



국내 이차전지 산업 현황 및 취급 화학물질 관리방안(Ⅰ)

OSHRI

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



연구보고서

국내 이차전지 산업 현황 및 취급 화학물질 관리방안(Ⅰ)

이광용·장미연·전현진

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



요약문

- 연구기간 2022년 1월 ~ 2022년 11월
- 핵심단어 이차전지, 리튬이온전지
- 연구과제명 국내 이차전지 산업 현황 및 취급 화학물질 관리방안(Ⅰ)

1. 연구배경

미래 산업은 전기자동차, 무선평전제품, 로봇, 드론 등 이차전지에 의해 많은 사물이 움직이는 시대로 예측하고 있다. 전 세계적으로 탄소중립과 친환경이 대두되면서 이차전지 시장이 큰 폭의 성장세를 보이고 있다. 국내에서도 정부와 민간 기업이 이차전지 산업을 차세대 먹거리 산업으로 여겨 연구와 기술개발에 전폭적으로 투자하고 있다.

현재까지 이차전지 산업의 소재 및 부품 등에 대한 기술 개발 연구 혹은 화재·폭발과 같은 사고의 위험성에 대한 연구가 주로 이루어져 왔으며, 노동자의 건강보호 등 산업보건학적 측면에서의 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이차전지 산업의 순환 구조 및 산업별 공정파악, 취급 화학물질의 정보 확보를 통해 노동자의 건강을 보호하기 위한 근거자료를 마련하고자 한다.

2. 주요 연구내용

본 연구에서는 국내 이차전지 산업의 현황 및 취급 화학물질을 파악하기 위해 문헌고찰 및 32개의 국내 사업장 현장 조사를 실시하였다.

1) 국내 이차전지 산업 분류

이차전지 산업은 일반적으로 4개의 핵심 소재산업 (양극재, 음극재, 분리막, 전해질)과 배터리 제조산업으로 분류된다. 본 연구에서는 문헌조사 및 현장조사를 바탕으로 산업보건학적 측면을 고려하여 이차전지 산업을 리튬, 양극 활물질, 음극 활물질, 분리막, 전해액, 도전재, 바인더, 양·음극 박막 및 배터리 제조업 그리고 배터리 재생업의 10개의 산업군으로 분류하였다.

2) 이차전지 산업별 공정 및 취급 화학물질

국내 이차전지 산업은 대부분 자동화 공정이며 원료 투입과 포장 공정에서 노동자의 수작업이 이루어지고 있었다. 대부분의 산업 (리튬, 양극 활물질, 음극 활물질, 리튬 염, 분리막, 도전재, 배터리 제조업 및 재생업)이 금속 분말을 원료로 사용하거나 생산 제품이 분말 형태로 노동자가 금속 분말에 노출이 가능하다.

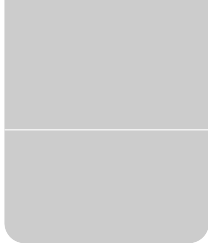
리튬이온 이차전지의 주요 원재료는 리튬, 니켈, 코발트, 망간, 흑연 등이며 주로 분말 형태로 사용된다. 또한 공정상에서 황산, 염산 등의 산 용액과 수산화나트륨 등의 염기성 용액 및 다양한 용매(디클로로메탄 및 카보네이트계 열 용매 등)가 사용되고 있다.

3. 연구 활용방안

본 연구를 바탕으로 2차년도 연구에서 이차전지 산업의 노출 실태를 파악하고 법적 테두리 밖에 있는 화학물질을 관리하는 방안을 마련하는데 활용하고자 한다.

4. 연락처

- 연구책임자 : 산업안전보건연구원 직업환경연구실 연구위원 이광용
 - ☎ 052) 703. 0895
 - E-mail : withyou123@kosha.or.kr



목 차

I. 서론	1
1. 연구배경	3
2. 연구목적	5
II. 연구방법	7
1. 연구범위	9
2. 이차전지 산업분류 및 현황	9
3. 리튬이온전지 기본원리	11
III. 연구결과	13
1. 국내 이차전지 산업 분류	15
2. 이차전지 산업별 공정 및 취급 화학물질	29

IV. 결론	73
1. 국내 이차전지 산업 현황	75
참고문헌	79

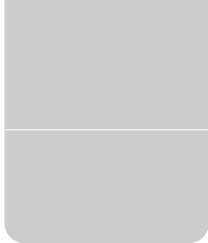
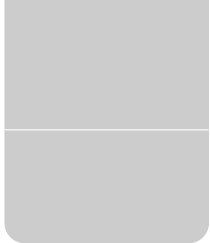


표 목차

〈표 Ⅱ-1〉 리튬이온전지 세계시장 점유율, %	10
〈표 Ⅱ-2〉 리튬이온전지 수출 및 수입현황, 백만불	11
〈표 Ⅲ-1〉 리튬 제조 공정 취급 물질	29
〈표 Ⅲ-2〉 전구체원료 제조 공정 취급 물질	33
〈표 Ⅲ-3〉 전구체 제조 공정 취급 물질	36
〈표 Ⅲ-4〉 양극 활물질 제조 공정 취급 물질	38
〈표 Ⅲ-5〉 음극 활물질 제조 공정 취급 물질	43
〈표 Ⅲ-6〉 분리막 제조 공정 취급 물질	45
〈표 Ⅲ-7〉 전해액 제조 공정 취급 물질	49
〈표 Ⅲ-8〉 CNT 제조 공정 취급 물질	54
〈표 Ⅲ-9〉 바인더 제조 공정 취급 물질	57
〈표 Ⅲ-10〉 박막 제조 공정 취급 물질	59
〈표 Ⅲ-11〉 배터리 재생 공정 취급 물질	67

그림목차

[그림 II-1] 국내 전지 산업의 분류	10
[그림 II-2] 전기자동차용 이차전지 시장점유율, %	11
[그림 II-3] 리튬이온이차전지 전극의 산화환원 반응	12
[그림 III-1] 이차전지 산업 분류	16
[그림 III-2] 양극 활물질의 결정구조	18
[그림 III-3] 양극 활물질 산업 구조	19
[그림 III-4] 흑연과 실리콘 음극재의 결정구조	20
[그림 III-5] 음극 활물질 산업 구조	21
[그림 III-6] 분리막 산업 구조	22
[그림 III-7] 제조공정에 따른 분리막 형태 (a)건식분리막 (b)습식분리막	22
[그림 III-8] 전해액 산업 구조	24
[그림 III-9] 도전재 산업 구조	25
[그림 III-10] SBR 바인더 산업 구조	26
[그림 III-11] 박막 산업 구조	27
[그림 III-12] 리튬 제조업 공정흐름도	30
[그림 III-13] 전기투석막을 이용한 수산화리튬 제조	32
[그림 III-14] 전구체 원료 제조업 공정흐름도	34
[그림 III-15] 양극 활물질 제조업 공정흐름도	42
[그림 III-16] 음극 활물질 제조업 공정흐름도	43
[그림 III-17] 분리막 제조업 공정흐름도	46



그림목차

[그림 III-18] 전해액 제조업 공정흐름도	50
[그림 III-19] 도전재 제조업 공정흐름도	53
[그림 III-20] SBR 바인더 제조업 공정흐름도	57
[그림 III-21] 박막 제조업 공정흐름도	60
[그림 III-22] 배터리 제조업 공정흐름도	63
[그림 III-23] 극판 적층 방법 (좌) Z스태킹 (중) 스택킹 (우) 와인딩	65
[그림 III-24] 배터리 재생업 공정흐름도	68

I. 서론

.....

I. 서론

1. 연구배경

미래 산업은 전기자동차, 무선가전, 에너지저장장치, 로봇, 드론, 전기선박 등 에너지 저장장치를 사용한 전동화 (electrification), 무선화 (cordless)가 핵심으로 이차전지 (rechargeable battery, storage battery, secondary cell)에 의해 많은 사물이 움직이는 시대를 예측하고 있다. 전지 (battery)를 크게 분류하면 물리적 전지, 화학적 전지 그리고 바이오 전지로 구분할 수 있다. 물리적 전지는 태양이 빛에너지나 원자력 등의 열에너지를 이용하여 전기 에너지를 생산하는 방식의 전지이며, 화학적 전지는 물질의 산화와 환원반응을 이용하여 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 방법을 이용하는 전지로서 일차전지 (primary battery), 이차전지 그리고 연료전지 (fuel cell)로 구분하고 있다. 바이오 전지는 효소 혹은 전기를 생성시킬 수 있는 미생물을 바이오 촉매 (biocatalysts)로 사용하여 화학반응에서 생성되는 전자를 전극을 통하여 외부로 끌어냄으로써 전기에너지를 생산하는 방법이다.

화학적 전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 저장해 두었다가 필요할 때에 전기에너지를 사용하도록 고안되었다. 일차전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 방전만이 가능한 일회용 전지를 말하며 리튬계의 LiMn과 알칼라인 (alkaline)계의 AlMn 등이 있으며, 이차 전지는 반복적인 충·방전을 통해 전기에너지와 화학에너지를 상호 교환하여 반영구적으로 사용 가능한 전지로서 충전식 전지 (rechargeable battery)로도 정의된다. 이차전지는 acid, alkaline 그리고 lithium 계로 구분할 수 있으며 acid 계의 납축전지, 알칼라인 계의 니켈카드뮴 (Ni-Cd), 니켈아연 (Ni-Zn), 리튬수소 (Ni-MH) 그리고 리튬 계는 리튬금속 (lithium metal, LMB), 리튬이온 (lithium ion, LIB), 리튬폴리머 (lithium polymer, LIPB)가 대표적이며 연

료전지에는 수소연료가 해당된다(KISTEP, 2020).

이차전지의 발달사를 보면 1859년 프랑스의 물리학자 가스통 플랑테가 납과 황산을 이용하여 최초의 이차전지인 납축전지를 발명하였다. 납축전지는 상용화된 이후부터 현재까지 군사용, 자동차 배터리 등 다양한 산업에 광범위하게 사용되고 있으나 무겁고 에너지 저장밀도가 낮은 단점을 가지며 1899년 개발된 니켈카드뮴 전지는 에너지 저장밀도가 낮고 카드뮴의 유해성 및 메모리효과 (방전이 충분하지 않은 상태에서 재충전시 전지의 실질용량이 감소하는 현상) 등으로 사용량이 감소 추세이며, 1990년대 일본에서 개발된 리튬수소 전지는 많은 발전을 이루었으나 에너지밀도가 낮다(May, 2018, 정영민, 2010). 이후 기존전지 대비 에너지 밀도가 3배 높고 가벼운 리튬이온 전지가 개발되어 사용량이 급증하고 있다. 그러나 전기자동차, 전자산업 등에서 대용량의 이차전지의 수요가 증가함에 따라 기존의 제품인 납축전지, 니켈카드뮴전지, 리튬이온전지는 에너지 밀도, 사용시간, 부피 등의 경제성, 활용성 등의 문제점이 나타났고 이 문제점의 한계를 극복하고자 리튬폴리머 등 차세대전지에 대한 기술개발 추진되고 있다(KISTEP, 2020).

중국은 2019년 리튬이온배터리에 대한 산업표준을 발표하였다. 산업표준은 중국의 이차전지 산업구조, 생산 공정의 안정성 및 직업 건강에 관한 내용 포함하고 있으며(Ganlin Pu, 2021) 미국산업안전보건청 (Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서는 리튬 배터리의 화재·폭발 위험성 및 안전조치 사항(OSHA, 2019)을 배포하여 이차전지에 대한 위험성 및 사고예방 방안 등에 대한 자료를 제공하고 있으나 보건학적 측면의 자료는 찾을 수 없었다. 1995년 NREL (National Renewable Energy Laboratory)의 Vimmerstedt 등이 이차전지의 화학물질 및 건강상의 위해성에 대해 이야기 하고 있으나(Laura J. Vimmerstedt, 1995) 이 자료는 약 30년 전 자료로 현재 이차전지 사업장에서 취급하는 화학물질과는 일치하지 않는 부분이 있다.

휴대폰, 노트북 등 스마트 IT기기의 소형 이차전지 시장의 성장과 더불어

국제적인 탄소배출 규제로 인해 전기자동차, 태양광을 이용한 에너지저장장치와 같은 중대형 이차전지 산업이 급성장함에 따라 이차전지의 기술적 발전과 함께 사용량도 급증하고 있다. 그러나 이차전지 산업의 형태, 대상공정 및 취급 화학물질에 대한 자료는 매우 미흡하여 이차전지 산업 전반에 대한 조사가 필요한 시점이다.

2. 연구목적

국내 이차전지 관련 산업은 정부의 산업육성을 위한 지원과 민간의 투자 등으로 매우 빠른 속도로 발전하고 있으나 현재까지 이차전지 산업의 소재 및 부품 등에 대한 기술 개발 연구 혹은 화재·폭발과 같은 사고에 의한 위험성에 대한 연구가 주로 이루어져왔으며 노동자의 건강보호 및 보건조치 사항에 대한 연구는 거의 이루진 바 없다.

본 연구에서는 이차전지 산업이 새로운 유해위험 발생 가능 산업으로 등장함에 따라 이차전지 산업의 순환 구조 및 산업별 공정파악, 취급 화학물질의 정보 확보 등으로 노동자 건강보호를 위한 근거 자료를 마련하고자 한다.

II. 연구방법



II. 연구방법

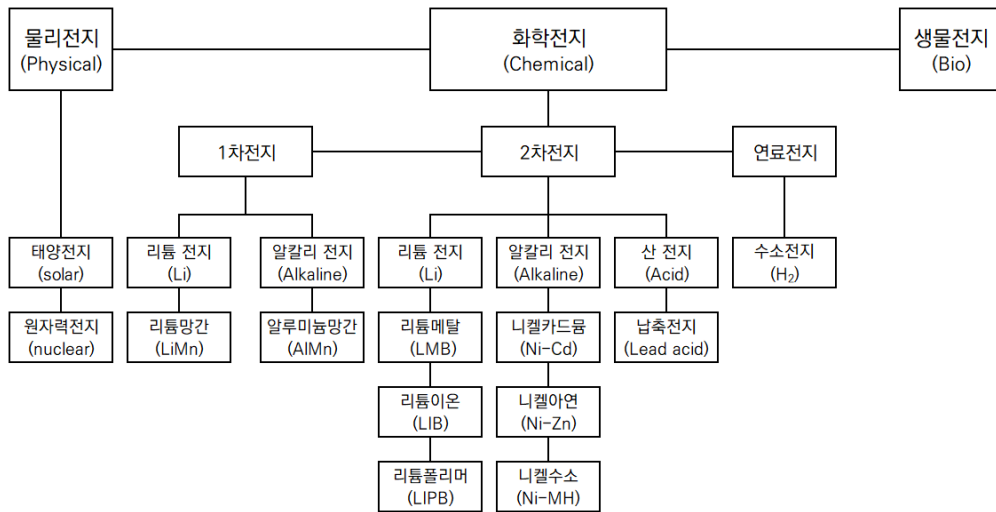
1. 연구범위

본 연구는 국내 이차전지 산업의 현황 및 취급 화학물질에 대한 평가 및 관리방안을 제시하기 위해 2022년부터 3년간 추진하는 연구이다. 이번 1년차의 연구에서는 국내 이차전지 산업별 구조에 대한 다이어그램을 작성하고 문헌 고찰 및 사업장 현장 조사를 실시하여 전지 제조업에 대한 각 소재 산업별 공정을 파악하고 취급 화학물질의 종류 및 유통실태를 파악하고자 한다.

2. 이차전지 산업분류 및 현황

1) 이차전지 산업분류

국내 전지산업은 그림 II-1과 같이 물리적 전지, 화학적 전지 그리고 바이오 전지 관련 산업으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 이차전지 분야 중 신재생에너지 보급 확대 등으로 인해 산업규모가 급성장하고 있는 리튬이온전지를 중심으로 연구를 추진하고자 한다. 일반적으로 리튬이온전지 산업은 배터리를 제조하는 전방산업과 핵심 4대 소재산업인 양극재 (cathode material), 음극재 (anode material), 분리막 (separator) 그리고 전해질 (electrolyte) 산업을 후방산업으로 분류하고 있다.



[그림 II-1] 국내 전지 산업의 분류

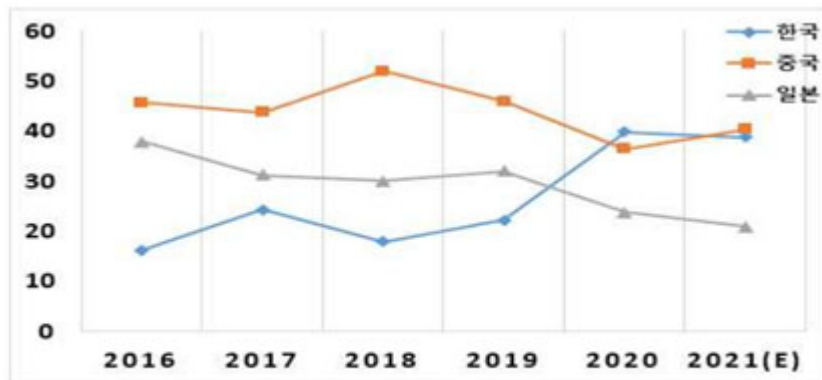
2) 국내 리튬이온전지 산업현황(정부 관계부처 합동자료)

2021년 정부 관계부처 합동으로 발표한 “2030년 이차전지 산업 (K-Battery) 발전전략”에 따르면 IT 기기용 이차전지는 2011년부터 세계1위를 유지하고 있으며 전기자동차용 중대형 이차전지는 2021년 기준으로 1위는 중국, 2위는 한국인 것으로 발표하였다(표 II-1, 그림 II-2).

〈표 II-1〉 리튬이온전지 세계시장 점유율, %

구분	2019년	2020년	2021년 4월
정보통신기술 (IT)	46.79(1위)	45.0(1위)	44.5(1위)
전기자동차 (EV)	22.1(3위)	39.8(1위)	38.7(2위)
에너지저장시스템(ESS)	66.5(1위)	70.5(1위)	72.7(1위)
합계	34.3(1위)	44.1(1위)	43.6(1위)

출처 : 정부 관계부처 합동자료 (2021)



출처 : 정부 관계부처 합동자료(2021)

[그림 II-2] 전기자동차용 이차전지 시장점유율, %

리튬이온전지의 국내외 생산능력은 5년간 4배 수준으로 확대되었고 표 II-2의 수출입 현황을 보면 수출량은 2016년에 23.3억불에서 2020년에 48.8억불로 증가하였으며 수입은 2016년 4.0억불에서 2020년 16.3억불로 증가하여 수출과 수입 모두 5년 연속 증가하였다(관계부처 합동자료, 2021).

〈표 II-2〉 리튬이온전지 수출 및 수입현황, 백만불

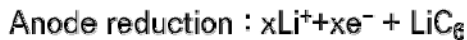
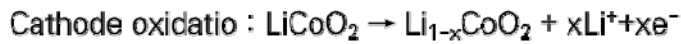
	2016년	2017년	2018년	2019년	2020년
수출	2,328	3,518	4,388	4,678	4,879
수입	395	671	1,225	1,249	1,633

출처 : 정부 관계부처 합동자료(2021년)

3. 리튬이온전지 기본원리

리튬이차전지는 양극재, 음극재, 분리막 그리고 전해질에 전극단자 등을 이용하여 배터리 셀 (battery cell), 모듈 (battery module) 그리고 배터리 팩 (battery pack) 순서로 조립하여 완제품으로 제조된다.

리튬이차전지의 원리는 산화환원의 원리를 이용한다. 음극재인 Li_xC 가 전자와 리튬 이온을 제공하고 자신은 산화반응을 하며, 양극재인 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 는 전자와 리튬이온을 제공받아 자신은 환원반응을 한다. 이차전지를 충전하게 되면 양극재에 포함된 리튬 이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 층상구조의 음극재 사이로 삽입되며, 방전 시 음극재에 삽입되어 있던 리튬이온이 다시 양극으로 이동함에 따라 전지가 작동하게 된다. (이승원, 2010, 이재원, 2014).



출처 : 포스코케미칼(www.poscochemical.com)

[그림 II-3] 리튬이온이차전지 전극의 산화환원 반응

Ⅲ. 연구결과

.....

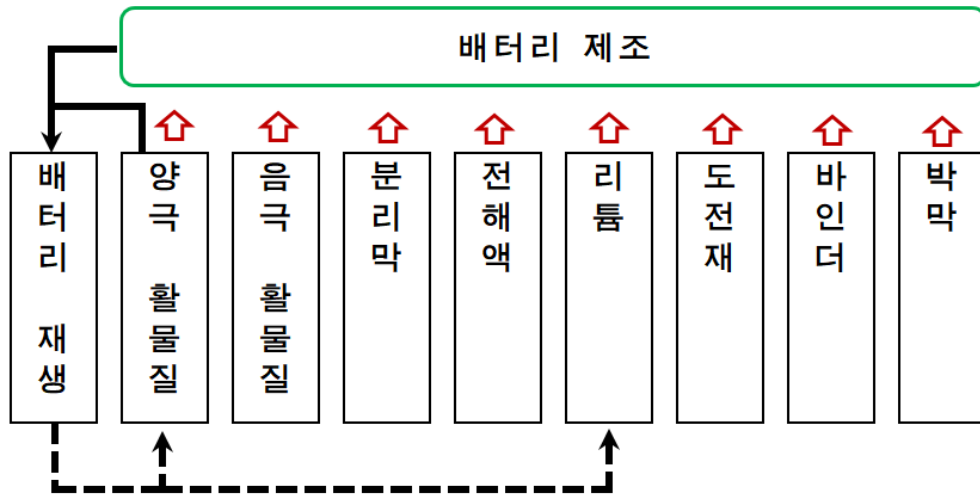
III. 연구결과

1. 국내 이차전지 산업 분류

국내 이차전지 산업의 구조, 공정 및 원료·생산품의 유통경로를 확인하기 위해 배터리 제조 2개 사업장과 30개의 소재 사업장을 방문하였다.

이차전지 산업은 일반적으로 4개의 핵심 소재산업 (양극재, 음극재, 분리막, 전해질)과 배터리 제조산업으로 분류한다. 각 산업의 세부 구조는 다음과 같다. 양극재는 배터리의 용량과 출력을 결정하며 배터리 생산원가의 약 40%를 차지하는 핵심 소재로 양극 활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 양극 박막에 코팅하여 생산한다. 음극재는 양극에서 충전 시 방출되는 리튬이온을 저장했다가 다시 방출하며 전기에너지를 발생시키는 역할을 하며 음극 활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 음극 박막에 코팅하여 생산한다. 분리막은 배터리 내부에서 양극과 음극을 분리하고 리튬이온만 이동할 수 있는 통로의 역할을 하며 주로 폴리올레핀계의 다공성막을 사용한다. 전해질은 리튬이온의 이동 통로로 현재 이차전지 산업에서는 전해질 염을 비수계 유기용매에 혼합하여 제조한 전해액을 주로 사용한다. 배터리 제조는 양극재와 음극재를 분리막에 도포하여 케이스에 삽입 후 전해액을 주입하여 제조하며 배터리 재생은 배터리에 사용된 유가 금속을 회수하는 산업이다.

본 연구에서는 국내 산업 현황 및 산업보건학적 측면을 고려하여 이차전지 산업을 리튬 (lithium), 양극 활물질 (cathode active material), 음극 활물질 (anode active material), 분리막 (separator), 전해액 (electrolyte), 도전재 (conductor), 바인더 (binder), 양·음극 박막 (thin film) 및 배터리 제조업 (battery manufacturing) 그리고 배터리 재생업 (battery recycling)으로 세분화하여 총 10개 산업으로 분류하였다 (그림 III-1).



[그림 III-1] 이차전지 산업 분류

1) 리튬산업

리튬은 1817년 스웨덴의 요한 아우구스트 아르프벳손 (Johan August Arfwedson)에 의해 리튬의 존재를 확인되었으며 원자번호는 3이다. 이후 영국의 윌리엄 토머스 브란드 (William Thomas Brande)와 험프리 데이비 (Sir Humphry Davy)가 산화리튬 (Li_2O)의 전기분해 과정을 통해 순수한 리튬을 얻는 데에 성공했으며 이후 독일 금속회사 Deutsche Metallgesellschaft (현재 GEA Group)가 1923년 염화리튬 (LiCl)과 염화칼륨 (KCl)의 용액을 전기분해 방법으로 리튬의 상업적 생산을 시작했다(김대원, 2019, 위키백과, 2022).

리튬은 이차전지에서 전하 용량을 결정하기 위해 사용되며 리튬전지의 비약적인 발전으로 인해 우리나라를 비롯한 중국, 일본 등 많은 나라에서 사용량의 증대되고 있다(김대원, 2019). 이차전지 산업에서는 탄산리튬 (lithium carbonate, Li_2CO_3)과 수산화리튬 (lithium hydroxide, LiOH)을 황산니켈 육수화물 (nickel sulfate hexahydrate), 황산코발트 (cobalt sulfate), 황산망간 (manganese sulfate) 등과 혼합하여 양극 활물질 (cathode active

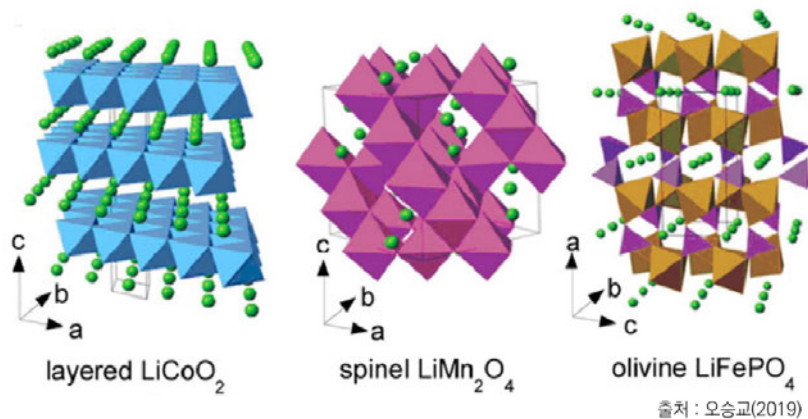
material) 제조에 사용한다. 또한, 전해질 염으로 사용되는 육불화인산리튬 (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6)은 탄산리튬과 불화수소 (hydrogen fluoride, HF), 5염화인 (phosphorus pentachloride, PCl_5)을 반응시켜 제조하며 그 외에도 다양한 리튬 염 (lithium salt)을 제조하여 전해액의 첨가제로 사용한다.

리튬의 제조방법은 광산 및 염호에서 원료를 공급받아 제조하거나 배터리 재생업에서 회수한다. 현재 국내 이차전지 산업에서 주로 사용되는 리튬은 수산화리튬과 탄산리튬으로 대부분 호주, 중국 등 해외 수입에 의존하고 있으며, 최근 국내업체가 해외에서 원료를 공급받아 탄산리튬과 수산화리튬을 생산하기 시작하였고 일부 업체에서는 배터리 재생을 통해 리튬을 회수하여 사용하고 있다.

2) 양극 활물질 산업

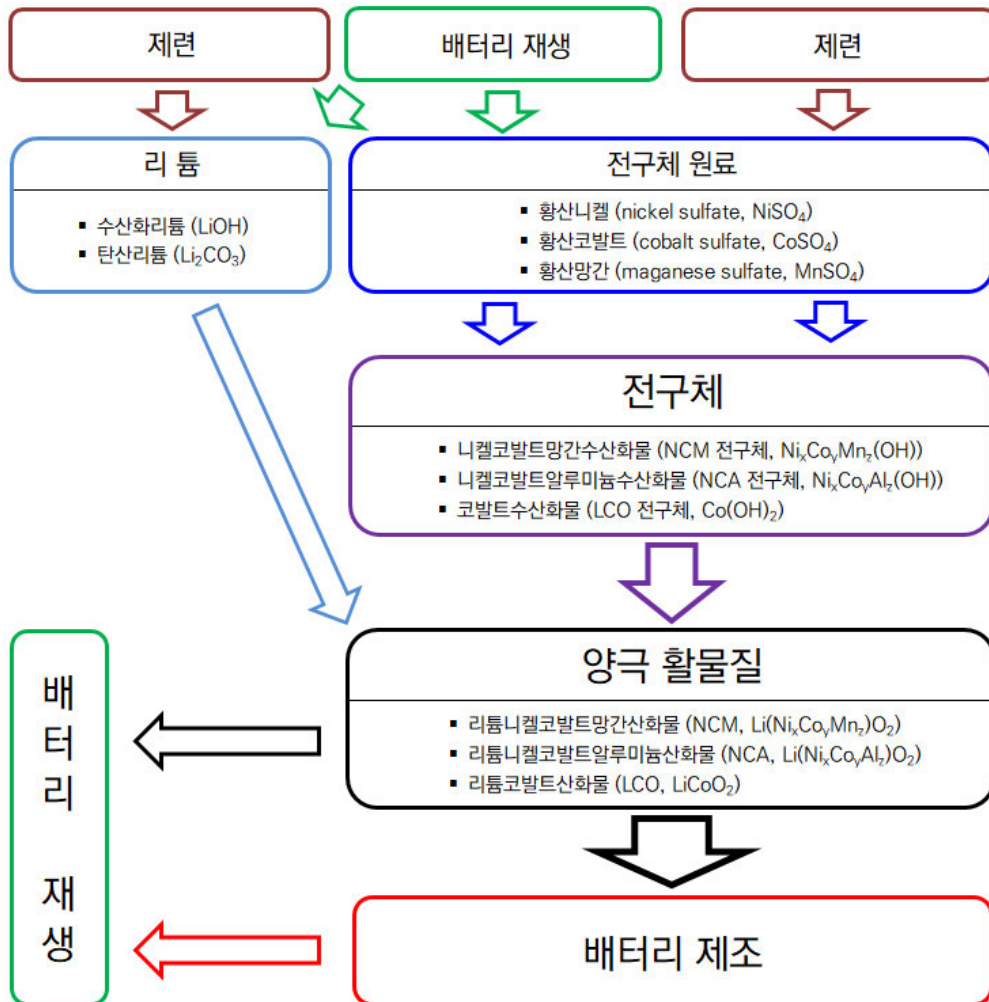
양극 활물질은 전지의 양극에서 전극반응에 관여하는 물질로 리튬 산화물과 전구체¹⁾ (precursor)의 혼합물로 구성된다. 양극 활물질은 결정구조에 따라 층상 (layered)계, 스핀넬 (spinel)계, 올리핀 (olivine)계 등으로 분류한다. 층상계의 대표적 물질은 리튬코발트 산화물 (LCO, LiCoO_2), 리튬니켈 산화물 (LNO, LiNiO_2)과 리튬금속 산화물 (NCM, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$)이 대표적 물질이며 스핀넬계는 리튬망간 산화물 (LMO, LiMn_2O_4) 그리고 올리핀계는 리튬인산철 (LFP, LiFePO_4)이 대표적 물질이다. 한편으로 양극재는 1원계 활물질, 3원계 활물질 그리고 사방정계 (ortho rhombic) 활물질로 부분하고 있으며 1원계 활물질은 LCO, LNO, LMO가 있으며 3원계는 NCM, $\text{NCALi}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, 사방정계는 LFP가 대표적인 물질이다(이재원, 2014).

1) 전구체란 최종물질이 만들어지기 이전 단계의 물질을 의미한다.



[그림 III-2] 양극 활물질의 결정구조

국내 양극 활물질 산업은 다음 그림 III-3과 같다. 제련, 배터리 재생업 및 화학 산업에서 원료를 공급받아 전구체 원재료인 황산니켈육수화물, 황산코발트, 황산망간, 인산철 (Iron(III) phosphate, FePO_4), 황산알루미늄 (aluminium sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 등을 제조하고 이를 혼합하여 NCM, NCA 등의 전구체를 제조한다. 양극 활물질 산업은 전구체 원료, 전구체 및 활물질 제조 공정으로 분류할 수 있으며 제조된 양극 활물질은 배터리 제조업체로 공급되어 양극재의 원료로 사용되고 배터리 제조업체에서 발생하는 폐배터리의 재생을 통해 다시 원료를 공급받는 순환구조를 이루고 있다.

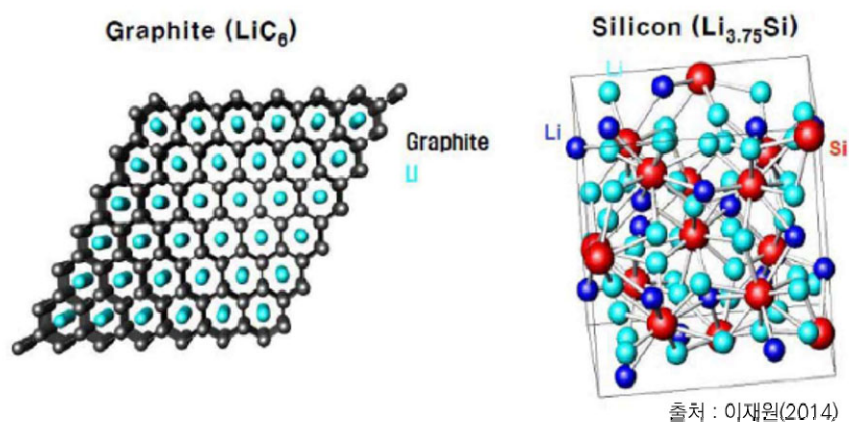


[그림 III-3] 양극 활물질 산업 구조

3) 음극 활물질 산업

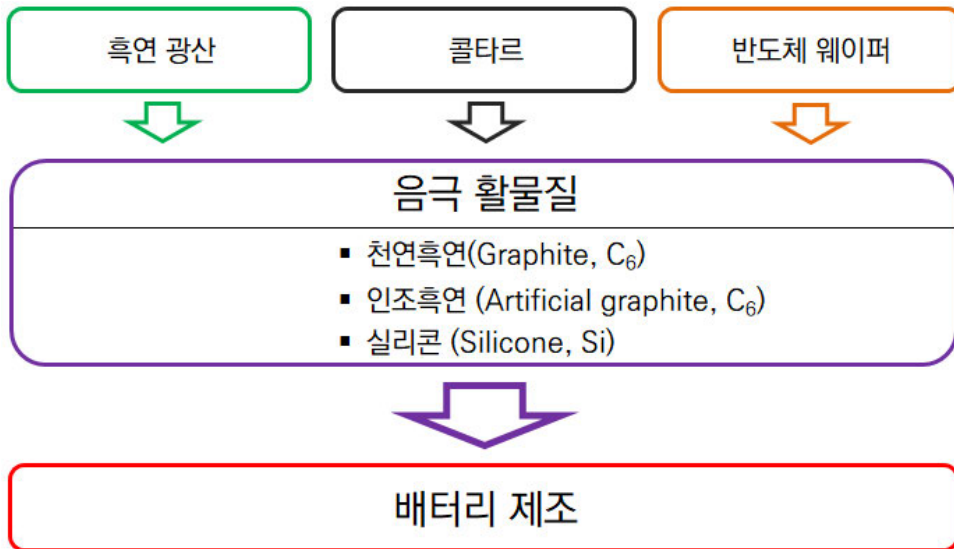
리튬이온전지용 음극 활물질은 전지의 음극에서 전극반응에 관여하는 물질로 탄소계 (C₆)와 실리콘계 (Si)로 나뉘며 탄소계는 천연흑연이나 인조흑연을 소재로 사용한다. 탄소계 물질은 리튬을 함유하고 있지는 않지만 리튬원자가 존재할 수 있는 공간을 제공하며 충·방전 효율이 우수하고 낮은 반응전압을 갖고 있어

음극 활물질의 대부분을 차지하고 있다. 그러나 이론용량이 372mAh/g으로 고용량 전지에 사용하기에는 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 실리콘계 소재가 개발되었으나 충·방전 과정에서 실리콘의 부피의 변화가 발생하는 문제점이 있다 (이재원, 2014). 탄소계 외 실리콘계의 한계를 극복하기 위한 방법으로 두 소재를 혼합하여 연구되어지고 있다. 현재 국내의 음극 활물질 생산은 주로 천연흑연을 사용하며 인조흑연을 이용한 음극 활물질 생산은 상용화를 추진 중이고 실리콘계의 소재는 시험 단계에 있다.



[그림 III-4] 흑연과 실리콘 음극재의 결정구조

국내 음극 활물질 산업은 다음 그림 III-5와 같다. 천연 흑연은 광산을 통해 공급되며 인조 흑연은 콜타르를 가공하여 생산하고 실리콘은 반도체 웨이퍼를 가공하여 생산한다. 생산된 음극 활물질은 배터리 제조업체로 공급되어 음극재의 재료로 사용한다.



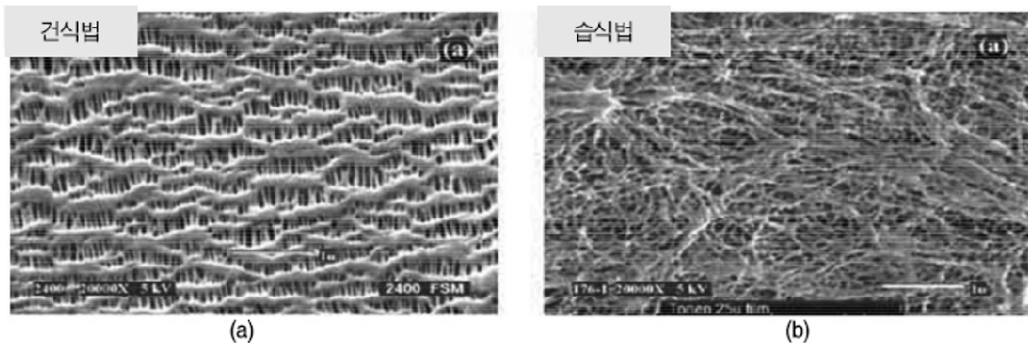
[그림 III-5] 음극 활물질 산업 구조

4) 분리막 (Separation membrane) 산업

분리막은 배터리 내부에서 양극과 음극의 물리적 접촉을 막아주고 리튬이 이동할 수 있는 수 마이크로의 미세기공이 있는 다공성 폴리 올리핀계의 필름(김상우, 2014)으로 또한 배터리 내부에서 발생 가능한 부산물이나 이물질들을 차단하며 내부 온도 상승 시 리튬이온의 이동을 차단하여 쇼트발생을 방지하기도 한다. 리튬이온이차전지에 사용되는 분리막은 주로 절연 특성이 뛰어난 고분자 소재인 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP) 등의 폴리 올리핀계 소재를 사용하며 건식 공법과 습식공법으로 필름을 제조하고 세라믹으로 코팅하여 제조한다.(그림 III-6). 건식공법은 원재료를 녹여 만든 필름을 일정 온도에서 종횡으로 연신하여 기공을 만드는 방법이며 습식공법은 원재료에 첨가제인 왁스, 파라핀, 또는 오일을 혼합하여 필름을 제조한 후 디클로로메탄(dichloromethane) 용액에 필름을 통과시켜 함유된 첨가제를 제거하여 기공을 제조하는 방법으로 건식공법에 비해 필름의 탄성, 두께, 기공 크기의 균일성 등이 우수하다(그림 III-7).



[그림 III-6] 분리막 산업 구조

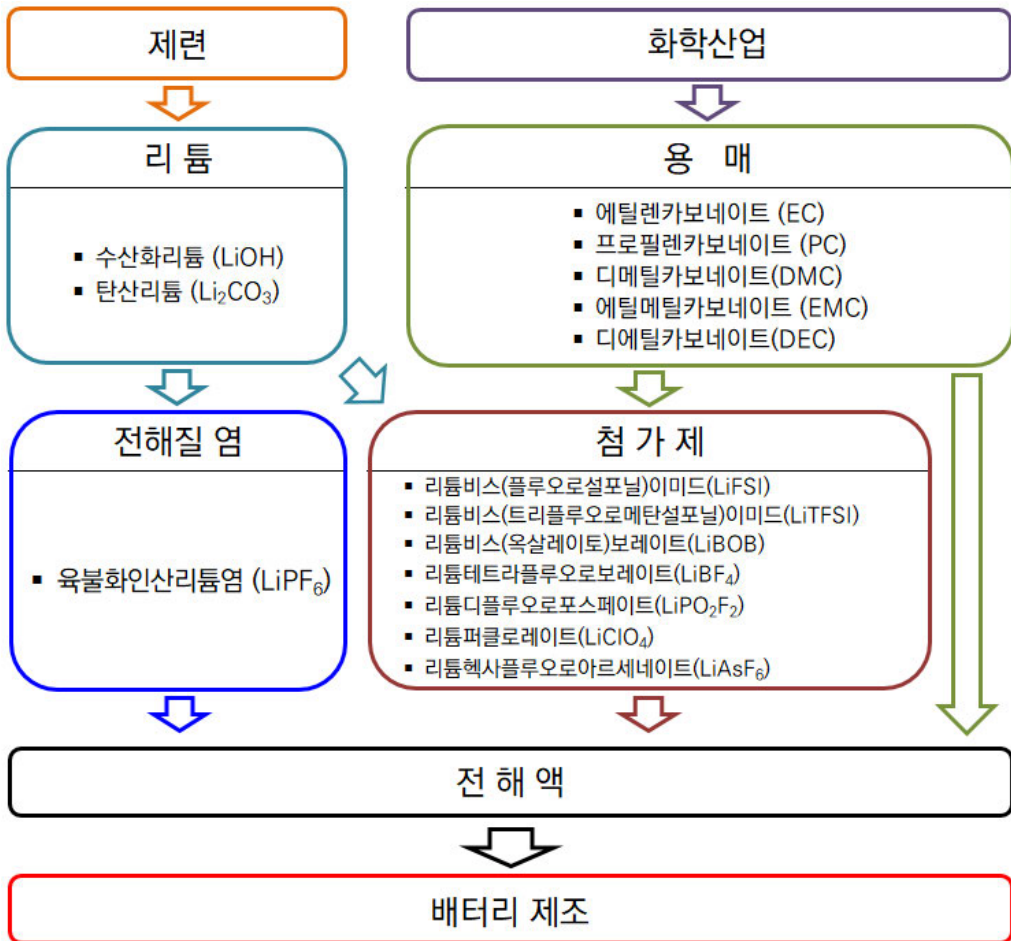


출처 : KIST 이차전지센터(2010)

[그림 III-7] 제조공정에 따른 분리막 형태 (a)건식분리막 (b)습식분리막

5) 전해액 (Electrolyte) 산업

전해액은 리튬이온을 양극과 음극 사이를 안정적으로 이동시키는 매개체로 전해질 염, 용매 그리고 첨가제로 구성되어 있으며 제조된 전해액은 배터리 제조업으로 공급된다(그림 III-8). 전해질 염과 첨가제로 사용되는 리튬염은 수산화리튬 및 탄산리튬을 원료로 하여 불화수소와 다양한 용매를 혼합하여 제조한다. 전해질 염은 전기음성도가 큰 염을 사용하여 리튬을 잘 용해시키는 것이 중요하며 주로 육불화인산리튬염 (lithium hexafluorophosphate, LiPF_6)을 사용한다. 용매는 리튬 염에 대한 용해도 큰 비수계 유기용매를 주로 사용하며 고리형 카보네이트 (cyclic carbonate)인 에틸렌카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트 (propylene carbonate, PC)와 사슬형 카보네이트 (linear carbonate)인 디메틸카보네이트 (dimethyl carbonate, DMC), 디에틸카보네이트 (diethyl carbonate, DEC), 에틸메틸카보네이트 (ethyl methyl carbonate, EMC)가 주로 사용된다. 첨가제 (additive)는 양극이나 음극의 표면에 보호막을 형성하며 배터리의 성능 향상 및 안전성을 위해 사용되며 LiAsF_6 (lithium hexafluoroarsenate(V)), LiClO_4 (lithium perchlorate), LiBF_4 (lithium tetrafluoroborate), LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) -imide), LiBOB (lithium bis(oxalate)borate), LiFSI (lithium bis (fluorosulfonyl)imide)등이 제품의 특성에 따라 달리 사용된다.

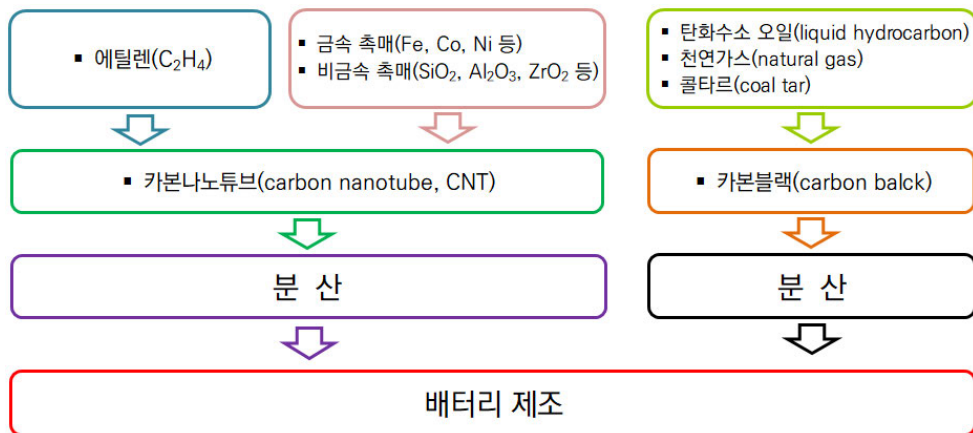


[그림 III-8] 전해액 산업 구조

6) 도전재 (conductive additive) 산업

도전재는 양극 활물질과 음극 활물질 사이에서 전자의 이동을 촉진시키는 탄소분말로 과거에는 카본블랙 (carbon black) 이 주로 사용되었으나 현재는 카본나노튜브 (carbon nanotube, CNT)의 사용량이 증가하는 추세이다. 도전재 산업의 구조는 그림 III-9와 같다. 카본블랙은 탄화수소의 불완전 연소 혹은 열분해로 생성되고 CNT는 에틸렌의 탄소와 수소를 분리시킨 후 촉매제를 이용하여 CNT를 성장시켜 제조하며 single-walled CNT (SWCNT),

dual-walled CNT (DWCNT) 그리고 multi-walled CNT (MWCNT)로 구분된다. 국내 이차전지 산업에서 도전재는 SWCNT와 MWCNT를 제품 특성에 맞게 사용하고 있으며 SWCNT가 MWCNT 보다 약 20배 이상 우수한 성능을 보인다. 국내에서는 MWCNT가 제조되고 있으며 SWCNT는 러시아에서 독점 제조되고 있다. CNT는 펠릿, 타블릿 및 분말 형태로 생산되며 필요에 따라 파쇄공정을 거치고 카본블랙은 분말형태로 생산된다. 양극재에 사용되는 도전재는 n-methylpyrrolidone (NMP)에 분산하며 음극재용 도전재는 물에 분산하여 사용한다(그림 III-9).



[그림 III-9] 도전재 산업 구조

7) 바인더 (Binder) 산업

바인더는 전극을 물리적으로 안정화하는 역할을 한다. 바인더는 양극 및 음극 활물질과 혼합하여 충·방전 과정에서 리튬이온에 의해 활물질과 도전재간의 결합이 느슨해지는 것을 방지하는 목적으로 사용한다. 바인더는 수계와 용제계 바인더로 분류하고 있다. 용제계 바인더는 용매인 NMP에 polyvinylidene fluoride (PVDF)를 첨가하여 사용하며, 수계 바인더는 물을 용매로 하여 styrene-butadiene rubber (SBR)와 carboxy methyl cellulose (CMC)를

혼합하여 사용한다. 양극제는 용제계인 PVDF를 음극제는 수계인 SBR/CMC 주로 사용하며, 용제계 바인더는 수입에 의존하며 수계는 국내에서 생산하고 있다. 바인더 산업은 그림 III-10과 같으며 화학물질을 혼합하여 중합반응으로 바인더를 생성하여 배터리 제조업체에 공급하고 있다.



[그림 III-10] SBR 바인더 산업 구조

8) 박막 (thin film) 산업

리튬이온전지의 집전체는 배터리의 충·방전 시 전자의 이동 통로가 되는 박막으로 활물질과 도전재 및 바인더가 혼합된 슬러지를 집전체에 얇게 코팅하여 극판을 제조하는데 사용된다. 집전체는 양극용과 음극용이 구분되어 사용되는데 양극 집전체로는 높은 전위 영역에서 산화되지 않는 소재로 알루미늄을 사용하며 음극 집전체로는 음극의 작동 전위범위에서 산화환원 반응이 일어나지 않는 구리를 주로 사용한다 (이재원 외, 2014). 국내 이차전지 산업에서 집전체로 사용되는 박막은 그림 III-11과 같은 산업구조로 이루어진다. 양극용 알루미늄 박막은 금속 제련으로 얻어진 알루미늄 판을 압연하여 제조하고 음극용 구리 박막은 폐전선 등을 원료로 전기분해 방법으로 제조하며, 제조된 양·음극용 박막은 배터리 제조업체로 공급한다.



[그림 III-11] 박막 산업 구조

9) 배터리 제조업 (battery assembling)

배터리 제조업은 앞선 공정에서 제조된 원료를 혼합하고 조립하는 공정으로 양극 활물질, 음극 활물질, 분리막, 전해액, 도전재, 바인더 및 박막이 원료가 되는 산업이다. 대부분 국내 생산제품을 사용하며 음극재와 같이 국내 생산량이 많지 않은 경우 해외에서 수입으로 공급된다. 리튬이차전지는 형태에 따라 원통형 (cylindrical), 파우치형 (pouch), 각형 (prismatic)으로 구분할 수 있으며 형태에 따라 생산 공정과 사용 용도가 달라진다. 원통형 배터리는 일반적으로 볼 수 있는 건전지 형태로 양극과 음극을 롤 형태로 말아서 원통 캔에 삽입하여 제조하며 전자기기, 전기자동차 및 에너지저장장치 등에 사용되고 있다. 파우치형은 극판을 층으로 쌓아 알루미늄 파우치에 삽입하여 제조하며 가볍고 다양한 형태로 제작이 가능하여 각종 소형 IT 기기 및 전기자동차에 널리 사용된다. 각형 배터리는 알루미늄 캔으로 된 케이스에 여러 개의 젤리롤²⁾이 삽입된 형태로 다른 형태에 비해 안전성이 높아 현재 전기자동차 배터리로 가장 많이 사용되고 있다.

2) 양극, 음극, 분리막을 쌓은 후 말아서 만든다.

10) 배터리 재생 (battery recycling) 산업

배터리 재생은 납축전지, 니켈-수소, 리튬이온전지를 대상으로 원료를 회수하는 산업이다. 납축전지 재생 산업이 가장 규모가 크나 부가가치가 높은 리튬이온전지 분야의 규모가 커지는 상황이다 (연구개발진흥재단, 2021). 리튬이온전지의 재생은 재사용과 재활용으로 구분할 수 있다. 재사용은 초기 용량의 약 70~80%를 사용한 잔존용량이 높은 배터리를 에너지 저장장치로 활용하는 방법이다. 전기가동차 등에 보조금을 주어 관리하기 때문에 수거가 매우 용이하며 별도의 해체작업이 필요하지 않다는 장점이 있으나 원료 회수와 관련한 부분은 법적으로 불가능한 상황이다. 재활용은 배터리를 분해 후 파쇄하여 배터리의 주요 금속 원료인 리튬, 니켈, 망간, 코발트 등을 재생하는 방법이다. 현재 법적으로 폐기된 리튬이온전지는 저장장치로 재사용되기 때문에 재활용을 위한 리튬이온전지의 수급은 제조과정에서 발생된 불량품 또는 소형 이차전지를 회수하여 재생하고 있다.

이차전지 재생산업은 배터리 방전, 파쇄 및 선별의 전처리 공정과 원료물질 회수공정으로 분류할 수 있다. 배터리는 모듈을 제거하고 방전 공정을 실시한다. 방전은 재생과정에서 발생할 수 있는 화재, 폭발위험을 제거하기 위한 공정으로 배터리 방전장비를 이용하거나 배터리를 물에 침수시켜 방전한다. 방전된 셀은 분쇄기를 이용하여 파쇄하여 양극재, 음극재, 분리막 및 외장재 등으로 분류한다. 원료물질 회수공정에서는 코발트, 망간, 니켈, 구리, 리튬 등의 유가금속을 용매추출방법, 전기분해 등의 방법으로 회수하여 양극재의 원료물질로 재생한다.

2. 이차전지 산업별 공정 및 취급 화학물질

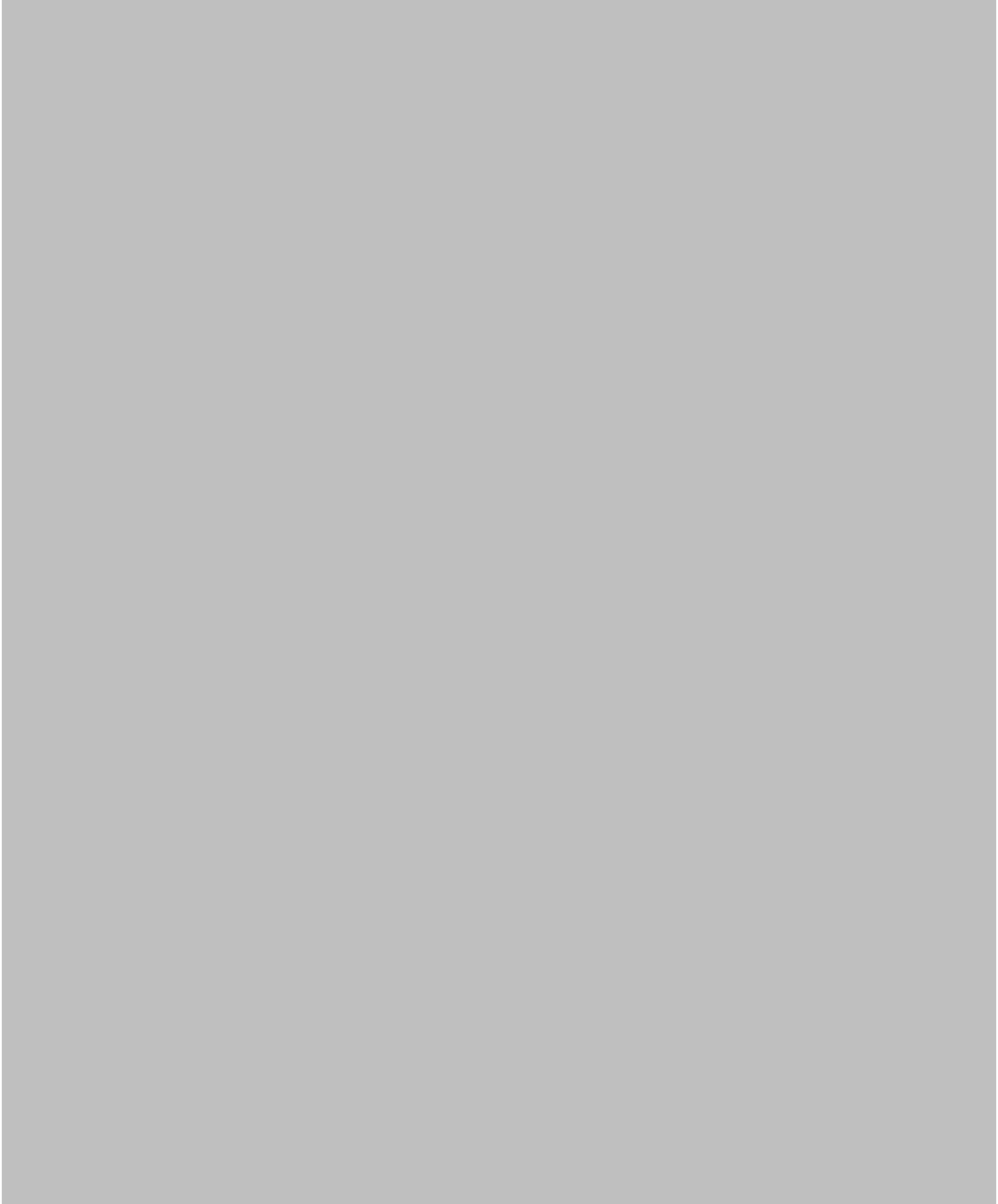
1) 리튬 제조 공정

리튬을 회수하는 기술은 경암형 (hard rock), 염수형 (brine), 점토형 (rich clay)로 구분할 수 있다. 경암형은 광석에서 리튬을 회수하는 방법이며 호주와 중국에서 주로 생산되고 있으며 현재 국내에서도 호주산 스포듀민 (spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 정광에서 리튬을 회수하여 수산화리튬과 탄산리튬을 제조하고 있다. 염수형 방식은 염수를 증발·농축하여 리튬을 침출하는 방법으로 국내에서는 상용화를 위한 연구개발 단계에 있다. 점토형은 아직 상업화된 처리방법이 아니며 분쇄 과정을 제외한 나머지 공정은 경암형과 유사 할 것으로 예상된다(김대원 외, 2019). 현재 국내에서 리튬을 생산하는 공정은 경암형으로 공정 및 취급 물질은 아래 표 III-1 및 그림 III-12와 같다. 노동자는 원료 투입과 포장 작업 시 공장 내부에서 수작업을 하며 투입 후 공정은 라인을 통해 자동으로 이송되어 근로자가 상주하며 작업하지 않는다.

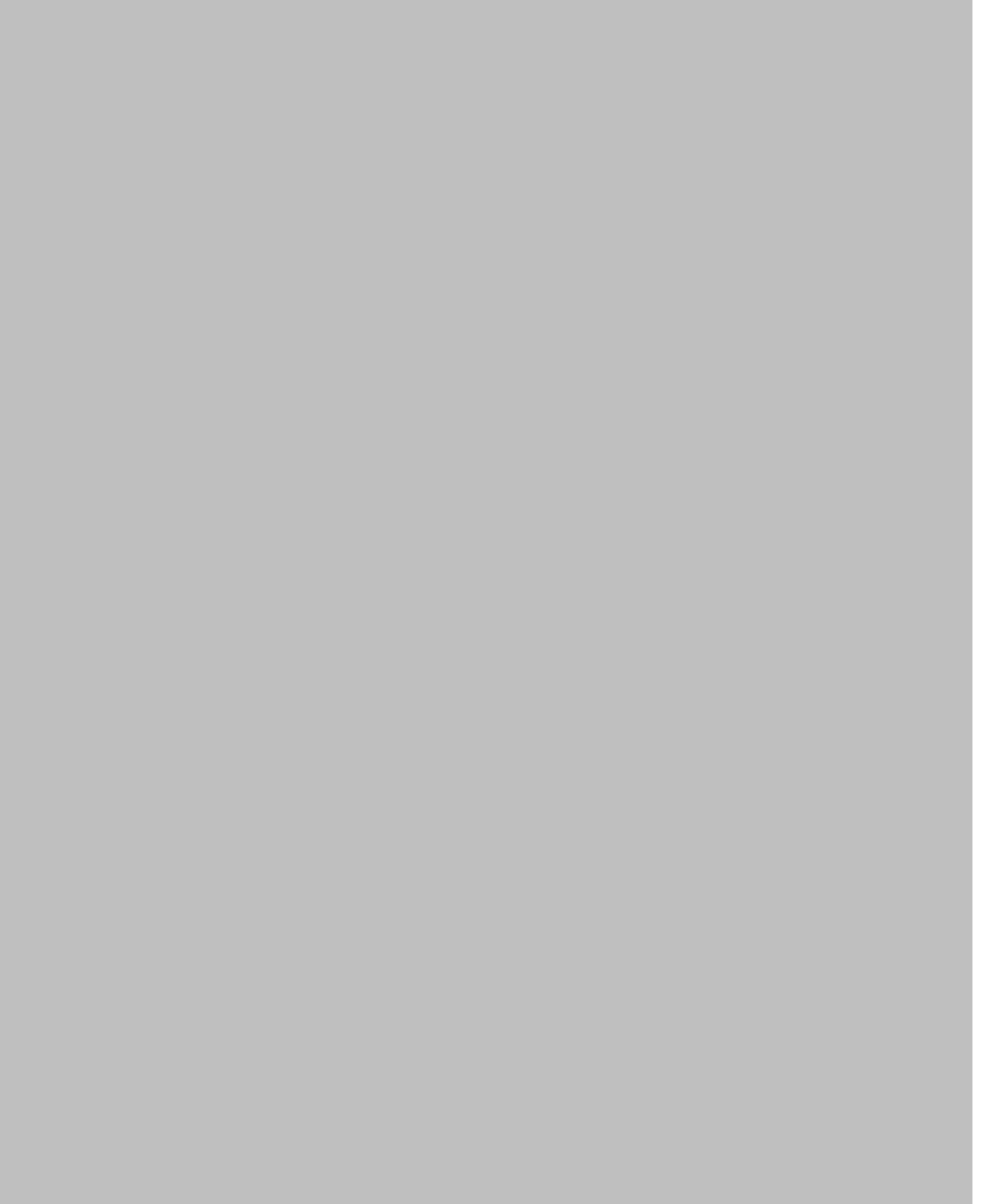
〈표 III-1〉 리튬 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
리튬	리튬 (수산화리튬, 탄산리튬 등)	• 스포듀민 정광
		• 황산
		• 수산화나트륨
		• 탄산나트륨
		• 수산화리튬
		• 탄산리튬
		• 액화탄소

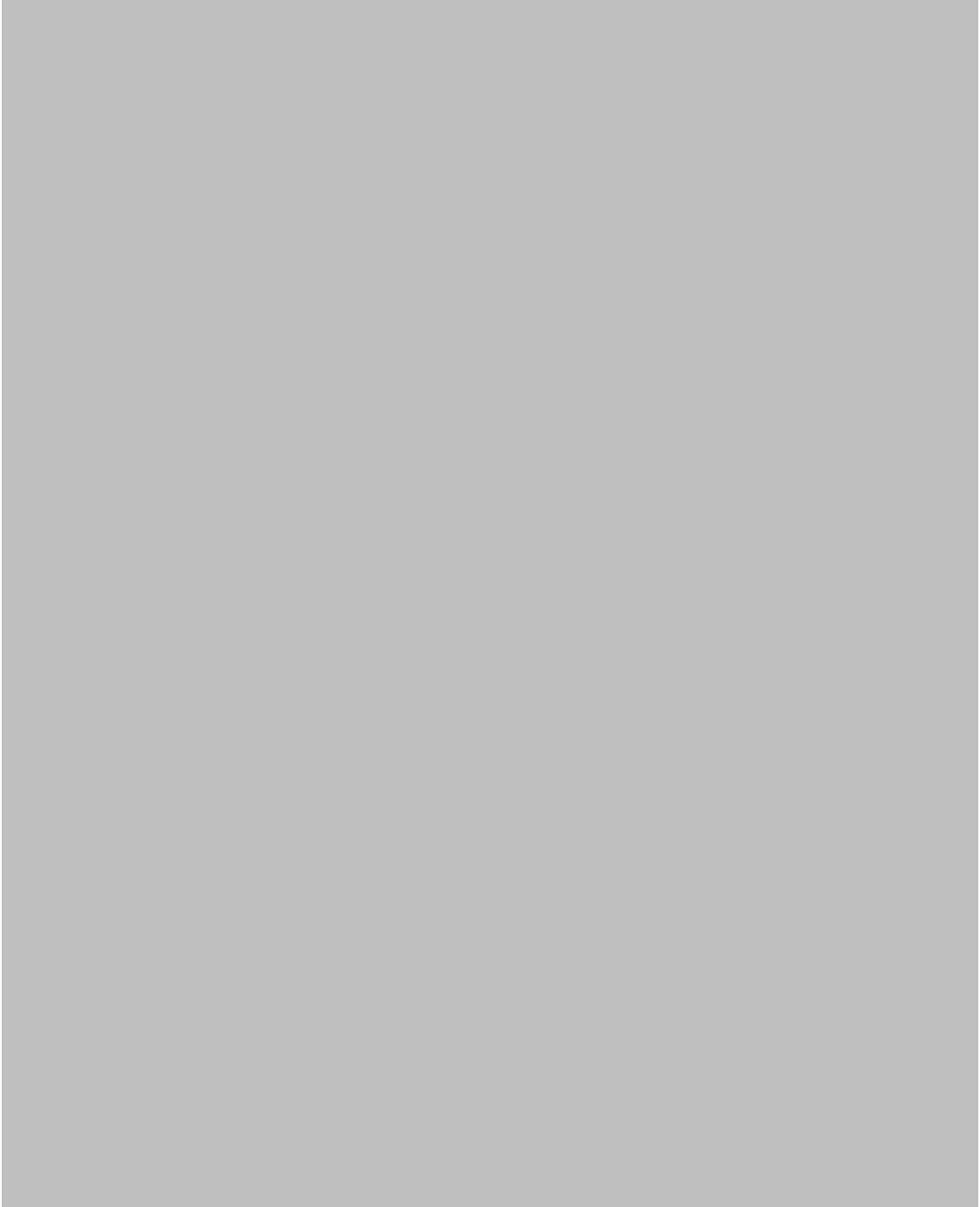
해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

2) 양극 활물질 제조 공정

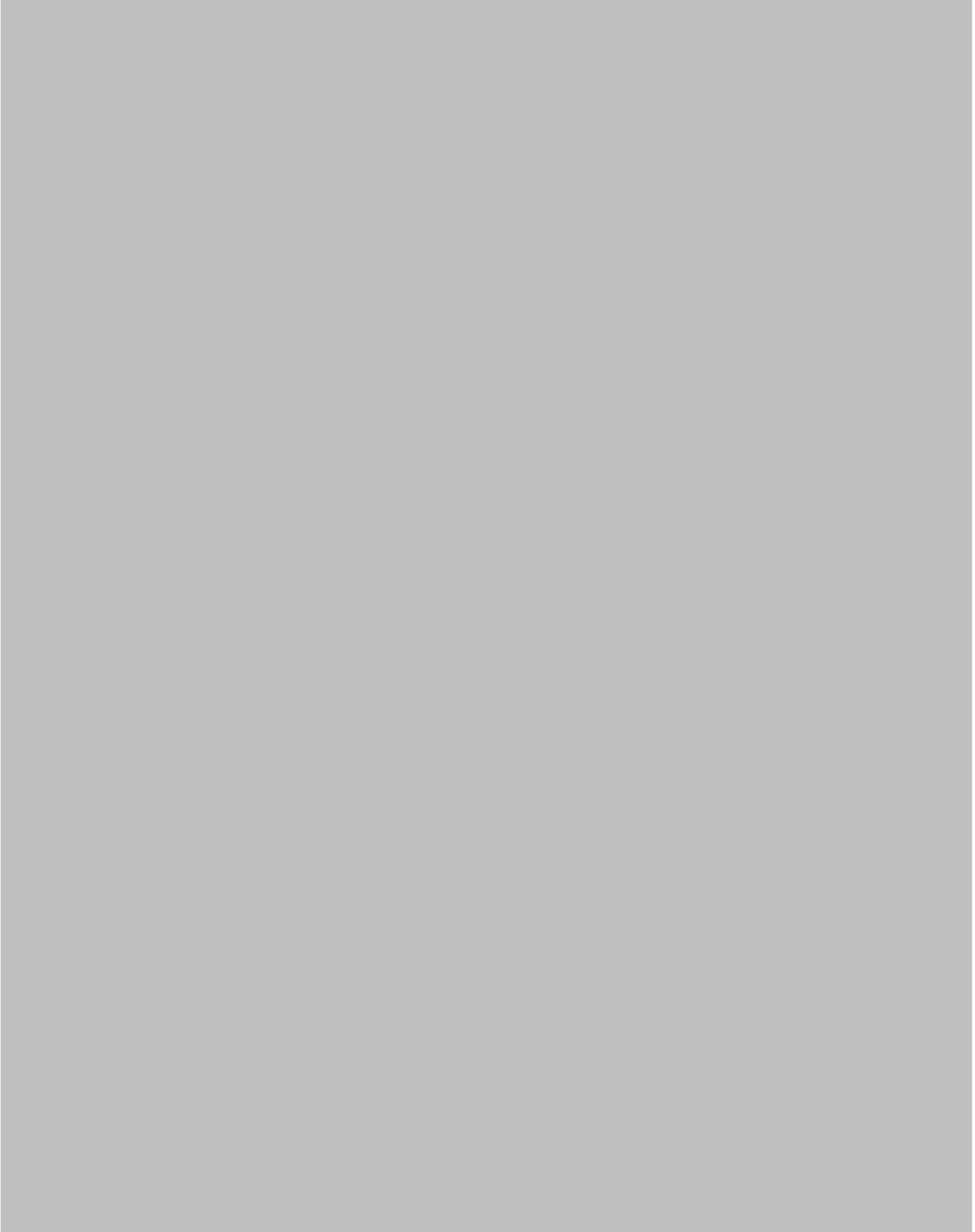
(1) 전구체 원료 제조공정

전구체 원료물질은 원료 금속을 황산에 용해시킨 후 건조공정을 통해 염(salt)의 형태로 제조한다. 원료 금속은 해외 수입으로 공급되며 전구체 원료 물질은 분말 혹은 액상으로 전구체 제조업체로 납품된다. 노동자는 원료 투입과 포장 작업 시 공장 내부에서 수작업을 하며 투입 후 공정은 라인을 통해 자동으로 이송되어 근로자가 상주하며 작업하지 않는다. 전구체 원료물질의 제조 공정 및 취급 물질은 다음 그림 III-14 및 표 III-2와 같다.

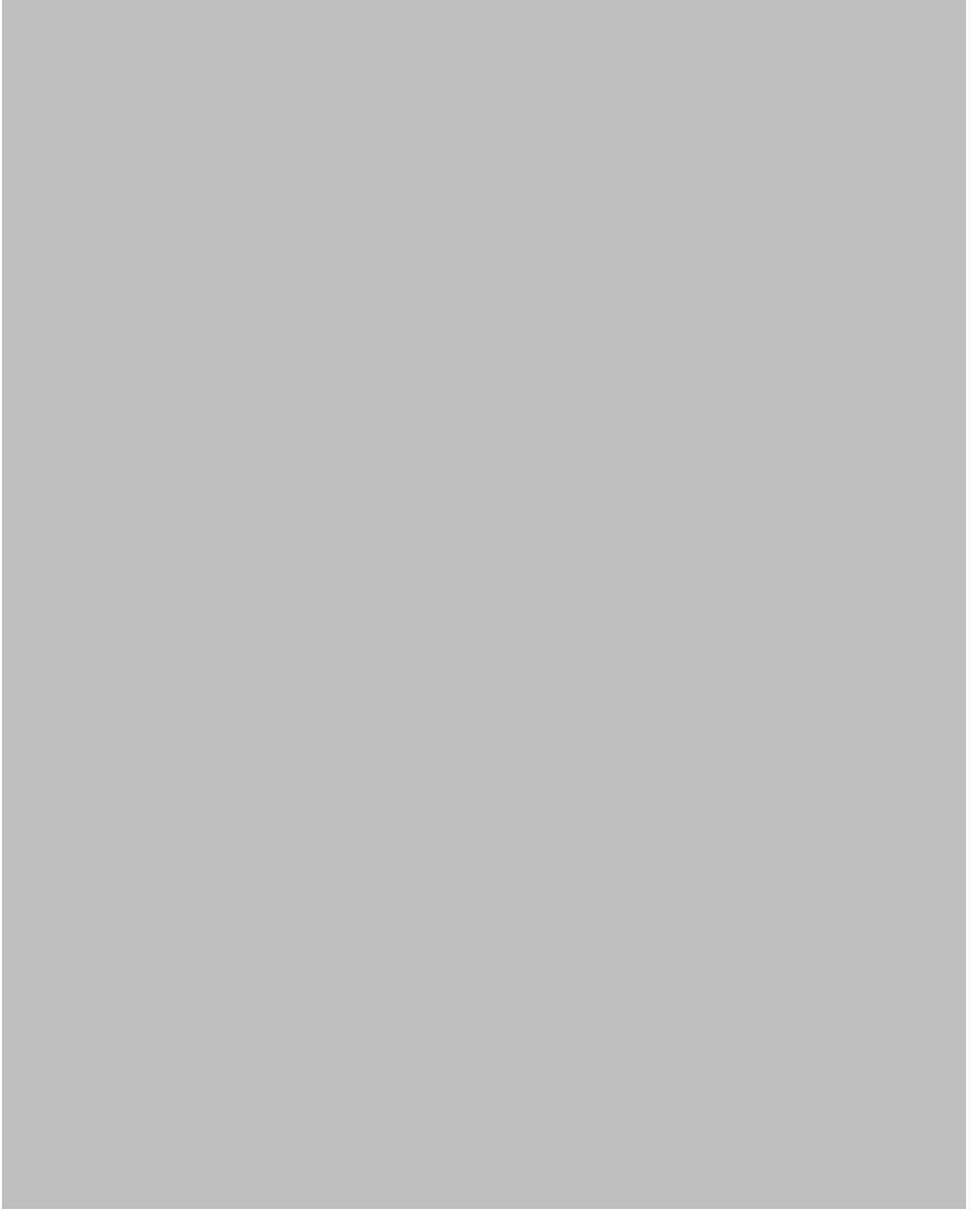
〈표 III-2〉 전구체원료 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
양극 활물질	전구체원료	• 니켈
		• 코발트
		• 망간
		• 황산
		• 첨가제 (영업비밀)

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

(2) 전구체 제조과정

전구체 제조는 제품의 특성에 맞게 각 원료물질을 물에 용해시킨 후 암모니아와 가성소다를 이용하여 복합전이금속산화물로 침전시켜 제조한다. 국내에서는 주로 NCM 전구체를 제조하고 있으며 대부분의 전구체원료 물질은 국내에서 수급하여 사용하고 있으며 일부 부족분은 중국에서 수입한다. 노동자는 원료 투입과 포장 작업 시 공장 내부에서 수작업을 하며 투입 후 공정은 라인을 통해 자동으로 이송되어 근로자가 상주하며 작업하지 않는다. 전구체 제조 공정 및 취급 물질은 다음 그림 Ⅲ-15 및 표 Ⅲ-3과 같다.

〈표 Ⅲ-3〉 전구체 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
양극 활물질	전구체	• 황산니켈
		• 황산코발트
		• 황산망간
		• 수산화나트륨
		• 수산화암모늄

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

(3) 양극 활물질 제조공정

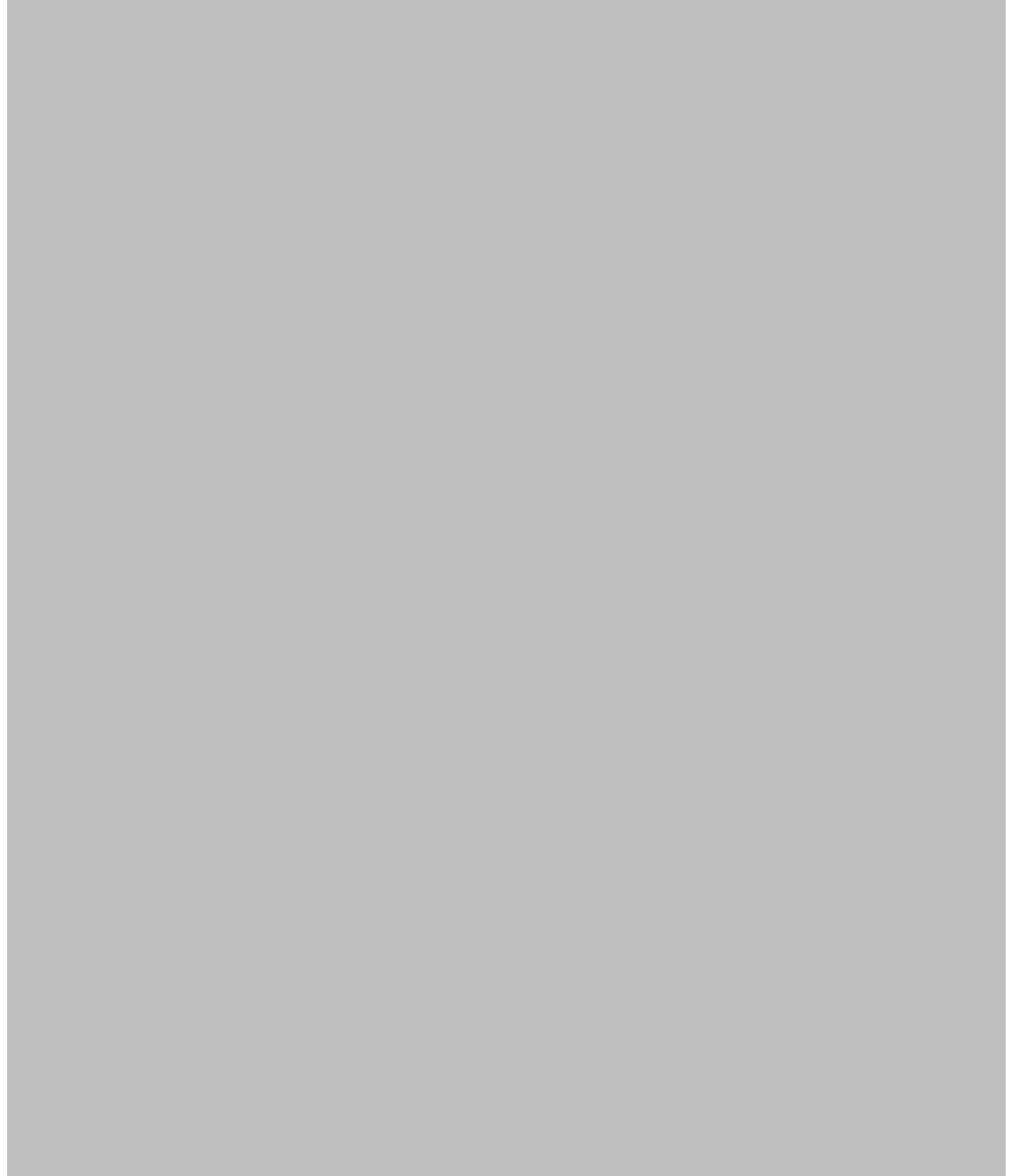
양극 활물질은 리튬과 전구체를 혼합하여 제조하며 NCA, NCM, LFP, LCO, LMO가 대표적인 활물질이다. 전구체는 주로 중국에서 수입하여 사용하며 현재 일부만 국내에서 생산 혹은 재생업을 통해 공급되고 있다. 전구체는 입자크기에 따라 대입경 (10~20um)과 소입경 (<5um)으로 분류되고 보통 두 종류를 섞어서 사용한다. 리튬은 분말형태의 수산화리튬과 탄산리튬을 혼합하여 사용하며 현재 호주, 중국, 칠레 등 전량 해외 수입에 의존하고 있다. 국내에서는 NCM811³⁾ 배터리 생산이 가장 많은 편이며 배터리 원료의 함량에 따라 일부 공정이 생략되기도 한다. 노동자는 원료 투입과 포장 작업 시 공장 내부에서 수작업을 하며 투입 후 공정은 라인을 통해 자동으로 이송되어 근로자가 상주하며 작업하지 않는다. 양극 활물질 제조 공정 및 취급 물질은 다음 그림 III-15 및 표 III-4와 같다.

〈표 III-4〉 양극 활물질 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
양극 활물질	양극 활물질	• 전구체
		• 탄산리튬
		• 수산화리튬
		• 도펀트 (영업비밀)
		• 코팅제 (영업비밀)

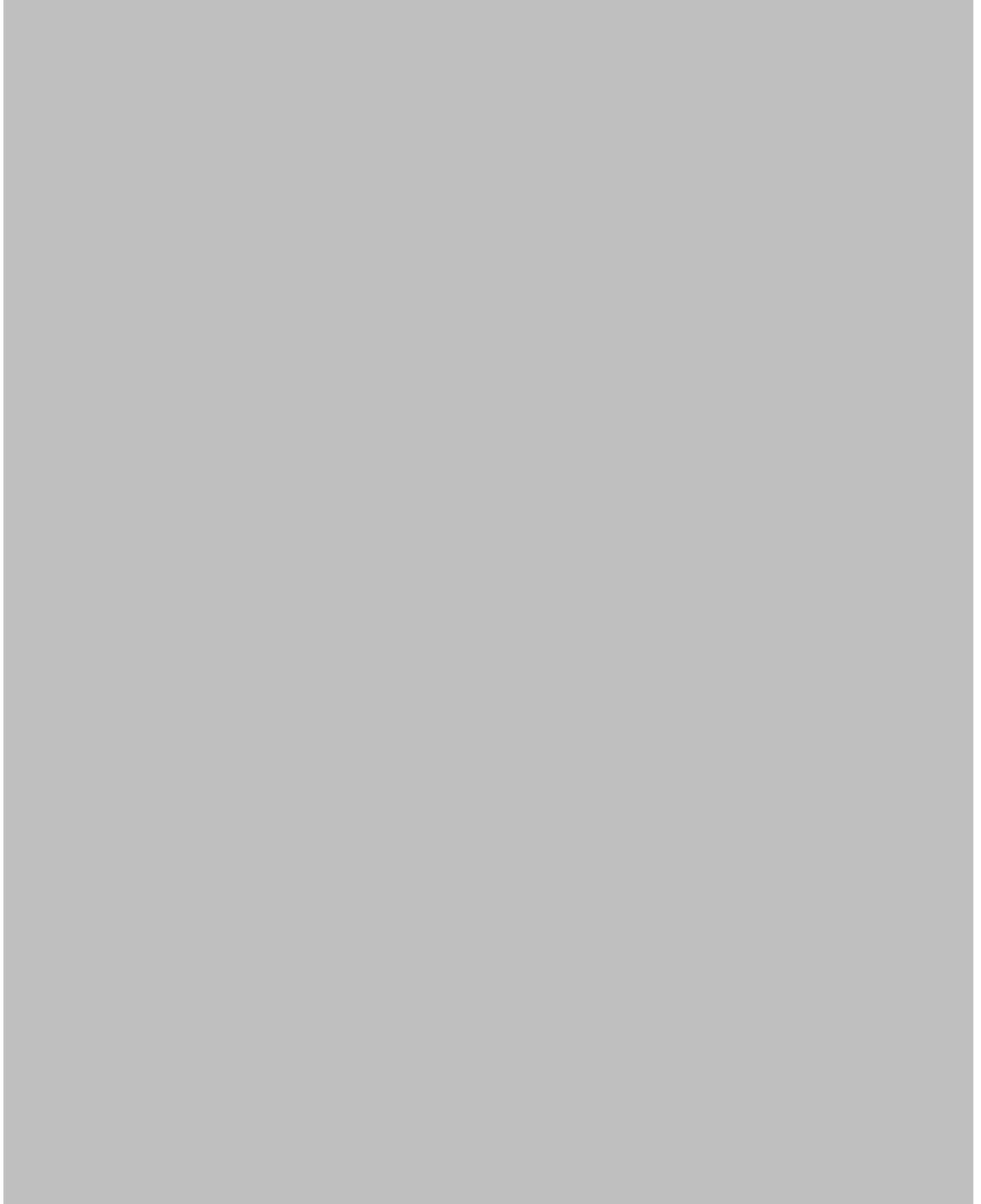
3) 양극재를 구성하는 원료의 비율이 니켈 80%, 코발트10%, 망간10%.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



-
- 4) 원재료와 함께 첨가재로 사용하여 원재료가 가지는 전기적 또는 광학적 특성에 영향을 주는 미량의 불순물 원소

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



3) 음극 활물질 제조과정

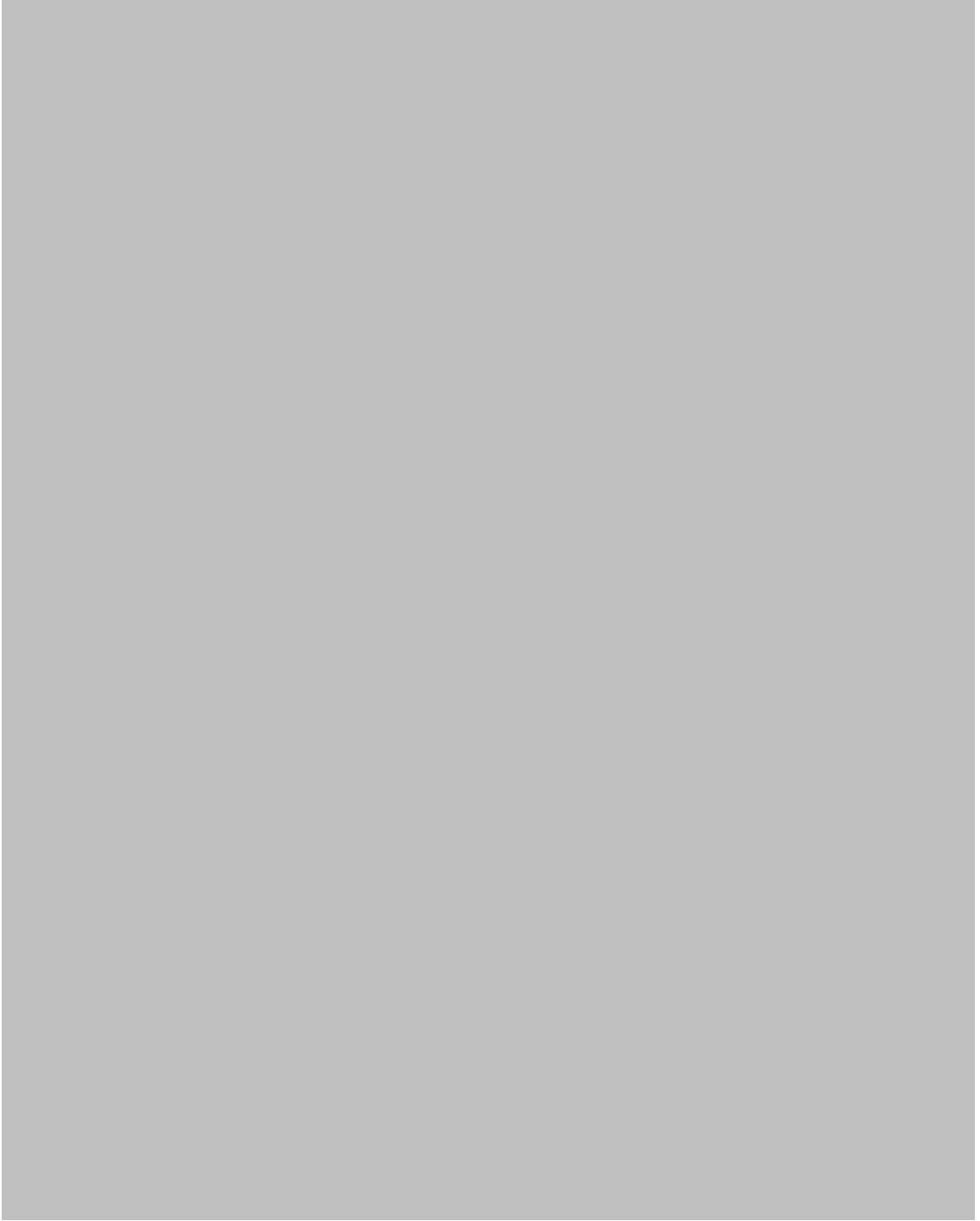
음극 활물질은 주로 천연흑연이나 인조흑연을 사용하고 있으며 최근 실리콘 음극 활물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 천연흑연은 광산에서 채굴되는 흑연 (graphite, C₆)을 원료로 하며 현재 전량 해외 수입으로 원료를 수급하고 있다. 천연흑연으로 음극 활물질을 만드는 공정은 그림 III-8과 같다. 인조흑연은 콜타르 (coal tar)를 가공하여 생산한 코크스 (cokes)와 피치 (pitch)를 혼합하여 소성한 후 약 3,000℃ 고온에서 열처리하여 제조하며 현재 국내에서는 상용화를 추진하고 있다. 원료 투입은 현장 내부에서 노동자가 수작업으로 투입하며 이 후 공정은 라인을 통해 자동으로 이송되어 근로자가 상주하며 작업하지 않는다. 음극 활물질 제조 공정 및 취급 물질은 다음 그림 III-16 및 표 III-5와 같다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

〈표 III-5〉 음극 활물질 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
음극 활물질	음극 활물질	• 흑연 • 피치

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

4) 분리막 (Separation membrane) 제조공정

분리막은 폴리오레핀 계열의 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 등의 고분자 소재를 원료로 사용한다. 국내에서는 대부분 습식법을 사용하여 분리막을 제조하며 습식분리막 제조 공정은 필름을 제조한 뒤 분리막의 안전성과 내열성을 높이기 위해 코팅을 하는 공정 및 코팅액을 제조하는 공정으로 구분 할 수 있다. 분리막 제조업은 분리막을 제조하고 분리막에 코팅액을 도포하는 공정으로 이루어지며 클린룸에서 작업이 이루어진다. 투입 공정에는 노동자가 직접 수작업으로 진행하고 투입 후 포장 공정까지는 자동화 공정이며 장비의 조작을 위해 클린룸 내부에 노동자가 상주한다. 분리막 제조 공정 및 취급 물질은 다음 그림 III-17 및 표 III-6과 같다.

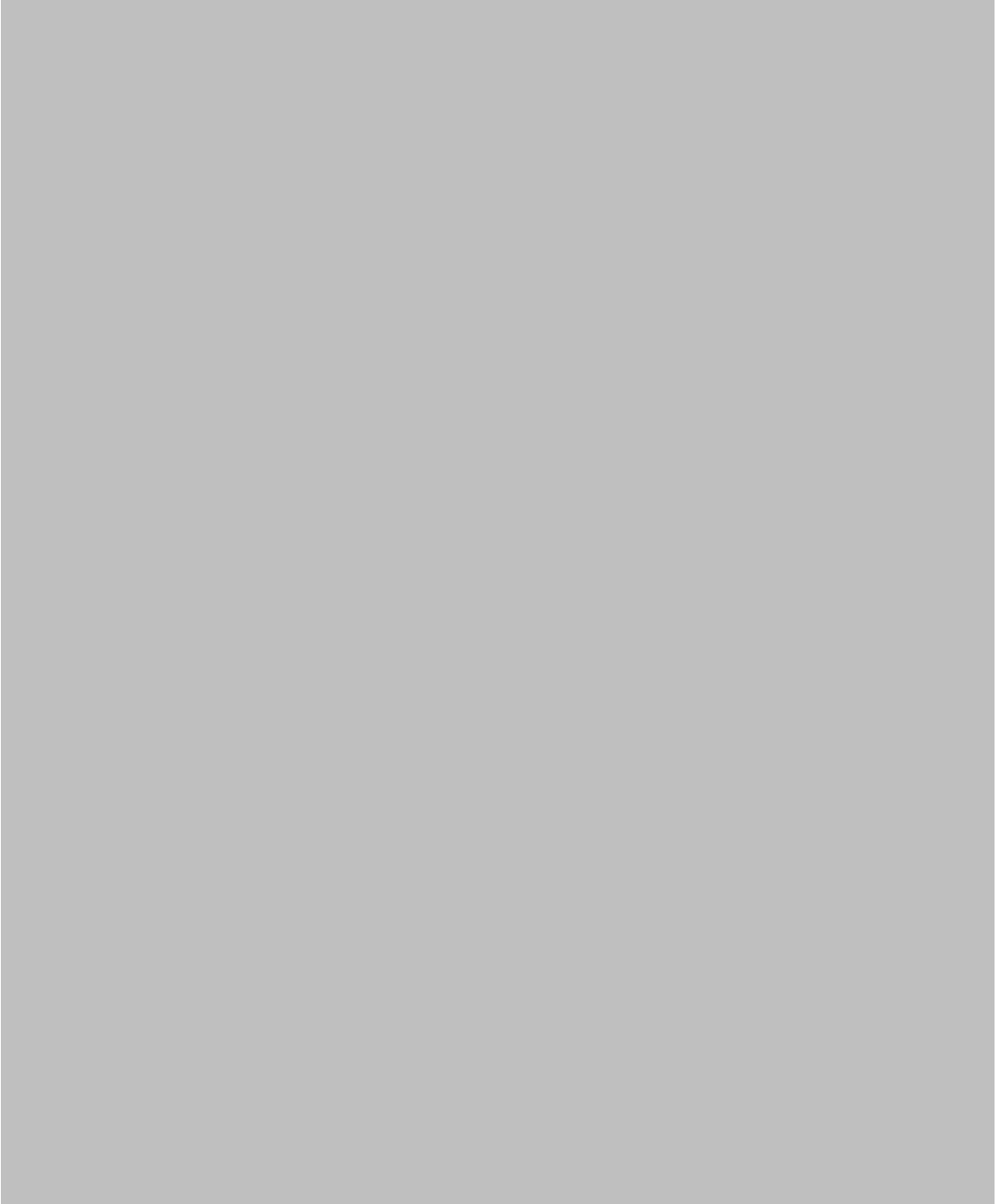
〈표 III-6〉 분리막 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
분리막	분리막	• 폴리에틸렌
		• 폴리프로필렌
		• 파라핀계 오일
		• 디클로로메탄
		• 코팅액 (영업비밀)
		• 바인더 (영업비밀)
		• 첨가제 (영업비밀)

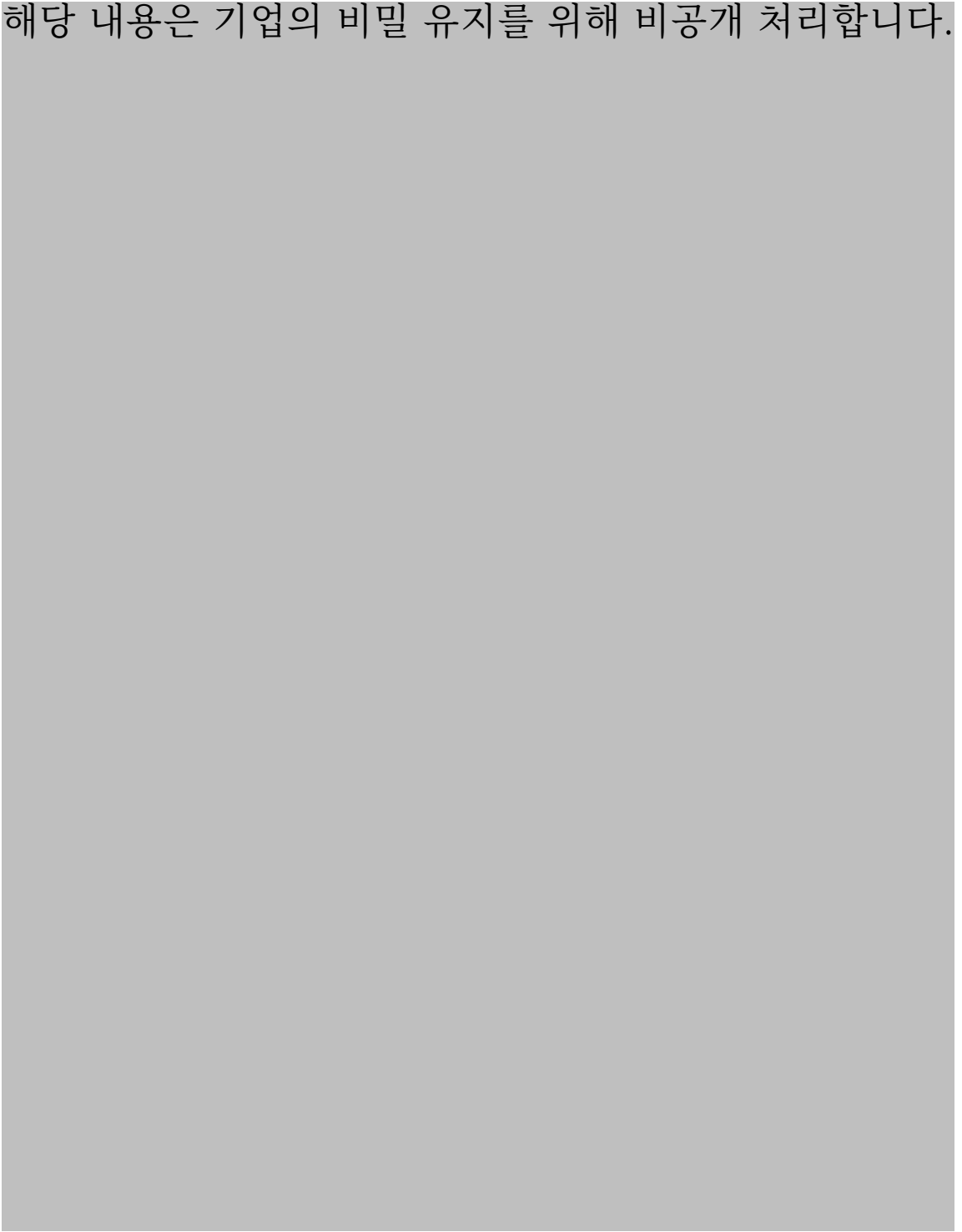
해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

5) 전해액 (Electrolyte) 제조

국내 이차전지 산업에서는 전해질로 액상의 전해액을 주로 사용하고 있으며 전해액은 전해질 염과 용매 그리고 첨가제를 혼합하여 제조하며 전체적인 공정 흐름 및 취급 물질은 다음 그림 III-18 및 표 III-7과 같다.

〈표 III-7〉 전해액 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
전해액	전해질염	• 수산화리튬
		• 탄산리튬
		• 불화수소
		• 삼염화인
		• 염소
	전해액	• 육불화인산리튬
		• 에틸렌카보네이트(EC)
		• 프로필렌카보네이드(PC)
		• 에틸메틸카보네이트(EMC)
		• 디에틸카보네이트(DEC)
		• 디메틸카보네이트(DMC)
		• 첨가제 (리튬염 혹은 용매)

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

(1) 육불화인산리튬염(LiPF₆) 제조공정

리튬이온전지의 전해액 염은 주로 LiPF₆을 사용하며 전해액 염 제조공정은 원료 투입 후 수분이 유입되지 않도록 밀폐되어 관리되고 있다. 본 연구에서는 보편적으로 사용되는 LiPF₆의 제조공정을 나타내었다(그림 III-18).

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



(2) 전해액 제조공정

전해액은 용매 (70~80%), 전해액염 (10~20%) 그리고 첨가제 (0.1~0.2%) 으로 구성되며 사용량에 따라 전해액염 혹은 용매를 첨가제로 구분한다. 가장 보편적으로 사용되는 전해액 염인 LiPF_6 는 국내에서 생산되어 공급되거나 중국에서 수입하여 사용하고 용매로는 카보네이트 계열을 사용한다(그림 III-18). 그 외 배터리의 성능 및 안정성을 향상시키기 위해 제품의 특성에 따라

LiFSI (F전해액), LiPO_2F_2 (P전해액), LiDFOP (D전해액), LiBOB (B전해액) 등을 첨가하여 사용하기도 한다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

6) 도전재 (conductive additive) 제조

(1) 도전재 제조공정

도전재는 주로 카본블랙을 사용해왔으며 최근에는 전기 전도도가 높은 CNT 도전재의 사용이 증가하고 있다. CNT 도전재 제조는 CNT 제조와

CNT 분산으로 구분할 수 있다. 현재 국내에서도 CNT 제조와 분산을 하고 있으며, CNT 분산에 사용되는 CNT는 국내 제조업체에서 수급하거나 중국, 러시아에서 수입한다. 도전재 제조업의 공정흐름도 및 취급 물질은 그림 III-19 및 표 III-8과 같다.

CNT 제조는 에틸렌과 코발트 및 알루미늄과 촉매방법을 이용하여 제조한다. 에틸렌의 탄소와 수소를 분리시킨 후 촉매제를 이용하여 CNT를 성장시켜 제조하고 있다. CNT는 생산과정에서 단일 입자로 성장하나 제조과정을 거치면서 CNT 입자가 뭉쳐지며, 제품화 과정에서 연필심 형태의 펠릿 (pellet)이나 둥근 원형의 타블릿 (tablet)로 제조된다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

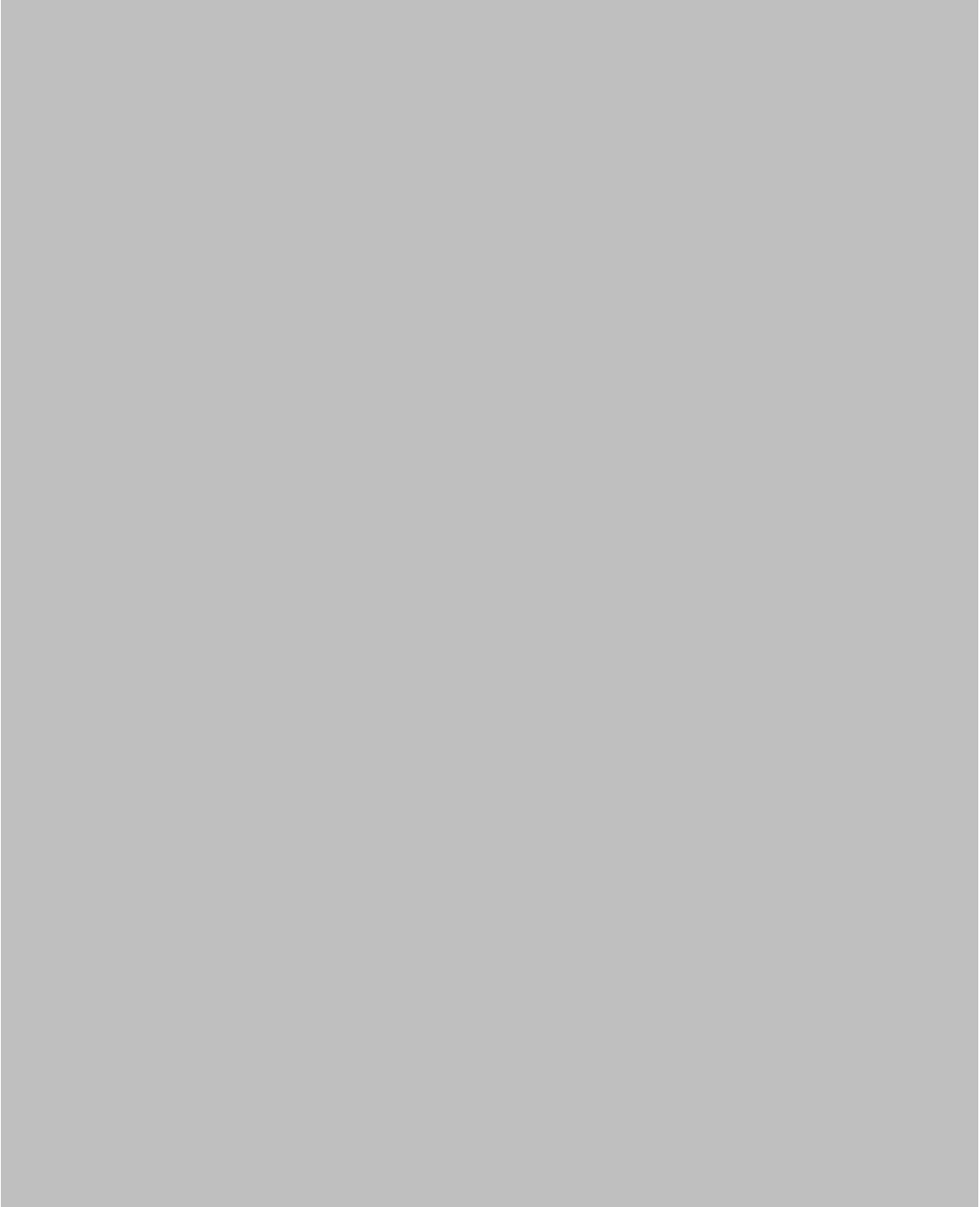


〈표 III-8〉 CNT 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
도전재	CNT	• 에틸렌 가스
		• 질소
		• 알루미늄 (촉매)
		• 코발트 (촉매)
	분산 CNT	• CNT
		• NMP
		• 분산제 (영업비밀)

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

7) 바인더 (Binder) 제조공정

SBR 바인더는 부타디엔 (butadiene)과 스티렌 (styrene)의 중합반응으로 제조한다. 각각의 원료는 탱크에서 라인을 통해 이송되며 SBR 바인더의 공정 흐름도 및 취급 물질은 그림 III-20 및 표 III-9와 같다. 바인더 제조업은 전 공정이 라인으로 이어져 있으며 일반적인 작업 상황에서 노동자가 원료나 제품에 노출될 가능성이 낮은 산업이다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

〈표 III-9〉 바인더 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
바인더	SBR 바인더	• 부타디엔
		• 스티렌
		• 중합개시제 (영업비밀)
		• 유화제 (영업비밀)
		• pH 조절제 (영업비밀)

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

8) 박막 제조공정

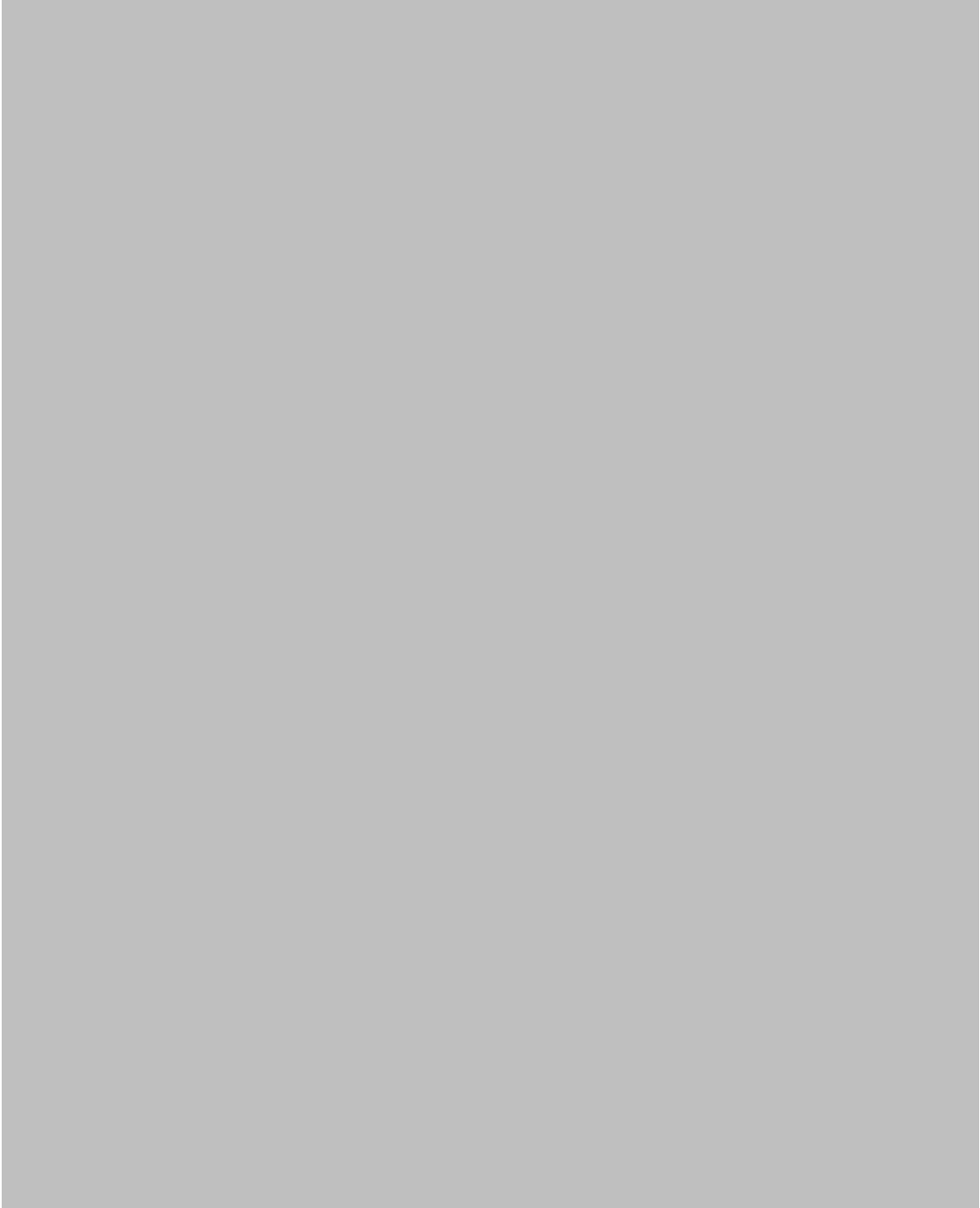
양극용 알루미늄 박막은 알루미늄 원재료를 정제 및 가공하여 얇은 알루미늄 판으로 만든 후 압연을 반복하여 약 10~25 μm 두께로 제조한다. 동박과 달리 전기분해와 도금이 수월하지 않은 알루미늄 특유의 물성 때문에 압연 방식으로 제조한다. 알루미늄 판은 대부분 국내에서 공급되며 일부 부족분만 중국에서 수입한다.

음극용 구리 박막은 황산구리용액을 전기분해하여 10 um 이내로 제조한다. 구리 박막의 경우 압연공법 보다 전기분해 공법이 박막화하기 용이하여 이차 전지용 구리 박막은 주로 전기분해공법으로 제조한다. 원재료는 폐전선을 주로 활용하며 순도를 맞추기 위해 구리를 수입하여 사용하며 제조공정에서 표면처리제로 6가 크롬이 사용된다. 박막 제조업의 공정 흐름도 및 취급 물질은 그림 III-21 및 표 III-10과 같다.

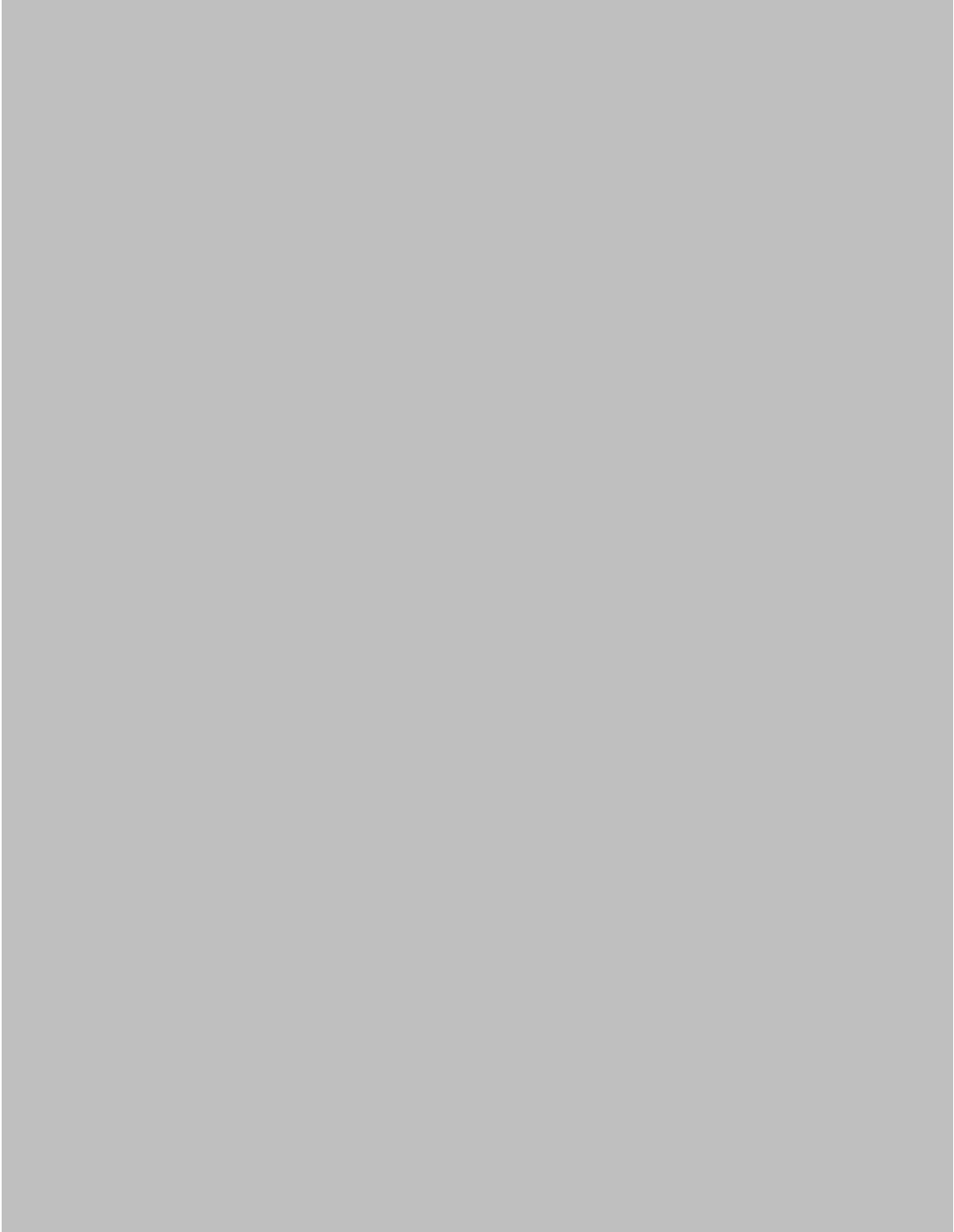
〈표 III-10〉 박막 제조 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
박막	알루미늄 박막	• 알루미늄 시트
		• 압연유
	구리 박막	• 원료 (폐전선 등)
		• 구리
		• 황산
		• 6가크롬

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

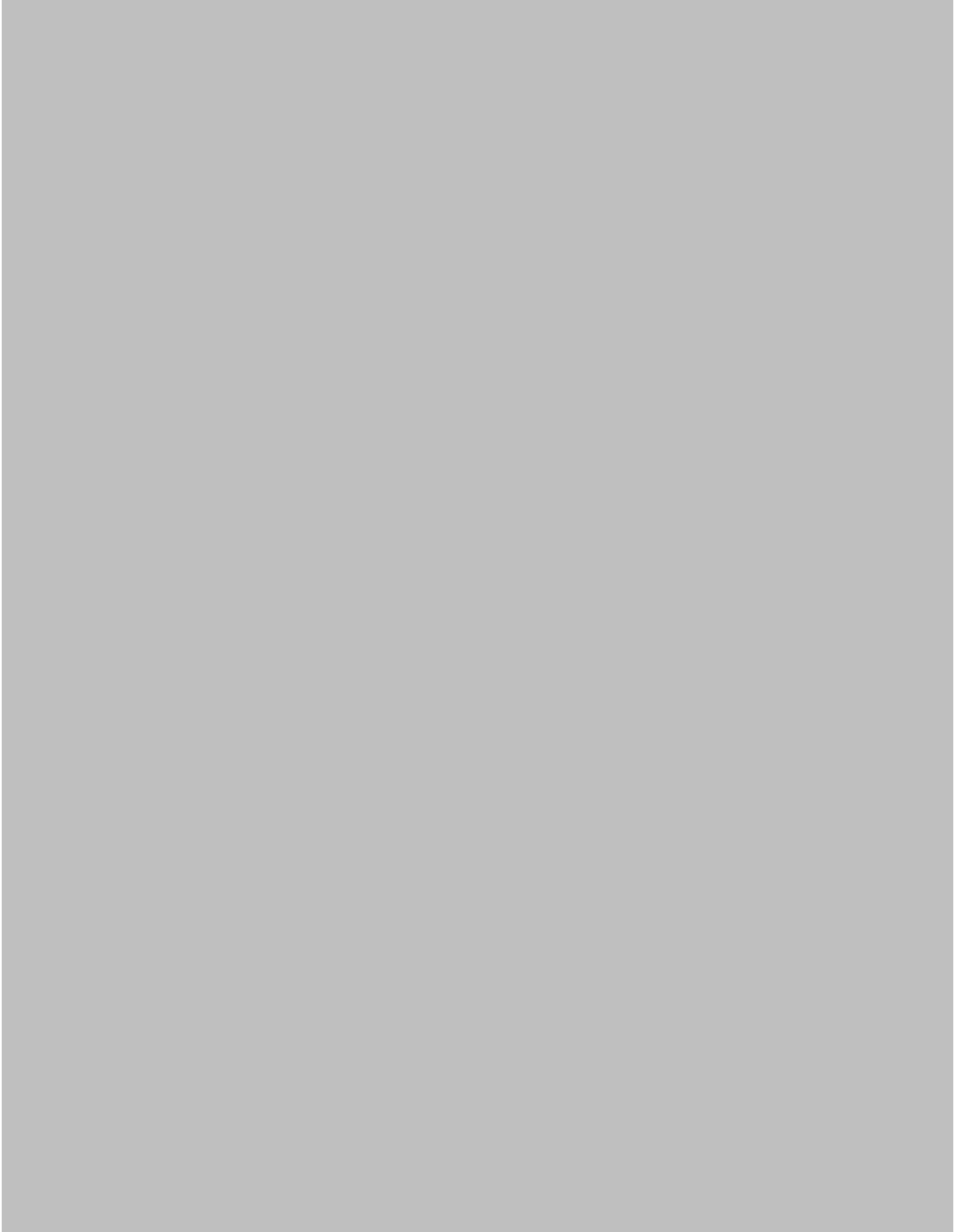


9) 배터리 제조과정

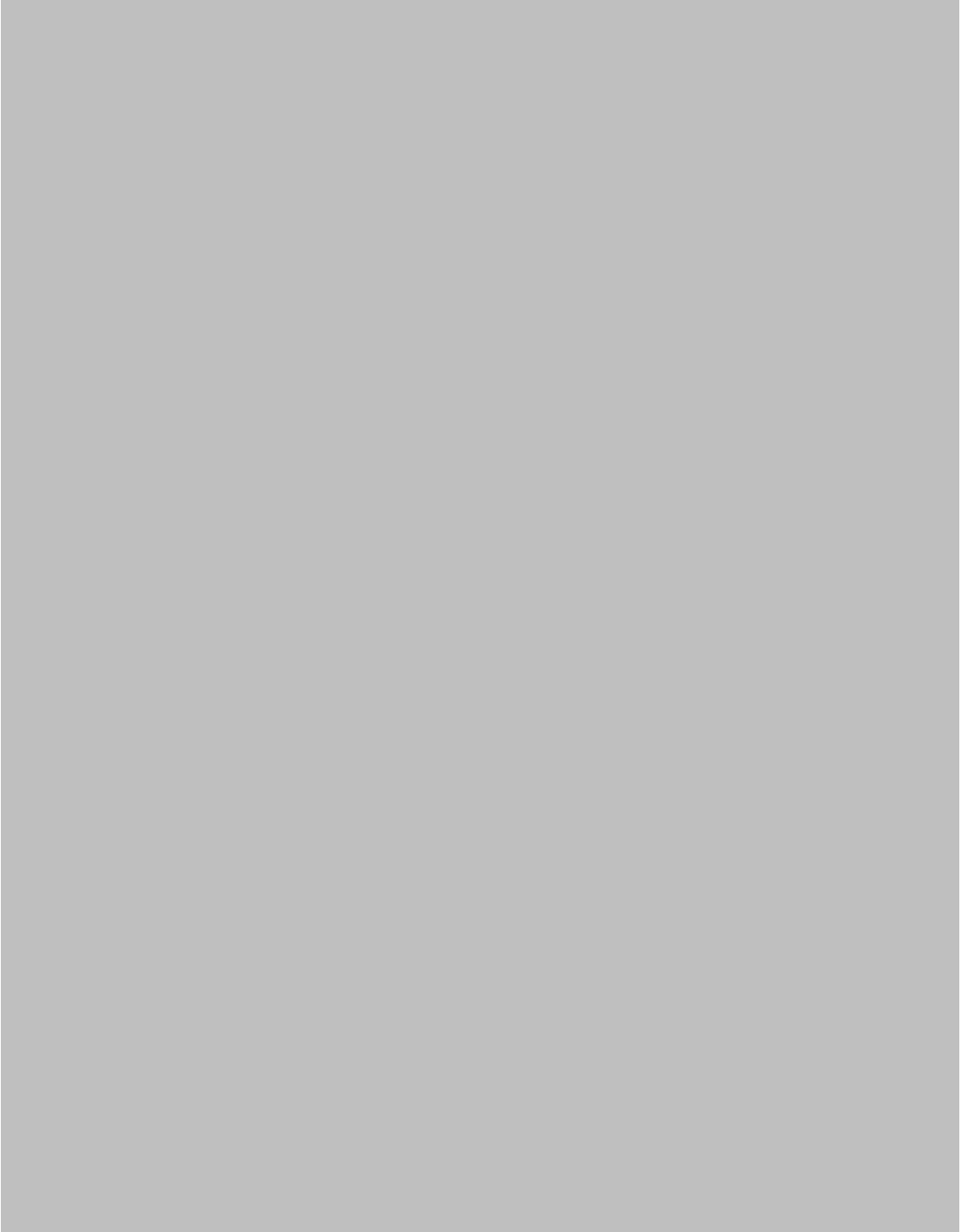
배터리를 제조하는 공정은 극판과정 (electrode process), 조립과정 (assembly process) 그리고 화성과정 (formation process)으로 분류한다. 극판공정은 양극과 음극의 전극판을 만드는 공정이며 양극 및 음극 활물질과 도전재, 바인더 등을 혼합하여 양극은 알루미늄 박막 그리고 음극은 구리 박막에 코팅해주는 공정이다. 조립공정은 제조된 극판과 분리막을 적층하여 젤리롤을 만들어 케이스에 삽입 후 전해액을 주입하여 배터리 셀의 형태로 조립하는 공정이며, 화성공정은 제조된 배터리 셀의 충·방전을 반복하며 전기적 특성을 활성화시키고 안전성을 검사하는 공정이다.

현재 국내에서는 원통형, 파우치형 배터리를 주력으로 생산하고 있다. 모든 공정이 클린룸 내부에서 이루어지며 장비 조작을 위해 노동자가 상주하고 있다. 배터리 제조 공정의 흐름도는 그림 III-22와 같다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



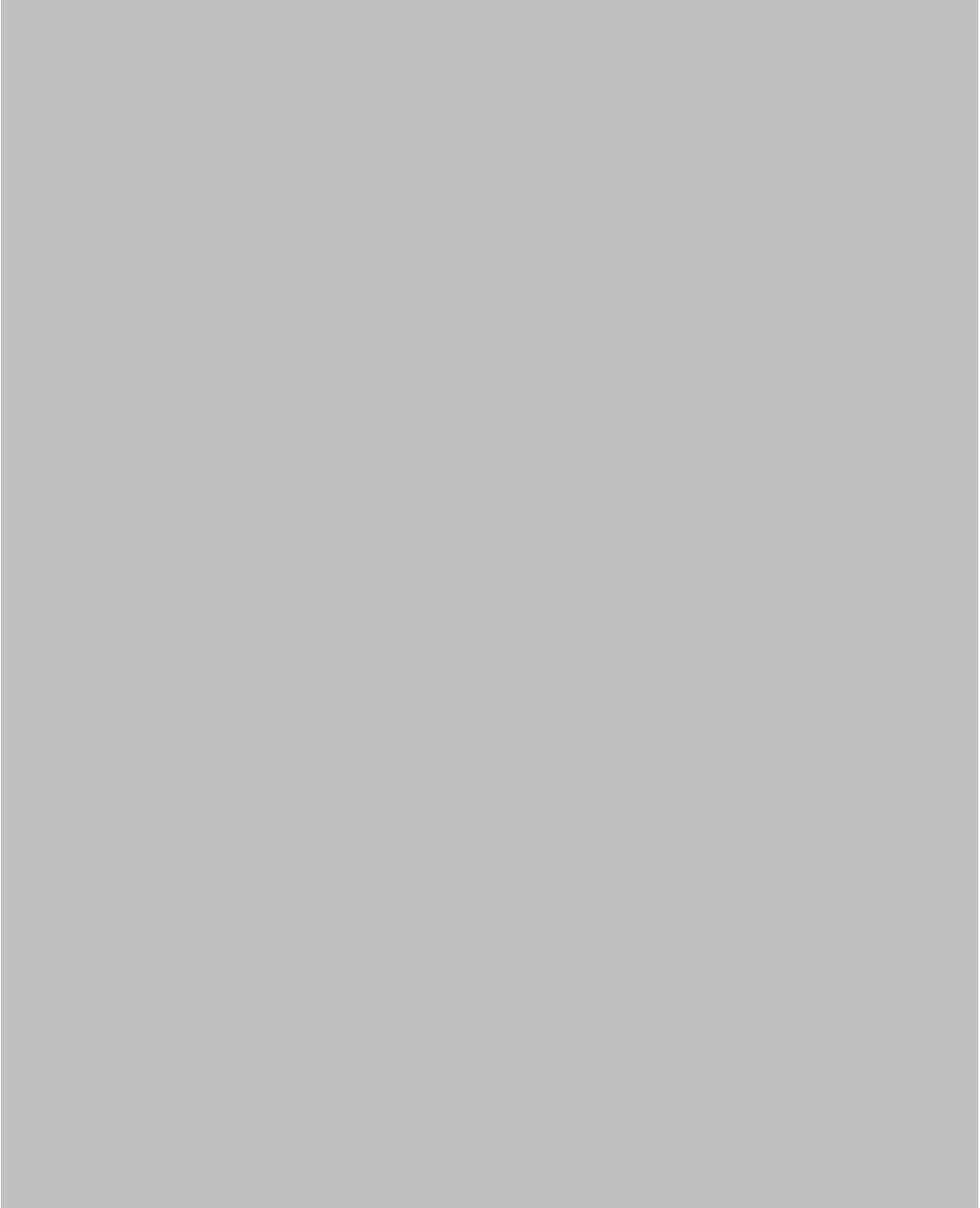
해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



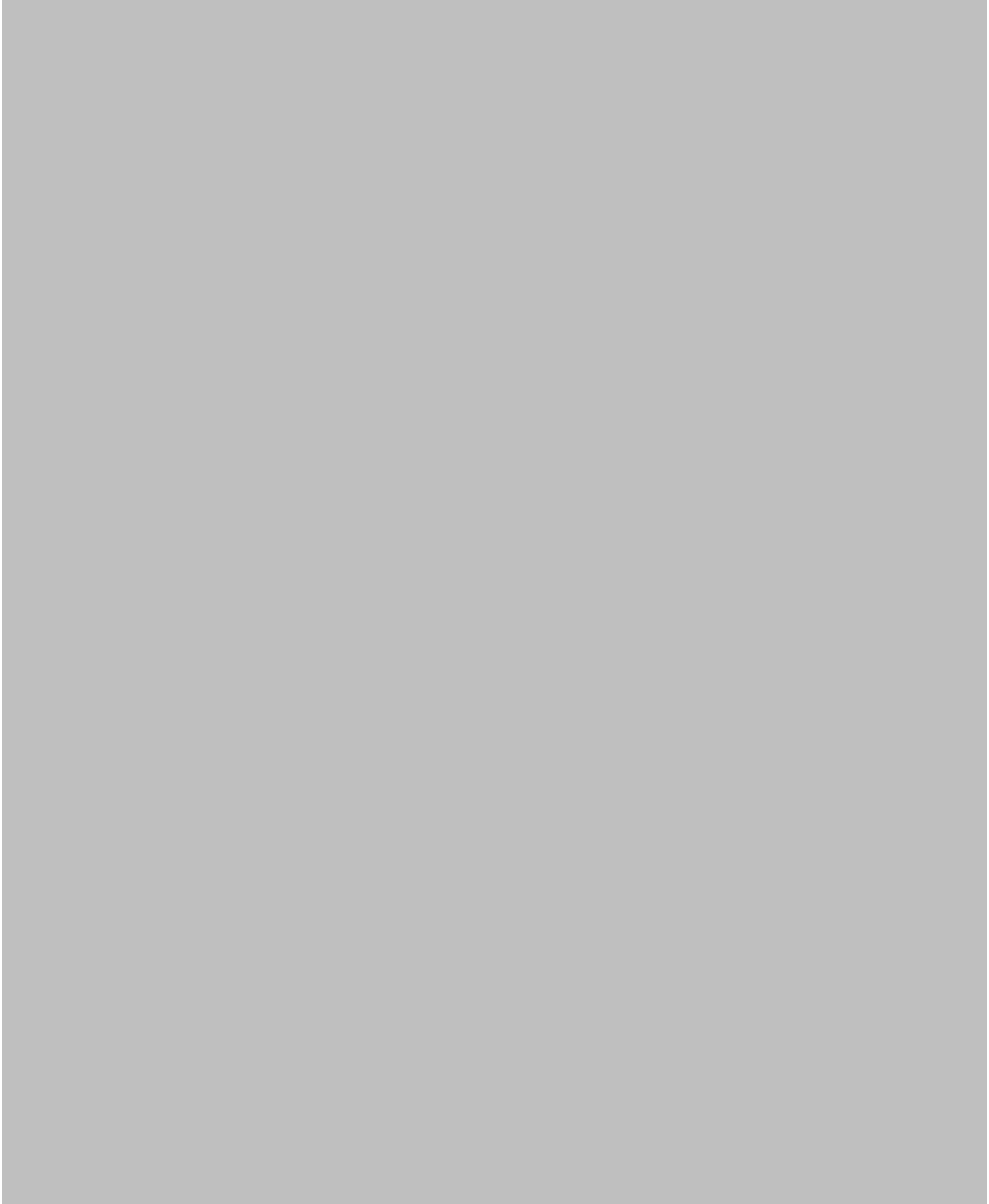
10) 배터리 재생 (battery recycling) 공정

배터리 재생공정은 폐배터리를 해체하고 금속 성분을 분리하여 재사용이 가능한 형태로 제조하는 공정이다. 폐배터리 해체는 주로 노동자들이 수동으로 배터리 팩에서 케이스와 모듈 및 단자 등을 분리하여 배터리 셀의 형태로 만든 후 파쇄하는 공정으로 폐배터리 스크랩을 블랙파우더(black powder, BP)로 가공한다. 블랙파우더는 양극 및 음극 활물질 성분인 흑연, 니켈, 코발트, 망간, 리튬 등으로 구성된다. 블랙파우더는 산이나 알칼리에 용해하여 금속성분을 침출하고 용매추출, 전기화학증착 및 침전 등의 방법으로 재사용이 가능한 개별 금속성분으로 분리된다. 최종 생산 제품에 따라 공정은 상이하며 공정 흐름도 및 취급 물질은 아래 그림 III-24 및 표 III-11과 같다.

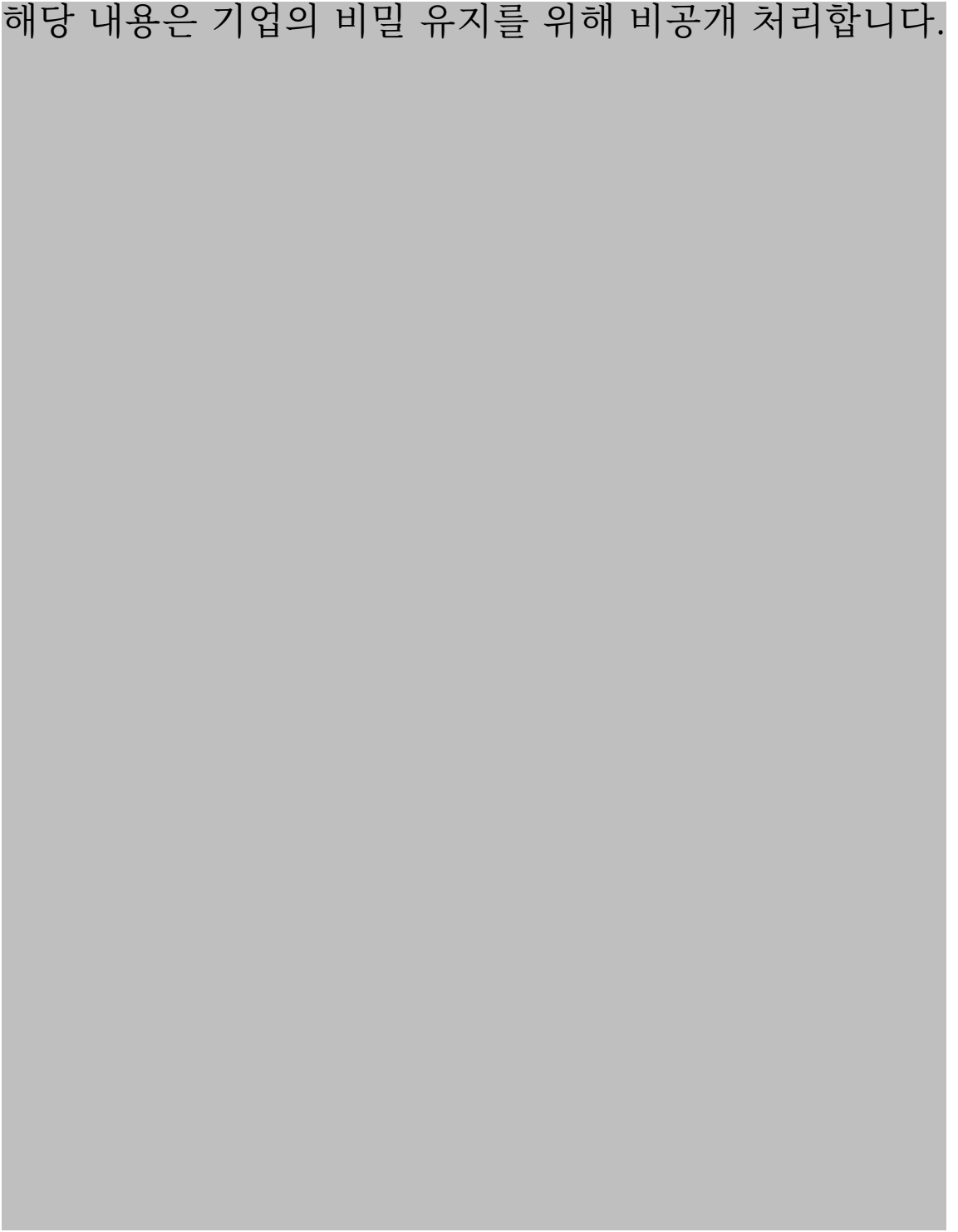
〈표 III-11〉 배터리 재생 공정 취급 물질

산업분류	제조물품	취급 물질
배터리재생	유가금속 (니켈,코발트,망간,리튬등)	• 황산니켈(II)
		• 황산코발트(II)
		• 황산망간(II)
		• 수산화리튬
		• 탄산리튬
		• 황산
		• 과산화수소
		• 수산화나트륨
		• 염산
		• 석유계 용매
		• 탄산나트륨
		• 액화탄소

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.

해당 내용은 기업의 비밀 유지를 위해 비공개 처리합니다.



IV. 결론

.....

IV. 결 론

본 연구에서는 32개의 사업장을 방문하여 공정 및 취급 화학물질 현황을 파악하였고 이를 2차 년도 노출 평가의 기본 자료로 활용하고자 한다.

1. 국내 이차전지 산업 현황

일반적으로 이차전지 산업은 양극재, 음극재, 분리막, 전해액의 4개 소재산업과 배터리 제조 산업으로 분류된다. 본 연구에서는 산업보건학적 측면을 고려하여 리튬, 양극 활물질, 음극 활물질, 분리막, 전해액, 도전재, 바인더, 박막 및 배터리 제조업 그리고 배터리 재생업으로 세분화하여 총 10개 산업군으로 분류하였다.

■ 리튬 제조업

리튬 제조업은 광산, 염수 및 배터리 재생업에서 원료를 공급받아 수산화리튬 및 탄산리튬을 제조하여 양극재와 전해액 염의 원료로 사용한다.

■ 양극 활물질 제조업

양극 활물질 제조업은 제련, 배터리 재생업 및 화학산업에서 원료를 공급받아 전구체를 제조하고 전구체와 리튬을 혼합하여 양극 활물질을 제조하는 공정으로 이루어진다.

■ 음극 활물질 제조업

음극 활물질은 현재 국내에서는 광산에서 천연흑연을 수입하여 제조하고 있으며 그 외에도 콜타르에서 흑연을 생산하는 인조흑연 및 반도체 웨이퍼를 분쇄한 실리콘을 원료로 하는 음극재가 상용화 준비 단계에 있다.

■ 전해액 제조업

현재 전해액은 액상으로 된 전해액이 사용되고 있으며 전해액은 카보네이트류의 용매에 전해액 염(LiPF_6)과 기타 첨가제를 혼합하여 제조된다. 전해액 염(LiPF_6)은 수입한 탄산리튬에 불산을 혼합하여 제조되며 현재 국내에서는 1개 업체에서 상용화하고 있다. 용매류는 화학산업에서 공급받고 있으며 첨가제로 사용되는 리튬염은 일부는 수입하고 일부는 국내에서 생산하여 공급한다.

■ 분리막 제조업

분리막은 기공이 있는 필름을 제조하는 공정과 안전성 강화를 위해 세라믹 코팅을 해주는 공정으로 구성되며 대부분의 원료는 화학산업에서 공급받는다. 일부 사업장은 필름을 제조하고 코팅과정은 거치지 않으며 코팅되지 않은 필름을 공급받아 코팅 공정만 있는 사업장도 있다.

■ 도전재 제조업

도전재는 CNT와 카본블랙이 주로 사용된다. CNT는 국내에서 제조된 제품도 사용하지만 대부분은 해외 수입제품을 사용하며 CNT 분산은 국내 업체에서 진행하고 있다.

■ 바인더 제조업

바인더의 경우 양극용 유계바인더와 음극용 수계바인더로 구분되며 현재 유계바인더는 주로 수입하여 사용하며 수계바인더를 국내에서 생산하고 있다. 원료는 화학산업을 통해 공급되고 있다.

■ 박막 제조업

양극용 박막으로 사용되는 알루미늄 박막은 제련업을 통해 알루미늄 원료가 공급되면 시트 형태로 만들어 박막 제조업체에 납품이 되고 있다. 음극용 동박은 폐전선을 주원료로 사용하며 그 외 황산 및 6가 크롬 등은 화학산업에서 공급받는다.

■ 배터리 제조업

배터리 제조업은 앞선 공정에서 제조된 원료를 혼합하고 조립하는 공정으로 양극 활물질, 음극 활물질, 분리막, 전해액, 도전재, 바인더 및 박막이 원료가 되는 산업이다. 대부분 국내 생산제품을 사용하며 음극재와 같이 국내 생산량이 많지 않은 경우 해외에서 수입으로 공급된다.

■ 배터리 재생업

배터리 재생업은 배터리 제조업에서 폐기된 배터리, 양극판 및 폐분쇄분을 원료로 한다. 배터리 재생업에서 회수된 전구체 원료 금속 및 리튬은 다시 양극 활물질 제조공정으로 투입된다.

국내 이차전지 사업장에서 사용하는 대부분의 화학물질은 법적 관리대상물질로 작업환경측정을 통해 사업장에서 주기적으로 관리가 이루어지고 있다. 하지만 리튬과 카보네이트계열 용매와 같이 법적 관리대상물질이 아닌 경우 사용량이 많음에도 불구하고 작업환경관리가 이루어지지 않고 있다. 또한 금속속이 함유된 분말은 금속의 농도를 측정하는 방법으로 관리가 되는 반면 CNT의 경우 흑연으로 관리가 되고 있다. CNT는 나노사이즈의 입자로 중량 분석으로 정확한 노출수준을 판단하기 어렵다. 따라서 2차 년도의 노출평가 연구에서는 주기적으로 측정되는 물질에 대한 반복 측정으로 작업량에 따른 노출 농도를 파악하고 법적 관리대상 이외의 물질과 더불어 CNT의 노출 수준을 적절하게 평가할 방안을 모색할 필요가 있다.

참고문헌

- 강용목, 특별기획:리튬이온 전지의 음극소재 개발. NICE. 2012;30(4):429-434 p.
- 관계부처 합동. 2030 이차전지산업(K-Battery) 발전전략. 2021
- 김근중, 조운지, 이종대. 리튬이차전지 음극용 석유계 피치로 코팅된 천연 흑연의 전기화학적 특성. Korean Chem. Eng. Res.. 2019;57(5):672-678 p.
- 김대원, 박재량, 안낙균 등. 리튬 함유 물질로부터 탄산리튬 회수에 대한 고찰. 한국결정성장학회지. 2019;29(3):91-106 p.
- 김상우, 석지후, 김병현 등. 리튬이차전지용 분리막의 두께에 따른 특성 연구. 전기화학회지. 2014;17(1):7-12 p.
- 김정환, 이상영. 리튬이차전지용 분리막 이해 및 최신 연구 동향. 멤브레인. 2016;26(5):337-350 p.
- 나성민, 박현규, 김선욱 등. 리튬이온전지(Lithium Ion Battery) 양극 물질 연구동향. 한국공업화학전망. 2020;23(1): 3 p.
- 박석준. 전기자동차용 리튬이차전지 소재기술개발 및 산업 동향. 한국자동차 공학회 Workshop. 2011;8:145-162 p.
- 손성호, 김현종, 박성철 등 . 페리튬계 전지로부터 유가금속 회수공정기술. 한국 생산기술연구원. 2013
- 손정수. 리튬이차전지 재활용 기술동향. 세라미스트. 2010;13(5):45-53 p.
- 양재교, 진연호, 양대훈 등. 탄산리튬 분말 제조에 있어서 탄산화 반응에 관한

- 연구. 한국결정성장학회지. 2019;29(5):222-228 p.
- 연구개발특구진흥재단. 유망시장 Issue Report:배터리 재활용. 연구개발특구
진흥재단. 2021
- 오승교. 리튬이차전지용 전극두께에 따른 양극의 열화현상 규명. 서울대학교
대학원. 2019
- 유종태. 이차전지. 한국과학기술기획평가원 기술동향브리프. 2020;3
- 이관용. 비금속 촉매를 이용한 탄산나노튜브 합성의 최근 동향. 고경력과학
기술인. 2014;217:1-12 p.
- 이승원, 최수안. 리튬이차전지용 양극활물질 개발 동향. 세라미스트.
2010;13(5):32-38 p.
- 이윤주, 최재철, 유명현 등. 리튬이온전지용 고분자 소재. 고분자 과학과 기술.
2013;24(6):603-611 p.
- 이재원, 김병우. 리튬이차전지 전극소재 연구동향. J. Korean Power Metall.
Inst.. 2014;21(6):473-479 p.
- 이철경, 양동효. 폐 리튬이온전지로부터 유가금속 회수. 공업화학. 2001;12(8):
890-895 p.
- 전국경제인연합회. 2차전지 산업동향 및 발전방안. FKI 전략산업리포트 ⑦.
2011;182
- 정영민, 조원일. 리튬이온이차전지 기술동향과 미래전망. 세라미스트. 2010;13(5):
7-14 p.
- 조연철, 김기훈, 안재우 등. 바이폴라 전기투석을 이용한 수산화리튬 회수에
관한 기초 연구. 대한금속·재료학회지. 2021;59(4):223-232 p.

- Arora P, Zhang Z. Battery Separators. Chemical reviews. 2017;104(10): 4419-4462 p.
- Gaines L. Lithium-Ion Battery Recycling Processes: Research towards a Sustainable Course. Sustainable Materials and Technologies. 2018;17(C):e00068 p.
- Harper G, Sommerville R, Kendrick E et al.. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. Nature(London). 2019;575(7781): 75-86 p.
- May GJ, Davidson A, Monahov B, Lead batteries for utility energy storage: A review. Journal of Energy Storage. 2018;15:145-157 p.
- Occupational Safety and Health Administration(OSHA). Preventing Fire and/or Explosion Injury from Small and Wearable Lithium Battery Powered Devices. OSHA. 2019
- Pu G, Zhu X, Dai J, et al.. Understand technological innovation investment performance: evolution of industry-university-research cooperation for technological innovation of lithium-ion storage battery in China. Journal of Energy Storage. 2021;46:103607 p.
- Schilling A, Schmitt J, Dietrich F et al.. Analyzing Bending Stresses on Lithium-Ion Battery Cathodes induced by the Assembly Process. Energy technology(Weinheim, Germany). 2016;4(12):1502-1508 p.
- Schismenos S, Chalaris M, Stevens G. Battery hazards and safety: A scoping review for lead acid and silver-zinc batteries. Safety science. 2021;140:105290 p.

- US National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH),
NIOSH manual of analytical methods, NMAM 3900, 5th edition,
2018
- Vimmerstedt LJ, Ring S, Hammel C. Current Status of Environmental,
Health, and Safety Issues of Lithium Ion Electric Vehicle Batteries.
National Renewable Energy Laboratory. 1995
- Yamamoto H, Mori H. "SBR Binder (for Negative Electrode) and
ACM Binder (for Positive Electrode)" in Lithium-Ion Batteries.
New York: Springer. 163-179 p.
- Zhang J, Zhang H, Xu J. Surface-Coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
(NCM811) Cathode Materials by Al_2O_3 , ZrO_2 and $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$
Thin-Layers for Improving the Performance of Lithium Ion
Batteries. *Frontiers in materials*. 2019;6
- Zhang SS. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion
batteries. *Journal of power sources*. 2007;164(1):351-364 p.



Abstract

Research on chemicals and industrial status in secondary battery industries in Republic of Korea

Objectives: The amount of use of secondary battery has been rapidly increasing around the world due to international carbon emission regulations. In Republic of Korea, government and companies are offering full support to develop secondary battery industry as a major industry. However, in terms of industrial health, information on chemicals used and manufacturing processes are very insufficient. Therefore, it is necessary to perform research on chemicals used and industrial process in secondary battery industry.

Method: This is the first study out of three-year research to investigate and prepare the management of chemicals and process in lithium-ion secondary battery industry. This year, we have visited 32 companies in Korea and identified the process and chemicals used.

Results: The secondary battery industry is generally classified into four categories of materials industries: cathode, anode, electrolyte and separator, and one of assembling. However, in this study, it was classified into 10 categories in consideration of chemicals handled. These

categories are: lithium production, cathode active material, anode active material, electrolyte, separator, conductive material, binder, thin film, recycling and assembling.

Cathode material is coated on an aluminum thin film with a mixture of lithium, a cathode active material, a conductive material and a binder. Lithium powder and metal-sulfate salts are used as a main raw material. Sulfuric acid, sodium carbonate, carbon dioxide and basic solutions are used in lithium and cathode active material process. As a conductive material CNT or carbon black with NMP are used. As a binder, aqueous binder is usually used.

Anode material is using a mixture of an anode material, a conductive material, and a binder on a copper thin film. Graphite, pitch, and silicon are main raw materials of the anode. As a conductive material for anode, CNT or carbon black with water are used. As a binder, an aqueous binder is used.

To prepare the electrolyte, lithium salts and additives are dissolved in a solvent. Lithium hexafluorophosphate is usually used as a lithium salt. Carbonates are used as a solvent. Above this, various acidic solutions and solvents are used in the lithium salts process.

Separator is manufactured by ceramic coating a film. Polyolefins and oil are raw materials and dichloromethane is used in the process. Inorganic oxide particles are also used as a coating solution.

In the battery manufacturing process, the cathode material and the anode material are respectively coated on the separator and; inserted into the case. The electrolyte is then injected.

Battery recycling is an industry that recovers used valuable metals

and waste metal powder. Acidic and basic solutions are used.

Conclusion : Main mineral raw materials of lithium-ion battery are lithium, cobalt, nickel, manganese, graphite, and so on. They are mainly used in a powder form. Acids, bases, and various solvents such as dichloromethane and carbonate solvents are additionally used in the process.

Most processes of the secondary battery industry are automated. Workers can be exposed to chemicals in-processes of raw materials input and product packaging.

Based on this study, exposure evaluation of metal and graphite particles, acid base solution. Volatile organic solvents used in the secondary battery industry will be conducted in the next study.

Key words: Secondary battery, Lithium ion battery

연구진

연구기관 : **산업안전보건연구원**

연구책임자 : 이광용 (연구위원, 직업환경연구실)

연구원 : 장미연 (연구원, 직업환경연구실)

연구원 : 전현진 (연구원, 직업환경연구실)

연구기간

2022. 01. 07. ~ 2022. 11. 30.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

국내 이차전지 산업 현황 및 취급 화학물질 관리방안(Ⅰ)
(2022-산업안전보건연구원-785)

발 행 일 : 2022년 11월 30일

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 김은아

연구책임자 : 직업환경연구실 연구위원 이광용

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (44429) 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 : 052-703-0895

팩 스 : 052-703-0337

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

I S B N : 979-11-92782-34-8

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체