

# 에너지저장장치용 페리튬이온배터리 성능 진단 및 복원 기술동향

이기영 · 최진섭<sup>\*,†</sup> · 이재영<sup>\*\*,†</sup>

경북대학교 나노소재공학부, \*인하대학교 화학·화학공학융합학과, \*\*광주과학기술원 지구·환경공학부, Ertl 탄소비움연구센터  
(2019년 5월 9일 접수, 2019년 5월 14일 심사, 2019년 5월 14일 채택)

## Research Trend on Performance Diagnosis and Restoration Technology of Waste Lithium Ion Battery for Energy Storage Systems

Kiyong Lee, Jinsub Choi<sup>\*,†</sup>, and Jaeyoung Lee<sup>\*\*,†</sup>

School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University 2559 Gyeongsang-daero, Sangju, Gyeongbuk 37224 Republic of Korea

\*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212 Republic of Korea

\*\*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 61005, South Korea

(Received May 9, 2019; Revised May 14, 2019; Accepted May 14, 2019)

### 초 록

리튬이온배터리는 여러 에너지저장시스템 중 가장 관심을 받고 있는 장치이다. 특히, 분산형 전력공급원으로서의 신재생에너지 수요의 증가, 안정적인 전력의 수급, 전기자동차의 보급의 확대에 따라 에너지저장장치의 사용은 증가하고 있다. 최근, 에너지저장장치로서 리튬이온배터리의 사용량의 증가에 따른 페리튬이온배터리의 재활용, 복원 기술은 사회, 경제적으로 중요한 연구분야이다. 본 총설에서는 최근 페리튬이온배터리 성능진단, 재활용 또는 복원 기술과 발전가능성에 대하여 기술하고자 한다.

### Abstract

Lithium-ion batteries are one of the most interesting devices in a number of energy storage systems. In particular, the usage of energy storage devices is increasing due to an increase in demand for renewable energy as a distributed power supply source, stable supply of electric power, and expansion of electric vehicles. Of late, the recycling and restoration technology of waste lithium ion batteries due to the increase in its usage amount as the energy storage system is a socially and economically important research field. In this review, we intend to describe the performance diagnosis, recycling or restoration technology of lithium ion battery and its potential development.

**Keywords:** Energy storage system, Li ion battery, Restoration, Performance diagnosis, Distributed power

## 1. 서 론

산업의 고도화에 따른 에너지 소비량은 기하급수적으로 늘어나고 있다. 더욱이 사물인터넷, 인공지능 등으로 대표되는 4차 산업 혁명은 더욱 가파른 에너지 수요의 상승을 예고하고 있다. 이와 같은 에너지 소비량 증가는 화석연료 고갈의 문제를 넘어서 지구온난화, 미세먼지 등과 같은 환경 문제와도 직접적인 관련을 맺는다. 이에 대한 해결책

으로 풍력, 소수력, 태양광 등과 같은 청정에너지에 대한 관심으로 이어지고 그에 대한 기술 개발도 함께 진행되고 있다. 하지만, 이런 신재생에너지의 경우 그 효율성의 문제를 떠나서 지속적으로 생산할 수 없다는 근본적인 문제를 지니고 있다. 이에 에너지 생산이 많은 시간에 생산된 잉여 에너지를 저장하고 필요시에 공급하는 에너지저장장치에 대한 기술 개발도 함께하고 있다(Figure 1(a)).

에너지저장장치는 신재생에너지의 잉여 에너지저장뿐만 아니라 안정적인 전력공급의 차원에서도 매우 중요하다. 그 예로써 우리나라의 정격 주파수 및 유지범위는  $60 \pm 0.2$  Hz로 전기사업법 시행규칙 및 전력시장 운영 규칙에 명시하고 있다[1]. 이와 같은 일정 주파수를 유지하기 위해서는 전력의 공급과 수요가 실시간으로 균형을 이루어야 하고 그렇지 못할 경우 2011년 9월과 2016년 10월에 발생한 대규모 정전사태가 일어나게 된다.

이와 같이 일정 주파수를 유지하기 위해서는 공급량 증가에 따른

† Corresponding Author: J. Choi, Inha University, Department of Chemistry and Chemical Engineering, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212 Republic of Korea / J. Lee, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis, Gwangju 61005, South Korea  
Tel: +82-10-9141-1894 (JL) e-mail: jinsub@inha.ac.kr, jaeyoung@gist.ac.kr

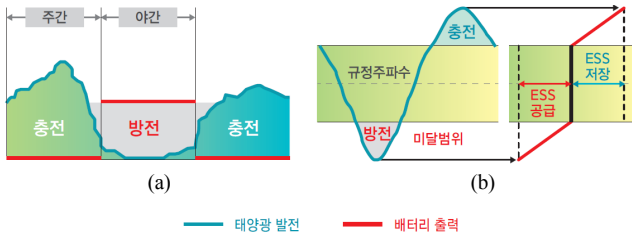


Figure 1. Schematic diagram of energy storage systems for (a) renewable energy system and (b) frequency regulation.

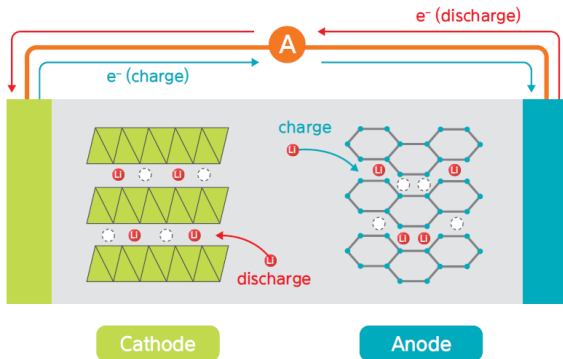


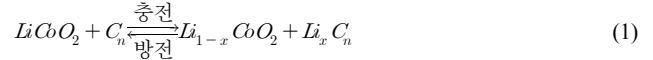
Figure 2. Schematic diagram of Li ion battery operation.

주파수 상승 시 전기를 저장, 수요량 증가에 따른 주파수 저하 시 전기 공급을 위한 주파수조정용 에너지저장장치를 도입하고 있다(Figure 1(b)). 이때 사용되는 에너지저장 방식은 리튬 전지, 나트륨-황 전지, 레독스흐름 전지, 슈퍼 커패시터와 같은 배터리 방식을 이용하고 있다. 이 중 매우 빠른 시간 내에(200 ms) 충/방전을 연속적으로 실시해 주파수를 맞출 수 있고 기존 석탄 발전소의 가동률을 100%로 높일 수 있는 리튬이온배터리가 가장 흔하게 이용된다[2]. 하지만, 전력수요의 변동, 계통고장 발생, 발전기들의 출력제어에 의한 지속적 주파수 변동 등과 같은 극한 조건에서의 에너지저장장치용 리튬이온배터리의 전극 열화는 손쉽게 발생되며 대부분의 열화는 양극재에서 주로 일어난다[3-4].

열화된 리튬이온배터리의 성능 진단 및 복원에 대한 관심은 전력계통의 에너지저장장치에 한정되지 않는다. 최근, 급격하게 발전하고 있는 스마트폰을 대표로 하는 휴대용 통신장비, 전자 기기, 전기 자동차 등 다양한 영역에서 리튬이온배터리를 사용하고 있다. 리튬이온배터리의 수요 증가는 양극재인 코발트 가격의 급격한 인상을 초래하게 되었으며, 페리튬이온배터리의 재활용 및 복원 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 현재 열화된 리튬이온배터리의 재생 및 재사용률은 5%에 지나지 않고 있으며, 페코발트로 인한 환경오염 문제 역시 중요한 문제로 대두되고 있다[5-7].

## 2. 에너지저장용 리튬이온배터리 작동원리

리튬이온배터리의 충방전은 양극, 음극 간을 리튬이온이 이동하여 삽입 또는 탈리하며 전자의 주고받음으로써 이루어진다. 충전 시에는 리튬을 함유한 화합물로서 구성된 양극으로부터 리튬이 탈리되고, 음극의 탄소층 간에 리튬이 삽입된다(Figure 2). 반대로, 방전 시에는 음극의 탄소층으로부터 리튬이 탈리되어, 양극 화합물의 층간에 리튬이 삽입된다(식 (1)).



리튬이온을 함유한 화합물로 양극활물질로서 사용이 가능한 것은, 충전 시에 리튬이 탈리되고, 방전 시에는 탈리될 수 있는 화합물로서 가장 널리 알려진 화합물은 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>), 니켈산리튬(LiNiO<sub>2</sub>), 스피넬형 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 등이다. 이들의 화합물 중 가역성, 방전용량, 충방전효율, 전압의 평탄성 등의 점에서 LiCoO<sub>2</sub>가 가장 우수한 것으로 알려져 있어 가장 널리 사용되고 있다. 음극에 탄소재를 이용하여 고에너지 밀도 전지를 실현하기 위해서는 리튬 삽입이 가능한 많은 탄소 물질을 사용하고 있으며, 현재, 음극으로 실용화되고 있는 탄소는 주로 흑연계(graphite series) 코크스계(coke series), 난흑연화탄소계(non-graphitizable carbon series) 등을 사용하고 있다. 에너지저장용 리튬이온배터리는 다른 총설에 더 자세한 내용이 소개되었으니 참조 바란다[8-10].

## 3. 에너지저장용 리튬이온배터리 열화 모니터링 및 재생/재활용 기술동향

### 3.1. 국내외 관련 정책 동향

국내에서는 정부와 지자체 중심으로 폐배터리 재생 및 복원 관련 사업에 대한 지원과 인프라 구축 계획을 발표하고 있다. 그 예로써 2011년부터 리튬이온배터리를 생산자책임재활용제도(Extended Producer Responsibility, EPR)에 포함될 수 있도록 하고 있으나 아직 무효화되지는 않았다[11]. 2004년부터는 한국전지재활용협회의 활동에 따라 폐전지의 적정처리를 위한 활동이 이어져 오고 있다[12]. 산업통상자원부에서는 총 60억 원의 사업비를 지원하여 배터리 잔존가치를 등급별로 산정해 합리적인 거래기준을 마련하고자 한다[13]. 환경부에서는 「대기환경보전법」에 따라 구매 보조금을 받은 전기차에 대해서는 폐차 시 탈거된 배터리를 해당 지자체에 반납하도록 하고 있으나 반납된 배터리의 재활용·분해·처리 방법에 대해서는 세부적인 절차가 마련되지 않아 빠른 시일 내에 관련 규정 제정을 추진 중에 있다[14]. 신재생에너지와 전기자동차 보급이 활발하게 이루어진 제주도에서는 폐배터리 재활용 센터 설립을 계획하는 등 폐배터리 재활용에 대한 관심은 증가하고 있다[15].

국외 관련 정책 동향을 보면 중국에서는 2018년 3월 「신에너지차 파워 배터리 회수·재이용 관리 잠정조치」를 발표하였다. 이는 자동차 제조사들은 전기자동차 폐차 회수·분해업체와 협력하여 배터리 분해, 저장기술, 서비스센터의 위치를 공유하여 폐배터리 회수 및 재활용 네트워크를 구축하고자 한다[16]. EU에서는 「Battery Directive」를 통하여 모든 전지류를 대상으로 생산자책임제도에 기초하여 수거 및 재활용 체계 구축하고 있다[17]. 특히, 독일은 「배터리 및 축전지의 폐기 처분 및 환경 친화적인 처분에 관한 법률」에 따라 배터리 제조업체 및 소매 업체의 제품 책임 기준에 관한 요구 사항을 규정하고 있으며, 배터리 및 축전지의 모든 제조업체와 수입업체는 연방 환경청 등록 및 폐배터리 회수 의무를 지며, 등록되지 않은 생산자의 배터리는 독일 시장에서 판매가 불가하도록 조치하고 있다[18].

### 3.2. 에너지저장용 리튬이온배터리 열화 원인 및 모니터링 기술

에너지저장용 리튬이온배터리의 성능진단이 실시간으로 이루어지고 비파괴 복원이 실현화가 된다면 그 사회적 비용이 절감될 뿐 아니라 환경오염문제도 해결될 것이라 판단된다. 실시간 성능진단은 Figure 3

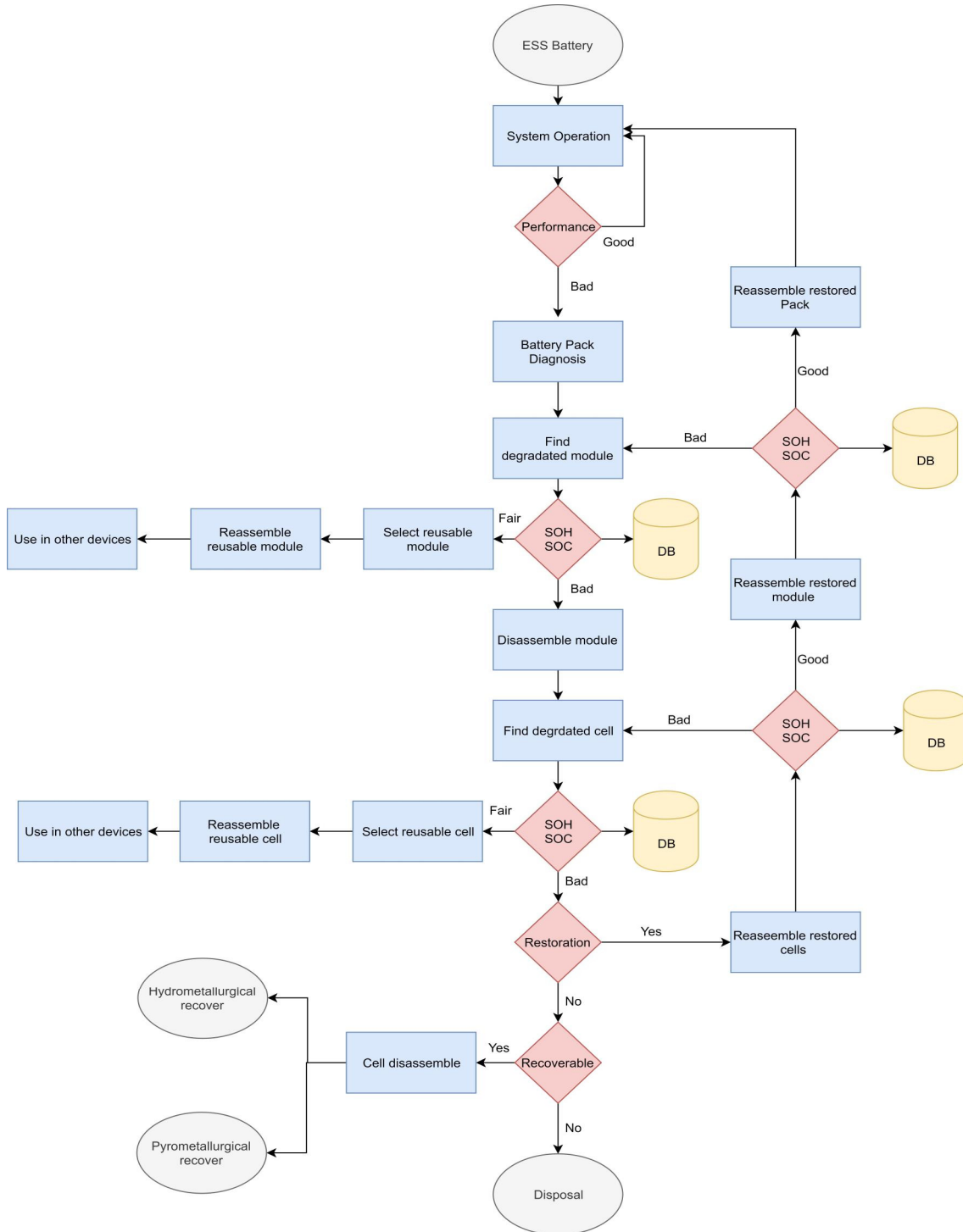


Figure 3. Flow diagram of energy storage system diagnosis and restoration. SOH: State-Of-Health, SOC: State-Of-Charge, DB: Database.

에서 보는 바와 같이 에너지저장 시스템에서 출발하여 배터리 팩, 모듈, 셀까지 모두 이루어져야 할 것이다.

지금까지 알려진 에너지저장용 리튬이온배터리 열화 원인은 음극의 경우 solid electrolyte interface (SEI) 형성이 주된 원인이며 양극은 충방전 시 기계적 충격, 크랙, 이온용출, 구조변이, 박리 등의 매우 다양한 원인에 의해 발생한다. 각 열화 원인에 따른 분석 기법이 연구되고 있으나 실제 시스템에 적용하기 위해서는 진보적인 연구개발이 요

구된다[3-4].

열화 과정은 충방전 후 셀의 분해를 통하여 추측할 수는 있으나 실제 충방전 도중 벌어지는 화학적 현상에 대해서는 정확성이 떨어지기 때문에 실시간 분석이 요구되고 있다. 2002년 Morcrette 연구팀은 synchrotron X-ray diffraction 기법과 Raman 기법을 통해 충방전 도중 리튬의 탈리/삽입에 따라 양극재의 결정이 변성을 일으키는 열화 과정을 일으킨다는 것을 입증하기도 하였다[19]. 1997년 Itoh 연구팀은

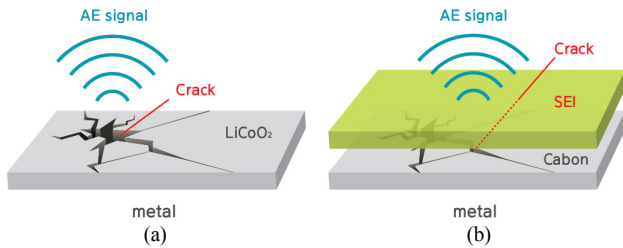


Figure 4. Schematic diagram of acoustic emission during degradation of (a) cathode and (b) anode in Li ion battery.

LiCoO<sub>2</sub>가 충방전을 거듭하는 동안 Raman shift를 일으키고 peak의 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)의 변화를 통하여 열화를 입증하였다[20]. 이 보고에 따르면 열화의 원인을 리튬이온의 탈리/삽입에 따른 전기 전도도 증가와 리튬이온이 75% 이상 양극재에 삽입되면서 발생하는 상전이에 의한 라만 강도 감소를 열화의 주요한 두 가지 원인으로 설명하고 있다[20].

리튬이온배터리의 열화를 실시간 감지하기 위한 연구가 국내에서 오래전부터 이루어져오고 있다. 폐배터리의 열화 정도를 나타내는 지표로는 잔존수명 예상(state-of-health, SOH)을 통하여 추정한다[21]. 잔존수명은 초기 용량 또는 공칭 용량에 따른 실제 용량의 비로 나타낼 수 있다(식 (2)). 또는 식 (3)과 같이 열화 과정에서 발생하는 산소 가스 및 그로 인한 저항 증가함에 임피던스 측정을 통하여 SOH를 나타낼 수도 있다[21]. 하지만 잔존수명 예상 방법은 시간과 경비가 많이 드는 단점이 있다.

$$SOH = C_{act} / C_0 \quad (2)$$

$C_{act}$ : 실제 용량

$C_0$ : 공칭 용량 또는 초기 용량

$$SOH(\%) = \frac{DCIR_{EOL} - DCIR}{DCIR_{EOL} - DCIR_{fresh}} \times 100 \quad (3)$$

$DCIR$ : direct current internal resistance, 임피던스의 전해질저항과 표면저항의 합

$EOL$ : End-of-Life

$DCIR_{fresh}$ : fresh 배터리의 DCIR 값

또 다른 배터리 열화 지표로 잔존 용량법(state-of-charge, SOC)을 사용할 수 있다[22]. 하지만, 폐배터리는 용량감소, 임피던스 증가, 출력특성의 변화로 새 배터리의 SOC 추정방법으로는 정확한 추정에 어려움이 있다[22]. 이에 폐배터리를 안전하고 효율적으로 사용하기 위해서는 그에 맞는 SOC 추정방법이 요구되고 있다. 2015년 조선대 김중훈 교수팀은 폐배터리에 맞는 새로운 등가회로 모델이 필요함을 언급하였다[19]. 2012년 현대기아자동차에서 출원한 특허 출원서에 따르면, SOC를 측정하여 이를 함수화하는 방식으로 열화 상태를 판단하고자 하였으며[23], SK 이노베이션에서는 ESS의 열화도를 시간에 따른 전압분포로 기록하고 이탈 정도를 계산하는 알고리즘을 수립한 특허도 보고하고 있다[24].

위의 배터리의 성능, 용량을 통한 열화 추정과 다르게 간접적인 방법을 통한 열화 추정법을 연구한 사례도 있다. 미국 Oak Ridge 국립

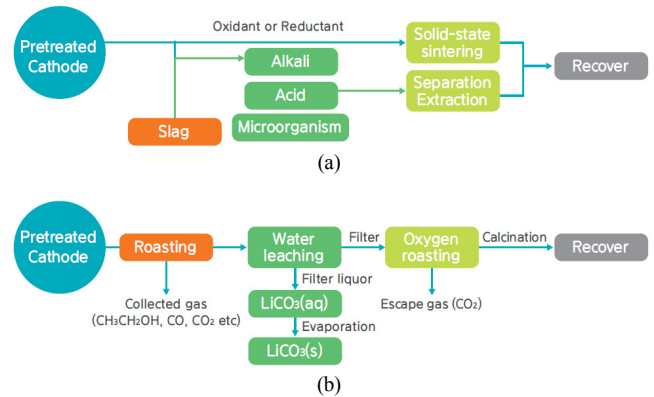


Figure 5. Process diagram of (a) hydrometallurgical and (b) pyrometallurgical recovery of waste Li ion battery.

연구소의 Rhodes 연구팀[25]과 일본 Tohoku 대학의 Komagata 연구팀[26], 울산과학기술대학교의 변재원 교수[27] 등은 음향방출(acoustic emission, AE)기법을 이용한 열화 메커니즘을 밝혀냈다. 이 보고에 따르면, 음극에서는 열화에 따른 기체 발생이 음향방출로 검출되며 양극에서는 전극재의 크랙 발생 시 음향방출이 검출된다고 보고하였다(Figure 4). 또한, 크랙 발생 빈도와 전지 용량 감소율을 음향방출 발생 빈도와 연관하여 각각이 관련이 있음을 밝혀냈다[25-27].

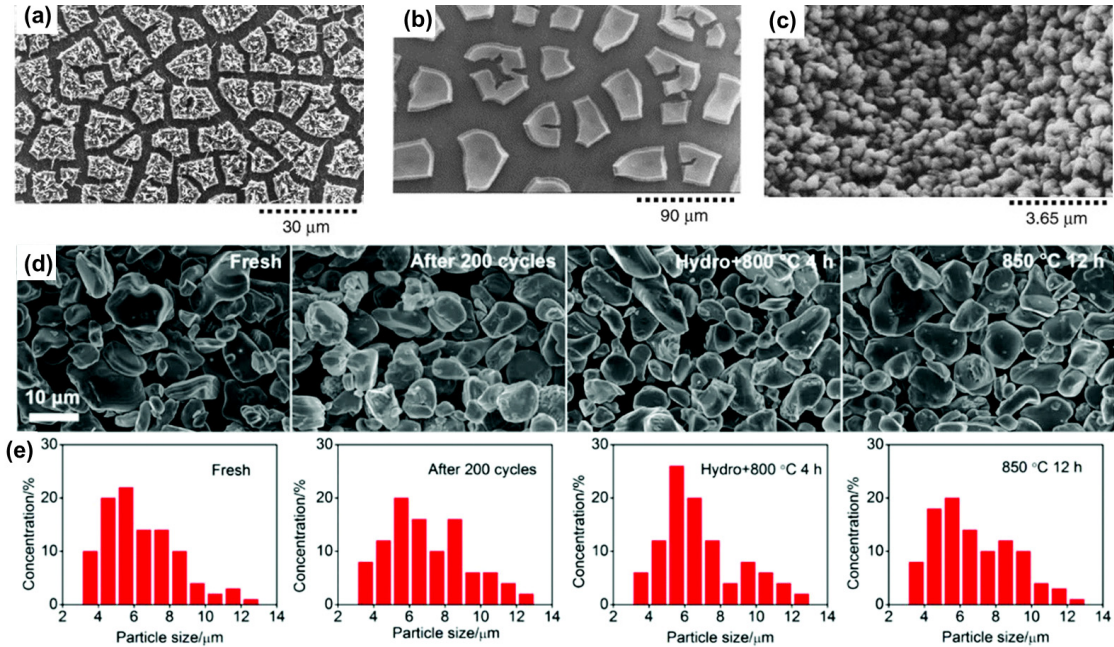
### 3.3. 에너지저장용 리튬이온배터리 재활용 및 재생 기술

열화된 리튬이온배터리를 그대로 활용하는 방법은 크게 배터리 팩을 해체, 모듈/셀 단위 선별을 통해 재조립하거나, 배터리 팩 그대로를 활용하는 방법으로 분류하고 있다. 모듈/셀 단위로 선별 재조립하는 경우 불량 모듈/셀을 선별해내고 용도에 맞는 최적의 에너지저장장치로 재구성할 수 있는 반면, 추가 가공 시간 및 비용이 소요된다. 팩 단위로 재생하는 경우 프로세스 단축을 통한 비용 저감이 가능한 반면, 배터리 팩 비표준화로 용량 확대를 위해서는 설계적인 제약이 존재한다.

차량용 리튬이온배터리의 경우 수명이 80%까지 저하된 리튬이온 배터리를 second-life 배터리로 구분해 부르고 이를 에너지저장장치에 사용하는 시장 구조가 형성되어 있다[28]. 이때 추산되는 파워 그리드의 생산 절감 효과는 5~10%로 보고 있으며, second-life 배터리 시장은 2014년 기준 1,600만 달러 규모였으며 2035년까지 30억 달러까지 급성장할 것으로 전망하고 있다. 하지만 주파수조정용 에너지저장장치의 경우, 재활용된 배터리를 이용한 에너지저장장치로 이용 시 그 효율성이 떨어져 배터리의 재생 기술 연구와 도입이 필수적인 과제가 되고 있다.

실질적인 리튬이온배터리의 재활용 기술은 폐배터리를 분해하여 양극물질을 회수하는 기술이 주를 이루고 있다. 이 기술은 수명이 다한 배터리(end-of-life)를 재활용하는 기술로서 화학적 농축 원리를 이용해 코발트와 니켈 회수 및 재활용하는 습식제련(hydrometallurgical method)과 양극재를 고온에서 제련하여 코발트와 니켈을 합금 형태로 재생하는 건식야금법(pyrometallurgical method)이 대표적이다(Figure 5).

초기 양극물질 재활용을 위한 회수 연구로는 1998년 일본의 Zhang 연구팀이 페리튬이온배터리로부터 염산침출과 용매추출법을 이용하여 탄산리튬으로 회수하는 연구를 최초로 수행하였다[29]. 2001년 이탈리아의 Contestabile[30]와 2002년 프랑스의 Castillo[31] 등은 리튬배터리를 해체한 후 LiCoO<sub>2</sub>를 분리 후 산을 이용한 침출 및 NaOH 등을 이용



**Figure 6.** Scanning electron micrograph of electrochemically formed cobalt (hydro)oxide on a Ti surface before and after heat treatment at 400 °C for 3 h. (a) Electrodeposited  $\text{Co(OH)}_2$ , (b)~(c) after heat treatment[32]. (d) Scanning electron micrograph of Fresh, cycled (capacity-degraded) and regenerated  $\text{LiCoO}_2$  powders, and (e) their particle size distributions[33]. Reproduced with permission from [32] and [33] copyright 2012 Elsevier B.V. and copyright 2018 The Royal Society of Chemistry.

한 수산화물 형태로 침전, 열처리를 통해 산화코발트를 얻어내어 다시 전극재료로 사용하기 위한 실험을 하였다[29-31]. 국내 연구팀에서는 전기화학적 방법을 통한  $\text{LiCoO}_2$ 로부터 코발트 수산화물을 티타늄 금속 기판 위에 전해증착 시킨 후 400 °C 열처리를 통하여 산화물을 얻어내는 연구도 수행하였다[32]. 이때 코발트 수산화물은 Figure 6(a)~(c)에서 보는 바와 같이 섬(island-shape) 형태로 증착되는 모습을 볼 수 있었다. 최근의 연구 동향으로는 미국의 Chen 연구팀이 수열방법과 열처리 법을 통하여  $\text{LiCoO}_2$ 와  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 를 물질의 변형 없이 회수하는데 성공하였다[33]. 보고된 연구 결과를 보면 Figure 6(d)~(e)에서 보는 바와 같이 열처리와 수열합성법을 통한 회수법과 장시간 열처리를 통한 회수법 모두  $\text{LiCoO}_2$ 의 크기나 형태의 변형 없이 회수됨을 보였다[33].

관련 기술의 특허 현황은 일본이 61%로 가장 높은 점유율을 나타내고 있으며, 유럽이 15%, 미국이 13%로 각각 2, 3위를 기록하고 있다. 주요 출원인은 Mitsushita, Toshiba, Sumitomo, Toyota, Hitachi, Mitsubishi, Sony, Aluminum Company of America, Canon 등 대부분이 자국 특허 출원에 집중하는 경향이다. 2003년 이후 관련 특허 동향은 감소세로 나타나고 있다[34].

국내 기술동향은 한국과학기술연구원에서 양극스크랩을 공기 중에서 열처리하여 양극활물질이 산성 용액에 용해되기 쉽게 하고, 침전물로 얻은 비정질 상태의  $\text{FePO}_4$ 를 공기 분위기 또는 수소 분위기 하에서 열처리하여 결정질 상태의  $\text{FePO}_4$  혹은  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 를 제조하는 연구가 진행되었다[35]. 또한, LS Nikko 제련에서는 리튬이온전지의 재생 공정을 위한 전처리방법으로 전해질, 분리막, 전극 복합체 및 집전체를 포함하고 있는 리튬이온전지 폐기물을 5 내지 15 mm의 크기로 파쇄, 파쇄물을 물로 세척하여 전해질을 제거한 후, 전해질이 제거된 파쇄물을 비중분리하여 분리막을 제거, 전해질 및 분리막이 제거된 파쇄물을 1~4 M의 황산 용액으로 처리하여 파쇄물 중 집전체에 부착되

어 있는 전극 복합체를 집전체와 박리시켜 회수하는 단계에 대한 연구를 수행하였다[36].

비파괴를 통한 복원 기술은 2018년 The Straits Times는 싱가포르 난야 공대 Yazami 교수가 제3전극을 이용한 비파괴성 리튬이온전지 재생 기술을 확보하였다고 보도한 바 있다[37]. 보도된 내용에 따르면 세 번째 전극은 하나의 전극에 남아 있는 리튬이온을 배출해 배터리 셀이 더 많은 전기를 저장하지 못하게 하는 암석 내용물(rock content)을 제거함으로써 전지를 복원할 수 있으며, 10 h 동안 적용하여 낡은 리튬이온배터리를 95% 수준으로 재생할 수 있다고 한다[37]. 하지만, 관련 논문 또는 특허는 물론 기술적 원리 등은 보고되지 않았다.

#### 4. 국내외 관련 시장 동향

현재 국내 에너지저장장치 기술은 대기업 위주로 선도하고 있으며 특히, 2016년 미국 Alisa Canyon의 가스 누출 사고로 인한 전력 부족 사태를 국내 대기업의 400 MWh급 리튬이온배터리 에너지저장장치로 극복해 냈으로써 기술력을 인정받고 시장 점유를 이뤘고 있다[2]. 또한, 에너지저장장치 제조 및 운영 기술의 감가상각은 자동차 산업과 가장 밀접한 관련이 있기 때문에 현대자동차 역시 관련 기술 확보 및 향후 시장점유에 큰 비중을 차지하고 있다. 특히, 리튬이온배터리 전극재 가격이 지속적으로 상승세에 있어 자동차용 배터리를 재사용하는 기술이 중요하게 작용하고 있으며 이를 통해 30~70%까지 제조 및 설치 단가를 경감시킬 수 있다고 보고되고 있다[38-39]. 자동차용 리튬이온배터리는 수명이 70%까지 감소한 시점에서 재사용하는 방향이 추진 중이지만 자동차 사용자의 주행 습관에 따라 배터리 전극의 열화도는 달라지기 때문에, 재사용 할 전지의 수명도 천차만별이어서 이를 실시간으로 분석하고 잔존가치를 평가하는 기술이 요구되고 있다[37-38]. 현재 국내에서는 전기화학적 임피던스(electrochemical im-

pedance spectroscopy, EIS) 측정을 통한 잔존수명(state-of-health, SOH) 측정법 또는 시뮬레이션법을 이용한 열화평가 및 예상 수명 측정법이 알려져 있으나 관련 기술이 실용화된 사례는 보고되지 않고 있다.

한국지질자원연구원에서는 재활용 공정을 연구개발하고 있으며 2005년부터 (주)코바, (주)한국자원재생 등과 함께 재생 설비를 시험 운영 및 관리하고 있으나 재생을 위한 폐전지의 물량 확보 문제가 있어 국내의 폐후대전화와 소형 페리튬이온전지를 회수하여 재활용하고 있으며 한국컴퓨터리사이클링, 리사이텍 코리아 등에서 경매로 매입해 처리하고 있다[40].

## 5. 결 언

신재생에너지 기술이 발전함과 동시에 에너지저장장치로서 리튬이온배터리의 기술 성장은 필수적인 요소이다. 하지만, 대부분의 기술은 충방전 시간, 효율, 부피, 무게 등 성능 향상에만 집중되어 있다. 반면, 리튬이온배터리의 양극 재생 및 재사용율은 5%에 지나지 않고 있고 이마저도 미국과 유럽의 리튬이온배터리 환경 규제에 따른 재활용 정책에 따른 결과이다. 앞으로 소재의 가격은 더욱 상승할 것이며, 리튬이온배터리에 있는 여러 물질들은 환경에 심각한 문제를 야기함으로써 사회적 경제적 문제로 발전할 것이다.

이와 같은 문제를 선제적으로 해결하기 위한 노력을 해야 할 것이며 그 방향성에 있어서는 에너지저장장치 운용의 관점에서 셀, 모듈, 팩의 열화를 실시간으로 정확히 감지하고 이에 대응하는 기술과 폐배터리를 분해하지 않고 다시 사용할 수 있는 비파괴 회복 기술의 개발 일 것이다.

## 감 사

This work was supported by GIST Research Institute (GRI) grant funded by the GIST in 2019.

## References

1. Ministry of Trade, Industry and Energy (Korea), Power system reliability and electricity quality maintenance standard, Notification No. 2018-104 (2018).
2. H. Lee, Y. Park, C. Kim, H. Lee, N. Ha, and M. Kim, Energy storage system, *Mirrae Asset Daewoo Research*, Korea (2017).
3. J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **147**, 269-281 (2005).
4. H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, and Y. M. Chiang, TEM study of electrochemical cycling-Induced damage and disorder in LiCoO<sub>2</sub> cathodes for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 473-480 (1999).
5. P. Patel, T. Ellis, and J. Howes, How green is your electric vehicle?, *MRS Bull.*, **42**, 416-417 (2017).
6. S. Chen, T. He, Y. Lu, Y. Su, J. Tian, N. Li, G. Chen, L. Bao, and F. Wu, Renovation of LiCoO<sub>2</sub> with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from spent Li-ion batteries, *J. Energy Storage*, **8**, 262-273 (2016).
7. D. P. Mantuano, G. Dorella, R. C. A. Elias, and M. B. Mansur, Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *J. Power Sources*, **159**, 1510-1518 (2006).
8. V. H. Nguyen and Y. H. Kim, Recent advances in cathode and anode materials for lithium ion batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 635-644 (2018).
9. M. D. Bhatt and J. Y. Lee, High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 10852-10905 (2019).
10. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243-3262 (2011).
11. Ministry of Environment (Korea), Law concerning the promotion of resource conservation and recycling, Enforcement Decree Article 16 Paragraph 3 (2016).
12. D. Hwang, N. Cho, H. Lee, M. Choi, N. Um, G. Oh, K. Kim, and S. Shin, *Study on Recycling Management of Waste Lithium Ion Battery*, NIER-RP2016-340, Ministry of Environment, Korea (2017).
13. J. Sohn, *A Preliminary Study for the Establishment of the Second Smart Grid Implementation Plan (2017~2021)*, Ministry of Trade, Industry and Energy, Korea (2017).
14. Air Environment Conservation Act of Korea, Article 58 Paragraph 5, Enforcement Rule Article 79-4 Paragraph 3.
15. C. Park and C. Lee, Waste battery management plan for electric vehicles, Gyeongnam Development Institute (Korea), Current Issue 2018-06 (2018).
16. Ministry of Science and ICT (Korea), Energy/Environment: Trends in electric car battery recycling (2018).
17. European Parliament and Council of the European Union, Directive 2011/65/EU of the European parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Official Journal L*, **174**, pp. 88-110 (2011).
18. Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegelgesetz-BattG) (2009).
19. M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, and J.-M. Tarascon, *In situ* X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials, *Electrochim. Acta*, **47**, 3137-3149 (2002).
20. T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, and I. Uchida, *In situ* Raman spectroscopic study of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> electrodes in propylene carbonate solvent systems, *J. Power Sources*, **68**, 333-337 (1997).
21. I. Park, S. Kong, and H. Cha, Aging process and SOH estimation of Li-ion battery, *Power Electronics Annual Conference (KIPE)*, **7**, 552-553 (2012).
22. H.-J. Lee, J.-H. Park, and J. Kim, Research of the advanced SOC estimation method for the efficient recycling of the retired Lithium-ion battery, *Power Electronics Annual Conference (KIPE)*, **11**, 54-55 (2015).
23. J. W. Nam, Method for checking deterioration of battery, *Korean Patent* 101865972B1 (2018).
24. J. H. Lim, Method for estimating state of health, *Korean Patent* 20120134415A (2011).
25. K. Rhodes, N. Dudne, E. Lara-Curzio, and C. Daniel, Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 1354-1360 (2010).
26. S. Komagata, N. Kuwata, R. Baskaran, J. Kawamura, K. Sato, and

- J. Mizusaki, Detection of degradation of lithium-ion batteries with acoustic emission Technique, *Electrochem. Soc. Trans.*, **25**, 163-167 (2010).
27. J. W. Byeon, Evaluation and monitoring of degradation mechanism of Li-ion battery for portable electronic device, *J. Appl. Reliab.*, **13**, 129-140 (2013).
28. H. Hesse, R. Martins, P. Musilek, M. Naumann, C. Truong, and A. Jossen, Economic optimization of component sizing for residential battery storage systems, *Energies*, **10**, 835:1-19 (2017).
29. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, and K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **47**, 259-271 (1998).
30. M. Contestabile, S. Panero, and B. Scrosati, A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, *J. Power Sources*, **92**, 65-69 (2001).
31. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, and J. Portal, Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, *J. Power Sources*, **112**, 247-254 (2002).
32. J. Myoung, Y. Jung, J. Lee, and Y. Tak, Cobalt oxide preparation from waste  $\text{LiCoO}_2$  by electrochemical-hydrothermal method, *J. Power Sources*, **112**, 639-642 (2002).
33. Y. Shi, G. Chen, and Z. Chen, Effective regeneration of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium-ion batteries: A direct approach towards high-performance active particles, *Green Chem.*, **20**, 851-862 (2018).
34. Korea Technology Finance Corporation, Report on the development of practical technology for recovering valuable metals from waste batteries and manufacturing functional materials (2008).
35. H. S. Kim, B. W. Cho, H. Y. Lee, S. J. Kim, E. J. Shin, and K. Y. Jeong, Method of fabricating  $\text{LiFePO}_4$  cathode electroactive material by recycling, and  $\text{LiFePO}_4$  cathode electroactive material,  $\text{LiFePO}_4$  cathode, and lithium secondary battery fabricated thereby, *US Patent 9199850B2* (2015).
36. B. Kim, S. Ahn, H. Oh, and M. Lee, Pretreatment method for recycling of lithium ion batteries, *Korea Patent 20120126946A* (2011).
37. M. Z. Lim, Old phone batteries get recharged with NTU scientist's invention, *The Straits Times* (Singapore), 7th Jan. (2018).
38. N. Neubauer, K. Smith, E. Wood, and A. Pesaran, Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries, National Renewable Energy Laboratory, *Technical Report NREL/TP-5400-63332*, Golden, CO, USA (2015).
39. G. Reid and J. Julve, Second Life - Batteries as Flexible Storage for Renewable Energies, *Bundesverband Erneuerbare Energie (BEE)*, Berlin, Germany (2016).
40. C. S. Kim, Technology trend of lithium secondary battery recycling, *Ceramist*, **13**, 40-46 (2010).