

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 3월 3일 (03.03.2022)



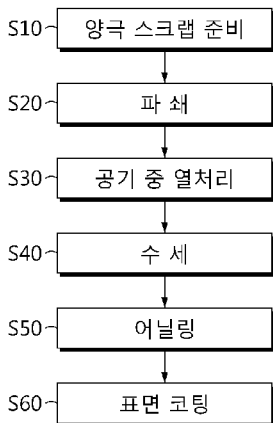
(10) 국제공개번호

WO 2022/045557 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/54 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/008206
- (22) 국제출원일: 2021년 6월 29일 (29.06.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0106083 2020년 8월 24일 (24.08.2020) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김민서 (KIM, Min-Seo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박세호 (PARK, Se-Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo-Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 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, 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).

(54) Title: ACTIVE MATERIAL REUSE METHOD USING CATHODE SCRAPS

(54) 발명의 명칭: 양극 스크랩을 이용한 활물질 재사용 방법



(57) Abstract: A method for recovering an active material from cathode scraps and reusing same is provided. A cathode active material reuse method of the present invention obtains a reusable active material through the steps of: (a) heat treating, in air, cathode scraps each of which comprises a lithium transition metal composite oxide cathode active material layer on a current collector, so as to thermally decompose a binder and a conductive material, which are contained in the active material layer, thereby separating the current collector from the active material layer and recovering an active material contained in the active material layer; (b) washing the recovered active material with a washing solution; (c) adding a lithium precursor to the washed active material and annealing same; and (d) selectively surface-coating the annealed active material, wherein the amount of lithium precursor added in step (c) is determined so that the amount of the lithium compound remaining in the reusable active material is 0.0001-1.2 wt%.

(57) 요약서: 양극 스크랩으로부터 활물질을 회수해 재사용하는 방법을 제공한다. 본 발명의 양극 활물질 재사용 방법은, (a) 집전체 상에 리튬 복합 전이금속 산화물 양극 활물질층을 포함하는 양극 스크랩을 공기 중 열처리하여 상기 활물질층 안의 바인더와 도전체를 열분해함으로써, 상기 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계; (b) 회수된 활물질을 세척 용액으로 수세하는 단계; (c) 수세된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하는 단계; 및 (d) 어닐링된 활물질에 표면 코팅하는 선택적인 단계를 포함하여 재사용 가능한 활물질을 얻으며, 상기 재사용 가능한 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록 상기 (c) 단계의 리튬 전구체 첨가량을 정하는 것을 특징으로 한다.

- S10 ... Prepare cathode scraps
- S20 ... Crush
- S30 ... Heat treat in air
- S40 ... Wash
- S50 ... Anneal
- S60 ... Surface-coat

WO 2022/045557 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극 스크랩을 이용한 활물질 재사용 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지 제조시 자원을 재활용하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 리튬 이차전지 제조 공정에서 발생하는 양극 스크랩 혹은 사용 후에 폐기되는 리튬 이차전지 양극 활물질을 회수하여 재사용하는 방법에 관한 것이다. 본 출원은 2020년 8월 24일자로 출원된 한국 특허출원번호 제10-2020-0106083호에 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. 폐전지 이외에도 양극판 타발 후 버려지는 폐기물 또는 공정 중 불량 발생 양극으로부터 자원을 회수할 수 있으면 더 바람직하다.
- [5] 현재 리튬 이차전지 제조 시에는 도 1과 같이 알루미늄(Al) 포일과 같은 긴 시트형 양극 집전체(10)에 양극 활물질, 도전제, 바인더, 용매 등을 믹싱한 양극 슬러리를 코팅해 양극 활물질층(20)을 형성함으로써 양극 시트(30)를 제조한 다음, 일정한 사이즈로 양극판(40)을 타발하고 있다. 타발 후 남은 부분은 양극 스크랩(scrap, 50)으로서 폐기되고 있다. 양극 스크랩(50)으로부터 양극 활물질을 회수해 다시 사용(reuse)할 수 있게 된다면 산업-경제적 측면 및 환경적 측면에서 매우 바람직할 것이다.

- [6] 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.
- [7] 뿐만 아니라, 재사용 활물질을 얻는 과정에서 리튬 등 구성원소의 손실을 최대한 막아, 되도록이면 한번도 사용하지 않은 프레스(fresh)한 활물질의 조성과 크게 달라지지 않아 부족한 성분 추가 등의 과정을 최소화할 수 있는 방법이 바람직하다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양극 스크랩으로부터 활물질을 회수해 재사용하는 방법을 제공하는 것이다.

### 기술적 해결방법

- [9] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명의 양극 활물질 재사용 방법은, (a) 집전체 상에 리튬 복합 전이금속 산화물 양극 활물질층을 포함하는 양극 스크랩을 공기 중 열처리하여 상기 활물질층 안의 바인더와 도전제를 열분해함으로써, 상기 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계; (b) 회수된 활물질을 세척 용액으로 수세하는 단계; (c) 수세된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하는 단계; 및 (d) 어닐링된 활물질에 표면 코팅하는 선택적인 단계를 포함하여 재사용 가능한 활물질을 얻으며, 상기 재사용 가능한 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록 상기 (c) 단계의 리튬 전구체 첨가량을 정하는 것을 특징으로 한다.
- [10] 상기 열처리는 300 ~ 650°C에서 수행할 수 있다. 특히, 10분 내지 24시간 수행할 수 있다.
- [11] 상기 열처리는 온도 상승 속도 5°C/min로, 550°C에서 30분간 수행할 수 있다.
- [12] 상기 세척 용액은 물일 수 있다. 또는 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액일 수 있다. 상기 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되고 바람직하게는 LiOH를 사용한다. 상기 수세는 일주일 이내로 수행할 수 있다. 바람직하게는 1일 이내로 수행할 수 있다. 더 바람직하게는 1시간 이내로 수행할 수 있다.
- [13] 상기 수세는 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 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.09 ~ 0.12 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [16] 다른 예로서, 상기 수세하는 단계 이후 건조 없이, 상기 수세한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조함으로써 상기 (c) 단계의 리튬 전구체 첨가를 수행하는 것도 가능하다. 이 때, 상기 분무 건조하는 단계의 온도는 100 ~ 300°C인 것이 바람직하다.
- [17] 상기 어닐링은 400 ~ 1000°C, 공기 중에서 수행할 수 있다.
- [18] 상기 어닐링하는 단계의 온도는 상기 리튬 전구체의 녹는점을 초과하는 온도일 수 있다.
- [19] 상기 활물질층 안의 활물질은 분말 형태로 회수되며 상기 바인더나 도전제의 탄화로 생기는 탄소 성분이 표면에 남아 있지 않을 수 있다.
- [20] 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.
- [21] 상기 재사용 가능한 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [22] [화학식 1]
- [23]  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_w\text{O}_{2+\delta}$
- [24] (상기 화학식 1에서, M은 B, W, Al, Ti 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고,  $1 < a \leq 1.1$ ,  $0 \leq x < 0.95$ ,  $0 \leq y < 0.8$ ,  $0 \leq z < 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 0.1$ ,  $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ ,  $x+y+z+w=1$ 이다.)
- [25] 상기 재사용 가능한 활물질은 플루오린(F)의 함량이 100ppm 이하일 수 있다.
- 발명의 효과**
- [26] 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지 제조 공정상 발생하는 양극 스크랩과 같은 폐 양극 활물질을 산을 이용하지 않고도 재사용할 수 있어 친환경적이다. 본 발명에 따른 방법은 중화 공정이나 폐수 처리 공정이 필요하지 않아 환경 이슈(issue)를 완화하고 공정비를 절감할 수 있다.
- [27] 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.
- [28] 본 발명에 따르면, NMP, DMC, 아세톤, 메탄올과 같은 유독 및 폭발 위험의 용매를 사용하지 않아 안전하고, 열처리와 수세, 어닐링 등 단순한 공정을 이용하기 때문에 공정 관리가 쉽고 대량 생산에 적합하다.
- [29] 본 발명에 따르면, 회수한 활물질의 전기화학적 성능이 저하되지 않고, 우수한 저항 특성 및 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [30] 특히 본 발명에 따르면, 집전체 분리를 위한 열처리 공정 및 잔류물 제거 등 표면 개질을 위한 수세 공정에서의 활물질의 리튬 손실을 최소화할 수 있다. 열처리 공정을 최적화함으로써 리튬 손실을 최소화할 뿐 아니라, 집전체가

열처리에 의해 활물질과 반응, 또는 석출되는 양을 최소화시킬 수 있다. 재사용 활물질을 얻는 과정에서 리튬 원소의 손실을 최대로 막기 때문에, 프레시한 활물질의 조성과 크게 달라지지 않는다. 그래도 부족한 리튬은 추가적인 리튬 전구체 첨가 공정을 통해 이루어지며, 이 때 리튬 화합물 잔존량을 고려한 전구체 첨가량을 결정하기 때문에 공정, 비용면에서 바람직하다.

[31] 본 발명에 따르면, 리튬 화합물 잔존량을 한정해 줌으로써 재사용 공정을 최적화 하여 용량 및 사이클(cycle) 특성을 개선할 수 있다. 리튬 전구체를 소실된 만큼 첨가하더라도 ICP 등의 분석 등에 의한 오차가 발생할 수 있다. 또한 용량은 초기 프레쉬(fresh) 양극 활물질만큼 복구되었을지라도 잔존 리튬 화합물이 많게 되면 셀 단위로 갈 때 이들 리튬 화합물이 전해액과 반응하여 부반응 또는 가스를 발생시켜 불량율을 증가시킬 수 있다. 본 발명에서는 잔존 리튬 화합물의 함량을 제한할 수 있게 리튬 전구체를 첨가하므로 이러한 문제를 해결할 수 있는 것이다.

[32] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 재사용 대상인 활물질이 이전 공정에서 압연으로 인해 입자가 깨져 있더라도 분무 건조를 통하여 재입자화가 가능하기 때문에, 입도 크기 및 비표면적 개선이 가능하다. 또한, 수세한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조하면, 재입자화하면서 리튬 전구체 보충을 동시에 진행할 수 있어 공정 단순화의 효과도 있고, 이전의 수세 단계와 연속 공정이 가능한 이점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[33] 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.

[34] 도 1은 양극 시트에서 양극판 타발 후 폐기되는 양극 스크랩을 보여주는 도면이다.

[35] 도 2는 본 발명에 따른 활물질 재사용 방법의 순서도이다.

[36] 도 3 내지 도 5는 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과로서, 도 3은 초기 충방전 특성을 나타내고 도 4는 도 3의 일부 구간의 확대도이다. 도 5는 씨-레이트(C-rate) 특성을 나타낸다.

[37] 도 6은 pH 적정 결과 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[38] 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.

- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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 공정 중에서 발생하는 양극 스크랩으로부터도 활물질을 회수한다는 점에서 차별성이 있다.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.

- [46] 본 발명에서는 고온 열처리를 이용하여 활물질과 집전체를 분리한다. 특히 열처리를 공기 중에서 실시하기 때문에 특별한 장치 구성이 요구되지 않고 가열만 해주면 되는 비교적 단순한 공정이기 때문에 대량 생산 및 상업화에 유리하다. 하지만 재사용 활물질 표면에 이물질이 잔류해서는 안 된다. 본 발명에서는 재사용 활물질 표면의 이물질 제거 단계까지도 제안한다.
- [47] 이하에서는 도 2를 참조해 본 발명의 일 실시예에 따른 활물질 재사용 방법을 설명한다. 도 2는 본 발명에 따른 활물질 재사용 방법의 순서도이다.
- [48] 도 2를 참조하면, 먼저, 버려지는 양극 스크랩을 준비한다(단계 s10).
- [49] 양극 스크랩은 앞의 도 1을 참조하여 설명한 바와 같이, 집전체 상에 리튬 복합 전이금속 산화물 양극 활물질층을 포함하는 양극 시트를 제조해 타발 후 남은 부분일 수 있다. 뿐만 아니라 공정 중 불량 발생 양극을 모아 양극 스크랩을 마련할 수 있다. 또한, 사용 후 폐기된 리튬 이차전지로부터 양극을 분리하여 양극 스크랩을 마련할 수도 있다.
- [50] 예를 들어,  $\text{LiCoO}_2$ (LCO) 같은 리튬 코발트 산화물인 활물질, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 NCM계 활물질, 도전체로서 탄소계인 카본블랙, 및 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF)에 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 첨가해 믹싱 제조한 슬러리를 알루미늄 포일로 된 시트형 집전체 상에 코팅한 다음,  $120^\circ\text{C}$  정도의 진공오븐에서 건조하여 양극 시트를 제조하고 나서, 일정 크기의 양극판을 타발하고 남은 양극 스크랩을 준비하는 경우일 수 있다.
- [51] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이중에서도  $\text{LiCoO}_2$ 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 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 망간(Mn)으로 치환한 니켈 망간계 리튬 복합금속 산화물 및 망간(Mn)과 코발트(Co)로 치환한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이 사용되고 있다. 본 발명에서는 특히 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질의 재사용을 제안한다.
- [52] 이와 같이 양극 스크랩은 알루미늄 포일과 같은 금속박의 집전체 위에

활물질층을 갖고 있다. 활물질층은 활물질, 도전재, 바인더, 용매 등을 믹싱한 슬러리를 코팅해 형성한 것이어서 용매 휘발 후 활물질과 도전재를 바인더가 연결해주는 구조로 되어 있다. 따라서, 바인더를 제거한다면 집전체로부터 활물질이 분리가 될 수 있다.

- [53] 다음, 이러한 양극 스크랩을 적당한 크기로 파쇄한다(단계 s20). 파쇄는 양극 스크랩이 적당히 취급 용이한 크기로 조각이 나도록 절단 혹은 슈레딩(shredding)하는 것을 가리킨다. 파쇄하고 나면 양극 스크랩은 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.
- [54] 파쇄는 양극 스크랩의 취급과 이후 공정들에서 이용하게 되는 장비 안에서 요구되는 특성을 고려하여 실시할 수 있다. 예를 들어 양극 스크랩 로딩과 언로딩에 있어 연속적인 처리가 필요한 장비를 이용하는 경우라면 양극 스크랩의 유동성이 좋아야 하므로 너무 큰 양극 스크랩은 파쇄하여야 하는 것이다.
- [55] 이제, 양극 스크랩을 공기 중 열처리한다(단계 s30).
- [56] 본 발명에서 열처리는 활물질층 안의 바인더를 열분해하기 위해 실시한다. 이 때, 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.
- [57] 열처리 시간은 바인더가 충분히 열분해될 수 있을 정도로 유지한다. 예를 들어 상기 제시한 열처리 온도에서 10분 내지 24시간 유지하도록 한다. 바람직하게는 30분 이상으로 한다. 열처리 시간이 길어질수록 바인더의 열분해가 일어나는 시간이 길어지겠지만, 일정 시간 이상이 되면 열분해 효과에 차이가 없다. 그리고 리튬 감소 측면에서 바람직하지 않다. 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.
- [58] 열처리 후에는 대기 중에서 서냉 또는 급냉할 수 있다.
- [59] 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 양극 스크랩에 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.
- [60] 공기 중 열처리를 통해 활물질층 안의 바인더와 도전재가 열분해되면서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 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.

[61] 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 CO, CO<sub>2</sub> 가스로 연소 제거되기 때문에 바인더와 도전재 잔류 없이 거의 모두 제거된다.

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

[63] 다음으로, 회수된 활물질을 수세한다(단계 s40). 수세시 세척 용액을 이용한다. 세척 용액은 단순히 물일 수 있다. 또는 리튬 화합물 수용액일 수 있다. 특히 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액이 바람직하다. 이러한 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되고 바람직하게는 LiOH를 사용한다 LiOH의 양은 15% 이하로 함이 바람직하다. 과량의 LiOH의 사용은 수세 이후에도 활물질 표면에 과량의 LiOH가 남겨져 있을 수 있어 향후 어닐링 공정에 영향을 끼칠 수 있다. 최대한 어닐링 전 단계에서의 활물질 표면을 깨끗하게 하기 위해 과량의 LiOH 첨가는 공정상 좋지 않으므로 15% 이하로 제한한다.

[64] 수세는 이러한 리튬 화합물 수용액에 회수된 활물질을 침지하여 두는 것으로 실시할 수 있다. 침지 후 일주일, 바람직하게는 하루 이내 더더욱 바람직하게는 1시간 이내로 수세를 실시할 수 있다. 일주일 이상 수세시 리튬 과다 용출로 인해 용량 저하가 발생할 우려가 있다. 수세 시간은 리튬 소실을 고려하여 결정할 수 있다. 예를 들어 NCM계 활물질에서 Ni의 함량이 비교적 높은 조성의 경우 수세 시간이 길어짐에 따라 리튬 소실량이 증가하기 때문에 가급적 수세 시간을 길게 하지 않는 것이 좋다. 그러므로 하루 이내, 또는 1시간 이내로 하면 바람직하다. Ni의 함량이 비교적 낮은 조성의 경우 수세 시간이 일주일을 넘지 않으면 리튬 소실이 상대적으로 적다. 따라서, 일주일 이내, 바람직하게 하루 이내, 또는 1시간 이내로 수세를 실시하면 좋다. 수세는 물 또는 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액과 같은 세척 용액에 활물질을 침지해 두는 것, 침지한 상태에서 교반하는 것 등을 포함한다. 가급적 교반을 병행하는 것이 좋다. 세척 용액에서 교반을 하지 않고 침지만 한다면 수세 공정이 느리게 이뤄지고 리튬 용출의 원인이 될 수 있다. 교반을 병행하면 공정 시간을 최소화해 줄 수 있기 때문에 교반은 세척 용액 함침과 동시에 진행하는 것이 바람직하다. 수세 후 단순히 말리기 위한 건조를 실시하여도 되고 건조 없이 아래 다른 예로 제시하는 분무 건조 단계를 수행해도 된다. 우선, 수세 후 바로 건조를 수행하는 경우에는 여과 후 오븐(convection type)에서 공기 중 실시할 수

있다.

- [65] 수세하는 이유는 회수된 활물질의 표면에 존재할 수도 있는 LiF와 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 수세하는 단계를 추가하여, 열처리 단계(s30) 중 재사용 활물질 표면에 생성되어 있을 수 있는 반응물을 제거함으로써, 재활용 활물질 표면에 이물질이 남지 않도록 한다.
- [66] 특히, 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액으로 수세하면 더 바람직하다. 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액이 아닌 황산이나 염산 수용액을 사용한다면 활물질 표면의 F를 수세할 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, 수세 과정에서 용출될 수 있는 리튬의 양을 보충할 수 있는 역할도 병행할 수 있어 매우 바람직하다.
- [67] 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 100ppm 이하로 할 수 있다. 더욱 바람직하게는 F 함량을 30ppm 이하로 할 수 있다. 이와 같이 수세를 통해, 바인더 분해로 형성된 LiF 또는 리튬 금속 화합물 등을 제거해 주어 전기 저항 특성을 개선할 수 있다.
- [68] 다음으로, 수세된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링한다(단계 s50).
- [69] 앞의 단계 s30, s40을 거치는 동안 활물질 안의 리튬 손실이 최소한이 되도록 하였으나, 어쩔 수 없는 리튬 손실이 발생할 수도 있다. 단계 s50에서는 그러한 리튬 손실량을 보충해 준다. 리튬 전구체 추가는 고상 또는 액상으로 진행할 수 있다. 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 이상일 수 있다.
- [70] 고상의 리튬 전구체를 혼합하려면 상기 s40 단계 이후 건조를 수행한 다음, 물질 혼합을 수행하고, 이 때 분말 혼합(powder mixing) 또는 밀링(milling) 공정을 이용한다.
- [71] 액상의 리튬 전구체를 혼합하려면 상기 s40 단계 이후 건조 없이 상기 수세한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조하는 것이 바람직하다. 상기 리튬 전구체 용액은 수용액 또는 유기 용매에 용해가 가능한 리튬 화합물을 사용할 수 있다. 상기 분무 건조하는 단계의 온도는 100 ~ 300°C로 하면 좋다.

최소 온도는 80°C 이상임이 바람직한데, 80°C 이하일 경우 용액이 완전히 건조되지 않는 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 더 바람직하게 100°C 이상으로 하면 완전히 건조할 수 있어 바람직하다.

- [72] 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 양극 스크랩의 경우 압연 공정에 의해 표면의 입자들이 눌리고 금이 가거나 깨질 수가 있다. 특히 LCO에 비하여 NCM계 활물질은 전극 형성시 압연에 의한 입자 쪼개짐이 커 프레시한 활물질에 비하여 회수한 활물질 안에서는 작은 입자들을 많이 포함하고 있게 되어 입자가 불균일한 문제가 있다. 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 연계 되는 재사용 활물질의 경우에는 재사용시 슬러리 물성 및 전극 접착력, 전극 성능에 영향을 줄 수 있는 문제가 발생 가능하다.
- [73] 활물질이 재사용 가능한 수준이 되려면 그 입도 분포도 프레시한 활물질과 달라지지 않아야 바람직하다. 분무 건조는 압연시에 쪼개져서 생긴 작은 입자들을 뭉쳐 큰 입자들로 회복시킬 수 있기 때문에 입자 불균일을 해소하고 입도에 있어서도 프레시한 활물질의 초기 특성에 가깝게 되도록 만들 수 있다. 특히 이전 공정의 압연에서 입자 깨짐이 심한 NCM계 활물질에서 그 효과가 탁월하다.
- [74] 이와 같이 분무 건조를 이용하면, 활물질 표면에 리튬 전구체가 코팅이 되며 활물질은 입자 조절되어 얻어진다. 리튬 전구체 첨가와 입자화 그리고 건조가 하나의 단계에서 이루어지므로 공정 단순화의 효과도 있다. 일정 농도의 리튬 전구체 용액에 단계 s40에서 세척된 활물질 입자들을 혼합해 분산만 시켜준 후 분무 건조하면 되므로, 단계 s40의 수세와 단계 s50에서의 리튬 전구체 첨가가 연속 공정이 가능한 이점도 있다.
- [75] 단계 s50에서는 어닐링을 통해 활물질의 결정 구조를 회복해 재사용 활물질의 특성을 한 번도 사용하지 않은 프레시한 활물질 수준으로 회복하거나 개선한다. 앞의 단계 s30, s40을 거치는 동안 활물질 표면에 변형구조가 나타날 수 있다. 예를 들어 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물인 활물질은 단계 s40에서 Ni이 수분에 의해 암염(rock salt)화 $[NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot H_2O]$ 되어 스피넬 구조가 형성되어 있을 수 있다. 이대로 전지 제조를 한다면 용량 감소 등 전지 특성이 나빠질 수 있다. 본 발명에서는 단계 s50을 통해 결정 구조를 회복시킨다. 예를 들어 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물인 활물질을 다시 육방정 구조로 회복시킨다. 이에

따라 프레시한 활물질과 유사한 수준으로 초기 특성을 회복하거나 개선할 수 있다.

- [76] 뿐만 아니라 LCO 활물질의 경우라면 표면에서 열분해로  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 생성되어 있을 수 있다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 그대로 존재하는 채로 전지 제조를 한다면 전지 특성이 나빠질 수 있다. 본 발명에서는 단계 s50을 통해 결정구조를 회복하고  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 제거하여 프레시한 활물질과 유사한 수준으로 초기 특성을 회복하거나 개선할 수 있다.
- [77] 어닐링 전에 첨가하는 리튬 전구체는 상기 활물질층에 사용된 원재료 활물질(즉, 프레시한 활물질) 안의 리튬과 다른 금속의 비율 대비해서 손실된 리튬 비율 만큼을 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것이다. 그런데, 리튬 전구체를 손실된 만큼 첨가하더라도 ICP 등의 분석 등에 의한 오차가 발생할 수 있다. 또한 용량은 초기 프레쉬(fresh) 양극 활물질만큼 복구되었을지라도 잔존 리튬 화합물이 많게 되면 셀 단위로 갈 때 이들 리튬 화합물이 전해액과 반응하여 부반응 또는 가스를 발생시켜 불량율을 증가시킬 수 있다. 즉, 수세 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. 잔존 리튬 화합물의 양이 0이 되는 것이 가장 바람직하겠으나, 0으로 맞추는 것은 거의 불가능하다. 그러므로 본 발명에서는 용량 및 수명 특성을 기준으로 삼아, 허용 가능한 잔존 리튬 화합물의 양을 제안한다. 본 발명에서는 적어도 잔존 리튬 화합물의 함량이 0.0001 ~ 1.2wt%이어야 함을 제안한다.
- [78] 특히 본 발명에서는 모든 공정이 종료되어 재사용 가능한 활물질을 얻은 후에, 그 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록, 단계 s40(분무 건조를 이용하는 경우)나 s50에서의 리튬 전구체 첨가량을 정하는 데에 특징이 있다. 잔존 리튬 화합물은 리튬 전구체 종류에 따라 달라지기 때문에 LiOH 또는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 리튬 화합물 잔존량에 영향을 줄 수 있으니, 리튬 전구체의 종류나 잔존 리튬 화합물의 종류에는 특별히 제한을 두지 않는다. 다만 앞서 언급한 바와 같이 리튬 전구체로서 LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  및  $\text{Li}_2\text{O}$  중 어느 하나 이상을 사용하는 경우라면, 단계 s40(분무 건조를 이용하는 경우)나 s50에서 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.12 몰 비 이하로 더 첨가할 수 있는 양으로 하면 바람직하다. 그러면 모든 공정이 종료되어 재사용 가능한 활물질을 얻은 후에, 그 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 1.2wt% 이하가 될 수 있다. 이러한 활물질을 가지고 이차전지를 제조하는 경우 전해액에 의한 부반응을 억제하면서도 수명 특성을 유지할 수 있다.
- [79] 후술하는 실험예에서 보는 바와 같이, 리튬 손실량을 보충해 줄 때의 양을 달리 한 샘플들에 대하여 측정을 실시한 결과, 잔존 리튬 화합물의 양이 1.2wt%를 넘어가면 수명 특성이 나빠진다. 잔존 리튬 화합물은 적을수록 좋다. 하지만 정확히 0으로 맞추기는 힘들다(측정 장비에도 에러가 있다.) 따라서, 본

발명에서는 잔존 리튬 화합물의 하한을 0.0001 wt% 이상이라고 본다. 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%가 되게 하려면, 리튬 손실량 보충을 위해 첨가하는 리튬 전구체의 양을 적정하게 넣어야 한다. 본 발명에서는 잔존 리튬 화합물의 함량과 리튬 전구체 첨가량 사이의 최적화 범위를 제안해 제사용 양극 활물질의 초기 용량 및 수명 특성을 복구하도록 한다.

- [80] 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.
- [81] 예를 들어 리튬 전구체로써  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 사용하는 경우 어닐링 온도는 700 ~ 900°C가 적절하며, 더 적절하게는 710 ~ 780°C 사이가 적절하다. 이는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 녹는점이 723°C이기 때문이다. 가장 바람직하게는 750°C에서 수행한다. 리튬 전구체로써  $\text{LiOH}$ 를 사용하는 경우 어닐링 온도는 400 ~ 600°C가 적절하며, 더 적절하게는 450 ~ 480°C가 적절하다. 이는  $\text{LiOH}$ 의 녹는점이 462°C이기 때문이다.
- [82] 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.
- [83] 이러한 단계 s50을 통하여 제사용 가능한 활물질을 얻을 수 있다.
- [84] 다음에 선택적인 단계로서, 단계 s60을 더 수행할 수도 있다. 단계 s60에서는 단계 s50에서 어닐링된 활물질에 표면 코팅을 실시한다.
- [85] 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, 밀링, 분무 건조, 그라인딩(grinding) 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [86] 표면 코팅을 통하여 이중 금속에 의한 표면 보호층이 형성된다. 소실된 리튬을 보충하여 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 부족해진 리튬을 앞선 단계 s50에서 첨가해 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되도록 할 뿐 아니라 나아가 양극 활물질 내 다른 금속 대비 리튬이 더 많이 포함되도록 과량을 첨가해야 한다. 그러면 표면 코팅시 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되면서도 표면 보호층을 형성할 수가 있게 된다. 그러므로, 표면 보호층 형성 공정까지 진행하는 경우에는 단순히 공정상

소실된 리튬을 추가하는 것에서 나아가 표면 보호층 재료로 이용될 리튬까지 더 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1이 되도록 할 뿐 아니라 양극 활물질 내 다른 금속 대비 리튬이 0.0001 ~ 0.12 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. 표면 보호층을 형성하지 않는 경우에는 과량으로 첨가할 필요가 없다. 이렇게 표면 보호층 형성 여부까지 고려하여 리튬 전구체의 첨가량을 정해야 하며, 앞서 언급한 바와 같이 모든 공정이 종료되어 재사용 가능한 활물질을 얻은 후에, 그 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록 리튬 전구체 양을 결정하여야 한다.

- [87] 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 첨가한 리튬 전구체 일부의 리튬이 단계 s60에서 B, W, B-W 등의 금속 산화물과 반응하고, 리튬 : 양극 활물질 내 다른 금속 몰 비가 1 : 1 미만으로 감소하지 않아 용량 저하가 없다.
- [88] 이상 설명한 방법으로 얻게 되는 재사용 가능한 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [89] [화학식 1]
- [90]  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_w\text{O}_{2+\delta}$
- [91] (상기 화학식 1에서, M은 B, W, Al, Ti 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고,  $1 < a \leq 1.1$ ,  $0 \leq x < 0.95$ ,  $0 \leq y < 0.8$ ,  $0 \leq z < 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 0.1$ ,  $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ ,  $x+y+z+w=1$ 이다.)
- [92] 재사용 가능한 활물질은 F의 함량이 100ppm 이하일 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.
- [93] 특히 본 발명에 따른 활물질 재사용 방법은 NCM계 활물질에 최적화되어 있다. NCM계 활물질은 LCO계 활물질에 비하여 1차 입자가 응집된 2차 입자로 되어 있어 비표면적이 크고 잔존 리튬 화합물의 양을 제어하기가 어렵기 때문이다.
- [94] 이상 설명한 본 발명에 따르면, 활물질과 집전체 분리는 열처리 단계 s30에서 이루어진다. 열처리 공정 온도, 시간 등을 최적화함으로써 상기 열처리한 후의 활물질 안의 리튬 감소폭을 최소화할 수 있다. 그러면 이후 첨가해야 할 리튬 전구체 양을 최소화할 수 있다.
- [95] LiF 혹은 금속 불화물은 수세를 하는 단계 s40에서 제거가 된다. 수세는 안전하고 저렴하면서도 다른 원소의 손실없이 LiF 혹은 금속 불화물을 제거할 수가 있고, 전이금속 등의 용출을 방지할 수 있다. 특히 세척 용액의 조건, 수세 시간 등을 최적화함으로써 활물질 안의 리튬 감소폭을 최소화할 수 있다. 그러면 이후 첨가해야 할 리튬 전구체 양을 최소화할 수 있다. 수세기 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액을 세척 용액으로 이용한다면

공정 중 발생하는 리튬 손실을 보충할 수 있는 장점도 있다.

- [96] 이와 같이, 본 발명에 따르면, 집전체 분리를 위한 열처리 공정 및 수세 공정에서의 활물질의 리튬 손실을 최소화할 수 있다. 열처리 공정을 최적화함으로써 리튬 손실을 최소화할 뿐 아니라, 집전체가 열처리에 의해 활물질과 반응, 또는 석출되는 양을 최소화시킬 수 있다. 또한, 수세 공정에서는 잔류시 저항으로 작용할 수 있는 LiF를 제거하면서도 활물질의 리튬 손실을 최소화할 수 있다. 재사용 활물질을 얻는 과정에서 리튬 원소의 손실을 최대한 막기 때문에, 되도록이면 한번도 사용하지 않은 프레스한 활물질의 조성과 크게 달라지지 않는다. 그래도 부족한 리튬은 추가적인 리튬 전구체 첨가 공정을 통해 이루어지며, 이 때 재사용 가능한 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록 리튬 전구체 첨가량을 정하기 때문에 수명 및 용량 특성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [97] 리튬 전구체 추가를 위해 분무 건조를 이용한다면 재사용 대상인 활물질이 이전 공정에서 압연으로 인해 입자가 깨져 있더라도 분무 건조를 통하여 재입자화가 가능하기 때문에, 입도 크기 및 비표면적 개선이 가능하다. 또한, 세척한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조하면, 재입자화하면서 리튬 전구체 보충을 동시에 진행할 수 있어 공정 단순화의 효과도 있고, 이전의 수세 단계와 연속 공정이 가능한 이점이 있다.
- [98] 리튬 전구체 추가 후의 어닐링 단계도 안전하고 저렴하면서도  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 효과적으로 제거할 수가 있고, 결정 구조 회복, 즉 결정성을 개선하여 재사용 활물질의 전지 특성을 회복할 수 있는 장점이 있다.
- [99] 본 발명에 따라 얻어지는 재사용 가능한 활물질은 프레스한 활물질과 유사한 입도 분포를 가질 수 있어, 입도 분포 조절을 위한 별도의 처리가 필요없을 수 있다. 바인더나 도전재의 탄화로 생기는 탄소 성분이 표면에 남아있지 않기 때문에, 이러한 탄소 성분을 제거하기 위한 단계 등이 필요하지 않다. 따라서, 이상의 도 2 방법을 통해 얻어진 활물질은 별도의 처리없이 그대로 재사용되어 양극 제조에 이용될 수 있다.
- [100] 재사용 활물질을 조성 조절없이 그대로 100% 사용하거나 프레스한 활물질에 혼합해서 도전재와 바인더, 용매에 혼합해 슬러리로 제조, 사용할 수도 있다.
- [101] 이하에서는 본 발명의 실험예에 관해 상세히 설명한다.
- [102] <실험예>
- [103] 실험예 1: 양극 활물질 재사용 방법의 각 단계 수행 후 리튬 : 다른 금속의 몰 비 분석
- [104] 아래 방법으로 각기 양극 활물질을 준비해, 리튬 : 다른 금속의 몰 비를 측정해 표 1에 정리하였다.
- [105] 샘플 1: 재사용 활물질이 아닌 프레스한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물을 사용하였다.
- [106] 샘플 2: NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질을 갖는 양극판 타발 후

버려지는 양극 스크랩을 준비하여 공기 중 550°C에서 30분 동안 열처리를 실시한 후 활물질을 수거하였다. 즉, 상술한 바와 같은 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 단계 s30의 열처리까지만 실시해 바인더, 도전제 제거 및 Al 집전체를 분리하고 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물 활물질을 수거한 것이다. 이 때 양극판은 양극 활물질을 96.25wt%, 도전제인 카본블랙은 1.5wt%, 바인더인 PVdF(PVdF 1100 기준 resin 함량 9.8wt%)는 2.25wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 만든 슬러리로 제조한 것이었다.

- [107] 샘플 3: 샘플 2에 대하여 추가적으로 본 발명의 활물질 재사용 방법 중 수세 단계(s40)에 따라 10분간 수세하였다. 세척 용액은 LiOH가 포함된 수용액을 사용하였다.
- [108] 샘플 4: 샘플 3에 대하여 추가적인 리튬 전구체 첨가 없이 단계 s50의 어닐링만 실시하였다. 어닐링은 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [109] 샘플 5: 샘플 3에 대하여 리튬 전구체로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 0.05 몰 비 첨가하여 단계 s50의 어닐링을 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [110] 샘플 6: 샘플 3에 대하여 리튬 전구체로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 0.08 몰 비 첨가하여 단계 s50의 어닐링을 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [111] 샘플 7: 샘플 3에 대하여 리튬 전구체로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 0.09 몰 비 첨가하여 단계 s50의 어닐링을 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [112] 샘플 8: 샘플 3에 대하여 리튬 전구체로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 0.1 몰 비 첨가하여 단계 s50의 어닐링을 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [113] 샘플 9: 샘플 3에 대하여 리튬 전구체로서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 0.11 몰 비 첨가하여 단계 s50의 어닐링을 공기 중 750°C에서 15시간 동안 실시하였다.
- [114] 샘플 10: 샘플 3에 대하여 추가적인 리튬 전구체 첨가 없이 단계 s50의 어닐링만 실시하였다. 어닐링은 샘플 4보다 짧게 공기 중 750°C에서 5시간 동안 실시하였다.

[115] [표 1]

[116]

샘플 번호	리튬/다른 금속 몰 비
1	1.02
2	1
3	0.93
4	0.92
5	0.97
6	1
7	1.01
8	1.01
9	1.05
10	0.92

- [117] 표 1을 참조하면, 활물질 재사용 방법의 단계를 하나라도 수행함에 따라, 샘플 1에 비하여 리튬 : 다른 금속 몰 비가 점차로 감소하는 경향이 있음을 확인할 수 있다. 즉, 샘플 2와 같이 열처리만 하여도 리튬이 소실되고, 샘플 3과 같이 수세를 하면 리튬이 더 소실된다. 특히 리튬 전구체를 첨가하지 않고 750°C에서 15시간 동안 어닐링까지 한 샘플 4의 경우 샘플 1 대비 약 0.1 몰 비까지도 감소하는 결과를 보였다. 이와 같이 열처리, 수세, 그리고 어닐링을 하는 동안에 리튬 소실이 일어나므로 리튬 첨가가 필요하다.
- [118] 샘플 5에서 샘플 9까지는 점차 리튬 전구체 첨가량이 증가하는 것으로, 리튬 : 다른 금속 몰 비가 점차 증가한다. 샘플 4에서 샘플 1 대비 약 0.1 몰 비 감소한 것을 보완할 수 있게, 0.09 몰 비의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 어닐링한 샘플 7과 0.1 몰 비의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하여 어닐링한 샘플 8을 보면 리튬 : 다른 금속 몰 비가 1.01이다. ICP가  $\pm 0.02$  몰 비의 장비 측정 오차를 가지는 점을 감안하면, 샘플 7, 8의 리튬 : 다른 금속 몰 비는 0.99 ~ 1.03 몰 비의 범위를 갖는 것으로 볼 수 있고, 이는 샘플 1 대비 동등 수준이라고 판단된다. 0.09 몰 비보다 적게 첨가되는 샘플 5 및 6에서는 샘플 1보다 리튬 : 다른 금속 몰 비가 작다. 따라서, 리튬 전구체 첨가없이 어닐링까지 한 샘플 4에서 확인된 감소 비율(샘플 1 대비 샘플 4, 0.1 몰 비)과 유사하게 리튬 전구체를 첨가해 주면(샘플 8) 샘플 1 대비 동등 수준으로 리튬 : 다른 금속 몰 비가 증가될 수 있음이 확인된다. 또한, 샘플 10은 수세 후 어닐링 시간이 샘플 3보다 감소된 것인데, 리튬 : 다른 금속 몰 비에는 변화가 없음을 확인할 수 있다. 즉, 어닐링 시간이 5시간 이상으로 되어도 리튬 감소에는 별 영향이 없음을 확인하였다.
- [119] 이상의 실험으로 리튬 전구체를 첨가하는 것이 바람직하며, 특히 본 실험예의 조건에서는 리튬 전구체를 0.09 몰 비 이상으로 첨가한다면 프레스 활물질과 유사한 리튬 함량을 가질 수 있음을 확인하였다. 실험의 조건에 따라, 프레스 활물질과 유사한 리튬 함량을 나타내도록 첨가해야 할 리튬 전구체 양은 달라질 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다.
- [120] 실험예 2 : 리튬 전구체 첨가 및 보론 코팅 실험
- [121] 아래 방법으로 각기 양극 활물질을 준비해 양극으로 제조한 후 셀(Coin Half Cell, CHC)을 제조하고 전기화학 성능을 평가하였다.
- [122] 비교예 1: 샘플 1과 마찬가지로, 재사용 활물질이 아닌 프레스한 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물이다.
- [123] 실시예 1: 샘플 8처럼 어닐링까지 진행하였으나 어닐링 시간은 샘플 8보다 짧은 5시간으로 하였다. 즉, 양극 스크랩에 대하여 공기 중 550°C, 30분 열처리, 10분 수세, 그리고 리튬 전구체로서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 0.1 몰 비 첨가하여 750°C에서 5시간 어닐링하였다.
- [124] 실시예 2: 실시예 1에 추가하여, 도 2의 선택적인 단계 s60의 활물질 표면 보호층 회복 공정도 진행하였다. 보론을 500ppm 첨가하여 300°C에서 5시간 열처리함으로써 활물질 표면에 보호층을 회복시켰다.

- [125] 실시예 3: 실시예 2와 동일하나, 리튬 전구체 첨가량은 실시예 2의 0.1 몰 비보다 많은, 0.11 몰비로 하였다.
- [126] 실시예 4: 실시예 2와 동일하나, 리튬 전구체 첨가량은 실시예 2의 0.1 몰 비보다 많은, 0.12 몰비로 하였다.
- [127] 비교예 2: 실시예 2와 동일하나, 리튬 전구체 첨가량은 실시예 2의 0.1 몰 비보다 많은, 0.13 몰비로 하였다.
- [128] 실시예 및 비교예들에서 각각 회수하거나 준비한 양극 활물질을 96.25wt%, 도전제인 카본블랙은 1.5wt%, 바인더인 PVdF(PVdF 1100 기준 resin 함량 9.8wt%)는 2.25wt%로 칭량하고 NMP에 혼합해 슬러리를 만들어 양극을 제조하였다.
- [129] 도 3 내지 도 5는 실시예 및 비교예들 활물질을 사용하여 셀 평가를 진행한 결과이다.
- [130] 도 3은 초기 충방전 특성을 나타내고 도 4는 도 3의 일부 구간의 확대도이다. 도 3 및 도 4에서 가로축은 용량(capacity)이고 세로축은 전압(voltage)이다.
- [131] 앞선 실험에 1에서 샘플 8 정도의 리튬 전구체는 첨가하여야 리튬 : 다른 금속 물 비가 프레스 활물질과 동등 수준이 될 수 있음을 확인하였다. 실시예 1은 샘플 8 정도의 리튬 전구체를 첨가한 것이므로 실시예 1의 용량 특성은 프레스한 활물질인 비교예 1과 유사한 수준일 것으로 예측할 수 있다. 실험 결과, 초기 충방전 용량 특성 측정시, 실시예 1 내지 4와 같이 0.1 몰 비 이상의 리튬 전구체를 첨가한 경우에는 용량이 프레스 활물질인 비교예 1 대비 동등 이상의 결과를 보여 예측과 일치하였다. 그러나 0.13 몰 비 이상을 첨가한 비교예 2에서는 용량이 다소 감소하는 결과를 보여서, 역시 일정량 이상의 리튬 전구체 첨가는 저항을 증가시켜 용량 특성에 악영향을 미치는 것임을 알 수 있었다.
- [132] 도 5는 씨-레이트(C-rate) 특성을 나타낸다. 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 5의 그래프에서 가로축은 사이클(cycle) 횟수이고 세로축은 용량이다. 전압은 3 ~ 4.3V 조건으로 하였고, 초기 포메이션(formation) 충방전은 0.1C/0.1C 진행하였다. 셀을 구성하는 전해액은 카보네이트(carbonate)계로 Ethylene carbonate(EC):Ethyl methyl carbonate(EMC)=3:7이면서 첨가제가 일부 들어가 있는 것을 사용하였다.
- [133] 도 5에서 보는 바와 같이, 보론 코팅을 실시한 실시예 2 내지 실시예 4는 씨-레이트 특성이 유사하게 나온다. 표 2는 비교예 1, 실시예 2, 실시예 4에서 초기 충방전 용량 특성을 표로 정리한 것이다.
- [134] [표 2]

[135]

충전/방전	항목	비교예 1	실시예 2	실시예 4
	셀 개수	4	4	3
0.1C/0.1C 포메이션	충전	199.01	200.28	198.17
	방전	180.51	183.27	183.14
	효율	90.7	91.51	92.41
0.33C/0.33C	방전	172.77	175.98	175.96
	효율(%), 0.1C 포메이션 대비	95.71	96.02	96.08
0.5C/0.1C	방전	180.07	182.77	182.7
0.5C/1C	방전	165	168.01	168.28
	효율(%), 0.1C 대비	91.63	91.93	92.11
0.5C/2C	방전	159.35	162.98	163.01
	효율(%), 0.1C 대비	88.49	89.17	89.22

[136] 도 5에서 사이클 횟수가 증가할수록 실시예 4는 실시예 2에 비하여 용량이 감소하는 결과를 보인다. 실시예 4 정도는 용량 감소가 허용 가능한 수준이지만 실시예 4보다 리튬 전구체 첨가량이 증가한다면 용량 감소 측면에서 바람직하지 않다.

[137] 따라서, 용량 특성을 고려하면 0.13 몰 비 이하로 리튬 전구체를 첨가하는 것이 좋고, 사이클 특성까지 고려하면 0.12 몰 비 이하로 리튬 전구체를 첨가하는 것이 좋다는 것을 확인하였다. 실험의 조건에 따라, 리튬 전구체 첨가의 상한은 달라질 수 있다. 그래도 본 발명에서 제안하는 바와 같이 용량과 사이클 특성이 저하되지 않는 리튬 전구체의 첨가량을 가지고 결정할 수 있음을 당업자는 알 수 있을 것이다.

[138] 실험예 3 : 리튬 전구체 첨가량과 pH 적정 상관성

[139] 비교예 1, 실시예 2, 실시예 4에 대하여, 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> 양을 측정하였다.

[140] 도 6은 pH 적정 결과 그래프이다. 표 3은 측정된 pH로부터 활물질 내 잔존하는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양을 계산한 데이터이다.

[141] [표 3]

[142]

항목/단위		비교예 1	실시예 2	실시예 4
잔존 리튬	LiOH(EP1)/wt%	0.243	0.183	0.175
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (EP2)	0.41	0.29	1.037
	총 잔존 리튬 화합물	0.653	0.473	1.212

[143] 총 잔존 리튬 화합물은 잔존하는 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 양을 합산한 값이다.

[144] 실시예 2는 비교예 1 대비 동등 이하의 잔존 리튬 화합물을 가지는 반면, 실시예 4는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 잔존량이 비교예 1이나 실시예 2보다 2~3배 더 많음을 확인할 수

있다. 본 실험에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 리튬 전구체로 사용하였기 때문에 잔존  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  함량이 크게 나온 것으로, 어떠한 종류의 리튬 전구체를 사용하느냐에 따라 잔존 리튬 화합물(리튬 전구체) 함량이 달라질 수 있다.

[145] 이상의 실험에 1 및 2를 통해, 리튬 전구체 첨가량은 0.12 몰 비 이하여야 용량 및 수명 특성에서 우수함을 확인하였다. 실험에 3에서는 리튬 전구체 첨가량에 따른 잔존 리튬 화합물 함량을 확인하였다. 리튬 전구체 첨가량이 0.12 몰 비일 때에 잔존 리튬 화합물의 양은 1.212wt%로 계산이 되었으므로, 잔존 리튬 화합물의 상한은 1.2 wt%라고 판단하였다.

[146] 따라서, 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.12 몰 비 이하로 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하면 잔존 리튬 화합물 양이 1.2wt% 이하가 되도록 할 수 있다. 잔존 리튬 화합물 양이 1.2wt%보다 많게 되면 실시예 4에서와 같이 싸이클 특성 저하가 나타나고 가스 발생율이 증가하여 바람직하지 않다.

[147] 잔존 리튬 화합물은 리튬 전구체 종류에 따라 달라지기 때문에  $\text{LiOH}$  또는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 잔존량에 영향을 줄 수 있으니, 리튬 전구체의 종류나 잔존 리튬 화합물의 종류에는 특별히 제한을 두지 않는다. 다만 앞서 언급한 바와 같이 리튬 전구체로서  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$  및  $\text{Li}_2\text{O}$  중 어느 하나 이상을 사용하는 경우라면, 리튬 전구체는 실험에 1 및 2의 결과로부터, 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.09 ~ 0.12 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 하면 프레시한 활물질과 동등한 특성을 기대할 수 있어 바람직하다. 그러면 모든 공정이 종료되어 재사용 가능한 활물질을 얻은 후에, 그 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양은 실험에 3에서 보듯이 0.473 ~ 1.2wt%가 될 수 있다.

[148] 본 실험예들에서는 보론 500ppm으로 표면 코팅하는 단계까지 진행하였는데, 보론의 양을 더 늘리면 보론과 결합하는 리튬이 증가하여 잔존 리튬 화합물 양은 더 줄어들 수가 있다. 그러므로 잔존 리튬 화합물 양의 하한은 측정 가능한 한계 양이라고 보는 수준인 0.0001 wt% 이상으로 관리한다.

[149] 이상과 같이, 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되게 하려면, 리튬 전구체 첨가량을 적정하게 해야 한다. 본 발명의 실험예에서는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.0001 ~ 0.13 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가한 경우에 대하여 진행하였고, 0.12 몰 비를 기준으로 수명 특성이 나빠지는 것을 확인했으며, 0.12 몰 비를 넣어주었을 때 (환산하면) 잔존 리튬 화합물 양이 1.2wt %이었다. 적정한 몰 비는 리튬 전구체의 종류에 따라 달라지기 때문에, 리튬 전구체의 첨가량이 일괄적으로 어떤 범위이다라고 하지 않고 본 발명에서와 같이 최종 결과물에서의 잔존 리튬 화합물 양을 한정하는 것으로 관리함이 바람직하다.

[150] 추가 실험예

[151] 1) 실험예 1의 샘플 2와 샘플 3에서 회수된 활물질 내  $\text{LiF}$  잔존량을 알기 위하여 ICP로 F를 검출하여 분석하였다. 샘플 2에서는 1450 mg/kg으로 검출이 되었고 샘플 3에서는 ND, 즉 30ppm 이하로 측정이 되었다. 회수된 양극 활물질 내 F

함량이 샘플 2에 비하여 샘플 3에서 현저히 저하된 것은, 세척에 의해 LiF가 리튬 화합물 수용액에 완전히 녹아, ICP로 검출이 되지 않을 정도로까지 제거된 것을 확인시켜준다. 따라서, 본 발명에 따른 활물질 재사용 방법의 단계 s40에 의해 LiF 제거가 탁월하다는 것을 알 수 있다.

[152] 2) 실험예 1의 샘플 2 내지 샘플 4, 샘플 7에서 회수된 활물질을 가지고 레이트 성능도 살펴 보았다.

[153] 단계 s40에 의한 표면 개질 전의 활물질은 샘플 2이고, 표면 개질 후의 활물질은 샘플 3이다. 둘을 비교한 결과 샘플 3에서 전극 용량이 급격히 감소되는 결과를 확인하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 NCM계 활물질 내의 Ni이 수분에 의해 암염화되어 용량이 감소되었기 때문이다.

[154] 표면 개질을 하지 않고 어닐링(750°C시간)을 한 다른 샘플에서는 샘플 2와 비교시 용량 개선 효과가 거의 없었다. 이것은 표면 개질을 하지 않을 경우 활물질 표면에 남아 있는 LiF 때문이다.

[155] 1차 열처리 후 표면 개질도 하고 어닐링도 한 것이 샘플 4이다. 샘플 4는 용량 증가가 확인되었다. 이것은 비록 표면 개질 단계 후에는 샘플 3에서와 같이 용량이 감소가 되나, 표면 개질로 LiF가 제거된 후에 어닐링을 통해 Ni 암염이 감소되고 그 구조가 육방정으로 회복되기 때문이다.

[156] 샘플 4에 비하여 샘플 7의 용량 개선도 확인하였다. 샘플 7은 샘플 4 대비 어닐링시 리튬 전구체를 0.09 몰 비 첨가한 것이다. 이와 같이 리튬 전구체를 첨가해 줌으로써 앞선 단계들에서 손실된 리튬을 보충해 용량이 개선됨을 알 수 있다. 샘플 7의 용량은 앞선 실험예 2의 비교예 1과 동등 수준의 용량 개선 효과를 보인다는 것도 확인하였다.

[157] 이와 같이 본 발명에 따르면 직접 재사용할 수 있는 수준으로 양극 스크랩으로부터 활물질을 회수할 수 있다. NMP, DMC, 아세톤, 메탄올과 같은 유독 및 폭발 위험의 용매를 사용하지도 않아 안전하고, 열처리, 세척 및 건조, 어닐링 등 간단한고 안전한 방법을 이용하므로 대량 생산에도 적합하다.

[158] 3) 실험예 1 및 실험예 2에서 회수하거나 준비한 양극 활물질에 대해 ICP 분석으로 특정 원소인 B와 W 함량도 분석하였다.

[159] 본 실험에 사용한 프레스한 활물질은 샘플 1 이나 비교예 1로서, 분석 결과 B 함량이 500 mg/kg, W 함량이 3100 mg/kg으로서, B와 W를 더 포함하고 있는 것이었다. 샘플 2에 대한 측정 결과 B 함량이 200 mg/kg, W 함량이 2700 mg/kg으로 감소하였다. 샘플 3, 샘플 4 및 샘플 7에서는 B가 거의 모두 제거되었는지 B 함량이 ND였으며, W 함량은 200 mg/kg으로 크게 감소하였다. 그러므로, 최초에 사용한 활물질의 종류에 따라서는 열과 수분에 취약한 것이 있을 수도 있기 때문에 공정 중 일부 특정 원소가 손실이 될 수 있고, 특히 세척을 통한 표면 개질 과정에서 완전히 제거되거나 소량만 남는 경우가 생길 수도 있기 때문에 샘플 7과 같이 어닐링 단계까지만 수행해서는 완전한 특성 회복이 어려운 경우도 존재할 수 있다. 그러한 경우에는 본 발명에서 제안하는 바와

같이 추가의 표면 코팅 단계를 실시하는 것이 바람직하다. 표면 코팅 단계는 본 실험예의 경우 B와 W를 코팅하는 것이 된다. 실시예 2에서는 실시예 1에 비하여 B 코팅을 실시하였다. 그 결과 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. 실시예 2에서 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.1 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하였다. 0.1 몰 비 더 첨가 된 리튬 전구체는 B와 반응하여 표면 보호층을 형성하고 일부는 잔류한다. 실험예 3에서 확인한 바와 같이 실시예 2의 잔류 리튬 화합물의 양은 0.473 wt%로서, 용량은 비교예 1과 동등 이상의 수준이면서 수명 특성도 양호한 잔류 리튬 화합물의 상한인 1.2 wt%보다 작은 잔류 리튬 화합물을 가지므로 매우 바람직한 것으로 평가되었다.

[160] 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] (a) 집전체 상에 리튬 복합 전이금속 산화물 양극 활물질층을 포함하는 양극 스크랩을 공기 중 열처리하여 상기 활물질층 안의 바인더와 도전재를 열분해함으로써, 상기 집전체를 상기 활물질층으로부터 분리하고 상기 활물질층 안의 활물질을 회수하는 단계;  
 (b) 회수된 활물질을 세척 용액으로 수세하는 단계;  
 (c) 수세된 활물질에 리튬 전구체를 첨가하고 어닐링하는 단계; 및  
 (d) 어닐링된 활물질에 표면 코팅하는 선택적인 단계를 포함하여 재사용 가능한 활물질을 얻으며,  
 상기 재사용 가능한 활물질 안의 잔존 리튬 화합물 양이 0.0001 ~ 1.2wt%이 되도록 상기 (c) 단계의 리튬 전구체 첨가량을 정하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 열처리는 300 ~ 650°C에서 10분 내지 24시간 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 세척 용액은 물 또는 수용액 상태에서 염기성을 보이는 리튬 화합물 수용액이고, 상기 리튬 화합물 수용액은 0% 초과 15% 이하의 리튬 화합물을 함유하도록 제조되며, 상기 수세는 일주일 이내로 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 수세는 상기 회수된 활물질을 상기 리튬 화합물 수용액 함침과 동시에 교반하여 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 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 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 리튬 : 다른 금속 몰 비 1 : 1을 기준으로 하여 리튬을 0.09 ~ 0.12 몰 비 더 첨가할 수 있는 양으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 수세하는 단계 이후 건조 없이, 상기 수세한 활물질을 리튬 전구체 용액에 혼합하고 분무 건조함으로써 상기 (c) 단계의 리튬 전구체 첨가를 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 분무 건조하는 단계의 온도는 100 ~ 300°C인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 어닐링은 400 ~ 1000°C, 공기 중에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 어닐링하는 단계의 온도는 상기 리튬 전구체의 녹는점을 초과하는 온도인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.
- [청구항 11] 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 12] 제1항에 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 13] 제1항에 있어서, 상기 재사용 가능한 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.

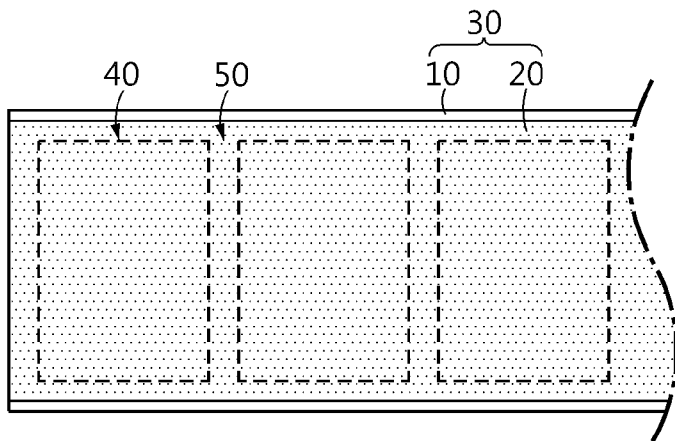
[화학식 1]



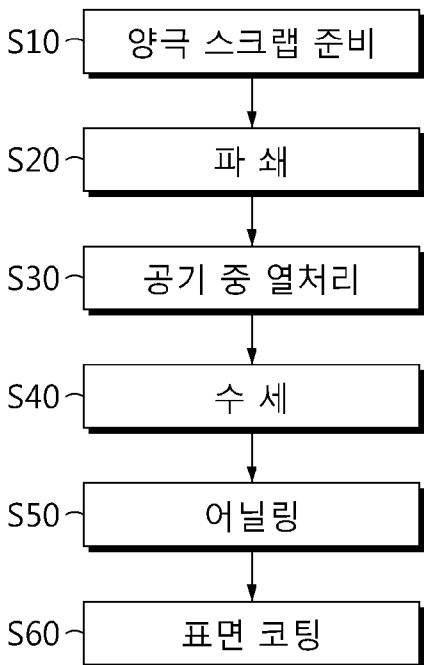
(상기 화학식 1에서, M은 B, W, Al, Ti 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고,  $1 < a \leq 1.1$ ,  $0 \leq x < 0.95$ ,  $0 \leq y < 0.8$ ,  $0 \leq z < 1.0$ ,  $0 \leq w \leq 0.1$ ,  $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$ ,  $x+y+z+w=1$ 이다.)

[청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 재사용 가능한 활물질은 플루오린(F)의 함량이 100ppm 이하인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 재사용 방법.

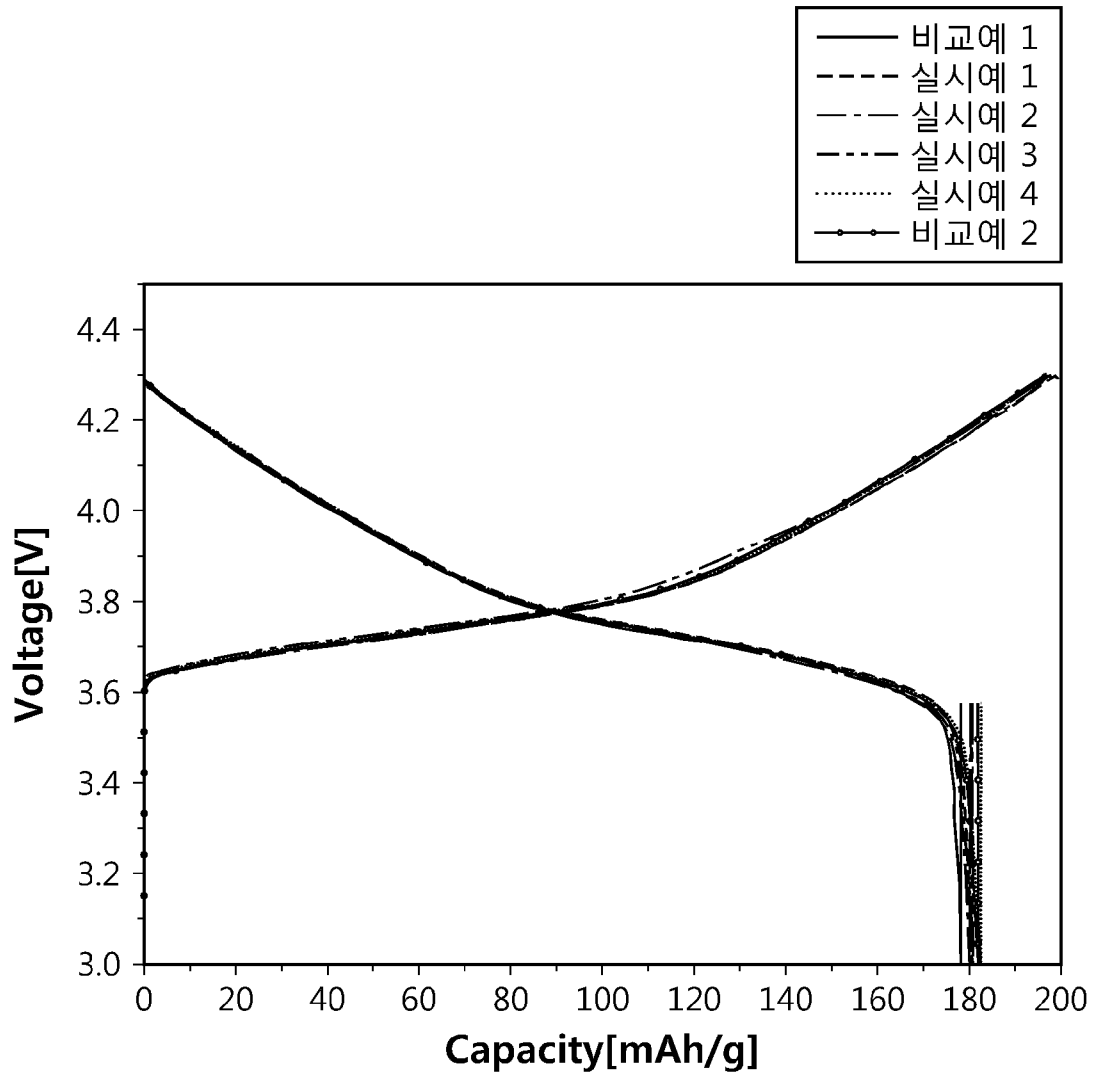
[도1]



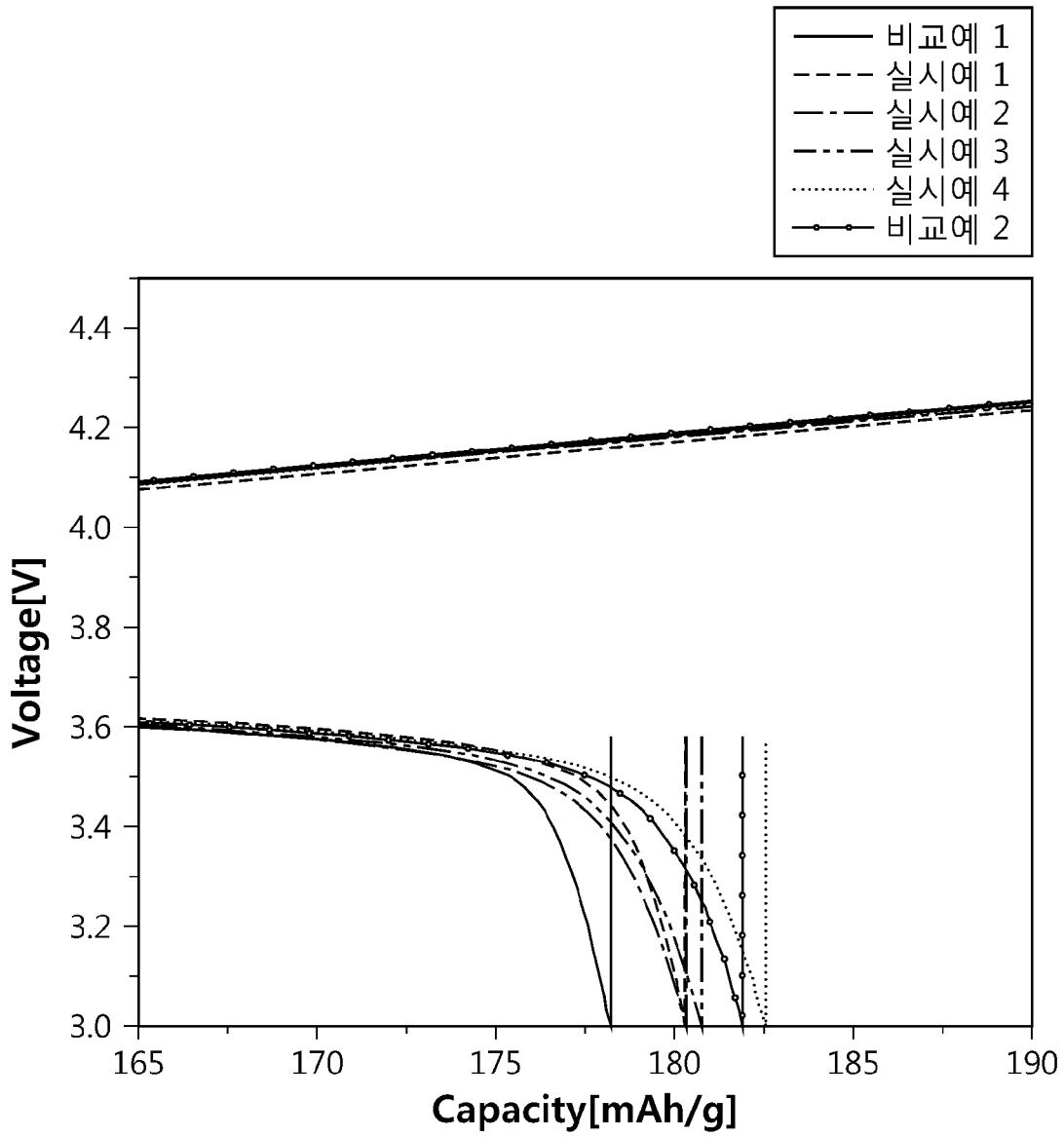
[도2]



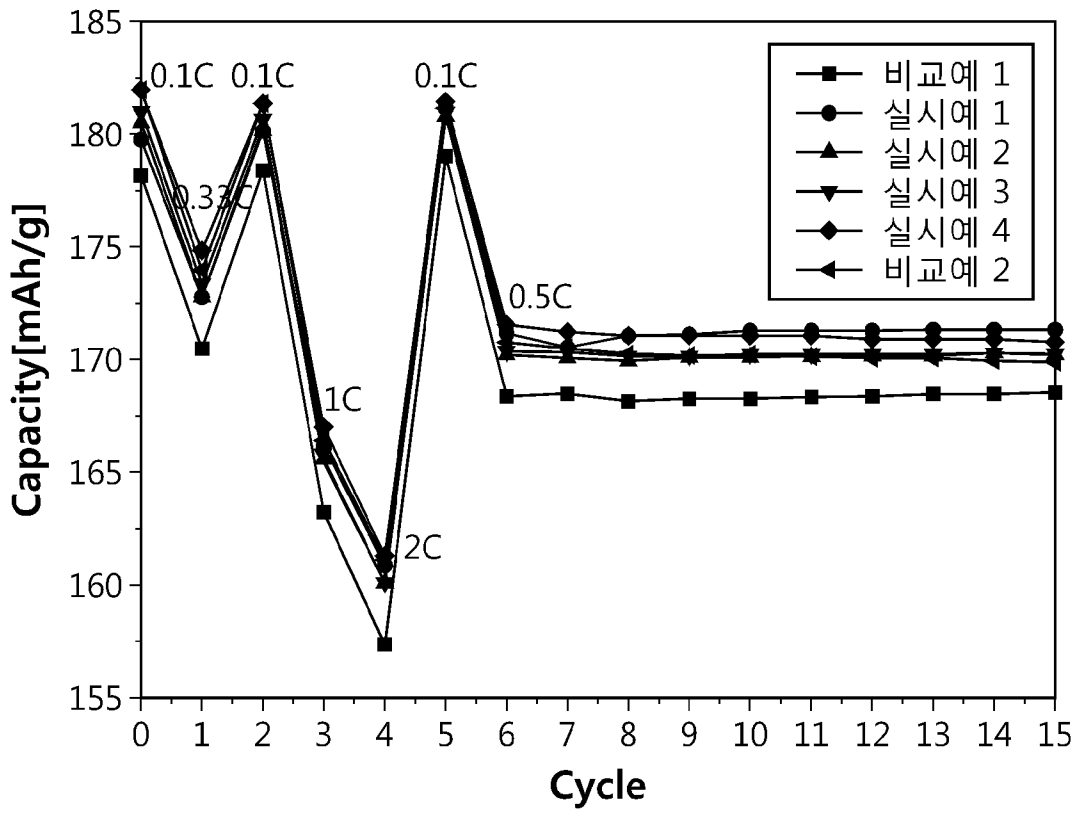
[도3]



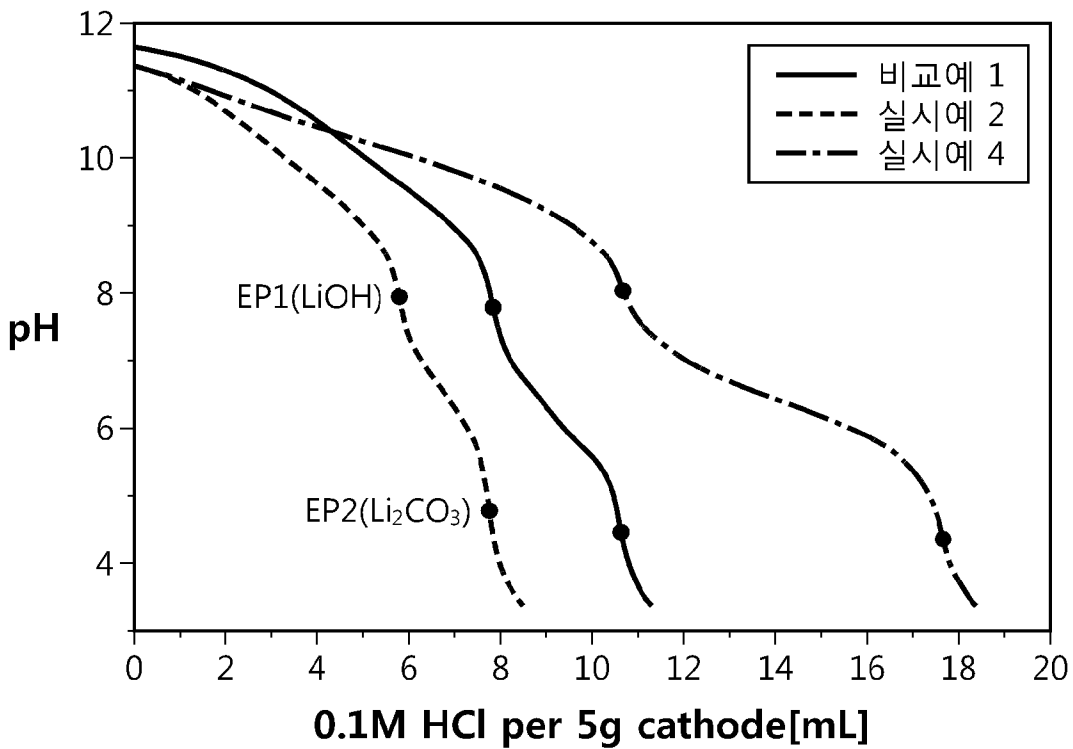
[도4]



[도5]



[도6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/008206

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; C22B 23/00(2006.01)i; C01G 53/00(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); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(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: 양극(positive electrode), 스크랩(scrap), 활물질(active material), 재사용(recycle), 수세(washing), 어닐링(annealing), 열처리(heat treatment), 분무 건조(spray drying)		
<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 10-2018-0087615 A (LG CHEM, LTD.) 02 August 2018 (2018-08-02) See claims 1 and 14; and paragraphs [0039]-[0043], [0047], [0050], [0051] and [0066]-[0068].	1-14
Y	KR 10-2012-0030865 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 March 2012 (2012-03-29) See claims 1 and 3; and paragraph [0020].	1-14
Y	KR 10-2017-0033787 A (ECOPRO BM CO., LTD.) 27 March 2017 (2017-03-27) See claims 1 and 4.	7,8
Y	KR 10-2019-0106406 A (LG CHEM, LTD.) 18 September 2019 (2019-09-18) See paragraph [0150].	12
A	KR 10-2003-0011737 A (HAN, Kyoo Seung) 11 February 2003 (2003-02-11) See entire document.	1-14
<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>27 October 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>27 October 2021</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/KR2021/008206**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0087615 A	02 August 2018	CN 108448193 A	24 August 2018
		CN 108448193 B	02 April 2021
		CN 113140821 A	20 July 2021
		KR 10-1992715 B1	25 June 2019
		US 1031632 B2	08 June 2021
		US 2018-0212282 A1	26 July 2018
KR 10-2012-0030865 A	29 March 2012	JP 2012-064557 A	29 March 2012
		JP 5112526 B2	09 January 2013
		KR 10-1191154 B1	15 October 2012
		US 2012-0068107 A1	22 March 2012
		US 8835026 B2	16 September 2014
KR 10-2017-0033787 A	27 March 2017	KR 10-1929961 B1	18 December 2018
KR 10-2019-0106406 A	18 September 2019	CN 111032575 A	17 April 2020
		EP 3653582 A1	20 May 2020
		EP 3653582 A4	25 November 2020
		JP 2020-529715 A	08 October 2020
		KR 10-2231062 B1	23 March 2021
		US 2020-0227743 A1	16 July 2020
		WO 2019-172568 A1	12 September 2019
KR 10-2003-0011737 A	11 February 2003	KR 10-0503385 B1	26 July 2005

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/54(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; C22B 23/00(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/54(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(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: 양극(positive electrode), 스크랩(scrap), 활물질(active material), 재사용(recycle), 수세(washing), 어닐링(annealing), 열처리(heat treatment), 분무 건조(spray drying)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0087615 A (주식회사 엔지화학) 2018.08.02 청구항 1, 14; 단락 [0039]-[0043], [0047], [0050], [0051], [0066]-[0068]	1-14
Y	KR 10-2012-0030865 A (한국과학기술연구원) 2012.03.29 청구항 1, 3; 단락 [0020]	1-14
Y	KR 10-2017-0033787 A (주식회사 에코프로비엠) 2017.03.27 청구항 1, 4	7,8
Y	KR 10-2019-0106406 A (주식회사 엔지화학) 2019.09.18 단락 [0150]	12
A	KR 10-2003-0011737 A (한규승) 2003.02.11 전체 문헌	1-14
<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		
국제조사의 실제 완료일 <b>2021년10월27일(27.10.2021)</b>		국제조사보고서 발송일 <b>2021년10월27일(27.10.2021)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0087615 A	2018/08/02	CN 108448193 A	2018/08/24
		CN 108448193 B	2021/04/02
		CN 113140821 A	2021/07/20
		KR 10-1992715 B1	2019/06/25
		US 1031632 B2	2021/06/08
		US 2018-0212282 A1	2018/07/26
KR 10-2012-0030865 A	2012/03/29	JP 2012-064557 A	2012/03/29
		JP 5112526 B2	2013/01/09
		KR 10-1191154 B1	2012/10/15
		US 2012-0068107 A1	2012/03/22
		US 8835026 B2	2014/09/16
KR 10-2017-0033787 A	2017/03/27	KR 10-1929961 B1	2018/12/18
KR 10-2019-0106406 A	2019/09/18	CN 111032575 A	2020/04/17
		EP 3653582 A1	2020/05/20
		EP 3653582 A4	2020/11/25
		JP 2020-529715 A	2020/10/08
		KR 10-2231062 B1	2021/03/23
		US 2020-0227743 A1	2020/07/16
		WO 2019-172568 A1	2019/09/12
KR 10-2003-0011737 A	2003/02/11	KR 10-0503385 B1	2005/07/26