

NCM계 리튬이온 배터리 양극재의 수소환원과 수침출에 의한 리튬 회수

이소영* · 이소연** · 이대현*** · §손호상*

*경북대학교 신소재공학부, **㈜엘앤에프(전 경북대학교 신소재공학부), ***고려아연(전 경북대학교 신소재공학부)

Lithium Recovery from NCM Lithium Ion Battery by Hydrogen Reduction Followed by Water Leaching

So-Yeong Lee*, So-Yeon Lee**, Dae-Hyeon Lee*** and §Ho-Sang Sohn*

*School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea

**L&F Co., Ltd.(former School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University)

***Korea Zinc(former School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University)

요 약

전기차용 리튬이온배터리의 수요가 증가함에 따라 향후 발생할 폐리튬이온배터리 중의 유가금속 회수가 필요하다. 본 연구에서는 리튬이온배터리의 NCM계 양극재를 수소환원과 수침출에 의해 리튬을 수산화리튬으로 회수할 때의 회수율에 미치는 반응온도의 영향을 조사하였다. 반응온도가 상승함에 따라 수소에 의한 NiO, CoO의 환원에 의해 무게 감소율이 반응초기부터 급격하게 증가하였으며 동시에 H₂O 발생량도 증가하였다. 602 °C 이상에서는 양극재 중의 Ni, Co가 전부 환원되어 금속상으로 존재하였다. 그리고 수소환원 온도의 상승과 함께 Li 회수율도 증가하였으나 704 °C 이상에서는 약 92 % 이상의 유사한 수준을 나타내었다. 따라서 페Li이온 배터리의 전처리로 수소환원하는 것에 의해 리튬만 사전에 회수하고 잔사를 재처리하면 효율적으로 유가금속을 분리하여 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 리튬이온배터리, 양극재, 수소환원, 수산화리튬, 수침출

Abstract

The demand for electric vehicles powered by lithium-ion batteries is continuously increasing. Recovery of valuable metals from waste lithium-ion batteries will be necessary in the future. This research investigated the effect of reaction temperature on the lithium recovery ratio from hydrogen reduction followed by water leaching from lithium-ion battery NCM-based cathode materials. As the reaction temperature increased, the weight loss ratio observed after initiation increased rapidly owing to hydrogen reduction of NiO and CoO; at the same time, the H₂O amount generated increased. Above 602 °C, the anode materials Ni and Co were reduced and existed in the metallic phases. As the hydrogen reduction temperature was increased, the Li recovery ratio also increased; at 704 °C and above, the Li recovery ratio reached a maximum of approximately 92%. Therefore, it is expected that Li can be selectively recovered by hydrogen reduction as a waste lithium-ion battery pretreatment, and the residue can be reprocessed to efficiently separate and recover valuable metals.

Key words : lithium-ion battery, cathode materials, hydrogen reduction, lithium hydroxide, water leaching

· Received : November 29, 2023 · 1st Revised : December 22, 2023 · 2nd Revised : December 30, 2023 · Accepted : January 2, 2024

§ Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail : sohn@knu.ac.kr)

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

리튬이온배터리(lithium-ion batteries, LIB)는 높은 에너지 밀도, 긴 수명 등의 장점으로 인해 휴대용 기기 및 전 기자동차(electric vehicle, EV)의 동력원으로 사용되고 있다. 1994년의 리튬 생산량은 6,100톤에 불과했으나, 휴대용 기기의 보급이 활성화되면서 2012년까지 연간 약 10% 씩 증가하였다. 이후 일시적으로 정체되었으나, 2017년부터 중국의 LIB 수요 급증과 전기자동차 보급이 활성화되면서 리튬 생산량도 급증하여 2021년에는 약 10만 톤까지 생산되어 27년 만에 약 16배 이상으로 증가하였다. 향후 전기자동차 보급이 활성화될 것으로 예상되므로 리튬의 수요는 더욱더 증가할 것으로 보인다¹⁾.

LIB의 양극 활성 물질에는 Co 5~20 wt%, Ni 5~10 wt%, Li 5~7 wt% 등 고품위의 유기금속이 함유되어 있다²⁾. 이러한 LIB는 일정 수준 이하로 열화되면 교체해야 하며, 휴대용 전자기기는 1~3년, 전기자동차의 경우 5~8년으로 수명이 짧은 편이다³⁾. 리튬은 이러한 LIB 제조의 핵심 소재이지만, 리튬의 공급원이 한정되어 있으므로 리튬 자원 확보에 많은 노력을 기울이고 있으며, 특히 폐LIB 중 리튬을 회수하기 위한 연구들이 진행 중이다. 폐LIB 중 리튬은 Ni, Co 등을 전식이나 습식에서 회수하기 위한 전처리 공정에서 회수하는 방법과 후처리 공정에서 회수하는 방법으로 구분할 수 있다. 두 가지 처리방법에는 각각 장단점이 있으므로 어떤 방법을 택할 것인가는 주변환경과 경제성 등의 면밀한 분석에 기초하여 결정할 수 있을 것이다.

Liu 등은 폐LIB($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, NCM)를 수소로 환원한 후 수침출하여 리튬을 수산화리튬(LiOH)으로 회수하였다⁴⁾. 그러나 양극재의 수소환원 거동에 관해서는 명확하게 보고되지 않았다. Hong 등은 400~600 °C, 10~40% H_2 분위기의 유동층 반응로에서 수소환원-수침출에 의해 리튬을 회수하였다. 수침출한 용액을 여과하여 여액을 곧바로 결정화하거나 CO_2 를 불어 넣어 탄산리튬으로 회수하였다⁵⁾. Park 등은 폐양극재를 불활성 분위기 중에서 수증기와 반응시켜 생성물을 수세하고 여과한 여액을 결정화시켜 수산화리튬 수화물(LiOH·H₂O) 형태로 회수하였다⁶⁾.

열역학적으로 Ni과 Co 산화물은 수소에 의해 쉽게 환원되지만, Li과 Mn 산화물은 환원되지 않는다. 따라서 폐LIB 양극재를 수소로 환원한 후 수침출하면 환원되지 않은 Li_2O 는 쉽게 용해되므로 고액 분리하여 리튬 수용액

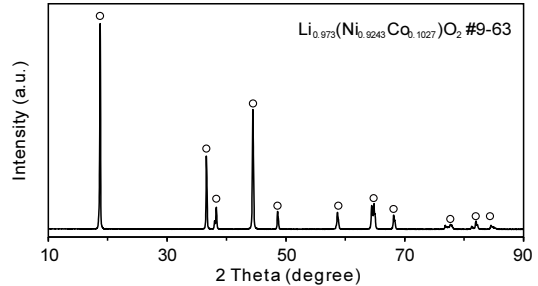
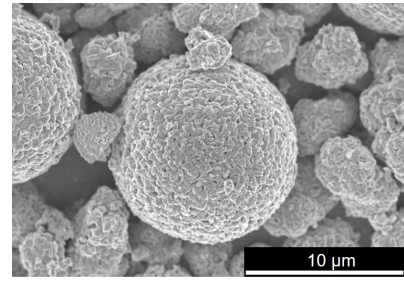


Fig. 1. SEM image and XRD pattern of raw materials.

으로 회수할 수 있다. 특히 NCM계 양극재를 고온으로 가열하면 Li_2O 와 O_2 , $\text{M}(\text{Ni, Co, Mn})\text{O}$ 로 분해된다⁷⁾. 다만 수소환원에서 일부의 리튬은 LiMnO_2 로 존재하기도 한다⁸⁾. 수용액 중에 CO_2 를 불어 넣어 리튬을 Li_2CO_3 로 회수하거나, 수분을 증발시켜 LiOH(또는 LiOH·H₂O)로 회수할 수도 있다. 따라서 본 연구에서는 NCM계 폐 LIB의 양극재의 전식 전처리에 의한 리튬의 우선 회수를 위한 기초 연구로서, 사용 전 high Ni계 NCM 분말의 수소 환원에 미치는 반응온도의 영향에 관해 조사하였다. 시료를 환원 배소하여 반응온도에 따른 생성상, 형상, 수침출에 의한 리튬 회수율 등을 정량적으로 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료는 배터리를 만들기 전의 NCM계 분말이며, Fig. 1에 시료 분말의 전자현미경 관찰 결과와 X-선회절 분석 결과를 나타내었다. 시료를 ICP로 분석한 결과 Li 6.86 wt%, Ni 51.64 wt%, Co 5.58 wt%, Mn 1.48 wt%가 함유되어 있었으며, 기타 불순물로 Al 0.4 wt%, Zr 0.31 wt%가 함유되어 있었다. X-선회절 분석 결과와 ICP 분석 결과로부터 본 실험에 사용한 시료는 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 의 NCM계 양극 활성물질이다. 시료의 입도는 14.5 μm 의 비중이 가장 높았으며, 평균 입도는 12.6 μm 였다.

Fig. 2에는 실험 장치의 모식도를 나타내었다. 시료의 가열은 수직 관상로를 사용하였으며, 시료의 수소환원에 따른 무게 변화 거동을 확인하기 위해 반응관 상부에 마이크로 로드셀(ULC-0.5N, Interface)을 장착하여 열중량 분석을 하였다. 그리고 반응관의 하부에 상대습도기를 설치하여 배가스의 상대습도와 온도를 측정하여 환원 생성물인 H₂O 분압(p_{H_2O})을 다음 식과 같이 구하였다.

$$p_{H_2O} = \frac{RH(\%)}{100} \times p_{H_2O, T}^{\circ} \quad (1)$$

여기서 RH(%)는 배가스 중의 상대습도(relative humidity)이며 $p_{H_2O, T}^{\circ}$ 는 측정된 배가스 온도에서의 포화 수증기압을 나타낸다.

환원 실험은 약 10 g의 양극재 분말을 Ni 도가니에 장입하고 마이크로 로드셀에 매달아 수직 관상 전기로의 등온부에 위치시켰다. 그리고 Ar 가스를 흘리면서 일정한 온도(300 °C~800 °C)까지 승온시켰다. 노 내 등온부의 온도가 일정한 온도에 도달하면 Ar+50 vol.%H₂, 1,000 cm³/min의 혼합가스를 흘리면서 반응시키고, 환원 반응 중의 무게 변화와 수증기 분압 변화를 연속적으로 관찰하였다.

환원 후 회수한 시료는 상온에서 고액비 250 g/L, 300 rpm의 조건으로 교반하면서 3시간 동안 증류수로 수침출한 후 여과하여 침출액과 침출 잔사를 분리하였다. 침출액을 유도결합플라즈마분광분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometry, ICP, Optima 7300DV & Avio500, PerkinElmer, USA)로 분석하여 리튬 회수율을 구하였으며, 증발 및 결정화를 통해 수산화리튬으로 회수하였다. 환원 생성물 및 수침출에 의해 회수한 수산화리튬과 침출 잔사를 X-선 회절 분석(XRD: D/Max-2500, Rigaku, Japan)하여 생성상을 동정하고, 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM; SU8220, Hitachi, Japan)으로 형상을 관찰하였다. 그리고 회수한 수산화리튬 분말을 HNO₃에 재용해한 후 ICP로 분석하여 순도를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 양극재 수소 환원의 열역학적 고찰

사용 전의 NCM(LiNi_xCo_yMn_zO₂)계 양극재 분말 내 리튬은 온도 상승에 따라 다음 식과 같이 분해되는 것으로

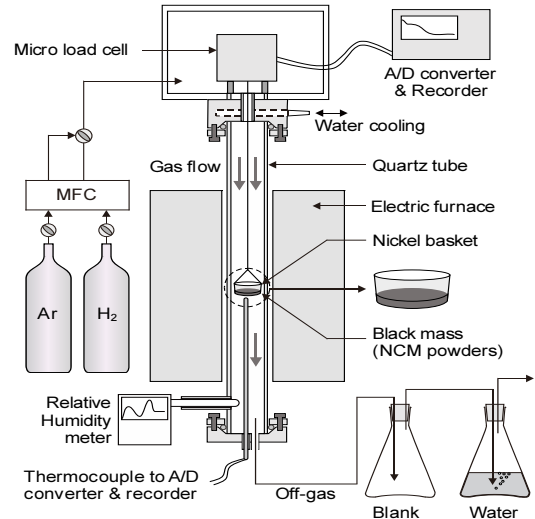


Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus.

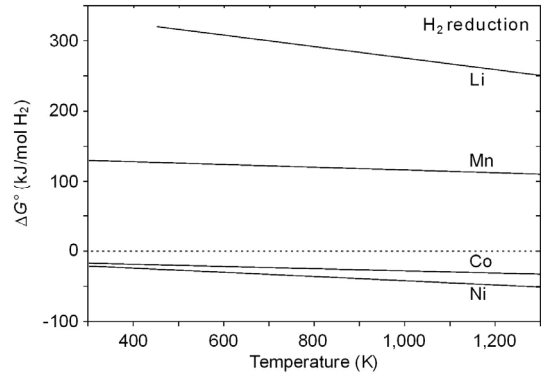
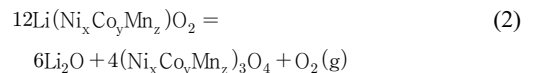
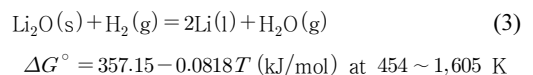


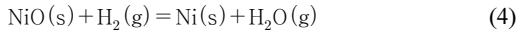
Fig. 3. Standard Gibbs free energy changes with temperature of the hydrogen reduction.

알려져 있다⁹⁾.

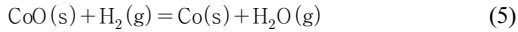


NCM 분말의 열역학적 데이터가 부족하여 Li₂O, Ni, Co, Mn 산화물로 분리된 후 수소 환원이 일어나는 것으로 가정하였다. 이때의 깁스 자유에너지변화는 다음과 같으며 온도에 따른 계산 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

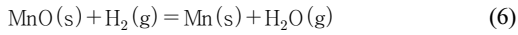




$$\Delta G^\circ = -12.245 - 0.0298T \text{ (kJ/mol) at } 298 \sim 1,605 \text{ K}$$



$$\Delta G^\circ = -12.435 - 0.0156T \text{ (kJ/mol) at } 298 \sim 1,605 \text{ K}$$



$$\Delta G^\circ = 135.995 - 0.0196T \text{ (kJ/mol) at } 298 \sim 1,605 \text{ K}$$

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Li₂O와 MnO는 수소에 의해 환원되지 않으며, NiO, CoO는 환원되는 것을 알 수 있다. 따라서 NCM계 양극재를 수소로 환원하면 Li과 Mn은 산화물 상태로 남고 Ni과 Co만 금속상으로 환원할 수 있다.

3.2. NCM계 양극재 수소 환원에 미치는 온도의 영향

Fig. 4에는 NCM 분말을 H₂ 분위기의 등온 환원 배소 중 시간에 따른 무게 변화를 나타내었다. 일정한 온도에 도달 후 Ar+H₂ 혼합가스를 송입하면 곧바로 시료의 무게가 감소하기 시작하였으며, 일정한 시간이 경과하면 무게 변화율이 감소하였다. 환원 온도가 증가할수록 반응 초기의 무게 변화율이 급격하게 증가하였으며, 최종 무게 변화를 또한 높게 나타냈다.

Fig. 5에는 Fig. 4의 무게 변화에는 따른 H₂O 분압 (p_{H₂O}) 변화를 나타내었다. 반응 초기부터 H₂O가 발생되는 것을 알 수 있다. 그리고 환원 온도가 상승하면 p_{H₂O}의 최댓값이 올라가지만 704 °C 이상에서는 유사한 값을 나

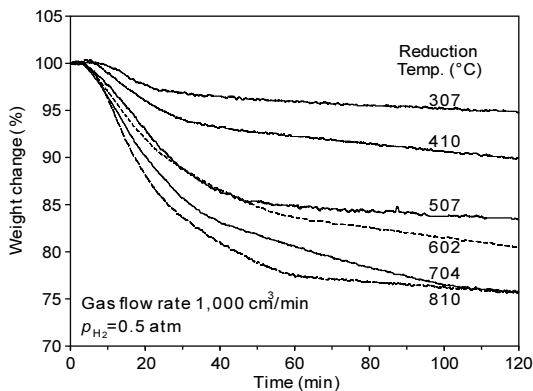


Fig. 4. Thermogravimetric analysis curves of isothermal H₂ reduction with time.

타내었다. 이러한 결과는 Fig. 4에 나타난 양극재 분말의 수소 환원에 따른 무게 변화 경향과 잘 일치하였으며, 식 (2)의 분해에 의해 생성된 산소와 수소의 반응, 그리고 식 (4), (5)의 NiO, CoO의 수소 환원에 의해 H₂O가 생성되

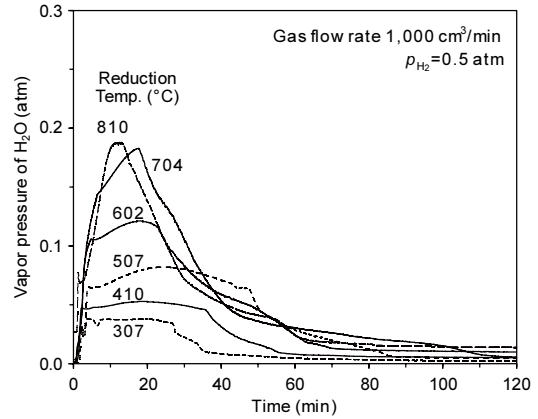


Fig. 5. Water vapor pressure changes of isothermal H₂ reduction with time.

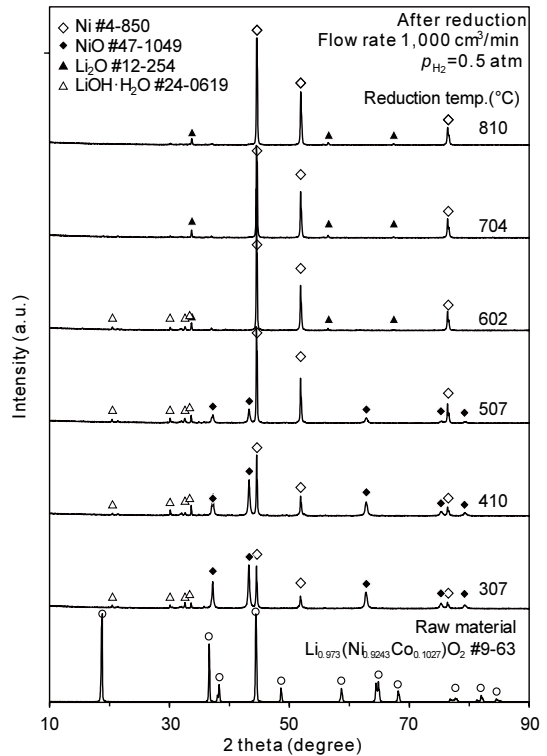


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of cinders after isothermal H₂ reduction.

는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 각 온도에서 2시간 동안 수소 환원한 후의 시료를 X-선 회절 분석한 결과를 나타내었다. 온도와 무관하게 307 °C 이상에서 수소 환원한 후의 시료에서는 원시료인 NCM이 관찰되지 않았다. 그리고 307 °C~602 °C에서 수소 환원한 시료에서는 Ni, NiO와 함께 LiOH·H₂O가 관찰되었으나, 704 °C 이상에서는 LiOH·H₂O는 관찰되지 않았으며 Li₂O가 관찰되었다. 이러한 결과는 온도 상승에 따라 리튬 산화물이 중합(2LiOH=Li₂O+H₂O)되어 산화물이 되었기 때문으로 생각된다. 또한 507 °C까지는 Ni과 NiO가 관찰되었으나 그 이상의 온도에서는 Ni만 관찰되어 NiO와 CoO는 대부분 환원된 것으로 생각된다. 다만 Co와 CoO가 관찰되지 않은 것은 Ni, NiO와

회절 피크 위치가 거의 유사하기 때문이며 Mn 관련 피크가 관찰되지 않은 것은 NCM계 양극재 중 Mn의 함유량(1.48 wt%)이 매우 낮기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 각각의 온도에서 수소환원한 후의 시료와 수침출 잔사의 형상을 비교하여 나타내었다. 507 °C 이하에서 수소환원한 후의 시료는 Fig. 1에 나타난 원시료의 형상을 유지하면서 일부가 환원된 것으로 생각된다. 그러나 602 °C 이상에서 수소환원한 시료에서는 원시료의 형상을 관찰할 수 없었다. 이러한 결과는 507 °C 이하에서 수소환원한 시료의 XRD 분석결과(Fig. 6)에서 NiO가 관찰된 것으로 보아 저온에서 환원한 경우 NiO가 완전히 환원되지 않아 원시료의 형상을 유지하는 것으로 생각된다.

3.3. 수소환원한 NCM 분말의 수침출

각각의 온도에서 수소환원한 시료를 증류수로 수침출하여 용액 중 리튬 농도를 ICP로 분석하여 리튬 회수율을 구하였다. Fig. 8에는 수소 환원 온도에 따른 리튬의 회수율을 나타내었다. 수소환원 온도의 상승과 함께 리튬 회수율도 증가하였으나 704 °C 이상에서 수소환원 시료에서는 큰 차이를 나타내지 않았으며, 810 °C에서 수소환원한 시료의 경우 약 94 %의 회수율을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 4에 나타난 수소환원에 따른 시료의 무게 감소율과 잘 일치하는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 9에는 수소환원한 시료를 수침출한 후 고액 분리한 잔사의 X-선회절 분석결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 307 °C에서 환원한 경우에도 원시료의 피크는

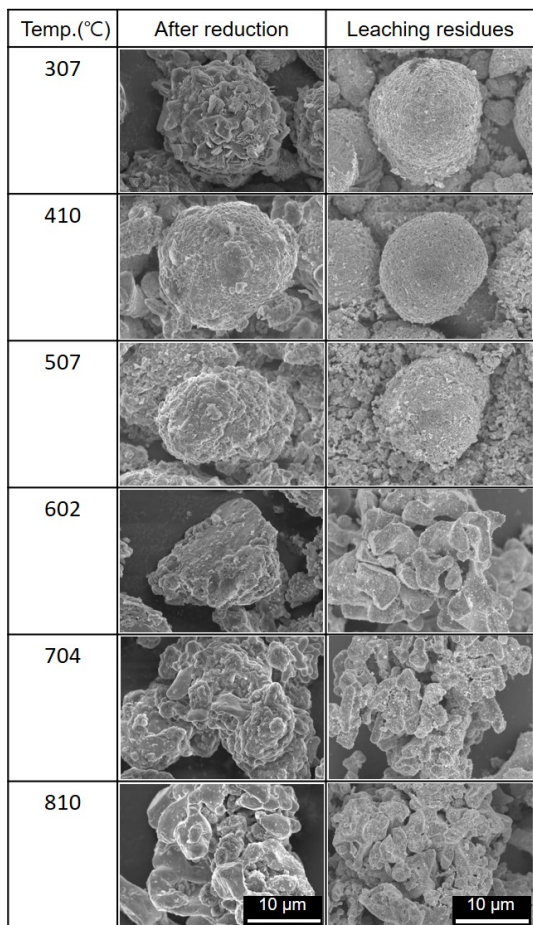


Fig. 7. SEM images of cinders after isothermal H₂ reduction and water leaching residues.

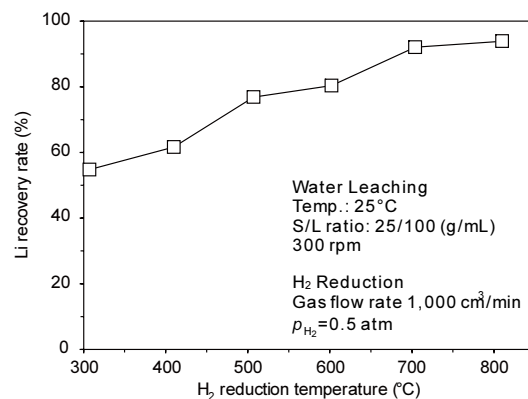


Fig. 8. Change of lithium recovery rate with H₂ reduction temperature after water leaching of cinders.

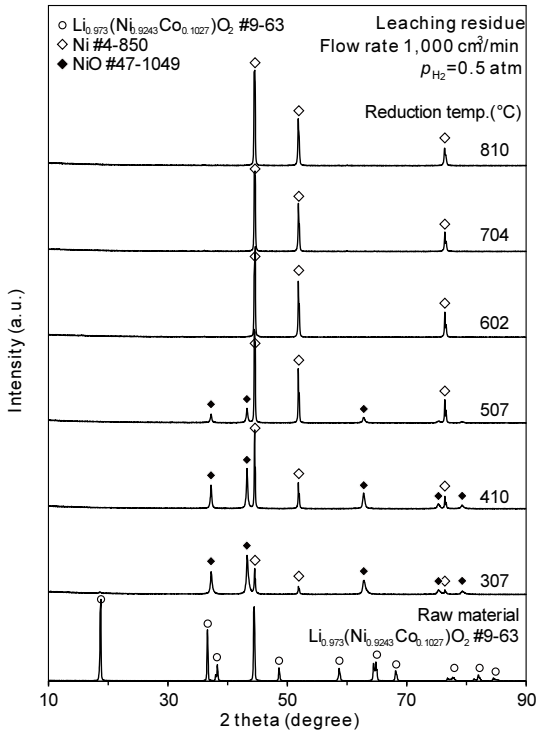


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of residues after water leaching of cinders.

관찰할 수 없었다. 그리고 Fig. 6의 결과와 비교하면 리튬 관련 물질은 전부 수침출에 의해 용액 중으로 용해된 것을 알 수 있다. 또 507 °C까지는 Ni과 함께 NiO가 관찰되었으나, 그 이상의 온도에서는 NiO가 관찰되지 않고 Ni만 관찰되었다. 따라서 Fig. 4에 나타난 무게 감소는 식(4), (5)의 NiO, CoO의 수소환원에 의한 것으로 판단된다. 그리고 수침출한 후의 잔사를 전자현미경 관찰한 결과를 Fig. 7에 환원 후의 시료와 함께 비교하여 나타내었다. 507 °C 이하에서 수소환원한 시료의 수침출 후 잔사는 환원한 후의 시료와 유사한 형상을 나타내었으며, 이러한 결과는 Fig. 6 및 Fig. 9에 나타난 XRD 분석결과로부터 NiO가 잔류하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10에는 704 °C에서 수소환원한 시료의 수침출 후 고액분리한 여액을 증발 및 결정화 과정을 거쳐 회수한 LiOH의 형상과 X-선회절 분석결과를 나타내었다. 회수한 리튬은 수소환원 온도와 무관하게 대부분 LiOH·H₂O와 LiOH였으나, 일부 대기 중의 CO₂와 반응한 Li₂(CO₃)가 존재하였다. 그리고 결정화 후 수동으로 파쇄하여 형

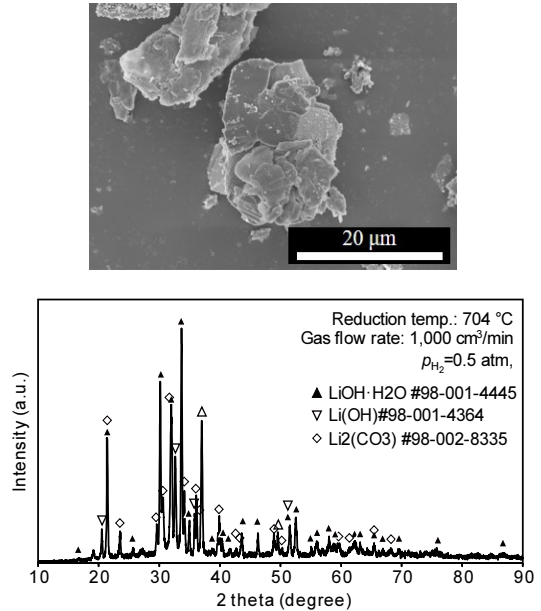


Fig. 10. SEM image and XRD pattern of lithium hydroxide.

상이 불균일하지만 전체적으로는 결정이 겹겹이 쌓여 있는 형태를 띠고 있었다.

한편 수소환원 온도별 수침출하여 회수한 수산화리튬을 HNO₃+HCl 용액으로 재용해하여 ICP로 원시료에 함유되었던 Al과 Zr을 분석하였다. 환원온도와 무관하게 Zr은 검출되지 않았고, Al이 0.01~0.02 wt% 함유되어 있었으며, 810 °C에서 수소환원한 시료에서는 0.06 wt%의 Al이 검출되었다. 따라서 전체적으로 99.94~99.99 %의 순도를 갖는 LiOH·H₂O 결정을 회수하였다.

4. 결 론

본 연구는 NCM계 리튬이온배터리 양극재를 수소로 환원하여 잔류하는 Li₂O를 LiOH·H₂O로 회수하기 위한 기초 연구로, 양극재의 환원과 리튬 회수에 미치는 환원 온도의 영향에 관하여 조사하였으며 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) 수소환원 온도의 상승과 함께 시료의 무게 감소율이 증가하였으며, 동시에 생성물인 H₂O의 발생량과 분압이 상승하였으나 704 °C 이상에서는 유사한 거동을 나타내었다.

- 2) 환원 생성물은 602 °C 이하에서는 NCM 중 리튬이 LiOH·H₂O로 존재하지만 그 이상의 온도에서는 Li₂O로 존재하였으며, 507 °C까지는 NiO가 완전히 환원되지 않았으나 그 이상의 온도에서는 전부 환원되어 Ni로 존재하였다.
- 3) 수소환원 온도의 상승과 함께 리튬 회수율이 증가하였으나 704 °C 이상의 환원 온도에서는 유사한 수준으로 92 % 이상의 회수율을 나타내었으며, LiOH·H₂O의 순도는 99.94~99.99 %였다.

감사의 글

이 논문은 2023학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. Ho-Sang Sohn, 2022 : Extractive Metallurgy of Lithium, Resources Recycling, 31(3), pp.3-15.
2. Nayaka, G. P., Pai, K. V., Santhosh, G., et al., 2016 : Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2), pp.2378-2383.
3. Huang, Z., Liu, F., Makuza, B., et al., 2022 : Metal Reclamation from Spent Lithium-Ion Battery Cathode Materials: Directional Conversion of Metals Based on Hydrogen Reduction, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10(2), pp.756-765.
4. Liu, F., Peng, C., Ma, Q., et al., 2021 : Selective lithium recovery and integrated preparation of high-purity lithium hydroxide products from spent lithium-ion batteries, Separation and Purification Technology, 259, 118181, pp.1-9.
5. Hong, S. J., Kim, H. J., Son, S. R., et al., 2021 : Method of recycling active metal of lithium secondary battery, KR10-2021-0101647.
6. Park, S. J., Park, J. S., Lee, M. G., et al., 2019 : Manufacturing method of lithium hydroxide monohydrate using waste cathode material of lithium ion secondary battery, KR10-2019-0119329.
7. Lee, So-Yeon, Lee, Dae-Hyeon, Lee, So-Yeong, et al., 2022 : Lithium Recovery from NCM Lithium-ion Battery by Carbonation Roasting with Graphite Followed by Water Leaching, Resources Recycling, 31(4), pp.26-33.
8. Kim, D. W., Jang, S. T. and Baek, K. M., 2013 : Recovery of Lithium and Leaching Behavior of NCM Powder by Hydrogen Reductive Treatment from NCM System Li-ion Battery Scraps, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 22(3), pp.43-49.
9. Lee, Dae-Hyeon, Lee, So-Yeon, Lee, So-Yeong, et al., 2022 : Lithium Recovery from NCM Lithium Ion Battery by Carbonation Roasting Followed by Water Leaching, Korean J. Met. Mater., 60(10), pp.744-750.

이 소 영

- 현재 경북대학교 신소재공학부 박사과정
- 당 학회지 제31권 4호 참조

이 소 연

- 대구대학교 기계공학부 공학사
- 경북대학교 신소재공학부 석사
- 현재 (주) 엘앤에프 소재개발연구소 책임연구원

이 대 현

- 경북대학교 신소재공학부 공학사
- 경북대학교 신소재공학부 석사
- 현재 (주) 고려아연 기술연구소 선임연구원

손 호 상

- 현재 경북대학교 신소재공학부 교수
 - 당 학회지 제29권 4호 참조
-