

## NCM계 리튬이온 배터리 양극재의 그래파이트 첨가 탄산화 배소와 수침출에 의한 Li 회수

†이소연 · †이대현 · 이소영 · §손호상

경북대학교 신소재공학부

### Lithium Recovery from NCM Lithium-ion Battery by Carbonation Roasting with Graphite Followed by Water Leaching

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

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

#### 요 약

리튬이온배터리의 수요가 증가함에 따라 향후 발생할 페리튬이온배터리 중의 유기금속 회수가 필요하다. 대량의 페리튬이온배터리 리사이클링에는 건식재련이 적합하지만 Li이 슬래그나 분진으로 손실되는 문제점이 있다. 본 연구에서는 페리튬이온배터리의 NCM계 양극재로부터 Li을 회수하기 위해 그래파이트 첨가에 따른 탄산화 배소와 수침출 거동에 대해 조사하였다. 그래파이트를 10 wt% 첨가 시, Ar 및 CO<sub>2</sub> 분위기에서 승온 중 약 850 K에서 급격한 무게 감소와 함께 CO 및 CO<sub>2</sub> 가스가 배출되었다. 급격한 무게 감소 후 NCM은 금속 산화물 및 순금속으로 분해되고 환원되었다. 따라서 블랙파우더(NCM+그래파이트)의 탄산화 배소에서는 NCM의 분해에 의해 O<sub>2</sub>가 발생하면서 Li<sub>2</sub>O, NiO 등의 산화물이 생성되고, 이어서 Li<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 생성하며, NiO의 일부는 그래파이트에 의해 환원되어 금속 Ni을 생성한다. 그리고 탄산화 배소 후 수침출에 의해 약 99.95 % 순도의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 최대 94.5 %까지 회수하였다.

**주제어** : 리튬이온배터리, 그래파이트, 탄산화, 탄산리튬, 수침출

#### Abstract

Owing to the demand for lithium-ion batteries, the recovery of valuable metals from waste lithium-ion batteries is required in future. A pyrometallurgical treatment is appropriate for recycling a large number of waste lithium-ion batteries, but Li loss to slag and dust present a significant challenge. This research investigated carbonation roasting and water leaching behaviors in Li-ion batteries by graphite addition to recover Li from the NCM-based cathode materials of waste Li-ion batteries. When 10 wt% of graphite was added, CO and CO<sub>2</sub> gases were emitted with a rapid weight reduction at approximately 850 K, when heated in Ar and CO<sub>2</sub> atmosphere. After the rapid weight reduction, NCM was decomposed and reduced to metal oxides and pure metals. In the carbonation roasting of black powder (NCM+graphite), O<sub>2</sub> is generated via the decomposition of NCM, and an oxides, such as Li<sub>2</sub>O and NiO were were also generated. Subsequently, Li<sub>2</sub>O reacts with CO<sub>2</sub> to generate Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and a part of NiO was reduced by graphite to produce metal Ni. In addition, up to 94.5 % Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with ~99.95 % purity was recovered via water leaching after carbonation roasting.

**Key words** : lithium-ion battery, graphite, carbonation, lithium carbonate, water leaching

· Received : July 20, 2022 · Revised : July 29, 2022 · Accepted : August 1, 2022

†These authors contributed equally to this work as the first author.

§ Corresponding Author : Ho-Sang Sohn (E-mail : [sohn@knu.ac.kr](mailto: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(LIB)는 높은 에너지 밀도, 긴 수명 등의 장점으로 인해 휴대용 기기 및 전기자동차(EV)의 동력원으로 사용되고 있다. 최근 전기자동차용의 이차전지 수요가 증가함에 따라 2016년부터 전 세계 리튬 광물의 생산량이 급증하였다. 2021년 기준의 전 세계 Li 생산량의 약 74 %는 전지용이며, 향후 Li의 이러한 수요는 더욱더 증가할 것으로 예상된다. 특히 Li 수요의 급증에 따라 폐Li이온 배터리가 Li의 공급원으로서 더욱더 중요하게 되었다<sup>1)</sup>.

LIB의 양극 활성 물질에는 Co 5~20 %, Ni 5~10 %, Li 5~7 %, 유기화합물 15 %, 플라스틱 7 % 등 고품위의 유기 금속이 함유되어 있다<sup>2)</sup>. 또한 LIB의 경우 초기 용량의 70~80 % 수준으로 감소된 배터리는 재사용 등급으로 분류되어 교체해야 하며, 수명은 휴대용 전자기기의 경우 1~3년, 전기자동차의 경우 5~8년으로 매우 짧다<sup>3)</sup>. 특히 LIB 제조의 핵심 소재인 리튬의 공급원이 한정되어 있으므로 Li의 회수가 중요해졌다.

LIB의 건식 처리는 대량 처리에 적합하지만, Ni, Co 회수에 중점을 두고 있으며, 용융환원을 위해 코크스 등의 탄소질 환원제를 필요로 하여 최근의 탄소중립에 위배될 소지가 있다. 또한 습식 처리에서는 Li의 회수도 가능하지만 진한 산 및 환원제 사용으로 폐수 및 가스 배출로 인한 2차 오염을 일으킬 수 있는 문제점을 가지고 있다. 그리고 Li를 회수하기 위해 흡착, 용매 추출 등의 복잡한 공정을 거쳐야 한다. 또 습식 처리는 양극 활성 물질의 높은 원자 상태와 유기 바인더의 결합력이 강하여 침출 시간이 길고 침출 효율이 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

Gao 등은 리튬을 선택적으로 침출하기 위해 포름산을 사용하였고, Ni, Co, Mn은 수산화물로 침전시켜 회수하였다<sup>4)</sup>. Higuchi 등은 수침출로 Li를 추출하기 위해 산화제로  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 사용하였으나 반응 속도가 느려 상업용으로 적합하지 않은 것으로 보고하였다<sup>5)</sup>. 또한 Georgi-Maschler 등은 폐 LIB에서 유기금속 회수를 위해 환원 제련 공정을 이용하였지만 1,700 °C에서의 고온 반응이 일어나 에너지 소비가 많은 것으로 보고하였다<sup>6)</sup>. Xiao 등은  $\text{LiCoO}_2$ 에 암모니아를 환원제로 사용하여 높은 회수율을 달성하였지만 다른 양극 활성물질에도  $\text{NH}_3$ 를 적용할 수 있는지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 보고하였다<sup>7)</sup>. Pyo 등은 LNO( $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ )계 양극 활성물질의 공정부산물

을 탄산화 배소하여 Li를  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 로 회수하면서 Ni의 CO 및  $\text{H}_2$ 에 의한 환원거동에 대해 보고하였다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 NCM계 폐 LIB의 양극재에서 친환경적인 방법으로 Li를 회수하기 위한 기초 연구로서, 사용 전 NCM 분말의 탄산화 및 환원에 미치는 그래파이트(graphite) 첨가 및 배소 온도의 영향에 대하여 조사하였다. 그리고 배소한 시료는 수침출하여 Li를  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 로 회수하여 순도와 회수율에 미치는 그래파이트 첨가 및 배소 온도의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용한 시료는 Li 6.86 wt%, Ni 51.64 wt%, Co 5.58 wt%, Mn 1.48 wt%와 Al 0.39 wt%가 함유된 사용 전의 NCM( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ )계 양극재 분말이며, 페리튬이온 배터리의 음극재의 영향을 모사하기 위해 그래파이트 분말(DUKSAN, Practical GRADE)을 첨가하였다. 양극재 분말(90 wt%)과 그래파이트 분말(10 wt%)을 균일하게 혼합한 후 Ni제 도가니에 장입하고 Ar 및  $\text{CO}_2$  분위기에서 가열하여 온도에 따른 배가스의 종류 및 농도변화와 무게 변화를 측정하였다. NCM 분말의 탄산화 배소 중 양극재 분말의 분해, 환원, 탄산화 등에 따른 배출 가스의 농도변화는 연소가스 분석기(NOVA-9K, MRU)를 사용하여 연속적으로 측정하였으며, 무게 변화는 마이크로 로드셀(ULC-0.5N, Interface)을 사용하여 열중량 분석으로 측정하였다. 일부 실험에서는 그래파이트를 첨가하지 않은 Ar 분위기에서 승온하여 NCM의 분해 거동을 파악하였다. 실험 전후의 Ni제 도가니 무게를 측정한 결과 및 도가니를 육안으로 관찰한 결과 전혀 변화가 없어 Ni제 도가니는 NCM의 분해, 환원 등에 의해 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다. Fig. 1에는 열중량 분석 및 배가스 분석 실험장치의 모식도를 나타내었다.

탄산화 배소한 시료는 고액비 33.3 g/L, 300 rpm의 조건에서 3시간 동안 증류수로 수침출 한 후 여과하여 침출 잔사와 여액을 분리하였으며, 여액의 수분을 증발시켜 탄산리튬을 회수하고 회수율을 구하였다. 탄산화 배소 생성물 및 수침출에 의해 회수한 탄산리튬과 잔사를 X-선 회절분석(XRD: D/Max-2500, Rigaku)하여 생성상을 동정하고, 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM; SU8220, Hitachi)으로 형상을 관찰하였다. 그리고 회수한 탄산리튬 분말을

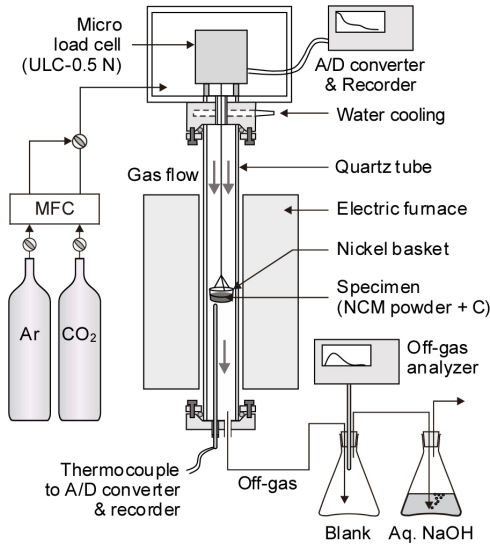


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

HNO<sub>3</sub>에 재용해 한 후 유도결합 플라즈마 분광기(ICP Spectrometer: Optima 7300DV & Avio500, PerkinElmer) 로 분석하여 순도를 구하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 온도에 따른 열중량 및 배가스 분석

Fig. 2에는 그래파이트를 10 wt% 첨가한 NCM 분말을 Ar 및 CO<sub>2</sub> 분위기에서 20 K/min의 속도로 1,273 K까지 열중량 분석한 결과를 나타내었다. Ar 분위기에서는 초기부터 약 850 K까지 약 1 % 정도 무게가 감소하였으나, 850~900 K에서 급격하게 무게가 감소하였으며, 이후부터는 무게가 서서히 감소하여 최종 무게 감소율은 약 12.5 %를 나타내었다. CO<sub>2</sub> 분위기에서는 약 750 K에서부터 무게가 약간 증가하여 약 850 K에서 최솟값을 나타낸 이후 약 870 K까지 급격한 무게 감소를 나타내었다. 그 이후 약간의 무게 증가를 보인 후, 약 950 K부터 다시 무게가 감소하여 최종적인 무게 감소율은 약 10.8 %를 나타내었다. 승온 중의 이러한 무게 감소는 시료 중에 첨가한 그래파이트가 NCM 중의 산소에 의해 산화되어 가스상으로 제거되었기 때문으로 생각된다. 그리고 Ar 분위기보다 CO<sub>2</sub> 분위기에서의 무게 감소율이 낮은 것은 CO<sub>2</sub>에 의해 Li의 일부가 탄산화되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3에는 10 wt%의 그래파이트를 첨가한 NCM 분말

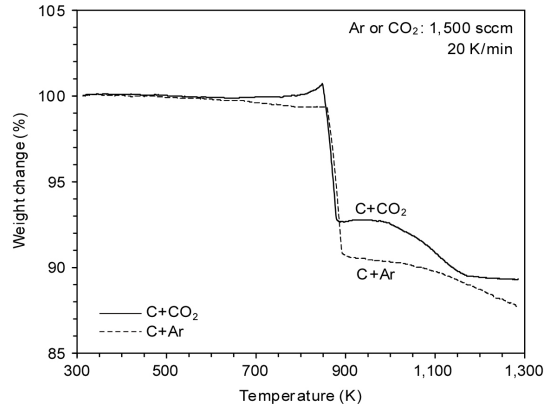


Fig. 2. Weight changes of mixtures (NCM powder and graphite) in Ar and CO<sub>2</sub> atmosphere with temperature.

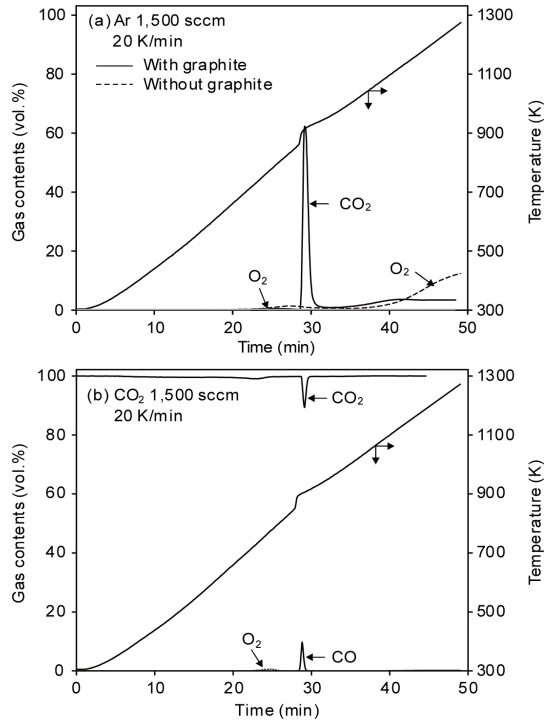


Fig. 3. Change of flue gas composition during carbonation of roasting mixtures (NCM powder and graphite) with temperature in the Ar atmosphere (a) and CO<sub>2</sub> atmosphere (b).

을 Ar 및 CO<sub>2</sub> 분위기로 1,273 K까지 승온하는 중 발생하는 배가스를 분석한 결과와 도가니에 근접하여 측정된 온도 변화를 비교하여 나타내었다. Ar 분위기에서는 약 700 K에서 미량의 산소와 CO<sub>2</sub>가 발생하였으나, 약 880 K에

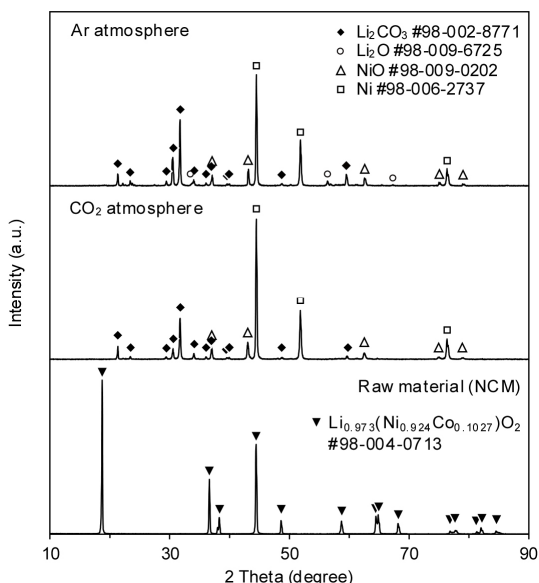


Fig. 4. XRD patterns of raw material and cinders after thermogravimetric analysis in Ar and CO<sub>2</sub> atmosphere.

서부터 순간적으로 급격한 CO<sub>2</sub>의 발생이 있었으며 약 61 vol%의 최솟값을 보인 후 다시 급격하게 감소하였다. 이러한 급격한 CO<sub>2</sub>가 발생하는 구간에서 급격한 온도 상승도 관찰되었다. 이러한 결과는 Fig. 2의 시료 무게의 급격한 변화와도 잘 일치하는 것으로, NCM의 분해에 의해 발생한 산소가 시료 중에 첨가한 그래파이트와 반응하여 CO<sub>2</sub>가 발생한 것으로 생각된다.

한편 CO<sub>2</sub> 분위기에서도 Ar 분위기의 경우와 동일한 온도에서 약간의 산소가 발생하면서 상대적으로 CO<sub>2</sub> 농도가 약간 감소하였으며, 이후에는 Ar 분위기와 달리 순간적으로 CO 가스가 발생하였으며, 상대적으로 CO<sub>2</sub> 농도는 감소하였다. 이러한 CO 가스 발생은 다음식의 부도아(Boudouard) 반응에 의한 것으로 생각된다.

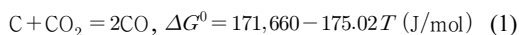
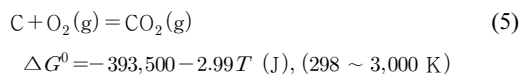
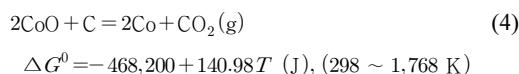
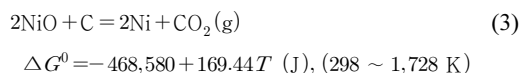
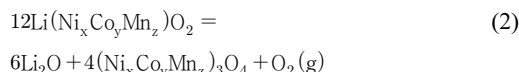


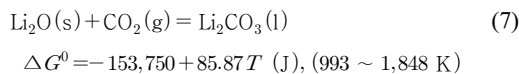
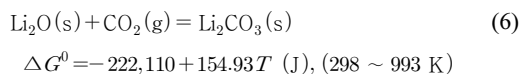
Fig. 4에는 그래파이트를 첨가한 NCM 분말 시료를 1,273 K까지 열중량 분석 후 회수하여 X-선회절 분석한 결과를 나타내었다. Ar 분위기에서도 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 검출되었으나 Li<sub>2</sub>O도 검출되었다. 그리고 NCM 중 NiO의 상당한 양이 환원되어 금속 Ni로 존재하였다. 다만 CoO나 Co는 NiO와 Ni의 피크와 중첩되어 X-선 회절 분석결과에서는

검출되지 않았으며, Mn은 함유량이 적어 검출되지 않은 것으로 생각된다. CO<sub>2</sub> 분위기에서는 Li의 대부분이 탄산화되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 검출되었으며, Ar 분위기와 달리 Li<sub>2</sub>O는 검출되지 않았다.

각각의 분위기에서 NCM은 Li(Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> 형태에서 NiO, Ni로 분해 및 환원되었는데, 이는 시료 중에 첨가한 그래파이트가 NCM의 분해 촉진과 환원제로 작용하였기 때문으로 생각된다. 그리고 식 (1)의 반응에 의해 생성된 CO(g)와 첨가한 그래파이트에 의해 NiO 등이 환원된 것으로 생각된다. 따라서 Ar 분위기에서 Fig. 2의 무게 감소와 Fig. 3의 CO<sub>2</sub> 발생은 NCM이 분해되어 생성된 반응물들이 그래파이트와 반응한 결과로 생각되며, 반응식은 다음과 같다<sup>9)</sup>.



한편 Li<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 생성하는 반응식은 다음과 같다<sup>10)</sup>.



따라서 Ar 분위기에서 시료 중에 그래파이트를 첨가하면 NCM이 분해되어 O<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>O가 생성되며, O<sub>2</sub>와 그래파이트가 식(5)와 같이 반응하여 생성된 CO<sub>2</sub>에 의해 식(6), (7)과 같이 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 생성하는 것으로 생각된다. CO<sub>2</sub> 분위기에서도 이와 동일한 경로를 거쳐서 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 생성하는 것으로 생각된다.

### 3.2. 등온 탄산화 배소

Fig. 5에는 CO<sub>2</sub> 분위기에서 등온 탄산화 배소 중 시간에 따른 열중량 분석 결과를 나타내었다. 753 K 이하에서는 승온 중 약 1.5 % 정도의 무게 감소가 있었으나 등온 상태에서는 무게가 약간 증가하였다. 이러한 승온 중의 무게 감소는 NCM의 분해에 의한 산소 발생에 의한 것으로 생각되며, 그래파이트의 연소 온도에 도달하지 못하였기 때문에 급격한 무게 감소는 발생하지 않은 것으로 생각된다. 863 K 이상의 온도에서는 승온 중 약 850 K 부근에서 급격한 무게 감소가 관측되었다. 이는 식(2)~(5)의 반응에 의해 첨가한 그래파이트가 연소되었기 때문으로 생각되며, Fig. 2의 열중량 분석 결과와도 일치한다. 또한 863 K 이상에서는 온도가 상승함에 따라 무게 감소율이 증가하였으나, 1,043 K 이상에서는 거의 동일하였다.

Fig. 6에는 CO<sub>2</sub> 분위기에서 그래파이트를 첨가한 NCM 시료의 등온 탄산화 배소 후 온도별 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 753 K 이하에서는 대부분 원시료의 형태가 검출되었으나, 753 K에서는 NCM 분말의 일부가 분해되어 NiO도 검출되었다. 그러나 863 K 이상에서는 NCM이 완전히 분해되고 일부는 환원되어 NiO와 금속 Ni이 검출되었으며, CO<sub>2</sub>에 의해 Li이 탄산화되어 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 검출되었다. Fig. 5로부터 약 850 K 부근에서 NCM의 분해에 의해 발생한 O<sub>2</sub>와 그래파이트가 반응하여 O<sub>2</sub>가 소모되므로 평형 산소분압을 맞추기 위해 NCM의 분해가 촉진되는 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 CO<sub>2</sub> 분위기에서 등온 탄산화 배소 후 온도

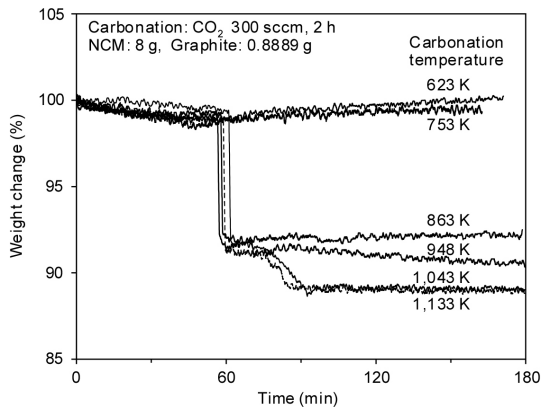


Fig. 5. Weight change of mixtures (NCM powder and graphite) during the isothermal carbonation roasting in CO<sub>2</sub> atmosphere at 623~1,133 K.

에 따른 시료의 형상 변화를 나타내었다. 753 K에서는 원시료의 형태를 유지하고 있으나 NCM 입자 표면에 그래파이트가 부착되어 있으며, 원시료 일부만 그래파이트와

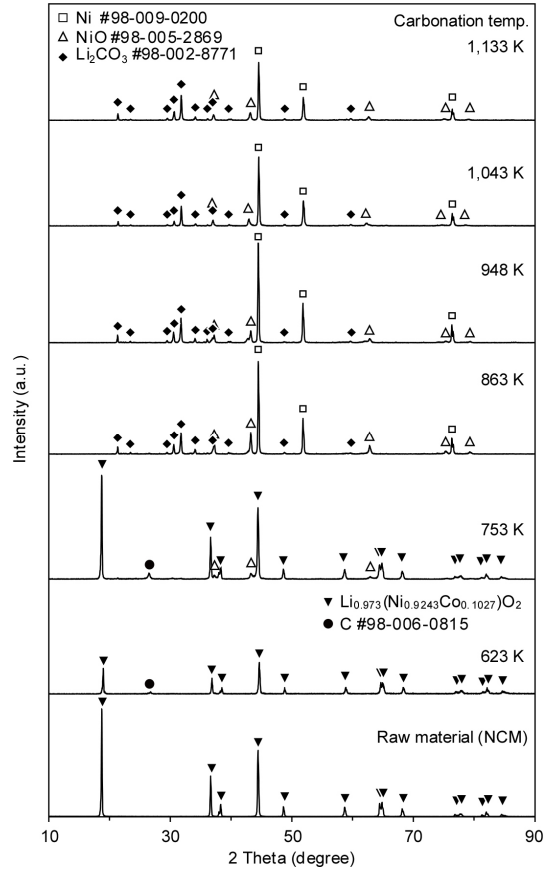


Fig. 6. XRD patterns of cinders after isothermal carbonation roasting with graphite in CO<sub>2</sub> atmosphere at 623~1,133 K.

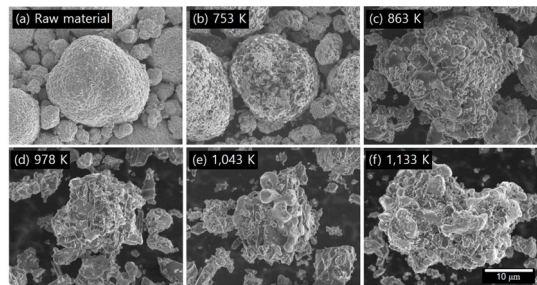
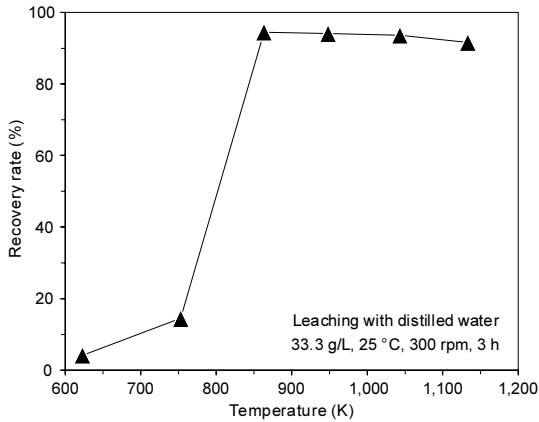
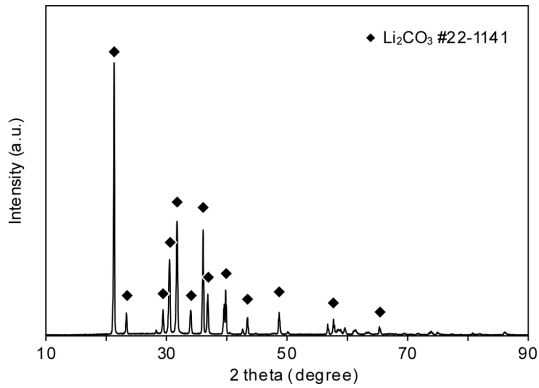


Fig. 7. SEM images of raw materials and cinders after isothermal carbonation roasting with graphite in CO<sub>2</sub> atmosphere.



**Fig. 8.** Recovery rate of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> after isothermal carbonation roasting with graphite followed by water leaching and precipitation.

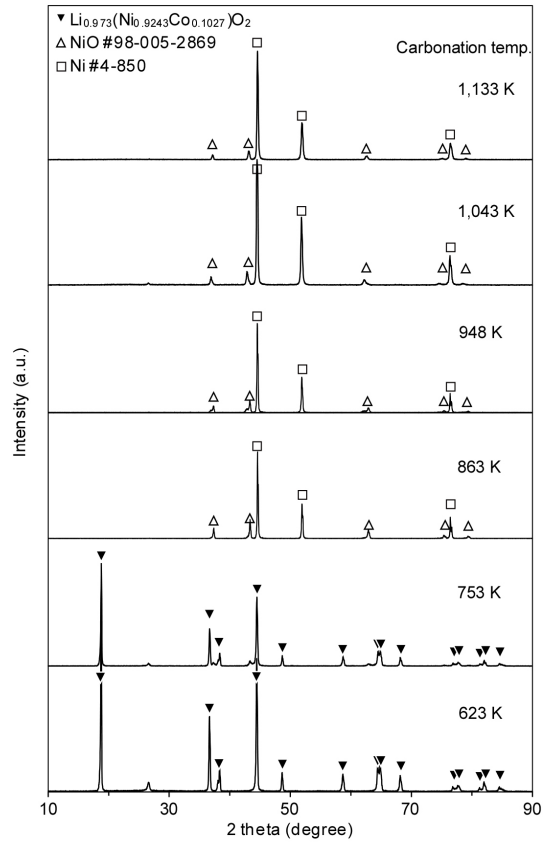


**Fig. 9.** XRD pattern of dried leachate from distilled water leaching after carbonation roasting at 1,133 K.

반응하여 다공질 구조를 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 6의 753 K에서 NiO와 C이 검출된 결과와도 잘 일치하는 것으로 생각된다. 그러나 863 K 이상에서는 원시료의 형태가 완전히 붕괴되었으며, 짙은 색의 결정이 생성되었고, 표면에는 직경 1 μm 이하의 미세 입자가 생성되었다. 이후 수침출한 후의 잔사를 분석한 결과 직경 1 μm 이하인 입자는 금속 산화물과 순금속이며, 짙은 색의 결정은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>인 것을 확인하였다.

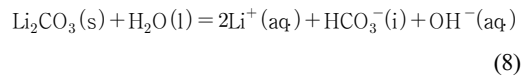
### 3.3. 탄산리튬의 회수

NCM에 그래파이트를 첨가하여 탄산화 배소를 하면 NCM의 분해와 탄산화가 촉진되었으며, 수침출하면 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 침출되고 나머지 유기금속은 잔사로 회수할 수 있다.



**Fig. 10.** XRD patterns of residues obtained after carbonation roasting followed by water leaching.

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 수침출 반응식은 다음과 같다.



Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하므로<sup>8)</sup> 침출은 상온에서 진행하였다. Fig. 8에는 탄산화 배소 후 증류수에서 3시간 침출 시 탄산화 배소 온도에 따른 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 회수율을 나타내었다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 회수율은 초기 시료의 Li 농도로부터 환산한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 양과 실제로 회수한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 양으로부터 환산하였다. 753 K까지는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 탄산화 반응이 거의 일어나지 않아 회수율이 매우 낮은 것을 알 수 있다. 863 K에서의 Li 회수율은 94.45%이며, 1,043 K까지는 거의 일정하였으나 1,133 K에서는 91.6%로 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 9에는 회수된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 회수한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 질산 용액에 재용해하여 ICP로 분석한 결과 탄산화 배소 온도와 무관하게 회수된  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 는 약 99.95 %의 순도를 나타내었으며, 불순물로는 원시료에 함유되어 있었던 Al이 0.03 wt% 남아 있었다.

Fig. 10에는 침출 잔사의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 753 K 이하의 탄산화 배소에서는 NCM의 피크가 검출되었으나, 863 K 이상에서는 NCM이 완전히 분해되고 첨가한 그래파이트에 의해 NiO의 일부가 환원되어 금속 Ni이 검출된 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 6의 탄산화 배소한 시료의 X-선 회절 분석결과 및 Fig. 8의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  회수율 결과와도 잘 일치하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 NCM계 폐LIB 중의 Li을 회수하기 위한 기초 연구로서, 음극재인 그래파이트가 혼합된 블랙 파우더(black powder)를 모사하여 탄산화 배소 거동과 Li의 회수에 미치는 탄산화 배소 온도의 영향에 대하여 조사하였으며, 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) Ar 및  $\text{CO}_2$  분위기에서 1,273 K까지 승온한 결과 850 K 부근에서 C의 산화반응에 의해 급격한 무게 감소가 발생하였다. X-선 회절 분석 결과 각각의 분위기에서 NCM은 완전히 분해되어 NiO, Ni 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 검출되었으며, Ar 분위기에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 도 검출되었다. 이러한 결과로부터 850 K 이상에서는 Ar 분위기에서도 NCM이 분해되어 발생한 산소가 첨가한 그래파이트와 반응하여  $\text{CO}_2$ 를 생성하여  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 탄산화시키며,  $\text{CO}_2$  분위기에서는 NCM의 분해에 의해 생성된  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 그래파이트의 연소에 의해 생성된  $\text{CO}_2$  및 분위기 중의  $\text{CO}_2$ 와 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 생성되는 것으로 생각된다.
- 2)  $\text{CO}_2$  분위기의 등온 탄산화 배소에서 753 K 이하에서는 무게 변화가 적었으며, NiO가 일부 검출되었으나 원시료가 완전히 분해되지 않았다. 863 K 이상에서는 승온 중 850 K 부근에서 급격한 무게 변화가 관측되었으며, X-선 회절 분석 결과 NCM이 분해되어 NiO, Ni 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 생성되었다. 이러한 결과는 음극재를 모사하여 첨가한 그래파이트가 850 K 부근에서 NCM의 분해와 환원을 촉진하기 때문으로 생각된다.

- 3) Li 회수율은 863 K 이상에서 급격하게 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 회수율이 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 863 K에서 최대 94.5 %의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 회수되었으며, 회수한  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 순도는 약 99.95 %이며 불순물로는 미량의 Al이 검출되었다.
- 4) 이러한 결과로부터 블랙파우더(NCM+그래파이트)를  $\text{CO}_2$  분위기의 약 850 K 이상에서 탄산화 배소한 후 수 침출하면 고순도의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 Ni, Co 등의 금속 및 산화물을 분리하여 회수할 수 있을 것으로 생각된다.

#### References

1. Sohn, Ho-Sang, 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. Gao, W., Zhang, X., Zheng, X., et al., 2017 : Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process. Environmental Science & Technology, 51(3), pp.1662-1669.
5. Higuchi, A., Ankei, N., Nishihama, S., et al., 2016 : Selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium ion battery, The Journal of Minerals, Metals & Materials Society, 68, pp.2624-2631.
6. Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., et al., 2012 : Development of a recycling process for Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 207, pp.173-182.
7. Xiao, J., Niu, B., Xu, Z., 2021 : Highly efficient selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries by thermal reduction with cheap ammonia reagent, Journal of Hazardous Materials, 418, p.126319.
8. Pyo, Je-Jung and Wang, Jei-Pil, 2019 : Recovery of Lithium Carbonate and Nickel from Cathode Active Material LNO ( $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ) of Precursor Process Byproducts, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 28(4), pp.30-36.
9. Sohn, Hosang, 2019 : Engineering of Resources Recycling, p.355, KNU Press, Daegu, Korea.
10. Sohn, Hosang, 2020 : Recycling of Common Metals, p.315, KNU Press, Daegu, Korea.



---

**이 소 연**



- 경북대학교 신소재공학부 공학사
- 현재 경북대학교 신소재공학부 석사과정

---

**이 대 현**



- 경북대학교 신소재공학부 공학사
- 현재 경북대학교 신소재공학부 석사과정

---

**이 소 영**



- 경북대학교 신소재공학부 공학사
- 경북대학교 신소재공학부 공학석사
- 현재 경북대학교 신소재공학부 박사과정 재학 중

---

**손 호 상**



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