

페리튬이온전지로부터 分離한 陽極活物質의 浸出

*李喆京 · 金兌炫

韓國資源研究所, 資源活用研究部

Leaching of Cathodic Active Materials from Spent Lithium Ion Battery

*Churl Kyoung Lee and Tae-hyun Kim

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, 30 kajung-dong, Yusung-ku, Taejeon, Korea 305-345

요 약

페리튬이온전지의 재활용 일환으로 폐전지에서 분리한 양극활물질인 LiCoO_2 로부터 Li와 Co를 회수하기 위하여 침출거동을 조사하였다. 전 연구에서 얻은 최적조건에서 LiCoO_2 를 1M 황산과 질산으로 침출하였을 때, Li와 Co의 침출율이 각각 70~80%, 40%로 Co의 침출율이 낮았다. 환원제를 첨가한 경우 Li와 Co의 침출율이 증가하였는데, 특히 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 및 H_2O_2 와 같은 환원제에서 질산침출을 하는 경우 Li와 Co의 용해가 거의 95% 이상 이루어졌다. 이는 환원제가 Co^{3+} 를 Co^{2+} 로 환원시켜 침출이 용이해졌기 때문으로 생각된다. 변수실험을 통하여 얻은 최적의 조건(광액농도 10 g/L, 반응온도 75°C, 교반속도 400 rpm, 1.7 vol.% H_2O_2)에서 페리튬이온전지로부터 선별하고 열처리한 LiCoO_2 분말을 침출 실험한 결과, Li와 Co의 침출율이 각각 99% 이상이었으며, 이는 충방전이 거듭되면서 양극활물질인 LiCoO_2 이 화학적으로 활성화되었거나 Li의 탈착으로 결정구조가 불안하기 때문으로 생각된다.

주제어: 리튬이온전지, 환원침출, 리튬, 코발트

ABSTRACT

Leaching of LiCoO_2 as a cathodic active materials for recovering Li and Co from spent lithium ion battery was investigated in terms of reaction variables. At the optimum condition determined in the previous work, Li and Co in a H_2SO_4 and HNO_3 solution were dissolved 70~80% and 40%, respectively. Li and Co were leached over 95% with the addition of a reductant such as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ or H_2O_2 . This behavior is probably due to the reduction of Co^{3+} to Co^{2+} . Leaching of LiCoO_2 powder obtained by calcination of an electrode materials from spent batteries was also carried out. Leaching efficiency of Li and Co were over 99% at the optimum condition with H_2O_2 addition of 1.7 vol.%. It seems to be due to the activation of LiCoO_2 by repeated charging and discharging or an imperfect crystal structure by deintercalation of Li

Keywords: Lithium ion battery, Reductive leaching, Lithium, Cobalt

1. 서 론

최근 소형 휴대장비의 발달에 따라 그 동력원인 전지의 사용량이 급속히 증가되고 있다. 그 중 리튬전지

(lithium battery)는 높은 에너지 밀도와 경량의 특성을 지니고 있기 때문에 1980년대 중반부터 리튬전지가 소형 휴대장비의 동력원으로 대부분을 대체하고 있다. 이에 따라 리튬전지의 폐기량도 증가하고 있어 페리튬전지 리사이클링에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 초기 리튬전지는 종류 및 구성성분이 다양하여

* 2000년 4월 30일 접수, 2000년 6월 30일 수리

* E-mail. cklee@kigam.re.kr

기존의 연구는 유기금속의 회수보다는 무해화 연구가 대부분이었다.

1990년대에 들어 일본에서 “rocking-chair” 형의 리튬 이온전지가 전자장비의 동력원으로 채택되고, 이동통신 단말기의 폭발적인 증가로 LiCoO_2 -촉연전극을 채택한 리튬이온이차전지(lithium ion secondary battery)의 수요도 폭발적으로 증가하였다. 충전전이 가능하고, 비교적 수명이 긴 리튬이온이차전지도 그 수명이 대략 6개월 정도(충방전 500회 정도)인 소모품이기 때문에 사용량의 증가와 함께 폐기량도 증가하고 있다. 이러한 폐리튬이온전지는 성상이 간단하고, 비교적 고가인 리튬과 코발트 등의 유기금속이 다량 함유되어 있어, 경제적인 가치가 있는 폐자원으로 인식되면서 리사이클링 연구가 유기금속의 회수에 초점을 맞추어 연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁷⁾

그러나, 폐리튬이온전지는 리사이클링 면에서 이러한 장점을 가지고 있는 반면에 과충전 등의 영향에 의한 금속 Li의 생성으로 해체시 금속 Li의 급격한 산화에 의한 폭발가능성이 있으며, 단순한 침출에 의해서는 LiCoO_2 의 용해가 용이하지 않은 단점이 있다. 전 연구⁸⁾에서 LiCoO_2 의 침출거동에 이어 본 연구에서는 리튬이온이차전지의 리사이클링을 위하여 반응변수가 양극활물질인 LiCoO_2 의 침출에 미치는 영향과 함께 LiCoO_2 의 용해를 극대화할 수 있는 침출제를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

침출재료는 평균입도가 $15 \mu\text{m}$ (Fig. 1)인 시약급

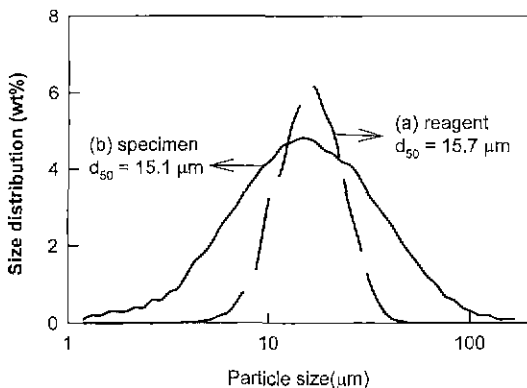


Fig. 1. Size distribution of LiCoO_2 powder (a) reagent and (b) specimen from spent battery

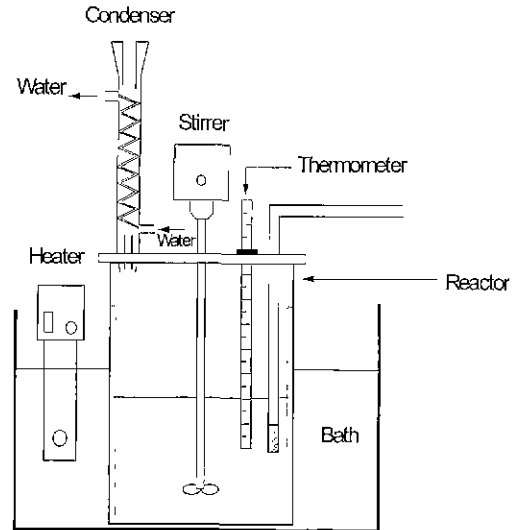


Fig. 2. Schematic diagram of leaching cell

LiCoO_2 (Aldrich 사)와 폐리튬이온전지로부터 선별한 LiCoO_2 ⁸⁾를 침출 대상으로 사용하였는데, 이때, 입도분석 및 X-선 회절분석 등을 통하여 분말의 평균입도와 존재 상을 확인하였다. 침출제로 시약급인 황산과 질산을 사용하였으며, 침출율을 향상시키기 위하여 여러 가지 첨가제($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, citric acid, N_2H_4 및 H_2O_2)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

침출 실험은 Fig 2에서 보는 바와 같은 장치를 사용하였다. 용량 1l의 반응조를 항온조에 넣고 온도를 조절하였으며 온도 오차가 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이내가 되도록 하였다. 침출 용액의 교반은 임펠러 회전방식으로 하였으며, 용액의 난류교반을 위하여 반응조 내벽에 폭 5cm의 baffle을 설치하였다. 그리고 증발에 의한 손실을 최소화하기 위하여 반응조에 응축기(condenser)를 설치하였다.

전 연구⁸⁾에서 얻은 최적조건인, 광액농도 10 g/L, 반응온도 75°C , 교반속도 400 rpm의 조건은 일정하게 하였으며, 침출제와 첨가제에 따른 침출거동을 조사하였다. 침출 실험의 제반 변수를 변화시키면서 침출한 후 시간에 따라 용액을 채취하고 진공 여과하여 여액(filtrate)과 여재(cake)를 분리하고 침출여액으로부터 Li와 Co의 함량을 분석하였다. 또한, 침출율의 향상을 위하여 1M의 질산과 황산에 여러 종류의 첨가제($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, citric acid, N_2H_4 , H_2O_2)를 첨가한 후 Li과 Co의 침출 거동을 조사하였다

그리고 폐전지로부터 선별한 양극물질(cathode materials)에서 집전체(current collector)인 Al 판을 제거하고, 이를 머플로에서 800°C(승온 속도 5°C/min), 30 min 동안 하소하여 탄소제와 유기결합체를 연소시킨 후 침출 시료로 사용하였다.

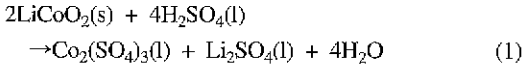
2.3. 분석

고체 및 용액의 성분분석은 원자흡광분석기(Perkin-Elmer M3100)와 유도결합플라즈마분석기(JEOL, JY-38)를 사용하였다. 고체시료의 존재 상 분석은 X-선 회절분석기(McScience Co., Cu K-α)를 이용하였으며, 입도분석은 입도분석기(Melvorn Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출제 및 환원제의 영향

LiCoO₂의 침출에 침출제와 첨가제가 미치는 영향을 조사하였으며, 황산을 이용한 LiCoO₂의 침출반응식은 다음과 같다.



이때, Li와 Co는 황산염(sulfate) 형태로 용해가 이루어짐을 알 수 있었다. 반응 온도 75°C, 교반 속도 400 rpm, 팽액 농도 10 g/L 의 조건에서 황산에서의 LiCoO₂의 침출실험을 수행하였다. 용액중의 Li와 Co의 농도로부터 계산한 침출율과 침출시간과의 관계를 도식한

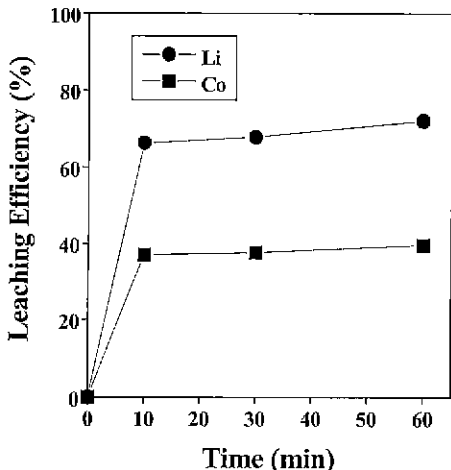


Fig. 3. Leaching of LiCoO₂ in 1 M sulfuric acid solution.

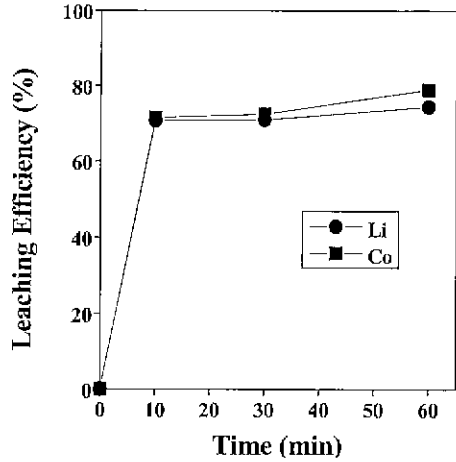
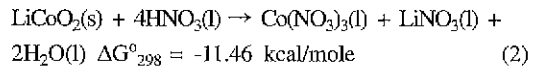


Fig. 4. Reductive leaching of LiCoO₂ with 1 M sulfuric acid and 0.1 M Na₂S₂O₃.

Fig. 3 에서 보면, 10 min. 이내에 용해반응이 거의 이루어지고 이후 시간 변화에 의한 침출율의 증가는 크지 않았으며, 반응 1 h에서의 Co와 Li의 침출율은 각각 39.6%와 72.2%로서 Li보다 Co의 침출율이 매우 낮음을 알 수 있었다.

Co와 Li의 침출을 향상시키기 위하여 1 M 황산 용액에 0.1 M의 Na₂S₂O₃를 첨가하여 환원 침출(reductive leaching) 실험을 하였다. 환원침출 거동을 도식한 Fig 4 에서 같이 환원제를 첨가하지 않은 경우에 비하여 Li은 약 10%, Co는 약 30% 침출율이 증가하였으며, 특히 환원제인 Na₂S₂O₃가 Co의 침출을 더 용이하게 함을 알 수 있다. 이는 Na₂S₂O₃에 의하여 Co³⁺를 Co²⁺로 환원시켜 황산에 의한 침출을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.

질산에 의한 LiCoO₂의 침출도 황산과 유사하며, 반응식과 자유에너지 값은 다음과 같다.



질산 용액에서는 Co와 Li이 질산염(nitrate) 형태로 용해가 이루어짐을 알 수 있었으며, 황산침출과 같은 조건에서 질산침출한 결과를 Fig. 5 에 도식하였다. Co의 침출율은 40% 정도로서 황산 침출과 유사하였으며, Li의 침출율은 80%로, 황산침출보다 질산침출이 약간 효율적임을 알 수 있었다. Fig. 5 에서 알 수 있듯이 질산만을 이용하는 경우 황산침출과 같이 Co의 침출율은 매우 낮기 때문에 침출율을 높이기 위하여 여러 종류의

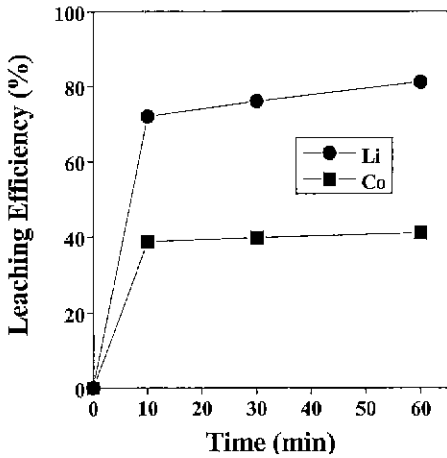


Fig. 5. Leaching of LiCoO₂ in 1 M nitric acid solution.

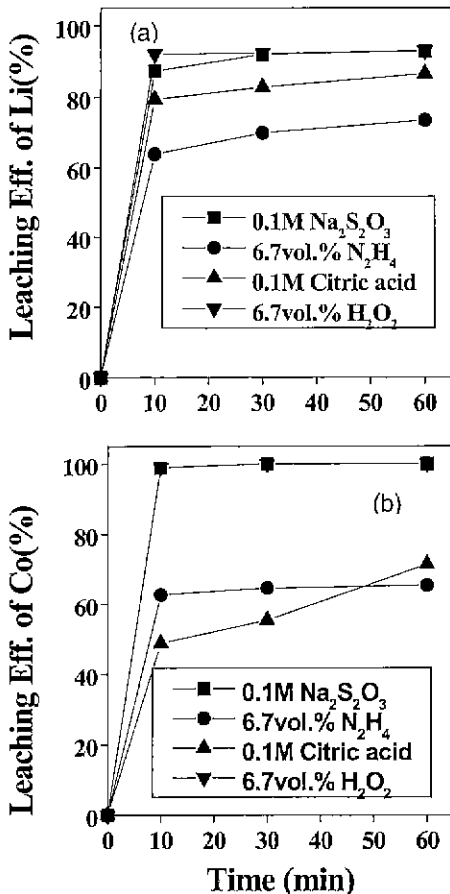
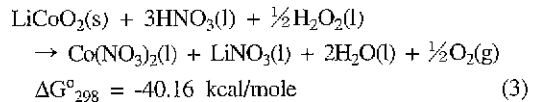


Fig. 6. Nitric acid leaching of LiCoO₂ with various additives. (1 M HNO₃)

첨가제(Na₂S₂O₃, citric acid, N₂H₄, H₂O₂)를 1M의 질산 용액에 넣고 침출실험을 수행하였다.

첨가제에 따른 Li과 Co의 침출을 변화를 Fig. 6에 도시하였다. N₂H₄를 첨가할 경우 Co의 침출율은 20% 향상되었으나, 오히려 Li의 침출은 질산침출 보다 낮게 나타났으며, 0.1 M의 citric acid 첨가하였을 때, Li과 Co의 침출율이 미미하게 증가하였다. 그러나, 0.1 M Na₂S₂O₃이나 6.7 vol.%의 H₂O₂의 첨가하였을 때, 반응시간 30 min. 만에 반응이 종결하였으며, Li과 Co의 침출율이 각각 95% 이상이였다. 이때, 질산을 이용한 LiCoO₂의 환원침출반응식과 자유에너지 값은 다음과 같다.



위의 반응식과 같이 H₂O₂에 의한 환원침출이 열역학적으로 가능함을 알 수 있으며, 환원침출시 침출을 증가는 LiCoO₂의 질산침출에서 Co³⁺의 안정된 상태로서 Co²⁺로 환원시켜 질산 용액과의 침출반응을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.⁹⁻¹¹⁾

이상과 같이 Na₂S₂O₃ 및 H₂O₂와 같은 환원제를 첨가하면 Co와 Li의 침출율이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나, Na₂S₂O₃의 경우 반응 중 황(S)를 생성하기 때문에 이후 여과공정 등의 용이성과 공정폐기물을 억제하는 면에서 H₂O₂가 유리할 것이라 생각된다.

환원제로서 H₂O₂ 첨가량의 변화에 따른 Li과 Co의 침출을 변화를 알아보기 위하여 H₂O₂를 0-6.7 vol.%로

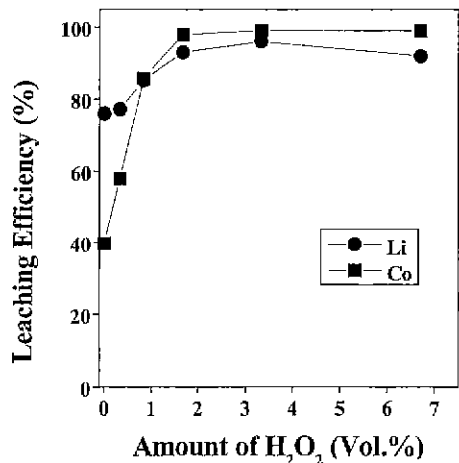


Fig. 7. Effect of H₂O₂ amount on nitric acid leaching of LiCoO₂. (1 M HNO₃)

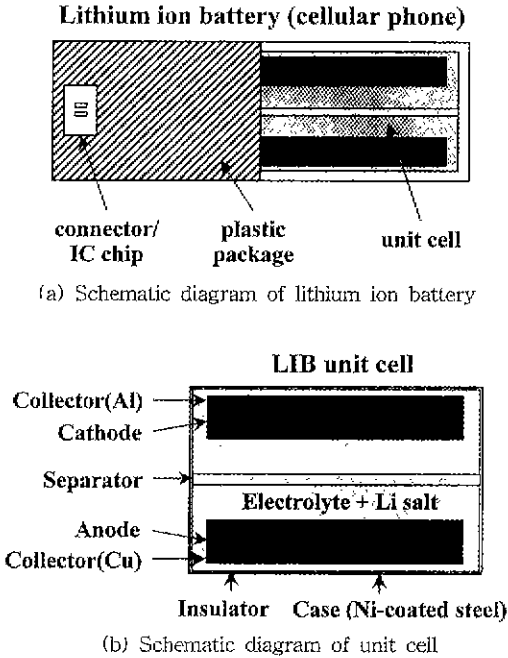


Fig. 8. Schematic diagrams of (a) lithium ion battery and (b) unit cell.

변화시키면서 침출을 수행하였다. 반응시간 30 min.에서의 Co와 Li의 침출율은 도시한 Fig. 7에서 보면, 0.3 vol.%의 H₂O₂를 첨가하였을 때 70~80%의 비교적 낮은 침출율을 나타냈으나, 1.7 vol.% 이상의 H₂O₂를 첨가해주면 30 min. 이내에 Li 95% 이상, Co의 경우는 거의 100% 침출시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그러나, 6.7 vol.%의 H₂O₂를 첨가하였을 때, Co의 침출율은 변화가 없으나, Li의 침출율이 다소 감소하는 것을 알 수 있었다.

이로부터 LiCoO₂의 질산침출의 최적조건은 광액농도 10 g/L, 반응온도 75°C, 교반속도 400 rpm, 질산농도 1 M, H₂O₂ 첨가량 1.7 vol.% 및 반응시간 1 h 이었다.

3.2. 양극활물질의 선별 및 환원침출

국내에서 발생한 페리튬이차전지로서 코발트 및 리튬 함량이 각각 5~15%, 2~7% 함유된 페리튬전지(Fig. 8)를 대상으로 하였다. Fig. 9와 같은 공정에 따라 페리튬이온이차전지를 해체하고 전지를 고속절단기로 절단하고 분급하여 전극물질(electrode materials)를 우선적으로 분리한 다음, 공기 중에서 하소하여 양극활물질만을 선별적으로 회수하였다.¹²⁾

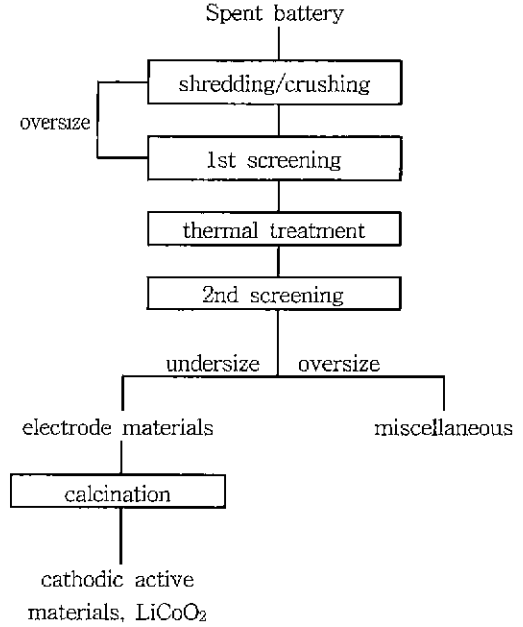


Fig. 9. Mechanical processes for separation of cathodic active materials from spent batteries.

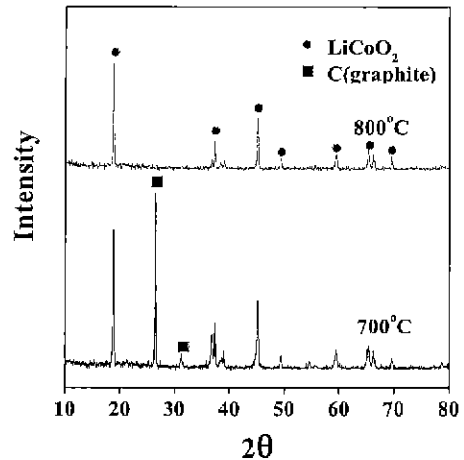


Fig. 10. XRD patterns of a cathodic active material separated from spent lithium ion battery.

페리튬이온전지에서 선별하고 하소하여 얻은 양극활물질의 X-선 회절분석 결과를 도시한 Fig. 10에서와 같이 탄소제가 제거된 LiCoO₂ 분말임을 확인하였다. 이때, 선별한 양극활물질의 입도는 Fig. 2와 같으며, 평균 입도는 15.1 μm 이었다

물리적 처리에 의하여 선별한 LiCoO₂ 분말을 앞에서

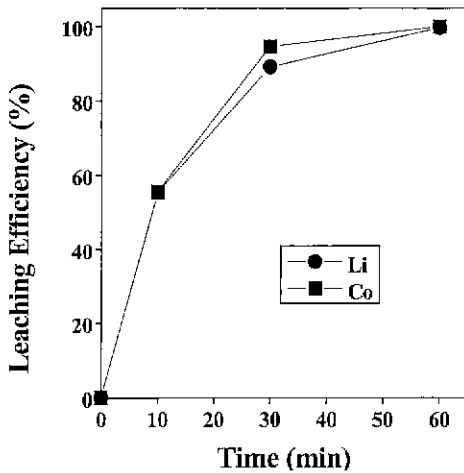


Fig. 11. Reductive leaching of a cathodic active material at the optimum condition. (1 M HNO₃, 1.7 vol.% H₂O₂)

언급한 최적 질산침출조건(반응 온도 75°C, 교반 속도 400 rpm, 1.7 vol.% H₂O₂, 광액 농도 10 g/L, 1 M HNO₃)에서 침출 실험을 수행하였다. 양극활물질의 침출거동을 도시한 Fig. 11 에서 알 수 있듯이 Li와 Co의 침출율이 각각 99% 이상이었으며, 이는 시약급 LiCoO₂의 침출율 보다 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 최근 발생량이 급증하고 있는 폐리튬이온이차전지 리사이클링의 일환으로 양극활물질인 LiCoO₂의 침출에 대한 것으로 침출율을 극대화할 수 있는 침출조건을 조사하는 것이었으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 광액농도 10 g/L, 반응온도 75°C, 교반속도 400 rpm의 조건에서 1 M의 황산과 질산으로 LiCoO₂를 침출한 결과, Li와 Co가 각각 70~80%와 40%의 침출율을 가지고 있었다. Li와 Co의 침출 모두 질산이 약간 우수하였으며, 두 용액에서 Li이 Co보다 침출이 용이하였다.
2. 환원제로 Na₂S₂O₃를 첨가한 결과, 황산침출에서는 Li와 Co가 각각 78%와 73%로 증가하였으며, 질산침출에서는 Li와 Co가 각각 95%와 99%로 증가하였다. 이는 Co³⁺를 Co²⁺로 환원시켜 황산에 의한 침출을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.
3. 질산침출에서 여러 첨가에 따른 침출거동을 조사

하였으며, 환원제로 Na₂S₂O₃와 H₂O₂를 첨가하였을 때, Li와 Co의 침출율을 95% 이상 얻을 수 있었으며, 여과공정 등의 용이성과 공정폐기물을 억제하는 면에서 H₂O₂가 유리할 것으로 생각된다.

4. 환원제로 H₂O₂를 사용하였을 때, 1.7 vol.% 이상 첨가하였을 때, Li와 Co의 침출율이 각각 95%와 99%로 나타났다. 6.7 vol.% H₂O₂를 첨가하였을 때, Li의 침출율이 약간 감소하였다.
5. 폐전지로부터 분리하고, 하소하여 탄소제와 유기결합제를 제거한 양극활물질을 최적침출조건에서 질산침출한 결과, Li와 Co의 침출율은 99% 이상이었다.

감사의 글

본 연구는 국가청정지원센터의 청정기술개발지원사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Kawakami : "Method for recovering lithium cell materials", U.S. Patent 5,491,037 (1996).
2. P. Zhang, T. Yokoyama and O. Itabashi: "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries", Hydrometallurgy, 47, 259-271 (1998).
3. C. M. Sabin : "Battery paste recycling process", U.S. Patent 5,690,718 (1997).
4. W. K. Elliott : "Process for battery recycling", U.S. Patent 5,456,992 (1995)
5. D. R. Shackel and M. H. Calit : "Method for recycling metal containing electrical component", U.S. Patent 5,352,270 (1994).
6. A. O. Suta : "Cobalt recovery method", U.S. Patent 4,908,462 (1990)
7. V. William, Jr. Zajac : "Method and apparatus for neutralizing reactive material such as batteries", U.S. Patent 4,637,928 (1982).
8. C. K. Lee, et. al. "Leaching of LiCoO₂ as a cathodic materials of lithium ion battery", 자원리사이클링학회 제 15회 추계 학술발표회 초록집, 84-85 (1999).
9. R. C. Hubli, J. A. Mitta and K. Sur : "Reduction-dissolution of cobalt oxide in acid media", Hydrometallurgy, 44, 125-134 (1997).
10. J. D. Miller and R. Y. Wan : "Reaction kinetics for the leaching of MnO₂ by sulfur dioxide", Hydrometallurgy,

10, 219-242 (1983)

11. L. Joret, G. Cote and D. Bauer : "Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides in nitric acid",

Hydrometallurgy, 45, 1-12 (1997).

12. 이철경, 이강인 "페라튬이온이차전지로부터 유가금속의 농축방법", 대한민국 특허 출원중 (2000).



李 喆 京

- 1990 서울대학교 대학원 자원공학과 박사
- 1997 University of California at Berkeley, Lawrence Berkeley National Lab. (Visiting researcher)
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 선임 연구원



金 寬 炫

- 1996년 충남대학교 금속공학과 공학사
- 1999년 충남대학교 대학원 금속공학과 공학석사
- 현재 21C 프론티어 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단 주임

學會誌 投稿 安內

| 種 類 | 內 容 |
|----------|--|
| 論 說 | 提案, 意見, 批判, 時評 |
| 展望, 解説 | 現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review |
| 技 術 報 告 | 實際的인 試驗, 調査의 報告 |
| 技術, 行政情報 | 價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다. |
| 見 聞 記 | 國際會義의 報告, 國內外的 研究 幾關의 見學記 등 |
| 書 評 | |
| 談 話 室 | 會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등 |
| Group 紹介 | 企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介 |
| 研究論文 | Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것 |

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.