2024년도 연구보고서
공모과제-02-01

이산화탄소를 활용한 폐배터리의 양극물질 탄산화 기술개발

2024. 11.

삼척시탄소중립지원센터

환경부 Ministry of Environment
삼척시 SAMCHEOK CITY
시멘트산업사회공헌재단 Cement Industry Social Contribution Foundation
KNU 강원대학교 KANGWON NATIONAL UNIVERSITY

제 출 문

❍ 과 제 명 : 이산화탄소를 활용한 폐배터리의 양극물질 탄산화 기술개발

❍ 계약기간 : 2024년 08월 19일 ~ 2024년 11월 18일 (총3개월)

❍ 계 약 일 : 2024년 08월 19일

❍ 착 수 일 : 2024년 08월 19일

❍ 완 료 일 : 2024년 11월 18일

상기와 같이 「2024 제2차 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업」의 최종 연구보고서를 제출합니다.

2024년 11월 18일

소 속 : 강원대학교

직 위 : 교수

성 명 : 최 봉 길 (인/서명)

삼척시탄소중립지원센터장 귀하

요 약 문

Ⅰ. 연구개요

온실가스 즉 이산화탄소 배출로 인해 지구온난화와 같은 기후변화 문제가 도래됨에 따라 유엔기후변화협약 채택을 시작으로 국제적으로 교토 의정서나 파리협정과 같은 탄소 중립을 위한 움직임이 시작되었음. 우리나라 역시 온실가스 감축을 목표로 2050년까지 탄소 순 배출량이 "0"이 되도록 하는 것을 목표로 하며, 이러한 탄소 중립을 위해서는 탄소배출을 최대한 줄이고 배출되는 이산화탄소 가스는 제거해야 함. CCS에 비해 포집된 이산화탄소를 활용할 CCU 기술은 아직 원천 연구가 주로 진행 중임. 선진국을 중심으로 점점 CCU 개발연구가 확대되는 상황이며, 탄소를 활용함으로써 탄소 문제해결뿐만 아니라 고부가가치를 추가로 창출할 수 있다는 장점이 존재하여 최근 많은 주목을 받고 있음. 활용의 경우 크게 직/간접적인 화학반응, 광합성 및 전기생합성 생물학적 반응, 광물 원료 탄산화 반응으로 구분됨. 본 연구는 CCU 기술 개발을 통해 이산화탄소를 원료화하여 고부가가치를 부여하고자 함. 배출되는 이산화탄소를 폐배터리의 자원회수 공정 중 양극재 회수에 접목하여 양극재 탄산화 기술을 통해 이산화탄소를 통해 새로운 고부가가치를 만들고자 함.

Ⅱ. 연구의 필요성 및 목적

폐배터리의 시장성이 크고 지속적인 성장이 예상된다는 것은 폐배터리 재활용 공정에 CCU를 접목하면 제거할 수 있는 이산화탄소의 양이 비례적으로 함께 증가한다고 볼 수 있음. 부가적으로 기존 회수 공정에서의 문제 극복도 일부 가능함. 즉 폐배터리에서 양극재를 정제하고 추출하는 과정에서 이산화탄소를 유입/반응시켜 배출된 이산화탄소를 고가치화 시킬 수 있음. 또한 폐배터리 자원 추출 과정에서 발생하는 환경문제 (이산화탄소 및 오·폐수 발생) 또한 극복할 수 있음. 본 과제의 최종 연구목표는 배터리 양극 물질의 탄산화를 통한 자원 회수개발임. 기존의 건식 또는 습식 회수 공정과 달리 이산화탄소와 양극 물질을 탄산화시킨으로써 자원 회수와 동시에 이산화탄소 저감이 가능한 공정을 개발하고자 함. 이와 관련한 핵심기술은 총 2가지로써 1. 회분식 반응기의 조건 최적화를 통한 양극 물질 회수 수율 최적화, 2. 탄산화 자원회수 공정 최적화를 통한 고품질의 탄산화된 양극재 회수임.

Ⅲ. 연구의 내용 및 범위

본 연구는 양극재 물질과 이산화탄소를 반응시켜 탄산화된 양극 물질을 회수하는 것이 목적임. 따라서 양극재 물질과 이산화탄소를 반응시키는 배치 반응기에서의 공정 최적화와 우수한 수율의 고품질 양극재 확보를 위한 분광학 분석 장비를 통한 탄산화 양극재 검증을 진행하였음. 주요 연구내용 및 범위는 1) 탄산화 양극재의 높은 회수율을 위한 회분식 반응기에서 화학반응의 조건 최적화, 2) 탄산화 공정에서 필수적인 pH 조건 유지를 위한 반응성 테스트, 3) 고품질/고결정성을 위한 세척공정 조건 최적화, 4) 결정성 및 품질검증을 위한 결정구조 및 분광학 분석확보.

Ⅳ. 연구결과

이산화탄소를 이용한 고상의 탄산리튬 제조 연구는 회분식 반응기와 유동 반응기에서 물질전달 효과에 따른 고순도 탄산리튬 제조를 비교 실험 진행하였음. 물질 전달력이 좋은 유동식 반응기에서 탄산리튬의 핵생성 속도를 향상시켜 초기 탄산리튬의 생성을 촉진시키는 것을 확인함. 반응시간을 상온에서 60oC로 상승시켜 탄산화 반응을 관찰한 결과 상온보다 빠른 핵생성을 보이며 물질 전달력이 좋은 유동 반응기에서 더 큰 효과를 보임. 이러한 결과를 통하여 양극재 물질과 이산화탄소를 이용하여 탄산화 양극재 생산에 유동 반응기의 향상된 물질 전달력이 효율적인 생산에 기여할 수 있다는 것을 확인함. 상기 제조된 탄산리튬의 X-ray Diffraction분석한 결과 산리튬 고유의 결정이 잘 형성된 것과 결정화 반응 이후 열수 세척만으로도 불순물 없이 순도 높은 탄산화 양극재를 얻는 것을 확인함. 회분식 반응기와 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬을 주사전자현미경 이미지를 통해 비교하였을 때 회분식 반응기의 탄산리튬 입자는 50㎛ 이상으로 배터리에 사용되는 탄산리튬에 적합하지 않음. 하지만 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬은 20㎛ 이하의 입자크기 분포를 보이며 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬이 배터리 사용에 더 적합한 것을 확인함.

Ⅴ. 연구결과의 활용계획

CCU를 기반으로 하는 양극재 탄산화 기술은 여러 CCUS 기술을 요구하는 공정에 적용 가능함. 배치반응기를 통해 진행되는 이산화탄소화의 탄산화 반응은 이산화탄소 저감을 목적으로 하는 여러 공정에 적용될 것으로 기대됨. 전기차뿐 아니라 다른 새로운 제품이나 기술이 개발됨에 따라 폐기물은 꾸준히 새롭게 배출될 것임. 따라서 상기 개발 기술은 폐배터리에 국한되지 않고 다른 폐기물 자원회수 공정에도 충분히 활용 가능하다고 예상됨. CCUS의 포집, 저장, 활용 중 이산화탄소 활용 분야의 기술 고도화가 가능하며, 상기 기술의 파급효과가 클 것으로 기대됨. 지속

적인 성장세를 보이는 배터리 시장에서 주목하고 있는 배터리 순환 경제의 친환경적인 폐배터리 자원회수 기술 확보가 가능함. 또한 단순히 자원회수를 통한 경제적 효과뿐 아니라 탄소세 개념을 적용한다면 회수된 자원의 가치는 배가 될 것으로 기대됨. 탄소 절감을 위한 이산화탄소 활용에 관한 기술로써, 온실가스 감축 효과를 얻어 기후 문제에 이바지할 것으로 기대됨.

<목 차>

제1장 연구개요 ---------- 1

2.1. 연구배경 ---------- 1

2.2. 연구개요 ---------- 4

제2장 연구의 필요성 및 목적 ---------- 6

2.1. 연구의 필요성 ---------- 6

2.1.1 배터리산업의 자원 재순환 ---------- 6

2.1.2 국내외 연구동향 ---------- 7

2.2. 연구목적 ---------- 10

제3장 연구의 내용 및 범위 ---------- 11

제4장 연구결과 ---------- 14

제5장 연구결과의 활용계획 ---------- 21

참고문헌 ---------- 23

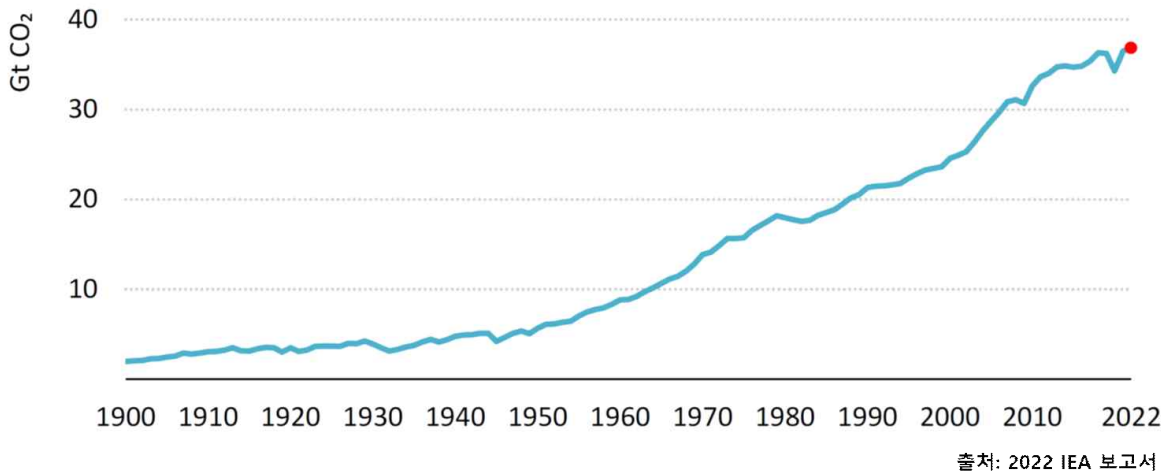
그 림 목 차

그림1. 전 세계 연간 이산화탄소 배출량 그래프 ·····1
그림2. 산업별 온실가스 배출 비중 및 발전원별 이산화탄소 배출량 ·····1
그림3. 탄소중립을 위한 국제적 기후변화 협상 타임 테이블 ·····2
그림4. 우리나라 탄소중립을 위한 감축 목표 및 구체적인 전략 ·····2
그림5. CCUS의 모식도 및 기술 개념도 ·····3
그림6. EOR 기술을 포함하는 CCS 기술 모식도 ·····3
그림7. 리튬 동향 및 전망- 리튬가격 (~2030) ·····4
그림8. 양극재 탄산화를 통한 양극재 회수 공정 모식도 ·····5
그림9. 전기차 폐배터리 발생 규모 및 시장 전망 ·····6
그림10. 자원 재순환 및 리튬화합물공급망 안정화에 기여가 가능한
탄소광물화 기술 ·····7
그림11. 국내외 이산화탄소 활용 탄산리튬 제조기술 동향 ·····8
그림12. 국내외 탄산리튬 시장의 현황 및 문제점 분석 ·····9
그림13. 양극 물질의 탄산화 공정 모식도 ·····10
그림14. 탄산화 반응 모식도 및 양극재 종류에 따른 혼합물 이미지 예시··11
그림15. 반응물의 pH 측정을 위한 pH indicator trip 및 pH 미터기 ·····12
그림16. 탄산화 양극재를 얻기 위한 필터레이션 공정 ·····12
그림17. 실험 방법의 간략한 모식도 ·····13
그림18. 회분식 반응기와 유동 반응기의 시간에 따른 수율 변화 그래프···15
그림19. 회분식 반응기와 유동 반응기의 반응 온도에 따른 수율 그래프···16
그림20. 리튬 농도의 변화에 따른 수율 그래프 ·····17
그림21. 리튬 농도의 변화에 이산화탄소 전환율 그래프 ·····17
그림22. 실험에서 취득한 탄산리튬의 XRD 데이터 ·····18
그림23. 실험에서 취득한 탄산리튬의 FT-IR 데이터 ·····19
그림24. 회분식 반응기에서 생성된 탄산리튬 SEM 이미지 ·····19
그림25. 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬 SEM 이미지 ·····20
그림26. 본 과제의 결과로 인한 기술적, 경제적, 사회적 기대효과 ·····22

제1장 연구개요

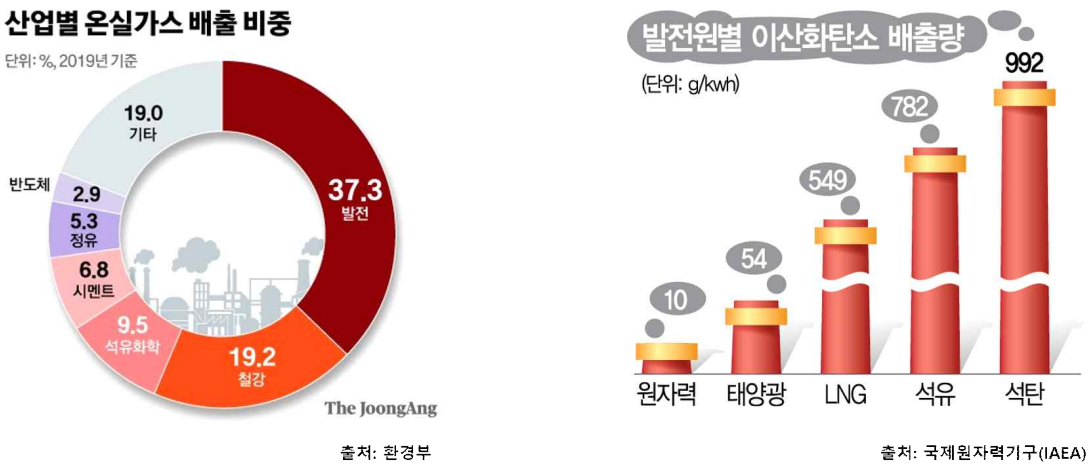
1.1 연구배경

국제에너지기구(IEA)의 '2022년 이산화탄소 배출량' 보고서에 따르면 2022년 사상 최고치인 36.8 Gt을 기록함. 이산화탄소 배출량은 해마다 증가하며 많은 환경문제를 야기함. 특히 시멘트 산업, 철강 산업, 발전소의 경우 전체 산업군의 60% 이상을 차지하고 있음.



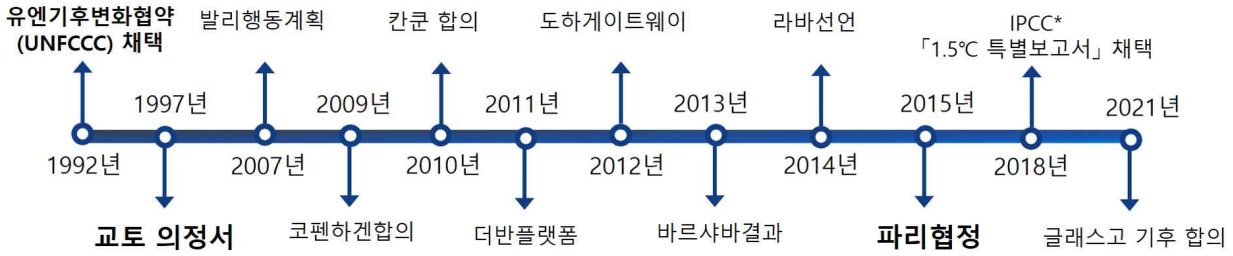
[그림 1] 전 세계 연간 이산화탄소 배출량 그래프

산업별 이산화탄소 배출량은 그림2와 같음. 시멘트 산업의 경우 1톤 생산 시 0.8~1톤의 이산화탄소를 철강 산업은 1톤당 1.83톤을 배출함. 즉 시멘트 산업은 산업별 온실가스 배출 비중의 18%, 철강 산업은 24%의 비중을 차지함. 또한 발전소의 경우 전체 산업 온실가스 배출량의 37.3%의 비중을 차지하며 가장 높았음. 특히 화력발전의 경우 연간 2~3,000만 톤의 이산화탄소를 배출함. 석탄 발전소는 1kwh 생산 시 992g으로 이산화탄소 배출량이 생산량 대비 발전소 중 제일 높았음. (* 온실가스 배출량은 이산화탄소로 환산하여 계산되었음.)



[그림 2] 산업별 온실가스 배출 비중 및 발전원별 이산화탄소 배출량

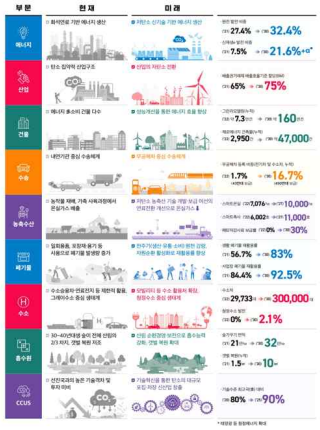
온실가스 즉 이산화탄소 배출로 인해 지구온난화와 같은 기후변화 문제가 도래됨에 따라 유엔기후변화협약 채택을 시작으로 국제적으로 교토 의정서나 파리협정과 같은 탄소 중립을 위한 움직임이 시작됨. 근본적인 목표는 기후변화와 같은 문제를 막기 위해 탄소 중립 사회로의 전환을 위한 것이며 꾸준히 탄소 중립을 위해 국제 협약 등을 진행함.



[그림 3] 탄소중립을 위한 국제적 기후변화 협상 타임 테이블

우리나라 역시 온실가스 감축을 목표로 국가전략을 수립하고자 2050 탄소 중립을 선언함. 2050년까지 탄소 순 배출량이 “0” 이 되도록 하는 것을 목표로 하며, 이러한 탄소 중립을 위해서는 탄소배출을 최대한 줄이고 배출되는 가스는 제거해야 함.

구분	부분	2030 감축 목표		
		2018년 기준	21.10 기준	23.03 기준
배출량		727.6	436.6 (40 %)	
배출	전환	**269.6**	**149.9 (44.4 %)**	**145.9 (45.8 %)**
	산업	**260.5**	**222.6 (14.5 %)**	**230.7 (11.4 %)**
	건물	52.1	35 (32.8 %)	35 (32.8 %)
	수송	98.1	61 (37.8 %)	61 (37.8 %)
	농축수산	24.7	18 (27.1%)	18 (27.1%)
	폐기물	17.1	9.1 (46.8%)	9.1 (46.8%)
	수소	-	**7.6**	**8.4**
	기타	5.6	3.9	3.9
흡수 및 제거	흡수원	-41.3	-26.7	-26.7
	CCUS	-	**-10.3**	**-11.2**
	국제 감축	-	**-33.5**	**-37.5**

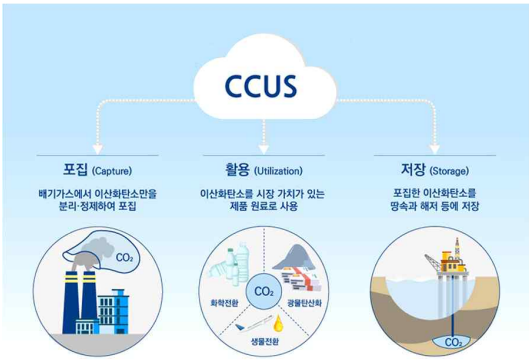


출처: 국가 탄소중립 녹색성장 전략

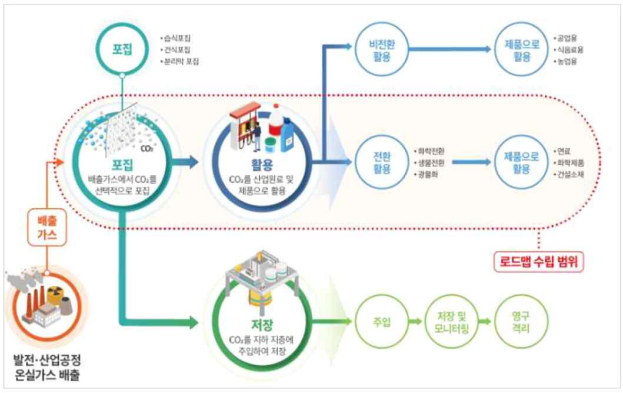
[그림 4] 우리나라 탄소중립을 위한 감축 목표 및 구체적인 전략

탄소 순배출 0(배출되는 양과 흡수되는 양을 같게 함)을 위해서 CCUS 기술이 관심받고 있음. CCUS는 CCS(Carbon Capture Storage)와 CCU(Carbon Capture)의 합성어임. 산업활동을 위해 불가피하게 발생하는 이산화탄소의 존재로 CCUS 기술은 탄소 중립을 위해 매우 중요함.

포집한 탄소를 활용하는지 저장하는지에 따라 CCU인지 CCS인지로 세분됨. 단순히 이산화탄소 포집하여 깊은 땅속에 저장만 하는 기술이라면 CCS이고 저장이 아닌 산업적인 용도나 고부가가치제품으로 활용한다면 CCU 기술에 해당함.



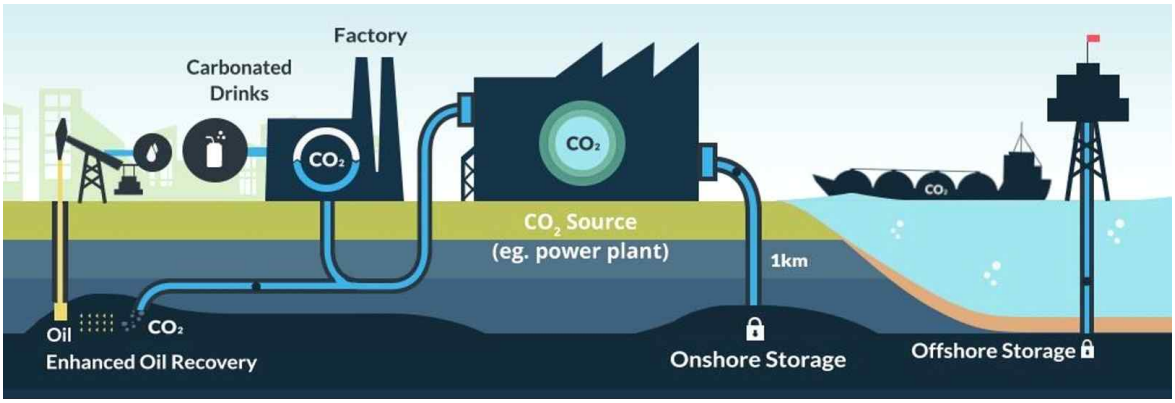
출처: 현대건설



출처: CCU 기술혁신 로드맵

[그림 5] CCUS의 모식도 및 기술 개념도

(CCUS 기술 현 문제점) 전 세계적으로 현재 연간 4천만 톤 규모의 이산화탄소를 포집함. 이의 대부분은 CCS 및 EOR (원유회수증진) 기술로 처리함. EOR은 원유 회수를 위해 이산화탄소를 활용하는 방법으로 결국 다시 대기 중으로 이산화탄소가 유입됨. CCS는 27%, EOR은 73%로 활용되는 중이며, CCS 비율은 상대적으로 적음.



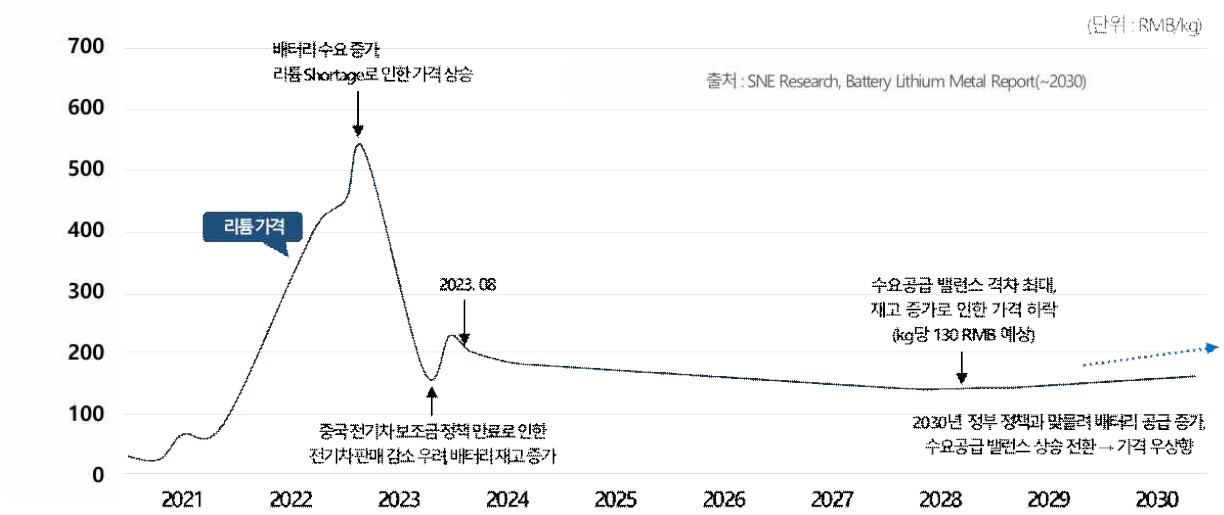
출처: Global Carbon

[그림 6] EOR 기술을 포함하는 CCS 기술 모식도

이산화탄소 포집 기술은 어느 정도 상용화가 되어 산업에 적용되어 활용 중임. 크게 습식, 건식, 분리막 공정으로 구분됨. 예를 들어 화력발전에서의 이산화탄소 포집의 경우 연소 전·중·후 별로 다른 공정을 적용하여 포집함.

이차전지 산업 성장에 따라 리튬 폐자원 발생규모는 전 세계적으로 급격히 증가하고 있음. 글로벌 광산업체들의 리튬 생산량은 2023년 95만 톤에서 2030년 333만 톤으로 CAGR은 19.6%에 달할 것으로 예상됨. 리튬 수요의 경우, 마찬가지로 2023년 연간 79만 톤에서 2030년 253만 톤으로 CAGR은 18.1%로 높으나, 공급보다는 낮을 것으로 전망. 2021년~2022년 간 배터리 수요 증가 및 리튬 Shortage에 의해 리튬 가격이 급등하였으나, 경기 하락, 전기차 수요 감소, 배터리 재고 증가, 신규 리튬광산Ramp-up등 공급과잉으로 인해 최근 리튬 가격은 하향 안정화

탄산리튬가격의 경우, 2022년 11월에 톤당 57.8만 위안으로 고점을 찍었다가 2024년 8월 현재 7.8만 위안으로 내려온 상황, 수산화리튬가격의 경우에도 2022년 거의 60만 위안을 찍었다가 현재 10.5만 위안화 아래로 내려온 상황. 탄산리튬글로벌 시장규모는 2023년 88.1억 달러에서 2030년 225.7억 달러로 성장(CAGR 14.3%)할 것으로 전망. 주요 리딩기업으로는Albemarle, ArcadiumLithium, SQM등이 있으며, 국내에서는 최근에서야탄산리튬국산화추진 중. 수산화리튬글로벌 시장규모는 2023년 218.7억 달러에서 2036년 1,360.8억 달러로 성장(CAGR 15.1%)할 것으로 전망. 주요 리딩기업으로는Albemarle, GanfengLithium, SQM등이 있으며, 수산화리튬또한국산화 진행 중.



[그림 7] 리튬 동향 및 전망- 리튬가격 (~2030)

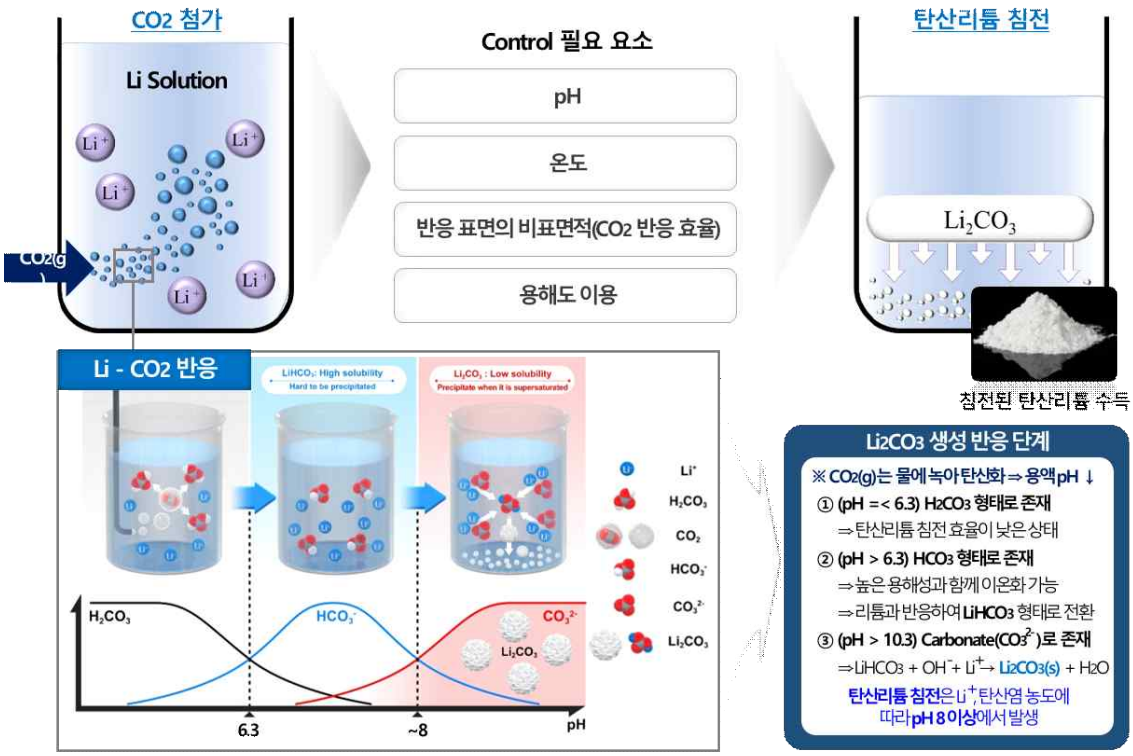
1.2 연구개요

온실가스 즉 이산화탄소 배출로 인해 지구온난화와 같은 기후변화 문제가 도래됨에 따라 유엔기후변화협약 채택을 시작으로 국제적으로 교토 의정서나 파리협정과 같은 탄소 중립을 위한 움직임이 시작되었음. 근본적인 목표는 기후변화와 같은 문제를 막기 위해 탄소 중립 사회로의 전환을 위한 것이며 꾸준히 탄소 중립을 위해 국제 협약 등을 진행하는 것임. 우리나라 역시 온실가스 감축을 목표로 국가전략을 수립하고자 2050 탄소 중립을 선언하였음. 2050년까지 탄소 순 배출량이 “0” 이 되도록 하는 것을 목표로 하며, 이러한 탄소 중립을 위해서는 탄소배출을 최대한 줄이고 배출되는 이산화탄소 가스는 제거해야 함.

CCS에 비해 포집된 이산화탄소를 활용할 CCU 기술은 아직 원천 연구가 주로 진행 중임. 선진국을 중심으로 점점 CCU 개발연구가 확대되는 상황이며, 탄소를 활용함으로써 탄소 문제해결뿐만 아니라 고부가가치를 추가로 창출할 수 있다는 장점이 존재하여 최근 많은 주목을 받고 있음. 활용의 경우 크게 직/간접적인 화학반응, 광합성 및 전기생합성 생물학적 반응, 광물 원료 탄

산화 반응으로 구분됨.

본 연구팀은 이러한 시대적인 흐름에 맞춰 탄소 중립을 위해 이산화탄소 처리를 목적으로 연구를 진행하고자 함. 이산화탄소를 저장하는 것으로 끝내는 것이 아닌, CCU 기술 개발을 통해 이산화탄소를 원료화하여 고부가가치를 부여하고자 함. 배출되는 이산화탄소를 폐배터리의 자원 회수 공정 중 양극재 회수에 접목하여 양극재 탄산화 기술을 통해 이산화탄소를 통해 새로운 고부가가치를 만들고자 함. 양극재인 니켈, 코발트, 망간 등을 이산화탄소와 반응시켜 탄산화시키면 이산화탄소 활용뿐만 아니라 양극재 원료로써 재사용이 가능함.



[그림 8] 양극재 탄산화를 통한 양극재 회수 공정 모식도

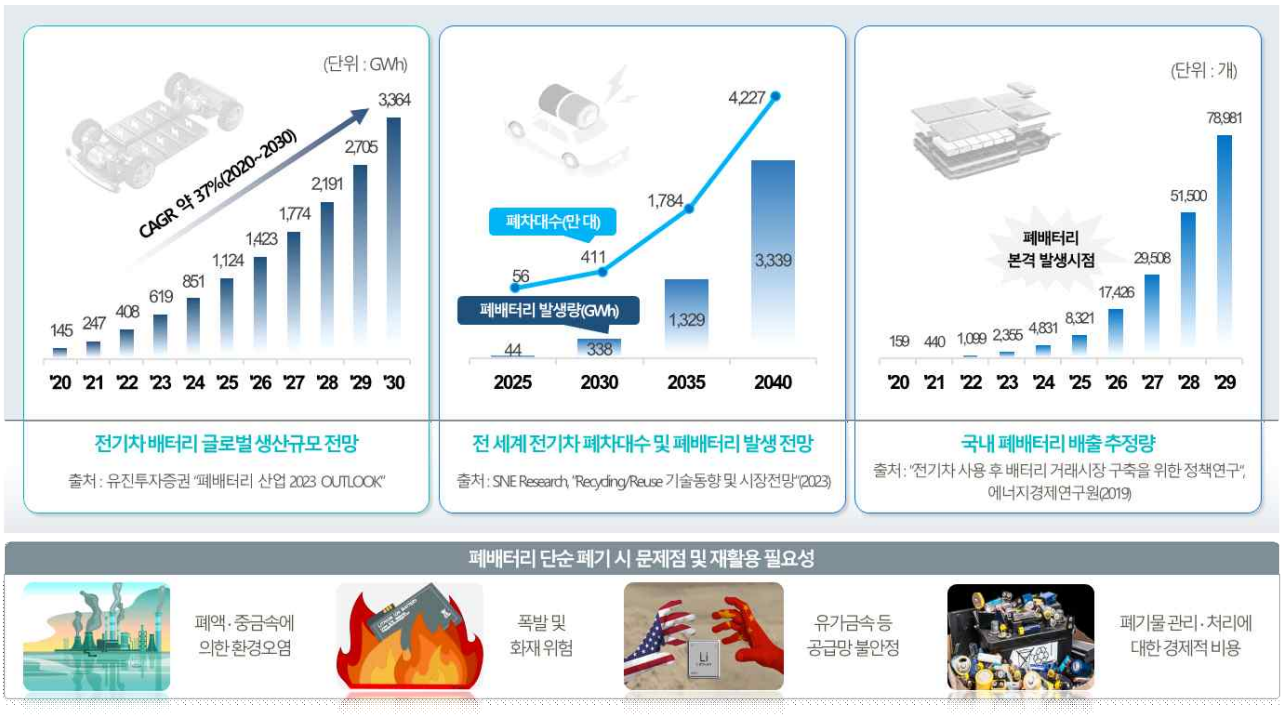
제2장 연구의 필요성 및 목적

2.1 연구의 필요성

2.1.1 배터리산업의 자원 재순환

세계 전기자동차 폐배터리 재사용 및 재활용 시장 규모는 전기차 보급이 급증함에 따라 함께 증가하고 있으며, 2018년 61.5백만 달러에서 2025년 7,809 백만 달러로 연평균 99.8%의 높은 성장세를 보일 것으로 전망됨. 폐배터리 재활용을 위한 자원회수는 크게 건식과 습식으로 구분됨. 건식의 경우 폐배터리를 파쇄하여 플레이크 형태로 만들고 이를 고온에서 녹여 핵심 소재를 추출하며, 습식의 경우 폐배터리를 파쇄하여 파우더 형태로 만들고 이를 화학물질로 녹여서 핵심 소재를 추출하는 방법임.

하지만 건식 방법의 경우 공정에서 다량의 이산화탄소가 발생하며, 습식 방법의 경우 다량의 유독한 오·폐수가 배출되는 단점이 존재함. 이는 환경을 위해 진행된 배터리 순환 경제가 결국 다시 환경문제를 야기하는 오류가 발생함.



[그림 9] 전기차 폐배터리 발생 규모 및 시장 전망

급격히 증가하는 폐배터리에 의한 리튬 폐자원과 포집된 이산화탄소의 탄소광물화를 통해 고부가가치 리튬화합물을 제조, 공급하여 폐기물 감소와 자원 재순환으로 ESG 기반의 순환경제 시

스템을 구축할 뿐만 아니라, 이차전지 원료 공급망 안정화에도 기여할 수 있음.



[그림 10] 자원 재순환 및 리튬화합물공급망 안정화에 기여가 가능한 탄소광물화 기술

2.1.2 국내외 연구동향

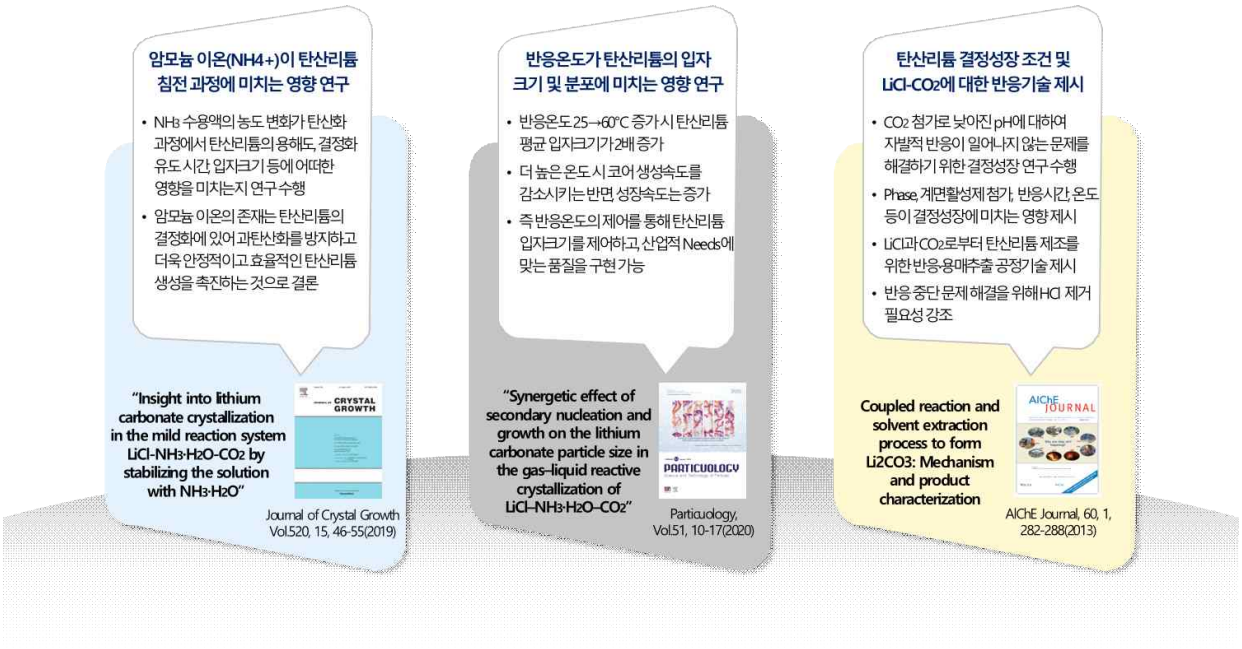
우리나라 역시 CCU 기술에 대한 다양한 제품화 원천 및 실증 연구가 진행 중이지만, 선진국 대비 수준이 취약함. 질적 지표(Q-index)를 확인하면 미국 및 일본이 CCU 기술에서의 문헌 수준이 우수한 것으로 나타났으며, 우리나라의 경우 포집, 화학 전환, 생물 전환, 광물 탄산화의 모든 분야에서 하위권임.

특허출원의 경우 CCU 관련 전체 출원의 88%가 포집 및 화학 전환에 치우쳐 저 있음. 출원 건수는 미국과 유사한 수준이지만 특허 피인용도로 확인한 기술 영향력의 경우 9개 국가 중 최하위임. 따라서 CCU 기술에서의 이산화탄소 활용에 대한 기술 개발이 시급한 수준이며 개발 착수가 필요함.

국내 CCUS 연구는 활발히 진행되고 있음. 특히 포집한 이산화탄소를 활용하는 CCU 기술에 관한 연구가 많이 진행 중이며 생산 실증 수준도 일부 존재함. 광물 탄산화 기술에서는 RIST와 KIST에서는 중탄산나트륨 생산 실증이 진행되고 있는 수준임. 또한 한국지질자원연구원에서는 탈황석고 광물 탄산화 공정을 통해 탄산칼슘 및 황산암모늄을 얻어내는 공정에서 배출된 이산화탄소를 저감할 수 있는, 즉 CCU가 가능한 기술을 개발하였음.

한국지질자원연구원은 리튬이온 폐배터리를 선별 공정 없이 단순 파쇄 후 1200° C 이하의 온도에서 부분 용융하여 분리하는 기술을 개발함. 상기 기술은 기존 방법에서 이산화탄소가 다량 발생하여 환경오염을 야기하는 문제점을 극복하여 배출되는 이산화탄소의 양을 크게 감소시켰으며, 공정 또한 단순화시킨 친환경적인 건식공정 기술임.

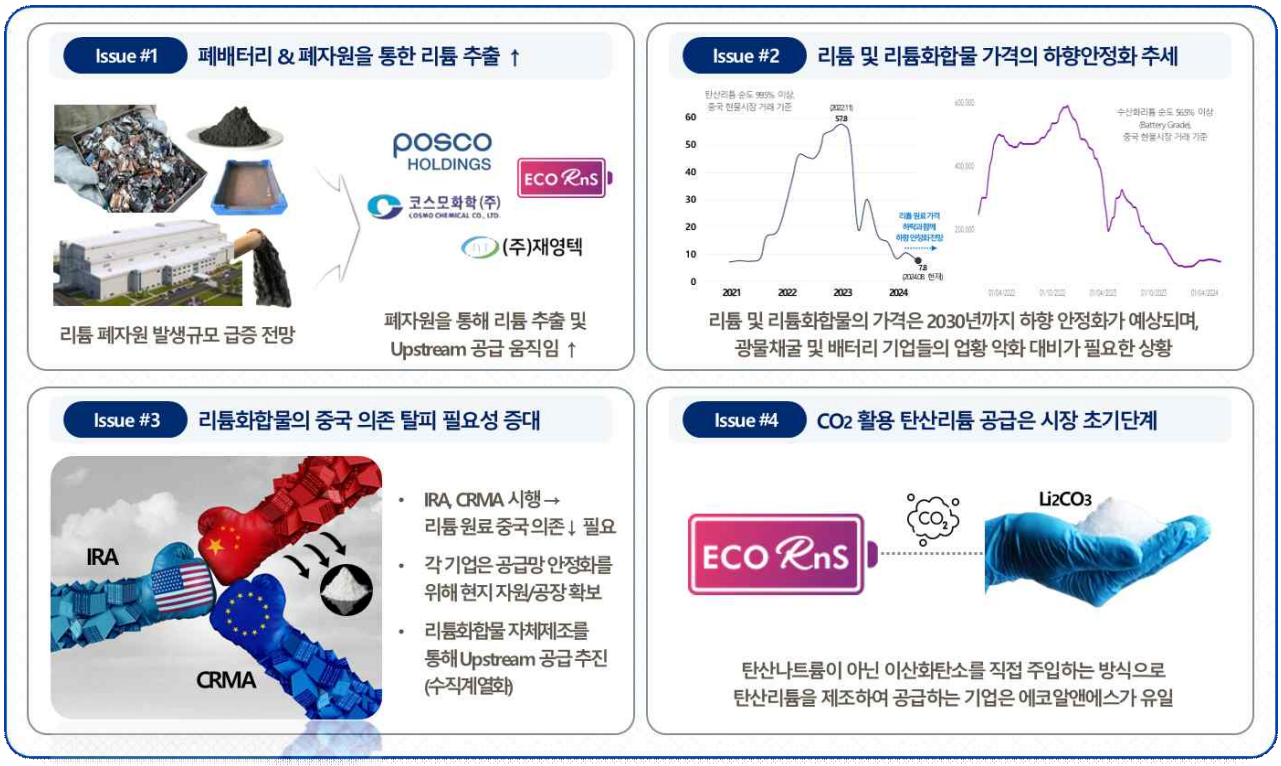
* 광물 탄산화를 통한 CCU 기술과 친환경적인 폐배터리의 자원회수 연구개발은 진행되었지만, CCU 기술이 접목된 폐배터리 자원회수 기술은 진행된 바가 없음.



[그림 11] 국내외 이산화탄소 활용 탄산리튬 제조기술 동향

국내 탄산리튬기업들은 리튬 조달지역 및 생산방식 다각화를 추진하고 있으며, 폐배터리로부터 탄산리튬을추출 및 재공급하려는시도가 많음. 현재까지는 이산화탄소를 직접 주입하여 탄산리튬화하는기업은 에코알앤에스가유일하며, 사업화 추진 중에 있음. 기존에는 수산화리튬을직접 수입하였으나, IRA대응/중국 의존 탈피/공급망 안정화를 위해 각 기업은 수산화리튬국산화 및 자체 공급 추진. 이들 업체가 발표한 투자와 생산목표를 종합하면 2025년 국내 생산 수산화리튬은6만톤 이상 전망(전기차 약 140만대 분량).

국내외 기술 및 시장동향 파악을 통한 현재 시장분석은 아래와 같이 정리할 수 있음.

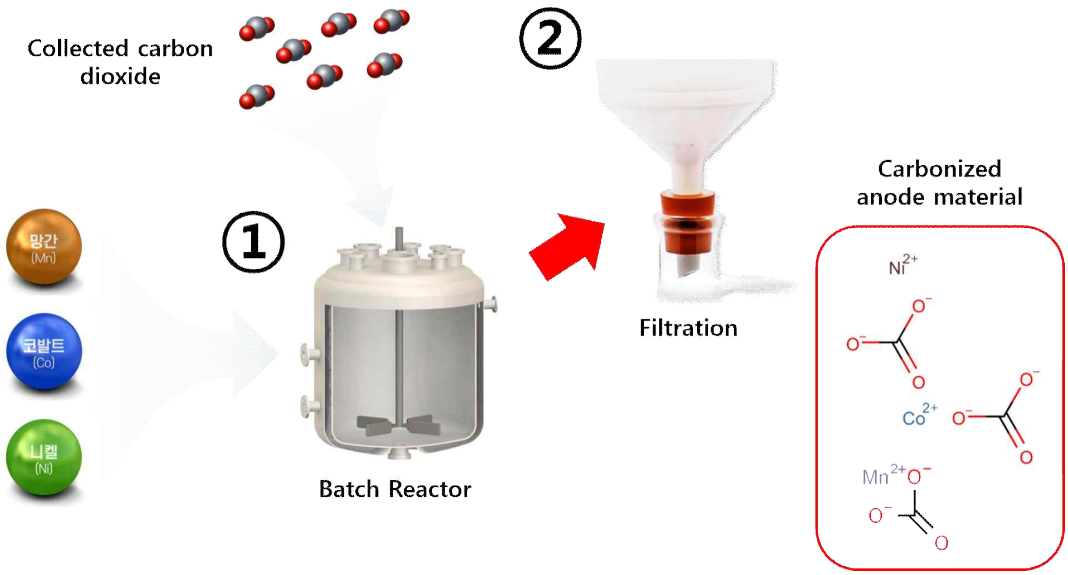


[그림 12] 국내외 탄산리튬 시장의 현황 및 문제점 분석

2.2 연구 목적

폐배터리의 시장성이 크고 지속적인 성장이 예상된다는 것은 폐배터리 재활용 공정에 CCU를 접목하면 제거할 수 있는 이산화탄소의 양이 비례적으로 함께 증가한다고 볼 수 있음. 부가적으로 기존 회수 공정에서의 문제 극복도 일부 가능함. 즉 폐배터리에서 양극재를 정제하고 추출하는 과정에서 이산화탄소를 유입/반응시켜 배출된 이산화탄소를 고가치화 시킬 수 있음. 또한 폐배터리 자원 추출 과정에서 발생하는 환경문제 (이산화탄소 및 오·폐수 발생) 또한 극복할 수 있음.

본 과제의 최종 연구목표는 배터리 양극 물질의 탄산화를 통한 자원 회수개발임. 기존의 건식 또는 습식 회수 공정과 달리 이산화탄소와 양극 물질을 탄산화시킨으로써 자원 회수와 동시에 이산화탄소 저감이 가능한 공정을 개발하고자 함. 이와 관련한 핵심기술은 총 2가지로써 1. 회분식 반응기의 조건 최적화를 통한 양극 물질 회수 수율 최적화, 2. 탄산화 자원회수 공정 최적화를 통한 고품질의 탄산화된 양극재 회수임.



[그림 13] 양극 물질의 탄산화 공정 모식도

제3장 연구의 내용 및 범위

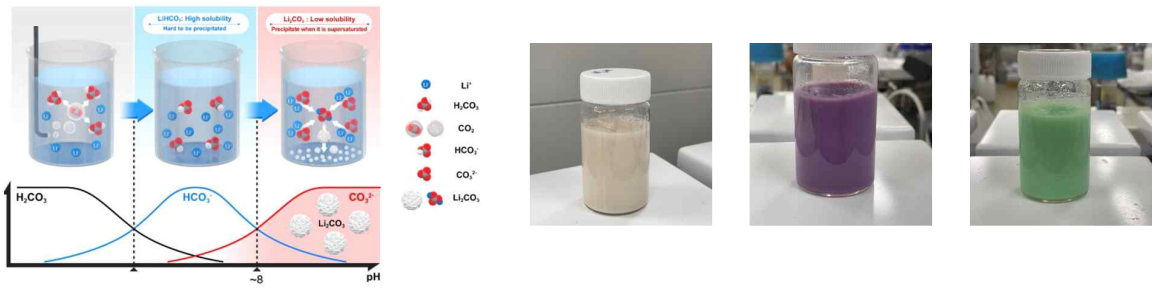
상기 연구 기술 개발은 양극재 물질과 이산화탄소를 반응시켜 탄산화된 양극 물질을 회수하는 것이 목적임. 따라서 양극재 물질과 이산화탄소를 반응시키는 배치 반응기에서의 공정 최적화와 우수한 수율의 고품질 양극재 확보를 위한 분광학 분석 장비를 통한 탄산화 양극재 검증을 진행하였음.

<연구의 주요 내용 및 범위>

- 탄산화 양극재 높은 회수율을 위한 배치반응에서 화학적 조건 최적화
- 탄산화 공정에서 필수적인 pH 조건 유지를 위한 반응성 테스트
- 고품질/고결정성을 위한 세척공정 조건 최적화
- 결정성 및 품질검증을 위한 결정구조 및 분광학 분석확보

○ 배치 반응기의 조건 최적화를 통한 양극 물질 회수 수율 최적화

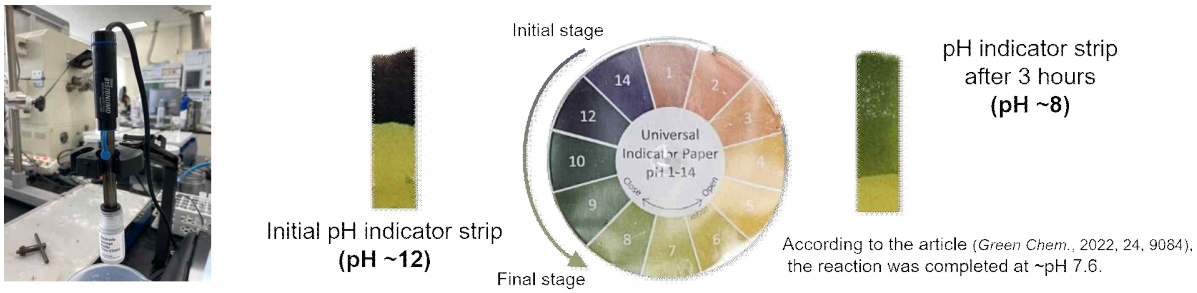
양극재 물질과 이산화탄소가 반응하는 탄산화 반응에서의 온도 조건은 양극재에 따라 차이가 있으며, 그 외에도 배치 반응기의 RPM, 양극재 및 용매의 몰수 등을 고려해야 함. 각각의 변수들을 조정하면서 최적의 수율 및 고품질의 탄산화된 양극재를 얻고자 함.



[그림 14] 탄산화 반응 모식도 및 양극재 종류에 따른 혼합물 이미지 예시

○ pH 측정을 통한 반응성 테스트

상기 공정에서 양극재, 용매, 이산화탄소 반응 시 반응은 기-액 반응이며, 탄산화 반응으로 인해 탄산화된 양극재가 결정화됨에 따라 pH 농도는 점차 낮아짐. 실제로 상기 연구의 선행연구에서 반응이 진행됨에 따라 pH는 급격하게 떨어졌으며, 낮은 pH에서 진행된 실험에서는 결정화된 침전이 발견되지 않았음. 이는 반응 중 pH 농도 확인을 통해 높은 pH를 유지 시켜줌으로써 탄산화된 양극재의 결정성 및 수율 증가가 가능하다는 것임.



[그림 15] 반응물의 pH 측정을 위한 pH indicator trip 및 pH 미터기

○ 탄산화 자원 회수 공정 최적화를 통한 고품질의 탄산화된 양극재 회수

상기 공정에서 탄산화 반응 후, 탄산화 양극재를 얻어내기 위해서는 용매를 제거하는 필터레이션 공정과 건조 과정이 필요함. 이때 필터레이션 공정에서도 열수로 세척하고 건조를 진행해야지 용매를 완전히 제거할 수 있음.



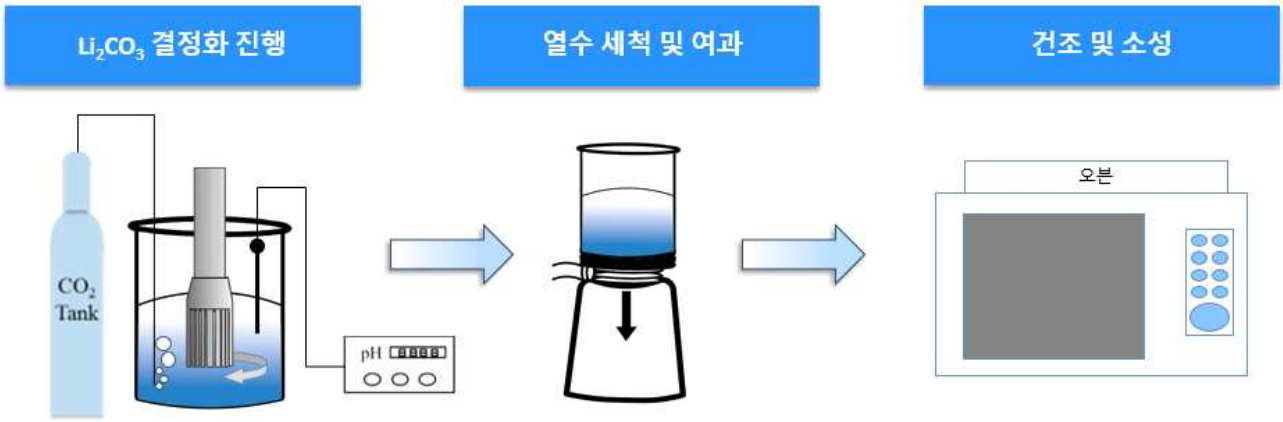
[그림 16] 탄산화 양극재를 얻기 위한 필터레이션 공정

○ 분광학 장비를 통한 탄산화 양극재 결정성 및 품질 검증

고체상태의 탄산화된 양극재는 분광학 장비를 통해 품질 검증이 가능함. XRD, XPS, FT-IR 등의 분석을 통해 용매가 완전히 제거되었는지 등을 확인하고자 함.

○ 실험 방법

1. 바이알에 암모니아 용액을 넣고 염화리튬을 첨가 후 Magnetic stirrer을 이용하여 300 rpm에서 1시간 교반을 진행한다.
2. 교반이 완료된 용액에 이산화탄소를 흘리며, magnetic sitrrer 또는 Homogenizer을 이용하여 실험 조건에 맞는 rpm, 시간, 온도 조건을 설정 후 반응을 진행한다.
3. 반응 후 용액의 pH를 측정하고 열수 세척 (>80℃) 및 감압 여과를 동시 진행한다.
4. 세척이 완료된 샘플을 75℃ 오븐에 12시간 이상 건조 후 무게를 측정하여 탄산리튬의 수율을 계산한다.



[그림 17] 실험 방법의 간략한 모식도

제4장 연구결과

○ 양극재 물질과 이산화탄소의 반응 메커니즘

양극재 물질과 이산화탄소의 반응을 통해 탄산리튬 결정화 메커니즘은 다음과 같이 크게 나눌 수 있음.

1. CO_2 absorption

CO_2가스가 수용액에 흡수, 가스/액상사이에서 물질 전달이 일어나는 단계

↓

2. Chemical reaction

용액 내 CO_2가 OH^-반응하여 HCO_3^- 및 CO_3^{2-} 생성 후 Li_2CO_3를 합성하는 단계

↓

3. Crystallization

Li_2CO_3 과포화도로 인해 nucleation 생성 후 이를 기점으로 결정 성장 시작

(표면 반응 및 확산에 의해 결정화도 결정됨)

이산화탄소가 물에 용해된 이후 이온화를 위화여 OH^-와 반응하는 과정이 필요하며 OH^- 생성에 NH_3가 중요한 역할을 함. 탄산리튬이 결정화 과정은 다음과 같이 반응을 진행함.

Dissolution of CO_2 : $CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(aq)$ ----------(4.1)

Dissociation of CO_2 : $CO_2(aq) + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ ----------(4.2)

Dissociation of HCO_3^- : $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$ ----------(4.3)

Dissociation of NH_3 : $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ ----------(4.4)

Ionic reaction : $OH^- + HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + CO_3^{2-}$ ----------(4.5)

Precipitation of Li_2CO_3 : $Li^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow Li_2CO_3(s)$----------(4.6)

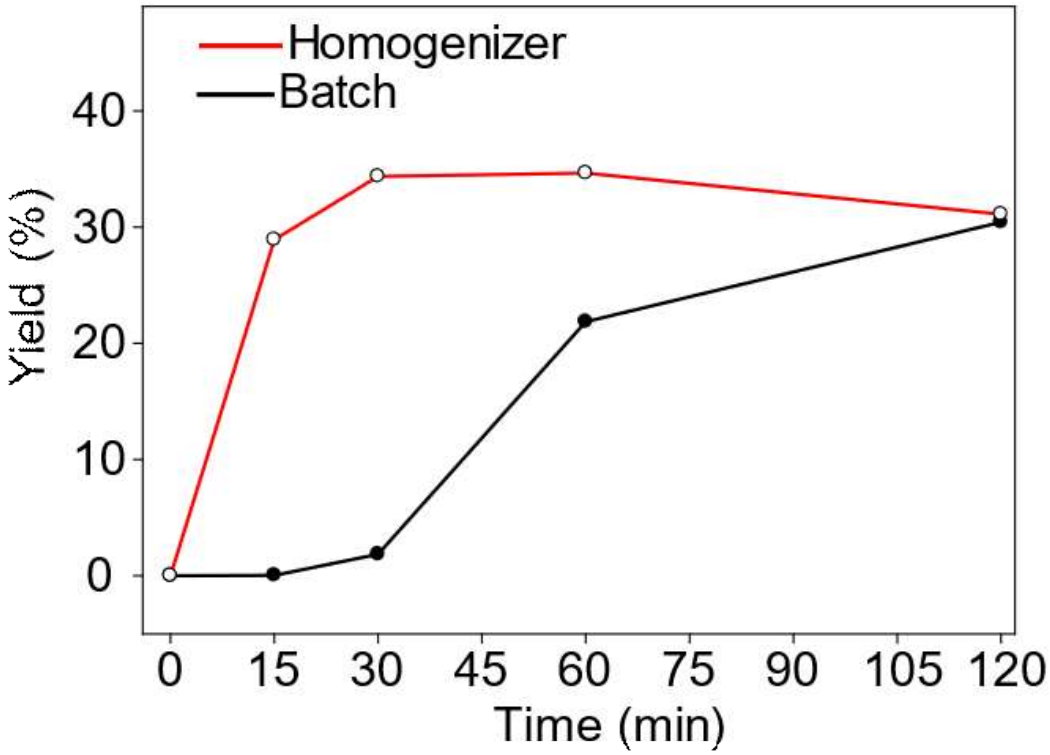
이러한 $LiCl$-$NH_3 \cdot H_2O$-CO_2 시스템 속에서 이전의 탄산리튬 결정화 방법인 $LiCl$과 Na_2CO_3

반응이랑 깁스자유에너지를 비교하면 다음과 같음.

$\triangle G_f$ of Li_2CO_3 (from $LiCl-NH_3 \cdot H_2O-CO_2$) : -89 kJ/mol (20℃), -88 kJ/mol (60℃) --(4.7)

$\triangle G_f$ of Li_2CO_3 (from $LiCl-Na_2CO_3$) : -23.9 kJ/mol (20℃), -30.02 kJ/mol (60℃) ---(4.8)

○ 회분식 반응기와 유동 반응기의 반응 시간에 따른 수율 변화

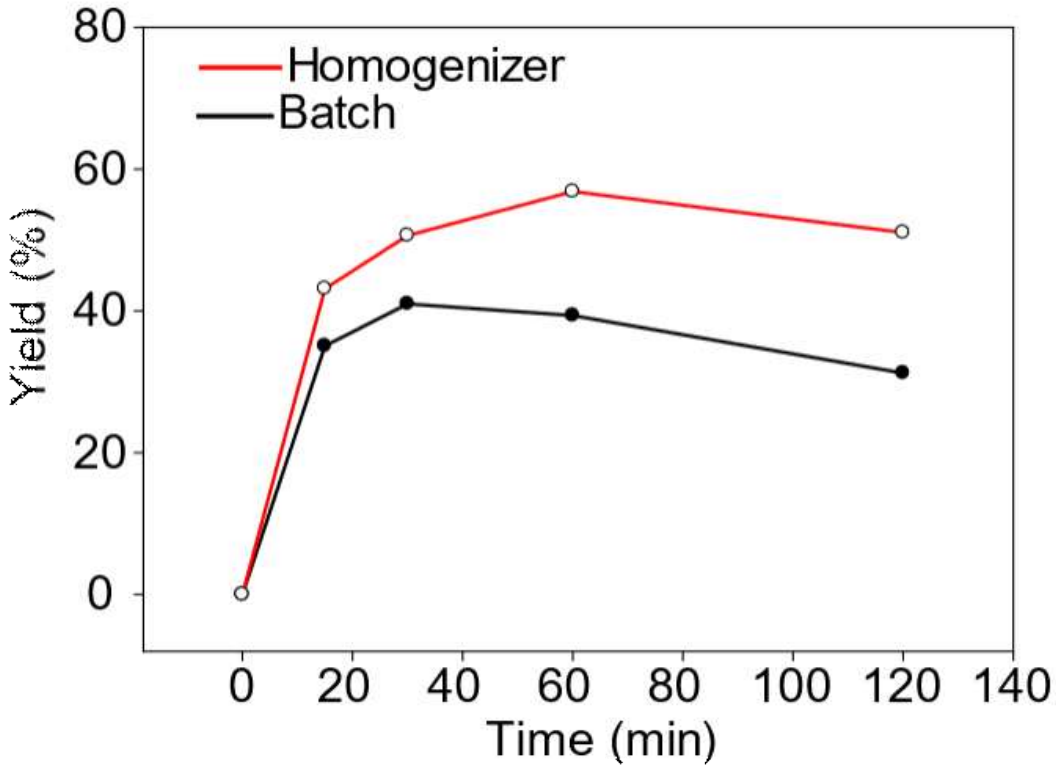


[그림 18] 회분식 반응기와 유동 반응기의 시간에 따른 수율 변화 그래프

회분식 반응기와 유동 반응기에서 시간에 따른 탄산리튬 수율 결과를 보았을 때 물질 전달력이 좋은 유동식 반응기에서 탄산리튬의 핵생성 속도를 향상시켜 초기 탄산리튬의 생성을 촉진시키는 것을 확인함. 하지만 상온에서 탄산리튬의 결정화는 과포화도의 한계로 인하여 2시간 이상부터 결과의 차이를 보이지 않음.

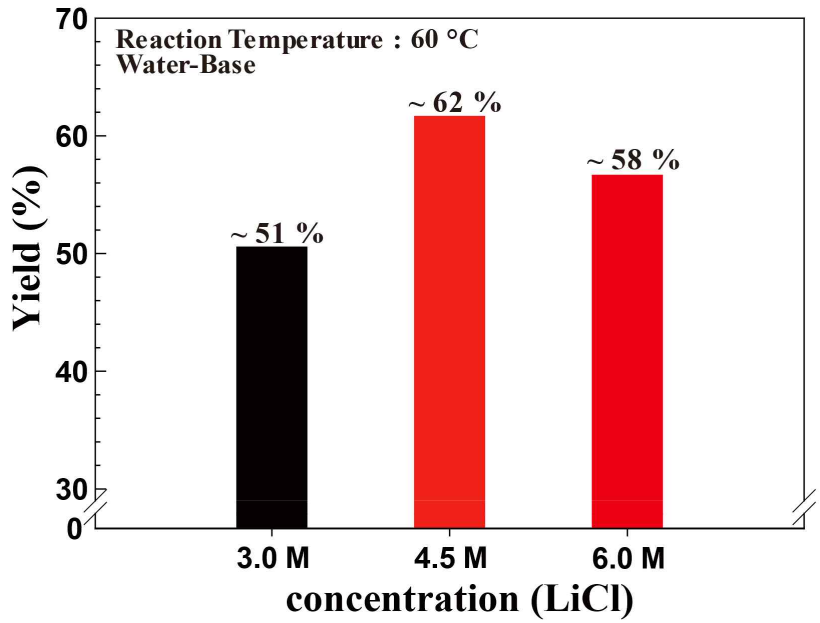
○ 회분식 반응기와 유동 반응기의 반응 온도(60℃)에서 시간에 따른 탄산리튬의 수율 변화

이전 실험에서 반응 온도를 높여 실험을 진행하였을 때 회분식 반응기와 유동 반응기 모두 상온에서 보다 빠른 탄산리튬 결정화를 보이며 1시간 반응 이후부터 감소하는 경향을 보임. 온도가 60℃에서 상온보다 빠른 핵생성을 보이며 물질 전달력이 좋은 유동 반응기에서 더 큰 효과를 보임. 이러한 결과를 통하여 양극재 물질과 이산화탄소를 이용하여 탄산화 양극재 생산에 유동 반응기의 향상된 물질 전달력이 효율적인 생산에 기여할 수 있다는 것을 확인함.



[그림 19] 회분식 반응기와 유동 반응기의 반응 온도에 따른 수율 그래프

○ 유동 반응기에서 리튬 농도의 변화에 따른 탄산리튬의 수율 변화



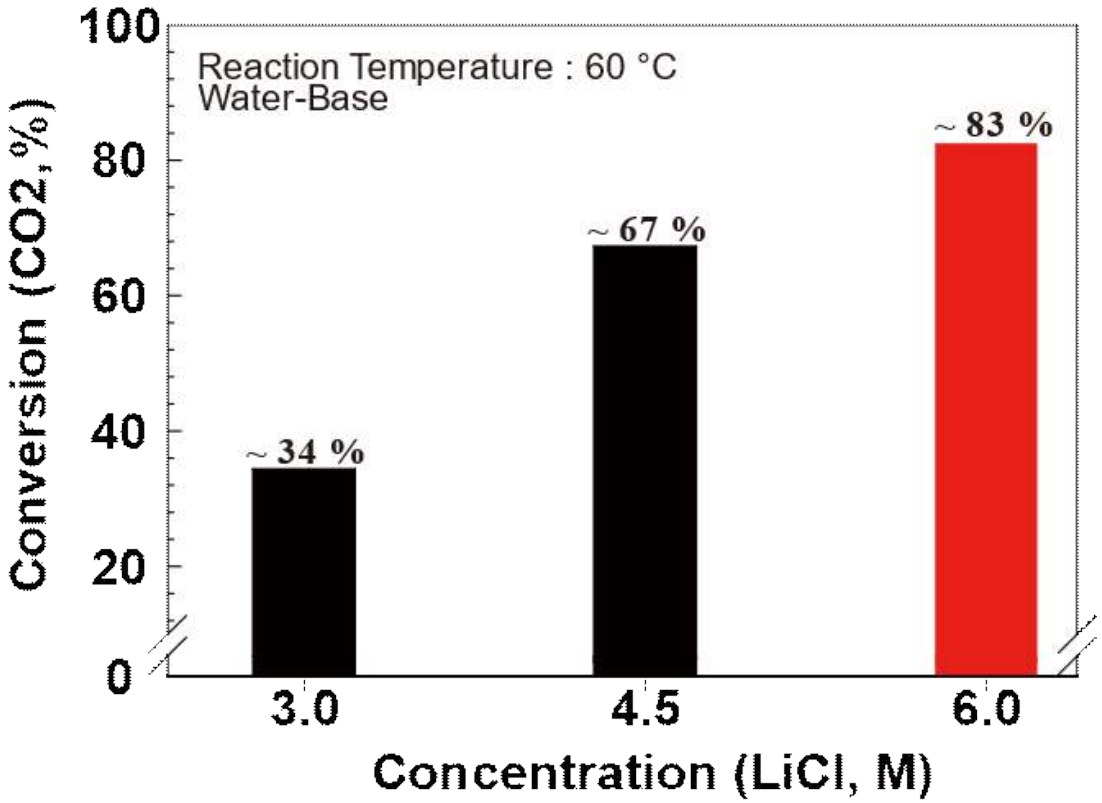
[그림 20] 리튬 농도의 변화에 따른 수율 그래프

유동 반응기에서 반응 온도 60℃에서 리튬 농도의 변화에 따른 탄산리튬의 수율을 보았을 때

3M 보다 그 이상의 농도에서 더 높은 수율을 확인함. 이는 리튬 농도가 높을수록 탄산리튬의 과포화도가 상승하여 핵생성에 유리한 조건이 탄산리튬의 수율에 영향을 미친 것으로 확인할 수 있음. 이러한 결과를 바탕으로 탄산화 양극재의 생산성을 높일 수 있는 조건을 확인함.

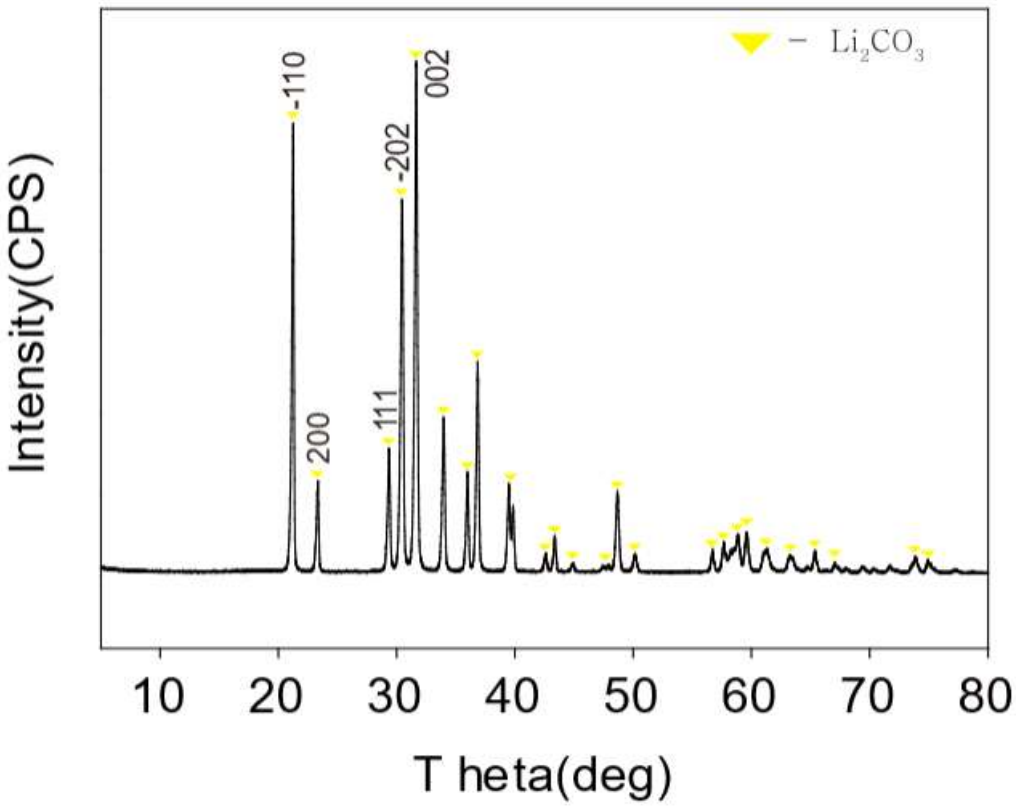
○ 탄산리튬 결정화에 따른 이산화탄소의 전환율 변화

양극재 물질과 이산화탄소의 반응을 통하여 탄산화 양극재를 생산함에 있어 이산화탄소의 전환율을 계산한 데이터임. 동일한 이산화탄소의 유량을 흘려보냈을 때 리튬 농도가 더 높은 조건에서 이산화탄소의 전환율이 가장 높았음. 리튬의 농도가 더 높을 때 탄산염과 반응할 수 있는 경우의 수가 많아지고 이에 따라 탄산리튬이 생성되는 방향으로 반응이 더 많이 진행되었다는 것을 알 수 있음. CCU의 목적으로 볼 때 높은 이산화탄소 포집 및 활용과 탄산화 양극재를 생산함에 있어 리튬 농도가 높은 조건이 더 효율적인 것을 알 수 있음.



[그림 21] 리튬 농도의 변화에 이산화탄소 전환율 그래프

○ 양극재 물질과 이산화탄소의 탄산화반응을 이용한 탄산리튬의 XRD

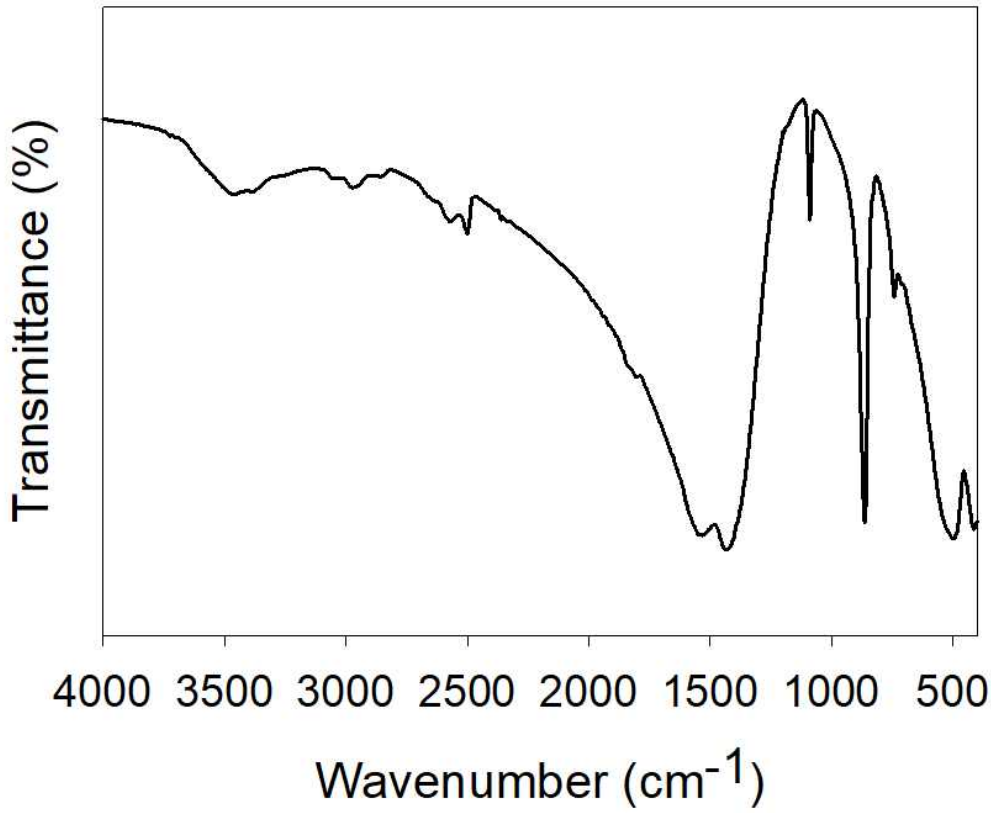


[그림 22] 실험에서 취득한 탄산리튬의 XRD 데이터

실험 결과물로 얻은 샘플을 XRD 분석한 결과 탄산리튬의 피크만을 확인할 수 있음. -110, 111, -202, 002 피크가 뚜렷한 데이터를 보았을 때 탄산리튬 고유의 결정이 잘 형성된 것과 결정화 반응 이후 열수 세척만으로도 불순물 없이 순도 높은 탄산화 양극재를 얻는 것을 확인함.

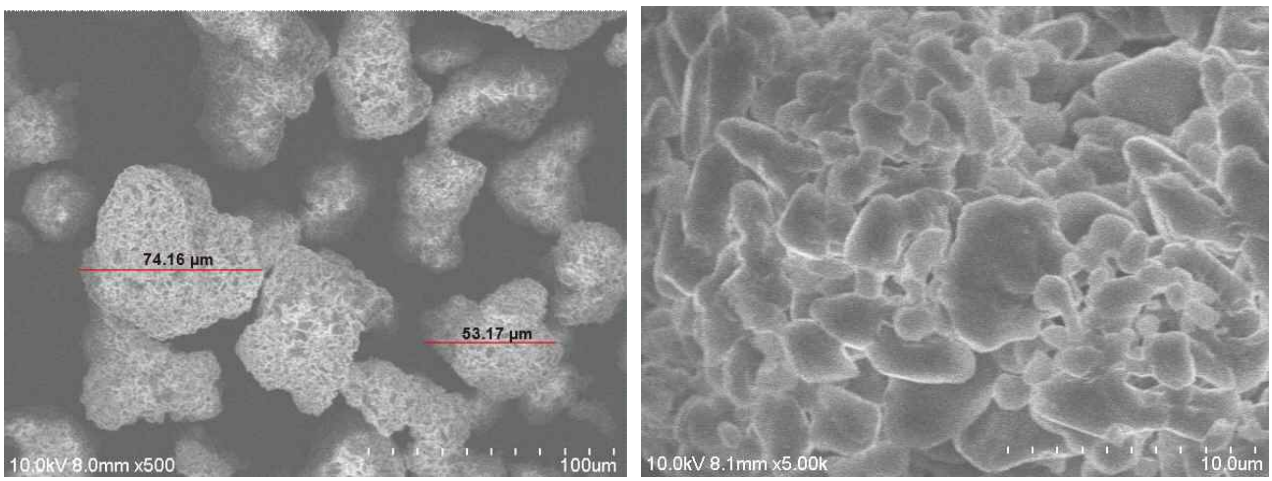
○ 양극재 물질과 이산화탄소의 탄산화반응을 이용한 탄산리튬의 FT-IR

FT-IR 분석 결과 탄산리튬의 레퍼런스 데이터와 탄산화 반응을 통하여 얻은 탄산리튬의 결과물의 데이터가 일치하는 것을 보임. 이는 XRD 결과와 동일하게 불순물이 없는 순도 높은 탄산화 양극재를 얻었다는 것을 뒷받침하는 것을 확인할 수 있음.



[그림 23] 실험에서 취득한 탄산리튬의 FT-IR 데이터

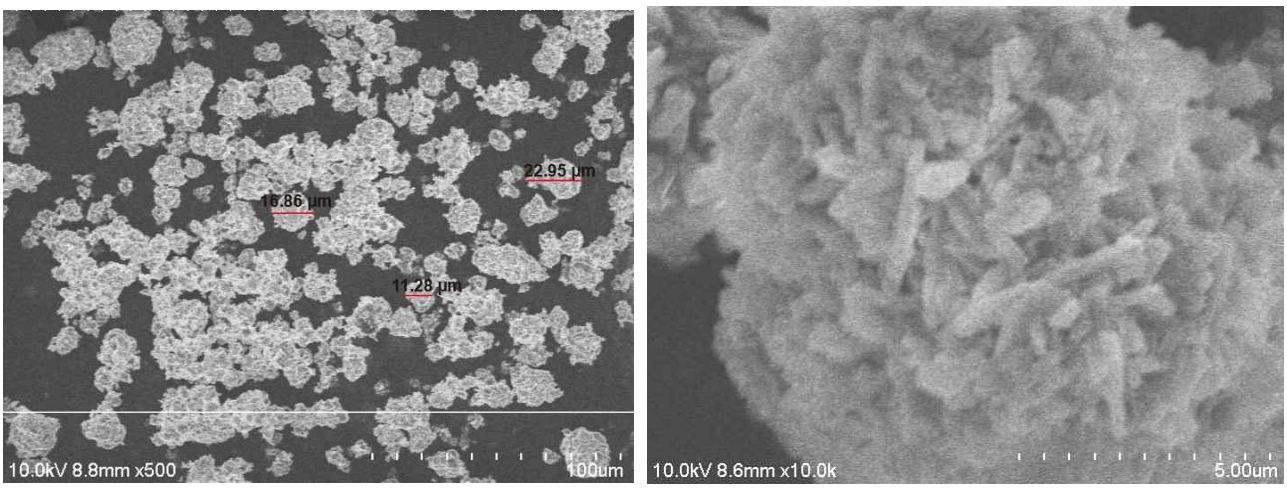
○ 회분식 반응기와 유동 반응기의 탄산리튬 SEM 이미지



[그림 24] 회분식 반응기에서 생성된 탄산리튬 SEM 이미지

배터리에 사용되는 탄산리튬의 입자크기는 9㎛~13㎛ 사이의 입자분포를 가지는 것이 선호됨. 회분식 반응기와 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬을 SEM 이미지를 통해 비교하였을 때 회분식 반응기의 탄산리튬 입자는 50㎛ 이상으로 배터리에 사용되는 탄산리튬에 적합하지 않음. 하지만

유동 반응기에서 생성된 탄산리튬은 20㎛ 이하의 입자크기 분포를 보이며 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬이 배터리 사용에 더 적합한 것을 확인함.



[그림 25] 유동 반응기에서 생성된 탄산리튬 SEM 이미지

제5장 연구결과의 활용계획

본 과제를 통해 개발된 양극재 탄산화 기술은 크게 2가지 분야로 활용이 가능함. 탄소 중립을 위한 이산화탄소 저감과 환경문제를 위한 자원회수에 적용하는 것임.

CCU를 기반으로 하는 양극재 탄산화 기술은 여러 CCUS 기술을 요구하는 공정에 적용 가능함. 배치반응기를 통해 진행되는 이산화탄소화의 탄산화 반응은 이산화탄소 저감을 목적으로 하는 여러 공정에 적용될 것으로 기대됨.

전기차뿐 아니라 다른 새로운 제품이나 기술이 개발됨에 따라 폐기물은 꾸준히 새롭게 배출될 것임. 따라서 상기 개발 기술은 폐배터리에 국한되지 않고 다른 폐기물 자원회수 공정에도 충분히 활용 가능하다고 예상됨. CCUS의 포집, 저장, 활용 중 이산화탄소 활용 분야의 기술 고도화가 가능하며, 상기 기술의 파급효과가 클 것으로 기대됨. 지속적인 성장세를 보이는 배터리 시장에서 주목하고 있는 배터리 순환 경제의 친환경적인 폐배터리 자원회수 기술 확보가 가능함.

우리나라의 2030 국가 온실가스 감축 목표에 따르면 CCUS를 통해 제거하고자 하는 비중은 11.2%로 21년도 목표에 비해 증가하였음. 상기 연구 수행을 통해 탄소 중립에 해당하는 절감 목표 수치에 기여가 가능할 것으로 기대됨. 전기차 배터리를 포함하는 전기차 생산과정에서 발생하는 탄소 문제를 해결하기 위해 탄소 발자국 의무제가 2024년 7월에 도입되었음. 상기 개발된 기술이 적용된다면 탄소 발자국 요건 충족이 가능해질 것으로 기대됨.

폐배터리 자원회수의 경우 전기차 시장의 전망이 지속적인 성장이 기대되기 때문에 경제적 효과 역시 증가할 것으로 예상됨. 또한 단순히 자원회수를 통한 경제적 효과뿐 아니라 탄소세 개념을 적용한다면 회수된 자원의 가치는 배가 될 것으로 기대됨. 탄소 절감을 위한 이산화탄소 활용에 관한 기술로써, 온실가스 감축 효과를 얻어 기후 문제에 이바지할 것으로 기대됨. 폐배터리 배출 및 자원회수 공정에서 발생하는 환경문제 극복에 기여할 수 있으며 이를 통해 이산화탄소 또는 오·폐수 발생 감축 효과가 기대됨.



[그림 26] 본 과제의 결과로 인한 기술적, 경제적, 사회적 기대효과

참 고 문 헌

1. B. Han et. al., “ILithium carbonate precipitation by homogeneous and heterogeneous reactive crystallization”, Hydrometallurgy, Volume 195, 105386 (2020).

2. M. Tian et. al., “Insight into lithium carbonate crystallization in the mild reaction system LiCl-$NH_3 \cdot H_2O$-CO_2 by stabilizing the solution with $NH_3 \cdot H_2O$”, Journal of Crystal Growth, Volume 520, 46-52 (2019).

3. J. Yang et. al., “IA study on the reaction of carbonation in the preparation of lithium carbonate powders”, Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, Volume 29, 222-228 (2019).

4. M. Tian et. al., “Synergetic effect of secondary nucleation and growth on the lithium carbonate particle size in the gas-liquid reactive crystallization of LiCl-$NH_3 \cdot H_2O$-CO_2”, Particuology, Volume 51, 10-17 (2020).

5. J. Shin et. al., “SPreparation of lithium carbonate from waste lithium solution through precipitation and wet conversion methods”, Hydrometallurgy, Volume 210, 105863 (2022).

6. J. Lu et. al., “Preparation of battery-grade lithium carbonate by microbubble enhanced CO_2 gas-liquid reactive crystallization”, Green Chemistry, Volume 24, 9084-9093 (2022).

주 의

1. 이 보고서는 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 「2024 제2차 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업」으로 수행된 최종 연구보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 삼척시탄소중립지원센터에서 시행한 「2024 제2차 삼척시 탄소중립 연구과제 공모사업」의 연구결과임을 밝혀야 합니다.