

廢리튬이온電池 陽極活物質에서 有機酸을 利用한 코발트 및 리튬의 化學的 浸出[†]

[‡]安在禹·安孝眞

大眞大學校 新素材工學科

Chemical Leaching of Cobalt and Lithium from the Cathode Active Materials of Spent Lithium-ion Batteries by Organic Acid[†]

[‡]Jae-Woo Ahn and Hyo-Jin Ahn

Department of Advanced materials & Science, Daejin University

요 약

페리튬이온전지 양극활물질인 LiCoO_2 로부터 코발트와 리튬을 회수하기 위한 기초 연구로 환경친화적인 유기산을 이용하여 코발트와 리튬의 침출에 관한 연구를 실시하였다. 주요 실험 변수로는 유기산 종류 및 농도, 과산화수소 농도, 반응 시간 및 온도 그리고 고액농도비 등 코발트와 리튬의 침출에 영향을 미칠 수 있는 인자들에 대하여 고찰하여 최적 조건을 얻고자 하였다. 실험 결과 사용한 유기산중에서 Latic acid가 코발트 및 리튬의 침출율이 99.9%로 가장 우수 하였다. 한편, 구연산을 이용하여 침출 실험한 결과에서 과산화수소의 농도, citric acid의 농도 및 반응온도가 증가함에 따라 코발트 및 리튬의 침출율이 증가하였다. 그러나 고액농도비가 증가함에 따라 침출율은 감소하는 경향을 보였다.

주제어 : 페리튬전지, LiCoO_2 , 코발트, 리튬, 유기산, 구연산, 침출

Abstract

Environmental friendly leaching process for the recovery of cobalt and lithium from the LiCoO_2 was investigated by organic acids as a leaching reagent. The experimental parameters, such as organic acid type, concentrations of leachant and hydrogen peroxide, reaction time and temperature as well as the pulp density were tested to obtain the most effective conditions for the leaching of cobalt and lithium. The results showed that the latic acid was the most effective leaching reagent for cobalt and lithium among the organic acids and was reached about 99.9% of leaching percentage respectively. With the increase of the concentration of citric acid, hydrogen peroxide and temperature, the leaching rate of cobalt and lithium increased. But the increase of pulp density decreased the leaching rate of cobalt and lithium.

Key words : Waste Lithium battery, LiCoO_2 , Cobalt, Lithium, Organic acid, Citric acid, Leaching

1. 서 론

페리튬이온전지(LIBs) 양극활물질에는 고가의 코발트와 리튬 등의 유가금속이 함유되어 있어 경제적인 가치가 있는 폐자원으로 인식되어 리사이클링 연구가 유

가금속회수에 초점이 맞추어 진행되고 있다¹⁾. 이러한 양극활물질인 페 LiCoO_2 에서 유가금속을 회수하기 위해서는 황산^{2,3)}, 염산^{4,5)}, 질산⁶⁾ 등을 사용하여 금속성분들을 침출시킨 후 침전법 및 용매추출법 등의 분리공정을 거쳐 코발트와 리튬을 회수하게 된다. 그러나 이러한 강산을 침출제로 사용할 경우 99% 이상의 코발트 및 리튬의 침출은 가능하나, 인체에 유해한 Cl_2 , SO_x 및 NO_x 등의 유독 가스가 방출되어 환경문제를 초래할 가

[†] 2011년 7월 4일 접수, 2011년 7월 29일 1차수정
2011년 8월 9일 수리

[‡] E-mail: jwahn@dajin.ac.kr

능성이 높다. 따라서 보다 환경친화적인 침출제의 개발이 요구되고 있다. 이에 대한 연구의 일환으로 독성이 강한 황산 등의 무기산 대신에 환경친화적인 유기산의 사용이 고려되고 있다. Li Li들은 침출제로 Citric acid 및 DL-malic acid를 이용하여 LiCoO₂중 코발트 및 리튬의 침출에 미치는 영향에 대하여 기초 연구를 수행하였고, 이들 유기산에 의해 두 금속 성분의 용해율이 높아 침출제로 사용이 가능하다고 보고하였다^{7,8)}. 한편, Lee등은 Oxalic acid를 사용할 경우 코발트가 옥살산과 불용성의 침전물을 형성하기 때문에 코발트의 용해율이 0.25%이나, 리튬의 경우는 99%이상 침출되어 선택적 침출 가능성에 대한 공정을 제시하였다⁹⁾. 이러한 유기산의 경우 여러종류가 있으나 특히 구연산(Citric acid)의 경우는 물에 쉽게 용해되고 또한 선택적으로 특정 금속 성분을 용해시킬 수 있는 특성이 있어 최근 금속 침출분야에 응용을 하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 구연산 등의 유기산의 가격이 무기산에 비하여 고가이기 때문에 사용에 제한이 많다. 하지만 구연산의 경우 주로 곰팡이(Fungi)류의 발효작용에 의해 생성이 되기 때문에 저렴한 기질을 사용하여 저가로 구연산의 생산이 가능할 경우 금속 회수분야로의 적용이 충분히 가능하리라 기대된다. 따라서 최근 저품위팡이나 공정폐기물 등에서 이러한 곰팡이류의 한종류인 *Aspergillus niger*를 이용한 미생물 침출에 대하여 많은 연구가 진행중에 있다¹⁰⁻¹⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 폐 LiCoO₂중에서 보다 환경친화적인 침출 공정 개발의 일환으로 먼저 citric acid, latic acid, acetic acid, malic acid, gluconic acid 등의 유기산을 이용한 코발트 및 리튬의 침출 특성을 고찰하고, 곰팡이류의 발효작용에 의해 비교적 쉽게 합성이 가능한 구연산을 이용하여 LiCoO₂중의 코발트 및 리튬의 화학적 침출(chemical leaching)에 영향을 미칠 수 있는 여러 인자 즉, 구연산 농도, 반응온도, 반응시간, 고액농도, 첨가제(과산화수소) 농도 등에 대하여 조사하여 향후 미생물 침출의 기초 data를 확보하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

페리튬이온전지(LIBs) 양극활물질에서 코발트와 리튬의 침출에 대한 기초 data를 얻기 위하여 사용한 LiCoO₂ 샘플은 S사에서 실제 침출공정에 투입하기 위해 전처리를 거쳐 선별된 입도 10 μm 이하의 분말을 입수하여 사용하였고, 이에 대한 전자현미경 사진을

Fig. 1에 나타내었다. 한편, 폐LiCoO₂의 화학조성은 Table 1과 같이 코발트가 48% 내외이고 리튬이 6.68% 그리고 소량의 니켈, 망간, 알루미늄이 존재하였으며, 침출제로 사용한 구연산 등의 유기산은 시약급을 사용하였다.

실험방법으로는 Fig. 2와 같은 침출반응 장치를 사용하였다. 일정 농도로 조절한 유기산(구연산)을 500 ml 반응조에서 일정한 온도로 유지시키고, LiCoO₂를 첨가하여 일정시간 반응시키면서 매 10분마다 샘플을 채취하여 여과한 후 여액을 분석하여 침출율을 구하였다. 침출액중의 금속농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer : Perkin Elmer, Optima-4300 DV)를 이용하여 분석한 후, 다음 식에 의해 코발트와 리튬의 침출을 값을 구하였다.

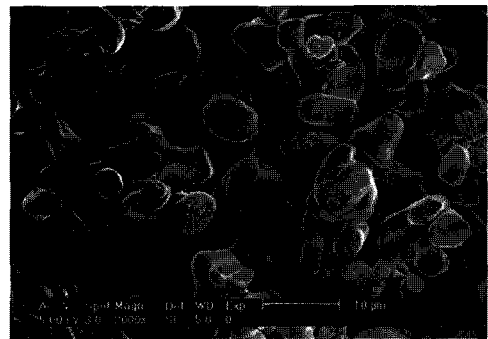


Fig. 1. SEM image of LiCoO₂(× 2,000).

Table 1. Chemical composition of LiCoO₂

Elements	Co	Ni	Mn	Li	Al
%	48.51	1.81	1.06	6.68	0.28

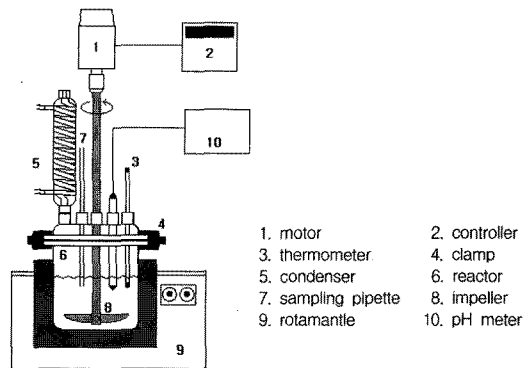


Fig. 2. Schematic diagram of stirred tank reactor system.

$$\text{Percentage of extraction} = \frac{\text{Equilibrium mass of Co in the organic phase}}{\text{Initial mass of Co in the aqueous phase}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출제의 영향

유기산의 종류에 따라 코발트 및 리튬의 침출율을 고찰하기 위하여 사용한 유기산 침출제로는 Citric acid (C₆H₇O₈), Lactic acid(C₃H₆O₃), Acetic acid(C₂H₄O₂), Malic acid (C₄H₆O₅), Gluconic acid(C₆H₁₂O₇)를 사용하였고, Oxalic acid(C₂H₂O₄)의 경우는 코발트와 불용성의 oxalate침전물이 생성되어 배제시켰다. 이때 유기산의 농도는 1.0 M으로 유지하였고, LiCoO₂의 농도 10 g/l, 과산화수소 1.0vol.%, 온도 70°C로 유지하며 50분간 반응시키면서 시간 변화에 따라 코발트 및 리튬의 침출율을 구하였다. 이에 대한 실험 결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3은 코발트의 침출율을 나타낸 그림으로 Lactic acid의 경우 코발트 침출율이 반응시간 경과에 따라 꾸준히 증가하여 30분 경과 시 약 99.9%로 가장 높은 침출율을 보였고, 이어서 반응시간 50분 경과 후 Malic acid이 85%, Gluconic acid가 60%, Citric acid가 52%, Acetic acid가 43% 정도의 추출율을 나타내 코발트 침출의 경우는 Lactic acid가 가장 우수함을 보였다.

Fig. 4는 리튬의 추출율을 나타낸 것으로 Fig. 3과 비슷한 경향을 보였다. Lactic acid, DL-Malic acid, Gluconic acid, Citric acid, Acetic acid 순으로 추출이 잘 되었고, 특히 Lactic acid와 DL-Malic acid는 약 99.9%의 높은 추출율을 보였다. 이상과 같이 유기산 침출제중에서 Lactic acid가 코발트 및 리튬의 침출율면에서는 가장 효과적이었다. 그러나 가격면이나 합성방법 등을 고려할 경우, 비록 추출율에서는 Lactic acid나 Malic acid보다는 떨어지나 고품질류의 발효작용에 의해 비교적 쉽게 제조가 가능한 Citric acid를 침출제로 선택하여, 이후 Citric acid에 의한 코발트 및 리튬의 침출율에 미치는 여러 요인에 대하여 조사하였다.

3.2. Citric acid 농도 영향

Citric acid는 일반적으로 약산으로 알려져 있으며 1몰의 Citric acid(C₆H₇O₈)는 3개의 카르복실기를 갖고 있고 증류수에서 해리시에 이론적으로 3몰의 H⁺를 생

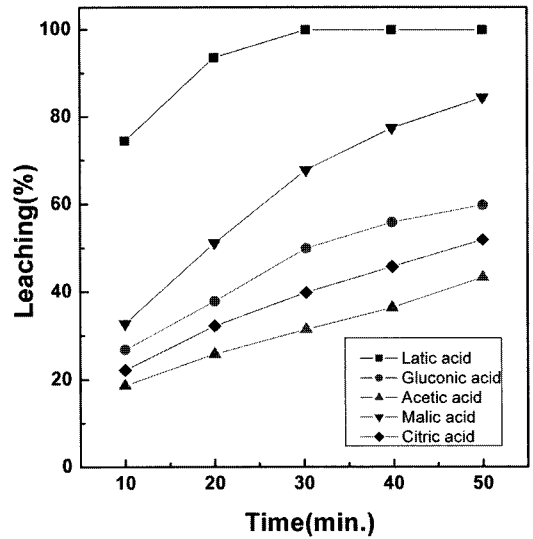


Fig. 3. Leaching percentage of cobalt with various organic acid. (LiCoO₂: 10 g/L, H₂O₂: 1.0 vol.%, Temp.: 70°C)

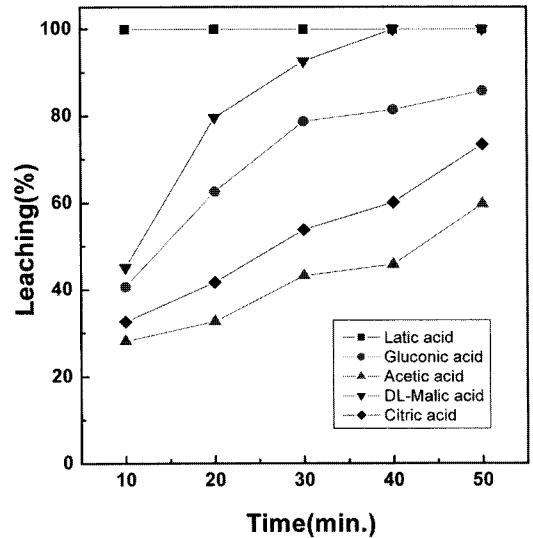
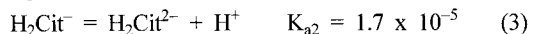
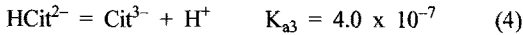


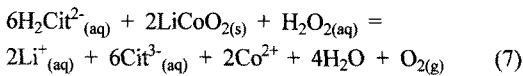
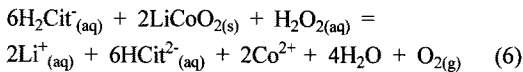
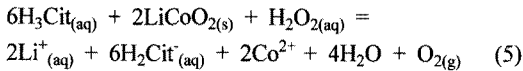
Fig. 4. Leaching percentage of lithium with various organic acid. (LiCoO₂: 10 g/L, H₂O₂: 1.0 vol.%, Temp.: 70°C)

성해야 하나 모두 해리되지 않고 일부 H⁺를 방출한다. 이때 Citric acid의 해리반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다⁷⁾.





Citric acid에 의한 LiCoO_2 에서 코발트 및 리튬의 침출 반응은 다음식과 같이 구연산이 해리하여 수소이온과 반응하고 용액중에서 citrate 착물을 형성하는 것으로 생각된다⁷⁾.



상기 (5)에서 (7)식으로부터 환원제(과산화수소)를 첨가함으로써 반응효율이 증가될 수 있다는 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Citric acid를 각각 0.2 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M로 농도를 조절하고 LiCoO_2 를 10 g/L로 유지하여 반응 온도 70°C에서 50분간 반응시킨 후 코발트 및 리튬의 침출율을 구하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 Citric acid가 0.2 M인 경우, 코발트는 28%, 리튬의 경우는 40%의 침출율을 보였다. 그러나 Citric acid의 농도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율이 증가하여 1.5 M에서 코발트의 경우는 약 85%, 리튬은 약 93%로 높게 나타나 Citric acid 농도를 증가할 경우 두 금속의 침출을 항상 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

3.3. 고액 농도비의 영향

LiCoO_2 와 침출제와의 고액농도비 변화에 따라 코발트 및 리튬의 침출율을 고찰하기 위해서, Citric acid를 1.0 M으로 유지하고, 반응 온도를 70°C에서 LiCoO_2 를 각각 5 g/L, 20 g/L, 30 g/L을 첨가하여 50분간 반응시킨 후 침출율을 구하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림으로부터 LiCoO_2 의 고액농도비가 증가할수록 코발트 및 리튬의 침출율은 감소하는 경향을 보였고, 고액농도비가 5 g/l일 때 코발트의 경우 약 56%의 침출율을 보였으나, 10 g/l에서는 약 44% 그리고 30 g/l인 경우는 약 40% 정도로 침출율이 감소하는 경향을 보였다. 한편 리튬의 경우도 5 g/l일 때 약 78%의 침출율을 보

였으나 30 g/l인 경우는 약 55% 정도로 침출율이 감소하는 경향을 보였다.

3.4. 과산화수소 농도 영향

과산화수소(H_2O_2)의 경우 환원제 역할을 하기 때문에 식(5)에서 (7)에서와 같이 산화물인 LiCoO_2 중의 코발트

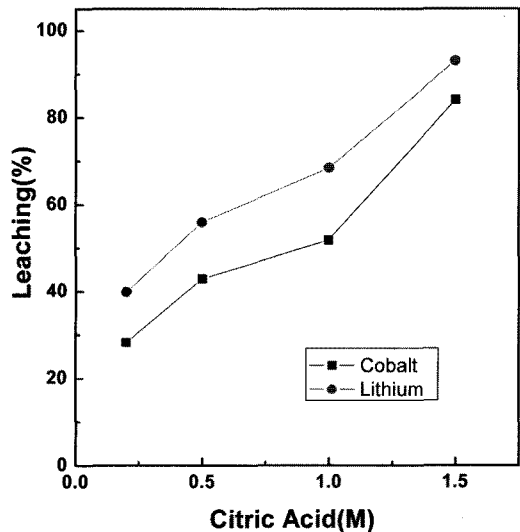


Fig. 5. Effect of citric acid concentration on the leaching percentage of cobalt and lithium. (LiCoO_2 : 10 g/L, H_2O_2 : 1.0 vol.%, Temp. : 70°C)

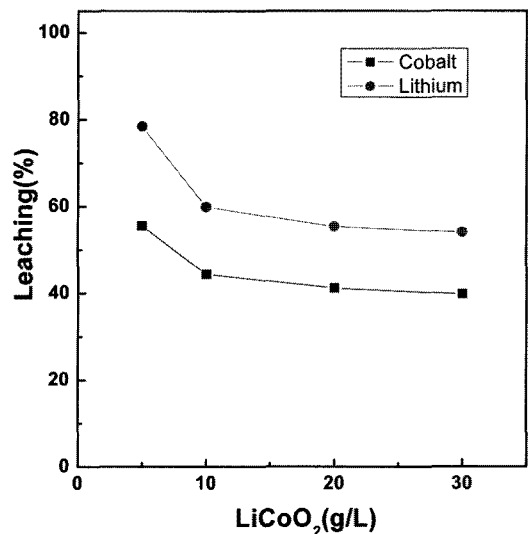


Fig. 6. Effect of pulp density on the leaching percentage of cobalt and lithium. (Citric acid : 1.0 M, H_2O_2 : 1.0 vol.%, Temp. : 70°C)

및 리튬의 침출반응을 촉진시킬 수 있으리라 예상된다. 따라서 이에 대한 영향을 고찰하기 위해 과산화수소를 5.0vol.%까지 첨가량을 변화시키면서 코발트 및 리튬의 침출율을 고찰하였다. 이때 Citric acid는 1.0 M로 유지하고, LiCoO₂ 10 g/L, 반응온도는 70°C, 반응시간은 50분이었다. 이에 대한 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 과산화수소를 첨가할 경우 코발트와 리튬의 침출율이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 과산화수소를 첨가하지 않았을 경우 코발트의 침출율은 23.8% 정도였으나 과산화수소를 2.0vol.% 첨가할 경우 83.4%, 4.0vol.%에서는 99.9%의 높은 침출율을 나타내었다. 한편, 리튬의 경우는 과산화수소를 첨가하지 않았을 경우 43.3%의 침출율을 보였으나 과산화수소를 첨가함에 따라 침출율이 급격히 증가하여 2.0vol.% 이상에서 99.9% 이상의 침출율을 나타내었다. 따라서 이 경우 코발트와 리튬 모두 99.9% 침출시키기 위해서는 과산화수소의 농도가 4.0vol.% 정도가 적당하다고 생각된다.

3.5. 반응온도 영향

반응온도 변화에 따라 코발트 및 리튬의 침출율을 고찰하기 위해서, Citric acid 1.0 M, LiCoO₂ 10 g/L, H₂O₂를 1.0vol.%를 첨가하고 온도 변화에 따라 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림으로부터 온도가 증가할수록 코발트와 리튬의 침출율이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 70°C에서 코발트 약 52%, 리튬 약 73% 정도의 침출율을 보였으나, 80°C인 경우 코발트 약 70%, 리튬 약 95%의 침출율을 나타내었다. 따라서 가급적 반응온도는 높히는 것이 침출율에 유리하며 80°C내외로 유지하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

유기산을 이용하여 폐LiCoO₂에서 코발트 및 리튬의 침출실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 유기산 종류에 따른 코발트 및 리튬의 침출율을 비교실험한 결과 Lactic acid, DL-Malic acid, Gluconic acid, Citric acid, Acetic acid 순으로 높은 침출율을 보였다. 특히 Lactic acid의 경우 코발트 침출율이 30분경과 시 약 99.9%, 리튬의 경우는 10분경과 시 약 99.9%로 매우 높은 침출

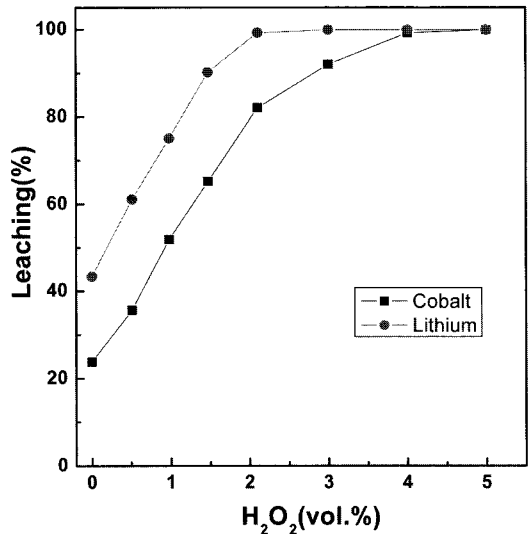


Fig. 7. Effect of hydrogen peroxide concentration on the leaching percentage of cobalt and lithium. (Citric acid :1.0 M, LiCoO₂ : 10 g/L, Temp. : 70°C)

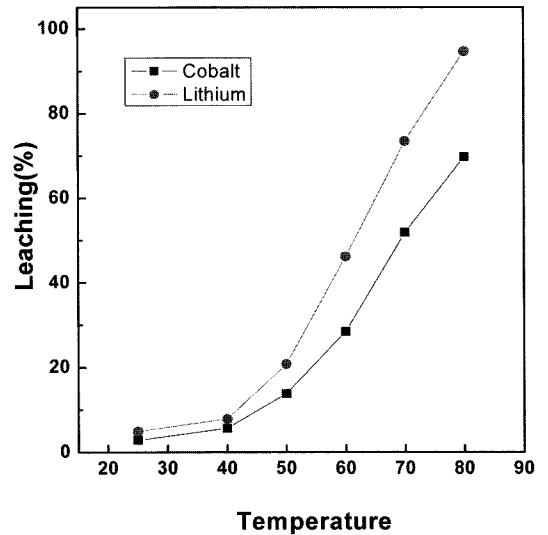


Fig. 8. Effect of temperature on the leaching percentage of cobalt and lithium. (Citric acid :1.0 M, LiCoO₂ : 10 g/L, H₂O₂ : 1.0 vol.%)

율을 보였다.

- 2) Citric acid를 이용한 침출실험에서 Citric acid 농도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율이 증가함을 알 수 있었고, citric acid 1.5 M에서 코발트 침출율 약 84%, 리튬 침출율은 약 93%로 가장 우수하였다.

- 3) LiCoO₂의 고액농도비의 증가에 따라 코발트와 리튬의 침출율은 감소하는 경향을 나타내었는데 특히 5 g/l에서 10 g/l로 증가할 때 침출율이 크게 감소하였고, 10 g/l 이상에서는 서서히 감소하는 경향을 보였다.
- 4) 과산화수소 첨가에 따라 코발트 및 리튬의 침출율은 급격히 증가하여 4vol.% 이상에서 두 금속 모두 99.9% 이상의 침출율을 보여 매우 효과적이었다.
- 5) 온도가 증가함에 따라 코발트와 리튬의 침출율 모두 증가함을 알 수 있었고, 특히 80°C 이상에서 각각 약 70%와 약 95%로 높은 침출율을 나타내어 반응 온도는 80°C 부근이 적당하다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업인 “친환경 제련공정을 활용한 광석내 코발트 기초 소재화 기술” 지원사업으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, et al., 2008: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power sources*, **177**, 512-527.
2. Dorella, G., Mansur, M., 2007 : A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *J. Power sources*, **170**, 210-215.
3. Swain, B., Jeong., Lee, J.C. et al., 2007: Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium batteries, *J. Power sources*, **167**, 536-544.
4. Zhang, W.P., Yokoyama, T., Itabashi, O., et al., 1998: Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **47**, 259-271.
5. Shin, S.M., Kim, N.H., Sohn, J. S., 2005: Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, **79**, 172-181.
6. Lee, C.K., Rhee, K.I., 2003: Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery waste, *Hydrometallurgy*, **68**, 5-10.
7. LiLi, Jing Ge, Feng Wu, Renjie Chen, Shi Chen, Borong Wu, 2010: Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *J. of Hazardous Materials*, **176**, 288-293.
8. LiLi, Jing Ge, Renjie Chen, Feng Wu, Shi Chen, Xiaoxiao Zhang, 2010: Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, **30**, 2615-2621.
9. 이철경, 양동효, 김낙형, 2002: Oxalic acid-용액에서 LiCoO₂의 선택침출, *자원리사이클링*, **11**(3), 10-16.
10. Catherine N. Mulligan, Mahtab Kamali, Bernard F. Gibbs, 2004: Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*, *J. of Hazardous Materials*, **110**, 77-84.
11. 안재우, 정진기, 이재천, 김동진, 2005: 곰팡이균(*Aspergillus niger*)을 이용한 전자스크랩중 유기금속의 미생물 침출 연구, *자원리사이클링*, **14**(5), 24-31.
12. Fozia Anjum, Haq Nawaz Bhatti, Muhammad Asgher, Muhammad Shahid, 2010: Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*, *Applied Clay Science*, **47**, 356-361.
13. Brierley, J.A. Brierley, C.L. 2001: Present and future commercial applications of biohydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, **59**, 233-239.
14. Geoffrey S. Simate, Sehliselo Ndlovu, Lubinda F. Walubita, 2010: The fungal and chemolithotrophic leaching of nickel laterites - Challenges and opportunities, *Hydrometallurgy*, **10**, 1-8.
15. Orquidea Coto, Fedrico Galizia, Ianeya Hernandez, et al., 2008 : Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids, *Hydrometallurgy*, **94**, 18-22.
16. Khin Moh Moh Aung, Yen-Peng Ting, 2005: Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*, *Journal of Biotechnology*, **116**, 159-170.

安 在 禹

- 현재 대전대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제 11권 6호 참조

安 孝 眞

- 대전대학교 신소재공학과 학사
 - 현재 대전대학교 신소재공학과 대학원
-