

과황산계 산화제에 따른 폐LiFePO₄ 양극재에서 리튬의 침출 효과와 선택적 회수에 대한 연구

김희선* · §김대원* · 장대환* · 김보람* · 진연호* · 채병만** · 이상우**

*고등기술연구원 신소재공정센터, **㈜케이엠씨

A Study on the Leaching Effect and Selective Recovery of Lithium Element by Persulfate-based Oxidizing Agents from Waste LiFePO₄ Cathode

Hee-Seon Kim*, §Dae-Weon Kim*, Dae-Hwan Jang*, Boram Kim*, Yun-Ho Jin*,
Byung-Man Chae** and Sang-Woo Lee**

*Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)

**KMC Co., LTD

요 약

폐LiFePO₄ 배터리의 양극재에는 리튬이 약 4% 함유되어 있으며, 함유된 원소의 재활용은 환경적인 문제뿐만 아니라 자원순환의 관점에서 중요하다. 폐LiFePO₄ 양극재 분말에 함유된 리튬을 선택적으로 침출하기 위하여 3종류의 과황산계 산화제 [과황산나트륨(Na₂S₂O₈), 과황산칼륨(K₂S₂O₈), 그리고 과황산암모늄((NH₄)₂S₂O₈)]를 사용하여 각 성분의 침출율 및 분말특성을 비교 분석하였다. 침출시 광액농도를 변수로 두고 각 조건별로 3시간 동안 침출을 진행하였으며, 얻어진 침출용액은 ICP 성분분석을 시행하여 침출율을 계산하였다. 본 연구에서 사용된 모든 과황산계 산화제 종류에서 92% 이상의 리튬 침출율을 보였다. 특히 과황산암모늄의 산화제를 사용하여 침출하였을 경우, 50 g/L의 광액농도 및 1.1 몰 비의 산화제 농도에서 약 93.3%의 가장 높은 리튬의 침출율을 보였다.

주제어 : 페리튬인산철 배터리, 재활용, 과황산계 산화제, 리튬 회수, 선택적 침출

Abstract

In waste lithium iron phosphate (LFP) batteries, the cathode material contains approximately 4% lithium. Recycling the constituent elements of batteries is important for resource circulation and for mitigating the environmental pollution. Li contained in the waste LFP cathode powder was selectively leached using persulfate-based oxidizing agents, such as sodium persulfate, potassium persulfate, and ammonium persulfate. Leaching efficiency and waste LFP powder properties were compared and analyzed. Pulp density was used as a variable during leaching, which was performed for 3 h under each condition. The leaching efficiency was calculated using the inductively coupled plasma (ICP) analysis of the leachate. All types of persulfate-based oxidizing agents used in this study showed a Li leaching efficiency over 92%. In particular, when leaching was performed using (NH₄)₂S₂O₈, the highest Li leaching percentage of 93.3% was observed, under the conditions of 50 g/L pulp density and an oxidizing agent concentration of 1.1 molar ratio.

Key words : waste LiFePO₄ battery, recycling, persulfate oxidizing agents, lithium recovery, selective leaching

· Received : July 27, 2022 · Revised : August 1, 2022 · Accepted : August 4, 2022

§ Corresponding Author : Dae-Weon Kim (E-mail : mdsimul@iae.re.kr)

Advanced Material & Processing Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28 Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, Korea

©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.

1. 서 론

리튬이차전지(Li-ion battery)는 1991년 최초로 상용화 되었으며, 현재에는 친환경 전기자동차의 전원공급을 위해 사용된다¹⁾. 전기자동차 산업은 전 세계적으로 빠르게 발전하고 있으며, 2040년에 2020년 대비 약 32배 증가한 1억 400만대의 전기차가 판매될 것으로 전망되며, 배터리의 시장규모 또한 2019년 대비 약 33% 증가하여 급속도로 성장하고 있다²⁾. 리튬계 이차전지의 이론 수명은 6~8년으로 2020년까지 연간 10.2만 톤이 폐기되었으며, 2030년까지 1.100만 톤 이상에 이를 것으로 예상된다^{3,4)}.

그 중 올리빈형 구조를 가진 리튬인산철계(LiFePO₄, LFP) 배터리는 1997년 Goodenough가 제안한 이래로 주목을 받아 리튬계 이차전지의 양극재로 사용되어왔으며, 현재 전 세계 시장의 약 36%를 점유하고 있어 향후 수많은 폐배터리가 발생할 것으로 예상되고 있다⁵⁻⁸⁾. 이러한 LFP 배터리는 저렴한 비용과 높은 안전성으로 인해 리튬계 이차전지의 시장 점유율에 기여하였으며, 급격한 시장규모의 성장에 따라 리튬자원의 공급부족으로 이루어질 수 있다⁷⁾. 그러므로 세계적인 리튬의 가격 변동성과 국내 리튬 원자재 수입 의존성이 높기 때문에 재활용의 관심이 높아지고 있다. 폐배터리는 희소금속과 유해금속을 포함할 뿐만 아니라, 처리가 제한적이고 처리 비용이 높기 때문에 환경문제 해결과 더불어 자원순환의 일환으로 폐배터리 재활용 연구를 통한 리튬 금속의 회수는 필수적이다⁹⁾. 또한, 리튬계 이차전지의 시장이 확대됨에 따라 공정에서의 스크랩을 필두로 하여 사용 후 폐배터리의 재활용 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁰⁻¹⁶⁾.

폐LFP 배터리의 재활용 연구의 경우, 크게 직접 재생법¹⁷⁻²⁰⁾과 습식 침출 및 재합성을 통한 하이브리드형 공정법²¹⁻²⁸⁾으로 나눌 수 있다. 또한, 열처리를 통해 다시 재사용하는 직접 재생법이 가지고 있는 단점을 보완하기 위하여 습식 침출 및 재합성의 하이브리드형 공정법이 제안되었다. 하이브리드형 공정법은 강산, 약산 및 과황산계 산화제와 같은 침출제를 이용하여 폐LFP 에서 리튬을 선택적으로 회수할 수 있다고 보고하였다^{26,32,33)}. 약산을 이용한 연구는 포름산²³⁾, 아세트산²⁵⁾, 시트릭산^{29,30)} 및 옥살산³¹⁾을 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 연구가 수행되었다. 과황산계 산화제인 과황산나트륨을 이용하여 리튬을 약 99% 침출하였으며²⁶⁾, 과황산나트륨을 이용하

여 기계적인 침출로 리튬을 99% 이상 침출하였다는 연구 결과도 보고되었다³²⁾. 또한, 과황산계 산화제인 과황산암모늄을 이용하여 침출한 연구 결과도 보고되었다³³⁾. 이와 같이 최근 과황산계 산화제를 이용한 연구들이 수행되었지만, 동일한 조성의 폐LFP 분말 및 동일한 침출 조건에서 실험을 진행하지 않았으며, 자세한 과황산계 산화제와 리튬의 반응을 통한 침출 메커니즘을 설명하지 않아 각 산화제의 종류별 리튬의 침출율 및 특성의 비교 분석이 어렵다.

본 연구에서는 폐LFP 양극재 분말에서 과황산계의 산화제 사용하여 리튬의 선택적 침출 및 침출율을 비교 분석하고자 하였다. 비교 분석을 위하여 화학적 반응식을 고려하여 열역학적 계산을 통한 고찰과 함께 3종류의 과황산계 산화제[과황산나트륨(Na₂S₂O₈), 과황산칼륨(K₂S₂O₈), 그리고 과황산암모늄((NH₄)₂S₂O₈)]를 이용하여 이에 따른 전체적인 침출율과 리튬에 대한 선택적 침출에 대하여 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 폐LFP 분말은 L사에서 공급된 LFP 양극재 스크랩으로 분쇄공정을 거친 후 150 μm 이하로 분급되어진 분말을 사용하였다. 분급된 폐LFP 분말은 유도결합플라즈마 분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, Liberty RL Sequential, Varian)를 이용하여 분석한 결과, 리튬이 약 4.01% 함유되어 있으며, 양극재 기관의 주 성분인 알루미늄이 약 0.08% 혼합되어 있었다. 폐LFP 분말의 주요 성분에 대한 화학조성 및 기준에 진행된 연구진들이 사용한 폐LFP 분말의 주요 성분을 포함하여 Table 1에 나타내었으며, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Mira3, TESCAN) 및 X-선 회절분석법(X-ray diff-

Table 1. Chemical composition of waste LiFePO₄ cathode powders (%)

Li	Fe	P	Al	etc	Ref.
4.01	31.77	5.43	0.08	-	This study
3.46	26.45	15.88	16.85	-	Yang et al. ²⁵⁾
4.63	33.69	19.47	-	0.20	Zhang et al. ²⁶⁾
3.69	28.80	16.50	0.35	0.28	Tao et al. ³⁴⁾
3.89	29.63	12.85	11.58	7.7	Ji et al. ³⁵⁾

raction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu)을 이용하여 분말의 표면 형상 및 결정상을 분석하였다. Table 1의 주요 성분을 보면 리튬의 함량은 문헌들과 비슷한 약 4.01%로 확인되었고, 철 및 인의 함량은 각 문헌별로 약간의 차이가 있었다.

폐LFP 분말에서 리튬의 선택적 침출을 위하여 과황산계 산화제를 사용하였으며, 사용된 산화제는 시약급으로 과황산나트륨(Sodium persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich), 과황산칼륨(Potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich) 그리고 과황산암모늄(Ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich)과 같이 3종류를 사용하여 침출효과를 비교하고자 하였다.

리튬의 선택적 침출은 상기 3종류의 과황산계 산화제를 폐LFP 분말 대비 반응 몰 비를 계산하여 증류수에 용해한 용액을 사용하였다. 먼저, 과황산계 산화제가 LiFePO_4 에 대하여 이론적 몰 비의 1.1배로 증류수에 용해된 용액에 각각 광액농도 50 g/L, 100 g/L, 및 200 g/L로 폐LFP 분말을 투입하여 실험하였다. 이때, 교반속도 및 침출시간은 250 rpm 및 3시간으로 고정하였다.

과황산계 산화제의 농도 및 광액농도에 따른 리튬의 선택적 침출 후 침출 잔사를 필터페이퍼(Qualitative Filter Paper 150 mm, ADVANTEC)를 이용하여 고액 분리하였으며, 고상은 건조 후 분말 특성을 살펴보았다. 액상의 경우에는 ICP를 통하여 침출된 리튬의 양 및 성분을 분석하여 리튬의 침출율을 계산하였으며 식 (1)에 나타내었다.

$$n_i = \frac{c_i V}{m_0 w_i} \quad (1)$$



Fig. 1. Experimental procedure for the Li separation/recovery of waste LiFePO_4 powder.

여기서 n_i 는 성분 i 의 침출율(%)이며, c_i 는 침출수 내 성분 i 의 농도(g/L), V 는 침출수의 부피, m_0 는 투입한 폐LFP 분말의 질량(g), w_i 는 투입 분말 내 성분 i 의 함량(%)이다.

본 실험의 공정 흐름도는 Fig. 1에 나타내었으며, 최종적으로 회수된 분말은 SEM 및 XRD를 통해 침출 잔사의 형상 및 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폐LFP 분말

본 연구에서 사용한 폐LFP 분말의 표면 형상 및 결정상을 확인한 SEM 및 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 리튬의 선택적 침출 이후 표면 및 결정상을 비교하였다. 폐LFP 분말의 XRD 분석 결과 LiFePO_4 (ICDD #01-080-6251) 결정상으로 확인되었다.

먼저 폐LFP 분말에서 리튬을 선택적으로 침출하기 위해, 3종류의 과황산계 산화제와 폐LFP 분말과의 화학적 반응식을 하기 (2), (3), 및 (4)에 나타내었다. 이러한 화학적 반응이 열역학적으로 가능한지 고려하기 위하여 반응식을 HSC Chemistry 10(Metso:Outotec, Finland)을 사용하여 계산하였다.

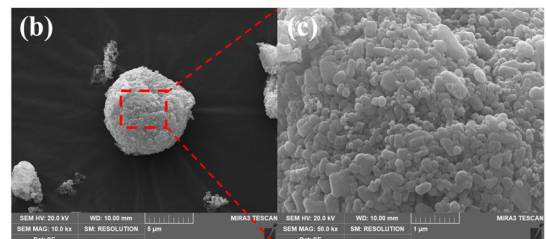
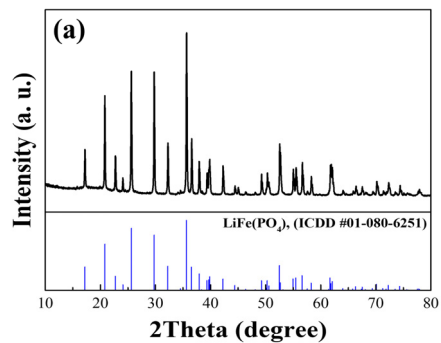
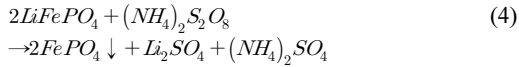
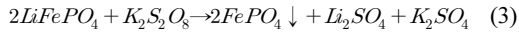
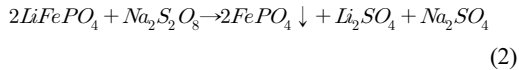
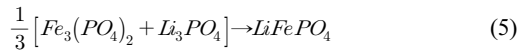


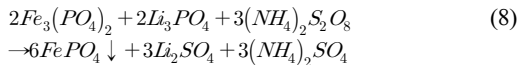
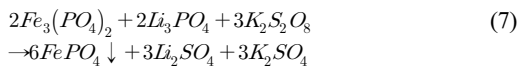
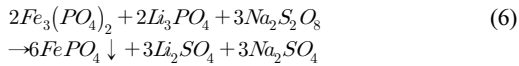
Fig. 2. (a) X-ray diffraction pattern and (b)-(c) SEM image of waste LiFePO_4 powder.



사용된 HSC Chemistry 프로그램에서 LiFePO₄의 직접적인 계산이 불가하기 때문에 상기의 반응을 계산하기 위해서, 출발물질인 LiFePO₄는 아래 식 (5)와 같이 우선적으로 도출하여 반응식에 적용하였다³⁶⁾.



위와 같은 반응에 대하여, 3종류의 과황산계 산화제와 화학적 반응식은 다음과 같이 생성되고 Gibbs free energy (ΔG) 기반의 열역학적 계산을 통해 자발적인 반응 유무의 예측이 가능하다.



상온에서 식 (6), (7) 및 (8)로부터 생성된 리튬황산염이 존재하는 수용액에 인산철이 침전하는 반응의 ΔG_m^0 는 각각 -282.2 kJ/mol, -282.4 kJ/mol, -281.9 kJ/mol로 3종류의 과황산계 산화제 모두 유사한 자발적인 반응임을 확인하였다. 열역학적 계산을 기반으로 하여 3종류의 과황산계 산화제 영향에 따른 리튬의 선택적 분리 및 침출율을 비교하였다.

3.2. 페LFP 분말의 침출

페LFP 분말의 침출에 과황산계 산화제는 상기 반응식 (2), (3) 및 (4)에 따라 LiFePO₄에 대하여 이론적 몰 비 대

비 1.1배로 증류수에 용해시켜 투입하였다. 광액농도에 따른 침출율을 살펴보기 위하여 광액농도를 50 g/L, 100 g/L 및 200 g/L로 조절하여 비교하였다. 침출 실험의 고정 변수는 페LFP 분말이 침출용액과 충분히 반응할 수 있도록 교반속도, 반응 온도 및 시간은 각각 250 rpm, 30°C로 유지하면서 3시간으로 진행하였다. 이는 기존의 연구결과에서 과황산계 산화제인 과황산나트륨(Na₂S₂O₈)에 의한 리튬의 선택적 침출 시, 리튬 침출율은 침출 온도 및 시간에 대한 영향이 매우 적으며, 과황산계 산화제의 양은 이론적 양 대비 1.05배 이상이면 리튬의 침출율이 거의 일정하다는 보고에 따라 본 연구의 기본 실험 조건을 결정하였다²⁶⁾. 침출 후에는 잔사와 용액을 필터페이퍼를 사용하여 분리하였으며, 용액의 경우 리튬을 비롯한 함유 성분을 ICP 분석을 통하여 성분을 분석하였고 침출 잔사는 SEM 및 XRD를 통하여 표면 형상 및 결정상을 분석하였다.

광액농도 50 g/L, 100 g/L 및 200 g/L 조건에서 3종류의 과황산계 산화제(Na₂S₂O₈, K₂S₂O₈, (NH₄)₂S₂O₈)를 사용하여 리튬을 선택적으로 침출하고자 하였다. 각 조건의 광액농도에서 침출 후 얻은 침출 잔사는 반응 후 표면 형상의 변화 및 결정상 확인을 위한 SEM 및 XRD는 Fig. 3에 나타내었으며, 침출 후 침출용액에 함유된 각 성분의 농도와 리튬 침출율을 Table 2 및 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 2(a)의 XRD 분석결과 본 연구에서 사용한 페LFP 분말은 전형적인 LFP 이차전지 양극재 결정상인 LiFePO₄를 나타내었고, 3종류의 과황산계 산화제를 사용하여 리튬을 선택적으로 침출한 후 회수된 침출 잔사의 결정상은 Fig. 3(a)에 나타내었다. 위에서부터 (1)은 페LFP 분말의 피크인 LiFePO₄ 결정상이며, (2)는 과황산암모늄, (3)은 과황산포타슘, (4)는 과황산나트륨을 사용하여 침출한 후 회수된 침출 잔사의 XRD결과이다. 각 과황산계 산화제를 사용하여 침출한 침출 잔사의 XRD 결과, 리튬이 제거된 FePO₄(ICDD #01-074-9600)결정상으로 분석되었다. 이는 과황산계 산화제를 이용한 리튬 침출 후의 결정상은 orthorhombic olivine LiFePO₄ 구조에서 결정성이 높은 orthorhombic FePO₄ 결정상으로 바뀌었다는 기존의 연구결과와 일치하는 경향을 보였다^{26,32,37)}. 또한, Fig. 3(b)-(c)의 SEM 분석결과 침출 전의 페LFP 분말과 비교하였을 때 표면형상 차이는 보이지 않았다. 페LFP 분말과 과황산계 산화제가 반응하여 리튬이 침출되었고, 이에 침출 잔사의 결정상이 변화하였지만 표면 형상은 변하지 않았다.

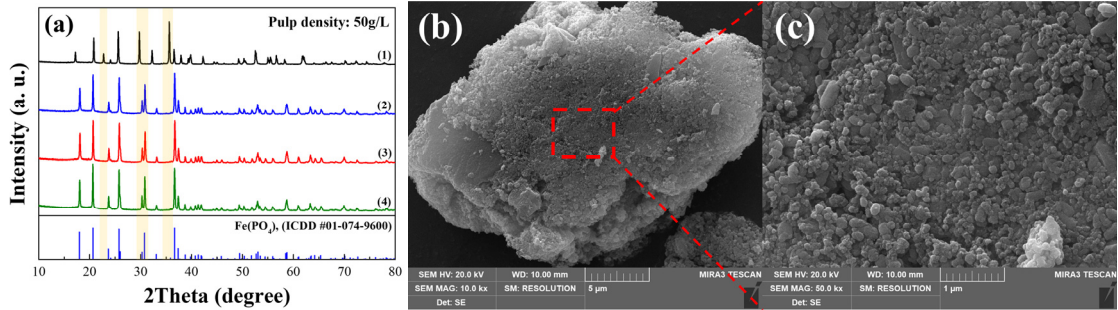


Fig. 3. (a) X-ray diffraction pattern: (1) is waste LiFePO₄ powder peak and (2)-(4) are peak of leaching residues leached using (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈, Na₂S₂O₈, and (b)-(c) SEM image of leaching residuals from waste LiFePO₄ powder using oxidant agents (pulp density = 50 g/L).

Table 2. Chemical composition of reaction leachate using oxidant agents from waste LiFePO₄ cathode powder (pulp density = 50 g/L, 100 g/L, 200 g/L)

Elements	pulp density	Li (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)	Al (ppm)	Li leaching efficiency (%)	pH _i -pH _a
Na ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	1,857	68	47	13	92.7	3.2-1.8
	100 g/L	3,260	228	110	15	81.4	2.3-1.5
	200 g/L	6,091	852	346	27	76.0	2.3-1.2
K ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	1,846	38	9	11	92.2	2.9-1.8
	100 g/L	2,945	107	59	21	73.5	2.2-1.5
	200 g/L	5,457	361	134	21	68.1	2.6-1.3
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	1,869	99	47	10	93.3	2.0-1.7
	100 g/L	3,393	291	124	19	84.7	1.8-1.5
	200 g/L	5,768	688	259	13	72.0	2.0-1.3

* pH_i: initial pH in leaching, pH_a: final pH after leaching

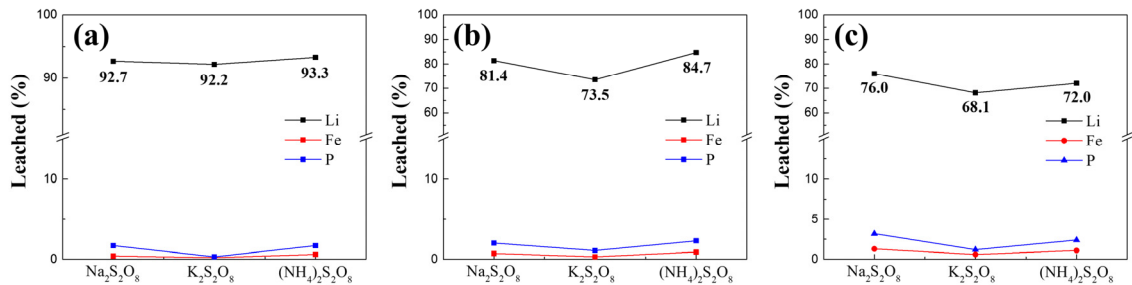


Fig. 4. Effect of pulp density on the leaching efficiency of Li, Fe and P: Pulp density (a) 50 g/L, (b) 100 g/L, (c) 200 g/L.

따라서, 과황산계 산화제와의 반응은 페LFP 분말의 형상에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

Table 2의 ICP 분석 결과에서 3종류의 과황산계 산화제를 사용하여 광액농도 50 g/L로 침출한 경우, 리튬의 침

출 농도는 약 1,800 ppm 정도로 분석되었다. 침출 실험 시 초기 pH와 최종 pH_a를 측정하였으며, 최종 pH_a는 광액농도가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 과황산계 산화제를 이용하여 침출 후 침출수의 ICP 분석 결과

Table 3. Solubility of persulfate-based oxidant agents in 100 ml of water by temperature from 0°C to 50°C³⁸⁻⁴⁰⁾

g/100 ml water			
Temperature (°C)	Na ₂ S ₂ O ₈	K ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
0	53.4	1.7	-
10	54.1	2.9	-
20	54.7	4.7	55.9
25	74.8	5.9	85.0
40	82.9	11.3	-
50	85.0	16.8	116.0

를 토대로 식 (1)을 이용하여 페LFP 분말의 리튬 농도 대비 침출율을 계산하였으며, 약 92% 이상으로 과황산계 산화제 종류에 상관없이 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 광액농도 100 g/L 및 200 g/L의 경우에 3종류 과황산계 산화제 모두 광액농도가 늘어날수록 리튬 침출율이 감소하였다. Na₂S₂O₈의 경우에는 92.7%에서 81.4%(감소율 12.2%) 및 76.0%(감소율 6.6%)로 감소하였고, K₂S₂O₈의 경우에는 92.2%에서 73.5%(감소율 20.3%) 및 68.1%(감소율 7.3%)로 감소하였고, (NH₄)₂S₂O₈의 경우에는 93.3%에서 84.7%(감소율 9.2%) 및 72.0%(감소율 15.0%)로 감소하였다. 특히 100 g/L 이상의 광액농도에서는 과황산계 산화제인 K₂S₂O₈의 경우, Na₂S₂O₈ 및 (NH₄)₂S₂O₈에 비하여 동일한 광액농도 조건에서 리튬의 침출율이 제일 낮았다.

Table 3에서 나타난 과황산계 산화제의 물에 대한 용해도를 보면 K₂S₂O₈은 Na₂S₂O₈ 및 (NH₄)₂S₂O₈에 비하여 용해도가 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있다³⁸⁻⁴⁰⁾. 따라서 K₂S₂O₈이 다른 산화제에 비해 낮은 용해도로 인하여 완전 용해가 되지 않고 슬러리 상태로 남아 있어 페LFP 분말과 반응을 하지 못하였기 때문에 리튬의 침출율이 낮은 것으로 판단된다.

페LFP 분말에서부터 리튬의 선택적 침출을 위하여 과황산계 산화제인 Na₂S₂O₈을 사용한 Zhang et al.의 연구 결과를 보면, 침출 온도 25°C, 침출 시간 20분, Na₂S₂O₈의 이론 양 대비 1.05배 및 광액농도 300 g/L의 조건에서 리튬의 침출율이 약 99% 이상이라고 보고하였다²⁶⁾. 또한, 광액농도가 200 g/L에서 500 g/L까지 증가하여도 리튬의 침출율이 모두 약 90% 이상이라고 보고하였다. 본 연구에서는 50 g/L일 때, 리튬의 침출율이 92.7% 이지만 광액

농도가 200 g/L까지 증가하였을 때 76.0%로 약 16.7% 감소하여 매우 상반된 결과를 보였다. 또한, (NH₄)₂S₂O₈를 사용한 Peng et al.의 연구에서는 침출 온도 30°C, 침출 시간 300분, (NH₄)₂S₂O₈의 이론 양 대비 1.4배 및 광액농도 50 g/L의 조건에서 97.7%의 리튬 침출율을 나타내었으며, 광액농도 100 g/L에서는 리튬의 침출율이 45.4%로 53.5% 정도로 급격히 감소하였다³³⁾. 본 연구에서는 (NH₄)₂S₂O₈을 이용하여 광액농도 50 g/L의 침출조건에서 리튬의 침출율이 93.3%로 유사한 결과를 나타내었지만, 광액농도 100 g/L에서는 리튬의 침출율이 84.7%로 Peng et al.의 연구에서 45.4%에 비해 39.5%의 큰 차이를 보였다.

Table 2의 ICP 분석 결과를 토대로 과황산계 산화제를 이용한 침출 시 광액농도 별 리튬에 대한 타 성분의 분리효율을 보고자 하였으며, 분배계수 식을 바탕으로 아래와 같은 식으로 계산하였다. 다음의 계산식을 식 (9) 및 식 (10)에 나타내었다.

$$D_i = \frac{c_{i-L}}{c_{i-S}} \quad (9)$$

여기서 D_i 는 성분 i 의 분배 계수이며, c_{i-L} 은 침출수 내 성분 i 의 농도(g/L), c_{i-S} 은 침출 반응 후 침출 잔사 내 성분 i 의 농도(g/L)이다. 여기서 침출 잔사 내 성분 i 의 농도는 투입한 원료 내 성분 i 의 농도에서 침출수의 성분 i 의 농도를 빼서 계산하였다. 그 다음 리튬과 철 및 인의 분리효율을 확인하기 위해 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\beta = \frac{D_{Li}}{D_{Fe \text{ or } P}} \quad (10)$$

식 (9)에서 계산된 D_i 를 이용하여 β 를 계산하였으며, β (Li-Fe)는 리튬과 철의 분리효율, β (Li-P)는 리튬과 인의 분리효율을 표현하여 Table 4에 표시하였다. Table 2의 리튬의 침출율은 과황산포타슘이 92.2%로 가장 낮았으나 분리효율은 다른 원소들에 비하여 약 1.6배 높은 것으로 확인되었다. 침출 시 광액농도가 증가함에 따라 리튬의 침출율은 감소하였는데 분리효율 또한 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서, 본 연구에서는 광액농도가 가장 낮은 50 g/L에서의 침출이 가장 적합한 것으로 판단된다.

Table 4. Chemical composition of reaction leachate using oxidant agents from LiFePO₄ cathode powder (pulp density = 50 g/L, 100 g/L, 200 g/L)

Elements	pulp density	D (Li)	D (Fe)	D (P)	β (Li - Fe)	β (Li - P)
Na ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	12.719	0.004	0.018	2958	723
	100 g/L	4.370	0.007	0.042	605	103
	200 g/L	3.169	0.014	0.033	233	96
K ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	11.758	0.002	0.003	4904	3538
	100 g/L	2.776	0.003	0.022	821	125
	200 g/L	2.135	0.006	0.02	374	171
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	50 g/L	13.948	0.006	0.018	2224	792
	100 g/L	5.535	0.009	0.048	599	116
	200 g/L	2.569	0.011	0.024	235	105

4. 결 론

페리튬인산철 배터리의 양극재 분말에서 리튬을 선택적으로 회수하기 위하여 과황산계 산화제를 사용하였다. 과황산계 산화제의 비교 분석을 위하여 과황산나트륨, 과황산포타슘, 과황산암모늄의 3종류 산화제를 사용하였으며, 리튬의 선택적 침출 및 각 성분 간 분리효율을 평가하였다.

- 1) 페LFP 분말의 XRD 결과는 올리빈 구조의 LiFePO₄ 결정상으로 분석되었으며, 리튬의 침출 후 XRD 결정상은 Fe(PO₄) 결정구조로 변화하였다.
- 2) SEM 분석 결과, 페LFP 분말과 과황산계 산화제를 이용하여 침출 후 잔사의 분말의 형상은 특별한 차이가 없었다.
- 3) 사용된 모든 과황산계 산화제에서 광액농도 50 g/L의 조건에서는 전적으로 92% 이상의 침출율을 나타내었으며, 특히 과황산암모늄이 93.3%로 가장 높은 침출율을 보였다.
- 4) 광액농도를 100 g/L 및 200 g/L로 증가시켰을 때, 모든 과황산계 산화제에서 리튬의 침출율이 감소하였으며, 특히 과황산포타슘의 경우 92.2%에서 68.1%로 24.1%의 최대 감소율을 보였다. 이는 과황산포타슘의 경우 물에 대한 용해도가 다른 과황산계 산화제에 비해 현저히 낮기 때문에 페LFP 분말과 충분히 반응하지 못하여 침출율이 낮은 것으로 판단된다.
- 5) 리튬과 타 성분과의 분리효율 측면에서는 과황산포타슘이 다른 산화제에 비해 제일 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2022년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(재생자원의 저탄소 산업 원료화 기술개발 사업 No. 20229A10100100).

References

1. Xie, J., Lu, Y.-C., 2020 : A retrospective on lithium-ion batteries, *Nature Communications*, 11(1), pp.2499.
2. Kim, H., 2022 : Electric vehicle battery recycling industry trends and implications, pp.4-38, 11th Edition, Institute for International Trade, South Korea
3. Zeng, X., Li, J., Liu, L., 2015 : Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, pp.1759-1767.
4. Natarajan, S., Aravindan, V., 2018 : Recycling strategies for spent Li-ion battery mixed cathodes, *ACS Energy Letters*, 3(9), pp.2101-2103.
5. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., et al., 1997 : Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(5), pp.1609.
6. Zeng, X., Li, M., Abd El-Hady, D., et al., 2019 : Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles, *Advanced Energy Materials*, 9(27), pp.1900161.
7. Jing, Q., Zhang, J., Liu, Y., et al., 2020 : Direct regeneration of spent LiFePO₄ cathode material by a green and efficient one-step hydrothermal method, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(48), pp.17622-17628.

8. Park, E., Han, C., Son, S. H., et al., 2022 : Overview on Pyrometallurgical Recycling Process of Spent Lithium-ion Battery, *Resources Recycling*, 31(3), pp.27–39.
9. Joo, S., Kim, D.-G., Byun, S.-Y., et al., 2021 : A Study on the Synthesis Behavior of Lithium Hydroxide by Type of Precipitant for Lithium Sulfate Recovered from Waste LIB, *Resources Recycling*, 30(1), pp.44–52.
10. Kim, D. W., Park, J. R., Ahn, N. K., et al., 2019 : A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium containing substances, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 29(3), pp.91–106.
11. Yang, J. K., Jin, Y. H., Yang, D. H., et al., 2019 : A study on the reaction of carbonation in the preparation of lithium carbonate powders, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 29(5), pp.222–228.
12. Jin, Y. H., Kim, B. R., Kim, D. W., 2021 : Correlation between Lithium Concentration and Ecotoxicology in Lithium Contained Waste Water, *Clean Technol.*, 27(1), pp.33–38.
13. Kim, B. R., Kim, D. W., Kim, T. H., et al., 2022 : A study on the synthesis of a cathode active material precursor from a waste lithium secondary battery, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 32(2), pp.61–67.
14. Jung, Y. J., Park, S. C., Kim, Y. H., et al., 2021 : A Study on Optimization of Nitric Acid Leaching and Roasting Process for Selective Lithium Leaching of Spent Batteries Cell Powder, *Resources Recycling*, 30(6), pp.45–52.
15. Yu, X., Yu, S., Yang, Z., et al., 2022 : Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes, *Energy Storage Materials*, 51, pp.54–62.
16. Moon, H. S., Song, S. J., Tran, T. T., et al., 2022 : Separation of Co(II), Ni(II), and Cu(II) from Sulfuric Acid Solution by Solvent Extraction, *Resources Recycling*, 31(1), pp.21–28.
17. Chen, J., Li, Q., Song, J., et al., 2016 : Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries, *Green Chem.*, 18(8), pp.2500–2506.
18. Song, X., Hu, T., Liang, C., et al., 2017 : Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method, *RSC Adv.*, 7(8), pp.4783–4790.
19. Li, X., Zhang, J., Song, D., et al., 2017 : Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries, *J. Power Sources*, 345, pp.78–84.
20. Zhang, X., Xue, Q., Li, L., et al., 2016 : Sustainable recycling and regeneration of cathode scraps from industrial production of lithium-ion batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4(12), pp.7041–7049.
21. Li, H., Xing, S., Liu, Y., et al., 2017 : Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, pp.8017–8024.
22. Cai, G., Fung, K. Y., Ng, K. M., 2014 : Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(47), pp.18245–18259.
23. Mahandra, H., Ghahreman, A., 2021 : A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries, *Resources, Conservation & Recycling*, 175, pp.105883.
24. Kumar, J., Shen, X., Li, B., et al., 2020 : Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄, *Waste Management*, 113, pp.32–40.
25. Yang, Y., Meng, X., Cao, H., et al., 2018 : Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process, *Green Chem*, 20(13), pp.3121–3133.
26. Zhang, J., Hu, J., Liu, Y., et al., 2019 : Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO₄ Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(6), pp.5626–5631.
27. Bian, D., Sun, Y., Li, S., et al., 2016 : A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers, *Electrochimica Acta*, 190, pp.134–140.
28. Huang, Y., Han, G., Liu, J., et al., 2016 : A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process, *Journal of Power Sources*, 325, pp.555–564.
29. Kumar, J., Shen, X., Li, B., et al., 2020 : Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄, *Waste Management*, 113, pp.32–40.
30. Li, L., Bian, Y., Zhang, X., et al., 2019 : A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries, *Waste Management*, 85, pp.437–444.
31. Fan, E., Li, L., Zhang, X., et al., 2018 : Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), pp.11029–11035.
32. Liu, K., Liu, L., Tan, Q., et al., 2021 : Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation, *Green Chemistry*, 23(3), pp.1344–1352.
33. Peng, D., Zhang, J., Zou, J., et al., 2021 : Closed-loop regeneration of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries: A “feed three birds with one scone” strategy toward

- advanced cathode materials, *Journal of Cleaner Production*, 316, pp.128098.
34. Tao, S., Li, J., Wang, L., et al., 2019 : A method for recovering Li_3PO_4 from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation, *Ionics*, 25, pp.5643–5653.
35. Ji, G., Ou, X., Zhao, R., et al., 2021 : Efficient utilization of scrapped LiFePO_4 battery for novel synthesis of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ as candidate anode materials, *Resources, Conservation and Recycling*, 174, pp.105802.
36. Janssen, Y., Santhanagopalan, D., Qian, D., et al., 2013 : Reciprocal Salt Flux Growth of LiFePO_4 Single Crystals with Controlled Defect Concentrations, *Chem. Mater.*, 25, pp.4574.
37. Gangaja, B., Nair, S., Santhanagopalan, D., 2021 : Reuse, recycle, and regeneration of LiFePO_4 cathode from spent lithium-ion batteries for rechargeable lithium-and sodium-ion batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(13), pp.4711–4721.
38. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 20 Paris, 2005, pp.19–21, France
39. Balej, J., 2013 : Mean Activity Coefficients of Peroxodisulfates in Saturated Solutions of the Conversion System $2\text{NH}-2\text{Na}-\text{SO}-\text{SO}-\text{HO}$ at 20°C and 30°C, *Acta Chimica Slovaca*, 6(2), pp.163–167.
40. Apelblat, A., Korin, E., Manzurola, E., 2001 : Solubilities and vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium peroxydisulfate and potassium peroxydisulfate, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(1), pp.61–69.

김희선

- 단국대학교 신소재공학과 공학사
 - 단국대학교 신소재공학과 석사
 - 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 연구원
-

김대원

- 동경공업대학 재료과학과 박사
 - 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원
 - 당 학회지 제26권 2호 참조
-

장대환

- 한양대학교 나노공학과 박사수료
 - 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원
-

김보람

- 한양대학교 자원환경공학과 석사
 - 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 연구원
 - 당 학회지 제28권 6호 참조
-

진연호

- 고려대학교 건축사회환경공학 박사수료
 - 현재 고등기술연구원 신소재공정센터 선임연구원
-

채병만

- 금오공과대학교 박사
 - 현재 (주)케이엠씨 연구소 팀장
-

이상우

- 홍익대학교 학사
 - 현재 (주)케이엠씨 연구소장
 - 당 학회지 제29권 6호 참조
-