

## 리튬이차전지 양극활물질의 암모니아 침출액에서 공침법에 의한 활물질 전구체의 합성에 대한 암모니아 농도의 영향

박상혁 · 구희숙 · 이경준\* · 송준호\* · 김수경\*\* · 손정수\*\* · \*권경중

세종대학교 에너지자원공학과, \*전자부품연구원 차세대전지센터, \*\*한국지질자원연구원

### The Effect of NH<sub>3</sub> Concentration during Co-precipitation of Precursors from Leachate of Lithium-ion Battery Positive Electrode Active Materials

Sanghyuk Park, Heesuk Ku, Kyoung-Joon Lee\*, Jun Ho Song\*, Sookyung Kim\*\*,  
Jeongsoo Sohn\*\* and \*Kyungjung Kwon

Department of Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, Seoul, Korea

\*Korea Electronics Technology Institute, Advanced Batteries Research Center, Gyeonggi-do, Korea

\*\*Urban Mine Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-ro,  
Yuseong-gu, Daejeon, Korea

#### 요 약

폐리튬이차전지 양극재 재활용기술에 있어 침출과정을 통해 회수된 유가금속을 다시 원하는 조성의 전구체로 재합성하는 공침공정은 필수적이다. 본 연구에서는 고용량 특성의 Ni-rich 조성인 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (NCM 622) 양극재의 전구체 재합성 시 암모니아 불순물로서 미치는 영향을 확인하는 공침실험을 수행하였다. SEM 및 EDS 분석결과 양극재 전구체 최적 합성조건(금속염 용액 농도 2 M 기준 암모니아수 농도 1 M)에서 암모니아 농도가 증가할수록 원하는 조성의 전구체가 제조되지 않음을 확인하였다. Ni의 설계함량인 60 mol%를 기준하여 암모니아수 농도 1 M~4 M 조건에서 각각 100%, 98%, 95%, 87%에 해당하는 공침효율을 보여주었다. 또한 제조된 전구체 입자들의 구형화도, 균일도 및 크기분포특성 등의 형상학적 특징을 확인하였다.

**주제어** : 자원재활용, 리튬이차전지, NCM, 암모니아, 공침

#### Abstract

In a recycling scheme of spent lithium ion batteries, a co-precipitation process for the re-synthesis of precursor is essential after the leaching of lithium ion battery scraps. In this study, the effect of ammonia as impurity during the co-precipitation process was investigated in order to re-synthesize a precursor of Ni-rich cathode active material Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (NCM 622). As ammonia concentration increases from 1 M (the optimum condition for synthesis of the precursors based on 2 M of metal salt solution) to 4 M, the composition of obtained precursors deviates from the designed composition, most notably for Ni. The Ni co-precipitation efficiency gradually decreases from 100% to 87% when the concentration of ammonia solution increases from 1 M to 4 M. Meanwhile, the morphological properties of the obtained precursors such as sphericity, homogeneity and size distribution of particles were also investigated.

**Key words** : recycling, lithium ion battery, NCM, ammonia, co-precipitation

· Received : June 5, 2015 · 1st Revised : July 1, 2015 · 2nd Revised : October 1, 2015 · Accepted : October 19, 2015

\*Corresponding Author : Kyungjung Kwon (E-mail : kjkwon@sejong.ac.kr)

Department of Energy & Mineral Resources Engineering, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05006, 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

1990년대 리튬이차전지의 상용화 이후 지금까지 가장 널리 사용되어 온 양극소재는 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이다. 하지만 코발트는 매장량이 부족하고, 가격이 비싼 이유로 최근 LiCoO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 새로운 양극소재로서 Li[Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>]O<sub>2</sub> (NCM) 형태의 3성분계 소재가 각광을 받고 있다. 이는 LiNiO<sub>2</sub>의 고용량성, LiMnO<sub>2</sub>의 열적 안정성 및 낮은 가격, LiCoO<sub>2</sub>의 안정한 전기화학적 특성과 같은 장점들을 결합시킨 것으로써 우수한 전기화학적 성질을 나타낸다.<sup>1)</sup> 또한 전이금속 간의 조성변화에 따라 전지의 성능 제어가 가능하여 최근 다양한 조성의 3성분계 양극소재에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>2-5)</sup> 특히 전기자동차 또는 전력저장시스템 등의 중대형 전지의 경우에는, 대량의 전지소재들이 사용됨에 따라 원가부담이 가중될 뿐 아니라, 폐전지 발생으로 인한 심각한 환경문제도 초래될 것으로 전망된다. 이러한 상황과 맞물려서, 현재 폐리튬이차전지로부터 회수된 전이금속을 원료로 한 양극소재 개발에 대한 재활용연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6-8)</sup> 그 중에서도 3성분계 (NCM) 기반의 양극소재의 경우, 침출공정을 거쳐 회수된 전이금속들을 다시금 단일 상의 수산화물 형태의 전구체 (Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>(OH)<sub>2</sub>)로 재합성하기 위해서는 공침공정이 필수적이다. 단일 금속종이 아닌 3종의 금속이 수산화물 형태로 균일한 침전이 진행되어야 함으로, 이를 효율적으로 제어할 수 있는 것이 중요

한데, 니켈, 코발트, 망간은 그 침전영역이 서로 달라 pH, stirring 속도, 금속염 농도 대비 착화제 농도 및 종류 등에 따라 상이한 공침반응결과가 발현된다. 이와 관련하여 공침법을 이용한 다양한 조성의 NCM 전구체 합성 최적화 연구가 진행되고 있다.<sup>9-13)</sup>

아래의 Fig. 1은 기본적인 페리튬이차전지 재활용기술의 공정 개요도이다. 1차 물리적 처리과정을 통해 폐리튬이차전지 스크랩으로부터 양극활물질을 따로 분리해낸 뒤 2차 화학적 처리과정에서 산/염기 침출을 통해 회수된 Ni, Co, Mn 등의 유가금속들은 공침반응을 통해 전구체로 재합성된다. 이후 얻어진 전구체 분말을 리튬원과 함께 건식혼합을 해준 뒤 열처리 공정을 거치면 다시금 새로운 양극활물질로 만들어지게 된다. 여기서 공침반응의 경우 상당히 높은 pH 조건이 요구됨에 따라, 기존에 잘 알려진 산 침출법<sup>14-16)</sup>을 사용하게 될 경우 추후 pH 보정을 위해 사용되는 과량의 NaOH 비용이 상당히 발생될 것으로 사료된다. 더욱이 황산 침출법의 경우에는 침출 여액 내 존재하는 다량의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 Na<sup>+</sup> 외의 불순물로 작용하여 전지성능에 열화를 일으킬 수 있다. 이러한 문제는 산 대신 알칼리 침출법을 사용하면 해결할 수 있을 것으로 사료되며, 특히 암모니아 침출법을 이용한 양극활물질 침출 연구들이 활발히 진행되고 있다.<sup>17-21)</sup> 최근에는 본 연구진의 선행연구를 통해 암모니아 침출법을 사용하여 하이브리드 자동차 페리튬이차전지 NCM 양극활물질 내 각 전이금속들의 침출거동을 보고한 바 있다.<sup>22)</sup> 활물질과 집전체에 존재하

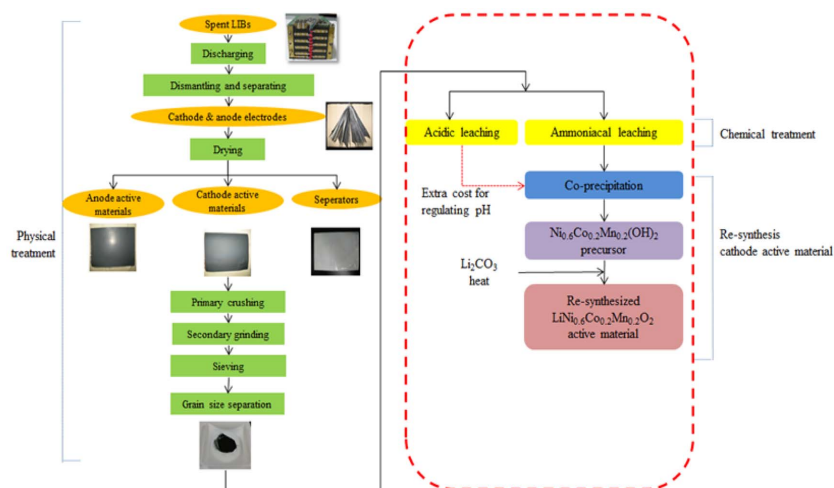


Fig. 1. Flowchart of recycling process of cathode active materials from spent lithium ion batteries.

는 Ni, Co, Mn, Al, Cu의 침출 거동이 다른데, Ni, Co, Cu의 경우 침출이 잘되며 Mn와 Al은 낮은 침출률을 보이고 있다. 또한 pH 값은 침출 전보다 침출 후에 약간 감소하였으나 pH 8~9 정도의 약염기성을 유지하기에 침출수 내에는 다량의 암모니아가 남아 있을 것으로 예상된다. 물론 가열 등의 공정을 도입하여 대부분 제거할 수도 있지만, 암모니아 등 불순물의 최종 제품 물성에 대한 영향을 확인 없이 모든 불순물을 제거하는 전략은 경제적인 관점에서 좋지 않다. 이에 침출수에 있는 모든 불순물을 제거하는 방법을 개발하는 것보다 먼저 주요한 불순물들의, 재합성된 이차전지 양극 활물질에 대한 영향을 먼저 검토한 후 가장 나쁜 영향을 주는 불순물들부터 제거하는 접근방법이 보다 바람직하다고 할 수 있다.

이차전지 양극 활물질의 조성은 다음과 같은 상황을 고려하여  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 로 결정하였다. 현재 니켈 코발트망간산리튬 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )은 스피넬계 망간산리튬 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )의 산화물 또는 올리빈계 리튬철인산염 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 등의 인산화물과 함께 가장 많이 사용되고 있는 양극소재이다.<sup>23)</sup> 하지만 앞으로의 전기자동차, 하이브리드 전기자동차에는 연비개선과 고성능화 및 고용량화의 목적에 맞는 양극소재개발이 요구되어짐에 따라 고용량 특성의 Ni-rich 양극소재가 적합하게 된다<sup>24)</sup>. 그러므로 본 연구에서는 전구체 합성 최적의 암모니아 농도 대비 과량의 암모니아 침출수 모사용액을 농도별로 만들어  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  전구체 합성에 사용하였으며, 과량의 암모니아가 전구체 재합성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하고자 하였다. 이에 암모니아 농도를 점차 증가시키면서 각 조건별로 제조된 전구체에 대해 구형화도, 입자크기 균일도 및 분포를 분석하였다. 또한 전구체 내 전이금속의 설계조성 대비 실제 조성분석을 통해 공침효율을 알아보았다.

## 2. 실험

본 연구에서는 lab-scale (5 L급)의 연속회분식반응기를 사용하였으며, 실험에 사용된 수산화기 공급원으로는 NaOH 펠렛 (>97%, Daejung)으로부터 2 M NaOH 수용액을 제조하고, 착화제인  $\text{NH}_4\text{OH}$  (min. 28.0 %, Junsei)를 1 M 용액으로 희석하였다. 금속염은 Ni, Co, Mn의 경우 모두 황산염을 사용하였으며 제조된 용액의 농도는  $\text{NiSO}_4$  2 M (Ni, 39.1 g/L),  $\text{CoSO}_4$  2 M (Co, 39.3 g/L),  $\text{MnSO}_4$  2 M (Mn, 36.7 g/L)로 고정시켜 사

용하였으며, 공침실험을 위하여 제조된 모사용액의 암모니아 농도를 1.0 M, 2.0 M, 3.0 M, 4.0 M로 변화시키면서 전구체를 합성하였다.

전체 공침반응이 진행되는 동안 0.96 L/h의 속도로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 금속염 용액을 주입시켜 주었고, NaOH는 pH 제어시스템과 연동시켜 설정된 값 (pH 10~11)으로 자동 제어될 수 있도록 설정하였다. 또한 생성되는 전구체 입자의 구형화도 및 입자성장의 정도와 밀접한 관계가 있는 반응기 내의 체류시간은 10시간, 반응온도 50°C, 교반속도 1000 rpm으로 유지시켜 주었다. 전체 반응은 대기 분위기 하에서 약 70시간 진행되었으며 주기적으로 하루 두 번의 샘플링과 함께 pH 센서 보정을 실시하였다. 결과적으로 얻어낸 수산화물 전구체( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ )를 증류수로 세척 후 80°C에 건조시켜 분말형태로 보관하였다. 전구체 입자형상 및 조성분석은 전자현미경과 에너지분산 X-레이 스펙트로스코피 (SEM/EDS) 분석방법을 통해 수행하였으며, XRD 분석을 통해 구조적인 특징을 확인하였다.

## 3. 실험결과 및 토론

공침반응을 통한 전구체 제조 시에는 고려해 주어야 하는 공정인자가 매우 다양하다. 아래 Fig. 2(a)는 공침 반응에 관여하는 공정변수들을 나타내었다. 화학적으로는 공급하는 금속염과 착화제의 농도 및 투입속도, 반응온도, 분위기가 있으며, 물리적으로는 반응기 내부 형상 및 크기, 그리고 이에 따른 균일한 내부 회전을 유도시켜 주기위한 격막의 위치를 비롯하여 stirrer의 형상 및 크기, 그리고 회전방향 등의 공정인자가 있다. 이렇게 다양한 공정인자들 중에서 가장 핵심이 되는 것은 pH인데, 반응 pH에 따라 합성되는 전구체의 특성이 가장 큰 영향을 받기 때문이다. 결과적으로 반응 후, 합성된 전구체는 수세, 여과 및 건조과정을 거쳐 분말형태로 얻어지게 된다. 위에서 설명한 전구체 공침공정의 전체적인 개략도를 아래 Fig. 2(b)에 나타내었다.

보편적으로 공침공정은 금속염의 농도가 2 M인 경우에 암모니아를 1 M 정도 사용한다. 이러한 조건에서 최적의 균일한 전구체 조성 및 우수한 구형화도가 유지되며, 이로부터 제조한 양극 활물질의 전기화학적 특성 또한 좌우된다고 알려져 있다<sup>25)</sup>. 따라서 무엇보다 리튬 이차전지 양극 활물질 제조공정에 있어 먼저 설계조건대로 원하는 조성의 전구체가 합성되었는지 여부를 확인하는 것이 중요하다.

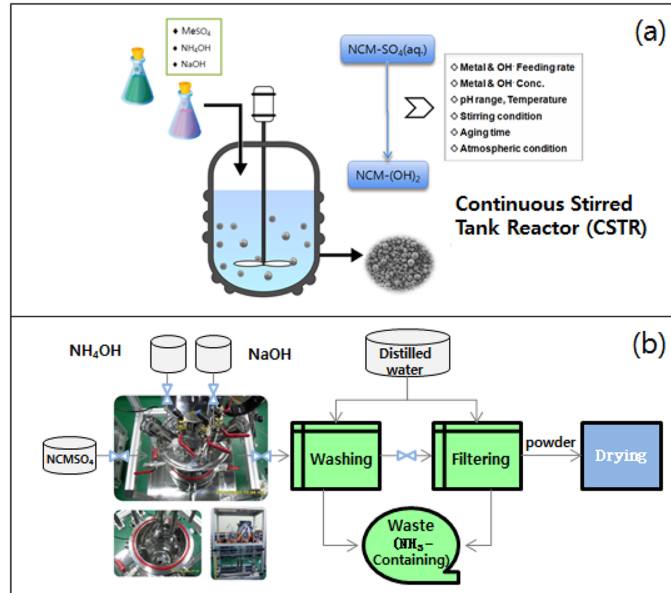
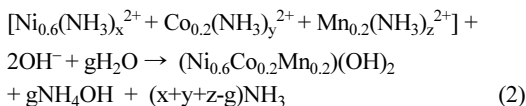
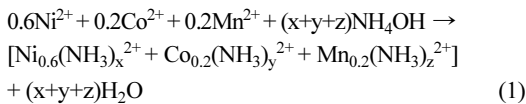


Fig. 2. (a) Experimental parameters related to the co-precipitation process. (b) Schematic of the co-precipitation process for the production of precursor materials in Li-ion batteries.

3.1. 암모니아 농도 및 공침반응 시간에 따른 전구체 형상 변화

각 암모니아 농도 조건별로 제조된 전구체 이차입자의 입자크기분포, 입자성장 거동, 구형화도 및 밀집도 특성을 Fig. 3에 나타내었다. SEM 이미지에서 보이는 것처럼, 암모니아 농도가 증가할수록 낮은 구형화도, 불균일한 입자크기분포 및 이차입자 내 낮은 밀집도 특성을 가지는 결과를 보였다. 또한 공침반응 시간이 경과함에 따라 구형의 이차입자 크기가 점진적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

공침반응 동안의 전구체 생성에 대한 반응 메커니즘을 식 (1), (2)에 나타내었다.<sup>26)</sup>



반응식에서 알 수 있듯이 착화제로 사용된 암모니아의

역할은 Ni, Co, Mn 세 가지 전이금속에 대해 단일상의 수산화물 전구체를 형성할 수 있도록 돕는 역할을 한다. 이러한 전구체의 결정 성장은 Ostwald ripening 원리에 따라 작은 입자들이 큰 입자들 표면으로 이동해 성장하게 되어 입자들의 크기 분포가 전체적으로 커지는 방향으로 형성하게 된다.<sup>27)</sup> 한편 형상적으로는 반응시간이 경과할수록 입자의 표면에너지가 최소화되는 구형을 이루게 되는데, 최적조건인 암모니아 농도 1 M의 경우에서 상대적으로 가장 우수한 구형화도를 보여준다. 또한 암모니아 농도 2 M, 3 M, 4 M 조건들과는 달리 대략 공침반응 50시간까지는 상대적으로 균일한 입자크기분포를 가지다가 이후 시간부터 크고 작은 입자들 간의 혼재된 양상을 보여준다. 만일 암모니아 양이 적절하지 못할 경우, 전이금속들이 각각의 수산화물 형태로 침전되면서 상 분리가 일어나게 되어 이를 기반으로 한 양극 활물질의 전기화학성능 열화가 초래될 수 있다.<sup>28)</sup>

3.2. 암모니아 농도 및 공침반응 시간에 따른 전구체 공침효율 변화

Fig. 4는 암모니아 농도별로 제조된 전구체 내의 전이금속 간 조성비를 보여주는 EDS 분석결과이다. 먼저 암모니아수 농도가 1 M인 경우 Ni 설계조성 60 mol%에 정확히 일치하는 결과를 보여주었고, 2 M인 경우에

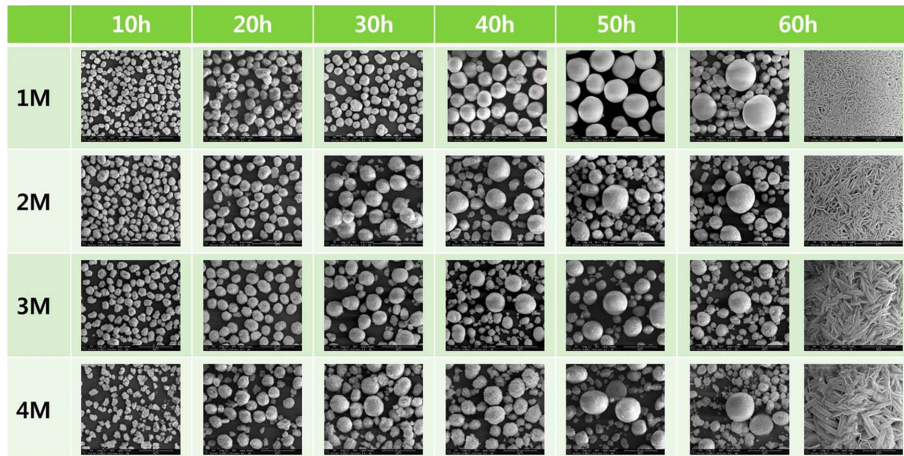


Fig. 3. SEM images of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  precursors synthesized with different  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentration and reaction time.

는 Ni 설계조성 대비 1~2%가 부족한 상태로 전구체가 제조됨을 확인하였다. 이만큼의 수산화물 형태로 공침되지 못한 Ni은 반응조 내의 여액에서 상기량 만큼의 Ni 이온으로 잔존하는 것을 나타내는 것이며, 유기 금속 회수를 및 초기 의도했던 고용량 Ni-rich 양극 활물질의 제조에 차질이 발생하는 것이다. 이는 상대적으로 과량의 암모니아로 인해 특히 Ni 이온이 Co 및 Mn 이온에 비해 NaOH의 수산화기와 안정적인 결합을 못하고 있음을 말해주는 것으로 사료된다. 암모니아수 농도가 보다 과량인 3M의 경우에는, Ni 조성기준 60 mol%에 4~5 mol%가 부족한 상태로 전구체가 제조됨을 확인하였고, 가장 농도가 진한 4 M조건인 경우에는 13~14 mol%가 부족한 상태로 전구체가 제조됨을 확인하였다. 이에 반해, 전구체 내 Ni 조성이 감소하는 만큼 상대적으로 Co와 Mn의 조성비는 증가하는 경향을 보였다. 위에서 설명한 바와 같이 암모니아수 농도가 증가할수록 점진적으로 감소하는 전구체 내 Ni 조성은 곧 Ni에 대한 공침효율의 감소를 의미하는데, 이는 암모니아수 농도가 증가함에 따라 과량의 암모니아와 Ni 간의 독립적으로 안정한 착화합물 형성에 기인하는 것으로 사료된다. 기존연구에 따르면, 본 실험에서 설정한 pH는 용액 중에 존재하는 Ni, Co, Mn 이온들이 각각 암모니아착물 형성반응과 수산화물 침전반응이 서로 경쟁하는 범위이며, 이 때 Ni, Co, Mn 각각에 대한 열역학적 평형상수 값이 Ni의 경우가 가장 크다. 이는 같은 암모니아 농도 조건에서 Ni 이온이 Co, Mn 이온들에 비해 상대적으로 암모니아 착물 형태로 존재하게 될 확률이 높음을 의미하는 것이며, 따라서 결과적으로 합

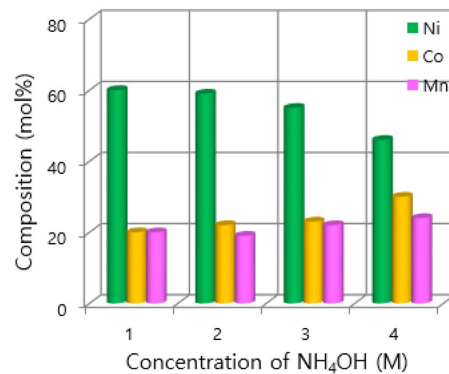


Fig. 4. Chemical composition changes of Ni, Co and Mn in the precursors with different  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentration.

성되는  $\text{NCM}(\text{OH})_2$  전구체 안에는 상대적으로 Ni 종이 차지하는 조성비율이 설계치보다 감소할 수 있음을 예상할 수 있다. 또한 암모니아 농도가 높아질수록 그 경향성 역시 비례하여 증가하는 것으로 보고되어 있다<sup>29)</sup>.

공침반응 시간에 따른, EDS 분석을 통해 얻은 전구체 시료 내 전이금속 조성비의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 암모니아수 농도 1M의 경우, Ni 조성 기준 60 mol%에 해당하는 수치가 처음 샘플링한 15시간부터 안정적으로 측정되었는데, 이는 착화제로 사용된 암모니아수의 농도가 적절하였다는 것을 보여주는 결과이다. 2M의 경우는 1M과 마찬가지로 처음 샘플링한 15시간부터 조성이 안정화되었으나 Ni 설계조성 60 mol%에는 1~2% 부족한 수치로 측정되었다. 3M의 경우는 15~40시간 공침반응 동안 Ni 함량의 감소가 관찰되어

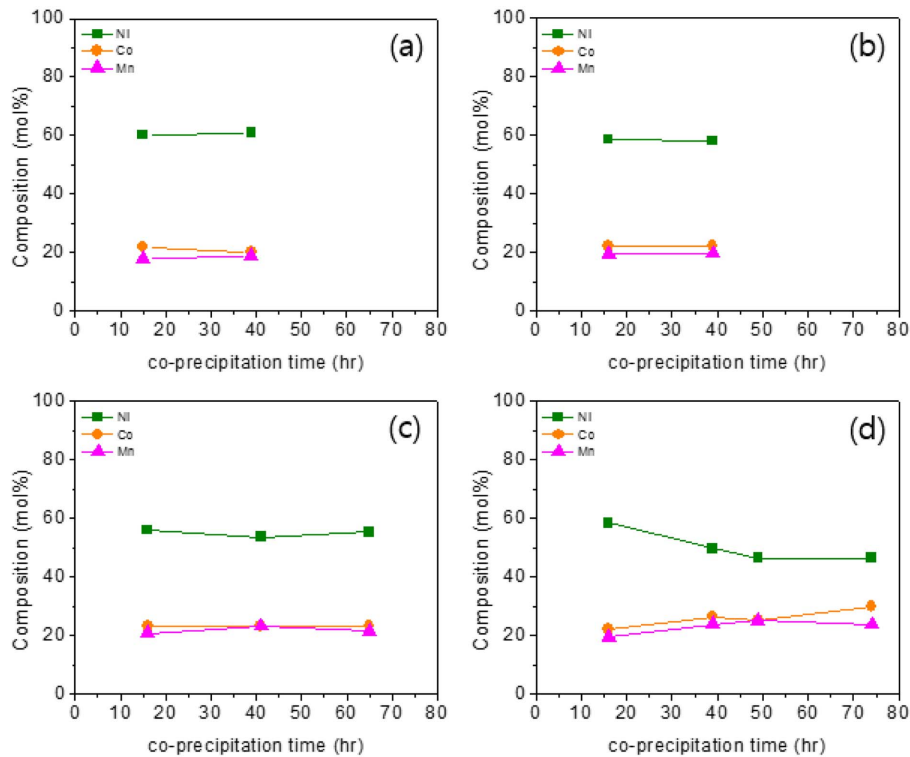


Fig. 5. Chemical composition changes of Ni, Co and Mn in the precursors with co-precipitation time at different concentration of  $\text{NH}_4\text{OH}$  of (a) 1 M, (b) 2 M, (c) 3 M, and (d) 4 M.

좀 더 오랜 공침반응 후의 조성을 측정하였고, 60시간 이후에는 전구체 내 Ni 함량의 감소가 더 이상 관찰되지 않았다. 마지막으로 암모니아수 농도 1 M에 비해 4배 과량인 경우에는 공침반응 50시간이 경과될 때까지 Ni 조성이 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 반응 50시간 이후로 Ni 조성은 안정화되는 것으로 보인다. 반면 Co의 경우는 70시간 이상의 공침반응 경과 후에도 조성이 안정화되지 않았다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이, Ni과 암모니아 간의 안정한 착화합물 형성이 과량의 암모니아수 농도 조건에서만 아니라 공침반응 시간이 길어질수록 보다 촉진되는 것을 말해주는 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 암모니아 침출수 모사용액을 농도별로 만들어  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  전구체 합성에 사용하여 페리튬이차전지 재활용 기술에 적용하기 적합한 암모니

아수 농도조건을 찾고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다. 암모니아수 1 M 조건일 때 공침반응 40시간 이후부터 높은 구형화도, 균일한 입자크기 및 안정적인 크기분포 특성을 가지는 전구체가 제조됨을 확인하였다. 공침효율 측면에서도 Ni의 설계조성 60 mol% 대비 가장 높은 결과를 보여주었다. 하지만 이와는 달리 암모니아수 농도가 2 M, 3 M, 4 M로 점차 증가할수록 제조되는 전구체의 형상학적 특성 및 조성비가 1 M 조건 대비 크게 벗어나는 결과를 본 연구를 통해 확인하였다. 한편 전구체 내부 조성이 안정화되는 공침반응 시간 측면에서도 암모니아수 농도가 증가할수록 길어지는 경향을 확인 할 수 있었다. 이로부터 최소한 2 M 이상의 암모니아수 농도 조건에서는 적절한 공침반응이 어렵다는 결론을 도출하였다. 따라서 암모니아 침출법을 적용하는 페리튬이차전지 재활용 기술은 공침반응에 앞서, 가열을 통해 침출액 내의 과량의 암모니아 농도를 2 M 이하의 수준으로 낮출 필요가 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서 제안한 암모니아를 이용한 페리튬이차전

지 재활용 기술은 기존의 산 침출법을 이용한 재활용 기술에 비해 침출 후 pH 보정에 드는 비용 절감 및 전지 성능저하에 영향을 미치는 불순물 정제과정에 필요한 절차를 축소할 수 있기 때문에 보다 경제적이고 효율적인 방법이 될 것으로 전망된다.

### 감사의 글

This study was supported by the R&D Center for Valuable Recycling (Global-Top Environment Technology Development Program) funded by the Ministry of Environment (Project No.:GT-14-C-01-036-0).

### References

- Park, J. K. et al., 2010: *Principles and applications of lithium secondary batteries*, Hongrung publishing company, pp. 52-54.
- Sun, Y.-K. et al., 2004: *Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation*, *Electrochim. Acta*, 50, pp. 939-948.
- Kim, H.-S. et al., 2013: *Electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  cathode materials using a co-precipitation method*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13, pp. 3303-3306.
- Noh, M.J. and Cho, J.P., 2013: *Optimized synthetic conditions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials for high rate lithium batteries via co-precipitation method*, *J. Electrochem. Soc.*, 160, pp. A105-A111.
- Son, J.-T. et al., 2013: *Synthesis of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.225}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$  as a positive electrode for lithium-ion batteries by optimizing its synthesis conditions via a hydroxide co-precipitation method*, *J. Phys. Chem. Solids*, 74, pp. 1185-1195.
- Xu, S. et al., 2013: *Synthesis and performance of  $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Mg}_x]\text{O}_2$  prepared from spent lithium ion batteries*, *J. Hazard. Mater.*, 246-247, pp. 163-172.
- Nowak, S. et al., 2014: *Effect of impurities caused by a recycling process on the electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$* , *J. Electroanal. Chem.*, 726, pp. 91-96.
- Kim, S.K. et al., 2014: *Recycling process of spent battery modules in used hybrid electric vehicles using physical/chemical treatments*, *Res. Chem. Intermed.*, 40, pp. 2447-2456.
- Noh, M., and Cho, J., 2013: *Optimized Synthetic Conditions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Materials for High Rate Lithium Batteries via Co-Precipitation Method*, *J. Electrochem. Soc.*, 160, pp. A105-A111.
- Deng, C. et al., 2008: *Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by hydroxide co-precipitation method*, *Electrochim. Acta*, 53, pp. 2441-2447.
- Zhang S. et al., 2010: *Synthetic optimization of spherical  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by a carbonate co-precipitation method*, *Powder Technol.*, 198, pp. 373-380.
- Liang L. et al., 2014: *Co-precipitation synthesis of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  precursor and characterization of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material for secondary lithium batteries*, *Electrochim. Acta*, 130, pp. 82-89.
- Jeon H.-J. et al., 2013: *Synthesis of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.225}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$  as a positive electrode for lithium-ion batteries by optimizing its synthesis conditions via a hydroxide co-precipitation method*, *J. Phys. Chem. Solids*, 74, pp. 1185-1195.
- Lee, C.K. and Kim, T.-H., 2000: *Leaching of cathodic active materials from spent lithium ion battery*, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 9, pp. 37-43.
- Kim, D.W. and Jang, S.T., 2013: *Recovery of lithium and leaching behavior of NCM powder by carbon reductive treatment from  $\text{Li}(\text{NCM})\text{O}_2$  system secondary battery scraps*, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 22, pp. 62-69.
- Lee, M.S. et al., 2014: *Leaching of valuable metals from NCM cathode active materials in spent lithium-ion battery by malic acid*, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 23, pp. 21-29.
- Bhantumkomol, K., Han, K.N. and Lawson, F., 1982: *The leaching behavior of nickel oxides in acid and in Ammoniacal solutions*, *Hydrometallurgy*, 8, pp. 147-160.
- Das, R.P. et al., 1986: *Leaching of manganese nodules in ammoniacal medium using glucose as reductant*, *Hydrometallurgy*, 16, pp. 335-344.
- Rokukawa, N., 1992: *Extraction of nickel, cobalt and copper from ocean cobalt crusts with ammoniacal alkaline solution*, *Shigen-to-sozai*, 108(3), pp. 189-191.
- Niinae, M. et al., 1996: *Preferential leaching of cobalt, nickel and copper from cobalt-rich ferromanganese crusts with ammoniacal solution using ammonium thiosulfate and ammonium sulfite as reducing agents*, *Hydrometallurgy*, 40, pp. 111-121.
- Senanayake, G. et al., 2010: *Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions*, *Hydrometallurgy*, 105, pp. 36-41.
- Ku, H.S. et al., 2015: *Ammoniacal leaching for recovery of valuable metals from spent lithium-ion battery materials*, *J.*

of Korean Inst. of Resources Recycling, 24, pp. 44-50.

23. Li, J. et al., 2013: *High capacity  $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$  cathode material via a fast co-precipitation method*, Electrochim. Acta, 87, pp. 686-692.

24. Du, K. et al., 2014: *Co-precipitation synthesis of  $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$  precursor and characterization of  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode material for secondary lithium batteries*, Electrochim. Acta, 130, pp. 82-89.

25. van Bommel, A. and Dahn, J.R., 2009: *Synthesis of spherical and dense particles of the pure hydroxide phase  $Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)_2$* , J. Electrochem. Soc., 156, A362-A365.

26. Hu Chuan-yue et al., 2011: *Effects of synthesis conditions on layered  $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$  positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China., 21, 114-120.

27. Tang Z.X. et al., 1991: *Preparation of manganese ferrite fine particles from aqueous solution*, J. Stat. Phys., 146, pp.

38-52.

28. Lee M.-H. et al., 2004: *Synthetic optimization of  $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$  via co-precipitation*, Electrochim. Acta, 50, pp. 939-948.

29. Xiang, Y., Yin, Z. and Li, X., 2014: *Synthesis and characterization of manganese-, nickel-, and cobalt-containing carbonate precursors for high capacity Li-ion battery cathodes*, J. Solid State Electrochem., 18, pp. 2123-2129.

**박 상 혁**



- 세종대학교 응용화학과 학사
- 세종대학교 응용화학과 석사
- 현재 세종대학교 에너지자원공학과 박사과정

**구 희 숙**

- 현재 세종대학교 에너지자원공학과 석사과정
- 당 학회지 제24권 3호 참조

**이 경 준**



- 서울과학기술대학교 신소재공학과 학사
- 성균관대학교 에너지과학과 석사
- 현재 에코프로 연구원

**송 준 호**



- 서울대학교 공업화학과 학사
- 서울대학교 공업화학과 석사
- 서울대학교 응용화학부 박사 수료
- 현재 전자부품연구원 책임연구원

**김 수 경**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제19권 4호 참조

**손 정 수**

- 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
- 당 학회지 제12권 1호 참조

**권 경 중**

- 현재 세종대학교 에너지자원공학과 교수
- 당 학회지 제24권 3호 참조