

강유기산을 이용한 폐LiFePO₄ 양극분말로부터 리튬의 선침출에 대한 연구김대원^{1*}, 반수현², 김희선¹, 안준모³¹고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28²삼성 SDI
31086 충청남도 천안시 서북구 변영로 467³전북대학교 자원·에너지공학과
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567

(2024년 5월 17일 투고; 2024년 6월 12일 수정본 접수; 2024년 6월 12일 채택)

A Study on the Prior Leaching and Recovery of Lithium from the Spent LiFePO₄ Cathode Powder Using Strong Organic AcidDae-Weon Kim^{1*}, Soo-Hyun Ban², Hee-Seon Kim¹, and Jun-Mo Ahn³¹Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering
175-28 Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, Republic of Korea²Samsung SDI
467 Beonyeong-ro, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31086, Republic of Korea³Department of Mineral Resources and Energy Engineering, Junbuk University
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk State 54896, Republic of Korea

(Received for review May 17, 2024; Revision received June 12, 2024; Accepted June 12, 2024)

요약

전 세계적으로 기후변화에 따른 온실가스 규제로 전기자동차의 수요가 급증하고 있으며, 주요 부품인 전지의 수명 문제로 추후 폐전지의 발생으로 이어지게 된다. 이에 리튬이온전지 중 폐LFP(LiFePO₄)전지의 양극재로부터 유가금속인 리튬을 선택적으로 선침출 및 회수하고자하였다. 이때, 일반적으로 사용되는 무기산은 독성가스 배출 또는 다량의 폐수가 발생되어 환경문제를 야기시킨다. 이를 대체하기 위하여 유기산 및 기타 침출제를 이용하여 리튬을 침출하는 연구가 수행중이며, 본 연구에서는 유기산인 메탄술폰산(Methane sulfonic acid, MSA, CH₃SO₃H)을 이용하여 선택적으로 선침출하였다. 리튬을 선침출하기 위한 최적의 조건을 확인하기 위하여 MSA 농도, 광액농도 그리고 과산화수소 투입량을 변수로 하여 실험을 진행하였다. 본 연구를 통해 리튬은 약 100% 그리고 철 및 인 성분은 약 1% 내외로 침출되어 분리 효율 및 변수에 따른 주요 성분의 침출률을 확인할 수 있었다.

주제어 : LFP 전지, 양극재 분말, 리튬 회수, 선침출, 유기산, 메탄술폰산

Abstract : Globally, the demand for electric vehicles has surged due to greenhouse gas regulations related to climate change, leading to an increase in the production of used batteries as a consequence of the battery life issue. This study aims to selectively leach and recover valuable metal lithium from the cathode material of spent LFP (LiFePO₄) batteries among lithium-ion batteries. Generally, the use of inorganic acids results in the emission of toxic gases or the generation of large quantities of wastewater, causing environmental issues. To address this, research is being conducted to leach lithium using organic acids and other leaching agents. In this study, selective leaching was performed using the organic acid methane sulfonic acid (MSA, CH₃SO₃H). Experiments were conducted to determine the optimal conditions for selectively leaching lithium by varying the MSA concentration, pulp density, and hydrogen peroxide dosage. The results of this study showed that lithium was leached at approximately 100%, while iron and phosphorus components were leached at about 1%, verifying the leaching efficiency and the leaching rates of the main components under different variables.

Key words : LFP battery, Cathode powder, Lithium recovery, Prior leaching, Organic acid, Methanesulfonic acid

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@naver.com, Tel: +82-31-330-7458, Fax: +82-31-330-7116

doi: 10.7464/ksct.2024.30.2.105 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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

최근 전 세계적으로 화석연료로 인한 환경오염 문제 해결 및 탄소 중립이라는 화두와 연관되어 기존 내연 자동차에서 전기 자동차로 산업적 패러다임 전환과 더불어 전기자동차에 탑재되는 전지의 종류도 Li(NiCoMn)O₂계(향후 NCM이라 칭함)에서 LiFePO₄계(향후 LFP라 칭함)로 다양하게 사용되고 개발되고 있다[1-5]. 이처럼 산업 고도화에 따른 전자제품과 전기 자동차의 핵심 부품인 전지의 수요도 급격히 증가하고 있다. 2023년 유진투자증권 보고서에 의하면, 전 세계 전기차 판매량은 2022년에는 약 1,009만 대에서 2030년에는 약 4,354만대로 증가할 것으로 예측하고 있으며, 이는 전기차 판매 비중이 약 12.7%에서 약 43.4%로 늘어난 수치이다[6]. 전기차 수요의 폭발적인 증가 더불어 향후 다량 발생하게 될 폐배터리는 환경 관련 문제와 전지에 포함되어 있는 유가 자원의 문제를 내포하고 있다. 이에 폐전지의 처리 방향에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있으며[7-19], 특히 LFP 전지에 함유된 리튬은 각국의 전략 소재로 자리 잡고 있으며, 국내에는 부존 소재로써 재활용의 가치는 더욱 높아질 것으로 예상된다. 많은 연구자들은 LFP 폐전지에 함유되어 있는 리튬을 회수하기 위해 다양한 연구를 수행하고 있으며, 보다 경제적으로 또한 친환경으로 회수하려는 연구들이 보고되고 있다[20-36].

LFP 폐전지에 대하여 리튬을 선택적으로 선침출하는 공정을 통한 재활용 연구는 무기산, 유기산, 강산화제 등 각종 침출제를 이용하여 활발하게 진행되고 있다[20-36]. 무기산의 경우, 통상적으로 황산, 염산, 그리고 인산 등을 이용하여 LFP 구성 성분을 전체적으로 침출하여 회수하는 방식으로 진행되었

다[25-31]. Zheng et al. 등은 2.5 M의 황산을 이용하여 광액농도 100 g L⁻¹, 침출온도 60 °C, 그리고 침출시간 240분의 조건에서 리튬 및 철의 침출률을 각각 약 98% 및 97%로 보고하였다[25]. 그러나 무기산을 이용한 LFP 폐전지 재활용을 위한 침출의 경우, 강한 산도에 의한 빠른 침출성과 침출용액의 낮은 단가 등의 장점은 있으나, 무기산에 함유된 SO_x, NO_x, 및 Cl₂와 같은 독성가스 배출 등 환경오염에 대한 리스크가 상존하고 있다. 또한, 침출된 용액은 산성 용액이므로 중화 공정을 위하여 많은 양의 알칼리 및 물의 소비로 인하여 이차적인 폐기물과 폐수가 발생할 우려가 높다.

최근 기존 무기산을 이용한 습식공정을 대체하여 환경 부하를 감소시키기 위해 유기산을 이용한 LFP 폐전지 재활용 연구도 상당히 진행되고 있다. 유기산인 아세트산, 포름산, 시트르산, 락트릭산 및 옥살산을 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 연구가 수행되었으며[32-36], 이에 관한 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 그러나 상기 언급한 유기산들은 산성을 띠고 있지만 비교적 큰 산해리상수(acid dissociation constant, pKa)를 나타내고 있다. 이에 반하여 메탄술폰산(Methane sulfonic acid, MSA, CH₃SO₃H)는 유기산이지만 강한 산도를 나타내고 있어 친환경적인 금속 침출제로 사용되고 있다[37-41]. Tran et al.은 침출제로서 황산과 메탄술폰산의 코발트와 니켈 금속의 침출에 대한 화학적 반응성에 대하여 비교하였으며, 다양한 금속에 대하여 메탄술폰산을 이용한 실험 결과를 조사하여 정리하여 놓았다[37]. Jung et al.은 메탄술폰산을 이용하여 NCM계 배터리의 금속을 침출시켰으며, 각 금속의 침출률은 약 80 ~ 99%로 높게 침출되었지만, 선택적 침출이 아닌 금속이 모두 침출되는 결과를 얻었다[38]. Yadav et al.은 메

Table 1. Hydrometallurgical methods using the organic acids as leaching agent for the recycling of waste LiFePO₄ batteries

Leaching agents	Experimental conditions	Product	Results	Ref.	
Weak acid	Formic acid	• HCOOH with 10% (v/v) H ₂ O ₂ • HCOOH/Li molar ratio 3.23 • Pulp density 10% (w/v) • Temp. 30 °C, Time 30 min	- FePO ₄ /C - Li ₃ PO ₄ (99%)	• R.R. Li 99.5% • L.E. Li 99.98% • L.E. Fe&P <0.5%	Mahandra and Ghahremian [32]
	Citrus fruit juice acid	• 100% H ₃ Cit with 6% (v/v) H ₂ O ₂ • Pulp density 67 g L ⁻¹ • Room Temp., Time 90 min	- FePO ₄ (96%) - Li ₂ CO ₃ (99.2%)	• L.E. Li 94.83% • L.E. Fe 4.05% • L.E. P 0.84%	Kumar et al. [33]
	Citric acid	• H ₃ Cit with H ₂ O ₂ • Mechanochemical: 400 rpm, 2 hr	- Fe(OH) ₃ - Li ₂ CO ₃	• L.E. Li 99.35% • L.E. Fe 3.86%	Li et al. [34]
	Acetic acid	• 0.8 M CH ₃ COOH with 6% (v/v) H ₂ O ₂ • Pulp density 120 g L ⁻¹ • Temp. 50 °C, Time 30 min	- FePO ₄ - Li ₂ CO ₃ (99.95%)	• R.R. Li 95.05% • L.S. Li 94.08% • L.E. Li 94.57% • L.E. Fe <1%	Yang et al. [35]
	Oxalic acid	• LFP 700 °C, 5 hr calcination • LFP with H ₂ C ₂ O ₄ (1:1) • Mechanochemical: 500 rpm, 2 hr • Water leaching	- FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O - Li ₃ PO ₄	• R.R. Li 99% • R.R. Fe 94% • L.E. Li 99.34% • L.E. Fe 7.13%	Fan et al. [36]

1) L.E. : Leaching efficiency, 2) R.R. : Recovery Rate, 3) L.S. : Leaching Selectivity

탄술포산을 이용한 LFP 폐전지 재활용 연구를 수행하였고, 고농도의 용매를 이용하여 LFP 블랙매스로부터 리튬을 약 95% 침출하였지만, 철 성분 또한 약 95% 침출되어 철을 침전시켜 분리하는 공정이 추가되었다[39]. 이러한 메탄술포산에 관한 연구에서는 기타 금속 침출제로는 많이 사용되었지만 LFP 배터리에 관한 영향은 거의 확인되지 않았으며, 몇몇 연구에서는 리튬의 선택적 침출이 아닌 금속이 전부 침출되는 경향을 보였다. 또한, 고농도의 용매 사용 또는 다량의 첨가제를 사용하여 리튬의 침출률을 향상시켰으며, 이는 기타 금속의 침출과 침출제의 과다 사용으로 이어진다.

이에 본 연구에서는 본 저자들의 기존 연구[22-23,31] 결과를 기반으로 폐LFP 양극재료로부터 무기산이 아닌 유기산인 메탄술포산을 이용하여 리튬만 선택적으로 선침출시키고자 하였다. 또한, 침출제 및 첨가제의 과다 사용을 피하고자 메탄술포산의 농도 및 광액농도 그리고 과산화수소에 대한 영향 등을 통하여 최적의 조건을 도출하고 리튬의 선침출 효율을 비교하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료는 LFP 폐전지의 양극재 스크랩으로, 알루미늄 집전체와 양극활물질을 분리하기 위하여 파쇄하였다. 파쇄 후 알루미늄 혼입이 최소화 된 150 μm로 분급한 파쇄 산물 인 블랙 파우더(Black powder)를 원료로 사용하였다[31]. LFP 블랙 파우더에서 리튬을 선침출하기 위하여 사용한 용매는 유기산의 일종인 메탄술포산(Methane sulfonic acid, MSA, CH₃SO₃H, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 산화제로 과산화수소수(Hydrogen peroxide, H₂O₂, Daejung)를 사용하였다.

리튬을 선침출하기 위하여 메탄술포산의 농도, 광액농도 및 과산화수소수 투입량을 변수로 하였다. 먼저 메탄술포산 농도 및 광액농도에 따른 리튬 침출 영향을 확인하기 위하여 메탄술포산의 농도를 0.15, 0.31 그리고 0.62 M 3가지 조건과 광액농도 50, 100, 그리고 200 g L⁻¹를 변수로 하여 총 9개의 실험 변수를 두고 침출 실험을 수행하였다. 이때, 침출 온도는 실온, 침출 시간은 2시간 그리고 교반속도는 250 rpm으로 고정하였으며, 과산화수소 투입량은 5 mL로 고정하여 침출 실험을 진행하였다.

그다음 산화제의 역할을 하는 과산화수소수의 리튬 및 주요 원소의 침출 영향을 확인하기 위하여 앞선 실험에서 최적화된 메탄술포산 농도와 광액농도를 기준으로 하여 과산화수소수 투입량을 0, 1, 2, 3, 4 그리고 5 mL로 조절하여 침출 실험을 수행하였다. 이때 침출 온도, 침출 시간 및 교반속도는 이전의 실험과 동일하게 고정되었다.

메탄술포산 농도, 광액농도 그리고 과산화수소 투입량을 변수로 하여 각각의 조건에서 리튬 및 주요 성분에 대한 침출 영

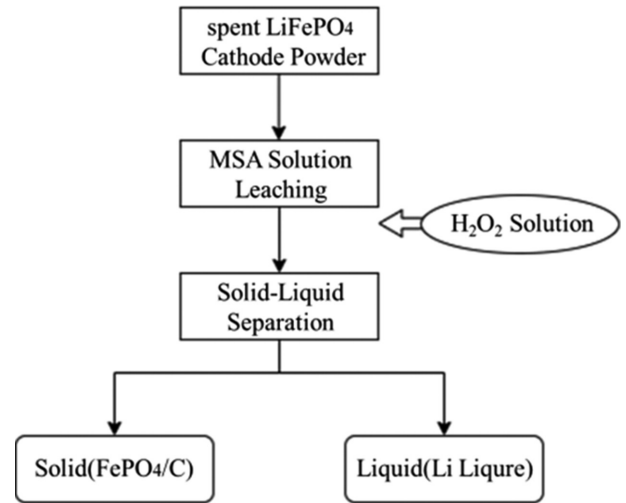


Figure 1. Experimental procedure for the lithium selective separation from waste LFP cathode powders.

향을 확인하고 선택적으로 침출하고자 하였으며, 침출 반응 후 필터페이퍼(Qualitative Filter Paper 150 mm, ADVANTEC)를 이용하여 액상과 고상으로 분리하였다. 고액분리 후 액상은 유도결합 플라즈마 분광기(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES, iCAP Pro XP, ThermoFisher)로 주요 원소의 함량 변화와 침출률을 확인하였으며, 고상은 건조 후 XRD (X-ray diffraction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu) 분석을 통해 결정상 변화를 확인하였고, SEM (Scanning Electron Microscope, SEM, Mira3, TESCAN)으로 분말의 형상을 분석하였다.

ICP-OES 분석을 통하여 침출액으로부터 주요 원소의 함량을 분석하였고, Equation (1)과 같이 각 성분의 침출률을 계산하였다.

$$\eta_i = \frac{c_i V}{m_0 w_i} \times 100\% \quad (1)$$

Equation (1)에서 η_i 는 원소 i 의 침출률(%)이며, c_i 는 침출액 내의 원소 i 의 농도(g/L), V 는 침출액의 부피, m_0 는 투입한 폐LFP 양극분말의 질량(g), w_i 는 투입한 분말 내 원소 i 의 함량(%)이다. Figure 1에 본 실험의 공정 흐름도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 원료는 LFP 폐전지의 양극재 스크랩으로 파쇄 후 150 μm에서 분급된 파쇄산물을 사용하였으며, 분말에 포함된 주요 원소 함량은 ICP-OES 분석을 통해 확인되었으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 폐LFP 양극분말에 리튬은 약 3.6% 함유되어 있으며, 철은 약 34.5%, 인은 약 21.3% 혼합되어 있었으며, 양극 집전체 소재인 알루미늄은 파쇄 과정에서 일부 혼입되어 약 0.1% 함유된 것으로 분석되었다. 본 실

Table 2. Chemical composition of wasted LFP cathode powders. (mg kg⁻¹)

Elements	Li	Fe	P	Al
Waste LFP cathode powders	35,897	334,914	213,161	1,157

Table 3. Leaching rate of reaction according to the pulp density (g L⁻¹) and the MSA concentration (M) from waste LFP cathode powders

Sample	Pulp density (g L ⁻¹)	MSA (M)	Leaching rate (%)			pH _i -pH _f
			Li	Fe	P	
MSA S1	50	0.15	61.2	0.1	3.4	1.5-8.2
MSA S2		0.31	100 ↑	0.0	1.3	1.2-3.6
MSA S3		0.62	100 ↑	57.8	62.2	0.9-1.4
MSA S4	100	0.15	31.2	0.4	2.9	1.5-8.6
MSA S5		0.31	59.0	0.0	1.6	1.2-7.0
MSA S6		0.62	93.8	11.6	9.4	0.9-2.8
MSA S7	200	0.15	15.8	0.1	1.8	1.5-8.7
MSA S8		0.31	28.5	0.0	1.2	1.2-7.5
MSA S9		0.62	42.6	7.8	5.5	0.9-2.8

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

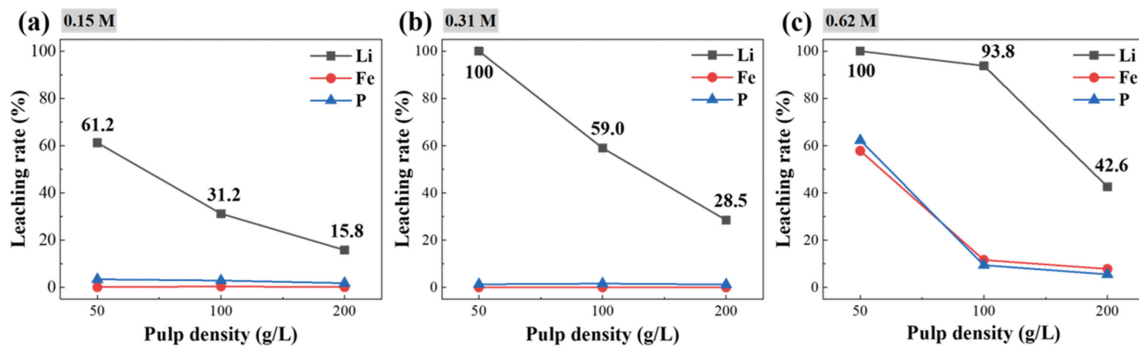


Figure 2. The correlation of leaching rate according to the pulp density and MSA concentration; (a) MSA concentration of 0.15 M, (b) 0.31 M, and (c) 0.62 M.

험에서 사용된 폐LFP 양극분말의 주요 원소 구성 비율은 리튬:철:인이 약 1.0:1.2:1.3 몰 비로 구성되어 있었으며, 실제 이론적 몰 비 대비 상대적으로 리튬이 낮고 철 및 인 성분이 높은 것으로 분석되었다. 본 연구진의 이전 논문에 LFP 주요 원소 구성에 관하여 서술하였으며, 대부분의 폐LFP 양극분말에는 리튬이 약 3.5 ~ 4.5% 함유되어있는 것으로 확인된다[31].

폐LFP 양극분말로부터 리튬을 선택적으로 분리 및 회수하기 위하여 침출제인 메탄술폰산 농도와 광액농도를 변수로 하여 실험을 수행하였다. 리튬을 선택적으로 침출하는 조건을 최적화하기 위하여 메탄술폰산 농도와 광액농도를 3가지 조건으로 설정하여 총 9회의 실험을 수행하였으며, 과산화수소수 투입량은 5 mL로 고정하였다. 이때, 사용된 광액농도는 본 연구진의 이전 논문에서 사용된 조건을 바탕으로 설정하였다[31]. Table 3에 각 조건별로 수행된 실험을 순서대로 MSA S1과 같이 실험명으로 표기하였으며, 주요 원소의 침출률(%)과 침출액의 초기 및 최종 pH를 나타내었다. 광액농도 50 g L⁻¹ 및 메

탄술폰산 농도 0.15 M 조건에서 철과 인 성분은 약 0.1% 및 3.4%로 낮은 침출률을 보였지만, 주요 성분인 리튬 또한 약 61%로 비교적 낮은 침출률을 나타내었다. 이는 침출액의 pH 영향으로 판단되며, 초기 침출액의 pH는 1.5였으나 폐LFP 양극분말 투입 및 반응 후 최종 pH는 8.2로 증가하였다. Li et al.은 폐LFP 양극분말에서 0.3 M 농도의 저농도 황산 용액에서 침출을 수행하였으며, 이때 리튬이 최대 침출되고 철 성분은 최소한으로 침출되는 최적의 pH 영역은 pH 3에서 pH 4 사이라고 보고하였다[30]. 이와 관련하여 Kim et al.은 pH가 낮아수록 리튬의 침출률은 증가하지만, 철 및 인 성분도 함께 침출되므로 적절한 pH 영역에서 침출하여야 리튬을 선택적으로 침출 및 회수하는 것이 가능하다고 보고하였다[31].

Figure 2에 광액농도와 메탄술폰산 농도에 따른 주요 성분 침출률을 나타내었다. 모든 메탄술폰산 농도 조건에서 광액농도가 증가할수록 리튬의 침출률은 감소하는 경향을 보였다. 메탄술폰산 농도가 0.15 M 조건에서는 침출제의 농도가 낮아 리

튬과의 반응성이 떨어져 리튬의 침출률이 최대 약 61%로 비교적 매우 낮은 침출률을 보였다. 또한, 메탄술폰산 농도가 0.62 M인 조건에서는 50 g L⁻¹ 광액농도 뿐만 아니라 100 g L⁻¹의 광액농도에서도 높은 리튬 침출률을 보였으나 철 및 인 성분이 비교적 높게 침출되어 리튬의 선택적 침출이 불가하였다. 침출 반응 후 최종 pH가 급격하게 증가한 몇 개의 실험 조건은 높은 광액농도와 낮은 메탄술폰산 농도 조건이었으며, 앞서 전술한 것과 같이 pH의 증가로 인해 리튬이 비교적 침출되지 않은 것으로 확인된다. 광액농도와 메탄술폰산 농도의 상관관계를 확인하기 위한 총 9 조건의 실험 중 광액농도 50 g L⁻¹ 및 메탄술폰산 0.31 M 농도 조건에서 약 100% 리튬 침출률과 철 및 인의 매우 낮은 침출률을 보여 본 실험 조건 중 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이때, 최종 반응 후 pH가 3.6으로 리튬을 선택적으로 침출하고 철 및 인이 침출되지 않는 최적의 pH 영역임을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 광액농도 50 g L⁻¹의 조건과 메탄술폰산 0.31 M 농도의 조건에서 침출한 후 고액분리된 침출잔사에 관한 XRD 결과를 나타내었다. Figure 3(a)는 광액농도를 50 g L⁻¹로 고정하여 메탄술폰산 농도를 조절한 조건의 XRD 결과이며, MSA S1의 경우 기존 원료인 LiFePO₄ 결정상과 FePO₄ 결정상이 혼재되어있었고 이는 리튬의 침출률이 약 61%이었던 결과와 일치하는 경향을 보였다. 이후 메탄술폰산 농도가 0.31 M 및 0.62 M인 MSA S2 및 MSA S3의 경우 리튬이 모두 침출되어 FePO₄ 결정상으로만 이루어진 것으로 확인되었다. 또한,

Figure 3(b)에서 메탄술폰산 농도를 0.31 M 농도로 고정하고 광액농도를 변수로 실험한 침출잔사의 XRD 결과를 보면 광액농도가 50 g L⁻¹인 MSA S2의 경우 FePO₄ 단일 결정상으로 확인되었다. 이후 광액농도가 증가함에 따라 FePO₄가 아닌 원료인 LiFePO₄ 결정상이 지배적인 결정상으로 확인되었으며, 이는 같은 메탄술폰산 농도일 때 광액농도가 증가함에 따라 리튬의 침출률이 약 100%, 약 59% 그리고 약 29%까지 감소하는 것과 일치하는 경향을 보였다. 이러한 결과를 보아 ICP 분석을 통한 리튬의 침출률 결과와 침출잔사의 XRD 결정상의 변화가 일치하는 경향을 보였으며, ICP 결과와 동일하게 광액농도 50 g L⁻¹ 및 메탄술폰산 0.31 M 농도의 조건에서 리튬의 침출률이 높고 FePO₄ 단일 결정상으로 본 실험에서 가장 좋은 결과로 확인되었다.

이후 과산화수소수 투입량에 따른 주요 성분의 침출률과 선택적 리튬 침출률을 비교하기 위한 실험에서는 상기 실험에서 가장 좋은 결과를 보인 광액농도 50 g L⁻¹ 및 메탄술폰산 0.31 M 농도 조건으로 고정하여 실험을 진행하였다.

페LFP 양극분말로부터 리튬을 선택적으로 침출하는데 있어 과산화수소수의 영향을 확인하기 위하여 과산화수소수를 0, 1, 2, 3, 4 그리고 5 mL로 조절하여 투입하였으며, 이후 주요 구성 원소의 침출률을 확인하였다. 과산화수소수를 제외한 모든 조건은 상기 실험 조건과 모두 동일하게 설정하였으며, 페LFP 양극분말 투입 직후 과산화수소수를 투입하여 충분히 교반하여 반응시켰다. Table 4에 과산화수소수 투입량에 따른 주요

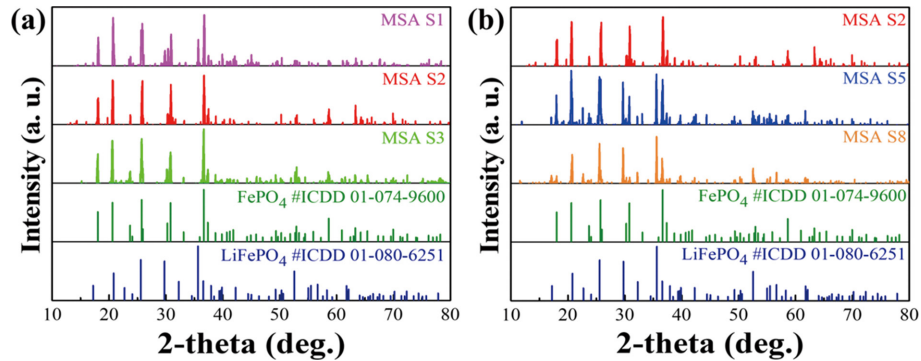


Figure 3. The xrd data of leaching residue; (a) MSA concentration variable (fixed pulp density: 50 g L⁻¹) and (b) pulp density variable (fixed MSA concentration: MSA 0.31 M).

Table 4. The leaching rate of reaction according to the H₂O₂ dosage (mL) from waste LFP cathode powders

Sample	H ₂ O ₂ dosage (mL)	Leaching rate (%)			pH _i -pH _f
		Li	Fe	P	
MSA S2-0	0	62.6	41.2	40.3	1.2-2.6
MSA S2-1	1	87.4	23.2	22.6	1.2-2.8
MSA S2-2	2	100 ↑	14.7	16.5	1.2-3.0
MSA S2-3	3	100 ↑	0.9	2.4	1.2-2.7
MSA S2-4	4	100 ↑	0.0	2.0	1.2-3.1
MSA S2	5	100 ↑	0.0	1.3	1.2-3.6

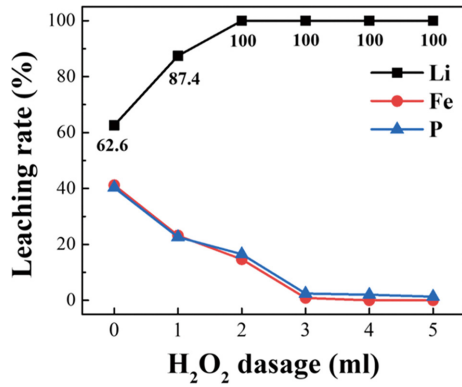


Figure 4. The leaching rate of main component according to the H₂O₂ dosage (mL) from waste LFP cathode powders.

구성 성분의 침출률 및 pH 거동을 나타내었으며 각기 샘플명을 표기하였다. 과산화수소수를 투입하지 않았을 경우, 리튬의 침출률은 약 63%이었으며, 철 및 인의 침출률도 모두 약 40% 이상으로 침출되었다. 이후 과산화수소수 투입량이 증가함에 따라 리튬의 침출률은 증가하였고, 철 및 인의 침출률은 모두 감소하였다. 또한, 과산화수소수를 2 mL 이상 투입하였을 때부터 폐LFP 양극분말 내 리튬은 거의 100% 침출되었다. 과산화수소수 2 mL 투입 조건에서는 여전히 철 및 인이 약 15%가량 침출되었으나 3 mL 투입 조건에서는 현저하게 감소하여 철은 약 1% 그리고 인은 약 2%만이 침출되었다. 이와 같은 과산화수소수의 폐LFP 양극분말에 미치는 영향은 LFP 결정상 내 Fe²⁺ 이온을 Fe³⁺로 산화시켜 FePO₄ 결정상이 형성되는 데 유리하게 작용한다고 보고하였다[34,40]. 이와 관련하여 Kim et al.은 LFP와 과황산나트륨을 기계화학적 침출 방법을 이용하여 과산화수소수 투입량을 조절하여 리튬의 침출률을 비교하였다. 이때, 과산화수소수를 1.5 mL 투입했을 때, 투입하지 않은 조건에 비하여 약 15% 리튬의 침출률이 증가하였다고 보고하였다[40]. 또한, Mahandra et al.은 포름산을 이용하여 LFP로부터 리튬을 침출하였으며, 과산화수소수를 5 vol%의 투입하여 리튬의 침출률이 약 15%에서 약 90%로 침출률이 매우 증가하였다고 보고하였다[26]. 본 연구에서도 Figure 4와 같이 과산화수소수를 투입함에 따라 폐LFP 양극분말 내 리튬은 용액상으로 침출되어 침출률이 증가하고 철 및 인은 FePO₄로 형성되어 그 침출률이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 리튬과 타 주요 성분의 분리효율 또한 증가시킬 수 있었다.

Figure 5에 과산화수소수 투입량을 변수로 하여 침출한 후 고액 분리된 침출잔사에 관한 XRD 결과를 나타내었다. MSA S2-0의 경우 과산화수소수를 투입하지 않은 샘플로 기존 원료인 LiFePO₄ 결정상이 메인 결정상으로 확인되었고, MSA S2-1의 경우 LiFePO₄ 결정상이 메인 결정상이고 FePO₄ 결정상이 생성되어 혼재된 상태로 분석되었다. MSA S2-2의 경우 FePO₄ 결정상이 지배적인 결정상이었고 약간의 LiFePO₄ 결정상이 잔존하였으며, MSA S2-3은 FePO₄ 단일상으로 확인되었다. 이

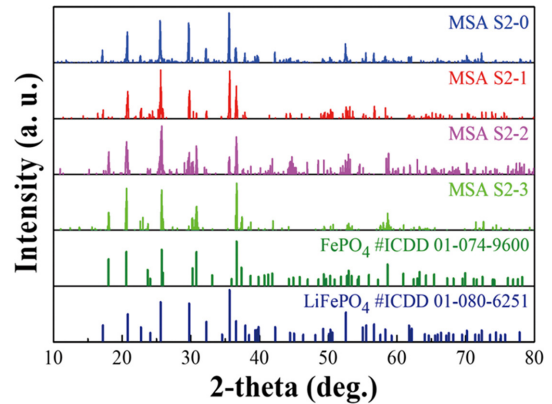


Figure 5. The xrd data of leaching residue according to H₂O₂ dosage (mL).

후 과산화수소수를 5 mL 투입한 MSA S2의 경우 Figure 3(a)를 보면 FePO₄ 단일 결정상으로 분석되었음을 확인할 수 있었다. 이렇듯 과산화수소수 투입량이 증가할수록 Fe²⁺의 산화률도와 FePO₄ 결정상 형성에 유리하다는 기존의 보고와 동일하게 점차 FePO₄ 결정상으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, FePO₄ 결정상이 형성되고 Li⁺이 용액상으로 침출되어 리튬의 침출률이 증가할 것으로 예측되었으며, ICP 분석 결과를 보면 과산화수소수 투입량이 증가할수록 리튬의 침출률이 증가하여 ICP 결과와 XRD 결과가 일치하는 경향을 보였다.

4. 결 론

LFP 폐전지 양극재 스크랩으로부터 파분쇄한 양극분말을 원료로 사용하였으며, 리튬을 선택적으로 선침출하고자 하였다. 무기산과 같은 침출제를 사용하였을 때 야기되는 환경 문제를 최소화하고자 유기산 중 높은 산도를 가진 메탄술폰산을 침출제로 사용하였으며, 메탄술폰산 농도, 광액농도 그리고 과산화수소수 투입량을 변수로 하여 리튬과 주요 성분에 관한 침출 영향을 확인하였다.

(1) 본 연구에서 사용한 폐LFP 양극분말에는 리튬은 약 3.6%, 철은 약 34.5%, 인은 약 21.3% 함유되어 있었다.

(2) 메탄술폰산 농도가 증가할수록 리튬 침출률은 증가하였으나 철 및 인의 침출률 또한 증가하였다. 광액농도가 0.31 M 및 광액농도 50 g L⁻¹의 조건에서 리튬은 약 100% 침출되고 철 및 인은 약 1% 이하로 침출되어 최적의 침출 조건임을 확인하였다.

(3) 이러한 결과는 침출 반응 시 pH의 영향에 의한 것으로 판단되며, 최종 반응 후 pH가 3.6인 경우가 리튬은 최대 침출되고 철 및 인은 침출되지 않는 최적의 pH 영역임을 확인하였다.

(4) 상기 최적의 조건에서 과산화수소수 투입량을 조절하였으며, 2 mL 이상 투입하였을 때 리튬은 약 100%, 철 및 인은 약 15% 침출되었고 과산화수소수를 3 mL 이상 투입하였을

때부터 철 및 인의 침출률이 현저하게 감소하는 것을 확인하였다.

(5) 과산화수소수는 FePO₄ 형성에 유리하게 작용하여, 과산화수소수 투입량이 증가함에 따라 리튬의 침출률은 증가하고 철 및 인의 침출률은 감소하였으며, 침출잔사의 XRD 분석 결과에서도 FePO₄ 결정상이 지배적인 결정상으로 변화함을 확인하였다.

(6) 본 연구에서 기존 침출제에 비하여 친환경적인 메탄술폰산을 사용하여 환경오염 문제를 최소화하였으며, 다양한 변수를 조절하여 리튬을 선택적으로 선침출할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2023년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(재생자원의 저탄소 산업 원료화 기술개발 사업 No. 20229A10100100).

References

- Ramana, C. V., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. M., and Zaghbi, K., "Study of the Li-Insertion/Extraction Process in LiFePO₄/FePO₄," *J. Power Sources*, **187**, 555-564 (2009).
- Kim, D. K., Park, H. M., Jeong, Y. U., Lee, J. H., and Kim, J. J., "The Effect of Synthesis on the Electrochemical Properties of LiFePO₄ for Cathode Material of Secondary Lithium Ion Batteries," *J. Korean Ceramic Society*, **43**(2), 121-125 (2006).
- Kong, M., Kim, H. S., and Gu, H. B., "Electrochemical Properties of LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium Polymer Batteries," *J. KIEEME*, **19**(6), 519-523 (2006).
- Hwang, Y. G., Kil, S. C., and Kim, J. H., "Technology Trends of Cathode Active Materials for Lithium Ion Battery," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **21**(5), 79-87 (2012).
- Koo, J., Lim, J., Kim, N., and Kim, C., "Research Trend in Olivine Structured LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ Cathode Materials in Li-Ion Batteries," *J. of the Korean Battery Society*, **3**(1), 88-97 (2023).
- Han, B., "EV/Battery," Report of Eugene Investment & Securities (2023).
- Natarajan, S. and Aravindan, V., "Recycling Strategies for Spent Li-Ion Battery Mixed Cathodes," *ACS Energy Lett.*, **3**(9), 2101-2103 (2018).
- Chen, W. S. and Ho, H. J., "Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods," *Metals*, **8**, 321-227 (2018).
- Joo, S. Y., Kim, D. G., Byun, S. Y., Kim, Y. H., and Shim, H. W., "A Study on the Synthesis Behavior of Lithium Hydroxide by Type of Precipitant for Lithium Sulfate Recovered from Waste LIB," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **30**(1), 44-52 (2021).
- Kim, D. W., Park, J. R., Ahn, N. K., Choi, G. M., Jin, Y. H., and Yang, J. K., "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), 91-106 (2019).
- Jin, Y. H., Kim, B. R., and Kim, D. W., "Correlation between Lithium Concentration and Ecotoxicology in Lithium Contained Waste Water," *Clean Technol.*, **27**(1), 33-38 (2021).
- Kim, B. R., Kim, D. W., Kim, T. H., Lee, J. W., Jung, H. C., Han, D. H., Jung, S. H., and Yang, D. H., "A study on the Synthesis of Cathode Active Material Precursor from Waste Lithium Secondary Battery," *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, **32**(2), 61-67 (2022).
- Jung, Y. J., Park, S. C., Kim, Y. H., Yoo, B. Y., Lee, M. S., and Son, S. H., "A Study on Optimization of Nitric Acid Leaching and Roasting Process for Selective Lithium Leaching of Spent Batteries Cell Powder," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **30**(6), 45-52 (2021).
- Park, E., Han, C., Son, S. H., Lee, M. S., and Kim, Y. H., "Overview on Pyrometallurgical Recycling Process of Spent Lithium-ion Battery," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **31**(3), 27-39 (2022).
- Yu, X., Yu, S., Yang, Z., Gao, H., Xu, P., Cai, G., Rose, S., Brooks, C., Liu, P., and Chen, Z., "Achieving Low-temperature Hydrothermal Relithiation by Redox Mediation for Direct Recycling of Spent Lithium-ion Battery Cathodes," *Energy Storage Materials*, **51**, 54-62 (2022).
- Moon, H. S., Song, S. J., Tran, T. T., and Lee, M. S., "Separation of Co(II), Ni(II), and Cu(II) from Sulfuric Acid Solution by Solvent Extraction," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **31**(1), 21-28 (2022).
- Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., and Wang, L., "Stepwise Recycling of Valuable Metals from Ni-rich Cathode Material of Spent Lithium-ion Batteries," *Waste Management*, **102**, 131-138 (2020).
- Wu, J., Zheng, M., Liu, T., Wang, Y., Liu, Y., Nai, J., Zhang, L., Zhang, S., and Tao, X., "Direct Recovery: A Sustainable Recycling Technology for Spent Lithium-ion Battery," *Energy Storage Materials*, **54**, 120-134 (2023).
- Nshizirungu, T., Rana, M., Jo, Y. T., and Park, J. H., "Recycling of NCM Cathode Material from Spent Lithium-Ion Batteries via Polyvinyl Chloride and Chlorinated Polyvinyl Chloride in Subcritical Water: A Comparative Study," *J. of Hazardous Materials*, **414**, 125575-125586 (2021).
- Eom, Y., Alorro, R. D., Gamutan, J., and Nikoloski, A. N., "Lithium Extraction from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs) Using Mechanochemical Process: A Comprehensive Review," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **32**(5) 3-17 (2023).

21. Liu, K., Wang, M., Zhang, Q., Xu, Z., Labianca, C., Komarek, M., Gao, B., and Tsang, D., "A Perspective on the Recovery Mechanisms of Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials in Different Oxidation Environments," *J. of Hazardous Materials*, **445**, 130502-130512 (2023).
22. Kim, H. S., Kim, D. W., Jang, D. H., Kim, B. R., Jin, Y. H., Chae, B. M., and Lee, S. W., "A Study on the Leaching Effect and Selective Recovery of Lithium Element by Persulfate-based Oxidizing Agents from Waste LiFePO₄ Cathode," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **31**(4), 40-48 (2022).
23. Kim, H. S., Kim, D. W., Chae, B. M., and Lee, S. W., "A Study on the Leaching and Recovery of Lithium by Reaction between Ferric Chloride Etching Solution and Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Powder," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **32**(3), 9-17 (2023).
24. Kim, H. S., Kim, B. R., and Kim, D. W., "Pre-leaching of Lithium and Individual Separation/Recovery of Phosphorus and Iron from Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Materials," *Clean Technol.*, **30**(1), 28-36 (2024).
25. Zheng, R., Zhao, L., Wang, W., Liu, Y., Ma, Q., Mu, D., Li, R., and Dai, C., "Optimized Li and Fe Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries via a Solution-Precipitation Method," *RSC Adv.*, **6**, 43613-43625 (2016).
26. Cai, G., Fung, K., Ng, K., and Wibowo, C., "Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(47), 18245-18259 (2014).
27. Yang, Y., Zheng, X., Cao, H., Zhao, C., Lin, X., Ning, P., Zhang, Y., Jin, W., and Sun, Z., "A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation," *ACS Sustain. Chem.*, **5**, 9972-9980 (2017).
28. Bian, D., Sun, Y., Li, S., Tian, Y., Yang, Z., and Fan, X., "A Novel Process to Recycle Spent LiFePO₄ for Synthesizing LiFePO₄/C Hierarchical Microflowers," *Electrochimica Acta*, **190**, 134-140 (2016).
29. Shin, E., Kim, S., Noh, J., Byun, D., Chung, K., Kim, H., and Cho, B., "A Green Recycling Process Designed for LiFePO₄ Cathode Materials for Li-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **3**(21), 11493-11502 (2015).
30. Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., and Kuang, G., "Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 8017-8024 (2017).
31. Kim, D. W. and Kim, H. S., "Efficient Selective Recovery of Lithium from Waste LiFePO₄ Cathode Materials using Low Concentration Sulfuric Solution and 2-step Leaching Method," *Clean Technol.*, **29**(2), 87-94 (2023).
32. Mahandra, H. and Ghahreman, A., "A Sustainable Process for Selective Recovery of Lithium as Lithium Phosphate from Spent LiFePO₄ Batteries," *Resour. Conserv. Recycling*, **175**, 105883-105894 (2021).
33. Kumar, J., Shen, X., Li, B., Liu, H., and Zhao, J., "Selective Recovery of Li and FePO₄ from Spent LiFePO₄ Cathode Scraps by Organic Acids and the Properties of the Regenerated LiFePO₄," *Waste Management*, **113**, 32-40 (2020).
34. Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Yao, Y., Fan, E., Wu, F., and Chen, R., "A Green and Effective Room-Temperature Recycling Process of LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Waste Management*, **85**, 437-444 (2019).
35. Yang, Y., Meng, X., Cao, H., Liu, C., Zhang, Y., and Sun, Z., "Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries: A Sustainable Process," *Green Chem.*, **20**(13), 3121-3133 (2018).
36. Fan, E., Li, L., Zhang, X., Bian, Y., Xue, Q., Wu, J., Wu, F., and Chen, R., "Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach," *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, **6**(8), 11029-11035 (2018).
37. Tran, T. T., Moon, H. S., and Lee, M. S., "Comparison of the Chemical Reactivity between Sulfuric and Methanesulfonic Acids as a Leaching Agent," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **30**(3), 41-46 (2021).
38. Jung, H., Lee, J., Song, G., Park, M., and Ahn, J., "Feasibility Study of Methanesulfonic Acid (MSA), an Alternative Lixiviant to Improve Conventional Sulfuric Acid Leaching of NCM Black Mass," *Resources Recycling*, **33**(1), 58-68 (2024).
39. Yadav, P., Jie, C. J., Tan, S., and Srinivasan, M., "Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries," *J. of Hazardous Materials*, **399**, 123068-123078 (2020).
40. Wang, B., Lin, X., Tang, Y., Wang, Q., Leung, M., and Lu, X., "Recycling LiCoO₂ with Methanesulfonic Acid for Regeneration of Lithium-Ion Battery Electrode Materials," *J. of Power Sources*, **436**, 226828-226837 (2019).
41. Kim, B. R., Kim, H. S., and Kim, D. W., "Selective Recovery of Lithium from the Spent LFP Cathode Materials by Mechanochemical Method," *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **32**(4), 47-54 (2023).