

## 特許로 본 폐리튬전지 再活用 技術 動向

†孫廷秀\* · 申宣明\* · 姜炅碩\*\* · 崔美貞\*\*

\*韓國地質資源研究院, \*\*시온텍 기술연구소

### Trend on the Recycling Technologies for the used Lithium Battery by the Patent Analysis

†Jeong-Soo Sohn\*, Shun-Myung Shin\*, Kyung-Seok Kang\*\* and Mi-Jeong Choi\*\*

\*Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources(KIGAM) 30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

\*\*Siontech Co., Ltd. 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

#### 요 약

배터리는 공기아연 · 리튬 · 망간 · 산화은 · 수은 · 나트륨-유황 · 납축 · 니켈-수소 이차 · 니켈-카드뮴 · 리튬이온 · 알칼라인 전지 등의 여러 종류가 있다. 경제적, 효율적 관점에서 폐전지의 재활용 기술은 폭넓게 연구되어 왔다. 본 연구에서는 폐리튬 전지의 재활용 기술에 대한 특허를 분석하였다. 분석범위는 1986년~2006년까지의 미국, 유럽, 일본, 한국의 등록/공개된 특허로 제한하였다. 특허는 키워드를 사용하여 수집하였고, 기술의 정의에 의해 필터링하였다. 특허동향은 연도, 국가, 기업, 기술에 따라 분석하여 나타내 보았다.

주요어 : 리튬전지 재활용, 특허, 분석, 기술 동향

#### Abstract

There are several kinds of battery such as zinc-air battery, lithium battery, Manganese dry battery, silver oxide battery, mercury battery, sodium-sulphur battery, lead battery, nickel-hydrogen secondary battery, nickel-cadmium battery, lithium ion battery, alkaline battery, etc. These days it has been widely studied for the recycling technologies of the used battery from view points of economy and efficiency. In this paper, patents on the recycling technologies of the used lithium battery were analyzed. The range of search was limited in the open patents of USA (US), European Union (EP), Japan (JP), and Korea (KR) from 1986 to 2006. Patents were collected using key-words searching and filtered by filtering criteria. The trends of the patents was analyzed by the years, countries, companies, and technologies.

Key words : Lithium battery recycling, patent, analysis, Technical trend

#### 1. 서 론

전기 화학적 반응을 이용하여 화학에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 전지는 휴대전자기기의 수요가 증가함에 따라 그 사용량도 급속히 증가되고 있으며, 특히 최근에는 휴대전화의 수요가 폭발적으로 증가하면서 리튬이차전지의 사용량도 급격히 증가하고 있다. 이처럼

사용량이 급격히 증가함에 따라 전지의 회수 및 처리에 대한 관심도 매우 증대되고 있는데 일반적으로 충전의 유무에 따라 1차전지와 2차전지로 나뉘는 전지는 유가금속들이 전극재료로 사용되며, 유해물질도 포함되어 있으므로 유효자원의 확보와 환경적인 측면에서 폐전지 재활용에 대한 연구와 상용화는 반드시 필요하다고 할 수 있다.

연구에 앞서, 특허 분석에 의한 기술동향 파악은 기존에 수행되었던 관련기술의 연구내용뿐만 아니라, 향

† 2007년 3월 28일 접수, 2007년 6월 4일 수리

\* E-mail: jss@rock25t.kigam.re.kr

후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구내용이 중복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다. 이에 본 연구에서는 1, 2차 페리튬전지의 재활용 기술에 대하여 일본, 미국, 유럽 그리고 한국의 특허정보를 분석함으로써 기술의 동향을 파악하고자 하였다.

## 2. 기술의 분류 및 정의

### 2.1. 기술의 분류

페리튬전지를 Table 1과 같이 크게 충전 유무에 따라 1차전지, 2차전지로 나누고 재활용 방법에 따라 건식법, 습식법, 건식·습식 혼합 공정으로 각각 분류하였다.

Table 1. Technical clarification of recycling for the used battery

기술	충전유무	재활용 방법
페리튬전지 재활용 기술	1 차전지	건식법
	2 차전지	습식법 건식·습식 혼합

### 2.2. 기술의 정의

카메라 및 보청기의 전원으로 사용되고 있으며 가볍고 영하의 온도에서도 작동이 원활하여 군용전지로 광범위하게 사용되고 있는 리튬일차전지는 음극에는 리튬 금속이 양극에는 SOCl<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 등 여러 성분들이 포함되어 있다. 리튬 금속이 물과 만나면 수소가스가 발생하여 폭발의 위험이 있고 단락되는 경우 일시적 방전으로 과열되어 화재, 폭발로 이어지기 때문에 유해한 폐기물로 분류되어 생산자책임재활용 대상으로 지정되어 있다.

리튬이온전지의 경우 코발트가 전체 중량의 5-15%를 차지하고 있어 재활용측면에서 가치가 있는 폐기물로 인식되고 있으며 우리나라에서는 2004년도부터 이동통신 단말기와 함께 생산자책임재활용제도의 대상품목으로 지정되었다.

## 3. 특허검색대상 및 분석 기준

### 3.1. 특허검색 대상

특허출원 동향 분석을 하기 위하여 관련된 모든 특허를 검색하여 분석하기를 원하지만 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 자료 조사에 있어서 자료의 검색

범위를 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 Table 2와 같이 1986년부터 2006년까지의 공개/등록된 특허를 수집하여 사전작업을 걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

Table 2. The object of analysis

국가	분석기간	정보원	대상 특허 ( 건 )
한국	1986 년 ~2006 년	Wips DB	20 건
일본			69 건
유럽			13 건
미국			16 건

한국 및 일본, 유럽은 특허 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상, 2005년 이후에는 미공개 특허가 존재하므로 데이터 신뢰기간은 2004년까지 가능한 것을 밝힌다.

### 3.2. 데이터 구축

DB 구축은 Fig. 1과 같이 4단계로 나누어 볼 수 있다. 페리튬전지 재활용 기술 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 원데이터(raw data)는 IPC, 각 기술의 정의 등의 기준에 의해 118건의 분석 대상 특허를 추출하였다. 분석 대상 특허는 기술분류, 동일 출원인 명칭 통일, 출원인국적, 핵심특허분류 등의 사전작업을 통하여 DB구축을 완료하였다.

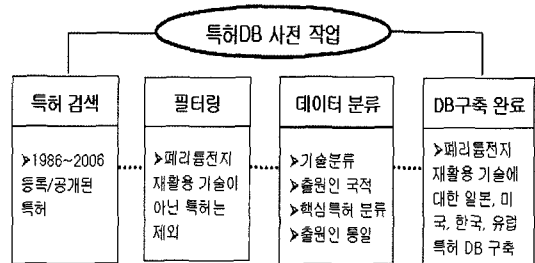


Fig. 1. Construction flow-sheet of data analysis.

## 4. 거시적 동향 분석

### 4.1. 전체 특허동향

전체 특허동향을 알아보기 위해서 Fig. 2와 같이 전체 연도별 특허출원 건수 및 누적 건수를 그래프로 나타내었다. 출원된 특허의 총규모는 118건이었으며 최근 10년 동안 96건(81.4%)이 출원된 점으로 보아 과거에도 연구가 진행되었었지만 최근 10년 사이에 활발한 특허활동을 한 것을 알 수 있었다. 또한, 최근에 특허건수

가 줄어든 것은 특허 공개제도의 특성상 아직 해당 특허가 공개되지 않은 것으로 판단된다.

전체 특허 출원 동향을 보면 1992년까지 미미한 특허활동을 보이다가 그 이후 1993년부터는 계속 증가추세를 보이고 있으며 특히, 1998년도에 16건의 가장 많은 특허가 출원된 이유는 8개사의 신규출원인이 등장하였기 때문이다. 그 중 6건의 특허는 그 해에만 출원 활동을 한 5개사의 신규출원인에 의해 출원된 것이다.

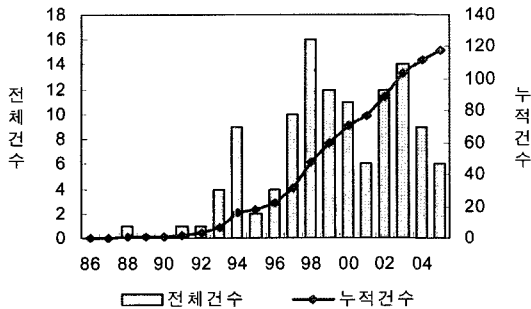


Fig. 2. A trend of the applied patent according to the year.

4.2. 국가별 특허동향

국가별 특허 동향을 살펴보기 위해 전체 출원인 국적별 특허출원 현황 및 점유율, 출원국가/출원인국적별 특허출원 현황 점유율을 알아보았다.

각 국의 기술력을 보다 정확하게 비교해 보기 위해서는 출원인 국적에 따른 특허 출원건수를 분석하는 것이 좋다. Fig. 3은 전체 출원인 국적별 특허출원 현황 및 점유율을 나타낸 그래프이다. 일본국적 출원인에 의한 특허출원은 전체 117건 가운데 72건으로 61.5%를 점유하여 과반수가 넘는 가장 높은 점유율을 보였으며, 한국국적 출원인이 18건(15.4%), 독일국적 출원인이 5건(4.3%), 타이완, 영국, 스위스 국적 출원인이 같은 4건씩을 출원하여 3.4%의 점유율을 차지하였다. 그리고 캐나다와 프랑스가 3건의 특허를 출원하여 2.6%의 점유율을 보였으며, 그 외로 미국, 뉴질랜드 국적의 출원인은 각각 2건의 소량의 특허를 출원하였다.

Table 3에서 출원국가 및 출원인국적별 특허출원/점유율 현황을 보면 전체 일본국적 출원인에 의한 특허출원은 72건 중 일본에 60건을 출원하여 83.3%를 점유하였으며, 일본에서 일본국적 출원인의 특허 점유율은 88.2%로 일본출원 대부분이 자국국적 출원인에 의해 출원됨을 알 수 있다. 한국국적 출원인에 의해 출원된 18건의 특허 중 17건은 자국인 한국에 출원된 특허이고,

1건은 미국에 출원되었으며, 한국에서 한국국적 출원인의 특허 점유율은 85.0%로 일본과 마찬가지로 한국출원 대부분이 자국국적 출원인에 의해 출원됨을 알 수 있었다. 미국국적 출원인은 2건의 특허 중 미국에 2건 모두를 출원하였으며, 미국에서 출원된 특허 중 일본국적 출원인에 의해 가장 많은 8건이 출원되어 50.0%의 높은 점유율을 보이고 있다. 유럽연합국적 출원인은 16건의 특허 중 유럽에 8건의 특허를 출원하여 50.0%의 높은 점유율을 보였고 그 다음으로 일본에 4건의 특허를 출원하여 25.0%의 점유율을 보였다. 유럽연합에서 유럽국적 출원인은 61.5%의 가장 높은 점유율을 보였으며, 일본국적 출원인이 3건의 특허출원으로 23.1%의 점유율을 차지하였다.

일본, 한국, 유럽연합은 자국국적 출원인에 의한 출원 점유율이 타국적 출원인에 의한 출원 점유율보다 월등히 높았고, 미국은 일본국적 출원인에 의한 출원 점유율이 가장 높은 것으로 보아 일본국적 출원인에 의한

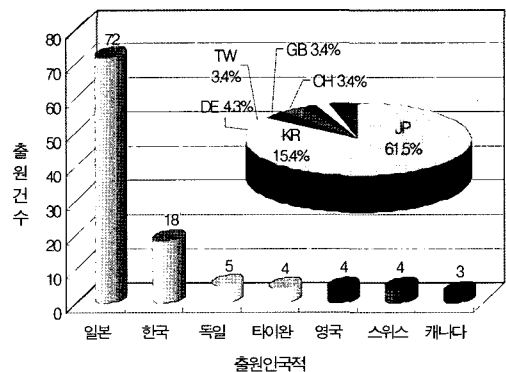


Fig. 3. The number/A share of the applied patents by the nationalities of applicants.

Table 3. The present status of the applied patent in each application country/the nationalities of applicants  
건수(점유율%)

출원국가/출원인국적	JP	US	KR	EP	합계
일본	60(88.2)	8(50.0)	1(5.0)	3(23.1)	72 건
미국		2(12.5)			2 건
한국		1(6.3)	17(85.0)		18 건
유럽	4(5.9)	2(12.5)	2(10.0)	8(61.5)	16 건
기타국가	4(5.9)	3(18.8)		2(15.4)	9 건
합계	68 건	16 건	20 건	13 건	

미국 특허출원이 활발함을 알 수 있다.

4.3. 출원인별 특허동향

Fig. 4는 주요 출원인의 특허 출원 현황을 나타낸 것이다. 주요 출원인의 특허 출원이 전체 특허출원에서 차지하는 비율이 54.8%로 비교적 높으며, 기타 출원인들은 모두 1~2건 정도의 특허출원을 하였다. 가장 많은 출원을 나타낸 일본의 Sumitomo Metal Mining은 총 9건의 특허를 1993년부터 2004년까지 꾸준히 출원하였다. 그 다음으로 Toyota Motor가 늦은 1999년부터 2005년 최근까지 8건의 특허를 출원하였고, 한국지질자원연구원이 6건, Hitachi와 Mitsubishi Heavy Ind가 각각 5건의 특허를 출원하였다.

Fig. 5의 연도별 신규 출원인 수를 보면 전체 특허동향과 비교하여 비슷한 경향을 볼 수 있고, 최근까지

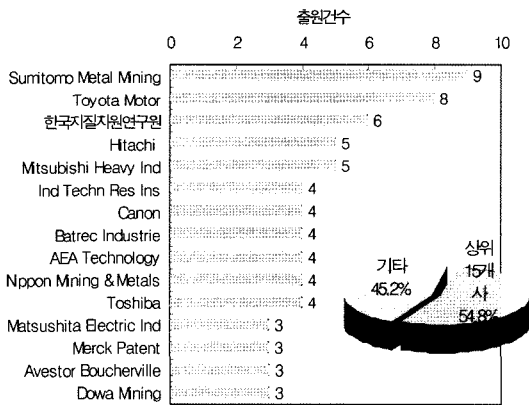


Fig. 4. The number/A share of the applied patent by an main applicants.

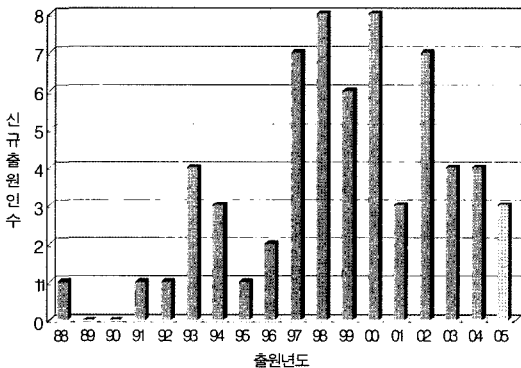


Fig. 5. The number of an new applicants according to the year.

신규출원인이 등장한다는 것은 이 분야의 연구가 활발히 이루어지고 있다는 것을 짐작해 볼 수 있다. 전체 특허 동향과 다른 점은 2003년에 특허 전체 건수는 14건으로 전년도 건수보다 증가하는 추세였는데 신규출원인 수는 2003년에 전년도보다 적은 4개의 출원인이 등장하였다. 2003년에 신규출원인 수는 줄어든 반면에 특허 건수가 증가한 것은 기존에 등장했던 출원인의 특허 출원 활동이 이어지고 있다는 것을 짐작 할 수 있다.

4.4. 기술별 특허동향

리튬전지 재활용 기술은 크게 1차전지와 2차전지로 나눌 수 있다. 1차전지는 전체 118건 중 19건을 출원하여 16.1%의 점유율을 차지하였고, 2차전지는 99건을 출원하여 83.9%의 점유율을 차지하였다.

기술별 자세한 분석은 심층적 동향 분석에서 다룰 것임.

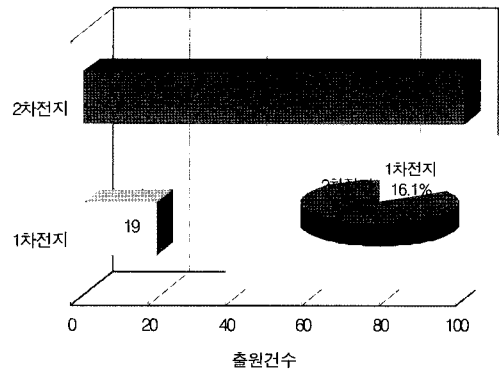


Fig. 6. The number of the applied patent in each Technology.

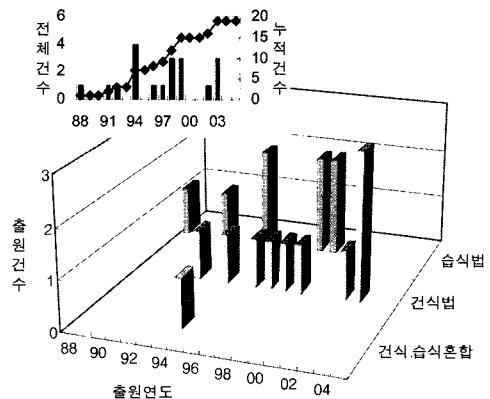


Fig. 7. A trend of the applied patent according to the year in each technology.

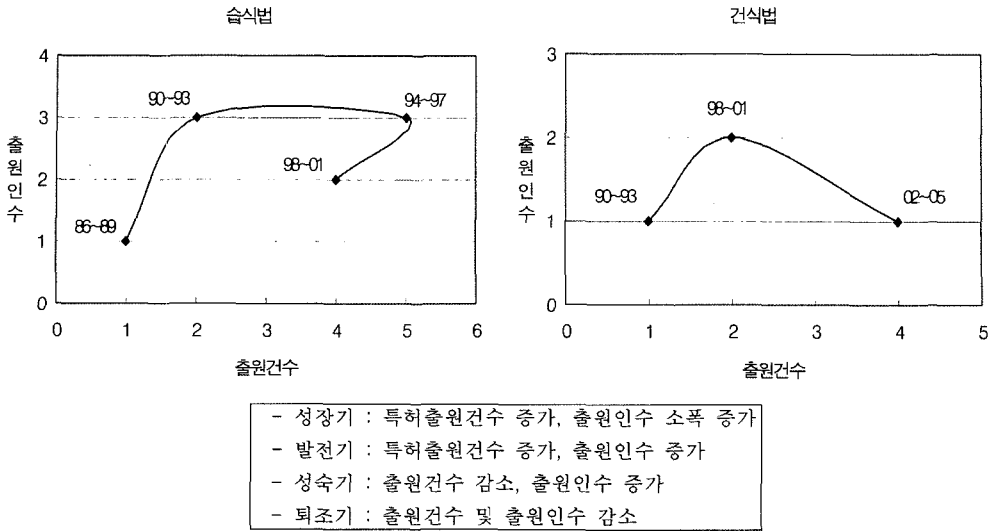


Fig. 8. A position of each technology by portfolio.

## 5. 심층적 동향 분석

### 5.1. 1차 리튬전지 기술별 특허동향

Fig. 7의 1차 리튬전지에 대한 세부기술별 특허출원 동향을 알아보면, 총 19건의 특허 중 건식법에 대한 특허가 10건으로 가장 많이 출원된 가운데 1992년부터 1건의 소량 특허를 일본의 Hitachi와 미국의 Toxco 등에서 출원하다가 2002~2003년 사이에 스위스의 Batre Industrie AG에서 4건의 특허를 출원하였다. 습식법은 프랑스의 Commissariat Energie Atomique가 전극물질 회수에 대한 특허를 2건, 뉴질랜드의 PLL(Pacific Lithium Limited)이 리튬의 회수 및 정제 기술에 대하여 2건, 그 외 다양한 출원인에 의해 습식법에 대한 특허가 출원되었음을 알 수 있었다. 건식·습식 혼합 공정은 1994년도에 독일의 Gewerk Keramchemie에서 1건의 특허가 출원되었다.

Fig. 8의 1차 리튬전지 세부 기술개발 위치를 보면 습식법은 최근에 출원건수와 출원인수 모두 감소하는 추세를 보여 퇴조기를 나타내고 있고, 건식법은 적은 건수의 동향이지만 최근 성숙기를 나타내고 있다.

Fig. 9의 출원인 국적별 상대적 특허활동 집중도를 보면, 일본국적 출원인은 습식법에 대한 특허활동지수가 1.43으로 상대적으로 특허활동이 활발하고, 미국국적 출원인은 건식법에 대해서, 유럽연합국적 출원인은 건식, 습식, 건·습식 혼합의 모든 기술에 대해서 상대적으로 활발한 특허활동을 하는 것으로 보인다.

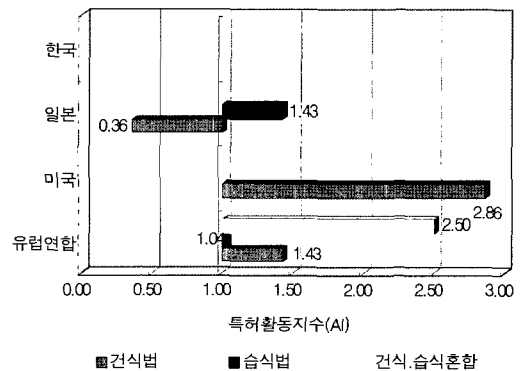


Fig. 9. Patent action index (AI) according to the nationality of an applicant in each technology.

Fig. 10의 각 국가에서 구간별 기술 점유율을 보면 일본은 초기부터 습식법에 대한 특허만을 출원하다가 98년~01년 구간에서는 건식법에 대한 특허만을 출원하였고, 최근 구간에는 특허가 존재하지 않았다. 미국은 건식법에 대한 특허만을 출원하였으며 특허가 존재하지 않은 구간이 많았다. 유럽연합은 94년~97년 구간에서는 습식법과 건·습식 혼합공정에 대한 특허를 같은 비율로 출원하다가 98년~01년 구간에서는 습식법에 대한 특허만을 출원하였으며, 최근 02년~05년 구간에서는 건식법에 대한 특허만이 출원되었다. 한국은 등록/공개된 1차 리튬전지 재활용에 대한 특허가 존재하지 않았다.

Fig. 11은 1차 리튬전지의 주요출원인별 특허동향을 나타내는 그래프이다. 가장 많은 4건의 특허를 출원한

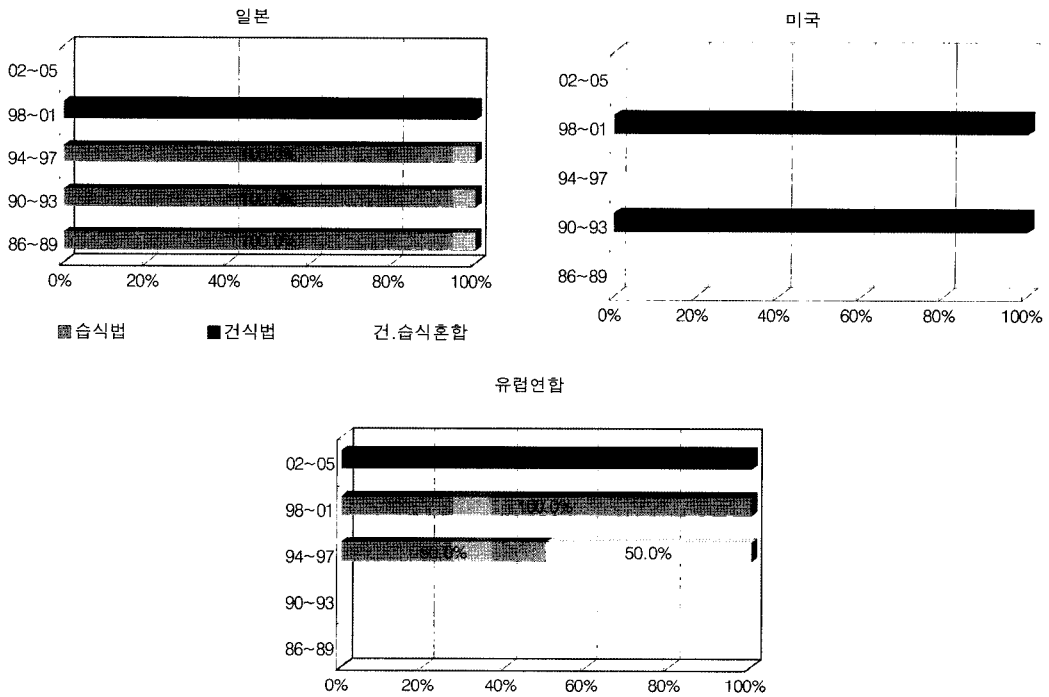


Fig. 10. A share of each technology in each country.

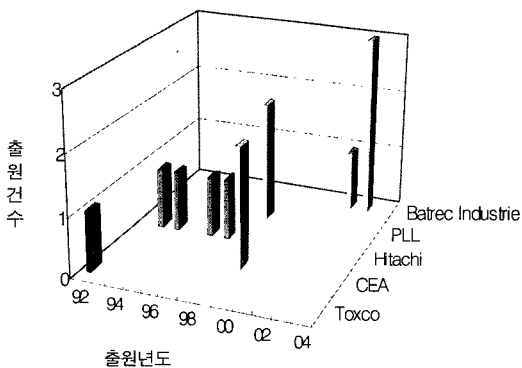


Fig. 11. A trend of the applied patent according to the year in an main applicants.

스위스의 Batrec Industrie는 특별히 리튬 함유 배터리 또는 셀을 보호 분위기하에서 해체하는 방법에 있어서, 상기 보호 분위기가 이산화탄소 분위기인 것을 특징으로 하는 방법에 대하여 일본, 미국, 유럽에 출원하였다. 일본의 Hitachi는 1994년~1997년까지 3건의 특허를 출원하였고, 네덜란드의 PLL(Pacific Lithium Limited)은 1998년에 습식처리에 의한 리튬의 회수 및 정제에 대한 2건의 특허를 출원하였다. 프랑스의 CEA(Commissariat

Energie Atomique)는 1999년에 2건의 특허를 출원하였고, 미국의 Toxco는 1992년에 1건의 특허를 출원하였다.

### 5.2. 2차 리튬전지 기술별 특허동향

Fig. 12의 2차 리튬전지에 대한 세부기술별 특허출원 동향을 알아보면, 습식법에 대한 특허는 총 48건으로 가장 많았으며, 1993년부터 꾸준히 특허가 출원되다가 1997~1998년에 13건의 특허를 출원하였다. 그 중 Toshiba Corp에서 3건, Nakazawa Hirotsuki가 2건으로 많았고, 그의 여러 출원인에 의해 특허가 출원되었다. 그 이후 2002년부터 최근까지 25건의 특허가 대부분 한국과 일본출원인에 의해 출원되어 최근에 습식법에 대한 특허출원이 활발함을 알 수 있었다.

건식·습식혼합에 대한 특허는 총 27건으로 1994년 서로 다른 일본 출원인에 의해 2건의 특허가 출원된 이후 1995~1996년에 특허활동이 저조하다가 1997년부터 활발한 특허출원이 이어졌다. 그 중 2000년에는 가장 많은 7건의 특허가 출원되었는데 그 중 독일의 Merck Patent가 3건, 영국의 AEA Technology plc가 2건, 나머지 2건은 서로 다른 한국국적 출원인에 의해 출원되었다.

건식법에 대한 특허는 총 24건의 특허가 출원되었으며 소량의 특허지만 꾸준히 출원되고 있다. 6건으로 가장 많은 출원을 한 Sumitomo Metal Mining에서는 대부분 코발트를 회수하기 위해 열처리를 하여 분쇄하고 sieving을 거쳐 자력선별 하여 회수하는 공정에 대한 특허가 출원되어 있다.

Fig. 13의 세부 기술별 위치를 보면 습식법은 출원건수와 출원인수가 계속 증가하여 발전기를 나타내는 것

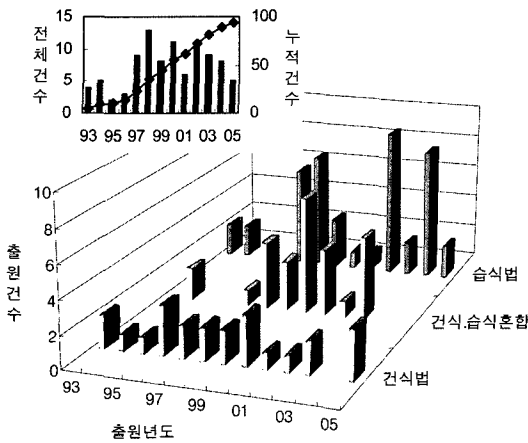


Fig. 12. A trend of the applied patent according to the year in each technology.

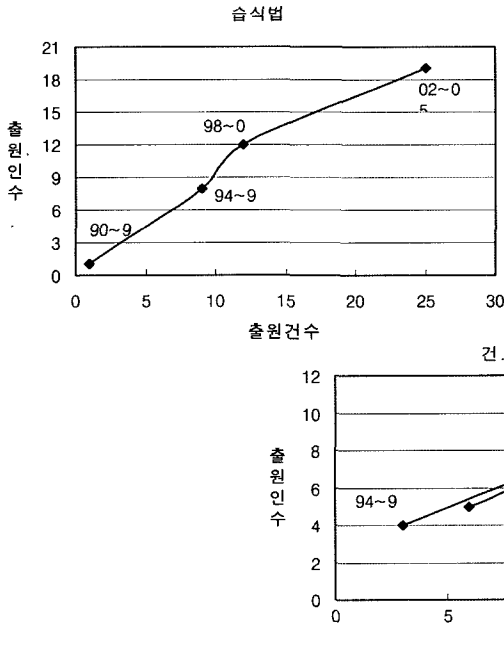


Fig. 13. A position of each technology by portfolio.

으로 보여 지고, 건식법은 최근 구간에서 출원건수는 감소하지만 출원인수가 증가함이 나타나 성숙기로 보여지며, 건·습식 혼합은 최근 구간 이전인 98년~01년 구간에 출원건수와 출원인수가 다른 기술에 비해 상대적으로 급격히 증가하여 최근 구간에서는 많이 감소한 것으로 보인다.

Fig. 14의 각 세부 기술별로 특정 출원인의 상대적 집중도를 살펴보면, 한국국적 출원인은 건식법과 습식법 둘 다 특허활동지수가 1 이상으로 상대적으로 활발

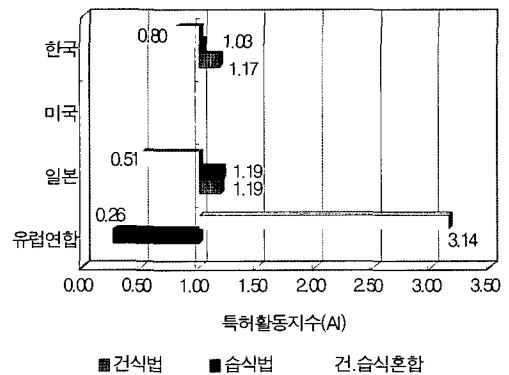


Fig. 14. Patent action index (AI) according to the nationality of an applicant in each technology.

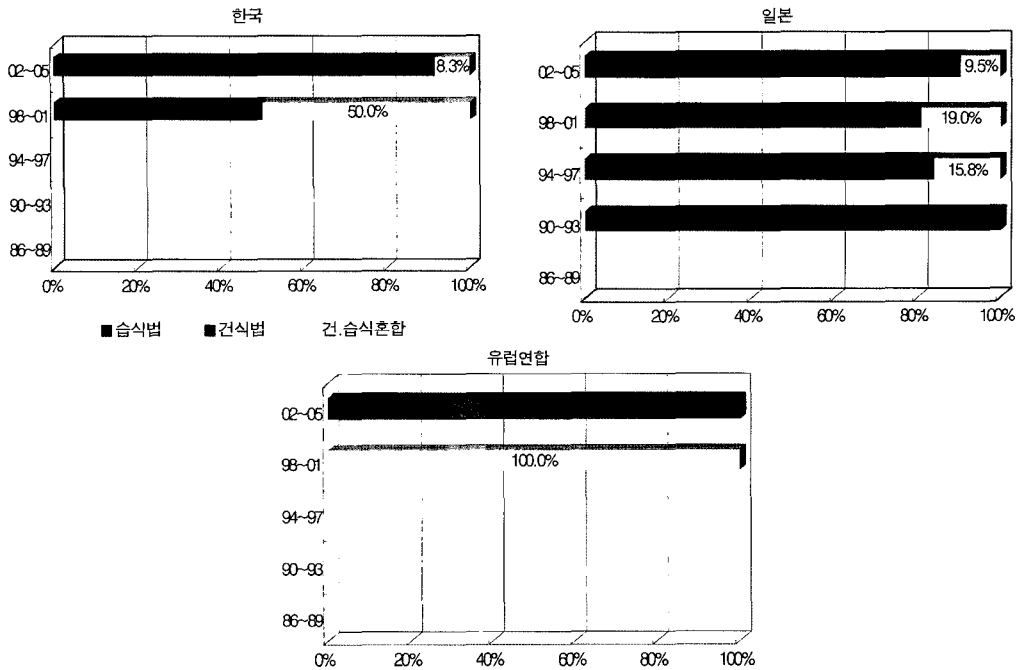


Fig. 15. A share of each technology in each country.

한 특허활동을 하는 것으로 보여 지고, 일본국적 출원인도 마찬가지로 건식법과 습식법에 대해 상대적으로 활발한 특허활동을 하는 것으로 보인다. 유럽연합국적 출원인은 건·습식 혼합에 대해 특허활동지수가 3.14로 상대적으로 매우 활발한 특허활동을 하는 것으로 보여진다.

Fig. 15의 각 국가별로 구간별 기술 점유율을 보면 한국국적 출원인은 98년~01년 구간에 건식법과 건·습식 혼합에 대해 같은 비율로 특허가 출원되었는데 최근 02년~05년 구간에서는 그 둘의 기술 점유율은 급격히 감소되었고 습식법이 등장하면서 점유율이 75%로 크게 차지하고 있다.

일본국적 출원인은 초기 90년~93년 구간에 습식법이 33.3%, 건식법이 66.7%의 점유율을 차지하였다. 이후 94년~97년 구간에 건·습식 혼합이 15.8%의 점유율을 차지하며 등장하였고, 습식법은 최근까지 계속 증가하는 추세를 보이며, 반면 건식법은 계속 감소하는 추세를 보이고 있다.

유럽연합 국적 출원인은 98년~01년 구간에는 건·습식 혼합에 대한 특허만을, 02년~05년 구간에는 습식법에 대한 특허만을 출원하였다.

Fig. 16은 2차 리튬전지의 주요출원인별 특허동향을

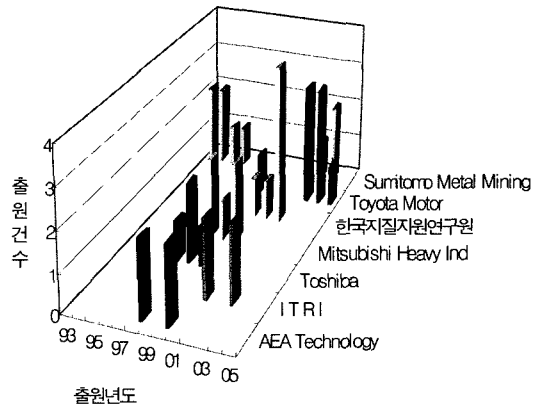


Fig. 16. A trend of the applied patent according to the year in an main applicants.

나타내는 그래프이다. Sumitomo Metal Mining에서 가장 많은 9건의 특허를 낸 가운데 90년대 초중반에 6건의 특허를 출원하였다. 그 특허는 대부분 열처리를 하여 분쇄하고 sieving하여 자력선별을 거쳐 유가물을 회수하는 기술들이었다. 1994년에 출원한 특허는 2차 열처리를 하고 얻은 결과물에 습식으로 처리하는 기술에 대한 것이었다. 그다음으로 많이 출원한 Toyota Motor가 출원한 초기 2건의 특허는 정극물질을 소성한



뒤 냉각공정을 거쳐 정극을 재생하는 기술에 대한 것이었고, 그 이후 출원된 특허는 습식으로 처리하는 기술에 대한 것이었다.

한국지질자원연구원은 6건의 특허를 2000년~2003년 사이에 출원하였고, Mitsubishi Heavy Ind는 5건의 특허를 1998년~2000년 사이에 출원하였다. Toshiba는 습식처리하여 유가물을 회수하는 4건의 특허를 출원하였고, ITRI(Industrial Technology Research Institute)은 건습식 혼합공정을 통해 금속을 회수하는 4건의 특허를, AEA Technology plc은 전지 소자 처리 방법에 관해 건식 불활성분위기에서 절단하고 제1,2 유기용매로 처리한 후 미립자 물질을 분리하고 전기분해하는 공정으로 4건의 특허를 한국, 일본, 미국, 유럽에 출원하였다.

### 5.3. 기술의 발전도

분석한 DB 중에서 핵심특허를 추출하여 기술의 흐름을 알아보고자 Fig. 17에 그림으로 나타내어 보았다.

리튬이차전지의 재활용이 상용화되어 있는 회사는 미국의 Toxco사로 처리방법은 액체 아르곤으로 전지를 냉각시킨 후 수산화나트륨 수용액 내에서 파쇄하면 리튬이 서서히 반응하면서 수소가스가 발생하는데 이를 서서히 배출시켜 화재, 폭발을 방지하며 가성소다는 산성전해액을 중화시키고 리튬은 탄산리튬 등으로 회수하는 공정이다<sup>1)</sup>. 이 회사는 1984년도부터 세계에서 유일하게 상용화된 공정을 가동하고 있으나 톤당 처리비용이 약 480만 원으로 고가인 것이 문제이다. 그 외에는 재활용 과정에서의 폭발성을 억제하기 위하여 열처리를 하거나 유기용매를 이용하여 분리하는 연구들이 진행되기는 했지만 아직 상용화에는 이르지 못하고 있다. 우리나라에서는 재활용기술이 없어서 특정폐기물을 매립하는 곳에서 매립되어 왔으나 운반, 매립 과정에서 폭발, 화재 등이 빈번하여 현재 한국지질자원연구원에서 재활용기술을 개발하고 있다<sup>2)</sup>. 또한 리튬이차전지 제조회사에서 2000년도에 소금물에서 리튬이차전지를 완전 방전 시킨 후 파쇄하는 공정을 개발하여 특허를 등록한 실적이 있으나 상용화에는 도달하지 못하였다<sup>3)</sup>. 유럽이나 일본의 경우에는 리튬이온전지의 재활용공정에서 함께 처리되고 있는데<sup>4)</sup> 리튬이차전지로 인한 처리설비의 내구성에 영향을 받고 있으나 별도의 처리설비를 갖추고 있지는 못한 실정이다.

휴대전화 및 노트북컴퓨터의 전원으로 널리 사용되고 있는 리튬이온전지는 충전하여 재사용이 가능하나 충전수명이 다하거나 본체가 폐기되면서 함께 폐기되는데 2003년 현재 국내에서 사용하는 리튬이차전지의 양은 1

억2천만 셀을 넘어서고 있다<sup>5)</sup>.

리튬이온전지의 재활용이 활성화되어 있는 일본에서는 2004년도부터 이차전지 재활용단체인 JBRC가 설립되어 모든 이차전지의 수거, 재활용이 법적으로 의무화되었으며 수거된 리튬이온전지는 해체, 열처리, 선별공정을 거쳐 금속별로 자원화하는 방안이 수립되었다<sup>6)</sup>. 실제로 경쟁력있는 재활용업체로 일본 TMC라는 회사가 있는데 전지를 방전, 해체, 산침출, 금속별 분리제거 후 전해채취법으로 금속코발트를 생산하고 있다<sup>7)</sup>. 스위스의 Batrec사에서는 파쇄(분위기조절), 중화, 금속별 회수 공정으로 구성되어 있으며 코발트 분말, 니켈스크랩, 비철금속 스크랩별로 분류하여 판매하고 있다. 특히 리튬이차전지를 함께 처리한다고 하는데 파쇄 시 화재, 폭발 등에 대한 대처에는 별다른 언급이 없다<sup>4)</sup>. 프랑스의 Recupyl Sa에서는 산소가 제거된 분위기에서 물리적 처리공정을 거쳐 코발트 분말을 분리, 회수하고 산 침출공정으로 코발트를 회수하는 파일롯 플랜트를 개발, 시운전하고 있다<sup>8)</sup>. Canada-Toxco에서는 물리적 처리공정 시 화재, 폭발을 방지하기 위하여 물을 분무하는 방법을 도입하였으며 슬러리 상태로 얻어지는 코발트 농축물을 코발트 금속회수업체로 보낸다<sup>9)</sup>. 한편 세계적인 비철금속 생산업체인 유미코어에서는 연간 4천톤의 폐이차전지를 처리할 수 있는 VAL'EAS공정을 개발하였다<sup>10)</sup>. 이 공정의 특징은 해체, 파쇄 등의 전처리 없이 환원성 분위기의 용융로에 투입하여 리튬은 슬래그로 이동시키고 코발트는 니켈, 철, 구리 등과 합금으로 만드는 방법으로서 배가스에 포함되어 있는 휘발성 유기화합물(VOC)와 유독성 기체를 플라즈마로 분해하는 공정이 부착되어 있다. 코발트 합금상은 염화법을 이용하여 코발트만을 염화물로 증발, 회수한 후 리튬과 반응시켜 리튬이온전지 양극활물질로 만드는 공정을 포함하고 있다.

이상과 같이 리튬이온전지 재활용기술은 폐전지를 안정적으로 해체, 단체분리하는 공정과 코발트 성분을 효율적으로 회수, 고부가가치화 하는 공정으로 구성되어 있으며 처리용량, 보유기술에 따라 건식, 습식 및 건습식 혼합공정으로 나눌 수 있다. 현재 가장 경쟁력 있는 공정은 일본 TMC의 코발트 금속제조하는 습식공정과 유미코어의 건습식 혼합공정인데 각각 코발트의 분리정제 공정 개발과 열처리에 따른 에너지 소비 및 배가스 처리비용의 절감이 경쟁력에 영향을 미친다고 할 수 있다. 앞으로도 안전한 물리적처리공정 개발, 비철금속간의 분리정제 및 고부가가치화 기술, 에너지절약형 열처리공정 등에 대한 연구가 경쟁적으로 이루어질 전망이다.

		건설법		습식법		건설식혼합				
		1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
1차 전지	US1992-995602 Texaco, Inc. 리튬염화수 (동결-파쇄-고농축리튬염 회수-유가금속 분리)			US1994-204698 Canon Inc. 전자구동물질(세제-분기를 매시용제제-중류-건열회분리-전극활물질용 리튬수산화물로 회수)					JP1999-119314 Nicopon Mining & Metals 금속회수(염처리-분쇄-재리신열-공정단순화)	JP99043005 CEA. 전극활물질(특제-알칼리용제-고체분리-회화-회-활물질분리-활전물질 회수)
	JP1993-132420 SUMITOMO METAL MINING 나뭇, 코발트회수 (분쇄-자력선별-활전분 위기에서 열처리-자력선별)	JP1994-04705 SUMITOMO METAL MINING 염처리-분쇄-sieving-염처리-산성 용액처리-리튬염-침전-필터링	JP1995-116454 SUMITOMO METAL MINING 코발트 구리 리튬회수(열처리-분쇄-sieving-latic sorber-자력선별)	JP1996-161954 TAMA KAGAKU KOGYO 리튬산코발트회수(산소화에서 combustion treatment)	JP1997-061013 TOSHIBA CORP. 전극활물질(전극용제용제제-산성 용액 등 처리-용해용 금속 회수)	JP1998-139092 NAKAZAWA HIROYUKI 코발트회수(Cobalt acid lithium의 황산 용액에서 침전-필터링)	JP1999-034022 TOYOTA MOTOR 양극물질(고온 열처리 후 저속 냉각을 통한 재결정화로 전극 재제)	EP00108070 MERCK PATENT GMBH 양극물질(분쇄-기계적 분리-추출-염처리)		
2차 전지	JP1993-158167 SUMITOMO METAL MINING ISOMY 코발트 회수(열처리-분쇄-sieving)	JP1994-035689 SUMITOMO METAL MINING 코발트 회수(열처리-분쇄-sieving-자력선별)		JP1996-231679 KIRIKO KINZOKU 코발트 철 구리 알루미늄 회수(염처리-분쇄-자력선별-sieving)	JP1997-095949 HIRYON CHEM IND 코발트 나뭇회수(전극산성용액 또는 과산화수산화물용액처리-추출-회수)	JP1998-161540 JAPAN ENERGY CORP. 나뭇 회수(리튬회수용액처리-필터링-lysoack 처리-필터링)	EP99444842 MITSUBISHI HEAVY IND 리튬 알루미늄 구리 회수(분쇄-50도 냉각-분쇄-유기용제제 열처리-추출-공정)	KR2000-0028557 MERCK PATENT GMBH 음극물질(분쇄-기계적 분리-추출-염처리)		
		JP1994-045371 HITACHI LTD. 흡수제제-분쇄-활전분리-알칼리용액-중류		JP1996-316532 SUMITOMO METAL MINING ISOMY 코발트-나뭇 회수(열처리-분쇄-sieving-Co 침출용액-AI slag 제거)	JP1997-159194 Nisso Kagaku Kagaku 전자회수(열처리-분쇄-sieving-필터링-기계적분별)	JP1998-287946 Matsushita Electric Ind 리튬회수(리튬회수용액에 리튬용제제 첨가 후 침출)	JP1999-135843 AEGAWA INDUSTRIES KOGYO 코발트회수(산성 용액처리-필터링-회수)	KR2000-0027364 삼성전기 코발트 리튬회수(1차 가열-회수-2차가열-전극활물질-연소-회수)		
		JP1994-153403 FUJI PHOTO FILM 전자구동물질회수(열처리-분쇄-세척-건조-2차염처리-3차염처리)			JP1997-177704 Nisso Kagaku Kagaku 코발트회수(산성 용액처리-활전-활전분리-활전분리-cyclic acid 첨가 또는 pH 조정)	JP1998-184650 Nicopon Mining & Metals 코발트 알루미늄 구리 회수(열처리-분쇄-자력선별-eddy magnetic separation)	JP1999-283943 DOWA MINING 코발트회수(분쇄-열처리-나뭇가-자력선별용액처리)	KR2000-0028973 고체노 코발트회수(리튬염 제거-소각-분쇄-회수)		
1차 전지			EP03075302 Batreco Industrie AG 열해체(기계적처리-C O2분리기-회수)			JP1997-370060 MIYAKE FUMIKO 리튬전지재질(분쇄-회수-활전-활전분리-활전분리)	KR1998-0338152 (주) 피앤엠, 지구상용 리튬회수(회수-용제제-활전-활전분리-활전분리)	JP1999-115312 NAKAZAWA HIROYUKI 코발트 회수(회수-회수)	KR2000-0028151 한국지엠자동차연구원 금속회수(1차가열-회수-2차가열-회수)	
	US2001-984594 ITRI 리튬회수(열처리-분쇄-자력선별-용제제, 이과-건막건해-공속중, 코발트 회수-고온도 리튬탄산염 회수)	KR2002-0010019 한국지엠자동차연구원 코발트 회수(1차가열-회수-2차가열-회수-회수-산성용액 회수-활전분리-회수)	US2003-715356 Industrial Technology Research Institute 건설, 습식혼합	JP2204-182308 TOYOTA MOTOR 유기활물질(정공유리-포문리-활전분리-활전분리-활전분리-활전분리)	JP2005-051868 TOYOTA MOTOR 유기활물질(정공유리-포문리-활전분리-활전분리-활전분리-활전분리)	JP1997-357735 Matsushita Electric Ind(Cosmo, 알도회수 (회수-회수-회수-sieving-산성용액 회수)	KR1998-0038152 (주) 피앤엠, 지구상용 리튬회수(회수-용제제-활전-활전분리-활전분리)	US1999-338433 TOKYO SHIBaura ELECTRIC 전극활물질(산성 용액처리-활전분리-calcining)	JP2000-572960 MITSUBISHI HEAVY IND 리튬 알루미늄 구리 회수(분쇄-50도 냉각-분쇄-유기용제제 열처리-추출-공정)	
2차 전지	JP2000-2918194 FMC NK 코발트 회수(활전분리-회수)					JP1998-273722 MITSUBISHI HEAVY IND 리튬회수(회수-회수)	JP1998-273722 MITSUBISHI HEAVY IND 리튬회수(회수-회수)	JP2000-381153 AIST(TOKYO GAS CO., LTD.) 리튬회수(회수-회수)		
							EP98957016 AEA Technology, 전자회수(회수-회수)			

Fig. 17. Technical flow-sheet of the core patent according to the key technology in used lithium battery.

### 6. 결론 및 향후 전망

본 연구에서는 페리튬전지의 재활용 기술에 대한 특허를 분석하였고, 페리튬전지의 재활용 방법에 대한 핵심특허 내용을 분석한 결과는 다음과 같다.

리튬이차전지의 경우 화재, 폭발성을 제어하는 기술을 포함한 특허가 초반에 주류를 이루었으며 이어서 리튬 금속의 회수방법에 대한 연구가 특허내용에 나타나기 시작했다. 안전한 물리적 처리공정에 대한 처리비용이 고가이기 때문에 지금까지도 저비용이면서도 안정적인 해체공정에 대한 특허가 꾸준히 출원되는 경향을 보이고 있다.

리튬이온전지의 경우에는 안정적 해체를 위해 초기에는 열처리 공정이 도입된 특허출원이 주를 이루었으나 실제로 상용화된 공정은 유미코어를 제외하면 전처리공정으로 열처리를 사용하기 보다 대부분 분위기 및 반응공정의 조절을 통해 안정적으로 해체하는 공정이 특허로 출원되었다. 또한 파쇄산물로부터 코발트를 분리, 회수하는 공정에 대한 특허가 많은 부분을 차지하고 있으며 최근에는 재활용에 대한 경쟁력을 높이기 위한 방법으로 고부가가치 산물 제조에 대한 특허가 출원되기 시작하였다. 특히 향후 전기자동차의 전원으로 이차전지가 사용될 경우를 대비하여 자동차 제조회사에서 재활용에 대한 특허출원도 눈에 띄는 부분이다. 따라서 앞으로는 소형 이차전지뿐 아니라 대용량 전원으로 이용되는 이차전지의 재활용공정 개발에 대한 특허출원이 본격적으로 이루어질 것으로 전망된다.

리튬전지의 재활용 방법에 대한 분석은 습식법이 건식법에 비해 다소 많은 부분을 차지하고 있는데 이는 전지 사용량이 전세계적으로 약 30만톤, 75억개(1995년 기준)으로 일반 금속제련의 처리용량에 비해 소규모이므로 습식법에 대한 선호도가 높은 것으로 생각되며 특히 재활용 공정의 부가가치화를 위해서는 공정 후반

부에 습식법이 요구되므로 건식-습식 혼합공정에 대한 특허출원이 꾸준한 것으로 판단된다.

### 후 기

본 연구는 과학기술부와 환경부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(자원재활용기술개발사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

### References

1. W.J. McLaughlin, "Lithium recycling and disposal techniques", 6th International Seminar on Battery Waste Management, Florida, U.S.A., Nov. 1994
2. 손정수, 양동효, 신선명, 유경근, 강진구, "페리튬이차전지의 물리적 처리공정 연구", 한국폐기물학회, 한국지질자원연구원, 2006년 5월 11-13.
3. 이정도, "폐전지 처리방법", 대한민국 특허 2001-0112703
4. A. Krebs, "Latest developments at Batrec", International Congress for Battery Recycling, Interlaken, Switzerland, June, 2006
5. Shin, S.M. et al., "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes" Hydrometallurgy 2005(79), 172-181.
6. www.jbrc.com
7. www.townmining.com
8. F. Tedjar, "Recupyl process for recycling lithium ion battery", EU-Asia Workshop on Clean Production and Nanotechnologies, Seoul Korea, Oct. 25-26, pp. 365-373
9. T.R. Coy, "Recycling Ni, Co and Cd from batteries in the united states", International Congress for Battery Recycling, Interlaken, Switzerland, June, 2006
10. D. Cheret, "Val'Eas process: an award-winning green recycling for Li-ion and NiMH batteries at industrial scale", International Congress for Battery Recycling, Interlaken, Switzerland, June, 2006.

### 孫 廷 秀

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 당 학회지 제 12권 1호 참조

### 申 宣 明

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 당 학회지 제 10권 6호 참조

### 姜 炅 碩

- 1990년 한국과학기술원 화학공학과 박사
- 1998-2000년 충남대학교 화학공학과 전임교수
- 현재 주식회사 시온텍 대표이사

### 崔 美 貞

- 2006년 공주대학교 화학공학과 학사
- 현재 주식회사 시온텍 사원