mn의 침전반응속도가 약간 차이가 나기는 하지만 모두 Mn이 99.5% 이상 침전되는 것을 확인할 수 있었다.

[0057] 도 11은 시간별 pH 및 Eh의 변화 거동(삼원계 양극활물질 2단 침출액 500ml, 90℃, 500rpm, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 당량수 1, 300분)을 나타낸 그래프이다. 반응시간에 따른 Eh와 pH의 변화를 살펴보면 Eh의 경우 반응초기에 급격하게 상승하여 1.4V 이상을 유지하는 것을 확인할 수 있었으며 pH의 경우에는 산화제가 투입됨에 따라 앞서 설명하였던 반응식에 볼 수 있는 바와 같이 침전반응이 진행됨에 따라 황산이 생성되어 pH가 0.5까지 감소하는 것을 확인할

수 있었다.

[0058] 각 반응온도별 생성된 침전물의 유가금속 함량(%)을 분석한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0059]

반응온도	Ni	Li	Co	Mn
70℃	0.1	0.005	0.5	58.4
80℃	0.1	0.003	1.2	86.1
90℃	0.1	0.001	1.8	99.7
95℃	0.1	0.002	2.4	99.9

[0060] 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 Mn의 침전을 역시 급격히 증가하는 것을 볼 수 있었고 90℃ 이상의 조건에서 99.7%이상 침전되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 분리대상인 Co, Ni, Li의 경우는 거의 침전이 되지 않는 것을 볼 수 있어 선택적으로 침전이 잘 되는 것을 볼 수 있었다. 다만 Co의 경우 반응온도가 증가함에 따라 침전율이 0.5%에서 2.4%까지 증가하는 것을 볼 수 있어 침전반응 후 공침되는 Co의 경우 추가의 처리가 필요함을 알 수 있었다.

[0061] 3. 산화제 당량에 따른 Mn의 침전거동 및 Co, Ni, Li의 공침 거동

[0062] 90℃의 온도조건에서 산화제의 당량비를 1, 1.1, 1.2로 증가시켜 Mn의 침전거동 및 Co, Ni, Li의 공침 거동을 살펴보았다.

[0063] 도 12는 산화제의 당량비에 따른 Mn의 침전거동을 나타낸 그래프이다. 도 12에서 볼 수 있는 바와 같이 산화제의 당량비가 증가함에 따라 Mn의 침전을 역시 증가하고 있으며 1 당량 이상의 조건에서는 반응시간 300분 이상에서 대부분의 Mn이 침전되는 것을 확인할 수 있었다. 표 3에 산화제 당량비 변화에 따른 유가금속의 침전율(%)을 나타내었다.

표 3

[0064]

산화제 당량비	Ni	Li	Co	Mn
0.9	0.2	0.005	1.4	93.5
1	0.1	0.002	1.8	99.4
1.1	0.2	0.06	2.9	99.9
1.2	0.3	0.02	3.9	99.9

[0065] 표 2와 표 3의 침전물 분석결과를 토대로 Mn이 침전되는 동안 공침되는 Co, Li, Ni의 함량이 미미함을 확인할 수 있었다. 그러나 Mn이 산화침전되는 동안 용액내의 이들 유가금속의 농도는 20%가량 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 생성된 이산화망간의 표면전위가 음의 값을 가져 용액내 양이온들이 이산화망간의 표면에 흡착되기 때문이다. 따라서 제조된 이산화망간을 회수하기 위하여 고액분리 후 얻어진 이산화망간을 대상으로 수세를 통해, 흡착된 Ni, Co, Li 이온을 세척분리하고 이 과정을 통해 회수가능한 Ni, Co, Li의 함량을 조사하였다.

[0066] 표 4는 500ml 초기용액에 대한 최종용액, 침전물에 대한 mass balance 계산값으로부터 얻어진 침전율(%)을 나타내었다.

표 4

[0067]

	Ni	Li	Co	Mn
침전율(%) - 최종용액기준	20.8	23.4	20.3	100.0
침전율(%) - 침전물기준	0.3	0.074	2.7	99.5

[0068] 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이 각 침전율 기준에 따른 유가금속의 침전율 계산값을 살펴보면 용액기준 침전율은 Mn을 제외하고 대략 23 ~ 29% 정도를 보이고 있다.

[0069] 또한 침전물 기준 침전율의 경우에는 Mn을 제외하고 Ni과 Li의 경우 거의 침전이 발생되지 않았고 Co의 경우 약

2.7% 정도의 침전율을 보임을 확인할 수 있었다.

[0070] 침전과정에서 일부 유가금속이 침전물의 표면에 흡착되기 때문에 이들을 회수할 수 있는 세척과정이 필요하며 세척 후 유가금속을 함유하고 있는 세척용액은 반드시 침출용액 등으로 재사용하여 유가금속을 회수하는 것이 중요한 것으로 판단되었다.

[0071] [실시예 3 : 생성된 침전물 내 불순물 제거]

[0072] 생성된 침전물 내에 포함되어 있는 Co, Ni, Li을 제거하기 위하여 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10g/100ml, 80℃, 500rpm, 2시간 세척실험을 실시하였다. 표 5에 산세척을 통한 침전물 내 불순물 제거율(%)을 나타내었다.

표 5

	Co	Mn	Li	Ni
세척 전 잔사(%)	2.1	61.5	0.001	0.2
세척 후 잔사(%)	1.6	67.8	0.001	0.1
최종세척액 (mg/L)	341.2	714	5.74	70.72
불순물 제거율 (%)	24.8	-	-	45.6

[0074] 표 5에서 볼 수 있는 바와 같이 Co의 제거율은 24.8%였고, Ni은 45.6%였다. Li의 경우에는 산세척 전후의 함량 변화가 거의 없는 것을 보아 제조된 침전물 표면에 흡착되는 양이 거의 없는 것으로 판단되었다. 이상의 결과로부터 산세척을 통해 98%이상의 순도를 갖는 침전물의 회수가 가능함을 확인할 수 있었다.

[0075] [실험결과]

[0076] 불순물이 세척된 침전물을 대상으로 XRD를 이용하여 화학결정형을 분석하여 보았다. 도 13은 제조된 Mn 침전물의 XRD 분석 결과 그래프이다. 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이 침전물의 화학결정형은  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>임을 확인할 수 있었다.

[0077] 이 침전물을 대상으로 열중량분석을 실시하여 열처리에 따른 무게감소 거동을 살펴보았다.

[0078] 도 14는 제조된 Mn 침전물의 TG-DTA분석 결과 그래프이다. 도 14에서 볼 수 있는 바와 같이 502.08℃, 590.02℃, 756.84℃에서 무게감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 무게감소에 따른 상변화를 관찰하기 위하여 250℃, 500℃, 620℃, 780℃의 조건에서 침전물을 열처리하여 각각 XRD 분석을 수행하였다.

[0079] 도 15는 제조된 Mn 침전물의 열처리 조건에 따른 XRD분석 결과 그래프이다. 도 15에서 볼 수 있는 바와 같이 500℃ 열처리 시료까지는  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>의 결정형을 갖는 것을 확인할 수 있었으나, 그 이상의 온도조건에서는 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정형을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 표 6에 열처리 시료의 화학성분 분석 결과(%)를 나타내었다.

표 6

	Co	Mn	Li	Al	Ni	Na
원시료	1.0	65.1	0.05	0.008	0.2	0.3
250℃	1.0	66.8	0.05	0.006	0.2	0.3
500℃	1.0	69.5	0.04	0.004	0.2	0.3
620℃	1.1	74.3	0.06	0.006	0.2	0.3
800℃	1.1	77.8	0.05	0.004	0.2	0.3

[0081] 표 6에서 볼 수 있는 바와 같이 원시료의 Mn 함량은 65.1%로 MnO<sub>2</sub>의 조성을 갖음을 확인할 수 있었고 열처리 온도가 증가함에 따라 Mn의 함량이 77.8%로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이때 주요 불순물은 Co로 불순물의 함량을 1 ~ 1.1%정도 함유하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

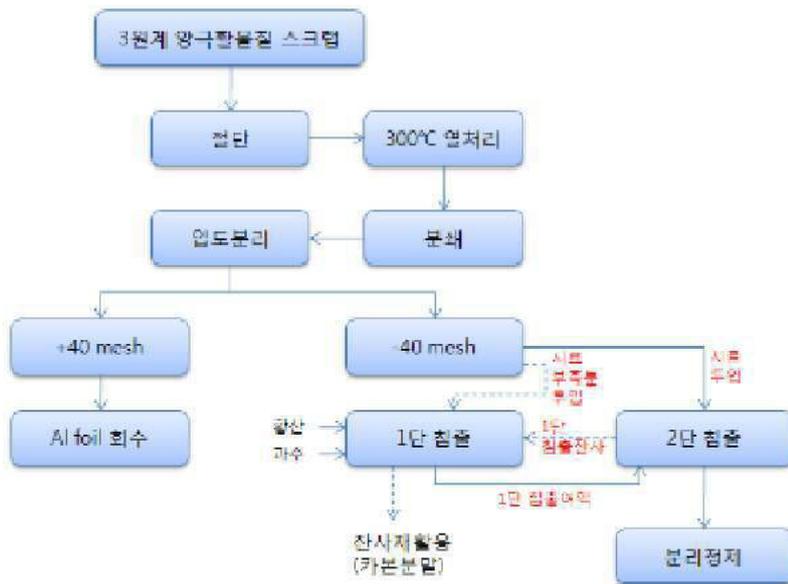
[0082] 도 16은 제조된 이산화망간의 평균입도분석을 나타낸 그래프이다. 도 16에서 볼 수 있는 바와 같이 particle size analyzer 분석을 통해 10.7 $\mu$ m의 평균입경을 갖는 이산화망간이 제조됨을 확인하였다.

[0083]

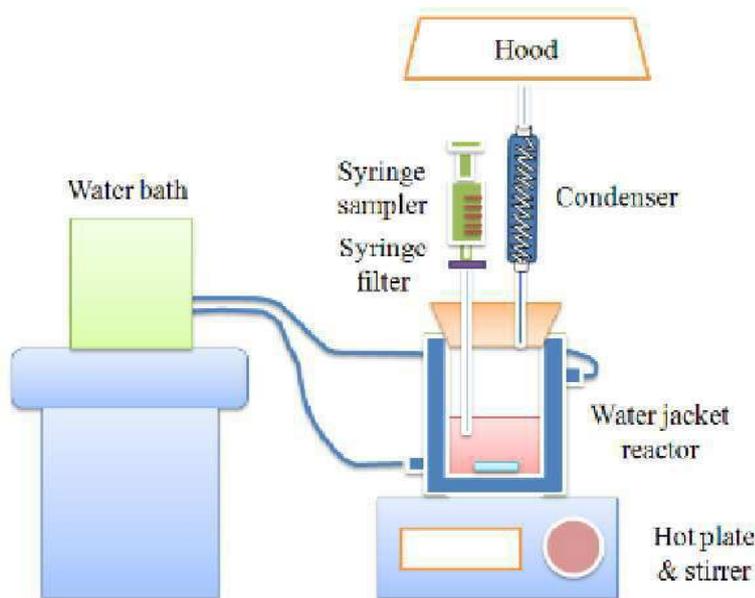
이상의 결과로부터 다음과 같은 삼원계 양극활물질 재활용 공정을 제안할 수 있을 것으로 판단된다. 리튬이온전지에 사용되는 양극활물질 내의 Mn의 함량이 계속 증가하고 있는 상황에서 습식제련방법을 이용하여 이들을 분리 회수할 때 우선 Mn을 산화침전법을 이용하여 CMD로서 선택적으로 제조한 뒤 회수되는 여액내 Co, Ni, Li은 용매추출을 이용하여 Co를 회수하고 raffinate에 남아있는 Ni과 Li은 또 한번의 용매추출을 통해 Ni을 회수하는 공정 및 2번째 용매추출 후 발생하는 Li 용액은 탄산나트륨을 이용한 탄산염 침전을 통해 탄산리튬으로 회수할 수 있다.

도면

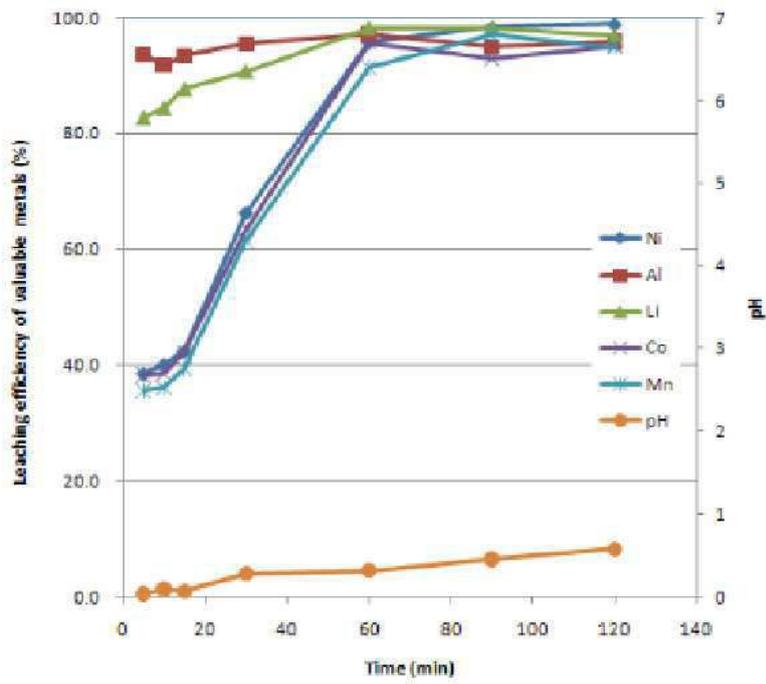
도면1



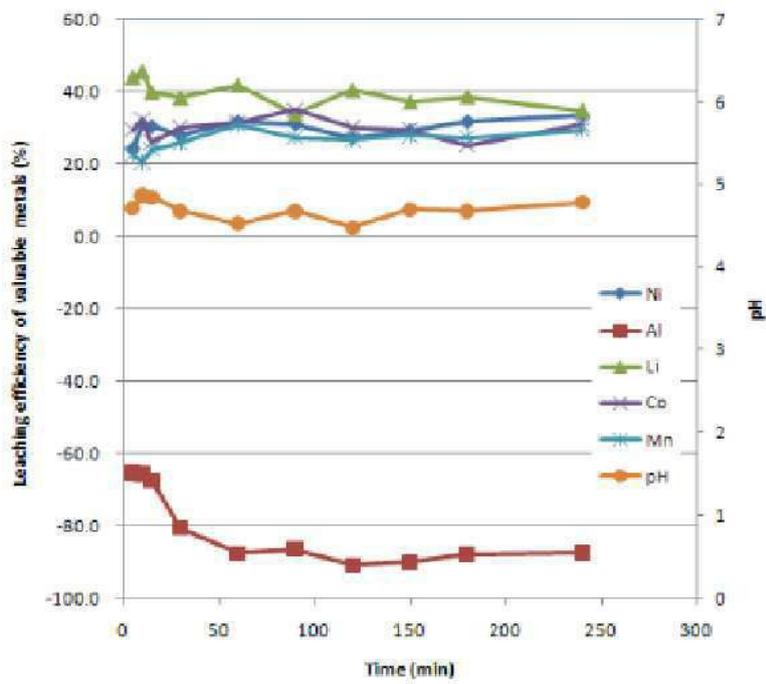
도면2



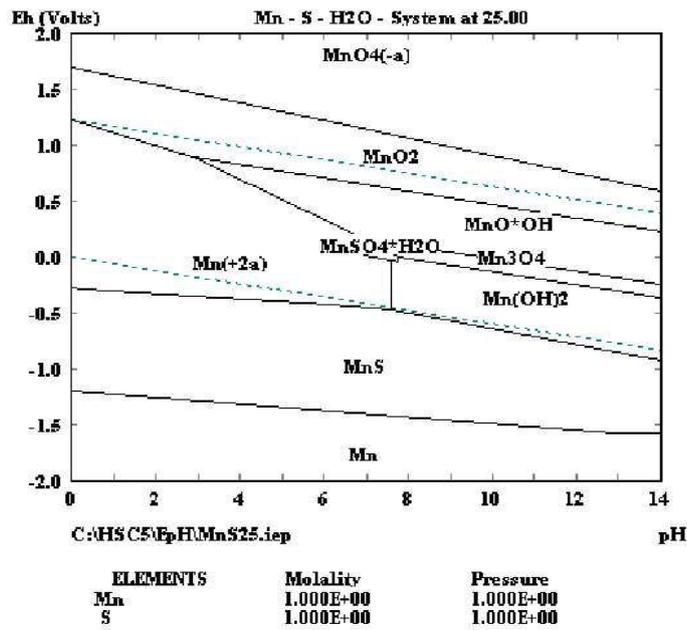
도면3



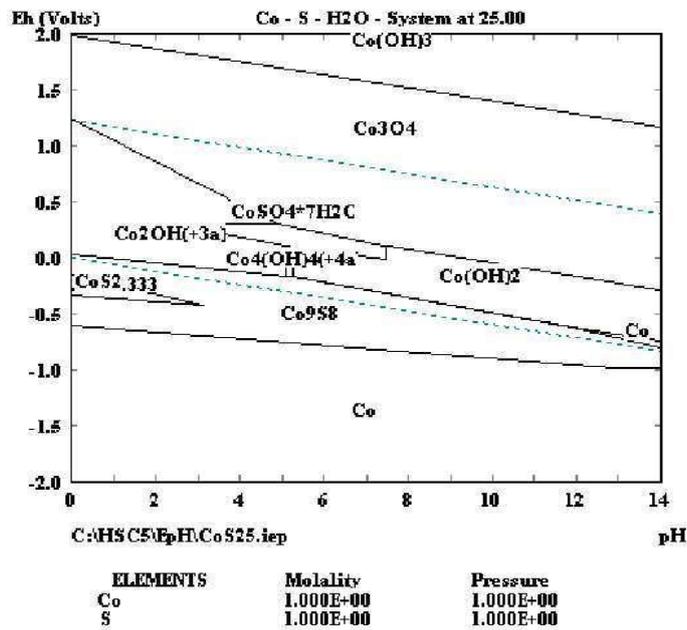
도면4



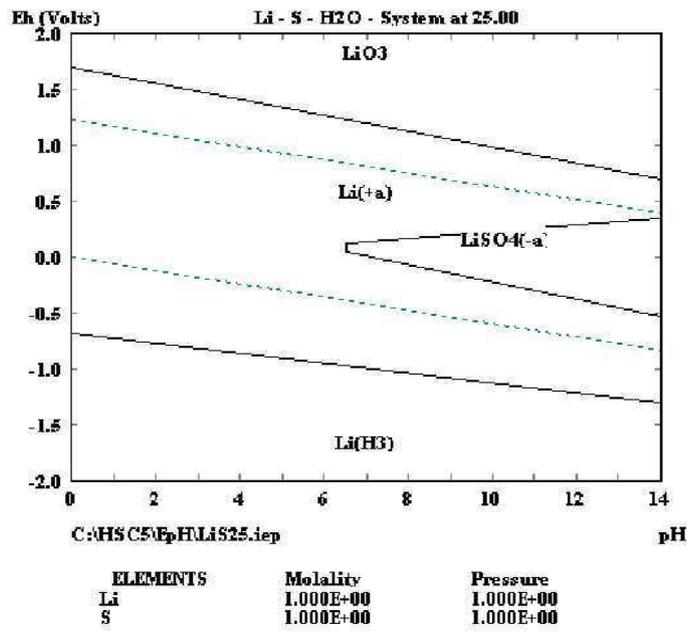
도면5



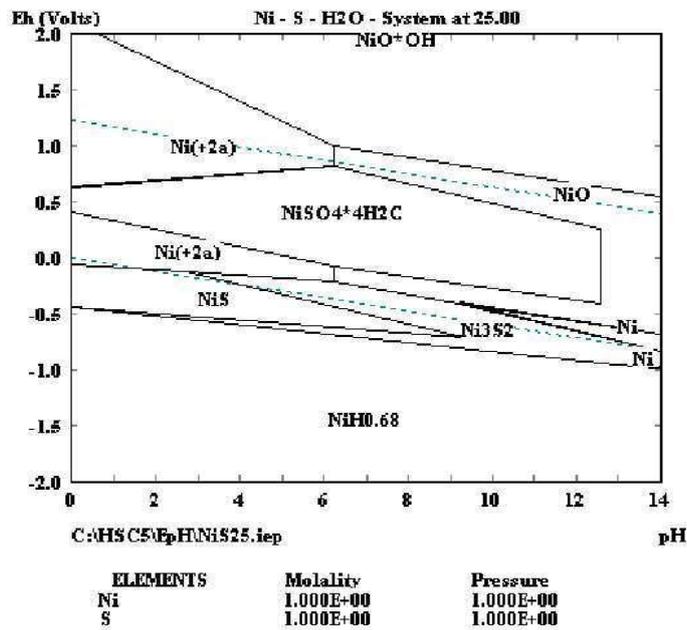
도면6



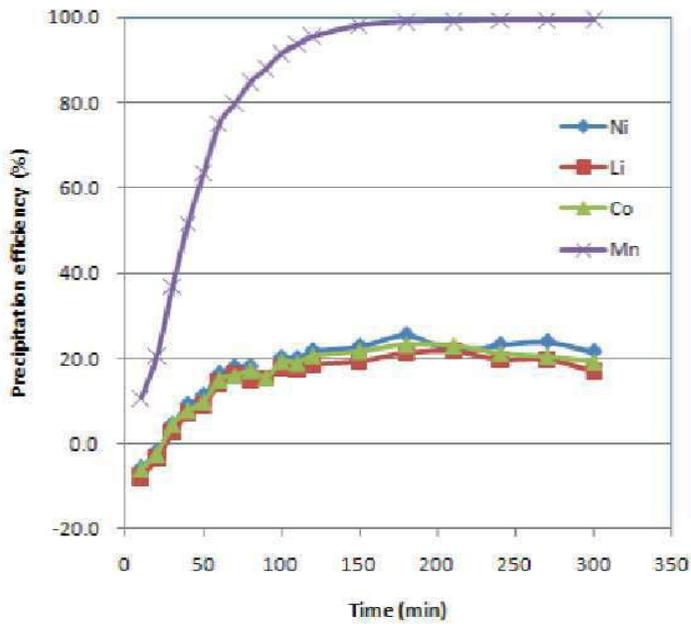
도면7



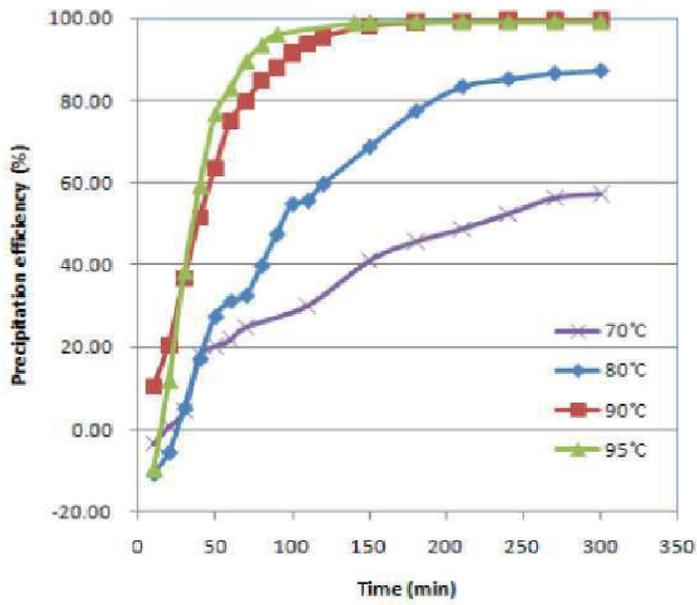
도면8



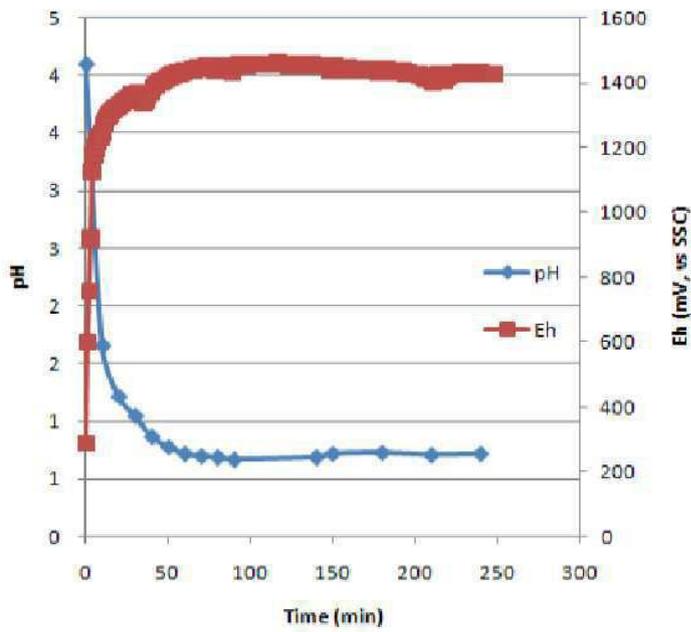
도면9



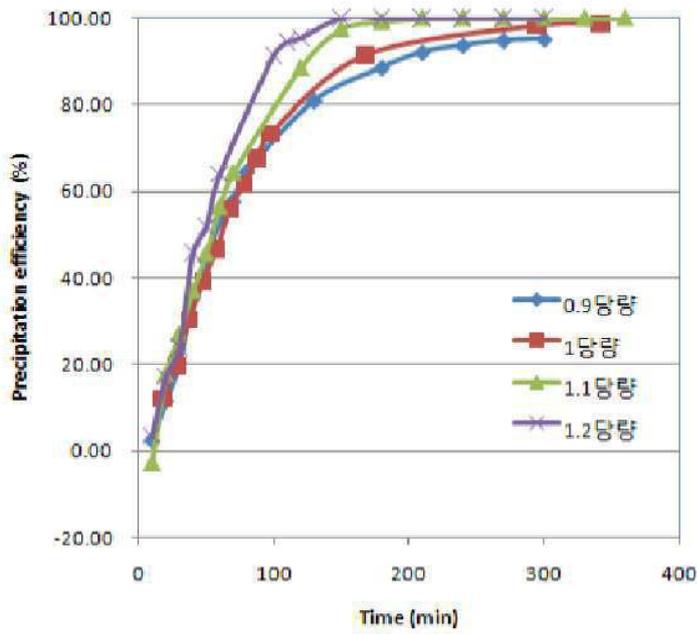
도면10



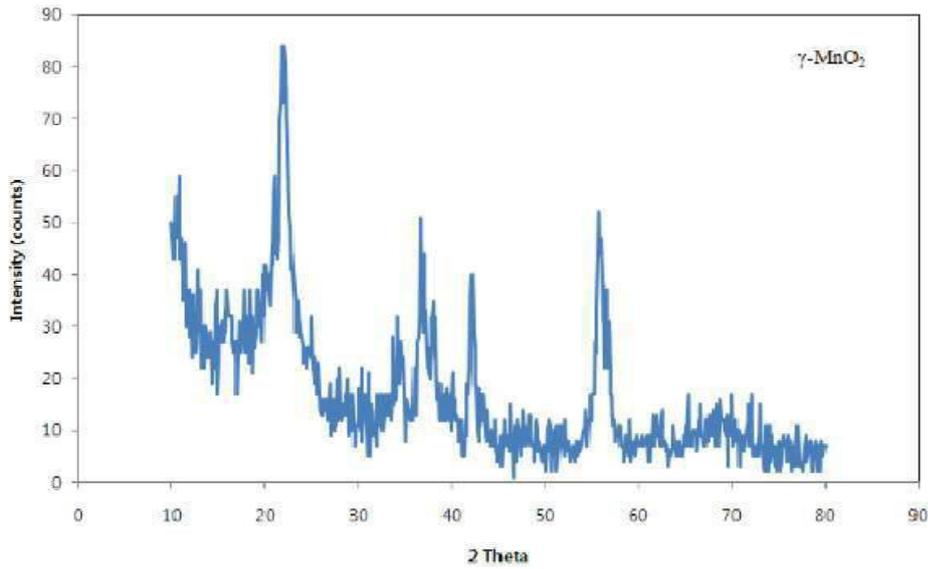
도면11



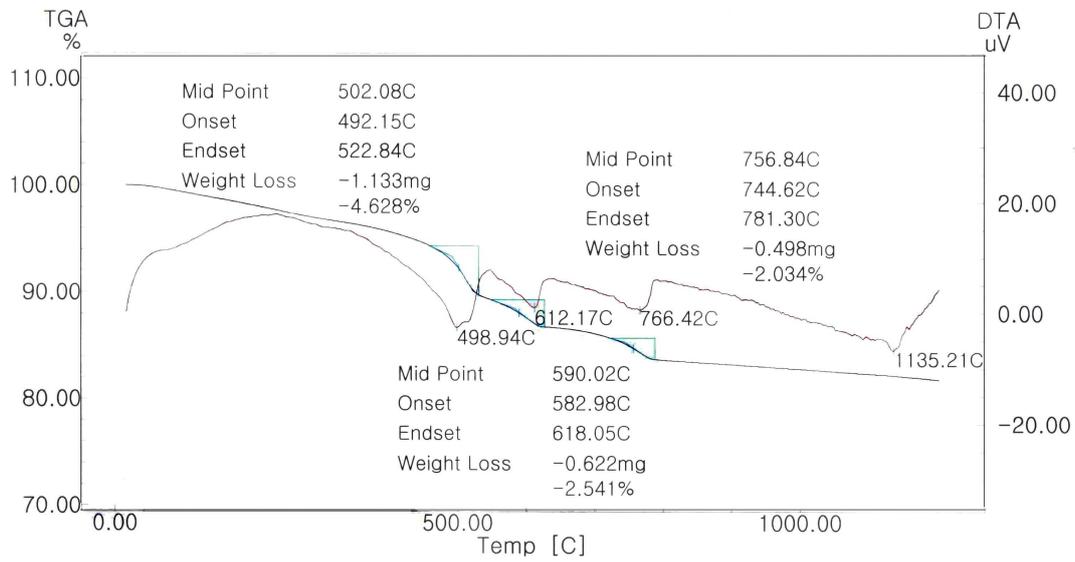
도면12



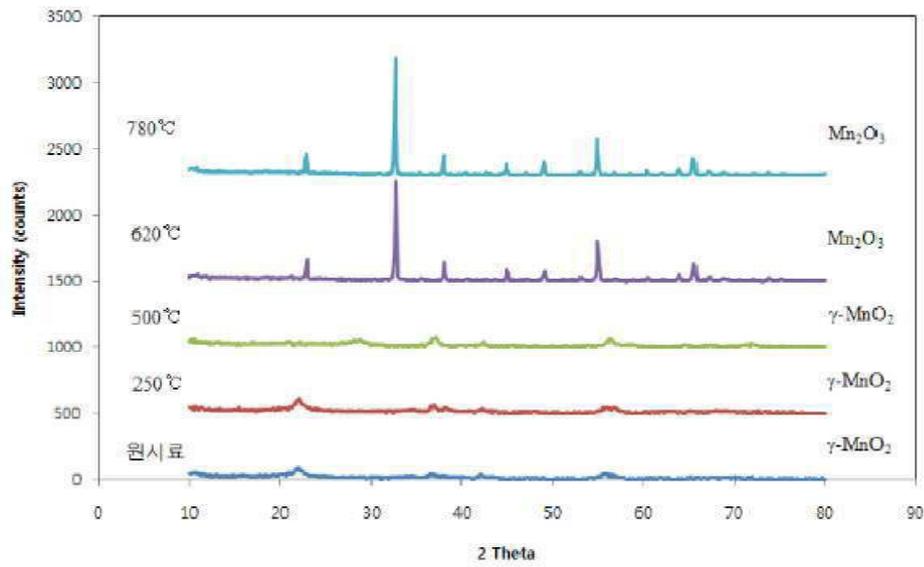
도면13



도면14



도면15



도면16

