

A study on the synthesis of a cathode active material precursor from a waste lithium secondary battery

BoRam Kim, Dae-Weon Kim[†], Tae-heon Kim^{*}, Jae-Won Lee^{*,†}, Hang-chul Jung, Deokhyun Han, Soo-Hoon Jung^{**} and Dae-Hoon Yang^{**}

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

**Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea*

***GM-Tech Co., LTD., Chilgok 39831, Korea*

(Received February 22, 2022)

(Revised March 2, 2022)

(Accepted March 11, 2022)

Abstract A metal salt solution was prepared from valuable metals (Ni, Co, Mn) recovered from a scrap of waste lithium secondary batteries, and an NCM811 precursor was synthesized from the solution. The effect on precursor formation according to reaction time was confirmed by SEM, PSA, and ICP analysis. Based on the analysis results, the electrochemical properties of the synthesized NCM811 precursor and the commercial NCM811 precursor were investigated. The Galvano charge-discharge cycle, rate performance, and Cycle performance were compared, and as a result, there was no significant difference from commercial precursors.

Key words Lithium secondary battery, Cathode active material, Precursor, NCM811, Taylor reaction

폐리튬이차전지 스크랩 재활용을 통한 양극활물질 전구체 합성 연구

김보람, 김대원[†], 김태현^{*}, 이재원^{*,†}, 정향철, 한덕현, 정수훈^{**}, 양대훈^{**}

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

*단국대학교 에너지공학과, 천안, 31116

** (주)지엠텍, 칠곡, 39831

(2022년 2월 22일 접수)

(2022년 3월 2일 심사완료)

(2022년 3월 11일 게재확정)

요약 폐리튬이차전지 스크랩으로부터 회수한 유가금속인 니켈, 코발트, 망간을 정제하여 제조한 리튬이차전지 전구체 금속염 용액으로 테일러반응을 통해 NCM 811 전구체를 제조하였다. 반응 시간에 따른 전구체 형태 변화를 SEM, PSA, ICP 분석 결과를 기반으로 합성 조건을 확립하였다. 이에 상업용 전구체와 재활용하여 합성한 전구체의 전기 화학적 특성인 충·방전 특성, 율특성, 수명특성 등을 평가하여 비교 연구하였으며, 상업용 전구체와 비교 시 큰 차이가 없거나 일부 특성에서는 우수한 특성을 확인할 수 있었다.

1. 서론

이차전지는 사용 후 다시 충전하여 재사용이 가능한 전지를 뜻하며, 다양한 종류의 이차전지 중 상대적으로 에너지 밀도가 높은 리튬이차전지가 주로 사용되고 있다. Markets and Markets(2020)의 보고서에 의하면, 세계 리튬이차전지 시장규모는 Fig. 1에 나타내었으며, 2017년

322억 달러에서 2019년 400억 달러로 시장이 성장하였으며, 이후 연평균 약 14.9% 성장하여 2024년에는 약 799억 달러의 규모를 달성할 것으로 전망되고 있다[1]. 이는 석탄연료를 퇴출하고 신재생에너지 구축에 노력을 기하는 정책들이 수요를 증가시키는 원인으로 작용하고 있다.

특히 전기자동차의 보급으로 리튬이차전지 시장의 경쟁은 치열해졌으며, 기술력 확보와 함께 원료 및 저가격화를 위한 연구개발이 중점적으로 진행되고 있는 상황이다. 리튬이차전지의 대표적인 양극소재로는 3성분계 리

[†]Corresponding author

E-mail: mdsimul@naver.com, jwlee7@dankook.ac.kr

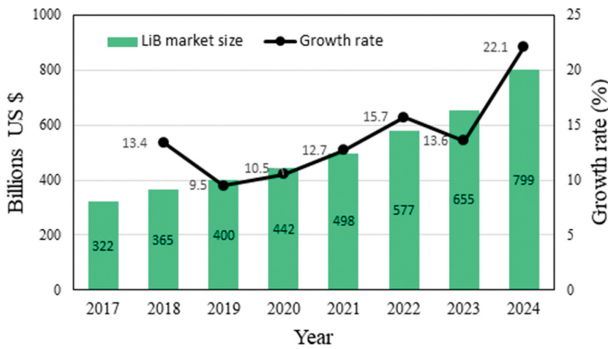


Fig. 1. Global Li-ion Battery Market Forecast [1].

튴복합금속산화물 소재(NCM)가 널리 사용되고 있으며, 고성능화 및 고용량화와 더불어 저가격화를 위해 High-Ni 양극소재에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 NCM111/523에서 니켈 함유율이 약 80%인 NCM811로 전환되고 있으며, 다양한 조성의 NCM 전구체 합성을 위한 연구가 진행되고 있다[2-5].

증가하는 리튬이차전지의 생산량만큼 국내 폐배터리 발생량 역시 2025년 약 1,976 톤, 2029년에는 약 18,758 톤이 될 것으로 한국환경정책·평가연구원에서 전망하였다[6]. 이에 폐배터리에서 리튬, 코발트, 니켈 등을 추출하는 재활용 연구가 진행되고 있으나, 많은 연구들이 금속 회수 연구에 초점이 맞춰져 있다[7-12]. Hu 등[7]은 페리튬이차전지를 제련 환원 공정을 통해 니켈과 코발트 및 망간을 합금 형태의 금속으로 회수하고, 리튬은 추가로 슬래그 형성 물질을 투입하지 않고, LiF와 LiCl 형태로 회수하는 프로세스를 제안하였다. Wang 등[8]의 연구에서는 환원 침출과 용매추출을 통해 망간을 먼저 선택적으로 추출 후 니켈과 리튬으로부터 코발트를 분리하여, 최종적으로 전해채취를 통해 회수율 93%, 순도 98.8%의 코발트를 금속 형태로 회수하였다.

이처럼 기존의 연구는 대부분 폐 리튬이차전지로부터 유가금속 회수에 대한 내용에 한정되어 있었으나, 본 연구에서는 회수한 유가금속으로 전구체로 재합성함으로써

리튬이차전지의 순환 공정의 가능성을 확인하고자 하였다. 이에 폐 리튬이차전지 스크랩으로부터 각 원소별 유가금속 회수가 아닌, 황산으로 침출하여 고순도 니켈, 코발트, 망간 함유 황산용액으로 정제하였다. 그리고 NCM811 조성이 되도록 브랜딩하여 전구체 용액을 제조하였다. 제조한 금속염 용액은 빠른 반응을 유도하고 균일한 생성물을 얻을 수 있는 테일러 반응을 통해 High-Ni계 양극재인 NCM811을 합성하였다.

테일러 반응은 외부 실린더가 고정되어 있어 내부 실린더만 회전하면서 회전 방향으로 유체 흐름이 발생하고, 이 때 원심력과 코리올리힘(Coriolis force)에 의해 내부 원통 쪽에 존재하는 유체들이 외부 방향으로 나가려는 힘이 발생한다. 회전 속도가 증가할수록 반대 방향으로 회전하는 고리쌍 배열의 와류가 형성되는데, 이를 테일러 와류라고 한다[13]. 테일러 반응은 이러한 테일러 와류의 특성을 이용하여 뛰어난 혼합성 및 균일한 화학반응을 유도하여 활용되고 있다[14].

테일러 반응을 통해 합성한 전구체를 구형화도, 입자 크기 및 분포를 분석하였으며, 또한 정전류 충·방전법(Galvanostatic charge-discharge)을 이용한 전기화학적 특성평가를 진행하여 기존의 상업용 전구체와의 초기방전용량 및 수명특성 등을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 양극활물질 전구체 합성

두 개의 실린더의 내부 사이로 유체가 흐를 때 내부 실린더의 회전에 의해 반응기 내에서 발생하는 테일러 유동을 이용하여[15], 기존의 공침반응의 합성법보다 공정 시간 단축과 분산성을 개선하기 위해 테일러 플로우를 발생시키는 Fig. 2의 반응기(LCTR-Tera 3100, Laminar, Korea)를 사용하였다. 원료는 리튬이차전지 스크랩으로부터 습식공정을 통해 회수한 유가금속(니켈, 코발트, 망

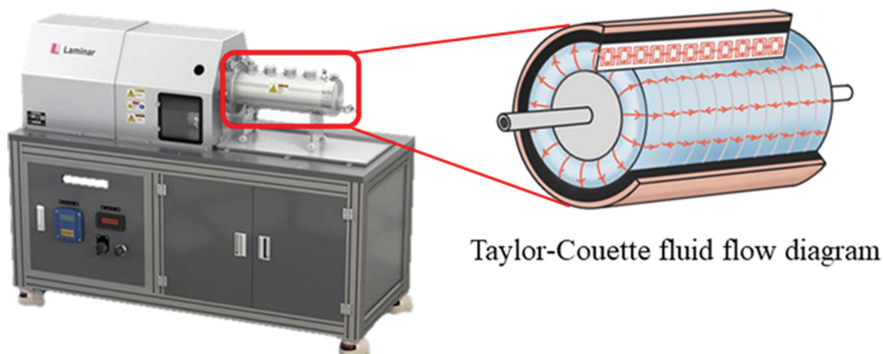


Fig. 2. The Taylor reactor and fluid flow diagram used in the experiment.

Table 1
Experimental conditions for continuous reaction using Taylor fluid flow

| Items | Conditions | |
|---------------------------------|------------------------|-------------------|
| Metal salt solution | Concentration (M) | 2 |
| | Infusion rate (ml/min) | 1.98 |
| NH ₄ OH solution | Concentration (M) | 2 |
| | Infusion rate (ml/min) | 0.6 |
| NaOH solution | Concentration (M) | 4 |
| | Infusion rate (ml/min) | to maintain pH 11 |
| Agitation speed (rpm) | 1,200 | |
| Temperature in the chamber (°C) | 60 | |

간)의 금속염 용액으로 제조하여 NCM 전구체를 합성하였다.

금속염 용액은 $Ni^{2+} : Co^{2+} : Mn^{2+} = 8 : 1 : 1$ 몰 비율의 2M 농도로 제조하였으며, pH를 조절하기 위해서 수산화나트륨(NaOH 99.9%, 대정화금) 수용액 4M을 사용하였다. 착화제로는 암모니아수(NH₄OH 28~35%, Junsei) 2M을 첨가하였다.

이전 연구에서 시약급으로 테일러 반응기 최적 구동 조건을 기반으로[16], 테일러 플로우 및 와류의 발생 효율을 고려하여 산출한 조건은 Table 1에 나타났다. 교반 속도는 1,200 rpm, 암모니아수 주입속도는 0.6ml/min, 금속염 주입속도는 1.98 ml/min으로 조절하였다. 수산화나트륨 수용액의 주입량은 pH 11로 일정하게 유지되도록 설정하였으며, 챔버 내 온도는 60°C로 유지하였다. 전구체 샘플은 반응 시작으로부터 1, 2, 4, 20, 24, 28 시간에 채취하였다.

합성한 NCM 전구체 샘플은 증류수로 3회 수세척하여 80°C 오븐에 건조한 후 분석하였다. 전구체 분말의 구조적 특징 및 입도 분포는 X선 회절기(XRD, X-ray diffraction, XRD-6100, SHIMADZU)와 입도분석기(PSA, Particle size analysis, BLUEWAVE S3500, MICROTRAC)로 수행하였으며, 전구체 입자의 형상 및 조성은 각각 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscopy, MIRA3, TESCAN), 유도결합플라즈마 방출 분광기(ICP-AES, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, 4200MP-AES, Agilent Tech.)로 분석을 진행하였다.

2.2. 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성을 평가하기 위해 NCM811 전구체를 이용하여 양극활물질을 합성하였다. 수산화리튬(Lithium hydroxide 98%, Junsei)과 NCM811 전구체 혼합물을 24시간 동안 볼밀 후, 산소 분위기의 튜브로에서 분당 5°C의 승온 조건으로 400°C에서 5시간, 800°C에서 12시간 열처리를 진행하였다. Li/M(M = Ni + Co + Mn) 비율

은 1.05의 조건으로 합성하였다. 합성한 양극 활물질의 전기화학적 특성분석을 위해 동전형 전지(coin-type cell, CR2032)로 반쪽전지를 제작하였으며, 전지 조립의 모든 공정은 수분과 산소가 1 ppm 이하로 제어된 Ar 분위기의 글로브박스 내에서 진행하였다. 작동 전극을 제조하기 위해 양극활물질, 도전재(Carbon black, Timcal), 바인더(PVdF, Poly-vinylidene fluoride, KF-1300, Kureha)를 90 : 5 : 5의 질량 비율로 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP 99%, Junsei) 용매 내에서 혼합하였으며, 공자전 믹서(ARE-310, Thinky mixer)를 이용해 2000 RPM의 조건으로 슬러리를 제조하였다. 제작한 슬러리는 알루미늄 집전체에 100 μm의 일정한 두께로 캐스팅하였다. 이후 1차 건조를 대류 오븐에서 30분간 110°C에서 진행하고 2차 건조를 진공 오븐에서 24시간 동안 110°C의 온도에서 진행하였다. 음극으로는 리튬금속, 분리막으로는 폴리에틸렌(PE, Polyethylene, Celgard 2400), 전해질로는 1M의 LiPF₆ 용액(용매: Ethylene Carbonate(EC):Ethyl Methyl Carbonate(EMC) = 1 : 2 v/v)을 사용하였다. 전기화학적 특성을 평가하기 위해 정전류 충·방전법(Galvanostatic charge-discharge)을 사용하여 양극활물질의 초기 방전용량, 수명특성, 그리고 율특성을 분석하였으며, 초기 2회 충·방전 동안 0.1 C-rate의 조건으로 충·방전을 진행하였고, 이후 1 C-rate 조건으로 수명 특성평가를 진행하였다. 작동 온도는 25°C로 일정하게 유지하여, 2.8~4.3 V의 작동 전압 범위에서 전지 충·방전기(PECE05-0.1, PNE)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극활물질 전구체 합성

리튬이차전지 스크랩으로 제조한 금속염 용액을 사용하여 테일러 반응을 통해 High-Ni계 전구체인 NCM811을 합성하였으며, 시간에 따른 입자 성장 거동, 구형화도

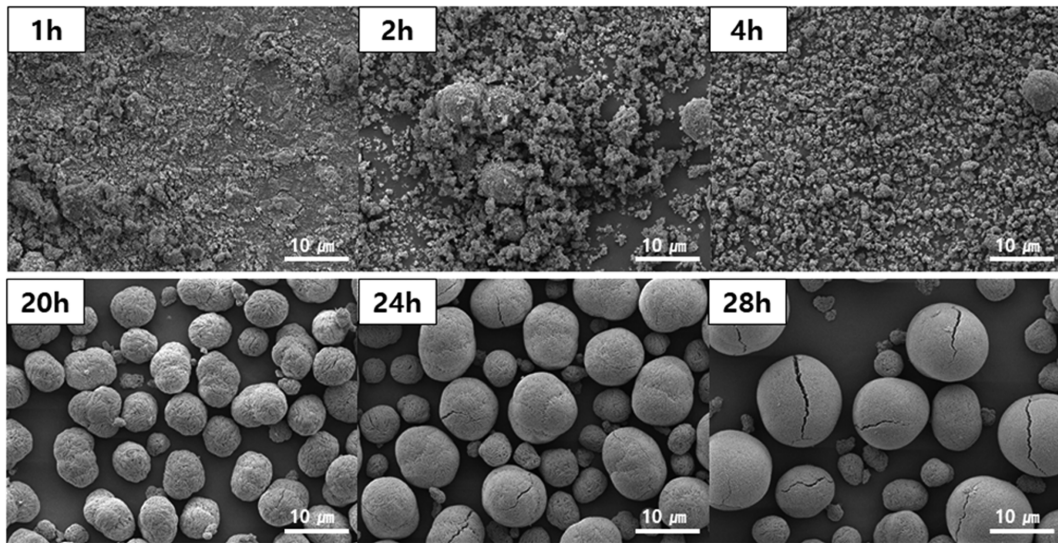
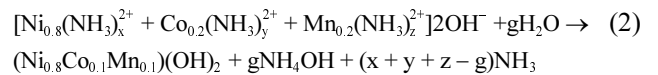
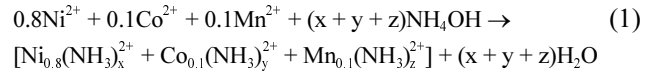


Fig. 3. SEM images of NCM precursors synthesized with reaction time.

및 밀집도의 특성을 확인하기 위해 SEM 이미지를 확인하였고, Fig. 3에 나타냈다.

전구체 생성에 대한 반응 메커니즘은 아래 식과 같다 [17]. 반응식에서 알 수 있듯이 암모니아는 착화제로 전이금속인 니켈, 코발트, 망간에 대해 단일상의 수산화물 전구체를 형성할 수 있도록 돕는 역할을 한다. 단일상으로 형성된 후 전구체의 결정 성장은 Ostwald ripening 원리에 의해 작은 입자들은 큰 입자의 표면으로 이동해 입자가 성장한다[18,19]. SEM 이미지에서 보이는 것처럼, 1~2시간은 전구체 시드가 생성되는 과정이며, 20시간부터 분말형태가 아닌 입자형태를 확인할 수 있었으며 성장 속도가 적정 수준에 도달하여 입자들이 균일해졌다. 24시간부터는 작은 입자들이 큰 입자 표면으로 이동해 입자가 조대해지는 과정으로 28시간 반응 시, 산업에서 요구되는 약 10 μm 이상 크기를 갖는 구형 분말이 다량 분포하는 것을 확인할 수 있다. 24시간 보다 28시간 샘플에서 입자들이 구형을 띠는 것은 반응시간이 경과할수록 입자의 표면에너지가 최소화되는 형태로 안정화하는 과정에서 구형을 이루기 때문이다. 합성된 전구체 입자의 구형화 된 정도를 수치화하기 위해 SEM 이미지를 pixel 단위로 분석하는 Image J 프로그램으로 각 조건 별 40개의 입자에 대하여 아래 식을 통해 진원도(Circularity) 값을 산출하였다. 여기서 Area는 면적, Perimeter는 둘레 값을 뜻한다. Circularity 값이 1에 가까울수록 완전한 원을 나타내며, 0에 가까울수록 일정 방향으로 길어지는

모양을 갖는다. Table 2에 각 반응 시간별 Circularity 평균값을 나타냈으며, 20시간 반응한 입자의 Circularity 값은 약 0.82, 24시간 반응 시 0.84, 28시간은 약 0.90으로 반응 시간이 지날수록 2차원적으로 완전한 원의 형태를 갖추는 것으로 나타났다.



$$\text{Circularity} = 4\pi \times \frac{\text{Area}}{\text{Perimeter}^2} \quad (3)$$

Figure 4는 EDS 분석을 통해 테일러 반응 시간에 따른 NCM811 전구체 시료 내 전이금속 조성비의 변화이다. 수치상으로는 반응 4시간부터 NCM811 비율로 전이금속들이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. Park 등[20]

Table 2
Circularity of NCM precursors synthesized by reaction time

| Reaction time (hour) | 20 | 24 | 28 |
|----------------------|------|------|------|
| Circularity | 0.82 | 0.84 | 0.90 |

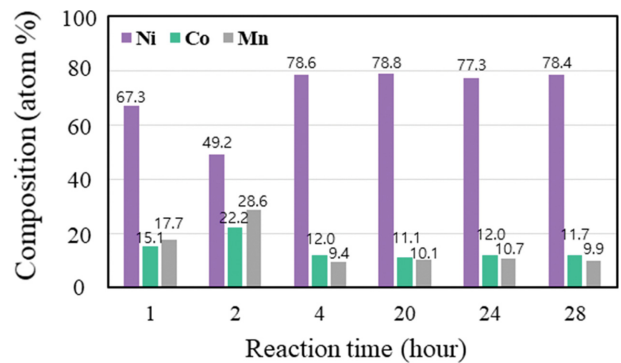


Fig. 4. Chemical composition changes of Ni, Co and Mn in the NCM powder with reaction time.

Table 3
Particle size (μm) and span value of the NCM powder with reaction time

| | D ₁₀ | D ₅₀ | D ₉₀ | Average | Span |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|---------|------|
| 1 h | 4.49 | 14.89 | 48.87 | 23.49 | 2.98 |
| 2 h | 1.04 | 6.12 | 33.94 | 18.83 | 5.38 |
| 4 h | 1.02 | 2.44 | 10.17 | 4.33 | 3.75 |
| 20 h | 5.49 | 7.32 | 9.71 | 7.56 | 0.58 |
| 24 h | 7.67 | 9.38 | 12.37 | 9.76 | 0.50 |
| 28 h | 8.30 | 11.89 | 16.12 | 12.14 | 0.66 |

의 연구에서는 공침 반응을 이용하였으며, 최적조건으로 전구체 합성 시 40시간 이후부터 높은 구형화도, 안정적인 크기 분포특성을 갖는 전구체가 제조되었다. 따라서 공침 반응에 비해 테일러 반응을 통해 합성되는 시간을 단축시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

테일러 반응 시간에 따라 합성한 전구체 분말의 입도 분포 및 Span을 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 입도의 분산도를 확인하기 위해 Span 값은 아래와 같은 계산식을 통하여 구하였다. Span 값은 시료의 분포 폭을 나타내는 값이며, 분포가 좁을수록 작은 값을 나타낸다. D_n은 누적 백분율이 n%에 도달될 때 해당하는 입자 크기이다.

$$\text{Span} = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (4)$$

반응 1시간일 때 평균 입도 값이 23.49 μm로 가장 큰 값을 확인할 수 있는데, span 값도 2.98로 미세입자들이 일부 응집되어 이와 같은 분석 결과를 나타내는 것 같다. 또한 그래프에서도 쌍봉(bimodal peak)을 확인할 수 있다. 2시간과 4시간에 채취한 샘플 또한 1시간 샘플과 마찬가지로 D₁₀은 모두 5 μm 이하로 미세입자와 일부 응집된 분말들로 인해 span은 3 이상의 값을 나타내었다. 반면 반응 20시간 이후에는 평균 입도 값은 7.56 μm에서 시간이 경과될수록 10 μm 이상인 12.14 μm까지 성

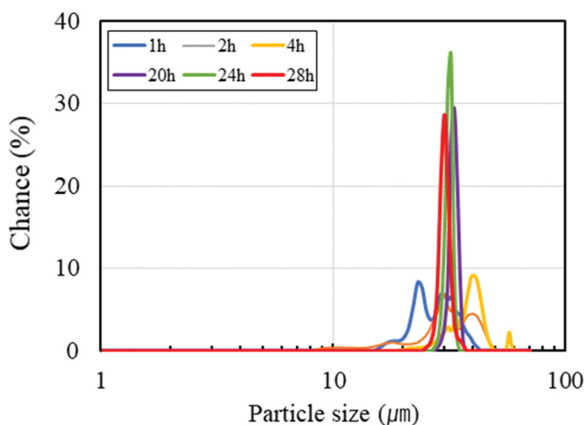


Fig. 5. Particle size distribution of the NCM powder with reaction time.

Table 4
Chemical composition of NCM811 precursor reacted with Taylor reaction for 28 hours (ppm)

| Ni | Co | Mn | Na | Mg | K | Ca | Cr | Ag |
|---------|---------|--------|-------|-----|-----|------|-----|-----|
| 800,960 | 100,780 | 97,680 | 129.1 | 8.0 | 4.1 | 10.8 | 8.4 | 2.9 |

장하였고, span 값도 모두 1 이하의 값을 나타내며 그래프 또한 단봉(monomodal peak)의 좁은 입도분포를 나타내며 균일한 입자로 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 테일러 반응을 통해 입자간 분산성을 확보하기 위해서는 빠른 반응 및 농도 구배의 제어를 통해 핵성장 과정에서 입자간 응집을 최소화할 수 있는 교반속도로 20시간 이상의 충분한 반응 시간이 필요한 것을 확인할 수 있다[21].

Table 4는 28시간 테일러 반응을 통해 합성한 NCM811 분말의 전이금속간의 비율과 불순물의 함량을 확인하기 위해 ICP-AES 분석을 통해 얻은 결과이다. 니켈의 함량은 800,960 ppm, 코발트 100,780 ppm, 망간 97,680 ppm으로 전이 금속 간 비율이 8:1:1임을 확인할 수 있었다. 또한 pH 조절 시 사용한 NaOH 수용액으로 주요 불순물인 Na의 함량 역시 수세를 통해 약 129.1 ppm으로 매우 미량으로 나타났다.

3.2. 전기화학적 특성 평가

본 연구를 통해 합성된 NCM811 전구체와 현재 상용

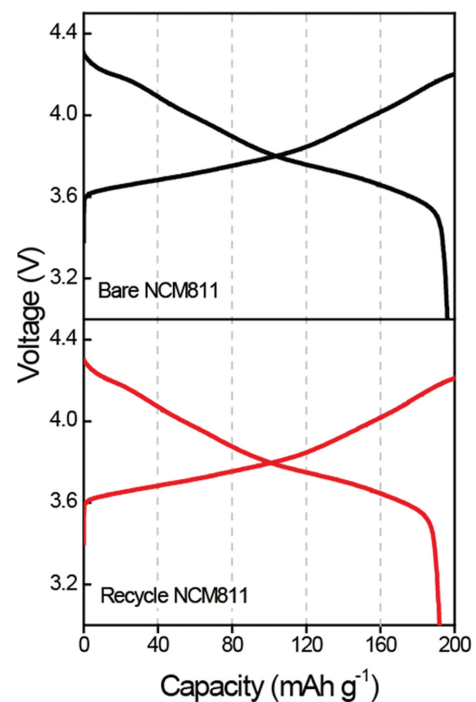


Fig. 6. Galvano charge discharge graph of bare NCM811 and recycle NCM811.

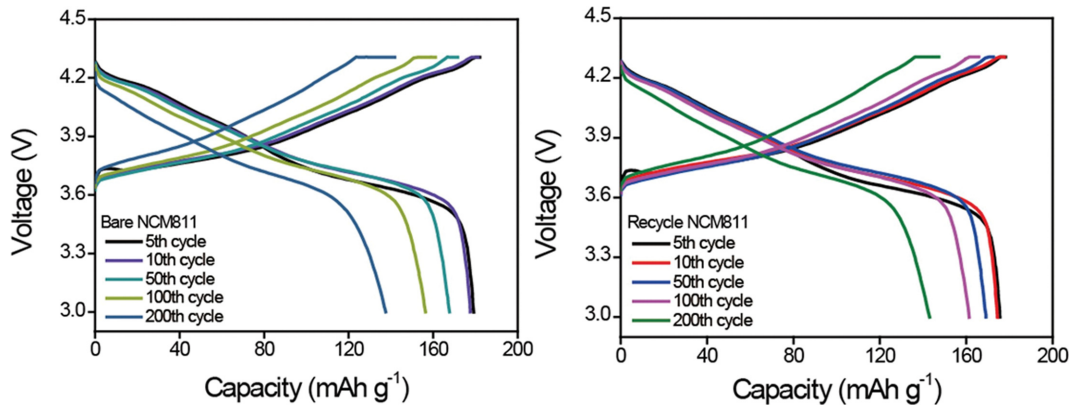


Fig. 7. Galvano charge discharge cycle performance of bare NCM811 and recycle NCM811 at 5, 10, 50, 100, 200th cycle.

화되어있는 기존의 NCM811 전구체(P사)를 비교하기 위해서 동일한 조건과 방식으로 양극활물질로 합성하고 전지를 제작하여 전기화학적 특성을 평가하였다. Figure 6의 초기 정전류 충·방전 곡선은 작동 전압 범위 2.8~4.3 V에서 0.1 C-rate으로 충·방전 되었다. 합성된 NCM811의 양극활물질의 경우 192 mAh/g의 초기용량을 보였고, 상업용 NCM811의 경우 근소한 차이인 196 mAh/g의 초기용량을 확인할 수 있었다. Figure 7에는 동일한 전압 범위에서 1 C-rate으로 5, 10, 50, 100, 200회의 충·방전 이후의 정전류 충·방전 곡선을 나타내었다. 10회의 충·방전까지는 유사한 용량 감소를 확인할 수 있었지만, 상업용 NCM811의 경우 50회, 100회, 200회까지 각각 168, 156, 138 mAh/g으로 감소하였고, 합성된 NCM811의 경우 동일한 횟수의 사이클에서 각각 169, 161, 143 mAh/g으로 상업용 NCM811 대비 적은 용량 감소량을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 NCM811 양극재의 율특성 그래프를 나타낸다. 전류밀도가 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10 C에서 상업용 NCM811의 경우 각각, 195, 184, 176, 167, 162, 151 mAh/g의 용량을 보이고 합성된 NCM811은 각각, 192,

181, 175, 166, 161, 153 mAh/g의 용량을 나타내어 두 샘플이 율특성에 있어서는 큰 차이는 없는 것으로 드러났다. 10 C 방전 이후 0.1 C 충·방전을 진행하였을 때 상업용 NCM811의 경우 초기 용량의 96.7%, 그리고 합성된 NCM811의 경우 초기 용량의 98.3%의 회복율을 보였다. 이러한 율특성 그래프를 통해 재활용 원료를 통해 합성된 NCM811이 상업용 NCM811과 유사한 성능을 나타낼 뿐만 아니라 10 C 이상의 높은 전류밀도와 용량 유지율에서 다소 향상된 성능을 나타낼 수 있다.

Figure 9에서 나타낸 수명특성 그래프는 1 C 전류밀도에서 180회 충·방전 동안의 용량 유지율 및 쿨롱 효율을 나타내었다. 상업용 NCM811의 경우 100회 충·방전 후 86.6%, 180회 충·방전 종료 이후 77.8%의 용량 유지율을 보이고 재활용 원료를 이용하여 합성된 NCM811은 100회 충·방전 후 91.3%, 180회 충·방전 후 82.6%의 용량 유지율을 보여 상업용 NCM811 대비 향상된 용량 유지율을 확인할 수 있었다. 또한, 쿨롱 효율의 경우 상업용 NCM811과 합성된 NCM811 각각 97%, 96.9%로 큰 차이 없이 유사하게 나타남을 확인했다. 전기화학적 특성 평가 결과를 종합하여 고려할 때, 재활용 원료를 사용하여 합성한 양극재는 상업용 양극재와 비교하여 큰 차이를 보이지 않으며 오히려 수명특성이나 고전류밀도 용량유지율에서 우수한 특성을 나타내어 기존 양극재와 비교하여 충분한 경쟁력을 가진 것으로 판단된다.

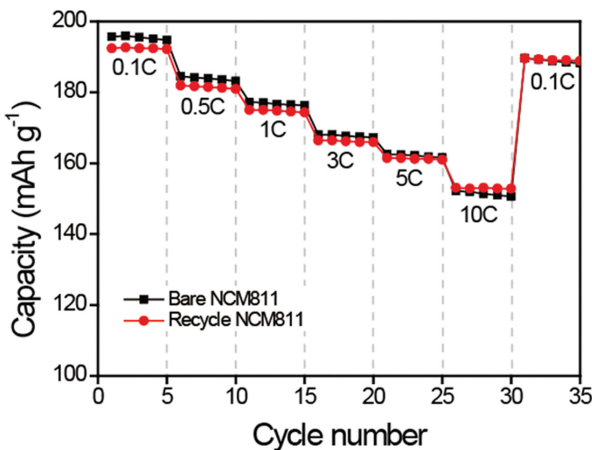


Fig. 8. Rate performance of bare NCM811 and recycle NCM811.

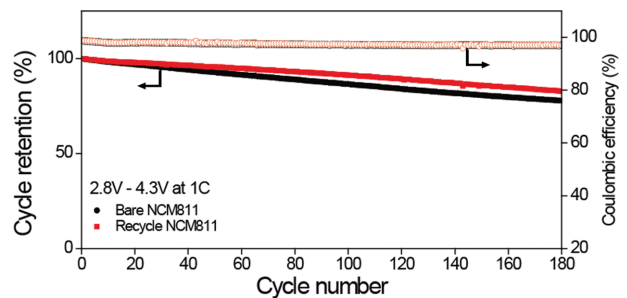


Fig. 9. Cycle performance of bare NCM811 and recycle NCM811.

4. 결 론

본 연구에서는 테일러 반응기로 리튬이차전지 스크랩으로 제조한 2 M의 금속염 용액($\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Mn}^{2+}=8:1:1$)과 착화제로 2 M의 암모니아 수용액을 일정 속도로 투입하며 pH 조절제로 4 M 수산화나트륨 수용액을 사용하여 NCM811 전구체를 제조하였다.

테일러 반응기로 합성하여 28시간 반응 시 산업에서 일반적으로 요구되는 10 μm 이상의 사이즈에 도달할 수 있었으며, NCM 전구체의 연속적인 생산과 시간 단축이 가능하였다. 또한 제조한 전구체와 기존의 상업용 전구체는 합성과정을 통해 전기화학적 특성평가를 진행하였다. 상업용 NCM811 전구체와 비교했을 때, 방전용량과 용량 유지율이 상업용 전구체 대비 약 98%와 약 106%로 확인되었으므로, 재활용을 통해 이차전지 제조 소재를 충당할 수 있는 효율적인 방법으로 전망된다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(지역특화산업육성 No. 1425158341).

References

- [1] “Lithium ion battery market-fore cast (2020-2025)”, Markets and markets (Dublin, Ireland, 2020), p. 10.
- [2] S.Y. Kim, S.H. Choi, E.J. Lee and J.S. Kim, “Synthesis and electrochemical performance of Ni-rich NCM cathode materials for Lithium-Ion Batteries”, *J. Korean Electrochem. Soc.* 20 (2017) 67.
- [3] C.M. Julien and A. Mauger, “NCA, NCM811, and the Route to Ni-Richer Lithium-Ion Batteries”, *Energies* 13 (2020) 6363.
- [4] M. Dixit, B. Markovsky, F. Schipper, D. Aurbach, and D.T. Major, “Origin of structural degradation during cycling and low thermal stability of Ni-rich layered transition metal-based electrode materials”, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 22628.
- [5] J.W. Lee and W.B. Kim, “Research trend of electrode materials for lithium rechargeable batteries”, *J. Powder Mater.* 21 (2014) 473.
- [6] J.H. Jo, H.S. Joo, S.R. Lee and Y.S. Kim, “The analysis of secondary material flow and activation of resource circulation of rechargeable batteries”, Korea Environment Institute, (Sejong, Korea, 2017) p. 74.
- [7] X. Hu, E. Mousa, Y. Tian and G. Ye, “Recovery of Co, Ni, Mn, and Li from Li-ion batteries by smelting reduction-Part I: A laboratory-scale study”, *J. Power Sources* 483 (2021) 228936.
- [8] W.Y. Wang, H.C. Yang and R.B. Xu, “High-performance recovery of Cobalt and Nickel from the cathode materials of NMC type Li-Ion Battery by complexation-assisted solvent extraction”, *Minerals* 10 (2020) 662.
- [9] Y. Xin, X. Guo, S. Chen, J. Wang, F. Wu and B. Xin, “Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery”, *J. Clean. Prod.* 116 (2016) 249.
- [10] C. Peng, F. Liu, Z. Wang, B.P. Wilson and M. Lundström, “Elective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system”, *J. Power Sources* 415 (2019) 179.
- [11] Y.H. Jin, B.R. Kim and D.W. Kim, “Correlation between lithium concentration and ecotoxicology in lithium contained waste water”, *Clean Technol.* 27 (2021) 33.
- [12] B. Kim, D.W. Kim, S.O. Hwang, S.H. Jung and D.H. Yang, “A study on the fabrication of high purity lithium carbonate by recrystallization of low grade lithium carbonate”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 16.
- [13] J. Wang, W.B. White and J.H. Adair, “Synthesis of calcium carbonate particles in octylamine/water bilayer systems”, *Kona* 31 (2014) 156.
- [14] D.K. Thai, Q.P. Mayra and W.S. Kim, “Agglomeration of Ni-rich hydroxide crystals in Taylor vortex flow”, *Powder Technol.* 274 (2015) 5.
- [15] S.Y. Kwon, S.H. Lee and D.H. Jeon, “Three-dimensional fluid flow analysis in taylor reactor using computational fluid dynamics”, *Appl. Chem. Eng.* 28 (2017) 448.
- [16] D. Han, I. Park, M. Kim, D. Kim and H. Jung, “Study on the optimum conditions for synthesizing a cathode active material precursor in li-ion batteries using a Taylor reactor”, *Korean J. Met. Mater.* 57 (2019) 360.
- [17] C.Y. Hu, G.U.O. Jun, D.U. Yong, H.H. Xu and Y.H. He, “Effects of synthesis conditions on layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}] \text{O}_2$ positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries”, *T. Nonferr. Metal. Soc. China* 21 (2011) 114.
- [18] Z.X. Tang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde and G.C. Hadjipanayis, “Preparation of manganese ferrite fine particles from aqueous solution”, *J. Colloid Interface Sci.* 146 (1991) 38.
- [19] C.G. Garay-Reyes, S.E. Hernández-Martínez, J.L. Hernández-Rivera, J.J. Cruz-Rivera, E.J. Gutiérrez-Castañeda, H.J. Dorantes-Rosales and R. Martínez-Sánchez, “Comparative study of Oswald ripening and trans-interface diffusion-controlled theory models: coarsening of γ' precipitates affected by elastic strain along a concentration gradient”, *Met. Mater. -Int.* 23 (2017) 298.
- [20] S. Park, H. Ku, K.J. Lee, J.H. Song, S. Kim, J. Sohn and K. Kwon, “The effect of NH_3 concentration during Co-precipitation of precursors from leachate of Lithium-ion battery positive electrode active materials”, *KIRR* 24 (2015) 9.
- [21] I.J. Park, D.W. Kim and H.C. Jung, “A study on the synthesis of fine nickel hydroxide crystalline powder using the taylor fluid flow”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 27 (2017) 268.