

황산용액에서 LiCoO₂의還元浸出

†李喆京 · 金洛亨*

韓國地質資源研究院, 資源再活用事業團, *한밭大學校, 新素材工學部

Reductive Leaching of LiCoO₂ in a Sulfuric Acid Solution

†Churl Kyoung Lee and Nak Hyung Kim*

Recycling Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
30 Gajung-dong, Yuseong-ku, Daejeon, Korea

*Division of Advanced Material Engineering, Hanbat National University
San 16-1, Dukmyung-dong, Yuseong-ku, Daejeon, Korea

요 약

페리튬이온전지의 재활용 일환으로 양극활물질인 LiCoO₂로부터 Co와 Li를 회수하기 위하여 황산침출거동을 조사하였다. 황산 2 M용액, 75°C 조건에서 환원제를 첨가하지 않은 경우, LiCoO₂로부터 Li가 거의 100% 침출되는 반면에 Co는 같은 조건에서 40% 이하의 침출율을 보였다. Co의 침출율을 향상시키기 위하여 과산화수소를 환원제로 2~20 vol% 범위에서 사용하였다. 10 vol% 이상의 과산화수소를 첨가하였을 때, Co와 Li의 침출율은 모두 95% 이상이었다. 이는 환원제로서 과산화수소가 Co(III)를 Co(II)로 환원시켜 침출이 용이해졌기 때문으로 생각된다. 황산농도, 온도, 과산화수소 첨가량이 증가함에 따라 Co와 Li의 침출율은 증가한 반면에 초기 광액농도가 증가할수록 Co와 Li의 침출율은 감소하였다. 이상의 조업변수 실험을 통하여 코발트계 리튬이온전지의 양극 활물질인 LiCoO₂의 황산침출에서 황산농도 2 M, 침출온도 75°C, 초기광액농도 100 g/L, 과산화수소 첨가량 20 vol%에서 30분의 반응시간이 침출 최적조건으로 생각된다.

주제어: 리튬이온전지, 황산침출, 과산화수소

ABSTRACT

A sulfuric acid leaching of LiCoO₂ as cathodic active materials of lithium ion secondary batteries was investigated in terms of reaction variables. In the absence of a reducing agent, the extraction of cobalt was less than 40% in 2 M sulfuric acid at 75°C instead of that of lithium could be almost 100% in the same conditions. To improve the Co extraction, hydrogen peroxide was used as a reducing agent in the range 2~20 vol%. When over 10vol% hydrogen peroxide was added, the extractions of both metals were improved to about 95%. It seems to be due to the reduction of Co(III) to Co(II) that can be readily dissolved. The extractions of Co and Li were increased with increasing H₂SO₄ concentration and temperature, and amount of hydrogen peroxide and with decreasing of pulp density. The optimum leaching conditions were determined at 2 M H₂SO₄ concentration, 75°C operating temperature, 100 g/L initial pulp density, 20 vol% H₂O₂ addition and 30 min.

Key words: Lithium ion battery, Sulfuric acid leaching, Hydrogen peroxide

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

† 2001년 8월 19일 접수, 2001년 11월 23일 수리

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

기존의 연구는 유가금속의 회수보다는 무해화 연구가 대부분이었다.

1990년대에 들어 일본에서 “rocking-chair”형의 리튬이온전지가 전자장비의 동력원으로 채택되고, 이동통신 단말기의 폭발적인 증가로 LiCoO_2 -흑연전극을 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 페리튬이온전지는 성상이 간단하고, 비교적 고가인 리튬과 코발트 등의 유가금속이 다량 함유되어 있어, 경제적인 가치가 있는 폐자원으로 인식되면서 리사이클링 연구가 유가금속의 회수에 초점을 맞추어 연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁷⁾

그러나, 페리튬이온전지는 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 얻은 급한 바와 같이 LiCoO_2 의 침출은 황산보다는 질산이 유리하지만 질산은 가격이 비싸고 산화성 성질로 반응장치를 부식시킬 위험이 있다. 또한 침출액을 정제하거나 침출액으로부터 코발트와 리튬을 회수할 때, 조업이 매우 어렵다. 특히, 침출액으로부터 직접 금속을 회수하기 위한 방법으로 전해법이 사용되지만 질산용액에서의 코발트의 환원은 금속으로서보다는 화합물 형태로 음극에 전착되는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 가격이 낮고 용매추출이나 전해 등과 같은 이후 코발트 회수공정에 유리한 황산을 침출제로 하였을 때, 리튬이온전지 양극활물질의 침출거동을 알아보고자 하였다. 또한 페리튬이온전지의 재활용을 실용화하기 위하여 고 코발트 농도에서의 황산 침출거동과 함께 과산화수소 첨가에 의한 환원침출 거동도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

침출재료는 평균입도가 $15\ \mu\text{m}$ (Fig. 1)인 시약급 LiCoO_2 와 리튬이온전지로부터 회수한 양극활물질⁸⁾을 사용하였는데, 이때, 입도분석(Malvern) 및 X-선 회절분석(Rigaku, $\text{Cu-K}\alpha$) 등을 통하여 분말의 평균입도와 존재 상을 확인하였다. 침출제로 시약급 황산을 사용하였

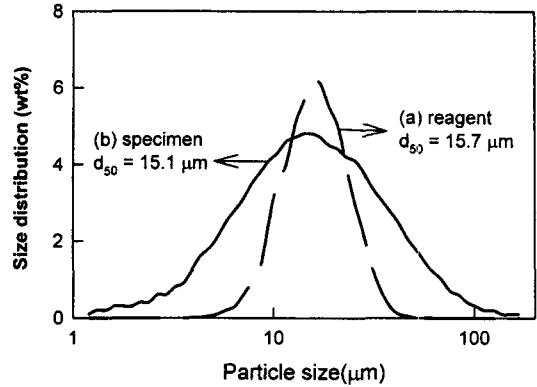


Fig. 1. Size distribution of LiCoO_2 powder (a) reagent and (b) specimen recovered from spent lithium ion batteries.

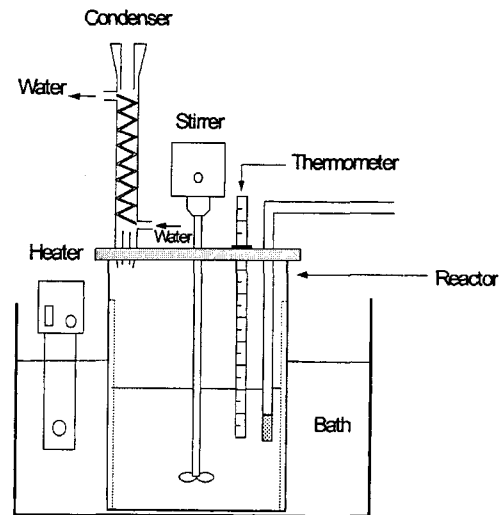


Fig. 2. Schematic diagram of leaching apparatus.

으며, 침출율을 향상시키기 위하여 환원제로서 시약급 과산화수소(H_2O_2)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

침출 실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같은 장치를 사용하였다. 용량 1 l의 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 5 cm의 baffle을 설치하였다. 그리고 증발에 의한 손실을 최소화하기 위하여 반응조에 응축기(condenser)를 설치하였다.

반응변수로서 황산 농도, 반응온도, 광액농도, 환원제

의 농도에 따른 침출거동을 조사하였다. 침출 실험의 제반 변수를 변화시키면서 침출시간에 따라 용액을 채취하고 진공 여과하여 여액(filtrate)과 여재(cake)를 분리하고 침출여액으로부터 코발트와 리튬의 함량을 분석하였다. 고체 및 용액의 성분분석은 원자흡광분석기(Perkin-Elmer M3100)와 유도결합플라즈마분석기(JEOL, JY-38)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황산침출 및 환원제의 영향

황산농도 2 M, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm,

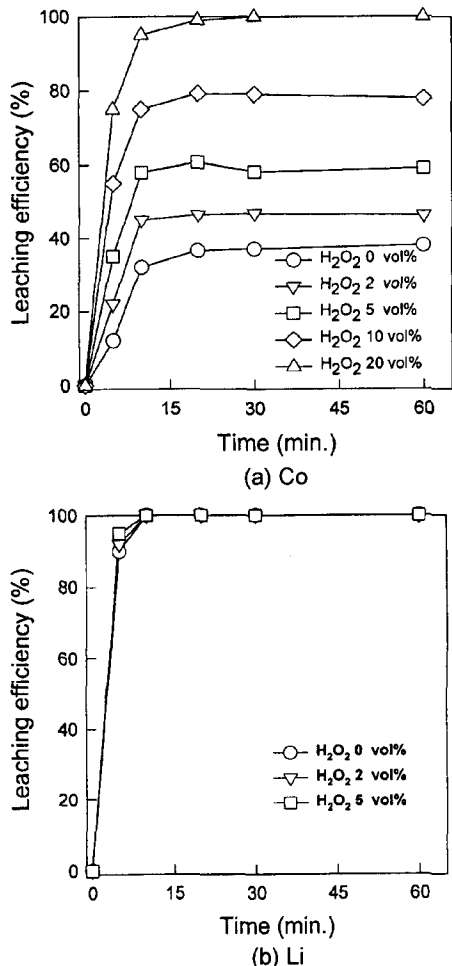
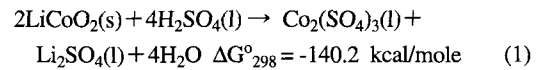


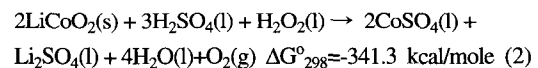
Fig. 3. Effect of H₂O₂ amount on a sulfuric acid leaching of LiCoO₂ (H₂SO₄ 2 M, LiCoO₂ 100 g/L, 2M H₂SO₄, 75°C, 300 rpm).

초기 광액농도 100 g/L의 조건에서 LiCoO₂의 황산침출 실험을 수행하였다. 용액중의 Co와 Li의 농도로부터 계산한 침출율과 침출시간과의 관계를 도시한 Fig. 3 에서 보면, 30분 이내에 용해반응이 거의 이루어졌으며, 이후 시간 변화에 의한 침출율의 증가는 크지 않았다. 특히 환원제를 첨가하지 않은 경우, Li의 침출율은 100%에 이르는(Fig. 3(b)) 반면에 Co의 침출율은 40%이었다(Fig. 3(a)). 전 연구 결과⁸⁾의 질산침출과 비교하면 초기 광액농도가 20 g/L에서 100 g/L로 5배 증가하였을 때, Li의 침출율은 20% 증가한 반면에 Co의 침출율은 유사하였다. 먼저 환원제가 첨가되지 않은 LiCoO₂의 황산 침출반응식을 살펴보면 다음과 같다.



LiCoO₂에서는 코발트는 Co(III)로 존재하고 Li(I)과 복합산화물 형태로 존재하며, 황산용액에서 LiCoO₂을 용해시키면 위의 반응식에서 보는 바와 같이 코발트와 리튬은 각각 Co(III)와 Li(I) 황산염(sulfate) 형태로 용해가 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서 과산화 상태인 Co(III)는 Co(II) 보다 강산에서 불안정한 상태이기 때문에^{9,10)} Co의 침출율이 낮아지는 것으로 생각된다.

따라서 리튬이온이차전지 재활용 목표가 되는 Co의 회수율을 향상시키기 위해서 침출율을 향상시켜야 하며, Co(III)에서 Co(II)로 환원시킬 수 있는 환원침출이 유리할 것으로 생각된다. 전 연구에서와 같이 H₂O₂를 이용하여 환원침출을 고려하였으며, LiCoO₂의 황산 환원 침출반응식을 살펴보면 다음과 같다.



위의 반응식에서 보면, 과산화 상태인 Co(III)가 있는 LiCoO₂를 H₂O₂와 같은 환원제가 존재하는 황산용액에서 용해시키면 반응식 (2)에서 보는 바와 같이 Co(II)와 Li(I) 황산염(sulfate) 형태로 각각 존재함을 알 수 있었다.

따라서 환원제로서 H₂O₂ 첨가량의 변화에 따른 Co와 Li의 침출율 변화를 알아보기 위하여 황산농도 2 M, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 100 g/L의 조건에서 H₂O₂의 첨가량을 2~20 vol%로 변화시키면서 침출을 수행하였다. 반응시간에 따른 Co와 Li의 침출율을 도시한 Fig. 3 에서 보면, H₂O₂의 첨가량이 증가할수록 Co의 침출율이 증가함을 볼 수 있다. 2 vol%의 H₂O₂를 첨가하였을 때 Co의 침출율은 45%,

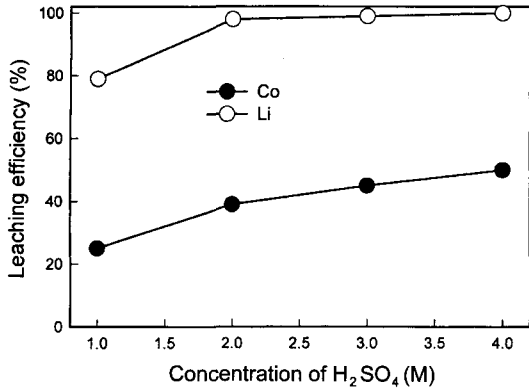


Fig. 4. Effect of sulfuric acid concentration on leaching of LiCoO₂ in the absence of H₂O₂. (LiCoO₂ 100 g/L, 2M H₂SO₄, 75°C, 300 rpm, 30 min)

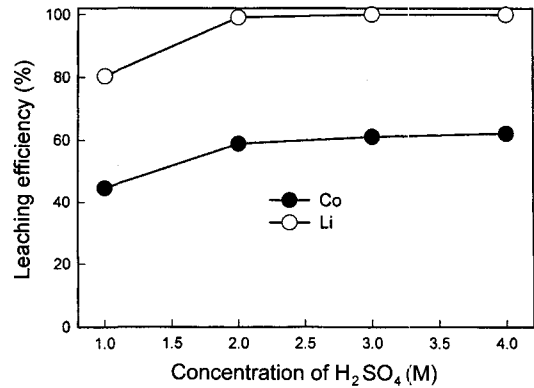


Fig. 5. Effect of sulfuric acid concentration on leaching of LiCoO₂ in the presence of H₂O₂. (LiCoO₂ 100 g/L, H₂O₂ 5 vol.%, 75°C, 300 rpm, 30 min)

5 vol%에서는 60%, 10 vol%에서는 80%, 20 vol% H₂O₂를 첨가해주면 95% 이상 침출됨을 알 수 있다. 전체적으로 보면 황산농도 2 M, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 100 g/L의 조건에서 Li은 황산만으로 전량 침출시킬 수 있으나 Co를 95% 이상 침출시키기 위해서는 H₂O₂ 첨가량이 20 vol% 이상이 되어야함을 알 수 있다.

3.2. 황산농도의 영향

환원제가 존재하지 않는 경우, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 100 g/L 조건에서 LiCoO₂의 침출에 미치는 황산농도의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 황산농도를 1.0 M~4.0 M 증가시키면 Co와 Li의 침출율이 각각 25%에서 50%로, 79%에서 100%로써 증가하는 것을 볼 수 있으며, 황산농도가 2 M 이상에서는 Co와 Li의 침출을 증가는 미미하였다.

같은 조건에서 H₂O₂를 5 vol% 첨가하였을 때, 황산농도의 거동을 나타낸 Fig. 5에서 보면 황산농도가 2 M에서 Co와 Li의 침출율은 각각 59%와 99%이었으며, 황산농도가 증가하여도 Co와 Li의 침출율은 더 이상 증가하지 않았다.

따라서 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 100 g/L의 조건에서 환원제 첨가의 유무와 관계없이 침출제인 황산의 최적 농도는 2 M로 생각되어 이후 모든 실험에서는 2 M 황산을 사용하였다.

3.3. 초기 광액농도의 영향

광액농도에 따른 Co와 Li의 침출율 변화를 알아보기

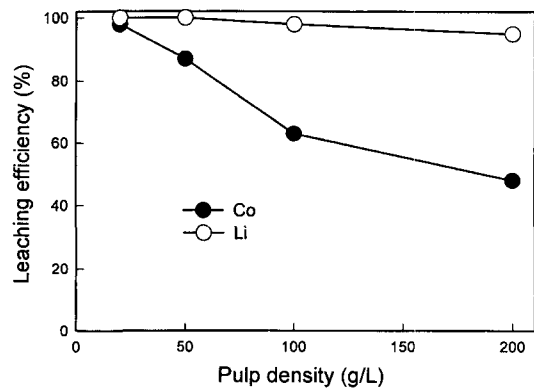


Fig. 6. Effect of initial pulp density on reductive leaching of LiCoO₂. (2M H₂SO₄, H₂O₂ 5 vol.%, 75°C, 300 rpm, 30 min)

위하여 황산농도 2 M, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm, H₂O₂ 첨가량 5 vol% 조건에서 LiCoO₂의 양(초기 광액농도)을 20 g/L~200 g/L로 변화시키면서 침출을 수행하였다. 반응시간 30분에서의 Co와 Li의 침출율을 도시한 Fig. 6에서 보면, 초기 광액농도가 20 g/L일 때, Co의 침출율이 86.4%이었으나, 광액농도를 증가시킬수록 침출율이 감소하는 것을 알 수 있었다. Li은 광액농도에 상관없이 거의 100%의 침출율을 보여주고 있다.

3.4. 반응온도의 영향

반응온도가 Co와 Li의 침출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 황산농도 2 M, 초기 광액농도 100 g/L, 교반속도 300 rpm, H₂O₂ 첨가량 5 vol% 조건에서 반응온도를 25°C~75°C로 변화시키면서 침출을 수행하

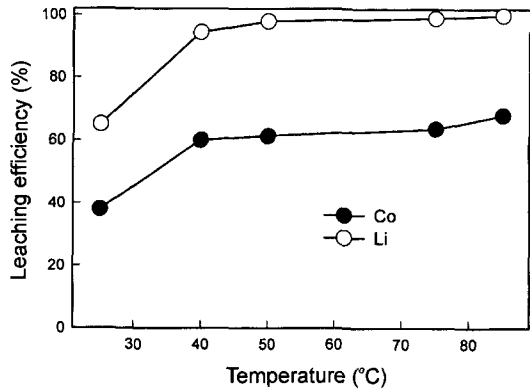


Fig. 7. Effect of temperature on reductive leaching of LiCoO₂. (LiCoO₂ 100 g/L, 2M H₂SO₄, H₂O₂ 5 vol.%, 300 rpm, 30 min)

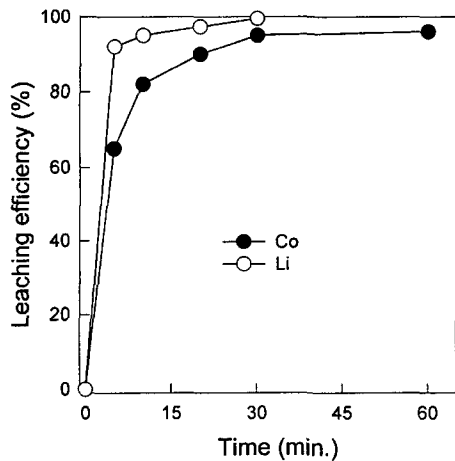


Fig. 8. Reductive sulfuric acid leaching of a cathodic active material at the optimum condition. (LiCoO₂ 100 g/L, 2M H₂SO₄, H₂O₂ 20 vol.%, 300 rpm)

였다. 반응시간 30분에서의 Co와 Li의 침출율을 도시한 Fig. 7에서 보면, 반응온도 25°C일 때, Co와 Li의 침출율이 각각 38%와 65%이었으나, 반응온도를 높일수록 침출율이 증가하여 75°C일 때는 Co는 64%, Li는 98% 침출되었으며, 그 이상의 온도에서는 Co의 침출율 증가가 미미한 것을 알 수 있었다. 이상이 조업변수 실험을 통하여 코발트계 리튬이온전지의 양극활물질인 LiCoO₂의 황산침출에서 황산농도 2 M, 침출 온도 75°C, 초기광액농도 100 g/L, 과산화수소 첨가량 20 vol%에서 30분의 반응시간이 침출 최적조건으로 생각된다.

3.5. 양극활물질의 황산침출

국내에서 발생된 페리튬이차전지로서 코발트 및 리튬함량이 각각 5~15%, 2~7% 함유된 페리튬전지로부터 회수한 양극활물질 분말¹¹⁾을 앞에서 언급한 최적 황산침출조건(반응 온도 75°C, 교반 속도 300 rpm, 20 vol% H₂O₂, 광액 농도 100 g/L, 2 M H₂SO₄)에서 침출 실험을 수행하였다. 양극활물질의 침출거동을 도시한 Fig. 8에서 알 수 있듯이 Li과 Co의 침출율이 각각 95% 이상이었으며, 이는 시약급 LiCoO₂의 침출율 보다 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 페리튬전지 리사이클링의 일환으로 코발트계 리튬이온이차전지의 양극활물질인 LiCoO₂의 황산침출에 대한 것으로 LiCoO₂ 100 g/L 이상의 고농도의 조건에서 Co의 침출율을 극대화할 수 있는 조건을 조사하는 것이었으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 광액농도 100 g/L, 반응온도 75°C, 교반속도 300 rpm의 조건에서 2 M의 황산으로 LiCoO₂를 침출한 결과, Li은 거의 100% 침출하였지만, Co의 침출율은 40% 미만이었다. 이는 Co(III)의 낮은 용해도에서 기인한 것으로 생각된다.
2. 광액농도 100 g/L, 반응온도 75°C, 2 M의 황산 조건에서 환원제로 H₂O₂를 0, 10 vol% 및 20 vol% 첨가했을 때 Co의 침출율이 각각 40%, 80%, 99%로 증가하였다. 이는 Co(III)를 Co(II)로 환원시켜 황산에 의한 침출을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.
3. 황산농도, 온도, 과산화수소 첨가량이 증가함에 따라 Co와 Li의 침출율은 증가한 반면에 초기 광액농도가 증가할수록 Co와 Li의 침출율은 감소하였다.
4. 조업변수 실험을 통하여 코발트계 리튬이온전지의 양극활물질인 LiCoO₂의 황산침출에서 황산농도 2 M, 침출 온도 75°C, 초기광액농도 100 g/L, 과산화수소 첨가량 20 vol%에서 30분의 반응시간이 침출 최적조건으로 생각된다.
5. 폐전지로부터 분리하고, 하소하여 탄소재와 유기결합체를 제거한 양극활물질을 최적침출조건에서 황산 환원침출한 결과, Li과 Co의 침출율은 95% 이상이었다.

참고문헌

1. S. Kawakami : "Method for recovering lithium cell materials",

U.S. Patent 5, 491037 (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. Shackle and M. H. Calif : "Method for recycling metal containing electrical component", U. S. Patent 5352270 (1994).
6. A. O. Suita : "Cobalt recovery method", U. S. Patent 4908462 (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", 자원리싸이클링학회 제 15회 추계 학술발표회 초록집, 84-85 (1999).
9. K. N. Han and F. Lawson : "Leaching behaviour of cobaltous and Cobalto-cobaltic oxides in ammonia and in acid solutions", Hydrometallurgy, 6, 75-87 (1980).
10. M. Pourbaix : "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Huston, TX (1974).
11. 이철경, 김태현 : "페리튬이온전지로부터 분리한 양극활물질의 침출", 자원리싸이클링학회지, 9(4), 37-43 (2000).



李 喆 京

- 한국지질자원연구원 자원재활용사업단 책임연구원
- 1990년 서울대학교 공학박사



金 洛 亨

- 한밭대학교 신소재공학부 석사과정

〈광 고〉 본 學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리싸이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호)
- * 한 · 일자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한 · 미자원리싸이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리싸이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * 日本의 리싸이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * 리싸이클링백서(자원재활용백서) 440쪽 價格 : 15,000원 "