

리튬전고체전지 재활용: 문제 해결을 위한 최신 기술

봉성율*

공주대학교 화학교육과

(2024년 11월 15일 접수 : 2024년 11월 18일 채택)

Lithium Solid-State Battery Recycling: Advanced Solutions for Current Challenges

Sungyool Bong*

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Gongju, Chungcheongnamdo 32588, Republic of Korea

(Received November 15, 2024 : Accepted November 18, 2024)

초 록

기존 리튬이온전지는 높은 에너지 밀도와 충전 효율을 제공하지만, 열폭주로 인한 화재 위험으로 인해 안전성이 문제로 지적되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 차세대 배터리 기술로 전고체전지(all-solid-state batteries, ASSBs)가 주목받고 있으며, 불연성 고체 전해질을 사용해 화재 및 폭발 위험을 크게 줄일 수 있다. 그러나 ASSBs는 기존 리튬이온전지와 달리 고체 전해질과 전극 간의 밀접한 결합으로 인해 재활용 과정이 복잡하고 도전적인 과제를 안고 있다. 본 총설에서는 전고체전지의 재활용 문제를 해결하기 위한 최신 기술을 분석하고, 해당 고체 전해질의 direct recycling, pyrometallurgy, hydrometallurgy 등 다양한 재활용 기술을 종합적으로 리뷰하고, ASSBs의 효율적 재활용을 위한 최적의 접근법을 제시하였다. 이를 통해 ASSBs의 지속 가능한 사용과 대규모 상용화를 위한 방향성을 검토하였다.

Abstract : Traditional lithium-ion batteries (LIBs) offer high energy density and charging efficiency, however, they are significantly limited by safety concerns, particularly the risk of thermal runaway leading to potential fires and explosions. To overcome these challenges, all-solid-state batteries (ASSBs) have emerged as a next-generation battery technology. By utilizing non-flammable solid electrolytes, ASSBs can significantly reduce the risks of fires and explosions. Unlike conventional LIBs, ASSBs face unique challenges in the recycling process due to the strong bonding between solid electrolytes and electrodes, which makes recycling more complex and challenging. This review analyzes the latest advancements in recycling technologies for ASSBs, focusing on methods such as direct recycling, pyrometallurgy, and hydrometallurgy for solid electrolytes. A comprehensive review of these approaches provide to identify optimal strategies for efficiently recycling ASSBs. The findings highlight pathways for the sustainable use and large-scale commercialization of ASSBs, addressing critical challenges in their recycling process.

Keywords : All-solid-state batteries, Mechanical separation, Pyrometallurgy, Hydrometallurgy, Direct recycling

*E-mail: bongsy@kongju.ac.kr

1. 서 론

전 세계적으로 에너지 전환과 탄소 중립 목표가 강화되면서, 지속 가능한 에너지 저장 기술의 개발이 더욱 중요성이 대두되었다. 전기자동차(EV), 에너지 저장 시스템(ESS) 등의 산업이 급성장함에 따라, 기존 리튬이온전지의 한계를 극복할 차세대 전지 기술에 대한 수요가 빠르게 증가하고 있다. 리튬이온전지(lithium-ion battery, LIB)는 높은 에너지 밀도와 충방전 효율로 인해 널리 사용되고 있으나 이러한 장점에도 불구하고, 리튬이온전지는 화재와 폭발 위험이 내재된 구조적 특성을 가지고 있고, 이로 인해 안전성은 이차전지 기술에서 가장 중요한 이슈 중 하나로 부각되고 있다.^{1,2)}

리튬이온전지의 화재는 주로 열폭주(thermal runaway) 현상에서 나타나는데, 열폭주는 전지 내부에서 발생한 온도 상승이 연쇄적으로 반응을 촉발해, 내부 온도가 급격히 높아지는 현상으로 이 과정에서 전해질이 가열되면서 가연성 가스(예: 에틸렌, 메탄 등)가 발생하고, 산소 공급이 이루어지면 화재나 폭발로 이어질 수 있다.³⁻⁵⁾ 열폭주의 주요 원인은 외부 충격 및 기계적 손상으로 전지 팩이 외부 충격을 받으면 전극 간의 단락이 발생하여, 급격한 발열로 화재가 유발할 수 있다. 또한, 과충전 및 과방전(과도한 충전 시 전지 내부의 전위가 급격히 상승), 고온 환경(고온에서 장시간 노출되면 전지 내부 화학 반응이 가속화)에서 열적 안정성을 잃고 폭발 위험이 높아진다. 이로 인해 전지 내부에서 화재는 외부 충격이나 전기적 과부하로 인해 양극 및 음극 사이의 절연층이 손상되면 내부 단락이 발생하고, 이로 인해 국부적 발열이 일어나며, 내부 온도가 일정 한계 이상(150–200 °C)을 초

과하면 전해질이 분해되어 가연성 가스를 방출한다. 이러한 가스는 전지 내부 압력을 높여, 일정 압력에 도달하면 전지가 폭발을 야기하고, 리튬이온전지의 유기 전해질은 고온에서 쉽게 발화하기 때문에 화재가 빠르게 확산된다.⁶⁾ 이러한 열폭주 현상을 예방하기 위해서는 화재 예방 뿐만 아니라 안전성 개선 방안에 대한 역할을 고민해야 한다. 특히 현 상용제품에서 사용하고 있는 액체전해질에 대한 열폭주 현상 과정에서 나타나는 다양한 문제점들을 해결하는 것이 무엇보다 시급한 문제이다.^{4,7-10)}

따라서, 액체 전해질 대신 불연성 고체 전해질을 사용하여, 열폭주 위험을 원천적으로 차단하는 차세대 배터리 기술이 연구되고 있다. 전고체전지(all-solid-state battery, ASSB)는 이러한 요구를 충족하기 위한 최선의 대안으로 주목받고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 특히, 전고체전지는 액체 전해질을 사용하지 않고 고체 전해질을 도입하여 화재 및 폭발 위험을 근본적으로 차단하며, 동시에 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있다. 전고체전지는 기존 리튬이온전지에서 발생하는 열폭주 문제를 해결하고, 높은 에너지 밀도 덕분에 전기차의 주행 거리를 크게 늘릴 수 있다. 또한, 다양한 고체 전해질 소재(예: 황화물, 산화물, 고분자 전해질 등)의 개발을 통해 높은 이온 전도도와 전극 소재와의 안정적인 계면 특성을 갖출 수 있다.¹⁴⁾ 이에 따라 전고체전지는 전기자동차를 비롯한 다양한 분야에서 전력 공급의 핵심적인 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 전고체전지 기술의 발전과 함께, 향후 수년 내에 전기자동차와 ESS 시장에서의 수요가 급격히 증가할 것으로 예상된다. 실제로, 전고체전지 시장은 2030년 이후 본격적으로 상용화되면서 연평균 성장률(CAGR) 30% 이상의 성장이 전망되고 있다. 그러나

Table 1. Development progress of solid-state batteries with different solid electrolytes¹¹⁾

Type	Chemistry	Characteristics	Developers	Improvement strategies
Polymer	Li, PEO–LiFSI, LiFePO ₄ , V ₂ O ₅	Easy process, Operates at 60–80 °C Prone to short-circuit, <4.0 V	SEEO, USA; Bollere, France	Multi-layer separator, Composite electrolyte, Surface modification on electrode
Thin film	Li, LiPON, LCO, LNM	Long cycle, Adapts to high voltage cathode, Low energy density, High cost	Oak Ridge National Laboratory, USA; Sakit, USA	Roll-to-roll process, Surface modification on electrode
Sulfide	Li, graphite, LPS, LPSCI, LCO, NMC	High Li ⁺ conductivity, High voltage cathode, Contact deterioration, Sensitive to air, Hard for manufacturing	Toyota, Japan; Hitachi, Japan; Samsung, Republic of Korea; NIMTE, China	Doping, Composite electrolyte, Liquid phase coating, Surface modification, Dry electrode process
Oxide	Li, LLZO, NASICON, LiFePO ₄ , LCO, NMC	Stable at high voltage, High thermal stability, Prone to fracture, High interface resistance, Hard for manufacturing	Ohara, Japan; Mie Univ., Japan; Julich, Germany	Composite electrolyte, Gel interphase, Solid electrolyte coating on cathode, Amorphous oxide film

전고체전지가 상용화됨에 따라, 사용 수명이 종료된 배터리의 처리 문제 역시 주요 환경적 이슈로 대두될 것이다. 본 총설에서는 전고체전지 재활용 기술에 대한 확인을 통해 전고체전지의 나아가 할 방향을 살펴보고자 한다.

2. 전고체전지의 종류 및 재활용 기술

현재 리튬이온전지 재활용 문제만 해도 충분히 해결되지 않았기 때문에, 더 복잡한 구조를 지닌 전고체전지의 재활용 기술 개발은 시급한 과제가 되었다. 전고체전지는 양극, 음극, 그리고 고체 전해질로 구성되며, 고가의 희귀 금속(리튬, 니켈, 코발트 등)과 고성능 재료가 다량 사용된다.¹²⁾ 이러한 고가 자원은 한정된 공급량으로 인해 비용이 상승하고 있으며, 채굴 및 정제 과정에서 상당한 환경리스크를 초래한다. 전고체전지의 사용이 대규모로 확산되면 이러한 자원의 소비 또한 급격히 증가하며 폐전지에서 사용된 금속을 회수하여 다시 배터리 생산에 활용하는 순환 경제 모델(circular economy)이 필수적이다.¹⁵⁻¹⁸⁾

고체 전해질(solid-state electrolytes, SSEs) 및 고체 이온 전도체(solid-state ionics) 개념은 1960년대 나트륨-황(Na-S) 배터리에서 처음으로 베타알루미나($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)를 사용하면서 시작되었다.¹⁹⁾ 이후 리튬이온 배터리 분야에서는 LiI 화합물이 저전력 소모형 얇은 필름형 마이크로 배터리에 활용되었으나, 낮은 전력 밀도, 가공의 어려움, 높은 비용 등의 한계로 인해 시장성 형성에 어려움을 겪었다.²⁰⁾ 이로 인해 LiPF_6 염을 유기 용매에 용해한 액체 전해질 시스템이 더 우수한 전기화학적 성능을 제공하면서 주류로 자리 잡았으나, 최근에는 고체 전해질의 발전으로 인해 산화물, 황화물, 고분자 기반 화학이 상용 전고체전지(ASSB) 실현을 위한 잠재력을 보여주며 재조명되고 있다.²¹⁾

산화물 기반 고체 전해질은 1970년대에 처음 개발되었으며, 유리상(amorphous) 또는 결정상(crystalline) 형태로 존재할 수 있다. 특히, 유리-세라믹(glass-ceramic) 산화물은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}_x$ ($M = \text{Si}, \text{B}, \text{P}, \text{Ge}$ 등)로 구성되며, 네트워크 조절 산화물(Li_2O)과 네트워크 형성 산화물($\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{GeO}_2$ 등)이 혼재된 구조로 존재한다.²²⁾

LiPON ($\text{Li}_3\text{PO}_3\text{N}_2$)은 1990년대에 개발된 유리-세라믹 얇은 필름형 SSE로 물 및 리튬 금속에 대한 화학적 안정성과 폭넓은 전압 범위를 나타낸다. 그러나, 산화물 기반 전해질의 이온 전도도는 다른 전지에 비해 낮으므로 실온에서 10^{-6} – 10^{-9} S/cm 정도로 특성이 제한적이다. 최근 연구는 석류석형(garnet-type) 및 페

로브스카이트형(perovskite-type) 결정성 SSE에 집중되고 있으며, $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_8$ LISICON²³⁾부터 LLZO (garnet-type)²⁴⁾ 및 LLTO (perovskite-type)²⁵⁾으로 구성된 화합물이 활발한 연구로 진행되고 있다. 이러한 소재는 10^{-8} S/cm의 이온 전도도와 개선된 전기화학적 및 열 안정성을 나타내지만, 일부는 게르마늄과 같은 희귀 원소(rare metal)를 필요로 하거나 기계적 취성 및 계면 화학적 불안정성 문제를 야기한다.²⁶⁾

고분자 기반 SSEs는 비휘발성으로 우수한 기계적 유연성, 가공성 및 리튬 금속과의 호환성을 나타낸다.²⁷⁾ 이러한 SSE는 LiTFSI와 같은 리튬 염이 고분자 호스트에 포함된 형태로, 리튬 이온이 전기장 하에서 고분자 사슬을 따라 이동하거나 사슬 간 점프하는 방식으로 이온을 전달한다.²⁸⁾ 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)는 성숙된 기술과 뛰어난 전기화학적 성능으로 가장 널리 사용되는 고분자 전해질이다.²⁹⁾ 고분자 복합체는 세라믹 필러(예: $\text{LiAlO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$)를 포함하여 이온 전도도를 개선하고 유리 전이 온도를 낮추는 방식으로 성능을 향상시킨다. 그러나 고분자 기반 SSE는 열 안정성, 고에너지 밀도의 양극과의 화학적 호환성, 낮은 산화 전압 등의 한계로 인해 일반적인 리튬이온전지 양극/음극에는 제한적으로 사용된다.

황화물 기반 고체 전해질은 1980년대에 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 시스템으로 처음 개발되었으며, 황과 리튬 간 결합 강도가 약해 리튬 이온의 이동성이 좋아 높은 이온 전도도를 제공한다.³⁰⁾ 황화물 기반 SSE는 유리상 또는 결정상으로 구분되며, 대표적인 화합물로는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ thio-LISICON, $\text{Li}_{11-x}\text{M}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{S}_{12}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Si}$) 등이 있다.³¹⁾ 특히, 결정성 thio-LISICON은 액체 전해질에 필적하는 높은 전도도를 가지며 연구 개발에서 큰 관심을 받고 있다. 황화물 SSE는 우수한 기계적 유연성 덕분에 양극/전해질 간 접촉이 용이하여 산화물 SSE에 비해 내구성이 뛰어나다.³¹⁾ 그러나 이들 화합물은 대기 중 화학적 불안정성으로 인해 내구성과 안전성에 문제를 겪을 수 있으며, 재활용 또는 제조 시 추가적인 안전장치가 필요하다.

전고체전지(ASSB)는 기존의 리튬이온전지(LIB)와 비교할 때 화학적 구성과 구조가 상당히 다르기 때문에 재활용 시 특별한 고려가 필요하다. 주요 도전 과제 중 하나는 고체 전해질(SSE)을 다른 셀 구성 요소로부터 분리하는 것이다. 기존 LIB에서는 액체 전해질을 사용하여 셀을 분해한 후, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)와 같은 용매로 쉽게 세척 가능하다 또한, 초임계 이산화탄소(supercritical carbon dioxide, CO_2)를 용매로 사용하여 전해질을 회수하는 연구도 진행된 바 있으나, 기존 LIB에서 분리된 액체 전해질은 주로 회수되지 않으며 대부분 손실된 형태로 회수가 어렵다.

Table 2. Battery components for conventional lithium-ion batteries all solid-state batteries and their price for the conventional LIBs¹²⁾

Component	Conventional LIB	All Solid-State LIB	Materials Cost
Anode current collector	Cu foil	Cu foil	\$13 /kg
Cathode current collector	Al foil	Al foil	\$6 /kg
Separator	Polyolefin	N/A	\$1.4 /m ²
Cathode active material	NMC, LFP, LMO	NMC, LFP, LMO	\$14–33 /kg
Anode active material	graphite, silicon	graphite, silicon, Li metal	\$19 /kg (graphite), \$25 /kg (silicon)
Conductive additive	carbon black	carbon black	\$7.15 /kg
Binder	PVDF, other polymers	oxide/polymer-SSE: PVDF, other polymers; sulfide-SSE: NBR, other low-polarity polymers	\$10–28 /kg
Electrolyte	LiPF ₆ salt dissolved in organic solvents, such as EC/EMC/DEC solutions	oxide-SSE: LLTO, LLZO, LISICON; sulfide-SSE: LGPS, LPS, LPSX; polymer-SSE: PEO based with oxide fillers	\$12 /kg (LiPF ₆ in organic solvent), \$50 /kg (sulfide-based SSE)
Form factor	prismatic, pouch, cylindrical	prismatic, pouch	N/A

반면, 전고체전지의 경우 SSE의 재료 가치는 상당히 높기 때문에, SSE를 실질적으로 회수하고 재사용할 수 있는 재활용 시스템이 필수적이다. 그러나 SSE의 고체 특성과 양극 물질과의 긴밀한 결합으로 인해, 특히 산화물 기반 화학 시스템에서 SSE와 활성 물질이 공동 소결된 경우, 기존의 세척 방법으로 분리가 어려운 문제가 발생할 수 있다. 반면에 황화물 및 고분자 기반 SSE는 용매를 활용한 분리 방법을 적용할 가능성이 높다. 효율적인 재활용 공정은 다양한 유형의 SSE 및 양극 소재를 포함한 ASSB의 원료를 처리할 수 있어야 하며, 재료를 효과적으로 분리하고 재생할 수 있는 능력을 갖추는 것이 중요하다. 이를 통해 전고체전지의 재활용 효율성을 극대화하고, 자원 회수율을 높일 수 있다.¹⁹⁾

기존 리튬이온전지의 재활용 기술은 주로 기계적 분쇄, 고온 열처리, 습식 제련 등을 활용하여 금속을 회수한다. 그러나 전고체전지의 경우, 고체 전해질과 전극 간의 강한 결합으로 인해 분쇄와 회수가 훨씬 복잡하며, 고온 처리 시 전해질의 열화 문제가 발생한다. 특히, 전고체전지의 고체 전해질은 다양한 화학적 조성을 가지기 때문에, 기존 재활용 공정의 단순 적용이 어렵다. 이에 따라, 전고체전지의 효율적이고 경제적인 재활용 기술 개발이 필수적으로 요구된다. Fig. 1은 Matter 저널에서 각 방법에 따른 분류를 나타낸 그림이다. 기계적 분리는 물리적인 공정을 통해 전고체전지의 구성 요소(양극, 음극, 전해질)를 분리하고

재활용할 수 있는 기술이다. 전고체전지에서는 고체 전해질이 전극과 강하게 결합되어 있어, 이를 효과적으로 분리하기 위해 고도로 정밀한 기계적 접근이 필요하다. 특히, 기계적 분리는 물리적 충격, 분쇄, 또는 절단 공정을 활용하여 재료의 손실을 최소화하면서 고가의 금속을 회수할 수 있다. 또다른 전고체전지의 재활용을 위해 냉간 소결(cold sintering) 기술이 주목받고 있다.³²⁾ 이 기술은 상대적으로 낮은 온도(150–250 °C)에서 높은 압력을 가해 소결 공정을 진행함으로써 전해질과 전극 간의 물리적 결합을 약화시키고, 분리를 용이하게 한다. 연구에 따르면, 냉간 소결을 활용한 전고체전지는 전극 소재의 열화를 최소화하면서 재활용된 전극에서 초기 용량의 90% 이상을 회복할 수 있다.³³⁾

열적 처리는 고온 환경에서 전고체전지를 처리하여 전해질과 전극 물질을 분리하고, 회수된 금속을 재사용할 수 있도록 하는 기술이다.³⁴⁾ 특히, 고체 전해질은 다양한 화학적 조성(Li₇La₃Zr₂O₁₂, Li₃PS₄ 등)을 가지고 있어, 열적 처리 온도와 공정 조건을 조절함으로써 전해질의 열화를 최소화하면서도 고가의 금속을 효과적으로 회수할 수 있다. 전고체전지의 고체 전해질은 열적 처리 시 열화될 가능성이 높기 때문에, 이를 방지하기 위해 재리튬화 공정이 필요하다. 예를 들어, LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂) 전해질은 고온에서 재리튬화를 통해 손실된 리튬을 보충하여 이온 전도성을 회복하는 것이 가능하다.³⁵⁾ 850 °C에서 재리튬화 공정을 수

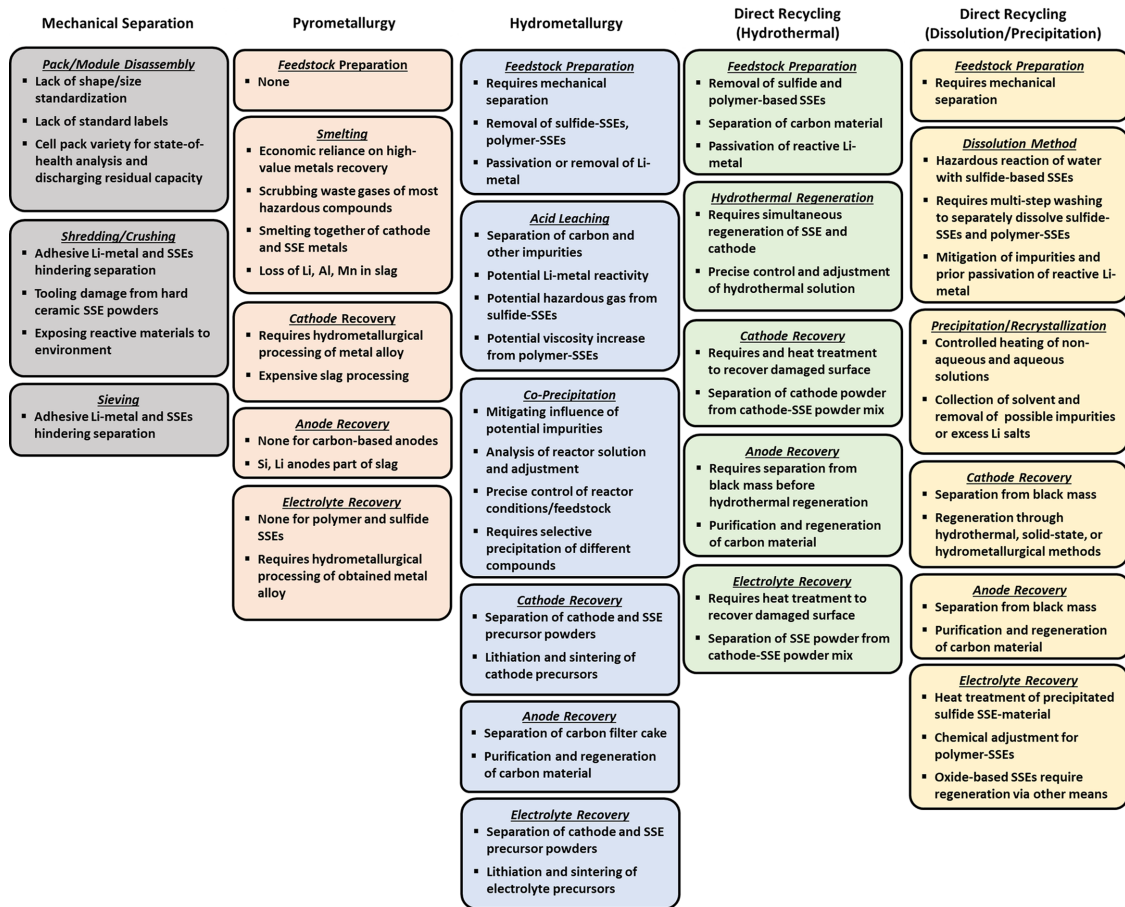


Fig. 1. Schematic illustration of various recycling methods, detailing the processes involved and highlighting the specific challenges associated with each step in the context of ASSB systems.¹²⁾ [Reproduced with permission from Cell press Ref. 12, Matter (2020)].

행한 경우, 초기 용량의 92%를 회복할 수 있었으며, 이 방법을 통해 전해질의 재사용 가능성을 크게 향상시킬 수 있다. 전고체전지의 열적 처리에서 저온 열분해 공정은 전해질과 전극 간의 결합을 약화시키면서도 재료의 손상을 최소화할 수 있는 방법으로 주목받고 있다. 이 기술은 상대적으로 낮은 온도(300–500 °C)에서 전지를 분해하여, 전해질의 화학적 안정성을 유지하고, 재활용된 전극의 성능을 극대화할 수 있다. 또한, 이 공정은 기존의 고온 열처리에 비해 에너지 소비를 30% 이상 줄일 수 있어, 경제적으로도 유리하다.³⁶⁾

습식 제련 기술은 화학적 용매를 사용하여 전고체 전지에서 고가의 금속을 회수하는 방법이다. 이 기술은 니켈, 코발트, 망간 등 고가의 금속을 높은 순도로 회수할 수 있는 장점이 있지만, 유해 화학 물질의 사용으로 인해 환경 오염의 위험이 있다. 이를 해결하기 위해 친환경 용매 및 공정 개선이 연구되고 있다. 최

근 연구에서는 레이저 기반 습식 제련 기술이 도입되어, 기존의 고온 열처리와 습식 제련의 단점을 보완하고 있다. 레이저 처리는 고온을 순간적으로 생성하여 전극과 전해질을 화학적으로 분리하고, 그 후 화학적 용매를 통해 금속을 회수한다. 이 기술은 특히 전고체 전지에서 고순도 니켈 및 코발트 회수율을 98% 이상으로 높이는 데 성공하였으며, 유해 물질의 발생을 최소화할 수 있음을 입증하였다.³⁷⁾

전고체전지에서 고체 전해질을 재활용하기 위해, 화학적 용매를 활용한 전해질 복구 기술 또한 연구되고 있다. 특히, 황화물 기반 전해질(Li_2PS_4 등)은 습식 제련 공정에서 쉽게 용해되어 재사용할 수 있다.³⁸⁾ 이 공정을 통해 재활용된 전해질의 이온 전도성은 초기 상태의 85% 이상을 유지하며, 이를 활용한 전고체전지는 기존 대비 약 10% 이상의 에너지 효율을 보였다. 전고체전지의 고체 전해질은 황화물, 산화물, 고분

자 등 다양한 화학적 조성을 가지며, 각 전해질 유형에 따라 재활용 전략이 달라질 수 있다. 예를 들어, 황화물 기반 전해질은 화학적 용해를 통해 쉽게 분리될 수 있는 반면, 산화물 기반 전해질은 고온 열처리와 표면 개질이 필요하다. 연구에 따르면, 황화물 전해질의 경우, 화학적 용매를 사용하여 재활용 시 90% 이상의 순도를 유지할 수 있으며, 산화물 전해질은 저온 열분해와 표면 처리 기술을 병행하여 성능을 회복할 수 있다.³⁹⁾

3. 전고체 전지의 재활용 예

앞서 언급한 재활용 기술 중 direct recycling에 대한 예시로써 전고체 전지(ASSBs)에서 사용되는 석류석형(garnet-type) 고체 전해질의 재활용 가능성을 평가하고, 쇼트(short)된 전해질의 효율적인 회수 전략을 제시하였다.⁴⁰⁾ 전고체 전지는 기존 리튬이온전지보다 안전성이 높고 에너지 밀도가 뛰어나지만, 사용 중 리튬 덴드라이트(lithium dendrites) 형성이 전해질 쇼트의 원인으로 작용하므로 전지의 수명이 단축되고 성능이 저하된다. 고체 전해질 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO)는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , La_2O_3 , Ta_2O_5 와 같은 전구체를 사용해 합성하였고, 전구체를 일정한 비율로 혼합한 후 900 °C에서 12 시간 동안 소결(sintering)하여 고체 전해질을 제조하였다. 분말 형태의 전해질을 1,200 °C에서 추가로 열처리하여 높은 밀도의 펠릿(pellet) 형태로 가공하였고, 이 과정을 통해 높은 이온 전도도를 갖춘 LLZTO 전해질을 확보하였다. 전기화학적 실험을 위해 대칭 셀 조립 후(LLZTO 전해질 펠릿을 두

개의 LiAl 전극 사이에 배치하여 대칭 셀 구성) 임계 전류 밀도(critical current density, CCD)를 측정하기 위해 전류 밀도를 점진적으로 증가시키며 전압 변화를 관찰하여 전지의 CCD를 평가하였다. 실험 결과, 1.0 mA/cm²에서 급격한 전압 강하가 발생하면서 쇼트 현상이 확인되었고, 주사 전자 현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분석(EDX)을 통해 내부 구조를 분석한 결과, 전해질 표면에 리튬 덴드라이트가 형성된 것이 확인되었다. 이를 회수하기 위해 열처리 기반 회수 방법을 통해 쇼트된 LLZTO 전해질 펠릿을 900 °C 30 분간 열처리하여, 리튬 덴드라이트를 제거하고 전해질을 재생하였는데, 이 열처리 과정은 리튬 덴드라이트를 산화시키고, 고체 전해질의 본래 구조를 회복하는데 중요한 역할을 하였다. 이온 전도도 측정 결과 열처리 후 회수된 전해질의 이온 전도도는 6.3×10^{-4} S/cm로 측정되었으며, 이는 신품 전해질의 이온 전도도 (5.34×10^{-4} S/cm)보다도 높은 값을 나타내었는데, 이는 열처리 과정이 전해질 내의 불순물을 제거하고, 이온 이동 경로를 개선했기 때문으로 해석된다. 또한, 재생된 전해질을 사용한 대칭 셀의 CCD는 1.0 mA/cm² 이상으로 회복되었으며, 신품 전해질과 유사한 수준의 성능을 나타내었다. 이를 통해 회수된 전해질이 전고체 전지에 재사용 가능함을 확인하였다. 해당 기술은 시간 절약 효과의 특성을 나타내었는데 새로운 LLZTO 전해질을 제조하는 데 소요되는 시간은 약 82 시간이었으나, 본 연구에서 제시한 타겟 회수 방법을 사용하면 3.6 시간 만에 전해질을 재생할 수 있었고, 약 95%의 시간 절약 효과를 나타내었다. 또한, 새로운 전해질을 제조하는 데 필요한 에너지를 100%로

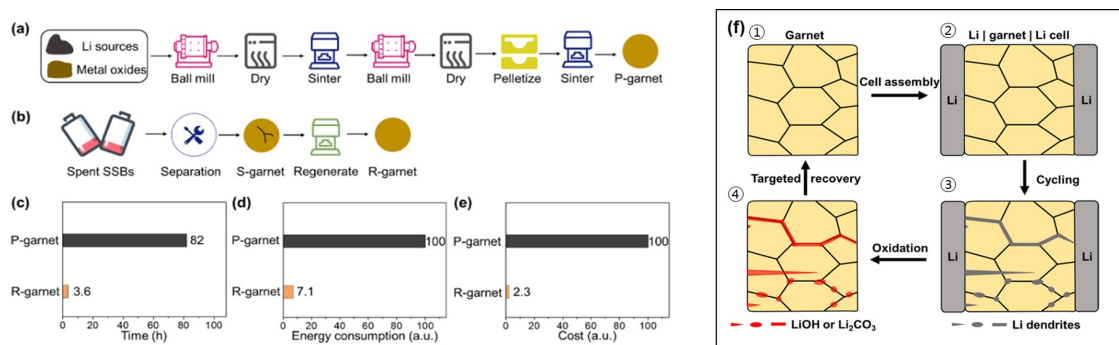


Fig. 2. Analysis of economic and energy efficiency for the targeted recovery process. Flow diagrams illustrating (a) the synthesis of a fresh garnet pellet and (b) the targeted recovery of a shorted garnet. (c) The overall process time is significantly reduced by directly regenerating a shorted garnet. (d) The energy usage for an R-garnet is only 7.1% of that required for a P-garnet. (e) Comparison of economic costs between an R-garnet and a P-garnet. (f) Diagram of the targeted recovery method: Li dendrites formed within garnet SSEs during plating/stripping cycles can serve as lithium sources to in-situ restore the garnet through a one-step annealing process.⁴⁰⁾ [Reproduced with permission from Elsevier Ref. 40, Energy Storage Materials (2022)].

설정했을 때, 재생된 전해질을 얻기 위해 소모된 에너지는 이의 7.1%에 불과했다. 이러한 낮은 에너지 소비는 전고체 전지의 대규모 재활용 시스템에서 큰 경제적 이점을 제공할 수 있다. 이러한 접근법에서 900 °C 열처리 회수 공정을 통해 쇼트된 석류석형 전해질을 효과적으로 재생할 수 있음을 확인하였는데, 고가의 전해질을 재활용함으로써, 경제적 비용 절감과 자원 낭비 최소화를 동시에 실현할 수 있었으며, 리튬 덴드라이트 형성 문제를 효과적으로 해결하였고, 재생된 전해질이 상용 전고체 전지와 유사한 수준의 성능을 유지함을 입증하였다.

Oliver Clemens에서 2023년 ChemSusChem에 보고한 논문에 따르면 LTR, LLTZO, NMC에 대한 개별적인 요소들의 분리를 할 수 있는 연구를 진행하여 보고하였다.⁴¹⁾ 해당 연구에서는 리튬이온 배터리(LIB)의 재활용을 위한 효율적인 분리 및 회수 방법을 개발하는 데 중점을 두고 진행하였으며, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 음극, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 고체 전해질, 그리고 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 양극으로 구성된 모델을 대상으로 하여 연구를 수행하였다. 전해질을 사용하는 리튬이온전지와 달리, ASSB는 모두 고체 전해질(solid electrolyte, SE)을 사용하기 때문에 기존의 재활용 공정이 적용되지 않으므로, SSE와 전

극 재료의 강력한 결합으로 인해 전해질을 분리하고 회수하는 과정에서 기술적인 어려움이 지속적으로 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 구연산(citric acid)을 이용한 친환경적 침출 공정을 도입하여, 기존의 염산 및 강산 기반 재활용 방식보다 환경적 영향을 줄이면서도 효율적으로 소재를 분리하고 재생하는 접근법을 제시하였다.

해당 방법은 구연산을 이용한 총 두 단계 침출 공정을 통해 전극 물질과 전해질을 분리하였다. 구연산 농도는 0.2 M에서 1.5 M로 조건을 설정하였고, 온도는 25 °C에서 60 °C까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 1 단계 침출에서는 NMC 양극 물질을 구연산 용액에 노출시켜, 상대적으로 용해되기 쉬운 금속 이온을 먼저 용해시켰을 때, 리튬, 니켈, 망간, 코발트가 효과적으로 추출되는 것이 관찰되었으며, 2 단계 침출에서는 남아있는 LTO와 LLZTO를 추가로 침출하여, 고체 전해질을 회수했을 때 LLZTO는 화학적 안정성 덕분에 고농도 구연산에서도 구조적 손상이 거의 없음을 확인하였다. NMC 양극 물질은 0.2 M 구연산 용액에서 비교적 낮은 온도(약 25 °C)에서도 빠르게 용해되었으나, LLZTO 고체 전해질은 고농도(1.5 M) 구연산 용액에서도 안정성을 유지하며 쉽게 분해되지 않았다. 이는 LLZTO의 화학적 내구성이 높은 반면, NMC는

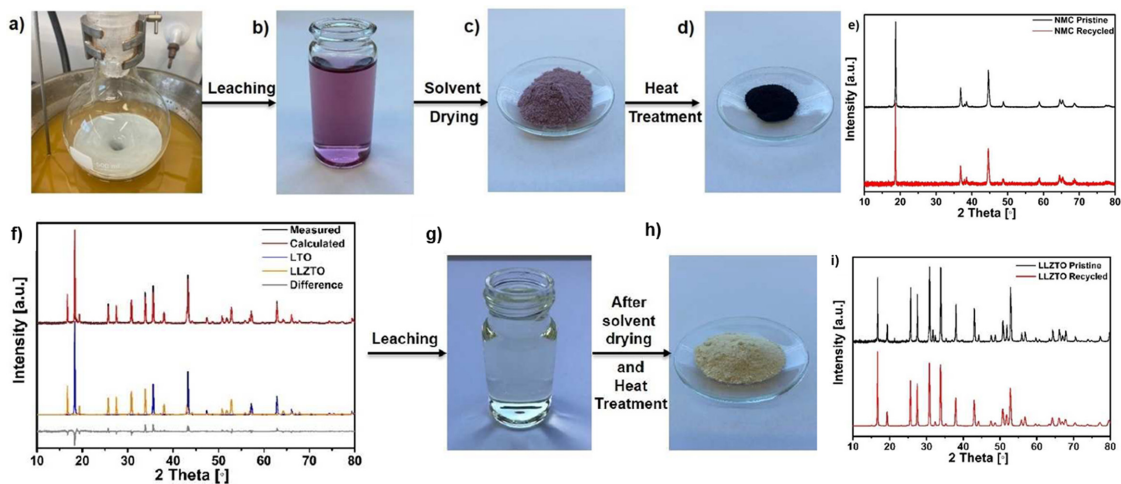


Fig. 3. (a–d) Photographs depicting the sequential process of leaching the LTO/LLZTO/NMC mixture using a 0.2 M citric acid solution. The initial leaching yields a purple filtrate (b), which upon drying forms a purple powder (c), eventually turning into a black mass (d) after heat treatment at 900 °C. (e) X-ray diffractogram comparing the pristine NMC with the recycled NMC, demonstrating structural retention after the recycling process. (f) Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data for the residue after the first leaching step, indicating the crystallinity of the recovered materials. (g) Filtrate with a yellow tint after a second leaching using 1.5 M citric acid solution. (h) The resulting powder after solvent drying and subsequent heat treatment at 1000 °C. (i) X-ray diffractogram comparing the pristine and recycled LLZTO, showing the preserved crystal structure after recycling.⁴¹⁾ [Reproduced with permission from Wiley-VCH GmbH Ref. 41, ChemSusChem (2023)].

구연산에 의해 쉽게 용해됨을 나타낸다. LTO 음극 물질은 상대적으로 구연산에 대한 반응성이 낮아, 더 긴 침출 시간을 필요로 하였으며 이로 인해, LTO와 LLZTO의 분리를 최적화하기 위해 온도와 농도의 적절한 조건을 선택하는 것이 매우 중요함을 확인하였다. 회수된 NMC와 LLZTO는 재활용 전 초기 물질과 유사한 전기화학적 특성을 나타냈으며, 전기화학적 사이클 테스트에서 재활용된 NMC는 충방전 사이클 동안 초기 용량의 95% 이상을 유지하였다. 뿐만 아니라 LLZTO 고체 전해질은 구조적 손상 없이 회수되었으며, 이를 재사용한 배터리 셀은 이온 전도성에서 초기 성능과 큰 차이가 없었다. SEM 분석 결과, 재생된 LLZTO의 미세구조는 초기 상태와 거의 동일하여, 침출 공정이 소재의 성능에 부정적인 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

산화물 기반 SSE와 활성 물질의 긴밀한 결합으로 인해, 기존의 용매 기반 분리 방식이 적용되기 어려운 경우가 많다. 특히, LLZTO와 같은 고체 전해질은 다른 전극과 공동 소결되기 때문에 물리적 분리 공정이 복잡하다. 반면, 황화물 기반 SSE는 상대적으로 낮은 용해 에너지를 가지므로 용매 기반 접근법이 적용될 수 있으나 황화물 전해질은 수분에 민감하기 때문에, 공정 중 엄격한 수분 제거가 필요하다. 뿐만 아니라 다양한 SSE (산화물, 황화물, 고분자)의 재활용 효율을 높이기 위해 혼합 공정 및 복합 용매 접근법에 대한 추가 연구가 필요하다. 구연산 외에도 친환경적이고 비용 효율적인 용매를 발굴하여, 전고체전지의 대규모 재활용 시스템에 적용할 수 있는 방안을 모색해야 하며, SSE와 활성 전극 간의 접합을 개선하여, 분리 및 재활용 공정에서의 효율성을 높일 수 있는 재료 공학적 접근이 필요하다. 전고체전지 재활용 기술은 현재 초기 단계에 있지만, 전고체 소재 특성 향상과 함께 빠르게 발전하고 있다. 각 기술은 전고체전지의 구조적 특성에 맞춘 맞춤형 접근이 필요하며, 이를 통해 경제적 및 환경적 이점을 극대화할 수 있다. 향후 연구는 전고체전지의 설계 단계에서부터 재활용을 고려한 구조적 개선과 친환경적 재활용 공정 개발에 중점을 두어야 할 것이다.

References

1. M. J. Kim and J. H. Ryu, Impact of drying temperature in high-loading positive electrode fabrication process for lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **27**(1), 40–46 (2024).
2. H. S. Jeon and J. H. Ryu, Improved cycle performance of high-capacity SiO_x negative electrodes with carbon nanotube conducting agents for lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **26**(3), 35–41 (2023).
3. Wang, Q. *et al.* Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources* **208**, 210–224 (2012).
4. Z. An, Y. Zhao, X. Du, T. Shi, and D. Zhang, Experimental research on thermal-electrical behavior and mechanism during external short circuit for LiFePO_4 Li-ion battery, *Appl. Energy*, **332**, 120519 (2023).
5. D. Ren, X. Feng, L. Liu, H. Hsu, L. Lu, L. Wang, X. He, and M. Ouyang, Investigating the relationship between internal short circuit and thermal runaway of lithium-ion batteries under thermal abuse condition, *Energy Storage Mater.*, **34**, 563–573 (2021).
6. M. Lee, J. You, K. Kang, J. Lee, and S. Bong, Understanding thermal runaway phenomena in overcharged lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **27**(2), 55–72 (2024).
7. R. Spotnitz and J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources*, **113**(1), 81–100 (2003).
8. N. Mao, T. Zhang, Z. Wang, and Q. Cai, A systematic investigation of internal physical and chemical changes of lithium-ion batteries during overcharge, *J. Power Sources*, **518**, 230767 (2022).
9. Z. Wang, J. Yuan, x. Zhu, H. Wang, L. Huang, Y. Wang, and S. Xu, Overcharge-to-thermal-runaway behavior and safety assessment of commercial lithium-ion cells with different cathode materials: A comparison study, *J. Energy Chem.*, **55**, 484–498 (2021).
10. Q. F. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, Z. Liang, and D. Yan, Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **178**, 682–688 (2015).
11. X. Yu, R. Chen, L. Gan, H. Li, and L. Chen, Battery safety: From lithium-ion to solid-state batteries, *Engineering*, **21**, 9–14 (2023).
12. L. Azhari, S. Bong, X. Ma, and Y. Wang, Recycling for all solid-state lithium-ion batteries, *Matter*, **3**(6), 1845–1861 (2020).
13. S. Nyamathulla and C. Dhanamjayulu, A review of battery energy storage systems and advanced battery management system for different applications: Challenges and recommendations, *J. Energy Storage*, **86**, 111179 (2024).
14. X. Ma, M. Chen, Z. Zheng, D. Bullen, J. Wang, C. Harrison, E. Gratz, Y. Lin, Z. Yang, Y. Zhang, (...), and Y. Wang, Recycled cathode materials enabled superior performance for lithium-ion batteries, *Joule*, **5**(11), 2955–2970 (2021).
15. M. Chen, Z. Zheng, Q. Wang, Y. Zhang, X. Ma, C. Shen, D. Xu, J. Liu, Y. Liu, P. Gionet, I. O'Connor, L. Pinnell, J. Wang, E. Gratz, R. Arsenault, and Y. Wang, Closed loop recycling of electric vehicle batteries to enable ultra-high quality cathode powder, *Sci. Rep.*, **9**, 1654 (2019).
16. Y. Gao, C. Wang, J. Zhang, Q. Jing, B. Ma, Y. Chen, and

- W. Zhang, Graphite recycling from the spent lithium-ion batteries by sulfuric acid curing-leaching combined with high-temperature calcination, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**(25), 9447–9455 (2020).
17. X. Ma, M. Chen, B. Chen, Z. Meng, and Y. Wang, High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**(24), 19732–19738 (2019).
 18. H. Zou, E. Gratz, D. Apelian, and Y. Wang, A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries, *Green Chem.*, **15**, 1183–1191 (2013).
 19. B. B. Owens, Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the twentieth century, *J. Power Sources*, **90**(1), 2–8 (2000).
 20. C. Julien, Lithium microbatteries. In: C. Julien and Z. Stoyanov, *Materials for Lithium-Ion Batteries*, **85**, 381–400, Springer, Dordrecht (2000). doi:10.1007/978-94-011-4333-2_19.
 21. Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, and C.-W. Nan, Oxide electrolytes for lithium batteries, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**(12), 3603–3623 (2015).
 22. P. Zhang, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi, Water-stable lithium ion conducting solid electrolyte of iron and aluminum doped NASICON-type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ion.*, **263**, 27–32 (2014).
 23. T. Okumura, S. Taminato, Y. Miyazaki, M. Kitamura, T. Saito, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, LISICON-based amorphous oxide for bulk-type all-solid-state lithium-ion battery, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(4), 3220–3229 (2020).
 24. C. Wang, K. Fu, S. P. Kammampata, D. W. McOwen, A. J. Samson, G. T. Hitz, A. M. Nolan, E. D. Wachsman, Y. Mo, V. Thangadurai, and L. Hu, Garnet-type solid-state electrolytes: Materials, interfaces, and batteries, *Chem. Rev.*, **120**(10), 4257–4300 (2020).
 25. J. Lu, Y. Li, and Y. Ding, Structure, stability, and ionic conductivity of perovskite $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x-y}\text{La}_y\text{TiO}_3$ solid electrolytes, *Ceram. Int.*, **46**(6), 7741–7747 (2020).
 26. L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, and Y. Lu, Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries, *Adv. Energy Mater.*, **8**(11), 1702657 (2018).
 27. P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, and X. Liu, Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries, *Front. Chem.*, **7** (2019).
 28. M. R. Johan, O. H. Shy, S. Ibrahim, S. M. Mohd Yassin, and T. Y. Hui, Effects of Al_2O_3 nanofiller and EC plasticizer on the ionic conductivity enhancement of solid PEO– LiCF_3SO_3 solid polymer electrolyte, *Solid State Ion.*, **196**(1), 41–47 (2011).
 29. L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10038–10069 (2016).
 30. A. J. Pearse, *Development of vapor-phase deposited three dimensional all-solid-state batteries*, Dissertation, University of Maryland, USA (2017).
 31. D. Liu, W. Zhu, Z. Feng, A. Guerfi, A. Vijh, and K. Zaghib, Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mater. Sci. Eng. B*, **213**, 169–176 (2016).
 32. W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, and Z. Sun, A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**(2), 1504–1521 (2018).
 33. G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, and P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, **575**, 75–86 (2019).
 34. T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz, Development of a recycling process for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **207**, 173–182 (2012).
 35. X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, and Z. Sun, A mini-review on metal Recycling from spent lithium ion batteries, *Engineering*, **4**(3), 361–370 (2018).
 36. L. Gaines, Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.*, **17**, e00068 (2018).
 37. E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, and Y. Wang, A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **262**, 255–262 (2014).
 38. W.-S. Chen and H.-J. Ho, Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods, *Metals*, **8**(5), 321 (2018).
 39. D. H. S. Tan, A. Banerjee, Z. Chen, and Y. S. Meng, From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries, *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 170–180 (2020).
 40. T. Wang, Z. Song, Y. Zhang, Y. Gao, L. Huang, S. Lin, and W. Luo, Direct recycling of shorted solid-state electrolytes enabled by targeted recovery, *Energy Storage Mater.*, **52**, 365–370 (2022).
 41. A. I. Waidha, A. Salihovic, M. Jacob, V. Vanita, B. Aktekin, K. Brix, K. Wissel, R. Kautenburger, J. Janek, W. Ensinger, and O. Clemens, Recycling of all-solid-state Li-ion batteries: A case study of the separation of individual components within a system composed of LTO, LLZTO and NMC, *ChemSusChem*, **16**(13), e202202361 (2023).