

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/177537 A1

2021 년 9 월 10 일 (10.09.2021) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C01D 15/02 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C01D 15/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/014255

(22) 국제출원일:

2020 년 10 월 19 일 (19.10.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0027656 2020 년 3 월 5 일 (05.03.2020) KR

(71) 출원인: 동우 화인켐 주식회사 (**DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.**) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: 이지훈 (**LEE, Ji-Hoon**); 13618 경기도 성남시 분당구 미금로 251, 709동 401호, Gyeonggi-do (KR). 김명진 (**KIM, Myung-Jin**); 61033 광주광역시 북구 설죽로 595, 105동 1102호, Gwangju (KR). 최봉진 (**CHOI, Bong-Jin**); 31487 충청남도 아산시 배방읍 배방로 131, 108동 405호, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 한양특허법인 (**HANYANG PATENT FIRM**); 06296 서울시 강남구 논현로38길 12, 한양빌딩, 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, 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 역내 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).

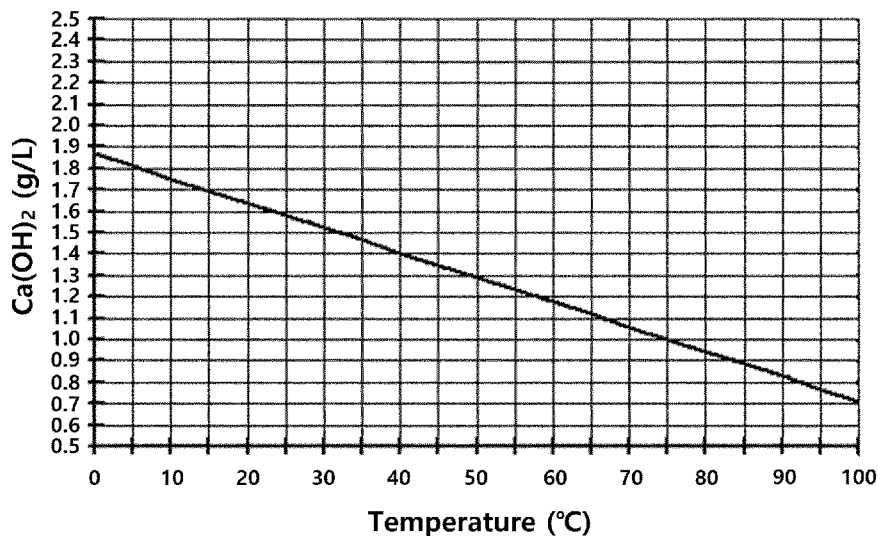
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM HYDROXIDE

(54) 발명의 명칭: 수산화리튬의 제조 방법

Solubility of the slaked lime according to the temperature



(g/L = g Ca[OH]₂ per liter of solution)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing high-purity lithium hydroxide from a lithium-containing waste liquid of a waste lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 폐 리튬 이차전지의 리튬-함유 폐액으로부터 고순도 수산화리튬을 제조하는 방법에 관한 것이다.



WO 2021/177537 A1

명세서

발명의 명칭: 수산화리튬의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폐 리튬 이차전지의 리튬-함유 폐액으로부터 고순도 수산화리튬을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기, 노트북, 와이어리스 기기, 전기자동차, 전동오토바이 등 초소형부터 중대형까지 다양한 종류의 에너지 저장 장치에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 생산과 사용량이 증가하면서 그 폐기량도 증가할 것이므로 이의 처리를 위한 폐 리튬 이차전지의 재처리 및 재활용 기술의 필요성이 대두되고 있다. 또한 이차전지 및 소재 관련업계는 가격 경쟁이 치열하여 저가의 원재료, 저가 공정, 수율 향상 등의 노력이 절실한 상황일 뿐만 아니라 이차전지 수요가 증가하면서 사용 후 폐 전지와 제조공정에서 발생하는 불량품, 전극 등을 재활용하려는 시도가 증가하고 있으며, 리튬의 수요 또한 급증함에 따라 리튬 이차전지의 필수 소재인 고순도의 수산화리튬을 고수율로 회수하는 방법에 대한 기술 개발이 요구된다.
- [4] 리튬 폐액으로부터 수산화리튬을 제조하기 위해서는 황산이온의 제거가 필수적이다. 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2016-0002578호는 수산화바륨을 이용하여 황산리튬으로부터 수산화리튬을 제조하는 방법을 개시하였다. 그러나, 리튬 폐액으로부터 수산화리튬의 회수는 개시하고 있지 못할 뿐만 아니라, 황산이온 제거를 위해 수산화바륨을 이용하는 경우 반응시간이 길고, 용액 내 바륨이 잔존하여 수득되는 수산화리튬의 순도 및 수율이 저하되는 문제점이 있다. 한편, 종래 황산이온 침전에 사용되는 수산화칼슘의 경우 물에 대한 용해도가 낮아 용해도를 향상시키기 위한 별도의 처리를 하지 않으면 황산이온과의 침전물을 형성하기 어려운 문제점이 있다.
- [5] [선행기술문헌] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제10-2016-0002578호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 개선하기 위한 것으로, 별도의 첨가물을 사용하지 않고도 리튬-함유 폐액으로부터 고수율로 고순도 수산화리튬을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지

않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계; 및 상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 리튬-함유 폐액으로부터 수득된 황산리튬은 pH 6 이하인, 수산화리튬의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 수산화리튬의 제조 방법은, 인 함유 물질, pH 조절제, 또는 글리세린 등과 같은 별도의 첨가물을 사용하지 않고도 리튬-함유 폐액으로부터 고수율로 고순도 수산화리튬을 제조할 수 있다. 또한, 첨가물을 제거하기 위한 별도의 공정이 없어 수산화리튬 제조 공정을 단순화할 수 있다.
- [10] 또한, 본 발명의 리튬-함유 폐액은 망간, 코발트, 니켈 등과 같은 유가금속이 분리 회수된 리튬-함유 폐액을 증발 농축 후 냉각결정화하는 과정을 통해 pH 조절을 위한 별도의 첨가제 없이도, pH 6 이하로 조절된 황산리튬 수용액을 수득할 수 있다. 또한, 상기 황산리튬 수용액과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬 수용액을 수득하고, 상기 수산화리튬 수용액으로부터 이소프로판올 등과 같은 알코올 침전제를 이용하여 저온 공정으로 수산화리튬 분말을 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 수산화칼슘의 온도에 따른 용해도를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 본 발명은, 폐 리튬 이차전지로부터 고수율로 고순도의 수산화리튬을 수득하는 방법으로서, 폐 리튬 이차전지의 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하고, 상기 황산리튬을 수산화칼슘과 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 것을 포함하는 수산화리튬의 제조 방법에 관한 것이다.
- [13] 본 발명에 따른 수산화리튬의 제조 방법은, 인 함유 물질, pH 조절제, 또는 글리세린 등과 같은 별도의 첨가물을 사용하지 않고도 리튬-함유 폐액으로부터 고수율로 고순도 수산화리튬을 제조할 수 있고, 첨가물을 제거하기 위한 별도의 공정이 없어 수산화리튬 제조 공정을 단순화할 수 있다.
- [14] 또한, 본 발명의 리튬-함유 폐액은 망간, 코발트, 니켈 등과 같은 유가금속이 분리 회수된 리튬-함유 폐액을 증발 농축 후 냉각결정화하는 과정을 통해 pH 조절을 위한 별도의 첨가제 없이도, pH 6 이하로 조절된 황산리튬 수용액을 수득할 수 있다. 또한, 상기 황산리튬 수용액과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬 수용액을 수득하고, 상기 수산화리튬 수용액으로부터 이소프로판올 등과 같은 알코올 침전제를 이용하여 저온 공정으로 수산화리튬 분말을 수득할 수 있다.

- [15] 이하, 본 발명에 따른 수산화리튬의 제조 방법에 대하여 자세히 설명한다. 그러나 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [16] < 수산화리튬의 제조 방법 >
- [17] 본 발명의 수산화리튬의 제조 방법은, 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계; 및 상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 단계를 포함하며, 상기 리튬-함유 폐액으로부터 수득된 황산리튬은 pH 6 이하인 것을 특징으로 한다.
- [18] 또한, 본 발명의 수산화리튬의 제조 방법은, 폐 리튬 이차전지로부터 상기 리튬-함유 폐액을 수득하는 단계, 상기 리튬-함유 폐액을 전처리 하는 단계, 수산화리튬 분말을 제조하는 단계를 추가 포함할 수 있다.
- [19] (1) 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계
- [20] 본 발명의 수산화리튬의 제조 방법은, 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계를 포함한다.
- [21] 상기 황산리튬을 수득하는 단계 전, 상기 리튬-함유 폐액으로부터 망간, 니켈, 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상의 금속 염을 회수하는 단계를 추가 포함할 수 있으며, 상기 리튬-함유 폐액은 폐 리튬 이차전지로부터 망간, 코발트, 니켈 등과 같은 유가금속이 분리 회수된 것을 의미하는 것일 수 있다.
- [22] 일 예로, 본 발명에서 상기 금속 염은 용매추출 또는 침전에 의해 회수될 수 있으며, 상기 용매추출에는 디-(2-에틸헥실)포스포릭산, 디-(2-에틸헥실)포스포닉산, 비스-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스포닉산 등과 같은 인산계 물질, 또는 네오테칸산 등과 같은 카르복실계 물질이 사용될 수 있고, 상기 침전에는 디메틸글리옥심, 디에틸글리옥심, 디프로필글리옥심, 또는 에틸메틸글리옥심 등과 같은 옥심계 물질이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [23] 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 과정에서, 금속 염의 회수 등을 위해 알칼리 물질 및 황산이 사용되며, 이에 상기 과정을 통해 수득된 황산리튬은, 특별한 처리를 하지 않아도 pH 값이 6 이하일 수 있다. pH를 인위적으로 낮추면 순도 및 수율 저하가 발생하고, pH를 인위적으로 올리면 Na 함량이 증가하여 불순물 및 순도/수율 저하 문제가 발생한다. 예를 들어, 상기 알칼리 물질로는 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, 및 NH₄OH 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이 사용될 수 있고, NaOH를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [24] 일 실시예에서, 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 과정에서, 알칼리 물질로 수산화나트륨을 사용하여 금속 염을 분리 회수하는 경우 황산 용액과 수산화나트륨이 반응하여 불순물인 황산나트륨이 생성될 수 있다.
- [25] 상기 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계는, 상기 금속 염이 회수된 리튬-함유 폐액을 증발 농축한 후 냉각결정화하여 황산나트륨(Na₂SO₄)을 제거하는 단계를 추가 포함할 수 있으며, 상기 농축은 70%까지 농축하는 것이

바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [26] 상기 냉각결정화는 황산나트륨과 황산리튬의 용해도 차이를 이용한 것으로서, 추가의 물질을 처리하지 않고 수행되는 것 일 수 있다. 상기 황산나트륨 제거를 위한 냉각결정화는 0 내지 10°C의 온도범위에서 수행될 수 있고, 2 내지 5°C의 온도범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 10°C를 초과하는 경우 Na_2SO_4 의 용해도(solubility)가 증가하여 Na_2SO_4 의 분리가 어렵기 때문에 10°C 이하의 온도에서 Na_2SO_4 의 용해도(Solubility)를 낮추어 침전 필터를 통해 Na_2SO_4 를 제거하는 것이 바람직하다.
- [27] (2) 상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 단계
- [28] 본 발명의 수산화리튬의 제조 방법은, 상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 단계를 포함한다.
- [29] 본 발명에서, 상기 황산리튬과 상기 수산화칼슘은 동일한 몰수로 첨가하여 상온에서 반응시키는 것이 바람직하다. 반응성 향상을 위해 온도를 상승시키는 경우 수산화칼슘의 용해도가 감소하여 용해되지 않은 수산화칼슘으로 인한 미반응물이 다량 존재하게 되어 최종 수율이 감소하게 된다.
- [30] 본 발명에서, 상기 수산화칼슘은 수산화바륨보다 리튬과의 반응성이 좋아 반응시간이 짧고 반응 후 잔존하는 칼슘 미반응물이 없으며, 생성된 수산화리튬도 높은 수율을 나타낸다.
- [31] 상기 리튬-함유 폐액으로부터 수득된 황산리튬은 pH 6 이하일 수 있고, pH 4.5 내지 pH 6인 것이 바람직하고, pH 5 내지 pH 6인 것이 가장 바람직하다. 본 단계에서, pH를 조절하기 위한 추가 단계가 필요 없기 때문에, 본 발명의 수산화리튬 제조방법의 공정이 단순화 되는 이점이 있다. 수산화칼슘은 물에 대한 용해도가 낮지만, 상기 황산리튬 수용액이 pH 6 이하를 만족하면 글리세린 등과 같은 추가적인 용매를 첨가하지 않고도 우수한 용해도 및 반응성을 나타낼 수 있다. 상기 황산리튬의 pH 6을 초과하면, 황산리튬과의 반응을 위해 첨가되는 수산화칼슘이 용해되지 않아 황산이온과의 반응성이 급격히 감소하게 되어 수산화리튬의 수율 및 순도가 저하된다. 또한, pH를 인위적으로 낮추면 순도 및 수율 저하가 발생하고, pH를 인위적으로 올리면 Na 함량이 증가하여 불순물 및 순도/수율 저하 문제가 발생한다.
- [32] 본 발명은, 수산화칼슘을 물에 용해시키기 위한 별도의 첨가 물질이 없기 때문에 첨가 물질을 제거하기 위한 추가 공정이 필요 없고, 이로 인해 공정을 단순화할 수 있다. 예를 들어, 수산화칼슘을 물에 용해시키기 위해 글리세린을 첨가하는 경우, 글리세린을 제거하기 위해 290°C 이상의 고온에서 분무건조하여야 하고, 분무건조를 하여도 글리세린을 완전히 제거하기 어려워 수산화리튬의 순도가 저하될 수 있다.
- [33] 도 1에 나타낸 바와 같이, 수산화칼슘은 온도가 상승할수록 물에 대한 용해도가 낮아지고, 황산리튬과의 반응성은 상승하므로, 상기 황산리튬과 수산화칼슘의 반응은 상온에서 수행하는 것이 바람직하고, 약 20°C에서 수행하는 것이 가장

바람직하다.

- [34] 상기 수산화리튬을 수득하는 단계는, 상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응에 의해 생성된 수산화리튬 수용액과 황산칼슘이 생성되고, 여과 공정에 의해 상기 황산칼슘을 제거하는 단계를 추가 포함할 수 있다.
- [35] 상기 수산화리튬을 침전제에 의해 침전시켜 수산화리튬 분말을 수득하는 단계를 추가 포함할 수 있으며, 구체적으로, 수산화리튬 수용액에 침전제를 첨가하여 침전시킨 후 건조하여 수산화리튬 분말을 수득할 수 있다.
- [36] 또한, 상기 침전 및 건조는 10 내지 30°C의 온도범위에서 수행될 수 있고, 15 내지 25°C의 온도범위에서 수행되는 것이 바람직하며, 약 20°C 상온에서 수행되는 것이 가장 바람직하다. 30°C를 초과하는 경우 황산칼슘의 용해도(solubility)가 증가하여 황산칼슘의 분리가 어려워 바람직하지 않고, 10°C 미만일 경우, 황산칼슘 이외의 다른 물질, 예를 들면 금속염이 같이 침전될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [37] 상기 침전제는, 예를 들어, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올 등과 같은 알코올을 사용할 수 있다.
- [38] **(3) 리튬-함유 폐액 제조를 위한 전처리 단계**
- [39] 본 발명의 수산화리튬의 제조방법에서 리튬-함유 폐액은, 폐 리튬 이차전지로부터 수득한 것을 포함할 수 있으며, 상기 리튬-함유 폐액을 수득하기 위해 폐 리튬 이차전지를 바로 파쇄한 후 열처리하는 공정을 추가 포함할 수 있다.
- [40] 전처리 공정에 있어서, 폐 리튬 이차전지를 파쇄하기 전에 방전시키는 단계를 추가 포함할 수 있다. 방전이 완료되면 이후의 유가금속회수 공정은 불활성 분위기가 아닌 대기 중에서도 안전하게 이루어질 수 있다. 방전은 방전용액 내에서 이루어질 수 있다. 방전용액으로는 증류수를 사용할 수 있다. 방전의 완료 정도는 시간에 따른 전압감소를 통해 확인할 수 있다. 폐 리튬 이차전지 내의 전해질은 방전과정에서 대부분 제거된다.
- [41] 상기 파쇄는 밀링(milling)에 의해 이루어질 수 있고, 상기 밀링은 기계적 밀링일 수 있으며, 구체적으로 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 제트 밀(jet-mill), 유성밀(planetary-mill) 및 어트리션밀(attrition-mill)로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상에 의해 이루어질 수 있다.
- [42] 상기 파쇄물은 1 내지 15 μm 의 입경을 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 7 μm 의 입경을 가질 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 μm 의 입경을 가질 수 있다.
- [43] 전처리 공정에 있어서, 상기 파쇄 후 분급 단계를 추가 포함할 수 있으며, 파쇄물은 분급과정, 바람직하게는 시브(sieve)에 의한 분급에 의해 미세 전극 복합체 분말과 기타 성분(양극, 음극, 분리막)의 큰 분획으로 분리되어, 파쇄물로부터 전극 복합체 분말이 회수된다.
- [44] 전처리 공정에 있어서, 상기 분급 후 비중분리 단계를 추가 포함할 수 있으며,

파쇄물을 바람직하게는 수위단차(water level)가 설치된 수세탱크(rinse tank)를 이용하여 비중분리함으로써 파쇄물 중의 분리막이 제거되며, 전극 복합체, 분리막, 집전체 등을 분리할 수 있다.

- [45] 전처리 공정에 있어서, 상기 비중분리 후 자력선별 단계를 추가 포함할 수 있으며, 폐 리튬 이차전지에 스테인레스 스틸(SUS)을 추가로 포함할 경우 파쇄물로부터 자력선별(magnetic separation)에 의해 스테인레스 스틸(SUS)이 선별 제거된다.
- [46] 전처리 공정에 있어서, 상기 자력선별 후 열처리를 수행할 수 있다. 상기 열처리는 폐 리튬 이차전지에 포함되는 양극 바인더, 양극 도전제, 음극활물질, 음극 바인더, 음극 도전제, 파우치 등의 상기 양극활물질 이외의 불순물을 제거하기 위한 것으로서, 600°C 내지 1000°C 미만의 온도 범위에서 수행될 수 있고, 바람직하게는, 700°C 내지 900°C의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 800°C 내지 900°C의 온도 범위에서 열처리가 수행되는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 1000°C 이상인 경우 상기 양극활물질의 리튬까지 제거될 수 있다.
- [47] 또한, 상기 열처리 후 상기 전처리 물질에 황산을 혼합하여 잔존하는 탄소재(음극활물질), 구리 등의 불순물을 추가 제거하는 공정을 포함할 수 있다.
- [48] 상기 폐 리튬 이차전지는 양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하며, 파우치를 추가 포함할 수 있다. 구체적으로, 폐 리튬 이차전지는 음극 및 양극 사이에 분리막(separator)을 개재하고 여기에 전해질을 포함하는 전해액이 공급된 것을 포함한다. 더욱 구체적으로, 상술한 폐 리튬 이차전지는, 예를 들어, 상기 음극, 상기 분리막, 및 상기 양극을 차례로 적층한 다음, 이를 와인딩(winding)하거나 접어서 원통형 또는 각형 전지 케이스 또는 파우치에 넣은 다음, 상기 전지 케이스 또는 파우치에 유기 전해액을 주입하여 제조된 것일 수 있다.
- [49] 상기 폐 리튬 이차전지의 양극은 리튬 금속 또는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있으며, 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 예를 들면, 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 양극 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 제조된 것일 수 있다.
- [50] 상기 양극활물질은, 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ 이고, $x+y+z=1$), $\text{LiNi}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq a < 1$), $\text{LiCo}_{1-b}\text{Mn}_b\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq b < 1$), $\text{LiNi}_{1-c}\text{Mn}_c\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq c < 1$), $\text{LiMn}_{2-d}\text{Ni}_d\text{O}_4$ (여기서, $0 < d < 2$), $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ (여기서, $0 < e < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [51] 상기 양극의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 물, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있고, 상기 양극의 도전제는 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 또는 플러렌 등의 전도성 조제료 등이 사용될 수

있다.

- [52] 상기 양극의 바인더는 양극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 또는 다양한 공중합체 등이 사용될 수 있다.
- [53] 상기 양극 집전체는 약 3 μm 내지 약 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 알루미늄 또는 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은, 및 이들의 조합들로 이루어진 균으로부터 선택된 것으로 표면처리한 것이 사용될 수 있다. 상기 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태가 가능하다.
- [54] 상기 폐 리튬 이차전지의 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조된 것일 수 있다. 예를 들면, 음극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 음극 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 제조된 것일 수 있다.
- [55] 상기 음극활물질은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등일 수 있다. 바람직하게는 탄소재일 수 있고, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등을 들 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [56] 상기 음극의 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 물, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있고, 상기 음극의 도전제는 폴리아크릴산, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 또는 플러렌 등의 전도성 조제료 등이 사용될 수 있다.
- [57] 상기 음극의 바인더는 음극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어, 상기 바인더는 폴리아크릴산, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 또는 다양한 공중합체 등이 사용될 수 있다.

- [58] 상기 음극 집전체는 일반적으로 약 3 μm 내지 약 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리 또는 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 또는 은으로 표면처리한 것, 또는 알루미늄-카드뮴 합금 등을 포함할 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 또는 부직포체의 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [59] 상기 폐 리튬 이차전지의 분리막으로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이트, 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 기재; 또는 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재 등을 사용할 수 있다. 특히, 리튬이온 공급 코어부의 리튬이온이 외부전극에도 쉽게 전달되기 위해서는 상기 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이트, 폴리에틸렌나프탈렌, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자로 제조한 다공성 기재에 해당하는 부직포 재질의 분리막을 사용하는 것이 바람직하다.

- [60] 상기 분리막은 기공 크기가 약 0.01 μm 내지 약 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 약 5 μm 내지 약 300 μm 인 것이 사용된다.

- [61] 상기 폐 리튬 이차전지의 전해질로는, 예를 들어, PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN, 또는 PVAC를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide), 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 또한, 전해질로는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸포르메이트(MF), 감마-부티로락톤(γ -BL; γ -butyrolactone), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(MA; methylacetate), 또는 메틸프로피오네이트(MP; methylpropionate)를 사용한 비수전해액을 사용할 수도 있다. 또한, 전해질은 리튬염을 더 포함할 수 있는데, 이러한 리튬염으로는, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI,

LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬, 또는 테트라페닐붕산리튬 등이 사용될 수 있다.

[62] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폐 리튬 이차전지는 상기 분리막 이외에 유기 고체 전해질 및/또는 무기 고체 전해질이 함께 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 때, 상기 유기 고체 전해질 및/또는 무기 고체 전해질이 사용되는 경우, 경우에 따라서는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있어 상술한 분리막을 사용하지 않아도 무방하다.

[63] 상기 유기 고체 전해질은, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리비닐 알코올, 또는 폴리 불화 비닐리덴을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기 고체 전해질은, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[64] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[65] < 실시예 1 내지 3 >

[66] 폐 리튬 이차전지로부터 분리한 양극재를 파쇄하고 분쇄처리하였다. 상기 수득된 분말을 황산 용액으로 6 시간 이상 반응시킨 후 Li이 포함된 침출액을 얻었다. 상기 Li이 포함된 침출액으로부터 용매추출 및 침전법을 통해 망간, 코발트, 니켈을 분리하여 회수한 후 리튬-함유 폐액을 수득하였다.

[67] 용매추출을 통해 필요 금속을 회수할 경우 Mn의 경우 $\approx \text{pH } 4$ 에서 최적의 추출 조건을 나타냈으며, Co의 경우 $\approx \text{pH } 5$ 에서 최적의 추출 조건을 확인하였으며, Ni의 경우는 $< \text{pH } 6$ 에서 최적의 추출 조건을 갖는다. 이에, 용매추출 시 상기 pH 조건에 따라 망간, 코발트, 또는 니켈을 추출하였고, 이때 수득된 리튬-함유 폐액은 금속 염 추출시에 사용되는 황산 용액에 의해 각각 pH 5.5, pH 4.5, 및 pH 4로 조절되었다.

[68] 이어서, 상기 수득된 리튬-함유 폐액을 70 w/v%로 증발 농축한 후 5°C 에서 냉각결정화하여 Na_2SO_4 를 침전시킨 후 여과하여 제거함으로써 황산리튬($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 수용액을 수득하였다. 이때, 상기 수득된 황산리튬 수용액이 pH 5.5인 경우를 실시예 1로 하였고, pH 4.5인 경우를 실시예 2로 하였고, pH 4인 경우를 실시예 3으로 하였다.

[69] 상기 수득된 황산리튬 수용액을 출발물질로 하여 황산리튬 수용액 1000 mL에 첨가제로서 수산화칼슘(Ca(OH)_2) 분말 4.0 g을 첨가하여 상온에서 반응시켰고, 상기 반응에 의해 황산칼슘($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 침전물과 수산화리튬(LiOH) 용액을

수득하였다. 상기 침전된 황산칼슘은 여과하여 제거하고, 상온에서 이소프로판올을 첨가하여 수산화리튬을 침전시킨 후 건조하여 수산화리튬 분말을 수득하였다.

[70] < 비교예 1 >

[71] 황산리튬1수화물과 탈이온수(탈염수)를 교반하여 황산리튬 수용액을 수득하였다. 상기 황산리튬 수용액 1000 mL에 첨가제로서 수산화바륨 13.8 g을 첨가한 후 교반하여 반응시켰고, 이를 여과하였다. 이때 수산화바륨은 황산리튬과 동일한 몰수만큼 투입하였다. 여과 후 여액을 150 내지 200°C에서 분무건조 하여 수산화리튬 분말을 수득하였다.

[72] < 비교예 2 >

[73] 황산리튬1수화물과 탈이온수(탈염수)를 교반하여 황산리튬 수용액을 수득하였다. 상기 황산리튬 수용액 1000 mL에 수산화칼슘의 용해성 향상을 위해 글리세린을 첨가한 후 첨가제로서 수산화칼슘 분말 4.0 g을 첨가하여 교반하였고, 생성된 침전물을 분리하였다. 침전물이 제거된 여액에서 글리세린을 제거하기 위해 290°C 이상의 온도에서 분무건조하여 수산화리튬 분말을 수득하였다.

[74] 비교예 1 및 2의 경우, pH를 인위적으로 낮추면 순도 및 수율 저하가 발생하고, pH를 올리면 Na 함량 증가하여 불순물 및 순도/수율 저하 문제가 발생한다.

[75] < 비교예 3 >

[76] 상기 실시예에서 pH 6.5인 황산리튬 수용액을 사용한 것 이외에는 모두 실시예와 동일한 조건으로 수산화리튬 분말을 제조하였다.

[77] 실험예 1: 첨가제에 따른 비교

[78] 본 실험예에서는, 황산리튬과의 반응을 위해 첨가되는 첨가제 종류에 따른 수산화리튬의 순도 및 수율 및 황산리튬과 첨가제의 반응성을 평가한 후 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[79] [표1]

	첨가제	순도(%)	수율(%)	순도	수율	반응성
비교예 1	Ba(OH) ₂	94.9	64.1	△	△	△
비교예 2	Ca(OH) ₂	97.4	90.6	△	○	○
실시예 1	Ca(OH) ₂	99.9	95.1	⊙	⊙	⊙

[80] 실험예 2: 황산리튬의 pH에 따른 비교

[81] 본 실험예에서는, 황산리튬의 pH 조건에 따른 수산화리튬의 순도 및 수율, 및 황산리튬과 첨가제의 반응성을 평가한 후, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[82] [표2]

	첨가제	pH	순도(%)	수율(%)	순도	수율	반응성
비교예 3	Ca(OH) ₂	6.5	97.3	62.8	△	△	△
실시예 1		5.5	99.9	95.1	⊙	⊙	⊙
실시예 2		4.5	98.2	76.9	○	○	○
실시예 3		4	98.0	75.4	○	○	○

[83] 상기 표 1 및 표 2의 순도, 수율 및 반응성의 평가기준은 하기와 같다. 여기서, 순도는 전체 함량에서 불순물인 Ca 함량을 제외한 것을 의미한다.

[84] < 순도 평가기준 >

[85] ⊙ : 수산화리튬의 순도가 99.9% 이상인 경우

[86] ○ : 수산화리튬의 순도가 98.0 내지 99.8%인 경우

[87] △ : 수산화리튬의 순도가 98.0% 미만인 경우

[88] < 수율 평가기준 >

[89] ⊙ : 수산화리튬의 수율이 95.0% 초과인 경우

[90] ○ : 수산화리튬의 수율이 75.0 내지 95.0%인 경우

[91] △ : 수산화리튬의 수율이 75% 미만인 경우

[92] < 반응성 평가기준 >

[93] ⊙ : 반응시간 4시간에 95% 초과 수율

[94] ○ : 반응시간 4시간에 75 내지 95% 수율

[95] △ : 반응시간 4시간에 75% 미만 수율

[96] 상기 표 1 및 2을 참조하면, 첨가제로서 수산화바륨을 사용한 비교예 1의 경우 반응시간이 길어 용액 내에 Ba가 잔존 문제 발생하였고, 글리세린을 첨가한 비교예 2의 경우 반응 후 생성된 CaSO₄가 첨가된 글리세롤에 일부 용해되어 Ca가 잔존하는 문제가 발생하여, 비교예 1 및 2 모두 수산화리튬의 순도 및 수율 저하 문제 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 3과 같이 pH 6.5 이상일 경우에는 Ca(OH)₂가 잘 녹지 않기 때문에 황산리튬과 수산화칼슘의 반응성이 급격히 감소되어 수산화리튬의 수율이 감소되었고, 미반응물에 의해 수산화리튬의 순도도 저하된 것을 확인할 수 있었다.

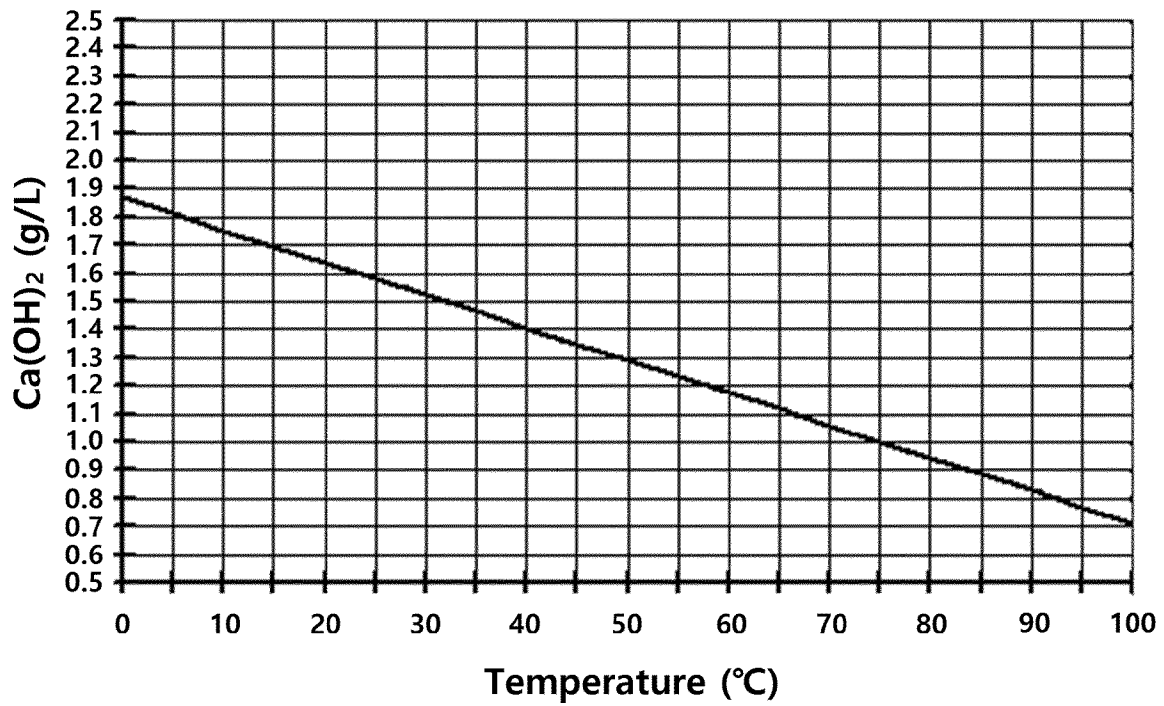
[97] 반면, 본 발명의 실시예 1 내지 3과 같이 황산리튬 수용액의 pH가 6 이하이면서 첨가제로서 수산화칼슘을 사용하는 경우, 글리세린과 같은 첨가 물질 없이도 황산리튬과 수산화칼슘이 우수한 반응성을 나타내었고, 이에 따라 잔존 금속이나 잔존 첨가제에 의한 순도 저하가 발생하지 않고, 부반응이 없어 높은 수율을 나타내었다. 특히, pH 5.5인 황산리튬 수용액을 사용하였을 때 순도 및 수율이 가장 우수하였다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬-함유 폐액으로부터 황산리튬을 수득하는 단계; 및
상기 황산리튬과 수산화칼슘을 반응시켜 수산화리튬을 수득하는 단계를 포함하며,
상기 리튬-함유 폐액으로부터 수득된 황산리튬은 pH 6 이하인,
수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 수산화리튬을 수득하는 단계에서, 용매를 첨가하지 않는 것을 특징으로 하는, 수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 용매는 글리세린을 포함하는 것인, 수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 수득된 수산화리튬을 침전제에 의해 침전시켜 수산화리튬 분말을 수득하는 단계를 추가 포함하는, 수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 침전제는 알코올인 것을 특징으로 하는, 수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 황산리튬을 수득하는 단계 전, 상기 리튬-함유 폐액으로부터 망간, 니켈, 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상의 금속 염을 회수하는 하나 이상의 단계를 추가 포함하는, 수산화리튬의 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 금속 염이 회수된 리튬-함유 폐액을 증발 농축한 후 냉각 결정화하여 황산나트륨(Na_2SO_4)을 제거하는 단계를 추가 포함하는, 수산화리튬의 제조 방법.

[도1]

Solubility of the slaked lime according to the temperature

(g/L = g Ca(OH)_2 per liter of solution)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/014255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01D 15/02(2006.01)i; C01D 15/06(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) C01D 15/02(2006.01); B01J 20/04(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C01D 15/00(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/0525(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: 수산화리튬(lithium hydroxide), 황산리튬(lithium sulfate), 수산화칼슘(calcium hydroxide), pH, 폐액(waste liquid)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110790289 A (ZIGONG TONGFARONG INDUSTRY CO., LTD.) 14 February 2020 (2020-02-14) See paragraphs [0011]-[0039] and claim 1.	1-3,6,7
Y		4,5
Y	KR 10-0725589 B1 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 08 June 2007 (2007-06-08) See paragraph [0049].	4,5
A	CN 110013822 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 16 July 2019 (2019-07-16) See paragraphs [0007]-[0028] and [0055]-[0078].	1-7
A	JP 2003-027151 A (TMC KK) 29 January 2003 (2003-01-29) See paragraphs [0011]-[0028].	1-7
☒ 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 21 January 2021		Date of mailing of the international search report 22 January 2021
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

International application No.

PCT/KR2020/014255

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KR 10-2011-0004303 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 13 January 2011 (2011-01-13)</p> <p>See paragraphs [0028]-[0040].</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/014255

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110790289	A	14 February 2020	None			
KR	10-0725589	B1	08 June 2007	None			
CN	110013822	A	16 July 2019	CN	110013822	B	14 February 2020
JP	2003-027151	A	29 January 2003	JP	5077788	B2	21 November 2012
KR	10-2011-0004303	A	13 January 2011	CN	101942563	A	12 January 2011
				CN	101942563	B	31 July 2013
				EP	2281781	A1	09 February 2011
				JP	2011-011961	A	20 January 2011
				JP	5138640	B2	06 February 2013
				KR	10-1220672	B1	09 January 2013
				US	2011-0002825	A1	06 January 2011
				US	8298502	B2	30 October 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 15/02(2006.01)i; C01D 15/06(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01D 15/02(2006.01); B01J 20/04(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C01D 15/00(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/0525(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: 수산화리튬(lithium hydroxide), 황산리튬(lithium sulfate), 수산화칼슘(calcium hydroxide), pH, 폐액(waste liquid)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 110790289 A (ZIGONG TONGFARONG INDUSTRY CO., LTD.) 2020.02.14 단락 [00011]-[0039] 및 청구항 1	1-3,6,7
Y		4,5
Y	KR 10-0725589 B1 (한밭대학교 산학협력단) 2007.06.08 단락 [0049]	4,5
A	CN 110013822 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 2019.07.16 단락 [0007]-[0028, [0055]-[0078]	1-7
A	JP 2003-027151 A (TMC KK) 2003.01.29 단락 [0011]-[0028]	1-7
A	KR 10-2011-0004303 A (제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시키키가이샤) 2011.01.13 단락 [0028]-[0040]	1-7
☐ 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 2021년01월21일(21.01.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년01월22일(22.01.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 110790289 A	2020/02/14	없음	
KR 10-0725589 B1	2007/06/08	없음	
CN 110013822 A	2019/07/16	CN 110013822 B	2020/02/14
JP 2003-027151 A	2003/01/29	JP 5077788 B2	2012/11/21
KR 10-2011-0004303 A	2011/01/13	CN 101942563 A	2011/01/12
		CN 101942563 B	2013/07/31
		EP 2281781 A1	2011/02/09
		JP 2011-011961 A	2011/01/20
		JP 5138640 B2	2013/02/06
		KR 10-1220672 B1	2013/01/09
		US 2011-0002825 A1	2011/01/06
		US 8298502 B2	2012/10/30