常溫 電解法에 의한 리튬金屬의回收 : I. 電極物質의 影響

李在晤 · 朴濟植 · *李喆京

金烏工科大学校 新素材시스템工學部

Recovery of Metallic Lithium by Room-Temperature Electrolysis: I. Effect of Electrode Materials

Jae-O Lee, Jesik Park, and *Churl Kyoung Lee

School of Advanced Materials & System Eng., Kumoh National Institute of Technology

요 약

리튬 리사이클링의 일환으로 상온 전해법으로 금속형태의 리튬을 회수하는 연구를 수행하였다. 리튬 전해액으로 이온성액체인 PP13TFSI에 리튬염으로 LiTFSI를 용해시켜 사용하였으며, 작동전극으로 금, 백금 및 구리를 각각 적용하였다. 작동전극 상에서 조사한 순환전위주사 실험 결과로부터 리튬의 상온 전해환원에 대한 가능성을 확인하였으며, 백금이나 구리의 경우 보다 금 전극에서 리튬 환원전류가 더 크게 나타났다. 정전위법(-2.4 V vs. Pt-QRE)으로 1시간동안 금 전극 상에 전착한 다음, 전극표면을 SEM-EDS 및 XRD 분석을 하였다. 전착된 리튬은 금속 리튬 혹은 금과의 합금 형태이었으며, 침상형으로 균일하게 전착되었음을 확인하였다. 또한 전착물에 미량의 산소가 검출되는 것은 분석과정에서 시편이 공기 중에 노출되었기 때문으로 판단된다.

주제어 : 금속리튬, 회수, 상온 전해, 비수계 전해액

Abstract

The room-temperature electrodeposition of metallic lithium was investigated from ionic liquid, 1-methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13TFSI) with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) as a lithium source. Cyclic voltammograms on gold working electrode showed the possibility of the electrodeposition of metallic lithium, and the reduction current on a gold electrode was higher than the value on platinum and copper. The metallic lithium could be electrodeposited on the gold electrode under potentiostatic condition at -2.4 V (vs. Pt-QRE) and was confirmed by analytical techniques including XRD and SEM-EDS. The dendrite-typed electrodeposits were composed of a metallic lithium and a alloy with gold substrate. And any impurity could be detected except for trace oxygen introduced during handling for the analyses.

Key words : Metallic lithium, Recovery, Room-temperature electrolysis, Non-aqueous electrolyte

1. 서 론

리튬은 알칼리 금속에 속하는 화학원소이며, 무르고

은백색이며 부식을 유발한다. 합금으로 열전달이나 전지 등에 사용되면서 그 수요가 크게 증가하고 있다. 일반적으로 리튬의 제련을 살펴보면 리튬을 포함한 소금

* Received : July 27, 2012 · 1st Revised : September 11, 2012 · 2ed Revised : October 2, 2012 · Accepted : October 11, 2012

*Corresponding Author : Churl Kyoung Lee (E-mail: cklee@kumoh.ac.kr)

Advanced Materials Engineering and System, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-Dong, Gumi, Kyungbuk, 730-701 Korea
Tel : +82-54-478-7742 / Fax : +82-54-478-7769

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용액에서 물을 증발시키고 탄산나트륨을 첨가해 탄산리튬을 얻는다. 이때 소금물을 리튬 함유량이 0.5%를 초과할 때까지 농축하며, 물에 잘 녹지 않는 탄산리튬을 건져낸다.

리튬 금속으로 환원하려면 탄산리튬을 염산과 섞는다. 이산화탄소는 가스로 흩어지고 염화리튬이 용해된 상태로 남는다. 이 용액을 진공 증발기 내에서 염화물이 결정체가 될 때까지 농축한다.

352°C에서 녹게 되는 52%가 염화리튬, 48%가 염화칼륨으로 이루어진 공융 혼합물(eutectic mixture)을 전해질로 사용한 용융염 분해로 금속 리튬을 유리한다.

전해과정에서 불순물로서 칼륨과 나트륨은 다른 거동을 하는데, 표준전극전위가 더 높은 칼륨은 같이 환원되지 않으나, 미량이 환원하는 나트륨은 환원된 리튬의 반응성을 높이는 결과가 되어 금속 리튬의 안정성을 떨어뜨린다. 나트륨과 같은 불순물을 미량 포함하는 리튬은 유기화학 용도로는 기능하나 전지용으로는 적용이 어렵다. 1855년 Robert Bunsen과 Augustus Matthiessen은 염화리튬(LiCl)의 용융염 전해로 더 많은 양의 순수 리튬을 추출하는 방법을 터득했고, 1923년에는 독일 금속회사(Deutsche Metallgesellschaft, 현재 GEA Group)가 염화리튬과 염화칼륨(KCl)의 용융염을 전해하는 방법을 사용해 리튬의 상업적 생산을 시작했다.

그러나 이러한 용융염 전해는 고온 공정으로 에너지 소비와 생산단가가 매우 높고 환경에도 큰 영향을 미치기 때문에 이러한 문제점을 극복하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

고분자를 전해액으로 하는 상온 전해법으로 금속 리튬 박막을 제조하는 연구나^{1,2)} LiPF₆나 LiBF₄를 포함하는 리튬 할라이드를 용해한 유기용액으로부터 리튬의 산화환원 거동에 대한 연구 등이 진행되고 있다.³⁾ 그러나 이러한 전해법은 반응속도가 매우 느리며, 리튬이 침상형으로 전착되거나 할라이드 음이온이 수분과 반응하면서 전착물의 불순물로 작용하면서 결정질 및 순도 제

어에 많은 어려움을 보이고 있다.

최근 상온 이온성액체(room-temperature ionic liquids, RTILs)라는 높은 화학적, 전기화학적 안정성을 보이고 전기전도도가 높은 합성물이 개발되면서 수용액 전해에서 불가능하였던 경량, 고활성 금속들의 상온 전해에 응용되고 있으며, 특히 금속 리튬 박막을 제조하기 위한 연구결과들^{4,7)}이 발표되고 있다. 더불어 이러한 상온 이온성액체와 리튬의 상호 작용에 대한 연구들은 금속 리튬을 전극재료로 하는 이차전지의 개발에도 응용분야를 넓히고 있다.⁸⁾ Sakaebe 등은 LiTFSI를 용해한 PP13TFSI를 전해액으로 하였을 때 이차전지 전해액으로서의 가능성을 확인하였다.⁹⁾ 다른 이온성액체인 [EMIM]BF₄와 같은 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIM)-series는 기존 이온성액체에 비하여 점성도와 전기전도도가 크게 향상되고,¹⁰⁾ 전기화학적 안정성이 크게 개선되면서 전해제련으로의 응용 이외에도 도금, 박막제조와 같은 분야에도 활용 가능성이 크게 증가되고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 전도성을 갖는 비수계 용매로서 이온성액체인 PP13TFSI를 사용하였고 리튬염으로서 LiTFSI를 용해한 전해액에서 상온전해법으로 금속형태의 리튬을 직접 환원하는 연구를 수행하였다. 일정한 전해액 조성에서 금, 백금 및 구리 등의 전극물질이 리튬의 전해 환원에 미치는 영향을 조사하였으며, 정전위법으로 금속 리튬의 전해환원 가능성을 확인하였다. 또한 상온전해법으로 제조한 금속 리튬 전착층의 분석으로부터 전착물의 조성, 결정성 및 전착조직을 조사하였다.

2. 실험

리튬의 전해환원을 위한 전해 셀 구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같으며, 3원계 전극시스템을 사용하였다. 작동전극(working electrode)은 금(Au, 0.2 cm²)을 기본으로 하고 백금과 구리 등을 전극으로 하였을 때, 리튬의 전기화학적 산화/환원 거동에 미치는 영향을 조사하고 상호 비교하였다. 백금선(Pt wire)을 상대전극(counter electrode, 4 cm²)과 기준전극(quasi reference electrode, Pt-QRE)으로 각각 사용하였다. 불순물 제거를 위하여 모든 전극과 셀은 실험 직전 황산(H₂SO₄)과 과산화수소(H₂O₂) 50:50 vol% 혼합액으로 세척하였다. 또한 리튬의 재산화 방지하기 위하여 고순도 아르곤 기체(5N, 산소 함량 1 ppm 이내, 수증기 함량 3 ppm 이내)를 장입한 글러브박스 내에서 모든 실험을 수행하였다¹³⁾.

전해액은 리튬염, LiTFSI를 용해한 이온성액체

Fig. 1. Schematic diagram for the electrochemical test cell.

(PP13TFSI)를 사용하였다. 모든 이온성액체는 실험 전 100°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 미량 포함되어 있는 수분을 제거한 다음 전기화학 실험에 사용하였다. 이온성액체의 안정구간(voltage window) 및 전해 조건이 전기화학적 특성에 미치는 영향은 Potentiostat/Galvanostat (Solartron 1287)을 이용하여 순환전위법(cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 전압의 범위는 $-3 \sim 1$ V(vs. OCV)이며 주사속도(scan rate)는 10 mV/s로 측정하였다.

전해법으로 제조한 금속형태의 리튬의 형상, 조성 및 결정성을 분석하기 위하여 LiTFSI를 0.5 M 용해한 PP13TFSI으로부터 정전위법(-2.4 V vs. Pt-QRE)에 의하여 금속형태의 리튬을 직접 환원하는 실험을 수행하였다.

리튬의 형상과 조성은 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)과 FE-SEM에 부착된 X-선 분광분석기(energy dispersive spectrometer, EDS)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극물질의 영향

용매인 이온성액체의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여 순수한 이온성액체에서 순환전위법에 의한 전해 실험을 수행하였다. 상온에서 전압의 범위는 $-3 \sim 1$ V(vs. OCV)이며 주사속도(scan rate)는 10 mV/s로 전압을 변화시켰다. Fig. 2(a)는 PP13TFSI 전해액에서 금을 작동전극으로 하였을 때 순환전위주사 결과이며, LiTFSI이 용해되었을 때와 비교를 통하여 이온성액체의 전기화학적 안정성과 리튬의 전해환원 거동을 알 수 있다. 즉, 0.1 M LiTFSI를 용해한 PP13TFSI에서의 거동과 리튬

(a) Gold electrode

(b) Platinum electrode

(c) Copper electrode

Fig. 2. Effect of electrode materials on lithium electrolysis in PP13TFSI electrolyte.

염을 용해하지 않는 PP13TFSI에서의 거동을 비교해보면, PP13TFSI 안정구간 범위 내에 있는 -2.4 V(vs. Pt-QRE)에서 환원전류가 관찰되며, 이는 리튬의 환원에 의한 것으로 추정할 수 있다.

Fig. 2(b)는 같은 전해액에서 백금을 작동전극으로 하였

을 때 순환전위주사 결과이며, 리튬의 환원이 $-1.85\text{ V (vs. Pt-QRE)}$ 에서 리튬 환원으로 추정되는 피크를 관찰할 수 있지만 이온성액체의 산화, 환원으로 추정되는 피크도 관찰되므로 용매로서 PP13TFSI의 안정성이 매우 낮음을 알 수 있다. Fig. 2(c)는 같은 전해액에서 구리를 작동전극으로 하였을 때 순환전위주사 결과이며, PP13TFSI의 안정성과 리튬이 환원되는 전압의 위치 ($-2.18\text{ V vs. Pt-QRE}$)는 비슷하지만 환원전류가 금의 경우 보다 매우 작음을 볼 수 있다.

Fung⁷⁾의 연구결과에 의하면 유리질 탄소전극(glassy carbon electrode)이 가장 높은 환원전류를 보이는 반면에 백금, 금과 같은 귀금속의 경우 유사한 거동을 보이며, 탄소보다는 낮은 전류를 갖는다고 하였다. Sakaabe 등⁹⁾은 LiTFSI를 용해한 PP13TFSI 전해액에서 리튬의 전기화학적 환원거동은 작동전극의 물질에 크게 영향을 받는다고 하였다. 리튬을 용해한 PP13TFSI 전해액에서 작동전극의 물질에 따른 순환전위 결과로부터 리튬 상온전해는 금을 작동전극으로 사용하였을 때, 가장 우수한 전해거동을 보여 이후 실험은 모두 금 전극을 사용하였다.

3.2. 상온 전해환원에 의한 금속리튬의 회수

전해법으로 제조한 금속형태의 리튬의 형상, 조성 및 결정성을 분석하기 위하여 LiTFSI를 0.5 M 용해한 PP13TFSI 전해액으로부터 정전위법(-2.4 V vs. Pt-QRE)에 의하여 전기화학적 환원 실험을 수행하였으며, 표면을 분석하였다. Fig. 3은 금 전극에서 환원된 전착물의 SEM-EDS 결과이다. SEM 사진에서 보면 전착물의 형상은 길이가 약 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 침상형 형태로 모여 있는 것을 볼 수 있다. 이는 이차전지에서 리튬의 산화환원 연구⁸⁾ 혹은 리튬의 고온 전해²⁾에서 일반적으로 관찰되는 결과와 매우 유사한 거동을 보이며, 침상형 전착은 전해공정에 악영향을 미친다. 따라서 통전전위 혹은 전류 등의 전해변수를 제어함으로써 전착조작을 구상형으로 변화시키는 연구도 리튬 상온전해 실용화를 위해서는 선행되어야 한다고 생각된다.

또한 전착물의 EDS 분석결과에 의하면 전착물은 리튬, 금 및 산소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 순환전위곡선에서 확인된 전해액인 안정한 전위구간에서 얻어진 리튬이므로 작동전극을 제외한 다른 불순물은 나타나지 않았으나 다량의 산소가 검출되었다. 리튬의 환원 및 이온성액체의 물성을 측정하는 모든 실험은 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 진행되어 전해과정에서 리튬

Fig. 3. SEM-EDS images of the lithium electrodeposited on Au electrode.

Fig. 4. XRD pattern of the lithium electrodeposited on Au electrode.

이 산화될 가능성은 낮다. 또한 이온성액체를 실험 전 100°C 진공오븐에서 24시간 이상 건조하여 내부에 잔존할 수 있는 수 ppm 단위의 수분을 제거하였다. 따라서 검출된 산소는 시편을 제조하고 분석기기로 이동 중에 외부에 노출되어 표면에서 산화가 발생한 것으로 판단된다. 또한 전해질의 성분 등이 검출되지 않는 것으로 보아 순수한 리튬으로 환원되었음을 알 수 있다.

전착물의 XRD 분석결과인 Fig. 4에서 보면 전착물은 리튬, 금 및 합금으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 전해 초기에 환원된 리튬의 일부가 전극물질인 금과 합금화되는 과정이 포함되어 있음을 의미한다.

4. 결 론

비수계 전해액으로부터 상온전해법에 의하여 금속형태의 리튬을 회수하는 연구를 수행하였으며, 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 상온 이온성액체인 PP13TFSI의 전기화학적 안정성을 순환전위법으로 측정한 결과, 작동전극을 금으로 하였을 때, 약 4 V(-2.7 ~ 1.3 V vs. Pt-QRE)로 안정한 구간이 나타났다. 리튬염인 LiTFSI를 용해한 PP13TFSI에서 금을 작동전극으로 하였을 경우 전해질이 반응하지 않는 범위인 -2.4 V(vs. Pt-QRE)에서 리튬의 환원으로 추정되는 환원피크가 관찰되었다. 백금과 구리를 작동전극으로 하였을 때, 리튬 환원은 가능하나 환원전류의 크기가 금에 비하여 매우 작았다.

2) LiTFSI를 용해한 PP13TFSI 전해액에 금을 작동전극으로 하고 -2.4 V(vs. Pt-QRE)에서 상온 정전위 조건에서 리튬을 전해 환원하였다. 전착층의 SEM-EDS 분석결과, 금속 리튬은 길이가 약 1.5 μm 인 침상형으로 이루어져 있음을 확인하였으며, 리튬 이외에 소량의 산소가 검출되었는데, 이는 전해 후 분석과정에서 혼입된 것으로 추측되었다.

3) 전착층 표면의 X-선 회절분석 결과, 전착물은 리튬, 금 및 리튬-금 합금 결정질로 구성되어 있음을 확인할 수 있으며, 리튬-금 합금은 전해 초기에 리튬 일부가 금과의 합금화에 의하여 생성되는 것으로 판단된다.

4) 이온만으로 구성되어 있는 이온성액체는 용매 역할을 하면서 자체의 전기전도도 및 전기화학적으로 안정성이 뛰어난 용매이며, 다양한 금속염의 용해가 가능하다. 수용액상에서 전해가 어려운 경량 혹은 고활성 금속의 전해에 이온성액체를 사용한다면 에너지 소비가 많은 기존의 고온 용융염 전해를 대신할 수 있는 기술 혁신이 가능할 것으로 생각된다.

5) 본 연구에서는 리튬 제련 혹은 리사이클링 일환으로 상온전해에 의하여 용액으로부터 리튬을 금속상으로 직접 환원할 수 있음을 확인하였다. 또한 리튬 순도와 효율향상을 위한 전해 최적화 연구가 진행되고 있으며, 이후 제련 혹은 리사이클링 실증연구를 진행할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호:11-A14-MR).

참고문헌

1. T. Matui and K. Takeyama, 1995: Lithium deposit morphology from polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, **40**(13-14), pp. 2165-2169.
2. S. Tobishima and T. Okada, 1985: Lithium cycling efficiency and conductivity for high dielectric solvent/low viscosity solvent mixed systems, *Electrochimica Acta*, **30**(12), pp. 1715-1722.
3. X. Yang, Z. Wen, X. Zhu and S. Huang, 2005: Electrodeposition of lithium film under dynamic conditions and its application in all-solid-state rechargeable lithium battery, *Solid State Ionics*, **176**(11-12), pp. 1051-1055.
4. H. Ohno and M. Yoshizawa, 2002: Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles, *Solid State Ionics*, 154-155, pp. 303-309.
5. M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, and Y. Ito, 2003: Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(4), pp. A499-A502.
6. C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, and V.R. Koch, 1997: Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), pp. 3392-3397.
7. Y.S. Fung and R.Q. Zhou, 1999: Room temperature molten salt as medium for lithium battery, *J. Power Sources*, **81-82**, pp. 891-895.
8. M. Egashira, T. Kiyabu, I. Watanabe, S. Okada, and J. Yamaki, 2003: The effect of Additives for Room Temperature Molten Salt-based Lithium Battery Electrolytes, *Electrochemistry*, **71**(12), pp. 1114.
9. H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, 2007: Application of room temperature ionic liquids to Li batteries, *Electrochimica Acta*, **53**(3, 20), p1048-1054.
10. J.S. Wilkes and M.J. Zaworotko, 1992: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *Chem. Commun.*, **54**, pp. 965-967.
11. H. Sakaebe and H. Matsumoto, 2005: *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, edited by H. Ohno, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, p. 173.
12. B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, 2004: Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 4583-4588.
13. J.S. Park, H.D. Jang, and C.K. Lee, 2012: Recovery of silicon from silicon sludge, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **21**(5), pp.31-37.

李 在 晤

- 2013년 2월 금오공과대학교 신소재시스템공학부 공학사
 - 현재 금오공과대학교 신소재시스템공학부 학부과정
-

朴 濟 植

- 2009년 8월 금오공과대학교 정보나노소재공학과 공학사
 - 2012년 2월 금오공과대학교 대학원 신소재공학과 공학석사
 - 현재 금오공과대학교 대학원 신소재공학과 공학박사과정
-

李 喆 京

- 1984년 2월 서울대학교 자원공학과 공학사
 - 1990년 8월 서울대학교 대학원 자원공학과 공학박사
 - 1991년-2002년 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 현재 국립금오공과대학교 신소재시스템공학부 교수
-