일본의 2차 전지 리싸이클 -특허 출원 동향 및 주요 특허

1. 2차전지의 재생기술

2차전지의 회수 리싸이클 시스템은 납축전지에 관해서는 확립 되 있으며, 그 회수율은 거의 100%에 달하고 있다. 이것은 납축전지의 용도가 주로 자동차의 엔진시동 및 점화용으로, 회수루트가 기타의 일반제품에 비하여 번잡하지 않기 때문이다. 이것에 대하여 니켈-카드뮴전지, 니켈-수소전지, 리튬이온전지 등은 그 이용분야가 광범위하고, 전지형상도 다양하기 때문에 회수율을 높이기 위한 과제는 많다. 1991년에 리싸이클법이 제정되어 이것에 따라 니켈-카드뮴전지는 재생자원이용 촉진법의 제2종 지정품으로 지정되어 95년 6월부터 사용을 마친 전지의 분별회수가 용이하게 할 수 있도록 식별을 위한 리싸이클 마크의 표시가 의무화되었다. 니켈-수소전지에 대해서도 자주적으로 리싸이클 마크의 표시가 행해지고 있다

2차전지의 재생기술에 관한 출원건수는 리싸이클법이 제정된 1991년부터 급속히 출원건수가 증가하고 있다. 주요 출원기업으로는 일본碍子, 미쯔이금속광업, 리코, 동경전력등이며, 동경전력과 일본碍子는 나트륨 유황전지의 분해회수에 관하여 많은 출원을 보이고 있다

2. 전지의 재생수단

전지의 재생수단에 관한 출원건수를 보면, 전지를 해체하여 전지요소를 선 별하여 재생하는 방법과 전지를 해체하지 않고 기능을 회복하는 방법의 2가지로 대 별된다. 건수 면에서는 해체 선별하는 쪽이 많고, 해체 없이 기능을 회복하는 방법 은 약간에 불과하다

전지를 해체하여 재생하는 방법에 있어서는 그 주요목적은 당연하지만 유가 금속의 회수 재생이다. 특히. 납, 카드뮴, 리튬은 일본국내 소비의 70% 정도가 전지요소로 사용하기 때문에 이들의 유가금속의 리싸이클 시스템 구축은 특히 중요하다납의 회수 재생기술에 관해서는 용광로를 이용하는 건식법 및 산성용액 중에 용해한 납을 전해에 의해 추출하는 습식법이다. 이들 모두 완성도가 높은 기술들이다. 카드뮴의 회수 재생기술에 관해서는 비산화성 분위기중에서 800~1000℃로 가열하여 카드뮴을 휘발시켜 회수하는 방법 및 니켈-카드뮴전지를 산화 및 calcining하여카드뮴을 휘발시키고, 남은 니켈 연소광은 페로니켈용 원료로 하는 방법 등이 제안되 있다. 카드뮴은 아연정련의 부산물도 있어 전지의 리싸이클이 진전되면 정련부산물로서의 카드뮴 과잉이 되는 문제도 안고 있다

리튬의 회수재생기술에 관련하는 발명은 많아, 다양한 제안이 되 있다. 그러나 리튬이온 전지는 개발된 것이 아직 역사가 짧아, 실질적인 회수재생기술의 비용

과 회수율에 있어서 금후의 개선이 기대되는 분야이다. 리튬이온전지에 있어서 리튬의 회수방법에는 calcining(500℃이상)에 의해 SEPARATOR 및 결착제등의 유기물을 연소 제거한 후 파쇄 하여 산화리튬과 탄산리튬 등을 회수하여 재생하는 방법이 있다. 금속 리튬이차전지에 대해서는 Water Jet등으로 전지 케이스를 절단하는 동시에 리튬을 물과 반응시켜 수산화리튬으로서 회수하는 방법이 제안 되 있으나, 이 방법에서는 물과 반응하여 수소를 발생하는 금속 리튬과 프로필렌 카보네이트 등의 유기용매 전해질의 발화의 위험성에 대처하는 일이 중요하다.

Calcining없이 회수하는 방법에서는 발화를 방지하면서 유기용매를 증류하여 회수하는 것도 가능하다, 리튬계 2차전지의 재생에 있어서 자원의 유효이용에서는 리튬이 층간에 들어가는 정극활물질인 천이금속산화물의 회수도 중요하다. 코발트가 대표적이지만, 니켈, 망간등도 사용된다.

나트륨유황전지의 회수처리방법에 대해서도 많은 출원이 있다. 나트륨과 유황의 양 물질이 소방법의 위험물로 지정 되 있기 때문에 이 전지의 회수처리에는 안전성에 유의한 발명이 많다. 나트륨 유황전지의 분해를 파라핀 중에서 행하는 발명은 나트륨이 물과의 접촉으로 격렬하게 반응하는 것을 회피하는 것이다, 유황은 일반적으로는 황산의 형태로 회수하지만, 불활성 분위기중에서 가열 증발시켜 냉각고화하여 고체유황으로 하는 방법도 있다

수명이 끝난 전지를 분해하지 않고 다시 복원하는 기술에 대해서는 이전에는 납축전지의 황산납생성에 대하여 각종 기능 회복제를 전해액에 첨가하는 방법 등이 있으며, 리튬이온전지에 관해서도 교류 高 電界를 가하는 것에 의해 부극탄소 등에 trap 된 리튬이온을 다시 해방시켜 충 방전 효율을 회복시키는 방법 등이 있다

3. 주요 특허 목록

	# -0	
1.	2000 - 331718	METHOD FOR RECYCLING BATTERY ENERGY
2.	2000 - 324376	DISPOSABLE CAMERA
3.	2000 - 302451	POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY
4.	2000 - 269535	SOLAR BATTERY MODULE AND POWER GENERATING DEVICE AND METHOD FOR SEPARATING THE SOLAR BATTERY MODULE AND METHOD FOR REPRODUCING THE MODULE
5.	2000 - 264637	PRODUCTION OF LITHIUM MANGANESE COMPOUND OXIDE FOR ANODE ACTIVE MATERIAL OF LITHIUM SECONDARY BATTERY
6.	2000 - 260491	RECYCLE METHOD OF SODIUM-SULFUR BATTERY
7.	2000 - 231941	RECYCLING METHOD OF POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY
8.	2000 - 196931	DIGITAL CAMERA
9.	2000 - 089317	FILM WITH LENS, MANUFACTURE OF STROBOSCOPE UNIT, AND STROBOSCOPE UNIT
10.	2000 - 064946	SOLAR ENERGY MULTI GENERATION AND UTILIZATION SYSTEM
11.	11 - 283620	MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE CARBON MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
12.	11 - 272130	IMAGE FORMING DEVICE
13.	11 - 204255	EL LAMP EMISSION CIRCUIT
14.	11 - 191434	DEVICE FOR CHARGING BATTERY FOR REGENERATION
15.	11 - 121032	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
16.	11 - 102733	RECYCLING METHOD OF NICKEL-HYDROGEN BATTERY
17.	11 - 097076	METHOD FOR PROCESSING BATTERY
18.	11 - 016592	FUEL CELL GENERATING EQUIPMENT
19.	11 - 003726	CONTINUOUSLY USABLE BATTERY
20.	10 - 334893	MANUFACTURE OF ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS ELECTRODE
21.	10 - 302827	MANUFACTURE OF ELECTRODE GROUP OF ANGULAR BATTERY
22.	10 - 284050	ELECTRODE USED FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF
23.	10 - 284022	ADDITIVE DECORATION TREATMENT METHOD FOR STORAGE BATTERY COVER AND ADDITIVE DECORATION TREATMENT APPLIED STORAGE BATTERY COVER
24.	10 - 230822	DISPOSAL FACILITY AND DISPOSAL OF USED CAR
25.	10 - 186465	STROBOSCOPIC DEVICE

26. <u>10 - 172613</u>	SEPARATOR, SECONDARY BATTERY TO EMPLOY IT, AND ITS MANUFACTURE
27. <u>10 - 172271</u>	CAMCORDER
28. <u>10 - 131726</u>	DRIVING CIRCUIT FOR ELECTROMAGNETIC DRIVING VALVE
29. <u>10 - 125321</u>	BATTERY NEGATIVE ELECTRODE CARBONACEOUS MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
30. <u>09 - 173151</u>	MOTOR-DRIVEN TOOTHBRUSH
31. <u>09 - 022714</u>	OFF-GAS RECYCLE SYSTEM OF FUEL CELL POWER GENERATING DEVICE
32. <u>08 - 321316</u>	FUEL CELL GENERATOR
33. 08 - 293304	MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY, AND MANUFACTURE OF ALKALINE STORAGE BATTERY
34. <u>08 - 287967</u>	METHOD OF RECOVERING COBALT, COPPER, AND LITHIUM FROM USED LITHIUM SECONDARY BATTERY
35. 08 - 227701	PACKAGE FOR BATTERY DISPLAY
36. <u>08 - 157974</u>	RECOVERY OF POSITIVE POLE MATERIAL FROM NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY AND RECOVERY OF RAW MATERIAL FOR EFFECTIVE METAL OF NEGATIVE POLE
37. <u>08 - 078061</u>	CHARGE CONTROL DEVICE FOR SEALED BATTERY
38. <u>07 - 192764</u>	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
39. <u>07 - 192718</u>	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
40. <u>07 - 176318</u>	HYDROGEN ELECTROCHEMICAL THERMAL CONVERTER
41. <u>07 - 091209</u>	HYDROGEN GAS ENGINE
42. <u>07 - 085898</u>	METHOD FOR USED SODIUM-SULFUR BATTERY DISPOSAL
43. <u>07 - 037563</u>	DRY BATTERY PACK FOR EQUIPMENT
44. <u>07 - 003344</u>	DEVICE AND PROCESS FOR RECOVERY OF CADMIUM AND NICKEL
45. <u>06 - 351172</u>	VEHICLE POWER SUPPLY
46. 06 - 340930	METHOD FOR RECOVERING VALUABLE METAL FROM NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY
47. <u>06 - 037411</u>	CHARGE TYPE ELECTRICAL MACHINERY AND APPARATUS
48. <u>05 - 227842</u>	BATTERY-TYPE GARDENING CLIPPER
49. <u>05 - 217594</u>	FUSED CARBONATE TYPE FUEL CELL POWER GENERATOR
50. <u>05 - 198316</u>	NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

51.	<u>05 - 131131</u>	METHOD FOR STOPPING FUEL GAS REFORMER
52.	<u>05 - 100301</u>	CAMERA INCORPORATING FILM
53.	04 - 190831	RECYCLING SYSTEM FOR CARBON DIOXIDE AS RENEWABLE RESOURCE
54.	04 - 176734	GENERATOR AUTOMOBILE FOR CHARGING
55.	03 - 266367	FUEL SYSTEM CONTROL UNIT OF FUEL CELL SYSTEM
56.	03 - 263759	MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE OR NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL OF LEAD-ACID BATTERY
57.	03 - 203173	METHOD OF DISPOSING SODIUM POLYSULFIDE FROM WASTE SODIUM /SULFUR BATTERY
58.	02 - 267870	FUEL CELL POWER GENERATING PLANT
59.	02 - 199776	MOLTEN CARBONATE FUEL CELL GENERATING SYSTEM
60.	02 - 170368(19	POWER GENERATING SYSTEM OF FUEL BATTERY