

Oxalic acid溶液에서 LiCoO₂의 選擇浸出

李結京 · 梁東濤 · 金洛亨

韓國地質資源研究院, 資源再活用事業團

*한밭대학교, 新素材工學部

Selective Leaching of LiCoO₂ in an Oxalic Acid Solution

Churl Kyoung Lee, Dong Hyo Yang and Nak Hyoung Kim

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

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

요 약

페리튬이온전지로부터 추출한 LiCoO₂의 침출에서 황산, 질산과 같은 강산은 Co와 Li를 완전 용해시키므로 Co와 Li를 분리하여 회수하기 위해서는 별도의 공정이 필요하다. 낮은 pH에서 Co oxalate의 용해도가 낮다는 점을 착안한 oxalic acid 침출에서 양극활물질로부터 Co를 선택적으로 회수하는 연구를 수행하였다. 변수실험으로 도출된 최적조건, oxalic acid 3M, 침출온도 80°C, 초기 광액농도 50 g/L의 조건에서 순수한 LiCoO₂를 침출한 결과, Li이 95% 이상 용해되는 반면에 Co는 1% 이하의 침출율을 나타내었다. 같은 침출조건에서 페리튬이온전지로부터 선별한 양극활물질을 침출한 결과, Co와 Li의 침출율은 각각 0.25%, 99%로 높은 선택성을 보였다. 용액 중에 잔류하는 Li은 Na₂CO₃ 혹은 LiOH을 첨가하여 Li 탄산염 혹은 Li 수산화물의 형태로 회수할 수 있다.

주제어: 페리튬이온전지, 양극활물질, 옥살산, 선택침출

ABSTRACT

In the leaching of LiCoO₂ with a strong acid such as sulfuric and nitric acid, an additional step was needed to recover cobalt and lithium separately from spent lithium ion batteries (LIBs). The leaching of LiCoO₂ in an oxalic acid solution was investigated to recover cobalt selectively using a low solubility of cobalt oxalate at low pH. Leaching efficiency of 95% of lithium and less than 1% of cobalt were obtained when pure LiCoO₂ powder was leached in 3M oxalic acid at 80°C and 50 g/L pulp density. Under the above leaching conditions, complete dissolution of lithium was accomplished with mere 0.25% of cobalt in the solution when the cathodic active material collected from spent LIBs was employed. The lithium in the leaching solution can be recovered as a form of carbonate or hydroxide depending on the addition of Na₂CO₃ or LiOH.

Key words: Spent lithium ion battery, cathodic acid material, oxalic acid, selective leaching.

1. 서 론

1990년대에 들어 일본에서 “rocking-chair”형의 리튬이온전지(lithium ion battery, LIB)가 전자장비의 동력원으로 채택되고, 이동통신 단말기의 폭발적인 증가로

LiCoO₂-흑연전극을 채택한 리튬이온이차전지의 수요도 폭발적으로 증가하였다. 충방전이 가능하고, 비교적 수명이 긴 리튬이온이차전지도 그 수명이 대략 1년 정도(충방전 500회 정도)인 소모품이기 때문에 사용량의 증가와 함께 폐기량도 증가하고 있다. 이러한 페리튬이온전지(예 LIB)는 성상이 간단하고, 비교적 양극활물질(cathodic active materials)에 고가인 리튬과 코발트 등

* 2002년 1월 30일 접수, 2002년 4월 19일 수리

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

의 유기금속이 다량 함유되어 있어, 경제적인 가치가 있는 폐자원으로 인식되면서 리사이클링 연구가 유기금속의 회수에 초점을 맞추어 진행되고 있다.¹⁻⁷⁾

그러나, 폐 LIB는 리사이클링 면에서 이러한 장점을 가지고 있는 반면에 과충전 등의 영향에 의한 금속 Li의 생성으로 해체시 금속 Li의 급격한 산화에 의한 폭발 가능성이 있으며, 단순한 침출에 의해서는 양극활물질인 LiCoO₂의 용해가 용이하지 않은 단점이 있다. Zhang 등²⁾은 다양한 침출제에서 양극활물질인 LiCoO₂의 침출에 대한 연구를 수행하였으며, Lee 등⁸⁻¹⁰⁾은 질산 혹은 황산 침출에서 Na₂SO₃, H₂O₂ 등의 첨가물이 LiCoO₂의 침출에 미치는 영향을 조사한 바 있다. 그러나 이러한 공정은 침출후 용매추출, 이온교환, 중화 등 별도의 공정에 의하여 Co와 Li를 분리하여야 하고, 중화침전, 탄산침전, 전해 등의 공정에 의하여 유기금속을 회수하여야 하는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 침출과 동시에 Co와 Li를 분리할 수 있는 습식공정을 개발하고자 하였다. 두 금속 간의 용해거동에 차이가 있는 oxalic acid를 침출제로 하였을 때, 반응온도, oxalic acid 농도, 광액농도 등의 변수가 LIB 양극활물질인 LiCoO₂의 용해거동에 미치는 영향을 알아보았고, 회수된 Co의 분석을 통하여 전극원료로서의 가능성에 대하여 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

평균입도가 15 μm(Fig. 1 참조)인 시약급 LiCoO₂와

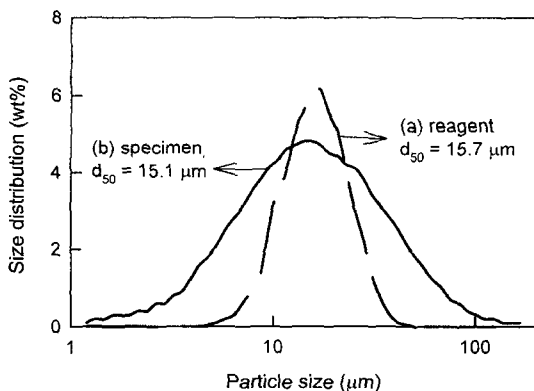


Fig. 1. Size distribution of LiCoO₂ powder (a) reagent and (b) specimen separated from spent lithium ion batteries.

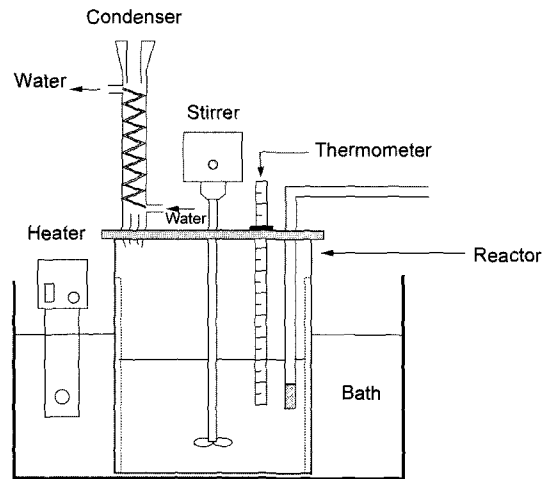


Fig. 2. Schematic diagram of leaching cell.

리튬이온전지로부터 회수한 양극활물질⁸⁾을 침출시료로 사용하였다. 침출제로는 황산, 질산, 과산화수소 및 oxalic acid를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

침출 실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같은 장치를 사용하였다. 용량 1 l의 반응조를 항온조에 넣고 온도를 조절하였으며 온도 오차가 ±0.5°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 침출제, oxalic acid 농도, 반응온도, 광액농도에 따른 침출거동을 조사하였다. 침출 실험의 제반 변수를 변화시키면서 침출한 후 시간에 따라 용액을 채취하고 진공여과하여 침출여액으로부터 코발트와 리튬의 함량을 분석하였다.

고체 및 용액의 성분분석은 원자흡광분석기와 유도결합플라즈마분석기를 사용하였다. 고체의 상분석은 X선 회절분석기를, 열분석은 DTA/TGA를 사용하였다. 그리고 입도분석 및 X선 회절분석(Cu-Kα) 등을 통하여 분말의 평균입도와 존재 상(phase)을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출제의 영향

침출제의 영향을 살펴보기 위하여 황산, 질산 및

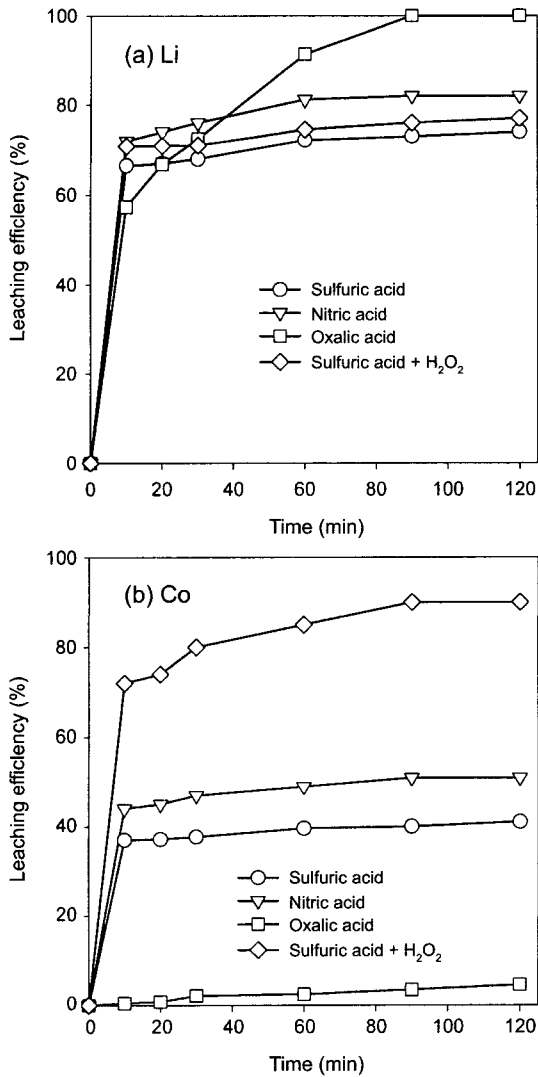
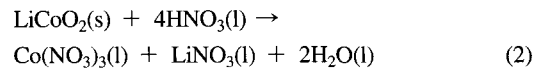
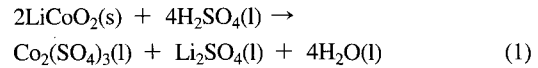


Fig. 3. Dissolution behaviors of LiCoO₂ with different leaching solution.

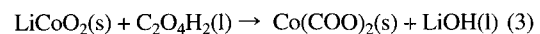
oxalic acid에 따른 LiCoO₂의 용해거동을 조사하였다. 침출제 농도 1 M, 반응온도 80°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 50 g/L의 조건에서 LiCoO₂의 용해 실험을 수행한 후, 시간에 따른 용액 중의 Co와 Li의 농도를 측정하고 이를 침출율로 환산하여 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 3으로부터 침출제에 따른 LiCoO₂의 용해거동을 살펴보면 황산과 질산의 경우 아래 반응과 같은 형태로 용해가 이루어지는데,^{8,9)}



즉, 황산과 질산의 경우, LiCoO₂는 강산 용액에서 Co와 Li는 각각 황산염(sulfate)과 질산염(nitrate) 형태로 용해가 이루어짐을 알 수 있었다. 황산과 질산 두 침출제 모두, 10분 이내에 Li는 70% 용해되고 시간이 증가할수록 용해율이 약간 상승됨을 알 수 있다. 또한 Co의 경우는 약 40%의 낮은 침출율을 보이는데 이는 Co가 과산화 상태인 Co(III)로 존재하기 때문으로 생각된다. 이는 과산화수소를 환원제로 한 황산침출의 침출의 결과(Fig. 3)로부터 유추할 수 있다. 즉, 과산화수소를 황산용액에 첨가한 후 용해반응을 한 결과를 보면 Li의 침출율은 큰 변화가 없는 반면에 Co의 침출율은 40%에서 80%로 크게 상승함을 볼 수 있다. 따라서 과산화수소가 산 용액에서 불안정한 Co(III)를 안정한 Co(II)로 환원시켜 LiCoO₂의 황산 침출을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.

반면에 oxalic acid에 의한 LiCoO₂의 용해거동을 살펴보면 Li의 용해(Fig. 3(a))는 90분 정도에서 용해반응이 거의 이루어져 99.9%의 침출율을 보인다. 그러나 Co의 침출율은 4% 이내로 거의 침출이 이루어지지 않음을 볼 수 있다(Fig. 3(b)). Oxalic acid에 따른 LiCoO₂의 용해 반응식을 살펴보면 다음과 같다.¹¹⁾



Oxalic acid의 경우 Li는 용해되지만 Co는 용해 후 oxalate 형태로 재침전이 이루어지는 것을 알 수 있다. 이는 반응 종료 후 침전물을 세척·건조 후 X선 회절로 상분석한 결과인 Fig. 4(a)로부터 침전물은 Co oxalate임을 확인할 수 있었다.

따라서 oxalic acid를 사용하는 경우 LiCoO₂로부터 Co를 Co oxalate 형태로 선택적으로 회수할 수 있었고 반응종료후, 용액 중에 잔류하는 Li는 Na₂CO₃ 혹은 LiOH를 첨가하여 탄산염(carbonate) 혹은 수산화물(LiOH) 형태로 침전시키므로써 유가금속을 선택적으로 전량 회수할 수 있음을 알 수 있다.

그리고 침전물, 즉, 회수된 Co를 전극원료로서 사용 가능성에 대하여 알아보기 위하여 5°/min의 승온속도로 상온에서 1000°C까지 가열하면서 침출 침전물의 열분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다.

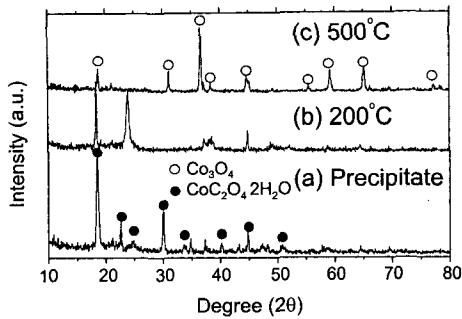


Fig. 4. XRD pattern of the leaching residue of LiCoO₂.

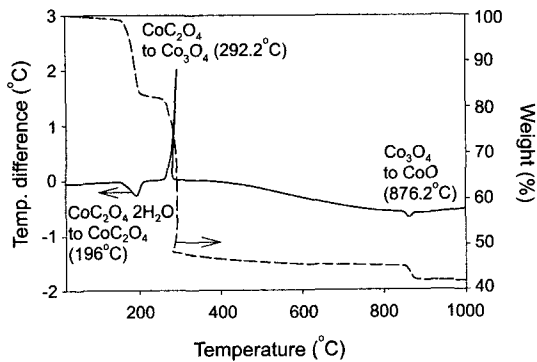
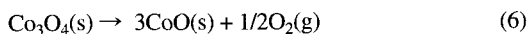
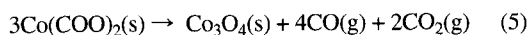
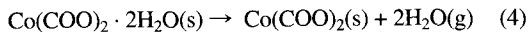


Fig. 5. DTA/TGA curve of the leaching residue of LiCoO₂.

Fig. 5의 DTA 결과에서 보면 흡열반응이 196°C와 876°C에서 일어나고, 292°C에서 발열반응이 일어남을 볼 수 있다. 이는 아래 반응식과 같이 결정수 탈착, oxalate 분해 및 Co 산화물의 변태로 추정된다.



온도에 따른 무게감량을 나타내는 Fig. 5의 TGA 결과에서 보면 196°C, 292°C 및 876°C 부근에서의 무게감량이 각각 16%, 51% 및 58%으로 나타났으며, 이는 위의 반응식으로부터 계산한 무게감량과 유사함을 알 수 있다. 또한 침전물을 200°C 및 500°C에서 공기 중에서 1시간 하소한 다음, X선 분석에 의한 존재상을 확인한 결과인 Fig. 4(b)-(c)로부터 침전물의 열 거동을 확인할 수 있었다. 따라서 oxalic acid에 의하여 회수한 Co oxalate를 전극재료, 안료 및 기타 용도로 사용하기 위해서는 산화물상이 필요하고 oxalate의 분해는 500°C

의 저온 하소로 가능함을 알 수 있다.

이상의 실험결과로부터 페리튬이온이차전지 재활용 목표가 되는 Co의 회수율 향상 및 불순물 혼입을 억제하기 위한 방법으로 oxalic acid가 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다. 그리고 용액 중에 잔류하는 Li는 탄산염 형태로 100% 침전회수가 가능하며, Li 탄산염은 금속 Li를 제조하기 위한 용융염 전해의 원료가 되기 때문이다.

이후 oxalic acid 침출에 의하여 양극활물질로부터 유가금속을 회수할 때, Li의 용해율을 향상시키면서 Co의 용해율 감소 즉, Co의 침전율을 증가시킴으로써 고순도 Co를 선택적으로 회수할 수 있는 최적 조건을 도출하고자 변수실험을 수행하였다.

3.2. Oxalic acid 농도의 영향

반응온도 80°C, 교반속도 300 rpm, 초기 광액농도 50 g/L 조건에서 oxalic acid 농도에 따른 LiCoO₂의 침출율을 도시한 Fig. 6에서 보면 oxalic acid의 농도가 1 M에서 3 M로 증가할수록 Li의 침출에 미치는 영향은 미미하였지만 Co의 침출율은 감소하였다. 이는 oxalic acid의 농도가 증가할수록 용해된 Co oxalate의 용해도가 감소하기 때문으로 생각된다. Oxalic acid 농도가 1 M에서 3 M로 증가하면 Co의 침출율은 4.7%에서 0.6%로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Co의 회수율을 높이기 위해서는 oxalic acid의 농도를 증가시켜

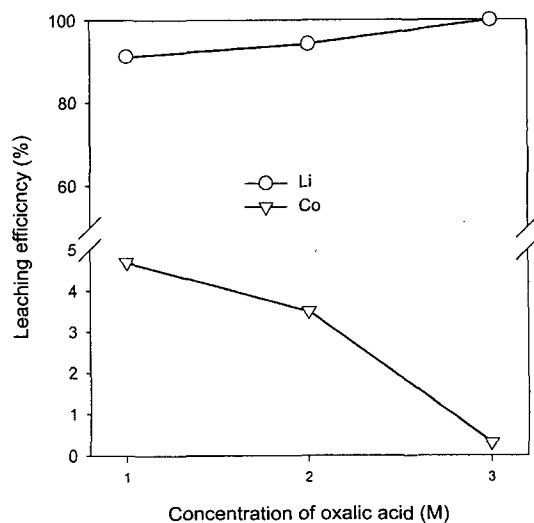


Fig. 6. Effect of oxalic acid concentration on leaching of LiCoO₂. (LiCoO₂ 50 g/L, 80°C, 300 rpm, 90 min)

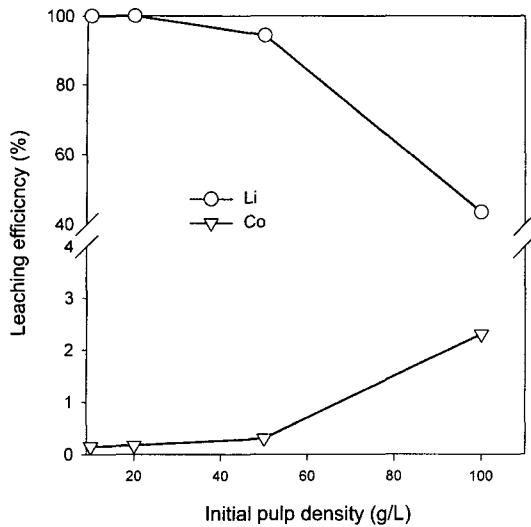


Fig. 7. Effect of initial pulp density on leaching of LiCoO₂. (Oxalic acid 3 M, 80°C, 300 rpm, 90 min)

야 함을 의미한다. 따라서 oxalic acid의 최적 농도는 3 M로 생각되어 이후 모든 실험에서는 3 M oxalic acid를 사용하였다.

3.3. 초기 광액농도의 영향

광액농도에 따른 Co와 Li의 침출율 변화를 알아보기 위하여 oxalic acid 농도 3 M, 반응온도 80°C, 교반속도 300 rpm 조건에서 LiCoO₂의 양(초기 광액농도)을 10 g/L~100 g/L로 변화시키면서 침출을 수행하였다. 반응시간 90분에서의 Co와 Li의 침출율을 도시한 Fig. 7에서 보면, 초기 광액농도가 10 g/L~20 g/L까지 Li의 침출율이 거의 100% 이었으나, 광액농도가 50 g/L에서는 95%, 100 g/L에서는 50%로 감소하는 것을 볼 수 있었다.

반면에 Co는 광액농도가 10 g/L~50 g/L 범위에서의 용해율은 1% 미만이었지만 100 g/L에서는 2.2%로 상승하는 것을 볼 수 있다. 따라서 Co의 회수량, 순도 및 처리량을 고려한다면 초기 광액농도의 최적량은 50 g/L인 것으로 판단된다.

3.4. 반응온도의 영향

반응온도가 Co와 Li의 침출에 미치는 영향을 알아보기 위하여 oxalic acid 농도 3 M, 초기 광액농도 50 g/L, 교반속도 300 rpm 조건에서 반응온도를 25°C~80°C로 변화시키면서 침출을 수행하였다. 반응시간 90분에

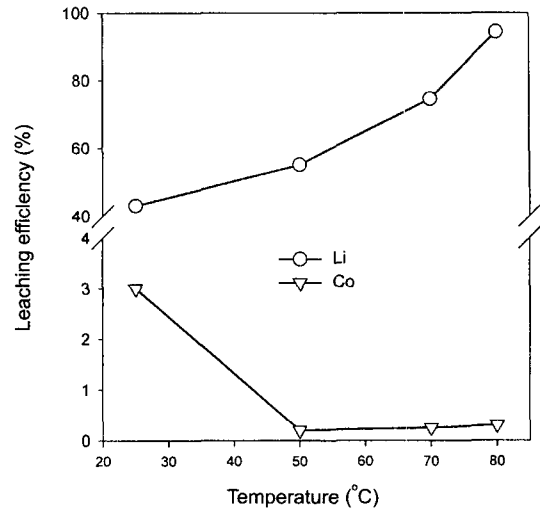


Fig. 8. Effect of temperature on leaching of LiCoO₂. (LiCoO₂ 50 g/L, oxalic acid 3 M, 300 rpm, 90 min)

서의 Co와 Li의 침출율을 도시한 Fig. 8에서 보면, 반응온도 25°C일 때, Li는 45%, Co는 3%의 침출율을 보였으나, 반응온도 50°C일 때, Li는 55%, Co는 0.2%의 침출율을 보였다. 80°C일 때는 Li는 95% 이상 용해되었으며, Co는 0.2% 이하로 용해율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 반응온도를 더욱 높일수록 Li의 침출율은 증가하고 Co의 침출율도 증가하는 경향이 보인다. 이는 25°C~80°C의 범위에서 온도가 증가함에 따라 Co oxalate 용해율의 증가에 비하여 Co oxalate의 생성과 침전속도가 더욱 빨리 증가하기 때문으로 판단된다.

이상과 같은 조업변수 실험을 통하여 코발트계 리튬이온전지의 양극활물질인 LiCoO₂의 oxalic acid 침출에서 oxalic acid 농도 3 M, 침출온도 80°C, 초기 광액농도 50 g/L에서 90분의 반응시간이 침출 최적조건으로 판단된다.

3.5. 페리튬이온전지로부터 회수한 양극활물질의 침출

국내에서 발생된 페리튬이온전지로서 Co와 Li의 함량이 각각 5~15%, 2~7% 함유된 페리튬이온전지로부터 기계적 처리에 의하여 양극활물질 분말을 회수하였다.⁸⁾ 기계적 처리에 의하여 페리튬이온전지로부터 분리한 양극(cathode)을 700~900°C의 온도범위에서 하소한 다음 상분석한 결과인 Fig. 9⁸⁾에서 보면 900°C에서의 하소로 탄소와 같은 연소물질을 제거하고 양극활물질인 LiCoO₂를 회수할 수 있음을 알 수 있다. 이때 양극활물질의

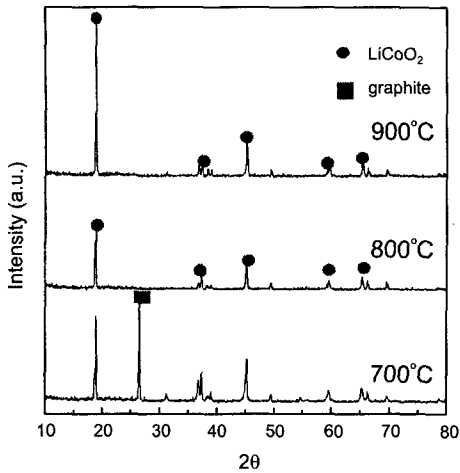


Fig. 9. XRD pattern of the cathodic active material separated from spent lithium ion batteries.

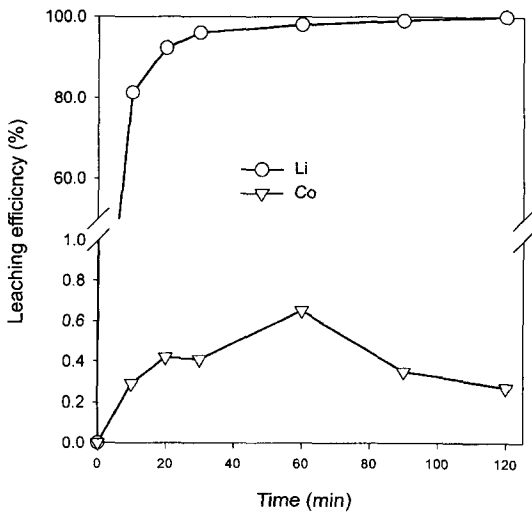


Fig. 10. Oxalic acid leaching behavior of cathodic active materials from spent lithium ion batteries. (Cathodic active material 50 g/L, oxalic acid 3 M, 80°C, 300 rpm)

입도분포(Fig. 1(b) 참조)는 시약급 LiCoO₂ 분말과 유사하였다.

변수실험을 통하여 구한 최적 oxalic acid 침출조건(반응 온도 80°C, 교반 속도 300 rpm, oxalic acid 3 M, 초기 광액 농도 50 g/L)에서 폐전지로부터 회수한 양극활물질의 침출 실험을 수행하였다. 침출거동을 도시한 Fig. 10에서 보면 시약급 LiCoO₂의 거동과 유사하게 Li의 침출율이 99%인 반면에, Co의 침출율은 1

시간 경과 후 0.6%이었다가 2시간으로 증가하면서 0.25%로 감소하는 것을 볼 수 있다.

따라서 페리튬이온이차전지 재활용 목표가 되는 양극활물질인 LiCoO₂를 oxalic acid로 용해 처리한다면 Li는 선택적으로 용해되고, Co는 oxalate 형태로 침전되는 방법으로 Co와 Li를 분리하여 회수할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 페리튬이온전지 리사이클링의 일환으로 코발트계 리튬이온이차전지의 양극활물질인 LiCoO₂의 oxalic acid 침출에 대한 것으로 그 결과는 다음과 같다.

1. 질산, 황산 등의 강산에 과산화수소와 같은 환원제를 첨가하여 LiCoO₂를 용해하는 경우, Co와 Li의 침출율은 95% 이상으로 매우 높지만 Co와 Li를 분리회수하기 위해서는 별도의 공정이 필요한 단점이 있다.
2. Oxalic acid로 LiCoO₂를 침출하는 경우, 조건에 따라 Li는 거의 전량 침출하였고, Co는 1% 이내로 용해되는데 이는 Co가 용해 후 불용성인 Co oxalate 형태로 침전되기 때문이다. 변수실험을 통하여 최적 조건을 도출한 결과, oxalic acid 농도 3 M, 침출온도 80°C, 초기광액농도 50 g/L에서 90분의 반응시간이 침출 최적조건으로 생각된다.
3. 국내에서 발생된 페리튬이차전지로부터 회수한 양극활물질 분말을 최적 oxalic acid 침출조건에서 침출한 결과 Li의 침출율이 99%이었으며, Co의 용해율은 0.25%로 매우 낮음을 알 수 있었다.
4. 침출용액중에 잔류하는 Li는 Na₂CO₃나 LiOH 등의 첨가하여 고순도 탄산염 혹은 수산화물 형태로 회수할 수 있으며, 이상의 공정으로 양극활물질인 LiCoO₂으로부터 Co와 Li의 분리회수가 가능하였다.

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. 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. 이철경, 김태현 : "페리튬이온전지로부터 분리한 양극활물질의 침출", 자원리싸이클링학회지, 9(4), 37-43 (2000).

9. 이철경, 이강인 : "LiCoO₂의 환원침출에 관한 속도론적 연구", 자원공학회지, 37(4), 283-289 (2000).

10. 이철경, 김낙형 : "황산용액에서 LiCoO₂의 환원침출", 자원리싸이클링학회지, 10(6), 9-14 (2001).

11. 김응호 : "LiCoO₂의 침출거동", 한국공업화학회 추계학술발표, 한국공업화학회, 중앙대학교 (2000).

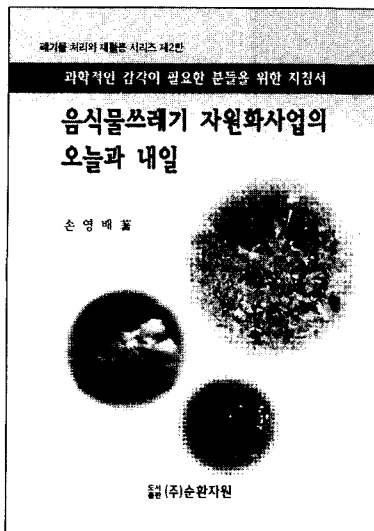
李 喆 京

- 1990년 서울대학교 자원공학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원재활용사업단
- 본 학회지 제8권 5호 참조

梁 東 淳

- 1996년 한남대학교 화학공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 자원재활용사업단
- 본 학회지 제8권 5호 참조

신간 안내



제 목 : 음식물쓰레기 자원화 사업의 오늘과 내일

저 자 : 손 영 배

발행처 : 도서출판 (주)순환자원

신국판 216P

정 가 : 1,5000원

본서는 음식물쓰레기처리시설이 현재 어떻게 돌아가고 있는가에 대한 정부의 발표내용에 대한 소개와 이에 대한 필자의 검증부터 시작된다.

제1장은 「음식물쓰레기 사료화편」,

제2장은 「음식물쓰레기 퇴비화편」,

제3장은 「음식물쓰레기 자원화에 대한 개념정리를 위한 제언」으로 구성되어 있으며 저자는 음식물쓰레기의 사료화와 퇴비화에 대해서 지금까지 잘못 알려진 내용을 정리하고 새로운 대안과 지식을 전달하고 있다.