

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 7월 25일 (25.07.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/155162 A1

(51) 국제특허분류:

G01N 15/04 (2006.01)

G01N 1/38 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

G01N 21/73 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/001002

(22) 국제출원일:

2024년 1월 19일 (19.01.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0009013 2023년 1월 20일 (20.01.2023) KR

10-2024-0008950 2024년 1월 19일 (19.01.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 조아라 (CHO, A Ra); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
김상우 (KIM, Sang Woo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

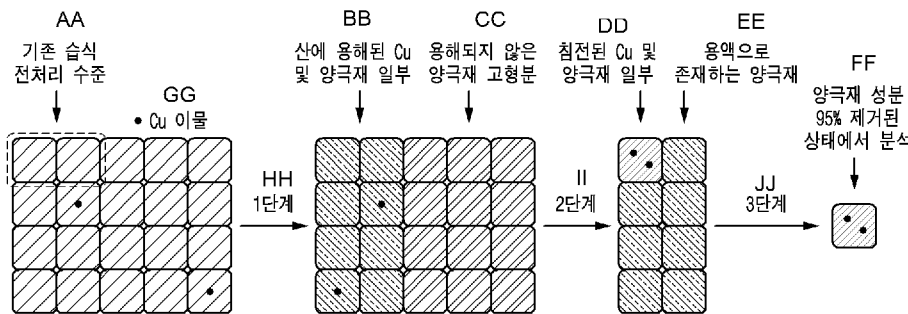
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(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, 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, 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,

(54) Title: METHOD FOR DETECTING METAL IMPURITIES IN ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법



AA ... Wet pre-treatment level of prior art

BB ... Cu and part of cathode material dissolved in acid

CC ... Undissolved cathode material in solid

DD ... Precipitated Cu and part of cathode material

EE ... Cathode material present in solution

FF ... Analyze in state where 95% of cathode material component is removed

GG ... Cu impurities

HH ... First step

II ... Second step

JJ ... Third step

(57) Abstract: The present invention relates to a method for detecting metal impurities in an electrode active material, the method comprising: a first step of mixing an electrode active material with a nitric acid aqueous solution to form a metal impurity extraction solution; a second step of selectively precipitating the metal impurities in the metal impurity extraction solution to obtain a precipitate; and a third step of measuring the amount of the metal impurities in the precipitate.

(57) 요약서: 본 발명은 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여 금속 이물 추출 용액을 형성하는 제1 단계; 상기 금속 이물 추출 용액에서 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻는 제2 단계; 및 상기 침전물 내 금속 이물의 함량을 측정하는 제3 단계를 포함하는 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



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: 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 사전 제거가 어려운 $40\mu\text{m}$ 이하의 미세 금속 이물을 검출하여 그 함량을 정량적으로 분석하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 이차 전지 재료 중 전극 활물질에 포함되어 있는 금속 이물은 충전과 방전을 거치면서 음극 표면에서 석출되어 내부 쇼트 경로(internal short circuit)를 형성하여 용량 저하, 저전압 불량 및/또는 화재 등의 원인이 될 수 있다. 따라서, 이차 전지의 품질 관리를 위해서는 전극 활물질 내 금속 이물량을 측정 및 평가하여 이물질량을 관리할 필요가 있다.
- [3] 이에 따라 종래에는 자석 선별기를 이용하여 전극 활물질 내 금속 이물을 제거하거나, ICP 분석을 통해 전극 활물질 내 금속 이물의 함량을 측정하여 이들 함량이 일정 범위 이내가 되도록 관리하는 방법이 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 종래 방법으로는 입자 크기가 작거나 함량이 낮은 금속 이물의 검출이 어렵다는 문제점이 있다. 구체적으로는, 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하로 작은 금속 이물의 경우, 자석 선별기를 이용한 사전 제거가 어렵고, 그 함량이 1ppm 미만으로 낮은 경우에는 전극 활물질 성분에 의한 매트릭스 영향(matrix effect)이 크게 작용하여 ICP 분석법으로 그 함량을 측정하기도 어렵다.
- [4] 따라서, 전극 활물질 내의 금속 이물량을 관리하기 위해서 미세 금속 이물을 검출하고, 그 함량을 정량적으로 분석할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전극 활물질 내에 포함되어 있는 극소량의 미세 금속 이물량을 정량적으로 검출할 수 있는 검출 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 일 측면에서, 본 발명은 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여 금속 이물 추출 용액을 형성하는 제1단계; 상기 금속 이물 추출 용액 내 금속 이물을 선택적으로 침전시키는 제2단계; 및 상기 침전물 내 금속 이물의 함량을 측정하는 제3단계를 포함하는 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법을 제공한다.
- [7] 이때, 상기 전극 활물질은 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 금속 이물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 금속 이물은 Cu, Zn, Al, Ti, Sn, Pb, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [8] 또한, 상기 전극 활물질은 양극 활물질일 수 있으며, 이때, 상기 양극 활물질은 D_{50} 이 1 ~ 40 μm 일 수 있다.
- [9] 한편, 상기 제1단계는 금속 이물의 용해도가 80% 이상이고, 전극 활물질 금속 성분의 용해도가 50% 이하가 되는 조건으로 수행되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 제1단계는, 전극 활물질을 질산 농도가 20 ~ 40중량%인 질산 수용액에 용해시킨 후, 상온에서 1시간 내지 30시간동안 교반하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [10] 한편, 상기 제2단계는, 상기 금속 이물 추출 용액의 pH를 조절하여 수행될 수 있으며, 예를 들면, 상기 금속 이물 추출 용액에 암모니아수를 첨가하여 금속 이물 추출 용액의 pH를 4.8 ~ 6.5로 조절하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [11] 다음으로, 상기 제3단계는, 상기 침전물을 산으로 용해시킨 다음, 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)법으로 용해된 금속 이물의 함량을 측정하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [12] 이때, 상기 산은 염산, 질산, 과산화수소 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, 염산 및 질산 중 1종 이상 및 과산화수소를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따른 검출 방법은, 질산 수용액을 이용하여 전극 활물질로부터 금속 이물을 선별적으로 용해시켜 금속 이물 추출 용액을 형성하고, 상기 금속 이물 추출 용액으로부터 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻은 후, 침전물에 포함된 금속 이물의 함량을 측정함으로써, 전극 활물질 금속 성분의 매트릭스 영향을 최소화하여 입자 크기가 40 μm 이하로 작고, 1ppm 미만의 함량으로 포함된 금속 이물량을 정량적으로 분석할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 검출 방법에 따르면, 전극 활물질 금속 성분이 2단계에 걸쳐 제거되고, 금속 이물이 농축되는 공정을 거치게 되므로, 활물질 금속 성분에 의한 매트릭스 영향이 줄어들고, 금속 이물의 검출 한계가 낮아져 ppb 수준의 검출이 가능하다.
- [14] 또한, 본 발명의 검출 방법의 경우, 전극 활물질 금속 성분을 제거하는 공정을 거치기 때문에, 종래의 ICP 분석 용액 제조 시와 비교하여 동일 부피의 질산 수용액에 더 많은 양의 전극 활물질을 투입할 수 있고, 침전을 통해 금속 이물을 농축시킨 후 이를 산에 재용해시켜 ICP 분석 용액을 제조하기 때문에, 최종적으로 형성되는 ICP 분석 용액의 단위 부피당 분석할 수 있는 전극 활물질 시료의 양이 종래보다 증가한다. 따라서, 본 발명의 방법을 이용하면 전극 활물질 내에 불균일하게 분포하는 금속 이물도 용이하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 검출 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [16] 도 2는 실시예 1의 금속 이물 추출 용액(a) 및 침전물을 산에 용해시킨 시료 용액(b)을 보여주는 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [17] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [18] 본 발명자들은 전지 성능 및 안전성에 영향을 미치는 전극 활물질 내 금속 이물 관리를 위해 연구를 거듭한 결과, 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여 금속 이물 추출 용액을 형성하고, 상기 추출 용액으로부터 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻은 후, 침전물에 포함된 금속 이물의 함량을 측정하는 방법을 통해, 전극 활물질 내에 포함된 미량의 금속 이물을 정량적으로 검출할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.
- [19] 구체적으로는, 본 발명에 따른 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법은, 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여 금속 이물 추출 용액을 형성하는 제1단계; 상기 금속 이물 추출 용액에서 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻는 제2단계; 및 상기 침전물 내 금속 이물의 함량을 측정하는 제3단계를 포함한다.
- [20]
- [21] 이하, 본 발명에 따른 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법을 구체적으로 설명한다.
- [22]
- [23] **(1) 제1단계: 금속 이물 추출 용액 형성 단계**
- [24] 먼저, 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여, 금속 이물을 선별적으로 용해시켜 금속 이물 추출 용액을 형성한다(제1단계).
- [25] 이때, 상기 전극 활물질은 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 금속 이물 이물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 금속 이물은 Cu, Zn, Al, Ti, Sn, Pb, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Cu, Zn 또는 이들의 조합일 수 있으며, 더 바람직하게는 Cu일 수 있다.
- [26] 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있으며, 바람직하게는 양극 활물질일 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질은 D_{50} 이 $1 \sim 40\mu\text{m}$, 바람직하게는 $1 \sim 25\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [27] 상기 제1단계는 양극 활물질 내에 포함된 금속 이물을 추출하기 위한 것으로, 추출 용매로 질산 수용액을 사용한다. 구체적으로는 제1단계는 질산 수용액과 전극 활물질을 혼합한 후 일정 시간 동안 교반하여 전극 활물질 내의 금속 이물이 용출되도록 하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [28] 금속 이물의 추출율을 높이기 위해, 상기 제1단계는 금속 이물의 용해도가 80% 이상이고, Ni, Co, Mn, Al 등과 같이 전극 활물질을 구성하는 금속 성분(편의상, '전극 활물질 금속 성분'이라 함)의 용해도가 50% 이하가 되는 조건으로 수행되는 것이 바람직하다. 금속 이물의 용해도와 전극 활물질 금속 성분의 용해도는 질산 수용액의 농도, 용출 시간 및 용출 온도에 따라 달라진다. 따라서, 검출하고자 하는 금속 이물의 종류에 따라 사용되는 질산 수용액의 농도 및 금속 이온 용출 조건을 적절하게 조절함으로써 금속 이물의 용해도 및 전극 활물질 금속 성분의 용해도를 조절할 수 있다.

- [29] 예를 들면, 검출하고자 하는 금속 이물이 구리(Cu)인 경우에는, 질산 농도가 20 ~ 40중량%인 질산 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 질산 수용액 농도가 상기 범위를 만족할 때, 구리의 용해도가 증가하고, 전이금속들의 용해도는 상대적으로 낮아져, 구리 추출율이 증가하기 때문이다.
- [30] 또한, 검출하고자 하는 금속 이물이 구리(Cu)인 경우에는, 질산 수용액에 전극 활물질을 용해시킨 후, 상온 조건, 예를 들면, 10°C ~ 30°C의 온도 조건에서 1시간 내지 30시간, 바람직하게는 5시간 ~ 30시간, 더 바람직하게는 5시간 내지 25시간 동안 교반을 수행하여 금속 이물을 용출하는 것이 바람직하다. 용출 온도 및 시간이 상기 범위를 만족할 때, 전극 활물질 금속 성분 대비 질산 수용액에 대한 구리의 용해도가 증가하여, 추출 용액 내 구리 비율이 증가할 수 있다.
- [31] 다만, 검출하고자 하는 금속 이물의 종류가 달라지면, 질산 수용액의 농도 및 용출 조건도 이에 따라 달라질 수 있다.
- [32]
- [33] 상기와 같은 방법으로 전극 활물질 내의 금속 이물을 추출한 후, 원심 분리 등의 방법을 통해 금속 이물을 포함하는 용액을 분리하여 금속 이물 추출 용액을 얻는다.
- [34]
- [35] 본 발명과 같이 전극 활물질 금속 성분 용해도와 금속 이물의 용해도 차이를 이용하여 금속을 용출시킬 경우, 용출되는 전극 활물질 금속 성분의 함유량을 최소화할 수 있다. 구체적으로는, 상기와 같은 방법을 이용하면, 추출 용액 내에 포함된 전극 활물질 금속 성분의 함량을 전극 활물질 내에 포함된 함량 대비 1/2 ~ 1/3 이하의 수준으로 감소시킬 수 있다.
- [36]
- [37] **(2) 제2단계: 선별적 침전 단계**
- [38] 다음으로, 상기 제1단계를 통해 얻어진 금속 이물 추출 용액에 포함된 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻는다(제2단계).
- [39] 상기 제2단계는, 침전을 통해 금속 이물 추출 용액으로부터 금속 이물을 분리하기 위한 것으로, 예를 들면, 상기 금속 이물 추출 용액의 pH를 조절하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [40] 제1단계를 통해 수득된 금속 이물 추출 용액에는 금속 이물 뿐 아니라 Ni, Co, Mn 등과 같은 전극 활물질 금속 성분도 포함되어 있다. 따라서, 금속 이물의 함량을 정확하게 측정하기 위해서는 검출하고자 하는 금속 이물과 전극 활물질 금속 성분을 분리할 필요가 있다. 이를 위해, 본 발명에서는 상기 금속 이물 추출 용액의 pH를 조절하여 검출하고자 하는 금속 이물을 선택적으로 침전시킨다. 이때, 상기 금속 이물 추출 용액의 pH 조절은, 예를 들면, 암모니아수와 같은 염기성 용액을 금속 이물 추출 용액에 첨가하는 방법으로 수행될 수 있다, 한편, 상기 암모니아수로는 암모니아의 농도가 1 ~ 20wt%, 바람직하게는 1 ~ 15wt%, 더 바람직하게는 5 ~ 15wt%인 암모니아 수용액을 사용할 수 있다.

- [41] 한편, 상기 금속 이물 추출 용액의 pH는 검출하고자 하는 금속 이물의 선택적 침전율이 높아지도록 조절할 수 있다. 예를 들면, 추출하고자 하는 금속 이물이 구리인 경우에 상기 금속 이물 추출 용액의 pH가 4.8 ~ 6.5가 되도록 조절되는 것이 바람직하다. 금속 이물 추출 용액의 pH가 상기 범위를 만족할 때, 구리에 대한 선택적 침전율이 높아져 전극 활물질 금속 성분과 구리를 효과적으로 분리할 수 있으며, 침전물 내 전극 활물질 금속 함량을 최소화함으로써, 금속 이물 함량 측정 시에 전극 활물질 금속 성분의 매트릭스 영향을 최소화할 수 있다. 금속 이물 추출 용액의 pH가 6.5를 초과할 경우, 전극 활물질 금속 성분이 구리와 함께 침전되고, pH가 4.8 미만인 경우에는 구리 침전율이 낮아져, 금속 이물 함량 측정 시에 전극 활물질 금속 성분의 매트릭스 영향을 감소시키기 어렵다.
- [42] 한편, 본 단계에서의 금속 이물 추출 용액의 pH 범위가 상기 범위로 한정되는 것은 아니며, 검출하고자 하는 금속 이물의 종류가 달라질 경우, 해당 금속 이물이 선택적으로 침전될 수 있는 pH 범위로 금속 이물 추출 용액의 pH 범위를 조절할 수 있다.
- [43] 상기와 같이 금속 이물 추출 용액의 pH를 조절하여 금속 이물을 선택적으로 침전시킬 경우, 상기 침전물에 포함되는 전극 활물질 금속 성분 함량을 전극 활물질 내에 포함된 함량 대비 1/20 이하의 수준으로 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 금속 이물 함량 측정 시에 전극 활물질 금속 성분의 매트릭스 영향을 최소화할 수 있어, ppb 수준으로 함유된 극소량의 금속 이물의 함량도 정량적으로 측정할 수 있다.
- [44] 상기와 같은 방법을 통해 금속 이물을 선택적으로 침전시킨 후, 원심 분리 등의 방법으로 상기 금속 이물 추출 용액으로부터 침전물을 분리한 후 건조하는 단계를 수행하여 침전물을 수득한다.
- [45]
- [46] **(3) 제3단계: 금속 이물 함량 측정 단계**
- [47] 다음으로, 상기 침전물 내의 금속 이물의 함량을 측정한다(제3단계). 이때, 상기 금속 이물 함량의 측정은, 예를 들면, 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)법을 통해 수행될 수 있다.
- [48] 이때, 상기 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)법을 이용한 금속 이물 함량 측정은, 상기 침전물을 산으로 용해시켜 시료 용액을 제조한 후, 유도결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES), 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기(ICP-AES) 또는 유도결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS)를 이용하여, 상기 시료 용액 내 금속 이물 함량을 측정하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [49] 이때, 상기 산은 염산, 질산, 과산화수소 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, 염산 및 질산 중 1종 이상 및 과산화수소를 포함할 수 있다.
- [50] 상술한 바와 같이, 제2단계를 통해 침전물에 포함되는 전극 활물질 금속 성분 함량은 전극 활물질 내에 포함된 함량 대비 1/20 이하의 수준으로 매우 적기 때문에, 전극 활물질 금속 성분에 의한 매트릭스 영향(matrix effect)을 적게 받는 환경

이 조성된다. 따라서, ppb 수준의 극소량으로 포함된 금속 이물 함량도 ICP법을 통해 분석할 수 있다.

[51]

[52] 도 1에는 본 발명에 따른 전극 활물질 내 금속 이물 검출 방법을 설명하기 위한 도면이 개시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 방법에 따르면, 각 단계를 거치면서, 측정 대상 시료에서 전극 활물질 금속 성분의 비율이 낮아지고, Cu와 같은 금속 이물 비율이 높아지기 때문에, 전극 활물질 금속 성분의 매트릭스 영향을 최소화할 수 있어 미량의 금속 이물을 정량적으로 검출할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[53] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 더 자세히 설명한다.

[54] 실시예 1

[55] 양극 활물질(NCM811) 10.8g에 구리 입자 0.23mg을 첨가한 후, 20wt% 농도의 질산 수용액 50mL를 첨가하고, 상온에서 300rpm으로 24시간 동안 교반한 후, 8000rpm으로 10분간 원심 분리하여 금속 이물 추출 용액을 제조하였다.

[56] 상기 금속 이물 추출 용액 10 g을 채취한 다음, ICP-OES 장비를 이용하여 금속 이물 추출 용액 내 Cu 함량을 측정하였다. 도 2(a)는 채취된 금속 이물 추출 용액의 사진이다.

[57] 그런 다음, 10g의 금속 이물 추출 용액에 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 6.5가 될 때까지 투입한 후, 20분간 교반하여 구리를 침전시킨 후, 원심 분리시켜 침전물과 용액을 분리시켰다. 얻어진 침전물을 건조시킨 후, 건조된 침전물을 염산 2mL 및 과산화수소 0.5mL의 혼합 용매에 용해시켜 시료 용액을 제조하고, ICP-OES 장비로 상기 시료 용액 내 Cu 함량을 측정하였다. 도 2(b)는 침전물을 산에 용해시켜 제조된 시료 용액의 사진이다.

[58] 상기에서 측정된 금속 이물 추출 용액 내 Cu 함량에 대한 침전물 내 Cu 함량의 백분율을 계산하여, Cu 회수율을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[59]

[60] 실시예 2

[61] 구리 침전 시에 금속 이물 추출 용액에 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 5.6이 될 때까지 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Cu 회수율을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[62]

[63] 실시예 3

[64] 구리 침전 시에 금속 이물 추출 용액에 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 4.8이 될 때까지 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Cu 회수율을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1]에 나타내었다.

[65]

[66] [표1]

	Cu 회수율(%)
실시예 1	98
실시예 2	99
실시예 3	93

[67] 상기 [표 1]을 통해, 비자성체 추출 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 4.8 ~ 6.5로 조절할 경우, 비자성체 추출 용액 내 구리의 90% 이상이 침전됨을 확인할 수 있다.

[68]

[69] 실시예 4

[70] 양극 활물질(NCM811) 10.8g에 구리 입자 0.23mg을 첨가한 후, 20wt% 농도의 질산 수용액 50mL을 첨가하고, 상온에서 300rpm으로 24시간 동안 교반한 후, 8000rpm으로 10분간 원심 분리하여 금속 이물 추출 용액을 제조하였다.

[71] 그런 다음, 10g의 금속 이물 추출 용액에 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 5.6이 될 때까지 투입한 후, 1시간 동안 교반하고, 23시간 동안 유지하여 구리를 침전시킨 후, 원심 분리시켜 침전물과 용액을 분리시켰다. 얻어진 침전물을 건조시킨 후, 건조된 침전물을 염산 2mL 및 과산화수소 0.5mL의 혼합 용매에 용해시켜 시료 용액을 제조하고, ICP-OES 장비로 상기 시료 용액 내 Cu 함량을 측정된 후, 측정된 Cu 함량을 이용하여 양극 활물질 1kg 당 Cu의 함량(단위 mg/kg)을 계산하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[72]

[73] 실시예 5

[74] 양극 활물질(NCM811) 20g에 20wt% 농도의 질산 수용액 100mL을 첨가하고, 상온에서 300rpm으로 24시간 동안 교반한 후, 8000rpm으로 10분간 원심 분리하여 금속 이물 추출 용액을 제조하였다.

[75] 그런 다음, 43g의 금속 이물 추출 용액에 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 5가 될 때까지 투입한 후, 1시간 동안 교반하고, 23시간 동안 유지하여 구리를 침전시킨 후, 원심 분리시켜 침전물과 용액을 분리시켰다. 얻어진 침전물을 건조시킨 후, 건조된 침전물을 염산 2mL 및 과산화수소 0.5mL의 혼합 용매에 용해시켜 시료 용액을 제조하고, ICP-OES 장비로 상기 시료 용액 내 Cu 함량을 측정된 후, 측정된 Cu 함량을 이용하여 양극 활물질 1kg 당 Cu의 함량(단위 mg/kg)을 계산하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[76]

[77] 실시예 6

[78] 양극 활물질(NCM811) 20g에 20wt% 농도의 질산 수용액 100mL을 첨가하고, 상온에서 300rpm으로 24시간 동안 교반한 후, 8000rpm으로 10분간 원심 분리하여 금속 이물 추출 용액을 제조하였다.

[79] 그런 다음, 43g의 금속 이물 추출 용액에 Cu 0.5 μ g(양극 활물질 1kg 기준으로 환산하였을 때 0.06mg)을 첨가한 후, 13wt% 농도의 암모니아 수를 pH가 5가 될 때까지 투입한 후, 1시간 동안 교반하고, 23시간 동안 유지하여 구리를 침전시킨 후, 원심 분리시켜 침전물과 용액을 분리시켰다. 얻어진 침전물을 건조시킨 후, 건조된 침전물을 염산 2mL 및 과산화수소 0.5mL의 혼합 용매에 용해시켜 시료 용액을 제조하고, ICP-OES 장비로 상기 시료 용액 내 Cu 함량을 측정한 후, 측정된 Cu 함량을 이용하여 양극 활물질 1kg 당 Cu의 함량(단위 mg/kg)을 계산하였다. 측정 결과는 하기 [표 2]에 나타내었다.

[80]

[81] [표2]

	Cu 함량(mg/kg)
실시예 4	20.1mg/kg
실시예 5	0.35mg/kg
실시예 6	0.41mg/kg

[82] 실시예 4의 경우, 양극 활물질 10.8g에 0.23mg의 Cu를 혼합하여 측정 시료를 제조하였으므로, 양극 활물질 1kg 당 Cu의 농도는 대략 21mg/kg 수준이며, 본 발명의 방법에 따라 측정된 값은 20.1mg/kg으로 실제 혼합된 Cu양과 측정 값이 거의 유사하게 나타남을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 5와 실시예 6을 비교하면, 실시예 5와 실시예 6의 측정값의 차이가 실시예 6에서 추가로 투입된 Cu 함량과 일치함을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 방법을 이용하여 금속 이물의 함량을 비교적 정확하게 측정할 수 있음을 보여준다.

[83] 또한, [표 2]에 나타난 측정값을 통해, 본 발명의 방법을 이용하여 ppb 수준의 극소량으로 포함된 금속 이물을 정량적으로 검출할 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 전극 활물질과 질산 수용액을 혼합하여 금속 이물 추출 용액을 형성하는 제1단계;
상기 금속 이물 추출 용액에서 금속 이물을 선택적으로 침전시켜 침전물을 얻는 제2단계; 및
상기 침전물 내 금속 이물의 함량을 측정하는 제3단계를 포함하는 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전극 활물질은 입자 크기가 $40\mu\text{m}$ 이하인 금속 이물을 포함하는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 금속 이물은 Cu, Zn, Al, Ti, Sn, Pb, 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1단계는 금속 이물의 용해도가 80% 이상이고, 전극 활물질 금속 성분의 용해도가 50% 이하가 되는 조건으로 수행되는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 질산 수용액은 질산 농도가 20 ~ 40중량%인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1단계는, 전극 활물질을 질산 농도가 20 ~ 40중량%인 질산 수용액에 용해시킨 후, 상온에서 1시간 내지 30시간 동안 교반하는 방법으로 수행되는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 제2단계는, 상기 금속 이물 추출 용액의 pH를 조절하여 수행되는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 금속 이물 추출 용액에 암모니아수를 첨가하여 금속 이물 추출 용액의 pH를 4.8 ~ 6.5로 조절하는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제2단계는, 원심 분리를 통해 상기 금속 이물 추출 용액으로부터 침전물을 분리한 후 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 추출 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,

상기 제3단계는, 상기 침전물을 산으로 용해시킨 다음, 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP)법으로 용해된 금속 이물의 함량을 측정하는 방법으로 수행되는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

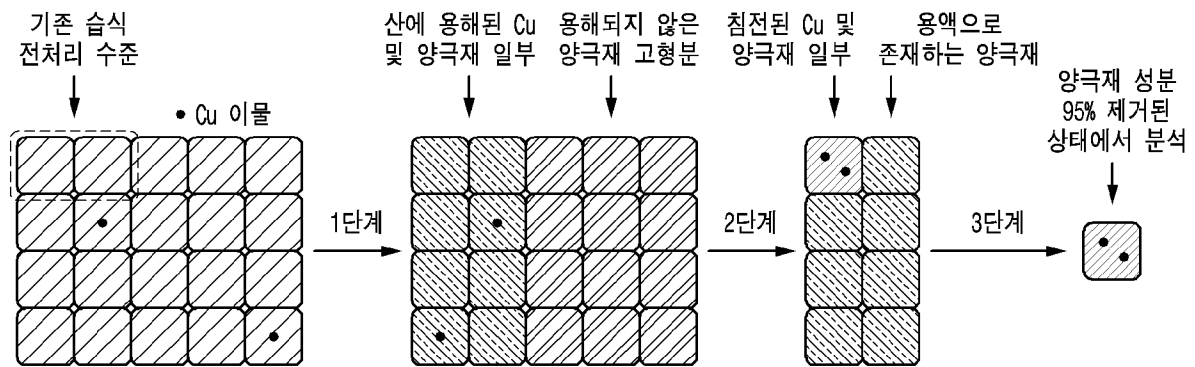
상기 산은 염산, 질산, 과산화수소 및 이들의 혼합물을 포함하는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.

[청구항 12]

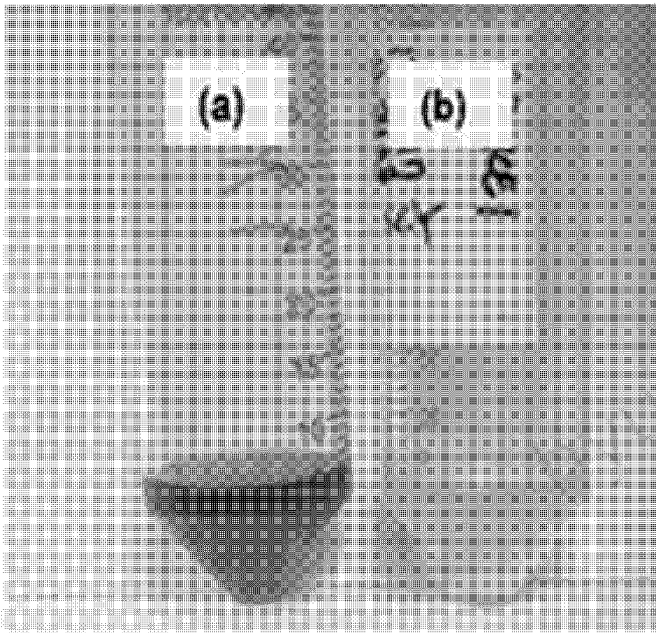
제10항에 있어서,

상기 산은 염산 및 질산 중 1종 이상 및 과산화수소를 포함하는 것인 전극 활물질 내 금속 이물의 검출 방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/001002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 15/04(2006.01)i; G01N 1/38(2006.01)i; G01N 1/40(2006.01)i; G01N 21/73(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)

G01N 15/04(2006.01); C01D 15/08(2006.01); C22B 15/00(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/04(2006.01);
H01M 10/052(2010.01); H01M 10/54(2006.01); H01M 4/48(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: 전극 활물질(electrode active material), 금속 이물(metallic foreign body), 질산
수용액(aqueous nitric acid solution), 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1720613 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 28 March 2017 (2017-03-28) See abstract; and paragraph [0062].	1-12
A	KR 10-2016-0037334 A (SJ ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 06 April 2016 (2016-04-06) See paragraphs [0055]-[0056], [0058] and [0060].	1-12
A	PENG, F. et al. Impurity removal with highly selective and efficient methods and the recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries. RSC advances. 2019, Vol. 9, pp. 21922-21930. See entire document.	1-12
A	WO 2022-219222 A1 (METSO OUTOTEC FINLAND OY) 20 October 2022 (2022-10-20) See entire document.	1-12
A	KR 10-2020-0028238 A (LG CHEM, LTD.) 16 March 2020 (2020-03-16) See entire document.	1-12



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

29 April 2024

Date of mailing of the international search report

29 April 2024

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/KR2024/001002

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0057137 A (COSMOCHEMICAL CO., LTD.) 09 May 2022 (2022-05-09) See entire document.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/001002

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1720613	B1	28 March 2017	CN	103728228	A	16 April 2014
				CN	103728228	B	31 March 2020
				JP	2014-077789	A	01 May 2014
				JP	6234149	B2	22 November 2017
				KR	10-2014-0048370	A	24 April 2014
KR	10-2016-0037334	A	06 April 2016	KR	10-1665104	B1	13 October 2016
WO	2022-219222	A1	20 October 2022	AU	2023-441266	A1	05 October 2023
				CA	3213841	A1	20 October 2022
				CN	115198095	A	18 October 2022
				CN	219409855	U	25 July 2023
				EP	4323554	A1	21 February 2024
				KR	10-2023-0172532	A	22 December 2023
KR	10-2020-0028238	A	16 March 2020	KR	10-2570889	B1	25 August 2023
KR	10-2022-0057137	A	09 May 2022	KR	10-2606229	B1	23 November 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 15/04(2006.01)i; G01N 1/38(2006.01)i; G01N 1/40(2006.01)i; G01N 21/73(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 15/04(2006.01); C01D 15/08(2006.01); C22B 15/00(2006.01); C22B 7/00(2006.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/54(2006.01); H01M 4/48(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: 전극 활물질(electrode active material), 금속 이물(metallic foreign body), 질산 수용액(aqueous nitric acid solution), 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1720613 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2017.03.28 요약; 단락 [0062]	1-12
A	KR 10-2016-0037334 A ((주)에스제이신소재) 2016.04.06 단락 [0055]-[0056], [0058], [0060]	1-12
A	PENG, F. 등, "Impurity removal with highly selective and efficient methods and the recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries", RSC advances, 2019, Vol. 9, pp. 21922-21930 전체 문헌	1-12
A	WO 2022-219222 A1 (METSO OUTOTEC FINLAND OY) 2022.10.20 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2020-0028238 A (주식회사 엔지화학) 2020.03.16 전체 문헌	1-12

☒ 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

2024년04월29일(29.04.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년04월29일(29.04.2024)

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

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2022-0057137 A (코스모화학 주식회사) 2022.05.09 전체 문헌	1-12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1720613 B1	2017/03/28	CN 103728228 A	2014/04/16
		CN 103728228 B	2020/03/31
		JP 2014-077789 A	2014/05/01
		JP 6234149 B2	2017/11/22
		KR 10-2014-0048370 A	2014/04/24
KR 10-2016-0037334 A	2016/04/06	KR 10-1665104 B1	2016/10/13
WO 2022-219222 A1	2022/10/20	AU 2023-441266 A1	2023/10/05
		CA 3213841 A1	2022/10/20
		CN 115198095 A	2022/10/18
		CN 219409855 U	2023/07/25
		EP 4323554 A1	2024/02/21
		KR 10-2023-0172532 A	2023/12/22
KR 10-2020-0028238 A	2020/03/16	KR 10-2570889 B1	2023/08/25
KR 10-2022-0057137 A	2022/05/09	KR 10-2606229 B1	2023/11/23