



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

전기자동차용 리튬이온전지 양극활물질  
( $\text{LiNiMnCoO}_2$ )로부터 탄산리튬 및  
유가금속 회수에 관한 연구



2019년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

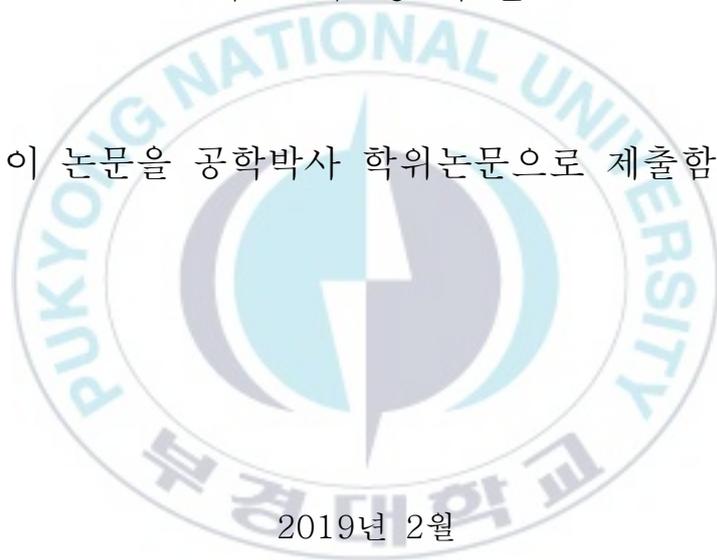
차 태 민

공학박사 학위논문

전기자동차용 리튬이온전지 양극활물질  
(LiNiMnCoO<sub>2</sub>)로부터 탄산리튬 및  
유가금속 회수에 관한 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.



2019년 2월

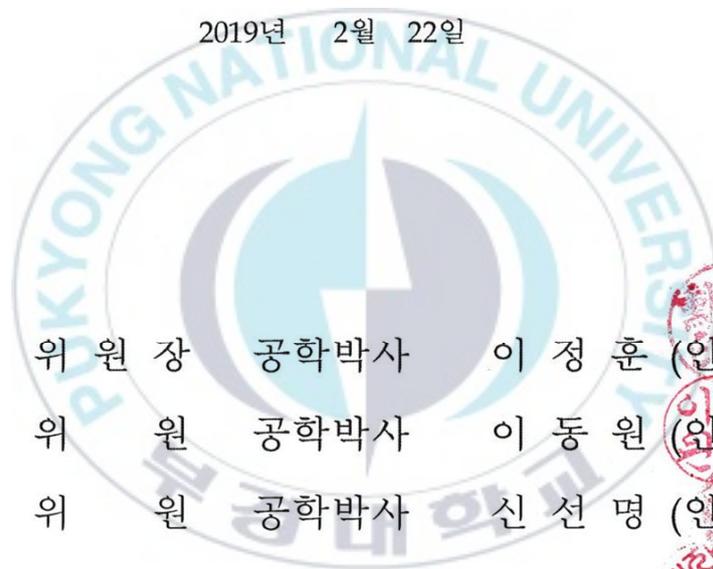
부경대학교 대학원

금속공학과

차 태 민

차태민의 공학박사 학위논문을 인준함.

2019년 2월 22일



|     |      |         |
|-----|------|---------|
| 위원장 | 공학박사 | 이정훈 (인) |
| 위원  | 공학박사 | 이동원 (인) |
| 위원  | 공학박사 | 신선명 (인) |
| 위원  | 공학박사 | 최재영 (인) |
| 위원  | 공학박사 | 왕제필 (인) |



# 목 차

|   |     |
|---|-----|
| Abstract .....  | iii |
| 제1장 연구 배경 및 필요성 .....   | 1   |
| 제2장 이론적 배경 .....  | 5   |
| 2.1 전기자동차 개요 .....  | 5   |
| 2.2 이차전지의 개요 .....  | 9   |
| 2.2.1 전지의 종류 .....  | 9   |
| 2.2.2 이차전지 개요 및 원리 .....  | 12  |
| 2.2.3 리튬이차전지 세계시장 동향 .....  | 17  |
| 2.2.4 리튬이차전지 용도별 시장 동향 .....  | 20  |
| 2.2.4.1 IT기기용 리튬이차전지 세계시장 전망 .....  | 22  |
| 2.2.4.2 전기자동차용 리튬이차전지 세계시장 전망 .....   | 24  |
| 2.2.4.3 에너지저장장치용 리튬이차전지 세계시장 전망 .....                                       | 26  |
| 2.2.5 리튬이차전지의 구성 .....  | 28  |
| 2.3 리튬이차전지의 양극활물질 .....   | 30  |
| 2.3.1 리튬이차전지의 양극활물질의 종류 및 특성 .....  | 30  |
| 2.3.1.1 $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 의 특징 .....                                | 32  |
| 2.3.1.2 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 의 특징 ..... | 34  |
| 2.3.1.3 $\text{LiNiO}_2$ 의 특징 .....   | 36  |
| 2.3.1.4 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특징 .....                                | 38  |
| 2.3.1.5 $\text{LiFePO}_4$ 의 특징 .....  | 39  |
| 2.4 리튬이차전지의 회수 및 재생기술 동향 .....  | 40  |
| 2.4.1 물리적 공정 .....  | 43  |
| 2.4.1.1 기계적 분리 공정 .....   | 45  |
| 2.4.1.2 열처리 공정 .....  | 45  |
| 2.4.1.3 기계화학적 공정 .....  | 45  |
| 2.4.1.4 용해 공정 .....   | 46  |
| 2.4.2 화학적 공정 .....  | 46  |
| 2.4.2.1 용해(Dissolving) 공정 .....   | 48  |
| 2.4.2.2 산 용출 공정 .....   | 48  |

|  |    |
|--|----|
| 2.4.2.3 생물적 용출 공정  | 48 |
| 2.4.2.4 용매 추출 공정   | 49 |
| 2.4.2.5 화학 침전 공정   | 49 |
| 2.4.2.6 전기화학 공정  | 49 |
| 2.4.3 리튬이차전지의 재활용 기술동향   | 50 |
| 2.4.4 리튬이차전지의 연구동향   | 54 |
| 2.4.5 리튬이차전지의 특허동향   | 57 |
| <br>   |    |
| 제3장 실험재료 및 방법  | 63 |
| 3.1 실험재료   | 63 |
| 3.2 실험 방법  | 66 |
| 3.2.1 열중량분석  | 66 |
| 3.2.2 Carbonation(CO <sub>2</sub> 열반응)   | 68 |
| 3.2.3 수침출  | 70 |
| 3.2.4 Ni 선택적 회수방법  | 73 |
| 3.2.4.1 Process1(H <sub>2</sub> 환원)  | 73 |
| 3.2.4.2 Process2,3(CO <sub>2</sub> 열반응 및 Ni(CO <sub>4</sub> ) <sub>(g)</sub> 분해 열반응) | 74 |
| <br>   |    |
| 제4장 실험결과   | 78 |
| 4.1 NCM로부터 탄산리튬 회수   | 78 |
| 4.1.1 열중량분석 실험결과   | 78 |
| 4.1.2 CO <sub>2</sub> 열반응 실험결과   | 80 |
| 4.1.3 수침출 실험결과   | 82 |
| 4.1.4 분말상의 탄산리튬 회수   | 86 |
| 4.1.5 전체 공정에서의 리튬거동  | 87 |
| 4.1.6 Ni 선택적 회수 실험결과   | 88 |
| <br>   |    |
| 제5장 결론   | 93 |
| 5.1 Carbonation(CO <sub>2</sub> 열반응)   | 93 |
| 5.2 수침출  | 94 |
| 5.3 Ni 선택적 추출  | 94 |
| <br>   |    |
| 참고문헌   | 95 |

A study on the recovery of lithium carbonate and valuable materials from lithium–nickel manganese–cobalt oxide cathode(LiNiMnCoO<sub>2</sub>) of Li–ion battery for electric vehicle

Tae Min Cha

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

### Abstract

This study is about the recovery of carbon lithium and valuable material (Ni, Mn, Co) from the lithium-ion battery cathode active material for electric vehicles NCM (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) and investigated the conditions of recovery of carbon lithium (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) and valuable material by thermal reactions in lithium and valuable material in cathode active materia.

To check the thermal behavior of NCM-type cathode active materia, a TGA (thermogravimetric analysis) analysis device was used and CO<sub>2</sub> gas was supplied to simulate actual thermal reactions in an anode. cathode active materia was observed to vary in weight between 650 and 800°C, and it is believed that the increase in weight change was due to the super separation of carbon lithium and metal oxide CoO, MnO and NiO. Based on these results, Carbonation experiment was conducted in the temperature zone between 600 and 900°C, water penetration test for separating carbon lithium, and reduction heat treatment test for improving recovery rate of metal powder is as follows.

1. Carbonation test was conducted for phase separation from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , and  $\text{MnO}$  from NCM system acathode active material and confirmed that  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and metal oxide  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ , and  $\text{CoO}$  are completely separated at 800 to 900°C. The temperature was maintained at 800°C for 2 hours and 2 hours.

2. To selectively recover carbon lithium from the electrolyte powder separated by Carbonation, water penetration was performed using the difference in solubility between carbon lithium and metal oxide. When the ratio of powder and distilled water was between 1:30 and 5 hours, the largest amount of carbon lithium was withdrawn and carbon lithium was recovered. In order to determine the amount of leachate Li from raw materials, the wet analysis method, Integrated Plasma (ICP), was used and approximately 89% lithium was recovered through water penetration.

3. The Mond process was used to selectively recover Ni from the remaining mixture ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , and  $\text{MnO}$ ) after a water leak. Phase I of the process is a reduction phase, and hydrogen ( $\text{H}_2$ ) was supplied in the temperature zone (about 200°C) where only  $\text{NiO}$  can be reduced during the mixing powder. Stage II is the production of nickel carbonyl ( $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ ) so that the reduced Ni is easily separated from the mixture, and nickel carbonyl was produced by supplying CO gas to the mixture maintained at 80°C. Phase III was the final step in the selective recovery of Ni powder and  $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$  was heat-dissolved at 180°C to obtain high purity Ni. The purity of the Ni powder recovered through the Mond process is approximately 97.99% and is sufficiently reusable for industrial use.

## 제 1 장 연구 배경 및 필요성

최근 지구의 환경 문제가 중요한 관심사로 떠오르고 있는 가운데, 세계 각국은 이를 해결하기 위해 관련된 규제들이 국제적으로 제정되고, 환경보호를 위해 시행되고 있다. 그중 이산화탄소의 발생량 증가로 지구온난화에 의한 기후변화와 대기오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 최근 EU, 미국, 일본에서는 2020년까지 탄소배출허용량을 41%, 27%, 16%가량 감축할 예정이다. 자동차의 배출가스 규제도 강화되는 추세이며 환경오염에 대한 관심이 늘어나고 유가가 상승하면서 배기가스가 거의 없고 전기를 에너지원으로 사용하는 전기자동차가 차세대 산업으로 새롭게 조명 받고 있다. 현재 각국에서는 기존의 가솔린이나 디젤연료를 사용하는 내연기관 자동차 대신 전기를 사용하는 전기자동차가 공급중이며 연료전지자동차가 개발되고 있다.[1]

자원절약과 온난화 억제에 대한 관점에서부터 연비개선이 한층 엄격히 요구되고 있다. 동력시스템에 관한 요소기술 조합의 복합/최적화에 따라 향후 전기자동차용 전지시장은 각국 정부의 환경문제에 대한 의식 향상으로 전기자동차의 인지도가 높아져 2016년 전기차 판매는 774,384대로 전년대비 41.3% 증가하였으며 2020년 세계시장 전망은 약 800만대로 예상되며 연평균 성장률은 22%가 전망되고 있다.[2]

앞으로 전기자동차의 시장규모가 확대됨에 따라 전기자동차의 주

동력원인 배터리의 수요 역시 증가하게 될 것으로 예측되며 이에 따라 사용된 폐배터리를 폐기 시 매립과 소각문제 등이 발생되어 환경적인 문제가 대두되고 있다.

자동차의 전원으로 사용하기 위한 전지의 응용은 유가상승 및 이산화탄소 규제 등 녹색성장과 맞물려 급격한 자동차산업의 변화가 예상되며 이전 전기자동차의 에너지 저장시스템으로 리튬이차전지가 급부상하고 있다.

전기자동차용 리튬이차전지를 구성하는 주요 소재인 양극활물질은 전체 원가의 36%를 차지하고 있으며 핵심소재인 리튬, 코발트, 망간, 니켈 등은 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이므로 전기자동차용 리튬이차전지 폐 모듈에서 희유금속을 회수 및 고순도화하여 소재화하기 위해서 폐배터리의 재활용을 통하여 전략광물인 리튬, 니켈, 망간, 코발트를 국내에서 원료로의 확보가 가능하며 폐배터리로 인한 환경오염문제를 해결함으로써 전지산업의 활성화와 국내 제조산업의 경쟁력을 높일 수 있다.[3]

특히 리튬의 경우 2020년 이후 수요가 공급을 넘어설 것으로 전망되어 전기자동차용 리튬이차전지의 양극활물질로부터 탄산리튬 및 유가금속 회수는 매우 중요하다. 따라서 폐리튬이차전지의 양극 스크랩으로부터 유가금속을 회수하는 방법에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.[4]

2000년대 초기의 연구로서 Lee와 Kim은 폐리튬이온전지에서 분리한 양극물질인  $\text{LiCoO}_2$ 로부터 리튬과 코발트를 회수하기 위하여 질산 혹은 황산 침출 거동을 연구하였으며, 침출율을 향상시키기 위

하여 환원제인  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}_2$  등을 사용하여 최적의  $\text{LiCoO}_2$ 의 침출조건을 조사하였다[9]. 또한 2001년에 Lee와 Kim은 황산용액에서  $\text{LiCoO}_2$ 의 환원침출 거동에 대하여 자세하게 연구하였으며, 황산농도, 침출온도, 초기광액농도, 과산화수소 첨가량, 반응온도에 대한 조건을 확립하였다[8]. 2005년 Swalin 등은  $\text{LiCoO}_2$ 를 황산에 침출하여 용매추출법을 사용하여 순도 99.99% 이상의 황산코발트 용액을 회수하는 연구를 하였으며[5], 2010년 Lee와 Chung는  $\text{LiCoO}_2$ 를 황산에 침출하여 용매추출로 분리 및 정제를 하여 염기성 시약을 이용하여 수산화코발트 및 열처리를 통하여 99.98% 이상의 삼산화코발트를 제조하였으며, 리튬은 탄산나트륨을 이용하여 제조하는 연구를 수행하였다.[6] 그리고 NCM계에 대하여서는 2011년 Kim 등이 전기자동차용 페리튬이온전지 배터리팩을 물리적/화학적 처리를 통하여 니켈, 코발트, 망간 양극활물질 Precursor를 제조하였으며, 공침여액을 이용하여 탄산리튬을 제조하는 연구를 수행하였다 [12]. 그러나 기존의 이차전지 양극활물질을 재활용 방법은 먼저 유가금속인 코발트, 니켈, 망간을 회수하고, 리튬은 탄산나트륨을 사용하여 탄산리튬 형태로 회수하게 되는데, 이 경우 나트륨이 불순물로 작용하여 여러 번 수세 공정을 거쳐야 하는 단점이 발생한다.

또한 산 침출에 의한 유가금속 추출은 산 용매를 사용하기 때문에 공정이 끝난 후 산용매 처리에 고비용이 들고 환경오염 문제가 있으며, 중간생성물이 다량 발생하여 불순물로 작용하기 때문에 다수의 수세공정이 필요하게 된다.

이에 본 연구는 NCM 계 페 리튬 전지 전지분말 내에 Li 금속을

회수하기 위한 친환경적이며 단순공정으로 순도가 높은 회수물을 얻을 수 있는 NCM계 폐 리튬전지 양극활물질의 건식 회수 공정을 연구하였다. 환원성 분위기 (CO 및 CO<sub>2</sub>의 혼합분위기 또는 CO<sub>2</sub> 단독 분위기)에서의 열처리를 통하여 Li과 Ni, Mn, Co의 상분리 후 수침출을 통해 리튬과 Ni, Co, Mn의 용해도 차이를 이용하여 리튬회수를 진행하였다. 또 니켈 정제법의 일종인 Mond Process를 통하여 Ni의 선택적 회수 및 회수된 Ni과 Fe의 합성으로 Fe-Ni분말의 제조를 진행하였다.



## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 전기자동차 개요 [1]

자동차의 구동 에너지를 기존의 자동차와 같이 화석 연료의 연소로부터가 아닌 전기에너지로부터 얻는 자동차이다. 자동차에서의 배기가스가 전혀 없으며, 소음이 아주 작은 장점이 있다. 전기자동차는 1873년 가솔린 자동차보다 먼저 제작되었으나 배터리의 무거운 중량, 충전에 걸리는 시간 등의 문제 때문에 실용화되지 못하다가 공해문제가 최근 심각해지면서 다시 개발이 되고 있다.

전기자동차는 엔진이 전기 모터로 대체된 것 외에 내연기관 자동차들과 약간씩의 차이가 있다. 그러나 가장 큰 문제는 에너지의 공급원인 배터리이다. 배터리의 경량·소형화 및 짧은 충전시간은 전기자동차가 실용화되기 위한 필수적인 선결 조건이다.

국제적으로 통용되는 ‘전기차(EV, Electric Vehicle)’에 대한 정의는 ‘전기모터를 핵심동력으로 사용하는 자동차’로 한정한다. 정부는 ‘친환경자동차의 개발 및 보급 촉진에 관한 법률’에서 전기차, 태양광자동차, 하이브리드자동차, 연료전지자동차 등을 친환경차로 열거함으로써 Fig. 2.1에서와 같이 간접적으로 하이브리드차(HEV, Hybrid EV)와 연료전지차(FCEV, Fuel Cell EV)를 전기차(EV)와 구분한다. 전기차의 종류로는 전기모터만으로 구동되는 EV

와 전기플러그가 있어 전기를 외부에서 충전하는 ‘플러그인 하이브리드 전기차(PHEV, Plug-In Hybrid EV)’ 이 있다.

현재 상용화된 전기 자동차의 종류에도 모터와 전기 배터리 기능과 성능에 따라 Table. 2.1과 같이 나눌 수 있다.



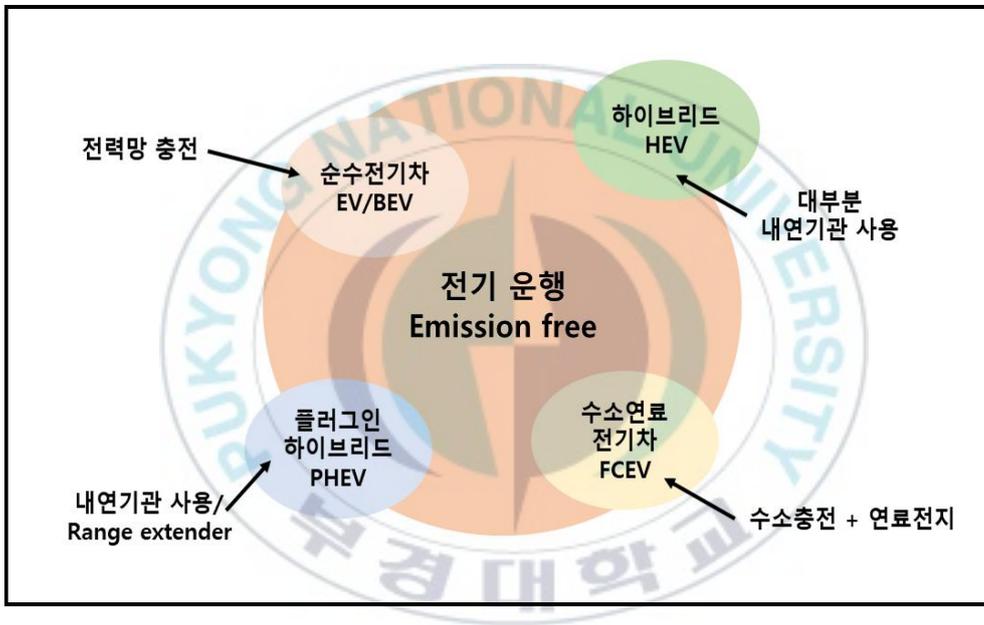


Fig. 2.1 Types of electric vehicle

Table. 2.1 Types of electric vehicle

| 구분                        | 구조/특징  | 구동전지                         |
|---------------------------|--|------------------------------|
| 하이브리드 (HEV)               | 전기모터와 가솔린 엔진을 함께 장착하여 오르막길이나 가속을 할 때는 엔진을 가동해 추진력을 얻고 내리막길 등에서 모터는 구동하며 운행하여 연비를 향상시킨 차량 | Ni-MH (니켈수소)                 |
| 플러그 인 하이브리드 (Plug in HEV) | 전기를 이용하여 충전한 전지로 주행하다가 전지 방전시 내연기관엔진과 전지의 동력을 동시에 사용하여 운행하는 자동차로 전기자동차에 근접한 차량           | Li-ion (리튬이온)                |
| 전기차 (EV)                  | 수소를 기본원료로 이온화과정을 통해 생산한 전기의 힘으로 모터를 돌려 구동시키는 차량  |                              |
| 수소연료전지차 (FCEV)            | 화석연료를 사용하지 않고 전지 충전만으로 운행이 가능한 실질적인 100%무공해 차량   | Hydrogen fuel cell (수소연료 전지) |

## 2.2 이차전지의 개요

### 2.2.1 전지의 종류

일반적으로 사용되는 전지 내부는 양극 및 음극 활물질을 고유로 가지고 있는 화학적 에너지를 전기화학적 반응인 산화-환원 반응을 통해 화학적 에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치를 말한다. 전지는 외부에서 전기에너지를 받음으로써 전지 내부와 반대 방향의 화학적 변화를 일으키게 하고 이를 저장한 후 다시 전기를 사용할 수 있도록 설계한 것이며, 충전과 방전을 반영구적으로 반복 할 수 있는 전지를 이차전지(secondary Battery) 또는 축전지(storage battery)라고 한다. 이차전지(secondary Battery) 또는 축전지(storage battery)와 반대로 일차전지(primary cell)는 충전이 불가능하고, 1회 사용으로 방전이 되면 사용이 끝나는 전지를 말한다. 현재 다양한 종류의 전지가 상용화되어 사용되며 각각의 전지의 구성요소와 용도는 아래 Table 2.2에 나타내었다.

Table 2.2를 보면 망간전지, 알칼리 전지, 리튬 전지로 크게 세 종류로 분리하여 나타내었으며, 망간전지는 양극재로 이산화망간 음극재로는 아연이 쓰이며 공칭전압은 1.5V이다. 알칼리 전지의 경우 양극재에 따라 구분이 되며 양극재로는 이산화망간, 산화은, 산화수은 등이 쓰이며 음극재로는 아연이 쓰이며 공칭전압은 1.5V~1.3V까지이다. 리튬전지는 충방전에 따라 1차와 2차전지로 나뉘며 양극재는 1차전지의 경우 다양하며 2차전지는 주로 리튬 금속산화물이 쓰이

는 것이 특징이다. 2차전지의 경우 주로 전기 자동차와 휴대폰 등에 쓰이며 다른 전지에 비해 고용량이며 높은 에너지 밀도를 가지는 것이 특징이다.



Table 2.2 Battery Configuration[5]

| 종류     | 이름           | 활물질       |      | 전해액   | 공칭전압 (V)  | 모양      | 용도  | 특징                   |
|--------|--------------|-----------|------|---|-----------|---------|---|----------------------|
|        |              | (+)극      | (-)극 |   |           |         |   |                      |
| 망간 전지  | 망간 전지        | 이산화 망간    | 아연   | 주요 염화 아연  | 1.5       | 원통형, 각형 | 라디오, 카세트, 완구, 손전등, 전기면도기, 시계              | 값싸다, 간헐 방전           |
| 알칼리 전지 | 알칼리 망간 1차 전지 | 이산화 망간    | 아연   | 수산화 칼륨  | 1.5       | 원통형, 각형 | 모터용, 강력라이트, 카세트, 카메라                      | 강전류, 연속 방전           |
|        |              | 이산화 망간    | 아연   | 수산화 칼륨  | 1.5       | 버튼형     | 카메라, 계산기                                  | 약전류, 전압 안정           |
|        | 산화 은 전지      | 산화은       | 아연   | 수산화 칼륨  | 1.55      | 버튼형     | 카메라, 계산기, 시계                              | 약전류, 전압 안정           |
|        | 수은 전지        | 산화 수은     | 아연   | 수산화 칼륨  | 1.35, 1.4 | 버튼형 등   | 카메라, 보청기, 시계, 라디오                         | 약전류, 전압 안정           |
|        | 공기 아연 전지     | 공기        | 아연   | 수산화 칼륨  | 1.4       | 버튼형     | 보청기                                       | 약전류, 전압 안정, 용량 큼     |
| 리튬 전지  | 리튬 1차 전지     | 이산화 망간    | 리튬   | 유기 전해액  | 3         | 동전형 등   | 카메라, 계산기, 측정기, 메모리백업(컴퓨터), 낚시대, IC카드, 군사용 | 약전류, 전압 안정, 장기 보존 가능 |
|        |              | 불화 흑연     | 리튬   | 유기 전해액  | 3         | 동전형 등   |   |                      |
|        |              | 산화동       | 리튬   | 유기 전해액  | 1.55      | 버튼형     |   |                      |
|        |              | 염화티오닐     | 리튬   | 염화티오닐   | 3.5       | 원통형     |   |                      |
|        | 리튬 2차 전지     | 리튬-금속 산화물 | 흑연   | LiX/유기용매 (LiPF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub> , LiClO <sub>4</sub> 등) | 3.7       | 원통형, 각형 | 전기자동차, 휴대폰 등 휴대 기기                        | 고용량, 높은 에너지 밀도       |

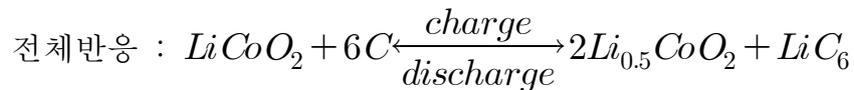
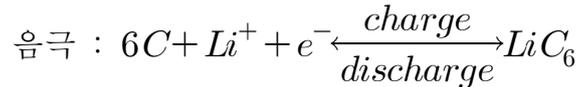
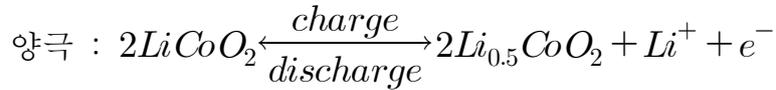
## 2.2.2 이차전지 개요 및 원리

이차전지는 한번 쓰고 버리는 일차전지와 달리 사용 후에도 다시 충전 과정을 거쳐 반영구적으로 수백회 이상 재사용이 가능한 전지를 말하며, 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈 금속수소 전지, 리튬이차전지, 레독스플로우전지, NaS 전지 등 많은 종류가 있다.

주로 대용량의 전기 저장에 이용되는 레독스플로우전지와 NaS 전지를 제외하고는 대부분이 일반적인 전자기기에 사용되고 있으며 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈-금속수소전지가 용량이 다소 큰 분야인 UPS, HEV, 전력저장 등에 이용되고 있다.[17]

기본적인 이차전지의 기본 원리는 전기 화학적 산화-환원 반응에 의해 발생하는 이온의 이동으로 전기를 발생시키고 그 반대 과정으로 충전되는 원리이다.

이온의 물질 상태가 양극과 음극에서 서로 달라 이때 발생하는 물질의 고유에너지 차이로 인한 전압차를 이용한다. Fig. 2.2에서 볼 수 있듯이 리튬이온전지의 경우 양극에 있던 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 음극의 가는 충전과 그 반대인 방전이 일어난다. 리튬이차전지는 일반적으로 Li 이온을 포함하는 전이금속산화물 (transition metal oxide)을 양극재료로 탄소를 음극재료로 사용하며 전해질은 액체 전해질을 사용한다. 양극과 음극의 전위가 서로 달라 이때 발생하는 물질의 고유 에너지 차이로 인한 전압차를 이용한다. 리튬이차전지의 가장 대표적인 형태는  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 이다.  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 의 반응 매커니즘을 아래의 식에 나타내었다.[18]



충전 시에는 양극에 존재하는 리튬이온이 음극의 layer 사이로 이동하게 되고, 방전 시에는 음극의 layer 사이에 저장되어 있던 리튬이온이 양극의  $\text{LiCoO}_2$  layer 사이로 이동하게 되며 이러한 반응을 통해서 리튬이차전지가 작동하게 된다.

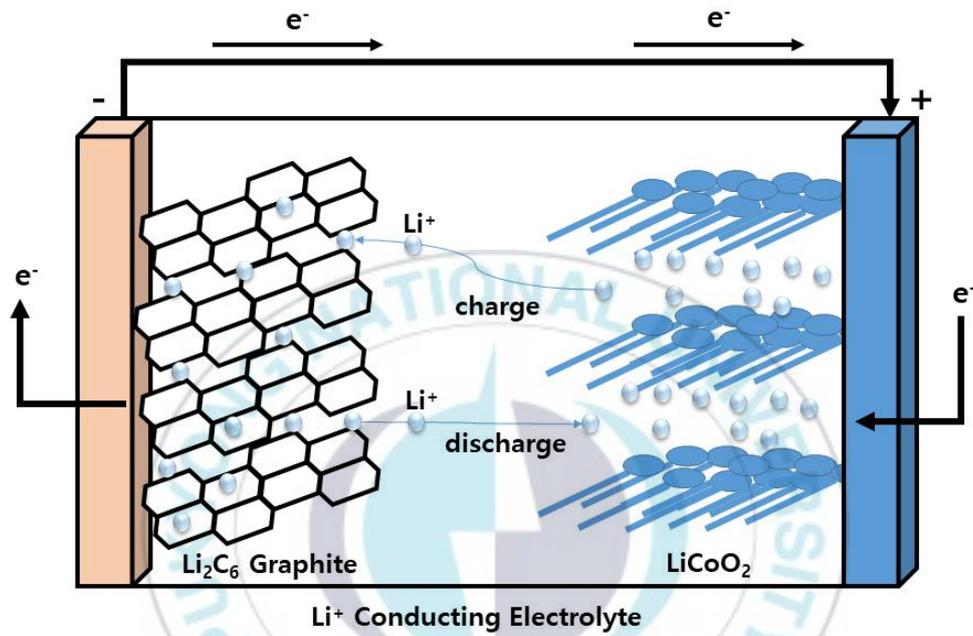
일반적인  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 를 양극활물질로 사용하는 리튬이온전지는 전압이 약 4V 정도로 높으며, 충/방전 시 가역전압 범위는 4.2V~2.5V이다. 이론적인 충, 방전 범위는 ( $\Delta x$ )는  $0 < x < 1$ 의 범이며,  $\text{LiCoO}_2$ 의 이론 비 용량은 아래 식과 같으며, 비 용량은 274mAh/g이 된다.

$$\text{비용량} : 26.8 \times 10^3 (\text{m}\cdot\text{Ah}/\text{F}\cdot\text{W}) \times \frac{\text{F}\cdot\text{W}}{97.87\text{g}} = 274\text{mAh/g}$$

이차전지의 종류와 특징을 Table. 2.3에 나타냈다. 납축전지는 1859년대 발명되어 군사용에서 무선 전화기용까지 다양하게 적용되어 왔으나 무겁고 에너지 저장 밀도가 낮다. 니켈카드뮴(Ni-Cd) 전

지는 1899년 개발되어 철도 차량용, 비행기 엔진 시동용 등 고출력이 요구되는 용도에 사용 되었지만 낮은 에너지 저장 밀도, 카드뮴의 유해성 및 메모리 효과(방전이 충분하지 않은 상태에서 재충전 시 전지의 실질 용량이 감소하는 현상) 등으로 사용이 감소 중에 있다. 니켈수소(Ni-MH) 전지는 1990년대 초반 일본에서 상용화되어 에너지 저장밀도 향상 및 중금속인 카드뮴을 제거한 전지로 현재 HEV에는 적용되었으나 메모리 효과 및 에너지 밀도가 낮은 단점이 있다.

리튬이차전지는 전해질로 무엇을 사용하느냐에 따라서 액체상 전해질을 사용하는 리튬이온전지, 젤형 전해질을 사용하는 리튬이온폴리머전지, 고체고분자 전해질을 사용하는 리튬폴리머전지로 분류할 수 있다. 리튬이온전지는 기존 전지대비 에너지 밀도가 3배가 높고 가벼워 사용량이 급증하고 있으나 가격과 안전성 측면에서 다소 취약하다. 리튬이온폴리머 전지는 액상형 전해질 대신 고분자 재료를 사용하여 전지의 안전성을 높이고 전지의 모양을 자유롭게 할 수 있는 장점이 있으나 타 전지 대비 가격이 높은 단점이 있다. 실제 의미의 리튬폴리머전지는 상온에서의 이온전도도가 충분히 확보되지 못해 상용화되지 않은 상태이다.



Electrode redox reactions on Charge :

- cathode oxidation :  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- Anode reduction :  $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6 \rightarrow \text{LiC}_6$

Fig. 2.2 리튬이온전지의 작동원리

Table. 2.3 이차전지 분류 및 비교

|       | 납축전지                           | Ni-Cd 전지         | Ni-Mn 전지      | Li-ion 전지         |
|-------|--------------------------------|------------------|---------------|-------------------|
| 적용전압  | 1.9V                           | 1.2V             | 1.2V          | 3.6V              |
| 양극    | PBO <sub>2</sub>               | NiOOH            | NiOOH         | LiMO <sub>2</sub> |
| 음극    | PB                             | Dc               | MH            | C                 |
| 전해액   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KOH              | KOH           | Li염+유기용매          |
| 에너지밀도 | 70Wh/L                         | 90Wh/L           | 200Wh/L       | 300Wh/L,<         |
| 충전특성  | 급속충전가능                         | 초급속<br>충전가능      | 급속충전가능        | 급속충전가능            |
| 방전특성  | 대전류<br>방전 가능                   | 대전류<br>방전 가능     | 중 부하          | 중 부하              |
| 장점    | 넓은 작동<br>온도                    | 급속방전             | 안정성           | 고용량               |
| 단점    | 무거움                            | 환경오염             | 나쁜<br>고온특성    | 저안정성              |
| 가격    | 저가                             | 중가               | 중가            | 고가                |
| 주요 용도 | 자동차/산업용                        | 군용 Power<br>tool | HEV,<br>무선전화기 | 휴대용 기기            |

### 2.2.3 리튬이차전지 세계시장 동향

세계 리튬이차전지 시장은 과거 산요(SANYO), 소니(SONY) 등 일본기업이 주도하였으나, 최근 삼성SDI, LG화학, BYD 등 한국과 중국기업이 급격히 성장하여 주도권 확보를 위해 경쟁하고 있으며, 삼성SDI는 2011년부터 IT기기 관련 리튬이차전지 제조분야에서 시장점유율 1위를 차지하고 있다.

LG화학은 현대기아차를 비롯하여 GM, 포드, 르노, 볼보 등 다양한 자동차 업체와 전지 공급 계약을 체결하고, 중대형 이차전지 분야의 세계 시장 점유율 확대를 위해 협력 중이다.

Fig. 2.3은 리튬이차전지의 세계시장 전망을 그래프로 나타내었으며 Table. 2.4는 세계 지역별 리튬이차전지 시장 전망을 볼 수 있다. 리튬이차전지 세계 시장은 2013년에는 17,584백만 달러에서 2020년에는 76,397백만 달러 규모로 성장이 전망되고, 연평균 23.3%의 성장률을 보일 것으로 예상된다.



Fig. 2.3 리튬이차전지 세계시장 전망 [24]

Table. 2.4 세계 지역별 리튬이차전지 시장 전망

| Year | 북미<br>(\$ Million) | 유럽<br>(\$ Million) | APAC<br>(\$ Million) | LATAM<br>(\$ Million) | ROW<br>(\$ Million) |
|------|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| 2012 | 4,886.5            | 2,383.6            | 8,800.4              | 356.9                 | 578.6               |
| 2013 | 6,096.0            | 2,781.2            | 7,670.0              | 407.8                 | 629.7               |
| 2014 | 7,938.4            | 3,325.8            | 8,845.1              | 471.6                 | 711.1               |
| 2015 | 10,458.6           | 4,034.7            | 10,342.1             | 561.4                 | 797.6               |
| 2016 | 13,572.1           | 4,947.3            | 12,108.7             | 674.7                 | 903.8               |
| 2017 | 18,244.5           | 6,193.3            | 14,577.1             | 836.7                 | 1,028.4             |
| 2018 | 23,923.9           | 7,637.2            | 17,399.6             | 1,033.7               | 1,199.0             |
| 2019 | 30,554.3           | 9,340.7            | 20,829.5             | 1,238.7               | 1,361.2             |
| 2020 | 37,646.5           | 11,164.9           | 24,510.9             | 1,502.6               | 1,572.7             |
| GAGR | 29.7%              | 22.0%              | 18.1%                | 20.5%                 | 14.0%               |

#### 2.2.4 리튬이차전지 용도별 시장동향

일반적으로 리튬이차전지는 크게 용량별로 소형, 중대형으로 구분되어지며 리튬이차전지를 가장 많이 사용하는 분야는 IT 기기, 전기자동차, 에너지저장장치 등에 가장 많이 사용된다. Table. 2.5에 리튬이차전지의 3대 용도에 대해 나타내었으며 현재 리튬이온전지의 가장 대표적인 시장은 IT기기의 휴대폰 및 노트북 등에 사용되며 중대형으로는 최근 성장하고 있는 전기자동차시장과 에너지저장장치(ESS)시장에서 사용되고 있다. 특히 전기자동차용 리튬이차전지의 경우 기존에 사용되는 LCO에서 NCM으로 변화되고 있는 추세이다.

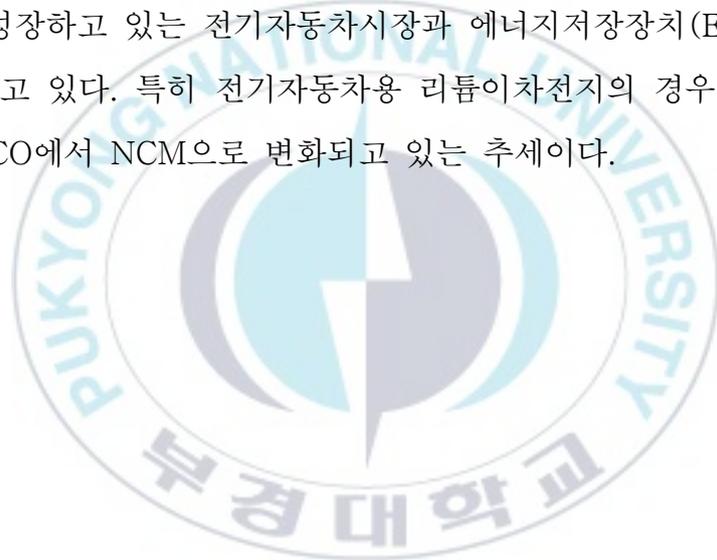


Table. 2.5 리튬이차전지의 3대 용도

| 구분  | 용도      | 주요 특징  |
|-----|---------|--|
| 소형  | IT기기    | 현재 리튬이온전지에서 가장 대표적인 시장<br>- 사용시간의 증대 및 소형화, 경량화 중요   |
| 중대형 | 전기자동차   | 하이브리드 자동차, 전기자동차 등에 사용<br>- 친환경자동차에 사용<br>- 고출력(노트북전지의 50배),내구성(15년이상),<br>폭발위험에 대한 안정성 향상이 필요 |
|     | 에너지저장장치 | 풍력, 태양광 발전 등에 에너지저장장치에 사용<br>- 고정형 전지로 자동차용 보다 요구조건 적음   |

#### 2.2.4.1 IT 기기용 리튬이차전지 세계시장 전망

최근 전체 리튬이차전지 시장에서 IT기기 관련 시장은 2013년에는 전체 대비 60.4%로 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 나타났으며, 2020년에는 다른 용도의 전지시장 확대로 인해 전체 시장의 약 24%를 차지할 것으로 전망된다. IT기기 관련 현 리튬이차전지 시장은 2013년 10,625백만 달러에서 2020년 18,285백만 달러 규모로 성장이 전망되며, 연평균 8.1%성장을 보일 것으로 전망 된다. IT기기 관련 리튬이차전지 세계 시장 전망에 관한 내용을 Fig. 2.4에 나타내었다.





Fig. 2.4 IT 기기 관련 리튬이차전지 세계 전망 [24]

#### 2.2.4.2 전기자동차용 리튬이차전지 세계시장 전망

전기자동차용 리튬이차전지 시장의 2103년 3,210백만 달러에서 2020년 22,920 백만달러 규모로 성장이 예상되며, 연평균 32,4%로 성장할 것으로 예상된다. 세계 전기자동차 시장은 2013년 225만대에서 2020년 677만대 이상으로 확대됨에 따라 연평균 17% 이상 증가될 것으로 예상되며 전기자동차 시장 활성화에 따라 리튬이차전지 시장도 크게 확대될 것으로 판단된다.





Fig. 2.5 전기자동차용 리튬이차전지 세계시장 전망[24]

#### 2.2.4.3 에너지저장장치용 리튬이차전지 세계시장 전망

에너지저장장치용 리튬이차전지의 경우 2013년 1,204백만 달러에서 2020년 28,732백만달러 규모의 성장이 전망되며, 연평균 57.3%의 성장을 보일 것으로 예상된다. 전체 리튬이차전지 시장에서 에너지저장장치 관련 시장은 2013년 전체 대비 약 6.8% 차지하는 것으로 나타났으나, 2020년에는 전체 시장의 약 37.6%까지 크게 확대될 것으로 전망된다.





Fig. 2.6 에너지저장장치 관련 리튬이차전지 세계시장 전망[24]

## 2.2.5 리튬이차전지의 구성

리튬이차전지의 구성요소는 양극활물질, 음극 활물질, 전해질, 분리막의 전지의 기본 4대 구성요소로 구성되어 있으며 집전체 외장재, 보호회로 등 안전장치나 부수적인 장치들로 이뤄져있다. Fig. 2.7은 리튬이차전지의 구성을 도식화한 것으로 양극활물질이 전체의 35%로 가장 많은 비중을 차지하는 것으로 확인된다.

양극활물질은 외부 도선으로부터 전자를 받아 양극활물질이 환원이 되는 전극으로 전지에서 리튬의 공급원으로써 전지의 충전, 방전 시 리튬 이온이 방출 및 흡수되어 전기를 발생시킨다. 음극 활물질은 음극활물질이 산화되면서 도선으로 전자를 방출하는 전극으로 충전 시 리튬 이온을 흡수하고 방전 시 리튬 이온을 양극활물질로 방출하여 전기를 발생시킨다. 전해질은 양극활물질과 음극 활물질 사이에서 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있는 이동 통로 역할을 하며 분리막은 양극과 음극의 물리적인 접촉을 막아 단락을 방지하는 격리막이다.

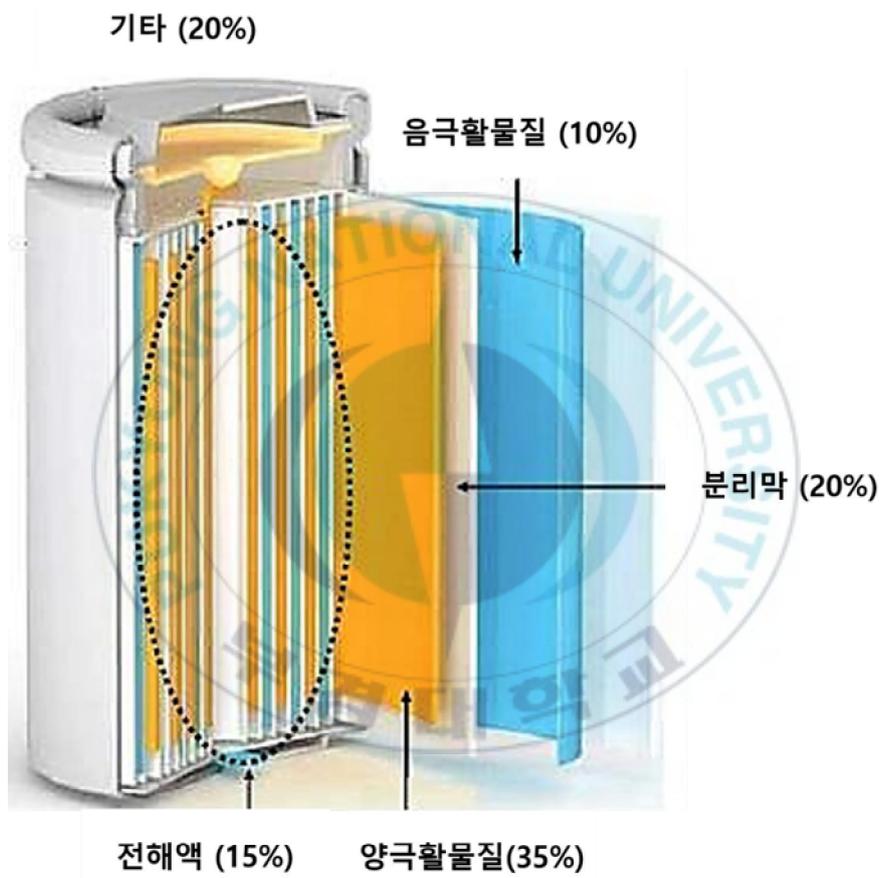


Fig. 2.7 리튬이차전지의 구성

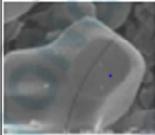
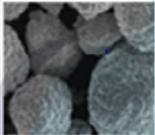
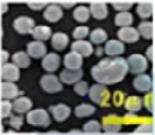
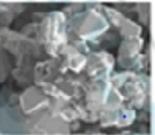
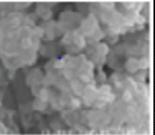
## 2.3 리튬이차전지의 양극활물질

### 2.3.1 리튬이차전지의 양극활물질의 종류 및 특성

리튬 이차 전지의 양극활물질은 전자를 얻어 양이온과 자신은 환원되는 물질이며 내부 구조 사이로 이온이 1차원부터 다차원적으로 이동할 수 있는 이온의 통로를 가지는 재료를 사용한다. 대부분의 양극재로 사용되는 재료는 천이금속산화물이며 리튬 이온은 양극활물질은 전기적 중성을 유지하게 된다. 일반적으로 양극활물질은 충전 시 결정격자 내에서 리튬이온을 탈리시켜 결정 격자내로 삽입시키는 방식으로 리튬이온을 저장하는데 층상구조를 가지는 산화물들은 리튬이온 삽입층이 존재하는 결정구조를 가지고 있다. 양극활물질에 요구되는 특성은 충전 및 방전 시에 리튬 이온의 삽입, 탈리가 쉬워야 되며 넓은 범위의 조성에서 가역적 반응이어야 하며 단위 무게 또는 부피당 고용량이며 소재가 가볍고 구조가 치밀해야 되며 고출력을 위하여 전자전도도 및 이온전도도가 높아야 한다. 또 전해질 등과 반응하지 않도록 화학적으로 안정해야 되며 열적으로 안정해야 되며 충전과 방전 시 구조와 부피의 변화가 적어야 한다.[20-22]

결정구조에 따라 양극활물질의 특징이 다르며 대표적인 구조는 스피넬구조, 올리빈구조, 층상구조의 3가지이다. 스피넬 구조는 3차원적 배열을 이루고 있으며  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ 가 대표적인 물질이다.  $\text{LiMPO}_4$  형태의 올리빈구조는 조밀육방구조이며  $\text{LiFePO}_4$ 가 대표적 물질로 알려져 있다. 리튬이온은 2차원 평면을 통해 삽입 및 탈리가 이루어지게 되며 대표적인 양극활물질의 비교는 Table 2.6.에 나타내었다. [20-22]

Table 2.6. 리튬이차전지의 양극활물질 비교

| 구분   | LCO  | NCM  | NCA  | LMO   | LFP  |
|------|--|--|--|---|--|
| 분자식  | LiCoO <sub>2</sub>   | Li(Ni,Co,Mn)O <sub>2</sub>   | Li(Ni,Co,Al)O <sub>2</sub>   | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | LiFePO <sub>4</sub>  |
|      | 층상구조   | 층상구조   | 층상구조   | 스피넬구조   | 층상구조   |
| 구조   |  |  |  |  |  |
| 전지용량 | 145mAh/g   | 120mAh/g   | 160mAh/g   | 100mAh/g  | 150mAh/g   |
| 작동전압 | 3.7V   | 3.6V   | 3.6V   | 4.0V  | 3.2V   |
| 안정성  | 높음   | 다소높음   | 낮음   | 높음  | 매우높음   |
| 수명   | 높음   | 중간   | 높음   | 낮음  | 높음   |
| 난이도  | 쉬움   | 다소 어려움   | 어려움  | 다소 어려움  | 어려움  |
| 용도   | 소형   | 소형 · 중대형   | 중형   | 중대형   | 중대형  |
| 가격   | 25~28 \$/kg  | 20~23 \$/kg  | ~21 \$/kg  | 8~9 \$/kg   | ~20 \$/kg  |
| 국내업체 | 엘엔에프   | 엘엔에프<br>에코프로   | 에코프로   | 휘닉스 소재  | 한화케미칼  |
| 해외업체 | Umicore<br>Nicha   | Umicore<br>Nicha   | Nicha<br>Toca  | Nicha<br>BVD  | A123<br>BVD  |

### 2.3.1.1 $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ 특징

현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 LCO( $\text{LiCoO}_2$ ) 양극활물질은 가장 먼저 상업화에 성공하여 최근 3년 전까지 거의 대부분의 리튬 이차 전지용 양극활물질로 사용되었다. LCO( $\text{LiCoO}_2$ )는 Li과 Co, O 각각의 원자가 층층이 배열되어있는 층상구조의 화합물로 전체적 구조는 Fig. 2.8에 나타내었다. LCO는 O3 암염구조의 111면을 따라  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Co}^{3+}$ 가 규칙적으로 배열하는 O3 구조를 갖는다. 이론용량은 274mAh/g이나 4.3V(half cell)에서 사용할 수 있는 용량은 약 절반정도를 상회한다. 용량을 높이기 위해서 4.2V 이상으로 상한전압을 올리면 hexagonal과 monoclinic간의 상전이가 발생하며 이러한 상전이는 사이클 특성을 열화시키게 된다. 또 다른 사이클 감소의 원인으로는 고전압 충전에 따른 코발트의 용출과 전극표면에서의 국부적인  $\text{CoO}_2$  layer의 존재가 보고되고 있다. 한편 대량 생산시 완벽한 양론비의  $\text{LiCoO}_2$  표면을 얻지 못함으로써 발생하는 성능열화가 알려져 있다.[22]

상전이를 억제하기 위해 Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Mn 등의 이종금속 치환 연구 및 수명특성 향상을 위한 금속산화물 코팅이 활발하게 연구되었다. 이 가운데 상업적으로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 코팅과 Mg이 도핑된  $\text{LiCoO}_2$ 가 전지에 채택되어 널리 적용되고 있다.[22]

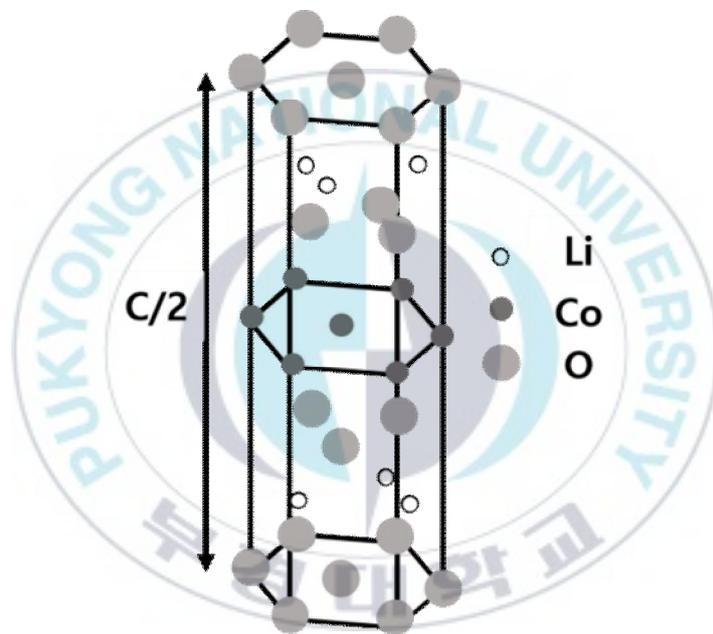


Fig. 2.8 LCO (LiCoO<sub>2</sub>) 양극활물질의 결정구조

### 2.3.1.2 Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>의 특징

최근에는 LCO, LNO, LMO의 장점을 혼합한 3원계 양극활물질이 각광받고 있으며 니켈, 코발트, 망간의 3가지 금속이 주성분을 이루고 있다. Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>의 삼성분계 양극활물질은 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 층상구조의 양극활물질로 작동 전압 및 용량 또한 LiCoO<sub>2</sub>와 비슷하지만 Ni, Mn을 적정량을 첨가해줌으로써 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 저렴한 가격을 가지며 고전압 영역에서 안정성을 가질 수 있다는 장점을 가진다.

Ni은 전지에서 고용량화에 도움이 되는 원소이며, Mn은 가격을 저렴하게 해줄 수 있다는 장점을 가지며 Co함량을 조절해줌으로써 고출력특성을 가지게 해주는 원소로써 적절한 비율로 혼합하여 양극활물질을 제조할 때 고효율의 전지를 제조할 수 있게 된다.[22]

Fig. 2.9에서 볼 수 있듯이 삼성분계 재료는 Ni, Co, Mn 금속간 조성 및 Li/M비에 따라 다양한 용량, 출력, 안정성 등의 특성이 나타난다. Li/Me비 1.0 이상의 조성에서 전지 특성 향상이 보고되고 있으며 전기차 적용을 목적으로 Li/Me비가 1.0 이상으로 설계된 제품이 개발 및 검토 중에 있다. 현재 생산중인 삼성분계 조성은 Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>, Li[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub> 등이며, 점차 Co함량을 최소화하는 조성으로 개발되고 있으며 현재 셀업체에서는 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> 삼성분계를 LiCoO<sub>2</sub>와 Blending 혹은 단독으로 사용 중에 있다. NCM (Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub>)계 양극활물질은 현재 주로 하이브리드 전기자동차용 고용량 양극재로 적용되어지고 있다.[22]

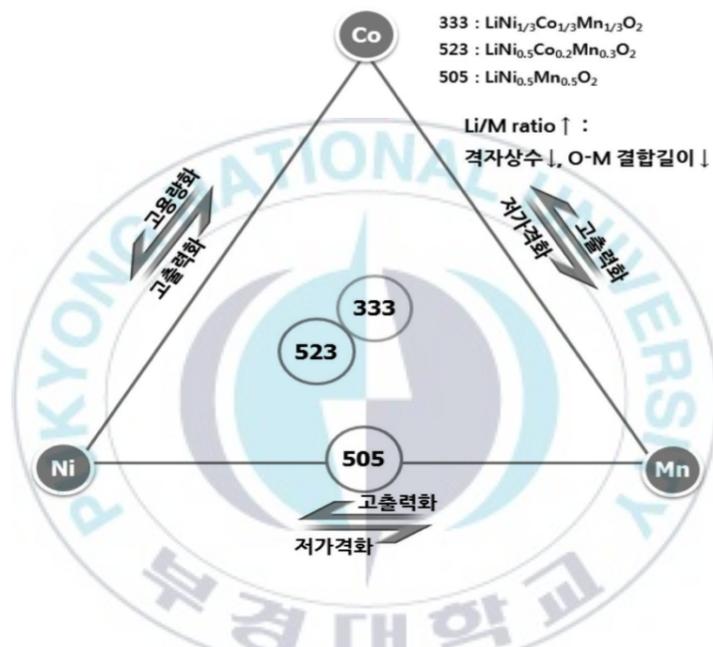
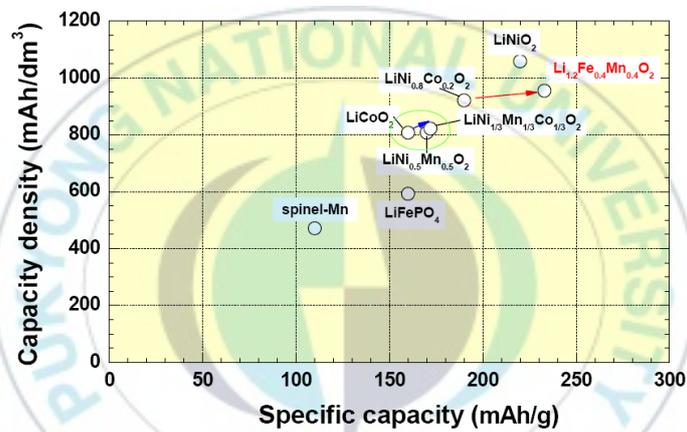


Fig. 2.9  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  삼성분계의 금속조성비에 따른 전지설계

### 2.3.1.3 LiNiO<sub>2</sub>의 특징

LiCoO<sub>2</sub>와 동일한 결정구조( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>)를 갖는 양극재인 LiNiO<sub>2</sub>의 작동전압은 3.7V이며 이론 용량은 275mAh/g이다. 코발트 대비 낮은 원재료 가격 및 높은 에너지밀도로 관심을 모으고 있으나 리튬이온과 니켈이온의 자리바꿈 현상으로 인해 제조가 용이하지 않으며 리튬 탈리에 의해 구조가 불안정해지고 이로 인해 사이클 특성, 저장 안정성, 고온시의 안정성이 크게 떨어지게 된다. 이의 해결을 위해 Ni의 일부를 Co로 치환한 LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 및 여기에 이중 금속 Mn, Al 등을 추가 도핑하여 안정화 시키는 연구가 활발히 진행되었다. 전지에는 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub>의 조성이 적용되고 있으며 안정성 등 많은 문제점을 안고 있지만 고용량화 요구에 의해 지속적인 연구가 진행 중에 있다. Fig. 2.10에 Ni, Co, Mn 금속 조성에 따라 전기화학특성이 다른 것을 나타내었다.[22]



출처 : 리튬이차전지 산업 동향(한국수출입은행), 2014

Fig. 2.10 Ni, Co, Mn 금속조성에 따른 전기화학특성

#### 2.3.1.4 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 특징

LiM<sub>ex</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>는 기존 Co, Ni 소재 대비 낮은 원재료 가격, 고효율 충방전성, 높은 열안정성 등으로 전기차용 대형전지의 양극재로 기대를 모으고 있으며 실제 적용 중에 있다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 망간이 16d octahedral site를 리튬이 8tetrahedral site(16C)로 이동한 후 다시 tetra-hedral site로 이동하는 확산거동을 보인다. 충전시에는 1몰의 리튬이 2개의 스텝을 거쳐 λ-MnO<sub>2</sub> 상으로 가역적인 상전이를 하게된다. 한편 2.8V에서는 리튬이 16C site로 추가로 삽입되어 tetragonal Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 상전이 된다.[22]

사이클 초기에 발생하는 급격한 용량 감소는 충전 시 산소의 손실에 의한 것으로 보고되고 있으며 고온에서의 용량감소 원인으로 망간 용출, 구조적 불안정성 등이 보고되었다. 산소결핍 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 cubic 구조에서 tetragonal 구조로의 상전이를 수반하므로 이에 따라 사이클 특성의 열화가 발생하며 양론 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>을 통한 고온특성 개선 결과가 보고되었다. 양극으로부터 용해된 Mn 이온은 음극에 전착되어 열화를 촉진시킨다. 이의 해결을 위해 표면코팅, 비표면적 제어, 이중금속 도핑, 타 양극소재와의 Blending 등이 꾸준히 시도되고 있다.[22]

### 2.3.1.5 LiFePO<sub>4</sub>의 특징

Orthorhombic구조를 갖는 LiFePO<sub>4</sub>의 이론용량은 170mAh/g이며 친환경적이고 원재료가 매우 저렴한 재료이다. 충방전 간의 구조 유사성으로 인해 우수한 사이클 및 열안정성을 갖고 있어 전기차용 전원과 같은 대현전원의 양극재로 적용되고 있다. 올리빈계 LiMnO<sub>4</sub>는 NASICON Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 같은 폴리아니온 화합물의 일종으로 2차원 리튬 확산 채널을 갖고 있다. 이 재료는 산소의 구조가 육방 밀집 충전되어 강하게 결합하기 때문에 Li이온의 이동이 원활하지 못하고 제한되며 또한 낮은 전기전도도를 갖는다. 이를 극복하기 위해 입자 크기를 줄이거나 도전성 카본 코팅 연구가 활발히 진행되고 있으나 입경을 줄이면 전극밀도가 줄어들며 코팅함량을 높이면 에너지밀도 저하가 수반되는 문제가 있어 전지의 최적설계가 필요한 부분이다. 한편 도전성 phase인 Fe<sub>2</sub>P를 도입한 LiFePO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>P의 성능향상 및 합성과정 중 비결정질 피막을 형성시켜 획기적인 고율 특성 향상을 이끌어낸 결과가 최근 보고되었다. 고전압용 인산염계 양극재인 LiCoPO<sub>4</sub>와 LiMnPO<sub>4</sub>계는 각각 4.1, 4.8V의 높은 작동전압을 가지나 LiFePO<sub>4</sub> 대비 용량은 크지 않다. 충전시에 Mn<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>과 Co<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phase의 존재가 보고되고 있으며 분해반응에 의한 산소의 방출로 야기되는 안전성 문제의 해결이 필요하다.[22]

## 2.4 리튬이차전지의 회수 및 재생기술 동향

리튬이차전지의 회수 및 재생 방법으로는 크게 물리적 공정과 화학적 공정이 있는데 물리적 공정으로는 기계적 분리 공정 (Mechanical separation processes), 열처리 공정 (Thermal treatment), 기계화학적 공정 (Mechanochemical processes), 용해 공정 (Dissolution processes) 등이 있으며 화학적 공정으로는 산 용출 (Acid leaching), 생물적 용출 (Bio leaching), 용매 추출 (Solvent extraction), 화학적 침전 (Chemical precipitation), 전기화학적 공정 (Electrochemical processes) 등이 있으며 리튬이온전지의 회수 및 재생기술에는 이러한 여러 가지 공정들을 복합적으로 사용하는 경우가 많다. 리튬이차전지의 회수 및 재생방법의 여러 가지 공정들을 Fig. 2.11에 나타내었다.[25]

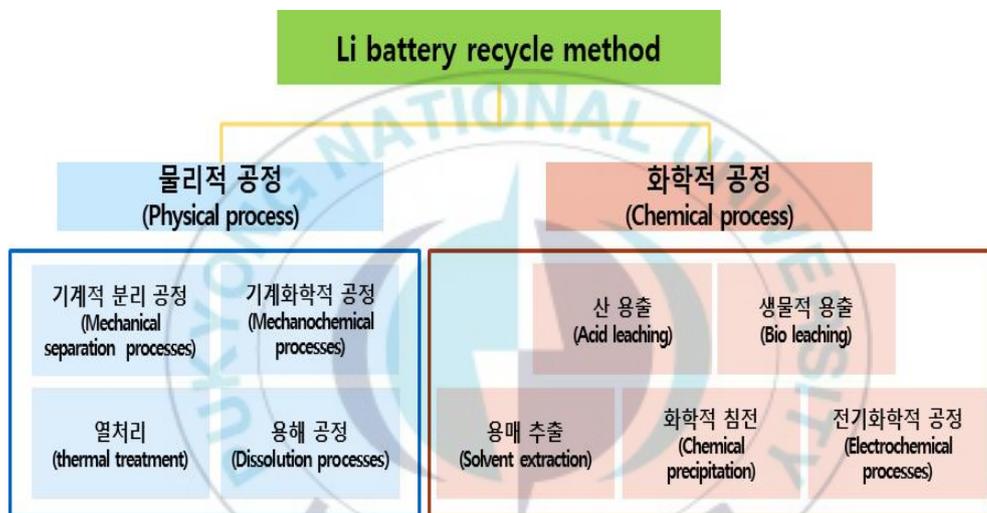


Fig. 2.11 리튬이차전지의 재활용 공정

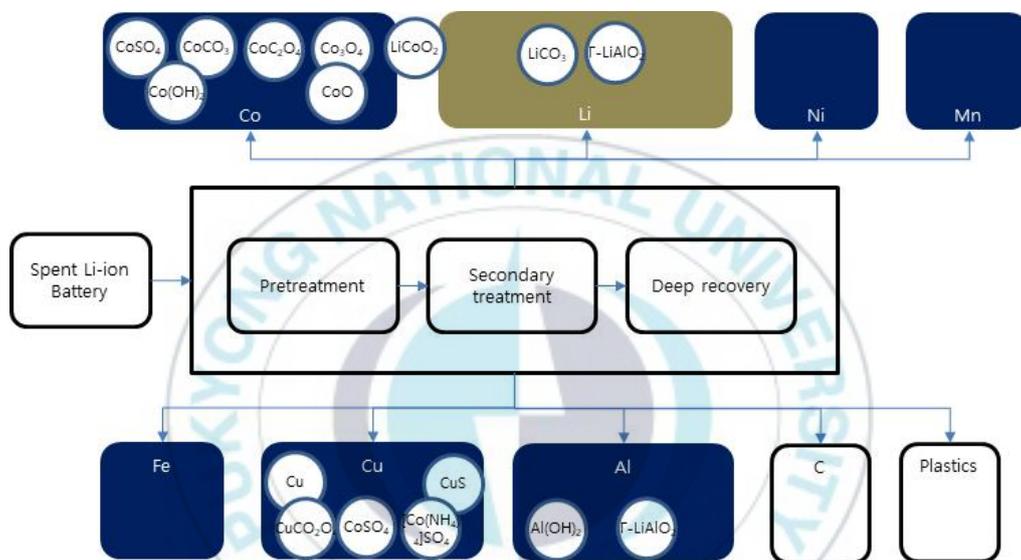
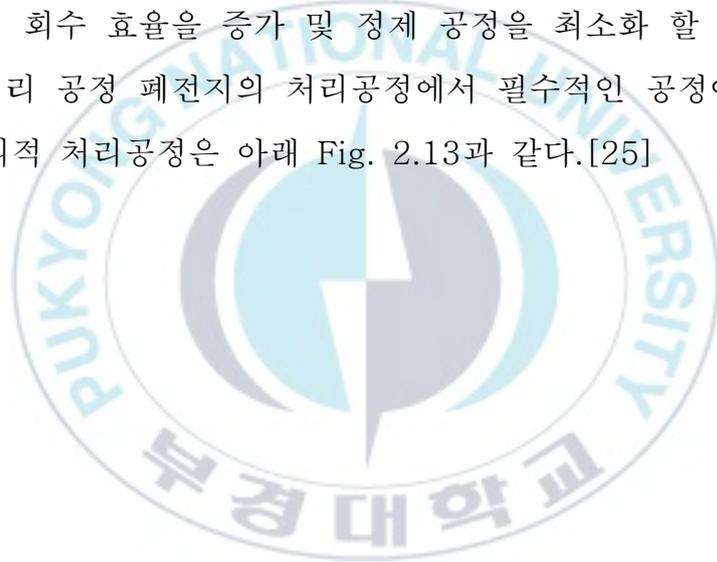


Fig. 2.12 Complete recycling process of Wasted Li-ion battery [26]

### 2.4.1 물리적 공정

물리적 처리 공정은 화학적 처리 공정의 전단계로, 전지를 물리적인 방법으로 해체하여, 전극활물질을 다른 구성 물질과 분리 및 회수가 가능하도록 만드는 공정이라 할 수 있다.

물리적 공정은 파, 분쇄를 통해 전지 입자를 작게 하여 단면적을 증가시켜 이후 화학적 처리 공정에서 반응하는 단면적의 증가를 통한 금속의 회수 효율을 증가 및 정제 공정을 최소화 할 수 있으며, 물리적 처리 공정 폐전지의 처리공정에서 필수적인 공정이라 할 수 있다. 물리적 처리공정은 아래 Fig. 2.13과 같다.[25]



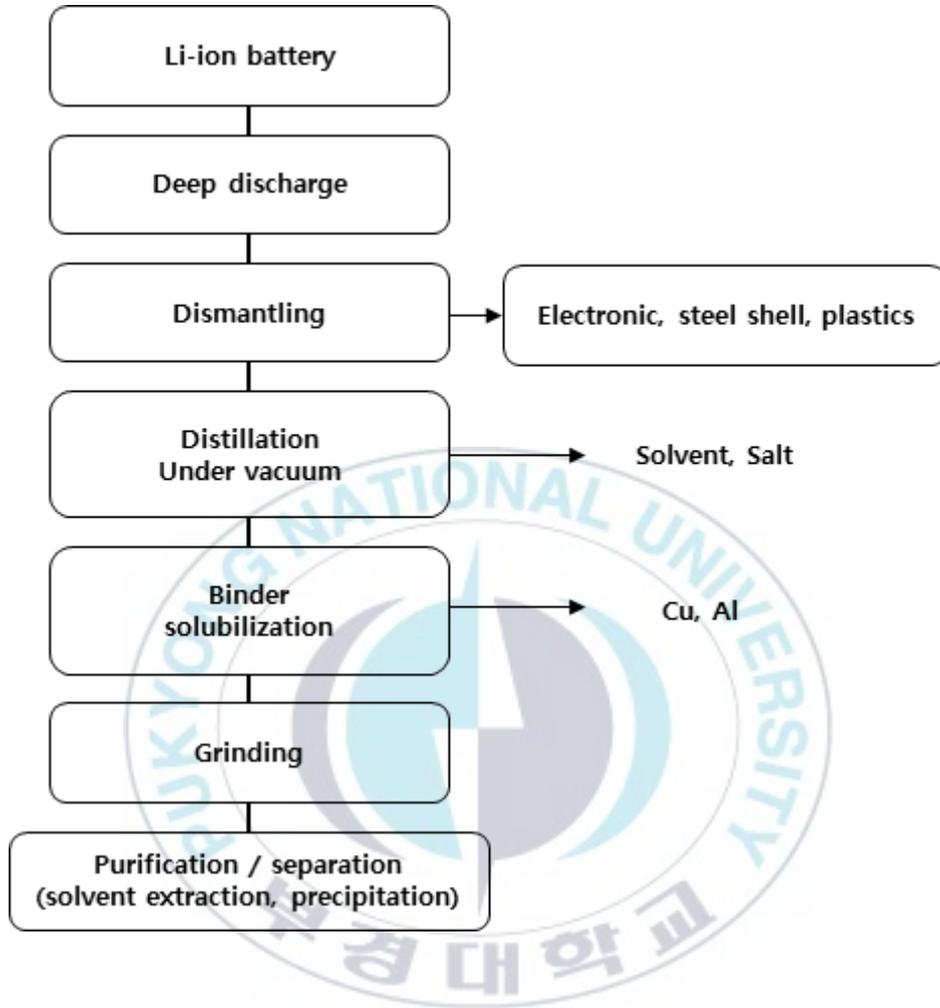


Fig. 2.13 리튬이온배터리의 물리적 공정의 공정 흐름도

#### 2.4.1.1 기계적 분리 공정

다른 배터리와 달리 리튬이온 배터리는 재사용 공정 중에 리튬이 공기에 노출된 상태에서 기계적인 충격을 받으면 라디칼 산화 반응에 의해 폭발할 우려가 있다. 따라서 중금속을 회수하기 전에 반드시 사전 기계적 분리 공정이 필요하다. 기계적 분리는 폐기물의 부피를 줄이는 장점도 있다.[25]

#### 2.4.1.2 열처리 공정

열처리는 불용성의 유기첨가물과 접착제를 분리시킬 수 있도록 100~150℃의 공기로 가열하는 곳이다. 이 공정은 소온 산 용해 과정 후의 중간 단계로도 이용될 수 있다. 가열 시간은 표준화되어 있지 않지만 2시간을 초과하지 않는다. 열처리 공정이 간단하고 편리하다는 장점이 있으나 대량의 다이옥신, 염소계 화합물, 수은 등을 배출하게 되므로 연소시에 발생하는 가스 및 연기를 정화하는 장치가 반드시 필요하다는 단점이 있다.[25]

#### 2.4.1.3 기계화학적 공정

널리 사용되는 기계화학적 공정으로는  $\text{LiCoO}_2$  처리를 위한 연마 공정으로 코발트와 리튬 회수를 위한 산 용해가 가능하도록 표면적을 넓히는 것이다. 용해 공정은 유기반응물을 사용하여 폴리비닐리

덴 플로라이드(PVDF : polyvinylidene fluoride)와 같은 접착제 물질을 녹이게 된다.[25]

#### 2.4.1.4 용해 공정

용해 공정은 사용한 배터리에서 가치 있는 물질들을 회수하는데 있어서 효율성이 높다. 이 공정은 전극(음극과 양극)을 충전지에 접착시키는 PVDF를 용해시키는 것이므로 PVDF와 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE : polytetrafluoroethylene)을 용해시킬 수 있으며 적절한 유기 용제를 선택하는 것이 중요하다.[25]

#### 2.4.2 화학적 공정

화학적 처리 공정은 정교한 분리 및 정제를 위한 기술이다. 물리적 처리공정 후 배출된 전극활물질에는 알루미늄과 구리포일을 비롯한 다양한 이물질이 남아있으며, 이런 전극활물질 내의 리튬산화코발트 뿐만 아니라 카본, 바인더, 극판의 완전한 분리를 위해 매우 정교한 기술이 필요한데 여기서 적용되는 공정이 화학적 처리공정이다. 대표적인 기술로는 용해(dissolving), 산 침출(acid leaching), 생물학적 침출(bioleaching), 용매 추출(solvent extraction), 약품침전(Chemical precipitation), 전기화학 공정(Electrochemical processes) 등이 있으며 공정의 대략적인 process는 Fig. 2.14과 같다.[25]

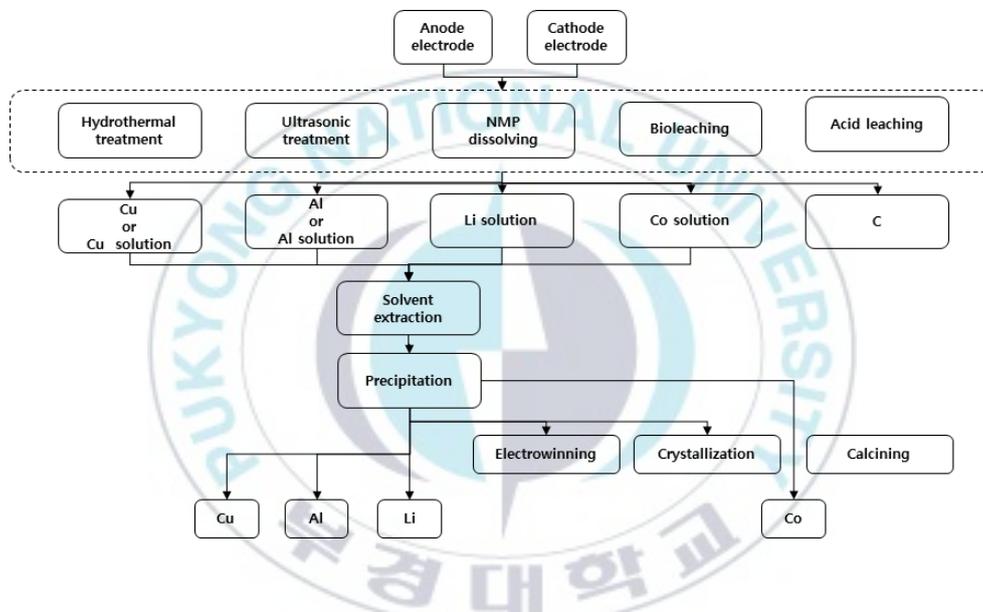


Fig. 2.14 리튬이온배터리의 화학적 공정 흐름도 [26]

### 2.4.2.1 용해(Dissolving) 공정

용해 공정은 폐 리튬이온전지에서 주요 구성 물질 회수의 효율성 증대를 목적으로 한다. 전극활물질과 구리-알루미늄 분리막을 접착시키고 있는 유기물의 접착력을 약하게 하여 분리가 용이하게 만든다. 바인더 용액은 산에 용해되지 않기 때문에 여과 후에 남아있는 특성을 이용하여 전극활물질로부터 바인더와 같은 유기물을 쉽고 효과적으로 분리시킨다.[25]

### 2.4.2.2 산 용출 공정

용출은 액상의 용제를 사용하여 하나 또는 그 이상의 용질을 고체로부터 추출해 내는 것으로 고체상의 용재에서 액체상의 용매로의 확산을 통하여 원래 있던 물질로부터 분리하는 방법이다. 양극으로 널리 사용되는  $\text{LiCoO}_2$ 는 일반적인 화학적 용매에는 쉽게 녹지 않기 때문에  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ 과 같은 유기산을 이용한다.[25]

### 2.4.2.3 생물적 용출 공정

생물적 용출은 산업적 수요가 많지 않은 일반적인 폐기물을 저비용으로 효율적으로 처리하는 방법으로 미생물을 이용하여 물에 잘 녹지 않는 금속 황화물을 물에 녹는 금속 황화물로 변화시키는 것과 같이 무기질을 생물학적으로 산화하는 공정이다.[25]

#### 2.4.2.4 용매 추출 공정

용매 추출법은 용출제나 폐기물 등으로부터 금속을 분리하고 회수하는데 널리 사용된다. 용출에 의해  $\text{LiCoO}_2$ 로부터 금속을 회수하는데 사용되는 용출제로는 PC-88, D2EHP&PC-88A, Cyanex 등이 있다.[25]

#### 2.4.2.5 화학 침전 공정

사용한 리튬 이온 배터리의 회수에 가용되는 화학 침전 방법은 배터리에 들어있는 코발트와 같은 금속을 침전시킬 수 있도록 침전제를 넣는 방법이다.[25]

#### 2.4.2.6 전기화학 공정

사용한 양극의 코발트로부터 코발트산화물을 얻기 위하여 전기화학적 침전법과 열처리 방법을 사용하였다. 적절한 pH조건이 되면 코발트수산화물이 타이타늄 여재 위에 침전되고 이 코발트수산화물을 열처리하면 코발트산화물이 된다.[25]

### 2.4.3 리튬이차전지의 재활용 기술동향

2000년 페리튬이차전지 재활용에 대한 기술은 1999년 Contestabile 등의 논문에서 처음으로 소개되었다. 재활용 공정은 먼저 전지를 해체하여 음극, 양극, 케이스, 분리막 등을 분리하는 과정부터 시작한다. 그 이후 파쇄한 전지구성 물질을 침출, 용매추출, 정제 및 회수 단계를 거치게 된다. 각 단계에서 다양한 시도가 지금까지 보고되어 왔는데 보통 여러 단계로 구성되기 때문에 이러한 공정의 복잡함은 추출율과 회수율의 저하를 나타내고 있다. 이처럼 습식제련법에 기반한 재활용 공정과 달리 건식제련법에 기반한 재활용 공정도 개발되고 있으나 이 경우 중요한 원소인 리튬의 회수가 불가능하기 때문에 리튬의 회수를 위해서는 다양한 단계를 거치는 습식제련법의 연구가 더 일반적인 상황이다.[28]

현재까지 알려진 페리튬전지 재활용 상용화 공정은 DOWA(일본), Umicore(벨기에), TOXCO(미국) 등에서 가동 중에 있으며 이 공정들은 전처리로 smelting을 이용한 루 습식법으로 목적 금속을 회수하는 특징을 가지고 있다. TOXCO의 경우 초저온 분쇄방법으로 전처리를 하고 있다. 위 회사 이외에 다양한 업체에서 관련 기술을 개발하고 있으며 특히 전기차 업체와의 제휴를 통해 원료물질인 페리튬전지를 확보를 하고 있다. 해외 기술개발동향을 Table 2.7에 요약하였다.[28]

Table 2.7. 해외 기술수준 동향[27]

| 구분   | Nippon Mining company                                      | Sumitomo        | DOWA          | Umicore   | Recytec Korea   | Town Mining company | Nikko      | TOXCO      | TMC             | Recupyl   | LS-Nikko |
|------|--|-----------------|---------------|---|-----------------|---------------------|------------|------------|-----------------|---|----------|
| 기술단계 | Pilot  | Pilot           | Comm. (2010~) | Comm. (2003~)   | Lab.            | Lab.                | Lab.       | Comm.      | Pilot           | Pilot   | Lab.     |
| 전처리  | Smelting (건식법)   |                 |               |   |                 |                     |            |            | 초저온 분쇄          | - 물리적 분쇄/선별<br>- 용매추출, 전기분해, 침전 등을 이용해 각 금속 화합물 생산(습식법) |          |
|      | 500~750°C  | 500~1000°C      | 500~1000°C    | 500~1000°C  | 1300~1700°C     | 400~800°C           | 500~1000°C | -195°C     |                 |   |          |
| 침출   | X  | 황산              | 황산            | 황산  | X               | 물                   | 황산         | 물, 황산      | 황산              | 황산  | 물, 황산    |
| 리튬화수 | X  | O(소량)           | X             | X   | X               | O                   | X          | O          | O               | O   | O        |
| 화수율  | > 35% (Co)   | 70~80% (Co, Ni) | > 85% (Co)    | 70%   | > 91% (Co)      | > 80% (Li)          | > 85% (Co) | > 97% (Li) | > 70%           |   |          |
| 최종제품 | 코발트분, 철분, 동분   | 코발트, 니켈 화합물     | 황산 코발트 수용액    | Ni(OH) <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LiCoO <sub>4</sub> | 주 성분이 코발트인 금속매트 | 리튬 화합물              | 코발트 용해액    | 탄산 리튬      | 리튬, 코발트, 니켈 화합물 |   |          |
| 공정분석 | Smelting 후 제조된 합금 혹은 슬래그를 습식처리<br>최종제품은 주로 Raw material 상태 |                 |               |   |                 |                     |            |            | 초저온 상태하의 전처리    | 전 공정 습식법  |          |

국내 연구진에 의해 처음으로 보고된 페리튬이차전지 재활용 기술은 2002년 한국지질자원연구원에서 발표한 논문이다. 그 이후에 한국지질자원연구원에서 관련 분야 논문을 꾸준히 발표하고 있으나 페리튬이차전지를 파쇄, 자력선별, 분급 등으로 전극활물질만을 선택적으로 농축시킨 뒤 환원제로 과산화수소를 사용하는 황산침출법으로 리튬과 코발트를 침출 시킨 뒤 중화침전방법으로 코발트를 먼저 회수하고 탄산염을 투입, 리튬을 탄산리튬 형태로 침전시켜 회수하는 LCO 활용 위주의 기술을 확보하고 있다.[28]

국내에서의 폐전지 재활용 상용화 기술개발동향을 살펴보면 한국지질자원연구원, LS Nikko동제련(주), TMC(주), 성일하이텍(주), 코바(주) 등에서 활발하게 추진되고 있다. 한국지질자원연구원의 경우는 여러 종류의 소형 전지들을 다양한 방법으로 기술개발을 진행하고 있고 LS Nikko 동제련(주)는 전지생산공정에서 발생하는 양극재 스크랩으로부터 니켈, 코발트를 회수하는 기술을 개발하였다. 그리고 코바(주)에서도 폐전지 재활용 Pilot Plant 연구를 진행하고 있다.[28]

아직까지 국내의 관련 업계에서는 리튬을 회수하는 기술개발은 미진한 상태이며 특히 전처리 단계에서 고온건식법으로 처리하면 리튬을 회수하기 어렵다. 이러한 폐전지 재활용 기술들을 살펴보면 전처리 단계에서 분쇄, 선별 후 금속 성분을 황산 혹은 염산으로 환원, 침출하고 각종 불순물들을 선택적으로 분리, 정제하는데 여기에는 용매 추출, 알칼리 침전, 막분리, 탄산화 등의 방법이 활용된다. 정제용액이 만들어지면 니켈, 코발트, 망간 등은 전해채취, 석출, 알칼

리 침전, salting-out 등의 방법으로 금속 혹은 화합물로 제조하고 리튬은 탄산나트륨, 이산화탄소를 이용한 탄산화공정으로 탄산리튬을 제조한다.[28]



#### 2.4.4 리튬이차전지의 연구동향

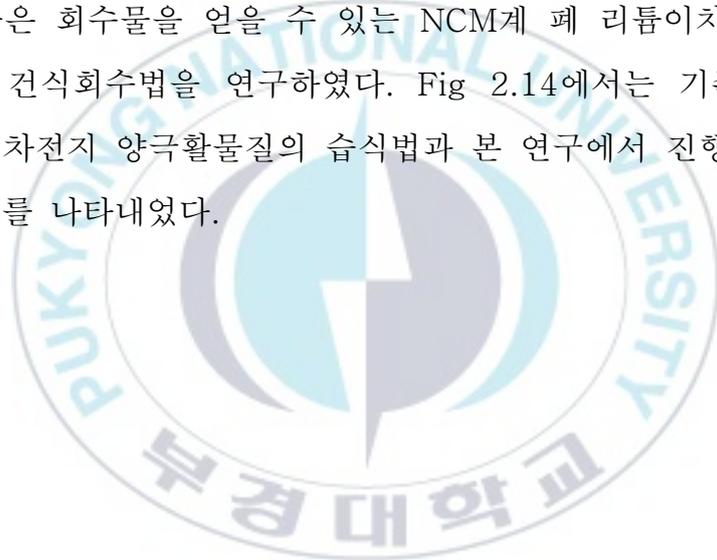
2000년대 초기의 연구로서 Lee와 Kim은 페리튬이온 전지에서 분리한 양극물질인  $\text{LiCoO}_2$ 로부터 리튬과 코발트를 회수하기 위하여 질산 혹은 황산 침출 거동을 연구하였으며, 침출율을 향상시키기 위하여 환원제인  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}_2$  등을 사용하여 최적의  $\text{LiCoO}_2$ 의 침출조건을 조사하였다.[29] 또한 2001년에 Lee와 Kim은 황산용액에서  $\text{LiCoO}_2$ 의 환원침출 거동에 대하여 자세하게 연구하였으며, 황산농도, 침출온도, 초기광액농도, 과산화수소 첨가량, 반응온도에 대한 조건을 확립하였다.[30]

2005년 Swalin 등은  $\text{LiCoO}_2$ 를 황산에 침출하여 용매추출법을 사용하여 순도 99.99% 이상의 황산코발트용액을 회수하는 연구를 하였으며[5], 2010년 Lee와 Chung는  $\text{LiCoO}_2$ 를 황산에 침출하여 용매추출로 분리 및 정제를 하여 염기성 시약을 이용하여 수산화코발트 및 열처리를 통하여 99.98% 이상의 삼산화코발트를 제조하였으며, 리튬은 탄산나트륨을 이용하여 제조하는 연구를 수행하였다[6]. 그리고 NCM계에 대하여서는 2011년 Kim 등이 전기자동차용 페리튬이온전지 배터리팩을 물리적/화학적 처리를 통하여 니켈, 코발트, 망간 양극활물질 Precursor를 제조하였으며, 공침여액을 이용하여 탄산리튬을 제조하는 연구를 수행하였다[12]. 그러나 기존 이차전지 양극활물질의 재활용 방법은 먼저 유가금속인 코발트, 니켈, 망간을 회수하고, 리튬은 탄산나트륨을 사용하여 탄산리튬 형태로 회수하게 되는데, 이 경우 나트륨이 불순물로 작용하여 여러 번 수세공정을

거쳐야 하는 단점이 발생한다.

또한 산 침출에 의한 유가금속 추출은 산 용매를 사용하기 때문에 공정이 끝난 후 산용매 처리에 고비용이 들고 환경오염 문제가 있으며, 중간생성물이 다량 발생하여 불순물로 작용하기 때문에 다수의 수세공정이 필요하게 된다.

본 연구에서는 기존의 산용매를 사용하는 습식법과 달리 탄산리튬과 유가금속을 회수하기 위한 친환경적이며 비교적 단순한 방법으로 순도가 높은 회수물을 얻을 수 있는 NCM계 폐 리튬이차전지 양극 활물질의 건식회수법을 연구하였다. Fig 2.14에서는 기존 NCM계 폐 리튬이차전지 양극활물질의 습식법과 본 연구에서 진행한 건식법과의 비교를 나타내었다.



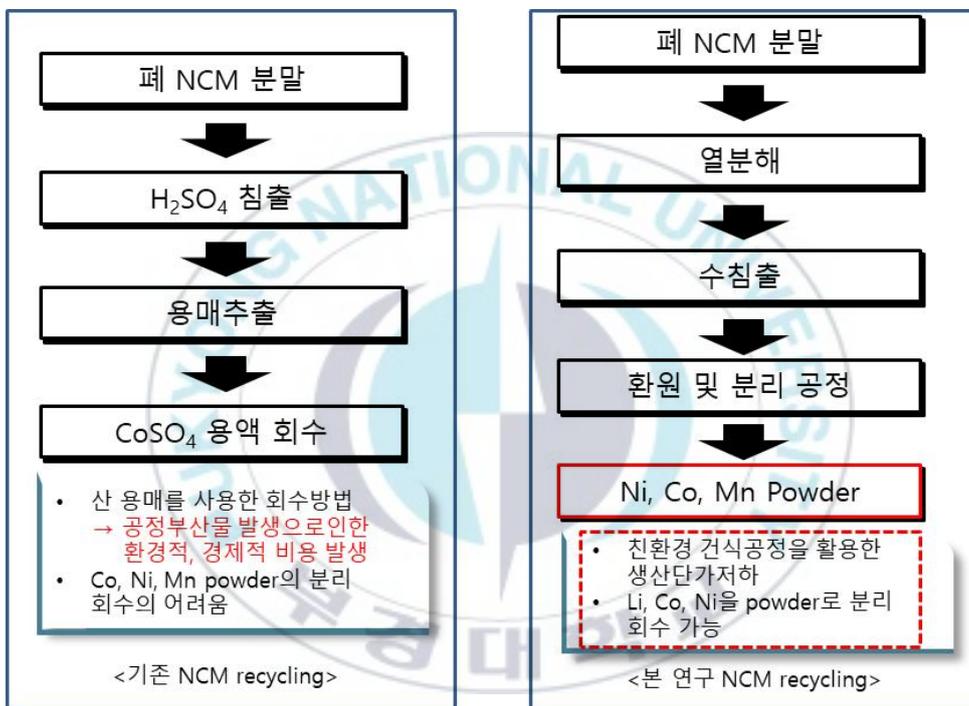


Fig. 2.14 습식법과 건식법의 비교

## 2.4.5 리튬이차전지 특허 동향

### 2.4.5.1 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계 전지로부터 유가금속 회수방법에 관한 연구

연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계전지로부터 유가금속 회수방법에 관한 연구에 관한 특허로써, 본 발명은 프레임(10)과, 상기 프레임(10)의 내부공간에 위치되고 내부에 피처리물인 폐전지가 위치되는 처리공간(S1)이 형성된 반응조(30)와, 상기 처리공간(S1)과 외부를 선택적으로 연통시키도록 내부에 가스차단도어(34)가 위치되고 상기 반응조(30)의 처리공간(S1)으로 작업대상물을 투입하는 경로의 투입구(33)를 포함한다. 그리고, 상기 반응조(30)의 처리공간(S1)과 연결되어 상기 처리공간(S1)을 진공상태로 형성하는 진공형성수단(40)이 구비된다. 이와 같은 본 발명의 처리장치에서는 반응조(30)에서 폐전지에 대한 전처리공정이 진행되는 과정에서 반응조(30)의 내부를 진공상태로 형성함과 동시에 불활성가스를 주입하여 폐전지가 열처리중에 폭발하는 것을 방지하여 작업안정성이 향상될 수 있다. [33]

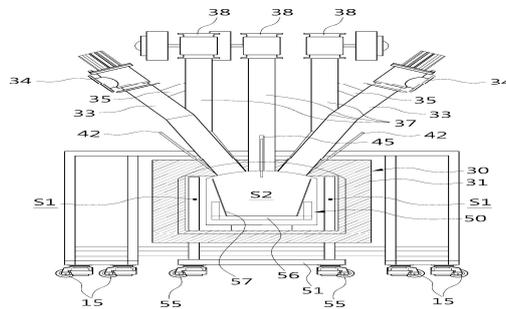


Fig 215 연속열처리 방식 폐전지 처리장치

#### 2.4.5.2 리튬이온전지 및 3원계 양극활물질로부터 cmb 촉매 제조방법

본 발명은 폐전지 물질로부터의 코발트 및 망간의 회수방법, 및 이를 이용한 Co-Mn-Br 액상촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 폐리튬이온전지 분말 및 3원계 양극활물질 제조과정에서 발생하는 스크랩에 대해 황산환원침출, 중화적정, 고액분리, 용매추출 및 수세척 공정을 순차적으로 적용시켜 코발트 및 망간을 회수하는 것을 특징으로 하는 코발트 및 망간의 회수방법, 및 상기 방법으로 얻어진 코발트 및 망간을 포함하는 추출물을 이용하여 Co-Mn-Br 액상촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 폐리튬이온전지 및 3원계 양극활물질 제조과정에서 발생하는 부산물로부터 코발트 및 망간을 회수하되, 불순물의 제거율 및 회수율을 높임으로써, 고순도의 코발트 및 망간을 회수할 수 있으며, 상기 회수액은 CMB 액상촉매 제조의 원료로 사용하는데 유용하다. 아래에 제조공정에 대한 공정도를 나타내었다. [34]



Fig 216 리튬이온전지 및 3원계 양극활물질로부터 cmb 촉매 제조방법 공정도

### 2.4.5.3 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법

본 발명은 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 페리튬이온전지 시료를 황산환원침출, 중화적정, 고액분리 및 용매추출/역추출 공정에 순차적으로 적용시킨 뒤, 코발트를 회수하는 것을 특징으로 하는, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 페리튬이온전지로부터 코발트를 회수하되, 불순물의 제거율 및 코발트의 회수율을 높임으로써, 고순도의 코발트를 회수할 수 있다.아래에 특허에 대한 공정도를 나타내었다. [35]



Fig. 2.17 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법 공정도

#### 2.4.5.4 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계 전지로부터 유가금속의 회수방법

본 발명은 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 사용한 유가금속의 회수방법에 관한 것이다. 본 발명의 처리장치는 프레임(10)의 내부에 설치되는 반응조(12)가 있고, 상기 반응조(12)의 외면과 상기 프레임(10)의 내면사이에 위치되어 반응조(12)의 발열체(13)에서 나온 열이 프레임(10)의 외부로 전달되는 것과 소음 전달을 차단하는 방음재(14)가 있다. 상기 반응조(12)의 내부공간과 외부를 차폐하도록 덮개(16)가 사용되는데, 상기 덮개(16)와 반응조(12)의 사이에는 시일이 있어 외부와 밀폐된다. 상기 반응조(12)의 내부공간과 외부를 선택적으로연통시키도록 투입구(18)가 있는데, 상기 투입구(18)의 상단은 상기 반응조(12)의 원심방향으로 경사지게 되고,상기 투입구(18)의 상단에 있는 입구(20)의 내부에는 가스차단도어(22)가 설치되어, 외부와 상기 반응조(12)의내부공간을 차폐한다. 상기 가스차단도어(22)는 탄성력에 의해 개방상태에서 폐쇄상태로 자동으로 이동된다. 상기 덮개(18)를 관통하여 다수개의 가스주입구(26)와 가스배출구(24)가 형성된다. 상기 가스주입구(26)는 상기 내부공간에서 끝부분이 서로 다른 높이에 있도록 되고 불활성가스를 내부공간으로 공급하는 역할을 하고, 가스배출구(24)는 내부공간에서 발생한 유해가스나 더스트를 배출하는 역할을 한다. 아래에 본 발명에 대한연속열처리 방식 폐전지 처리장치에 대한 모식도를 나타내었다. [36]

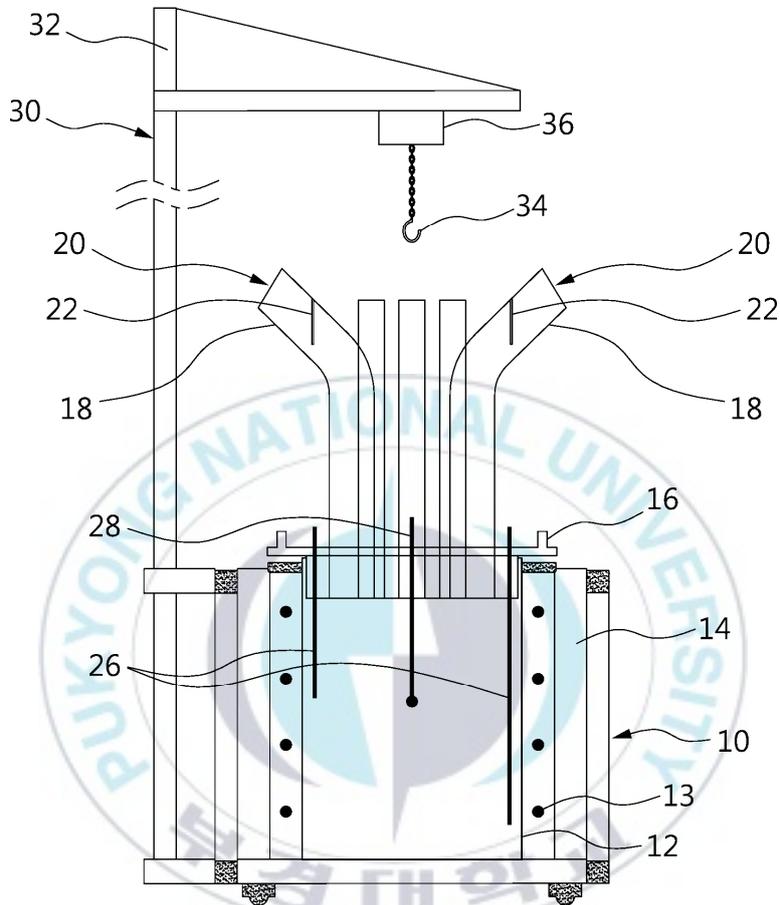


Fig. 2.18 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 모식도

## 제 3 장 실험재료 및 방법

### 3.1 실험재료

실험에 사용한 재료는 NCM 계 폐 리튬 전지의 양극활물질 공정 부산물을 사용하였다. 실험원료의 화학조성은 XRD(X-Ray Diffraction), EDS(Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) 분석법으로 분석하였으며, ICP(Inductively coupled plasma) 분석법을 통해 원시료 내 함유된 Li의 wt.%를 분석하였다.

LiNiO, LiCoO, Li<sub>2</sub>MnO의 형태의 세 가지 상으로 이루어져 있는 것을 확인하였으며 XRD 결과는 Fig. 3.1에 나타내었고 EDS 결과는 Table. 3.1에 나타내었다. XRD 분석결과 원시료의 상은 LiNiO, LiCoO, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>로 Li와 Ni, Co, Mn의 금속산화물과 화합물을 이루고 있으며, EDS 분석결과 Mn 8.21wt.%, Co 27.56wt.%, Ni 16.67wt.%로 함유되어 있다.

실험원료의 ICP 분석결과 6.5wt.%의 리튬함량을 확인 할 수 있었고 그 결과를 Table. 3.1에 나타내었다.

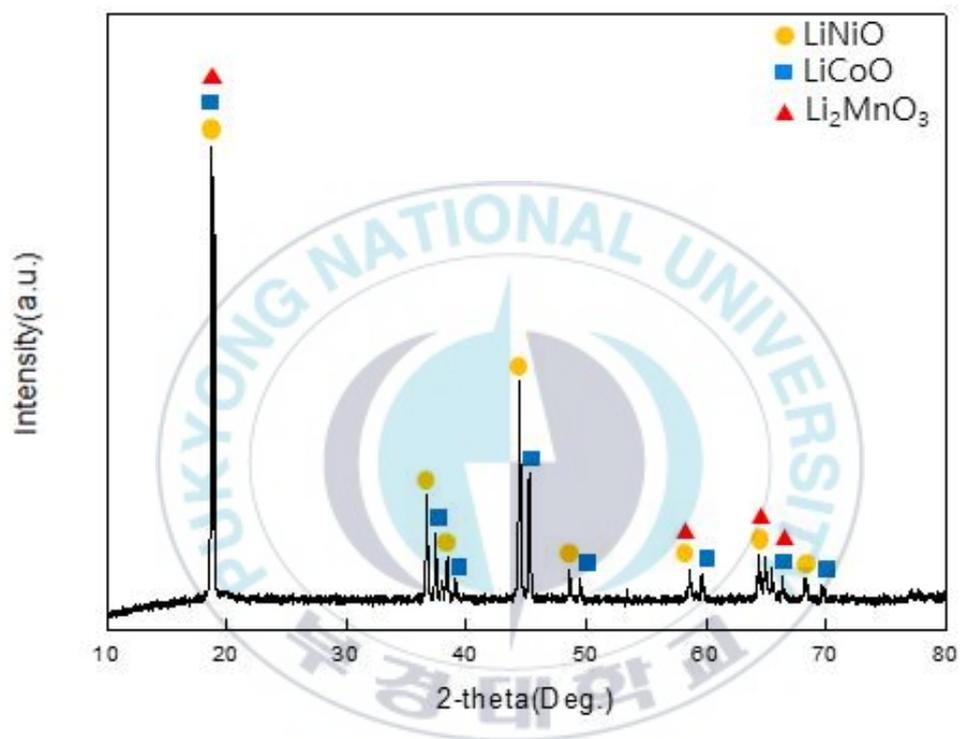


Fig. 3.1 The XRD pattern of Waste Lithium-ion battery powder in this study

Table. 3.1 Chemical composition of the Waste Lithium-ion battery powder (wt.%)

| Element | wt.%  |
|---------|-------|
| C       | 18.60 |
| O       | 28.15 |
| Al      | 0.81  |
| Mn      | 8.21  |
| Co      | 27.56 |
| Ni      | 16.67 |
| Element | wt.%  |
| Li      | 6.5   |

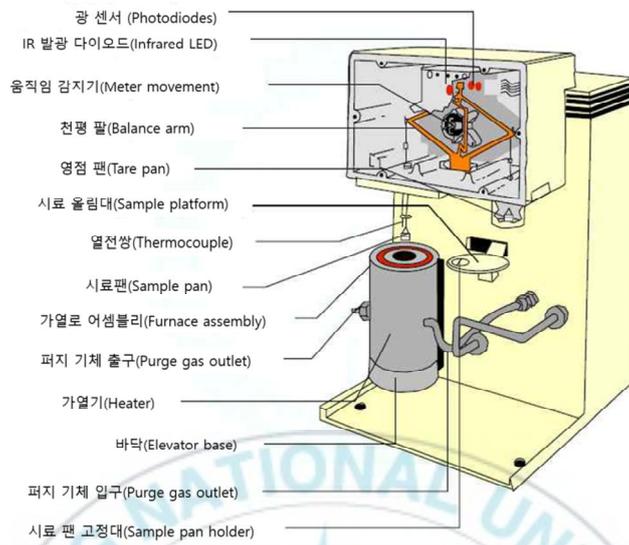
## 3.2 실험방법

### 3.2.1 열중량분석

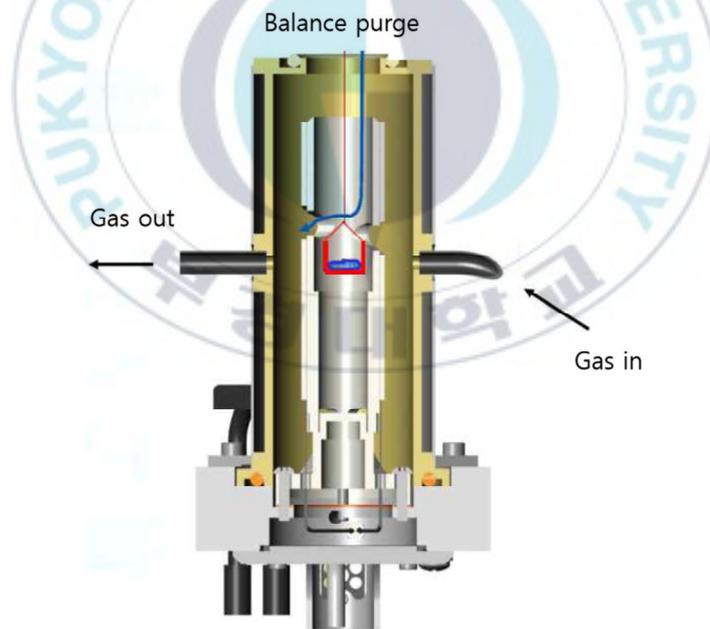
열중량측정장치(TGA : Thermogravimetric apparatus)를 통해 NCM계 페리튬 전지의 온도에 따른 열적 거동을 확인하기 위하여 실험을 진행 하였다. TGA는 시간 및 온도에 따라 열로 인한 화학적/물리적 변화로 생기는 무게 변화를 시간과 온도에 따라 관찰할 수 있는 장비이며 기본적으로 상온~1200℃에서 시료의 구성 성분을 결정하거나, 열적 안정성을 검사하는데 사용되며, TGA의 구조 및 표준 가열로를 Figure 3.2에 나타내었다.

TGA의 원리는 TGA에 장착되어있는 micro balance를 통해 시료의 무게 변화를 감지하며, micro balance에 부착되어있는 위치를 일정하게 유지하는 flag가 무게증감이 발생할 때 flag의 위치가 변화한다. 이때 TGA는 flag를 원래 위치로 유지하기 위해 meter movement에 전류를 증가 또는 감소시켜 flag의 위치를 이동시키며, 이때 가해진 전류 값이 무게로 환산되어 표시된다.

TGA를 통하여 NCM계 페리튬 전지 공정부산물의 온도변화에 따른 상변화에 의한 무게변화를 측정하여 분말의 상분리 온도를 알기 위하여 실험을 진행하였다. 실험조건은 온도범위 상온~995℃/min, 승온 속도 5℃/min, 외부와 완전히 차단된 상태에서 CO<sub>2</sub> gas를 주입하여 CO<sub>2</sub> 분위기에서의 열적거동을 측정하였다.



(a)



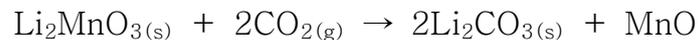
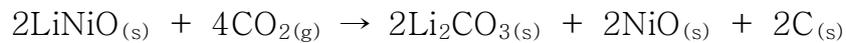
(b)

Fig 3.2 (a) TGA 구조 (b) TGA 표준가열로

### 3.2.2 Carbonation (CO<sub>2</sub> 열반응)

NCM계 페리튬전지 분말로부터 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 유가금속의 산화물상인 Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>Oxide상으로 열반응을 통해 상분리를 하기 위하여 실험을 진행하였다. 우선 상분리 된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 녹아 도가니에 점착되는 것을 방지하기 위해 도가니에 백색윤활 이형제(Boron Nitride)를 도포하여 실험이 끝난 후 도가니와 시료가 잘 분리 되도록 해주었다. 열처리로는 외부와의 분위기가 완전히 차단되며 1000℃까지 승온 가능한 전기로를 사용하였다.

열처리로에 시료를 장입한 후 Carbonation 실험을 진행하였다. 실험장치의 개략도는 Fig 3.3 에 나타내었다. 실험은 Stainless steel 도가니를 사용하여 백색윤활 이형제를 도포하였으며, 시료는 30g으로 실험을 진행하였다. 분위기 CO<sub>2</sub>분위기로 CO<sub>2</sub>가스유량은 분당 300cc로 온도조건은 승온 및 감온을 10℃/min, 유지온도 및 시간을 각각 600℃, 700℃, 800℃, 900℃로 2hr동안 유지하였다. CO<sub>2</sub>열반응의 반응 메커니즘은 다음과 같다.



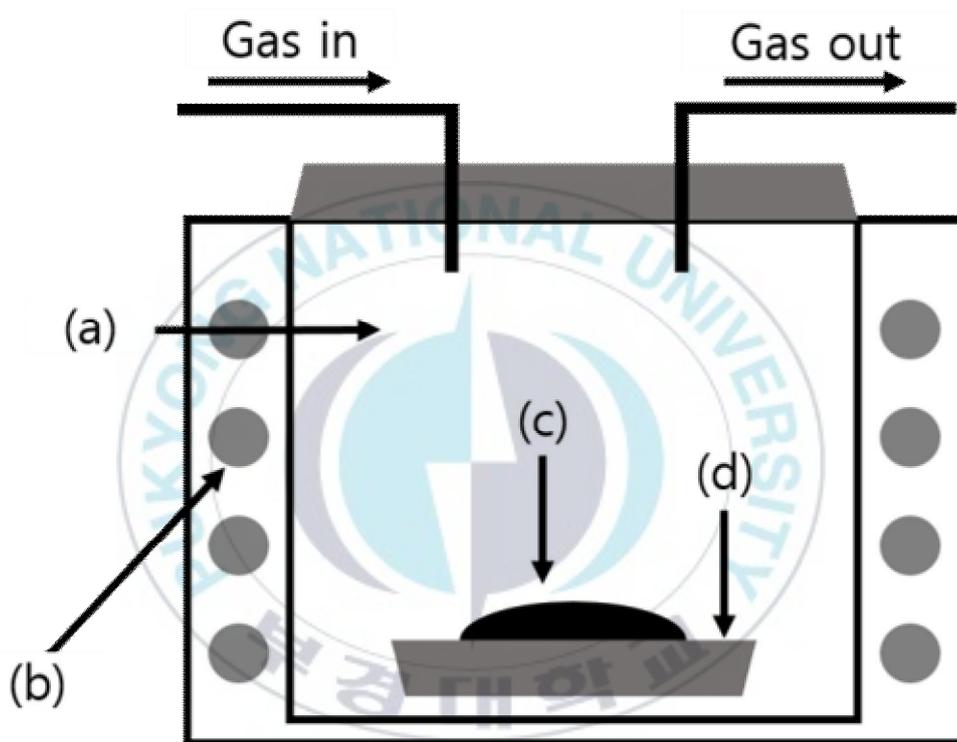
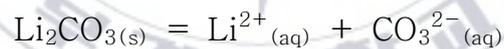


Fig 3.3 전기로 개략도

(a) 반응로, (b) 히터봉, (c) 시료, (d) STS 도가니

### 3.2.3 수침출

NCM계 리튬이온전지 공정부산물의 Carbonation을 통해 상분리를 진행하였고 상분리를 통해 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 NiO, CoO, MnO의 유기금속 산화물상을 얻었다. Carbonation을 통해 얻어진 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 유기금속 산화물(NiO, CoO, MnO)을 분리하기 위하여 증류수를 활용하여 수침출을 진행하였다. 수침출은 탄산리튬과 유기금속 산화물인 NiO, CoO, MnO의 물에 대한 용해도 차이로 인해 분리되는 원리를 이용하였다. Table에서 볼 수 있듯이 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 경우 온도가 낮아질수록 물에 대한 용해도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 탄산리튬이 물에 녹을 때, 탄산리튬이 물에 녹아 수용액상태로 변화할 때, 발열반응으로 인해 온도가 증가하기 때문이다. 아래에 탄산리튬이 물에 녹을 때의 반응식을 나타내었다.



탄산리튬의 그리고 유기금속 산화물인 NiO, CoO, MnO의 경우 물에 대한 용해도가 없다. 따라서 수침출을 진행할 때 증류수의 온도가 중요한 것을 알 수 있다. 수침출은 Magnetic bar를 이용하여 교반기를 사용하여 진행하였다. 용매는 불순물이 들어있지 않는 증류수를 사용하였으며, 수침출 시간은 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간 진행하였으며, 시간의 최적조건을 확인한 후, Carbonation 후 분말과 증류수의 비율을 1:5, 1:10, 1:20, 1:30으로 실험을 진행하

였다. 수침출을 완료 후 감압 여과를 실시하였는데, 이는 일반여과를 실시하였을 때, 여과가 거의 진행되지 않으며 다른 유가금속 분말이 거름종이와 여과기 사이의 틈을 통과하여 들어가 감압여과기를 통해 탄산리튬의 순도를 낮추는 현상이 발생하여, 탄산리튬의 순도를 높이기 위해 감압여과기를 사용하여 여과를 실시해 교반된 용액에서 액체와 분말을 분리하였다.





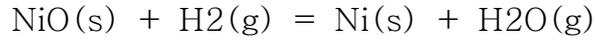
### 3.2.4 Ni 선택적 회수방법

CO<sub>2</sub>열반응 후 수침출하여 감압여과를 실시하여 선택적으로 탄산 리튬을 회수한 후 남은 유가금속 산화물 NiO, CoO, MnO는 분말상태로 서로 섞여있는 상태이며, 분말에서 Ni을 선택적으로 회수하기 위한 실험을 진행하였다. 실험방법은 니켈 정제법의 일종인 Mond Process를 사용하여 진행하였으며, 실험은 1~3단계의 분리된 Process를 통하여 진행하였다.

#### 3.2.4.1 Process 1 (H<sub>2</sub> 환원)

CO<sub>2</sub>열반응 후 수침출하여 얻은 유가금속의 경우 산화물 형태로 존재하기 때문에 NiO 분말의 환원을 위해 H<sub>2</sub> gas를 사용하여 환원 실험을 진행하였다.

실험 장치는 분위기가 외부와 완전히 차단되는 전기로를 사용하였으며 그 모식도를 Fig 3.5 에 나타내었다. 열역학적 데이터를 기반으로 NiO의 환원거동에 대하여 분석하였으며 아래의 Table.3.3에 그 결과를 나타내었다. Table.3.3의  $\Delta G^\circ$  값을 보게 되면 저온에서도 NiO의 환원이 일어나는 것을 알 수 있다. H<sub>2</sub> 환원 실험의 실험 조건은 위의 열역학적 데이터를 기반으로 200°C, 300°C, 400°C 세 가지 조건으로 실험을 진행하였으며, 승온 속도 10°C/min, H<sub>2</sub> gas 300cc/min 분위기에서 진행하였다.



**Table.3.3** NiO의 H<sub>2</sub> gas 환원 열역학적 데이터

| T    | deltaH | deltaS | deltaG  |
|------|--------|--------|---------|
| C    | kcal   | cal/K  | kcal    |
| 0    | -0.456 | 12.101 | -3.762  |
| 100  | -0.739 | 11.233 | -4.931  |
| 200  | -1.182 | 10.191 | -6.003  |
| 300  | -1.674 | 9.237  | -6.969  |
| 400  | -1.896 | 8.878  | -7.872  |
| 500  | -2.218 | 8.433  | -8.738  |
| 600  | -2.535 | 8.047  | -9.561  |
| 700  | -2.834 | 7.723  | -10.349 |
| 800  | -3.11  | 7.453  | -11.108 |
| 900  | -3.363 | 7.227  | -11.841 |
| 1000 | -3.592 | 7.039  | -12.554 |

### 3.2.4.2 Process 2, 3 (CO 열반응 및 Ni(CO<sub>4</sub>)<sub>(g)</sub> 분해 열반응)

NiO에서 H<sub>2</sub> gas 환원반응을 통해 환원된 Ni분말을 CoO와 MnO 분말과 분리 회수하기 위해 두 가지 Process를 함께 진행하였다. Process 2에서 Ni 분말을 CO와 반응시키게 되면, Ni(CO<sub>4</sub>)gas 상태로 변하게 되며, 기화된 Ni(CO<sub>4</sub>) gas를 열반응하게 되면, Ni(CO<sub>4</sub>)gas가 Ni, COgas로 분해되어 Ni이 전기로에 컨덴서에 증착시키는 단계가 Process 3이다.

실험 장치는 수평로와 전기로를 연결하여 진행하였으며, 실험장치

의 모식도를 Fig 3.6에 나타내었다.

아래에 Ni의 CO gas와의 열반응에 대한 반응식에 나타내었으며, Table에 열역학적 데이터를 나타내었다. Table.3.4에서 deltaG 값을 보면 100°C이하의 온도에서 Ni과 CO gas의 반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

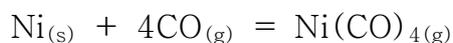
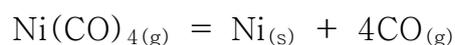


Table.3.4 Ni의 CO gas 열반응 열역학적 데이터

| T   | deltaH  | deltaS  | deltaG  |
|-----|---------|---------|---------|
| C   | kcal    | cal/K   | kcal    |
| 0   | -38.444 | -98.039 | -11.664 |
| 100 | -38.233 | -97.404 | -1.887  |
| 200 | -37.866 | -96.536 | 7.81    |
| 300 | -37.452 | -95.743 | 17.423  |
| 400 | -37.08  | -95.144 | 26.967  |
| 500 | -36.546 | -94.406 | 36.444  |

아래에 Ni(CO)<sub>4</sub>의 열분해 반응식을 나타내었으며, Table.3.5에 열역학적 데이터를 나타내었다. Table.3.5의 deltaG 값을 보면 200°C 이상의 온도에서 반응이 일어나는 것을 알 수 있다.



**Table.3.5** Ni(CO)<sub>4</sub>의 열분해 열역학적 데이터

| T    | deltaH  | deltaS  | deltaG   |
|------|---------|---------|----------|
| C    | kcal    | cal/K   | kcal     |
| 0    | 44.756  | 120.084 | 11.955   |
| 100  | 44.548  | 119.385 | -0.001   |
| 200  | 45.478  | 121.515 | -12.017  |
| 300  | 48.59   | 127.4   | -24.429  |
| 400  | 54.956  | 137.558 | -37.641  |
| 500  | 65.366  | 151.902 | -52.077  |
| 600  | 80.958  | 170.797 | -68.174  |
| 700  | 102.758 | 194.369 | -86.393  |
| 800  | 131.774 | 222.69  | -107.206 |
| 900  | 169.014 | 255.811 | -131.091 |
| 1000 | 215.49  | 293.775 | -158.53  |

Ni이 CO gas와 열반응 하는 실험의 조건은 Table.3.4의 열역학적 데이터를 기반으로 수평로에서 50℃, 70℃, 90℃에서 진행하였으며, CO gas 300cc/min 분위기에서 진행하였다.

Ni(CO)<sub>4</sub> 기체로부터 열분해하여 Ni을 회수하는 실험의 조건은 Table.3.5의 열역학적 데이터를 기반으로 수평로와 연결된 전기로에서 300℃, 400℃, 500℃ 세 가지 조건으로 진행하였으며, 분위기는 Air분위기에서 진행하였다.

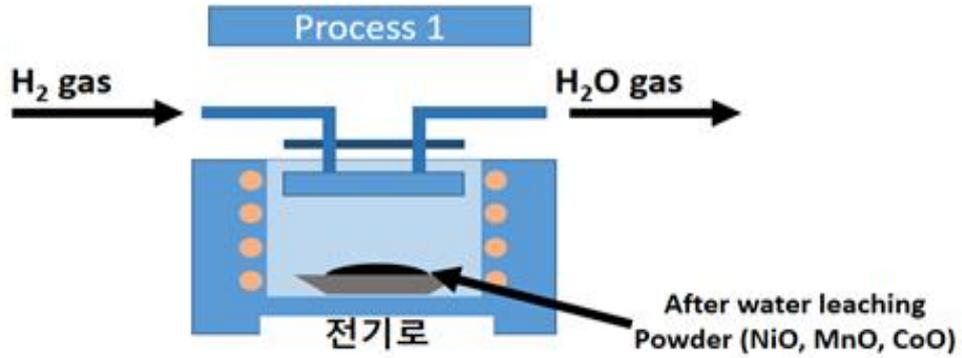


Fig. 3.5 Process 1 (H<sub>2</sub>환원) 열반응로 모식도

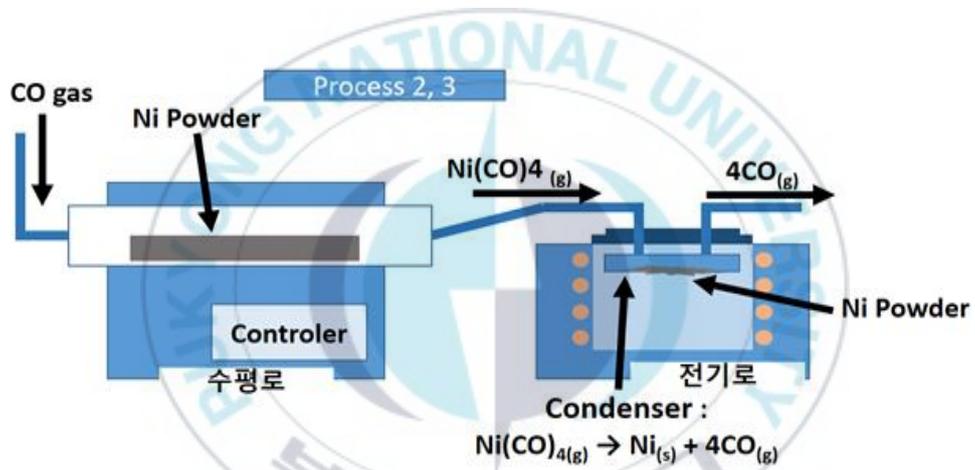


Fig 3.6 Process 2, Process 3 모식도

## 제 4 장 실험결과

### 4.1 NCM로부터 탄산리튬 회수

#### 4.1.1 열중량분석 실험 결과

열중량측정장치(TGA : Thermogravimetric apparatus)를 통해 얻어진 실험 결과를 Fig. 4.1 에 나타내었다. TGA 측정 결과를 보면 650~800℃ 사이에서 NCM계 폐전지분말의 무게변화가 관찰되었으며 이 구간에서 상변화가 일어난다는 것을 확인하였다. 무게의 증가는 상분리로 인해 CoO, MnO, NiO의 생성됨을 예상할 수 있으며 이로 인해 시료의 무게가 증가한 것으로 본다. 분리가 예상되는 온도 영역 대를 가정하여 Carbonation 실험계획을 수립 할 수 있었다.

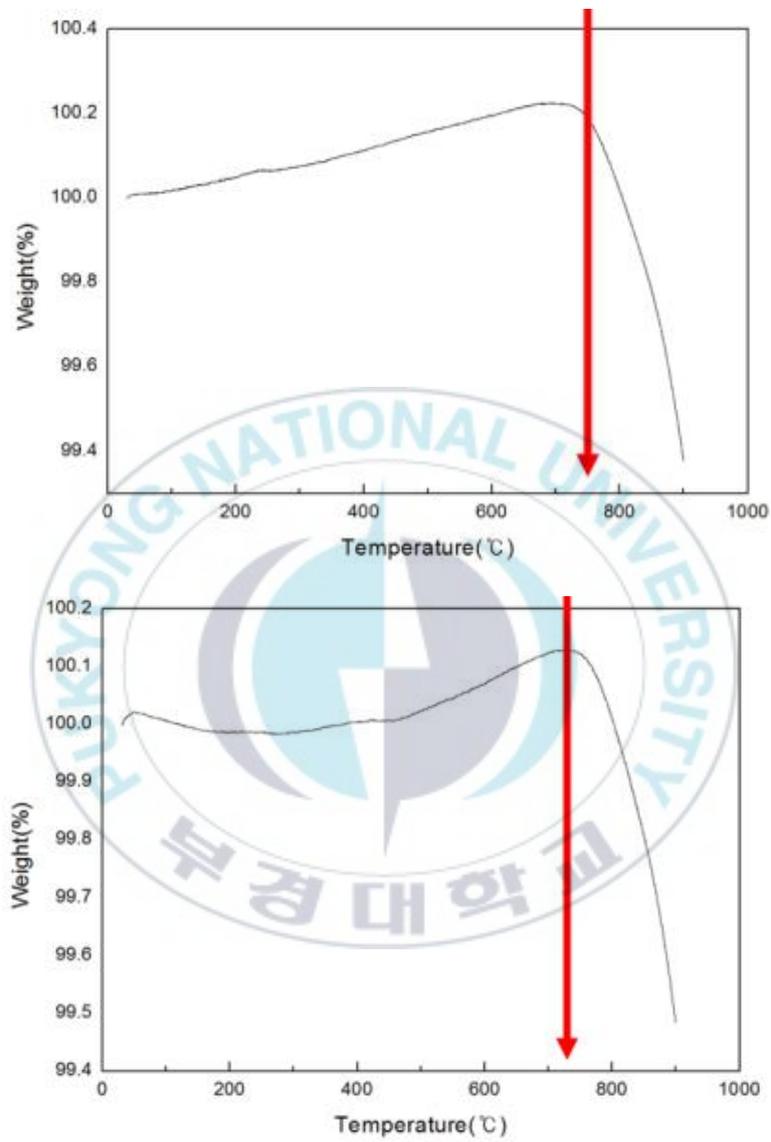


Fig. 4.1 TGA 분석결과

#### 4.1.2 CO<sub>2</sub> 열반응 실험 결과

CO<sub>2</sub> gas를 이용한 Carbonation 실험 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. 실험결과는 XRD 분석법을 통해 분석하였으며, Fig 4.2에 온도별 XRD 분석결과를 나타내었다.

앞선 실험에서의 TGA 측정 결과인 600°C~900°C사이에서의 무게변화로 인한 상변화의 결과를 토대로 각 온도별로 실험을 진행하였다.

Fig 4.2의 (a)는 원시료의 XRD 분석결과이며, 원시료와 온도별 Carbonation 후 XRD 분석결과를 비교하여 보았을 때, 600°C 조건의 (b)는 원시료의 상과 대동소이한 LiNiO, LiCoO, LiMnO의 peak를 나타내므로 상변화가 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다.

700°C 조건의 (c)의 경우 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>상으로 일부가 상변화가 일어났으나 아직 LiCoO상이 남아있고 NiO, CoO상이 관찰되지 않는 것으로 보아 완전한 분리가 일어나지 않음을 알 수 있다. 800°C, 900°C 조건의 (d)와 (e)의 경우 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 NiO, CoO상이 관찰되므로 양극활물질의 출발물질인 탄산리튬과 나머지 산화물의 상으로 완전히 분리가 일어났다.

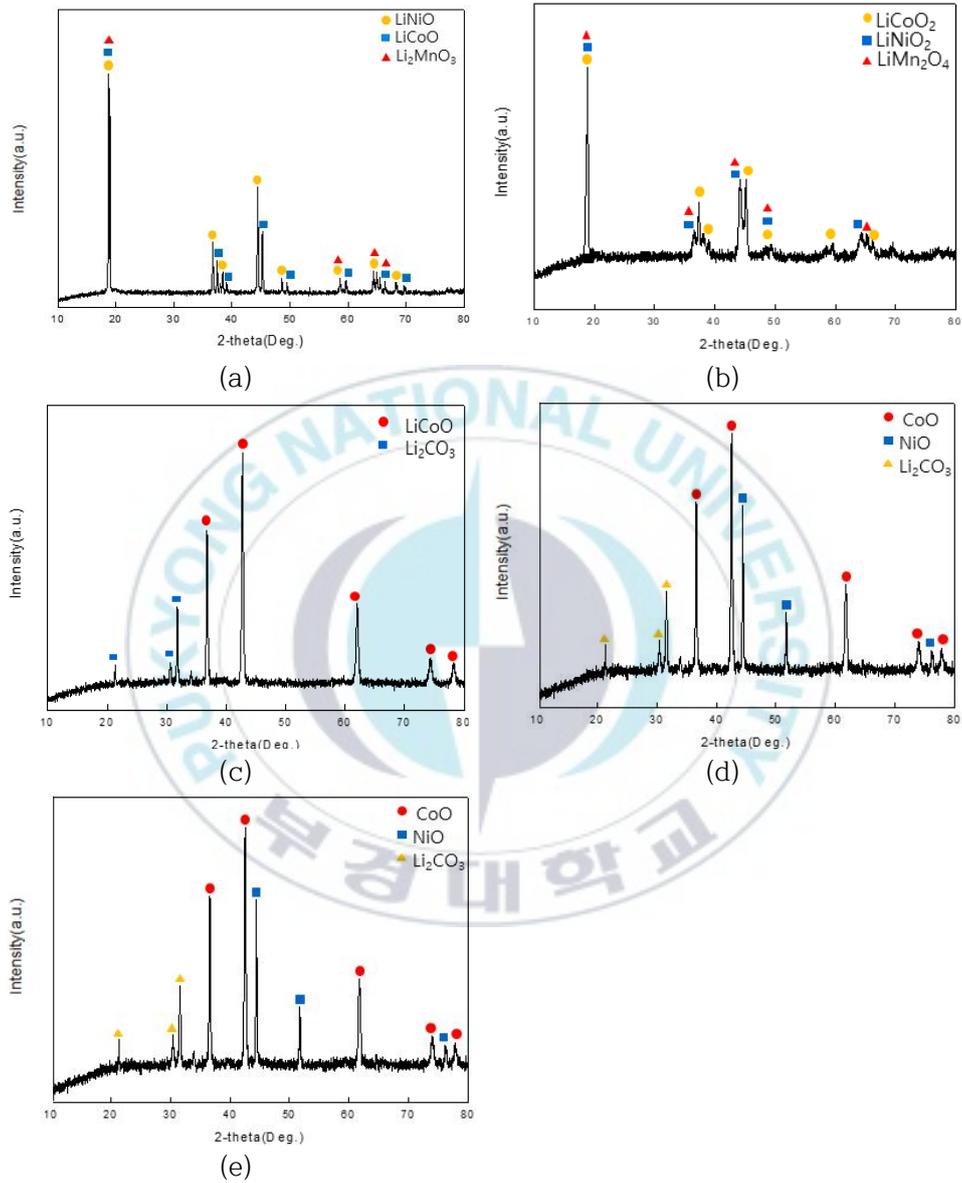


Fig. 4.2 Carbonation 온도별 XRD 분석결과  
 (a) 원시료, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C

### 4.1.3 수침출 실험 결과

Carbonation 후 분말과 증류수의 비율을 1:10, 1:20, 1:30으로 각각 수침출 하였으며, 수침출 시간은 1시간, 2시간, 3시간을 진행하였다, 그 결과를 ICP 분석법을 통해 분석하였으며 시간에 따른 수침출 후 용액 내 리튬 함량은 Table.4.1, Fig 4.3에 나타내었으며, 분말과 증류수 비율에 따른 수침출 후 용액 내 리튬 함량은 Table 4.2, Fig 4.4에 나타내었다.

Table 4.1을 보면 시간에 따른 수침출 비율을 나타내는 것으로 Carbonation 후 분말과 증류수의 비율은 1:30로 고정을 하였으며, 1hr 수침출 시 증류수 내 리튬 함량은 2321ppm, 3hr 수침출시 증류수내 리튬 함량은 2348ppm, 5hr 수침출시 증류수내 리튬 함량은 2366ppm으로 시간에 따른 수침출 효율은 없는 것으로 확인 되었다.

Table 4.2를 보면 수세시간을 1시간으로 고정하여 실험을 진행하였으며, Carbonation 후 분말과 증류수의 비율을 1:10 으로 했을 때의 증류수 내 리튬 함유량은 2333ppm, 1:20의 경우 증류수내 리튬 함유량은 2340ppm, 1:30의 경우 증류수내 리튬 함유량은 2349ppm으로 증류수의 양이 증가할수록 리튬이 더 많이 침출 되는 것을 알 수 있다.

XRD 분석결과는 Fig 4.5에 나타내었으며, Carbonation후 분말과 증류수의 1:30 비율에서 1시간동안 수침출하였을 때, XRD pick에서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 상이 모두 침출되어 분말에는 금속산화물상만 남은 것을 알 수 있다.

Table 4.1. 수침출 시간에 따른 용액 내 Li 함량 ICP 분석결과

| 수침출 시간 | 용액내 리튬 함량(ICP) |
|--------|----------------|
| 1hr    | 2321ppm        |
| 3hr    | 2348ppm        |
| 5hr    | 2366ppm        |

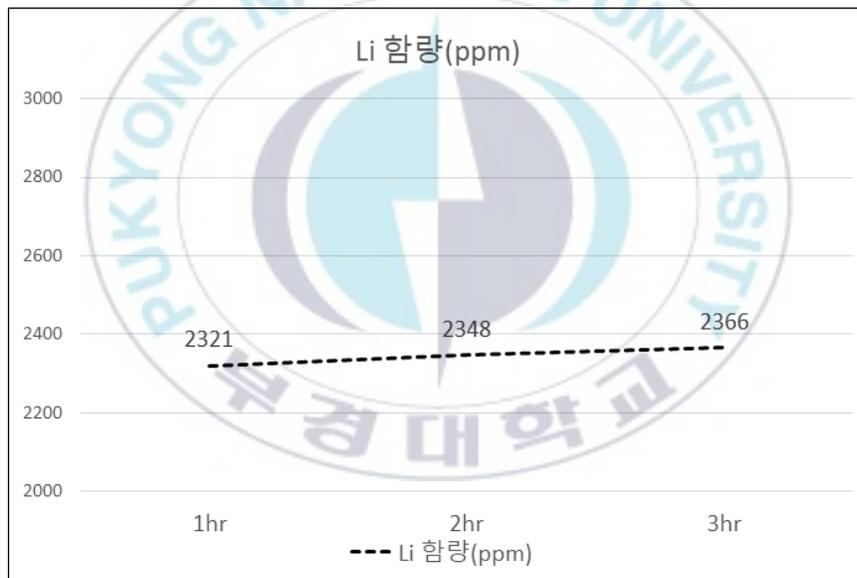


Fig. 4.3 시간에 따른 수침출 후 용액 내 Li 함량

Table 4.2. 분말과 증류수의 비율에 따른 용액 내 Li 함량

| 분말과 증류수의 비율 | 용액내 리튬 함량(ICP) |
|-------------|----------------|
| 1:10        | 2333ppm        |
| 1:20        | 2340ppm        |
| 1:30        | 2349ppm        |

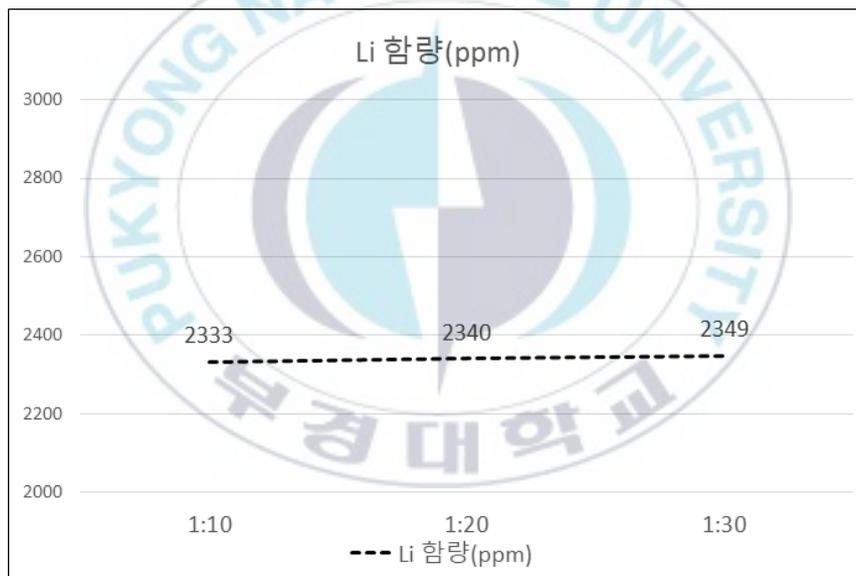
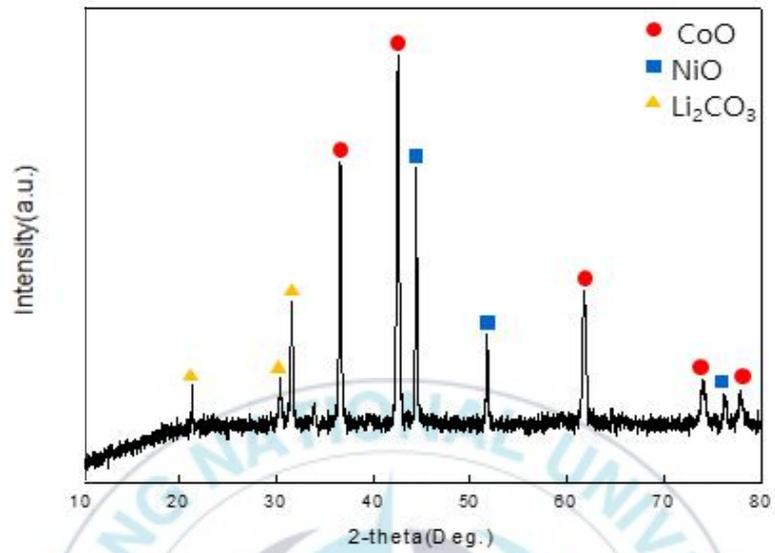
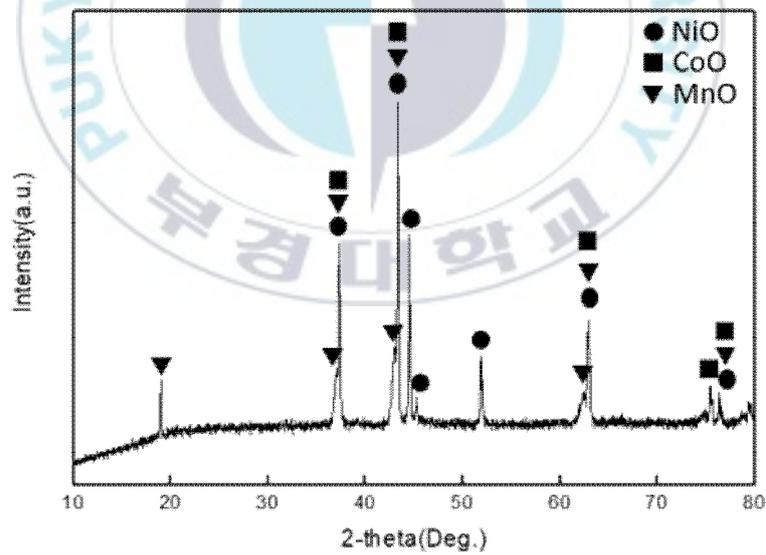


Fig. 4.4 분말과 증류수의 비율에 따른 용액 내 Li 함량



(a)



(b)

Fig. 4.5 수침출 XRD 분석결과

(a) 원시료, (b) 1:30, 1hr 수침출 후 분말

#### 4.1.4 분말 상의 탄산리튬 회수

증류수에 침출된 탄산리튬을 분말상으로 회수하기 위하여, 침출된 용액을 건조 공정을 진행하였으며, 회수된 분말을 XRD 분석을 진행하여 그 결과를 Fig. 4.6에 나타내었다. XRD분석 결과 대부분의 상이  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  상으로 탄산리튬을 분말상으로 회수가 된 것으로 확인된다.

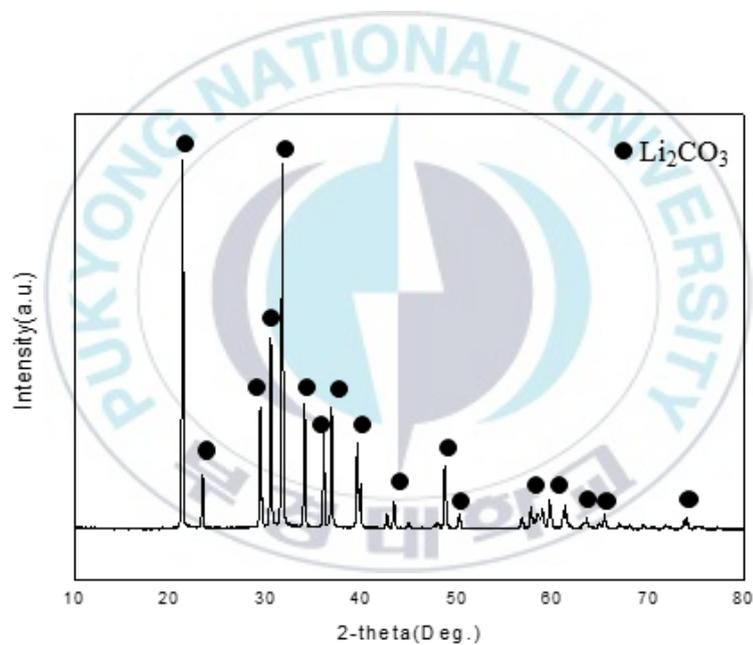


Fig. 4.6 탄산리튬 수용액 건조 후 회수된 분말의 XRD 분석결과

#### 4.1.5 전체 공정에서의 리튬 거동

전체 공정에서의 시료의 무게 변화 및 ICP분석결과와 그 결과를 통해 단계별 Li 함량을 구하여 Table 4.3에 나타내었다.

Table 4.3에서 수침출 후 분말과 수침출 후 용액내의 리튬함유량을 계산하여 구하였고 증류수와 Carbonation 후 분말을 30:1의 비율로 5시간 수 침출 하였을 때 Carbonation 후의 NMC분말에서 Li이 1.7g 용해되었고 분말에 남은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 이 없이 완전히 물에 녹아 용액에 농축된 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 같은 조건으로 10:1비율로 3회 수침출 또는 증류수와 시료의 비율을 30:1로 수 침출을 진행하게 되면  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 이 용액 내에 완전히 용해되어 용액에 농축되는 것을 알 수 있다.

ICP 분석결과 Li이 1.7g 농축됨을 확인하였으며, 원시료와 비교하였을 때, Li 회수율은 89%로 확인되었다.

Table 4.3. 전체 공정에서의 리튬 거동

| 공정 단계        | 원시료 | Carbonation 후 분말 | 수침출 후 용액 | 수침출 후 분말 |
|--------------|-----|------------------|----------|----------|
| 무게 (gram)    | 30  | 32.1             | 900ml    | 26.2     |
| Li wt%       | 6.5 | 6.1              | 0.19     | 0        |
| Li 무게 (gram) | 2.0 | 1.9              | 1.7      | 0        |

#### 4.1.6 Ni 선택적 회수 실험 결과

금속산화물 혼합분말을 H<sub>2</sub> 환원 실험을 진행하였으며, 반응온도 200°C에서 H<sub>2</sub> gas 분위기에서 2시간 환원실험을 진행하였을 때, NiO상이 Ni상으로 변화된 것을 확인하였다. 그 결과를 XRD 분석법을 통해 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig 4.7 에 나타내었다,

H<sub>2</sub>환원 실험 결과 Fig 4.7의 (a)는 수침출 및 여과 후 남은 산화 금속 분말이며 (b)는 200°C에서 환원 열반응을 후 시료이다. 두시료를 비교해 보았을 때, NiO상은 Ni상으로 환원되지 않았다. (c)는 300°C에서 환원 열반응을 진행 하였으며, NiO상의 일부가 Ni상으로 환원되었으며, (d)는 400°C 3시간 진행하였을 때 NiO상이 Ni로 완전히 환원되었다.

환원된 산화금속 분말을 CO gas 분위기에서 기화시켜 Air 분위기에서 열반응을 통하여 전기로 컨덴서에 부착하여 분말상의 Ni을 회수하는 실험을 진행하였으며, XRD 분석결과 및 EDS 분석결과를 Fig 4.9에 나타내었다.

Fig 4.8는 XRD 분석결과이며, (a)는 H<sub>2</sub> gas 환원 열반응 후 시료이며, 90°C 3시간 COgas 분위기에서 열반응 한 (b)시료와 비교하였을 때, Ni상이 계속 남아있는 것을 알 수 있었다. 70°C 3시간 COgas 분위기에서 열반응한 (c)시료의 경우에도 Ni상이 남아 있었으며, 50°C 3시간 COgas 분위기에서 열반응을 진행한 (d)시료의 경우에는 XRD 분석결과 Ni 상이 모두 없어지고 CoO상과 MnO상만이 남은 것을 확인하였다. 250°C 3시간 COgas 분위기에서 열반응

시켰을 때, Ni이 Ni(CO)<sub>4</sub>로 상변화 되었으며 수평로와 전기로를 연결하여 Ni 회수 실험을 진행하였다.

전기로의 온도를 300℃, 400℃, 500℃ 조건으로 분위기는 Air분위기에서 진행하였다. 회수된 분말의 순도를 분석하기 위하여 XRD 및 EDS 분석을 실시하였으며, 결과를 Fig 4.9에 나타내었다.

혼합된 분말에서의 Ni의 선택적 회수를 위해 분해 열처리를 실시한 결과 300℃ 및 400℃에서는 컨덴서에 Ni분말의 증착이 거의 일어나지 않았으며, 500℃에서 열반응 시켰을 때 컨덴서에 Ni분말이 증착되어 있는 것을 확인하였으며 EDS 분석결과 97.99% 순도의 Ni을 회수하였다.



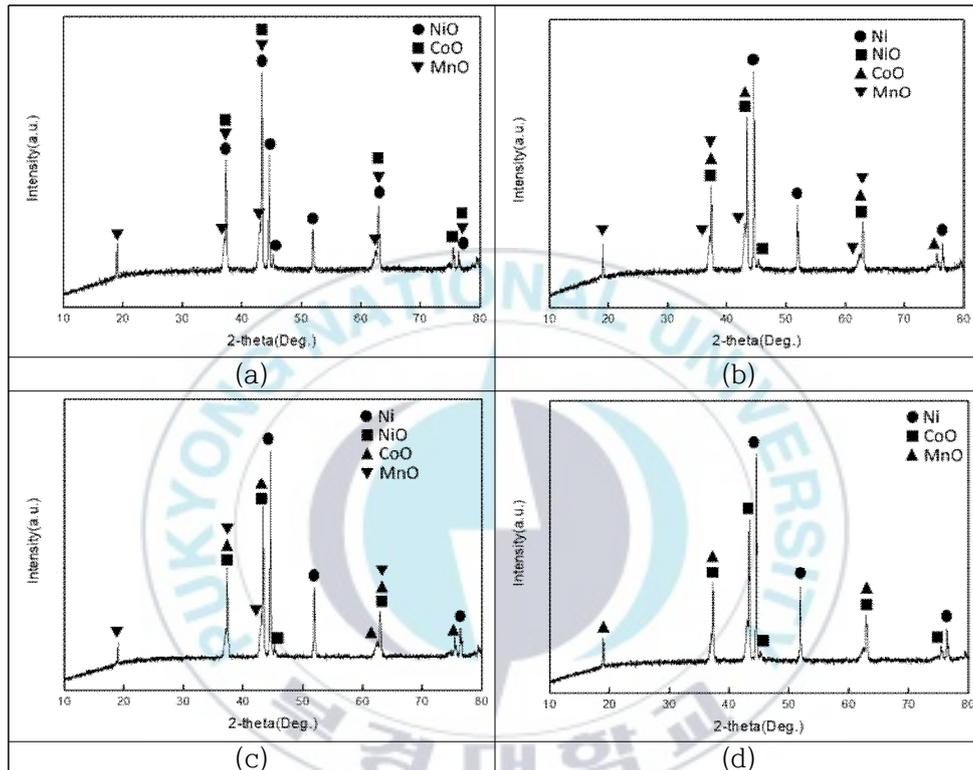


Fig. 4.7 온도별 H<sub>2</sub> gas 환원 실험 XRD 분석 결과

- (a) 수침출 후 산화 금속 분말
- (b) 200°C H<sub>2</sub> gas 환원 후 시료
- (c) 300°C H<sub>2</sub> gas 환원 후 시료
- (d) 400°C H<sub>2</sub> gas 환원 후 시료

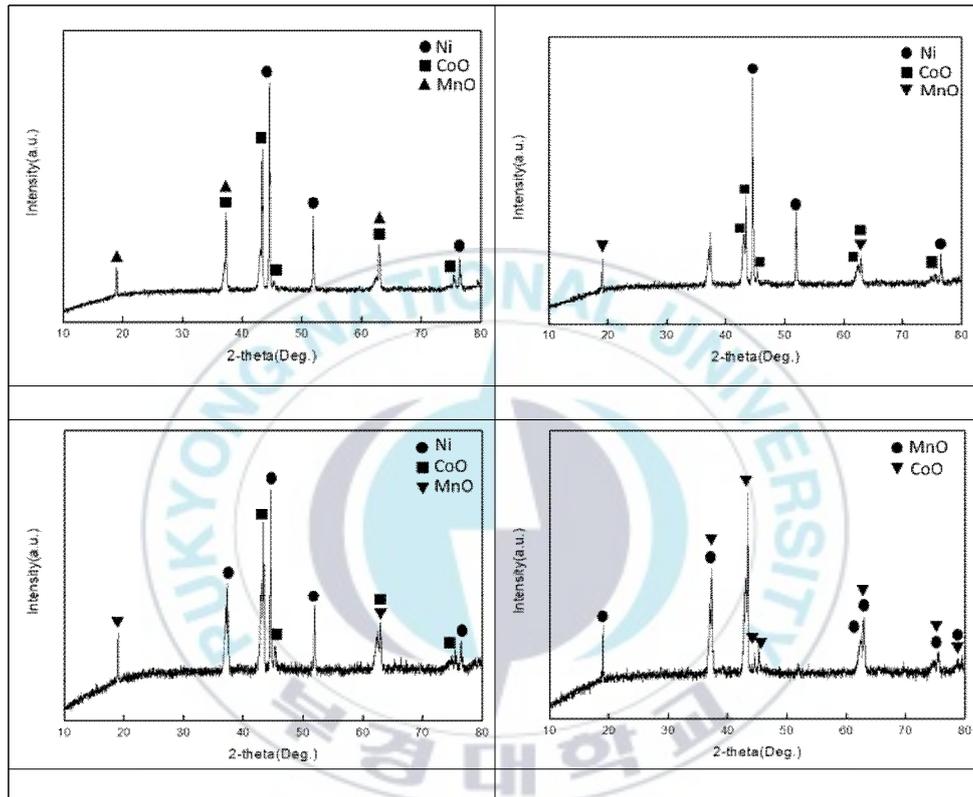


Fig. 4.8 온도별 CO gas 열반응 실험 XRD 분석 결과

(a) H<sub>2</sub> gas 환원 열반응 후 시료

(b) 150°C CO gas 열반응 후 시료

(c) 200°C CO gas 열반응 후 시료

(d) 250°C CO gas 열반응 후 시료

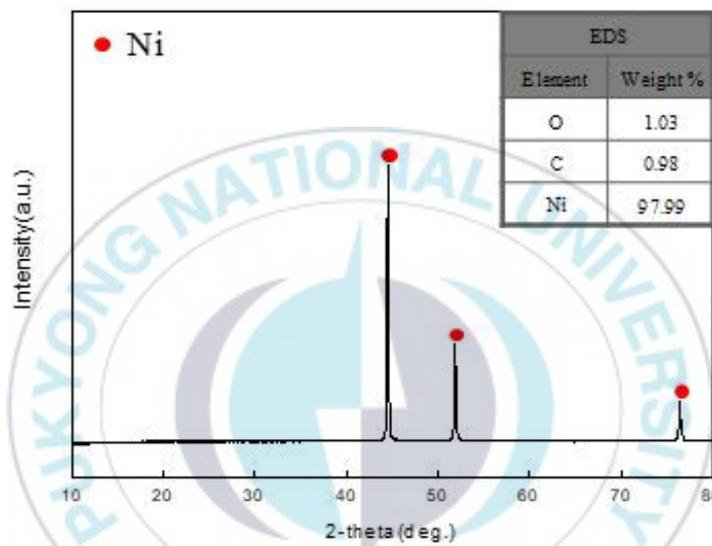


Fig. 4.9 CO 반응을 통한 Ni 기화 및 Air 분위기를 열처리를 통한 Ni회수 공정에서 회수한 Ni 분말 XRD 분석 결과

## 제 5 장 결론

NCM계 양극활물질 분말의 열적 거동을 확인하기 위해 TGA(Thermogravimetric analysis) 분석장치를 이용하였으며, 실제 양극활물질 내 열반응(Carbonation)을 모사하기 위해 CO<sub>2</sub> gas를 공급하였다. 양극활물질 분말은 650~800℃ 사이에서 무게변화가 관찰되었으며 무게변화의 상승원인은 탄산리튬과 금속산화물인 CoO, MnO, NiO가 상분리되어 상승된 것에 기인된 것으로 판단된다. 이 결과를 바탕으로 600~900℃ 온도영역에서 Carbonation 실험과 탄산리튬 분리를 위한 수침출 실험 및 금속분말의 회수율 향상을 위한 환원 열처리 실험을 진행하였으며 주요 결과는 다음과 같다.

### 5.1 Carbonation(CO<sub>2</sub> 열반응)

NCM계 양극활물질 분말에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 NiO, CoO, MnO로 상분리를 위해 Carbonation 실험을 진행한 결과 800~900℃에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 금속산화물인 NiO, MnO, CoO가 완전히 분리됨을 확인하였으며 완전한 상분리를 위한 Carbonation 최적 조건으로 온도는 800℃, 유지시간은 2시간임을 확인하였다.

## 5.2 수침출

Carbonation을 통해 분리된 전지분말에서 탄산리튬을 선택적으로 회수하기 위해 탄산리튬과 금속산화물의 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 수침출을 진행하였으며, 분말과 증류수의 비율이 1:30에서 5시간 수침출하였을 때 가장 많은 탄산리튬이 침출되는 것을 확인하였고, 탄산리튬이 완전히 침출된 용액상태의 탄산리튬을 회수 할 수 있었다. 원시료에서의 침출된 Li의 함량 확인을 위해 습식 분석 방법인 ICP(Inductively coupled plasma)를 활용하였고, 약 89% 리튬이 수침출을 통해 회수 되었다.

## 5.3 Ni의 선택적 추출

수침출 후 남은 혼합분말(NiO, CoO, MnO)에서 Ni을 선택적으로 회수하기 위하여 Mond process를 활용하였다. Process의 I단계는 환원 단계로, 혼합 분말 중 NiO만 환원 시킬 수 있는 온도 영역(약 200°C)에서 수소가스(H<sub>2</sub>)를 공급하였다. II단계는 환원된 Ni이 혼합 분말에서 쉽게 분리 되도록 니켈 카보닐(Ni(CO)<sub>4</sub>(g))를 생성하는 단계로, 80°C로 유지한 혼합 분말에 CO gas를 공급하여 니켈 카보닐을 생성 하였다. III단계는 Ni 분말을 선택적으로 회수 하는 최종 단계로 (Ni(CO)<sub>4</sub>(g)을 180°C에서 열분해 시켜 고순도의 Ni을 확보 할 수 있었다. Mond process를 통해 회수된 Ni 분말의 순도는 약 97.99%로 산업용으로 재사용이 충분히 가능하다.

## 참고문헌

- [1] 전기차 산업경쟁력 조사, 산업통상자원부 무역위원회, 4, 10 (2017)
- [2] 중소기업기술로드맵, 중소벤처기업부, 24 (2017)
- [3] 지식산업정보원, 친환경차/자율주행차 R&D현황과 자동차부품/소재산업 경량화 전략, 651-656 (2015)
- [4] 신우철, 2차전지시장 보고서, 26-31 (2018)
- [5] B. Swain et al., Recovery of cobalt from waste cathodic active material generated in manufacturing lithium ion batteries by hydrometallurgical process, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 14(6), 28-36 (2005)
- [6] J. J. Lee and J. D. Chung, A study on the cobalt and lithium recovery from the production scraps of lithium secondary battery by high efficient and eco-friendly method, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 19(6), 51-60 (2010)
- [7] C. K. Lee and D. H. Yang, Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries, J. Korean Ind. Eng. Chem, 12(8), 890-895 (2001)
- [8] C. K. Lee and N. H. Kim, Reductive leaching of  $\text{LiCoO}_2$  in a sulfuric acid solution, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 10(6), 9-14 (2001)
- [9] C. K. Lee and T. H. Kim, Leaching of cathodic active materials from spent lithium ion battery, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 9(4), 37-43 (2001)
- [10] L. Li et al., Environmental friendly leaching reagent for cobalt

and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 30, 2615–2621 (2010)

[11] Y. Yamaji et al., A novel flow sheet for processing of used lithium-ion batteries for recycling, *Resource Processing*, 58, 9–13 (2011)

[12] C. Liang et al., Separation and recovery of Ni, Co, and Mn from spent lithium-ion batteries, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 21(5), 1192–1198 (2011)

[13] M. Petranikova et al., Cobalt recovery from spent portable lithium accumulators after thermal treatment, *Acta Metallurgica Slovaca*, 17(2), 106–115, (2011)

[14] E. M. Garcia, et al., Electrochemical recycling of cobalt from spent cathodes of lithium-ion batteries: its application as coating on SOFC interconnects, *J. Appl. Electrochem*, 41, 1373–1379 (2011)

[15] T. Georgi-Maschler et al., Development of a recycling process for Li-ion batteries, *J. of Power Sources*, 207, 173–182 (2012)

[16] S. K. Kim et al., The high efficient physical and chemical treatment of spent lithium ion battery module of electric vehicle for recovery of valuable metals, The 2011 spring meeting and 36th conference, Korean Inst. of Resources Recycling, 84–89 (2011)

[17] 정영민, 조원일, 리튬이온이차전지 기술동향과 미래전망, 세라미스트 제 13권 제1호, 40–46 (2010)

- [18] 김득수, 리튬이차전지용  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.1-x}]\text{O}_2$  ( $0.02 \leq X \leq 0.08$ ) 양극의 합성 및 전기화학적 특성 연구, 4 (2018)
- [19] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, J. Power Sources, 54, 522(1995)
- [20] S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda, J. Power Sources 54, 316(1995)
- [21] L. P. L. M. Rabou, A. Roskam, J. Power Sources, 54, 316(1995)
- [22] 이승원, 최수안, 리튬이차전지용 양극활물질 개발 동향, 세라미스트 제 13권 제5호, 32-36 (2010)
- [23] 정영민, 조원일, 리튬이온이차전지 기술 동향과 미래 전망, 세라미스트 제 13권 제5호, 7-13 (2010)
- [24] Analysis of the Global Lithium-ion Battery Market, Frost&Sullivan (2014)
- [25] Renewable and Sustainable Energy Reviews 60, 195-205 (2016)
- [26]. S.-H. Park, S.-H. Kang, I. Belharouak, Y.K. Sun and K. Amine, Physical and Electrochemical Properties of Spherical  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  Cathode Materials, Journal Power Sources, 177-83 (2008)
- [27] Basel convention, Partnership for action on computing equipment(PACE), Guidance Document on the environmental
- [28] 환경기술개발사업, 대용량 페리튬이차전지 재활용 상용화 기술개발에 관한 연구, 8-10 (2016)
- [29] C. K. Lee and T. H. Kim, Leaching of cathodic active materials

- from spent lithium ion battery, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 9(4), 37-43 (2000)
- [30] C. K. Lee and N. H. Kim, Reductive leaching of  $\text{LiCoO}_2$  in a sulfuric acid solution, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 10(6), 9-14 (2001)
- [31] Ermete A, "LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties" Journal Solid State Ionics, 170(3-4), 159-171.(2004)
- [32] Belov, D., & Yang, M. H. "Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions ". 12(7-8), 885-894. (2008).
- [33] 신선명, 주성호, 신동주, 왕제필, 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법, WO2016114439A1, 2015
- [34] 신선명, 강진구, 주성호, 장한권, 리튬이온전지 및 3원계 양극활물질로부터 CMB 촉매제조방법, PCT/KR2010/007750, 2010
- [35] 신선명, 강진구, 페리튬이온전지로부터의 코발트 회수방법, 10-1066166. 2009
- [36] 신선명, 주성호, 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계 전지로부터 유가금속의 회수방법 10-161695, 2014