

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 3월 2일 (02.03.2023)



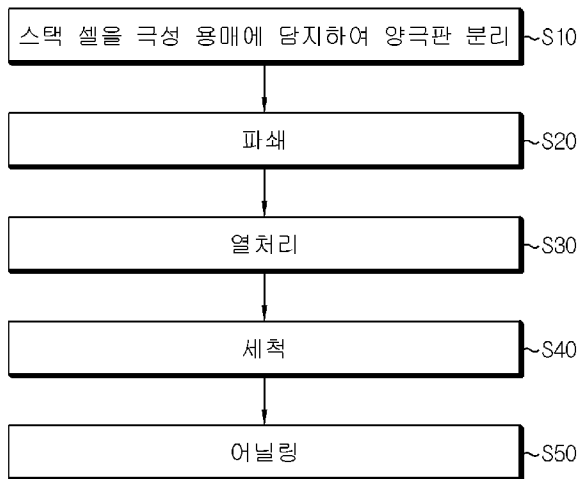
(10) 국제공개번호

WO 2023/027436 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/54* (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/012460
- (22) 국제출원일: 2022년 8월 19일 (19.08.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0113482 2021년 8월 26일 (26.08.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김민서 (KIM, Min-Seo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo-Kyung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박세호 (PARK, Se-Ho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 서용식 (SEO, Yong-Sik); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성은규 (SEONG, Eun-Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이정배 (LEE, Jeong-Bae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 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, 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,

(54) Title: REUSE METHOD OF ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 재사용 방법



- S10 ... Positive electrode plate separating by immersion of stack cell in polar solvent
- S20 ... Crushing
- S30 ... Thermal treating
- S40 ... Washing
- S50 ... Annealing

(57) Abstract: A reuse method of an active material of a positive electrode of the present invention comprises the steps of: immersing a stack cell, in which a positive electrode plate, a separator, and a negative electrode plate are stacked and combined, in a polar solvent to separate the positive electrode plate; heat-treating the separated positive electrode plate to thermally decompose a binder and a conductive material in a positive electrode active material layer of the positive electrode plate, thereby separating a current collector of the positive electrode plate from the active material layer and recovering an active material in the active material layer; washing the recovered active material with an aqueous solution of a lithium compound, which exhibits basicity in an aqueous solution thereof; and adding a lithium precursor to the washed active material, followed by annealing, thereby obtaining a reusable active material.

(57) 요약서: 본 발명의 양극 활물질 재사용 방법은, 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리하는 단계; 분리된 상기 양극판을 열처리하여 상기 양극판의 양극 활물질층 안의 바인더와 도전체를 열분해함으로써, 상기 양극판의 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계; 회수된 활물질을 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 단계; 및 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하여 재사용 가능한 활물질을 얻는 단계를 포함한다.

WO 2023/027436 A1

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: 양극 활물질 재사용 방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지 제조시 자원을 재활용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 스택 셀 불량품 혹은 사용 후에 폐기되는 리튬 이차전지로부터 양극 활물질을 회수하여 재사용하는 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2021년 8월 26일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2021-0113482호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

#### 배경기술

- [2] 반복적인 충전과 방전이 가능한 리튬 이차전지가 화석 에너지의 대체 수단으로서 각광을 받고 있다. 리튬 이차전지는 휴대폰, 비디오 카메라, 전동 공구와 같은 전통적인 핸드 헬드 디바이스에 주로 사용되었다. 하지만, 최근에는 전기로 구동되는 자동차(EV, HEV, PHEV), 대용량의 전력 저장 장치(ESS), 무정전 전원 공급 시스템(UPS) 등으로 그 응용 분야가 점차 증가하는 추세이다.
- [3] 리튬 이차전지는, 활물질이 집전체에 코팅된 양극판과 음극판이 분리막을 사이에 두고 배치된 구조를 가진 단위 셀을 집합시킨 전극 조립체와, 이 전극 조립체를 전해액과 함께 밀봉 수납하는 외장재, 즉 전지 케이스를 구비한다. 리튬 이차전지의 양극 활물질은 주로 리튬계 산화물을 사용하고 음극 활물질은 탄소재를 사용한다. 리튬계 산화물에는 코발트, 니켈, 또는 망간과 같은 금속이 함유되어 있다. 특히 코발트, 니켈, 망간은 매우 고가인 유가금속이고, 그 중에서도 코발트는 전략금속에 속하는 것으로서, 세계 각국별로 수급에 각별한 관심을 갖고 있으며, 코발트 생산국의 수가 한정되어 있어 세계적으로 그 수급이 불안정한 금속으로 알려져 있다. 전략금속의 원자재 수급 불균형이 초래되면 원자재 가격 상승 가능성이 크다.
- [4] 기존에는 사용 후 수명이 완료되어 폐기되는 리튬 이차전지(폐전지)로부터 이러한 유가금속을 회수해 재활용(recycle)하는 연구가 주로 진행되어 왔다. 기존에 양극 활물질을 회수하는 방법은 양극을 염산, 황산, 질산 등으로 용해 후 코발트, 니켈, 망간 등 활물질 원소를 추출하여 다시 양극 활물질 합성을 위한 원료로 사용하는 경우가 대부분이다. 하지만 산을 이용한 활물질 원소의 추출법은 순수한 원료를 회수하기 위한 공정이 친환경적이지 못할 뿐만 아니라 중화 공정과 폐수 처리 공정이 필요하여 공정비가 상승하게 되는 단점을 가지고 있다. 또한, 양극 활물질 원소 중 주요 원소 중 하나인 리튬을 회수할 수 없는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해소하려면 양극 활물질을 용해시키지 않고 활물질을 원소 형태로 추출하지 않아 직접 재사용할 수 있는 방법이 필요하다.
- [5] 한편, 리튬 이차전지 종류 중에서 파우치형 전지의 경우 양극판, 분리막 및

음극판을 적층하여 가열 압착(이른바 라미네이션)해 합체한 스택 셀을 사용하고 있다. 분리막으로서 무기화합물/무기산화물 등의 세라믹 입자가 코팅되어 있는 분리막을 사용하는 경우, 가열 압착시 세라믹 입자가 양극판의 양극 활물질층으로 전사가 될 수 있다. 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 스택 셀 불량품 혹은 사용 후에 폐기되는 리튬 이차전지의 퇴화 전극으로부터 양극 활물질을 회수하여 재사용하려면 양극 활물질에 전사된 세라믹 입자의 제거가 반드시 필요하다. 하지만 기존에 제시된 양극 활물질 회수 방법에서는 스택 셀, 퇴화 전극에서 양극을 분리하는 방법에 대한 뚜렷한 공정을 제시한 것이 없으며 더욱이 양극 활물질에 전사된 세라믹 입자의 처리에 관하여 고려한 방법이 전무한 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [6] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 스택 셀 불량품 또는 퇴화 전극으로부터 양극 활물질을 회수해 재사용하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [7] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명의 양극 활물질 재사용 방법은, 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리하는 단계; 분리된 상기 양극판을 열처리하여 상기 양극판의 양극 활물질층 안의 바인더와 도전재를 열분해함으로써, 상기 양극판의 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계; 회수된 활물질을 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 단계; 및 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하여 재사용 가능한 활물질을 얻는 단계를 포함한다.
- [8] 본 발명에 있어서, 상기 극성 용매로 아세톤을 이용하는 것이 바람직하다.
- [9] 본 발명에 있어서, 어닐링된 활물질에 표면 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명에 있어서, 어닐링된 활물질을 세척한 다음 표면 코팅하는 단계를 더 포함할 수도 있다.
- [11] 상기 열처리는 공기 중 또는 산소 분위기 300 ~ 650°C에서 수행할 수 있다.
- [12] 상기 열처리는 온도 상승 속도 5°C/min로, 550°C에서 30분간 수행할 수 있다.
- [13] 상기 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되고 바람직하게는 LiOH를 사용한다. 상기 세척은 상기 회수된 활물질을 상기 리튬 화합물 수용액 함침과 동시에 교반하여 수행하는 것일 수 있다.
- [14] 상기 리튬 전구체는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [15] 상기 리튬 전구체는 상기 활물질층에 사용된 원재료 활물질 안의 리튬과 다른 금속의 비율 대비해서 손실된 리튬 비율 만큼을 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것일 수 있다.
- [16] 예를 들어 상기 리튬 전구체는 리튬을 0.001 ~ 0.4 몰 비로 첨가하는 양을

첨가하는 것일 수 있다.

- [17] 나아가, 상기 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.0001 ~ 0.1 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [18] 상기 어닐링은 공기 중 또는 산소 분위기 400 ~ 1000°C에서 수행할 수 있다.
- [19] 상기 어닐링하는 단계의 온도는 상기 리튬 전구체의 녹는점을 초과하는 온도일 수 있다.
- [20] 상기 활물질층 안의 활물질은 분말 형태로 회수되며 상기 바인더나 도전제의 탄화로 생기는 탄소 성분이 표면에 남아 있지 않을 수 있다.
- [21] 상기 표면 코팅하는 단계는 금속, 유기 금속 및 탄소성분 중 1종 이상을 고상 또는 액상 방식으로 표면에 코팅 후 100 ~ 1200°C에서 열처리하는 것일 수 있다.
- [22] 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질은 니켈, 코발트 및 망간 또는 알루미늄을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이고, 상기 니켈의 함량은 상기 전이금속의 총 몰수를 기준으로 60몰% 이상인 것일 수 있다.
- [23] 상기 재사용 가능한 활물질은 플루오린(F)의 함량이 100ppm 이하일 수 있다.
- [24] 상기 세척하는 단계 이후 세척한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [25] 본 발명에 따르면, 산을 이용하지 않고도 양극 활물질을 재사용할 수 있어 친환경적이다. 본 발명에 따른 방법은 중화 공정이나 폐수 처리 공정이 필요하지 않아 환경 이슈(issue)를 완화하고 공정비를 절감할 수 있다.
- [26] 본 발명에 따르면, 회수하지 못하는 금속 원소 없이 양극 활물질을 회수할 수 있다. 집전체를 용해하지 않으므로 집전체도 회수할 수 있다. 활물질 원소를 추출하여 다시 양극 활물질 합성을 위한 원료로 사용하는 것이 아니고 분말 형태로 회수한 활물질을 직접 재사용할 수 있는 방법이기 때문에 경제적이다.
- [27] 본 발명에 따르면, NMP, DMC, 메탄올과 같은 유독 및 폭발 위험의 용매를 사용하지 않아 안전하고, 열처리와 세척, 어닐링 등 단순한 공정을 이용하기 때문에 공정 관리가 쉽고 대량 생산에 적합하다.
- [28] 본 발명에 따르면, 회수한 활물질의 전기화학적 성능이 저하되지 않고, 우수한 저항 특성 및 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [29] 특히 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 스택 셀 불량품 혹은 퇴화 전극에서 분리막으로부터의 세라믹 입자 등 이물 혼입없이 재사용 활물질을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [30] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면들에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

- [31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질 재사용 방법의 순서도이다.
- [32] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 활물질 재사용 방법의 순서도이다.
- [33] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 활물질 재사용 방법의 순서도이다.
- [34] 도 4a는 스택 셀의 사진이고, 도 4b는 스택 셀을 구성하기 전의 양극판의 사진이며, 도 4c와 도 4d는 스택 셀을 형성하고 난 후 음극판과 분리막을 물리적으로만 분리해 낸 상태의 양극판 사진이다.
- [35] 도 5는 도 4c의 양극판을 열처리 후 회수한 활물질의 사진이다.
- [36] 도 6은 도 4c의 양극판을 아세톤에 담지한 후 소정 시간이 지난 후의 사진이다.
- [37] 도 7a는 아세톤에 담지된 상태의 스택 셀 사진이고, 도 7b는 소정 시간 경과 후 스택 셀로부터 양극판을 들어 올리는 사진이며, 도 7c는 스택 셀로부터 완전히 분리된 양극판의 사진이다.
- [38] 도 8은 NCM계 활물질에 대해 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.
- [39] 도 9는 LCO 활물질에 대해 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.
- [40] 도 10은 다른 LCO 활물질에 대해 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.
- [41] 도 11은 실시예 및 비교예들 활물질의 XRD(X-Ray Diffraction) 패턴이다.
- [42] 도 12는 실시예 및 비교예 활물질의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.
- [43] 도 13은 실시예 및 비교예들 활물질의 입도 분포 그래프이다.
- [44] 도 14와 도 15는 다른 NCM계 활물질에 대해 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.
- [45] 도 16과 도 17은 고함량 Ni NCM계 활물질에 대해 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [46] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 출원을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 발명시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [47] 후술하는 설명에서, 본원의 일부를 형성하는 첨부 도면들을 참조한다. 상세한 설명에 기술된 구현예들, 도면들, 및 청구항들은 제한하려는 의도가 없다.

여기에 개시된 주제물의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예들이 활용될 수 있으며, 다른 변경들도 이루어질 수 있다. 여기에 일반적으로 기술되고 도면들로 설명된 바와 같은, 본 발명의 양상들은, 다양한 다른 구성들로 배열, 대체, 조합, 분리, 및 디자인될 수 있으며, 그 모든 것들이 여기에서 분명히 고려되었다는 것을 즉각 이해할 수 있을 것이다.

- [48] 다르게 정의되어 있지 않다면, 여기에 사용된 모든 기술적 과학적 용어들은 일반적으로 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, 당업자)에게 공통적으로 이해되는 바와 같은 의미를 가진다.
- [49] 본 발명은 본원에 설명된 특정 실시예들에 관하여 한정되는 것은 아니다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않으면서, 많은 변경과 수정이 이루어질 수 있다. 여기에 열거한 것들에 추가하여, 본원의 범위 안에서 기능적으로 균등한 방법들이 앞서의 설명들로부터 당업자에게 명백할 것이다. 그러한 변경과 수정은 첨부한 청구항들의 범위 내에 놓여지게 된다. 그러한 청구항들이 자격을 주는 균등물의 전체 범위와 함께, 본 발명은 청구항들에 의해서만 한정되어질 것이다. 본 발명이, 물론, 변화될 수 있는, 특정한 방법들에 한정되는 것이 아니라는 점이 이해되어야 한다. 여기에 사용된 전문용어는 특정 실시예들을 설명하기 위한 목적으로만 사용된 것이지 제한하려는 의도는 없다는 것도 이해되어야 한다.
- [50] 종래의 활물질 재활용 공정의 경우, 사용 후 성능이 퇴화된 리튬 이차전지 활물질 내에 유가금속(니켈, 코발트, 망간 등)을 원소로 추출하여 활물질을 재합성하는 것이 주된 것이었다면, 본 발명은 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 스택 셀 불량품 혹은 스택 셀을 포함하는 퇴화 전극으로부터 활물질을 회수한다는 점에서 차별성이 있다.
- [51] 뿐만 아니라, 기존에 알려진 활물질 재활용 공정의 경우, 산/염기 용해 또는 환원/첨가제를 이용한 용융을 통해 유가금속을 추출하고, 이를 금속(직접환원법) 또는 재합성한 활물질로 제조하는 등의 화학적 방법이 추가되어 공정의 복잡성 및 경제적 비용이 추가 발생한다. 그러나 본 발명은 양극 활물질을 용해시키지 않고 직접 재사용하는 방법에 관한 것이다.
- [52] 양극 활물질을 직접 재사용하려면, 양극에서 집전체를 제거하기 위한 방법이 필요하다. 양극에서 집전체를 제거하는 데에는 고온 열처리를 통해 바인더를 제거하는 것, 용매를 이용해 바인더를 녹여내는 것, 집전체를 아예 녹여버리는 것, 건식분쇄와 체가름을 통해 활물질을 선별하는 것 등이 가능하다.
- [53] 용매를 이용해 바인더를 녹여내는 데에는 용매의 안정성이 중요하다. NMP가 가장 효율적인 용매이겠지만 독성 및 높은 가격이라는 단점이 있다. 그리고, 폐용매를 재처리한다든가 하는 용매 회수 공정이 필요한 단점도 있다. 집전체를 녹여버리는 것은 용매를 이용하는 것보다는 공정비가 저렴할 것이다. 하지만 재사용 활물질 표면의 이물질 제거가 어렵고 집전체 제거 과정에서 수소 가스가 발생되기 때문에 폭발 위험이 있다. 건식분쇄와 체가름으로는 집전체와

활물질을 완벽하게 분리하기가 어렵다. 분쇄 과정에서 활물질의 입도 분포가 달라지며 바인더 제거가 어렵기 때문에 이를 재사용한 전지 특성이 퇴화되는 단점이 있다.

- [54] 본 발명에서는 고온 열처리를 이용하여 활물질과 집전체를 분리한다. 고온 열처리는 대량 생산 및 상업화에 유리하다. 하지만 재사용 활물질 표면에 이물질이 잔류해서는 안 된다. 본 발명에서는 재사용 활물질 표면의 이물질 제거 단계까지도 제안한다.
- [55] 특히나 스택 셀로부터 양극 활물질을 재활용하려는 경우 분리막으로부터의 이물이 양극 활물질에 혼입되지 않도록 하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 분리막으로서 무기화합물/무기산화물 등의 세라믹 입자가 코팅되어 있는 분리막을 사용함에 따라 세라믹 입자가 양극 활물질층으로 전사가 되어 있는 경우라고 하더라도 세라믹 입자가 양극 활물질에 혼입되지 않게 양극판을 완벽히 분리하여 양극 활물질을 재활용할 수 있는 방법을 제안한다.
- [56] 이하에서는 도 1 내지 도 3을 참조해 본 발명의 실시예들에 따른 활물질 재사용 방법을 설명한다.
- [57] 먼저 도 1은 양극 활물질이  $\text{LiCoO}_2$ (LCO) 같은 리튬 코발트 산화물인 경우에 적합한 방법이다.
- [58] 도 1을 참조하면, 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리한다(단계 S10).
- [59] 양극판은 알루미늄 포일과 같은 양극 집전체 상에 양극 활물질층을 포함하는 양극 시트로부터 타발된 것일 수 있다. 음극판도 구리 포일과 같은 음극 집전체 상에 음극 활물질층을 포함하는 음극 시트로부터 타발된 것일 수 있다. 분리막은 폴리머 원단에 무기화합물/무기산화물 등의 세라믹 입자가 코팅되어 있는 것일 수 있다. 분리막에 세라믹 입자를 코팅할 때에는 얇고 빠르게 건조시키기 위해서 휘발성이 큰 용매에 바인더, 세라믹 입자, 분산제를 첨가하여 제조한 코팅액을 사용하고 있다.
- [60] 스택 셀은 가열 압착(이른바 라미네이션)으로 합체된 것이어서, 분리막으로서 무기화합물/무기산화물 등의 세라믹 입자가 코팅되어 있는 분리막을 사용하는 경우, 가열 압착시 세라믹 입자가 양극판의 양극 활물질층으로 전사가 될 수 있다. 본 발명에서 제안하는 단계 S10은 양극 활물질에 전사된 세라믹 입자를 제거하면서 양극판을 분리해내는 데에 매우 적합하다.
- [61] 단계 S10에서 극성 용매는 분리막 제조에 사용되는 용매와 동일한 용매를 사용함이 바람직하다. 이러한 용매에 스택 셀을 담지하게 되면 세라믹 입자가 용매로 떨어져 나가게 된다. 바람직하게, 극성 용매는 아세톤이다. 아세톤에 스택 셀을 담지하면 스택 셀의 구성품인 양극판, 음극판 및 분리막의 분리가 용이하며, 분리막 가열 압착시 양극 활물질로 전사된 세라믹 입자를 양극판에서 분리시킬 수 있다.
- [62] 단계 S10과 같은 극성 용매 담지없이 양극판을 스택 셀에서 물리적으로만

분리하여 이후의 단계들을 수행하게 되면 세라믹 입자가 포함되는 비율이 많아지게 됨을 실험으로 확인하였다. 세라믹 입자가 포함된 채로 재활용 활물질을 얻게 되면 용량 발현율이 떨어짐도 확인하였다. 따라서, 본 발명에서 제안하는 방법의 단계 S10과 같은 단계가 용량 발현율의 증가를 위해 반드시 필요하다.

- [63] 다음, 분리된 양극판을 적당한 크기로 파쇄한다(단계 S20). 파쇄는 양극판이 적당히 취급 용이한 크기로 조각이 나도록 절단 혹은 슈레딩(shredding)하는 것을 가리킨다. 파쇄하고 나면 양극판은 예를 들어 1cm x 1cm의 크기로 잘게 잘라진다. 파쇄에는 핸드-밀, 핀-밀, 디스크-밀, 커팅-밀, 해머-밀과 같은 다양한 건식 분쇄 장비를 이용할 수도 있고 고속절단기를 이용할 수도 있다.
- [64] 파쇄는 양극판의 취급과 이후 공정들에서 이용하게 되는 장비 안에서 요구되는 특성을 고려하여 실시할 수 있다. 예를 들어 양극판 로딩과 언로딩에 있어 연속적인 처리가 필요한 장비를 이용하는 경우라면 양극판의 유동성이 좋아야 하므로 너무 큰 양극판은 파쇄하여야 하는 것이다. 양극판이 적당한 크기이면 파쇄 단계 S20는 생략 가능하다.
- [65] 이제, 양극판을 열처리한다(단계 S30).
- [66] 활물질층은 활물질, 도전제, 바인더, 용매 등을 믹싱한 슬러리를 코팅해 형성한 것이어서 용매 휘발 후 활물질과 도전제를 바인더가 연결해주는 구조로 되어 있다. 따라서, 바인더를 제거한다면 집전체로부터 활물질이 분리가 될 수 있음에 착안하여 본 발명에 이르렀다.
- [67] 본 발명에서 열처리는 활물질층 안의 바인더를 열분해하기 위해 실시한다. 단계 S30의 열처리는 300 ~ 650°C에서 수행할 수 있어 고온 열처리라고도 부를 수 있다. 300°C 미만의 온도에서는 바인더의 제거가 어려워 집전체를 분리해 낼 수 없는 문제가 생기며 650°C 이상의 온도에서는 집전체가 녹아 (Al 녹는점 : 660°C) 집전체를 분리할 수 없는 현상이 생긴다.
- [68] 열처리 시간은 바인더가 충분히 열분해될 수 있을 정도로 유지한다. 예를 들어 30분 전후로 한다. 바람직하게는 30분 이상으로 한다. 열처리 시간이 길어질수록 바인더의 열분해가 일어나는 시간이 길어지겠지만, 일정 시간 이상이 되면 열분해 효과에 차이가 없다. 바람직하게 열처리 시간은 30분 이상 5시간 이내로 한다.
- [69] 열처리 장비는 다양한 형태의 퍼니스(furnace)일 수 있다. 예를 들어, 박스 타입 퍼니스일 수도 있고 생산성을 고려하면 연속적인 처리가 가능한 로터리 킬른(rotary kiln)일 수도 있다.
- [70] 열처리 후에는 대기 중에서 서냉 또는 급냉할 수 있다.
- [71] 예를 들어, 열처리는 온도 상승 속도 5°C/min로, 550°C에서 30분간 수행할 수 있다. 상기 온도 상승 속도는 예를 들어 박스 타입 퍼니스에서 무리하지 않게 구현할 수 있는 것이면서 양극판에 열충격 등을 발생시키지 않고 가열할 수 있는 정도이다. 550°C는 Al 집전체의 녹는점을 고려한 것이면서도 바인더의 열분해가

잘 일어날 수 있도록 하는 것이다. 이 온도에서는 10분 미만으로 열처리하면 열분해가 불충분하므로 10분 이상 열처리가 진행되어야 하며 되도록이면 30분 이상 열처리를 한다.

[72] 공기 중 열처리를 통해 활물질층 안의 바인더와 도전재가 열분해되면서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 되어 제거가 된다. 바인더가 제거되기 때문에 집전체로부터 활물질이 분리되고, 회수하고자 하는 활물질은 분말 형태로 선별될 수 있다. 따라서, 단계 S30만으로도 집전체를 활물질층으로부터 분리하고 활물질층 안의 활물질을 회수할 수가 있다.

[73] 단계 S30의 열처리는 공기 중에서 수행하는 것이 중요하다. 환원기체 혹은 비활성기체 분위기에서 열처리를 수행하면 바인더와 도전재가 열분해되지 않고 탄화만 된다. 탄화만 되면 탄소 성분이 활물질 표면에 남게 되어 재사용 활물질의 성능을 저하시키게 된다. 공기 중에서 열처리를 하면 바인더나 도전재 중의 탄소 물질은 산소와 반응하여  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  가스로 연소 제거되기 때문에 바인더와 도전재 잔류 없이 거의 모두 제거된다.

[74] 그러므로, 본 발명에 따르면 활물질은 분말 형태로 회수되며 바인더나 도전재의 탄화로 생기는 탄소 성분이 표면에 남아 있지 않을 수 있다.

[75] 다음으로, 회수된 활물질을 세척한다(단계 S40). 세척시 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 것이 중요하다. 이러한 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되고 바람직하게는  $\text{LiOH}$ 를 사용한다  $\text{LiOH}$ 의 양은 15% 이하로 함이 바람직하다. 과량의  $\text{LiOH}$ 의 사용은 세척 이후에도 활물질 표면에 과량의  $\text{LiOH}$ 가 남겨져 있을 수 있어 향후 어닐링 공정에 영향을 끼칠 수 있다. 최대한 어닐링 전 단계에서의 활물질 표면을 깨끗하게 하기 위해 과량의  $\text{LiOH}$  첨가는 공정상 좋지 않으므로 15% 이하로 제한한다.

[76] 세척은 이러한 리튬 화합물 수용액에 회수된 활물질을 침지하여 두는 것으로 실시할 수 있다. 침지 후 일주일, 바람직하게는 하루 이내 더더욱 바람직하게는 1시간 이내로 세척을 실시할 수 있다. 일주일 이상 세척시 리튬 과다 용출로 인해 용량 저하가 발생할 우려가 있다. 따라서, 1시간 이내로 수행함이 바람직하다. 세척은 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액에 활물질을 침지해 두는 것, 침지한 상태에서 교반하는 것 등을 포함한다. 가급적 교반을 병행하는 것이 좋다. 리튬 화합물 수용액에서 교반을 하지 않고 침지만 한다면 세척 공정이 느리게 이뤄지고 리튬 용출의 원인이 될 수 있다. 교반을 병행하면 공정 시간을 최소화해 줄 수 있기 때문에 교반은 리튬 화합물 수용액 함침과 동시에 진행하는 것이 바람직하다.

[77] 세척 후에는 여과 후 오븐(convection type)에서 공기 중 건조까지 더 실시할 수 있다.

[78] 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 이유는 회수된 활물질의 표면에 존재할 수도 있는  $\text{LiF}$ 와 금속 불화물(metal fluoride)을

제거하고 표면 개질을 하기 위해서이다. 단계 S30의 열처리 동안에는 활물질층 안의 바인더와 도전제가 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 되면서 기화되어 제거되는데 이 과정에서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 활물질 표면의 리튬과 반응하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH가 형성되기도 하고, PVdF와 같은 바인더에 존재하던 플루오린(F)이 양극 활물질을 구성하는 금속 원소와 반응하여 LiF 혹은 금속 불화물이 형성되기도 한다. LiF 혹은 금속 불화물이 남아 있으면, 활물질 재사용시 전지 특성이 열화된다. 본 발명에서는 단계 S40과 같이 세척하는 단계를 추가하여, 열처리 단계(S30) 중 재사용 활물질 표면에 생성되어 있을 수 있는 반응물을 제거함으로써, 재활용 활물질 표면에 이물질이 남지 않도록 한다.

- [79] 단계 S40에서는 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 것이 중요하다. 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액이 아닌 황산이나 염산 수용액을 사용한다면 활물질 표면의 F를 세척할 수는 있겠지만 활물질에 존재하는 전이금속(Co, Mg) 등을 용출시켜 재사용 양극 활물질의 성능을 저하시킨다. 본 발명에서 사용하는 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액은, 단계 S30의 열분해 후에도 혹시 미량 남겨져 있을 수도 있는 바인더를 제거할 수 있을 뿐만 아니라 활물질에 존재하는 전이금속 등을 용출시키지 않고, 세척 과정에서 용출될 수 있는 리튬의 양을 보충할 수 있는 역할도 병행할 수 있어 매우 바람직하다.
- [80] 단계 S40을 통해, 본 발명에서는 회수된 활물질 표면에 LiF 함량을 500ppm 미만으로 조절해 줄 수 있고, 이를 통해 용량 개선 효과를 볼 수 있다. 바람직하게는 F 함량을 150ppm 이하로 할 수 있다. 더욱 바람직하게 F 함량을 100ppm 이하로 할 수 있다. 더욱 더 바람직하게는 F 함량을 30ppm 이하로 할 수 있다. 본 발명에 따르면 F의 함량이 감소된 활물질을 회수할 수 있게 되므로, 이를 활물질로 재사용하게 되면 우수한 저항 특성 및 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [81] 다음으로, 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링한다(단계 S50). 단계 S50을 통하여, 재사용 가능한 활물질을 얻을 수 있다.
- [82] 앞의 단계 S30, S40을 거치는 동안 활물질 안의 리튬 손실이 발생할 수 있다. 단계 S50에서는 그러한 리튬 손실량을 보충해 준다.
- [83] 뿐만 아니라, 단계 S50에서는 어닐링을 통해 활물질의 결정 구조를 회복해 재사용 활물질의 특성을 한 번도 사용하지 않은 프레스한(fresh) 활물질 수준으로 회복하거나 개선한다.
- [84] 앞의 단계 S30, S40을 거치는 동안 활물질 표면에 변형구조가 나타날 수 있다.
- [85] 뿐만 아니라 LCO 활물질의 경우라면 표면에서 열분해로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성되어 있을 수 있다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 그대로 존재하는 채로 전지 제조를 한다면 전지 특성이 나빠질 수 있다. 본 발명에서는 단계 S50을 통해 결정구조를 회복하고 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 제거하여 프레스한 활물질과 유사한 수준으로 초기 특성을 회복하거나 개선할 수 있다.

- [86] 단계 S50의 리튬 전구체는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [87] 리튬 전구체는 상기 활물질층에 사용된 원재료 활물질(즉, 프레스한 활물질) 안의 리튬과 다른 금속의 비율 대비해서 손실된 리튬 비율 만큼을 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것이다. 예를 들어, 프레스한 활물질 내 리튬과 다른 금속의 비율이 1일 경우 0.001 ~ 0.4 몰 비로 리튬을 첨가할 수 있는 양의 리튬 전구체를 첨가할 수 있다. 적절하게는 0.01 ~ 0.2 몰 비의 리튬을 첨가하도록 하는 것이 좋다. 세척 등을 통해 손실된 리튬 양 이외의 과량의 리튬 전구체 첨가는 미반응 리튬 전구체를 재사용 활물질에 남기게 되고 이는 활물질 재사용 과정에서 저항을 증가시키는 역할을 하게 되어 적절한 양의 리튬 전구체 투여가 필요하다.
- [88] 어닐링은 400 ~ 1000°C, 공기 중에서 수행할 수 있다. 어닐링 온도는 600 ~ 900°C일 수도 있다. 이 온도는 리튬 전구체의 종류에 따라 제한된 범위 내에서 변화하여야 한다. 어닐링 시간은 1시간 이상으로 하는 것이 좋다. 바람직하게는 5시간 전후이다. 어닐링 시간이 길면 결정 구조 회복이 충분히 이루어질 수 있겠으나 장시간을 한다고 해도 성능에 큰 영향을 주지 않는다. 어닐링 시간은 예를 들어 15시간 이내로 한다. 어닐링 장비는 열처리 단계 S30에서와 동일 또는 유사한 장비를 이용할 수 있다.
- [89] 예를 들어 리튬 전구체로써 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하는 경우 어닐링 온도는 700 ~ 900°C가 적절하며, 더 적절하게는 710 ~ 780°C 사이가 적절하다. 이는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 녹는점이 723°C이기 때문이다. 가장 바람직하게는 750°C에서 수행한다. 리튬 전구체로써 LiOH를 사용하는 경우 어닐링 온도는 400 ~ 600°C가 적절하며, 더 적절하게는 450 ~ 480°C가 적절하다. 이는 LiOH의 녹는점이 462°C이기 때문이다.
- [90] 어닐링 온도는 리튬 전구체의 녹는점을 초과하는 온도임이 바람직하다. 다만 1000°C를 초과하는 온도에서는 양극 활물질의 열분해가 발생하여 활물질의 성능 저하가 발생하기 때문에 1000°C를 넘지 않도록 한다.
- [91] 이와 같이 본 발명에 따르면, LiF 혹은 금속 불화물은 세척을 하는 단계 S40에서, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 어닐링을 하는 단계 S50에서 제거가 된다. 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액을 사용한 세척 단계는 안전하고 저렴하면서도 다른 원소의 소실없이 LiF 혹은 금속 불화물을 제거할 수가 있고, 전이금속 등의 용출을 방지할 뿐 아니라, 공정 중 발생하는 리튬 손실을 보충할 수 있는 장점이 있다. 어닐링 단계도 안전하고 저렴하면서도 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 효과적으로 제거할 수가 있고 결정구조 회복, 즉 결정성을 개선하여 재사용 활물질의 전지 특성을 회복할 수 있는 장점이 있다.
- [92] 본 발명에 따라 얻어지는 재사용 가능한 활물질은 양극판 안의 활물질층 안에 존재하던 활물질과 유사한 입도 분포를 가질 수 있어, 별도의 처리가 필요없을 수 있다. 바인더나 도전제의 생기는 탄소 성분이 표면에 남아있지 않기 때문에,

이러한 탄소 성분을 제거하기 위한 단계 등이 필요하지 않다. 따라서, 이상의 도 1 방법을 통해 얻어진 활물질은 별도의 처리없이 그대로 재사용되어 양극 제조에 이용될 수 있다.

- [93] 재사용 활물질을 조성 조절없이 그대로 100% 사용하거나 프레스한 LCO에 혼합해서 도전제와 바인더, 용매에 혼합해 슬러리로 제조, 사용할 수도 있다.
- [94] 다음으로 도 2를 참조하여 본 발명의 다른 실시예에 따른 방법을 설명한다. 도 2는 양극 활물질이 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 또는 알루미늄(Al)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물(이하 간단히 'NCM계, NCA계, NCMA계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)인 경우에 적합한 방법이다.
- [95] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도  $\text{LiCoO}_2$ 의 리튬 코발트 산화물, 리튬 망간 산화물( $\text{LiMnO}_2$  또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬 인산철 화합물( $\text{LiFePO}_4$  등) 또는 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$  등) 등이 주로 사용되고 있다. 또한,  $\text{LiNiO}_2$ 의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로, 니켈의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 망간으로 치환한 니켈 망간계 리튬 복합금속 산화물, 망간과 코발트로 치환한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물, 코발트와 알루미늄으로 치환한 NCA계 리튬 복합 전이금속 산화물, 코발트와 망간과 알루미늄으로 치환한 NCMA계 리튬 복합 전이금속 산화물이 사용되고 있다. 본 실시예는 이러한 NCM계, NCA계, NCMA계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질의 재사용에 매우 적합하다.
- [96] 도 2를 참조하면, 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리한다(단계 S110). 단계 S110은 앞서 설명한 도 1의 단계 S10과 동일하게 수행할 수 있다.
- [97] 다음으로, 분리된 양극판을 적당한 크기로 파쇄한다(단계 S120). 양극판을 열처리한다(단계 S130). 그리고, 회수된 활물질을 세척한다(단계 S140). 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링한다(단계 S150). 여기서 단계 S120, 단계 S130, 단계 S140, 단계 S150은 앞서 설명한 도 1의 단계 S20, 단계 S30, 단계 S40, 단계 S50과 각각 동일하게 수행할 수 있다.
- [98] 특히 단계 S130, S140을 거치는 동안 활물질 표면에 변형구조가 나타날 수 있다. 예를 들어 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물인 활물질은 단계 S140에서 Ni이 수분에 의해 암염(rock salt)화 $[\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 되어 스피넬 구조가 형성되어 있을 수 있다. 이대로 전지 제조를 한다면 용량 감소 등 전지 특성이 나빠질 수 있다. 본 발명에서는 단계 S150을 통해 결정 구조를 회복시킨다. 예를 들어 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물인 활물질을 다시 육방정 구조로 회복시킨다. 이에 따라 프레스한 활물질과 유사한 수준으로 초기 특성을 회복하거나 개선할 수 있다.
- [99] 한편, 본 실시예에서 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하는 방법은, 세척된 활물질을 건조시킨 다음 고상 또는 액상으로 리튬 전구체를 첨가하는 것일 수

있다. 다른 예로, 세척된 활물질에 리튬 전구체 용액을 첨가하여 분무 건조해 건조와 리튬 전구체 첨가를 하나의 단계에서 수행할 수도 있다. 리튬 전구체 용액은 수용액 또는 유기 용매에 용해가 가능한 리튬 화합물을 사용할 수 있다.

[100] 세척에 의한 표면 개질 공정 후 오븐 등에서 바로 건조를 하게 되면, 활물질 입자들이 뭉쳐 덩어리가 될 수 있다. 이렇게 뭉친 입자들에 리튬 전구체를 혼합하려면 덩어리에 대한 그라인딩이 필요할 수 있고, 고상의 리튬 전구체를 혼합하려 하면 물질 혼합 시 분말 혼합(powder mixing) 또는 밀링 공정을 해야 하는데, 그러할 경우에는 공정이 복잡하고 연속 공정이 어려울 수 있다. 또한 특히 NCM계 양극 활물질의 경우에는 수분이 있는 상태에서 리튬 전구체와 분말 혼합, 밀링 등을 진행하면 양극 활물질이 수분을 먹어 뭉침 현상이 심하게 발생한다. 따라서, 본 실시예에서는 단계 S140에서의 세척 후 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분산시켜 분무 건조하는 것을 제안한다. 그러면 건조로 인한 입자 뭉침, 고상 리튬 전구체를 혼합하는 번거로움을 해소할 수 있다. 즉, 분무 건조에 의해서는 덩어리가 아닌 분말 형태로 생산되는 장점을 가질 수 있다.

[101] 분무 건조시, 분무 직후 리튬 전구체 용액이 건조되면서 리튬 전구체 성분이 활물질 표면에 코팅 또는 접촉되는데, 이 때 용매인 리튬 전구체 용액 건조시 모세관 힘(capillary force)에 의해 입자들이 뭉쳐 입자 조절된다는 장점도 가진다. 전극으로 만들어진 양극판의 경우 압연 공정에 의해 표면의 입자들이 눌리고 금이 가거나 깨질 수가 있다. 특히 LCO에 비하여 NCM계 활물질은 전극 형성시 압연에 의한 입자 쪼개짐이 커, 프레스한 활물질에 비하여 회수한 활물질 안에서는 작은 입자들을 많이 포함하고 있게 되어 입자가 불균일한 문제가 있다.

[102] 특히 NCM계 활물질은 수십~수백 nm 크기를 가지는 1차 입자들이 모여 2차 입자화된 대립자를 포함하는 것을 사용하고 있는데, 이러한 활물질로 제조한 양극은 전극내 기공도(porosity)를 조절하기 위해 압연하는 과정에서 2차 입자들이 쪼개져 1차 입자화 또는 그보다는 크기가 크지만 대립자보다는 작소립자화되기도 한다. 압연에 의해 깨진 입자들이 많을수록 활물질의 비표면적이 증가하기 때문에, 압연된 전극으로부터 얻게 되는 재사용 활물질의 경우에는 재사용시 슬러리 물성 및 전극 접착력, 전극 성능에 영향을 줄 수 있는 문제가 발생 가능하다.

[103] 활물질이 재사용 가능한 수준이 되려면 그 입도 분포도 프레스한 활물질과 달라지지 않아야 바람직하다. 본 실시예에서 제안하는 분무 건조는 압연시에 쪼개져서 생긴 작은 입자들을 뭉쳐 큰 입자들로 회복시킬 수 있기 때문에 입자 불균일을 해소하고 입도에 있어서도 프레스한 활물질의 초기 특성에 가깝게 되도록 만들 수 있다. 특히 이전 공정의 압연에서 입자 깨짐이 심한 NCM계 활물질에서 그 효과가 탁월하다. 그러므로, 본 발명에 따른 방법으로 회수하는 활물질을 재사용한 전지 특성이 프레스한 활물질을 사용한 전지 특성과 유사한 수준이 될 것으로 기대할 수 있다.

- [104] 이상 설명한 바와 같이, 분무 건조 단계를 통하여, 활물질 표면에 리튬 전구체가 코팅이 되며 활물질은 입자 조절되어 얻어진다. 리튬 전구체 첨가와 입자화 그리고 건조가 하나의 단계에서 이루어지므로 공정 단순화의 효과가 있다. 또한 분무 건조가 활물질을 단순 수득하기 위한 수단이 아니라, 이미 앞서 사용되어 압연 등으로 깨진 입자들을 다시 입자화하기 위한 수단이라는 점에서 특별함이 있다.
- [105] 또한, 일정 농도의 리튬 전구체 용액에 앞선 단계에서 세척된 활물질 입자들을 혼합해 분산만 시켜주면 되므로 세척과 분무 건조는 연속 공정이 가능한 이점도 있다. 이와 같이 본 실시예에 따른 활물질 재사용 방법에서는 공정의 연속성이 있으며 리튬 전구체 코팅, 건조 및 입자화(입자 제조)가 하나의 단계에서 동시에 진행되는 장점도 있다.
- [106] 한편 단계 S150에서, 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.0001 ~ 0.1 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 이와 같이 과량 리튬을 첨가하는 이유는 활물질에 표면 코팅에 의한 표면 보호층을 형성해 주기 위해서이고, 이에 대해서는 아래에 더 설명한다. 이러한 활물질을 가지고 이차전지를 제조하는 경우 전해액에 의한 부반응을 억제하면서도 수명 특성을 유지할 수 있다.
- [107] 도 2를 참조하면, 어닐링된 활물질에 표면 코팅을 실시한다(단계 S160).
- [108] 최초에 사용한 활물질의 종류에 따라서는 공정 중 일부 특정 원소가 손실이 될 수 있고, 특히 세척을 통한 표면 개질 과정인 단계 S140에서 완전히 제거되거나 소량만 남는 경우가 생길 수도 있기 때문에 어닐링 단계 S150까지만 수행해서는 완전한 특성 회복이 어려운 경우도 존재할 수 있다. 그러한 경우에는 본 발명에서 제안하는 바와 같이 추가의 표면 코팅 단계인 단계 S160을 실시하는 것이 바람직하다. 표면 코팅은 양극 활물질의 표면 보호층으로 작용할 수 있다. 표면 코팅은 부족해진 특정 원소를 보충해주는 동시에, 프레스한 활물질에 있던 표면 보호층을 재건해주는 공정이 될 수도 있다.
- [109] 표면 코팅하는 단계는 금속, 유기 금속 및 탄소성분 중 1종 이상을 고상 또는 액상 방식으로 표면에 코팅 후 100 ~ 1200°C에서 열처리하는 것일 수 있다. 1200°C를 넘는 온도로 열처리할 경우 양극 활물질의 열분해로 인하여 성능 저하 발생될 우려가 있다. 표면 코팅에서 고상 또는 액상 방식으로 표면에 코팅하는 것은 혼합(mixing), 밀링(milling), 분무 건조(spray drying), 그라인딩(grinding) 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [110] 표면 코팅을 통하여 이중 금속에 의한 표면 보호층이 형성된다. 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되도록 하였을 경우, 활물질 내 리튬이 표면 코팅 물질과 반응하여 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1 미만으로 감소하게 되면 용량 발현을 100% 할 수 없다. 그러므로 앞선 단계 S150에서 부족해진 리튬을 첨가해 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되도록 할 뿐 아니라 양극 활물질 내 다른 금속 대비 리튬이 0.0001 ~ 0.1 몰 비 더 많이

- 포함되도록 과량을 첨가하는 것이다. 그러면 표면 코팅시 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되면서도 표면 보호층을 형성할 수가 있게 된다.
- [111] 구체적으로 B, W, B-W 등의 금속 산화물을 활물질에 코팅 후 열처리하면 활물질 표면에 리튬보로옥사이드층을 형성할 수 있고, 이것은 표면 보호층 역할을 한다. 단계 S50에서 0.0001 ~ 0.1 몰 비로 더 많이 첨가한 리튬이 단계 S160에서 B, W, B-W 등의 금속 산화물과 반응하고, 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1 미만으로 감소하지 않아 용량 저하가 없다.
- [112] 다음으로 도 3을 참조하여 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 방법을 설명한다. 도 3은 양극 활물질이 고함량의 Ni계(Ni-rich) 양극 활물질, 특히 고함량의 Ni을 포함하는 NCM계, NCA계, NCMA계 리튬 복합 전이금속 산화물인 경우에 적합한 방법이다. 예를 들어, 상기 니켈의 함량은 상기 전이금속의 총 몰수를 기준으로 60몰% 이상일 수 있다. 나아가, 상기 니켈의 함량은 상기 전이금속의 총 몰수를 기준으로 80몰% 이상일 수 있다.
- [113] 도 3을 참조하면, 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리한다(단계 S210). 단계 S210은 앞서 설명한 도 1의 단계 S10과 동일하게 수행할 수 있다.
- [114] 다음으로, 분리된 양극판을 적당한 크기로 파쇄한다(단계 S220). 단계 S220은 앞서 설명한 도 1의 단계 S20과 동일하게 수행할 수 있다.
- [115] 다음으로 양극판을 열처리한다(단계 S230). 단계 S230도 앞서 설명한 도 1의 단계 S30과 동일하게 수행할 수 있다. 특히, 고함량의 Ni계 양극 활물질을 재사용하려는 경우에는 Ni 안정성을 위해 열처리시 산소 분위기에서 함이 바람직하다. 순도 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상의 O<sub>2</sub>를 사용할 수 있다.
- [116] 그리고, 회수된 활물질을 세척한다(단계 S240). 세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링한다(단계 S250). 여기서 단계 S240, 단계 S250은 앞서 설명한 도 1의 단계 S40, 단계 S50과 각각 동일하게 수행할 수 있다. 단계 S250의 어닐링시 고함량의 Ni계 양극 활물질을 재사용하려는 경우에는 Ni 안정성을 위해 산소 분위기에서 함이 바람직할 수 있다. 순도 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상의 O<sub>2</sub>를 사용할 수 있다.
- [117] 다음으로, 어닐링된 활물질을 2차로 세척한다(단계 S260). 단계 S250에서 리튬 전구체 첨가 후 반응에 참여하지 못한 리튬 전구체가 활물질의 표면에 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 형태로 존재하기 때문에 이를 제거하는 잔류 리튬 제거 공정이 필요하다. 2차로 하는 세척은 바람직하게 물(증류수)을 이용할 수 있다. 특히 고함량의 Ni계 양극 활물질은 Ni 함량이 올라감에 따라 표면에 리튬 불순물, 특히 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 불순물이 잔류하기 쉽고 이러한 불순물은 전해액과 반응하여 전지의 성능을 저하시키고 가스를 발생시키는 문제가 있으므로 엄격하게 관리되어야 한다. 본 실시예에서는 1차의 세척인 단계 S240과 2차의 세척인 단계 S260을 포함하고, 특히 단계 S260은 잔류 리튬 화합물 제거에 효과적이므로 특히 고함량의 Ni계 양극 활물질 재사용 방법으로 적합하다.

- [118] 다음에 2차 세척한 활물질에 표면 코팅을 실시한다(단계 S270). 단계 S270은 앞서 설명한 도 2의 단계 S160과 동일하게 수행할 수 있다. 이러한 단계 S270을 통하여 재사용 가능한 활물질을 얻을 수 있다.
- [119] 이하에서는 본 발명의 실험예에 관해 상세히 설명한다.
- [120] <실험예 1: 스택 셀>
- [121] 도 4a는 스택 셀의 사진이다. 양극판, 분리막, 음극판 등을 적층하여 25개의 스택을 형성하였다. 분리막은 폴리머로 만든 원단으로, 열에 의한 수축 현상이 있을 수 있다. 이를 방지하기 위해 분리막 원단에 수십~수백 나노미터급의 세라믹 입자를 코팅하여 사용하고 있다. 라미네이션하는 동안 분리막의 세라믹 입자가 양극판에 전사되며 양극판에 압연이 가해진다. 본 실험예에서 세라믹 입자는  $Al_2O_3$ 이었다.
- [122] 도 4b는 스택 셀을 구성하기 전의 양극판의 사진이다. 양극판이 흑색으로 보인다.
- [123] 도 4c는 스택 셀을 형성하고 난 후 음극판과 분리막을 물리적으로만 분리해 낸 상태의 양극판 전면 사진이고, 도 4d는 양극판 후면 사진이다. 도 4b와 비교해 양극판에 흰색 부분이 많이 보인다. 흰색 부분은 분리막의 세라믹 입자가 전사된 것이다. 세라믹 입자는 양극판과 분리막 합체 시 라미네이션 공정에 의하여 가압을 받게 되고 그로 인하여 양극판에 전사가 되는데, 양극판과 분리막 사이를 물리적으로만 분리하게 될 경우 양극판 표면에 전사된 세라믹 입자가 그대로 양극판에 남아있게 됨이 확인된다. 이러한 양극판을 가지고 재활용 공정을 진행한다면 회수된 재활용 활물질에 세라믹 입자가 남아 문제가 된다.
- [124] <실험예 2: 극성 용매 담지 없이 열처리한 경우>
- [125] 도 4c 및 도 4d에 보여지는 것과 같은 양극판을 가지고 도 1의 단계 S30의 열처리를 실시하였다.  $550^{\circ}C/0.5hr$ , 상승 온도  $5^{\circ}C/min$ , 공기  $3L/min$ 으로 열처리하였다. 이를 통해 양극 활물질층 내의 바인더 및 도전제 성분이 제거되었고 집전체로부터 활물질이 탈리되었다.
- [126] 도 5는 이러한 열처리 후 회수한 활물질의 사진이다. 양극판의 양극 집전체에서 탈리된 양극 활물질은 흑색으로 보이고, 흰색으로 보이는 것은 분리막으로부터 전사되어 남아있는 세라믹 입자의 층이다. 세라믹 입자의 층까지 포함하는 도 5의 활물질을 325 mesh로 체가름 하더라도 수백 나노미터급 세라믹 입자가 같이 걸려져 활물질로부터 분리가 불가하였다. 따라서, 본 발명에서 제안하는 바와 같이 열처리 단계를 실시하기 전에 세라믹 입자의 제거 단계인 극성 용매 담지 단계를 수행하여야만 하는 것이다.
- [127] <실험예 3: 극성 용매 담지의 효과 1>
- [128] 도 4c 및 도 4d에 보여지는 것과 같은 양극판을 가지고 도 1의 단계 S10에 해당하는 단계를 수행하였다.
- [129] 분리막에 세라믹 입자를 코팅할 때에는 얇고 빠르게 건조시키기 위해서 휘발성이 큰 용매에 바인더, 세라믹 입자, 분산제를 첨가하여 제조한 코팅액을

사용하고 있다. 분리막 제조에 사용되는 용매와 동일한 극성 용매에 스택 셀을 담지하게 되면 세라믹 입자가 극성 용매로 떨어져 나가게 된다. 본 실시예에서 사용된 극성 용매는 아세톤이었다.

[130] 도 6은 스택 셀을 형성하고 난 후 음극판과 분리막을 물리적으로만 분리해 낸 상태의 양극판을 아세톤에 담지한 후 소정 시간이 지난 후의 사진이다. 양극판으로부터 세라믹 입자가 분리됨에 따라 양극판의 검은색 부분이 많이 드러나게 된 것을 확인할 수 있다.

[131] <실험예 4: 극성 용매 담지의 효과 2>

[132] 도 4a와 같은 스택 셀을 아세톤에 담지하여 도 1의 단계 S10을 수행하였다.

[133] 도 7a는 아세톤에 담지된 상태의 스택 셀 사진이다. 소정 시간 경과 후 스택 셀로부터 양극판을 들어 올리는 사진이 도 7b이다. 도 4c나 도 4d와 달리 세라믹 입자가 전사되어 하얀 부분이 없이 검은색 양극판이 깨끗하게 분리막으로부터 분리되는 것을 볼 수 있다.

[134] 도 7c는 이러한 스택 셀로부터 완전히 분리된 양극판의 사진이다. 도 4c나 도 4d와 비교해 보면 최종 분리 후 양극판 표면에 세라믹 입자 잔해물이 상당히 감소된 것을 알 수 있다.

[135] <실험예 5: NCM계 양극 활물질을 가진 스택 셀 분리 충방전 실험>

[136] 비교예 1: NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 프레스 활물질이다.

[137] 실시예 1: 본 발명 방법의 단계들을 모두 수행하여 재사용 활물질을 얻었다. 구체적으로 도 2를 참조하여 설명한 방법의 단계 S110, S120, S130, S140, S150 및 S160을 수행하였다. 우선, 스택 셀을 아세톤에 담지하여 양극판을 분리하고, 양극판을 550°C/0.5hr, 상승 온도 5°C/min, 공기 3L/min으로 열처리해 활물질을 분리하였다. 활물질 세척은 LiOH를 이용해 10분간 실시하였다. 원재료 활물질 안의 리튬과 다른 금속의 몰 비(ICP 분석)를 기준으로 하여, 공정 중 리튬을 0.09 몰 비로 더 첨가할 수 있는 양의 리튬 전구체(LiOH)를 활물질에 투입하여 750°C에서 15시간동안 어닐링하였다. 이후 보론을 첨가하기 위해 1000ppm H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하여 300°C/5hr, 상승 속도 2°C/min, 공기 3L/min으로 코팅하는 단계를 수행하였다.

[138] 실시예 2: 실시예 1과 동일한 공정으로 양극 활물질을 재활용할 수 있게 회수하였다. 다만 S150 단계에서 첨가하는 리튬 전구체 양을 증가시켜 0.10mol로 하였다.

[139] 실시예 3: 실시예 1과 동일한 공정으로 양극 활물질을 회수하였다. 다만 S150 단계에서 첨가하는 리튬 전구체 양을 증가시켜 0.11mol로 하였다.

[140] 비교예 2: 도 2를 참조하여 설명한 방법의 단계 S110 없이, 즉 스택 셀에서 양극판을 물리적으로만 분리한 다음 단계 S120부터 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[141] 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질을 96.25wt%, 도전재인 카본블랙은 1.5wt%, 바인더인 PVdF는 2.25wt%로 칭량하고

NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조한 후 셀(Coin Half Cell, CHC)을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.

[142] 도 8은 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다. 서로 다른 전류에서, 사이클 반복 횟수에 따른 용량을 평가해 레이트 성능(rate performance)을 살펴 보았다. 평가에 사용한 장비는 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 충방전 실험장치이다. 측정 장치나 방법에 따른 편차는 없다. 도 8의 그래프에서 가로축은 사이클(cycle) 횟수이고 세로축은 용량(capacity)이다.

[143] 전압은 3~4.3V 조건으로 하였고, 충방전은 0.1C/0.1C - 0.33C/0.33C - 0.5C/0.1C - 0.5C/1C - 0.5C/2C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 카보네이트(carbonate)계로 Ethylene carbonate(EC) : Ethyl methyl carbonate(EMC)=3 : 7이면서 첨가제(LiPF<sub>6</sub>)가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.

[144] 표 1은 실시예 및 비교예들의 충전용량, 방전용량, 효율, 비교예 1 대비 효율을 정리한 것이다.

[145] [표 1]

[146]

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
0.1C 충전용량 (mAh/g)	201.71	193.40	197.86	198.08	198.96
0.1C 방전용량 (mAh/g)	183.50	172.42	178.54	179.15	179.00
효율 (%)	90.97	89.15	90.23	90.44	89.96
비교예 1 대비 효율 (%)	100.00	93.96	97.29	97.62	97.54

[147] 도 8과 표 1을 참조하면, 비교예 2가 실시예 1 내지 3에 비하여 충방전 용량이 7mAh/g 이상 열위한 결과를 보인다. 즉, 비교예 2와 같이 세라믹 입자가 전사된 양극판을 물리적으로만 스택 셀로부터 분리해 전사된 세라믹 입자를 그대로 가진 채 본 발명에서 제안하는 바와 같은 활물질 재사용 방법의 단계들을 진행할 경우, 아세톤 담지와 같은 공정까지 진행한 경우에 비하여 세라믹 입자의 혼합율이 높기 때문에 이러한 결과가 나타난 것이다. 세라믹 입자 성분에 의해 저항이 증가하기 때문에 충방전 용량 저하가 발생한 것이다.

[148] 이와 같이, 실시예 1 내지 3에 따르면, 아세톤 담지와 같은 세라믹 입자 분리를 통해 용량 발현율을 비교예 2에 비하여 높일 수 있다.

[149] <실험예 6 : LCO 양극 활물질을 가진 스택 셀 분리 충방전 실험>

[150] 비교예 3 : LCO 프레스 활물질이다.

[151] 실시예 4 : 본 발명 방법의 단계들을 모두 수행하여 재사용 활물질을 얻었다. 구체적으로 도 1을 참조하여 설명한 방법의 단계 S10, S20, S30, S40 및 S50을 수행하였다. 스택 셀을 아세톤에 담지하여 양극판을 분리하고, 양극판을 550°C/0.5hr, 상승 온도 5°C/min, 공기 3L/min으로 열처리하였다. 이로써 얻어진

활물질 세척은 LiOH를 이용해 10분간 실시하였다. 재사용 LCO의 리튬 양 대비 과량 2 mol% 리튬 양의 리튬 전구체(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 투입하여 750°C에서 15시간동안 어닐링하였다.

- [152] 비교예 4 : 도 1을 참조하여 설명한 방법의 단계 S10 없이, 즉 스택 셀에서 양극판을 물리적으로만 분리한 다음, 단계 S20부터 실시예 4와 동일하게 수행하였다.
- [153] 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질을 96wt%, 도전제인 카본블랙은 2wt%, 바인더인 PVdF는 2wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조한 후 셀(CHC)을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.
- [154] 도 9는 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다. 서로 다른 전류에서, 사이클 반복 횟수에 따른 용량을 평가해 레이트 성능을 살펴 보았다. 도 9의 그래프에서 가로축은 사이클 횟수이고 세로축은 용량이다.
- [155] 전압은 3~4.55V 조건으로 하였고, 충방전은 0.2C/0.2C - 0.1C/0.1C - 0.5C/0.2C - 0.5C/1C - 0.5C/2C - 0.5C/1C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 카보네이트계로 EC : Dimethyl carbonate(DMC) : EMC=3 : 4 : 3이면서 첨가제(LiPF<sub>6</sub>)가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.
- [156] 표 2는 실시예 및 비교예들의 충전용량, 방전용량, 효율, 비교예 3 대비 효율을 정리한 것이다.

[157] [표 2]

			비교예 3	비교예 4	실시예 5
CHC	0.2C 충전용량	mAh/g	208.67	201.44	206.60
	0.2C 방전용량		195.48	187.23	191.65
	0.2C 효율	%	93.67	92.94	92.76
Normalization (비교예 3 대비)	0.2C 효율	%	100.00	95.77	98.04

- [159] 도 9와 표 2를 참조하면, 비교예 4가 실시예 5에 비하여 충방전 용량이 열위한 결과를 보인다. 즉, 비교예 4와 같이 세라믹 입자가 전사된 양극판을 물리적으로만 스택 셀로부터 분리해 전사된 세라믹 입자를 그대로 가진 채 본 발명에서 제안하는 바와 같은 활물질 재사용 방법의 단계들을 진행할 경우, 아세톤 담지와 같은 공정까지 진행한 경우에 비하여 세라믹 입자의 혼합율이 높기 때문에 이러한 결과가 나타난 것이다. 세라믹 입자 성분에 의해 저항이 증가하기 때문에 충방전 용량 저하가 발생한 것이다.
- [160] 이와 같이, 실시예 5에 따르면, 아세톤 담지와 같은 세라믹 입자 분리를 통해 용량 발현율을 비교예 4에 비하여 높일 수 있다.

- [161] <실험예 7 : LCO 양극 활물질의 재사용 방법 효과 확인>
- [162] 아래 실시예 및 비교예들과 같은 방법으로 각기 양극 활물질을 준비해, LiF 잔존량, 전기화학 성능 등을 평가하였다.
- [163] 비교예 5 : 재사용 활물질이 아닌 프레스한 LCO를 사용하였다. 비교예 3과는 다른 활물질이다.
- [164] 실시예 6 : 구체적으로 도 1을 참조하여 설명한 방법의 단계 S10, S20, S30, S40, S50을 수행하였다. 비교예 5와 같은 양극 활물질로 만든 양극판을 포함하는 스택 셀을 만든 후, 이를 아세톤에 담지하여 양극판을 분리하고, 양극판을 공기 중에서 550°C/0.5hr 열처리하였다. 세척은 LiOH를 이용해 10분간 실시하였다. 재사용 LCO의 리튬 양 대비 과량 2 mol% 리튬 양의 리튬 전구체(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 투입하여 750°C에서 15시간동안 어닐링하였다.
- [165] 비교예 6 : 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S30의 열처리만 실시해 바인더, 도전제 제거 및 Al 집전체를 분리하고 LCO 활물질을 수거하였다. 단계 S30은 실시예 6에서와 동일한 조건으로 실시하였다. 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S40의 표면 개질과 단계 S50의 결정구조 회복은 실시하지 않았다.
- [166] 비교예 7 : 비교예 6에서 더 나아가 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S40의 표면개질을 실시해 LCO 활물질을 수거하였다. 즉, 표면개질은 하되 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S50의 결정구조 회복은 실시하지 않았다. 단계 S40은 실시예 6에서와 동일한 조건으로 실시하였다.
- [167] 비교예 6과 비교예 7 에서 회수된 활물질 내 LiF 잔존량을 알기 위하여 ICP로 F를 검출하여 분석하였다. 비교예 6에서는 F 함량이 1450mg/kg으로 측정이 되었고 비교예 7에서는 30 ppm 이하로 측정이 되었다. 회수된 양극 활물질 내 F 함량이 비교예 6에 비하여 비교예 7에서 현저히 저하된 것을 확인할 수 있다. 즉, 세척에 의해 LiF가 리튬 화합물 수용액에 완전히 녹아, ICP로 검출이 되지 않을 정도로까지 제거가 된 것이다. 따라서, 단계 S40에 의해 LiF 제거가 탁월하다는 것을 알 수 있다.
- [168] 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질을 96wt%, 도전제인 카본블랙은 2wt%, 바인더인 PVdF는 2wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조한 후 셀을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.
- [169] 도 10은 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다. 서로 다른 전류에서, 사이클 반복 횟수에 따른 용량을 평가해 레이트 성능을 살펴 보았다. 평가에 사용한 장비는 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 충방전 실험장치이다. 측정 장치나 방법에 따른 편차는 없다. 도 10의 그래프에서 가로축은 사이클(cycle) 횟수이고 세로축은 용량(capacity)이다.
- [170] 전압은 3~4.5V 조건으로 하였고, 초기 포메이션(formation) 충방전은 0.2C/0.2C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 EC : EMC=3 : 7이면서 첨가제가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.

- [171] 도 10을 참조하면, 재사용 활물질이지만 본 발명에 따른 표면개질과 결정구조 회복을 실시하지 않은 비교예 6에서 가장 낮은 레이트 성능을 확인할 수 있다. 이는 단계 S30과 같은 고온 열처리 과정에서 바인더와 도전제가  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 제거되면서 양극 활물질 표면의 리튬과 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ 가 형성되고 바인더에 존재하던 F와 반응하여  $\text{LiF}$  혹은 금속 불화물이 형성되었기 때문이다. 뿐만 아니라 LCO 표면에서 열분해로 생성되는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 인해 낮은 전지 특성을 보이는 것으로 판단된다.
- [172] 비교예 7은 비교예 6에 비해 표면개질은 실시한 것이다. 비교예 7은 표면에 생성된 반응물들을 세척을 통해 제거하였기 때문에 비교예 6에 비해 더 좋은 결과를 얻을 수 있었던 것으로 평가된다.
- [173] 실시예 6은 비교예 7에 비해 어닐링까지 실시한 것이다. 활물질을 회수하는 과정 중에서 손실된 리튬을 보충하고 결정성을 회복하기 위하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 어닐링한 것이다. 공정 중 발생하는 리튬의 부족량을 보충할 수 있을 뿐만 아니라 재생 중에 활물질 표면에 나타날 수 있는 변형구조 및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 다시 LCO 결정구조로 환원시켜, 비교예 5의 프레스한 활물질 초기 특성보다 개선된 결과를 보이는 것으로 확인된다.
- [174] 이와 같이 본 발명에 따르면 직접 재사용할 수 있는 수준으로 양극 스크랩으로부터 활물질을 회수할 수 있다. NMP, DMC, 메탄올과 같은 유독 및 폭발 위험의 용매를 사용하지도 않아 안전하고, 열처리, 세척 및 건조, 어닐링 등 간단한고 안전한 방법을 이용하므로 대량 생산에도 적합하다.
- [175] 도 11은 실시예 및 비교예들 활물질의 XRD 패턴이다. XRD 패턴에서 가로축은  $2\theta(\text{Theta})(\text{degree}, \text{도})$ 이고, 세로축은 세기(intensity)이다. XRD 패턴은 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 X선 회절 장치를 이용해 얻을 수 있었다. 예를 들어 Rigaku사의 X-선 회절분석기 XG-2100를 사용하여 분석할 수 있다. 하지만 장치나 방법에 따른 편차가 없다.
- [176] 도 11의 (a)는 비교예 5, 즉 프레스한 LCO의 XRD 패턴이다. (b)는 비교예 6 활물질, (c)는 비교예 7 활물질의 XRD 패턴이다. (b), (c)를 (a)와 비교해 보면,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  상이 확인된다. 즉, 단계 S30의 열처리 과정에서 LCO의 표면에  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 생성이 된다는 것을 확인할 수 있다.
- [177] 도 11의 (d)는 실시예 6 활물질의 XRD 패턴이다. (c)와 (d)를 비교하면, 단계 S50의 어닐링을 통해  $\text{Co}_3\text{O}_4$  상은 없어지고 결정구조가 LCO로 회복되었음을 알 수 있다. XRD 패턴에서 회절 피크의 위치를 보면 (d)의 결정구조는 (a)의 결정구조와 유사하다. 따라서, 본 발명에 따른 실시예 6이 비교예 5의 프레스한 활물질 수준으로 회복된 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따르면 직접 재사용할 수 있는 수준으로 스택 셀로부터 양극 활물질을 회수할 수 있다.
- [178] 도 12는 실시예 및 비교예 활물질의 SEM 사진이다. SEM 사진은 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 SEM 장치로 촬영하였다. 하였다. 예를 들어 HITACHI사의 s-4200을 사용하여 촬영할 수 있다. 하지만 측정 장치나 방법에 따른 편차가

없다.

- [179] 도 12의 (a)는 비교예 5의 프레스한 LCO의 SEM 사진이고, (b)는 실시예 6의 재사용 활물질의 SEM 사진이다. 프레스한 LCO와 비교했을 때 실시예의 회수된 LCO도 동일한 형상을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, LCO만 관찰이 되고 있으므로 바인더 및 도전재가 고온 열처리 과정에서 제거되었음이 확인된다. 따라서, 공기 중에서의 열처리만으로도 집전체로부터 활물질이 분리되고 활물질 표면에 바인더나 도전재가 거의 남아있지 않다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따르면 복잡한 방법이나 유해한 물질을 사용하지 않고도 집전체와 활물질 분리가 가능해져 활물질을 환경친화적으로 회수할 수 있다. 산을 이용하지 않고도 재사용할 수 있어 중화 공정이나 폐수 처리 공정이 필요하지 않아 환경 이슈를 완화하고 공정비를 절감할 수 있다.
- [180] 도 13은 실시예 및 비교예들 활물질의 입도 분포 그래프이다. 입도 분포는 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 입도 분석기로 얻을 수 있다. 예를 들어 Horiba LA 950V2 입도분석기를 이용하여 특정할 수 있다. 하지만 측정 장치나 방법에 따른 편차가 없다. 도 13에서 가로축은 입자의 크기(particle size, um)이고 세로축은 부피(volume) %이다.
- [181] 실시예 6 및 비교예 6, 7에서 회수된 활물질 모두 비교예 5의 프레스한 LCO 대비 입도 분포가 유사하다. 동일한 입자의 크기를 가진 입자의 부피%가 +/- 2% 이내의 범위에서만 차이를 가지는 경우에 입도 분포가 유사하다고 정의한다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 활물질의 입도 분포가 달라지지 않아 초기 특성이 거의 그대로 유지가 되며 이를 재사용한 전지 특성이 프레스한 활물질을 사용한 전지 특성과 유사한 수준이 될 것으로 기대할 수 있다.
- [182] LCO 양극 활물질 이외에도 NCM계 양극 활물질에 대해 본 발명에 따른 방법을 적용해 재사용 활물질을 얻어 확인한 결과, 본 발명에 따른 방법으로 프레스한 활물질과 유사한 수준의 재사용 활물질을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 실험예 8에서 설명한다.
- [183] <실험예 8 : NCM계 양극 활물질의 재사용 방법 효과 확인>
- [184] 실시예 7 : 도 2를 참조하여 설명한 방법의 단계 S110, S120, S130, S140 및 S150을 수행하였다. 우선, 스택 셀을 아세톤에 담지하여 양극판을 분리하고, 양극판을 550°C/0.5hr, 상승 온도 5°C/min, 공기 3L/min으로 열처리해 활물질을 분리하였다. 활물질 세척은 LiOH를 이용해 10분간 실시하였다. 원재료 활물질 안의 리튬과 다른 금속의 몰 비(ICP 분석)를 기준으로 하여, 공정 중 리튬을 0.09 몰 비로 더 첨가할 수 있는 양의 리튬 전구체(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 활물질에 투입하여 750°C에서 15시간동안 어닐링하였다. 이론상 프레스한 활물질의 경우 리튬 : 다른 금속 몰 비가 1 : 1이지만 이를 확인하는 장비인 ICP 장비의 평균 오차가 ±0.05, 바람직하게는 ±0.02 정도이기 때문에 ICP 측정을 통한 원재료 활물질의 리튬 : 다른 금속 몰 비가 1 ± 0.05 : 1일 수 있다. 본 실험에서는 ICP 분석을 통해 그 분석 비율을 기준으로 리튬 전구체를 첨가하였다.

- [185] 실시예 8 : 실시예 7에 추가하여, 도 2의 단계 S160의 활물질 표면 보호층 회복 공정도 진행하였다. 보론을 첨가하기 위해 1000ppm H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하여 300°C/5hr, 상승 속도 2°C/min, 공기 3L/min으로 코팅하는 단계를 수행하였다.
- [186] 비교예 8 : 재사용 활물질이 아닌 프레스한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물을 사용하였다.
- [187] 비교예 9 : 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S130의 열처리만 실시해 바인더, 도전제 제거 및 Al 집전체를 분리하고 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질을 수거하였다. 단계 S130은 실시예 7에서와 동일한 조건으로 실시하였다. 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S140의 세척과 단계 S150의 어닐링 및 S160의 표면 코팅 공정은 실시하지 않았다.
- [188] 비교예 10 : 비교예 9에서 더 나아가 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S140의 세척까지는 실시해 활물질을 수거하였다. 즉, 표면개질은 하되 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S150의 결정구조 회복과 단계 S160의 표면 코팅 공정은 실시하지 않았다. 단계 S140은 실시예 7에서와 동일한 조건으로 실시하였다.
- [189] 비교예 11 : 비교예 9에서 더 나아가 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 S140의 표면개질은 실시하지 않고 단계 S150의 결정구조 회복까지만 실시해 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질을 수거하였다. 결정구조 회복을 위한 어닐링에서는 실시예 7에서와 달리 리튬 전구체를 첨가하지 않고 실시하였다.
- [190] 비교예 12 : 실시예 7과 동일하게 단계 S130, S140 및 S150까지만 진행하였다. 단, 결정구조 회복을 위한 어닐링에서는 실시예 7에와 달리 리튬 전구체를 첨가하지 않고 실시하였다.
- [191] 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질에 대해 ICP 분석을 실시하여, 활물질 내 리튬과 다른 금속의 비율, 및 B나 W와 같은 특정 원소의 양도 분석하였다.
- [192] 그리고, 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질을 96.25wt%, 도전제인 카본블랙은 1.5wt%, 바인더인 PVdF는 2.25wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조한 후 셀(CHC)을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.
- [193] 본 발명의 단계 S130, S140을 거치는 동안 양극 활물질 내 리튬 성분의 변화가 있는지를 보기 위하여 ICP로 활물질 내 리튬/다른 금속의 비율을 분석하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[194] [표 3]

[195]

	비교예 8	비교예 9	비교예 10
활물질 내 리튬과 다른 금속의 비율	0.99	0.95	0.91

- [196] 표 3을 참조하면, S130의 열처리를 거치면서 비교예 9는 비교예 8에 비해 대략 0.2~0.5 정도, S140의 세척과 건조를 거치면서 비교예 10은 비교예 9에 비해 대략 0.2~0.5 정도로 리튬/다른 금속의 비율이 감소함을 확인할 수 있다. NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물은 비교적 입자 비표면적이 크고 스피넬 구조로의 변화로 인해 다른 금속 대비 리튬 비율의 감소폭이 큰 것으로 보인다. 따라서, 부족해지는 리튬을 보충해야만 한다는 것을 알 수 있다.
- [197] 표 3은 ICP 분석으로 측정된 값으로서, 앞서 언급한 바와 같이 ICP 분석은  $\pm 0.02$  정도의 오차값을 가진다. 그러므로 프레시한 활물질인 비교예 8에서도 리튬과 다른 금속간 비율이 1보다 작을 수 있다. 따라서, 손실된 리튬을 보충하기 위해 첨가하는 리튬 전구체의 양은 활물질층에 사용된 원재료 활물질(즉, 프레시한 활물질) 안의 리튬과 다른 금속의 비율(ICP 분석한 몰 비) 기준으로 감소된 만큼의 리튬 함량을 첨가해 주도록 한다.
- [198] 도 14와 도 15는 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다. 서로 다른 전류에서, 사이클 반복 횟수에 따른 용량을 평가해 레이트 성능을 살펴 보았다. 평가에 사용한 장비는 실험실에서 잘 사용하는 일반적인 충방전 실험장치이다. 측정 장치나 방법에 따른 편차는 없다. 도 14 및 도 15의 그래프에서 가로축은 사이클 횟수이고 세로축은 용량이다.
- [199] 전압은 3~4.3V 조건으로 하였고, 초기 포메이션 충방전은 0.1C/0.1C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 카보네이트계로 EC : EMC=3 : 7이면서 첨가제가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.
- [200] 먼저 도 14를 참조하면, 탈리를 위한 1차 열처리(550°C/30분)를 한 후 표면 개질 전 비교예 9와 표면 개질 후 비교예 10을 보면 표면 개질을 해 준 비교예 10에서 전극 용량이 급격히 감소되는 결과를 보인다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 내의 Ni이 수분에 의해 암염화되어 용량이 감소되었기 때문이다.
- [201] 그러나, 표면 개질을 하지 않고 어닐링(750°C/15 시간)을 할 경우, 이는 비교예 11에 해당하는데, 비교예 9와 비교시 용량 개선 효과가 거의 없다. 이것은 표면 개질을 하지 않을 경우 활물질 표면에 남아 있는 LiF 때문이다. 이것은 앞선 실험에 7에서 세척을 실시해야 LiF가 만족할만한 수준으로 제거된다는 것으로 보여준 바 있다.
- [202] 1차 열처리 후 표면 개질도 하고 어닐링도 하게 되면, 비교예 12에서 보는 바와 같이 용량이 증가된다. 이것은 비록 표면 개질 단계 후에는 비교예 10에서와 같이 용량이 감소가 되나, 표면 개질로 LiF가 제거된 후에 어닐링을 통해 Ni 암염이 감소되고 그 구조가 육방정으로 회복되기 때문이다.
- [203] 다음으로 도 15를 참조하면, 비교예 12에 비해서 실시예 7의 용량 개선이 확인된다. 실시예 7은 비교예 12 대비 어닐링시 리튬 전구체를 첨가한 것이다. 이와 같이 리튬 전구체를 첨가해 줌으로써 앞선 단계들에서 손실된 리튬을 보충해 용량이 개선됨을 알 수 있다. 열처리와 세척을 거치면서 리튬이 손실됨은

표 3을 참조하여 설명한 바 있다.

- [204] 리튬 화합물은 ICP 분석(표 3) 결과를 토대로 기존 양극 활물질 내 리튬 함량 대비 손실된 비율 만큼을 첨가하여 주었으며 그 결과 0.09~0.1 몰 비를 첨가할 경우 비교예 8과 동등 수준의 용량 개선 효과를 보인다는 것을 추가 실험으로 확인하였다.
- [205] 이와 같이 본 발명에 따르면 직접 재사용할 수 있는 수준으로 양극 스크랩으로부터 활물질을 회수할 수 있다. NMP, DMC, 메탄올과 같은 유독 및 폭발 위험의 용매를 사용하지도 않아 안전하고, 열처리, 세척 및 건조, 어닐링 등 간단한고 안전한 방법을 이용하므로 대량 생산에도 적합하다.
- [206] 상기 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질에 대해 ICP 분석을 실시하여, 특정 원소의 양도 분석하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[207] [표 4]

[208]

	B 함량 (mg/kg)	W 함량 (mg/kg)
비교예 8	500	3100
비교예 9	200	2700
비교예 10	ND	200
비교예 12	ND	200
실시예 7	ND	200

- [209] 본 실험에 사용한 프레스한 활물질은 비교예 8에서 보는 바와 같이 B와 W를 더 포함하고 있는 것이었다. 비교예 9를 보면, 열처리를 거치면서 B와 W 함량이 감소하고, 나머지 결과들을 보면 이후 공정들에서 B는 거의 모두 제거가 됨을 알 수 있다. ND는 30 ppm 이하 측정된 것을 의미한다. W의 경우에는 비교예 10과 같이 세척을 통한 표면 개질 과정에서 많은 양이 제거되는 것을 알 수 있다.
- [210] 그러므로, 최초에 사용한 활물질의 종류에 따라서는 공정 중 일부 특정 원소가 손실이 될 수 있고, 특히 세척을 통한 표면 개질 과정에서 완전히 제거되거나 소량만 남는 경우가 생길 수도 있기 때문에 실시예 7과 같이 어닐링 단계까지만 수행해서는 완전한 특성 회복이 어려운 경우도 존재할 수 있다. 그러한 경우에는 본 발명에서 제안하는 바와 같이 추가의 표면 코팅 단계 S160를 실시하는 것이 바람직하다. 표면 코팅 단계는 본 실험예의 경우 B와 W를 코팅하는 것이 된다. 표면 코팅은 양극 활물질의 표면 보호층으로 작용할 수 있다. 표면 코팅은 부족해진 특정 원소를 보충해주는 동시에, 프레스한 활물질에 있던 표면 보호층을 재건해주는 공정이 될 수도 있다. 본 실험에 사용한 프레스한 활물질의 경우 표면 보호층이 B-W로 되어 있는 것으로, 공정 중 리튬 손실량은 활물질

자체의 리튬 대비 다른 금속 비율 1 : 1 아닌 (활물질 자체 리튬 + 표면 보호층 형성 리튬) : 다른 금속 비율로 그 의미가 해석되어진다. 그러므로 위 실험에서 비교예 10에서와 같이 손실된 0.09 몰비는 양극 활물질 내 리튬과 표면 보호층 형성용 리튬이 합쳐진 리튬 양으로 해석될 수 있고, 실시예들에서는 그 만큼의 리튬을 보충해 줄 수 있는 리튬 전구체를 추가한 것이다.

[211] <실험예 9 : 고함량 Ni NCM계 양극 활물질의 재사용 방법 효과 확인>

[212] 비교예 13 : 고함량 Ni NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 프레스 활물질이다.

[213] 실시예 9 : 본 발명 방법의 단계들을 모두 수행하여 재사용 활물질을 얻었다.

구체적으로 도 3을 참조하여 설명한 방법의 단계 S210, S220, S230, S240, S250, S260 및 S270을 수행하였다. 스택 셀을 아세톤에 담지하여 양극판을 분리하고, 양극판을 550°C/0.5hr, 상승 온도 5°C/min, O<sub>2</sub> 3L/min으로 열처리하였다. 이로써 얻어진 활물질 세척은 단계 S240에서 2회로 실시하였다. 1회는 활물질 :

세척액=1 : 30 비율로 300rpm/10min 동안 교반 후 감압 필터로 활물질만

뽑아내었다. 다시 활물질 : 세척액=1 : 10 비율로 세척하였다. 다음으로 리튬

전구체인 LiOH를 0.11mol 첨가하여 750°C/5hr, O<sub>2</sub>는 3L/min으로 공급하여 본

발명의 양극 활물질 재사용 방법의 단계 S250 어닐링을 실시하였다. 그런 다음,

표면 잔류 리튬을 제거하는 수세 공정 단계인 S260을 수행하였다. 수세는 활물질

: 수세액 = 1 : 1, 300rpm/1min 교반 후 감압 필터 후 하룻밤 진공 건조(130°C

건조)하였다. 이후 보론을 첨가하기 위해 1000ppm H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 첨가하여 300°C/5hr,

상승 속도 2°C/min, 공기 3L/min으로 코팅하는 단계 S270을 수행하였다.

[214] 실시예 10 : 실시예 9와 동일한 공정으로 양극 활물질을 회수하였다. 다만 S250 단계에서 첨가하는 리튬 전구체 양을 증가시켜 0.13mol로 하였다.

[215] 실시예 11 : 실시예 9와 동일한 공정으로 양극 활물질을 회수하였다. 다만 S250 단계에서 첨가하는 리튬 전구체 양을 증가시켜 0.15mol로 하였다.

[216] 실시예 12 : 실시예 9와 동일한 공정으로 양극 활물질을 회수하였다. 다만 S250 단계에서 첨가하는 리튬 전구체 양을 증가시켜 0.17mol로 하였다.

[217] 비교예 14 : 실시예 9와 동일하나 2차 세척 단계 없이, 즉 단계 S260을 실시하지 않았다.

[218] 비교예 15 : 실시예 10과 동일하나 2차 세척 단계 없이, 즉 단계 S260을 실시하지 않았다.

[219] 비교예 16 : 실시예 11과 동일하나 2차 세척 단계 없이, 즉 단계 S260을 실시하지 않았다.

[220] 양극 활물질 96.25wt%, 도전제인 카본블랙은 1.5wt%, 바인더인 PVdF는 2.25wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조한 후 셀(CHC)을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.

[221] 도 16과 도 17은 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다. 서로 다른 전류에서, 사이클 반복 횟수에 따른 용량을 평가해 레이트 성능을 살펴 보았다. 평가에 사용한 장비는 실험실에서 잘 사용하는 일반적인

충방전 실험장치이다. 측정 장치나 방법에 따른 편차는 없다. 도 16 및 도 17의 그래프에서 가로축은 사이클 횟수이고 세로축은 용량이다.

[222] 전압은 3~4.3V 조건으로 하였고, 충방전은 0.1C/0.1C - 0.33C/0.33C - 0.5C/0.1C - 0.5C/1C - 0.5C/2C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 카보네이트계로 EC : EMC=3 : 7이면서 첨가제가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.

[223] 먼저 도 16을 참조하면, 프레스한 활물질인 비교예 13과 실시예 9 내지 12를 비교하여 나타내었다. 그리고 표 5는 이들의 충전용량, 방전용량, 효율을 정리한 것이다.

[224] [표 5]

[225]

시료 내역	충전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)
비교예 13	228.58	207.82	90.91
실시예 9	225.01	199.44	88.63
실시예 10	226.45	203.35	89.79
실시예 11	228.41	207.22	90.7
실시예 12	227.59	205.87	90.45

[226] 도 16과 표 5를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 리튬 전구체 첨가 후 어닐링 후 표면 잔류 리튬 전구체까지 2차 세척으로 제거한 경우, 프레스 활물질과 동등 수준의 충방전 용량을 보인다. 공정 중 소실된 리튬양 0.11mol보다 과잉의 양 첨가시, 즉 실시예 9에 비하여 실시예 10 내지 12로 갈수록 용량 발현율이 높아진다. 초기 용량뿐만 아니라 C-레이트 용량도 프레스 활물질과 유사한 수준임을 확인하였다.

[227] 다음으로 도 17은, 샘플 1과 비교예 14 내지 16을 비교하여 나타낸 것이다. 비교예 14 내지 16은 어닐링 후의 2차 세척 단계를 진행하지 않은 것이다. 표 6은 충전용량, 방전용량, 효율을 정리한 것이다.

[228] [표 6]

[229]

시료 내역	충전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)	효율 (%)
비교예 13	228.58	207.82	90.91
비교예 14	224.7	196.18	87.3
비교예 15	224.86	196.85	87.54
비교예 16	223.39	196.33	87.88

[230] 도 17과 표 6을 참조하면, 리튬 전구체 첨가 후 어닐링을 하였어도 그 후 표면

잔류 리튬 전구체 제거를 하지 않으면 프레스si 활물질 대비 낮은 용량 발현율을 보인다는 것을 확인할 수 있다. 공정 중 소실된 리튬 양 0.11mol과 과잉의 양 첨가시 초기 용량에서는 차이가 없으나 high C-레이트에서는 과잉 리튬양 첨가시 용량이 조금 높아진다.

- [231] 표면 잔류 리튬 전구체 수세 전후 잔존 리튬 양을 분석하였다. 비교예 13, 실시예 11, 실시예 12, 비교예 16에 대해 각 활물질 5g을 취해 각각 100ml 증류수에 분산, 300 rpm으로 5분간 혼합한 후 활물질을 필터링해 걸러냈다. 빠져나온 용액에 0.1M HCl 용액을 적정해가면서 pH 및 활물질에서 녹아 나온 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도를 계산하여 값을 얻는다. 과량의 LiOH는 전극 제작 과정 중 용매(NMP)에 녹으면 용매를 염기성화 시키게 된다. 염기성화된 용매는 바인더와 섞이며 슬러리를 겔화(gelation)시키게 되어 전극을 제작할 수 없게 만든다. 또한 과량의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 전해질 내에 존재하는 극소량의 물 분자에 의해 생성되는 HF에 의해 쉽게 공격 받아 분해되어 가스를 발생시킨다. 따라서, LiOH나 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 같이 잔류 리튬을 제공하는 리튬 화합물을 제거해야 한다.

[232] [표 7]

[233]

시료 내역	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (wt.%)	LiOH (wt.%)	합계 (wt.%)
비교예 13	0.115	0.401	0.516
실시예 11	0.14	0.32	0.46
실시예 12	0.187	0.301	0.489
비교예 16	0.278	0.545	0.823

- [234] 비교예 16처럼 표면 잔류 리튬을 제거하지 않을 경우 잔존 리튬의 함량 합계가 Li가 0.823wt.%인 반면, 본 발명에 따른 실시예 11, 12처럼 표면 잔류 리튬을 제거할 경우 비교예 13과 유사한 수준으로 잔류 리튬 관리가 됨을 확인할 수 있다.

- [235] 이와 같이 본 발명에 의하면, 단순하고, 친환경적이고, 경제적인 방법을 이용하여 스택 셀로부터 양극 활물질을 회수해 재사용할 수 있고, 이렇게 얻은 재사용 양극 활물질을 가지고 리튬 이차전지를 제조하더라도 전지의 성능에 문제가 없다.

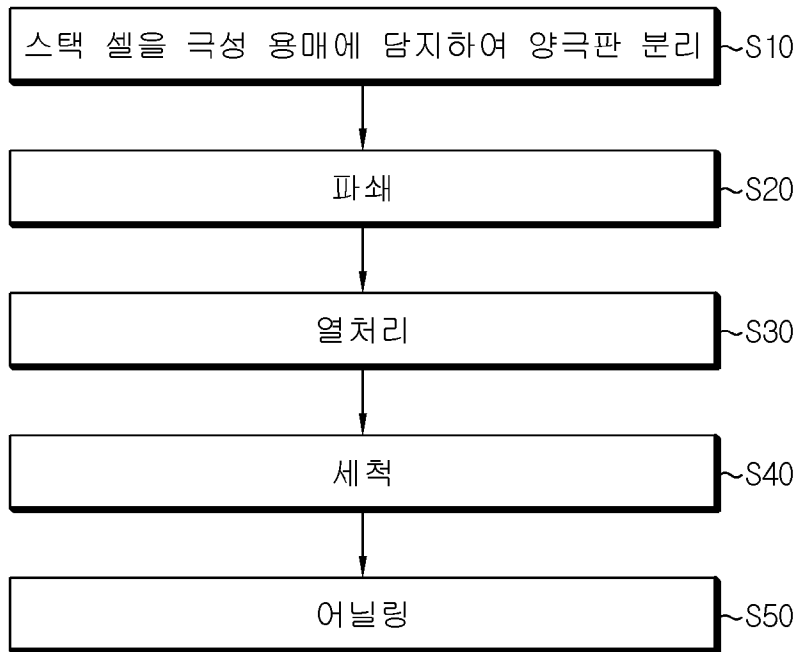
- [236] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 당업자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

## 청구범위

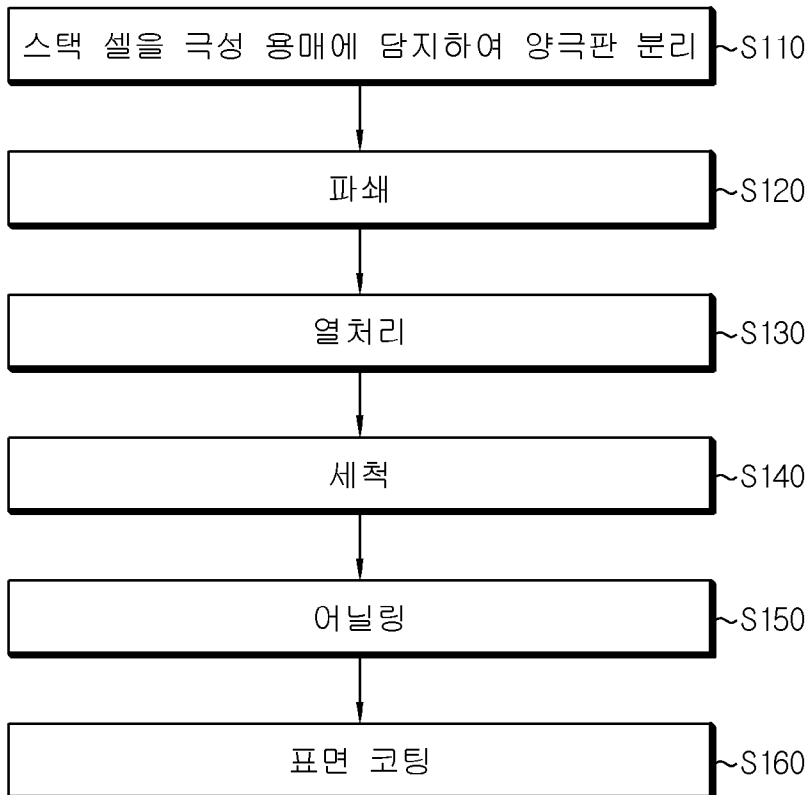
- [청구항 1] 적층되어 합체된 양극판, 분리막 및 음극판을 포함하는 스택 셀을 극성 용매에 담지하여 상기 양극판을 분리하는 단계;  
분리된 상기 양극판을 열처리하여 상기 양극판의 양극 활물질층 안의 바인더와 도전재를 열분해함으로써, 상기 양극판의 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계;  
회수된 활물질을 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 세척하는 단계; 및  
세척된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하여 재사용 가능한 활물질을 얻는 단계를 포함하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 극성 용매로 아세톤을 이용하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 어닐링된 활물질에 표면 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 어닐링된 활물질을 세척한 다음 표면 코팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 열처리하는 공기 중 또는 산소 분위기 300 ~ 650°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 세척은 상기 회수된 활물질을 상기 리튬 화합물 수용액 함침과 동시에 교반하여 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 어닐링에 사용되는 리튬 전구체는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> 및 Li<sub>2</sub>O 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 상기 활물질층에 사용된 원재료 활물질 안의 리튬과 다른 금속의 비율 대비해서 손실된 리튬 비율 만큼을 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 리튬을 0.001 ~ 0.4 몰 비로 첨가하는 양을 첨가하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.0001 ~ 0.1 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.

- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 어닐링은 공기 중 또는 산소 분위기 400 ~ 1000°C에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 어닐링하는 단계의 온도는 상기 리튬 전구체의 녹는점을 초과하는 온도인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 활물질층 안의 활물질은 분말 형태로 회수되며 상기 바인더나 도전재의 탄화로 생기는 탄소 성분이 표면에 남아 있지 않는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 15] 제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 표면 코팅하는 단계는 금속, 유기 금속 및 탄소성분 중 1종 이상을 고상 또는 액상 방식으로 표면에 코팅 후 100 ~ 1200°C에서 열처리하는 것임을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 16] 제4항에 있어서, 상기 양극 활물질은 니켈, 코발트 및 망간 또는 알루미늄을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물이고, 상기 니켈의 함량은 상기 전이금속의 총 몰수를 기준으로 60몰% 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 17] 제1항에 있어서, 상기 재사용 가능한 활물질은 플루오린(F)의 함량이 100ppm 이하인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 18] 제1항에 있어서, 상기 세척하는 단계 이후 세척한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.

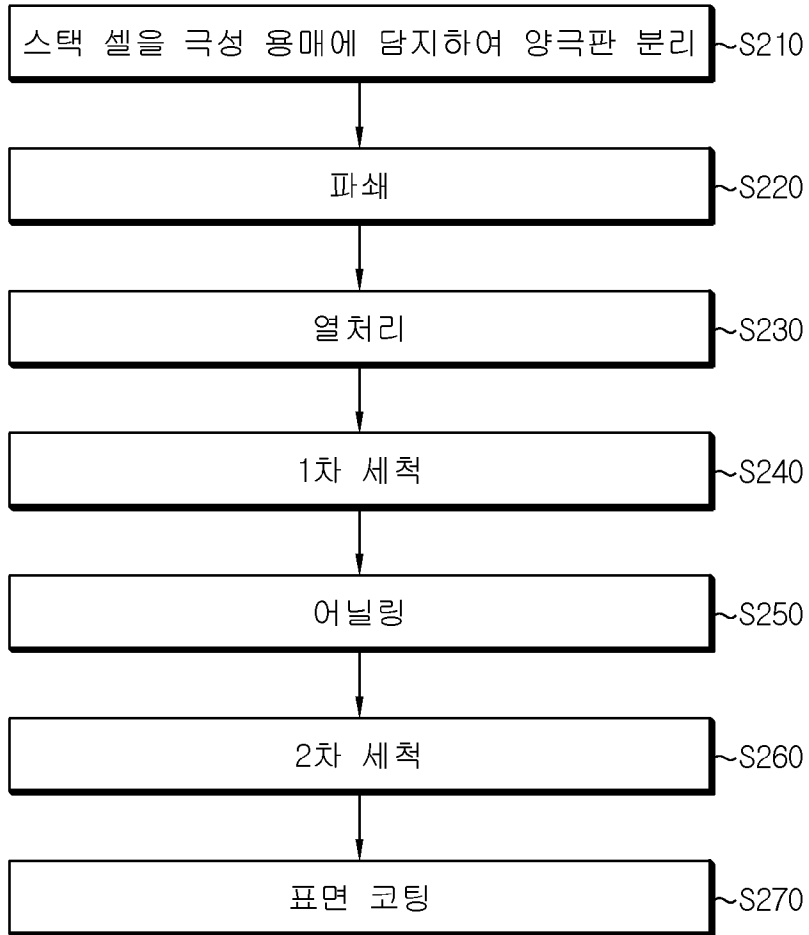
[도1]



[도2]



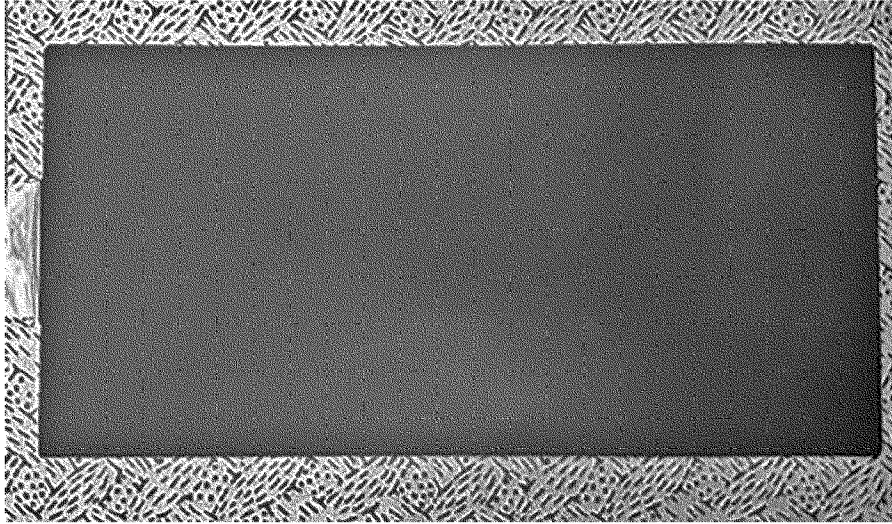
[도3]



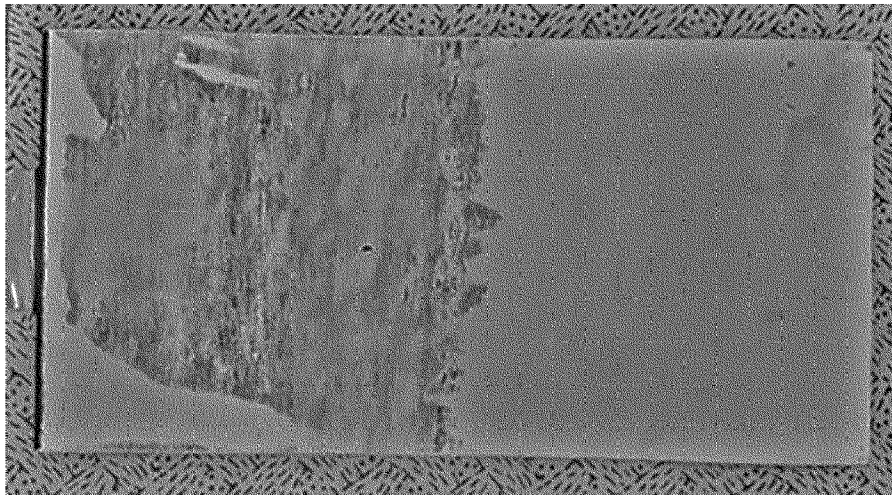
[도4a]



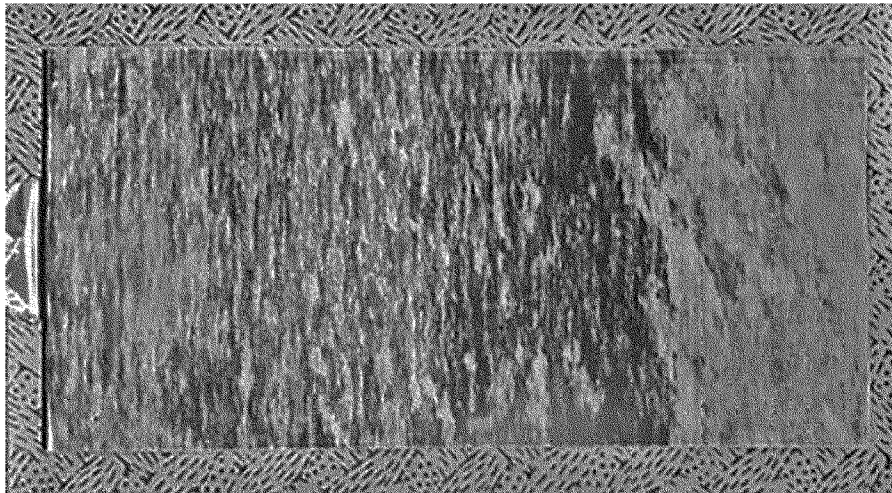
[도4b]



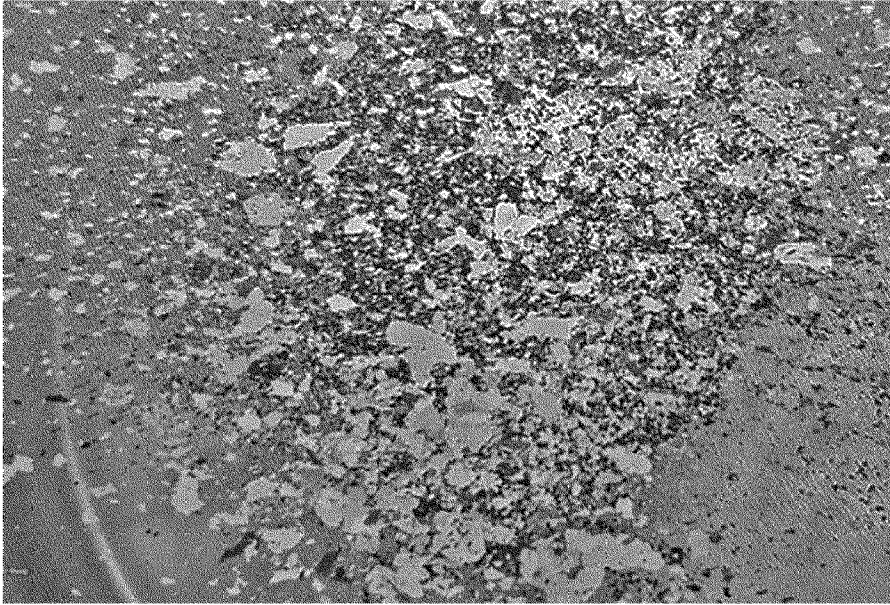
[도4c]



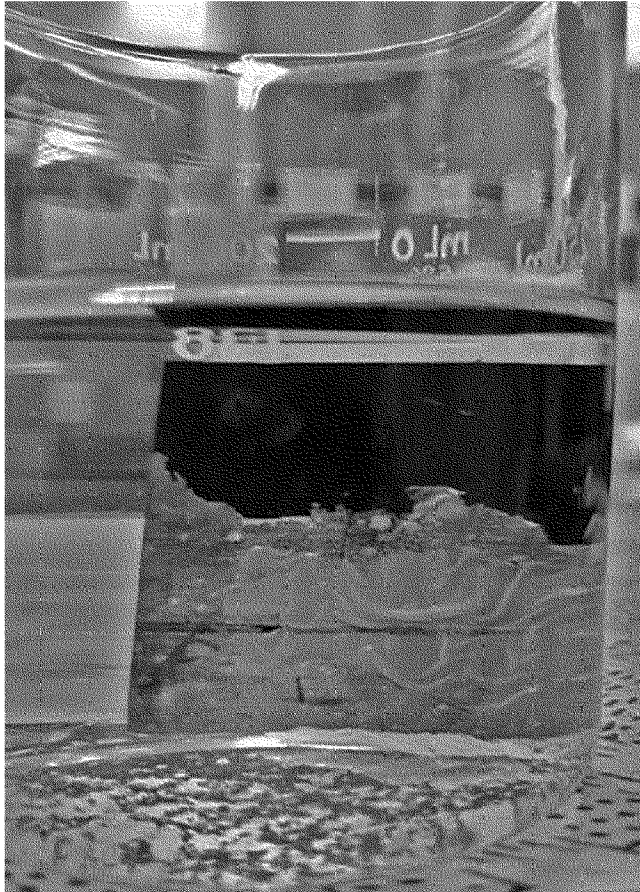
[도4d]



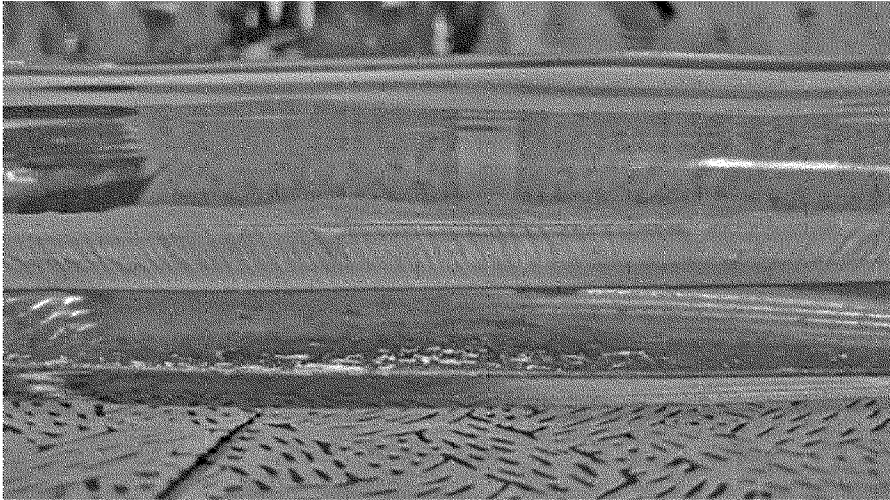
[도5]



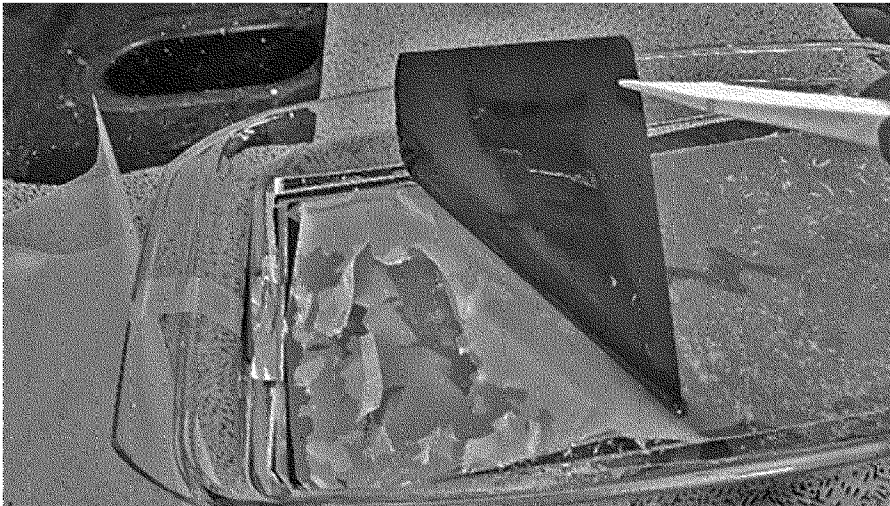
[도6]



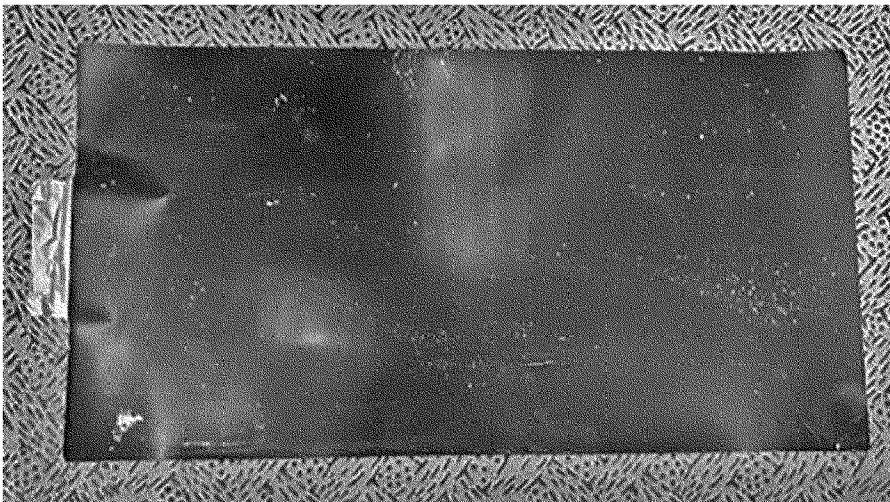
[도7a]



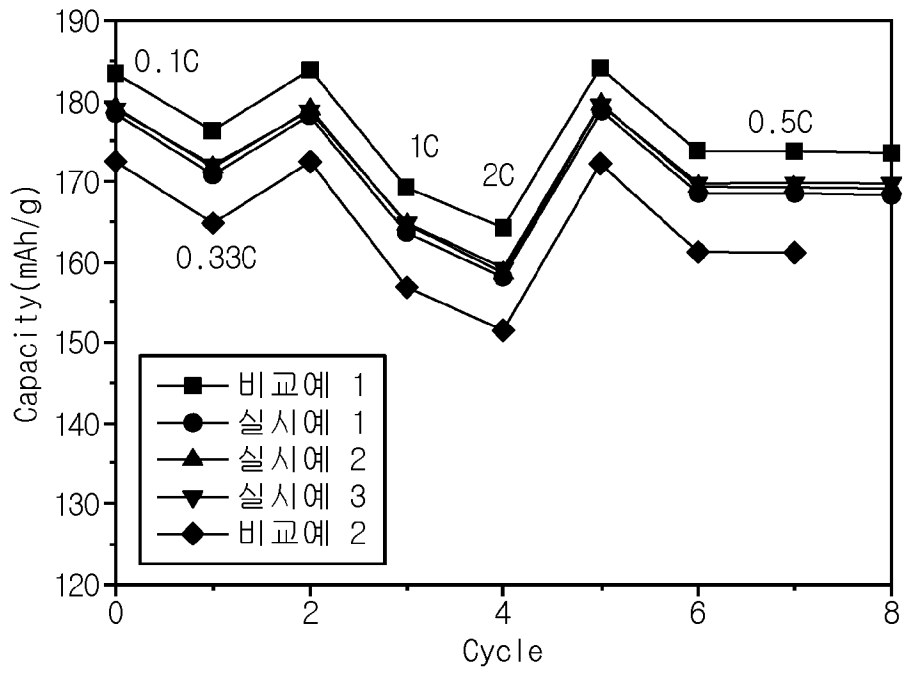
[도7b]



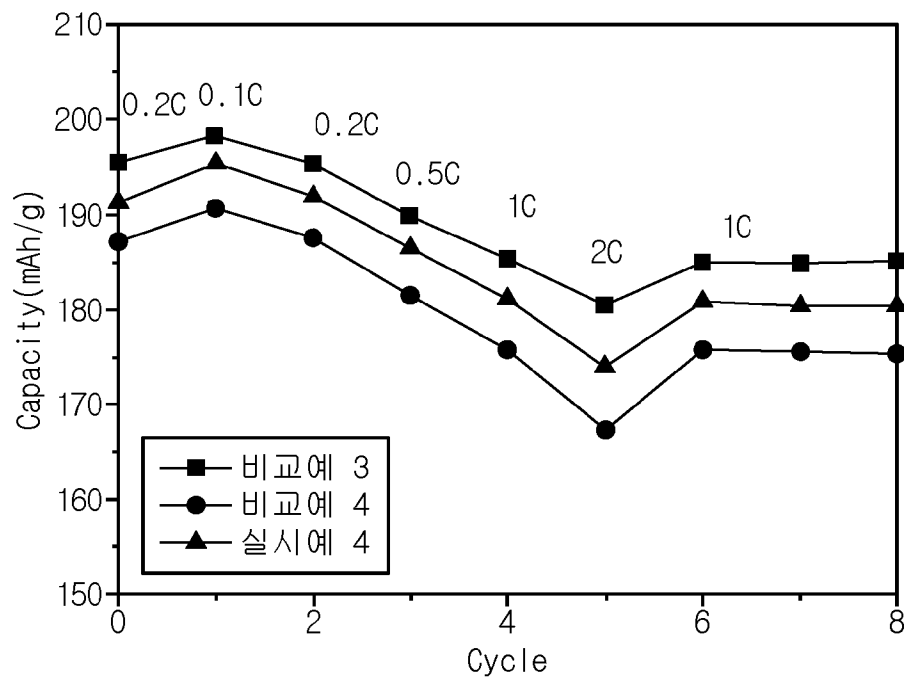
[도7c]

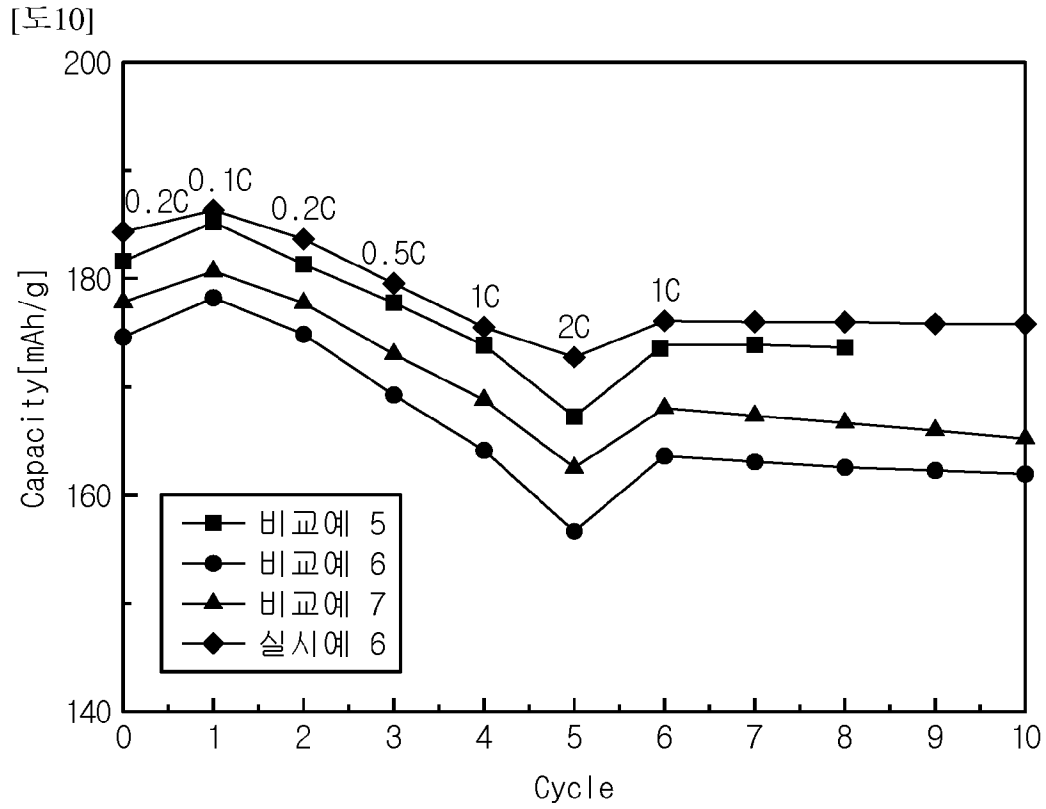


[도8]

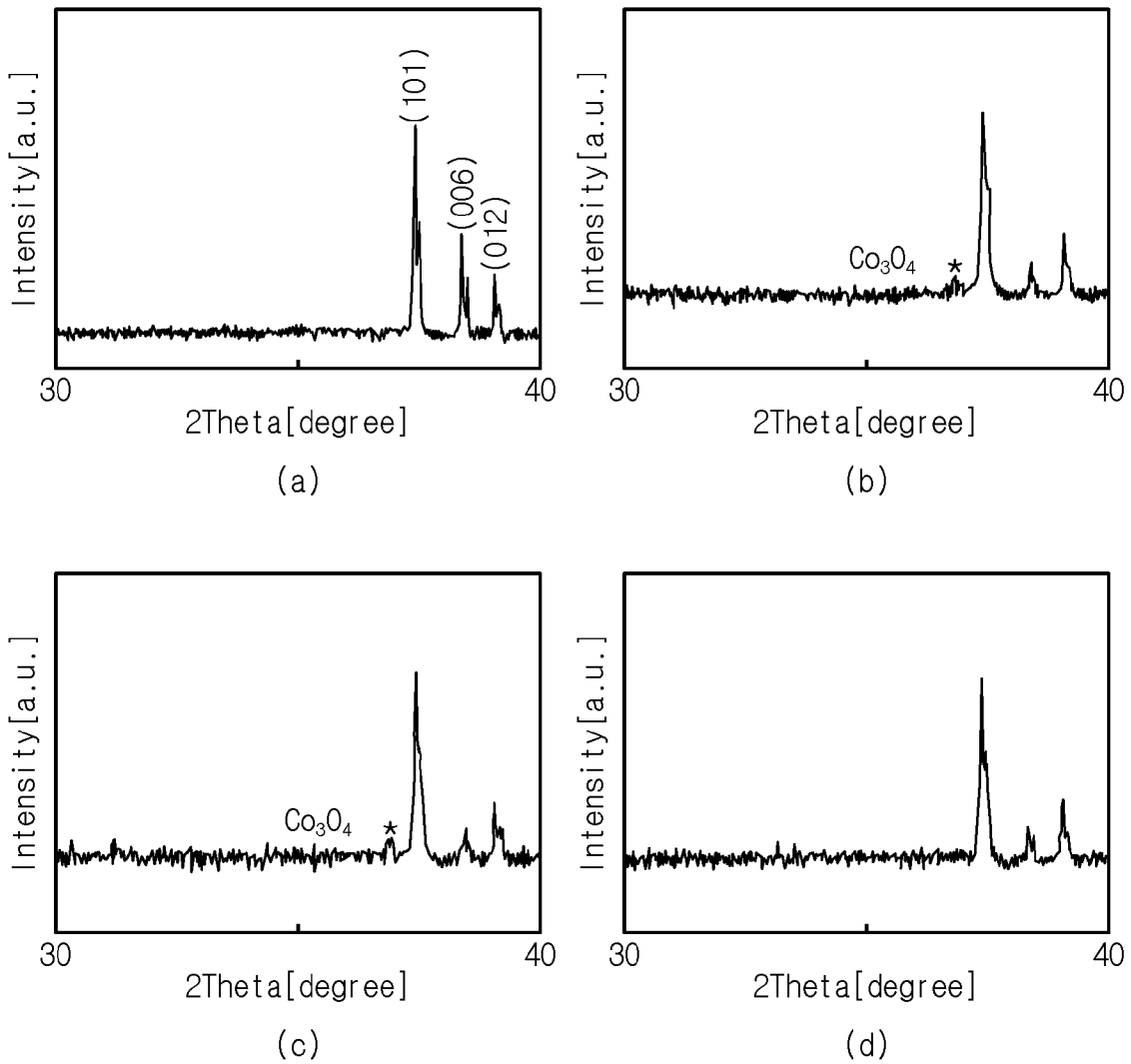


[도9]

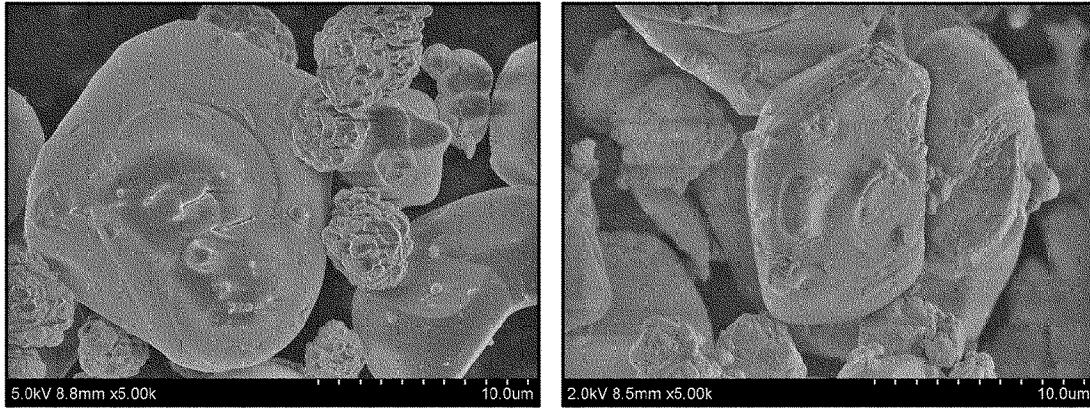




[도 11]



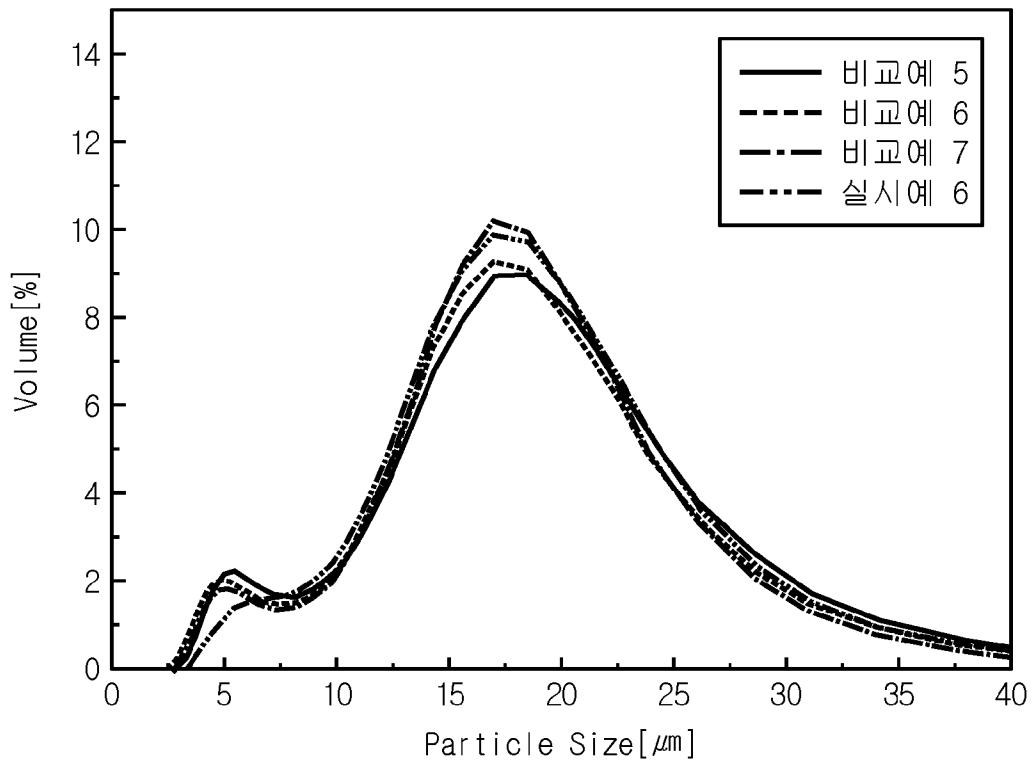
[도 12]



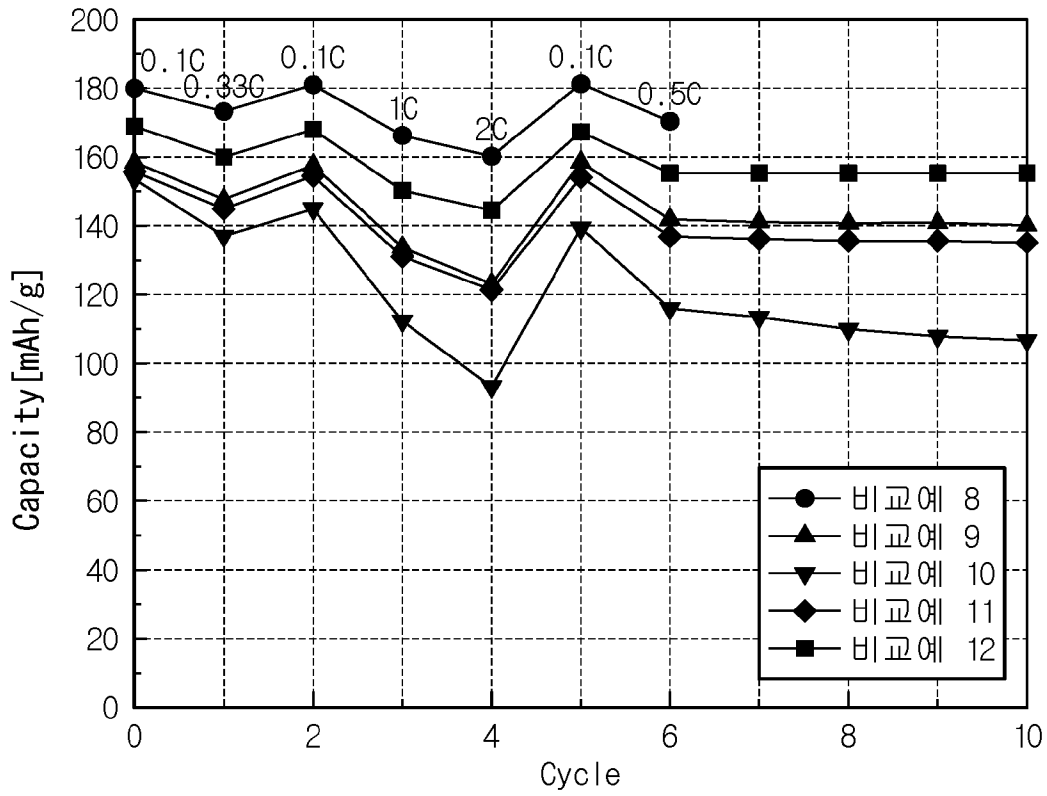
(a)

(b)

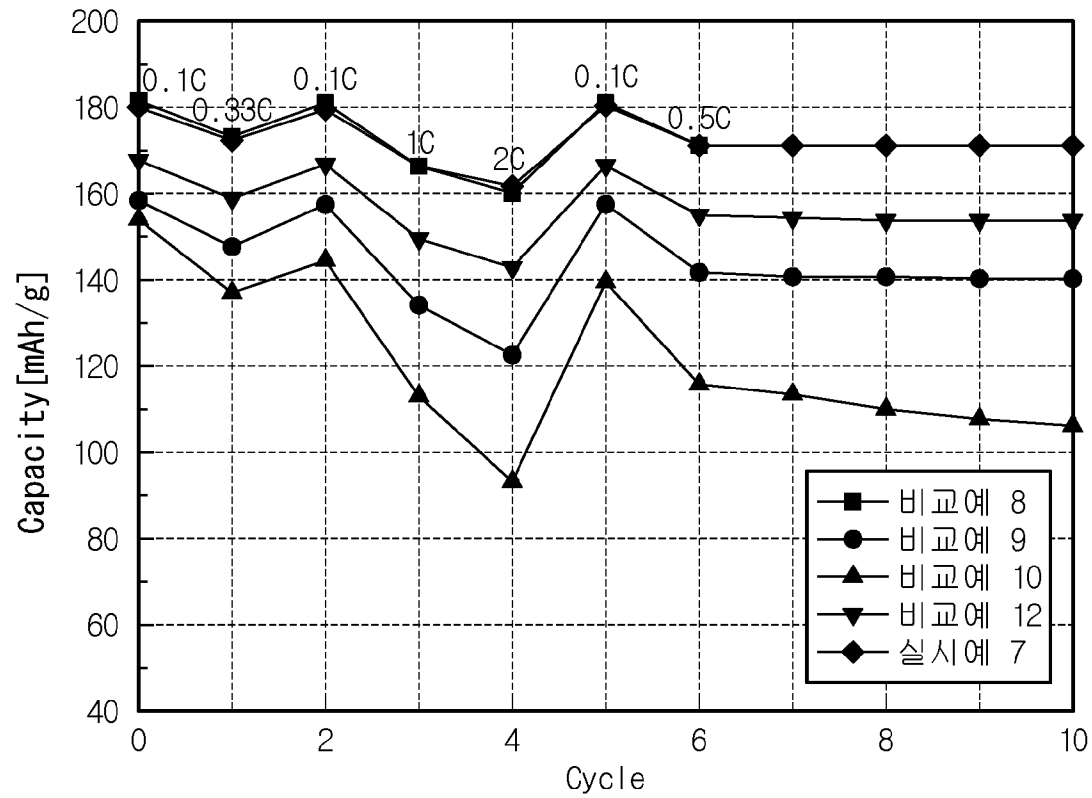
[도 13]



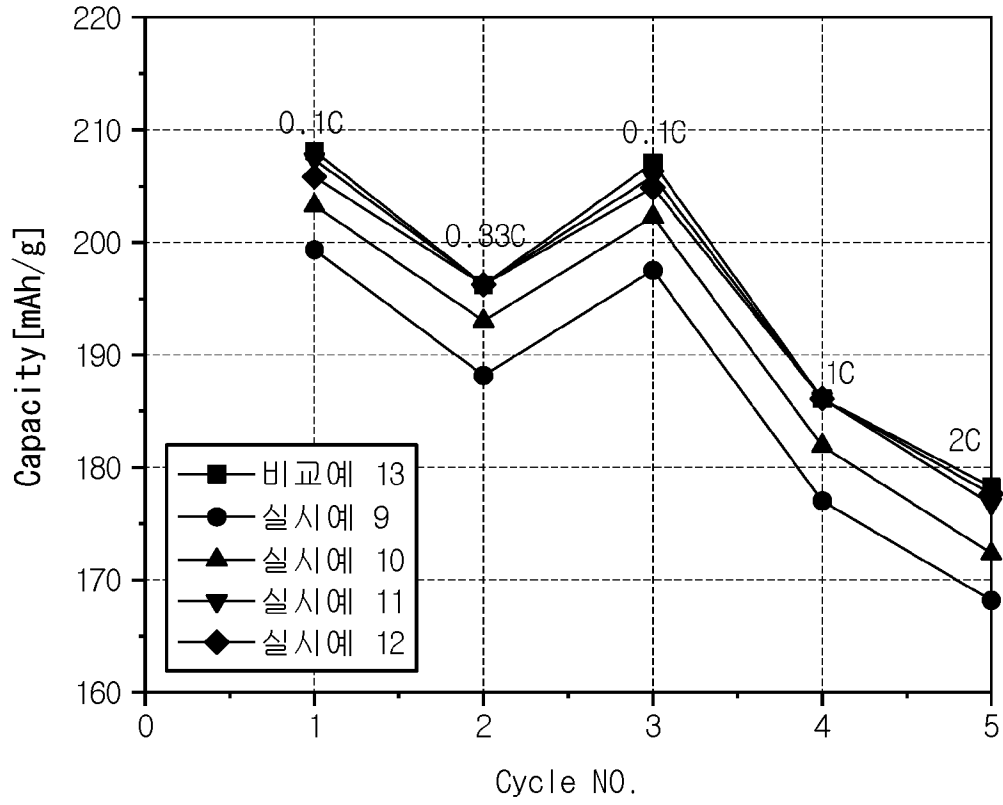
[도 14]



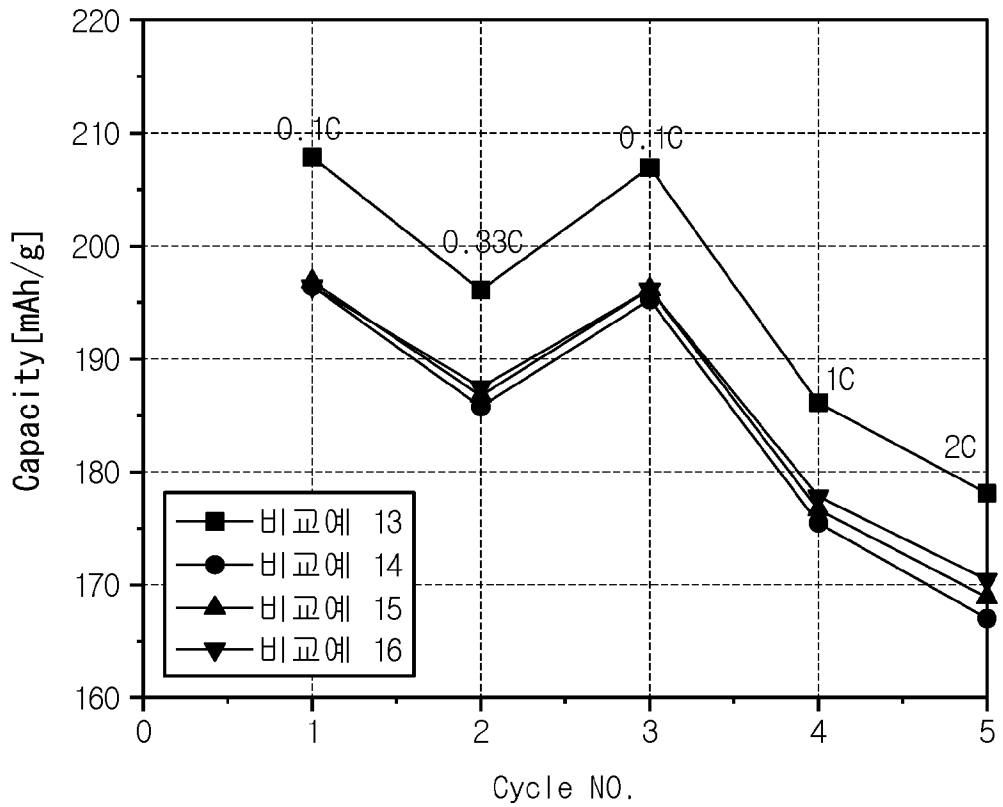
[도 15]



[도16]



[도17]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/012460

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/54(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/54(2006.01); B09B 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/583(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: 극성 용매 (polar solvent), 양극재 (cathodic material), 세척 (wash, rinse), 열처리 (thermal treatment), 재생 (regeneration)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1992715 B1 (LG CHEM, LTD.) 25 June 2019 (2019-06-25) See claims 1, 2 and 12; and paragraphs [0022]-[0066].	1-18
Y	CN 105870533 A (TIANQI LITHIUM INDUSTRY CO., LTD.) 17 August 2016 (2016-08-17) See claims 1 and 7.	1-18
Y	CN 110010990 B (SUNWODA ELECTRONICS CO., LTD.) 01 December 2020 (2020-12-01) See claim 1.	3,4,15,16
A	KR 10-2156796 B1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 16 September 2020 (2020-09-16) See abstract; and claims 1, 6 and 11.	1-18
A	KR 10-0503385 B1 (HAN, Kyoo Seung) 26 July 2005 (2005-07-26) See entire document.	1-18
<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 <b>25 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/012460**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1992715	B1	25 June 2019	CN	108448193	A	24 August 2018
				CN	108448193	B	02 April 2021
				CN	113140821	A	20 July 2021
				KR	10-2018-0087615	A	02 August 2018
				US	11031632	B2	08 June 2021
				US	2018-0212282	A1	26 July 2018
CN	105870533	A	17 August 2016	CN	105870533	B	11 May 2018
CN	110010990	B	01 December 2020	CN	110010990	A	12 July 2019
KR	10-2156796	B1	16 September 2020	KR	10-2014-0110703	A	17 September 2014
				US	10020501	B2	10 July 2018
				US	2014-0255781	A1	11 September 2014
				US	2017-0352880	A1	07 December 2017
				US	9748561	B2	29 August 2017
KR	10-0503385	B1	26 July 2005	KR	10-2003-0011737	A	11 February 2003

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/54(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/54(2006.01); B09B 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/583(2010.01) 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: 극성 용매 (polar solvent), 양극재 (cathodic material), 세척 (wash,rinse), 열처리 (thermal treatment), 재생 (regeneration)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1992715 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.06.25 청구항 1, 2, 12; 단락 [0022]-[0066]	1-18
Y	CN 105870533 A (TIANQI LITHIUM INDUSTRY CO., LTD.) 2016.08.17 청구항 1, 7	1-18
Y	CN 110010990 B (SUNWODA ELECTRONICS CO., LTD.) 2020.12.01 청구항 1	3,4,15,16
A	KR 10-2156796 B1 (삼성전자주식회사) 2020.09.16 요약; 청구항 1, 6, 11	1-18
A	KR 10-0503385 B1 (한규승) 2005.07.26 전체 문헌	1-18
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	국제조사보고서 발송일	
2022년11월25일 (25.11.2022)	2022년11월25일 (25.11.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	김연경	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3325	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1992715 B1	2019/06/25	CN 108448193 A	2018/08/24
		CN 108448193 B	2021/04/02
		CN 113140821 A	2021/07/20
		KR 10-2018-0087615 A	2018/08/02
		US 11031632 B2	2021/06/08
		US 2018-0212282 A1	2018/07/26
CN 105870533 A	2016/08/17	CN 105870533 B	2018/05/11
CN 110010990 B	2020/12/01	CN 110010990 A	2019/07/12
KR 10-2156796 B1	2020/09/16	KR 10-2014-0110703 A	2014/09/17
		US 10020501 B2	2018/07/10
		US 2014-0255781 A1	2014/09/11
		US 2017-0352880 A1	2017/12/07
		US 9748561 B2	2017/08/29
KR 10-0503385 B1	2005/07/26	KR 10-2003-0011737 A	2003/02/11