



## 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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

양극 활물질 전구체(NCA)로부터 탄산리튬, 니켈  
및 코발트 회수 연구

2019년 08월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

안 세 호

공 학 석 사 학 위 논 문

양극 활물질 전구체(NCA)로부터 탄산리튬, 니켈  
및 코발트 회수 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 08월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

안 세 호

안세호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2019년 8월 23일



# 목 차

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| Abstract .....                  | iii |
| <br>                            |     |
| I. 서론 .....                     | 1   |
| 1.1 연구배경 .....                  | 1   |
| <br>                            |     |
| II. 이론적 배경 .....                | 3   |
| 2.1 Li-Ion Battery 개요 .....     | 3   |
| 2.1.1 Battery 정의 .....          | 3   |
| 2.1.2 Li-Ion Battery 구성요소 ..... | 5   |
| 2.1.3 Li-Ion Battery 작동원리 ..... | 7   |
| 2.2 양극활물질 종류 및 특징 .....         | 9   |
| 2.2.1 층상구조 산화물 .....            | 11  |
| 2.2.2 Spinel구조 화합물 .....        | 12  |
| 2.2.3 Olivine구조 화합물 .....       | 14  |
| 2.3 페리튬이차전지의 재활용 기술 .....       | 14  |
| 2.3.1 용해 .....                  | 16  |

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.2 산 침출 .....                                                         | 17 |
| 2.3.3 용매추출 .....                                                         | 18 |
| 2.3.4 약품침전 .....                                                         | 18 |
| 2.4 국내·외 재활용 현황 .....                                                    | 19 |
| 2.4.1 해외 재활용 동향 .....                                                    | 20 |
| 2.4.2 국외 재활용 동향 .....                                                    | 21 |
| 2.4.3 해외 기술개발 동향 .....                                                   | 22 |
| 2.4.4 국내 기술개발 동향 .....                                                   | 25 |
| 2.5 Li, Ni, Co의 재활용 기술의 필요성 .....                                        | 27 |
| III. 실험방법 및 결과 .....                                                     | 30 |
| 3.1 실험 재료 및 장비 .....                                                     | 30 |
| 3.2 실험 과정 및 결과 .....                                                     | 36 |
| 3.2.1 NCA(LiNiCoAlO <sub>2</sub> )와 CO <sub>2</sub> gas 반응을 통한 상분리 ..... | 38 |
| 3.2.1.1 온도 조건에 따른 상분리 .....                                              | 40 |
| 3.2.2 수침출 및 여과 .....                                                     | 42 |
| 3.2.3 NiO, CoO 혼합분말 수소 환원 .....                                          | 47 |
| 3.2.4 혼합분말로부터 Ni의 선택적 회수 .....                                           | 52 |
| IV. 결론 .....                                                             | 57 |
| V. 참고문헌 .....                                                            | 59 |

# A Study on the Recovery of $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Ni and Co from Cathode Active Material NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) of Spent Lithium Ion Battery

Se-Ho Ahn

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

## Abstract

In recent years, lithium-ion batteries have been used as a main energy source for hybrid mobile phones as well as portable mobile power sources such as smart phones and netbooks due to their high output and high energy characteristics. LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ), which is a layered structure with a stable capacity, has been widely used as a cathode material for lithium ion battery cells, but its price is unstable due to low capacity characteristics, environmental pollution and cobalt resource constraints.

Therefore, NCA ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) anode materials came up as an alternative for solving problems such as high cost and low capacity characteristics of LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ). NCA ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) has recently been in full swing for the electric vehicle battery market, and the demand for used output batteries has increased. Naturally, the demand for NCA, which is a middle- and high-output active material, has also increased.

Studies on recycling of existing cathode active materials include leaching into hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ) and nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), and recycling of these waste lithium secondary batteries selectively concentrates only electrode active materials for crushing, magnetic separation, classification, etc. After concentration, there is a method using sulfuric acid leaching method using hydrogen peroxide as a reducing agent, and treatment with mountain solution to recover lithium salt and cobalt salt. In the case of using organic acids, the study on the separation of valuable metals by citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) and oxalic acid ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) was conducted. The use of such a wet process has the risk of causing costly processing and environmental problems of the byproducts generated during the process, so it is necessary to develop an environmentally friendly process.

As a result, in this study, Carbonation through  $\text{CO}_2$  thermal reaction, water leaching, and  $\text{CO}$  gas thermal reaction were performed instead of the conventional wet processing. A method of separating and recovering  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Co, and Ni from NCA ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ), a cathode active material of spent lithium ion batteries, was studied through an environmentally friendly and simple process. It is expected that it will contribute to localization of raw materials when applied to industry by environmentally friendly and simple metal recovery method.

# I . 서 론

## 1.1 연구배경

리튬이온전지는 고에너지, 고출력 특성으로 인해 넷북, 스마트폰 등의 휴대용 모바일 전원뿐만 아니라 Hybrid 자동차 등의 주된 에너지원으로 사용되고 있다. 리튬이온전지는 전력 저장 및 전기자동차 등의 용도로 각광받을 것으로 예상되며, 양극과 음극에서 일어나는 산화·환원반응을 통해 지속적인 에너지의 저장과 사용이 가능한 전지이다<sup>[1]</sup>. 리튬이온이온전지의 양극소재로는 용량이 안정한 층상구조인 LCO(LiCoO<sub>2</sub>)를 많이 사용해 왔지만 낮은 용량특성, 환경오염 및 코발트의 자원제약 문제로 가격이 불안정하다. 따라서 LCO(LiCoO<sub>2</sub>)의 낮은 용량특성과 높은 가격 등 문제해결을 위하여 NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)양극소재가 그 대안으로 떠올랐다<sup>[2]</sup>. NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)는 최근 전기자동차용 전지 시장이 활성화 되면서 중고출력 전지 수요 또한 증가하였고, 자연스럽게 중고출력용 양극활물질인 NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>) 수요도 증가하였다<sup>[3]</sup>.

2015년 기준으로 이러한 리튬이온전지의 시장규모는 약 193억 달러(약 25.3조 원)규모에 달하며 2020년에는 약 760억 달러(약 83.6조 원)에 이를 것으로 보인다.

하지만 우리나라는 유가금속 및 희소금속의 실질적인 자급률이 12%도 되지 않아 매장 및 생산여건이 열악한 실정이다. 자원의 매장량도 부족하



지만, 국내 유가금속 및 희소금속 산업이 대부분 최종제품 산업과 같은 이차전지에만 치중하다보니 금속광석 소재 또는 부품의 기초와 중간 단계의 연구가 부족한 실정이다. 또 선진국에 비해 재활용에 대한 기술력과 인식이 부족하고 산업화의 부진함으로 인해 재활용을 통한 자원의 재사용 효율성 또한 낮은 현실이다<sup>[4]</sup>.

기존 양극 활물질의 재활용에 관한 연구는 염산(HCl) 및 질산(HNO<sub>3</sub>)에 의한 침출하거나<sup>[5-7]</sup>, 이러한 폐 리튬이차전지의 재활용은 파쇄, 분급, 자력 선별 등으로 전극활물질만을 선택적으로 침전 또는 농축시킨 후 환원제로 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 사용하는 황산 침출법, 산수용액으로 처리하여 리튬염 및 코발트염을 회수하는 방법<sup>[8-9]</sup>이 있다. 유기산을 사용하는 경우 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) 및 산소산(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 등 대부분 산 용액 침출을 통한 유가금속 분리에 관한 연구를 진행하였다<sup>[10-13]</sup>. 이와 같이 습식공정을 사용하면 공정 중 발생하는 부산물의 처리비용이나 환경적 문제를 야기할 수 있다는 위험성을 안고 있기에 친환경적인 공정개발이 필요하다.

이에 따라 본 연구에서는 기존의 습식처리 대신 CO<sub>2</sub> 열반응을 통한 Carbonation, 수침출, CO gas 열반응을 통해 친환경적이며 단순공정으로 폐 리튬이온전지의 양극활물질인 NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)로부터 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 Co, Ni를 분리회수 하는 법에 대해 연구하였으며, 이러한 유가금속을 회수 하는 방법을 산업에 적용시 원료의 국산화에 도움이 될 것이라 기대한다.

## II . 이론적 배경

### 2.1 Li-Ion Battery 개요

#### 2.1.1 Battery 정의

배터리(Battery)는 전기화학적 산화-환원반응에 의해 내부에 있는 화학 물질의 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이다.

전기화학적 산화반응에 의해 생성된 전자는 외부 회로를 통하여 부극에서 정극으로 이동하고, 정극 물질과 환원반응을 일으킨다. 이때, 부극과 정극 방향으로 전해질 내에서 이온의 이동에 의해 전하가 흐르는 작업이 발생되어지며, 이렇게 전해질 내부에서는 외부 회로에서 지속적으로 전하가 이동하도록 반응을 일으키고, 이에 의해 외부 회로에서는 이동하는 전하에 의해 전기적인 일을 하는 것이 배터리의 작동 원리이다. 이러한 과정을 배터리로 볼 때는 '방전'이라고 한다.

따라서 지속적으로 배터리가 전기적인 일을 하게 되면, 배터리의 전압은 점차 낮아지게 되며, 마지막에는 외부에서 전하를 이동시킬 수 없는 정도까지 다다르게 된다. 이때 재충전이 불가능하여 폐기하는 배터리를 '1차 배터리'라고 하며, 재충전, 즉 역으로 전하를 흘려주는 작업을 통해 사용할 수 있는 배터리를 2차 배터리라 한다. 충전과정에는 방전과정의 역반응이 진행되어 배터리 본래의 상태로 되돌아가기 때문에 재사용이 가능하다<sup>[14]</sup>. 다양한 종류의 배터리가 현재 상용화되어 있으며, 각각 전지의 구성요소와

용도는 아래 Table. 2.1에 나타내었다.

Table 2.1 Battery Configuration<sup>[15]</sup>

| 종류     | 이름           | 활물질       |      | 전해액                                                                     | 공칭전압 (V)  | 모양      | 용도                                        | 특징                   |
|--------|--------------|-----------|------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------|----------------------|
|        |              | (+)극      | (-)극 |                                                                         |           |         |                                           |                      |
| 망간 전지  | 망간 전지        | 이산화 망간    | 아연   | 주로 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 1차 전지 | 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), 낚싯대, 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       |

### 2.1.2 Li-Ion Battery 구성요소

Li-Ion Battery의 구성은 양극(cathode), 음극(anode), 분리막(separator), 전해액(electrolyte)으로 구성되어 있다. 기타에는 포장지, 케이스 등이 포함되어 있다. 또한 Fig. 2.1에 일반적인 Li-Ion Battery의 양극, 음극, 분리막, 전해액, 기타의 비를 나타내었으며, 용량, 제조사 등 제조조건에 맞는 특성을 만족하기 위해 전지마다 구성비가 다르다.

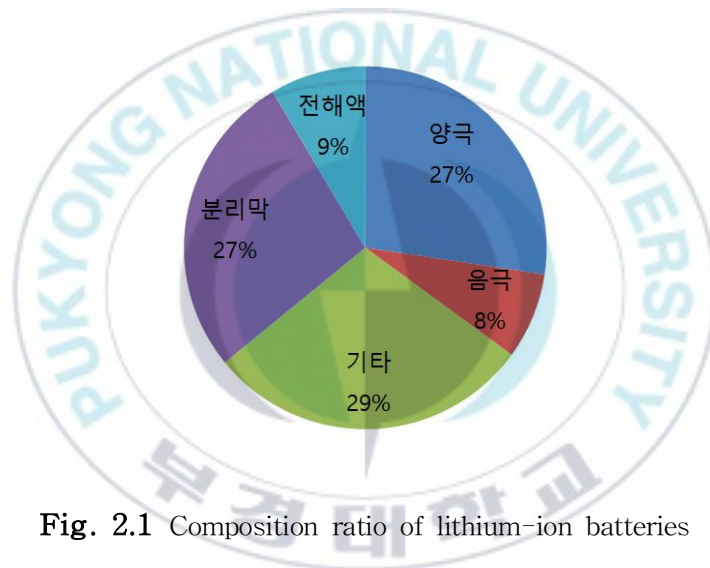
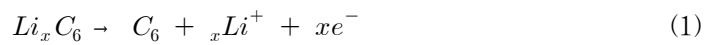


Fig. 2.1 Composition ratio of lithium-ion batteries

전위가 높은 극을 양극(cathode)라하며,  $\text{LiCoO}_2$ 가 가장 먼저 리튬이온전지에서 양극활물질 전이금속산화물로 상용화 되었고, 뒤를 이어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 가 개발되었으며 마지막으로 3성분계  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  또는  $\text{LiNiCoAlO}_2$ 가 개발 되었다. 양극활물질의 단가는 기본적으로 재료에 의해 결정되기 때문에, 가격이 저렴해야 한다. 또한 제조가 용이해야 하며, Cycle 특성이 우수하고, 충전과 방전이 가능하기 위해 Li이온이 삽입 및 탈리는 가역적인 반응을 해야 하며, 전기적/화학적/열적으로 안정한 반응이

일어나야 한다. 이러한 조건을 충족하는 양극활물질로는 층상구조, Olivine 구조, Spinel구조가 있다<sup>[16~21]</sup>.

전위가 낮은 극을 음극(anode)라하며, 전자를 내놓는 전극을 말한다. 리튬이온전지에서 보통 흑연이 음극활물질로 가장 많이 쓰이며, 흑연과 리튬과의 반응은 다음 반응식과 같다.



음극활물질은 높은 충전 및 방전 효율, 고용량, 리튬의 삽입 및 탈리 시 가역성이 우수해야 한다. 또한 높은 안정성을 가지며, 과전압이 작고 에너지 효율이 좋아야 한다. 이러한 조건에서 흑연은 적은 부피 변화, 높은 가역성, 저렴한 가격이기에 많이 사용되고 있다.

전해질은 이온을 전달하는 매개체로서 양극과 음극 두 전극을 연결하는 물질이다. 전해질은 이온, 전자가 전하를 전달하는 물질이다. 전해질의 종류는 유기용매 전해질과 고분자 고체 전해질, 무기고체 전해질 등이 리튬이온전지에 사용되고 있다.

분리막은 물리적으로 두 전극을 분리하고, 접촉을 차단하나, 미세한 기공을 통해 Li이온이 통과할 수 있도록 한다. 분리막은 얇을수록 전해질 농도가 높아지며, Li이온의 이동이 촉진되어 높은 충/방전 효율을 나타낼 수 있다. 그러나 두 전극이 단락되어 쇼트가 발생할 수 있으므로, 20~30 $\mu$ m의 적당한 두께를 유지해주어야 한다.

### 2.1.3 Li-Ion Battery 작동원리

Li-Ion Battery는 전기화학적으로 리튬을 삽입할 수 있는 양/음극 활물질과, 통해 리튬 이온이 이동이 가능하도록 하는 매질로써 전해질 사용한다. Li-Ion Battery의 산화, 환원 메커니즘 및 구성을 Fig. 2.2에 나타내었다.

충전 시에는 양극에서 리튬이온이 양극활물질 내부에서 빠져나와 리튬이온과 방출된 전자가 각각 전해질과 외부회로를 통해 음극으로 이동하여 음극활물질과 결합된다. 이러한 반응은 자발적 산화 반응으로 외부 전원에 의한 전기에너지의 도움으로 일어나게 된다. 또한 양극활물질의 산화반응에 의해 발생된 리튬이온과 전자가 각각 전해질과 외부회로를 통해 음극으로 이동하게 된다. 이때 음극활물질의 비자발적 환원반응이 일어나게 되며 이러한 과정을 통하여 화학에너지로 저장된다. 반대로 방전 시에는 자발적인 반응이 진행된다. 충전된 두 개의 활물질의 기전력(또는 전위차)에 의해 음극활물질이 산화되고 양극활물질이 환원되는 반응이 일어난다. 방전이 일어나는 과정에는 양극활물질은 환원되며, 이는 음극활물질의 자발적인 산화에 의해 발생된 전자가 외부회로를 통해 이동하면서 기기를 작동시키기 때문이다<sup>[22]</sup>.

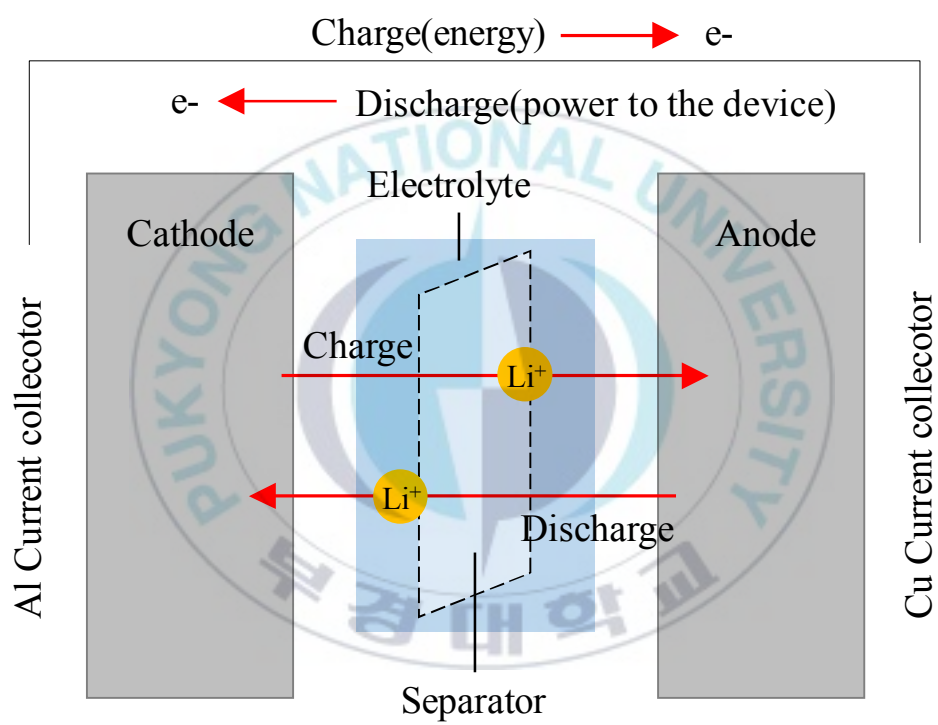


Fig. 2.2 Battery charge/discharge chemical reaction principle



## 2.2 양극활물질 종류 및 특징

리튬이온전지를 구성하는 양극활물질, 음극활물질, 분리막, 전해질 중 양극활물질이 원가에서 약 36%의 비중을 차지하는 핵심부품으로써, 수명, 용량, 전압 등의 성질에 가장 큰 영향을 미치기 때문이다. 양극활물질의 종류는 양극활물질의 성분의 따라 나뉘지게 되며, 가장 먼저 상용화된 LCO( $\text{LiCoO}_2$ ) 외에도 LNO( $\text{LiNiO}_2$ ), NMC( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ), LFP( $\text{LiFePO}_4$ ), NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )등으로 분류되어 진다. 자료에 따르면 NCA가 전자용량은 가장 높고, LMO가 가장 낮으나 NCA보다 합성난이도가 비교적 쉬우며 친환경적이며 열안정성에서도 우수하다. 에너지효율은 LCO가 가장 높으며, LFP가 가장 낮은 것을 확인 할 수 있으며 이러한 양극활물질 별 특성은 아래 Table.2.2에 나타내었다. 또한 그 사용량 추이는 Fig. 2.3과 같으며, 초기 양극활물질 시장의 대표선두였던 LCO의 사용량은 매년 감소하는 추세를 나타내고 있으며, NCA의 경우 사용량은 미량이나 점점 증가하는 경향을 나타내고 있음을 확인 할 수 있다<sup>[23]</sup>.



Table 2.2 Types and characteristics of cathode active materials for  
Lithium-Ion battery

| 구분    | LCO<br>( $\text{LiCoO}_2$ ) | NCM<br>[ $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ] | NCA<br>( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) | LMO<br>( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) | LFP<br>( $\text{LiFePO}_4$ ) |
|-------|-----------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 구조    | 층상구조                        | 층상구조                                            | 층상구조                            | 스피넬구조                                | 올리빈구조                        |
| 전지용량  | 145 mAh/g                   | 160 mAh/g                                       | 210 mAh/g                       | 105 mAh/g                            | 160<br>mAh/g                 |
| 작동전압  | 4.35 V                      | 4.30 V                                          | 4.30 V                          | 4.30 V                               | 4.00 V                       |
| 열안정성  | 좋음                          | 좋음                                              | 다소 나쁨                           | 좋음                                   | 매우 좋음                        |
| 친환경성  | 나쁨                          | 다소 나쁨                                           | 다소 나쁨                           | 좋음                                   | 좋음                           |
| 수명    | 높음                          | 중간                                              | 높음                              | 낮음                                   | 높음                           |
| 합성난이도 | 쉬움                          | 다소어려움                                           | 어려움                             | 다소어려움                                | 어려움                          |
| 용도    | 소형                          | 소형, 중대형                                         | 중형                              | 중대형                                  | 중대형                          |
| 가격    | 25~28 \$/kg                 | 20~23 \$/kg                                     | ~21 \$/kg                       | 8~9 \$/kg                            | ~20 \$/kg                    |

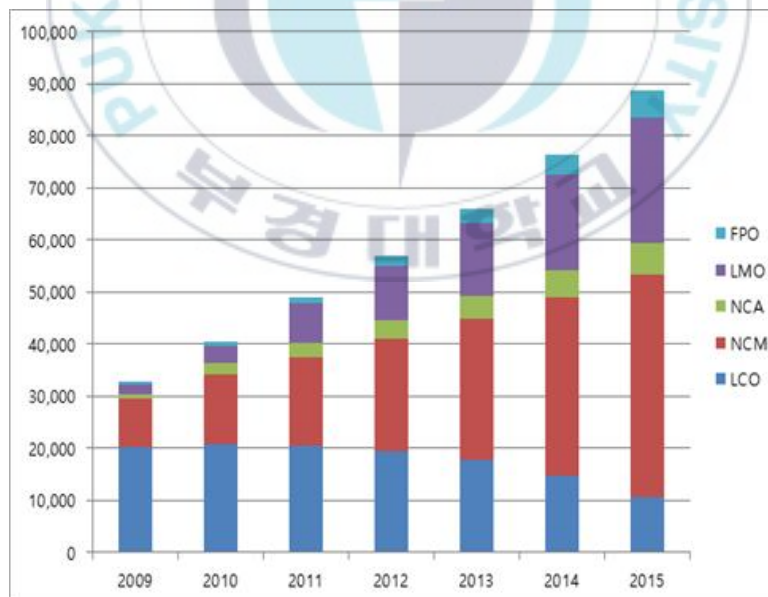


Fig. 2.3 Usage Amount of cathode active materials for lithium-ion  
battery

### 2.2.1 층상구조 산화물

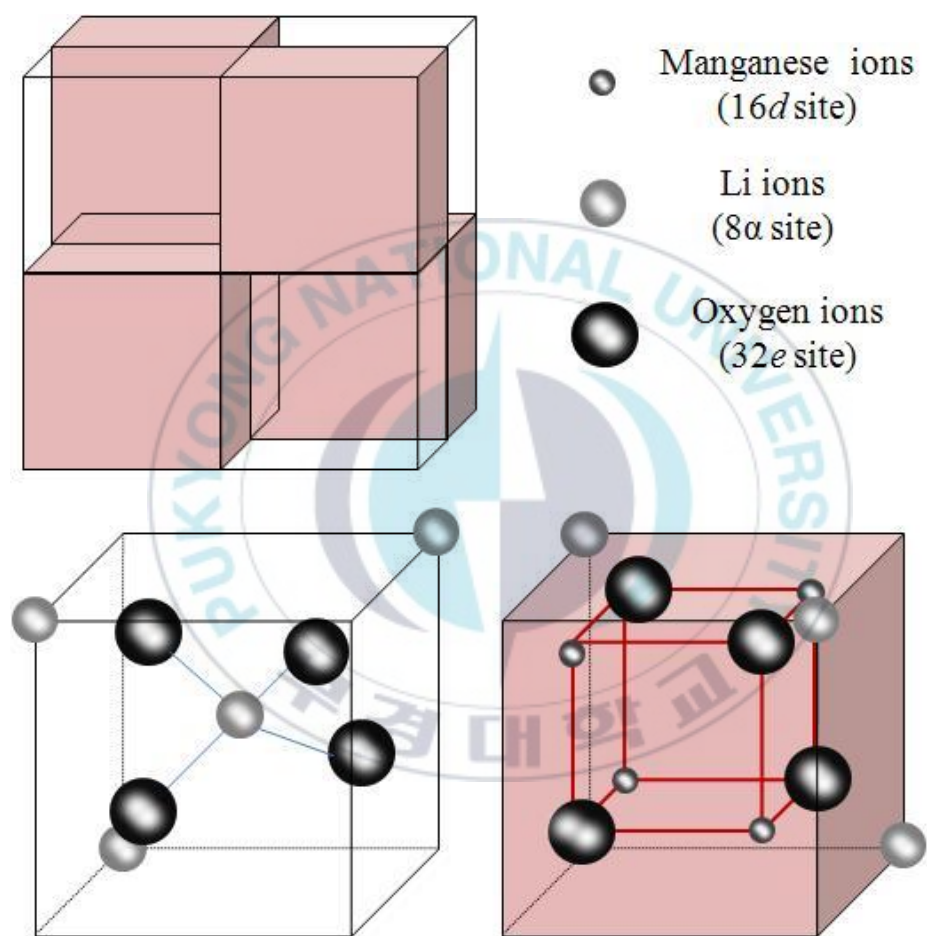
층상구조를 갖는 LCO, NCM, NCA 등 형태의 리튬금속산화물의 구조는 산소원자의 배열방법에 따라 달라지며, 산소 층을 최대한 치밀하게 쌓는 방법에 따라 ABCABC 형태의 입방최밀 충전 배열과 ABABAB 형태의 육방최밀충진 배열로 나뉜다. 최조밀 결정구조는 리튬이온, 산소 이온, 전이 금속 이온으로 형성되며, 이러한 결정구조는 이온 반경이 가장 큰 이온(산소 이온)으로 조밀한 층이 우선적으로 쌓이고, 쌓이게 된 산소 이온들 사이의 빈 공간에 전이금속 이온과 리튬이온이 배열하여 최고의 충전 밀도를 가지는 구조이다<sup>[24,25]</sup>.



Fig. 2.3 Layered structure for lithium secondary battery

## 2.2.2 Spinel구조 화합물

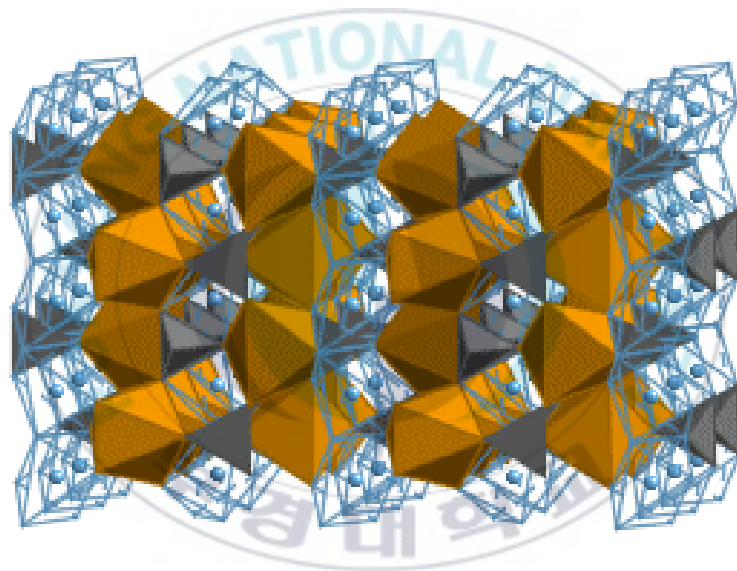
$AB_2X_4$  (B=Ti, Mn, V) 화합물은 입방정계의 Spinel 구조를 가지며, 산소는 ABCABC 골격의 FCC구조를 형성하면서 결정학적으로 32e 자리를 차지한다. 이상적인 구조로는 X(음이온)가 입방 최조밀 구조로 충전 되고, 이 틈 안에 양이온이 충전 되어 있는 것이다. 충전이 될 수 있는 틈의 개수 및 종류는 사면체는 64개, 8면체는 32개씩 각각 존재하고 있다. Spinel구조 화합물은 8a Site로 불리는 정사면체 위치에 8개, 16d Site로 불리는 정팔면체 위치에 16개의 양이온이 들어 있는 구조를 취하고 있으며, 아래 Fig. 2.4에 Spinel 구조를 나타내었다.  $(Li)_{8a}[Mn_2]_{16d}[O_4]_{32e}$ 이 대표적인 Spinel구조의 양극 활물질이고, 구조의 안정성이 높아 전지의 안전성이 우수하여 전기자동차(HEV: hybrid electrical vehicle)와 같이 고안전성이며 대용량을 필요로 하는 전지에 적합한 재료이다. 하지만 이론 용량이 148mAh/g으로 알려져있으나 실제 가역 용량은 120~130 mAh/g이며, 이런 낮은 전지성능의 이유로는 전해질과의 높은 반응성 및 격자의 불균일성에 의한 약 20%에 달하는 부피 팽창이 일어나 입자 내에 나노입자 결함을 유발한다고 보고되어진다<sup>[26]</sup>.



**Fig. 2.3** The crystal structure of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cubic spinel.

### 2.2.3 Olivine 구조 화합물

$\text{LiCoO}_2$ 가 현재 리튬이차전지용 양극활물질로 주로 사용되고 있지만, 코발트의 유독성과 높은 가격으로 인해 이를 대체하기 위한 양극활물질을 개발하기 위한 많은 연구가 시작되었다. 이에 따라 매장량이 풍부한 금속 중의 하나인 철(2013년 기준 철광석 매장량 1700억톤)을 함유하는 양극 활물질을 개발하기 위해서 polyanion(다중산음이온)으로 구성된 화합물에 관한 연구를 수행하였다. Olivine 구조는 일반식  $\text{M}_2\text{XO}_4$ 로 나타내며, M에 의해 팔면체자리의 50 %가 채워지고, X 원자는 조밀육방구조의 산소 배열에서 사면체자리의 1/8을 점유하고 있다. 이는 입방정 Spinel  $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 의 육방정에 해당하며, 이온의 반경이 작을 경우에는 Spinel 구조보다 안정한 Olivine 구조가 먼저 형성된다. 그리고 Spinel 물질과는 달리 이 구조에서는 결정학적으로 두 팔면체 자리가 구분되며, 그 크기가 각각 다르기 때문에 전하와 크기가 다른 두 금속 M과 M'를 포함하는 경우  $\text{MM}'\text{XO}_4$ 로 배열이 일어난다. Fe, Mn, Ni, Co 등을 포함하는  $\text{LiMPO}_4$ 의 경우가 이에 해당하며,  $\text{LiFePO}_4$ 의 결정구조를 아래 Fig. 2.4에 나타내었다<sup>[27]</sup>.



**Fig. 2.4** Crystal structure of LiFePO<sub>4</sub> olivine structure

## 2.3 페리튬이차전지의 재활용 기술

### 2.3.1 용해

용해는 폐 Li-Ion 전지에서 유가금속의 회수율을 증가시키기 위해 이루어지는 공정이다. 음극과 양극을 접합하는데 사용하는 사용되는 PVDF 바인더와 같은 유기물을 용해시켜 분리시킨다. 산에 용해되지 않는 유기물의 성질을 활용하여 여과 후 잔류물로 남아있는 바인더와 같은 유기물을 효율적으로 분리시킨다<sup>[28]</sup>.

용해용제의 적절한 선택으로 유기물의 점착력을 약하게 하고, 일반적으로 Dimethyl Sulfoxide(DMSO), N-dimethylacetamide(DMAC), N-methylpyrrolidone(NMP), N-dimethylformamide(DMF)가 있다. 이중 N-methylpyrrolidone(NMP)는 높은 효율을 보이고 있기에 활발한 연구가 진행되고 있다. 100℃에서 1시간 동안 N-methylpyrrolidone(NMP) 처리를 하면 음극판과 양극판으로부터 유가금속이 용이하게 분리되어 회수하기 쉬워지며, 음극판과 양극판인 Cu와 Al 또한 동시에 회수 할 수 있다. 그러나 N-methylpyrrolidone(NMP)는 100℃에서 몸에 유해한 증기가 발생하며 가격이 저렴하지 않아 상업화하기에는 문제가 많은 것으로 여겨지고 있다.<sup>[7]</sup>



### 2.3.2 산 침출

기존 양극 활물질의 재활용에 관한 연구는 염산(HCl) 및 질산(HNO<sub>3</sub>)에 의한 침출을 사용하였다<sup>[5-7]</sup>. 폐 리튬이차전지의 재활용은 파쇄, 자력선별, 분급 등으로 전극활물질만을 선택적으로 농축시킨 뒤, 환원제로 과산화수소를 사용하는 황산 침출법으로 코발트를 침출한다. 이 후 침출용액으로부터 코발트를 회수하기 위하여 옥살산을 이용하여 코발트를 선택적으로 분리 회수하는 공정과 pH를 조절하여 불순물을 제거하고 난 용액으로부터 용매추출법을 통해 황산코발트를 제조하는 공정으로서 폐 리튬이온전지를 재활용하고 있다<sup>[29]</sup>.

세계적으로 리튬이온전지 시장의 50 %이상을 점유하고 있는 일본의 대표적인 기술을 살펴보면 유기인산염 화합물을 추출제로 하여 코발트를 함유하는 추출액과 잔여물질을 분리한 후 추출액을 산수용액으로 처리하여 리튬염 및 코발트염을 회수하는 방법을 일본화학공업에서 연구하였다<sup>[30]</sup>.

또는 전극활물질만을 선택적으로 농축시킨 다음 과산화수소를 사용하는 황산 침출법으로 코발트를 사용했으며, 4mol 염산을 침출제로 사용하여 유가금속을 침출한 뒤 PC88A를 추출제로 사용하여 용매 추출하여 코발트만 분리한 뒤 수용액상으로 코발트를 농축하는 연구개발 또한 있었다<sup>[9]</sup>.

유기산을 사용하는 경우 구연산(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) 및 산소산(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 등 대부분 산 용액 침출을 통한 유가금속 분리에 관한 연구를 진행하였다<sup>[10-13]</sup>. 이와 같이 습식공정을 사용하면 공정 중 발생하는 부산물의 처리비용이나 환경적 문제를 야기할 수 있다는 위험성을 안고 있어 친환경적인 공정개발이 필요하다.



### 2.3.3 용매추출

Cu, Al 등 음극, 양극판은 물리적 단계에서 회수되며, 유기물은 침출과정을 거쳐 분리된다. 하지만 회수하고자 하는 여러 유가금속들은 침출액에 용해된 상태로 존재한다. 따라서 침출액으로부터 Li, Co 등을 추출하는 추가적인 공정이 필연적으로 요구된다. 용매추출은 양극활물질인 Mn, Li, Co 과 기타 Fe, Al, Cu 등과 분리하는 일반적인 방법이며, 효율적인 면에서도 우수하다. 대표적인 용제로는 Cyanex272, D2EHPA, PC-88A 등이 주로 사용되고 있다.<sup>[36]</sup>

### 2.3.4 약품침전

약품침전은 Co와 같은 고부가 가치의 유가금속을 추출하기 위해 사용되며, 적절한 침전제를 사용하는 기술 또한 중요하다. 약품침전 공정은 분류, 분쇄, 분급, 용해의 과정을 거쳐  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_3$ 로 얻을 수 있다. 4mol의 NaOH를 사용하여 추출한 수화물은 pH6에서 추출되기 시작하며, pH8에서 종료된다. pH9에서도 이론적으로는 추출이 가능하지만, Co와 혼합될 때 안정적인 화합물을 형성하게 되고, 이에 따라 수산화물의 부분적인 용해가 발생하여 효율이 떨어지게 된다.<sup>[28]</sup>

## 2.4 국내·외 재활용 현황

최근 자동차의 동력원으로 화석연료를 대신하여 이차전지가 사용되고 있다. 이차전지 산업이 발달한 우리나라에서는 증가하는 수요에 맞춰 전지 원료의 사용량도 급격하게 증가하고 있다. 그러나 양극활물질로 사용되는 Li, Mn, Co, Ni 등은 전량 외국에서 수입하고 있으며, 자원민족주의에 놓여있는 상황에서 외국에 의존하지 않으며 원료를 확보하는 것이 필요하다. 위와 같은 상황에 대한 해결방안으로서 폐 리튬이차전지 및 이차전지 제조 공정에서 발생하는 Scrap 재활용하여 이차 전지 전극물질로 제조하여 공급하는 방안이 제시되고 있다<sup>[31]</sup>.

폐전지는 우리가 일상에서 사용되는 노트북, 핸드폰, 비사용 전원 등과 같이 각종 전자기기의 전원으로 사용되는 일차전지와 이차전지의 수명이 다하여 발생하는 폐기물이다. 일 년에 사용되는 전지는 전 세계적으로 약 300,000ton으로 전지 1개를 평균 40g으로 계산하면, 약 75억 개의 전지가 1년 동안 판매된다. 이는 적어도 전 세계 인구가 한명당 한개 이상의 전지를 사용하고 있다는 것을 나타낸다<sup>[32]</sup>. 충전이 불가능한 일차전지는 한번 사용하고 버려지며, 전체중량의 약 80%를 차지한다. 충전하여 평균 300회 까지 재사용이 가능한 이차전지로는 납축전지가 10%, Ni-Cd전지, Li-Ion 전지 등이 나머지 10%를 차지하고 있다<sup>[33,34]</sup>. 이와 같이 폐전지에는 유해 금속인 Cd, Hg, Pb 등이 포함되어 있고, 또한 전해액으로 황산, KOH, NH<sub>4</sub>Cl, 리튬염 및 유기용액 등이 사용되고 있어 환경 영향을 미친다. 또한 Ag, Ni, Co, Mn, Zn, Li 등의 유가금속이 포함되어 있으며, 환경 오염문제를 해결하고 이러한 자원의 내수화와 효율적으로 사용하기 위해 폐전지의

재활용이 연구되고, 요구되고 있다.

#### 2.4.1 해외 재활용 동향

유럽연합의 경우 법령은 Directive 98/101/EEC, Directive 91/157/EEC 등이 있으며, 모든 전지는 유해한 것이라 판단하여 생산자가 수거 및 처리하도록 하고 있다. 즉 전지를 생산 및 판매하는 모든 사업자는 위와 같은 폐전지 법을 지켜야 하며, 폐전지가 알맞게 처리되지 않았을 때의 위험성을 소비자에게 알릴 책임이 있음을 알리고 있다. Europe Portable Battery Association과 Europe Battery Recycling Association이 폐전지의 재활용에 앞장서고 있으며 멕시코, 아일랜드, 그리스와 같은 나라도 위 협회에 가입하였다. Europe Battery Recycling Association에서는 2009년도에 약 40,000ton을 처리하였으며, 이 중 망간 전지류가 약 31,000ton으로 대부분을 차지하였으며, 이 외 리튬이차전지, Ni-Cd 전지, 산업용 전지는 각각 1,890ton, 3,000ton, 2,500ton이었다<sup>[35]</sup>.

일본은 2001년 4월부터 사회에서 배출되는 폐기물을 처리하기 위한 폐기물처리법과 자원 재활용 촉진을 위한 자원 유효 이용 촉진법을 시행하였다. 이는 Ni-Cd전지, Li-Ion전지, 소형납축전지, Nickel-Hydride전지와 같은 소형이차전지를 규정하여 전지에 리싸이클마크 표시 등과 같은 표시의 무화와 사업자가 회수를 통한 재활용을 하도록 의무화하였다<sup>[36]</sup>.

미국은 1996년 5월 13일, 이차전지와 수은함유 전지 처리에 대한 법령이 시행되어, Ni-Cd전지 등 이차전지의 표기, 운반, 수거 및 재활용에 대한 내용을 나타내고 있다. 또한 Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC)이란 비영리 단체에서 Ni-Cd전지, Nickel-Hydride전지, 소형납축전

지 등 모든 이차전지를 대상으로 폐전지 수거 및 재활용을 권장하고 있다 [37].

중국의 경우 “중화 인민 공화국 환경 보호법”이 1989년 개정되었으며, 이 환경 보호법에 따라 “고체 폐기물 환경오염 방지법”이 1996년 시행되었으나 폐전지에 관한 내용은 상세히 서술되어 있지는 않다. 그러나 “전지오염 방지기술 정책”이 관련 기준·법규·정책 등에 의해 2003년부터 시행되고 있으며, 1996년도와 달리 배터리 폐기에 관한 세부 규정이 있어 중국 정부에서 폐전지의 관리를 정책적으로 시행하고 있다.

#### 2.4.2 국내 재활용 동향

우리나라는 2002년까지 “자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률” 제18조에 의거하여 부담금 및 예치금 제도를 적용하여 산화은전지, 수은전지, Ni-Cd전지 및 리튬일차전지에 예치금을 부과하였다. 2003년도부터는 “폐기물예치금제도”를 “생산자책임재활용제도(EPR)”로 전환하였다. 생산자책임재활용제도(EPR)는 제품의 생산자가 그 제품 또는 포장재의 폐기물에 대하여 일정량의 재활용에 대한 의무를 부여하여 재활용하게 한다. 이를 따르지 않을 경우, 재활용에 소요되는 비용보다 높은 재활용 부과금을 생산자에게 부과하게 된다. 2005년부터 리튬이온전지는 폐휴대폰이 생산자책임재활용제도의 대상품목으로 지정되면서 이동전화단말기 전지류에 포함되었다. 한편 망가니즈전지 및 Alkaline전지는 1996년 이후 수은이 사용되지 않으면서, 폐기물 부담금 대상에서 삭제되었다. 하지만 일반적인 쓰레기와 함께 배출하여 매립, 소각을 할 경우 환경적 부담이 있기에 환경 선진국에서는 모든 폐전지는 재활용을 의무화하고 있다. 우리나라는 이러한 추세에

맞춰 08년도부터 EPR 품목에 포함되었다. 리튬이차전지는 환경부에서 11년도부터 EPR 대상 품목에 적용시키기 위한 작업이 진행 중에 있다.

폐전지의 재활용에 대한 관심이 높아짐에 따라, 2003년 3월에 (사)한국전지재활용사업공제조합이 창립되어 2004년 한국전지재활용협회로 명칭이 바뀌면서 지금까지 폐전지의 적정한 재활용을 위한 활동을 이어오고 있다. 폐리튬이온전지는 이동통신사에서 수거되며, 폐휴대전화와 함께 재활용업체(리사이텍 코리아, 한국컴퓨터리사이클링 등)에 경매되어 재활용되고 있으며, 제조과정에서 발생하는 스크랩은 한국TMC, 성일하이텍, (주)코바 등에서 재활용 하고 있다<sup>[38]</sup>.

#### 2.4.3 해외 기술개발 동향

폐리튬이차전지 재활용에 대한 기술은 1999년에 A laboratory scale lithium battery recycling process에서 처음으로 소개되었다. 재활용 공정은 우선적으로 전지를 해체하여 케이스, 분리막, 음극, 양극 등을 분리하는 과정부터 시행된다. 그 이후 파쇄된 전지구성물질들을 침출, 용매추출, 정제 및 회수 단계를 거치게 되며, 각각의 단계에서 여러가지 시도가 지금까지 보고되어 왔다. 일반적으로 이러한 방법은 여러 단계로 구성되기 때문에 이러한 공정이 복잡하여 회수율과 추출율의 저하를 나타내고 있다.

이처럼 습식제련법을 기반으로 둔 재활용 공정과 달리 건식제련법에 기반을 둔 재활용 공정도 개발 되고 있다. 하지만 이 경우 유가금속인 리튬의 회수가 불가능하기에 리튬의 회수를 위해 다양한 단계를 거치더라도 습식제련법의 연구가 더 일반적이고 더 많이 연구되고 있는 상황이다.

폐리튬이차전지의 해체 및 파쇄부터 선별, 침출, 분리정제 그리고 금속

및 금속화합물 제조의 각 단계에 중 주요하게 연구되는 단계는 침출 과정이다. 그 이유로 침출제에 따라 리튬이차전지 내의 각 금속들의 침출율이 달라진다. 이는 그 다음 단계인 분리정제 공정에서 지대한 영향을 미치기 때문이다. 또한 강산 침출제의 경우 가장 광범위하게 사용되기 때문에 환경적인 악영향을 줄이고자 친환경적인 침출제를 찾는 시도 또한 이루어지고 있다<sup>[39]</sup>.

한편 폐 리튬이차전지로부터 회수되는 물질의 가장 직접적인 응용처는 동일하게 리튬이차전지의 활물질로 사용하는 것이다. 관련 연구 초기에는  $\text{LiCoO}_2$ 의 제조에 대한 연구가 주종을 이루었으나, 리튬이차전지 양극 활물질이 LCO에서 열안정성 및 가격적 문제로부터 다른 종류의 양극활물질( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등)을 같이 사용하게 되었다. 이렇듯 양극 활물질로서의 재활용은 점점 더 높아져만 갔기에 고난이도의 기술이 필요하게 되었다. 특히 전기자동차의 높은 출력밀도 및 에너지를 만족하기 위해 Co, Ni, Mn이 동시에 함유된  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  등의 활물질이 개발됨에 따라 침출액으로부터 공침을 통한 재활용 기술의 수요가 대두되게 되었다.

현재까지 알려진 폐 리튬전지 재활용 상용화 공정은 Umicore(벨기에), DOWA(일본), TOXCO(미국) 등에서 가동 중에 있다. 이 공정들의 특징은 전처리로 smelting을 한 후 습식법으로 목적 금속을 회수한다. TOXCO의 전처리의 경우 초저온 분쇄방법을 하고 있다. 위 회사 이외에도 수많은 업체에서 이와 관련 기술을 개발하기 위해 노력하고 있으며, 특히 전기차 업체와의 협업을 통해 폐 리튬전지를 확보를 하고 있으며, 해외 기술개발동향을 아래 Table. 2.3에 나타내었다<sup>[40]</sup>.



Table. 2.3 Trends in overseas technology level

| 구분    | Nippon Mining company                                   | Sumitomo          | DOWA             | Umicore                                                                     | Recytec Korea        | Town Mining company |
|-------|---------------------------------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 기술 단계 | Pilot                                                   | Pilot             | Comm.<br>(2010~) | Comm.<br>(2010~)                                                            | Lab.                 | Lab.                |
| 전처리   | Smelting(건식법)                                           |                   |                  |                                                                             |                      |                     |
|       | 500~<br>750℃                                            | 500~<br>1000℃     | 500~<br>1000℃    | 500~<br>1000℃                                                               | 1300~<br>1700℃       | 400~<br>800℃        |
| 침출    | X                                                       | 황산                | 황산               | 황산                                                                          | X                    | 물                   |
| 리튬 회수 | X                                                       | O(소량)             | X                | X                                                                           | X                    | O                   |
| 회수율   | > 35%<br>(Co)                                           | 70~80%<br>(Co,Ni) | > 85%<br>(Co)    | 70%                                                                         | > 91%<br>(Co)        | > 80%<br>(Li)       |
| 최종제품  | 코발트분<br>철분<br>동분                                        | 코발트,<br>니켈<br>화합물 | 황산<br>코발트<br>수용액 | Ni(OH) <sub>2</sub><br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>LiCoO <sub>4</sub> | 주성분이<br>코발트인<br>금속매트 | 리튬<br>화합물           |
| 공정분석  | Smelting 후 제조된 합금 혹은 슬래그를 습식처리 최종제품은 주로 Raw material 상태 |                   |                  |                                                                             |                      |                     |

#### 2.4.4 국내 기술개발 동향

국내에서 처음으로 보고된 페리튬이차전지 재활용 기술은 2002년에 처음으로 언급되었으며, 그 이후에도 페리튬이차전지를 파쇄 및 자력선별, 분급 등과 같이 전극활물질만을 선택적으로 침전 및 농축시킨 뒤 환원제로 과산화수소( $H_2O_2$ )를 사용하는 황산침출법이다. 이는 Li와 Co를 침출시킨 뒤 중화침전 방법으로 Co를 먼저 회수하고 탄산염을 투입, Li을  $Li_2CO_3$  형태로 침전시켜 회수하는  $LiCoO_2$  활용 위주의 기술이 개발되었다.

국내에서의 폐전지 재활용을 위한 상용화 기술개발동향을 살펴보면 LS Nikko 동제련(주), 한국지질자원연구원, TMC(주), 코바(주), 성일하이텍(주) 등에서 활발히 추진되고 있다. 한국지질자원 연구원의 경우는 다양한 종류의 소형 전지들을 많은 방법으로 기술개발을 진행하는 중이며, LS Nikko 동제련(주)는 배터리 생산공정에서 발생하는 양극재 Scrap으로부터 Ni, Co를 회수 하는 기술을 개발하였다. 그리고 코바(주)에서도 폐전지 재활용을 위한 Pilot Plant 연구를 진행 중에 있다.

이렇듯, 대부분의 관련 업계 및 기관에서는 Li을 회수하는 기술개발은 매우 부진한 것으로 보인다. Li을 회수하기 위한 기술개발에 착수한 업체는 TMC, 성일하이텍(주)이며, 이또한 아직 상용화가 되기엔 무리가 있는 것으로 알려져 있다. 포항산업과학연구원에서는 바다에서 리튬추출액을 추출하여 고순도  $Li_2CO_3$ 을 제조하는 기술을 개발하였으며, 양극재 Scrap에서 Li을 포함한 유가금속을 복합화합물 또는 고순도 금속으로 회수하는 기술을 개발하였다. 이러한 폐전지 재활용에서 다양한 업체들이 적용하는 기술들은 분쇄, 선별과 같은 전처리 단계 후 금속 성분을 염산, 황산과 같은 산



용액으로 환원 및 침출한다. 이 후 각각의 불순물들을 선택적으로 분리 및 정제하기 위해 알칼리 침전, 용매추출, 탄산화, 막분리 등의 방법이 활용된다. 정제용액이 만들어지면 Mn, Co, Ni 등은 석출, 전해채취, 알칼리 침전, salting-out 등과 같은 방법을 통해 금속 혹은 화합물로 제조된다. 이후 Li은  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ 를 이용한 탄산화 공정으로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 을 제조하고 있다<sup>[41]</sup>.



## 2.5 Li, Ni, Co의 재활용 기술의 필요성

2018년에서 2029년의 기간 동안 폐기가 예상되는 중대형 리튬이차전지의 연 평균 용량은 증가하고 있으며, 현재 개발된 국내 전기차 배터리의 셀을 기준으로 보면 평균 200wh/kg으로 약 7,000톤의 셀이 필요하며 팩 무게로 환산할 경우 약 12,000톤이 발생될 것이라 예상된다. 유가금속(Li, Ni, Co) 회수를 통한 평균 가격을 아래 Table 2.4에 요약하였으며, 중·대형 폐리튬 이차전지의 처리량에 따른 매출의 예상액을 아래의 Table 2.5에 연도별로 요약하였다. 그 결과 중·대형 이차전지 재활용에 따른 유가금속 회수를 통한 매출액은 2020년에는 약 130억 원으로 판단되나, 2029년 기준 420억 원으로 매년 14%의 성장률을 나타내며, 매출이 증가하는 것으로 보인다. 폐 이차전지를 재활용을 통해, 유가금속 회수를 통한 유가금속 판매수익과 전지 내 유해물질 회수와 같은 환경비용 감소가 발생한다. 따라서 이차전지 재활용을 통한 Li, Ni, Co 회수를 통해 안정적인 원료 수급뿐만 아니라 폐 전지 재활용과 이에 따른 유해물질 회수에 대한 환경비용 감소와 같은 공공의 편익을 통해 재활용에 따른 편익과 인식이 더욱 증가할 수 있을 것이라 예상되어 진다<sup>[42]</sup>.

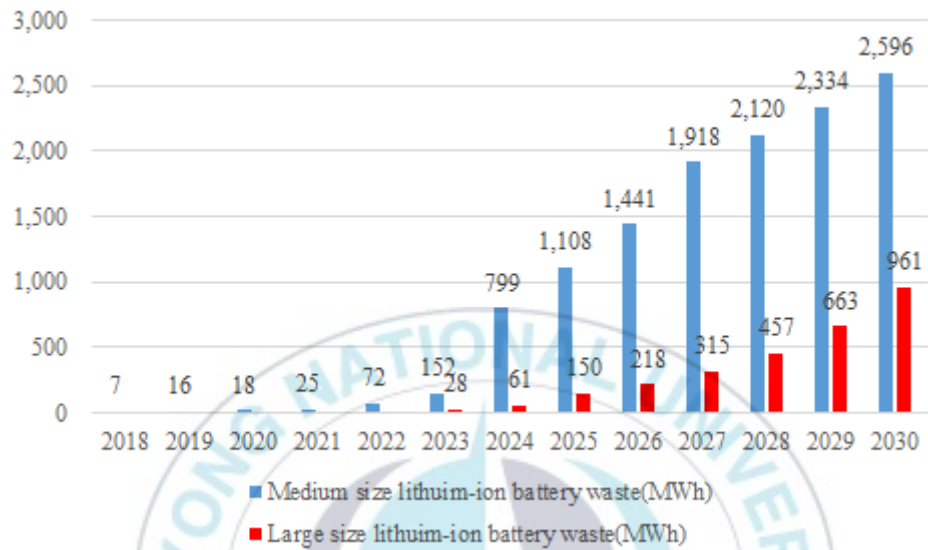


Fig. 2.5 Trends in overseas technology level

Table. 2.4 Price statistics for raw material in LIB

(unit: USD/ton)

|          | Cobalt Price | Lithium Price | Nickel Price | Manganese Price |
|----------|--------------|---------------|--------------|-----------------|
| Mean     | 39,453.21    | 7,319.28      | 16,814.17    | 2,628.71        |
| Min      | 23,348.02    | 4,500.00      | 8,309.52     | 1,488.44        |
| Max      | 112,334.80   | 21,397.50     | 31,225.26    | 4,490.00        |
| Std      | 19,249.38    | 4,253.78      | 5,360.26     | 687.42          |
| skewness | 2.58         | 2.30          | 0.43         | 0.67            |
| kutosis  | 9.17         | 6.82          | 2.62         | 3.03            |

Table. 2.5 Benefit estimation from LIB recycling

| Year                          | 2020    | 2021    | 2022    | 2023    | 2024    | 2025      | 2026      | 2027      | 2028      | 2029      |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Operating rate (%)            | 30      | 30      | 50      | 50      | 50      | 80        | 80        | 80        | 100       | 100       |
| Plant throughput (MWh)        | 421,200 | 421,200 | 702,000 | 702,000 | 702,000 | 1,123,200 | 1,123,200 | 1,123,200 | 1,404,000 | 1,404,000 |
| Cell throughput(ton)          | 2,106   | 2,106   | 3,510   | 3,510   | 3,510   | 5,616     | 5,616     | 5,616     | 7,020     | 7,020     |
| Cobalt recycling(ton)         | 137     | 137     | 276     | 276     | 276     | 364       | 364       | 364       | 455       | 455       |
| Cobalt sales (Million KRW)    | 6,057   | 6,057   | 12,202  | 12,202  | 12,202  | 16,092    | 16,092    | 16,092    | 20,115    | 20,115    |
| Lithium recycling(ton)        | 390     | 390     | 650     | 650     | 650     | 1,040     | 1,040     | 1,040     | 1,300     | 1,300     |
| Lithium sales (Million KRW)   | 3,199   | 3,199   | 5,331   | 5,331   | 5,331   | 8,530     | 8,530     | 8,530     | 10,662    | 10,662    |
| Nickel recycling(ton)         | 141     | 141     | 235     | 235     | 235     | 376       | 376       | 376       | 470       | 470       |
| Nickel sales (Million KRW)    | 2,657   | 2,657   | 4,428   | 4,428   | 4,428   | 7,084     | 7,084     | 7,084     | 8,855     | 8,855     |
| Manganese recycling(ton)      | 220     | 220     | 368     | 368     | 368     | 588       | 588       | 588       | 735       | 735       |
| Manganese sales (Million KRW) | 648     | 648     | 1,084   | 1,084   | 1,084   | 1,732     | 1,732     | 1,732     | 2,165     | 2,165     |
| Total sales (Million KRW)     | 12,560  | 12,560  | 23,044  | 23,044  | 23,044  | 33,438    | 33,438    | 33,438    | 41,798    | 41,798    |

### III . 실험방법 및 결과

#### 3.1 실험 재료 및 장비

본 연구에서는 페리튬이온전지 팩에서 양극활물질을 따로 회수하여 파·분쇄하여 얻어진 Li, Ni, Co, Al이 합성된 NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )를 사용하였다. 원시료 분석은 XRD(X-ray Diffraction), ICP(Inductively Coupled Plasma), SEM-EDS (Scanning Electron Microscope)분석을 통해 진행되었다.

XRD 결과를 Fig. 3.1에 나타내었으며, EDS, ICP분석결과를 Table 3.1에 나타내었다. XRD 분석을 통해 페리튬이온전지의 양극활물질인 NCA의 상은  $(\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.01})(\text{Ni}_{0.798}\text{Co}_{0.202})\text{O}_2$ 임을 확인하였다. EDS, ICP 분석결과, Ni이 주성분으로 약 62wt.%, Co의 경우 약 10wt.% 함유되어 있었으며, Li의 함량은 ICP분석을 통해 7wt.임을 확인하였다.

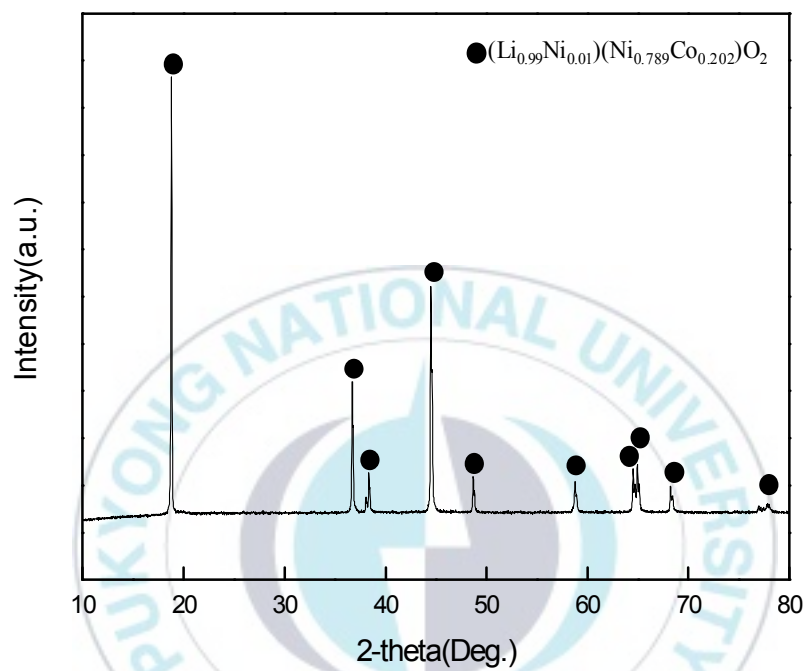


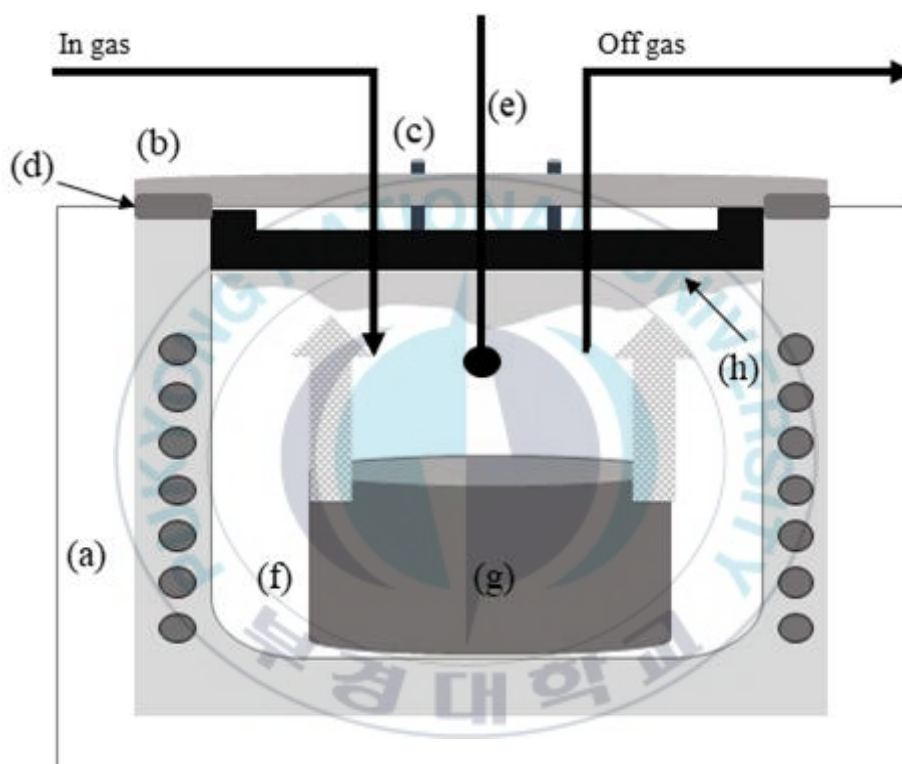
Fig. 3.1 XRD pattern of  $\text{LiNiCoAlO}_2$

Table 3.1 Chemical composition of  $\text{LiNiCoAlO}_2$

| EDS(wt%) |      |       |       | ICP(wt%) |
|----------|------|-------|-------|----------|
| O        | Al   | Co    | Ni    | Li       |
| 23.32    | 0.60 | 10.06 | 62.02 | 7.000    |

열반응에 사용된 장비는 분위기성 열반응로로 모식도는 Fig. 3.2와 같다. (a)는 Electric furnace의 단면도를 보여주고 있다. Electric furnace 내부에는 SiC Heater가 있으며, 이 SiC Heater에 전류가 흐르고, 그로인한 저항이 발생된다. 저항에 의해 SiC Heater는 발열하여 로 내부의 온도를 올려주게 된다. (b)는 Reactor로 장입된 시료의 반응이 원활하게 일어나도록 온도 및 분위기가 제어되는 역할을 하며, 고온에서 내구성 및 부식이 강한 SUS301을 사용하여 제작하였다. (c)는 Cooling Line으로 Condenser의 온도를 상온 부근의 온도로 유지하기 위한 역할을 한다. (d)는 O-ring으로써 로내 분위기 유지 및 외부의 분위기와 차단하기 위해 Electric furnace 덮개와 실링을 하는 역할을 한다. (e)는 Thermocouple로 reactor 내부 온도를 측정하여 온도 Controller로 reactor 내부 온도를 조절할수 있게 해준다. (f)는 Crucible로써 본 실험에서는 알루미늄 소재의 도가니를 사용하여 원시료와 도가니가 반응하지 않으며, 오직 원시료와 가스만의 반응을 유도하기 위해 사용되었다. (g)는 Sample이며, (h)는 Condenser로 reactor 내부에서 기화된 금속을 고상의 금속으로 회수하기 위한 역할을 한다. Electric furnace 덮개에는 Water cooling이 되고 있어 고열로 인한 기기의 변형을 최소화 시켜주고 있다.



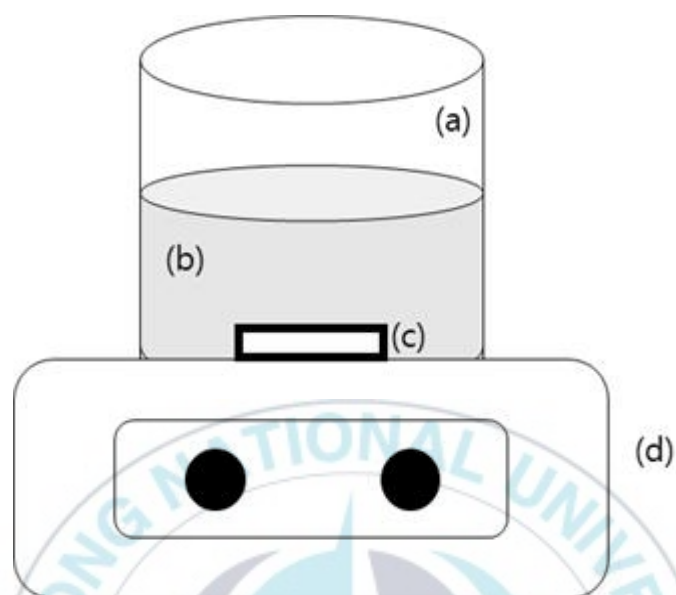


(a)Electric furnace (b)Reactor (c)Cooling line (d)O-ring  
(e)Thermocouple (f)Alumina crucible (g)Sample (h)Condenser

**Fig. 3.2** A Schematic diagram of experimental apparatus

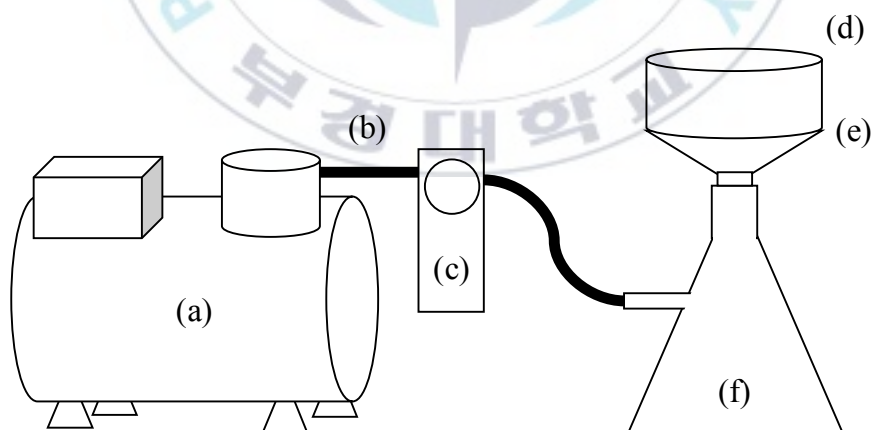
Fig. 3.3은 수침출 과정에서 사용하는 기기의 모식도이다. Magnetic Stirrer는 기에 들어있는 액체나 유동성 고체를 섞어 주는 장치로써, 표면이 플라스틱으로 싸인 Magnetic bar를 Beaker에 넣고 자기장을 발생시켜 Magnetic bar를 회전시키면서 Beaker 내의 액체 등을 섞는다. 받침대가 열판(hot plate)으로 되어 있어 시료에 열을 가하면서도 교반이 가능하다.

Fig. 3.4는 감압여과 장치로써 수침출 공정에 사용하는 기기의 모식도이다. 대기압 이하의 저압 기체를 흡입 압축 후 대기중에 방출을 위해 Vacuum pump를 설치하였으며, 이를 통해 Beaker 내부를 감압한다. Beaker 내부 압력은 Pressure Measuring Instrument을 통해  $2 \times 10^{-2}$  ~  $6 \times 10^{-2}$  torr로 유지하였다. Rubber hose의 경우 감압을 견딜 수 있는 고무재질의 호스를 사용하여 Erlenmeyer flask with side arm과 연결하였다. Buchner funnel, 30 $\mu$ m Filter paper를 사용하여 용액과 불용성 염을 분리하였으며, 위와 같은 장치들로 감압여과 장치를 구성하였다.



**Fig. 3.3** Schematic diagram of Magnetic Stirrer

(a)Beaker (b)Solution (c)Magnetic bar (d)Stirrer

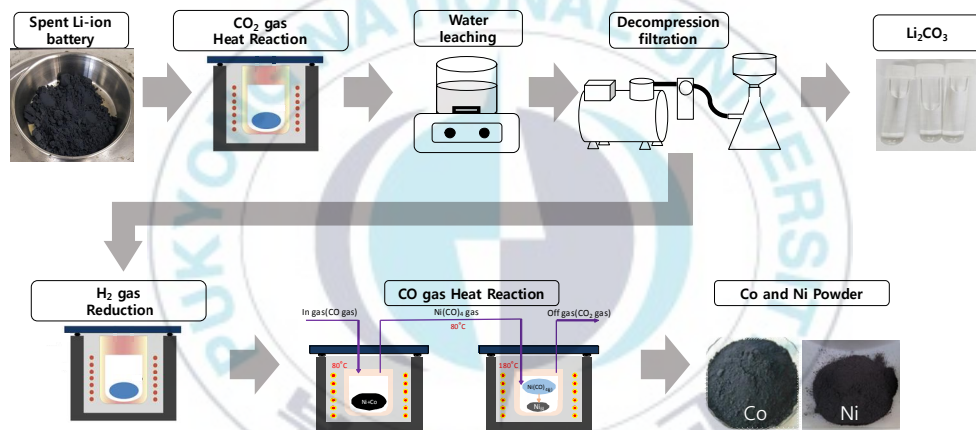


**Fig. 3.4** Schematic diagram of Vacuum filtration

(a)Vacuum pump (b)Rubber hose (c)Pressure Measuring Instrument  
(d)Buchner funnel (e)Filter paper (f)Erlenmeyer flask with side arm

### 3.2 실험 과정 및 결과

본 연구는  $\text{NCA}(\text{LiNiCoAlO}_2)$ 로부터  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및 Li, Co를 회수하는 것이며, 산과 염기를 사용하는 습식공정에 비해 친환경적인 공정으로 폐자원에서 유가금속 회수를 통한 재자원화를 목적으로 하고자 한다. 실험의 전체적인 과정은 아래 Fig. 3.5와 같다. 본 실험은  $\text{CO}_2$  gas와 원시료와의 반응을 통한 상분리 과정, 분리된 상을 증류수를 통한 수침출 과정 후 감압여과를 통하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 NiO, CoO를 분리하는 과정, NiO, CoO 환원 후 분리회수하는 과정으로 이루어져 있다. 첫 번째 과정인 상분리 과정은  $\text{NCA}(\text{LiNiCoAlO}_2)$  원시료를 알루미나 도가니에 일정량 담아 로내에 장입한 후, 일정 온도까지 Ar gas를 주입하며 불활성 분위기를 유지하며 승온시킨다. 그 후  $\text{CO}_2$  gas를 주입하여 일정 시간동안 열반응을 통하게 되고, 열반응 후 회수된 시료는  $\text{LiNiCoAlO}_2$ 에서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 CoO, NiO로 상분리된다. 이 후 수침출 및 감압여과 과정을 통해  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 CoO, NiO를 분리하며, 분리된 CoO와 NiO는 환원성 가스를 통해 환원공정을 거친 후, CO gas를 통해 Ni과 Co를 분리회수하였다. 실험과정에서 결과 관찰을 위해 각각의 과정마다 XRD, EDS, ICP분석을 통하여 상변화 및 Li, Co, Ni 함유량을 확인하였다.



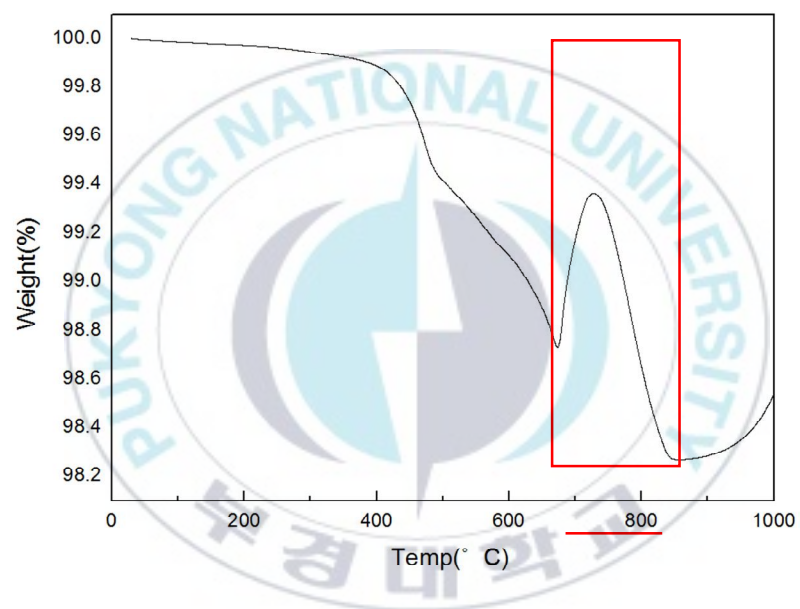
**Fig. 3.5** Schematic diagram of Experimental process

### 3.2.1 NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)와 CO<sub>2</sub> gas 반응을 통한 상분리

NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)에서 Li를 추출하기 위해서는 LiNiCoAlO<sub>2</sub>에서 Li를 Carbonation한 후 상분리해야 한다. LiNiCoAlO<sub>2</sub>는 CO<sub>2</sub> gas와 만나 아래의 반응식처럼 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoO, NiO로 분리된다.



Li의 Carbonation 및 상분리 실험에 앞서 열중량 측정장치 (Thermogravimetric apparatus)를 사용하여 위 반응을 확인하였으며, CO<sub>2</sub> gas 분위기에서 LiNiCoAlO<sub>2</sub>를 상온에서 고온까지 변화시키며 무게 변화를 관찰하였다. 온도는 5°C/min의 속도로 25°C에서 990°C까지 승온시켰으며, gas 주입량은 500cc/min으로 일정하게 주입하였다. 결과는 아래의 Fig. 3.6과 같으며, TGA분석결과 LiNiCoAlO<sub>2</sub>의 무게는 온도가 증가함에 따라 점차 감소하며, 650~750°C에서 LiNiCoAlO<sub>2</sub>의 무게가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 이 온도구간 내에서 LiNiCoAlO<sub>2</sub>의 상변화가 있을 것으로 예상할 수 있었다.

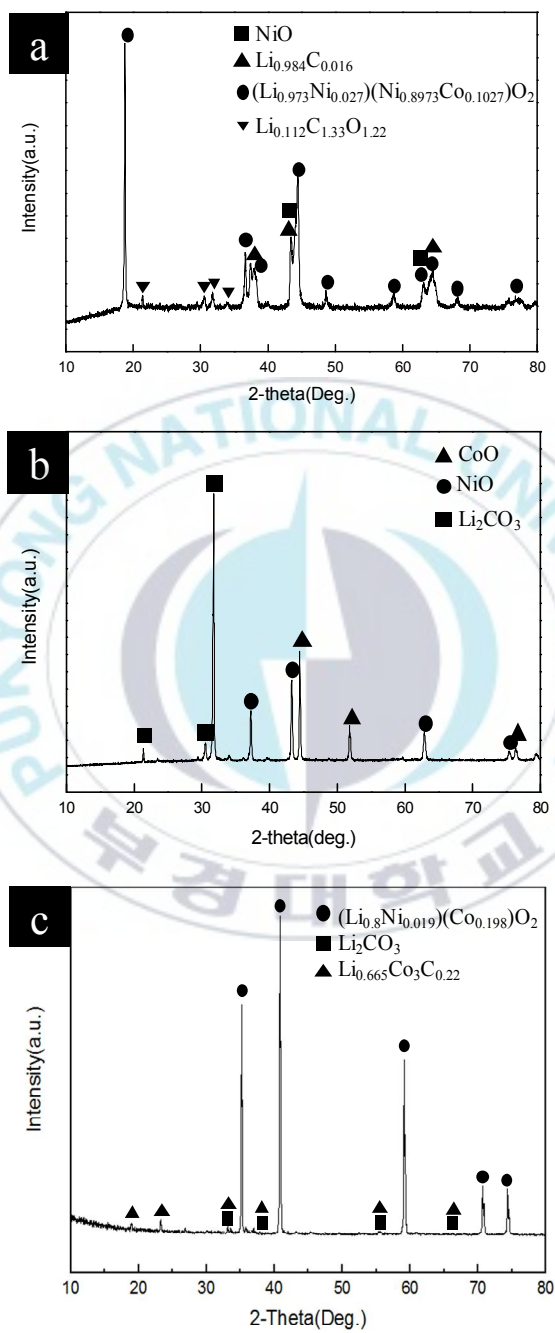


**Fig. 3.6** TGA diagram of  $\text{LiNiCoAlO}_2$  with various heating temperature of 25~990°C under  $\text{CO}_2$  atmosphere



### 3.2.1.1 온도 조건에 따른 상분리

TGA 측정은 상온부터 990℃까지 CO<sub>2</sub>분위기에서 승온시 무게 변화를 측정하였다. TGA 측정결과 650℃에서 750℃사이에 무게의 변화가 나타나었으며, 이는 NCA가 CO<sub>2</sub> gas와 반응하여 상변화 함께 무게 증가를 보인 것으로 보인다. 따라서 상분리를 위해 CO<sub>2</sub> 분위기에서 600℃, 700℃, 800℃로 실험을 진행하였고 XRD분석을 통해 상변화를 관찰하였다. 승온과 냉각 속도는 TGA분석과 동일하게 5℃/min으로 진행하였다. 승온과정에서는 Ar gas를 통한 불활성 분위기로 CO<sub>2</sub> 열반응 온도까지 승온 시켰으며, 승온 이후에 CO<sub>2</sub> gas 주입량을 500cc/min로 일정하게 주입하며 열반응을 진행하였다. 유지시간은 3hr로 동일하게 진행되었으며, 유지온도변화에 따라 실험을 진행하였다. 그 결과를 아래의 Fig. 3.7로 나타내었다. 600℃에서 LiNiCoAlO<sub>2</sub>가 NiO와 Li<sub>0.984</sub>C<sub>0.016</sub> 등 다른 여러 상으로 분리되는 것이 확인되었고, 700℃에서는 LiNiCoAlO<sub>2</sub>의 Li이 Carbonation되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이 됨과 동시에 CoO, NiO로 완전 분리된 것을 확인할 수 있었다. 800℃에서는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 함께 (Li<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.019</sub>)(Co<sub>0.198</sub>)O<sub>2</sub>와 같은 LiNiCoO<sub>2</sub>상이 함께 관찰되는데, 이는 일정온도 이상에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoO, NiO가 재합성되어 생기는 상으로 예상되었다. 따라서 LiNiCoO<sub>2</sub>에서의 CO<sub>2</sub> 열반응을 통한 Li의 Carbonation 및 상분리를 위한 적정 열반응 온도는 700℃가 됨을 확인할 수 있었다.



**Fig. 3.6** XRD pattern of heat reacted  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  at (a)600°C, (b)700°C, (c)800°C

### 3.2.2 수침출 및 여과

CO<sub>2</sub> 열반응를 통해 Li은 Carbonation되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>되고, Co와 Ni은 CoO와 NiO로 상이 분리가 되었다. 상분리 된 시료에서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만을 분리하기 위해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoO, NiO의 용해도 차이를 이용하여 수침출을 진행하였다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoO, NiO의 용해도 차이를 아래의 Table 3.2에 나타내었다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 물에 대한 용해도가 매우 크지만, NiO, CoO의 경우 용매가 물일 때 불용성인 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 CO<sub>2</sub> 열반응 한 시료를 증류수를 통해 수침출을 하게 되면 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만 분리가 가능하다. 수침출 후에는 2x10<sup>-2</sup>torr~6x10<sup>-2</sup>torr에서 감압여과를 통해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 CoO, NiO를 분리하였다.

**Table 3.2** Solubility of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NiO and CoO in Water

| Molecular formula               | Solubility in Water    |
|---------------------------------|------------------------|
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.54 g/100 mL (0 °C)   |
|                                 | 1.32 g/100 mL (20 °C)  |
|                                 | 1.00 g/100 mL (60 °C)  |
|                                 | 0.72 g/100 mL (100 °C) |
| NiO, CoO                        | Insoluble              |

30 $\mu$ m크기의 여과지를 사용하여 수침출을 진행하였으며, 수침출 과정은 증류수의 양과 수침출 시간에 따라 실험을 진행하였다. 수침출 시간에 따른 증류수 내 Li 함량을 아래의 Table 3.3에 나타내었다. 수침출 시간은 1hr, 3hr, 5hr 별로 진행하였으며, 시료와 증류수의 무게비는 1:5인 조건에서 수침출을 진행하였다. 1hr 수침출하였을 때는 Li함유량이 2343ppm, 3hr 수침출하였을 때는 2338ppm, 5hr 수침출하였을 때는 2377ppm으로 큰 차이를 보이지 않았다.

따라서 수침출 시간은 1hr으로 고정하여 증류수의 양에 따른 수침출을 진행하였다. CO<sub>2</sub> 열반응 한 시료와 증류수의 무게비는 1:5, 1:10, 1:15로 수침출을 진행하였으며, 그에 따른 증류수 내 Li의 함량은 아래의 Table 3.4와 같다. 증류수의 양이 증가 하더라도 증류수에 용해되는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 양은 크게 달라지지 않았으며, 이는 증류수가 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 대해 포화용액에 도달하였기 때문이라 생각된다.

Table 3.3 Lithium content of distilled water with leaching time

| Time | Element and content |
|------|---------------------|
|      | (ppm)               |
|      | Li                  |
| 1hr  | 2343                |
| 3hr  | 2338                |
| 5hr  | 2377                |

Table 3.4 Lithium content according to amount of distilled water during leaching

| Weight ratio between sample and distilled water after heat treatment | Element and content |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------|
|                                                                      | (ppm)               |
|                                                                      | Li                  |
| 1:5                                                                  | 2343                |
| 1:10                                                                 | 2339                |
| 1:15                                                                 | 2349                |

원시료 내 Li의 함량이 7wt.%이고 분석한 용액이 10ml임을 고려하면, CO<sub>2</sub> 열반응 한 시료와 증류수의 무게비가 1:30일 때 열반응 한 시료의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 물에 모두 용해 될 것이라 예측할 수 있었다. 아래의 Fig. 3.7은 CO<sub>2</sub> 열반응 한 시료와 증류수의 무게비를 1:30으로 수침출 후 용해되지 않은 시료의 XRD 분석결과이며, Table 3.5는 감압여과 후 증류수내에 함유된 원소를 나타낸 ICP 분석결과이다. CO<sub>2</sub> 열반응 한 시료와 증류수의 무게비를 1:30으로 수침출 후 감압여과하여 남은 시료의 경우 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 완전히 제거되어 NiO, CoO peak만 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 무게비를 1:30으로 수침출 후 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 용해된 용액의 경우 미량의 Al, Co, Ni의 불순물들이 남아 있었으며, 최종적으로 98wt.%이상의 Li이 용해되어 있는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 회수 할 수 있었다. 증류수에 용해되지 않은 NiO와 CoO의 Ni과 Co가 감압여과 시 혼입되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 순도가 낮아 졌으며, 추가적인 감압여과 또는 30 $\mu$ m보다 작은 Size의 여과지를 사용하면, 더욱더 순도 높은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 회수 할 수 있을 것으로 판단되어진다.

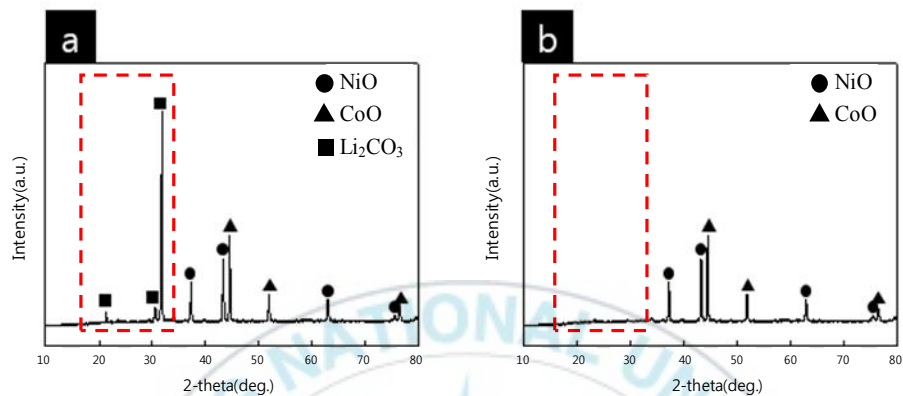


Fig. 3.7 XRD pattern of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and NiO, CoO powder after leaching  
 (a) : Raw material,  
 (b) Weight ratio of  $\text{CO}_2$  heat-reacted sample and distilled water (1 : 30)

Table 3.5 Chemical composition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  solution after water leaching

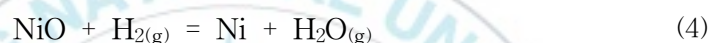
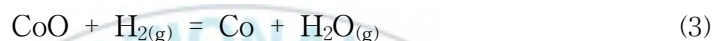
(Weight %)

| Element | ICP   |
|---------|-------|
| Li      | 98.69 |
| Al      | 0.34  |
| Co      | 0.26  |
| Ni      | 0.71  |



### 3.2.3 NiO, CoO 혼합분말 수소 환원

Ni, Co분말을 분리회수 위해 회수한 NiO, CoO 혼합분말의 환원이 필요하다. CO<sub>2</sub> 열반응 공정과 수침출 공정을 거친 후 만들어진 NiO, CoO의 환원은 H<sub>2</sub> gas와의 반응을 통해 Ni, Co 혼합분말로 환원되며, 반응식은 아래와 같다.



위 환원반응이 가능한 온도구간을 알아보기 위해 HSC Chemistry 5 program을 통하여 열역학적 반응성을 확인하였으며, 그 데이터를 Table. 3.5에 나타내었다. 온도에 따른 환원 반응의 여부를 확인하기 위해 Gibbs free energy의 변화값( $\Delta G$ )을 확인하여 환원반응이 가능한지 알아보았다. 그 결과 0℃부터  $\Delta G \leq 0$ 임을 확인하였고, NiO, CoO가 H<sub>2</sub> gas와 반응하여 환원이 일어남을 확인하였다. 하지만  $\Delta G$ 값이 음(-)의 값인지, 양(+)의 값인지는 반응이 비가역적인지, 가역적인 반응인지에 대한 정보만 알려줄 뿐 반응속도에 대한 정보는 주지 못한다. 따라서 반응완료 대한 시간적인 정보는 알 수 없다.

**Table 3.5** Thermodynamic reactivity of NiO, CoO reduction

| NiO + H <sub>2</sub> (g) = Co + H <sub>2</sub> O(g) |          |           |          |                      |        |
|-----------------------------------------------------|----------|-----------|----------|----------------------|--------|
| T(°C)                                               | ΔH(Kcal) | ΔS(cal/K) | ΔG(kcal) | K                    | Log(K) |
| 0                                                   | -0.456   | 12.101    | -3.762   | 1.02*10 <sup>3</sup> | 3.01   |
| 100                                                 | -0.739   | 11.233    | -4.931   | 7.73*10 <sup>2</sup> | 2.888  |
| 200                                                 | -1.182   | 10.191    | -6.003   | 5.93*10 <sup>2</sup> | 2.773  |
| 300                                                 | -1.674   | 9.237     | -6.969   | 4.54*10 <sup>2</sup> | 2.657  |
| 400                                                 | -1.896   | 8.878     | -7.872   | 3.60*10 <sup>2</sup> | 2.556  |
| 500                                                 | -2.218   | 8.433     | -8.738   | 2.95*10 <sup>2</sup> | 2.47   |
| 600                                                 | -2.535   | 8.047     | -9.561   | 2.47*10 <sup>2</sup> | 2.393  |
| 700                                                 | -2.834   | 7.723     | -10.349  | 2.11*10 <sup>2</sup> | 2.324  |
| 800                                                 | -3.11    | 7.453     | -11.108  | 1.83*10 <sup>2</sup> | 2.262  |
| 900                                                 | -3.363   | 7.227     | -11.841  | 1.61*10 <sup>2</sup> | 2.206  |
| 1000                                                | -3.592   | 7.039     | -12.554  | 1.43*10 <sup>2</sup> | 2.155  |
| CoO + H <sub>2</sub> (g) = Co + H <sub>2</sub> O(g) |          |           |          |                      |        |
| T(°C)                                               | ΔH(Kcal) | ΔS(cal/K) | ΔG(kcal) | K                    | Log(K) |
| 0                                                   | -0.777   | 8.948     | -3.221   | 3.78*10 <sup>2</sup> | 2.577  |
| 100                                                 | -1.35    | 7.152     | -4.019   | 2.26*10 <sup>2</sup> | 2.354  |
| 200                                                 | -1.851   | 5.961     | -4.671   | 1.44*10 <sup>2</sup> | 2.158  |
| 300                                                 | -2.296   | 5.105     | -5.222   | 9.81*10              | 1.991  |
| 400                                                 | -2.694   | 4.464     | -5.699   | 7.09*10              | 1.85   |
| 500                                                 | -2.941   | 4.126     | -6.132   | 5.41*10              | 1.733  |
| 600                                                 | -3.241   | 3.761     | -6.525   | 4.30*10              | 1.633  |
| 700                                                 | -3.486   | 3.495     | -6.887   | 3.52*10              | 1.547  |
| 800                                                 | -3.669   | 3.316     | -7.227   | 2.96*10              | 1.472  |
| 900                                                 | -3.774   | 3.221     | -7.553   | 2.55*10              | 1.407  |
| 1000                                                | -3.782   | 3.214     | -7.874   | 2.25*10              | 1.352  |

HSC Chemistry 5 program을 통하여 0℃에서 환원 가능성을 확인하였다. 그 결과 0℃부터  $\Delta G \leq 0$ 임을 확인하였고, 정반응이 일어나 CoO와 NiO의 환원이 일어남을 확인하였다. H<sub>2</sub> 환원공정은 700℃에서 3시간 진행하였으며, H<sub>2</sub> gas 주입량은 300cc/min, 승온 및 감온속도는 5℃/min으로 하였다. 수소 환원에 사용된 시료는 CO<sub>2</sub> 열반응 공정 후 1 : 30 무게비로 수세한 시료를 사용하였으며, XRD분석을 통해 수소 환원 후 시료의 결과를 Fig. 3.16, EDS 분석결과를 Table 3.6에 나타내었다. H<sub>2</sub> gas 환원을 통해 NiO, CoO가 Ni과 Co로 환원된 것을 확인 할 수 있었으며, 추가적으로 N/O 분석을 통해 수소 환원 후 산소 함량을 측정하였다.

또한 수소 환원 공정 유지시간의 확립을 위해 시간에 따라 실험하였다. 온도, 가스 주입량, 승온 및 감온속도 등 이전의 공정 조건을 유지하며 H<sub>2</sub> gas의 시간에 따른 환원효과에 대하여 알아보았다. 수소 환원 공정 유지시간은 1hr, 3hr, 5hr 진행하였으며, 이에 따른 N/O 분석결과는 Table. 3.7에 나타내었다. N/O 분석결과, 3hr 이후에는 산소함량이 거의 차이나지 않았으며, 공정 유지시간을 5hr이상 더 부여하여도 산소함량의 변화는 일어나지 않을 것으로 판단된다. 종합적으로, XRD 분석결과 H<sub>2</sub> 환원공정 후 Ni, Co pick만 확인할 수 있었으며, N/O 분석결과 O가 0.93wt.%로 수침출 후의 시료가 H<sub>2</sub> 환원공정을 통해 Ni과 Co로 환원된 것을 확인할 수 있었다. 수소 환원 공정을 통해 최종적으로 Ni 83.01wt.%, Co 14.26wt.%의 혼합분말을 회수 할 수 있었다.

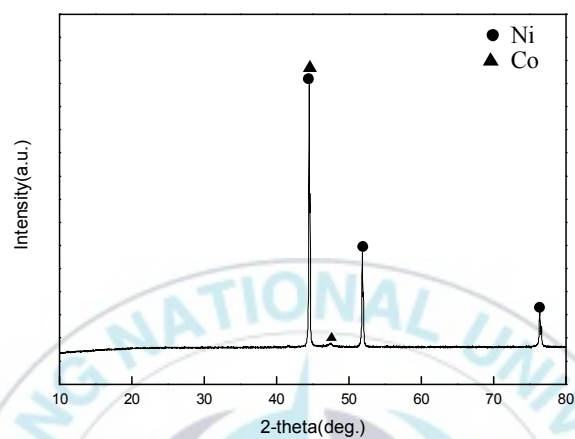


Fig. 3.7 XRD pattern of sample after H<sub>2</sub> reduction

Table 3.5 Chemical composition of sample after H<sub>2</sub> reduction

(Weight %)

| Element | EDS   |
|---------|-------|
| Al      | 0.27  |
| C       | 1.53  |
| O       | 0.93  |
| Ni      | 83.01 |
| Co      | 14.26 |

Table 3.7 Oxygen contents of sample after reduction at 700°C on H<sub>2</sub> gas condition for 1~5 hr

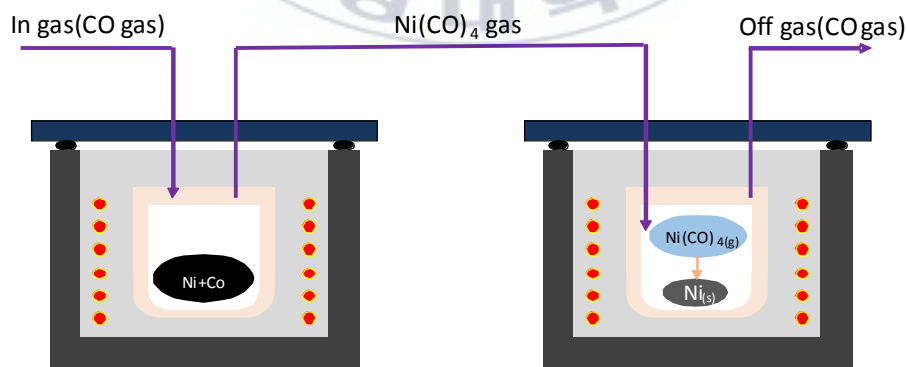
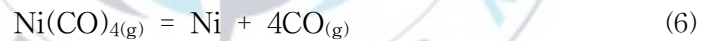
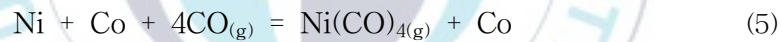
(Weight %)

|                        | 1 hr   | 3 hr   | 5 hr   |
|------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Oxygen contents</b> | 3.1754 | 0.8741 | 0.7855 |



### 3.2.4 혼합분말로부터 Ni의 선택적 회수

H<sub>2</sub> 환원공정을 통해 얻어진 Ni과 Co의 혼합분말로부터 Ni과 Co를 분리 회수하기 위한 공정은 두가지로 이루어진다. 먼저 Ni과 Co의 혼합분말이 CO gas와 열반응을 하게되면 Ni를 제외한 다른 금속과는 반응을 하지 않고, 휘발성 성분인 Ni(CO)<sub>4(g)</sub>를 형성하게 된다. 이 후 CO gas와 반응하여 생성된 Ni(CO)<sub>4(g)</sub>를 열분해하게 되면, Ni와 CO gas로 분해되어 Ni를 회수 함으로써 Ni과 Co를 분리 및 회수하였다. 이 두 공정의 모식도는 아래 Fig. 3.8 에 나타내었으며, 이에 대한 반응식은 아래와 같다. 아래와 같은 반응이 가능한 온도구간을 알아보기 위해 HSC Chemistry 5 program을 통하여 열역학적 반응성을 확인하였으며, 그 데이터를 Table. 3.8에 나타내 었다.



**Fig. 3.8** A schematic diagram of the process for recovering Ni from mixed powder

Table 3.8 Thermodynamic reactivity of the thermal reaction of Ni and CO<sub>(g)</sub> and the thermal decomposition of Ni(CO)<sub>4(g)</sub>

| Ni + 4CO(g) = Ni(CO) <sub>4</sub> (g) |          |           |          |                        |         |
|---------------------------------------|----------|-----------|----------|------------------------|---------|
| T(°C)                                 | ΔH(Kcal) | ΔS(cal/K) | ΔG(kcal) | K                      | Log(K)  |
| 0                                     | -38.444  | -98.039   | -11.664  | 2.16*10 <sup>9</sup>   | 9.333   |
| 100                                   | -38.233  | -97.404   | -1.887   | 1.27*10                | 1.105   |
| 200                                   | -37.866  | -96.536   | 7.81     | 2.47*10 <sup>-4</sup>  | -3.608  |
| 300                                   | -37.452  | -95.743   | 17.423   | 2.27*10 <sup>-07</sup> | -6.644  |
| 400                                   | -37.08   | -95.144   | 26.967   | 1.75*10 <sup>-09</sup> | -8.756  |
| 500                                   | -36.546  | -94.406   | 36.444   | 4.98*10 <sup>-11</sup> | -10.303 |
| 600                                   | -35.988  | -93.727   | 45.85    | 3.33*10 <sup>-12</sup> | -11.477 |
| 700                                   | -35.427  | -93.119   | 55.192   | 4.02*10 <sup>-13</sup> | -12.396 |
| 800                                   | -34.868  | -92.572   | 64.476   | 7.38*10 <sup>-14</sup> | -13.132 |
| 900                                   | -34.312  | -92.077   | 73.708   | 1.85*10 <sup>-14</sup> | -13.732 |
| 1000                                  | -33.764  | -91.629   | 82.893   | 5.88*10 <sup>-15</sup> | -14.231 |
| Ni(CO) <sub>4</sub> (g) = Ni + 4CO(g) |          |           |          |                        |         |
| T(°C)                                 | ΔH(Kcal) | ΔS(cal/K) | ΔG(kcal) | K                      | Log(K)  |
| 0                                     | 38.444   | 98.039    | 11.664   | 4.64*10 <sup>-10</sup> | -9.333  |
| 100                                   | 38.233   | 97.404    | 1.887    | 7.85*10 <sup>-02</sup> | -1.105  |
| 200                                   | 37.866   | 96.536    | -7.81    | 4.05*10 <sup>3</sup>   | 3.608   |
| 300                                   | 37.452   | 95.743    | -17.423  | 4.41*10 <sup>6</sup>   | 6.644   |
| 400                                   | 37.08    | 95.144    | -26.967  | 5.70*10 <sup>8</sup>   | 8.756   |
| 500                                   | 36.546   | 94.406    | -36.444  | 2.01*10 <sup>10</sup>  | 10.303  |
| 600                                   | 35.988   | 93.727    | -45.85   | 3.00*10 <sup>11</sup>  | 11.477  |
| 700                                   | 35.427   | 93.119    | -55.192  | 2.49*10 <sup>12</sup>  | 12.396  |
| 800                                   | 34.868   | 92.572    | -64.476  | 1.36*10 <sup>13</sup>  | 13.132  |
| 900                                   | 34.312   | 92.077    | -73.708  | 5.40*10 <sup>13</sup>  | 13.732  |
| 1000                                  | 33.764   | 91.629    | -82.893  | 1.70*10 <sup>14</sup>  | 14.231  |



HSC Chemistry 5 program을 통하여 Ni과 CO gas의 반응과  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ 의 열분해 가능성을 확인하였다. 그 결과 Ni과 CO gas 반응을 통한  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$  생성 반응은  $100^\circ\text{C}$  이하에서  $\Delta G \leq 0$ 임을 확인하였고,  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$  열분해 반응은  $100^\circ\text{C}$  이상에서  $\Delta G \leq 0$ 임을 확인하였다. 이와 같은 열역학적 데이터를 기반으로 CO 열반응은 CO gas 주입 후  $80^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 진행되었으며, CO gas 주입량은  $300\text{cc/min}$ , 승온 및 감온속도는  $5^\circ\text{C/min}$ 으로 밀폐상태에서 진행되었다. 휘발성 성분인  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 는 밀폐된 로안에 머물러 있으며, 반응 후 다른 로와 연결 하여  $180^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열분해하여 Ni를 Co와 분리 및 회수하였다. 분리 회수 한 Ni과 Co는 XRD와 EDS 분석을 진행하였으며, 분리회수 한 Ni의 XRD의 결과를 Fig. 3.9와 EDS 결과를 Table 3.9, Ni과 분리 된 Co의 XRD 결과를 Fig. 3.10과 EDS 분석결과를 Table 3.10에 나타내었다. 최종적으로, CO gas 열반응과 열분해를 통해 98.70wt.%의 Ni과 98.35wt.%의 Co를 분리 및 회수 할 수 있었다. 회수 된 Ni과 Co의 순도는 습식공정을 거쳤을 때 보다 열위하지만, 산용매를 사용하지 않아 공정 중 발생하는 부산물의 처리비용적어 가격적으로 유리하여 Ni-Co합금용 기존보다 낮은 가격의 원료로 적용될 수 있으며, 환경적 문제를 야기할 수 있다는 위험성 또한 적어 추후 연구를 통해 산업적으로 적용이 가능할 것으로 보인다.

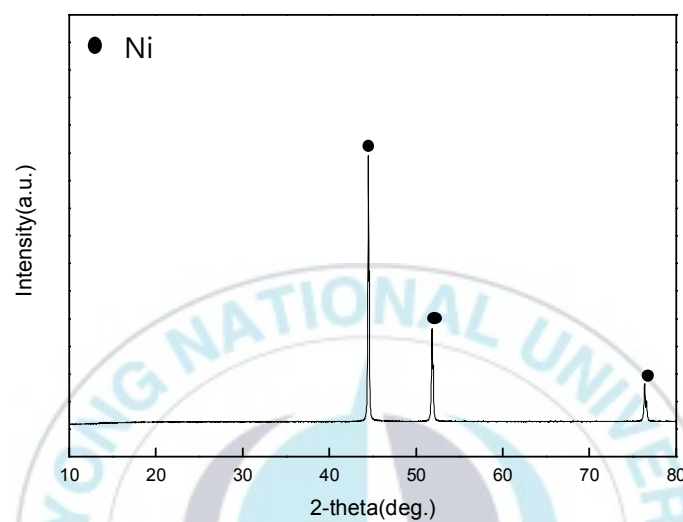


Fig. 3.9 XRD pattern of Ni after CO heat reaction and thermal decomposition

Table 3.9 Chemical composition of Ni after CO heat reaction and thermal decomposition

(Weight %)

| Element | EDS   |
|---------|-------|
| O       | 0.74  |
| C       | 0.56  |
| Ni      | 98.70 |

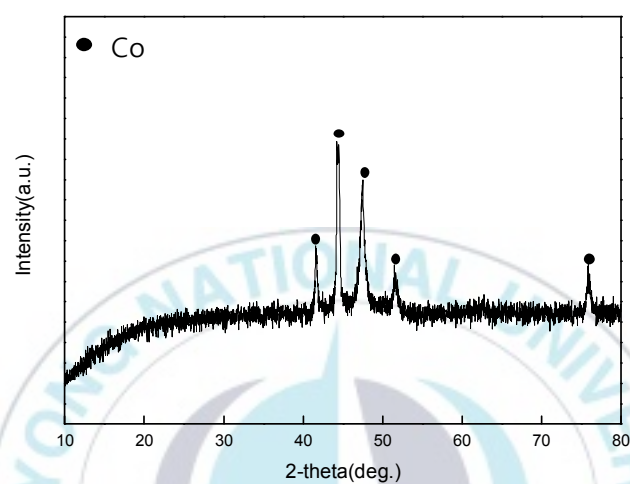


Fig. 3.10 XRD pattern of Co after CO heat treatment

Table 3.10 Chemical composition of Co after CO heat treatment

(Weight %)

| Element | EDS   |
|---------|-------|
| O       | 0.76  |
| Al      | 0.35  |
| Ni      | 0.54  |
| Co      | 98.35 |

## IV . 결 론

본 연구는 페리튬이온전지의 양극활물질 중 한 종류인 NCA ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )로부터 Li, Ni, Co를 회수하는 법에 대한 연구이다. 기존 양극 활물질의 재활용에 관한 연구는 염산(HCl) 및 질산( $\text{HNO}_3$ )에 의한 침출, 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 사용하는 황산 침출법, 산수용액으로 처리하여 리튬염 및 코발트염 회수, 유기산( $\text{C}_6\text{H}_8\text{H}_8\text{E}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ )을 사용하는 산 용액 침출 등을 통해 유가금속 분리에 관한 연구를 진행하였다. 이와 같이 습식 공정을 사용하면 공정 중 발생하는 부산물의 처리비용이나 환경적 문제를 야기할 수 있다는 위험성을 안고 있기에 친환경적인 공정개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기존의 습식처리 대신  $\text{CO}_2$  열반응을 통한 Carbonation 및 상분리, 수침출 및 감압여과,  $\text{H}_2$  환원공정, CO gas 열반응 및 열분해의 4단계를 통한 친환경적인 건식공정으로 이루어져 있다. 이러한 공정들을 거쳐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  용액과 Ni, Co 분말을 각각 분리회수하였으며, 이러한 유가금속을 회수 하는 방법을 산업에 적용시 원료의 국산화에 도움이 될 것이라 기대한다.

(1) NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )는  $\text{CO}_2$  gas와 반응하여  $650^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  구간에서 무게의 변화를 나타내었다.  $\text{CO}_2$  분위기에서 3시간동안  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 로 Carbonation 한 결과 상변화가 일어났다.  $700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 NiO, CoO로 완전한 상분리가 이루어진 반면,  $800^\circ\text{C}$ 에서는 분리되었던 상이 재합성된 것으로 유추되는 상이 관측되었다.

(2)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ 로 상분리 된 시료는 수용성인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 물에 대한 불용성인  $\text{NiO}$ 와  $\text{CoO}$ 를 수침출 및 감압여과하여 분리하였다. 수침출은 1hr, 3hr, 5hr 진행하였으며, 시간에 따른  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 수침출량은 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 상분리 된 시료와 증류수의 무게비를 1:30으로 1hr동안 수침출 하였을 때, 상분리 된 시료의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 모두 수침출시킬 수 있었다.

(3) 수침출 후 감압여과를 통해 분리된  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  혼합분말을  $700^\circ\text{C}$ 에서 1hr, 3hr, 5hr동안  $\text{H}_2$ 환원을 실시하여  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ 혼합분말로 회수하였으며, N/O분석을 통한 산소함량 분석 시 3hr 이후로는 시간에 따른  $\text{H}_2$ 에 의한 환원효과는 미미하였다.

(4)  $\text{Ni}$ 과  $\text{Co}$ 가 섞여있는 혼합분말로부터  $\text{Ni}$ 과  $\text{Co}$ 를 분리하기 위해  $\text{CO}$  gas 열반응을 실시하였다.  $\text{CO}$  열반응은  $80^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 진행하였으며, 이를 통해  $\text{Ni}$ 은  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ 로 된다. 휘발성 성질인  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ 는 연결된 다른 로에 기체 상태로 이동하여  $180^\circ\text{C}$ 에서 4시간 열분해하였다.  $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ 는 열분해되어  $\text{Ni(s)}$ 가 되며, 이를 통해  $\text{Ni}$ 과  $\text{Co}$  혼합분말로부터  $\text{Ni}$ 과  $\text{Co}$ 를 분리회수 할 수 있었다.

(5) 최종적으로  $\text{NCA}(\text{LiNiCoAlO}_2)$ 로부터  $\text{Li}$  98.69wt.%의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  용액과 98.70wt.%의  $\text{Ni}$ , 98.35wt.%의  $\text{Co}$ 를 분리회수 하였다.

## V . 참 고 문 헌

- [1] Hwang, D.G.; Cho, N. H.; Lee, H. S.; Choi, M. Y.; Eom, N. G.; Jong, O. G.; Kim, K. H.; Shin, S. G. Study on Recycling of Waste Lithium Ion Battery. National Institute of Environmental Research 2016, pp. 1-2.
- [2] Zhang, P.; Yokoyama, T.; Itabashi, O.; Suzuki, T. M.; Inoue, K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. Hydrometallurgy 1998, 47, pp. 259 - 271.
- [3] Kang, K. Y.; Choi, M. G.; Lee, Y. G.; Kim, K. M. Phase Change of Nanorod-Clustered  $\text{MnO}_2$  by Hydrothermal Reaction Conditions and the Lithium-ion Battery Cathode Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Prepared from the  $\text{MnO}_2$ . Korean Chem. Eng. Res 2011, 49, pp. 541-547.
- [4] Moon J.H. Cobalt recovery from spent lithium ion-battery and recycling of cathode active material. Master, YonSei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, Korea, 03722, 2013.
- [5] Joulié, M.; Lacournet, R.; Billy, E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. J. Power Sources 2014, 247, pp. 551 - 555.
- [6] Kang, J.; Senanayake, G.; Sohn, J.; Shin, S.M. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. Hydrometallurgy 2010, 100, pp. 168 - 171.

- [7] Lee, C.K.; Rhee, K.I. Preparation of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 2002, 109, pp. 17 - 21.
- [8] Lee, C.G.; Lee, G.I. Kinetic Study on Reductive Leaching of  $\text{LiCoO}_2$ . *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers* 2000, 37, pp. 283-289.
- [9] Min, D.R. Recovery of valuable metals from spent electrical vehicle battery module and fabrication of precursors for cathodic active materials of lithium secondary battery. Master, Andong University, 1375 Kyungdong-ro, Andong-si, Gyeongsang-bukdo, Korea, 36729, 2011
- [10] Li, L.; Ge, J.; Wu, F.; Chen, R.; Chen, S.; Wu, B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard Mater* 2010, 176, pp. 288 - 293.
- [11] Chen, X.; Zhou, T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media. *Waste Manag. Res* 2014, 32, pp. 1083 - 1093.
- [12] Sun, L.; Qiu, K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag* 2012, 32, pp. 1575 - 1582.
- [13] Zeng, X.; Li, J.; Shen, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *J. Hazard Mater* 2015, 295, pp. 112 - 118.
- [14] J. Vetter, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 2005, 147, pp. 269-281.
- [15] 폐건전지 및 폐형광등 재활용 실태조사, 자원순환사회연대 (2009)
- [16] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature.*, 2001, 414, pp. 359-367



- [17] Y.K. Sun, K. Amine, S.T. Myung, B.C. Park, J. Prakash, and I. Belharouak, *Nat. Mater.*, 2009, 8, pp. 320–324.
- [18] A.K. Shukla and T.P. Kumar, *Curr. Sci. India.*, 2008, 94, pp. 314
- [19] M.S. Whittingham, *mater. Res. Bull.*, 2008, 33, pp. 411
- [20] J.W. Fergus, *J. Power Sources.*, 2010, 195, pp. 939
- [21] K.S. Lee, S.T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, and Y.K. Sun, *J. Electrochem Society.*, 2007, 154(10), pp. 971–A977
- [22] Anthony Barré, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications", *Journal of Power Sources*, 2013. 241, pp. 680–689.
- [23] Fergus, J. W. "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries." *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4), pp. 939–954.
- [24] 박정기 외, *Principles and applications of Lithium Secondary batteries* (2010).
- [25] K. M. Abraham. *Electrochem. Acta*, 1993, 38, pp.1233.
- [26] D. D. MacNeil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, pp.A912.
- [27] R. V. Chebiam, A. M. Kannan, F. Prado and A. Manthiram, *Electrochem. Commun.*, 2001, 3, pp.624.
- [28] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, *J. Power Sources*. 2001, 92, pp.65 – 69.
- [29] 이철경, 이강인, "LiCoO<sub>2</sub>의 환원침출에 관한 속도론적 연구", *자원공학 회지*, 2000, 37(4), pp.283–289
- [30] W. Tsutomu, S. Tadashi, and S. Natsuhiko, "Recovery of valuable



from active material of positive electrode for lithium ion secondary battery," Japanese Patent 10287864, 1998

[31] J. P. Wiaux and J. P. Waefler, "Recycling Zinc Batteries: An Economical Challenge in Consumer Waste Management", J. Power Sources, 1995, 57, pp.61-65.

[32] Hans A. Korfmacher, "Overview on the Legislation in Europe and Implementation by Collection and Recycling Organizations" International Congress for Battery Recycling, (2002).

[33] T. White, "Status of Consumer Battery Recycling in Singapore" . ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine, 2000,1 [4], pp. 518-25.

[34]A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 1997, 144, pp.1188.

[35] 손정수, 리튬이차전지 재활용 기술동향 (2010).

[36] C. K. Lee and K. I. Rhee, "High-temperature treatment for recovering valuable metals from spent lithium ion batteries," Korean Patent pending, 2001.

[37] Q. Zhong, A Bonakdarour, M. Zhang, Y. Gao and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 1997, 144, pp.205.

[38] 환경부, 전지류 생산자책임재활용제도(EPR) 개선방안 마련 연구, 2015

[39] Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. S. (2004).

Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. Journal of Power Sources, 130(1), pp.291-298.

[40] Chen, Liang, et al. "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries." Hydrometallurgy, 2011, 108.1, pp.80-86.

[41] 환경부, 대용량 폐리튬이차전지 재활용 상용화 기술개발에 관한 연구, 2016, pp.8-10.

[42] Jung-Youn Mo, The Benefit-Cost analysis for Korea Lithium-ion Battery Waste Recycling project and promotion plans, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, 2018, 19(9), pp. 326-332.

