

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 12월 9일 (09.12.2021) **WIPO | PCT**

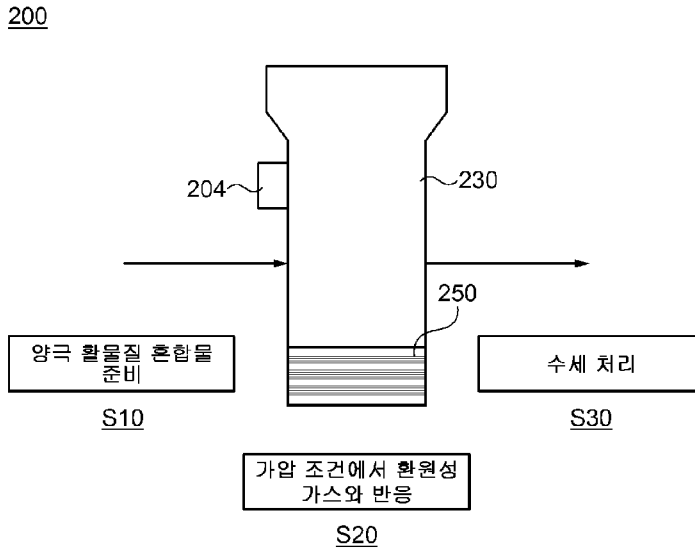


(10) 국제공개번호
WO 2021/246721 A1

(51) 국제특허분류: C22B 26/12 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01)
(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/006646
(22) 국제출원일: 2021년 5월 28일 (28.05.2021)
(25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
(30) 우선권정보: 10-2020-0065753 2020년 6월 1일 (01.06.2020) KR
(71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울시 종로구 종로 26 (서린동), Seoul (KR).
(72) 발명자: 홍석준 (HONG, Suk Joon); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 글로벌테크놀로지(원촌동), Daejeon (KR). 김지민 (KIM, Ji Min); 34124 대전시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 글로벌테크놀로지(원촌동), Daejeon (KR).
(74) 대리인: 특허법인리채 (LEECHAE INTELLECTUAL PROPERTY); 06236 서울시 강남구 테헤란로26길12, 3층, Seoul (KR).
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING ACTIVE METALS FROM LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법



S10 ... Prepare cathode active material mixture
S20 ... Perform, under pressurized condition, reaction with reductive gas
S30 ... Perform washing treatment

(57) Abstract: A method for recovering active metals from a lithium secondary battery, according to exemplary embodiments, can cause, under a pressurized condition, a reaction between a reductive reaction gas and a cathode active material mixture containing a lithium composite oxide, and wash same. In this case, a large amount of a cathode active material mixture can be treated within a decreased process time, and active metals can be recovered in a high yield and with high efficiency.

(57) 요약서: 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법은, 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물을 가압 조건에서 환원성 반응 기스와 반응시키고 수세 처리할 수 있다. 이 경우, 단축된 공정 시간 내 다량의 양극 활물질 혼합물을 처리할 수 있고, 고수율 및 고효율로 활성 금속을 회수할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/246721 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 리튬 등을 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기에 널리 적용되어 왔다.
- [3] 이차 전지로서, 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되어 왔다.
- [4] 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 분리막(세퍼레이터)을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는, 예를 들면, 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.
- [5] 상기 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서 리튬 복합 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 복합 산화물은 니켈, 코발트, 망간과 같은 전이 금속을 함유할 수 있다.
- [6] 상기 양극 활물질로서 리튬 복합 산화물은 리튬 전구체 및 니켈, 코발트 및 망간을 함유하는 니켈-코발트-망간(NCM) 전구체를 반응시켜 제조될 수 있다.
- [7] 상기 양극 활물질에 상술한 고비용의 유가 금속들이 사용됨에 따라, 양극재의 제조에 리튬 이차 전지의 제조 비용의 20% 이상이 소요되고 있다.
- [8] 또한, 최근 환경 보호 이슈가 부각됨에 따라, 양극 활물질의 리사이클 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 상기 양극 활물질 리사이클을 위해서는 폐 양극으로부터 상기 리튬 전구체를 고효율, 고순도로 재생할 필요가 있다.
- [9] 종래에는 황산과 같은 강산에 폐 양극 활물질을 침출시켜 유가 금속들을 순차적으로 회수하는 방법이 활용되었으나, 상기의 습식 공정의 경우 재생 선택성, 재생 시간 등의 측면에서 불리하며 환경 오염을 야기할 수 있다.
- [10] 예를 들면, 한국공개특허공보 제2015-0002963호에는 습식 방법을 활용한 리튬의 회수 방법을 개시하고 있다. 그러나, 코발트, 니켈 등을 추출하고 남은 폐액으로부터 습식 추출에 의해 리튬을 회수하므로 회수율이 지나치게 저감되며, 폐액으로부터 불순물이 다수 발생할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명의 일 과제는 양극 활물질 혼합물로부터 고수율 및 고효율로 리튬 이차 전지의 활성 금속을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

- [12] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법은, 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물을 준비하는 단계; 상기 양극 활물질 혼합물을 3bar 내지 25bar의 가압 조건에서 환원성 반응 gas와 반응시켜 예비 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 예비 전구체 혼합물을 수세 처리하여 리튬 전구체를 회수하는 단계를 포함할 수 있다.
- [13] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 gas와의 반응 온도는 420°C 내지 500°C일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 gas와의 반응시키는 것은, 5 내지 50mL/min/양극활물질g으로 1시간 미만의 반응 시간으로 상기 환원성 반응 gas를 반응기 내에 공급하는 것을 포함할 수 있다.
- [15] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 gas와의 반응은 고정층 반응기 또는 유동층 반응기에서 수행될 수 있다.
- [16] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 gas는 수소 및 캐리어 gas를 포함하며, 상기 환원성 반응 gas 중 수소 농도는 10 내지 40부피%일 수 있다.
- [17] 일 실시예에 있어서, 상기 캐리어 gas는 질소 또는 아르곤을 포함할 수 있다.
- [18] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 혼합물을 준비하는 단계는 상기 폐 양극을 건식 분쇄하는 것을 포함할 수 있다.
- [19] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 함유할 수 있다.
- [20] 일 실시예에 있어서, 상기 예비 전구체 혼합물은 예비 리튬 전구체 입자 및 전이 금속 함유 입자를 포함하며, 상기 전이 금속 함유 입자는 Ni-함유 입자, Co-함유 입자 및 Mn-함유 입자를 포함할 수 있다.
- [21] 일 실시예에 있어서, 상기 수세 처리를 통해 상기 전이 금속 함유 입자를 침전시키는 것을 더 포함할 수 있다.
- [22] 일 실시예에 있어서, 상기 전이 금속 함유 입자를 선택적으로 산 용액으로 처리하여 산 염 형태의 전이금속 전구체를 회수하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [23] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 획득된 양극 활물질 혼합물을 가압 조건에서 환원성 gas와 반응시켜 리튬 전구체를 회수할 수 있다. 이 경우, 공정 시간이 감소되며 시간당 처리량이 증가될 수 있으므로 리튬 전구체를 고수율 및 고효율로 획득할 수 있다.
- [24] 예시적인 실시예들에 따르면, 폐 양극 활물질로부터 건식 기반 공정을 통해 리튬 전구체를 회수할 수 있다. 이 경우, 습식 기반 공정과 달리, 부가 공정의

필요 없이 고순도로 리튬 전구체를 획득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 양극을 설명하기 위한 개략적인 단면도이다.
- [26] 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.
- [27] 도 3은 일부 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 예시적인 실시예들은 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물을 가압 조건에서 환원성 반응 가스와 반응시키고 수세 처리하는 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 제공한다. 이 경우, 단축된 공정 시간 내 많은 양의 양극 활물질 혼합물을 처리할 수 있으며, 고수율 및 고효율로 활성 금속을 회수할 수 있다.
- [29] 이하, 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 예시적인 실시예들에 대해 보다 상세히 설명한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [30] 본 명세서에서 사용되는 용어 "전구체"는 전극 활물질에 포함되는 특정 금속을 제공하기 위해 상기 특정 금속을 포함하는 화합물을 포괄적으로 지칭하는 것으로 사용된다.
- [31] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 양극을 설명하기 위한 개략적인 단면도이다. 또한, 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다. 설명의 편의를 위해 도 2는 공정 흐름과 함께 반응기의 모식도를 함께 도시하고 있다. 예를 들면, 예시적인 고정층 반응기를 사용한 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.
- [32] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법은, 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물을 준비하는 단계를 포함할 수 있다(예를 들어, S10).
- [33] 예를 들면, 상기 양극 활물질 혼합물은 폐 리튬 이차 전지로부터 수득될 수 있다. 상기 폐 리튬 이차 전지는 실질적으로 재사용(충방전)이 불가능한 리튬 이차 전지를 포함하며, 예를 들면, 수명이 다하여 충방전 효율이 크게 저하된 리튬 이차 전지 또는 충격이나 화학 반응에 의해 파괴된 리튬 이차 전지를 포함할 수 있다.
- [34] 본 명세서에서 사용되는 용어 "양극 활물질 혼합물"은 상기 폐 양극으로부터 양극 집전체가 실질적으로 제거된 후, 후술하는 환원성 반응 처리에 투입되는 원료 물질을 지칭할 수 있다. 또한, 예를 들면, 상기 양극 활물질 혼합물은 실질적으로 리튬 이차 전지의 음극 물질을 포함하지 않을 수 있다.

- [35] 도 1을 참조하면, 폐 리튬 이차 전지로부터 분리된 양극(100)은 양극 집전체(110) 및 양극 집전체(110) 상에 형성된 양극 활물질 층(150)을 포함할 수 있다.
- [36] 양극 활물질 층(150)은 바인더(140)내에 분산된 양극 활물질(120) 및 도전재(130)를 포함할 수 있다.
- [37] 양극 집전체(110)는 예를 들면, 알루미늄 포일(foil)과 같은 금속 포일을 포함할 수 있다. 상기 바인더는 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 수지 물질을 포함할 수 있다. 상기 도전재는 예를 들면, 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등과 같은 탄소 계열 물질을 포함할 수 있다.
- [38] 일 실시예에 있어서, 바인더(140)로서 PVDF가 사용되며, 도전재(130)로서 카본 블랙이 사용될 수 있다.
- [39] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질층(150)에 포함된 양극 활물질(120)은 리튬 및 전이 금속을 함유하는 산화물을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 혼합물은 리튬 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [40] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 리튬코발트 산화물(LiCoO₂)계, 리튬코발트니켈망간 산화물(LiCo_xNi_yMn_zO₂, x+y+z=1)계, 리튬코발트니켈 산화물(LiCo_xNi_yO₂, x+y=1)계, 리튬망간 산화물(LiMnO₂)계, 리튬망간인산 산화물(LiMnPO₄)계, 리튬철인산 산화물(LiFePO₄)계, 리튬니켈알루미늄 산화물(LiNi_xAl_yO₂, x+y=1)계 및 리튬니켈코발트알루미늄 산화물(LiNi_xCo_yAl_zO₂, x+y+z=1)중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [41] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 복합 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 NCM계 리튬 복합 산화물일 수 있다.
- [42] 일부 실시예들에서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [43] [화학식 1]
- [44] $LixM1aM2bM3cOy$
- [45] 화학식 1 중, M1, M2 및 M3은 Ni, Co, Mn, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga 및 B 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 화학식 1 중, $0 < x \leq 1.2$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < a+b+c \leq 1$ 일 수 있다.
- [46] 예를 들면, 양극 활물질(120)은 양극 집전체(110), 바인더(140) 및 도전재(130)로부터 분리되어 선택적으로 회수될 수 있다. 예를 들면, 후술하는 수소 환원 공정을 통해 회수된 양극 활물질(120)로부터 리튬 전구체를 재생할 수 있다.
- [47] 양극 집전체(110)가 완전히 분리되지 않고 상기 리튬 전구체 재생 공정에

혼합되는 경우, 고온 처리 공정에서 예를 들면 알루미늄-리튬(Al-Li) 합금이 생성되어 리튬 전구체 회수율이 저하될 수 있다. 또한, 도전재(130) 및 바인더(140)가 제거되지 않고 상기 리튬 전구체 재생 공정에 혼합되는 경우, 탄산 리튬이 생성되어 원하는 화합물 형태(예를 들면, 리튬 수산화물)의 리튬 전구체 생성이 곤란할 수 있다.

- [48] 일 실시예에 있어서, 회수된 상기 폐 양극을 건식 분쇄하여 양극 활물질 혼합물을 생성할 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질 혼합물은 분말 형태로 제조될 수 있다. 이 경우, 상기 양극 집전체, 바인더 및 도전재가 실질적으로 제거된 상태에서 상기 수소 환원 처리가 수행되므로, Li-Al 합금 화합물, 탄산 리튬 등과 같은 불순물 또는 부반응의 발생을 억제하여 고순도의 리튬 전구체가 획득될 수 있다.
- [49] 예를 들면, 상기 양극 집전체로부터 완전히 분리된 양극을 준비하고 상기 양극을 열처리한 후 열처리된 상기 양극을 분쇄하여 상기 양극에 포함된 양극 활물질을 분리할 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 상기 건식 분쇄 공정을 통해 양극 활물질 혼합물을 생성할 뿐만 아니라, 화학적 용매 처리를 통한 양극 활물질의 회수 방법이 적용될 수도 있다. 상기 양극 활물질 혼합물은 상술한 바와 같이 리튬-전이금속 산화물의 분말을 포함하며, 예를 들면 NCM계 리튬 산화물 분말(예를 들면, Li(NCM)O₂)을 포함할 수 있다.
- [50] 일부 실시예들에서, 상기 분쇄 처리 전에 회수된 상기 양극을 열처리할 수도 있다. 이에 따라, 상기 분쇄 처리 시 양극 집전체의 탈착을 촉진할 수 있으며, 상기 바인더 및 도전재가 효과적으로 제거될 수 있다. 상기 열처리 온도는 예를 들면, 약 100 내지 500°C, 바람직하게는 약 350 내지 450°C에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서 실질적으로 상기 불순물이 제거되면서 리튬-전이금속 산화물의 분해, 손상이 방지될 수 있다.
- [51] 일부 실시예들에서, 상기 양극 활물질 혼합물의 평균 입경(D₅₀)은 5 내지 100 μm일 수 있다. 상기 범위 내에서 상기 양극 활물질 혼합물에 포함된 양극 집전체, 도전재 및 바인더로부터 회수 대상인 Li(NCM)O₂과 같은 리튬-전이금속 산화물이 용이하게 분리될 수 있다.
- [52] 상술한 공정들을 통해, 상기 양극 활물질 혼합물로부터 알루미늄과 같은 양극 집전체 성분이 실질적으로 분리, 제거될 수 있다. 또한, 상술한 공정을 통해, 도전재 및 바인더로부터 유래된 성분들의 함량이 감소되거나 상기 도전재 및 바인더가 실질적으로 제거된 양극 활물질 혼합물을 획득할 수 있다.
- [53] 예를 들면, 상술한 공정에 따라 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물이 준비될 수 있다(예를 들면, S10).
- [54] 예를 들면, 상기 양극 활물질 혼합물을 가압 조건에서 환원성 반응 가스와 반응시킬 수 있다(예를 들면, S20)
- [55] 예를 들면, 상기 양극 활물질 혼합물과 환원성 반응 가스의 반응은 고정층 반응기 또는 유동층 반응기에서 수행될 수 있다. 다만, 본 발명의 반응기 타입이

반드시 이에 제한되는 것은 아니며 당 분야에 사용되는 반응기가 모두 사용될 수 있다.

- [56] 일 실시예에 있어서, 고정층 반응기(200)는 반응기 챔버(230), 반응기 챔버(230) 내에 상기 양극 활물질 혼합물을 로딩하는 로딩 스테이지(250) 및 반응기 챔버(230) 내의 압력을 조절하는 압력 조절부(204)를 포함할 수 있다. 또한, 고정층 반응기(200)는 히터와 같은 가열 수단을 포함하거나 가열 수단과 일체화될 수 있다.
- [57] 예를 들면, 고정층 반응기(200)를 사용하는 경우, 상기 양극 활물질 혼합물을 로딩 스테이지(250)에 로딩한 후 상기 환원성 반응 가스를 주입하여 상기 예비 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 예를 들면, 배치(batch) 식 반응기 또는 관형 반응기 내에 양극 활물질 혼합물을 미리 로딩시킨 후 환원성 반응 가스를 공급하는 고정식 반응이 수행될 수 있으며, 상기 고정층 반응기는 환원성 반응 가스 및/또는 캐리어 가스를 통과시키는 주입구를 포함할 수 있다.
- [58] 예를 들면, 고정층 반응기(200)를 사용하는 경우, 유동층 반응기보다 고압의 조건에서 상기 양극 활물질 혼합물 및 상기 환원성 반응 가스의 환원 반응이 수행될 수 있으며 최종적으로 회수되는 활성 금속의 수율이 증가할 수 있다.
- [59] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 혼합물을 3bar 내지 25bar의 가압 조건에서 환원성 반응 가스 및 반응시켜 예비 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 5bar 내지 21bar의 가압 조건에서 상기 예비 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 보다 바람직하게는, 10bar 내지 15bar의 가압 조건에서 상기 예비 전구체 혼합물을 형성할 수 있다.
- [60] 예를 들면, 상술한 압력 범위 내인 경우, 상기 양극 활물질 혼합물 및 상기 환원성 반응 가스의 반응이 촉진될 수 있다. 따라서, 반응 시간을 보다 단축시킬 수 있으며 낮은 반응성을 갖는 양극 활물질 혼합물을 처리하는 경우에도 공정 시간을 감소시킬 수 있다. 또한, 리튬 전구체를 고수율 및 고효율로 획득할 수 있다.
- [61] 예를 들면, 상기 가압 조건의 압력이 3bar 미만일 경우, 상기 양극 활물질 혼합물의 시간당 처리량이 감소하고 리튬 전구체의 회수율이 감소할 수 있다. 또한, 상기 가압 조건의 압력이 25bar를 초과할 경우, 생성물의 응집이 발생되어 리튬 전구체의 회수율이 감소할 수 있으며 공정 비용의 증가를 초래할 수 있다.
- [62] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 혼합물과 상기 환원성 반응 가스의 반응은 420°C 내지 500°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [63] 상기 양극 활물질 혼합물과 상기 환원성 반응 가스의 반응이 420°C 미만에서 수행될 경우, 상기 예비 전구체 혼합물이 실질적으로 생성되지 않을 수 있다. 본 명세서에서 “실질적으로 생성되지 않는다”는 의미는 리튬 복합 산화물 100 중량부에 대해 해당 물질이 1중량부 이하로 형성되는 것을 의미할 수 있다.
- [64] 상기 양극 활물질 혼합물과 상기 환원성 반응 가스의 반응이 500°C 초과 온도에서 수행될 경우, 전이 금속들이 과다하게 환원되어 금속 응집체들이

지나치게 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 응집체들이 반응기 바디의 내벽에 들러붙어 예비 전구체 입자 생성을 방해할 수 있으며, 리튬 전구체 회수율이 감소할 수 있다.

- [65] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 가스와 반응시키는 것은 5 내지 50mL/min/양극활물질g으로 1시간 미만의 반응 시간으로 상기 환원성 반응 가스를 반응기 내에 공급하는 것을 포함할 수 있다. 이 경우, 짧은 시간 동안 고순도의 리튬 전구체를 회수할 수 있다.
- [66] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 가스는 수소 및 캐리어 가스를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 캐리어 가스는 질소 또는 아르곤 등과 같은 불활성 기체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [67] 예를 들면, 상기 캐리어 가스가 반응기로 공급됨에 따라, 상기 반응기 내의 반응물 및 생성물이 상기 반응기 상부로 이동될 수 있으며, 상기 캐리어 가스를 통한 사이클론 형성이 촉진될 수 있다.
- [68] 일부 실시예들에서, 상기 환원성 반응 가스는 실질적으로 산소 및 이산화탄소를 포함하지 않을 수 있다. 따라서, 리튬 전구체로서 리튬 산화물(Li₂O) 또는 리튬 수산화물(LiOH)을 고 선택비로 재생하는 방법이 제공될 수 있다. 또한, 이산화탄소 기체와 리튬 성분의 반응에 의해 탄산 리튬 등이 형성되는 것과 같이 부생성물이 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- [69] 일 실시예에 있어서, 상기 환원성 반응 가스 중 수소 농도는 약 10 내지 40부피%(vol%)일 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 환원성 반응 가스는 수소 및 캐리어 가스의 혼합 가스일 수 있으며, 상기 수소 농도는 상기 혼합 가스 총 부피 중 수소의 부피%일 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질 혼합물 및 상기 환원성 반응 가스의 반응을 촉진시킬 수 있으며 반응기의 압력 및 온도 조건에 따라 공정 시간 및 수율을 고려한 수소 농도가 설계될 수 있다.
- [70] 일부 실시예들에서, 상기 예비 전구체 혼합물은 예비 리튬 전구체 입자 및 전이 금속 함유 입자를 포함할 수 있다.
- [71] 예를 들면, 상기 리튬 복합 산화물이 환원되어 예비 리튬 전구체 입자(예를 들면, 리튬 산화물(Li₂O) 입자 등)가 생성될 수 있다. 또한, 전이 금속 함유 입자(예를 들면, 전이 금속 입자 및 전이 금속 산화물 입자)가 함께 생성될 수 있다. 예를 들면, 환원 반응에 의해 리튬 산화물 입자와 함께 Ni, Co, Mn, NiO, CoO 및 MnO 중 적어도 하나가 생성될 수 있다.
- [72] 예를 들면, 상기 전이 금속 함유 입자의 전이 금속 성분은 상기 리튬 복합 산화물로부터 유래될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 복합 산화물은 리튬 산화물로 전환되는 반응에서 상기 전이 금속 성분이 분리되어 상기 전이 금속 함유 입자를 형성할 수 있다.
- [73] 예를 들면, 상기 환원 반응은 약 420 내지 500°C에서 수행될 수 있으며, 상기 반응 온도 범위 내에서 상기 예비 리튬 전구체 입자 및 상기 전이 금속 함유 입자의 재응집, 재결합을 초래하지 않으면서 환원 반응을 촉진할 수 있다.

- [74] 일 실시예에 있어서, 상기 예비 전구체 혼합물을 수세 처리하여 리튬 전구체를 회수할 수 있다(예를 들면, S30 단계). 예를 들면, 상기 수세 처리에 의해 상기 예비 전구체 혼합물 중 상기 리튬 산화물 입자가 분리되어 리튬 전구체로서 제공될 수 있다.
- [75] 일 실시예에 있어서, 상기 수세 처리는 상기 리튬 산화물 입자의 적어도 일부를 물에 용해시켜 리튬 수산화물로 전환시킬 수 있다. 예를 들면, 리튬 수산화물은 수용성으로서 리튬 수산화물 수용액이 생성될 수 있다. 이 경우, 상기 예비 전구체 혼합물로부터 리튬 산화물 입자가 선택적으로 분리될 수 있다.
- [76] 예를 들면, 상기 수세 처리를 통해 상기 전이 금속 함유 입자를 침전시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 예비 전구체 혼합물 중 리튬 산화물 입자를 제외한 성분은 상기 수용액 저부에 침전될 수 있다. 예를 들면, 상기 전이 금속 함유 입자를 포함한 전이 금속 함유 혼합물이 침전될 수 있다.
- [77] 예를 들면, 여과 처리에 의해 상기 전이 금속 함유 혼합물을 분리해 내고, 고순도의 리튬 수산화물을 포함하는 리튬 전구체를 획득할 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 수산화물 수용액을 분리하고, 물을 증발시키거나 재결정, 분별결정 등을 통해 결정화하여 리튬 수산화물 입자 또는 리튬 산화물 입자 형태의 리튬 전구체를 회수할 수 있다.
- [78] 일 실시예에 있어서, 침전 분리된 상기 전이 금속 함유 입자를 선택적으로 산 용액으로 처리하여 산 염 형태의 전이 금속 전구체를 회수할 수 있다. 예를 들면, 상기 산 용액으로 황산을 사용할 수 있다. 이 경우, 상기 전이 금속 전구체로서 NiSO₄, MnSO₄ 및 CoSO₄ 등을 회수할 수 있다.
- [79] 일부 실시예들에서, 상기 수세 처리는 이산화탄소(CO₂)가 배제된 조건에서 수행될 수 있다. 예를 들면, CO₂-프리(free) 분위기(예를 들면, CO₂가 제거된 공기(air) 분위기)에서 상기 수세 처리가 수행되므로, 리튬 탄산화물의 재생성을 방지할 수 있다. 예를 들면, 상기 수세 처리시 제공되는 물을 CO₂ 결여 가스를 이용해 퍼징(예를 들면, 질소 퍼징)하여 CO₂-프리 분위기를 조성할 수 있다.
- [80] 상술한 바와 같이, 리튬 전구체는 건식 공정을 통해 수집한 후, 전이 금속 전구체들은 산 용액을 활용해 선택적으로 추출하므로 각 금속 전구체들의 순도 및 선택비가 향상되며, 습식 공정의 로드가 감소하여 폐수 및 부산물 증가를 감소시킬 수 있다.
- [81] 도 3은 일부 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다. 설명의 편의를 위해 도 3은 공정 흐름과 함께 반응기의 모식도를 함께 도시하고 있다. 도 2를 참조로 설명한 바와 실질적으로 동일하거나 유사한 단계, 구성에 대한 상세한 설명은 생략된다.
- [82] 도 3을 참조하면, 유동층 반응기(300)는 반응기 바디(330), 반응기 하부(310) 및 반응기 상부(350)로 구분될 수 있다. 반응기 바디(330)는 압력 조절부(304)를 더 포함할 수 있으며, 히터와 같은 가열 수단을 포함하거나 가열 수단과 일체화될 수 있다.

- [83] 상기 양극 활물질 혼합물(예를 들어, 폐 양극 활물질 혼합물)은 공급 유로(306a, 306b)를 통해 반응기 바디(330) 내로 공급될 수 있다. 상기 양극 활물질 혼합물은 반응기 상부(350)에 연결된 제1 공급 유로(306a)를 통해 적하되거나, 반응기 바디(330)의 저부에 연결된 제2 공급 유로(306b)를 통해 투입될 수 있다.
- [84] 일 실시예에 있어서, 제1 및 제2 공급 유로(306a, 306b)가 함께 사용되어 상기 양극 활물질 혼합물이 공급될 수도 있다.
- [85] 예를 들면, 반응기 바디(330) 및 반응기 하부(310) 사이에 지지부(320)가 배치되어 상기 양극 활물질 혼합물의 분말들이 안착될 수 있다. 지지부(320)는 후술하는 환원성 반응 가스 및/또는 캐리어 가스를 통과시키는 기공 혹은 분사구를 포함할 수 있다.
- [86] 반응기 하부(310)와 연결된 환원성 반응 가스 유로(302)를 통해 반응기 바디(330) 내로 상기 양극 활물질 혼합물을 예비 전구체로 변환시키기 위한 환원성 반응 가스가 공급될 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면 상기 환원성 반응 가스는 반응 소스로서 수소(H_2)를 포함할 수 있다.
- [87] 상기 환원성 반응 가스가 유동층 반응기(300)의 하부에서부터 공급되면서 상기 양극 활물질 혼합물과 접촉하므로, 상기 양극 활물질 혼합물이 반응기 상부(350)로 이동하면서 또는 반응기 바디(330) 내에 체류하면서 상기 환원성 반응 가스와의 반응하여 상기 예비 전구체로 변환될 수 있다.
- [88] 상기 환원성 반응 가스가 주입될 경우, 반응기 바디(330) 내에서 유동층이 형성될 수 있다. 이에 따라, 환원성 반응기(300)는 유동층 반응기일 수 있다. 상기 유동층 내에서 양극 활물질 혼합물과 환원성 반응 가스가 접촉하며 상승, 체류, 하강을 반복함에 따라 반응 접촉 시간이 증가하며 입자의 분산이 증진되어 균일한 사이즈의 예비 전구체 혼합물(80)이 수득될 수 있다. 예를 들면, 예비 전구체 혼합물은 예비 리튬 전구체 입자(60) 및 전이 금속 함유 입자(70)를 포함할 수 있다.
- [89] 예를 들면, 전이 금속 함유 입자(70)은 니켈, 코발트 및 망간 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, 전이 금속 함유 입자(70)는 상대적으로 예비 리튬 전구체 입자(60)보다 무거우므로 예비 리튬 전구체 입자(60)가 먼저 배출구(360a, 360b)를 통해 먼저 수집될 수 있다.
- [90] 일 실시예에 있어서, 반응기 상부(350)와 연결된 제1 배출구(360a)를 통해 예비 리튬 전구체 입자(60)가 배출될 수 있다. 이 경우, 중량 구배에 따른 예비 리튬 전구체 입자(60)의 선택적 회수가 촉진될 수 있다.
- [91] 일 실시예에 있어서, 반응기 바디(330)와 연결된 제2 배출구(360b)를 통해 예비 리튬 전구체 입자(60) 및 전이 금속 함유 입자(70)를 포함하는 예비 전구체 혼합물(80)이 수집될 수 있다. 이 경우, 유동층 형성 영역에서 예비 전구체 혼합물(80)이 직접 회수되어 수율을 증가시킬 수 있다.
- [92] 일 실시예에 있어서, 제1 및 제2 배출구(360a, 360b)를 통해 함께 예비 전구체 혼합물(80)이 수집될 수 있다.

- [93] 예를 들면, 배출구(360)를 통해 회수된 예비 리튬 전구체 혼합물(80)에 대해 상술한 수세 처리가 진행될 수 있다.
- [94] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예들 및 비교예들을 포함하는 실험예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [95] **실시예 1**
- [96] 폐 리튬 이차 전지로부터 양극을 분리한 후 상기 양극 내의 집전체를 제거하여 양극 활물질 혼합물을 준비하였다.
- [97] 상기 양극은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 양극 활물질, Denka Black 도전재 및 PVDF 바인더를 92:5:3 중량비로 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 것을 사용하였다.
- [98] 상기 양극 활물질 혼합물 1kg을 450°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리된 상기 양극 활물질 혼합물을 작은 단위들로 절단하고, 밀링을 통해 분쇄 처리하여 Li-Ni-Co-Mn 산화물 양극 활물질 시료를 채취하였다.
- [99] 고정층 반응기 내 상기 양극 활물질 시료 10g을 로딩하고 수소(반응 가스) 25 vol% 및 질소(캐리어 가스) 75 vol% 혼합 가스를 100 ml/min의 유량으로 20분 동안 주입하였다. 상기 반응기 내부 온도는 450°C, 압력은 21bar로 유지되었다.
- [100] 환원 반응 후, 샘플을 회수하여 회수된 샘플 중량에 대해 19배의 물을 추가한 뒤 물에 녹은 리튬의 농도를 분석하여 최종적인 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [101] **실시예 2**
- [102] 상기 수소 혼합 가스를 10분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [103] **실시예 3**
- [104] 상기 수소 혼합 가스를 5분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [105] **실시예 4**
- [106] 상기 반응기 내부 압력을 10bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [107] **실시예 5**
- [108] 상기 수소 혼합 가스를 10분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [109] **실시예 6**
- [110] 상기 반응기 내부 압력을 24bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [111] **실시예 7**

- [112] 상기 반응기 내부 압력을 15bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [113] **실시예 8**
- [114] 상기 반응기 내부 압력을 5bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [115] **실시예 9**
- [116] 상기 반응기 내부 압력을 3bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [117] **실시예 10**
- [118] 유동층 반응기 내에 상기 양극 활물질 시료 20g을 투입하며 상기 반응기 하부로부터 수소(반응 가스) 15 vol% 및 질소(캐리어 가스) 85 vol% 혼합가스를 400 ml/min의 유량으로 40분 동안 주입하였다. 상기 반응기 내부 온도는 450°C, 압력은 5bar로 유지되었다.
- [119] 이를 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [120] **실시예 11**
- [121] 산소 25 vol% 및 질소 75 vol% 혼합 가스를 100 ml/min의 유량으로 20분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [122] **실시예 12**
- [123] 이산화탄소 25 vol% 및 질소 75 vol% 혼합 가스를 100 ml/min의 유량으로 20분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [124] **실시예 13**
- [125] 산소 75 vol% 및 이산화탄소 25 vol% 혼합 가스를 100 ml/min의 유량으로 20분 동안 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [126] **비교예 1**
- [127] 상기 반응기 내부 압력을 1bar로 유지하며 수소 혼합 가스를 30분간 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [128] **비교예 2**
- [129] 수소 혼합 가스를 120분간 주입한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [130] **비교예 3**
- [131] 수소 혼합 가스를 180분간 주입한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [132] **비교예 4**
- [133] 수소 혼합 가스를 260분간 주입한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.

- [134] **비교예 5**
- [135] 상기 반응기 내부 압력을 1bar로 유지하며 수소 혼합 가스를 60분간 주입한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [136] **비교예 6**
- [137] 수소 혼합 가스를 240분간 주입한 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [138] **비교예 7**
- [139] 상기 반응기 내부 압력을 26bar로 유지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬의 회수율을 측정하였다.
- [140] 실시예 및 비교예들의 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[141] [표1]

	반응기 종류	반응 가스	압력(bar)	시간(min)	리튬 회수율(%)
실시예 1	고정층	수소	21	20	98
실시예 2	고정층	수소	21	10	78
실시예 3	고정층	수소	21	5	69
실시예 4	고정층	수소	10	20	81
실시예 5	고정층	수소	10	10	50
실시예 6	고정층	수소	24	20	98
실시예 7	고정층	수소	15	20	90
실시예 8	고정층	수소	5	20	54
실시예 9	고정층	수소	3	20	35
실시예 10	유동층	수소	5	40	72
실시예 11	고정층	산소	21	20	7
실시예 12	고정층	이산화탄소	21	20	18
실시예 13	고정층	산소+이산화탄소	21	20	16
비교예 1	고정층	수소	1	30	9
비교예 2	고정층	수소	1	120	50
비교예 3	고정층	수소	1	180	70
비교예 4	고정층	수소	1	260	95
비교예 5	유동층	수소	1	60	34
비교예 6	유동층	수소	1	240	73
비교예 7	고정층	수소	26	20	88

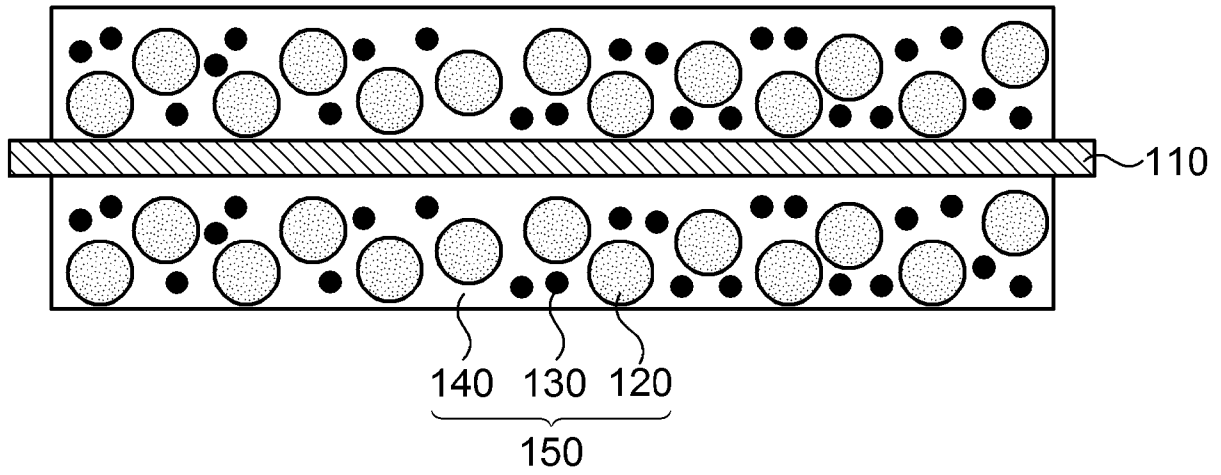
[142] 표 1을 참조하면, 상술한 본 발명의 예시적인 실시예들에 따른 범위 내로 반응 조건이 조절된 경우, 비교예들 대비 현저히 높은 리튬 회수율이 획득되었다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬 이차 전지의 폐 양극으로부터 리튬 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질 혼합물을 준비하는 단계;
상기 양극 활물질 혼합물을 3bar 내지 25bar의 가압 조건에서 환원성 반응 가스와 반응시켜 예비 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및
상기 예비 전구체 혼합물을 수세 처리하여 리튬 전구체를 회수하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 환원성 반응 가스와의 반응 온도는 420°C 내지 500°C인, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 환원성 반응 가스와의 반응시키는 것은, 5 내지 50mL/min/양극활물질g으로 1시간 미만의 반응 시간으로 상기 환원성 반응 가스를 반응기 내에 공급하는 것을 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 환원성 반응 가스와의 반응은 고정층 반응기 또는 유동층 반응기에서 수행되는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 환원성 반응 가스는 수소 및 캐리어 가스를 포함하며,
상기 환원성 반응 가스 중 수소 농도는 10 내지 40부피%인, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 캐리어 가스는 질소 또는 아르곤을 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 활물질 혼합물을 준비하는 단계는 상기 폐 양극을 건식 분쇄하는 것을 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 함유하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서, 상기 예비 전구체 혼합물은 예비 리튬 전구체 입자 및 전이 금속 함유 입자를 포함하며,
상기 전이 금속 함유 입자는 Ni-함유 입자, Co-함유 입자 및 Mn-함유 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 수세 처리를 통해 상기 전이 금속 함유 입자를 침전시키는 것을 더 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서, 상기 전이 금속 함유 입자를 선택적으로 산 용액으로 처리하여 산 염 형태의 전이 금속 전구체를 회수하는 단계를 더 포함하는, 리튬 이차 전지의 활성 금속 회수 방법.

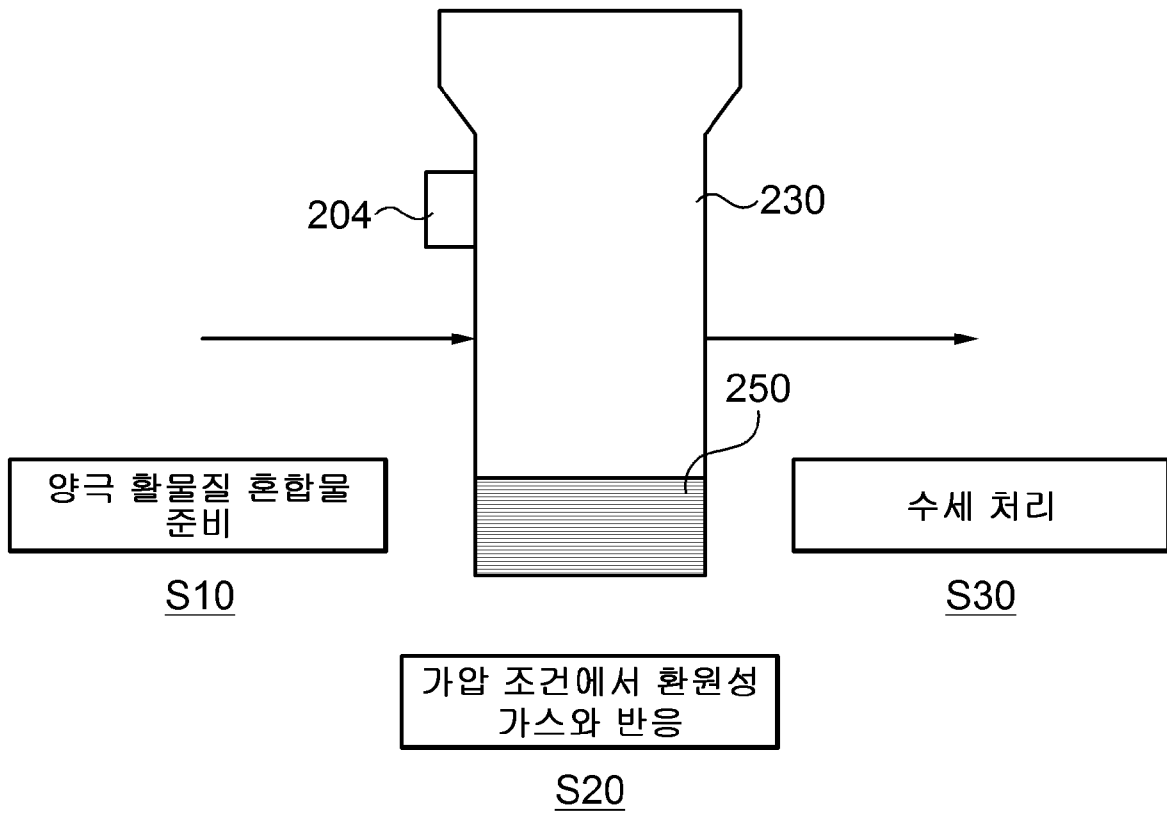
[도1]

100

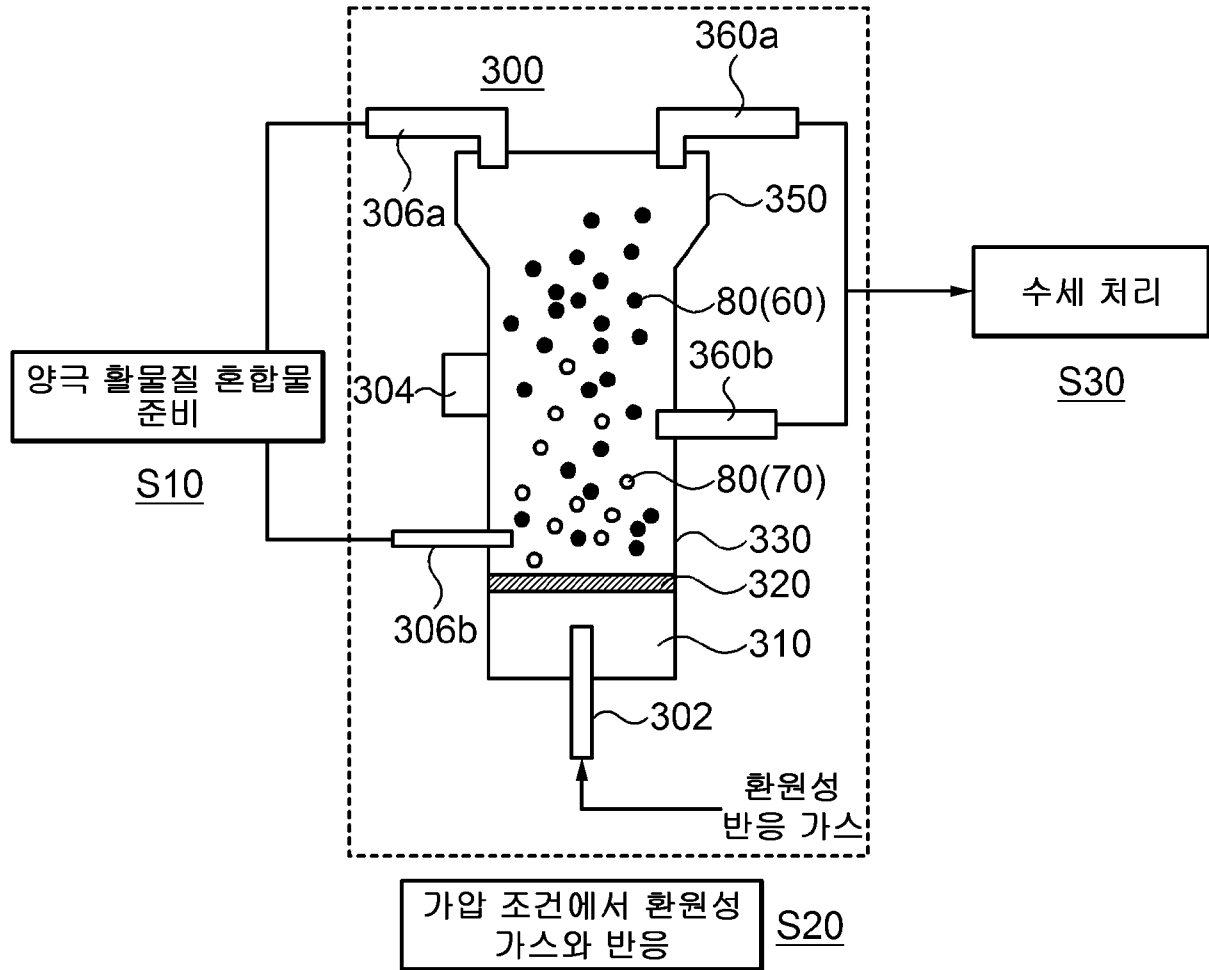


[도2]

200



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22B 26/12(2006.01)i; C22B 5/12(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B 26/12(2006.01); C01D 1/04(2006.01); C22B 3/04(2006.01); C22B 3/06(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/54(2006.01); H01M 4/505(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극활물질(cathode active material), 리튬(lithium), 회수(recovery), 분쇄 (pulverization), 수세(washing), 환원(reduction), 캐리어 가스(carrier gas)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020238 B1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 10 September 2019 (2019-09-10) See paragraphs [0047], [0053], [0061]-[0063] and [0076]-[0077] and claims 1-2, 4 and 14.	1-11
Y	KR 10-1731213 B1 (ENERGY MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 April 2017 (2017-04-27) See claim 1 and figure 1.	1-11
A	WO 2019-199015 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) See claims 1-12 and figure 1.	1-11
A	KR 10-2014-0126943 A (TOWN MINING CO., LTD.) 03 November 2014 (2014-11-03) See paragraphs [0024]-[0030] and claim 1.	1-11
A	JP 2004-011010 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 15 January 2004 (2004-01-15) See claims 1-4.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 01 September 2021	Date of mailing of the international search report 02 September 2021	
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsan-ro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006646

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020238	B1	10 September 2019	CN	111936423	A	13 November 2020
				EP	3770116	A1	27 January 2021
				US	2021-0115532	A1	22 April 2021
				WO	2019-199014	A1	17 October 2019
<hr/>							
KR	10-1731213	B1	27 April 2017	None			
<hr/>							
WO	2019-199015	A1	17 October 2019	CN	111937220	A	13 November 2020
				EP	3767737	A1	20 January 2021
				KR	10-1897134	B1	10 September 2018
				US	2021-0028515	A1	28 January 2021
<hr/>							
KR	10-2014-0126943	A	03 November 2014	KR	10-1497041	B1	02 March 2015
<hr/>							
JP	2004-011010	A	15 January 2004	None			
<hr/>							

<p>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22B 26/12(2006.01)i; C22B 5/12(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i</p>		
<p>B. 조사된 분야</p> <p>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22B 26/12(2006.01); C01D 1/04(2006.01); C22B 3/04(2006.01); C22B 3/06(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/52(2010.01); H01M 10/525(2010.01); H01M 10/54(2006.01); H01M 4/505(2010.01)</p> <p>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC</p> <p>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극활물질(cathode active material), 리튬(lithium), 회수(recovery), 분쇄(pulverization), 수세(washing), 환원(reduction), 캐리어 가스(carrier gas)</p>		
<p>C. 관련 문헌</p>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020238 B1 (에스케이이노베이션 주식회사) 2019.09.10 단락 [0047], [0053], [0061]-[0063], [0076]-[0077] 및 청구항 1-2, 4, 14	1-11
Y	KR 10-1731213 B1 ((주)이엠티) 2017.04.27 청구항 1 및 도면 1 참조	1-11
A	WO 2019-199015 A1 (SK INNOVATION CO., LTD.) 2019.10.17 청구항 1-12 및 도면 1	1-11
A	KR 10-2014-0126943 A (타운마이닝컴파니(주)) 2014.11.03 단락 [0024]-[0030] 및 청구항 1	1-11
A	JP 2004-011010 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2004.01.15 청구항 1-4	1-11
<p><input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.</p>		
<p>* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌</p> <p>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌</p>		
국제조사의 실제 완료일 2021년09월01일(01.09.2021)	국제조사보고서 발송일 2021년09월02일(02.09.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 방승훈 전화번호 +82-42-481-5560	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020238 B1	2019/09/10	CN 111936423 A	2020/11/13
		EP 3770116 A1	2021/01/27
		US 2021-0115532 A1	2021/04/22
		WO 2019-199014 A1	2019/10/17
KR 10-1731213 B1	2017/04/27	없음	
WO 2019-199015 A1	2019/10/17	CN 111937220 A	2020/11/13
		EP 3767737 A1	2021/01/20
		KR 10-1897134 B1	2018/09/10
		US 2021-0028515 A1	2021/01/28
KR 10-2014-0126943 A	2014/11/03	KR 10-1497041 B1	2015/03/02
JP 2004-011010 A	2004/01/15	없음	