

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 6월 22일 (22.06.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/113133 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/54 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/010846
- (22) 국제출원일: 2022년 7월 25일 (25.07.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0178400 2021년 12월 14일 (14.12.2021) KR
- (71) 출원인: 창원대학교 산학협력단 (CHANGWON NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION CORPS) [KR/KR]; 51140 경상남도 창원시 의창구 창원대로 20, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 정해성 (JUNG, Hae Sung); 51438 경상남도 창원시 성산구 외동반림로 156, 105동 304호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울특별시 송파구 범원로 127 문정대명밸리온 15층 1501호 및 1502호, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

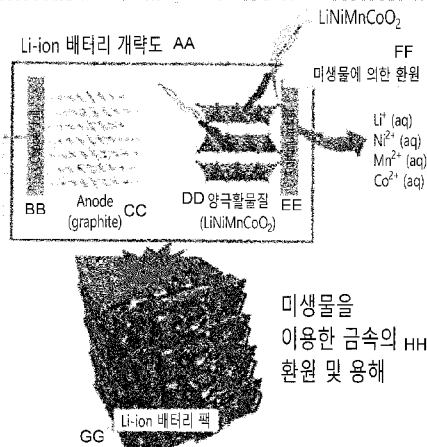
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))

(54) Title: VALUABLE METAL RECOVERY METHOD USING CATHODE MATERIAL OF WASTE LITHIUM-ION BATTERY

(54) 발명의 명칭: 폐리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법



AA ... Schematic view of Li-ion battery
BB ... Copper foil
CC ... Anode (graphite)
DD ... Cathode active material (LiNiMnCoO₂)
EE ... Aluminum foil
FF ... Reduction by microorganism
GG ... Li-ion battery pack
HH ... Reduction and dissolution of metals using microorganism

(57) Abstract: Disclosed is a valuable metal recovery method using a cathode material of a waste lithium-ion battery. The present invention comprises the steps of: culturing a microorganism in a solid medium; inoculating and growing a liquid medium of the microorganism cultured in the solid medium; adding a cathode material of a waste lithium-ion battery and an organic compound to the liquid medium to decompose the cathode material of the waste lithium-ion battery, thereby obtaining a leachate; and filtering the leachate to extract and recover valuable metals included in an electrode of the waste lithium-ion battery, wherein, in the obtaining of the leachate, the valuable metals included in the cathode material of the waste lithium-ion battery are reduced by the microorganism and dissolved in the leachate.

(57) 요약서: 본 발명은 폐리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 개시한다. 본 발명은 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계; 상기 고체 배지에 배양된 미생물 액체 배지에 접종 및 성장시키는 단계; 및 상기 액체 배지에 폐리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 상기 폐리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계; 및 상기 침출액을 여과시켜 상기 폐리튬이온전지의 전극에 포함된 유가금속을 추출 및 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 침출액을 수득하는 단계는, 상기 폐리튬이온전지 양극재에 포함된 유가금속이 상기 미생물에 의해 환원되어 상기 침출액 내에 용해되는 것을 특징으로 한다.

WO 2023/113133 A1

명세서

발명의 명칭: 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법 기술분야

- [1] 본 발명은 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 페리튬이온전지 내 양극재 금속물질들을 미생물을 이용하여 환원시켜 Ni, Co, Mn, Li 을 수용액 상태로 만듦으로써 양극재를 경제적/환경적으로 지속가능한 방식으로 분해시킬 수 있는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 리튬이온전지는 높은 에너지 밀도와 경량의 특성을 지니고 있기 때문에 소형 휴대장비의 동력원으로 사용되고 있는 등, 최근 들어 리튬이온전지의 사용량이 급증하고 있다. 특히, 최근에는 소형가전기기, 모바일용 제품뿐만 아니라 하이브리드 전기자동차(HEV/EV) 등의 동력원으로도 널리 이용되고 있다.
- [4] 이러한 리튬이온전지는 양극과 음극, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있으며, 구체적으로 플라스틱 케이스(Plastic casing)와 여러 셀 단위(cell unit)안에 포함된 양극, 음극, 분리막, 전해질, 그리고 니켈-코팅 강철 케이스(Ni-coated steel casing)로 구성된다.
- [5] 한편, 리튬이온전지의 양극은 양극재(active cathode materials), 도전제, 바인더 및 집전체로 이루어져 있으며, 양극재로는 가역성(reversibility)이 우수하고, 낮은 자가방전율, 고용량, 고에너지 밀도를 갖고, 합성이 용이한 리튬코발트산화물(LiCoO₂)이 널리 사용되고 있다.
- [6] 또한, 최근에는 고가인 코발트(Co)의 사용량을 줄이기 위해 Ni, Mn등이 함께 포함된 Li(NiCoMn)Ox와 같은 3원계의 리튬 복합금속 산화물 등도 양극 물질로 이용되고 있다. 그러나 상기와 같은 양극물질 모두 적어도 5중량% 이상의 리튬, 및 니켈, 코발트, 망간과 같은 유가 금속을 다량 함유하고 있어, 폐 리튬이온전지의 양극재(양극재 스크랩)로부터 고가의 유가 금속을 회수하기 위한 방법에 관심이 주목되고 있다.
- [7] 또한, 리튬이온전지 양극재는 전체 리튬이온전지 가격의 40%를 차지하고, Li, Ni, Co는 한정적인 자원으로 고려되며 리튬이온전지 산업의 활성화와 함께 원자재값의 증가 및 정치/경제적인 이슈에 따라 배터리 제조에 민감하게 작용할 금속들이다.
- [8] 향후 많은 양의 페리튬이온전지가 전기차 내 배터리 교체, 접촉사고 등을 통해서 발생할 것이며 재활용 시 양극재 금속들의 회수가 필수적이나, 현재는 강산 또는 고열 조건에서 양극재를 녹여 낸 뒤 분리 및 회수하는 방식이 사용되어 경제적/환경적으로 지속성이 있는 기술이 아니기에,

경제적/환경적으로 지속성이 있는 페리튬이온전지 양극재의 유가금속 회수방법에 대한 연구가 요구되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 실시예는 페리튬이온전지 양극재에 포함된 유가 금속을 미생물을 이용하여 환원시킴으로써, pH 7-8 의 중성 조건에서 유가 금속을 회수할 수 있는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 제공하고자 한다.

[11] 즉, 본 발명의 실시예는 페리튬이온전지 내 양극재 금속물질들을 미생물을 이용하여 환원시켜 Ni, Co, Mn, Li 을 수용액 상태로 만듦으로써 양극재를 경제적/환경적으로 지속가능한 방식으로 분해시킬 수 있는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 제공하고자 한다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계; 상기 고체 배지에 배양된 미생물을 액체 배지에 접종 및 성장시키는 단계; 및 상기 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 상기 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계; 및 상기 침출액을 여과시켜 상기 페리튬이온전지의 전극에 포함된 유가금속을 추출 및 회수하는 단계;를 포함하고, 상기 침출액을 수득하는 단계는, 상기 페리튬이온전지 양극재에 포함된 유가금속이 상기 미생물에 의해 환원되어 상기 침출액 내에 용해된다.

[14] 상기 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 상기 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계는, 혐기 조건 하에 진행될 수 있다.

[15] 상기 액체 배지는 pH 7 내지 pH 8일 수 있다.

[16] 상기 양극재는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 및 LiFePO_4 , 중 적어도 어느 하나를 포함(상기 x는 0.3 내지 0.8이고, 상기 y는 0.1 내지 0.45이며, z는 0 내지 0.2임)할 수 있다.

[17] 상기 미생물은 슈와넬라(*Shewanella*), 알테로모나스 (*alteromonas*) 및 지오박터 (*geobacter*) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 혐기조건에서 금속을 환원시킬 수 있는 미생물을 포함할 수 있다.

[18] 상기 유기 화합물은 아세테이트(*acetate*), 젖산나트륨(*sodium lactate*), 자연유기물질 (*natural organic matter*) 및 슬러지 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명의 실시예에 따르면, 페리튬이온전지 양극재에 포함된 유가 금속을 미생물을 이용하여 환원시킴으로써, pH 7-8 의 중성 조건에서 유가 금속을 회수할 수 있는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 제공할 수 있다.
- [21] 즉, 본 발명의 실시예에 따르면, 페리튬이온전지 내 양극재 금속물질들을 미생물을 이용하여 환원시켜 Ni, Co, Mn, Li 을 수용액 상태로 만듦으로써 양극재를 경제적/환경적으로 지속가능한 방식으로 분해시킬 수 있는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 제공할 수 있다.

[22]

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 도시한 개략도이다.
- [24] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 도시한 흐름도이다.

[25]

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [27] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [28] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [29] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [30] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [31] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라

다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[32] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[33] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[34] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[35]

[36] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 도시한 개략도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 도시한 흐름도이다.

[37] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계(S110), 고체 배지에 배양된 미생물을 액체 배지에 접종 및 성장시키는 단계(S120) 및 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계(S130) 및 침출액을 여과시켜 페리튬이온전지의 전극에 포함된 유가금속을 추출 및 회수하는 단계(S140)를 포함한다.

[38] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 페리튬이온전지 내 양극재 금속물질들을 미생물을 이용하여 환원시켜 Ni, Co, Mn, Li 을 수용액 상태로 만듦으로써 양극재를 경제적/환경적으로 지속가능한 방식으로 분해시킬 수 있다.

[39] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계(S110)를 진행한다.

[40] 미생물은 금속 이온을 환원시킬 수 있는 박테리아로, 예를 들어, 미생물은 혐기조건에서 금속을 환원시킬 수 있는 미생물일 수 있고, 바람직하게는,

미생물은 슈와넬라(*Shewanella*), 알테로모나스 (*alteromonas*) 및 지오박터 (*geobacter*) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

- [41] 배양은 20°C 내지 35°C의 온도에서 압조건 하에서 진행될 수 있고, 배양 온도가 전술한 범위를 벗어나면(20°C 미만이면 또는 35°C을 초과) 미생물이 성장하지 못하는 문제가 있다.
- [42] 또한, 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계(S110)는, 공기에 노출된 상태에서 진행될 수 있다.
- [43] 혐기 조건에서 금속을 환원시킬 수 있는 미생물은 산소로 호흡하는 대신에 유기 화합물로부터 전자를 얻고, 유기 화합물로부터 얻은 전자를 다시 주변 금속 산화물(예; 페리튬이온전지 양극재)을 환원시킬 수 있다.
- [44] 예를 들어, 배양은 미생물 배양을 위한 양분을 제공하는 PYE medium (1.0g/L peptone, 1.5 g/L yeast extract, 7.5 g/L NaCl, and 1.0 g/L (NH₄)₂SO₄ in DI water with 10 mM HEPES buffer (pH 7.5))를 이용하여 진행될 수 있다.
- [45] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 고체 배지에 배양된 미생물을 액체 배지에 접종 및 성장시키는 단계(S120)를 진행한다.
- [46] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 고체 배지에 배양된 미생물을 액체 배지에 접종 및 성장시킴으로써, 초기에 액체에서 미생물을 성장시키는 것보다 미생물 성장 속도 및 활성도가 향상될 수 있다.
- [47] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 액체 배지의 pH가 pH 7 내지 pH 8일 수 있고, pH가 전술한 범위를 벗어나면(pH 7 미만이면 이거나 pH 8을 초과하면) 미생물 배양 시 성장에 문제를 야기할 수 있다.
- [48] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 페리튬이온전지 양극재에 포함된 유가 금속을 미생물을 이용하여 환원시킴으로써, pH 7-8 의 중성 조건에서 유기 금속을 분해함으로써 기존 양극재 분해를 위해 사용되고 있는 강산 또는 열처리 방법보다 경제적/환경적으로 지속성이 있다.
- [49] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계(S130)를 진행한다.
- [50] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 침출액을 수득하는 단계(S130)에서 페리튬이온전지 양극재에 포함된 유가금속이 미생물에 의해 환원되어 침출액 내에 용해될 수 있다.
- [51] 호기 조건에서는 미생물이 산소를 이용하여 호흡하고 전자를 얻지만 혐기 조건에서는 미생물이 유기 화합물로부터 전자를 얻고 대사과정 후 금속 산화물들에 그 전자를 전달할 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따른

페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 혐기 조건 하에서 유가금속이 환원될 수 있다.

- [52] 보다 구체적으로, 혐기 조건에서의 미생물의 대사과정 간 전자가 발생하게 되고 이 전자는 양극재에 산화된 상태로 존재하고 있는 Ni, Co, Mn 을 Ni(II), Co(II), Mn(II)로 환원시키고 수용액 상태로 존재할 수 있도록 하거나 Ni, Co, Mn 중 특정 유가금속만을 환원시키고, 양극재 구조를 허물면서 양극재를 분해 시킬 수 있다.
- [53] 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계(S130)는, 혐기 조건 하에 진행될 수 있다.
- [54] 혐기 조건은 산소를 차단하고, 질소 가스(N_2) 및 아르곤(Ar) 가스 중 적어도 어느 하나의 가스를 주입하여 형성할 수 있다.
- [55] 만약, 혐기 조건이 아닌 환경 하에서 진행된다면 미생물이 공기 중 산소를 이용한 미생물 호흡을 진행하기 때문에 침출액 상에 존재하는 유가금속의 회수율이 낮아질 수 있다.
- [56] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 혐기 조건 하에서 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하기 때문에 미생물의 대사 호흡이 산소를 이용하지 않고 유가금속을 환원시키는 형태로 이루어지기 때문에, 유가금속의 회수율이 향상될 수 있다.
- [57] 보다 구체적으로, 혐기조건에서 미생물은 유기 화합물로부터 전자를 얻고 미생물은 얻은 전자를 금속산화물에 다시 배출할 수 있다.
- [58] 침출액 내에 미생물의 농도는 10^8 cells/ml 내지 10^{10} cells/ml 일 수 있고, 미생물의 농도가 전술한 범위를 벗어나면(10^8 cells/ml 미만이면 또는 10^{10} cells/ml 를 초과하면) 미생물이 충분한 활성도를 갖지 못하는 문제가 있다.
- [59] 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계(S130)의 분해 온도는 상온에서 진행될 수 있다.
- [60] 이미 페리튬이온전지 양극재가 분해된 후에는 상온 조건($20 \pm 5^\circ C$)이면 문제가 없으나, 온도가 너무 높을 시에는 용해되어 있는 유가금속들이 다른 반응을 일으켜서 고체물질로 침전되는 등 확인되지 않은 부가 반응들이 일어날 수 있다.
- [61] 양극재는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xMn_yO_2$, $LiNi_xCo_yO_2$, $Li_{1+z}Ni_xM_{n-y}Co_{1-x-y}O_2$, $LiNi_xCo_yAl_zO_2$, LiV_2O_5 , $LiTiS_2$, $LiMoS_2$, $LiMnO_2$, $LiCrO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFeO_2$ 및 $LiFePO_4$, 중 적어도 어느 하나를 포함(상기 x는 0.3 내지 0.8이고, 상기 y는 0.1 내지 0.45이며, z는 0 내지 0.2임)할 수 있다.
- [62] 유기 화합물은 아세테이트(acetate), 젖산나트륨(sodium lactate), 자연유기물질(natural organic matter) 및 슬러지 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [63] 유기 화합물은 혐기 조건에서 미생물의 호흡을 위한 전자를 주는 물질로,

미생물은 유기 화합물을 통해 대사작용을 할 수 있다.

[64] 이후, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 침출액을 여과시켜 페리튬이온전지의 전극에 포함된 유가금속을 추출 및 회수하는 단계(S140)를 진행한다.

[65] 유가금속을 추출 및 회수하는 단계(S140)는 시린지 필터(syringe filter)를 통해 진행될 수 있다.

[66] 미생물에 의해 분해 및 환원되는 유가금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 리튬(Li) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다,

[67] 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법은 유가금속의 회수율이 20% 내지 50%일 수 있다.

[68]

[69] **실시예 1**

[70] PYE medium (1.0g/L peptone, 1.5 g/L yeast extract, 7.5 g/L NaCl, and 1.0 g/L (NH₄)₂SO₄ in DI water with 10 mM HEPES buffer (pH 7.5)) 에서 슈와넬라(Shewanella) 균을 배양 시킨 뒤 UV-Vis 측정을 통해 OD 값이 대략 1.2-1.5 (at 600 nm) 정도가 되었을 때, 슈와넬라(Shewanella) 균이 있는 PYE 용액(PYE solution)에 NMC622 양극재와 15 mM 젖산나트륨(sodium lactate)를 함께 넣어준다. 이 후, 공기를 차단한 뒤 N₂ 가스 충진을 통해 혐기 조건으로 만들어준다.

[71]

[72] **실시예 2**

[73] PYE medium (1.0g/L peptone, 1.5 g/L yeast extract, 7.5 g/L NaCl, and 1.0 g/L (NH₄)₂SO₄ in DI water with 10 mM HEPES buffer (pH 7.5)) 에서 슈와넬라(Shewanella) 균을 배양 시킨 뒤 UV-Vis 측정을 통해 OD 값이 대략 1.2-1.5 (at 600 nm) 정도가 되었을 때, 슈와넬라(Shewanella) 균이 있는 PYE 용액(PYE solution)에 NMC811 양극재와 15 mM 젖산나트륨(sodium lactate)를 함께 넣어준다. 이 후, 공기를 차단한 뒤 N₂ 가스 충진을 통해 혐기조건으로 만들어준다.

[74]

[75] **실험예**

[76] ICP-MS를 통해서 반응 시간이 지남에 따라, 용액(solution)에서 검출된 Ni, Co, Mn의 농도를 측정함으로써 용해된 양극재의 양을 측정하였다.

[77] 표 1은 ICP-MS를 통해 분석된 실시예 1 및 2에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 통해 용액 상에 분해된 유가금속의 농도 및 비율을 도시한 표이다.

[78] [표1]

	실시예 1(NMC622)	실시예 2(NMC811)
Mn(ppb)	1867.97	461.87
Co(ppb)	2803.81	510.11
Ni(ppb)	9439.46	5093.10
Ratio of dissolved Ni, Co and Mn	0.5131	0.2205
Mn wt/total(Ni+Co+Mn)wt	0.1	0.1
Co wt/total(Ni+Co+Mn)wt	0.2	0.1
Ni wt/total(Ni+Co+Mn)wt	0.7	0.8

[79] 표 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법을 통해 중성의 pH 7에서 미생물에 의한 환원을 통해 유가금속을 용이하게 회수할 수 있는 것을 알 수 있다.

[80] 또한, 표 1에서 볼 수 있듯이, 니켈, 코발트 및 망간의 용해비(ratio of dissolved ni, Co, and Mn)(회수율)가 실시예 1(NMC 622)의 경우, 대략 ~50%을 나타내고, 실시예 2(NMC 811)의 경우 대략 ~22%를 나타내는 것을 알 수 있다.

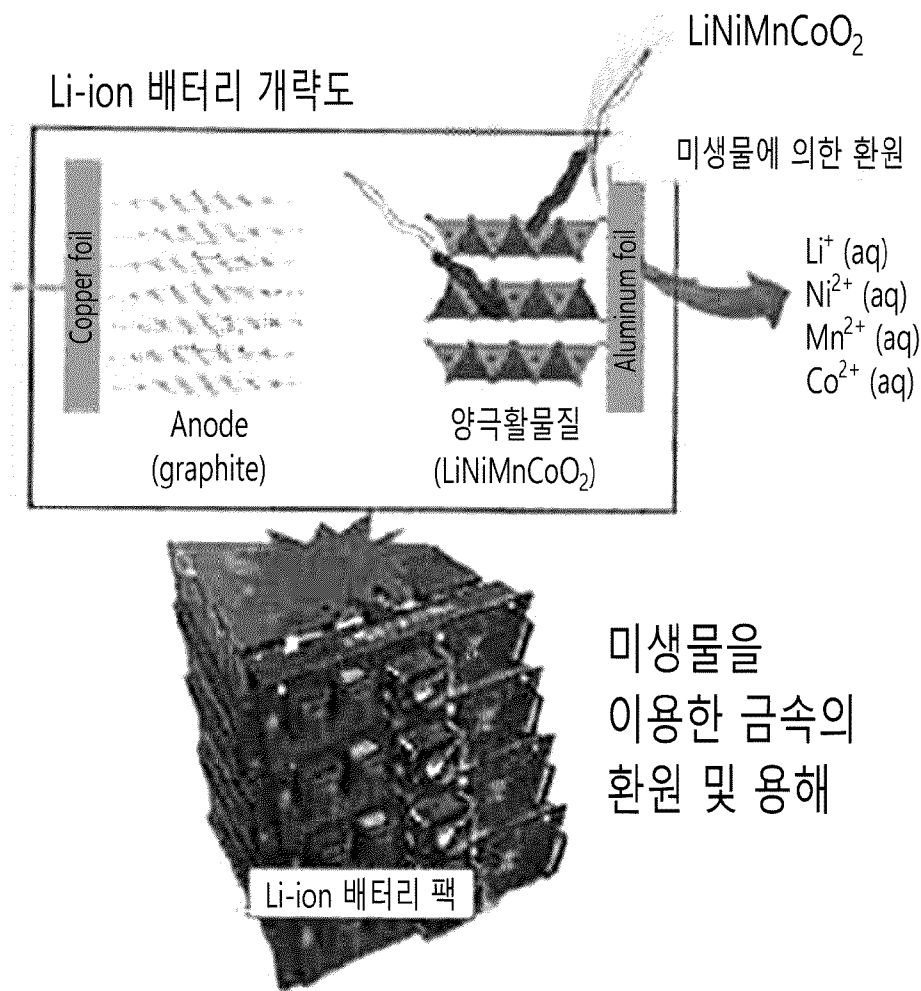
[81]

[82] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

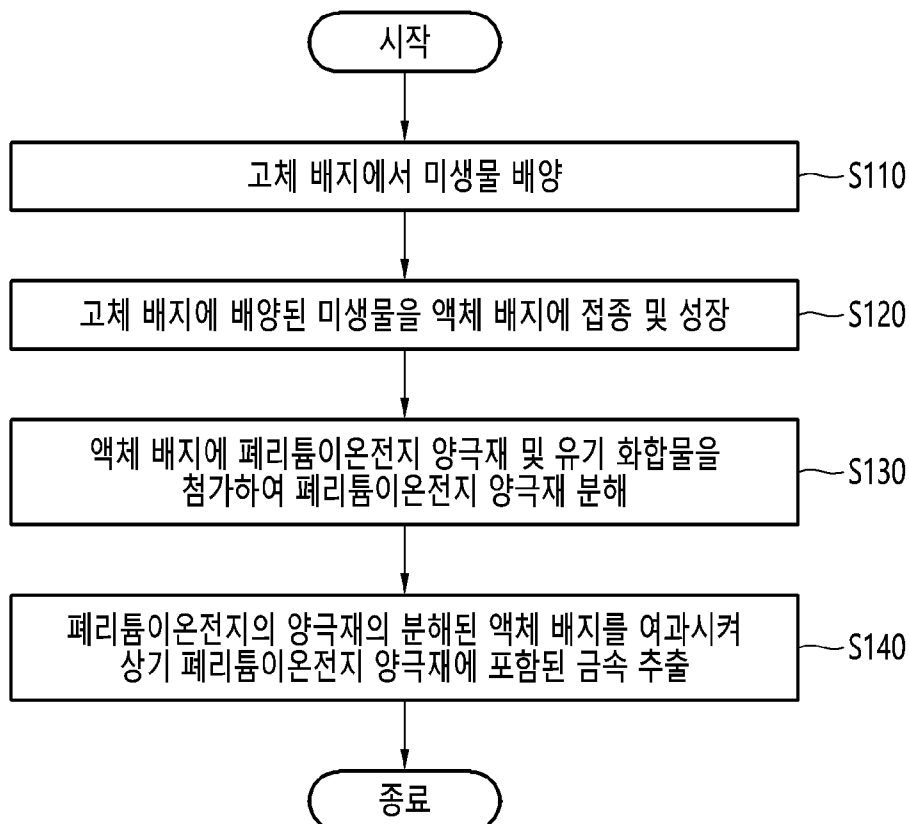
청구범위

- [청구항 1] 고체 배지에서 미생물을 배양시키는 단계;
 상기 고체 배지에 배양된 미생물을 액체 배지에 접종 및 성장시키는 단계;
 및
 상기 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여
 상기 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계; 및
 상기 침출액을 여과시켜 상기 페리튬이온전지의 전극에 포함된
 유가금속을 추출 및 회수하는 단계;
 를 포함하고,
 상기 침출액을 수득하는 단계는, 상기 페리튬이온전지 양극재에 포함된
 유가금속이 상기 미생물에 의해 환원되어 상기 침출액 내에 용해되는
 것을 특징으로 하는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속
 회수방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 액체 배지에 페리튬이온전지 양극재 및 유기 화합물을 첨가하여
 상기 페리튬이온전지 양극재를 분해시켜 침출액을 수득하는 단계는,
 혐기 조건 하에 진행되는 것을 특징으로 하는 페리튬이온전지 양극재를
 이용한 유가금속 회수방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 액체 배지는 pH 7 내지 pH 8인 것을 특징으로 하는 페리튬이온전지
 양극재를 이용한 유가금속 회수방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 양극재는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2
 및 LiFePO_4 , 중 적어도 어느 하나를 포함(상기 x는 0.3 내지 0.8이고, 상기
 y는 0.1 내지 0.45이며, z는 0 내지 0.2임)하는 것을 특징으로 하는
 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 미생물은 슈와넬라(*Shewanella*), 알테로모나스 (*alteromonas*) 및
 지오박터 (*geobacter*) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 혐기조건에서
 금속을 환원시킬 수 있는 미생물을 포함하는 것을 특징으로 하는
 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속 회수방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 유기 화합물은 아세테이트(*acetate*), 젖산나트륨(*sodium lactate*),
 자연유기물질 (*natural organic matter*) 및 슬러지 중 적어도 어느 하나를
 포함하는 것을 특징으로 하는 페리튬이온전지 양극재를 이용한 유가금속
 회수방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/010846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(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) H01M 10/54(2006.01); C12P 3/00(2006.01); C22B 3/18(2006.01); C22B 47/00(2006.01); H01M 4/88(2006.01) 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: 미생물(microorganism), 유가금속(valuable metal), 회수(recovery), 양극재(cathode material), 페리튬이온전지(used lithium ion battery), 침출액(leachate), 배양 배지(culture medium), 환원(reduction), 혐기 조건(anaerobic condition), 전자(electron)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-005496 A (JFE STEEL CORP.) 16 January 2014 (2014-01-16) See paragraphs [0050]-[0112].	1-6
Y	WRIGHT, Mitchell H. et al. Production of manganese oxide nanoparticles by Shewanella species. Applied and Environmental Microbiology. 24 June 2016 (online publication date), vol. 82, no. 17, pp. 5402-5409. See abstract; and pages 5402 and 5403.	1-6
A	LLOYD, Jonathan R. Microbial reduction of metals and radionuclides. FEMS Microbiology Reviews. 30 April 2003 (online publication date), vol. 27, pp. 411-425. See entire document.	1-6
A	JP 2015-027268 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 12 February 2015 (2015-02-12) See entire document.	1-6
A	GUNSOLUS, Ian L. et al. Influence of nickel manganese cobalt oxide nanoparticle composition on toxicity toward Shewanella oneidensis MR-1: redesigning for reduced biological impact. Environmental Science: Nano. 17 January 2017 (publication date), vol. 4, pp. 636-646. See entire document.	1-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 02 November 2022		Date of mailing of the international search report 02 November 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, 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/KR2022/010846

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014-005496	A	16 January 2014	CN	103620069	A	05 March 2014
				CN	103620069	B	13 April 2016
				JP	5229416	B1	03 July 2013
				WO	2013-002416	A1	03 January 2013
JP	2015-027268	A	12 February 2015	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/54(2006.01); C12P 3/00(2006.01); C22B 3/18(2006.01); C22B 47/00(2006.01); H01M 4/88(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 미생물(microorganism), 유가금속(valuable metal), 회수(recovery), 양극재(cathode material), 페리튬이온전지(used lithium ion battery), 침출액(leachate), 배양 배지(culture medium), 환원(reduction), 혐기조건(anaerobic condition), 전자(electron)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2014-005496 A (JFE STEEL CORP.) 2014.01.16 단락 [0050]-[0112]	1-6
Y	WRIGHT, MITCHELL H. 등, "Production of manganese oxide nanoparticles by Shewanella species", Applied and Environmental Microbiology, 2016년 6월 24일(온라인 공개일), 82권, 17호, 페이지 5402-5409 요약; 페이지 5402, 5403	1-6
A	LLOYD, JONATHAN R., "Microbial reduction of metals and radionuclides", FEMS Microbiology Reviews, 2003년 4월 30일(온라인 공개일), 27권, 페이지 411-425 문서 전체	1-6
A	JP 2015-027268 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2015.02.12 문서 전체	1-6
A	GUNSOLUS, IAN L. 등, "Influence of nickel manganese cobalt oxide nanoparticle composition on toxicity toward Shewanella oneidensis MR-1: redesigning for reduced biological impact", Environmental Science: Nano, 2017년 1월 17일(공개일), 4권, 페이지 636-646 문서 전체	1-6
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 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 "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		
국제조사의 실제 완료일 2022년11월02일(02.11.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년11월02일(02.11.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-005496 A	2014/01/16	CN 103620069 A	2014/03/05
		CN 103620069 B	2016/04/13
		JP 5229416 B1	2013/07/03
		WO 2013-002416 A1	2013/01/03
JP 2015-027268 A	2015/02/12	없음	