



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 박 사 학 위 논 문

전기자동차 리튬배터리용 리튬인산철
양극활물질로부터 선택적 리튬 회수 및
고순도 탄산리튬 제조 연구



2022년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금속공학과

강 대 근

공 학 박 사 학 위 논 문

전기자동차 리튬배터리용 리튬인산철
양극활물질로부터 선택적 리튬 회수 및
고순도 탄산리튬 제조 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2022년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금속공학과

강 대 근

강대근의 공학박사 학위논문을 인준함.

2022년 2월 25일



위원장 공학박사 이 정 훈 (인)

위원 공학박사 김 행 구 (인)

위원 공학박사 최 재 영 (인)

위원 공학박사 박 노 근 (인)

위원 공학박사 왕 제 필 (인)

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 도움을 주신 모든 분들께 머리 숙여 감사의 인사를 드리며, 해당 지면을 빌어 감사의 마음을 전하고자 합니다.

지난 3년간의 학위과정 동안 논문이 완성될 수 있도록 깊고 높으신 학식과 헌신적인 지도로 오늘의 결실을 맺게 해 주신 왕제필 교수님께 먼저 깊은 감사를 드립니다.

또한, 직장과 학업의 병행으로 전적으로 학업에 매진하지 못한 점은 여전히 아쉬움이 남지만, 학업을 완료할 수 있도록 도움을 주신 선후배 및 동료들과의 시간은 소중한 추억으로 남았습니다.

그리고 오직 자식의 앞날을 위해 아낌없는 사랑과 격려를 베풀어주시는 부모님, 언제나 사랑과 관심으로 응원해 주시는 장인어른과 장모님, 가족 모든 분께 감사의 마음을 전합니다.

그동안 학업으로 인해 함께하는 시간이 부족했음에도 불구하고, 밝고 건강하게 자라며 사랑과 행복을 아낌없이 선사해준 사랑스러운 두 아들 우현, 동운에게 사랑한다는 말을 전하며 그동안 소홀했던 만큼 향후 함께하는 시간을 더욱 많이 가질 것을 다짐합니다.

기나긴 시간 동안 직장 and 학업을 병행하여 부족한 점이 많았음에도 곁에서 묵묵히 지켜보며, 응원과 격려 그리고 내조를 아끼지 않은 사랑스러운 아내에게 사랑한다는 말을 전합니다.

오늘의 제가 있기까지 도움과 격려를 해주신 모든 분들께 감사의 말씀을 전하며, 모든 가정에 행복과 평안함이 가득하기를 진심으로 기원합니다.

2021년 12월
강 대 근 올림

목 차

Abstract	iv
제1장 연구 배경 및 필요성	1
제2장 이론적 배경	7
2.1 전기자동차의 개요	7
2.2 이차전지의 개요	11
2.2.1 이차전지의 종류	11
2.2.2 이차전지 개요 및 원리	14
2.2.3 리튬 이차전지의 시장 동향	20
2.2.4 리튬 이차전지의 용도별 시장 동향	24
2.2.4.1 IT기기용 리튬 이차전지 세계시장 전망	26
2.2.4.2 전기자동차용 리튬 이차전지 세계시장 전망	28
2.2.4.3 에너지저장장치용 리튬 이차전지 세계시장 전망	30
2.2.5 리튬 이차전지의 구성	32
2.3 리튬이차전지의 양극활물질	34
2.3.1 리튬이차전지의 양극활물질의 종류 및 특성	34
2.3.1.1 LiCoO_2 의 특징	37
2.3.1.2 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 의 특징	39
2.3.1.3 LiNiO_2 의 특징	41
2.3.1.4 LiMn_2O_4 의 특징	43
2.3.1.5 LiFePO_4 의 특징	44
2.4 리튬 이차전지의 회수 및 재생기술 동향	45
2.4.1 물리적 공정	48
2.4.1.1 기계적 분리 공정	50
2.4.1.2 열처리 공정	50
2.4.1.3 기계화학적 공정	50
2.4.1.4 용해 공정	51
2.4.2 화학적 공정	52
2.4.2.1 용해 공정	54
2.4.2.2 산 용출 공정	54

2.4.2.3 생물적 용출 공정	54
2.4.2.4 용매 추출 공정	55
2.4.2.5 화학 침전 공정	55
2.4.2.6 전기화학 공정	55
2.4.3 리튬 이차전지의 재활용 기술동향	56
2.4.4 리튬 이차전지의 재활용 연구동향	61
2.4.5 리튬 이차전지의 재활용 특허동향	64
제3장 실험재료 및 방법	74
3.1 실험재료	74
3.2 실험 방법	76
3.2.1 Leaching(침출)	76
3.2.2 열중량분석	80
3.2.3 Carbonation(CO ₂ 열반응)	83
3.2.4 수침출 실험	88
제4장 실험결과	90
4.1 황산 첨가를 통한 Li ₂ SO ₄ 변환	90
4.1.1 황산 용액의 몰농도 변화에 따른 영향	90
4.1.2 교반 시간에 따른 영향	94
4.1.3 고액비에 따른 영향	98
4.1.4 최적의 황산 반응 공정	102
4.2 Carbonation을 통한 Li ₂ CO ₃ 제조	105
4.2.1 Li ₂ SO ₄ 의 열반응 TGA 분석결과	105
4.2.2 Carbonation(CO ₂ 열반응) 실험결과	109
4.2.2.1 온도에 따른 영향	109
4.2.2.2 시간에 따른 영향	111
4.2.2.3 Carbon 함량에 따른 영향	113
4.2.2.4 가스 유량에 따른 영향	115
4.2.3 최적의 Carbonation(CO ₂ 열반응) 공정	117
4.3 수침출 실험	121
4.3.1 수침출 시간에 따른 리튬 함유량 분석	121
4.3.2 증류수 비율에 따른 리튬 함유량 분석	121

제5장 결론	123
5.1 황산 반응	123
5.2 Carbonation(CO_2 열반응)	124
5.3 수침출	125
참고문헌	126



Selective Recovery of Lithium and Fabrication of High-Purity Lithium
Carbonate from Cathode Active Material of Lithium Iron Phosphate for EV
Lithium Battery

Dae-Keun Kang

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

Abstract

This study was conducted with the aim of selectively leaching and recovering lithium from spent LFP (LiFePO_4) and LMFP (LiMnFePO_4), a cathode active material of lithium-ion batteries, using a sulfuric acid solution. The lithium recovery rate according to conditions such as the solid-liquid ratio of sulfuric acid solution and LFP powder, the stirring time, and valuable components concentration in sulfuric acid was investigated. Under each experimental condition, lithium was selectively recovered, and the following optimal process conditions were derived as a result of the experiment. Under the following experimental conditions: the sulfuric acid solution concentration of 2M H_2SO_4 , the stirring time of 60 min, and the weight ratio of 1:5, lithium sulfate excluding impurities was selectively recovered and the Li content in lithium sulfate solution of 403.2mg/L, and the Li recovery rate of 99.79% were achieved.

제 1 장 연구 배경 및 필요성

최근 화석연료의 오·남용으로 인한 환경오염과 천연자원의 고갈은 매우 심각한 수준에 이르렀고, 이는 직접적인 실물 경제의 위기 상황을 유발함을 넘어 이상기후와 같은 자연재해로 인류의 존립을 위협하는 상황에 이르렀다. 이러한 위기상황에 따라 기존의 순수 내연기관 자동차 대비 우수한 연료 효율성과 저공해 자동차를 요구하는 소수의 소비자를 주요 판매대상으로 삼았던 각종 저공해 혹은 무공해 수송기계(e.g. 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 선박, 항공기)는 2050년 목표의 탄소중립 로드맵에 따라 대전환점을 맞고 있다. 다시 말해, 탄소중립을 위한 전 세계적 목표에 따라 무공해차량의 생산 및 소비는 선택이 아닌 필수요건으로 자리매김하고 있으며, 이에 적용하고자 하는 고효율 에너지 변환 장치 혹은 에너지원에 관한 관심은 정책과 경제적 측면이 맞물려 그 수요는 폭발적으로 증가하고 있다. 현시점에서의 수송기계용 동력원으로 적용하는 대표적인 에너지 변환 장치 혹은 에너지원으로 리튬 이차전지, 연료전지, capacitor 등이 있으나 capacitor의 경우 현저히 낮은 에너지 밀도, 연료전지의 경우에는 몇 가지 기술적 난제에 막혀 상용화 및 시장진입에 있어 상당한 어려움을 겪고 있다. 이로 인해, 시장진입을 위한 사업화 일정은 기약 없이 지연되고 있는 실정이다. 이와는 대조적으로 리튬 이차전지를 탑재한 전기자동차의 경우 성공적인 시장진입을 넘어, 그 규모가 폭발적으로 성장하고 있으며 2020년 전 세계 누적

보급 대수는 2019년 대비 43% 증가하여 1천만 대를 웃돌고 있다. 이러한 상황에서 리튬 이차전지의 출력 특성 및 에너지 밀도를 capacitor 혹은 연료전지 수준으로 끌어올리는 것이 차세대 수송기계의 완전한 교체를 위한 가장 현실적인 접근 방식일 것이다[1-5].

현재 전체 자동차 시장은 코로나-19 확산에 따른 전체 신규 자동차 등록 대수가 전년 대비 16% 감소하였음에도 불구하고, 전체 신규 차량 중 전기자동차가 차지하는 비중은 전년 대비 70% 증가의 폭발적인 증가 추세를 보이고 있다. 이러한 결과는 전기차 보급의 확대 정책과 코로나-19 극복을 위한 전기차 인센티브 추가 도입의 경기부양 정책 및 이와 더불어 전기차 모델의 확대에 의해 소비자 선택권 다양화 및 배터리 비용의 절감과 같은 다양한 요인이 복합적으로 작용한 것으로 분석되고 있다.[5]

환경보호 정책을 위한 각국 정부 및 국제기구들의 시나리오별 분석을 기준으로 전기차 보급 전망을 살펴보면 두 가지 전망으로 나누어 볼 수 있다. 현재정책유지 시나리오(Stated Policies Scenario, STEPS)에 따르면 2030년까지 글로벌 전기차 보급대수는 연간 30%의 추세로 성장하여, 누적 보급대수는 1억 4,500만대 규모에 달할 것으로 전망한다. 이에 반해 지속가능개발 시나리오(Sustainable Development Scenario, SDS)에 따르면 글로벌 전기차 누적 보급 대수는 2025년 7,000만대, 2030년에는 2억 3,000만대에 달할 것으로 전망되며, 이는 전체 자동차 보급대수의 12% 규모에 달하는 수치이다.[5]

이러한 전기차의 도입 규모 확대에 의해 2030년 글로벌 배터리

수요는 현재정책유지 시나리오(STEPS)와 지속가능개발 시나리오(SDS)에서 각 1.6TWh와 3.2TWh 규모에 달할 것으로 전망되며, 전기차 주행 등에 필요한 전력 수요는 각 시나리오별 525TWh 및 860TWh로 급격히 성장할 것으로 전망된다. 이와 같은 추세는 결국 화석연료(휘발유, 경유 등)를 대체하고 결과적으로 수송 분야에서 석유의존도를 낮춤으로써 에너지 안보 역량을 향상시키는 결과를 예측할 수 있다.

탄소 배출과 관련한 환경적 측면에서 추후 10년의 기간 동안 전기차 보급 확대에 의해 내연기관 차량의 온실가스 배출량과 전기차에서 발생하는 전 과정의 온실가스 배출량 사이의 격차는 더욱 커질 것으로 전망되며, 현재정책유지 시나리오(STEPS)에서는 2030년까지 내연기관 차량의 온실가스 배출량(350MtCO₂e) 대비 전기차의 온실가스 배출량은 230MtCO₂e으로 약 1/3 정도 적은 수치이며, 지속가능개발 시나리오(SDS)에 따르면 동일 기간 전기차의 온실가스 배출량은 210MtCO₂e의 수치로 내연기관 차량 대비 약 2/3정도 낮은 수치가 전망된다.

자동차의 동력원으로 내연기관을 대체하여 이차전지를 적용함으로써 유가 상승에 대한 억제 역할과 탄소중립 정책 실현을 위한 이산화탄소 배출 저감 의무 등이 복합적으로 작용함으로써 이는 자동차 산업 전반의 변화를 가져오고 있으며 현시점에서는 전기자동차의 에너지 저장시스템으로 리튬 이차전지가 가장 주요한 역할을 하고 있다.

이처럼 전 세계 전기자동차의 시장 규모는 급격히 팽창하고 이와

비례하여 전기자동차의 주요 동력원인 배터리의 수요도 가파른 상승 곡선을 그리고 있다. 이러한 상황의 결과로 수명을 다한 폐배터리의 폐기에 따른 매립, 소각 문제 등 환경적인 문제가 급부상하고 있으며, 이에 대한 해결책을 제시하지 못한다면 또 다른 심각한 사회문제로 대두될 것이다.

전기자동차용 리튬 이차전지를 구성하는 핵심부품 중 양극활물질은 배터리 생산의 총 제조 원가의 약 36%를 차지하는 주요 부품이며 이를 구성하는 핵심소재인 리튬, 코발트, 니켈, 망간 등의 광물자원은 대부분 수입에 의존하고 있다. 이와 같은 상황을 고려할 때 폐기하는 전기자동차용 리튬 이차전지 모듈에서 희유금속의 회수와 정제과정을 거쳐 순도를 높임으로써 이를 재활용 가능한 소재로 적극적으로 활용하여야 하며, 이를 활용하여 전략 광물인 리튬, 니켈, 망간, 코발트 등을 도시광산 정책을 통한 국내 자원시장에서 자체적인 원료 확보가 가능하고, 또한 폐배터리로 인해 발생하는 환경오염 문제를 동시에 해결함으로써 이차전지 산업의 활성화 및 국내 제조 산업의 경쟁력 제고에 이바지할 수 있다.[7]

리튬 이차전지의 핵심소재 가운데 리튬의 경우 2020년 이후 전기자동차 시장의 폭발적인 성장으로 공급이 수요를 충족하지 못하므로 폐기하는 전기자동차용 리튬 이차전지의 양극활물질로부터 탄산리튬과 유가금속 등에 대한 자원 회수의 중요도가 급진적으로 높아지고 있다. 따라서 폐리튬 이차전지의 양극 스크랩으로부터 고순도의 유가금속을 회수하는 방법과 관련한 연구의 필요성이 대두되고 있으며, 이에 관한 관심도 나날이 높아지고 있는 상황이다.[8]

이러한 유가금속의 회수와 관련하여 페리튬이온전지에서 분리한 LiCoO_2 양극으로부터 리튬과 코발트를 회수하기 위한 연구를 Lee와 Kim이 2000년 초반 진행하였다. 해당 연구에서는 질산 또는 황산을 이용한 침출 거동에 관해 연구를 진행하였고, 침출율의 향상을 위해 환원제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 및 H_2O_2 등을 사용하여, LiCoO_2 의 최적화된 침출 조건을 찾고자 하였다.[9] 이후, Lee와 Kim의 2001년 연구에서는 황산용액에서의 LiCoO_2 의 환원 침출 매커니즘에 관한 추가적인 연구를 진행하였고, 그 결과 해당 침출 메커니즘의 주요 인자로 황산의 농도, 침출온도, 초기 광액농도 및 과산화수소 첨가량과 반응온도에 대한 각각의 조건을 확립하였다[10]. Swalin등의 연구자들이 2005년 진행한 연구에서는 LiCoO_2 를 황산에 침출한 뒤 용매추출법을 적용하여 순도 99.99% 이상의 황산코발트용액 회수에 관한 연구를 수행하였으며[12], Lee와 Chung의 2010년 연구에서는 LiCoO_2 를 황산에 침출한 뒤 용매추출 방식으로 분리, 정제를 하였고, 여기서 수산화코발트는 염기성 시약을 이용하고, 99.98% 이상의 삼산화코발트는 열처리를 통하여 제조하였으며, 리튬은 탄산나트륨을 이용하여 제조하는 과정을 연구하였다.[13] 그리고 LFP계와 관련해서는 Kim과 Cho의 2012년 연구에서 양극활물질이 산성용액에 용해되기 쉽도록 공기 중에서 열처리하고, 이때 침전물로써 얻은 비정질 상태의 FePO_4 를 수소 또는 공기 분위기에서 열처리함으로써 결정질 상태의 FePO_4 혹은 FeP_2O_7 을 제조하는 연구를 수행하였다.[16]

이처럼 전기자동차용 페리튬 이차전지의 양극활물질로부터 유가금

속을 회수하기 위한 다양한 연구가 선행되었지만, 기존의 양극활물질 재활용 방식은 주로 코발트, 니켈, 망간 등과 같은 유가금속을 먼저 회수하고, 이후 리튬을 탄산나트륨으로부터 탄산리튬의 형태로 회수하는 과정을 거치는데, 이 경우 나트륨이 불순물로써 작용함에 따라 필수적으로 다수의 수세 공정을 거쳐야 하는 단점을 가지고 있다.

또한, 산 침출 방식을 활용한 유가금속의 추출 방식은 다량의 산 용매를 사용하기 때문에 공정이 완료된 이후 산 용매의 처리 과정에 상당한 비용이 소요되며 이와 동시에 환경오염 문제를 일으키며, 다량의 중간생성물 발생으로 인한 불순물 작용으로 다수의 수세 공정이 필요하게 된다.

본 연구에서는 과량 및 고농도의 무기산을 사용하여 모든 원소를 용액으로 침출 후 분리하는 기존의 공정과 달리, 사용 후 리튬인산철 배터리의 양극활물질인 LFP(LiFePO_4) 및 LMFP(LiMnFePO_4) 분말과 황산 용액(H_2SO_4)과의 침출 반응을 통해 불순물을 제외한 Li를 선택적으로 회수하는 공정에 관해 연구하였다. Li 회수율을 높이기 위해 황산 용액의 몰농도, 교반 시간, 황산 용액과 LFP 및 LMFP 분말의 고액비를 제어하여 다음과 같은 최적 공정 조건을 확립하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 전기자동차의 개요 [5]

전기자동차란 자동차의 구동 에너지를 기존의 내연기관에서의 화석연료의 연소가 아닌 전기에너지로부터 얻는 자동차를 일컫는다. 이러한 전기자동차는 주행 시 화석연료를 사용하지 않아 CO₂나 NO_x와 같은 배기가스가 전혀 없으며, 소음과 진동이 내연기관 자동차와 비교하여 아주 작다는 장점을 가지고 있다. 최초의 전기자동차는 1873년 가솔린 자동차보다 먼저 제작되었으나 그 당시의 기술로는 배터리의 무거운 중량, 충전소요 시간, 모터의 출력 등과 같은 여러 문제로 인해 실용화에는 성공하지 못했지만, 최근에는 환경오염에 따른 탄소제로 정책, 4차 산업혁명으로 자율주행 기술과의 접목 등 다양한 이슈와 수요의 증가로 인해 관련 연구와 개발이 새로운 화두로 떠올랐다.[6]

전기자동차는 단순히 주요 동력원이 엔진(내연기관)에서 전기모터로 대체된 점 뿐만 아니라 기존의 엔진(내연기관) 자동차와는 상당한 부분에서 차이점을 가지고 있다. 이중 가장 주요한 요소는 에너지 공급원인 배터리라고 할 수 있다. 화석연료를 대체하는 자동차의 에너지 공급원으로서의 역할을 수행하기 위해서 배터리는 경량화 · 소형화 및 급속충전을 통한 충전시간의 획기적 단축 등이 전기자동차의 실용화, 보급 및 탄소제로 실현을 위한 필수 불가결한 조건인

것이다.

일반적으로 통용되는 ‘전기자동차(EV, Electric Vehicle)’에 대한 정의는 ‘전기모터를 주동력 원으로 사용하는 자동차’로 정의한다. 이와 관련해 정부에서는 ‘친환경 자동차의 개발 및 보급 촉진에 관한 법률’을 제정하였고, 이에 따르면 전기자동차, 연료전지 자동차, 하이브리드 자동차, 태양광 자동차 등을 모두 포함해 폭넓게 친환경 자동차의 범위를 고시하고 있다.[6]

이러한 전기자동차는 다시 사용 동력원에 따라 Fig. 2.1과 같이 세부적으로 분류할 수 있다. 이는 주동력원의 구분과 전력망으로부터 배터리를 충전하느냐의 여부에 따라 분류하면 이는 다시 말해, 순수전기차(EV, Electric Vehicle)와 플러그인 하이브리드(PHEV, Plug-in Hybrid Electric Vehicle)를 순수 전기차로 내연기관을 보조하여 회생제동을 통한 간접 충전방식의 하이브리드차(HEV, Hybrid Electric Vehicle)와 연료전지를 사용하는 연료전지차(FCEV, Fuel Cell Electric Vehicle)로써 구분한다. 또한, 전기차에서도 충전된 배터리를 동력원으로 전기모터만으로 구동되는 EV와 전기 플러그가 있어 전기를 외부에서 충전하고 일부 동력을 내연기관에서 지원하는 방식의 ‘플러그인 하이브리드 전기차(PHEV, Plug-In Hybrid EV)’로 다시 분류할 수 있다.

현재의 기술 수준에서 상용화되어 운행 중인 전기 자동차의 종류는 앞서 언급한 모터 및 배터리의 기능과 성능에 따라서 Table. 2.1 처럼 구분 지을 수 있다.



Fig. 2.1 동력원에 따른 전기자동차의 분류

Table. 2.1 Types of electric vehicle

구분	구조/특징	구동전지
하이브리드 (HEV)	화석연료 엔진과 전기모터를 함께 사용하는 방식으로 배터리를 따로 충전하지 않는 방식으로 정상 때에는 엔진을 사용, 저속, 고속 등 큰 출력이 필요할 때 전기모터를 사용하는 방식	니켈금속 수소전지
플러그 인 하이브리드 (Plug in HEV)	내연기관과 전기모터를 함께 사용하며, 배터리는 외부전원(Plug)으로 충전할 수 있도록 한 전기자동차 형태	리튬이차 전지
전기차 (EV)	화석연료(가솔린·디젤)엔진 없이 배터리를 통한 전기에너지만을 동력원으로 사용하는 전기자동차	
수소연료전지차 (FCEV)	외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 연료 전지 시스템을 통해 차체 내에서 전기에너지를 생산하는 방식, 이는 공급 받은 수소와 외부 공기에서 포집한 산소의 전기화학 반응으로 에너지를 생산하는 방식	수소연료 전지

2.2 이차전지의 개요

2.2.1 이차전지의 종류

일반적인 전지의 정의는 전지의 내부를 구성하고 있는 양극활물질과 음극활물질이 고유하게 보유하는 화학적 에너지를 전기화학 반응인 산화-환원 반응을 통해 전기에너지로 변환시키는 장치를 통틀어 일컫는다. 이러한 전지는 재사용 여부에 따라 분류할 수 있으며, 일차전지(Primary cell)는 충전이 불가능하고, 1회 방전으로 사용이 종료되는 전지를 말한다. 이와는 대조적으로 이차전지(Secondary battery)는 전지로부터 전류가 흘러나오는 방전(Discharge)을 한 뒤, 외부로부터 전기에너지를 인가하여 전지 내부의 전극 활물질들이 반대 방향으로 화학적 변화를 일으키도록 유도하고 이를 저장하여 재차 방전할 때 전기를 사용할 수 있도록 설계하여 충전과 방전의 반영구적인 사용이 가능하도록 설계된 전지를 지칭한다. 전지와 관련한 연구, 개발이 꾸준히 진행됨에 따라 최근에는 더욱 다양한 전지가 상품화되어 출시되고 있으며 이러한 전지별 구성요소와 용도를 Table 2.2에 기술하였다.

Table 2.2를 보면 대분류로는 3가지 종류의 배터리로 망간전지, 알칼리 전지 그리고 리튬 전지로 분류하고 있으며, 보다 세밀하게 분류하면 망간 전지는 양극재로 이산화망간, 음극재로 아연을 적용하며 1.5V의 공칭전압을 가지고 있다. 알칼리 전지의 경우 이산화망간, 산화은, 산화수은 등과 같은 다양한 종류의 양극재로 분류할

수 있으며, 음극재는 주로 아연을 사용한다. 즉, 알칼리 전지는 위와 같은 양극재의 종류에 따라 공칭전압이 결정되며 그 범위는 1.5V ~ 1.3V 사이의 값을 가진다. 리튬 전지의 경우보다 다양하게 분류할 수 있는데, 먼저 충전으로 재사용 가능 여부에 따라 1차 전지와 2차 전지로 분류할 수 있다. 그리고 적용하는 양극활물질의 종류는 리튬 1차 전지는 매우 다양하게 분포되어 있음을 볼 수 있고, 2차 전지의 경우 리튬-금속산화물 위주의 적용이 주요하다는 특징을 가진다. 2차전지의 사용 분야는 미래 산업의 대다수 분야라고 볼 수 있으며, 이는 미래 산업 변화의 핵심인 전동화(Electrification) · 무선화(Cordless)와 관련하여 모든 사물이 이차전지(Battery)로 움직이는 시대를 열 정도로 그 적용영역은 지속해서 확장할 것으로 전망되고 있다.

Table 2.2 Battery Configuration[12]

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	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 ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ 등)	3.7	원통형, 각형	전기자동차, 스마트폰 등 휴대 기기	고용량, 높은 에너지 밀도

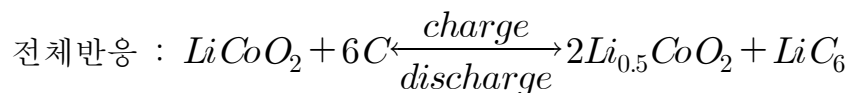
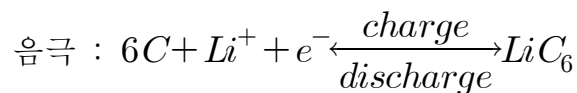
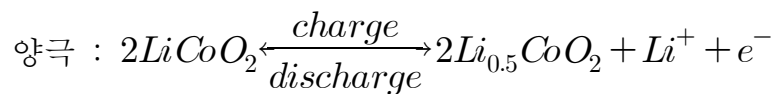
2.2.2 이차전지 개요 및 원리

이차전지는 한 번에 한해 사용 가능한 일차전지와는 달리 방전 후에도 다시 충전의 과정을 거침으로써 수백 회 이상 반영구적인 재사용 가능한 전지를 일컬으며, 이차전지의 종류에는 납축전지부터 Ni-Cd전지, Ni-Mh전지, 리튬 이차전지, 레독스 플로우 전지, NaS 전지에 이르기까지 매우 다양한 종류가 개발되어 실사용되고 있다.

이렇듯 다양한 종류의 이차전지 적용 분야별 분류를 살펴보면, 레독스 플로우 전지와 NaS 전지의 경우 주로 에너지저장 시스템(ESS)와 같은 대용량의 전기 저장에 이용되며, 이를 제외하고는 대부분 일반적인 모바일 기기에 적용되고 있고, 납축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈-금속수소전지가 용량이 다소 큰 분야인 UPS, HEV, 전력저장 등에 이용되어 왔다. 하지만 최근 들어서는 고출력, 고용량에 대한 수요가 지속해서 늘어나고 기존의 배터리를 대체하는 성능과 수명이 요구되어 기존의 배터리 적용 분야를 리튬 이차전지가 급속히 대체하고 있다.[21]

이러한 이차전지의 기본 작동원리는 방전 시 산화, 환원의 전기화학적 반응으로 이온의 이동을 야기하고 이때 전자는 이온의 반대 방향으로 이동함에 따라 전기가 발생하는 현상을 이용한다. 이와는 반대로 충전 과정은 외부에서 전기를 인가할 때 이온은 방전과 반대 방향으로 이동하여 전극활물질의 원자 격자 사이에 적층되는 현상을 이용한다.

양극과 음극에서 이온의 상태는 각기 다르며 이때 발생하는 물질의 고유에너지 차이로 전압이 결정된다. Fig. 2.2.의 모식도와 같이 충전 과정에서는 양극의 리튬이온이 전해질을 통해 이동하여 분리막을 거쳐 음극으로 이동하는 하며 방전시에는 이와는 반대 방향으로 이동하게 된다. 일반적으로 리튬 이차전지는 양극 재료로 리튬이온을 포함하는 전이금속 산화물(transition metal oxide)을 사용하고, 음극 재료는 대체로 탄소를 사용하며, 전해질은 이온 전도도가 높은 액체 전해질을 사용하고, 양극과 음극의 물리적 접촉을 막아주고 전자의 전해액을 통한 이동을 방지하며 미세한 구멍을 통해 이온만 선택적으로 이동하는 역할의 분리막은 주로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)와 같은 합성수지를 사용한다. 전지의 전압은 양극과 음극의 활물질이 가지는 고유에너지의 차이에 따른 전위차에 의해 결정된다. 초기의 리튬 이차전지를 대표하는 구성 형태는 $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 이며, $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ 의 기본적인 반응 메커니즘은 아래의 식과 같다.[22]



충전 과정에서 양극활물질의 리튬이온은 음극활물질의 layer 사이로 이동하고, 이와는 반대로 방전을 할 때는 음극활물질의 layer 사이에 저장된 리튬이온이 양극활물질의 LiCoO_2 layer 사이로 이동하며 이와 같은 반응과정으로 리튬 이차전지가 작동한다.

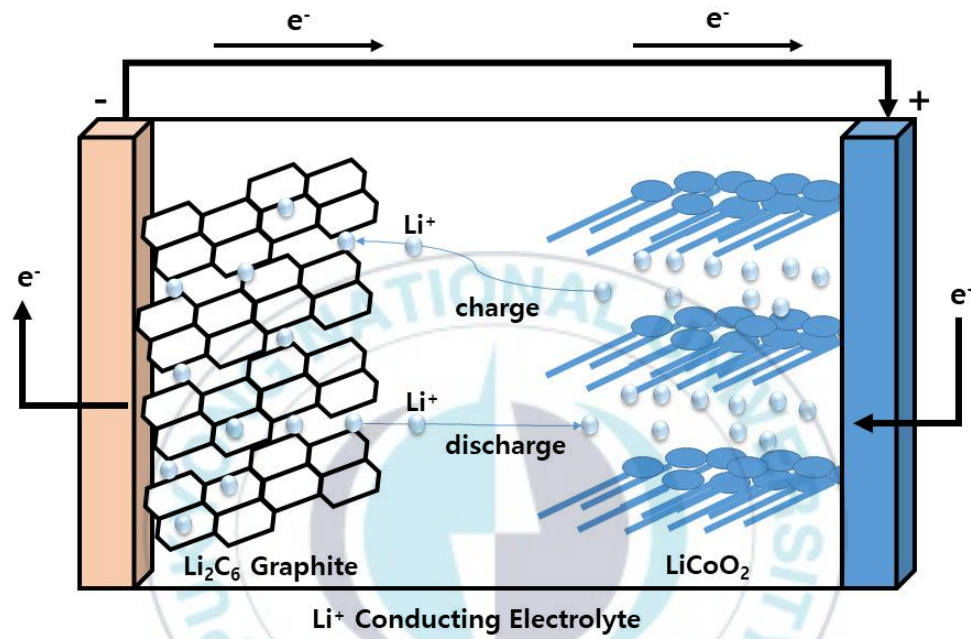
일반적으로 Li_2CoO_2 의 양극활물질을 사용하는 리튬이온전지는 약 4Volt 정도로 비교적 높은 전압을 가지며, 충·방전시 4.2V~2.5V 범위의 가역 전압값을 가진다. 이론적으로 충전/방전의 범위(Δx)는 $0 < x < 1$ 의 값을 가지며, LiCoO_2 의 이론 비 용량은 274mAh/g의 값을 가지며, 이는 아래의 식으로 산출된다.

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

Table. 2.3에는 이차전지의 종류와 특징을 기술하였다. 가장 오래된 납축전지는 1859년대 군사용으로 처음 발명된 후 무선 전화기용 배터리에서 내연기관 자동차의 시동용 배터리에 이르기까지 다양한 분야에 적용되고 있으나 에너지 저장밀도가 낮으며, 무게가 많이 나가는 등의 단점을 가지고 있다. 1899년 개발된 니켈카드뮴(Ni-Cd) 전지는 고출력의 특성으로 인해 비행기 엔진 시동용 및 철도 차량 등에 적용되었지만 에너지 저장밀도가 낮고, 카드뮴의 인체 유해성과 전극활물질로 사용된 NiOOH 의 고용체 형성으로 인한 메모리 효과로 인한 전지의 실질용량 감소를 유발하는 등의 단점으로 인해 사용 수요가 지속적으로 감소하고 있다. 이와 같은 니켈카드뮴전지의

단점 개선을 목표로 1990년대 초 개발된 니켈수소(Ni-MH)는 일본에서 상용화 개발이 성공되어 다양한 분야에서 이를 대체하였고, 최근까지 일본 T자동차 회사의 하이브리드 차량에 적용되어 왔으나, 에너지 밀도가 낮고 무거운 무게 등으로 인해 사용량이 지속해서 감소하고 있다.

리튬 이차전지는 전해질의 종류로 분류할 수 있다. 가장 먼저 연구개발 및 상용화된 액상 전해질을 사용하는 리튬이온전지와 겔형태 전해질의 리튬이온 폴리머전지 및 고체 고분자 전해질을 사용하는 리튬 폴리머 전지로 분류할 수 있으며, 이와 같은 전해질을 지칭하는 용어는 액상 전해질, 반고체 전해질, 전고체 전해질로 분류한다. 앞서 언급한 이차전지와 리튬이온전지의 에너지 밀도 값을 비교하면 리튬이온전지가 약 3배 높고, 이에 반해 무게는 가벼운 장점을 지님으로써 사용 분야 및 그 수요가 나날이 증가하고 있다. 하지만, 리튬이온전지는 높은 가격과 화재 발생과 같은 안전성이 취약한 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 리튬폴리머 전지에 관한 연구에서는 액체 전해질을 대체하여 고분자 재료를 적용한 안전성이 높은 배터리에 관한 연구 결과를 얻었고 또한 반고체나 고체 형태의 전해질 적용으로 배터리의 형태를 구현함에 있어서도 상당히 유연한 장점을 동시에 얻을 수 있었다. 하지만 기존의 리튬이온전지에 비해 가격이 높고 상온에서의 이온 전도도가 낮은 선결과제를 가지고 있는 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-MH 전지	Li-ion 전지
적용전압	1.9V	1.2V	1.2V	3.6V
양극	PBO ₂	NiOOH	NiOOH	LiMO ₂
음극	PB	Cd	MH	C
전해액	H ₂ SO ₄	KOH	KOH	Li염+유기용매
에너지밀도	70Wh/L	90Wh/L	200Wh/L	300Wh/L, <
충전특성	급속충전 가능	초급속충전 가능	급속충전 가능	급속충전 가능
방전특성	대전류 방전 가능	대전류 방전 가능	중 부하	중 부하
장점	넓은 작동 온도	급속방전	안정성	고용량
단점	무거움	환경오염	나쁜 고온특성	저안정성
가격	저가	중가	중가	고가
주요 용도	자동차/산업용	군수용 Power tool	HEV, 디지털카메라	EV, 포터블 기기

2.2.3 리튬 이차전지의 시장 동향

과거 리튬 이차전지의 전 세계 마켓쉐어는 주로 산요(SANYO), 소니(SONY) 등과 같은 일본 기업이 주도하였지만, 최근에는 삼성 SDI, LG화학, CATL, BYD등과 같은 한국 및 중국기업의 급격한 성장으로 시장 지배력이 급격히 변동되었으며, 이의 주도권 확보 및 기술격차 유지를 위해 치열한 경쟁을 하고 있다.

삼성 그룹은 2011년부터 소형 전자(IT)기기 부문 리튬 이차전지 제조 분야에서 시장점유율 1위를 유지하고 있다.

LG 그룹은 LG화학에서 LG에너지솔루션으로 계열사 분리 및 사업 집중을 통해 국내 현대·기아차를 비롯하여 해외의 GM, 포드, 르노, 볼보 등 주로 자동차 기업과의 전지 공급 협약 체결 및 공급을 하고 있으며, 이외에도 ESS등 중대형 이차전지 분야에서 세계시장 점유율 확대에 사업역량을 집중하고 있다.

리튬 이차전지의 시장 성장 전망은 소형전지의 경우 휴대폰 시장의 성장 둔화 등에 기인하여 증가율이 낮게 나타나고, 이에 반해 중대형의 경우 환경문제 등에 따라 전기자동차의 보급 확대에 급성장할 것으로 전망된다. 이러한 예측 결과는 분석기관이나 가정 논리에 따라 일부 편차를 보이긴 하지만 세계 리튬 이차전지 시장은 2017~2025년 사이에 시장 규모(금액)를 기준으로 연평균 약 10% 이상 성장할 것으로 전망된다. 분석기관별 전망치를 보면 SNE Research에서는 2017~2025년 기간 중 금액 기준 연평균 약 26.0%, 용량 기준 연평균 약 37.6%의 성장치를 전망하였고, 이중

전기자동차용은 금액, 용량 기준 각각 45.7% 및 34.0% 성장할 것으로 예상하였다. 이러한 성장세로 보면 2017년 전기자동차용이 IT 용을 상회하기 시작했으며, 2025년에 이르러서는 전기자동차용이 전체의 82.3%를 차지할 것으로 전망한다. 국제에너지 기구인 IEA 에서는 전기자동차용 이차전지 수요는 2017~2025년 기간 중 용량 기준 연평균 약 22% 성장하고, 2025~2030년 기간 중 채차 약 2 배의 성장을 가져올 것으로 전망하고 있다.





Fig. 2.3 리튬이차전지 세계시장 전망[28]

Table. 2.4 세계 지역별 리튬이차전지 시장 전망

Year	북미 (\$ Million)	유럽 (\$ Million)	APAC (\$ Million)	LATAM (\$ Million)	ROW (\$ 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 리튬 이차전지의 용도별 시장 동향

리튬 이차전지의 용도별 분류는 그 크기를 기준으로 소형과 중대형으로 구분한다. 리튬 이차전지를 가장 많이 사용하는 대표적인 분야는 가전(IT)기기와 수송 장비(HEV, EV등) 및 에너지저장장치(ESS) 등에 적용되고 있으며, 이와 같은 리튬 이차전지의 용도에 따른 3가지 대분류를 Table. 2.5에 나타내었다.

가장 먼저 보편적으로 적용된 소형 리튬 이차전지의 대표적 적용 분야는 포터블 전자(IT)기기인 휴대폰, 디지털카메라 및 노트북에서부터 최근에는 드론, 완구 등에 이르기까지 상당히 폭넓게 사용되고 있다. 이에 반해 중대형 리튬 이차전지의 경우 수송 장비(HEV, EV 등)과 에너지저장장치(ESS) 같은 고출력, 고용량 시장에 주로 적용되고 있다. 이러한 시장 상황에 맞춰 리튬 이차전지에 적용되는 양극활물질의 종류도 변화하여, 초기의 LCO에서 NCM, NCA 및 LFP 등으로 다양한 변화가 이루어지고 있다.

Table. 2.5 리튬이차전지의 3대 용도

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

2.2.4.1 IT 기기용 리튬 이차전지 세계시장 전망

전체 이차전지의 시장 규모는 지속적인 성장세를 유지할 것으로 예상된다. 최근까지는 스마트폰 보급 및 저변확대, 각종 포터블 전자(IT)기기의 이동성, 화면의 대형화 등의 수요와 맞물려 2013년 기준 전체의 60.4%를 차지하였고, 이러한 성장은 최근까지 지속되어 왔다. 하지만, 전자(IT)기기의 보급은 포화상태에 가까워졌고, 환경 정책에 맞춘 수송장비, 에너지저장장치 등과 같은 타 기기에서의 시장 진입 및 확대가 급격히 진행되고 있어, 최근 2020년의 소형 이차전지 부문은 전체 시장의 약 24% 정도로 점유율이 상당 부분 감소한 것으로 파악된다. 소형 리튬 이차전지의 시장 매출액 규모는 2013년 10,625백만 달러에서 2020년 18,285백만 달러 규모로 성장해 온 것으로 파악되며, 이는 연평균 8.1% 규모로 성장한 것으로 추산된다. Fig. 2.4.에는 소형 리튬 이차전지의 세계시장 전망을 나타내었다.



Fig. 2.4 소형 리튬 이차전지 세계 전망[28]

2.2.4.2 전기자동차용 리튬 이차전지 세계시장 전망

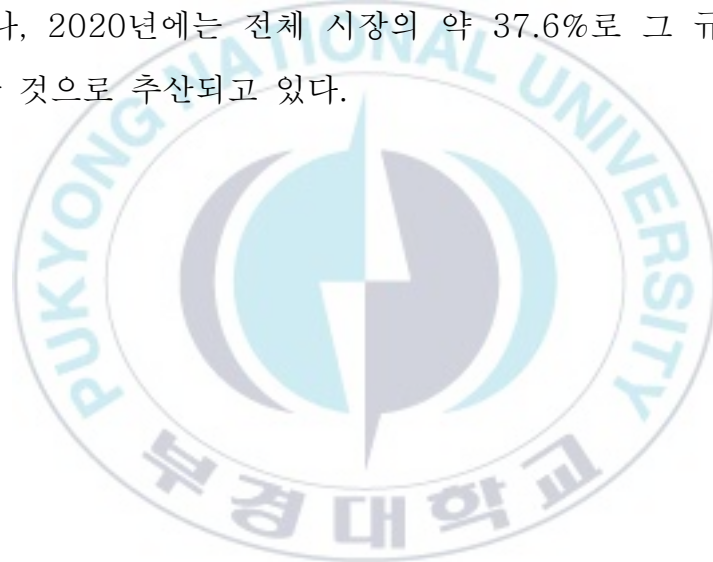
중형 리튬 이차전지인 수송 기기(HEV, EV)용 시장 규모는 2013년 약 3,210백만 달러에서 2020년 약 22,920백만 달러 규모로 가파른 성장을 이룬 것으로 추산되며, 이후에도 탄소제로를 달성하고자 하는 전세계 각국 정부의 정책에 힘입어 그 성장세는 연평균 약 32.4%로 급속히 성장할 것으로 예상된다. 또한, 글로벌 전기자동차 시장은 2013년 약 225만대 규모에서 2020년 약 677만대로 추산되며 연평균 17% 이상 증가하는 것으로 추산되며, 환경정책 등에 부합하여 전 세계 자동차 회사들의 내연기관 모델의 퇴출 및 전동화 모델로의 사업전환을 전환 적극적으로 추진하고 있어 전기자동차용 리튬 이차전지의 시장은 더욱 급격히 성장할 것으로 전망된다.



Fig. 2.5 전기자동차용 리튬이차전지 세계시장 전망[28]

2.2.4.3 에너지저장장치용 리튬 이차전지 세계시장 전망

대형 이차전지를 대표하는 에너지저장장치(ESS) 분야는 2013년 1,204백만 달러 규모로부터 2020년 약 28,732백만 달러 규모로 시장이 성장한 것으로 추산되며, 이는 연평균 57.3%에 달하는 급격한 성장 속도를 보인다. 리튬 이차전지의 전체 시장에서 에너지저장장치(ESS)가 차지하는 비중은 2013년 전체 시장의 약 6.8%에 해당하였으나, 2020년에는 전체 시장의 약 37.6%로 그 규모가 급격히 성장한 것으로 추산되고 있다.



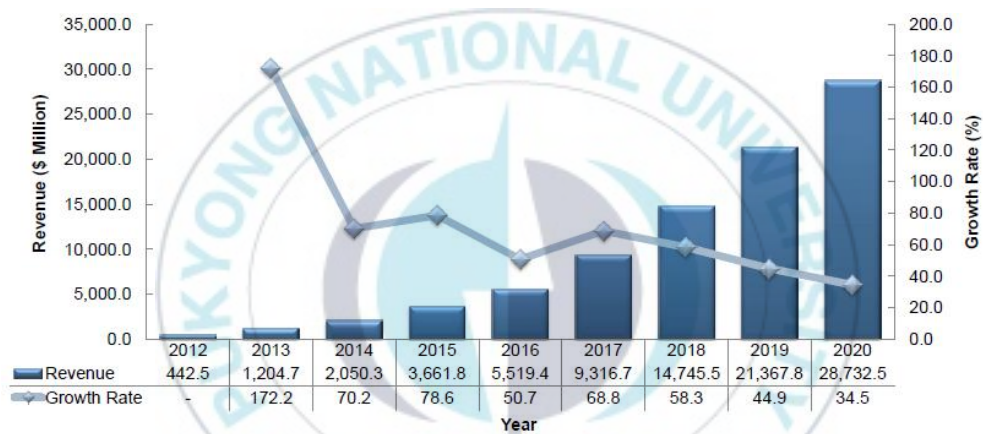


Fig. 2.6 에너지저장장치 관련 리튬이차전지 세계시장 전망[28]

2.2.5 리튬 이차전지의 구성

리튬 이차전지는 4대 기본 구성요소인 양극활물질, 음극활물질, 전해질 및 분리막과 이외의 집전체, 외장재 및 보호회로 등과 같은 안전장치를 비롯해 부수적인 부품들로 구성되어 있다. 리튬 이차전지의 간략한 구성 도식 모델을 Fig. 2.7에 나타내었고 이중 양극활물질은 전체의 약 40%를 차지할 만큼 이차전지에 있어 가장 비중 있는 중요한 요소라고 할 수 있다.

양극은 외부 도선으로부터 전자를 공급받음으로써 전극에 도포된 양극활물질이 환원되는 전극을 지칭하며, 이는 리튬의 공급원 역할을 하며 전지가 충전과 방전을 반복할 때 리튬이온의 방출 및 흡수로서 전기를 발생하는 역할을 한다. 반대로 음극의 역할은 음극에 도포된 음극활물질이 산화 반응을 일으키면서 도선으로 전자를 방출하는 전극을 지칭하며 충전시에는 리튬이온의 흡수를, 방전시에는 리튬이온을 방출함으로써 전기를 발생시키는 역할을 한다. 전해질은 이온 전도도가 높은 물질로 이루어지며 리튬이온이 양극과 음극 사이를 원활하게 이동시키는 통로 역할을 한다. 초기 리튬이온전지 당시에는 주로 액체 전해질에 관련한 연구가 주를 이루었지만, 이후 반고체 및 고체 전해질에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 분리막은 전기적 단락을 차단하기 위해 양극과 음극을 분리하는 역할을 하며, 동시에 전해액이 담지된 분리막의 미세한 기공으로 이온을 선택적으로 이동시키는 이온 전도성을 지닌 격리막을 지칭한다.

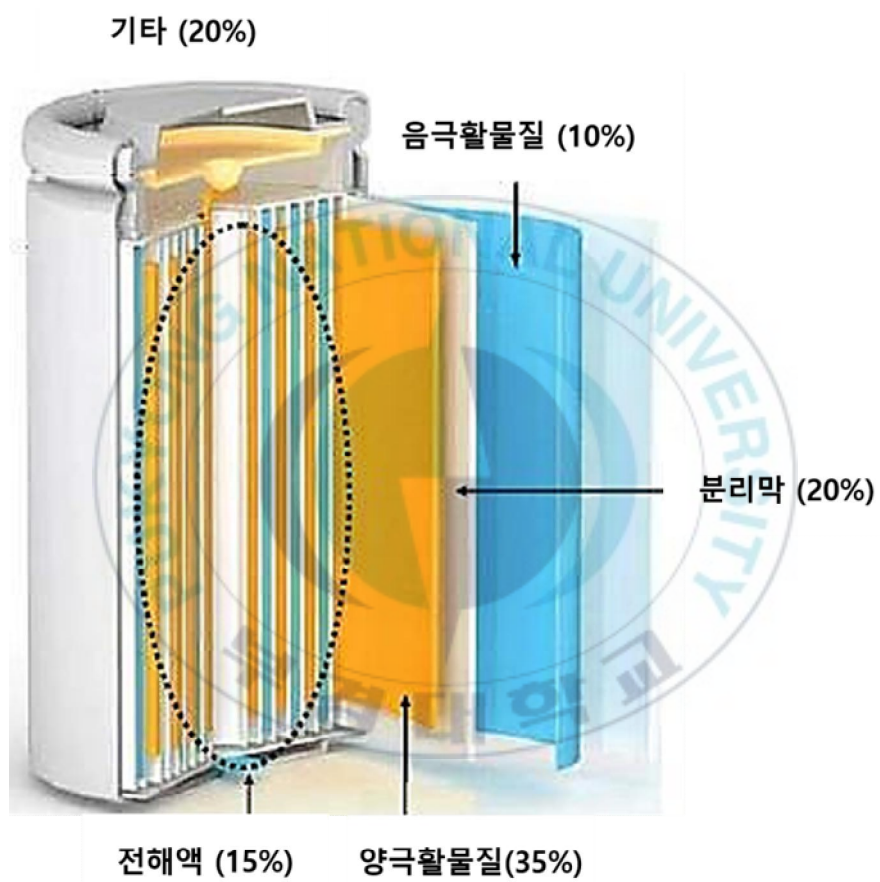


Fig. 2.7 리튬이차전지의 구성

2.3 리튬 이차전지의 양극활물질

2.3.1 리튬 이차전지의 양극활물질의 종류 및 특성

리튬 이차전지 구성의 재료비 중 약 40%를 차지하는 핵심소재인 양극활물질은 외부로부터 전자를 얻음으로써 자신과 양이온이 환원되는 물질로써 내부 구조 사이를 이온이 원활하게 이동할 수 있도록 1차원에서 다차원까지 이온의 이동 통로가 확보된 설계를 가지는 재료가 사용된다. 일반적으로 양극활물질로 사용되는 재료는 전이금속 산화물로써 양극활물질은 전기적으로 중성을 유지한다. 주로 양극활물질은 충전할 때 결정 격자 내에서 리튬이온을 탈리한 뒤 결정 격자 내부로 삽입하는 과정을 거쳐 리튬이온을 저장하며 이때 층상구조를 가지는 산화물의 경우 리튬이온의 삽입 층이 존재하는 결정구조를 가지고 있다. 따라서 양극활물질의 조건은 충전, 방전을 반복할 때 리튬이온의 삽입과 탈리가 용이해야 하며 다양한 조성에서 가역적인 반응이어야 하며, 단위 부피 혹은 무게당 고용량이고 가벼운 무게에 치밀한 구조를 가져야 한다. 또한, 고출력을 구현하기 위해 저항이 낮은, 다시 말해 전자 전도도 및 이온 전도도가 높은 특성을 가져야 한다. 그리고 화학적인 안정을 유지하여 전해질 등 타 구성 물질과 반응하지 않고, 발열반응에 대한 열적 안정성도 요구되며, 전지의 수명을 확보하기 위해 반복적인 충·방전시 부피와 구조의 변화가 최소화되어야 층상구조를 유지하여야 한다.[24-26]

양극활물질은 대표적으로 3가지 구조를 가지고 있으며, 이는 각각 스피넬 구조와 올리빈구조, 층상구조이며 이러한 결정구조에 따라 특징이 결정된다.

스피넬구조는 흔히 산화물 구조에서 볼 수 있고, 코발트를 사용하지 않아 단가가 낮으며 입체적인 격자구조를 가짐으로써 안전성이 우수한 특징을 가지고 있다. 대표적인 화합물은 LiM_2O_4 이며, 단점으로 에너지 용량이 적고 고온에서 Mn이온이 용출되어 충·방전이 지속될수록 용량과 수명이 저하된다. 올리빈구조는 조밀육방구조로써 LiMPO_4 형태의 화합물이다. 대표적인 화합물은 LiFePO_4 이며, 이는 층상구조와 비교하여 격자구조의 안정성이 높고 방전시에 리튬이온이 탈리되어도 결정구조가 열화되는 경향이 낮아 전지의 수명을 안정적으로 길게 유지할 수 있다. 리튬이온의 삽입·탈리 매커니즘은 2차원 평면을 통해 이루어지며, Table 2.6에 대표적인 양극활물질의 종류 및 특징을 Table 2.6.에 나타내었다. [24-26]

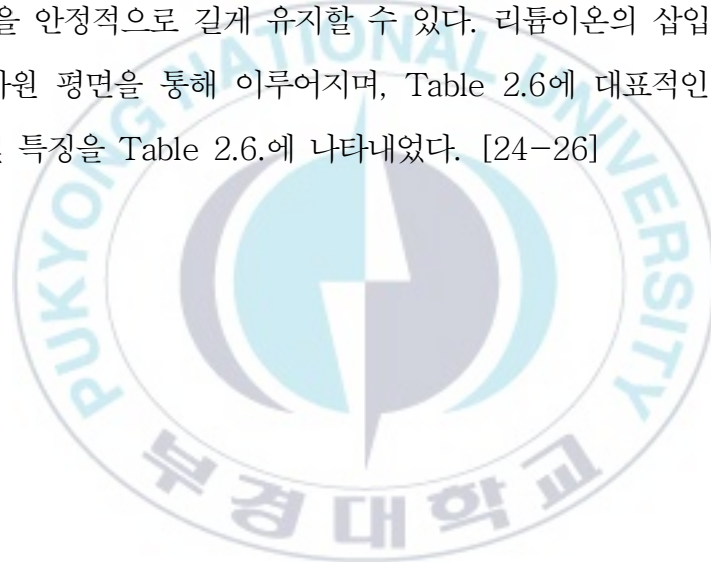
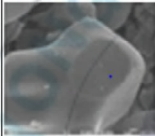
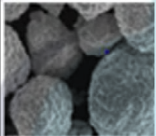
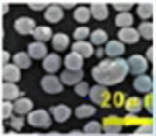
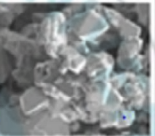
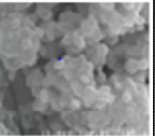


Table 2.6. 리튬이차전지 양극활물질의 종류 및 특징

구분	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP
분자식	LiCoO_2	$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$	$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$	LiMn_2O_4	LiFePO_4
	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 에코프로	에코프로	휘닉스 소재	한화케미칼
해외업체	Umicore Nicha	Umicore Nicha	Nicha Toca	Nicha BYD	A123 BYD

출처 : 한국과학영재학교 온라인 과학 매거진(전기차 배터리의 현재와 미래)

2.3.1.1 LiCoO₂ 특징

최근까지 리튬 이차전지 시장에서 가장 보편적으로 사용되고 있는 양극활물질은 LCO(LiCoO₂)이다. 이는 상업화에 가장 먼저 성공한 화합물로 최근 5년 전까지는 대부분의 리튬 이차전지용 양극활물질로 자리매김해왔다. LCO(LiCoO₂)는 리튬과 코발트 그리고 산소 원자가 각각의 층으로 배열된 층상구조의 화합물로서 Fig. 2.8에는 그 구조의 모식도를 나타내었다. LCO는 O3 암염구조에서 111면을 따라서 Li⁺와 Co³⁺가 규칙적으로 배열하는 O3 구조의 형태를 띤다. 이 화합물의 이론적인 계산 용량은 274mAh/g이지만, 4.3V(half cell)에서 사용할 수 있는 실제 용량은 절반을 웃도는 정도의 성능을 가진다. 이러한 용량 상승을 목적으로 4.2V 이상으로 상한 전압을 올리면 hexagonal과 monoclinic간에 상전이가 발생하여 결국 열화된 사이클 특성을 나타내게 된다. 또 다른 사이클 감소 원인으로 고전압 충전으로 발생하는 코발트의 용출과 전극표면에 국부적인 CoO₂ 층의 형성임에 관한 연구 결과도 있다. 또한, 전극의 대량 생산 공정에서 이론적인 양론비의 LiCoO₂ 표면을 얻지 못해 발생하는 성능 열화에 대한 연구 결과도 알려져 있다.[26]

이와 같은 상전이를 방지하기 위한 목적으로 Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Mn 등 이종금속의 치환에 관한 연구와 수명특성 향상을 목적으로 금속산화물 코팅 등과 같은 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 중 상업적으로 Al₂O₃ 코팅과 Mg이 도핑된 LiCoO₂가 전지에 적용되어 널리 적용되고 있다.[26]

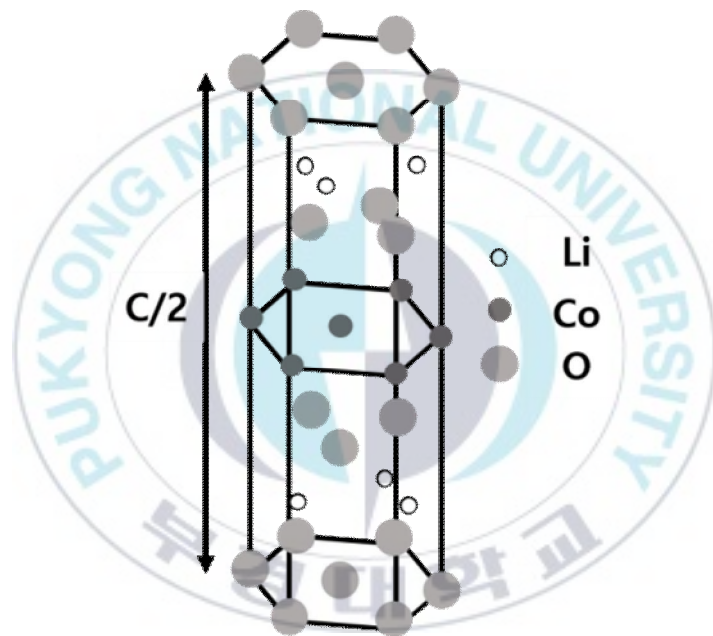


Fig. 2.8 LCO(LiCoO₂) 양극활물질의 결정구조[26]

2.3.1.2 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 의 특징

최근 전극활물질에 대한 연구에서 LCO, LNO, LMO의 장점을 결합한 3원계 양극활물질이 주목받고 있으며 이 중에서 Ni, Co, Mn의 3가지 금속이 주성분을 이루고 있다. $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 의 삼성분계 양극활물질은 LiCoO_2 와 같은 층상구조를 가지며 작동 전압 및 용량은 LiCoO_2 와 비슷한 값을 가지지만, Ni, Mn을 적정량 첨가함으로써 LiCoO_2 와 비교하여 저렴한 가격을 형성하고 고전압 영역에서 안정성을 유지하는 장점이 있다.

Ni은 전지의 고용량화에 도움이 되는 원소로 알려져 있으며, Mn은 원가 절감 및 Co함량을 조절하는 역할로 고출력특성을 개선해주는 원소로 이를 적절한 비율로 혼합하여 양극활물질을 제조하면 고효율의 전지 제작이 가능하게 된다고 알려져 있다.[26]

삼성분계 재료의 금속조성비에 따른 전지설계 모식도를 Fig. 2.9에 나타내었다. 이를 보면 삼성분계 재료는 Ni, Co, Mn 금속간의 조성, Li/Me비에 따른 다양한 용량, 출력, 안정성 등의 특성을 나타낸다. Li/Me비 1.0 이상의 조성에서 전지 특성 향상이 보고되고 있으며 현재에도 전기자동차(EV) 적용을 목적으로 Li/Me비가 1.0 이상으로 설계된 제품이 지속적으로 개발, 검토 중이다. 주로 생산중인 삼성분계 조성은 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ 등이며, 차후에는 점차 Co함량을 최소화하는 조성으로 개발되고 있으며 현재의 셀 제조업체에서는 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 삼성분계를 LiCoO_2 와의 Blending 또는 단독으로 이를 적용 중이다. [26]

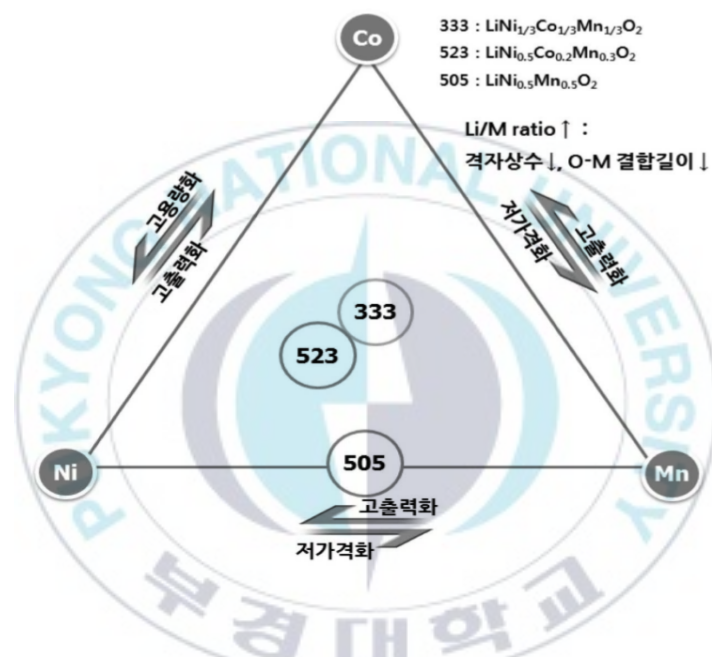
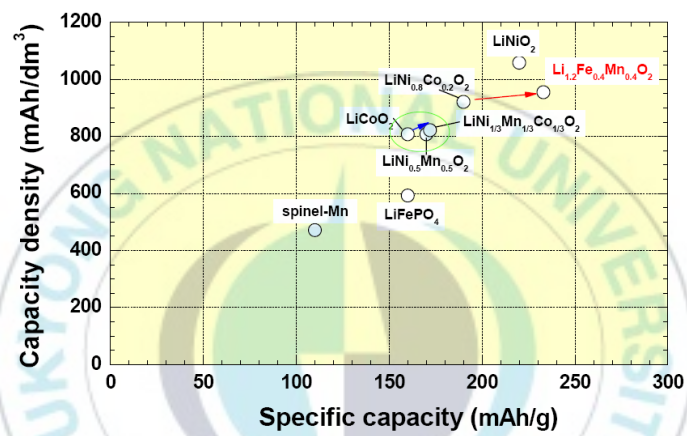


Fig. 2.9 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 삼성분계의 금속조성비에 따른 전지설계 [26]

2.3.1.3 LiNiO₂의 특징

양극활물질 중 LiNiO₂는 LiCoO₂와 같은 결정구조(α -NaFeO₂)를 가지며 작동 전압은 3.7V, 이론용량은 275mAh/g이다. 이 재료의 경우 Co와 비교해 낮은 재료원가와 높은 에너지 밀도로 관심을 받지만, 리튬이온과 니켈이온의 자리바꿈 현상이 발생하여 생산 공정 적용이 난해하고 리튬의 탈리로 인한 구조의 불안정을 야기한다. 이러한 특성으로 인해 사이클 특성, 저장 안정성, 고온에서의 안정성이 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 Ni의 일부를 Co로 치환한 LiNi_{1-x}Co_xO₂ 및 Mn, Al 등의 이종금속을 추가 도핑 하여 구조를 안정화하는 연구가 활발히 진행되었다. 통상 전지에서는 LiNi_{0.8}Co_{0.2-x}Al_xO₂의 조성이 적용되고 있으며 안정성 등 많은 문제점을 보유하고 있음에도 불구하고, 고용량화에 대한 수요가 지속적으로 증대됨에 따라 이와 관련한 후속 연구가 이어지고 있다. Ni, Co, Mn의 금속조성에 따른 전기화학적 특성을 Fig. 2.10에 나타내었다.[26]



출처 : 리튬이차전지 산업 동향(한국수출입은행), 2014

Fig. 2.10 Ni, Co, Mn 금속조성에 따른 전기화학특성

2.3.1.4 LiMn₂O₄의 특징

LiM_{ex}Mn_{1-x}O₄는 기존의 Co, Ni소재(LiCoO₂, LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂, Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂)와 비교하여 낮은 재료원가 및 고율의 충·방전 특성, 높은 열 안정성 등의 장점으로 전기자동차용 중대형 전지에 대한 양극재로서 기대를 모으고 있다. LiMn₂O₄는 망간이 16d octahedral site를 리튬이 8tetrahedral site를 점유하고, 리튬이 tetrahedral site에서 비어있는 octahedral site(16C)로 이동한 후 다시 tetrahedral site로 이동하는 확산 거동을 보인다. 충전할 때 리튬 1몰이 2개의 step(4.05V 및 4.15V)을 거쳐 λ-MnO₂ 상으로 가역적인 상전이를 한다. 한편 2.8V에서는 리튬이 16C site로 추가로 삽입되어 tetragonal Li₂Mn₂O₄로 상전이 된다.[26]

사이클 초기 발생하는 급격한 용량감소는 충전 시 산소의 손실에 따른 것으로 보고되고 있으며 고온에서의 용량감소 원인은 망간의 용출, 구조적인 불안전성, Jahn-teller effect 등으로 추정된다. 산소가 소실된 LiMn₂O₄는 cubic 구조에서 tetragonal 구조로 상전이를 동반하므로 이에 따른 사이클 특성의 열화가 발생하고 양론적인 측면에서 LiMn₂O₄을 통한 고온특성 개선 결과가 보고되었다. 양극으로부터 용해된 Mn 이온은 음극에 전착 되어 열화를 촉진한다. 이러한 문제점의 해결을 위해 표면코팅, 비표면적 제어, 이중금속 도핑 및 타 양극소재와의 Blending 등의 연구가 지속되고 있다.[26]

2.3.1.5 LiFePO₄의 특징

LiFePO₄은 170mAh/g의 이론용량을 가지며 Orthorhombic구조를 갖는 친환경적이고 원재료 단가가 매우 저렴한 재료이다. 충전·방전 과정의 구조적인 유사성으로 인해 우수한 사이클 특성과 열적 안정성을 지니고 있어 전기자동차용 동력원과 같은 고출력 중대형전지의 양극재로 각광받고 있다. 올리빈계 LiMnPO₄는 NASICON Li₃Fe₂(PO₄)₃ 및 monoclinic Fe₂(SO₄)₃와 동일한 폴리아니온 화합물의 일종으로써 2차원 리튬 확산구조를 가진다. 이러한 재료는 산소 원자가 육방 밀집구조로 충전 되어 강하게 결합함으로써 리튬이온의 이동이 상당히 제한되고 동시에 낮은 전기 전도도를 갖는다. 이점을 극복하기 위해서 입자 사이즈를 축소하거나 도전성 카본 코팅 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지만 입자 사이즈를 줄일 경우 전극밀도가 줄어들고 코팅 함량을 높일 경우 에너지 밀도의 저하를 수반하게 되므로 전지의 최적 설계 지수를 도출해야 한다. 또한, 도전성 phase인 Fe₂P를 도입한 LiFePO₄/Fe₂P의 성능 향상과 합성 과정 중 비결정질 피막을 형성시킴으로써 고율 특성을 향상한 최근의 연구결과가 보고되기도 하였다. 고전압용 인산염계 양극재인 LiCoPO₄ 및 LiMnPO₄계는 각 4.1V, 4.8V의 높은 작동전압을 가지지만, LiFePO₄ 과 비교해 낮은 용량을 가진다. 충전 시에는 Mn₂P₄O₇와 Co₂P₄O₇ 상의 존재가 보고되었으며 분해 반응시 발생하는 산소의 방출에 따른 안전성 문제의 해소방안이 필수적으로 요구된다.[26]

2.4 리튬 이차전지의 회수 및 재생기술 동향

리튬 이차전지의 회수 및 재생방법은 크게 물리적 공정과 화학적 공정으로 분류한다. 물리적 공정은 기계적 분리 공정(Mechanical separation processes)과 열처리 공정 (Thermal treatment) 및 기계화학적 공정 (Mechanochemical processes), 용해 공정 (Dissolution processes) 등으로 구성되어 있으며, 화학적 공정은 산 용출(Acid leaching), 생물적 용출(Bio leaching), 용매추출 (Solvent extraction), 화학적 침전 (Chemical precipitation), 전기화학적 공정 (Electrochemical processes) 으로 구성된다. 리튬 이온전지의 회수, 재생기술은 이와 같은 다양한 공정이 복합적으로 구성되는 경우가 많다. 리튬 이차전지의 회수, 재생기술의 모식도를 Fig. 2.11에 나타내었다.[29]

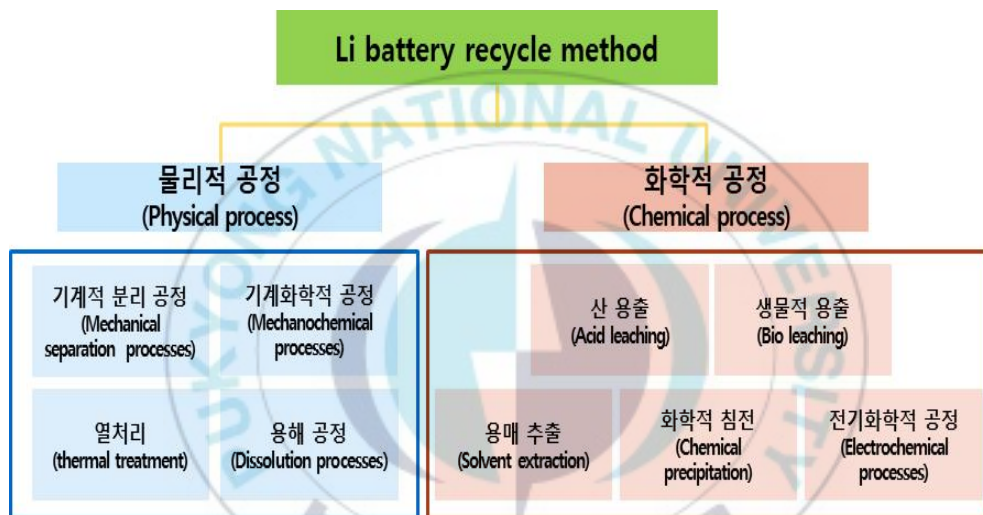


Fig. 2.11 리튬이차전지의 재활용 공정 [29]

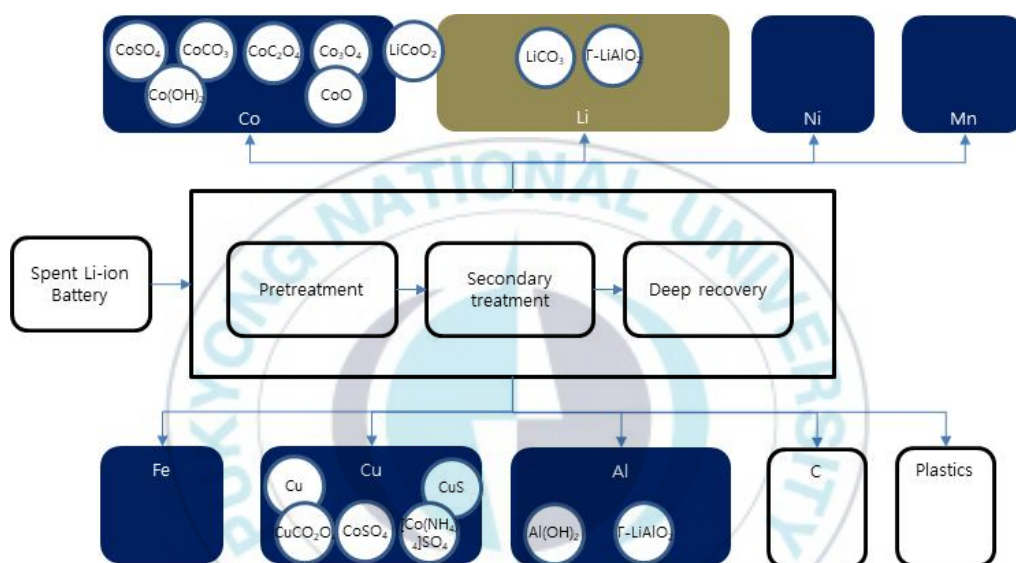


Fig. 2.12 Complete recycling process of Wasted Li-ion battery [30]

2.4.1 물리적 공정

사용 후 리튬 이차전지의 물리적 처리공정은 화학적 처리공정을 수행하기 위한 전 단계로, 전지를 물리적으로 해체함으로써 전극활물질을 다른 구성 물질과 분리하고, 유가금속의 회수가 가능하도록 만드는 공정을 지칭한다.

물리적 공정에서는 파쇄 및 분쇄로써 전지 구성물의 입자를 작게 하여 단면적을 증가시키고, 이는 화학적 처리공정에서 반응하는 단면적의 증가를 통해 유가금속의 회수 효율 향상과 정제 공정을 최소화하는 효과를 얻을 수 있다. 따라서 물리적 처리공정은 사용 후 리튬 이차전지 처리공정에서 필수적인 공정이라 할 수 있다. 사용 후 리튬 이차전지 회수의 물리적 공정 흐름도를 Fig. 2.13에 나타내었다.[29]

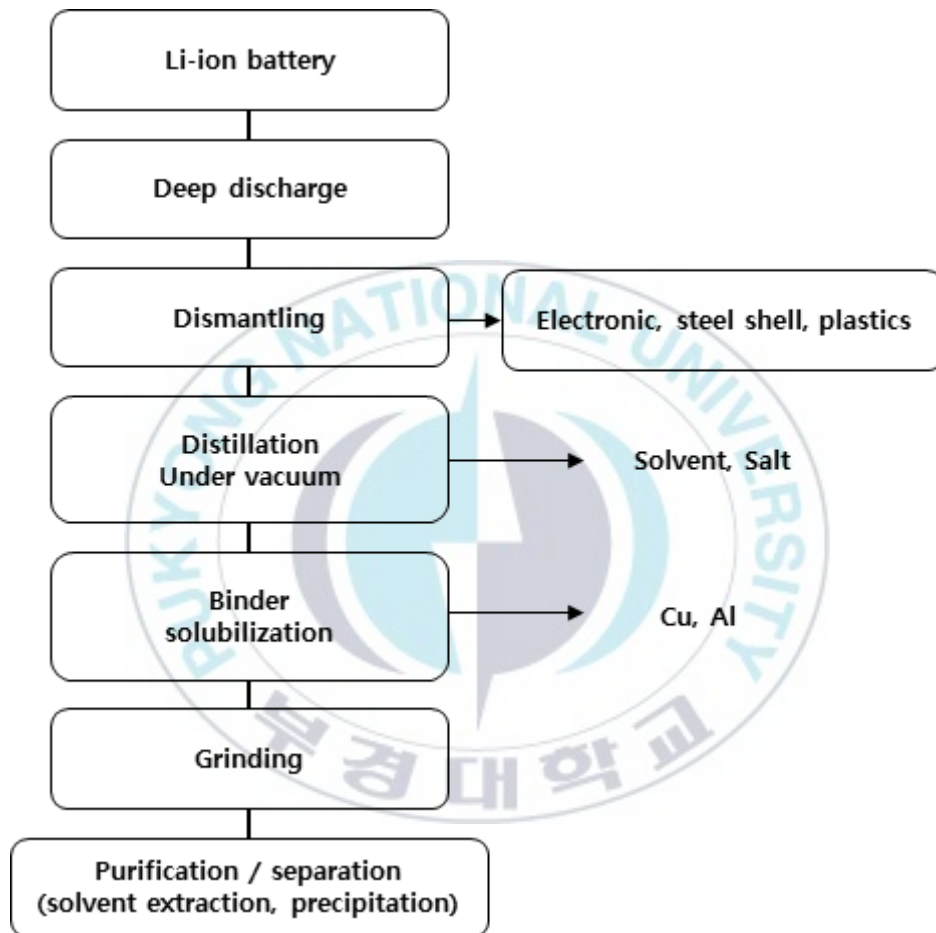


Fig. 2.13 리튬이온배터리의 물리적 공정의 공정 흐름도

2.4.1.1 기계적 분리 공정

리튬 이차전지는 다른 배터리와 달리 회수 및 재생 공정 중에 공기에 노출된 상태에서 리튬이 기계적 충격을 받으면 라디칼 산화 반응을 하여 폭발할 가능성이 있다. 따라서 중금속을 회수하기 전에 반드시 사전에 기계적인 분리 공정을 진행해야 한다. 또한, 기계적 분리 공정을 함으로써 폐기물의 부피를 줄이는 장점도 있다.[29]

2.4.1.2 열처리 공정

열처리 공정은 불용성의 유기 첨가물과 접착제 분리를 목적으로 하며 공정조건은 100~150℃의 공기로 가열한다. 또한, 열처리 공정은 고온 산 용해 과정 이후 중간 단계로도 이용할 수 있다. 가열 시간에 대한 표준은 정립되지 않았지만 주로 2시간을 초과하지 않는다. 열처리 공정의 장점은 편리하고 간단한 공정이라는 점이지만 공정 진행 중 대량의 다이옥신, 염소계 화합물, 수은 등이 배출되므로 필수적으로 정화장치를 설치하여 연소 시 발생하는 가스와 연기를 정화해야 한다는 단점 또한 가지고 있다.[29]

2.4.1.3 기계화학적 공정

일반적으로 사용되는 기계화학적 공정은 LiCoO_2 를 처리하기 위한 연마 공정이며, 이 공정은 코발트와 리튬을 회수하기 위해 산 용해

가 원활하도록 반응 표면적을 넓히는 과정이다. [29]

2.4.1.4 용해 공정

용해 공정은 유기 반응물을 사용하여 폴리비닐리덴 플로라이드 (PVDF : polyvinylidene fluoride)와 같은 접착제 물질을 녹이는 공정이다. 해당 공정은 사용 후 배터리에서 유가금속의 회수를 원활하게 하는 상당히 효율성이 높은 공정이다. 이 공정은 전극(음극과 양극)을 충전지에 접착시키는 PVDF를 녹이는 것이므로 PVDF와 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE : polytetrafluoroethylene)을 용해할 수 있으며 이때 적절한 유기 용제를 선택, 적용하는 점이 상당히 중요하다.[29]

2.4.2 화학적 공정

해당 공정기술은 매우 정교한 분리와 정제를 진행하는 공정이다. 그 이유는 물리적 공정을 거친 후 배출되는 전극 활물질은 구리나 알루미늄 등을 비롯한 다양한 이물질이 남아있고, 여기서 전극 활물질 내의 리튬산화코발트와 Carbon, binder 및 극판을 완전히 분리하기 위해서는 상당히 정교한 기술이 필요하며, 이때 적용하는 공정이 화학적 처리공정이기 때문이다. 화학적 공정의 대표적 기술은 용해(dissolving), 산 침출(acid leaching), 생물학적 침출(bioleaching), 용매추출(solvent extraction), 약품 침전(Chemical precipitation), 전기화학 공정(Electrochemical processes) 등이며 Fig. 2.14.에서는 화학적 공정의 흐름도를 나타내고 있다.[29]

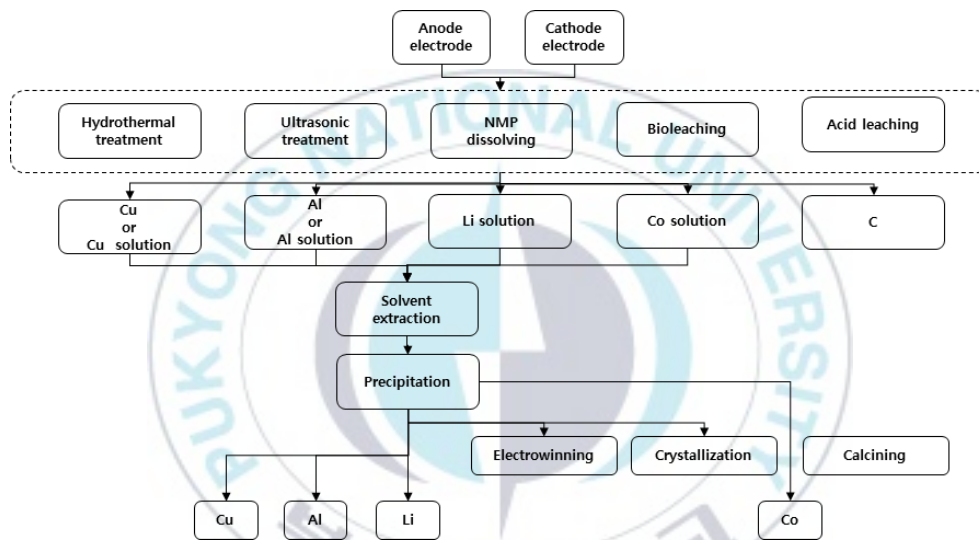


Fig. 2.14 리튬이온배터리의 화학적 공정 흐름도 [30]

2.4.2.1 용해 공정

용해 공정은 사용 후 리튬 이차전지에서 주요 구성 물질 회수의 효율성 증대를 그 목적으로 한다. 전극 활물질과 Cu-Al 집전체를 접착하는 유기물의 접착력을 약화시켜 이에 대한 분리를 상당히 원활하게 만든다. 이러한 바인더 용액은 산에 용해되지 않는 성질을 이용하여 여과 후에 잔류하는 특성을 이용함으로써 전극활물질로부터 바인더와 같은 유기물을 효과적으로 분리시킬 수 있다.[29]

2.4.2.2 산 용출 공정

산 용출 공정은 액상의 용제를 사용하여 하나 또는 그 이상의 용질을 고체에서 추출하는 공정으로 고상의 용제에서 액상의 용매로 확산을 통해 기존 물질로부터 분리하는 공정이다. 양극으로 폭넓게 사용되는 LiCoO_2 는 통상적인 화학적 용매에는 쉽게 용해되지 않으므로 H_2SO_4 , HCl , HNO_3 과 같은 유기산을 주로 이용한다.[29]

2.4.2.3 생물적 용출 공정

생물적 용출 공정은 산업적인 수요가 낮은 일반적인 폐기물을 저비용으로 효율적으로 처리하는 방법으로 미생물을 이용하여 물에 잘 녹지 않는 금속 황화물을 물에 녹는 금속 황화물로 변화시키는 것과 같이 무기질을 생물학적으로 산화하는 공정을 일컫는다.[29]

2.4.2.4 용매 추출 공정

용매 추출 공정은 용출제 및 폐기물로부터 금속을 분리하고 회수하는데 사용되는 공정이다. 용출에 의해 LiCoO_2 로부터 금속을 회수하는데 적용되며, 이때 용출제로는 PC-88, D2EHP&PC-88A, Cyanex 등을 활용한다.[29]

2.4.2.5 화학 침전 공정

사용 후 리튬 이차전지의 회수에 적용하는 화학 침전 방법은 배터리에 들어있는 코발트와 같은 금속을 침전시킬 수 있도록 침전제를 넣는 방법이 적용된다.[29]

2.4.2.6 전기화학 공정

전기화학 공정은 양극의 코발트로부터 코발트산화물을 추출하기 위한 전기화학적 침전법과 열처리 방법을 사용할 수 있다. 적절한 pH조건이 되면 코발트 수산화물이 티타늄 여재 위에 침전되며 이때 침전된 코발트수산화물을 열처리함으로써 코발트산화물을 얻을 수 있다.[29]

2.4.3 리튬 이차전지의 재활용 기술 동향

사용 후 리튬 이차전지의 재활용에 관련된 연구결과는 1999년 Contestable 등의 논문에서 처음으로 알려지기 시작하였다. 해당 연구결과에 따르면 이차전지의 재활용 공정은 제일 먼저 전지를 분해하고 음극, 양극, 케이스, 분리막 등으로 구성부품의 물리적인 해체 과정을 시작으로 한다. 이후 과쇄를 거친 구성 물질에 대해 침출, 용매추출, 정제 및 회수 단계를 차례로 거치게 된다. 이후에도 리튬 이차전지의 재활용 기술의 각 단계와 관련한 연구결과들이 지속적으로 보고되어 왔으며, 기존 연구결과들의 특징은 일반적으로 복잡한 여러 단계로 구성된 특징을 가지고 있다. 따라서 기존에 제시된 연구결과들은 공정의 복잡함으로 인해 추출율과 회수율의 저하를 수반한다고 할 수 있다. 이와 같은 습식체련법에 기초한 재활용 공정의 단점을 극복하기 위해 건식체련법에 기초한 재활용 공정도 개발되고 있으나, 이 공정의 경우 주요 원소인 리튬의 회수가 불가능한 치명적인 단점으로 인해 리튬 회수를 목적으로 다양한 단계를 거치는 습식체련법에 관한 연구가 보편적으로 진행되고 있다.[32]

현재 사용 후 리튬 이차전지 재활용의 상용화 공정을 가동중인 업체는 일본의 DOWA, 벨기에 Umicore와 미국의 TOXCO 등과 같은 업체들이 주로 알려져 있다. 이들 업체에서 가동 중인 공정의 공통적인 특징은 전처리로 smelting을 이용한 루 습식법으로써 목적으로 하는 유가 금속을 회수하는 특징을 가지고 있다. 특히 TOXCO의 경우 전처리에서 초저온 분쇄방법을 적용하고 있다. 상기 회사 이외에

도 다양한 업체에서 관련 기술을 개발 중에 있으며 특히 전기자동차 업체와의 제휴를 통해 원료물질인 사용 후 리튬 이차전지 확보를 위한 경쟁을 하고 있다. Table 2.7에는 해외 기술수준 동향을 요약하여 기술하였다.[32]



Table 2.7 해외 기술수준 동향[31]

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 - 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) ₂ , Co ₃ O ₄ , LiCoO ₄	주 성분이 코발트인 금속매트	리튬 화합물	코발트 용해액	탄산 리튬	리튬, 코발트, 니켈 화합물		
공정분석	Smelting 후 제조된 합금 혹은 슬래그를 습식처리 최종제품은 주로 Raw material 상태							초저온 상태하의 전처리	전 공정 습식법		

국내 연구진에 의해 처음 보고된 사용 후 리튬 이차전지 재활용 기술은 한국지질자원연구원에서 2002년 발표한 논문에서 수록되었다. 이후에도 해당 분야와 관련한 연구논문을 한국지질자원연구원에서 꾸준히 발표하고 있으나 사용 후 리튬 이차전지를 파쇄, 자력선별, 분급 등으로 전극활물질만을 선택적 농축한 뒤 환원제로서 과산화수소를 사용하는 황산 침출법으로 리튬과 코발트를 침출하고 이후 중화 침전 방법으로 코발트를 먼저 회수하고 이후 탄산염을 투입하여 리튬을 탄산리튬 형태로 침전시켜 회수하는 LCO 활용 위주의 연구 결과를 확보하고 있다.[32]

국내의 사용 후 전지의 재활용에 대한 상용화 기술개발 동향은 LS Nikko 동제련(주), 성일하이텍(주), TMC(주), 코바(주), 한국지질자원연구원 등에서 매우 활발하게 추진되고 있다. LS Nikko 동제련(주)에서는 전지의 생산 공정에서 발생하는 양극재 스크랩에서 니켈과 코발트를 회수하는 기술을 개발하였고, 코바(주)에서는 사용 후 전지 재활용과 관련하여 Pilot Plant에 관한 연구를 진행 중이다. 또한, 한국지질자원연구원은 다수의 소형전지들에 대한 재활용 기술과 관련하여 다양한 방법으로 접근한 다수의 연구를 진행 중이다.[32]

하지만, 아직은 국내 관련 업계의 리튬 회수에 대한 기술개발 및 상용화 적용은 미진한 상태이고 특히 전처리 단계에서 고온 건식법을 적용함에 따라 리튬을 회수하기 어려운 상황이다.

사용 후 전지의 재활용에 대한 관련 기술은 분쇄, 선별과 같은 전처리 단계 이후에 금속 성분을 염산이나 황산으로 환원, 침출하여 각종 불순물과 선택적으로 분리, 정제하며 이 단계에서 용매 추출,

알칼리 침전, 막분리 및 탄산화 등의 방법을 활용한다. 정제용액이 만들어지면 니켈, 코발트 및 망간 등은 전해 채취, 석출, 알칼리 침전, salting-out과 같은 방법으로 금속 또는 화합물로 제조하고 리튬은 탄산나트륨 및 이산화탄소를 이용한 탄산화 공정으로써 탄산리튬을 제조한다.[32]



2.4.4 리튬 이차전지의 재활용 연구동향

2000년대 초반 Lee와 Kim은 사용 후 전지에서 분리한 LiCoO_2 양극으로부터 리튬과 코발트를 회수하기 위한 연구를 진행하였다. 해당 연구에서 질산과 황산을 이용한 침출 거동과 관련한 연구를 진행하였고, 이와 동시에 침출율을 향상시키기 위해 환원제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O_2 등을 사용함으로써 최적의 LiCoO_2 의 침출 조건을 연구하였다.[29] 이후, Lee와 Kim의 2001년 연구에서는 황산 용액에서의 LiCoO_2 의 환원 침출 메커니즘에 관한 추가적인 연구를 진행하였고, 본 연구를 통해 황산 농도, 침출 온도, 초기광액농도, 과산화수소 첨가량, 반응온도에 대한 조건을 확립하였다.[34]

2005년 Swalin 등은 LiCoO_2 를 황산에 침출하여 용매추출법을 사용한 순도 99.99% 이상의 황산코발트 용액을 회수하는 연구를 하였으며[5], Lee와 Chung의 2010년 연구에서는 LiCoO_2 를 황산에 침출한 뒤 용매 추출 방식으로 분리, 정제하였고, 여기서 수산화코발트는 염기성 시약을 이용, 99.98%이상의 삼산화코발트는 열처리를 통하여 제조하였으며, 리튬은 탄산나트륨을 이용하여 제조하는 과정을 연구하였다.[10] 그리고, LFP계와 관련해서는 Kim과 Cho의 2012년 연구에서 양극활물질이 산성용액에 용해되기 쉽도록 공기 중에서 열처리하고, 이때 침전물으로써 얻은 비정질 상태의 FePO_4 를 수소 또는 공기 분위기에서 열처리함으로써 결정질 상태의 FePO_4 혹은 FeP_2O_7 을 제조하는 연구를 수행하였다.[16]

그러나 기존의 사용 후 이차전지 양극활물질에 대한 재활용 공정

은 코발트, 니켈, 망간 등의 유가금속을 먼저 회수한 뒤, 탄산나트륨을 사용하여 리튬을 탄산리튬 형태로써 회수하는데, 이렇게 할 때 나트륨이 불순물로 작용하기 때문에 다수의 수세 공정을 거쳐야 하는 단점을 수반하였다.

또한 산 침출을 활용한 유가금속의 추출은 결국 산 용매를 사용하는 점으로 인해 공정이 종료된 이후 산 용매의 처리에 별도의 높은 비용을 발생시키며 동시에 환경오염 문제를 수반하고, 다량으로 발생한 중간생성물이 불순물로 작용함으로써 다수의 수세 공정이 요구된다는 한계가 있다.



Table 2.8 사용 후 LFP 배터리 재활용 공정 비교

Recycling Method	Reagents/process	products
Hydrometallurgical method	H ₂ SO ₄ and H ₂ O ₂ as leaching agents, NaOH as precipitant, with LiFePO ₄ /H ₂ SO ₄ /NaOH molar ratio of 1:8:15	Fe(OH) ₃ , FePO ₄ ·2H ₂ O, and Li ₃ PO ₄
	6 M HCl as leaching agent, 6.25% NH ₃ ·H ₂ O as precipitant	FePO ₄ ·2H ₂ O
	H ₃ PO ₄ as leaching agent with LiFePO ₄ /H ₃ PO ₄ molar ratio of 1:3.16	FePO ₄ ·2H ₂ O and LiH ₂ PO ₄
	2.5 M H ₂ SO ₄ as leaching agent, NH ₃ ·H ₂ O and Na ₂ CO ₃ as precipitants	FePO ₄ ·2H ₂ O and Li ₂ CO ₃
Direct regeneration	heating cathode scraps at 400–600 °C for 30 min under N ₂	LiFePO ₄
	heating cathode powders at 650 °C for 1h	LiFePO ₄
	soaking cathode plates in DMAC solvent at 30 °C for 30 min	LiFePO ₄

2.4.5 리튬 이차전지의 재활용 특허동향

2.4.5.1 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계 전지로부터 유가금속 회수 방법에 관한 연구

본 특허는 연속열처리 방식의 폐전지 처리장치와 이를 활용하여 사용 후 리튬이차전지로부터 유가금속을 회수하는 방법에 관한 연구이며, 해당 발명은 프레임(10)과 상기 프레임(10)의 내부공간에 위치하고 내부에 처리 대상물인 사용 후 전지가 위치되는 처리공간(S1)이 형성된 반응조(30) 및 상기 처리공간(S1)을 외부와 선택적으로 연통할 수 있도록 내부에 가스 차단도어(34)를 위치하고 상기 반응조(30)의 처리공간(S1)으로 작업 대상물을 투입하는 경로가 되는 투입구(33)를 포함하는 구조로 이루어져 있다. 또한 상기 반응조(30)의 처리공간(S1)과 연결되어 해당 처리공간(S1)을 진공상태로 형성 및 유지하는 진공 형성 수단(40)이 갖춰진다. 이처럼 해당 발명의 처리장치는 반응조(30)에서 사용 후 리튬이차전지에 대한 전처리공정이 진행되는 과정에서 반응조(30) 내부 상태를 진공으로 형성함과 동시에 불활성가스를 주입함으로써 사용 후 리튬이차전지가 열처리 과정 중 폭발하는 것을 방지함으로써 작업 안정성을 향상하는 효과도 얻을 수 있다.[37]

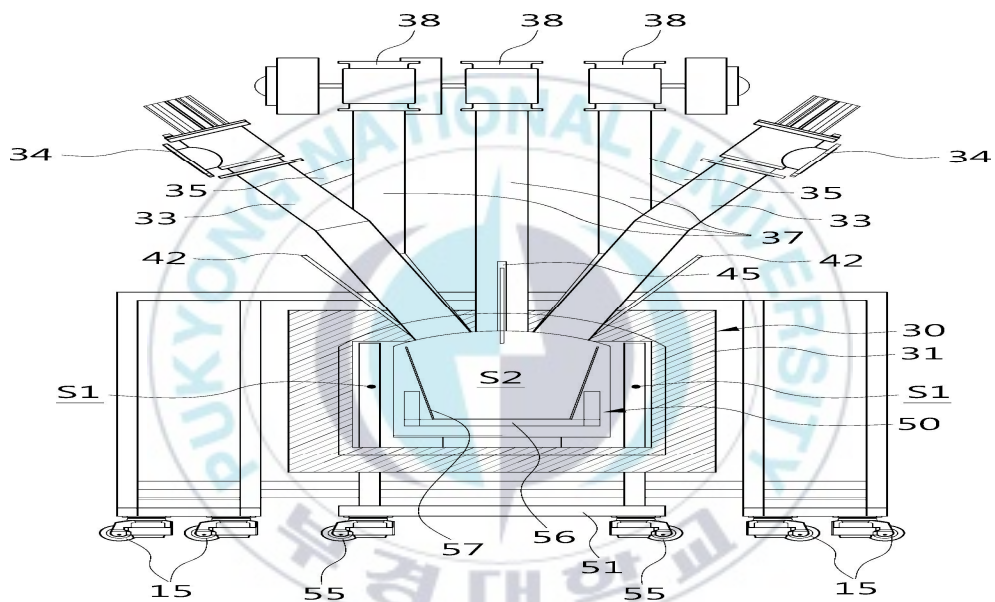


Fig. 2.15 연속열처리 방식 폐전지 처리장치[37]

2.4.5.2 재활용을 통한 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질의 제조 방법, 이에 따라 제조된 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질, 리튬인산철 양극 및 리튬 이차전지

해당 연구는 리튬 이차전지의 양극스크랩 재활용을 통해 리튬 이차전지용 LiFePO_4 양극활물질을 제조하는 방법과 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지용 LiFePO_4 양극활물질 및 LiFePO_4 양극, 리튬 이차전지에 관한 개발내용이다. 본 연구의 제조과정은 양극스크랩을 공기 중에서 열처리함으로써 산성용액에 양극활물질이 원활하게 용해될 수 있는 환경을 만들고, 비정질 상태의 LiFePO_4 침전물을 수소 분위기 또는 공기 분위기에서 열처리함으로써 결정질 상태의 FePO_4 또는 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 를 제조하는 특징을 가진다. 해당 발명의 프로세스는 7단계로 구성되며 각 단계는 Fig. 2.16.에 도식하여 나타내었다. 1단계에서는 LiFePO_4 양극활물질이 포함된 양극 스크랩을 질소분위기에서 열처리하고, 2단계는 1단계에서 열처리된 LiFePO_4 양극 스크랩으로부터 집전체를 분리하여 LiFePO_4 양극활물질을 회수하며, 3단계에서는 회수된 양극활물질을 다시 공기분위기에서 열처리한다. 4단계에서는 1~3단계의 열처리로 얻은 LiFePO_4 양극활물질을 산성 용액에 용해한 뒤, 암모니아수를 주입함으로써 FePO_4 를 침전시킨다. 이후 해당 용액을 여과하여 FePO_4 고형분을 얻는 5 단계를 거쳐, 6단계에서는 공기 분위기에서 열처리하여 FePO_4 결정질을 얻거나, 수소 분위기에서 열처리함으로써 $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 결정질을 얻는다. 마지막 7단계에서는 6단계에서 얻은 결정질의 FePO_4 또는

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 에 Fe 대 Li의 몰비가 1:1이 되도록 리튬화합물을 혼합하고, 이에 카본 소스를 혼합한 뒤, 환원분위기 혹은 불활성 분위기에 서 열처리함으로써 LiFePO_4 양극활물질을 제조하는 프로세스로 구성되어 있다. 본 발명은 기존 대비 친환경적이고, 단순하며 경제적인 프로세스로 양극 스크랩을 재활용하며, 본 제조과정으로 제조된 LiFePO_4 양극활물질로 제조한 리튬 이차전지의 성능저하는 크게 차이나지 않는다는 장점을 가지고 있다. [38]



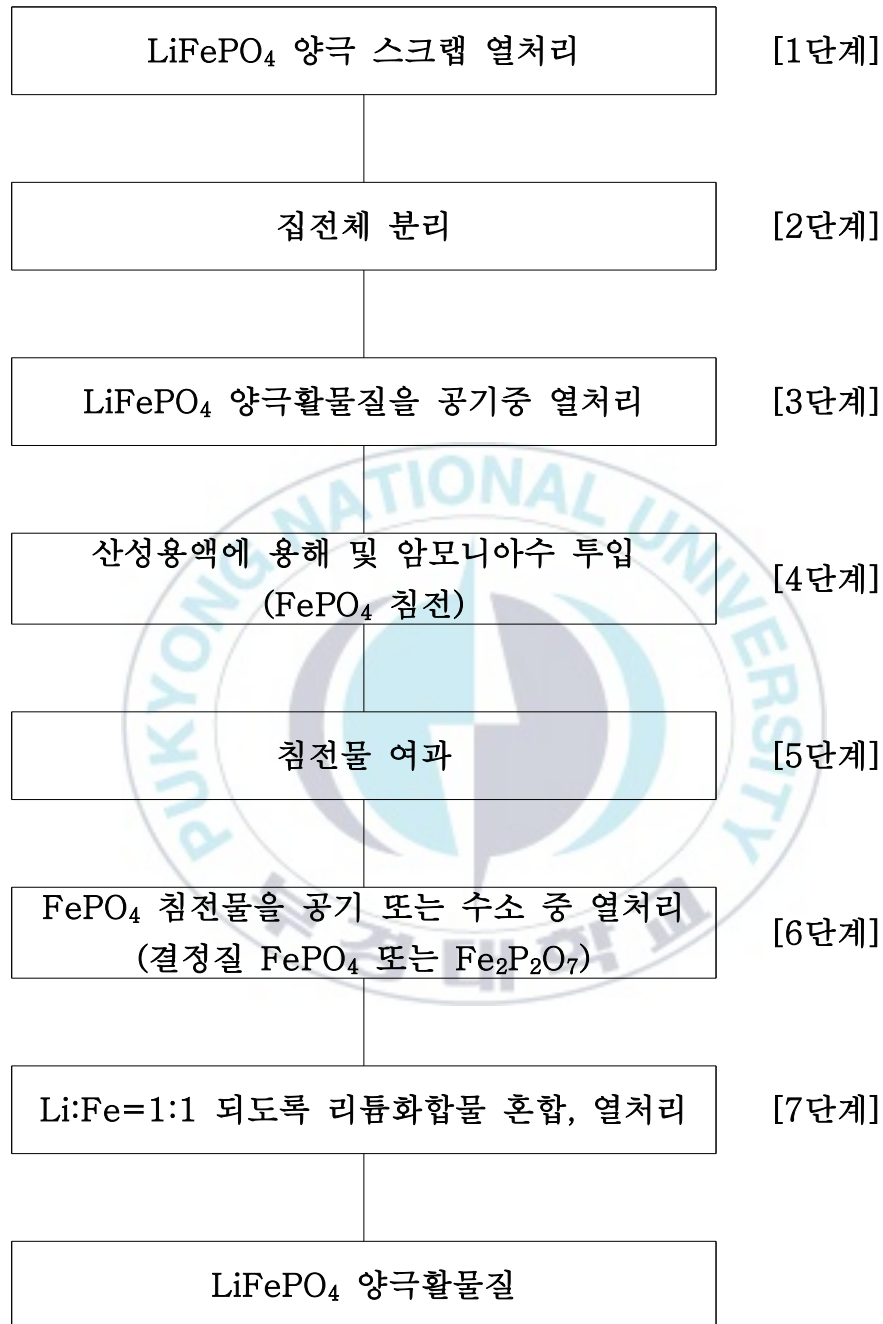


Fig. 2.16 재활용을 통한 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질 제조 프로세스[38]

2.4.5.3 폐 리튬이온 2차전지의 양극재로부터 리튬을 회수하여 고순도 탄산리튬을 제조하는 방법

해당 연구는 사용 후 리튬이온 2차전지의 양극재를 처리하여 리튬을 회수하고 이를 다시 고순도 탄산리튬으로 제조하는 방법에 관한 연구개발 내용이다. 해당 제조과정으로 회수한 고순도 탄산리튬은 리튬이온 2차전지용으로 사용함을 목표로 한다. 본 연구에서 발명한 제조공정 프로세스는 다음과 같다. 1단계에서는 사용 후 리튬 이차전지의 양극재와 탄산나트륨, 탄소물질을 혼합한 뒤 배소를 시행하고, 2단계에서는 1단계에서 획득한 배소공정의 결과물을 습식분쇄 처리한다. 3단계는 습식분쇄 공정의 결과물을 염산 또는 황산으로 수침출을 실시하며, 4단계에서는 3단계의 침출액에 수산화나트륨 또는 탄산나트륨을 투입함으로써 미침출 잔사와 니켈, 코발트, 망간이 포함된 불순물 잔사를 리튬 수용액에서부터 분리하는 단계이다. 5단계는 앞에서 얻은 정제된 리튬 수용액에 탄산나트륨을 투입함으로써 탄산리튬을 합성하는 단계이며, 6단계는 앞에서 얻은 합성된 탄산리튬을 수세한 뒤 건조하는 단계로 전체 공정이 구성된다. 이러한 고순도 탄산리튬 제조 방법에 관한 특허의 공정도를 Fig. 2.17.에 나타내었다.[39]



Fig. 2.17 고순도 탄산리튬 제조공정 모식도[39]

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

해당 내용은 연속열처리 방식의 폐전지 처리장치와 이 장치를 이용하여 사용 후 리튬계 전지로부터 유가금속을 회수하는 방법에 관한 연구 결과이다. 해당 발명의 처리장치 구조는 프레임(10)과 프레임(10)의 내부에 위치하며 사용 후 전지가 위치하고 반응하는 반응조(12)가 있으며, 이 반응조(12)의 외면과 위의 프레임(10)의 내면 사이에 위치하여 반응조(12)의 발열체(13)으로부터 방출된 열이 프레임(10)의 외부로 전달되는 것과 소음 전달을 차단하는 역할의 방음재(14)가 있다. 덮개(16)은 반응조(12)의 내부공간을 외부로부터 차폐하는 역할로 사용되며, 이러한 반응조(12)와 덮개(16) 사이에는 시일로서 밀폐성을 높이게 된다. 투입구(18)는 반응조(12)의 내부공간과 외부를 선택적으로 연통시키며, 반응조(12)의 처리공간으로 처리 대상물을 투입하는 경로의 역할을 한다. 이러한 투입구(18)의 상단은 반응조(12)의 원심방향으로 경사를 가지게 되며, 투입구(18)의 상단에 위치한 입구(20)의 내부에는 가스 차단 도어(22)를 설치하여, 외부와 반응조(12)의 내부공간을 분리, 차폐하는 역할을 한다. 가스 차단도어(22)는 탄성력을 이용하여 개방상태로부터 폐쇄상태로 자동으로 이동한다. 이러한 덮개(18)를 관통한 여러개의 가스주입구(26)와 가스 배출구(24)를 위치하고, 가스주입구(26)는 내부공간에서 끝부분들은 각각 상이한 높이에 위치하며 그 역할은 불활성 가스를 내부공간으로 공급하는 것이다. 가스 배출구(24)의 역

할은 내부공간에서 발생하는 유해가스와 먼지 등을 배출하는 것이다. Fig. 2.18.에는 연속열처리 방식의 폐전지 처리장치에 대한 모식도를 나타내었다.[40]



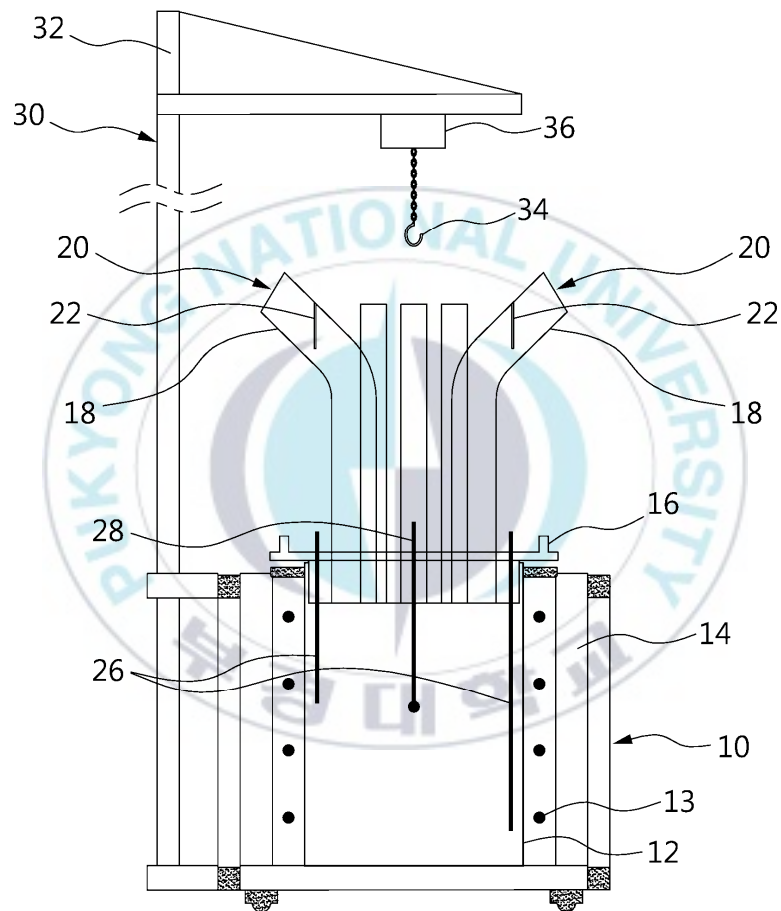


Fig. 2.18 연속열처리 방식 폐전기 처리장치 모식도[40]

제 3 장 실험재료 및 방법

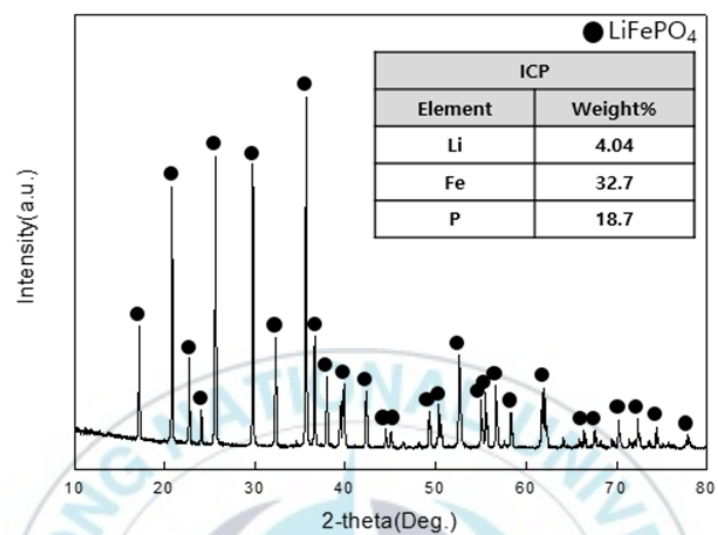
3.1 실험재료

본 실험에서는 사용 후 이차전지로부터 회수한 양극활물질인 LFP(LiFePO_4) 및 LMFP (LiMnFePO_4) 분말을 사용하였다.

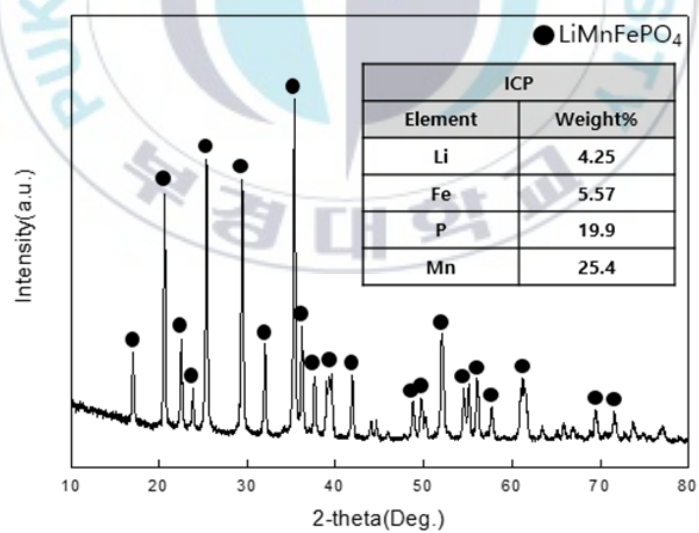
실험원료의 결정구조와 화학조성의 정성적 분석을 위해 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 하였고, 이후 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma) 분석으로 정량적 분석을 실시하여 원시료 내 함유된 각 원소의 wt.%를 측정하였다.

XRD 분석결과 LFP 분말은 LiFePO_4 , LMFP 분말은 LiMnFePO_4 상임을 확인하였고, XRD패턴과 ICP-OES 측정결과를 Fig. 3.1에 나타내었다. XRD 분석으로 각 시료의 상은 LiFePO_4 과 LiMnFePO_4 로 각각 Li과 Fe, P, Mn의 금속산화물과 화합물로 이루어져 있음을 확인하였고, ICP-OES 분석결과 LFP는 Li 4.04wt.%, Fe 32.7 wt.%, P 18.7wt.% 이며, LMFP는 Li 4.25wt.%, Fe 5.57wt.%, P 19.9wt.%, Mn 25.4wt.%가 함유되어 있음을 확인하였다.

또한, 사용 후 LFP 및 LMFP 분말로부터 Li_2SO_4 을 선택적으로 침출하기 위한 산용매로 98.08% H_2SO_4 용액을 사용하였고, 이때 실험에 사용한 물은 Water Purification System으로 제조한 증류수를 사용하였다. 이후 Li_2CO_3 제조의 수세과정에서도 상기의 증류수를 사용하였다.



(A) LFP



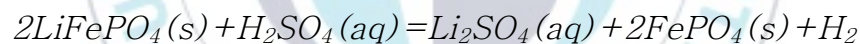
(B) LMFP

Fig. 3.1 LFP와 LMFP의 XRD 패턴과 ICP 정량분석 결과

3.2 실험방법

3.2.1 Leaching (침출)

LFP계(LFP, LMFP) 사용 후 리튬 이차전지 양극활물질 분말로 부터 리튬과 유가금속 Fe, P, Mn을 선택적으로 분리하기 위하여 황산 수용액을 활용한 침출 반응을 진행하였다. 이는 추제인 황산에 대하여 가용성이 있는 리튬과 가용성이 없는 inert material인 Fe, P 및 Mn을 선택적으로 분리해 내는 것이 해당 공정의 목표이다. 침출과정에서 일어나는 사용 후 LFP 및 LMFP 분말과 황산 용액의 예상 반응식은 다음과 같다.



상기 반응식을 기반으로 LFP 및 LMFP 분말을 일정 고액비로 혼합하였고, 교반기에서 Magnetinc bar를 이용하여 용해를 진행하였다. 이 과정에서 최적의 침출조건을 도출하기 위하여 황산 용액의 몰농도, 교반 시간 및 황산 용액과 LFP 분말의 고액비에 대한 실험을 진행하였고, 침출 반응에 대한 각 실험조건은 Table 3.1과 같다. 이와 같은 각 실험조건은 화학양론적인 H_2SO_4 를 침출제로 Li을 선택적으로 침출한 문헌의 실험 결과를 토대로 각 실험조건(농도, 온

도, 시간)에 대하여 최적 조건을 도출하기 위한 실험인자를 설정하였다.[42] 실험에 사용한 용매는 순수장치로 제조한 증류수를 사용하였으며, 황산의 몰농도는 0.5M, 1M, 2M, 3M로 실험하여, 농도에 따른 최적 조건을 확인하였고, 이후 반응시간에 따른 실험으로 5분, 10분, 30분 및 60분의 조건으로 실험하였으며, 최적의 고액비 도출을 위한 조건으로 1:3, 1:5, 1:7의 비율로 각각 실험을 진행하였다. 침출 반응이 완료된 이후에는 감압여과를 진행하였다. 이는 일반여과를 적용할 경우 여과가 진행되지 않는 문제점 및 다른 유가금속 분말이 거름종이와 여과기의 틈 사이를 통과함으로써 여과기를 통해 황산리튬의 순도를 낮추는 문제점이 발생함에 따라 이를 방지하기 위함이다. 따라서 고순도의 황산리튬을 추출하기 위해 감압여과를 적용하여 교반 및 침출된 용액에서 액체와 분말을 분리하였다. 이와 같은 침출 실험 과정의 전체 프로세스는 Fig. 3.2에 나타내었다.

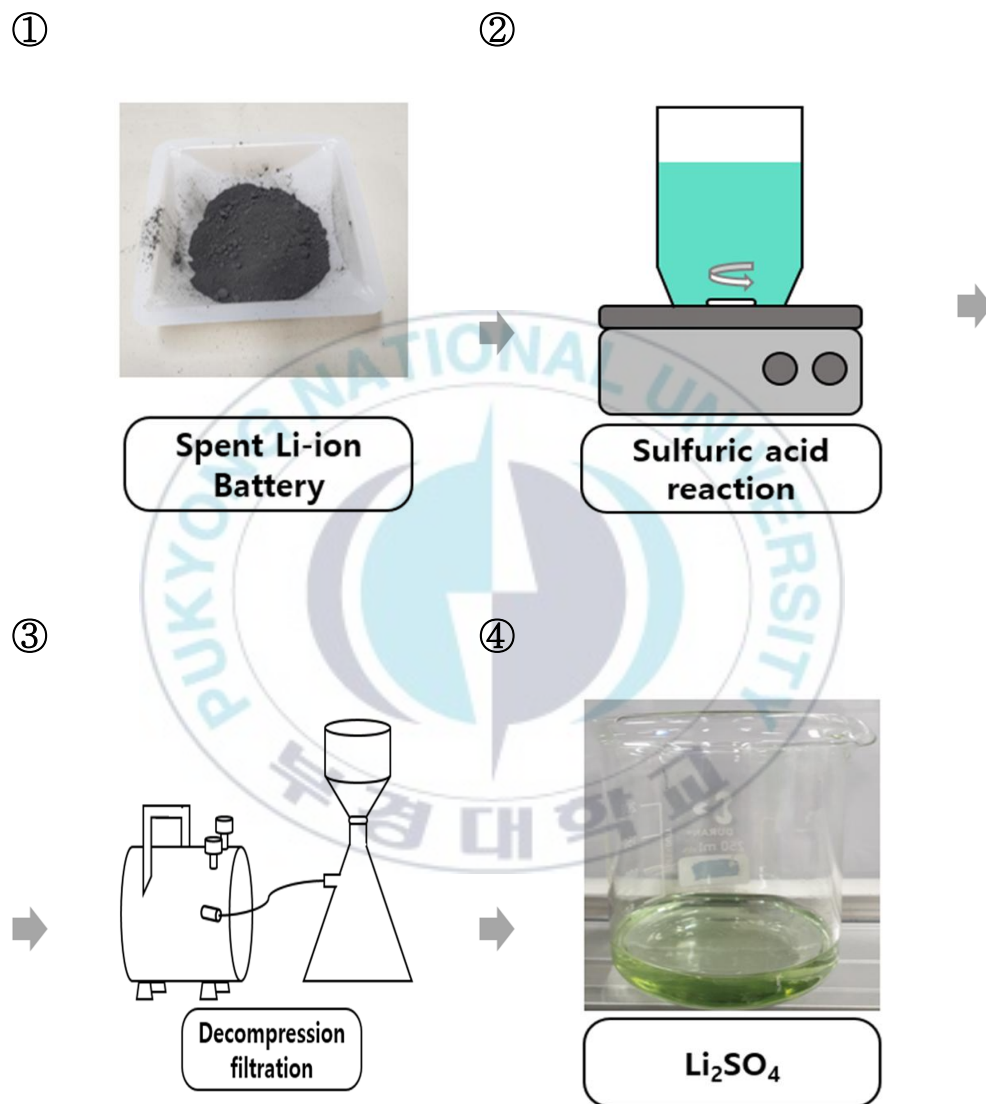


Fig 3.2 침출 실험 프로세스의 개요도

Table 3.1. 사용 후 양극활물질의 침출 반응 실험조건 비교

농도	0.5M	1M	2M	3M
반응시간	5min.	10min.	30min.	60min.
고액비	1:3	1:5	1:7	

3.2.2 열중량분석

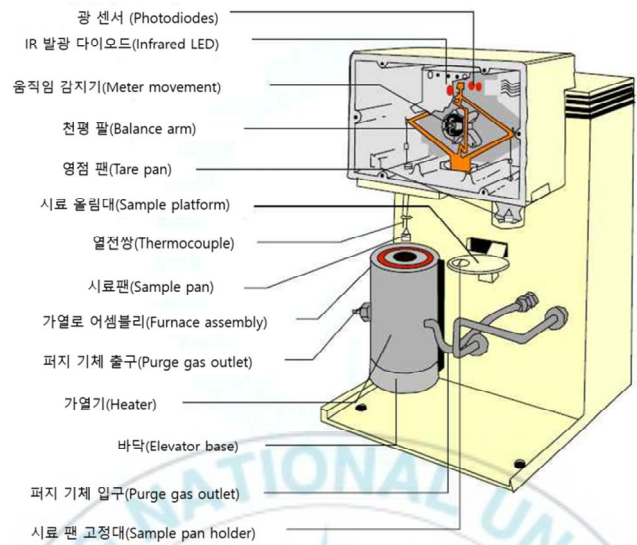
열중량측정장치(TGA : Thermogravimetric apparatus)를 통해 LFP계 사용 후 리튬 이차전지의 양극활물질에서 추출한 황산리튬의 온도에 따른 열적 거동을 분석하기 위하여 해당 실험을 진행하였다. TGA는 온도 및 시간에 따라 열에너지로 인해 발생하는 물리적/화학적 변화로 인해 생기는 무게 변화를 온도와 시간에 따라 측정하는 장치이며, 온도의 범위는 상온에서 1,200℃ 구간에서 시료의 열적 안정성을 검사하는 동시에, 시료의 구성 성분을 결정하는 실험에 주로 사용된다. Fig. 3.3 에는 이와 같은 TGA의 구조와 표준가열로의 모식도를 나타내었다.

TGA의 원리는 내부에 장착되어 있는 micro balance를 이용해 시료의 무게 변화를 실시간으로 감지하는 것이다. 이는 micro balance에 일정한 위치를 유지하는 flag가 부착되어 있고, 무게의 변화가 일어날 때 flag의 위치는 변화하게 된다. 결국 TGA는 flag를 원래 위치로 유지하기 위해 meter movement의 전류량을 증가하거나 감소하여 flag를 원래의 위치로 이동시키게 되고, 이때의 전류값을 무게로 환산하여 표시하게 된다.

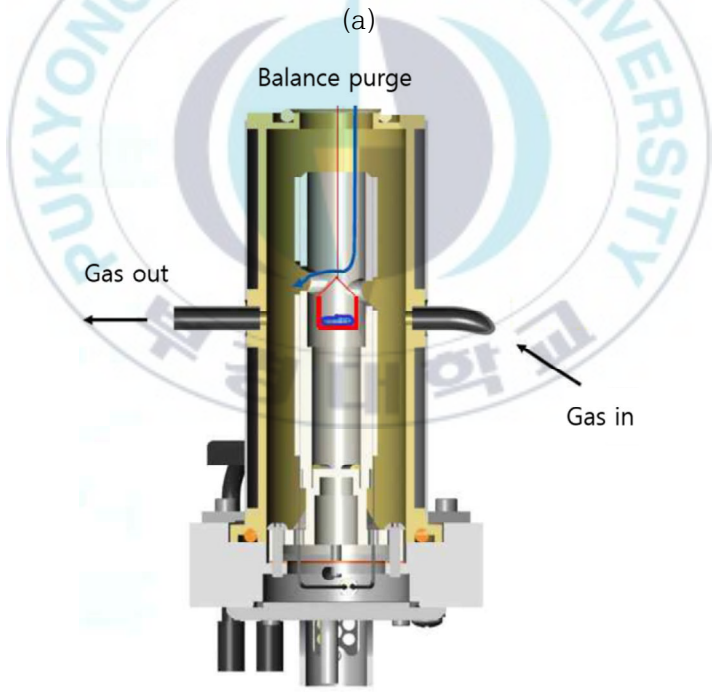
TGA를 이용하여 LFP계 사용 후 리튬 이차전지 양극활물질로부터 추출한 황산리튬의 고온 열반응에 따른 상변화 여부와 상분리가 일어나는 온도 범위를 측정할 목적으로 실험을 진행하였다. 해당 실험의 조건은 온도범위 25℃ ~ 995℃이며, 승온(감온)속도는 분당 10℃ 이며, 외부와 완전히 차단된 상태에서 CO₂ 분위기로 gas의 주

입량은 분당 300cc를 유지하며 시료의 열적거동을 측정하였다.





(a)



(b)

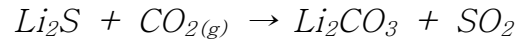
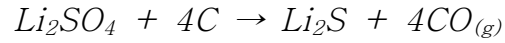
Fig 3.3 (a) TGA 구조 (b)TGA 표준가열로

3.2.3 Carbonation (CO₂ 열반응)

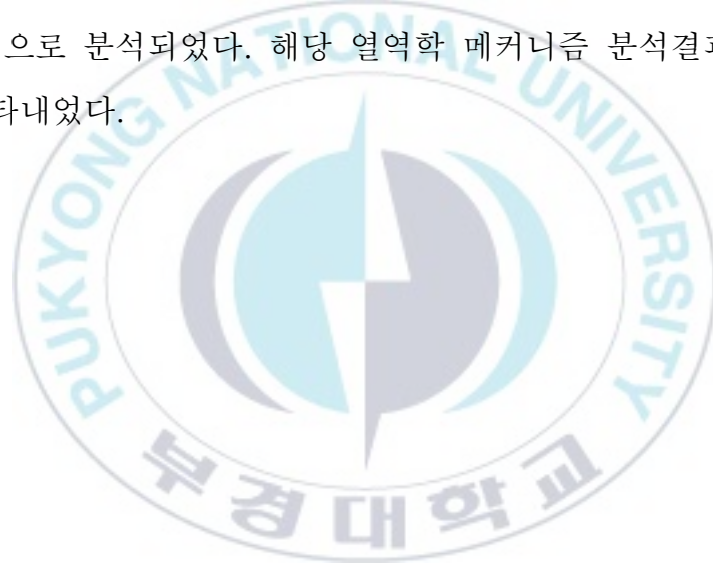
LFP계 사용 후 리튬 이차전지의 양극활물질 분말로부터 황산리튬을 제조하기 위하여 황산 침출 반응 실험을 진행하였다. 이를 통해 추출한 황산리튬으로부터 고순도의 탄산리튬을 제조하기 위하여 열반응을 통한 상분리를 목적으로 실험을 진행하였다. 우선 황산 침출 반응으로 추출한 황산리튬 분말은 활성탄과 조건별로 혼합하여 열반응 실험을 진행한다. 이때 사용한 도가니의 적용은 알루미늄 산화물 생성가능성이 있는 알루미나 도가니는 제외하고, 고순도 카본 도가니를 적용하였다. 열처리로는 외부와의 분위기가 완전히 차단되며 1000℃까지 승온 가능한 전기로를 사용하였다.

전기료에 시료를 장입하여 Carbonation 실험을 진행하였다. 아래 Fig. 3.4에는 Carbonation 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험은 고순도 카본 도가니를 사용하였으며, 시료는 10g으로 실험을 진행하였다. 전기료의 분위기는 CO₂ 분위기로 Carbonation의 각 실험조건으로 온도는 700℃, 800℃, 900℃이며, 반응시간은 30min, 1hr, 2hrs, 3hrs 이며, 황산리튬과 카본의 비율은 각각 1:1, 1:2, 1:3, CO₂ 가스 유량은 각각 100cc/min, 300cc/min, 500cc/min로 공급하였으며, 전체 조건에서 승온(감온)속도는 10℃/min을 유지하였다.

상기 Carbonation의 실험조건을 Table 3.2에 정리하여 표기하였다. 해당 실험에서의 리튬 황산의 CO₂ 열반응식은 다음과 같다.



열역학적 평형 계산을 위해 상용프로그램인 HSC 소프트웨어를 이용하여, 황산리튬의 Carbonation 열반응의 열역학 메커니즘을 분석한 결과, 정반응이 자발적인 반응으로 황산리튬(Li_2SO_4)에서 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 상변화를 일으키는 범위는 $\Delta G < 0$ 인, 600℃부터 가능한 것으로 분석되었다. 해당 열역학 메커니즘 분석결과는 Table 3.3에 나타내었다.



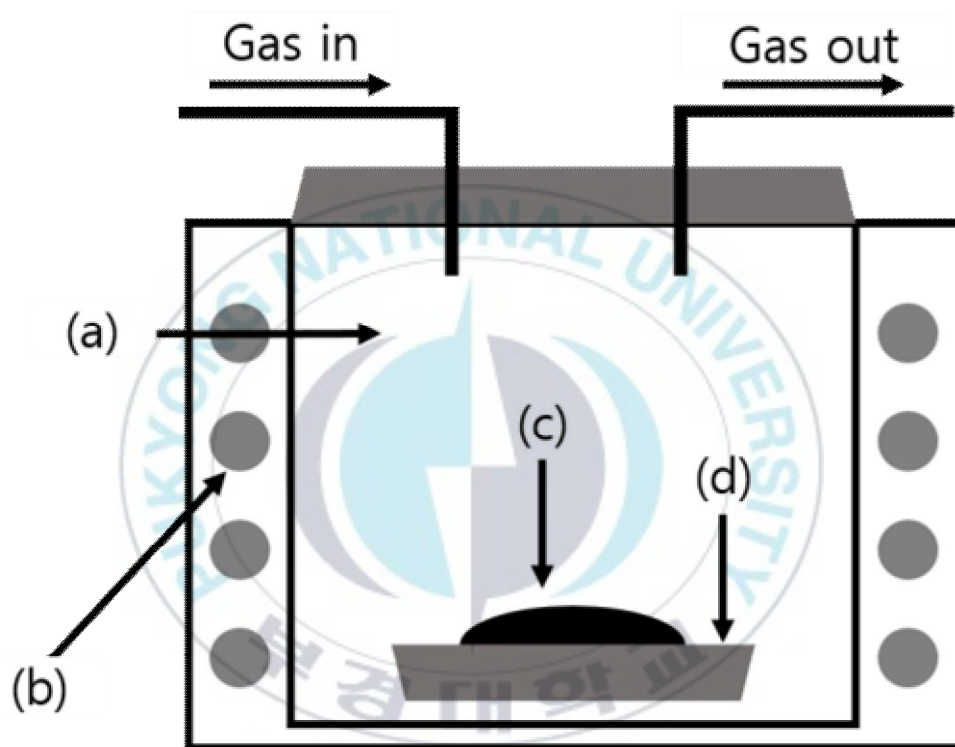


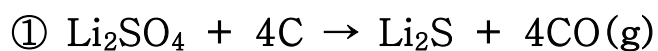
Fig 3.4 전기로 개략도

(a) 반응로, (b) 히터봉, (c) 시료, (d) STS 도가니

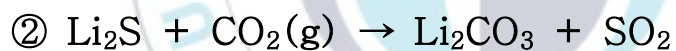
Table 3.2 CO₂ 열반응 실험조건 비교

Carbonation 온도	700°C	800°C	900°C	
반응시간	30min	1hr	2hrs	3hrs
Li ₂ SO ₄ :Carbon 비율	1:1	1:2	1:3	
가스 유량	100cc/min	300cc/min	500cc/min	

Tabel 3.3 HSC를 통한 열역학 메커니즘 분석결과



T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal
0.000	130.732	170.910	84.048
100.000	130.607	170.562	66.962
200.000	130.011	169.166	49.970
300.000	129.012	167.263	33.146
400.000	127.677	165.122	16.525
500.000	126.059	162.886	0.124
600.000	118.027	153.374	-15.891
700.000	115.971	151.143	-31.114
800.000	114.057	149.270	-46.132
900.000	110.223	145.868	-60.903
1000.000	108.809	144.711	-75.430



T	deltaH	deltaS	deltaG
C	kcal	cal/K	kcal
0.000	-339.254	-100.564	-311.785
100.000	-339.323	-100.798	-301.711
200.000	-339.157	-100.414	-291.646
300.000	-338.713	-99.572	-281.643
400.000	-337.765	-98.057	-271.758
500.000	-336.757	-96.619	-262.057
600.000	-336.078	-95.795	-252.434
700.000	-335.135	-94.775	-242.904
800.000	-323.528	-83.110	-234.338
900.000	-322.819	-82.478	-226.060
1000.000	-322.275	-82.032	-217.836

3.2.4 수침출 실험

CO₂ 열반응 실험으로 제조한 탄산리튬을 수침출에 따른 리튬 함유량의 거동을 보기 위하여 수침출 실험을 진행하였다. 수침출 실험의 변수는 시간과 고액비의 2가지 조건을 두었으며, 이는 각각 침출 시간 1hr, 3hrs, 5hrs과 고액비 1:10, 1:20, 1:30의 조건으로 실험을 진행하여, 탄산리튬 제조과정에서의 리튬 함유량 거동의 주요 인자를 도출하였다. 해당 실험의 조건은 Table 3.4과 같다.



Table 3.4 리튬 함유량 거동 분석을 위한 수침출 실험조건 비교

침출 시간	1hr	3hrs	5hrs
고액비	1:10	1:20	1:30

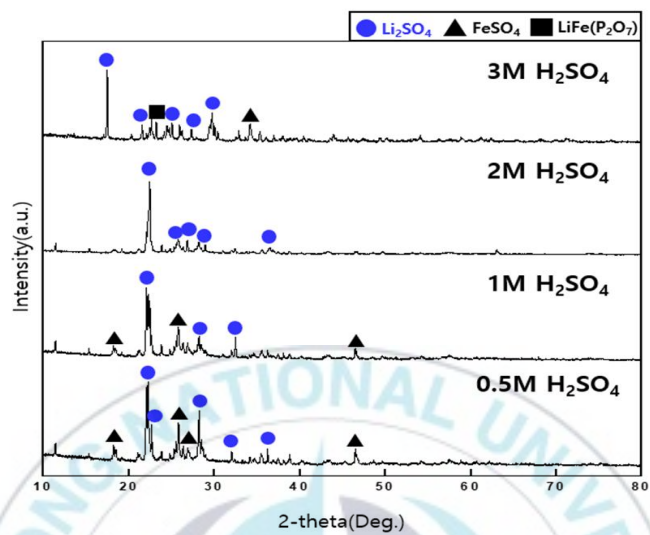
제 4 장 실험결과

4.1 황산 첨가를 통한 Li_2SO_4 변환

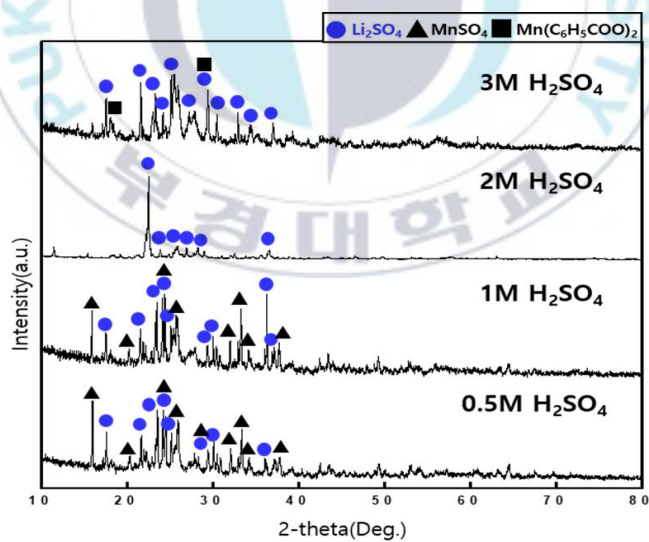
4.1.1 황산 용액의 몰농도 변화에 따른 영향

사용 후 LFP계(LFP, LMFP) 리튬 이차전지의 양극활물질 분말 10g을 각각 0.5, 1, 2, 3M의 황산 용액 50ml가 담긴 비커에 장입하여 300rpm의 교반 속도로 60분간 교반하였다. 교반 후 감압 여과를 통해 고상과 액상을 분리하였고, 여과된 용액은 Li 함량 측정과 회수율의 산정을 위하여 ICP-OES 분석을 실시하였다.

이후 용액을 400°C 조건에서 24h 건조하여 XRD 분석을 실시함으로써 잔류 불순물의 유무와 상분석을 실시하였다. 실험을 통해 황산 용액의 몰농도에 따른 LFP(a)와 LMFP(b)의 XRD 분석결과를 Fig. 4.1에 정리하였다. Fig. 4.1의 XRD 분석결과를 통해 LFP(a) 및 LMFP(b) 모두 2M의 황산 용액에서 Li_2SO_4 상만 검출되는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 불순물을 제외한 Li이 선택적으로 침출되었음을 확인할 수 있었다.



(a)LFP



(b)LMFP

Fig. 4.1 황산 용액의 몰농도 변화에 따른 XRD 분석 결과

감압여과 이후 여과된 용액의 ICP-OES 분석으로 측정한 Li 함량 측정결과와 다음 식(1)을 통해 계산한 Li의 회수율을 Table 4.1에 나타내었다. 황산 용액의 농도에 따른 회수율 계산 결과 Li 회수율은 LFP의 경우 2M 99.79%, 3M 99.87%, LMFP의 경우 2M 99.59%, 3M 99.86%로 계산되었다. 하지만 Fig. 4.1의 XRD 분석결과를 보면 LFP(a)와 LMFP(b) 모두 3M의 황산 용액에서는 불순물이 검출된 반면 2M의 황산 용액에서는 Li_2SO_4 상만 검출되므로 2M의 황산 용액이 최적 조건임을 확인하였다.

농도의 증가에 따른 불순물의 발생은, 문헌에 따르면 농도가 상승함에 따라 침전된 금속이온들이 pH의 감소로 인해 용해도가 높아지고 이는 용해된 금속이온의 추가반응으로 인해 FeSO_4 , MnSO_4 등의 화합물을 생성하는 것으로 추측된다.[41-42]

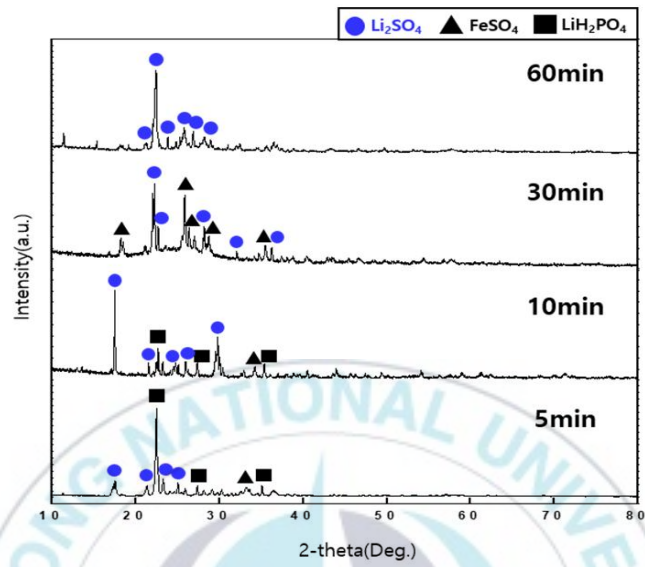
$$Li\text{회수율} = \frac{\text{용액내 } Li\text{의 함량}(mg)}{\text{원시료내 } Li\text{함량}} \times 100 \dots \dots (1)$$

Table 4.1 황산 용액의 몰농도 변화에 따른 ICP-OES 분석 결과

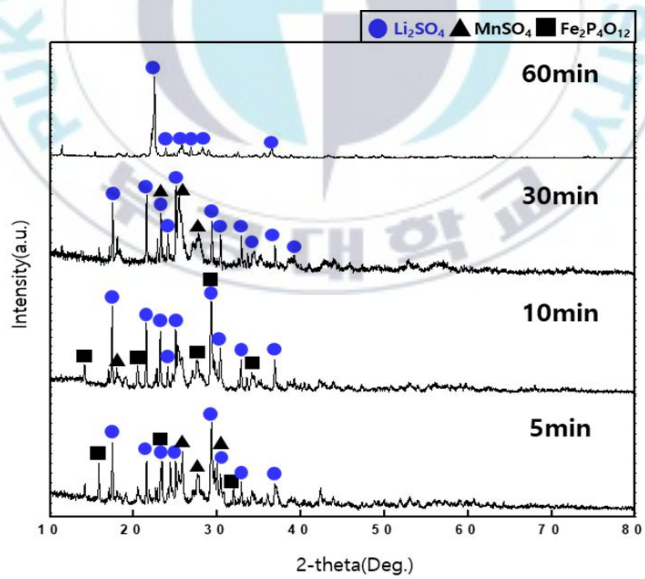
황산 농도(M)	LFP		LMFP	
	Li함량(mg)	회수율(%)	Li함량(mg)	회수율(%)
0.5	307.85	76.20	313.95	73.87
1	354.31	87.70	374.36	88.08
2	403.19	99.70	423.28	99.59
3	403.48	99.87	424.43	99.86

4.1.2 교반 시간에 따른 영향

사용 후 LFP계(LFP, LMFP) 리튬 이차전지의 양극활물질 분말 10g을 각각 2M의 황산 용액 50ml와 혼합하였다. 이때, 교반 속도는 300rpm으로 유지하였으며, 각각 5, 10, 30, 60분간으로 교반 시간을 변화시켜 Li 침출 실험을 진행하였다. 실험 후 감압 여과를 통해 고액을 분리하였으며, 여과된 용액의 Li 및 각 원소의 함량 분석을 위해 ICP-OES 분석을 실시하였다. 여과된 용액은 400℃조건에서 24시간 건조하여 XRD 분석을 통해 Li_2SO_4 형성 여부를 확인하였다. 교반 시간에 따른 LFP(a)와 LMFP(b)의 XRD 분석 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. XRD 분석결과 LFP(a)와 LMFP(b) 모두 교반 시간이 60분의 조건일 때 Li_2SO_4 상만이 검출되었고, 이를 토대로 불순물을 제외한 Li만이 선택적으로 침출되는 최적 조건임을 확인할 수 있었다.



(a)LFP



(b)LMFP

Fig. 4.2 교반 시간의 변화에 따른 XRD 분석 결과

감압 여과 이후 여과된 용액의 ICP-OES 분석으로 측정한 Li의 함량 측정 결과와 식(1)을 통해 계산한 Li 회수율은 Table 4.2에 나타내었다. 앞서 도출한 최적조건인 교반 시간 60분의 조건일 때 Li의 회수율은 LFP의 경우 99.61%, LMFP의 경우 98.78%로 가장 높게 나타났다.



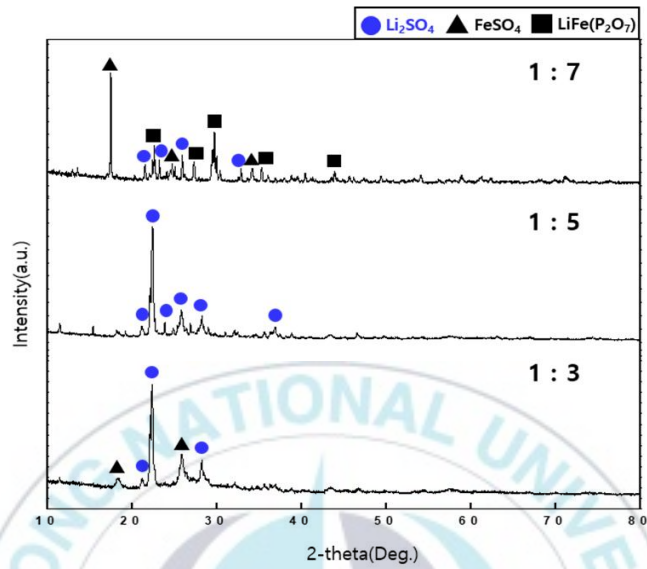
Table 4.2. 교반시간의 변화에 따른 ICP-OES 분석 결과

교반시간 (min)	LFP		LMFP	
	Li함량(mg)	회수율(%)	Li함량(mg)	회수율(%)
5	239.98	59.40	255.68	60.16
10	269.06	66.59	299.59	70.49
30	344.59	85.29	378.47	89.05
60	402.45	99.61	419.84	98.78

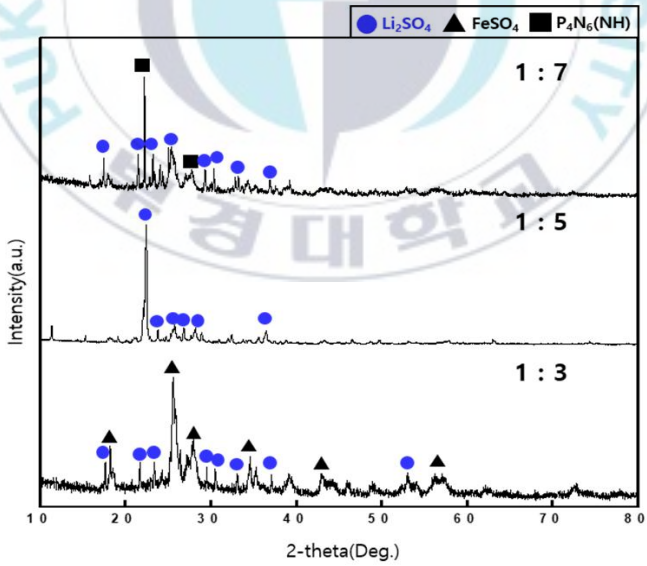
4.1.3 고액비에 따른 영향

고액비에 따른 영향을 도출하기 위해 사용 후 LFP계(LFP, LMFP) 리튬 이차전지의 양극활물질 분말 10g을 2M의 황산 용액 30ml, 50ml, 70ml가 담긴 비커에 각각 장입하여 혼합하였다. 이때, 교반 속도는 300rpm 속도를 유지하였으며, 교반 시간은 60분간 진행하였다. 실험 후 감압여과를 통해 고액을 분리하였으며, 여과 용액 내의 Li 함량 측정을 위해 ICP-OES 분석을 실시하고, 이 용액을 다시 400℃ 조건에서 24h 건조한 뒤 XRD 분석을 통해 상분석을 실시하였다.

황산 용액과 LFP(a) 및 LMFP(b) 분말의 고액비에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 4.3에 나타내었다. LFP(a)와 LMFP(b) 모두 고액비 1:5일 때 Li_2SO_4 상만이 검출되어 불순물을 제외한 Li이 선택적으로 침출되어 해당 고액비율이 최적 조건임을 확인하였다.



(a)LFP



(b)LMFP

Fig. 4.3 고액비의 변화에 따른 XRD 분석 결과

감압 여과 이후 여과된 용액을 ICP-OES 분석으로 Li 함량을 측정
한 결과를 Table 4.3에 나타내었다. ICP-OES 분석 결과와 식
(1)을 통해 회수율을 계산한 결과 LFP와 LMFP 모두 1:5, 1:7 조
건에서 회수율이 98.58% 이상의 결과를 나타내었다. 하지만 Fig. 5
의 XRD 분석 결과 LFP(a)와 LMFP(b)분말 모두 황산 용액과의
1:7의 고액비에서는 불순물이 검출된 반면 1:5의 고액비에서는
 Li_2SO_4 상만 검출되는 결과를 나타내었고, 이로써 LFP(a)와
LMFP(b) 모두 1:5의 고액비가 최적 조건임을 확인하였다.



Table 4.3 고액비의 변화에 따른 ICP-OES 분석 결과

고액비	LFP		LMFP	
	Li함량(mg)	회수율(%)	Li함량(mg)	회수율(%)
1 : 3	310.06	76.74	346.51	81.53
1 : 5	402.98	99.74	418.98	98.58
1 : 7	403.2	99.80	420.31	98.89

4.1.4 최적의 황산 반응 공정

LFP계 사용 후 리튬 이차전지의 양극활물질로부터 황산리튬을 선택적으로 추출하기 위한 실험의 전체 과정은 Fig. 4.4.와 같이 진행하였고, 최적의 회수율을 결정하는 3가지 주요 인자인 몰농도, 반응 시간 및 고액비에 대한 최적값을 Table 4.4.와 같이 결정할 수 있었다.



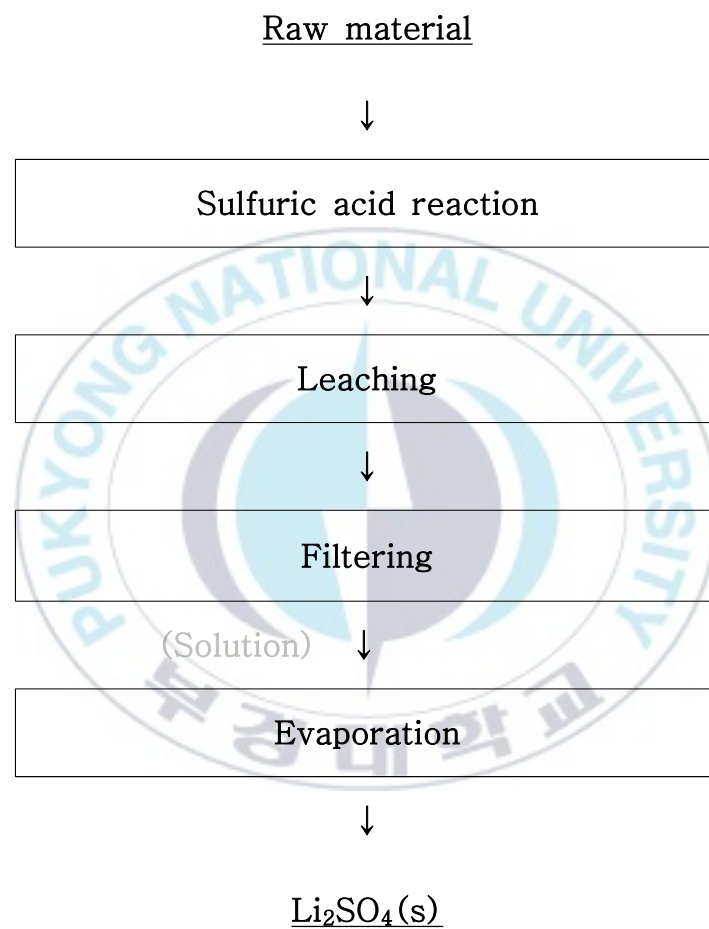


Fig. 4.4. LFP계 양극활물질의 황산 반응 실험 공정 모식도

Table 4.4 LFP계 양극활물질의 최적의 황산반응 공정 조건

물농도	2M
반응시간	60min
고액비	1:5

4.2 Carbonation을 통한 Li_2CO_3 제조

4.2.1 Li_2SO_4 의 열반응 TGA 분석결과

앞서 황산 반응 공정의 최적 조건으로 추출한 황산리튬을 열반응을 통해 탄산리튬으로 제조하기 위한 실험을 진행하였다. 우선 황산 반응을 통해 얻은 Li_2SO_4 에 대하여 XRD 분석으로 결정구조와 화학 조성의 정성적 분석을 실시하였고, 이후 원시료 내 함유된 각 원소의 정량적 분석을 위해 EDS와 ICP-OES 분석을 실시하였다.

XRD 분석결과 황산리튬 분말은 Li_2SO_4 상임을 확인하였고, EDS 분석결과 O 64.35wt.%, S 35.65wt.% 및 ICP-OES 분석결과 Li 9.77wt.% 함유되어 있음을 확인하였으며, XRD 패턴과 ICP-OES 측정결과를 Fig. 4.5에 나타내었다.

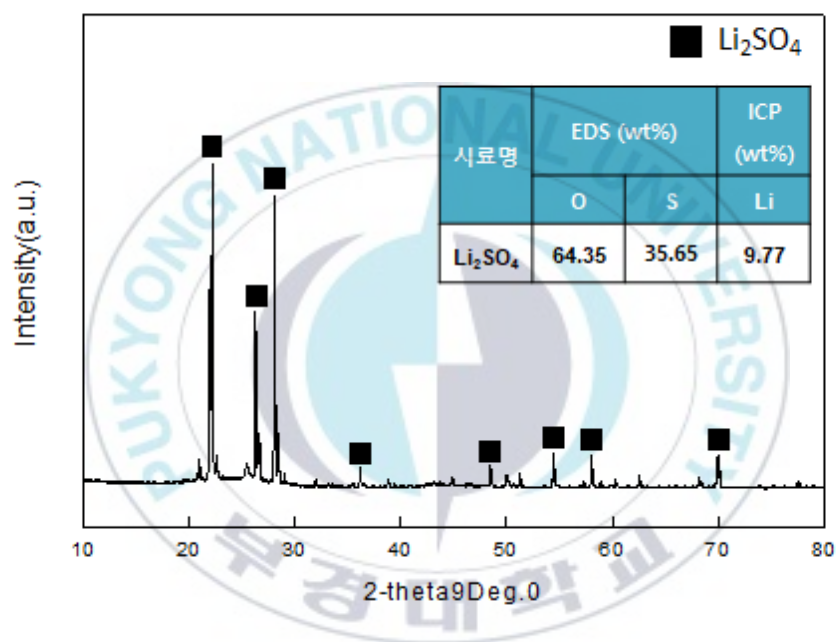


Fig. 4.5 황산리튬의 XRD 분석 결과

상기 정량적 및 정성적 분석을 통해 조성이 확인된 황산리튬의 열 반응은 아래의 식과 같은 반응이 예상된다.



이와 같은 열반응의 상변화 가능성을 확인하기 위하여 열중량측정 장치(TGA : Thermogravimetric apparatus)를 통해 얻어진 실험 결과를 Fig. 4.6에 나타내었다. TGA 분석 결과를 보면 800~900℃ 사이에서 급격한 무게변화가 관찰되었고, 무게변화의 원인은 상기 반응식에서와 같이 Li_2SO_4 와 Carbon powder가 혼합된 시료가 고온에서 열반응을 통해 상변화가 일어나는 것으로 판단된다. 따라서 황산리튬의 열반응은 900℃ 이상의 온도에서 상변화 가능성이 확인되었다.

또한, Fig. 4.6.의 결과와 같이 915℃ 이상의 온도에서는 balance의 무게 변화가 종료됨을 확인할 수 있었고, 이는 산화 반응이 종료되어 더 이상의 화합물 생성이 없음을 유추할 수 있다.[43]

이후, 1,000℃이상 온도 범위에서의 거동은 추가적인 연구에서 규명할 필요가 있으며, 실험 결과의 ICP, EDS 분석의 중량 분석에 더하여 at%로써 원자구조의 변화에 대한 추가적인 논의가 필요할 것이다.

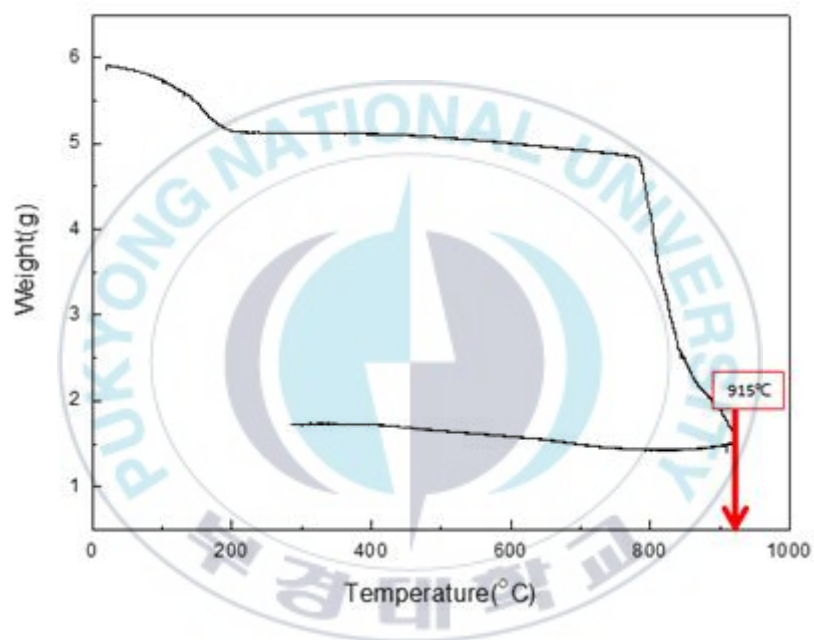


Fig. 4.6 TGA 분석 결과

4.2.2 Carbonation(CO₂ 열반응) 실험결과

4.2.2.1 온도에 따른 영향

황산리튬의 최적 열반응 온도 도출을 목적으로 다음과 같이 실험을 진행하였다. 실험조건은 공정시간 3시간이며 황산리튬과 탄소 파우더의 비율은 1:1을 유지하였고, 가스 유량은 CO₂ 가스를 분당 300cc로 공급하고, 승온속도는 10℃/min을 유지하였다. 이때 온도에 따른 영향을 보기 위해 각각 700℃, 800℃, 900℃의 3가지 조건의 변수를 두었다.

실험결과 Raw material부터 800℃까지는 황산리튬을 유지하고 있었으나, 900℃에서 탄산리튬으로 상변화가 일어났음을 확인하였고, 이를 통해 최적의 상변화 온도는 900℃로 결정하였다. Fig. 4.7에는 온도변화에 따른 황산리튬(Li₂SO₄)의 상변화 실험결과를 나타내었다.

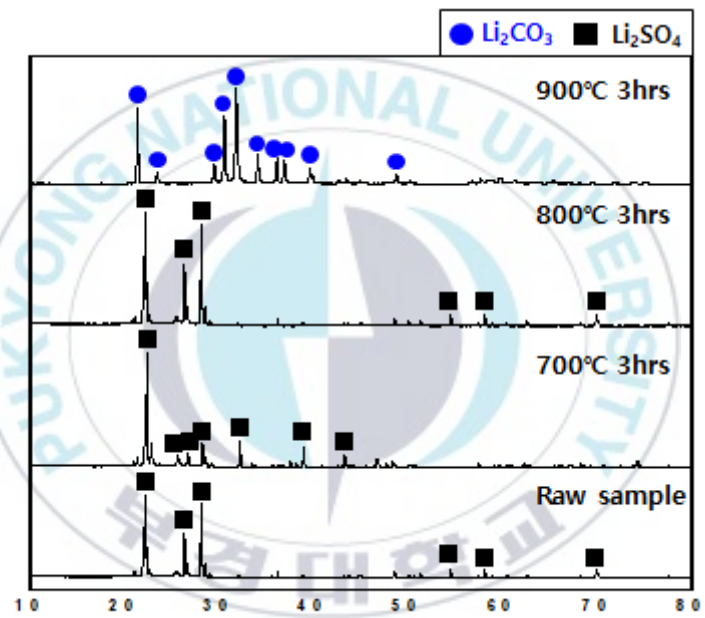


Fig. 4.7 Li_2SO_4 최적 열반응 온도 실험 결과

4.2.2.2 시간에 따른 영향

시간에 따른 황산리튬의 최적 열반응 조건 도출을 목적으로 다음과 같이 실험을 진행하였다. 실험조건은 공정온도 900℃이며, 황산리튬과 탄소과우더의 비율은 1:1을 유지하였고, 가스 유량은 CO₂ 가스를 분당 300cc로 공급하고, 승온속도는 10℃/min을 유지하였다. 이때 시간의 따른 변수로 30min, 1hr, 2hrs, 3hrs의 4가지 변수를 제시하였다.

실험결과 1hr 공정을 유지했을 때, 탄산리튬의 상변화가 일어나기 시작했지만, 이때는 잔류 황산리튬이 검출되었고, 2hrs 공정을 유지했을 때 완전한 상변화가 일어난 것으로 확인되었다. 따라서, 최적 공정시간은 2hrs으로 결정하였다. Fig. 4.8에는 반응시간에 따른 황산리튬(Li₂SO₄)의 상변화 실험결과를 나타내었다.

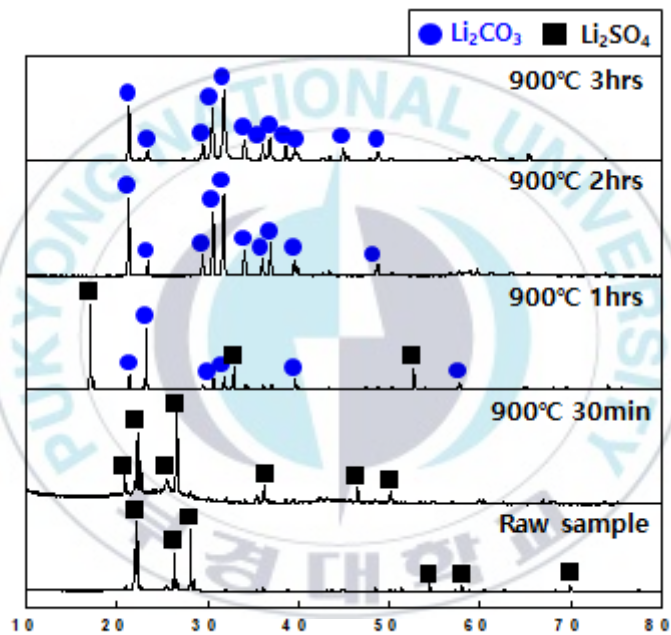


Fig. 4.8 Li_2SO_4 최적 열반응 시간 실험 결과

4.2.2.3 Carbon 함량에 따른 영향

Carbon 함량에 따른 황산리튬의 최적 열반응 조건을 도출하기 위해 다음과 같이 실험을 진행하였다. 실험조건은 공정온도 900℃이며, 공정시간은 2hrs이며, 가스 유량은 CO₂ 가스를 분당 300cc로 공급하고, 승온속도는 10℃/min을 유지하였다. 이때 Carbon 함량에 따른 변수로 황산리튬과의 비율을 각각 1:1, 1:2, 1:3의 3가지 조건으로 제시하였다.

실험결과 제시한 3가지 변수에서 모두 상변화가 일어났음을 확인하여, 최적의 Carbon 비율은 1:1로 결정하였다. Fig. 4.9에는 Carbon 함량에 따른 황산리튬(Li₂SO₄)의 상변화 실험결과를 나타내었다.

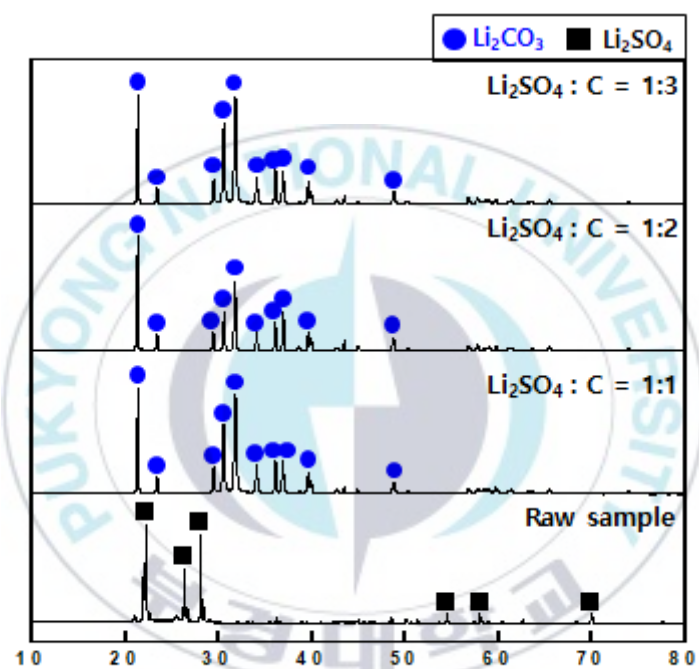


Fig. 4.9 Li_2SO_4 최적 열반응 Carbon 비율 실험 결과

4.2.2.4 가스 유량에 따른 영향

가스 유량에 따른 황산리튬의 최적 열반응 조건 도출을 목적으로 다음과 같이 실험을 진행하였다. 실험조건은 공정온도 900℃이며, 공정시간은 2hrs, 황산리튬과 탄소과우더의 비율은 1:1을 유지하였고, 승온속도는 10℃/min을 유지하였다. 이때 가스 유량에 따른 변수로 CO₂ 가스를 각각 100cc/min, 300cc/min, 500cc/min로 공급하는 3가지 변수를 제시하였다.

실험결과 가스 유량이 CO₂(g), 100cc/min에서는 황산리튬(Li₂SO₄)이 검출되어 상변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었고, CO₂(g), 300cc/min에서 탄산리튬으로 상변화가 일어나고 잔류 황산리튬이 검출되지 않아 상변화가 완전히 일어난 것으로 판단되어, 최적 가스 유량 조건은 CO₂(g), 300cc/min으로 결정하였다. Fig. 4.10에는 Carbon 함량에 따른 황산리튬(Li₂SO₄)의 상변화 실험결과를 나타내었다.

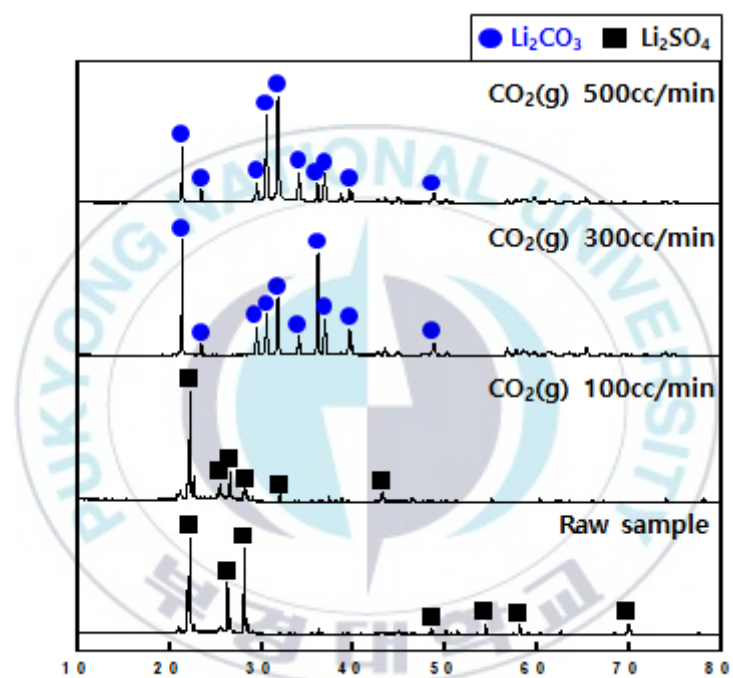


Fig. 4.10 Li_2SO_4 최적 열반응 가스 유량 실험 결과

4.2.3 최적의 Carbonation(CO₂ 열반응) 공정

LFP계 사용 후 리튬 이차전지의 양극활물질로부터 추출한 황산리튬으로부터 탄산리튬을 제조하기 위한 열반응 실험을 Fig. 4.11.과 같이 진행하였고, 최적의 열반응 공정조건의 4가지 주요 인자를 도출하였다. 각 인자는 온도, 공정시간, 탄소파우더와의 비율, 분위기(가스유량)으로 이에 대한 최적값을 Table 4.5.에 나타내었다.

열반응 공정을 통해 제조한 탄산리튬의 Li 회수율은 식(1)을 통해 계산할 수 있다. 이때 원시료 내 Li의 양은 $10\text{g} \times 0.977\%$ 로 0.0977g 이며, 회수한 탄산리튬은 0.298g 이고, 이때 Li함량은 $31.3\text{ wt.}\%$ 이다. 따라서 본 실험을 통하여 Li의 회수율이 95.69% 에 달하는 고순도의 탄산리튬을 회수할 수 있었으며, 회수한 탄산리튬의 분말과 용액의 사진을 Fig. 4.12.에 나타내었다. 본 공정으로 회수한 고순도의 탄산리튬은 산업용으로 재사용이 충분히 가능할 것으로 판단된다.

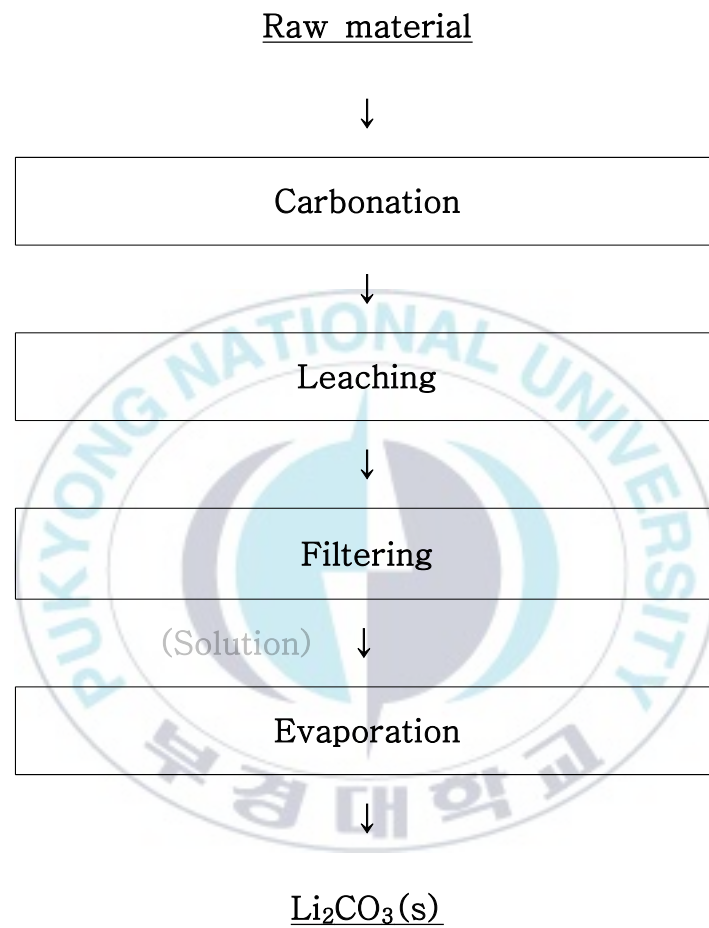


Fig. 4.11. 황산리튬의 최적 열반응 공정 모식도



Li_2CO_3 분말(a) Li_2CO_3 용액(b)

Fig. 4.12 회수한 Li_2CO_3 분말(a) 및 용액(b)

Table 4.5 황산리튬의 최적 열반응 공정 조건

온도	900℃
공정시간	2hrs
Li ₂ S ₄ : Carbon	1:1
분위기	CO ₂ gas(300cc/min)
승온(감온)속도	10℃/min

4.3 수침출 실험

4.3.1 수침출 시간에 따른 리튬 함유량 분석

Carbonation(CO_2 열반응) 공정으로 제조된 탄산리튬 분말에서 수침출 시간에 따른 침출 거동의 변화를 실험하였다. 실험조건은 고액비 1:30의 조건에서, 침출시간을 1hr, 3hrs, 5hrs의 세가지 변수로 적용하였다. 실험결과는 ICP분석을 통해 측정하였으며, 1hr 경과시 2,336ppm, 3hrs 경과시 2,343ppm, 5hrs 경과시 2,359ppm으로 시간에 따른 수침출 효율 변화는 거의 없는 것으로 확인하였으며, 해당 결과는 Table 4.6에 나타내었다.

4.3.2 증류수 비율에 따른 리튬 함유량 분석

수침출 공정에서 증류수의 비율에 따른 침출 거동의 변화를 실험하였다. 실험조건에서 침출시간은 1hr으로 고정하고, 고액비를 각각 1:10, 1:20, 1:30의 세가지 변수로 적용하였다. 실험결과는 ICP분석을 통해 측정하였고, 1:10비율은 2,318ppm, 1:20비율은 2,341ppm, 1:30비율은 2,432ppm으로 증류수의 양이 증가할수록 Li의 침출량이 증가하는 것을 확인하였고, 해당 결과는 Table 4.6에 나타내었다.

Table 4.6. 수침출 조건에 따른 리튬 함유량 거동

수침출 시간	Li(ppm)	고액비	Li(ppm)
1hr	2,336	1:10	2,318
3hrs	2,343	1:20	2,341
5hrs	2,359	1:30	2,432

제 5 장 결 론

본 연구에서는 과량 및 고농도의 무기산을 사용하여 모든 원소를 용액으로 침출 후 분리하는 기존의 공정과 달리, 사용 후 리튬인산철 배터리의 양극활물질인 LFP(LiFePO_4) 및 LMFP(LiMnFePO_4) 분말을 황산 용액(H_2SO_4)과의 침출 반응을 통해 불순물을 제외한 Li를 선택적으로 회수하는 공정에 관해 연구하였다. 또한, 열반응을 통한 탄산리튬의 제조와 Li 회수율을 높이기 위한 실험을 진행하였고, 이를 통해 황산 반응에서의 몰농도, 반응시간, 고액비의 제어인자와 열반응에서는 온도, 시간, 탄소함량 및 가스 유량을, 수침출에서는 고액비와 같은 최적 공정조건의 주요 인자를 도출하였다.

5.1 황산 반응

사용 후 리튬인산철 배터리의 양극활물질 분말과 황산 용액(H_2SO_4)과의 침출 반응을 통해 불순물을 제외한 Li를 선택적으로 회수하는 공정에 대해 연구하였다. Li 회수율을 높이기 위해 황산 용액의 몰농도, 교반 시간, 황산 용액과 LFP 및 LMFP 분말의 고액비 별 최적 조건을 도출하였다. 실험 후 여과 용액은 Li 함량 측정 및 회수율 산정을 위해 ICP-OES 분석을 실시하였으며, 이 용액은 400°C 조건에서 24h 건조하여 XRD 분석을 통해 잔류 불순물 유무 및 상분석을 실시하였다. 실험결과 사용 후 LFP 및 LMFP 분말로

부터 Li를 선택적으로 회수하기 위한 최적 공정조건은 LFP와 LMFP 모두 2M H_2SO_4 , 교반 시간 60분, 황산 용액과 LFP 및 LMFP 분말의 고액비 1:5로 도출되었으며, 이때 LFP의 경우 회수된 리튬 함량은 403.19mg으로 리튬 회수율이 99.79%이며, LMFP의 경우 회수된 Li 함량은 423.28mg이며, Li의 회수율은 99.86%를 달성하였다.

5.2 Carbonation(CO_2 열반응)

황산반응을 통해 침출하여 얻은 황산리튬으로부터 고순도의 탄산리튬을 제조하기 위하여 Carbonation 공정의 최적화 조건을 연구하였다. 고순도 탄산리튬의 회수율을 높이기 위한 주요 변수 parameter로 반응온도, 공정시간, Carbon 함량 비율 및 공급 가스의 유량을 선정하였으며, 이때, 승온(감온) 속도는 $10^\circ C/min$ 를 유지하였다. 실험 후에는 XRD 분석을 통해 황산리튬의 잔류 여부와 상 분석을 실시하였다.

실험을 통하여 도출한 Carbonation의 최적 공정조건은 온도는 $900^\circ C$, 공정시간은 2시간, Carbon의 함량 비율은 1:1이며, 가스 유량은 CO_2 gas(300cc/min)의 조건에서 최적값을 나타내었다. 이와 같은 최적 조건에서 리튬의 회수율은 95.69%를 달성하였다.

5.3 수침출

CO₂ 열반응으로 제조한 탄산리튬에서 수침출의 조건에 따른 침출 거동 변화에 관한 연구를 수행하였다. 수침출 공정의 주요 변수로는 수침출 시간과 증류수 비율에 따른 고액비의 2가지 인자로 실험하였다. 실험결과 시간에 따른 리튬 함유량 거동은 거의 영향이 없었으며, 고액비에서는 증류수 양이 증가할수록 리튬의 침출량이 증가하여, 수침출의 주요 인자는 고액비임을 확인하였다.

본 연구를 토대로 황산 용액(H₂SO₄)과의 침출 반응 및 Carbonation (CO₂ 열반응)을 이용한 탄산리튬의 제조 공법을 활용하여, 산업적으로 충분히 활용 가능한 고순도의 탄산리튬을 제조하였다. 또한, 해당 연구의 실험결과로서 과량의 고농도 무기산을 사용하는 기존 재활용 공정과 비교하여, 기존 대비 재활용 공정에서 발생하는 환경오염의 저감과 동시에, 공정의 간소화 및 효율증대 방안을 제시하였고, 이는 공정비용 절감을 통한 시장성 확보 측면에서도 충분한 경쟁력을 가질 것으로 판단된다. 즉, 해당 연구 결과를 활용하여 산업적으로 충분히 활용 가능한 고순도의 탄산리튬 재활용 공정에 대한 대안을 제시할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] Horiba T, Maeshima T, Matsumura T, Koseki M, Arai J, Muranaka Y, Journal of Power Sources vol.146, 2005, p.107
- [2] Sawai K, Yamato R, Ohzuku T, Electrochim. Acta, vol.51, 2006, p.1651.
- [3] Chen ZH, Amine K, J. Electrochem. Soc., vol.153, 2006, p.A1221
- [4] 정도양, 電力電子學會誌, 第11卷, 2006, p.20
- [5] 세계 에너지시장 인사이트, 제21-14호, 1-22(2021)
- [6] 대한민국 정부, 지속가능한 녹색사회 실현을 위한 대한민국 2050 탄소중립 전략, 2020
- [7] 지식산업정보원, 친환경차/자율주행차 R&D현황과 자동차부품/소재산업 경량화 전략, 651-656 (2015)
- [8] 신우철, 2차전지시장 보고서, 26-31 (2018)
- [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] C. K. Lee and N. H. Kim, Reductive leaching of LiCoO_2 in a sulfuric acid solution, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 10(6), 9-14 (2001)
- [11] 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)
- [12] 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)

[13] 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)

[14] L. Li et al., Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, Waste Management, 30, 2615-2621 (2010)

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

[16] 김형선, 조병원, 재활용을 통한 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질의 제조 방법, 이에 따라 제조된 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질, 리튬인산철 양극 및 리튬 이차전지, 10-1294335, 2012

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

[18] 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)

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

[20] 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)

[21] 정영민, 조원일, 리튬이온 이차전지 기술 동향과 미래전망, 세라미스트 제 13권 제1호, 40–46 (2010)

[22] 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)

[23] T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nishio, T. Saito, J. Power Sources, 54, 522(1995)

[24] S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda, J. Power Sources 54, 209(1995)

[25] L. P. L. M. Rabou, A. Roskam, J. Power Sources, 54, 316(1995)

[26] 이승원, 최수안, 리튬 이차전지용 양극활물질 개발 동향, 세라미스트 제 13권 제5호, 32–36 (2010)

[27] 정영민, 조원일, 리튬이온 이차전지 기술 동향과 미래전망, 세라미스트 제 13권 제5호, 7–13 (2010)

[28] Analysis of the Global Lithium-ion Battery Market, Frost&Sullivan (2014)

[29] Renewable and Sustainable Energy Reviews 60, 195–205 (2016)

[30]. 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)

[31] Basel convention, Partnership for action on computing equipement(PACE), Guidance Document on the environmental

[32] 환경기술개발사업, 대용량 폐리튬 이차전지 재활용 상용화 기술개발에 관한 연구, 8–10 (2016)

- [33] 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)
- [34] C. K. Lee and N. H. Kim, Reductive leaching of LiCoO_2 in a sulfuric acid solution, J. Korean Inst. of Resources Recycling, 10(6), 9-14 (2001)
- [35] Ermete A, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties" Journal Solid State Ionics, 170(3-4), 159-171.(2004)
- [36] Belov, D., & Yang, M. H. "Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions ". 12(7-8), 885-894. (2008).
- [37] 신선명, 주성호, 신동주, 왕제필, 리튬계 전지로부터 코발트 및 망간의 동시 회수 방법, WO2016114439A1, 2015
- [38] 김형선, 조병원, 재활용을 통한 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질의 제조 방법, 이에 따라 제조된 리튬 이차전지용 리튬인산철 양극활물질, 리튬인산철 양극 및 리튬 이차전지, 10-1294335, 2013
- [39] 박재호, 폐 리튬이온 2차전지의 양극재로부터 리튬을 회수하여 고순도 탄산 리튬을 제조하는 방법, 10-1682217, 2016
- [40] 신선명, 주성호, 연속열처리 방식 폐전지 처리장치 및 이를 이용한 리튬계 전지로부터 유가금속의 회수방법, 10-161695, 2014
- [41] Cai, G.; Fung, K. Y.; Ng, K. M.; Wibowo, C. Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation. Ind. Eng. Chem. Res., 53(47), 18245-18259 (2014)
- [42] Huan Li, Shengzhou Xing, Yu Liu, Fujie Li, Hui Guo, and Ge Kuang, Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO_4

Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, (5), 8017–8024(2017)

[43] 주서희, 최권영, 반성호, 엄준호, 복합 전이금속산화물계 전구체 및 이의 제조방법, 상기 전구체를 이용한 양극활물질, 10-1768374 (2017)

