



## 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

리튬이온전지 양극활물질  
NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) 공정부산물로부터  
수산화리튬과 유가금속 회수 연구

2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

황 종 하

공 학 석 사 학 위 논 문

리튬이온전지 양극활물질  
NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>) 공정부산물로부터  
수산화리튬과 유가금속 회수 연구

지도교수 왕 제 필

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2023년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

금 속 공 학 과

황 종 하

황종하의 공학석사 학위논문을  
인준함.

2023년 02월 17일



위 원 장 공학박사 이 정 훈 (인)

위 원 공학박사 김 행 구 (인)

위 원 공학박사 왕 제 필 (인)

# 목 차

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| I. 서론 .....                           | 1  |
| 1. 연구 배경 및 목적 .....                   | 1  |
| II. 이론적 배경 .....                      | 3  |
| 1. 전지의 개요 .....                       | 3  |
| 1) 1차전지 .....                         | 3  |
| 2) 2차전지 .....                         | 6  |
| 2. 리튬이온전지의 개요 .....                   | 7  |
| 1) 리튬이온전지의 원리 .....                   | 7  |
| 2) 리튬이온전지의 구성 .....                   | 9  |
| 3. 전기자동차의 리튬이온전지 .....                | 12 |
| 1) LFP(LiFePO <sub>4</sub> ) .....    | 14 |
| 2) NCM(LiNiCoAlO <sub>2</sub> ) ..... | 16 |
| 3) NCA(LiNiCoAlO <sub>2</sub> ) ..... | 18 |
| 4. 수산화리튬(LiOH) .....                  | 20 |
| 5. 리튬이온전지 재활용의 필요성 .....              | 23 |
| 6. 리튬이온전지의 재활용 기술 동향 .....            | 24 |
| 1) 습식 재활용 기술 .....                    | 24 |

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| 2) 건·습식 재활용 기술 .....                         | 25        |
| <b>III. 실험 재료 및 방법 .....</b>                 | <b>26</b> |
| 1. 개요 .....                                  | 26        |
| 2. 열중량 분석 .....                              | 30        |
| 3. H <sub>2</sub> gas 분위기 열반응 .....          | 31        |
| 4. 수침출 .....                                 | 33        |
| 5. 감압여과 및 건조 .....                           | 35        |
| 6. 자력 분리 .....                               | 35        |
| <b>IV. 실험 결과 및 고찰 .....</b>                  | <b>38</b> |
| 1. H <sub>2</sub> gas 열반응을 통한 상분리 및 환원 ..... | 38        |
| 1) 온도 조건 .....                               | 38        |
| 2) 유지 시간 조건 .....                            | 40        |
| 2. 수침출 및 여과 .....                            | 42        |
| 1) 침출 시간 조건 .....                            | 44        |
| 2) 고액비 조건 .....                              | 46        |
| 3. 자력 분리 .....                               | 49        |
| <b>V. 결론 .....</b>                           | <b>52</b> |
| <b>VI. 참고문헌 .....</b>                        | <b>54</b> |

Recovery of Lithium Hydroxide and Valuable Metals from Process  
By-products of Lithium Ion Battery Cathode Active Material  
NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)

Jong-Ha Hwang

Department of Metallurgy, The Graduate School, Pukyong National  
University

**Abstract**

Lithium ion batteries are widely used throughout real life and industry due to their high output and high energy density. The cathode active material, which greatly affects the performance of a lithium ion battery, determines the capacity and average voltage of the battery as a storage of lithium ions. LCO (LiCoO<sub>2</sub>)-based cathode active materials have been used in most small electronic devices such as smartphones and laptops. Research is progressing in the direction of high power and high energy density. Currently, major countries are encouraging the production and distribution of eco-friendly electric vehicles by strengthening automobile fuel efficiency regulations and carbon dioxide emission standards. It is expected that more than 30% of global vehicles will be electric vehicles by 2040, and a rapid increase in supply is expected accordingly. Accordingly, it is expected that the number of batteries will exceed 80,000 after using domestic electric vehicles in 2029, and it is predicted

that there will be problems with battery disposal after rapidly increasing use. Currently, recycling of used lithium ion batteries is mostly a process of leaching valuable metals using acid or alkali, which may cause secondary environmental pollution as well as treatment costs due to process by-products such as waste liquid. Therefore, in this study, research was conducted to develop an eco-friendly dry process for recovering lithium and valuable metals from lithium ion battery cathode active materials, and H<sub>2</sub> thermal reaction, water leaching, and magnetic separation from process by-products of lithium ion battery cathode active materials NCA (LiNiCoAlO<sub>2</sub>). Lithium hydroxide, Ni, and Co were recovered through the process. First, NCA was phase-separated and reduced through H<sub>2</sub> thermal reaction, and at this time, the effect of reaction temperature and holding time was investigated. Second, the phase-separated Li, Ni, and Co were water-leached using the difference in solubility in water, followed by filtration and drying to recover lithium hydroxide powder. At this time, the effect of water leaching time and solid-liquid ratio was investigated. Finally, Ni and Co mixture powders, which are water leaching residues, were separated through magnetic separation. As a result, lithium hydroxide was recovered from the by-products of the NCA process, and the recovery rate of Li was calculated as 92.30%. It was confirmed that the purity of the Ni powder was 95.44% and the purity of the Co powder was 95.98%.



# I. 서 론

## 1. 연구 배경 및 목적

리튬이온전지는 출력, 에너지 밀도, 충방전 수명, 자기 방전 효율이 뛰어나 휴대형 소형기기부터 전기자동차(EV)나 전력 저장 시스템(ESS)과 같은 중, 대형의 제품까지 실생활과 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 이 전지를 구성하는 핵심 부품 소재 가운데 원가 비중이 약 40%로 가장 높고 성능에 영향을 많이 주는 것이 양극재이다. 양극재는 내부에 전지의 용량과 평균 전압을 결정한다. 양극재의 전구체인 양극활물질은 이차전지를 생산하는데 가장 핵심적인 재료로, 구성하는 재료에 따라 LCO(LiCoO<sub>2</sub>, 리튬코발트), NCM(LiNiCoMnO<sub>2</sub>, 리튬니켈코발트망간), NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>, 리튬니켈코발트알루미늄), LMO(LiMnO<sub>2</sub>, 리튬망간), LFP(LiFePO<sub>4</sub>, 리튬철인) 등으로 구성되어 있다.

대부분의 스마트폰, 노트북과 같은 소형 전자기기의 경우 LiCoO<sub>2</sub> (LCO)계 양극소재가 사용되고 있었지만, 낮은 에너지 밀도 때문에 전기차와 같은 고출력을 요구하는 중, 대형의 제품에는 적합하지 않았다. 또한 주성분인 코발트의 높은 가격 및 가격 변동성 때문에 원가절감을 위해 코발트 성분의 일부를 니켈, 망간 등으로 대체한 3원계 양극소재인 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (NCM)계 또는 Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (NCA)계 양극소재로 대체되었다.<sup>[1]</sup>

이차 전지는 IT, 전기자동차, ESS에서부터 로봇에 이르는 다양한 분야

의 핵심으로 산업적 중요성이 확대되는 추세이다. 매년 수요량이 증가하고 있으며, 수요 증가의 주요 원인은 급격한 전기차 보급 증가이다. 현재 주요 국가들은 자동차 연비 규정 및 이산화탄소 배출량 허용기준을 강화하며 친환경 전기 자동차 생산 및 보급을 장려하고 있다.<sup>[2]</sup> 현재 국내는 그린 뉴딜 정책이 확대되며 전기자동차 보급 확대를 위한 각종 정책을 마련하고 있다.<sup>[3]</sup> 2040년 전세계 자동차의 30% 이상이 전기차가 될 것으로 예상되고 있으며, 그에 따라 급격한 보급 증가가 예상된다.<sup>[4]</sup> 이에 전문가들은 ‘29년 국내 기준 전기차 사용 후 배터리는 8만 개 이상이 될 것으로 예상되며, 급속도로 증가하는 사용 후 배터리 처리 문제가 발생할 것’이라 예측하였다.<sup>[5]</sup> 국내외로 전기자동차 사용 및 보급이 늘어나고 있으며, 이에 따라 사용 후 배터리 처리 기술에 관한 연구개발이 지속적으로 증가하는 추세이다.

리튬이온전지에 존재하는 리튬은 공기 중의 수분과 만나면 급격히 산화하여 폭발할 가능성이 있으며, 유기 전해액 내에 함유된 전해액이나 리튬염을 매립할 경우 심각한 토양오염을 야기할 수 있다. 현재 보편적인 리튬이온전지 재활용 기술은 습식 공정과 건·습식 공정을 혼합한 기술로, 유가금속 및 리튬을 중국에는 산 침출을 통해 회수하므로 공정 중 발생하게 되는 산 폐액으로 인한 환경적인 문제를 안고 있다. 따라서 이를 해결할 수 있는 친환경적인 공정개발이 필요하다.

이에 본 연구에서는 리튬 이온 전지 양극활물질 NCA 공정부산물을  $H_2$  열반응과 수침출, 자력 분리를 통해 양극활물질로부터 수산화리튬(LiOH) 제조 및 유가금속 (Ni, Co)을 분리하여 회수함으로써, 용해를 위한 높은 에너지를 요구하지 않으며 산을 사용하지 않고 탄소배출 없는 친환경적인 공정에 대한 연구를 진행하였다.

## II. 이론적 배경

### 1. 전지의 개요

#### 1) 1차 전지

화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 전지로서, 화학변화 과정이 비가역적이거나, 가역적이라도 충전이 용이하지 않은 전지이다. 즉, 방전한 뒤 충전으로 본래의 상태로 되돌릴 수 없는 비가역적 화학반응을 하는 전지로 대표적 1차전지에는 망간 건전지와 알카라인 건전지가 있으며, 보통 1.5V 정도의 전압을 가진다.

망간 건전지는 1877년에 프랑스의 G. 르클랑세가 고안하여 르클랑세 전지라고도 하며, 단순히 망간 건전지라고도 한다. 음극에 아연, 양극에 탄소 봉을 사용하고, 전해액으로는 염화암모늄과 염화아연의 혼합물을 사용하는 대표적인 1차 전지이다.

알카라인 건전지는 전지용량이 크고 내부저항이 적어 부하가 큰 장시간 사용에 적합한 전지이며, 원통형과 코인형으로 분류된다. 주요 재료로는 양극재료(이산화망간), 음극재료(아연), 전해액(수산화칼륨 수용액), 전해질(수산화칼륨, 수산화나트륨), 세퍼레이터(폴리올레핀, 폴리아미드계 부직포) 등이다.

1차 전지의 원리는 서로 다른 두 개의 금속 전극을 전해액에 담가 연결하면 발생하는 전위차를 이용한다. 전해액인 질산용액에 용해된 아연은 양

이온( $\text{Zn}^{2+}$ )이 되므로 아연전극은 음전하를 띠게 된다. 그리고 질산용액 속의 수소이온( $\text{H}^+$ )과 아연이온( $\text{Zn}^{2+}$ )이 만나 서로 반발하여 구리전극에 모이게 되므로 양전기를 띠는 구리전극이 된다. 구리전극(+)과 아연전극(-) 사이의 외부에 저항을 접속하면 구리전극(+)에서 아연전극(-)으로 직류 전류가 흐르게 된다. 그러나 이러한 전극에서는 전기에너지를 공급하여도 질산용액 속에 녹아있는 아연이 다시 아연전극으로 되돌아갈 수 없다. 이렇듯 화학에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있으나 역으로 전기에너지를 화학에너지로 변환시키지 못하는 비가역적인 전지를 1차 전지라 한다.<sup>[6]</sup>



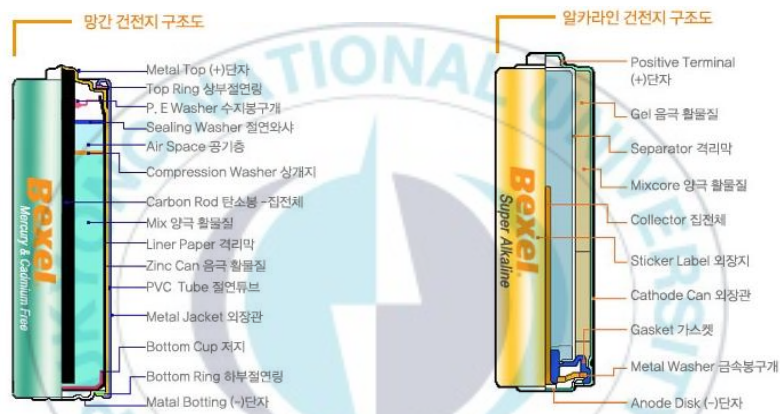


Fig. 2.1 Manganese battery and Alkaline battery

## 2) 2차 전지

화학에너지와 전기에너지 간의 상호변환이 가역적이어서 충전과 방전을 반복할 수 있는 전지를 의미하며, 특히 소형 2차전지는 휴대폰, 노트북컴퓨터, 캠코더, PDA, 전동공구 등에 전원으로 사용된다. 2차전지로는 납축전지, 니켈카드뮴전지, 니켈수소전지, 리튬이온전지 등이 있다.

납축전지는 대부분의 연료자동차의 기초전원으로 이용되고 있으며, 저가로 제조 가능하고 넓은 온도조건에서 고출력을 낼 수 있다. 안정된 성능을 발휘하나, 비교적 무겁고 에너지 저장밀도가 높지 않다. 셀(cell) 정격전압은 2V이고, 방전종지전압은 1.75V이다. 방전종지전압 이하로 셀 전압이 낮아지면 극판의 황산화가 촉진되어 최종적으로는 더 이상 충전이 불가능해진다. 충방전 시 고체와 액체 사이를 넘나들기 때문에 필연적으로 손실이 발생하는데, 이것이 수명 종료의 원인이다.<sup>[7]</sup>

니켈 카드뮴 전지는 저용량이지만 상당히 높은 방전율과 안정성을 가져 -30℃의 혹한에서도 제 기능을 발휘하며, 이로 인해 극한조건의 비상조명으로 많이 사용되고 있다. 하지만 메모리 효과와 유해한 카드뮴의 사용으로 인해 사용을 기피하는 추세이다.<sup>[8]</sup>

니켈 수소 전지는 니켈 카드뮴 전지와 동작전압이 같고 구조적으로도 비슷하지만 음극에 수소흡장합금을 채용하여 에너지 밀도가 높아 전기자동차 용으로 각광받았다. 수소를 이용하여 카드뮴보다는 비교적 무해하나, 수소를 전극으로 쓰는 기술이 난해하여 가격이 비싼 단점이 있다.<sup>[9]</sup>

리튬이온전지는 리튬 금속을 전극에 도입하여 안전성 면에서는 불완전한 형태로, 보호회로를 채용해야 한다. 높은 에너지 저장밀도와 소형, 박형화가 가능하다.

## 2. 리튬 이온 전지의 개요

### 1) 리튬이온전지의 원리

이차전지의 기본 원리는 전기 화학적 산화-환원 반응에 의해 발생하는 이온의 이동으로 전기를 발생시키고 그 반대 과정으로 충전되는 원리이다. 리튬이온전지는 일반적으로 리튬 이온을 포함하는 전이금속산화물을 양극 재료로, 탄소를 음극재료로 사용하며 전해질은 액체 전해질을 사용한다. 양극과 음극의 전위가 서로 다르기 때문에, 이때 발생하는 물질의 고유 에너지 차이로 인한 전위차를 이용한다. 양극과 음극 물질의 산화 환원반응으로 화학에너지를 전기에너지로 변환시킨다. 산화 환원 반응에 의해 리튬 이온과 분리된 전자가 도선을 따라 음극과 양극 사이를 오갈 때 전기가 발생하며, 리튬 이온에서 분리된 전자가 양극에서 음극으로 갈 때 음극에서 환원되며 에너지를 저장(충전)하고, 음극에서 양극으로 갈 때 양극에서 환원되어 에너지를 방출(방전)한다. 리튬 이온의 이동은 충전 시에는 양극에 존재하는 리튬이온이 음극의 layer 사이로 이동하고, 방전 시에는 음극의 layer 사이에 저장되어 있던 리튬이온이 양극의 LiCoO layer 사이로 이동한다.



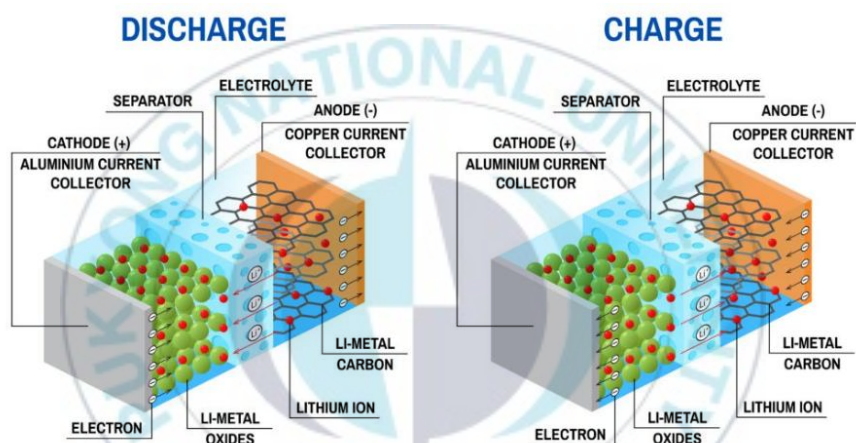


Fig. 2.2 Principle of lithium ion battery



## 2) 리튬 이온 전지의 구성

리튬이차전지 산업은 크게 셀 제조업과 소재산업으로 분류할 수 있다. 셀 제조업은 이차전지를 생산하는 것이며, 소재산업은 리튬이차전지를 이루는 양극활물질, 음극활물질, 분리막, 전해질을 생산하는 것이다. 소재산업은 양극재, 음극재, 전해질, 분리막으로 구성되며 스마트폰, 전기자동차 등 각각의 응용처에서 요구하는 성능에 맞추어 다양한 성능의 이차전지가 개발되고 있으며, 셀 제조업에서는 소형 이차전지의 경우 주로 스마트폰 등 휴대용 전자기기에서 사용되며 중대형 이차전지의 경우 전기자동차 대용량 에너지저장장치 등에 사용되는 이차전지를 생산하고 있다.<sup>[10]</sup>

리튬 이온 전지의 4대 구성 요소로는 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)이 있다. 양극은 실제 전지에 사용되기 위해 전극으로 구성되어야 하며, 양극전극의 구성요소로는 활물질인 양극재, 전기가 모이는 집전체, 전자전도통로인 도전재 및 전극 내에서 구성요소들에 대해 결합력을 제공하는 바인더로 구성된다. 전극을 만드는 공정은 양극재 도전재 및 바인더를 일정한 비로 혼합한 후 유기용매인 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 사용하여 슬러리를 제조한 후 집전체에 코팅 및 건조하여 얻어진다. 양극재는 리튬 산화물로 구성되며, 양극에서 배터리 전극 반응에 관여하는 물질을 양극 활물질이라 한다. 리튬과 금속 성분 조합으로 구성되며 금속 종류와 비율에 따라 서로 다른 특성을 가진다. 니켈은 고용량, 망간과 코발트는 안전성, 알루미늄은 출력 특성이 있다. 즉, 어떤 양극 활물질을 사용했는가에 따라 저장되는 전자 수가 달라지며, 배터리의 용량과 전압이 결정된다. 양극재의 요구특성은 다음과 같이 여섯 가지로 나타낼 수 있다. 우선, 많은 양의 리튬이온이 삽입-탈리되며, 충,방전 과정

의 에너지 효율을 높이기 위해서는 넓은 범위의 조성에서 가역적인 반응과 일정한 평탄전위를 나타내야한다. 다음으로 단위 무게 또는 단위 부피당 고용량을 갖도록 가볍고, 구조가 치밀해야 하며, 고출력을 위해서는 전자전도도와 이온전도도가 높아야 한다. 셋째, 높은 사이클 효율을 가져야한다. 양극 또는 음극에서 리튬이온의 순환과 관계없는 부반응이 일어나면 효율이 낮아진다. 넷째, 결정구조의 비가역적 상전이는 전지의 수명을 단축시키기 때문에 충, 방전 시 이러한 상전이가 일어나지 않아야 한다. 또한 결정격자의 부피변화가 크면 활물질이 집전체로부터 탈착되어 용량이 감소한다. 다섯 번째, 전해질 등과 반응하지 않도록 화학적, 전기화학적, 열적으로 안정해야한다. 마지막으로 입자가 구형이며 입도의 분포 범위가 좁아야한다. 이는 입자들 사이의 접촉효율과 함께 전기전도도를 향상시키고, 극판을 만들 때 집전체인 알루미늄 박막에 손상을 주지 않도록 하기 위함이다.<sup>[1]</sup>

음극은 초기에 음극재료로 리튬 금속을 사용하였으나, 낮은 용융온도와 리튬전극 표면의 덴드라이트 성장물이 전지의 내부 단락을 일으켜 비가역성이 나타나였다. 이에 리튬 삽입이 가능한 탄소계 재료를 사용하게 됨으로서 리튬 금속전극의 안전성 문제를 해결 할 수 있었고, 더욱이 탄소재료는 리튬과의 전기화학 반응 전위가 리튬 금속에 가까우며, 결정구조의 변화가 적어서 지속적인 산화환원 반응이 가능하여 전지 적용 시 우수한 사이클 수명을 나타낼 수 기반을 제공할 수 있었다. 음극활물질은 고용량, 높은 충전 및 방전 효율, 리튬의 삽입 및 탈리 시 가역성이 좋아야 하며 높은 안정성, 과전압이 작고 에너지 효율이 좋아야 한다.<sup>[11-12]</sup>

전해질은 양극과 음극에 리튬이온의 전달 매개체로 전해질염, 유기용매 및 첨가제로 구성된다. 액체 전해질의 요구특성은 첫째로, 이온 전도도가 높아야 한다. 충방전 시 두 전극에서 리튬이온이 출입하는 속도와 전해질

용액 내에서의 리튬 이온의 이동속도가 중요하기 때문이다. 둘째로, 전극에 대한 화학적, 전기 안정성이 높아야 한다. 리튬이온전지는 양/음극에서 전기 화학적 반응이 일어나므로, 전해질은 음극과의 환원반응, 양극과의 산화 반응을 고려하여 전기적으로 안정해야 한다. 셋째로, 사용가능한 온도 범위가 넓어야 한다. 굳거나 증발되면 리튬 이온의 이동이 제한받기 때문이다. 넷째로, 안정성이 우수해야 한다. 발화, 연소, 폭발에 대응하여 발화점이 높을수록 좋다. 또한 누액 등에 대비하여 독성이 낮아야 한다.<sup>[13]</sup>

분리막은 다공성 고분자로 이루어진 필름으로, 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하는 전기적 절연체이다. 절연성과 더불어 과전류가 흐를 시 기공을 차단하여 전지의 회로를 차단하는 안전장치의 기능 또한 수행한다. PE, PP계 물질은 이온 전도도가 높으며, 단락에 의한 전지의 내부온도 상승 시 다공성 기공들을 차단하는 절연막으로도 기능할 수 있어 가장 널리 사용된다. 하지만 기계적인 강도가 취약하고 열에 대한 내성이 약하여 리튬이온전지의 폭발사고 시 주요 요인으로 지목된다.

### 3. 전기자동차의 리튬이온전지

전지의 특성을 말할 때 가장 중요한 것이 바로 용량과 출력이다. 리튬이온전지의 용량과 출력 특성은 주로 양극이 결정짓는다. 리튬은 반응성이 커 자연 상태에 있을 때에는 리튬 원소로 있지 않고, 리튬(Li)과 산소(O)가 만난 리튬산화물(Li + O) 형태로 존재한다. 산화물 상태가 안정하므로 배터리 양극에도 리튬산화물 형태로 리튬이 존재하는데, 리튬산화물처럼 양극에서 배터리 전극 반응에 관여하는 물질을 '활물질'이라고 한다. 어떤 양극 활물질을 사용하는가에 따라 저장되는 전자( $e^-$ )의 수가 달라지기 때문에 배터리 용량과 전압이 결정된다.

리튬이온전지의 양극활물질에 요구되는 특성은 높은 에너지 밀도, 사이클 안전성, 삽입 및 탈리의 속도, 저렴한 가격, 안정성 등이다. 이 특성들은 양극활물질의 구조 및 구성하는 재료에 크게 영향을 받는다. 최근 전기자동차 리튬이온전지 양극활물질의 연구방향은 High-Ni 양극활물질로, 층상구조의 전이금속 산화물 중 Ni 함량이 80% 이상인 양극활물질을 말한다. 양극 물질로 많이 활용되는 전이금속은 Ni, Co, Mn으로, 이 중 Ni은 +2가부터 +4가까지 가수 변화가 가능하다. 이에 따라 Ni 함량이 높아지면 저장할 수 있는 리튬 이온의 개수가 다른 전이금속에 비해 2배가 되며, 이에 따라 용량이 증가한다.<sup>[14]</sup>

현재 전기자동차용 배터리의 양극 소재는 주로 LFP, NCM, NCA 등이 사용되고 있으며, 이 중에서도 배터리의 에너지 밀도를 높이기 위해 Ni 함량을 높인 High-Ni 양극소재의 개발이 주목받고 있다. 배터리의 에너지 밀도가 높으면 동일한 용량의 배터리를 더 적은 무게와 작은 부피로 전기자동차에 탑재할 수 있다. 이는 전기자동차의 핵심과제인 주행거리와 직접

적인 연관이 있으며, 또한 고가이며 가격변동성이 높은 Co를 대체함으로써 생산 원가를 절감할 수 있어 기술개발이 활발히 진행 중이다.

Table 2.1 Characteristics of each type of cathode active material

| 구분     | LCO              | NCM                                                     | NCA                                                     | LMO                       | LFP               |
|--------|------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| 분자식    | $\text{LiCoO}_2$ | $\text{Li}[\text{N}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ | $\text{Li}[\text{N}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ | $\text{LiFePO}_4$ |
| 구조     | Layered          | Layered                                                 | Layered                                                 | Spinel                    | Olivine           |
| 전지용량   | 145mAh/g         | 120mAh/g                                                | 160mAh/g                                                | 100mAh/g                  | 150mAh/g          |
| 작동전압   | 3.7V             | 3.6V                                                    | 3.6V                                                    | 4.0V                      | 3.2V              |
| 안전성    | 높음               | 다소 높음                                                   | 낮음                                                      | 높음                        | 매우 높음             |
| 수명     | 높음               | 보통                                                      | 높음                                                      | 낮음                        | 높음                |
| 제작 난이도 | 쉬움               | 다소 어려움                                                  | 어려움                                                     | 다소 어려움                    | 어려움               |
| 용도     | 소형               | 소형/중대형                                                  | 중형                                                      | 중대형                       | 중대형               |

## 1) LFP(LiFePO<sub>4</sub>)

Olivine 구조를 갖는 LiFePO<sub>4</sub>의 이론적 용량은 170mAh/g이며, 친환경적이고 구성하는 원재료가 매우 저렴하다. 충방전 간 구조의 유사성으로 인해 우수한 사이클 및 열안정성을 가지고 있어 전기자동차(EV)용 배터리로 주목받고 있다. Olivine계는 2차원 리튬 확산 채널을 가지고 있다. 이는 산소의 구조가 육방 밀집 충전되어 강하게 결합하기 때문에 Li<sup>+</sup>의 이동이 원활하지 못하며 이로 인해 낮은 전기전도도를 갖는다. 이에 대한 극복 방안으로 입자 크기를 줄이거나 도전성 카본 코팅의 연구가 활발히 진행되었으나, 입도를 줄이면 전극밀도 또한 줄어들며, 코팅 함량을 높이면 에너지 밀도 저하가 수반되기 때문에 개발에 난항을 겪었으나, 탄소 코팅과 입자의 미세화를 통해 이러한 문제점들을 극복하여 최근에는 대규모 전력 저장 장치나 전기자동차에 사용되고 있다. 제조원가가 저렴하고 NCM 배터리와 비교해 안정성이 높지만, 에너지 밀도가 떨어지고(약 3.4V) 주행거리가 짧은 것이 한계로 지적되어 왔다. 기술의 발전으로 LFP의 에너지 밀도가 많이 향상되었으며, 인플레이션의 여파로 가격 경쟁력이 부각되어 현재 전기차 업계에게 각광받고 있다.<sup>[15]</sup>

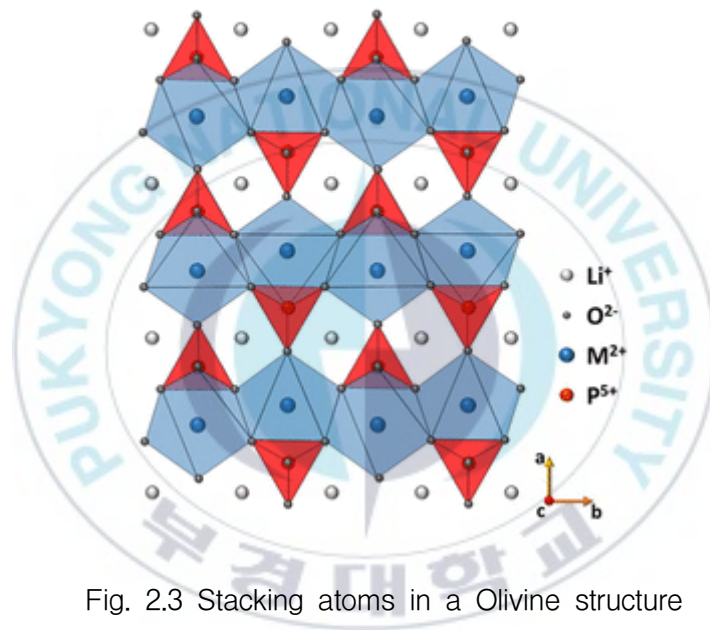


Fig. 2.3 Stacking atoms in a Olivine structure



## 2) NCM(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)

최근에는 LCO, LNO, LMO의 장점을 혼합한 3원계 양극활물질이 주목받고 있으며 니켈, 코발트, 망간의 3가지 금속이 주성분을 이루고 있다. Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>의 삼성분계 양극활물질은 LiCoO<sub>2</sub>와 같은 층상구조의 양극활물질로 작동 전압 및 용량 또한 LiCoO<sub>2</sub>와 비슷하지만 Co의 일부를 Ni, Mn로 대체함으로써 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 저렴한 가격을 가지며 고전압 영역에서 안정성을 가질 수 있다는 장점을 가진다.<sup>[15]</sup> Ni, Co, Mn을 주 성분으로 갖는 3성분계 High-Ni NCM계 양극활물질은 LiNiO<sub>2</sub>의 고 에너지 밀도, LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 성능, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 안정성의 장점들을 고루 갖추고 있다. Ni은 전지에서 고용량화에 도움이 되는 원소이며, Mn은 가격이 저렴하고 안정성을 높인다. 또한 Co함량을 조절해줌으로써 고출력특성을 가지게 해주는 원소로써 적절한 비율로 혼합하여 양극 활물질을 제조할 경우 높은 효율의 전지를 제조할 수 있다.<sup>[16]</sup> Ni, Co, Mn 금속간 조성에 따라 다양한 용량, 출력, 안정성 등의 특성이 나타난다. Li/M비 1.0 이상의 조성에서 전지 특성 향상이 보고되어 왔으며, 전기차 적용을 목적으로 Li/M비가 1.0 이상으로 설계된 제품이 개발되었다.<sup>[15]</sup> 현재는 Ni 함량을 극한으로 끌어올려 점차 Co 함량을 최소화하는 조성으로 개발되고 있으며 그로 인한 문제점인 안정성 향상을 위한 연구가 주를 이룬다.<sup>[17]</sup> 현재 NCM계 양극활물질은 주로 전기자동차용 고용량 양극재로 적용되고 있다.



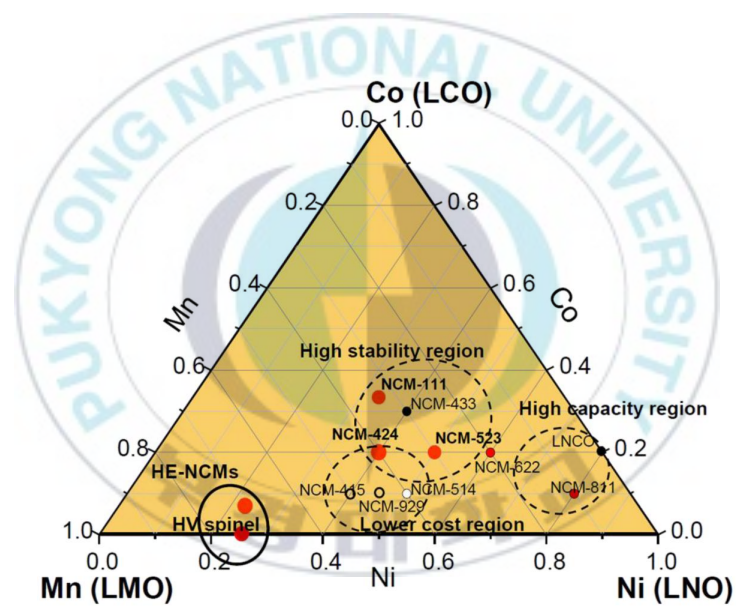


Fig. 2.4 NCM(LiNiCoMnO<sub>2</sub>) composition diagram

### 3) NCA(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)

대표적인 High-Ni 양극활물질로 Ni이 85% 이상 함유되어있다. 전기 자동차 시장 확대와 더불어, 더 높은 용량과 긴 수명, 그리고 저렴한 가격 등의 요구 사항을 충족하는 리튬이온배터리를 개발하기 위해 산업계, 학계 및 전문 연구기관에서 다양한 소재 개발 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 그 중 층상구조의 NCA 양극재는 높은 이론 용량( $280\text{mAhg}^{-1}$ )과 작동전압 (3.6V)를 가져 집중적으로 개발되고 있는 양극재 중 하나이다. 전기자동차의 핵심인 주행 거리는 탑재된 배터리의 에너지 밀도에 의해 결정되며, Ni 함량이 증가하면 에너지 밀도가 향상되기 때문에 고니켈화 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 고가의 Co를 Ni로 일부 대체함으로써 에너지 밀도를 높이는 동시에 생산 원가 절감이 가능하다. 하지만 Ni 함량이 높아질수록 수명 및 열적 안정성이 급격히 하락한다. 이는  $\text{Ni}^{4+}$  이온의 불안정성으로 인해 전해액과 부반응이 일어나며, 충방전 시 미세 균열로 전해액이 침투하여 입자 전반에 걸친 부반응이 일어날 수 있다. 또한  $\text{Li}^+$ 와 크기가 비슷한  $\text{Ni}^{2+}$ 가 서로 자리를 교체하는 현상인 cation mixing이 발생하며,  $\text{Li}^+$  층에 존재하는  $\text{Ni}^{2+}$ 가 산화물을 형성하여  $\text{Li}^+$ 의 이동을 방해한다. 이로 인해 방전용량, 율특성 등의 전기화학적 성능에 악영향을 미친다.<sup>[18-21]</sup> 이를 방지하기 위해 중심부부터 표면으로 갈수록 Ni 함량이 줄어드는 농도 구배형 양극활물질을 개발하거나, 도핑과 코팅을 통해 개선하는 연구가 진행중이며, 현재는 Ni 함량이 88% 이상인 NCA 양극소재가 상용화되어 있다.<sup>[25]</sup>

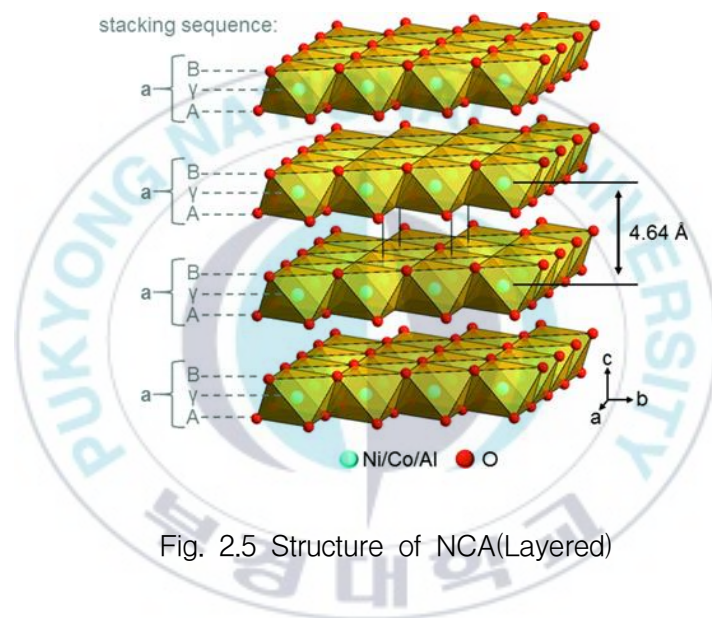
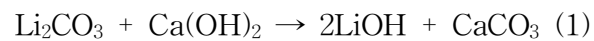


Fig. 2.5 Structure of NCA(Layered)

#### 4. 수산화리튬(LiOH)

전기자동차의 수요가 늘어지면서, 높은 에너지 밀도와 출력을 가지며, 고가의 Co 함량을 줄여 생산비 절감이 가능한 High-Ni 리튬이온전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 따라 High-Ni계 리튬이온전지 양극활물질인 NCM, NCA계 양극재의 개발과 관련해 원료물질로써 Ni과 합성이 용이한 수산화리튬(LiOH) 제조의 연구가 진행되고 있다.<sup>[22]</sup> Ni은 합성 온도가 높아질수록 리튬과 합성이 잘 되지 않는다. 수산화리튬의 녹는점은 462℃이고, 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)의 녹는점은 723℃이다. 수산화리튬은 탄산리튬에 비해 녹는점이 낮아 양극활물질의 합성 온도를 낮출 수 있으며, 이로 인해 양극의 결정 구조를 손상시키지 않아 cation mixing을 억제하여 배터리의 안정성과 수명을 향상시킨다.<sup>[23-24]</sup> 리튬의 생산은 원료에 따라 광석으로부터 채굴하는 방법과 염호에서 수득하는 방법이 있다. 광석으로부터 채굴하는 경우, 중국, 호주에서 채굴되는 리튬의 품위 0.5~3.7%의 광석으로부터 열처리 후 산침출, 알칼리를 통한 침출 후 전해 채취, 탄산화 반응을 통하여 수산화리튬 및 탄산리튬을 생산한다<sup>[24]</sup>. 염호로부터 수득하는 경우, 보편적으로 남아메리카 지역에서 발생하는 리튬 함량 0.06~0.15%의 염호에서 증발, 농축, 불순물 제거 공정을 거쳐 탄산리튬의 형태로 생산한다. 또한 사용 후 리튬이온전지를 분쇄, 분급, 산침출, 탄산화를 거쳐 탄산리튬을 회수한다<sup>[25-26]</sup>. 현재 리튬이온전지 제조에 사용되는 리튬원은 탄산리튬과 수산화리튬이지만, 전지의 전기화학적 특성을 높이기 위하여 사용되는 리튬의 경우 탄산리튬보다 수산화리튬을 선택하며, 이에 따라 수산화리튬의 사용량이 증대하고 있다. 수산화리튬의 제조방법은 크게 2가지이다. 리튬을 함유하는 전구체 원료로부터 직접 수산화리튬을 제조하는 방법<sup>[27]</sup>과 탄산리튬 분말로부터 수산화리튬으로 전환하는 방법이다. 탄산리튬으로

부터 수산화리튬으로의 전환방법은 탄산리튬 슬러리에 수산화칼슘 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )과의 반응을 이용하여 아래와 같은 반응으로 제조한다.<sup>[28-30]</sup>.



상기 (1) 반응의 문제점은 원료인 탄산리튬의 물에 대한 용해도가 낮아 수산화리튬을 대량으로 제조하는데 비효율적이며, 리튬의 회수율이 낮다는 점이다. 또한 반응에 사용되는  $\text{Ca}^{2+}$ 이 최종 산물에 불순물로 잔존하는 문제가 발생한다.<sup>[31]</sup>



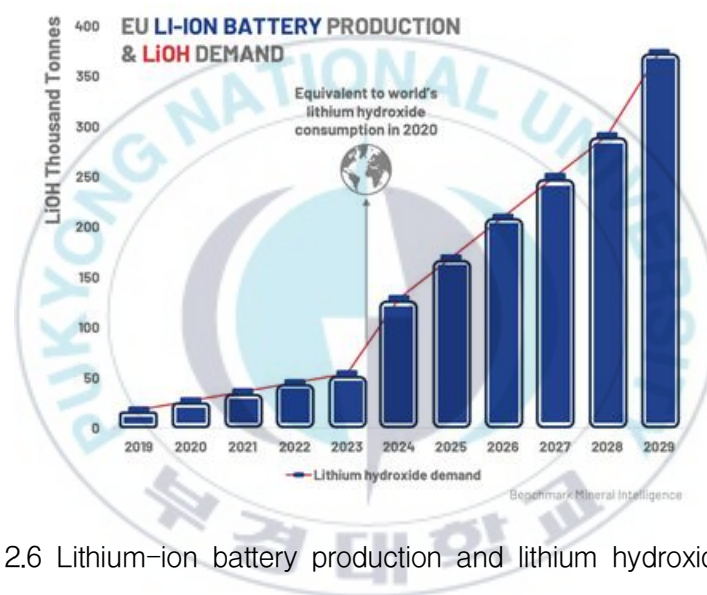


Fig. 2.6 Lithium-ion battery production and lithium hydroxide (LiOH) demand in the EU

## 5. 리튬이온전지 재활용의 필요성

리튬이온전지는 충방전 cycle이 반복됨에 따라 부피 팽창 및 변형이 발생하며, 미세균열의 생성으로 인해 양극 금속 이온과 전해질의 부반응이 발생하여 불순물이 침전되어 영구적으로 성능이 열화된다.<sup>[32]</sup> 전기자동차에 사용되는 리튬이온전지는 초기 용량 대비 70~80% 이하로 감소되면 주행거리 감소하고 충전 속도가 저하되며 또한 안전성 위험이 증가한다. 이후 잔존 수명이 20~60% 이하로 떨어져 재사용 및 재제조가 불가능한 수준이 되면 폐기물로 처리된다. 전기자동차용 리튬이온전지는 통상 5~20년 사용 후 폐기되며, 초기 전기차 시장은 2011년에 형성되어, 앞으로 사용 후 배터리 배출량이 증가할 것으로 예상된다.<sup>[33]</sup> 또한 배터리 원가의 40% 가량이 양극활물질이며, 이러한 양극활물질의 주요 소재인 Li, Ni, Co 등의 수요가 증가할 전망이다. 주요 소재 자원은 원자재 수요는 지속적으로 증가하는 반면 채굴량이 한정되어있으며, 신자원 민족주의의 대두와 전쟁 등의 지정학적 리스크가 커 원자재 가격이 불안정한 상황이다.<sup>[33]</sup> 특히 우리나라의 경우 대부분의 재료를 수입에 의존하고 있어, 사용 후 리튬이온전지의 recycling을 통해 안정적인 재료 확보가 필요하다.



## 6. 리튬이온전지의 재활용 기술 동향

사용 후 리튬이온전지의 재활용 과정은 크게 두 가지로 분류되며, 사용 후 리튬이온전지의 방전 및 파쇄를 진행하는 전처리 공정과, 유가금속을 회수하는 후처리 공정으로 나뉜다. 전처리 공정에서는 배터리의 폭발 위험을 제거하기 위해 방전시킨 후 파쇄 및 분쇄하여 자력, 비중 등을 이용해 선별 공정을 거치며, 후처리 공정에서는 습식 또는 건습식 혼합 공정으로 유가금속을 회수한다. 이 중 기술적 난이도가 높은 것은 후처리 공정이다.<sup>[34]</sup>

### 1) 습식 재활용 기술

리튬이온전지의 습식 재활용 기술은 전처리하여 생산한 Black powder를 황산을 이용해 Li, Co, Ni 등의 유가금속을 침출 후, 일차적으로 침출액에 존재하는 알루미늄, 구리, 철 등을 pH 조절을 통해 침전시켜 제거한다. 이 후 용액 중의 Mn을  $\text{KMnO}_4$  형태로 제거하면 용액 중에는 Li, Co, Ni의 3성분이 주로 존재하게 된다. 이 용액에서 Cyanex272 또는 PC88A와 같은 추출제로 Co를 Ni 및 Li와 선택적으로 분리하여 황산화합물 또는 메탈 상으로 회수한다. Co를 회수한 후 남은 잔액에는 Li, Ni이 잔존하는데, 이를 산성추출제를 이용하여 Li와 Ni을 분리하여 회수한다.<sup>[35]</sup>

습식 재활용의 장점은 연소를 하지 않아 에너지 소비적인 측면에서 이점을 가지며, 시설비가 적게 소요되며, 이산화탄소 배출이 없고 건식 공정에서 회수하기 어려운 Li, Mn 등의 유가금속을 회수할 수 있다는 점이다. 단, 낮은 온도에서 공정이 진행되어 공정 시간이 길며, 대량을 처리하기가

어렵고, 산 폐액과 유해 가스 등의 2차적인 환경오염 부산물을 발생시킨다는 단점이 존재한다.<sup>[34]</sup>

## 2) 건·습식 재활용 기술

건식 재활용 기술은 배터리 팩 해체 후 용융로에 투입하여 고온에서의 용융을 통해 금속과 산화물을 분리함으로써 전지 내 유가금속을 합금 형태로 회수한다. 먼저 배소(roasting) 공정을 진행하여 양극활물질을 환원제(탄소계)와 함께 가열하여 Li와 유가금속이 쉽게 분리될 수 있는 상태로 만든다.<sup>[36]</sup> 이후 제련(smelting) 공정을 진행하여 유가금속을 회수한다. 배소와 제련의 가장 큰 차이는 공정 온도로, 배소 공정은 원료의 용융점 이하의 온도에서, 제련 공정은 원료의 용융점 이상의 온도에서 공정을 진행된다. 제련 공정에서 리튬이온전지 내 Ni, Co 등은 용융온도 이상으로 가열된 후 환원되어 액체 상으로, 기타 원소들은 산화물의 형태로 slag로 떠올라 서로 분리된다. 이 후 유가금속은 회수하여 습식 제련 공정을 통해 분리하여 회수한다.<sup>[37]</sup>

건·습식 재활용 기술은 공정이 비교적 간단하고 공정 시간이 짧아 대량처리가 가능하여 사업화에 적합하지만, 기초 설비(용융로 등)의 투자비용이 높으며 고온으로 인한 에너지 비용 문제, 이산화탄소를 배출한다는 단점이 존재한다.<sup>[34, 37]</sup>

### Ⅲ . 실험재료 및 방법

#### 1. 개요

본 연구에 사용된 실험 재료는 NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )계 리튬이온전지의 양극활물질 제조 중 발생하는 공정부산물을 사용하였다. 실험 원료의 분석은 XRD(X-Ray Diffraction), XRF(X-Ray Fluorescence), ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석을 통해 조성 및 상을 확인하였다.

Fig. 3.1은 연구에 사용된 NCA 원시료의 XRD 분석 결과이다. 이를 통해 실험 원료는  $\text{LiNiCoAlO}_2$  화합물로 존재하는 것을 확인하였다. Table. 3.1은 NCA 공정부산물의 XRF, ICP 분석 결과이다. Li은 경원소로, 약한 X선 에너지를 가져 XRF 분석기 내 검출기에 도달하기 어렵다. 이에 따라 Li의 정량 분석을 위해 ICP 분석을 진행하였다. XRF 분석 결과 Ni 87.65 wt.%, Co 10.88 wt.%, Al 0.71 wt.% 와 미량의 불순물이 함유되어 있음을 확인하였으며, ICP 분석을 통해 Li 6.94 wt.% 의 리튬함량을 확인하였다.

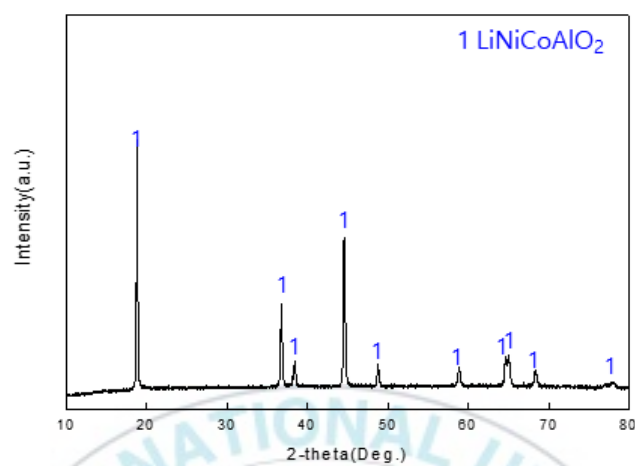
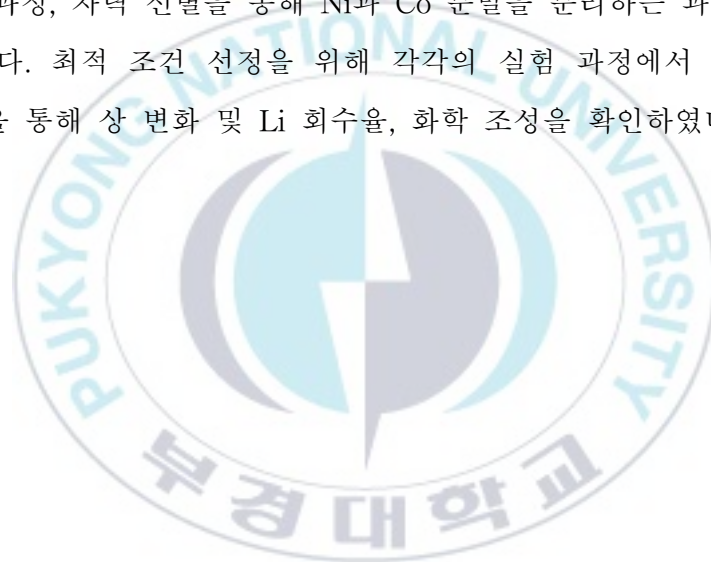


Fig. 3.1 XRD pattern of  $\text{LiNiCoAlO}_2$

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

| XRF(wt.%)          |       |       |       |       | ICP(wt.%) |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Ni                 | Co    | Al    | Zr    | S     | Li        |
| 87.65              | 10.88 | 0.71  | 0.44  | 0.32  | 6.94      |
| Standard Deviation |       |       |       |       |           |
| 0.098              | 0.072 | 0.554 | 0.344 | 0.051 | 0.032     |

본 연구는 NCA( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )로부터 LiOH 및 Ni, Co를 회수하는 것을 목적으로 하며, 산 또는 염기를 사용하지 않는 건식 공정으로 진행하여 리튬이온전지 양극활물질로부터 친환경적으로 유가금속을 재자원화 하기 위한 연구이다. 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 3.2와 같다. 먼저 NCA를 수소 분위기에서 열반응시켜 상분리와 동시에 유가금속의 환원하는 과정, 분리된 상을 증류수에 수침출 후 건조하여 LiOH 분말과 Ni, Co 혼합 분말을 분리하는 과정, 자력 선별을 통해 Ni과 Co 분말을 분리하는 과정으로 공정이 진행된다. 최적 조건 선정을 위해 각각의 실험 과정에서 XRD, XRF, ICP 분석을 통해 상 변화 및 Li 회수율, 화학 조성을 확인하였다.



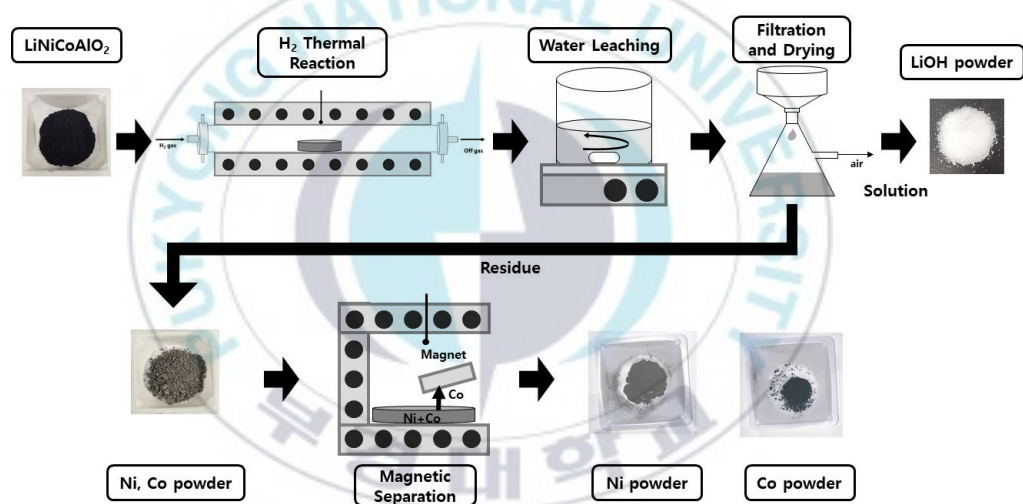


Fig. 3.2 Schematic diagram of experimental process

## 2. 열중량 분석

열중량 측정장치(TGA : Thermogravimetric apparatus)를 통해  $H_2$  분위기에서 NCA의 온도에 따른 중량 변화를 측정하였다. 수소 환원 공정에서 반응 온도 범위를 도출하기 위하여 상온에서  $1000^{\circ}C$ 까지 승온속도  $5^{\circ}C/min$ ,  $H_2$  gas flowrate  $300cc/min$ 에서 분석을 진행하였다. 분석 결과는 Fig. 3.3에 나타내었다. TGA 분석 결과  $600^{\circ}C$  부근에서 NCA의 무게가 급격하게 감소하는 것을 확인하였으며, 이 온도 범위에서  $LiNiCoAlO_2$ 의 상변화가 예상된다.

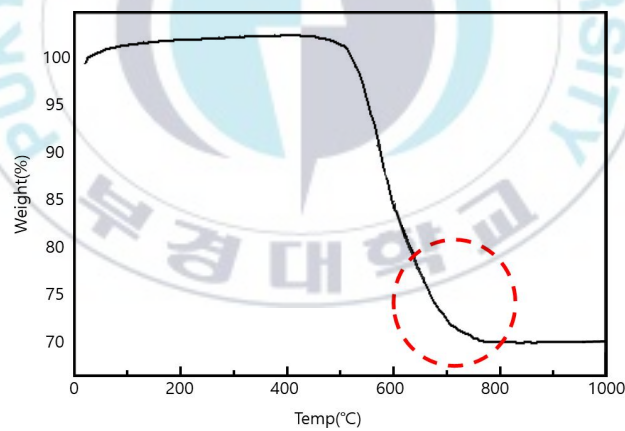


Fig. 3.3 TGA diagram of NCA under  $H_2$  atmosphere



### 3. H<sub>2</sub> gas 분위기 열반응

NCA 공정부산물 분말의 화합물 상을 Li<sub>2</sub>O와 유가금속 상으로 상변화시켜 분리하는 공정으로, H<sub>2</sub> gas 분위기에서 고온 열반응을 통해 양극활물질의 구조를 깨고 동시에 유가금속 산화물을 환원시키는 공정이다. LiNiCoAlO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub> gas와 만나 아래의 반응식처럼 Li<sub>2</sub>O와 Ni, Co로 분리된다.



상 분리된 Li<sub>2</sub>O와 Ni, Co가 소결되어 도가니에 점착되는 것과 부반응을 방지하기 위해 도가니에 백색 윤활 이형제(Boron Nitride)를 도포하여 실험 종료 후 도가니와 시료가 잘 분리 되도록 해 주었다.

Fig. 3.4은 수소 환원 실험에 사용한 열반응로로, 수평식 전기로이다. 로 내부의 (a)SiC heater에 전류를 흘려 주면 저항에 의해 발열하여 로 내부의 온도를 높이는 방식이다. (b)는 Thermocouple로 내부 온도를 측정하여 Controller를 통해 내부 온도를 조절할 수 있게 한다. (c)는 SiO<sub>2</sub> 재질의 Tube로, 밀폐되어 내부의 분위기를 유지한다. (d)는 Cooling line으로, 시료의 장입 및 회수, gas line이 구축되어 있는 개폐부 (e)의 안정성을 위하여 내부에 물을 순환시켜 식혀주는 역할을 한다. (f)는 반응시킬 NCA 분말을 장입할 도가니로, Alumina 재질이며 Boron Nitride를 도포하여 장입하였다.

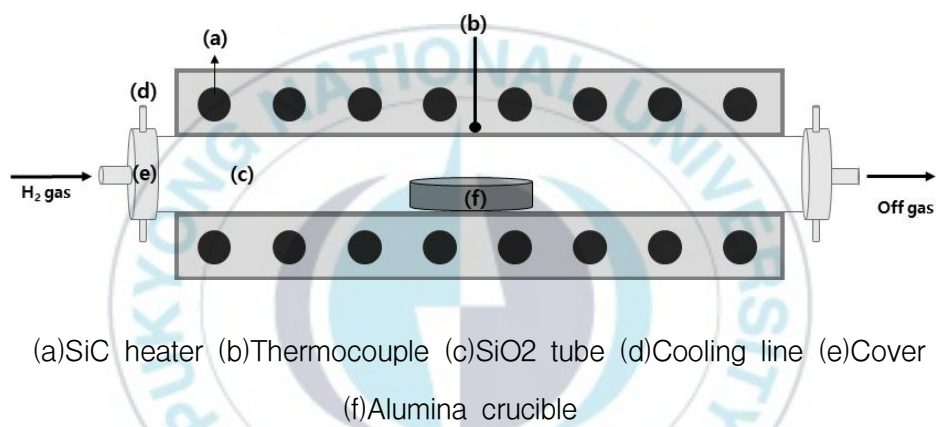


Fig. 3.4 Schematic diagram of experimental apparatus for H<sub>2</sub> reduction

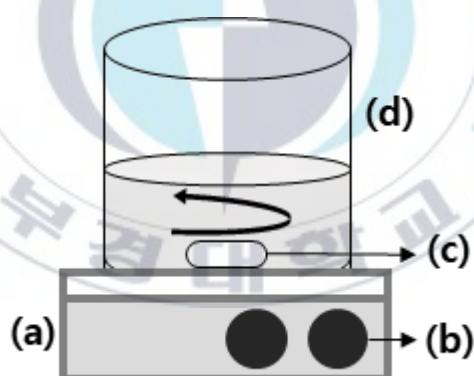
#### 4. 수침출

수소 환원을 통해 상분리한  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 유가금속을 분리하기 위하여 증류수를 활용하여 Li를 분리해내는 공정이다.  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 수침출 할 경우  $\text{LiOH}$ 를 형성하며, Ni, Co,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 물에 용해되지 않는다. 이러한 물에 대한 용해도 차이에 의해  $\text{LiOH}$  용액과 유가금속을 분리해낼 수 있다. 수침출 후  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 산화물과 불순물은 침전되고, Ni과 Co는 강자성체여서 Magnetic bar의 자성으로 인해 따로 회수가 가능하다. Table 3.2는  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{LiOH}$ , 유가금속의 물에 대한 용해도를 나타내었다.

Fig. 3.5는 수침출 실험에 사용한 장비의 개략도를 나타내었다. (a)Stirrer는 자기장을 발생시켜 (c)Magnetic bar를 회전하도록 만든다. 자기장의 세기는 (b)Controller를 조정하여 RPM을 조절할 수 있으며, (d)Beaker 내 용액이 교반된다. 수침출 공정에서 용매는 불순물이 함유되어 있지 않은 3차 증류수를 사용하였으며, 교반속도 300rpm에서 시료와 증류수의 고액비와 수침출 시간에 따른 실험을 진행하였다.

Table 3.2 Solubility of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ , metal in water

| Molecular formula               | Solubility in water          |
|---------------------------------|------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{O}$           | Reacts to form $\text{LiOH}$ |
| $\text{LiOH}$                   | 12.7 g/100mL(0°C)            |
|                                 | 12.8 g/100mL(20°C)           |
|                                 | 17.5 g/100mL(100°C)          |
| $\text{Ni, Co, Al}_2\text{O}_3$ | Insoluble                    |



(a)Stirrer (b)Heat, RPM controller (c)Magnetic bar (d)Beaker

Fig. 3.5 Schematic diagram of Magnetic stirrer

## 5. 감압여과 및 건조

수침출 후 Li이 존재하는 용액과 유가금속인 침전물을 분리하기 위해 감압여과를 실시하였다. pore sizes  $0.45\mu\text{m}$ 의 여과지를 사용하여 여과를 진행하였으며, 여과 후의 용액과 Residue는  $95^{\circ}\text{C}$ 에서 8hrs 동안 건조하여 분말화한 후 XRD, XRF, ICP 분석을 진행하여 수침출 공정에서 고액비와 시간에 따른 영향을 조사하였다.

## 6. 자력 분리

현재 High-Nickel 양극재는 미세균열을 억제하고 표면의 반응성을 낮추기 위하여 양극활물질의 입자 표면에서부터 중심부로 갈수록 Ni 함량이 높아지는 농도구배형 양극재를 사용한다. 이는 고용량 특성을 가지지만 불안정한 High-Nickel계 양극활물질을 중심에 두고 안정적인 Low-Nickel계 양극활물질이 감싸고 있는 모양으로, Fig. 3.6의 형상이다. 이러한 형상은 입자 내부에 발생하는 응력을 분산시키며, 표면의 니켈 함량이 낮아 전해액과의 반응성이 작기 때문에 부반응 및 균열 발생을 억제한다.<sup>[38]</sup>

Zhu Huang 연구팀은 NCM 양극활물질의 수소환원 연구에서  $600^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 입자의 성장으로 인해 양극활물질의 구형 구조가 붕괴되는 것을 확인하였다. 이는 온도가 올라감에 따라 더 많은 니켈과 코발트 산화물이 수소에 의해 환원되며 입자 사이의 공간이 변형되기 때문이다.<sup>[39]</sup>

본 연구의 원시료인 NCA 공정부산물은 High-Nickel의 농도구배형 양극재의 양극활물질로, 600~800℃로 수소환원할 경우 양극활물질의 구형 구조가 붕괴되어 이후 회수하는 Ni-Co 혼합 분말에 Ni과 Co의 농도 구배가 발생하게 된다. 이에 따라 혼합 분말 내 Ni 함량이 높은 부분과 Co 함량이 높은 부분이 존재하게 된다.

Ni과 Co는 강자성체로, 수침출 후 Magnetic bar에 붙어 있는 Residue를 건조하면 Ni과 Co가 혼합된 분말을 수득할 수 있다. 강자성체는 일정한 온도 이상으로 가열하면 자성을 잃고 상자성체가 되는데, 이렇게 강자성체가 상자성체로 상전이할 때의 온도를 퀴리온도(Curie Temperature)라고 한다. 강자성체가 퀴리온도보다 높은 온도로 가열되면 자성을 잃어 자석에 붙지 않는다. 이후 온도가 퀴리온도보다 낮은 상태로 떨어지게 되면 다시 자성체로 돌아오게 된다. Ni의 퀴리온도는 358℃, Co의 퀴리온도는 1130℃로, Ni의 퀴리온도 이상으로 가열하면 Co의 자력 분리가 가능할 것으로 예상된다.

Fig. 3.7은 Ni과 Co의 자력 분리에 대한 개략도이다. (a)는 열처리 로로, SiC heater에 전류를 흘려 그 저항에 의해 내부의 온도를 올리는 방식의 장비이다. (b)는 도가니로, 자석을 이용하는 공정이므로 자성이 없는 도가니 재질을 사용해야한다. 본 공정에서는 Carbon 재질의 도가니를 사용하였다. 도가니에 Ni, Co의 혼합 분말을 장입하여 (d)Thermocouple를 기준으로 온도를 설정하며, 외부에서 도가니 내부의 시료에 적외선 온도 건을 이용해 Ni의 퀴리온도 이상에서 (c)Magnet으로 자력 분리를 진행한다. 이 때 (c)의 Magnet 종류는 600~800가우스로 자성은 약하지만 최대 650℃의 고온에서도 자성을 유지하는 알니코 자석을 사용하였다.

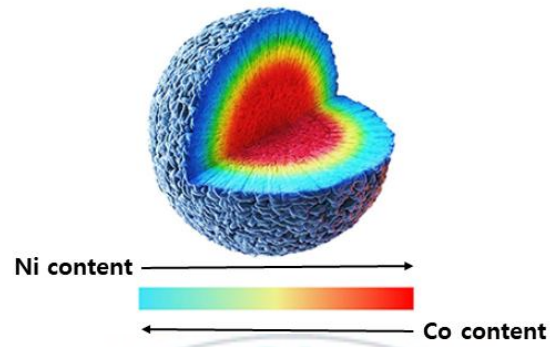
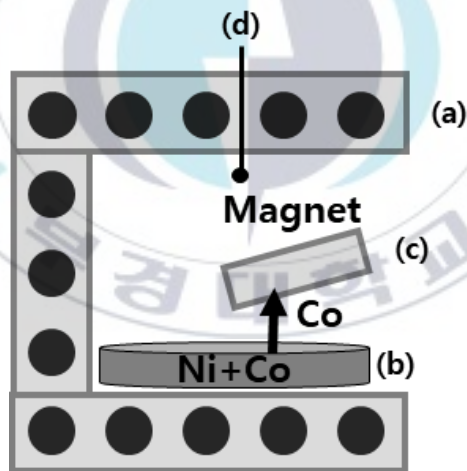


Fig. 3.6. Concentration gradient cathode material



(a)Heat treatment furnace (b)Carbon crucible (c)Alnico magnet  
(d)Thermocouple

Fig. 3.7 Schematic diagram of Magnetic separation



## IV. 실험 결과 및 고찰

### 1. H<sub>2</sub> gas 열반응을 통한 상분리 및 환원

#### 1) 온도 조건

앞서 TGA 분석을 통해 상온에서 1000℃까지 H<sub>2</sub> gas 분위기에서 승온 시 무게 변화를 측정하였다. TGA 측정 결과 600℃ 부근부터 급격한 무게 감소가 나타났으며, 이는 상분리 및 환원에 의한 것으로 사료된다. 따라서 NCA의 상분리 및 환원을 위해 H<sub>2</sub> 분위기에서 온도 조건을 변수로 600℃, 700℃, 800℃에서 실험을 진행하였으며, XRD 분석을 통해 상변화를 관찰하였다. 실험은 NCA 공정부산물 10g을 Boron Nitride를 도포한 Alumina 재질의 도가니에 장입하여 목표온도까지의 승온과 냉각은 10℃/min으로 진행하였다. 반응 중 H<sub>2</sub> gas flowrate 300cc/min으로 일정하게 투입하여 H<sub>2</sub> gas 분위기를 유지하였다. 유지시간은 3hrs로 진행하였다. 실험 결과물의 XRD 분석 결과를 Fig. 4.1에 나타내었다. 분석 결과 600℃부터 Li<sub>2</sub>O와 유가금속이 분리되는 것이 확인되었다. 하지만 600℃에서는 NiO, CoO의 상이 관찰되어 환원이 온전히 되지 않았다는 것을 확인하였다. 700℃ 이후의 온도조건에서는 Li<sub>2</sub>O와 Ni, Co 상 만이 관찰되어 상분리와 동시에 환원이 됨을 확인하였다. 따라서 LiNiCoAlO<sub>2</sub>로부터 H<sub>2</sub> 열반응을 통한 상분리 및 환원을 위한 최적 열반응 온도는 700℃로 도출하였다.



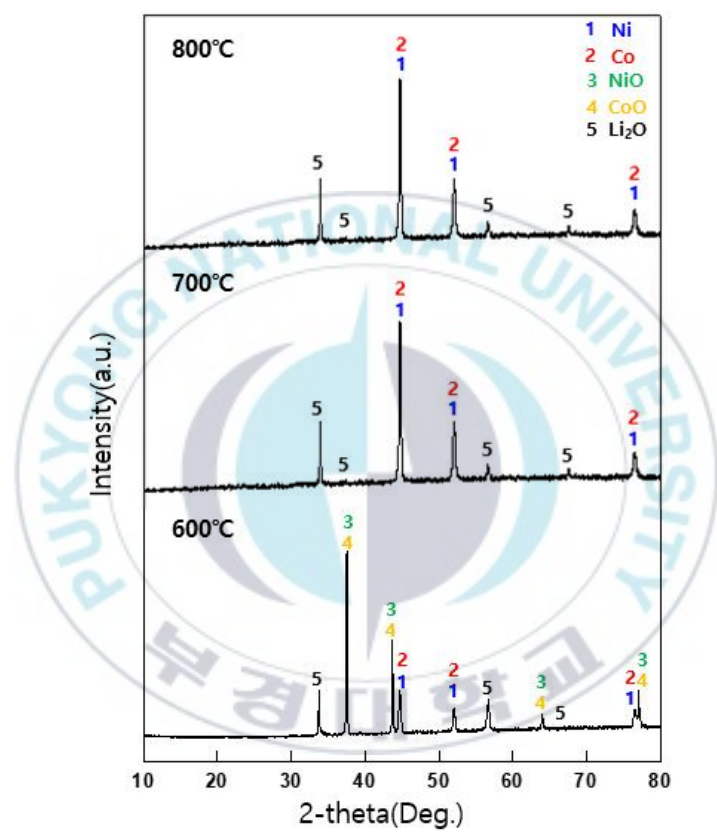


Fig. 4.1 XRD pattern of heat reacted  $\text{LiNiCoAlO}_2$  at  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$

## 2) 유지 시간 조건

도출한 최적 온도를 바탕으로  $H_2$  열반응 최적 유지 시간 조건을 도출하기 위한 실험을 진행하였다. 공정 온도를  $700^{\circ}C$ 로 고정 후 유지 시간을 1hr, 2hrs, 3hrs로 변경하여 실험을 진행하였다. 나머지 조건은 동일하게 NCA 공정부산물 10g을 Boron Nitride를 도포한 Alumina 재질의 도가니에 장입하여 목표온도인  $700^{\circ}C$ 까지 승온과 냉각을  $10^{\circ}C/min$ 으로 진행하였다. 반응 중  $H_2$  gas flowrate  $300cc/min$ 으로 일정하게 투입하여  $H_2$  gas 분위기를 유지하였다. 유지시간은 1hr, 2hrs, 3hrs로 변경하여 진행하였다. 실험 결과물의 XRD 분석 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. 실험 결과 1hr 반응 시 상분리와 환원은 되었지만 Li의 상이  $Li_2O$ 가 아닌  $Li_5AlO_4$ 로 관찰되었다. 이는 반응 시간이 충분치 못해 Li이 NCA 내 함유된 Al과 결합한 상태로 분리가 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 반응 시간 2hrs부터  $Li_2O$ 와 Ni, Co로의 상분리 및 환원이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 반응 시간 2hrs에서는 3hrs에 비해 현저히 낮은 Intensity 값의  $Li_2O$ 가 관찰되었다. 후속공정의 회수율을 고려 최적 반응 시간을 3hrs로 선정하였다.

결과적으로 NCA 공정부산물로부터  $H_2$  열반응을 통한 상분리 및 환원 공정의 최적 조건을 선정하였다. NCA 공정부산물 10g 장입 시 최적 조건은 반응 온도  $700^{\circ}C$ , 승온 및 냉각 속도  $10^{\circ}C/min$ ,  $H_2$  gas flowrate  $300cc/min$ , 유지 시간 3hrs으로 도출되었다.

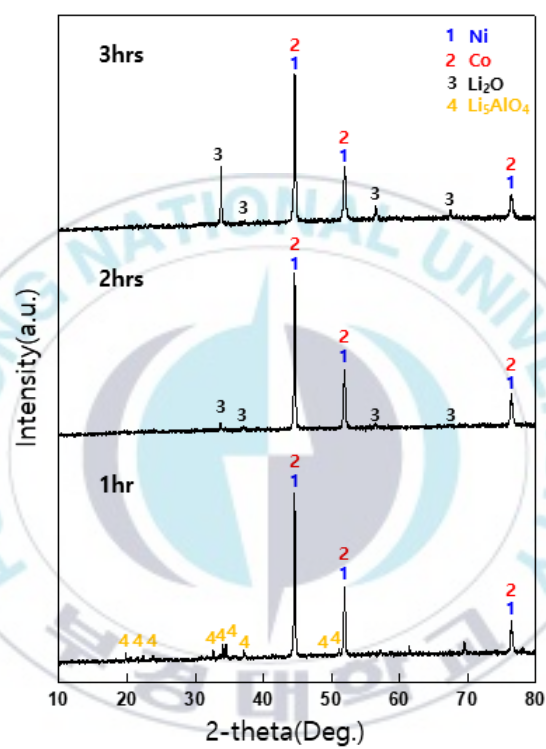


Fig. 4.2 XRD pattern of heat reacted  $\text{LiNiCoAlO}_2$  at 1hr~3hrs

## 2. 수침출 및 여과

NCA 공정부산물을  $H_2$  열반응을 통해  $Li_2O$ , Ni, Co로 상분리 및 환원하였다. 상분리 된 시료에서 Li만을 분리하기 위해  $Li_2O$ 와 Ni, Co의 물에 대한 용해도 차이를 이용하였다.  $Li_2O$ 는 물에 용해할 경우 LiOH를 형성한다. Ni, Co와 그 외 미량의 금속 및 금속산화물은 물에 용해되지 않는다. 따라서 수침출 후 여과하면 LiOH 용액을 얻을 수 있으며, 이를 건조하면 LiOH 분말을 수득할 수 있다. Ni, Co는  $H_2$  열반응 시 환원이 된 상태이기 때문에 강자성체의 성질을 가지고 있다. 수침출 시 교반에 Magnetic bar를 사용하므로, Fig. 4.3에서 볼 수 있듯, 자성이 없는 다른 금속산화물은 침전되어 여과시 걸러지며, Magnetic bar에서 분말을 회수하여 수세 후 건조하면 Ni, Co 혼합 분말을 얻을 수 있다.

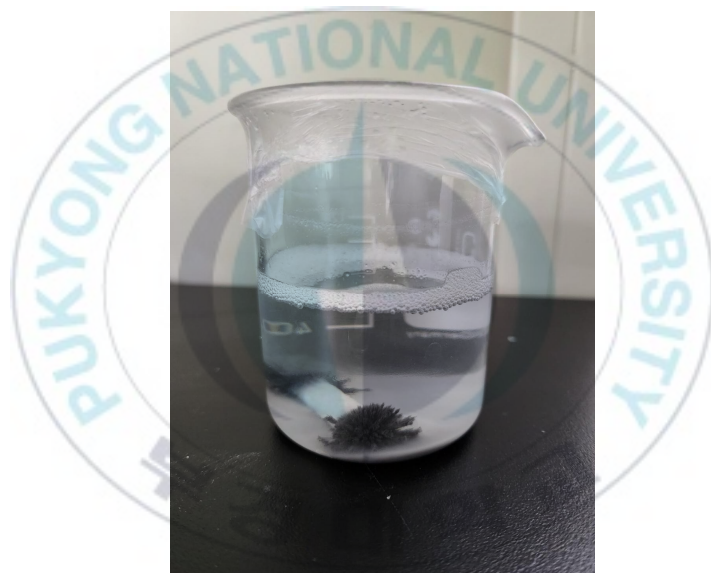
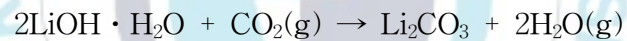


Fig. 4.3 Ni, Co attached by magnetism during water leaching

## 1) 침출 시간 조건

NCA 공정부산물로부터 LiOH를 회수하기 위하여 수침출 공정을 진행하였다. 먼저 침출 시간에 따른 영향을 관찰하기 위해 H<sub>2</sub> 열반응 후 시료와 증류수 고액비 1:50, 상온에서 교반 속도 300rpm으로 수침출 시간을 1hr, 3hrs, 5hrs로 변경하며 실험을 진행하였다. 수침출 후 감압여과를 통해 용액을 분리했으며, 이후 95℃에서 8시간 동안 건조를 진행하여 분말을 회수하였다. 회수한 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 4.4에 나타내었다. 실험 결과 침출 시간 1hr에서는 LiOH의 상만 관찰되지만, 침출 시간 3hrs 이후로는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 상이 함께 관찰되었다. 이는 용액 내 LiOH가 대기중의 탄소를 흡수하여 아래의 반응식과 같이 상변화하기 때문이다. 이에 따라 본 공정에서의 LiOH를 회수하기 위한 최적 침출 시간은 1hr으로 선정하였다.



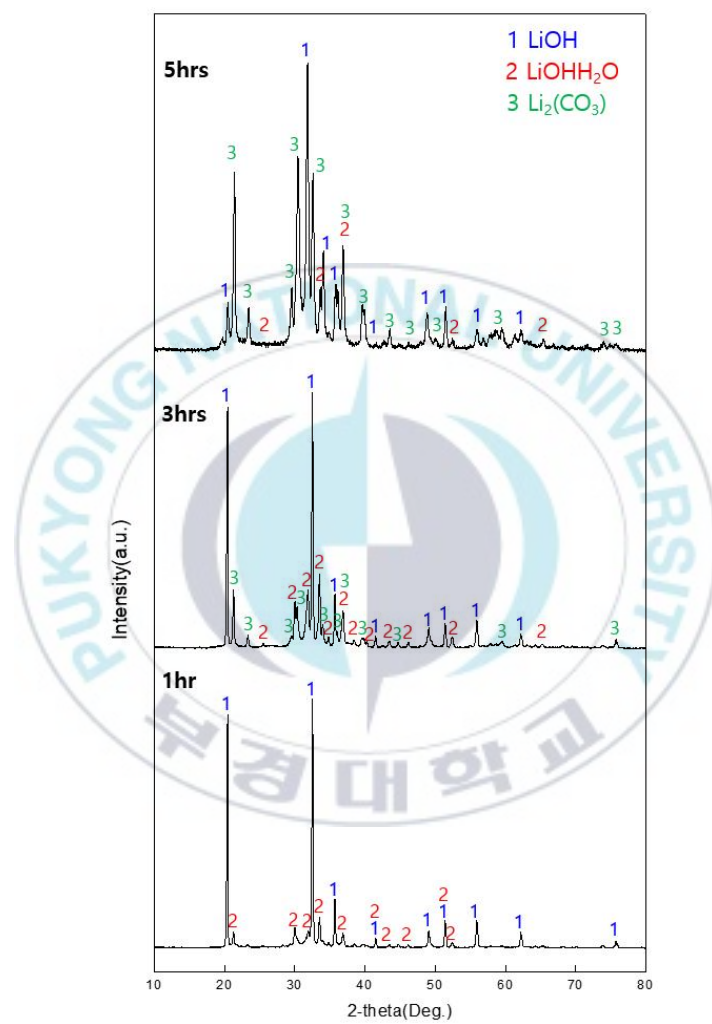


Fig. 4.4 XRD pattern of the powder of drying the solution in the water leaching process(leaching time)



## 2) 고액비 조건

NCA 공정부산물로부터 LiOH를 회수하기 위한 최적 수침출 공정 조건 선정을 위해 고액비 조건에 따른 실험을 진행하였다. 먼저 도출한 최적 침출 시간 조건을 바탕으로 상온에서 교반 속도 300rpm, 수침출 시간 1hr을 고정 조건으로 잡고 H<sub>2</sub> 열반응 후 시료와 증류수의 고액비를 1:10, 1:30, 1:50 으로 변경하며 실험을 진행하였다. 수침출 후 감압여과를 통해 용액을 분리했으며, 이후 95℃에서 8시간 동안 건조를 진행하여 분말을 회수하였다. 회수한 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 4.5에 나타내었다. 실험 결과 모든 고액비 조건에서 LiOH를 수득할 수 있었다. 최적 고액비 조건 선정을 위해 ICP 분석을 진행한 후 회수율을 계산하였다. 회수율의 계산 방법은 다음과 같다.

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{회수된 LiOH 분말 내 Li 중량}(g)}{\text{원시료 NCA 내 Li 중량}(g)}$$

회수율 계산을 위한 ICP 분석 결과를 Table 4.1에 나타내었다. ICP 분석 결과를 바탕으로 계산한 회수율을 Table 4.2에 나타내었다. 회수율 계산 결과 고액비 1:10에서 84.33%, 1:30에서 92.30%, 1:50에서 92.57%의 회수율이 계산되었다. 고액비 1:30 이후로는 쓰는 증류수의 양에 비해 회수율 상승이 미비하여 최적 고액비 조건을 1:30으로 선정하였다.

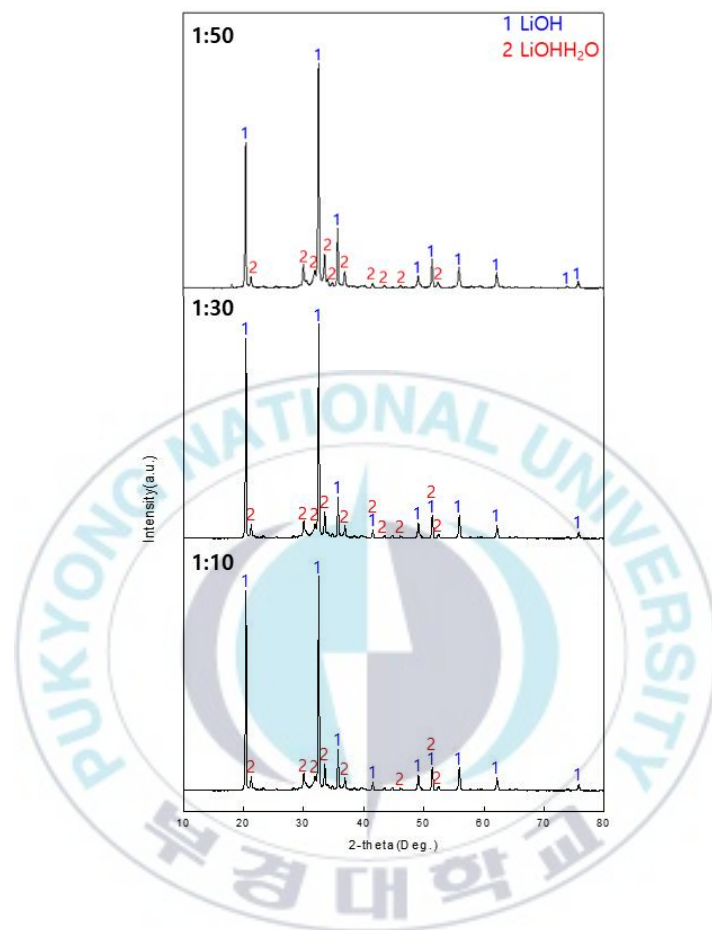


Fig. 4.5 XRD pattern of the powder of drying the solution in the water leaching process(solid-liquid ratio)

Table. 4.1 Li content in recovered LiOH powder

| ICP(wt.%)          |                          |          |                    |
|--------------------|--------------------------|----------|--------------------|
| Solid-Liquid ratio | Weight of LiOH powder(g) | Li(wt.%) | Standard Deviation |
| 1:10               | 2.88                     | 20.32    | 0.098              |
| 1:30               | 3.12                     | 20.53    | 0.106              |
| 1:50               | 3.23                     | 19.93    | 0.087              |

Table. 4.2 Li recovery rate calculation

| 리튬 회수율 계산 |                |                   |        |
|-----------|----------------|-------------------|--------|
| 고액비       | 원시료 내 Li 중량(g) | 회수된 분말 내 Li 중량(g) | 회수율(%) |
| 1:10      | 0.694          | 0.585216          | 84.33  |
| 1:30      | 0.694          | 0.640536          | 92.30  |
| 1:50      | 0.694          | 0.642447          | 92.57  |

### 3. 자력 분리

Fig. 4.6은 수침출 및 여과 과정에서 Magnetic bar에서 회수한 Residue의 XRD 분석 결과이다. XRD 분석 결과 Ni, Co의 혼합 분말인 것을 확인하였다. 이 혼합 분말을 산 침출 없이 분리하기 위해 퀴리온도(Curie Temperature)를 이용하였다. 퀴리온도는 강자성체가 상자성체로 상전이하는 온도로, 강자성체가 퀴리온도 이상으로 가열되면 자성을 잃으며, 다시 퀴리온도보다 낮아지면 자성이 돌아온다. Ni의 퀴리온도는 358℃, Co는 1130℃로, 열처리로를 이용하여 자력 분리를 진행하였다. Carbon 재질의 도가니에 Ni, Co 혼합 분말을 장입하여 내부의 시료가 400℃가 될 때까지 가열하였다. 이후 고온용 자석인 알니코(AlNiCo) 자석으로 자력 분리를 진행하였다. Fig. 4.7은 분리해낸 Ni, Co 분말의 XRD 분석 결과이며, Table 4.3, 4.4는 회수한 Ni, Co의 XRF 분석 결과이다. 실험 결과 Ni, Co 혼합 분말로부터 Co를 자력 분리로 분리해낼 수 있었으며, Ni 분말의 순도는 95.44 wt.%, Co 분말의 순도는 95.98 wt.%로 측정되었다. 자력 분리 시 Alloy 형태로 존재하는 분말과 알니코 자석 특성 상 600~800Gs로 자력이 약하여 고순도로의 분리는 어려울 것으로 판단된다.

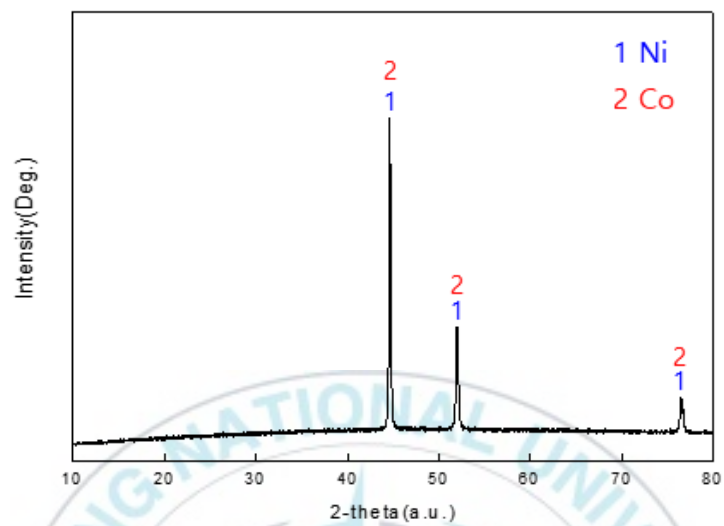


Fig. 4.6 XRD pattern of residue recovered from magnetic bar

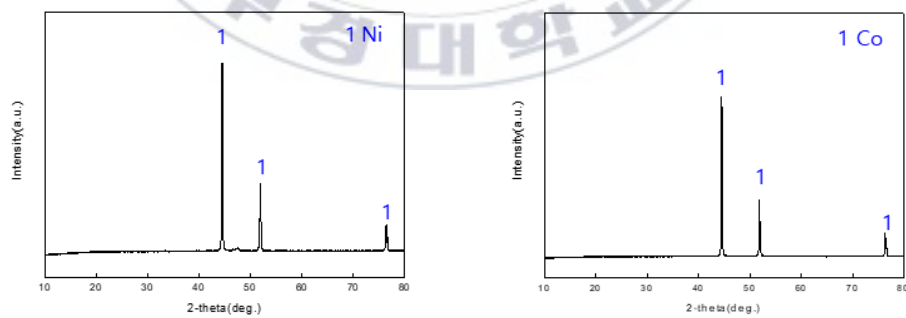


Fig. 4.7 XRD pattern of magnetically separated Ni and Co powders

Table. 4.2 Chemical composition of Ni powder

| XRF(wt.%)          |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Ni                 | Co    | Al    | Zr    | S     |
| 95.44              | 3.79  | 0.51  | 0.16  | 0.10  |
| Standard Deviation |       |       |       |       |
| 0.871              | 0.326 | 0.117 | 0.996 | 0.959 |

Table. 4.2 Chemical composition of Co powder

| XRF(wt.%)          |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Co                 | Ni    | Al    | Zr    |
| 95.98              | 3.67  | 0.26  | 0.09  |
| Standard Deviation |       |       |       |
| 0.770              | 0.092 | 0.414 | 0.932 |

## V. 결론

전기자동차의 수요가 증가함에 따라 에너지 밀도가 높은 고 니켈 리튬 이온 전지의 수요 또한 늘어났으며, 이에 따라 사용 후 리튬 이온 전지가 대량 발생하고 있다. 수요의 증가와 더불어 앞으로 사용 후 리튬 이온 전지의 배출량은 더욱 많아질 것이며, 재활용 연구 필요성이 증가하고 있다. 종래 재활용 기술은 산과 알칼리, 유기산 등을 사용하여 유가금속을 침출하는 공정으로, 공정 폐액의 처리비용과 환경 문제를 야기한다.

본 연구에서는  $H_2$  열반응, 수침출, 자력 분리의 친환경적인 건식 공정을 통해 리튬 이온 전지 양극활물질 NCA 공정부산물로부터 수산화리튬 및 Ni, Co를 회수하는 것을 목적으로 한다. 건식 공정을 통해 수산화리튬 분말과 Ni, Co를 각각 분리회수하였으며, 이러한 건식 유가금속 회수법을 산업에 적용 시 수입에 의존하는 원료들의 국산화에 도움이 될 것이라 생각한다.

먼저, NCA( $LiNiCoAlO_2$ )는  $H_2$  gas와 반응하여  $600^\circ C$  구간부터 급격한 무게 감소를 나타내었다. 이를 바탕으로  $H_2$  열반응의 최적 조건을 도출하였으며, NCA 원시료 10g 장입 기준 반응 온도  $700^\circ C$ , 승온 및 냉각 속도  $10^\circ C/min$ , 유지 시간 3hrs,  $H_2$  gas flowrate 300cc/min에서  $Li_2O$ 와 Ni, Co의 상분리와 동시에 유가금속의 환원이 일어남을 확인하였다.

두 번째로,  $Li_2O$ 와 Ni, Co로 상분리 및 환원된 시료는 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 Li를 분리하였다.  $Li_2O$ 는 물과 반응하여  $LiOH$ 를 형성하여 용해되며, Ni과 Co는 물에 대해 불용성으로 수침출을 통해 분리하였다. 수침출 최적 조건은 수침출 1hr, 시료와 증류수의 고액비 1:30, 상온에서

300rpm으로 도출되었으며, 이후 여과 및 건조하여 수산화리튬 분말을 회수하였다. 최적조건에서 리튬 회수율은 92.30%로 계산되었다.

마지막으로, 여과 후 residue로 존재하는 Ni, Co 혼합 분말을 자력을 이용해 분리하였다. Ni의 큐리온도가 Co보다 낮은 점을 이용하여 400℃로 가열 후 알니코 자석을 이용해 Co를 자력 분리하였다. 분리해낸 Ni 분말은 Ni 95.44 wt.%, Co 분말은 Co 95.98 wt.%로 확인되었다. 자력 분리 시 Alloy 형태로 존재하는 분말과 알니코 자석 특성 상 자력이 약하여 고순도로의 분리는 어려울 것으로 판단된다.





## VI . 참 고 문 헌

- [1] H.K. Park. (2011). The reserch and development trend of cathode materials in lithium ion battery. J. Korean Electrochem. Soc. , 11(3), 197-210
- [2] 글로벌기술협력기반육성사업(GT) 심층분석보고서 - 유럽의 전기자동차 정책 동향, 13(2018)
- [3] 한국판 뉴딜 국민보고대회 - 한국판 뉴딜 종합계획 , 32 (2020)
- [4] Bloomberg NEF - Electric Vehicle Outlook 2019 (2019)
- [5] 에너지경제연구원 - 전기차사용 후 배터리 거래시장 구축을 위한 정책연구, 30 (2018)
- [6] S. Yamada, M. Fujiwara, M. Kanda. (1995). J. Power Sources 54, 316
- [7] B.K. Koo, S.W. Jeong. (2008). A Study on the Curing of Positive Plate and Grid to Improve the Capacity of the Lead-Acid Batteries. Journal of oil & applied science, 25, 1, 41-47
- [8] D.W. Kim, I.J. Park, N.K. Ahn, H.C. Jung, S.H. Jung, J.Y. Choi, D.H. Yang. (2018). A Study on the Separation of Cadmium from Waste Ni-Cd Secondary Batteries by Ion Substitution Reaction. The Korean Institute of Resources Recycling, 27, 4, 144, 36-40
- [9] N.K. Ahn, D.W. Kim, D.H. Yang. (2018). A Study on Recovery of

Rare Earth and Acid Leaching for Wet Recycling of Waste NiMH Batteries. The Korean Institute of Resources Recycling, 27, 1, 141, 22-30

[10] 정영민, 조원일. (2010). 리튬이온이차전지 기술 동향과 미래 전망. Ceramist, 13, 5, 7-14

[11] Park Ridge NJ. (1993). Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, William Andrew Publishing

[12] Chemistry and Physics of carbon, A series of Advances, 5: Walker PL Jr, Deposition, Structure and properties of Pyrolytic Carbon, Marcel Dekker, CRC Press, Boca, Florida. (1969).

[13] Y.G. Kim. (2007). Electrolyte and additives for lithium ion battery. The journal of Korea Institute of Electronics Engineers, 34, 12, 57-67

[14] S.M. Na, H.G. Park, S.W. Kim, H.H. Cho, K.J. Park. (2020). Research Trends of Cathode Materials for Next Generation Lithium Ion Battery. KIC News, 23, 1, 3-17

[15] 이승원, 최수안. (2010). 리튬이차전지용 양극활물질 개발 동향, Ceramist, 13, 5, 32-36

[16] K.S. Lee, S.T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.K. Sun. (2007). Structural and Electrochemical Properties of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $x=0.1 - 0.3$ ) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries. J. Electrochem. Soc., 154, A971

- [17] X. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger, Qilu, F. Gendron, C.M. Julien, (2010). Minimization of the cation mixing in  $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$  as cathode material. *J. Power Sources*, 195, 1292
- [18] H.J. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y.K. Sun. (2013). Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 233, 121
- [19] K. Lee, K. Kim. (2000). Electrochemical and Structural Characterization of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.2$ ) Positive Electrodes during Initial Cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1709 (2000)
- [20] W. Liu, P. Oh, X. Liu, M. Lee, W. Cho, S. Chae, Y. Kim, J. Cho. (2015). Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 4440
- [21] Z. Huang, J. Gao, X. He, J. Li, C. Jiang. (2012). Well-ordered spherical  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$  cathode materials synthesized from cobalt concentration gradient precursors. *J. Power Sources*, 202, 284
- [22] M. Grageda, A. Gonzalez, A. Quispe, S. Ushak. (2020). Analysis of a process for producing battery grade lithium hydroxide by membrane electrodialysis. *Membranes* 10, 198
- [23] S.Y. Kim, S.H. Choi, E.J. Lee, J.S. Kim. (2017). Synthesis and electrochemical performance of Ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 20, 67

- [24] J.K. Ngala, N.A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P.Y. Zavaliy, M.S. Whittingham. (2004). The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound. *J. Mater. Chem.*, 14, 214
- [25] D.W. Kim, J.R. Park, N.K. Ahn, G.M. Choi, Y.H. Jin, J.K. Yang. (2019). A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium-containing substances. *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 29, 91
- [26] T.T. Hien-Dinh, V.T. Luong, R. Gieré, T. Tran. (2015). Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching. *Hydrometallurgy* 153, 154
- [27] A.D. Ryabtsev, N.M. Nemkov, N.P. Kotsupalo, L.A. Serikova. (2004). Preparation of high-purity lithium hydroxide monohydrate from technical-grade lithium carbonate by membrane electrolysis. *Russ. J. Appl. Chem.* 77
- [28] G.J. Kim. (2008). Recovery of lithium hydroxide from spent lithium carbonate using crystallizations. *Sep. Sci. Technol.* 43, 420
- [29] B. Yuan, J. Wang., W. Cai, Y. Yang, M. Yi, L. Xiang. (2017). Effects of temperature on conversion of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to  $\text{LiOH}$  in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspension. *Particuology* 34, 97
- [30] S.Y. Joo, Y.B. Kang, H.W. Shim, S.H. Byun, Y.H. Kim, C.G. Lee, D.G. Kim. (2019). Study on preparation of high purity lithium hydroxide

powder with 2-step precipitation process using lithium carbonate recovered from Waste LIB battery. J. Korean Inst. Resour. Recycl. 28, 60

[31] G.J. Kim. (2008). Recovery of lithium hydroxide from spent lithium carbonate using crystallizations. Sep. Sci. Technol. 43, 420

[32] K.J. Park, J.Y. Hwang, H.H. Ryu, Filippo Maglia, S.J. Kim, Peter Lamp, C.S. Yoon, Y.K. Sun. (2019). Degradation Mechanism of Ni-Enriched NCA Cathode for Lithium Batteries: Are Microcracks Really Critical? ACS Energy Lett, 4, 1394-1400

[33] 김희영. (2022). 전기차 배터리 재활용 산업 동향 및 시사점. 한국무역협회, Trade Focus, 2022년 11호

[34] 박종선. (2022). 폐배터리 산업. 유진투자증권 2023 OUTLOOK

[35] 안재우, 안효진, 손성호, 이기웅. (2012). 폐(廢)리튬이온전지(電池) 양극활물질(陽極活物質)의 황산(黃酸) 침출용액(浸出溶液)에서 PC88A에 의한 Ni 및 Li의 용매추출(溶媒抽出). 자원리싸이클링, 21(6), 58-64.

[36] Mao, J, J. Li, Z. Xu. (2018). Coupling reactions and collapsing model in the roasting process of recycling metals from LiCoO<sub>2</sub> batteries. Journal of Cleaner Production, 205, 923-929

[37] E.M. Park, C.W. Han, S.H. Son, M.S. Lee, Y.H. Kim. (2022). Overview on Pyrometallurgical Recycling Process of Spent Lithium-ion Battery. Resources Recycling, 31, 3, 27-39

[38] Y.K. Sun, D.H. Kim, C.S. Yoon, S.T. Myung, J. Prakash, K. Amine. (2010). A novel cathode material with a concentration gradient for high energy and safe lithium ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 485-491

[39] Z. Huang, D. Yu., B. Makuza, Q. Tian, X. Guo, K. Zhang. (2022). Hydrogen reduction of spent lithium-ion battery cathode material for metal recovery: Mechanism and kinetics. *Frontiers in Chemistry* 10:1019493

