

리튬 이온 배터리 재활용 방법에서 UV-Vis 및 ICP-OES 분광법의 역할

양극 재료에서 금속을 침출하기 위한 단일 단계 습식야금
재활용 방법 지원



저자

Huifan Li 및 Wei Tang 교수
고엔트로피 센터
에너지 및 시스템,
베이징 나노에너지 및
나노시스템 연구소, 중국과학원

Jianhua Song 및
Wesam Alwan
Agilent Technologies, Inc.

개요

리튬 이온 배터리(LIB)에 대한 수요가 증가함에 따라 지속 가능한 재활용 솔루션에 대한 필요성이 더욱 커지고 있습니다. 본 연구에서는 전처리와 침출을 통합하여 Li, Co, Ni, Mn과 같은 중요한 금속을 회수하는 접촉 전기 촉매(CEC) 기술을 사용한 단일 단계 습식야금 공정을 살펴봅니다. 이 친환경적 접근 방식은 재활용 가능한 촉매로 SiO_2 를 사용한 초음파 침출법을 사용함으로써 전자 전달을 통해 금속 용해를 향상시킵니다.

UV-Vis 분광법과 유도 결합 플라즈마 광방출 분광법(ICP-OES)은 공정 최적화 및 모니터링에 중요한 역할을 합니다. UV-Vis는 라디칼 활동과 금속 용해를 실시간으로 추적할 수 있고, ICP-OES는 금속 회수율과 불순물 수준을 정확하게 정량화할 수 있습니다. 연구 결과, CEC 지원 재활용을 통해 폐양극 재료에서 높은 금속 회수율을 실현할 수 있어 기존 방식에 비해 비용 효율성과 지속 가능성을 높인 대안으로 제시될 수 있음을 확인했습니다.

소개

LIB는 수십 년 동안 휴대용 전자기기에 전력을 공급해 왔습니다. 그러나 전기 자동차와 에너지 저장 분야의 수요가 증가함에 따라 기능적 수명이 다한 배터리의 양이 늘어나는 상황에 대처해야 하는 문제가 불거지고 있습니다. LIB 폐기는 심각한 환경적 문제를 야기하지만, 동시에 귀중한 재료를 회수하여 더욱 지속 가능한 방식을 채택할 수 있는 기회도 열어줍니다.

LIB 제조업체는 양극재와 같은 핵심 배터리 구성 요소에 사용하기 위해 리튬(Li), 코발트(Co), 니켈(Ni), 망간(Mn)과 같은 필수 원소를 안정적으로 공급 받아야 합니다. 사용된 LIB를 재활용하고 금속을 회수하면 이러한 자원에 대한 증가하는 수요를 충족하는 데 도움이 됩니다.

사용된 LIB를 재활용하기 위해 기존에는 비용이 많이 들고, 에너지 집약적이며, 환경에 유해한 다단계 습식야금 또는 건식야금 공정이 이용했습니다.^{1,2} 전처리와 침출 단계를 통합하여 기존의 다단계 접근 방식을 단일 단계로 단순화한, 보다 지속 가능하고 비용 효율적인 습식야금 재활용 방법이 개발되었습니다. 이 방법은 초음파를 이용한 금속 침출과 재활용 가능한 촉매로 이산화규소(SiO₂)를 사용하는 친환경 촉매 공정인 접촉 전기 촉매(CEC) 기술을 사용합니다.^{3,4} CEC 공정은 액체-고체 접촉 전기화 과정에서 발생하는 전자 전달을 이용해 자유 라디칼을 생성하고 이를 통해 화학 반응을 촉진합니다.

UV-Vis 분광법 및 ICP-OES와 같은 분석 기술은 CEC 공정의 효율성을 최적화하고 모니터링하는 데 사용할 수 있는 귀중한 데이터를 제공합니다. 이러한 기술은 라디칼 생성 측정, 금속 용해 모니터링, 공정 성능 평가 및 회수된 모든 물질의 순도 검증을 위해 꼭 필요합니다.

CEC 재활용 과정

CEC 재활용 과정은 먼저 사용된 LIB에서 주요 성분을 분리하는 것으로 시작됩니다. 그런 다음 리튬 코발트(III) 산화물(LCO)이나 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NCM)과 같은 양극 물질에서 금속을 침출할 수 있습니다. 그림 1에 나타낸 바와 같이, 양극 재료를 사과산(C₄H₆O₅)이나 구연산(C₆H₈O₇)과 같은 유기산과 혼합하고, SiO₂ 촉매를 첨가한 후, 약 6시간 동안 초음파를 가해 반응시킵니다.^{3,4} UV-Vis 분광법은 CEC에서 생성된 라디칼을 모니터링하고 침출 조건을 최적화하는 데 이상적인 기술입니다. 추출된 금속은 침전법이나 졸-겔 합성법, 그리고 각각 850-900°C에서의 고온 소성을 통해 LiCoO₂, NCM622, NCM712 양극 분말로 다시 가공됩니다. ICP-OES는 재생된 양극 활성 물질을 포함한 LIB 배터리 재료의 금속 및 기타 원소를 측정하는 데 널리 사용됩니다.⁵ 마지막으로 SiO₂ 촉매는 여과를 통해 회수할 수 있습니다.

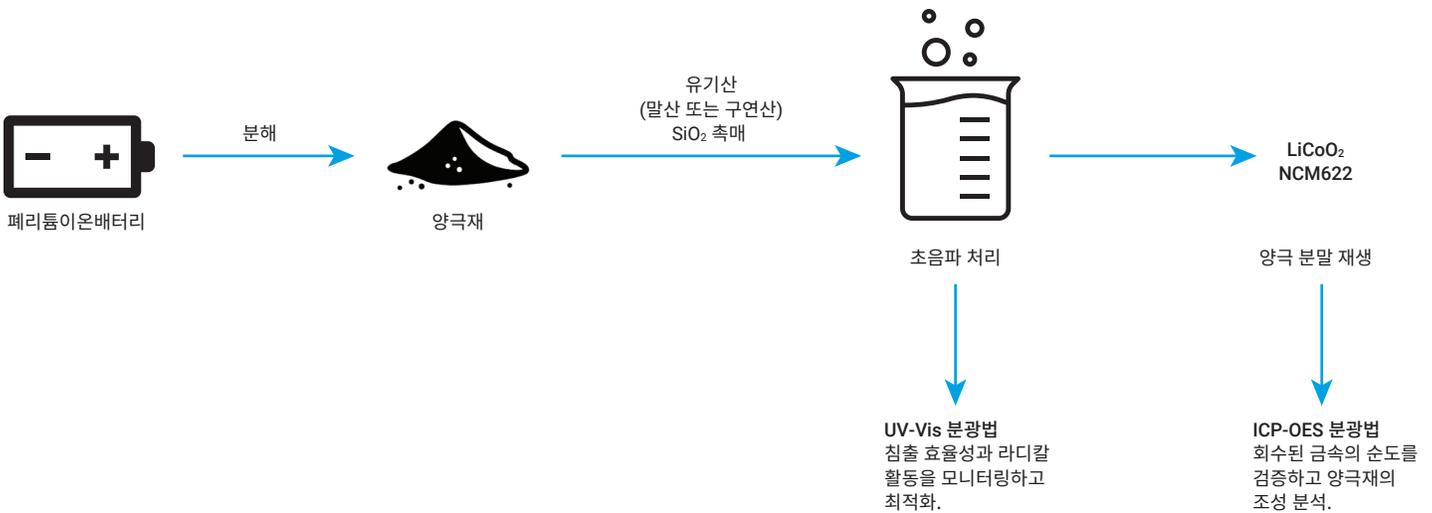


그림 1. 공정 흐름도: CEC 재활용 워크플로에서 UV-Vis와 ICP-OES의 역할을 설명합니다.

실험

재료 및 시료 전처리

NCM의 폐양극 시트는 중국의 배터리 재활용 공장에서 별도로 수거했습니다. NCM 양극 시트를 4 × 4cm 크기로 잘랐습니다. 99.99% SiO₂(Macklin, China)와 99.5% 사과산(Macklin) 40mL가 들어 있는 유리병에 시트 한 장을 넣었습니다. 병을 초음파 처리조(40kHz, 300W)에 6시간 동안 80 ± 2°C로 두어 금속 침출과 유기 결합제의 분해가 동시에 일어나도록 했습니다.

UV-Vis 분광기 분석

Agilent Cary UV Workstation이 포함된 **Agilent Cary 3500 Multicell Peltier UV-Vis 분광 광도계**(그림 2)를 사용하여 금속 이온 방출과 라디칼 생성을 모니터링했습니다. 스펙트럼 분석은 금속 용해를 촉진하는 금속 이온과 자유 라디칼을 검출하는 데 중점을 두었습니다. 침출을 확인하기 위해 다음의 특정 흡수 피크를 추적했습니다. Ni²⁺의 경우 390nm, Co²⁺의 경우 508nm, Mn²⁺의 경우 660nm.

라디칼 소거제 테스트(*p*-벤조퀴논, 질산은(AgNO₃), 및 *tert*-부탄올((CH₃)₃COH) 사용)을 통해 결합제 산화 및 금속 환원에 필수적인 슈퍼옥사이드, 전자 라디칼 및 하이드록실 라디칼의 존재를 확인했습니다. UV-Vis 분광법을 이용해 침출 효율을 높이는 라디칼을 실시간으로 모니터링할 수 있습니다. 비파괴적 특성 덕분에 이 기술은 연속 공정 제어에 이상적입니다.

ICP-OES 분석

Agilent 5800 Vertical Dual View(VDV) ICP-OES로 대체된 Agilent 730 ICP-OES를 사용하여 금속 회수 효율을 평가했습니다. ICP-OES는 높은 감도로 여러 원소를 검출하여 금속 농도를 정확하게 정량화합니다. 회수된 재료가 산업 표준을 충족하는지 확인하려면 높은 수준의 정확성이 필요합니다. 정확한 정량화를 위해 인증된 표준물질을 사용하여 ICP-OES 기기를 검량했습니다. 침출물에 함유된 Li, Ni, Co, Mn의 농도를 측정하여 침출 성과와 불순물 수준을 평가했습니다.



그림 2. Multizone 소프트웨어 애드온을 포함한 Agilent Cary 3500 Multicell Peltier UV-Vis. 최대 4개의 독립적인 온도 구역을 구성하여 각 큐벳 쌍 내에서 서로 다른 온도로 동시에 실험을 수행할 수 있습니다.

결과 및 토의

UV-Vis 분광법: 침출 효율 및 라디칼 활동 모니터링

사용한 LIB를 재활용하고 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)와 같은 유기 결합제와 같은 다른 성분으로부터 금속을 분리하려면 슈퍼옥사이드(O₂^{-•}) 및 하이드록실(OH[•]) 라디칼을 생성해야 합니다. 이러한 반응성 화학종은 유기물 분해와 금속 환원에 중요한 역할을 합니다. 하이드록실 라디칼은 재결합하여 과산화수소(H₂O₂)를 형성하여 금속 침출과 PVDF 산화를 더욱 촉진합니다.

슈퍼옥사이드와 같은 반응성 물질은 니트로 블루 테트라졸륨(NBT)을 사용하여 검출할 수 있는데, NBT는 반응 시 노란색에서 파란색/보라색으로 변하여 포르마잔을 형성합니다. 이러한 색상 변화의 강도는 존재하는 슈퍼옥사이드의 양과 상관관계가 있으므로 UV-Vis 분광법은 이러한 반응을 모니터링하고 침출 조건을 최적화하는 데 이상적인 기술입니다.

NCM CEC 워크플로의 금속 침출 효율을 분석하기 위해 UV-Vis를 사용하여 다음과 같은 주요 파라미터를 조사했습니다.

- **SiO₂ 촉매:** 그림 3A에서 볼 수 있듯이, SiO₂는 초음파 하에서 전자 전달을 촉진하여 금속 환원을 촉진하는 H₂O₂와 같은 활성 화학종을 형성함으로써 침출 효율을 크게 향상시킵니다. 촉매가 과도하면 초음파 산란이 발생하고 효율이 감소하는데, 최적의 SiO₂ 양은 80mg인 것으로 확인되었습니다(그림 3B).
- **산 농도:** 사과산 농도를 0.2M에서 1M으로 증가시키면 반응 그래디언트가 향상되어 효율이 높아집니다(그림 3C). 산 농도가 높아지면 이온 스크리닝 효과로 인해 효율성이 감소합니다.
- **온도:** 이 반응은 흡열 반응이기 때문에 온도가 높을수록 침출이 잘 일어납니다. 그림 3D에 나타난 바와 같이 80°C가 최적의 온도인 것으로 확인되었습니다.
- **반응 시간:** Mn²⁺와 Co²⁺의 피크 강도는 5시간 후에 안정화되었고, Ni²⁺의 피크 강도는 6시간에 최고치를 기록했습니다(그림 3E). 따라서 이것이 이상적인 반응 시간입니다.
- **UV-Vis 모니터링:** 390, 508, 660nm의 피크는 각각 Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺에 해당하며, 이를 통해 금속 침출을 실시간으로 추적할 수 있습니다.

최적화된 조건(80mg SiO₂, 1M 사과산, 10g/L 고체-액체 비율, 80°C에서 6시간)에서 NCM의 침출 효율은 99.6%(Li), 98.3%(Ni), 99.4%(Co), 97.4%(Mn)였습니다. 이러한 결과는 LIB 재활용을 위한 단일 단계 CEC 처리법이 효과적임을 보여줍니다.

또한 이 결과는 Cary 3500 Multicell Peltier UV-Vis 분광 광도계가 다양한 조건에서 반응 키네틱을 철저히 연구하는 데 유연성을 제공한다는 사실을 보여줍니다. 이 응용 분야에서 기기의 이점은 다음과 같습니다.

- 단일 큐벳 기기에 비해 데이터 수집을 간소화하여 더 빠르고 효율적인 분석을 가능하게 하는 "멀티존" 기능. Cary 3500 Multizone을 사용하면 약 15초 만에 7개 시료를 빠르게 분석할 수 있어 여러 시료에 대한 침출 효과 평가를 크게 가속화할 수 있습니다.
- 복잡한 화학종 형성의 최적 조건과 시기를 식별할 수 있는 단순화된 실험 설계
- 완전히 통합된 공랭식 펠티에 시스템 덕분에 물, 소음 또는 지지분한 케이블 없이 -5에서 110°C까지의 범위에서 정확한 온도 제어가 가능합니다. 이 시스템은 일관되고 안정적인 성능을 위해 4개 구역 내 8개 셀 위치에서 안정적인 온도를 유지합니다.

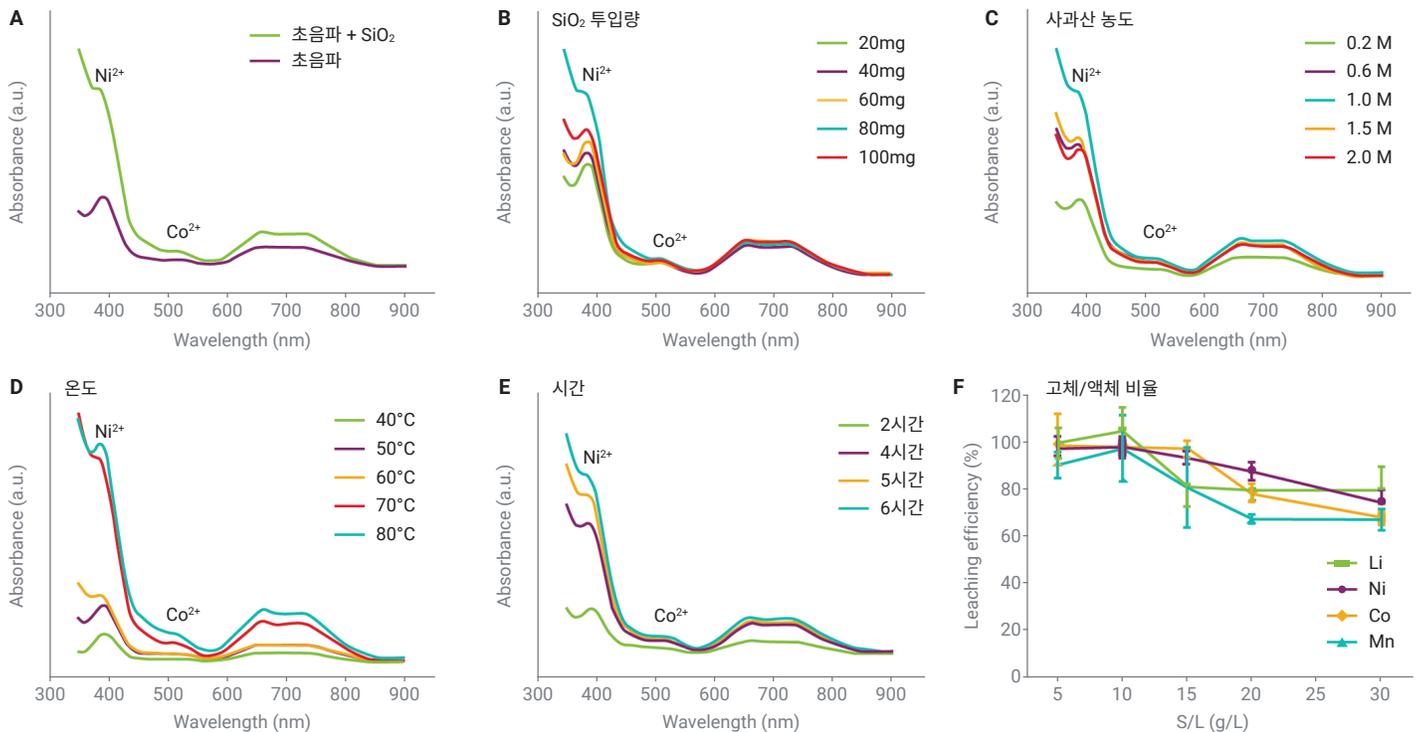


그림 3. (A) SiO₂ 촉매 첨가, (B) SiO₂ 투입량, (C) 사과산 농도, (D) 온도, (E) 시간을 포함하여 CEC 침출 효율을 최적화하기 위한 다양한 조건에서 금속 이온 흡수 피크를 보여주는 UV-Vis 스펙트럼. (F) ICP-OES를 사용하여 최적화된 고체-액체 비율.³

ICP-OES: 높은 회수율 및 순도 평가

ICP-OES 분석은 최적화된 조건에서 다음과 같은 높은 금속 회수 효율을 보여주었습니다. 99.6%(Li), 98.3%(Ni), 99.4%(Co), 97.4%(Mn). 또한, 합성된 전극 분말이 NCM622와 일치한다는 것을 추가적으로 확인하기 위해 합성된 분말의 리튬, 니켈, 망간, 코발트 원소 비율을 분석했습니다. 표 1에서 볼 수 있듯이 Li:Co:Ni:Mn의 몰 비율은 10.1:2.1:6:2로, NCM622에 대한 조성 요건과 일치합니다.

표 1. ICP-OES 데이터. 재생 NCM의 농도 분석.

금속	Li	Co	Ni	Mn
농도(mmol)	5036.8	1067.3	2992.3	997.4

표 2에 나타난 바와 같이, 침출물에 함유된 Al, Ca, Mg, Na, Li, Co, Ni, Mn의 농도를 측정하기 위해 ICP-OES를 사용하여 미량 수준 분석을 수행했습니다. 그 결과, Al, Ca, Mg, Na와 같은 금속 불순물의 농도가 표준값(0.03%)보다 낮은 것으로 나타났습니다. 이러한 결과는 CEC 재활용 공정의 효율성과 친환경적 특성을 잘 보여주며, 새로운 LIB 소재 생산에 재사용하기에 적합한 고순도 재료를 회수할 수 있음도 보여줍니다.

표 2. ICP-OES를 사용한 재생 NCM622의 품질 분석.

금속	질량 분율(중량 %)
Al	0.009700
Ca	0.002267
Mg	0.003405
Na	0.000533
Li	0.062680
Co	0.102300
Ni	0.293200
Mn	0.090700

ICP-OES는 여러 원소를 동시에 측정할 수 있어 품질 관리 테스트를 간소화하고 회수된 재료가 배터리 등급 사양을 충족하도록 보장합니다.

www.agilent.com/chem/cary3500uv-vis

DE-004535

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 5월 6일 한국에서 인쇄
5994-8195KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

결론

이 연구에서는 UV-Vis 분광법과 ICP-OES가 접촉 전기 촉매(CEC)를 이용한 단일 단계 습식야금 재활용 공정을 최적화하고 모니터링하는 데 중요한 역할을 하고 리튬 이온 배터리의 순환 경제를 지원한다는 사실을 보여주었습니다. UV-Vis는 금속 용해와 라디칼 활동을 실시간으로 추적하고, ICP-OES는 금속 회수 효율과 금속 불순물 수준을 정확하게 정량화했습니다. 연구 결과에 따르면 친환경적이고 비용 효율적인 CEC 재활용 방법을 사용하면 LiCoO₂ 및 NCM과 같은 사용된 양극 활성 물질(CAM)에서 높은 금속 회수율을 달성하고 재생 CAM의 재료 순도를 보장할 수 있습니다.

참고 자료

- Zhu, A.; Bian, X.; Han, W.; Cao, D.; Wen, Y.; Zhu, K.; Wang, S. The Application of Deep Eutectic Solvents in Lithium-Ion Battery Recycling: A Comprehensive Review. *Resources, Conservation and Recycling Advances* **2023**, *188*, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106690>
- Jin, S.; Mu, D.; Lu, Z.; Li, R.; Liu, Z.; Wang, Y.; Tian, S.; Dai, C. A Comprehensive Review on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: Urgent Status and Technology Advances. *J. Clean. Prod.* **2022**, *340*, 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- Li, H.; et al. One-Step Green Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries' Cathode. *J. Haz. Mat.* **2025**, *484*, 136769. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136769>
- Li, H.; Berbille, A.; Zhao, X.; et al. A Contact-Electro-Catalytic Cathode Recycling Method for Spent Lithium-Ion Batteries. *Nat Energy* **2023**, *8*, 1137-1144. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01348-y>
- A Practical Guide to Elemental Analysis of Lithium-Ion Battery Materials Using ICP-OES, *Agilent Technologies 안내서*, 발행 번호 **5994-5489KO**, 2023.

추가 정보

- Cary 3500 Multicell UV-Vis 분광 광도계
- Cary UV Workstation 소프트웨어
- UV-Vis 분광기 및 분광 광도계 관련 FAQ