

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 6월 26일 (26.06.2025) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2025/135705 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 20/34 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/020430

(22) 국제출원일: 2024년 12월 16일 (16.12.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0184521 2023년 12월 18일 (18.12.2023) KR

(71) 출원인: 포스코홀딩스 주식회사 (POSCO HOLDINGS INC.) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR).

(72) 발명자: 양혁 (YANG, Heok); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR). 김주영 (KIM, Ju Young); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR).

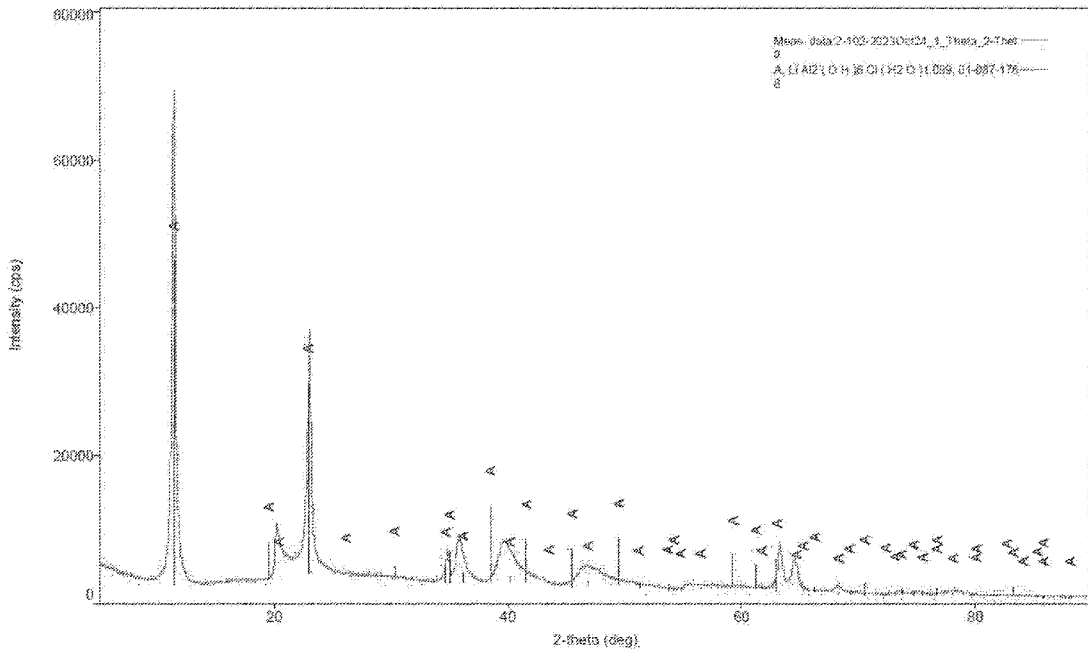
정명원 (JUNG, Myungwon); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR). 허정호 (HEO, Jungho); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR). 박운경 (PARK, Woonkyoung); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR). 김류태 (KIM, Ryutae); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (KR).

(74) 대리인: 뮤추얼특허법인 (MUTUAL PATENT & LAW FIRM); 06627 서울특별시 서초구 강남대로 329 15층 (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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING ALUMINUM-BASED LITHIUM ADSORBENT

(54) 발명의 명칭: 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법



(57) Abstract: The present embodiments relate to a method for regenerating an aluminum-based lithium adsorbent. The method for regenerating an aluminum-based lithium adsorbent, according to an embodiment, includes: a step of preparing an aluminum-based lithium adsorbent of which activity is inhibited; and a step of reacting the adsorbent with a solution containing lithium, wherein, in the solution containing lithium, the concentration of lithium ions may be 0.6-5.0 g/L.

(57) 요약서: 본 실시예들은, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법에 관한 것이다. 일 실시예에 따른 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법은, 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비하는 단계; 및 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.6 내지 5.0g/L일 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/135705 A1

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, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, 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))

발명의 설명

발명의 명칭: 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법

기술분야

- [1] 본 실시예들은 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬을 함유하고 있는 염호에는 다양한 광물질이 용존되어 있으며, 이러한 염호에서 리튬을 추출하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 과거 리튬 추출의 일반적인 방법은, 염수를 자연 증발법을 이용하여 농축한 후, 농축된 리튬 함유 용액 내에 잔류하는 칼슘, 마그네슘, 보론, 황산이온 등을 제거한 후 탄산나트륨을 첨가하여 탄산 리튬을 추출하는 방법이었다.
- [3] 최근에는 리튬을 선택적으로 흡착할 수 있는 리튬 망간 산화물(LMO)계, 타이타늄계, 지르코늄계, 알루미늄계 등 다양한 흡착제를 활용하여 리튬을 추출하는 방법이 연구되고 있다. 이러한 흡착제들 중 상용화된 것은 주로 알루미늄계 리튬 흡착제이다.
- [4] 알루미늄계 리튬 흡착제는 Li/Al-LDH(Layered Double Hydroxide) 구조를 가질 수 있으며, 흡착은 Li/Al-LDH의 구조가 적절히 유지되는 조건하에 Li/Al-LDH 구조 내에 Li 이온이 삽입(intercalate)됨으로써 수행된다.
- [5] 이때 Li/Al-LDH의 구조적 안정성(structural stability)이 떨어져 알루미늄계 리튬 흡착제의 구조가 파괴되는 경우, Li/Al-LDH가 깁사이트(Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$)로 구조적 변형 및 해리되게 된다. 이 경우 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에는 리튬 이온이 흡착되지 않기 때문에 리튬 흡착 효율이 떨어져서 흡착제가 불활성화되는 문제점이 존재한다.
- [6] 따라서, 알루미늄계 리튬 흡착제에 있어서 이러한 문제점을 극복할 수 있는 재생 방법에 대한 연구를 진행하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

기술적 과제

- [7] 본 실시예에서는 리튬을 포함하는 용액을 이용하여 알루미늄계 리튬 흡착제의 손상된 구조를 재생하여 초기 리튬 흡착 성능으로 회복할 수 있는 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 일 실시예에 따른 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법은, 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비하는 단계; 및 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.6 내지 5.0g/L인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법일 수 있다.
- [9] 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.9 내지 1.5g/L일 수 있다.
- [10] 상기 리튬을 포함하는 용액의 온도는 50 내지 100°C일 수 있으며, 구체적으로 70 내지 90°C일 수 있다.

- [11] 상기 리튬을 포함하는 용액은 염화 리튬을 포함하는 것일 수 있다.
- [12] 상기 알루미늄계 리튬 흡착제는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [13] [화학식 1]
- [14] $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- [15] 상기 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제는, XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 60% 내지 90%일 수 있다.
- [16] 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계는, 컬럼형태의 흡착제에 리튬을 포함하는 용액을 투입하는 방법 또는 흡착제를 리튬을 포함하는 용액에 침지시키는 방법을 이용하는 것일 수 있다.
- [17] 상기 재생 방법을 수행한 후의 알루미늄계 리튬 흡착제는, XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 95% 내지 100%일 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 실시예에 따르면, 장시간 사용으로 구조적 변형이 발생하여 흡착 효율이 떨어진 알루미늄계 리튬 흡착제를 리튬을 포함하는 용액과 반응시킴으로써, 흡착제를 기존의 구조로 재구성할 수 있고, 다시 초기의 높은 흡착 효율을 보일 수 있다. 또한, 이러한 흡착제의 재생을 통해서 흡착제를 재사용할 수 있기에 장기간 사용이 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 재생방법을 통해서 재생된 실시예 1 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [20] 도 2는 제조예 1 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [21] 도 3은 제조예 2 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [22] 도 4는 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 5 흡착제의 XRD 결과를 비교하여 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.
- [24] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.

- [25] 어느 부분이 다른 부분의 "위에" 또는 "상에" 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 "바로 위에" 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.
- [26] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [27] 또한, 특별히 언급하지 않는 한 %는 중량%를 의미하며, 1ppm 은 0.0001중량%이다.
- [28] 본 명세서에서, 마쿠시 형식의 표현에 서술된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [29] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [30]
- [31] **알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법**
- [32] 전술한 바와 같이 알루미늄계 리튬 흡착제는 장시간 사용됨에 따라 구조 변화가 일어남에 따라서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 형성되어 흡착제의 활성이 저해되는 문제점이 있다.
- [33] 그러나, 본 실시예에서는 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제에 있어서 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시킴으로써, 이러한 문제점을 해결하였다.
- [34] 구체적으로, 일 실시예에 따른 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법은 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비하는 단계; 및 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [35]
- [36] 먼저, 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비한다.
- [37] 알루미늄계 리튬 흡착제는 리튬 함유 용액에 용존하고 있는 리튬을 흡착하기 위한 것으로, 예를 들면, 수산화 알루미늄을 포함할 수 있다. 본 실시예와 같이 수산화 알루미늄을 포함하는 알루미늄계 리튬 흡착제를 사용하는 경우, 리튬 함유 용액에 용존하는 리튬의 흡착량이 높고, 탈착 공정에서 알루미늄 손실이 적어 흡착제의 수명이 길어 리튬 추출 공정의 경제성이 우수한 장점이 있다. 본 발명에

따른 재생 방법을 이용하면 더욱 흡착제의 수명을 길게 할 수 있으며, 경제성이 더욱 우수해질 수 있다.

[38] 상기 알루미늄계 리튬 흡착제는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[39] [화학식 1]

[40] $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[41] 상기 화학식 1은 아래의 반응식 1의 반응에 의해 얻어질 수 있다.

[42] [반응식 1]

[43] $2\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} + 6\text{NaOH} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaCl}$

[44] 판상의 수산화 알루미늄 이중층 내 공간으로 Li 이온이 흡착되며, 층간으로 전하 균형을 맞추기 위해 Cl 이온이 물과 함께 존재한다. 구체적으로, Li/Al-LDH의 결정 구조는 두 개의 층이 반복되게 구성되어 있으며, 한 층은 수산화알루미늄과 인터칼레이트된 리튬 이온으로 구성되어 있고 다른 층은 물 분자와 전하 균형을 맞추는 음이온으로 구성되어 있다. LDH 소재는 상기 구조를 통해서 고유한 교환 용량, 저렴한 비용, 및 낮은 독성을 가지는 장점이 존재한다.

[45] 한편, 상기 알루미늄계 리튬 흡착제는 흡착제 분말 및 바인더를 포함하는 성형체일 수 있다.

[46] 상기 흡착제 분말은, 예를 들면, 수산화 알루미늄을 포함하는 흡착제 분말일 수 있다. 수산화 알루미늄을 포함하는 흡착제 분말을 사용하는 경우의 장점은 전술한 것과 동일하다.

[47] 상기 바인더는, 흡착제 분말을 적절한 형태의 성형체로 제조하기 위한 것으로, 흡착제 분말을 서로 결합시키는 역할을 한다. 상기 바인더는, 예를 들면, 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리술폰(Poly sulfone) 및 폴리아닐린(Polyaniline) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 특히, 본 실시예에서 상기 바인더는 흡착제 분말 간에 우수한 결합력을 제공할 수 있는 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC)를 포함하는 것이 바람직하다.

[48] 상기 알루미늄계 리튬 흡착제는 장시간의 흡착 단계 및 탈착 단계를 통해서 활성이 저해될 수 있다.

[49] 상기 흡착 단계는 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 흡착시키는 단계를 의미한다. 구체적으로, 리튬 함유 용액을 흡착제에 통과시켜 상기 흡착제에 리튬을 흡착시키는 것일 수 있다.

[50] 리튬 함유 용액을 알루미늄계 흡착제에 통과시켜 상기 알루미늄계 흡착제에 리튬을 흡착시키는 단계는, 예를 들면, 하기 반응식 2의 반응을 포함한다.

[51] [반응식 2]

[52] $(1-x)\text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{Li}^+$

[53] 상기 탈착 단계는 상기 리튬이 흡착된 알루미늄계 리튬 흡착제로부터 리튬을 탈착시키는 단계를 의미한다. 구체적으로, 매질(예를 들어, 증류수, 또는 리튬염을 포함하는 수용액)을 통과시켜 리튬 함유 탈착액을 수득하는 것일 수 있다.

- [54] 리튬이 흡착된 알루미늄 흡착제에 매질을 통과시켜 리튬 함유 탈착액을 수득하는 단계는, 예를 들면, 하기 반응식 3의 반응을 포함한다.
- [55] [반응식 3]
- [56] $\text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (1-x)\text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + x\text{LiCl}$
- [57] 상기에 서술한 것과 같은 흡착 단계 및 탈착 단계를 1 사이클이라고 정의하였을 때, 20 내지 100°C 온도 범위에서 0.5 내지 20 시간동안 3회 이상의 사이클을 수행한 알루미늄계 리튬 흡착제는 활성이 저해되게 된다.
- [58] 활성이 저해되기 전의 알루미늄계 리튬 흡착제는 XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 90% 내지 100%, 구체적으로는 95% 내지 100%로 검출될 수 있다. 반면, 상기 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제는 XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 60% 내지 90%, 구체적으로는 60% 내지 88%로 검출될 수 있다.
- [59] 이때, XRD 결과에서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상은 제조 후 탈이온수로 세척을 진행하여 불순물(NaCl 등)이 제거되고 흡착 및 탈착을 수행하여 활성이 저해되기 전에 있어서의 흡착제의 구조와 흡착 및 탈착을 수행하여 층간의 LiCl 구조를 잃고 활성이 저해된 이후의 흡착제에서의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 구조의 특징적인 peak의 비율을 계산하는 방법을 통해서 구조 확인 및 구별이 가능하다. 이는 두 구조의 층간격이 다르기 때문에 X선 회절 peak의 위치가 다르며 결정성을 가진 층상구조의 특성상 주피크가 선명하게 드러나기 때문에 가능하다. 이를 구체적으로 정량화하기 위해 기준에 데이터베이스에 입력되어 있는 표준물질의 peak를 기준으로 리트벨트 정련법(Rietveld refinement)을 활용하여 정량비를 산출하는 방법이 가장 일반적이다.
- [60] 상기와 같이 XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 60% 내지 90% 범위일 경우, 알루미늄계 리튬 흡착제의 활성이 저해되어, XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 96.8%인 경우에 비하여 리튬 흡착량이 5 내지 25 wt% 감소될 수 있다. 이는 구체적으로, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 아닌 만큼 리튬 흡착 성능이 저하되므로, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상 변화가 60%/96.8% 내지 90%/96.8%에 해당함에 따라 도출된 범위이다.
- [61]
- [62] 상기에 서술한 바와 같이 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비한 후에는, 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시킨다.
- [63] 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계는 습윤한 상태의 흡착제를 그대로 사용하여 수행될 수 있다.
- [64] 또한, 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계는 컬럼형태의 흡착제에 리튬을 포함하는 용액을 투입하는 방법 또는 흡착제를 리튬을 포함하는 용액에 침지시키는 방법을 이용할 수 있다.

- [65] 상기와 같은 방법을 통해서 흡착제 펠렛의 손상을 최소화할 수 있다. 별개로 유기용매를 투입하는 단계를 포함하지 않음으로써 유기물 및 무기물 혼합물에 유기용매를 넣어서 유기물이 용해되는 경우를 방지할 수 있으며, 건조 단계를 포함하지 않음으로써 건조를 수행할 경우 탈수로 인하여 흡착제의 LDH 구조 사이의 간격이 변경되면서 바인더와 흡착제의 접착면에 가해지는 충격을 방지할 수 있다.
- [66] 또한 컬럼에 들어있는 형태를 유지하기 때문에 컬럼에서 흡착제 분말을 꺼내거나 다시 충전하는 과정에서 가해지는 기계적인 충격을 최소화하고 그 과정에서 분쇄되어 손실되는 흡착제의 양을 최소화할 수 있다. 또한 흡착제가 이동하지 않으므로 흘려주는 용액의 변화만으로 흡착-탈착-재생의 사이클을 제어할 수 있기에 공정 구성에 유리할 수 있다.
- [67] 이때, 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.6 내지 5.0g/L, 구체적으로 0.65 내지 3.5 g/L, 또는 0.7 내지 2.0 g/L일 수 있다.
- [68] 상기 범위를 하회할 경우 알루미늄계 리튬 흡착제의 구조가 재구성되지 아니하여 흡착제의 활성을 초기와 같이 재생하기 어려울 수 있으며, 상회할 경우 재생 공정에서 투입한 고농도의 리튬 함유 염수가 흡착제에 잔존한 상태의 흡착제에 리튬 흡착을 진행하게 되는데 리튬의 흡착이 이루어져야 하는 용액의 농도가 상대적으로 낮아서 흡착이 충분히 되지 않는 문제점이 있다.
- [69] 상기 리튬을 포함하는 용액의 온도는 50 내지 100°C, 구체적으로 70 내지 90°C, 또는 80 내지 90°C 일 수 있다.
- [70] 상기 범위를 하회할 경우 리튬을 포함하는 용액과 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제 사이에 반응이 원활하게 일어나지 아니하여, 흡착제의 구조가 재구성되지 않음으로 인하여 흡착제의 활성을 초기와 같이 재생하기 어려울 수 있으며, 상회할 경우 고온으로 인하여 흡착제의 구조가 변형될 수 있다.
- [71] 상기 리튬을 포함하는 용액에서 리튬은 리튬염을 통해서 제공될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiCl, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiI, 또는 LiB(C₂O₄)₂ 등이 사용될 수 있다.
- [72] 바람직하게 상기 리튬을 포함하는 용액은 염화 리튬을 포함하는 것일 수 있으며, 이때, 염화 리튬의 농도 및 온도 조건은 상기에 서술한 범위일 수 있으며, 해당 범위를 만족하지 못할 때의 효과 또한 상기에 서술한 바와 같을 수 있다.
- [73]
- [74]
- [75] 상기 재생 방법을 수행한 후의 알루미늄계 리튬 흡착제는 XRD 분석 시 전체 상에 있어서, LiCl·2[Al(OH)₃]·H₂O 구조상이 95% 내지 100%일 수 있으며, 구체적으로 97% 내지 100%, 또는 99% 내지 100%일 수 있다.

[76] 상기 범위를 만족할 경우에는, 알루미늄계 리튬 흡착제의 구조가 재구성됨으로 인하여 제조된 후 20 내지 100°C의 온도 범위에서 0.5 내지 20 시간동안 3회 이하의 사이클로 상기에 서술한 흡착 단계 및 탈착 단계를 수행한 경우의 알루미늄계 리튬 흡착제와 동일한 수준의 리튬 흡착 효율을 나타낼 수 있다.

[77]

[78] 이하, 실시예를 통해서 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[79]

[80] **제조예 1-알루미늄계 흡착제 제조**

[81] 증류수가 채워진 반응기에 염화 알루미늄과 염화 리튬을 2:1의 몰비가 되도록 장입한 후 용해시킨다. 상기 용해된 염화 알루미늄 및 염화 리튬 혼합 용액에 6mol/L로 제조된 수산화나트륨 수용액을 45.6 mL/min 속도로 1시간 동안 투입하여 하기 반응식 1과 같이 반응시켰다.

[82] [반응식 1]

[83] $2\text{AlCl}_3 + \text{LiCl} + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaCl}$ 상기 반응을 80°C에서 500rpm 속도로 2시간 정도 수행하여 리튬 흡착제 슬러리를 수득하였다. 수득된 리튬 흡착제 슬러리는 일반 감압여과를 통해 고-액 분리하여 케이크(cake)를 얻었다.

[84] 이후, 수득된 케이크 내에 잔류하는 염화나트륨을 제거하기 위해 상기 리튬 흡착제 슬러리 중량의 4배수 이상의 세척수를 이용하여 케이크 내 염화 나트륨(NaCl)을 세척하였다. 세척된 케이크는 건조기를 이용하여 40°C 내지 50°C 에서 24시간 이상 건조하여 리튬 흡착제 분말을 제조하였다.

[85] 제조된 리튬 흡착제 분말을 바인더와 함께 혼합기에 투입하여 반죽 형태로 만들었다. 이때, 바인더는 폴리비닐 클로라이드(Polyvinyl chloride, PVC) 30중량%를 메틸에틸케톤(Methyl ethyl keton, MEK) 유기 용매에 녹여 준비하였다.

[86] 그 다음, 상기 혼합은 60rpm 속도로 압출에 적합한 상태가 될 때까지 진행하였다. 이와 같이 제조된 반죽의 상태는 회전식 점도계에서 5Nm의 토크 값을 나타내었다.

[87] 이 후, 반죽 1kg을 직경이 50 mm인 압출기에 넣고 분당 50 mm 속도로 금형을 통해 직경이 0.5 내지 1.0mm인 원통형으로 압출하였다. 압출 성형된 리튬 흡착제는 45도 오븐에서 24시간동안 건조시켜 유기 용매를 제거하였다.

[88] 상기과 같이 성형된 리튬 흡착제를, 직경×길이가 2.5cm×50cm 크기의 유리관에 채워 컬럼을 구성하였다.

[89]

[90] **제조예 2-장시간 사용된 알루미늄계 흡착제**

[91] 제조예 1에서와 동일한 방법으로 흡착제 분말을 제조하고 컬럼을 구성한다.

[92] 그 후, 60°C에서 리튬의 농도가 0.3 g/L인 리튬 함유 용액 2L을 0.4 L/hr 속도로 흡착제에 통과시키는 흡착 단계를 4시간 수행하고 리튬이 포함되지 않은 탈이온수 1.6L를 0.4 L/hr 속도로 리튬이 흡착된 흡착제에 통과시켜서 리튬을 탈착시키는 탈착 단계를 4시간 수행한다.

[93] 이와 같이 총 8시간동안 흡착 단계 및 탈착 단계를 수행하는 것을 1사이클이라 하였을 때, 20 사이클의 흡착 및 탈착 단계를 수행한다.

[94] 이에 따라서 제조예 2 흡착제는 전체 흡착 및 탈착시간, 즉 사용시간이 160시간이 된다. 즉, 제조예 2 흡착제는 장시간 사용되어 활성이 저해되게 된다.

[95]

[96] 실시예 1

[97] 장시간 사용된 제조예 2 흡착제에 대해서, 습윤한 상태 그대로인 컬럼형태의 흡착제 5g에 리튬 이온을 1 g/L 농도로 포함하는 85°C 온도의 LiCl 용액 500 mL이 담긴 비이커를 연결하고 약 0.1/hr 속도로 흡착제에 투입하고 배출액을 비이커에 다시 수집하며 72시간동안 재생 공정을 수행하였다.

[98]

[99] 실시예 2

[100] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 리튬 이온 농도 조건을 0.7 g/L로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[101]

[102] 실시예 3

[103] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 온도 조건을 60°C로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[104]

[105] 실시예 4

[106] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 리튬 이온 농도 및 온도 조건을 0.7 g/L 및 60°C로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[107]

[108] 비교예 1

[109] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 리튬 이온 농도 조건 및 온도 조건을 0.5 g/L 및 로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[110]

[111] 비교예 2

[112] 재생 공정에 있어서 흡착제에 LiCl 용액 대신 리튬이 함유되지 않은 순수한 물인 탈이온수를 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[113]

[114] **비교예 3**

[115] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 리튬 이온 농도 조건 및 온도 조건을 0.5 g/L 및 60°C로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[116]

[117] **비교예 4**

[118] 재생 공정에 있어서 흡착제에 투입한 LiCl 용액의 리튬 이온 농도 조건 및 온도 조건을 0.3 g/L 및 60°C로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[119]

[120] **비교예 5**

[121] 재생 공정에 있어서 흡착제에 LiCl 용액 대신 리튬이 함유되지 않은 탈이온수를 투입하고, 해당 용액의 온도를 60°C로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 장시간 사용이 된 흡착제에 대해서 재생 공정을 수행하였다.

[122]

[123] **실험예 1-흡착제의 리튬 재흡착량 분석**

[124] 이상의 실시예 및 비교예에 대하여 리튬을 포함하는 용액으로부터 재생 공정을 통해서 흡착제가 다시 흡수한 리튬의 양, 즉 리튬 재흡착량을 측정하였다.

[125] 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계, 즉 재생 공정에 있어서, 사용된 리튬을 포함하는 용액 내의 리튬양에서 재생 공정을 수행한 후의 배출액이 포함하는 리튬의 양을 빼서 리튬 재흡착량을 도출하였다. 재생 공정 수행 후 리튬을 포함하는 용액 내의 리튬 농도가 증가한 경우, 즉 흡착제로부터 리튬이 유출된 경우에는 음(-)의 값으로 표기하였다.

[126] 하기 표 1은 실시예 및 비교예의 리튬 재흡착량을 정리한 표이다.

[127] [표1]

	리튬을 포함하는 용액의 온도 (°C)	재생 공정 수행 전 리튬을 포함하는 용액 내의 리튬 농도 (g/L)	재생 공정 수행 후 리튬을 포함하는 배출액 내의 리튬 농도 (g/L)	리튬 재흡착량 (mg)
실시예1	85	0.997	0.957	20.1
실시예2	85	0.705	0.692	6.5
실시예 3	60	0.997	0.986	5.8

실시예 4	60	0.705	0.695	5.0
비교예1	85	0.505	0.506	-0.7
비교예2	85	0.000	0.167	-83.4
비교예3	60	0.505	0.517	-5.8
비교예4	60	0.309	0.334	-12.4
비교예5	60	0.0	0.116	-57.8

- [128] 상기 표에서 확인되는 바와 같이, 재생 공정 수행 전 리튬을 포함하는 용액 내의 리튬 농도 (g/L)가 0.7g/L 미만인 경우 리튬이 흡착제 내로 재흡착되지 않고 도리어 탈착되어 재생 공정 수행 후 리튬을 포함하는 배출액 내의 리튬 농도가 오히려 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [129] 또한 실시예 1 및 실시예 3의 비교를 통해서, 60°C일 때보다 85°C일 때 리튬 재흡착량이 3.5배 많은 것을 확인할 수 있다.
- [130]
- [131] **실험예 2-흡착제의 XRD(X-ray Diffraction) 분석**
- [132] 흡착제 제조 후 흡착 및 탈착 단계를 수행하기 전인 제조예 1 흡착제, 장시간 흡착 및 탈착 단계를 수행한 제조예 2 흡착제, 실시예 1 과, 비교예 2 및 비교예 5에 있어서 구조상을 측정하기 위해서 XRD를 분석하였다.
- [133] 흡착제의 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상은 Cu K α X선에 의한 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 정량적으로 분석될 수 있다. 구체적으로는, 측정하고자 하는 흡착제의 입자를 홀더에 넣어 X선을 상기 입자에 조사하여 나오는 회절 격자를 분석함으로써 정량적 분석이 가능할 수 있다.
- [134] 샘플링은 일반 분말용 홀더 가운데 패인 홈에 측정 대상 입자의 분말 시료를 넣고 슬라이드 글라스를 이용하여 표면을 고르게 하고, 시료 높이를 홀더 가장자리와 같도록 하여 준비하였다. 그런 다음, LynxEye XE-T 위치 감지기(position sensitive detector)가 장착된 Bruker D8 Endeavor(광원: Cu K α , $\lambda=1.54\text{\AA}$)를 이용하여, FD S 0.5°, $2\theta=0^\circ\sim90^\circ$ 영역에 대하여 step size 0.02도, total scan time이 약 20분인 조건으로 X선 회절 분석을 실시하였다.
- [135] 측정된 데이터에 대하여, 각 사이트(site)에서의 charge(전이금속 사이트의 금속 이온들은 +3, Li 사이트의 Ni 이온은 +2) 및 양이온 혼합(cation mixing)을 고려하여 Rietveld refinement를 수행하였다. 구조상 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에서 구현(implement)되는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하여 고려되었고, fitting 시 측정 범위의 전체 피크(peak)들이 사용되었다. Peak shape은 TOPAS에서 사용가능한 peak type 중 FP(First Principle)로 Lorentzian contribution 만 사용되어 fitting 되었고, 이때, strain은 고려하지 않았다.
- [136]

- [137] 도 2는 흡착제 제조 후 흡착 및 탈착 단계를 수행하기 전인 제조예 1 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [138] 정량 XRD 분석 결과, 전체 상에 있어서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상이 96.8%, NaCl 상이 3.2 % 존재하는 것으로 확인되었다.
- [139] 흡착제 제조시에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 $\text{AlCl}_3 + 3 \text{NaOH}$ 반응을 이용하여 제조하므로 소량의 NaCl , NaOH 등이 존재할 수 있다. 결정이 크게 성장하는 경향이 있는 NaCl 이 잔류한다면 흡착제에 손상을 가할 수도 있으나 물에 대한 용해도가 높아서 흡착 단계 및 탈착 단계에서 불순물로 제거될 것으로 예측되기에 제조예 1 흡착제 사용에 문제는 없는 것으로 판단할 수 있다.
- [140]
- [141] 도 3은 160시간 사용된 제조예 2 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [142] 정량 XRD 분석 결과, 전체 상에 있어서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상이 87.2%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상이 12.8 % 존재하는 것으로 확인되었다.
- [143] 즉, 반복적인 흡탈착 실험을 통해 흡착제 구조 중 일부가 깁사이트(gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$)로 변경된 것을 확인하였다. 구체적으로, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조에 있어서 LiCl 이 적당량 포함되어 layer 구조 사이의 간격이 넓게 존재하다가, 반복되는 흡착 및 탈착으로 인하여 흡착제에서 LiCl 이 빠져나가면서 간격이 좁은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 구조가 변화하여 흡착제의 구조가 망가진 것으로 판단할 수 있다.
- [144]
- [145] 도 1은 상기에 서술한 재생방법을 통해서 재생된 실시예 1 흡착제의 XRD 결과를 도시한 것이다.
- [146] 정량 XRD 분석 결과, 전체 상에 있어서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상이 100% 존재하는 것으로 확인되었으며, 다른 상은 검출되지 않았다.
- [147] 즉, 상기와 같은 흡착제의 재생방법을 통해서 흡착제 구조가 회복된 것을 확인할 수 있다. 구체적으로는, 완전히 회복되었을 뿐만 아니라 리튬의 재흡착을 통해서 더 우수한 리튬 흡착 성능을 지닐 수 있도록 구조가 재구성된 것을 확인할 수 있다.
- [148]
- [149] 도 4는 상기에 서술한 재생방법을 통해서 재생된 실시예 1의 흡착제의 XRD 결과를 농도 및 온도 조건이 상이한 비교예 2 및 비교예 5와 비교하여 도시한 것이다.
- [150] 정량 XRD 분석 결과, 비교예2는 전체 상에 있어서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상이 19.3%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상이 80.7% 존재하는 것으로 확인되었다.
- [151] 정량 XRD 분석 결과, 비교예5는 전체 상에 있어서 $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 상이 71.0%, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상이 29.0% 존재하는 것으로 확인되었다.
- [152] 흡착제와 반응시키는 용액이 리튬을 포함하지 않는 비교예 2 및 비교예 5의 경우에 흡착제 구조가 심하게 붕괴되며, 특히 흡착제와 반응시키는 용액의 온도가

85 °C인 비교예 2의 경우에 흡착제와 반응시키는 용액의 온도가 60 °C인 비교예 5의 경우보다 흡착제의 구조가 50% 이상 더 붕괴됨을 확인할 수 있다.

[153] 이를 통해서 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬을 포함하는 용액의 적절한 온도 범위가 70 내지 90°C인 것이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬을 포함하는 용액의 리튬 이온의 농도에 따른 특이적인 것임을 알 수 있다.

[154]

[155] 도 1 내지 도 4을 참조하면, 실시예 1내지 4의 경우, 리튬을 포함하는 용액 내의 리튬 이온의 농도 및 용액의 온도, 해당 용액의 투입 속도 및 양 등 흡착제의 재생 공정 조건이 적절히 제어된 결과, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조가 회복되어 본 발명에 따른 범위로 구현되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 그 결과, 리튬 흡착 효율에 있어서도 초기의 흡착제와 동일 또는 그 이상의 효과를 나타낼 것임을 확인할 수 있다.

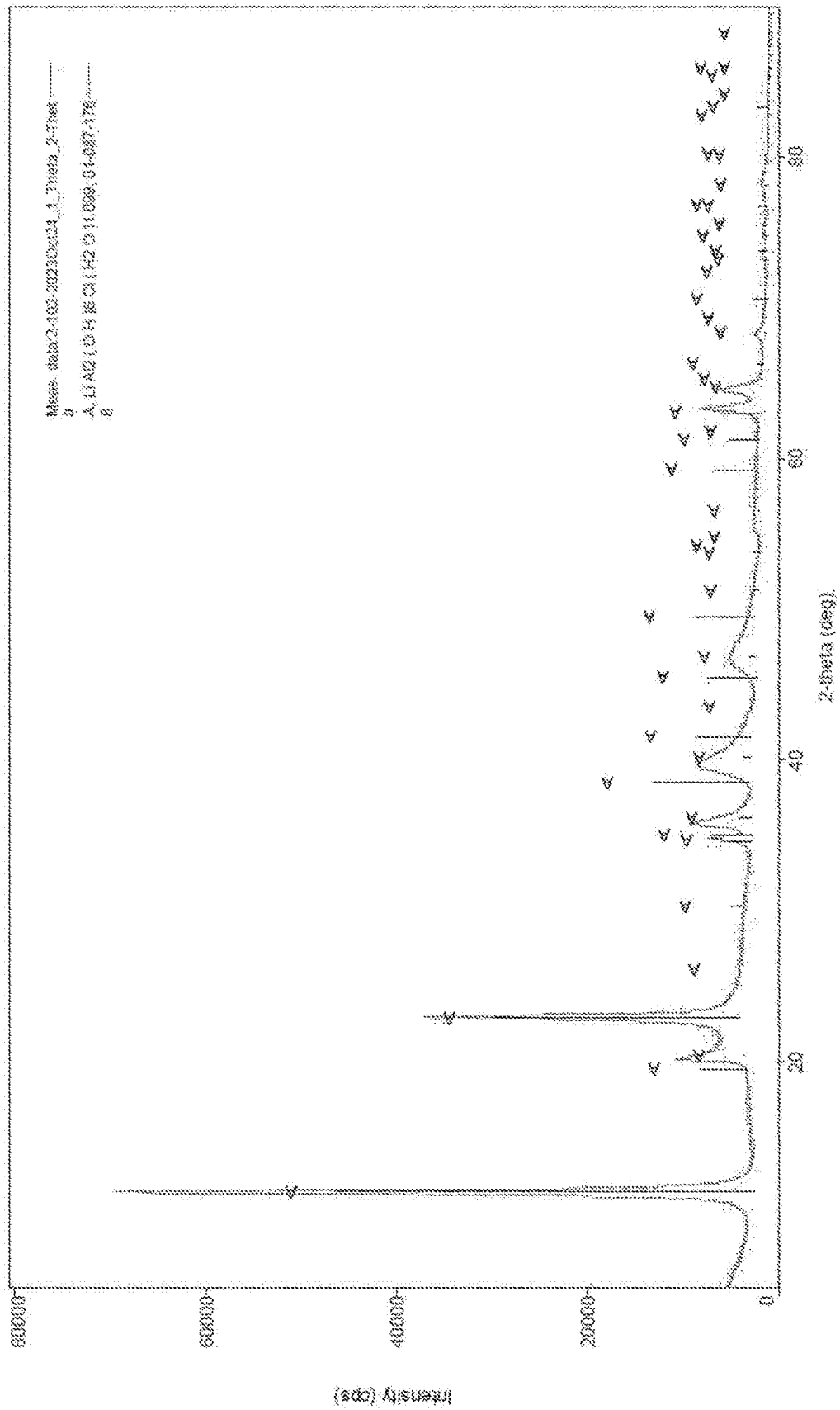
[156]

[157] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

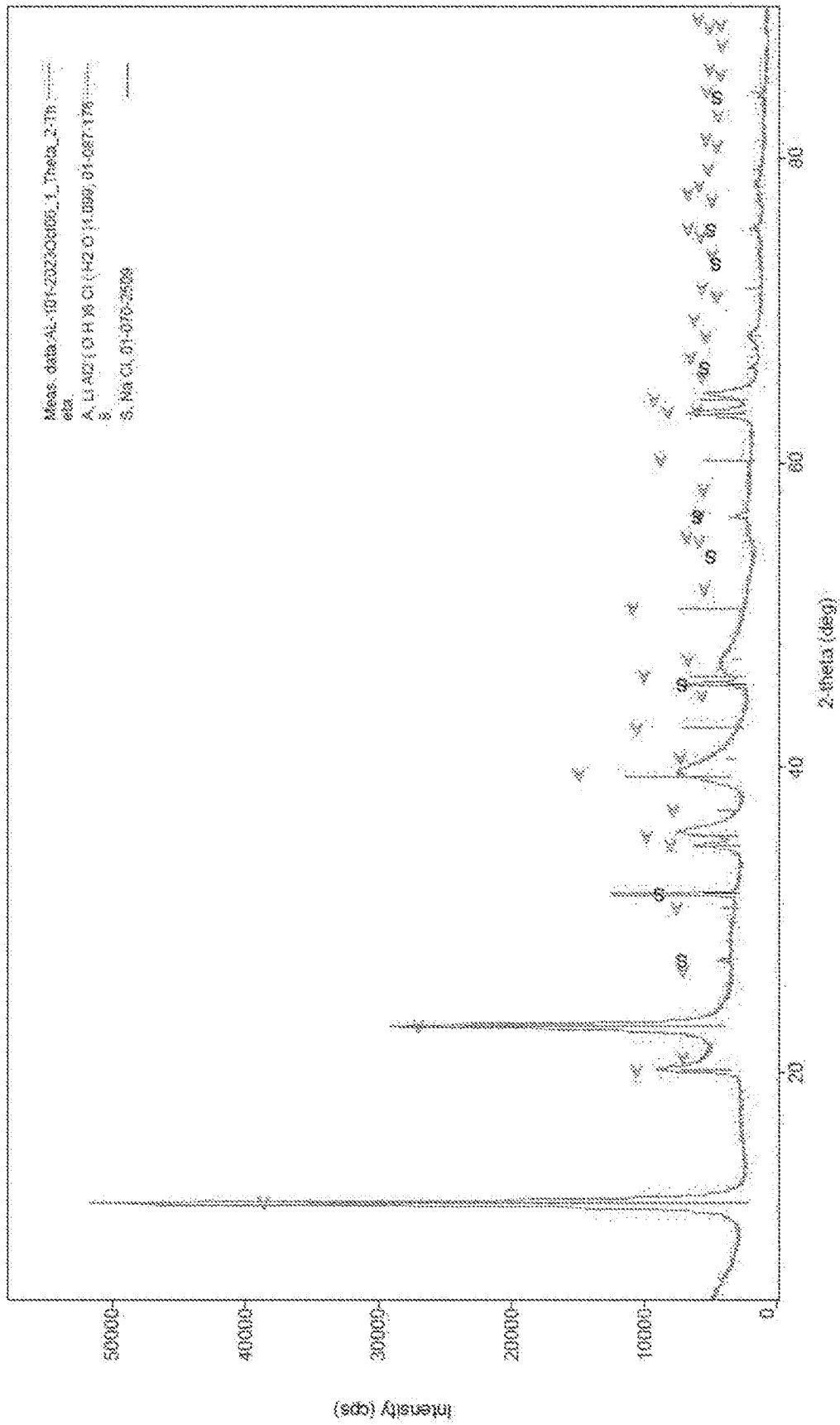
청구범위

- [청구항 1] 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제를 준비하는 단계; 및 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.6 내지 5.0g/L인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 리튬을 포함하는 용액에서, 리튬 이온의 농도는 0.9 내지 1.5g/L인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 리튬을 포함하는 용액의 온도는 50 내지 100°C인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 리튬을 포함하는 용액의 온도는 70 내지 90°C인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 리튬을 포함하는 용액은 염화 리튬을 포함하는 것인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 알루미늄계 리튬 흡착제는 하기 화학식 1로 표시되는, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법:
[화학식 1]
$$\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$$
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 활성이 저해된 알루미늄계 리튬 흡착제는, XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 60% 내지 90%인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 흡착제와 리튬을 포함하는 용액을 반응시키는 단계는, 컬럼형태의 흡착제에 리튬을 포함하는 용액을 투입하는 방법 또는 흡착제를 리튬을 포함하는 용액에 침지시키는 방법을 이용하는 것인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 재생 방법을 수행한 후의 알루미늄계 리튬 흡착제는, XRD 분석 시 전체 상에 있어서, $\text{LiCl} \cdot 2[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 구조상이 95% 내지 100%인, 알루미늄계 리튬 흡착제의 재생 방법.

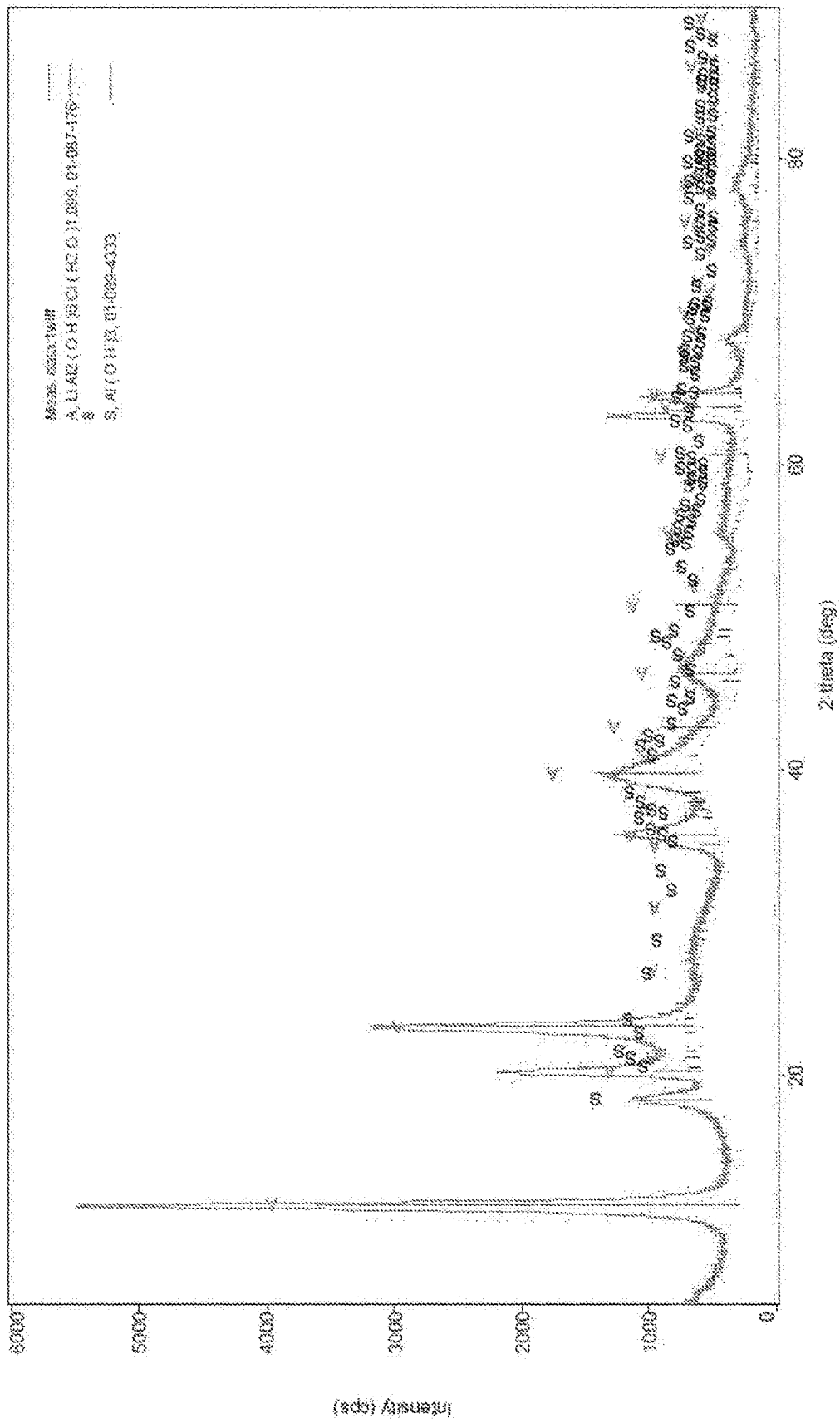
[도1]

규칙 91,
09.01.2025

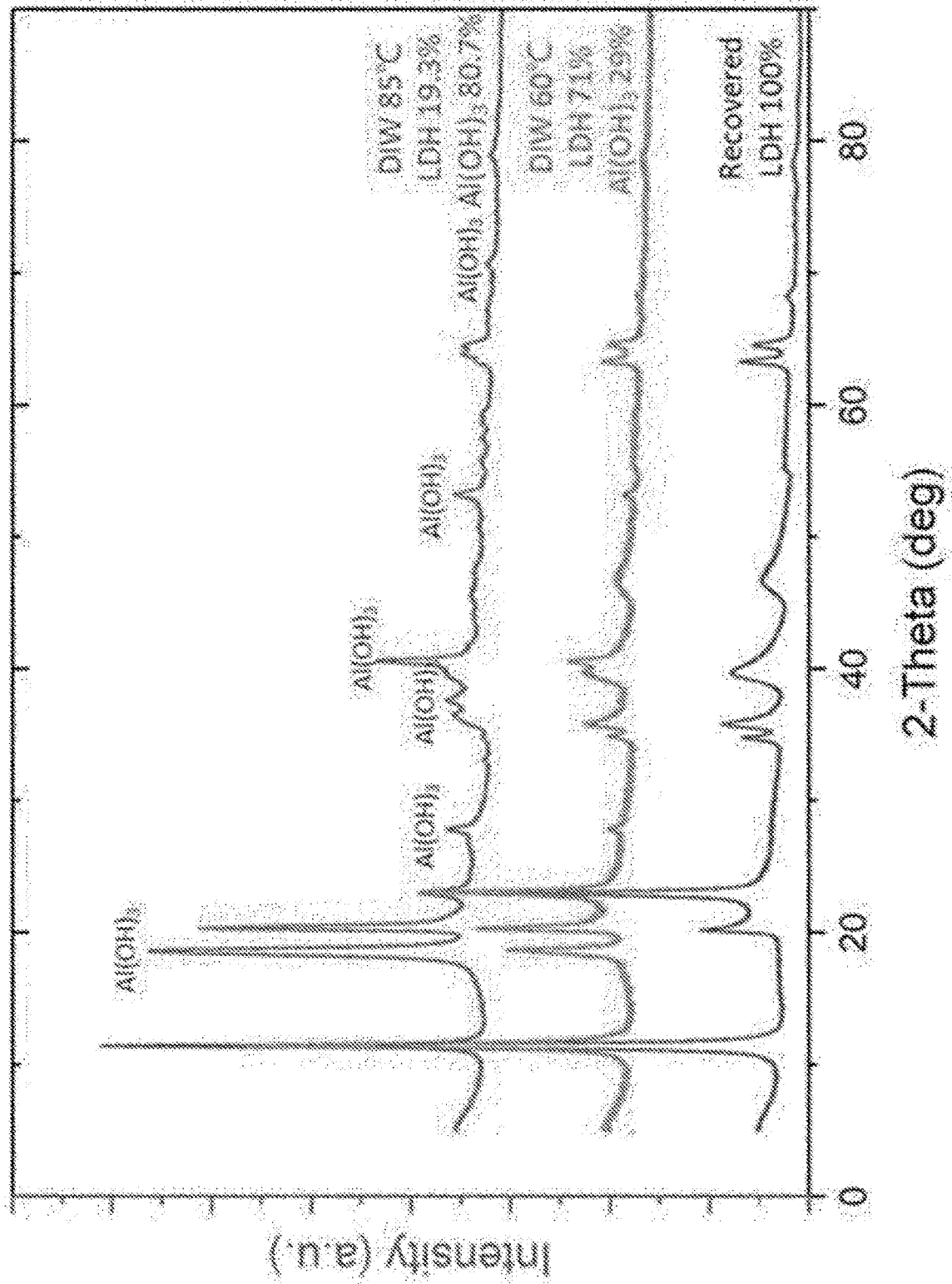
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/020430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 20/34(2006.01)i; B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/04(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) B01J 20/34(2006.01); B01J 20/02(2006.01); B01J 20/08(2006.01); C22B 26/12(2006.01); C22B 3/24(2006.01); C22B 3/42(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: 리튬 흡착제(lithium absorbent), 알루미늄(aluminium), 염화리튬(lithium chloride), 재생(recovery), 활성 저해(inhibiting activity)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112691654 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 April 2021 (2021-04-23) See paragraphs [0049] and [0064]; claims 1 and 4; and figure 1.	1-9
X	CN 106140121 A (JIANGXI GANFENG LITHIUM CO., LTD. et al.) 23 November 2016 (2016-11-23) See paragraphs [0040]-[0042]; and claims 1, 4 and 8-10.	1-9
A	KR 10-2018-0043792 A (ALBEMARLE CORPORATION) 30 April 2018 (2018-04-30) See entire document.	1-9
A	KR 10-2010-0057520 A (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 31 May 2010 (2010-05-31) See entire document.	1-9
A	CN 110205502 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 06 September 2019 (2019-09-06) See entire document.	1-9
☐ 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 18 March 2025		Date of mailing of the international search report 19 March 2025
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/KR2024/020430

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	112691654	A	23 April 2021	CN	112691654	B	02 April 2024
CN	106140121	A	23 November 2016	None			
KR	10-2018-0043792	A	30 April 2018	CN	107949541	A	20 April 2018
				JP	2018-535309	A	29 November 2018
				JP	6681975	B2	15 April 2020
				US	10648061	B2	12 May 2020
				US	2018-0245180	A1	30 August 2018
				WO	2017-039724	A1	09 March 2017
KR	10-2010-0057520	A	31 May 2010	JP	2012-504190	A	16 February 2012
				KR	10-1083256	B1	14 November 2011
				KR	10-1133669	B1	10 April 2012
				KR	10-2010-0036056	A	07 April 2010
				US	2011-0174739	A1	21 July 2011
				US	8741150	B2	03 June 2014
				WO	2010-035956	A2	01 April 2010
				WO	2010-035956	A3	20 May 2010
CN	110205502	A	06 September 2019	CN	110205502	B	17 July 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/34(2006.01)i; B01J 20/02(2006.01)i; B01J 20/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/34(2006.01); B01J 20/02(2006.01); B01J 20/08(2006.01); C22B 26/12(2006.01); C22B 3/24(2006.01); C22B 3/42(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: 리튬 흡착제(lithium absorbent), 알루미늄(aluminium), 염화리튬(lithium chloride), 재생(recovery), 활성 저해(inhibiting activity)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 112691654 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2021.04.23 단락 [0049], [0064]; 청구항 1, 4; 및 도면 1	1-9
X	CN 106140121 A (JIANGXI GANFENG LITHIUM CO., LTD. 등) 2016.11.23 단락 [0040]-[0042]; 및 청구항 1, 4, 8-10	1-9
A	KR 10-2018-0043792 A (알베마블 코퍼레이션) 2018.04.30 전체 문헌	1-9
A	KR 10-2010-0057520 A (한국지질자원연구원) 2010.05.31 전체 문헌	1-9
A	CN 110205502 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY 등) 2019.09.06 전체 문헌	1-9
☐ 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 2025년03월18일(18.03.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년03월19일(19.03.2025)
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 112691654 A	2021/04/23	CN 112691654 B	2024/04/02
CN 106140121 A	2016/11/23	없음	
KR 10-2018-0043792 A	2018/04/30	CN 107949541 A	2018/04/20
		JP 2018-535309 A	2018/11/29
		JP 6681975 B2	2020/04/15
		US 10648061 B2	2020/05/12
		US 2018-0245180 A1	2018/08/30
		WO 2017-039724 A1	2017/03/09
KR 10-2010-0057520 A	2010/05/31	JP 2012-504190 A	2012/02/16
		KR 10-1083256 B1	2011/11/14
		KR 10-1133669 B1	2012/04/10
		KR 10-2010-0036056 A	2010/04/07
		US 2011-0174739 A1	2011/07/21
		US 8741150 B2	2014/06/03
		WO 2010-035956 A2	2010/04/01
		WO 2010-035956 A3	2010/05/20
CN 110205502 A	2019/09/06	CN 110205502 B	2020/07/17