

## 폐 리튬 이차전지로부터 회수된 황산코발트 제조 및 이를 이용해 합성된 산화리튬코발트 양극활물질의 전기화학적 특성

김미소<sup>1</sup> · 하종근<sup>2</sup> · 박세빈<sup>3</sup> · 안주현<sup>1</sup> · 최임식<sup>3,\*</sup> · 조권구<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 나노신소재융합공학과 & 그린에너지 융합연구소

<sup>2</sup>경상대학교 나노신소재공학부 & 그린에너지 융합연구소

<sup>3</sup>메탈화학(주) 기술연구소

(2014년 2월 17일 접수 : 2014년 4월 27일 채택)

## A Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> using the CoSO<sub>4</sub> Recovered from Cathode Material Scrap and its Electrochemical Properties

Mi-So Kim<sup>1</sup>, Jong-Keun Ha<sup>2</sup>, Se-Bin Park<sup>3</sup>, Jou-Hyeon Ahn<sup>1</sup>, Im-Sic Choi<sup>3,\*</sup>, and Kwon-Koo Cho<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Materials Engineering and Convergence Technology & RIGET, Gyeongsang National University, 501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering & RIGET, Gyeongsang National University, 501, Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea

<sup>3</sup>R&D center, Metal Chemistry Corp., 1105-1, Bonggok-ri, Sabong-myeon, Jinju-si, Gyeongsangnam-do, Republic of Korea

(Received February 17, 2014 : Accepted April 27, 2014)

### 초 록

본 연구에서는 폐 리튬이차전지의 스크랩으로부터 순도 높은 황산코발트(CoSO<sub>4</sub>) 용액을 회수하고, 회수된 용액을 이용하여 리튬이차전지의 양극활물질인 LiCoO<sub>2</sub>를 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 황산코발트의 제조는 황산과 과산화수소수를 이용하여 원료물질로부터 금속물질을 녹여 내기 위한 침출단계, 가성소다를 이용한 pH 조절로 1차 불순물을 제거하기 위한 중화공정 및 D2EHPA와 CYANEX<sup>®</sup>272를 이용하여 2차 불순물을 제거하기 위한 용매추출공정을 거쳐 고순도의 용액을 회수한다. 회수된 황산코발트는 증류수와 희석하여 6 wt.% 황산코발트 용액으로 만들고, 다시 옥살산과 혼합 및 교반 후 건조, 하소 및 리튬의 원료가 되는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 분말과 혼합 후 합성 공정을 거쳐 이차전지의 양극활물질인 LiCoO<sub>2</sub>를 제조하였다. 이를 이용하여 전극을 조립하고, 전기화학적 특성을 평가하였다. 전기화학적 특성은 본 실험에서 합성된 LiCoO<sub>2</sub>와 상업용 LiCoO<sub>2</sub>(Aldrich사)를 비교하였으며, 결과는 유사하거나 혹은 합성된 LiCoO<sub>2</sub>가 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 실험을 통해 양극활물질의 재활용 가능성을 확인하였다.

**Abstract :** The electrochemical properties using the cells assembled with the synthesized LiCoO<sub>2</sub>(LCO) were evaluated in this study. The LCO was synthesized from high-purity cobalt sulfate(CoSO<sub>4</sub>) which is recovered from the cathode scrap in the wastes lithium ion secondary battery(LIB). The leaching process for dissolving the metallic elements from the LCO scrap was controlled by the quantities of the sulfuric acid and hydrogen peroxide. The metal precipitation to remove the impurities was controlled by the pH value using the caustic soda. And also, D2EHPA and CYANEX<sup>®</sup>272 were used in the solvent extraction process in order to

\*E-mail: elchem@yonsei.ac.kr

remove the impurities again. The high-purity  $\text{CoSO}_4$  solution was recovered by the processes mentioned above. We made the 6 wt.%  $\text{CoSO}_4$  solution mixed with distilled water. And the 6 wt.%  $\text{CoSO}_4$  solution was mixed with oxalic acid by the stirring method and dried in oven.  $\text{LiCoO}_2$  as a cathode material for LIB was formed by the calcination after the drying and synthesis with the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  powder. We assembled the cells using the  $\text{LiCoO}_2$  powders and evaluated the electrochemical properties. And then, we confirmed possibility of the recyclability about the cathode materials for LIBs.

**Keywords :**  $\text{LiCoO}_2$  recycling, Cathode material recyclability, High-purity  $\text{CoSO}_4$ , Cobalt recovery

## 1. 서 론

최근 들어 휴대전화 및 노트북 등 기존 휴대용 전자기기에 주로 적용되는 리튬이온 이차전지(LIB; Lithium Ion Secondary Battery)는 지구 환경오염과 화석연료고갈에 대한 우려가 커짐에 따라 많은 연구 및 개발이 이루어지고 있다.<sup>1-4)</sup> 이러한 리튬이온 이차전지의 폭발적인 수요와 소형디지털 가전의 사용주기 단축으로 폐 전지의 배출량이 급증하고 있어 리튬이온 이차전지의 처리 및 재활용에 대한 국내외의 관심이 증가하고 있다.<sup>5-8)</sup> 폐 리튬이온 이차전지의 재활용은 구성성분 중 많은 함량을 차지하는 유가금속을 회수하는 기술에 초점이 맞추어져 있으며 우선적으로 양극 활물질에 함유되어 있는 고가의 코발트를 회수하는 것이 경제성을 좌우하는 요인이다. 리튬이온전지는 제조사에 따라 성분의 차이는 있지만 코발트가 5~15%, 니켈이 5~10%와 리튬이 2~7% 정도로 유가성분이 함유되어 있으며,<sup>9)</sup> 약 15%의 유기용액과 약 7%의 플라스틱으로 구성되어 있다.<sup>10)</sup> 따라서 리튬전지 스크랩을 재활용하면 코발트 및 니켈 등의 유가금속을 회수할 수 있다.

폐 전지로부터 희유금속을 회수하는 기술은 코발트, 니켈, 망간, 바나듐, 리튬 등을 분리 및 회수하여 금속 및 금속화합물로 재탄생시킬 수 있다. 또한 대부분 수입에 의존하고 있는 전지의 핵심 소재를 국내에서 안정적으로 공급할 수 있는 점에서 그 중요성이 높은 분야이다.<sup>11)</sup> 더욱이 재활용 기술은 친환경 녹색기술이어서 최근 환경과 무역을 연계한 세계적 정책흐름에 부합되는 기술이기도 하다. 폐 전지의 안전한 처리는 환경적 부가가치뿐만 아니라 리튬이온 이차전지 속에 포함되어있는 여러 가지 희유금속을 재활용할 수 있다. 이는 자원이 빈약한 우리나라 실정에서 주요하게 금속을 획득할 수 있는 방법이므로 자원 확보 및 자원안보 측면에서 아주 중요하다. 리튬이차전지에 포함되어 있는 알루미늄, 구리, 코발트, 니켈, 망간 및 리튬 등의 금속은 순도가 높은 금속형태로 전지에 존재하므로 재활용 시에는 광물로부터 회수하는 과정보다 월등히 저렴하게 회수할 수 있으므로, 자원획득 가격

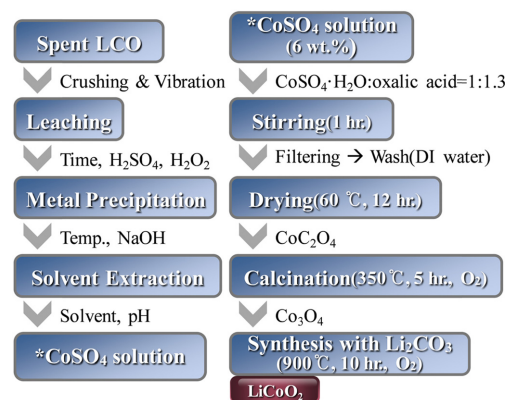
뿐만 아니라, 금속 획득과정의 단순화를 통해서  $\text{CO}_2$  배출량 감축에도 기여를 할 수 있다. 아울러 그 자원량이 제한적인 코발트 및 리튬에 대해서는 벌써부터 국제적인 자원확보의 경쟁이 진행되고 있으며, 자원의 확보가 보장되지 않는다면, 리튬이차전지의 산업 경쟁력을 담보할 수가 없다. 따라서 국내 산업의 생존을 위해 안정적 자원공급체계 구축이 필수적이라 할 수 있다. 이러한 이유로 인해 지금까지 국내에서도 많은 연구가 진행되었으나, 기술수준으로 볼 때 상업적으로 순수한 양극활물질의 재활용은 아직까지 어려움이 많다.<sup>12-14)</sup>

본 연구에서는 폐 리튬이차전지의 스크랩으로부터 순도 높은 황산코발트( $\text{CoSO}_4$ ) 용액을 회수하고, 회수된 용액을 이용하여 리튬이차전지의 양극활물질인  $\text{LiCoO}_2$ (LCO)를 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 또한, 전기화학적 특성 평가를 통해 이차전지 양극활물질의 재활용 가능성을 제시한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 폐 이차전지로부터 $\text{LiCoO}_2$ 합성

본 연구에서 리튬이온 이차전지용 고순도  $\text{LiCoO}_2$  양극활물질 제조를 위한 공정 및 중요 변수는 Fig. 1



**Fig. 1. Proposed process for recycling of cathode material in the waste LIB.**

에서 나타내었다. 먼저 재활용을 위해 폐 리튬이온 이차전지의 집전체에서 양극물질이 도포된 부분을 분리한 다음, 물리적인 방법으로 양극물질을 집전체로부터 탈리시키고, 탈리된 양극물질을 분쇄 및 진동을 통하여 분말형태로 얻는다. 분말형태의 양극물질에서 금속을 용해시키기 위하여 황산을 투입하며, 이 때 황산의 투입량은 양극물질에 포함되어 있을 것으로 예상되는 여러 가지 금속물질이 황산과 반응했을 때의 반응식을 이용하여 결정하였다. 황산을 이용하여 금속산화물을 침출시키기 위한 최적의 조건을 도출하기 위한 변수로는 황산농도, 반응온도, 반응시간, 광액농도와 과산화수소( $H_2O_2$ )의 농도이다. 과산화수소의 양은 과산화수소와 산화코발트의 반응식을 통해 결정하였다.<sup>15)</sup>

중화공정단계에서는 가성소다(NaOH)를 이용하여 pH를 조절함으로써 침출단계에서 용해된 금속산화물들 중에서 코발트를 제외한 다른 금속, 즉 코발트를 제외한 불순물을 공침시켜 제거하는 단계이다. 중화공정에서 가장 중요한 것은 용매추출 전에 불순물을 최대한 제거하고, 코발트의 공침을 최소화하는 것이다. 이를 위해 교반 시간 및 온도, 가성소다 농도 등을 변수로 두었다.

다음은 용매추출단계로서 상기 중화공정단계에서 공침된 물질을 제거하고 남은 용액에 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid;  $C_{16}H_{35}O_4P$ )와 CYTEC사의 CYANEX<sup>®</sup>272(bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid;  $C_{16}H_{35}O_2P$ ) 추출용 용제를 차례로 이용하여 불순물을 추출하였다.<sup>16)</sup> 불순물에 대한 성분 분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하였다. 상기와 같은 공정을 통하여 고순도의 황산코발트 용액을 회수할 수 있었으며, 이 용액을 이용하여  $LiCoO_2$ 를 합성하는 과정은 다음과 같다. 제조된 황산코발트 용액은 먼저 증류수와 희석하여 6 wt.% 황산코발트로 제조한다. 제조된 6 wt.% 황산코발트와 옥살산(Oxalic acid;  $H_2C_2O_4$ )을 1:1.3의 몰비로 섞은 후, 1시간 동안 교반한다. 그 후, 불순물을 걸러내고 증류수 세척을 거쳐 12시간 동안 60°C로 건조시켜  $CoC_2O_4$  분말을 얻는다. 얻어진 분말을 산소 분위기에서 350°C로 5시간 하소(Calcination) 공정을 거치게 되며, 이 때 합성되는 분말은  $Co_3O_4$ 가 된다. 순수한  $Co_3O_4$ 를 제조하여야만 최종 양극물질인 고순도의  $LiCoO_2$ 를 얻을 수 있기 때문에 X-선 회절분석을 통해  $Co_3O_4$ 계조 여부를 확인하였고, 코발트 원료가 되는  $Co_3O_4$  분말과 리튬의 원료가 되는  $Li_2CO_3$  분말을 섞은 후 산소 분

위기에서 900°C로 10시간 동안 합성을 하여 최종적으로 본 연구에서 양극활물질로 사용하게 될  $LiCoO_2$  분말을 합성한다. 순수한  $LiCoO_2$  분말이 합성되었는지를 확인하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 최종적으로 상기에서 합성된  $LiCoO_2$ 를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

## 2.2. 전기화학적 특성평가

본 연구에서 제조된  $LiCoO_2$ 의 전기화학적 특성평가를 위한 전지(cell) 조립은 반쪽전지(2032 coin type cell)로 제작되었으며, 작동전극은 질량비 80%의 상업용 및 제조된  $LiCoO_2$ , 10%의 Ketjen Black과 10%의 PVdF를 혼합하였고, 불활전극을 이용하여 섞은 후 슬러리를 10 × 10 mm 크기의 알루미늄 호일에 고르게 도포하였다. 전해질로는 1:1 체적비를 갖는 Ethylene Carbonate(EC)와 Ethyl Methyl Carbonate(EMC) 안에 1 mol의  $LiPF_6$  리튬 염을 용해시켜 사용하였다. 분리막은 Celgard 2400을 사용했으며, 음극은 리튬금속을 사용하였다. 전지 조립의 모든 공정은 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 실시되었고, Cut-off 전압은 3.0-4.3 V이고, 전류밀도는 0.5와 1의 C-rate로 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 원료물질( $LiCoO_2$ 스크랩) 분석

침출 시험을 진행하기 위해서 먼저 폐 리튬이온 이차전지의 양극부분을 분리한 스크랩에서 분쇄 및 진동에 의해 Fig. 2와 같은 분말을 얻는다. 그 후 ICP를 이용하여  $LiCoO_2$  스크랩의 성분을 분석하였다. 이 결과는 Table 1에서 나타내었으며, 코발트 55.81%, 리튬 7.51%와 그 외 원소들이 미량 섞여있음을 확인할

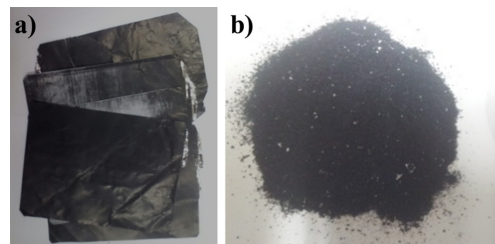


Fig. 2. a) LCO scrap from the waste LIBs and b) powder made by the crushing and the vibration from the LCO scrap.

Table 1. Element contents of the LCO( $LiCoO_2$ ) scrap analyzed by ICP (Inductively Coupled Plasma)

Elements	Co(%)	Li(%)	Ni	Fe	Mg	Al	Zn	Cu	Cr	Mn	Ca
ppm	55.81	7.51	6538	41	757	1077	4	0	0	157	228

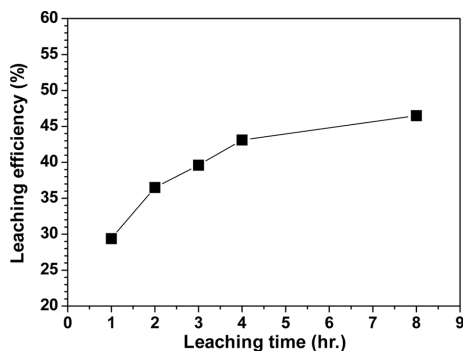
**Table 2. The amount of sulfuric acid(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) for the leaching of metallic oxides in LCO scrap 100 g calculated by the chemical equations**

No.	Chemical Equations	ppm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)
1	CoO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →CoSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	558100	94.705
2	Li <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	75100	54.639
3	NiO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →NiSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	6538	1.136
4	3FeOOH+3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +4H <sub>2</sub> O	41	0.011
5	MgO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →MgSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	757	0.324
6	2AlOOH+3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +4H <sub>2</sub> O	1077	0.419
7	ZnO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →ZnSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	4	0.0006
8	CuO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →CuSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	0	0
9	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +3H <sub>2</sub> O	0	0
10	MnO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →MnSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	157	0.031
11	CaO+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →CaSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	228	0.062
Total			151.3

수 있다. 코발트와 불순물의 함량에 따라 황산과 과산화수소의 투입량이 결정되기 때문에 침출 전 반드시 성분 분석이 이루어져야 한다. Table 2는 원료물질에 포함되는 있는 금속산화물이 황산과 반응할 때의 화학식이며, 원료물질 100 g에 포함되어 있는 금속산화물을 침출시키는데 필요한 황산의 양을 화학반응식을 통해 결정된 값을 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 원료 100 g에 포함되어 있는 금속산화물을 침출시키기 위해 필요한 황산은 약 151.3 g으로 결정되었다.

### 3.2. 침출

상기 계산에 의한 황산 152 g, 원료 100 g과 물 300 cc를 투입하고 95°C의 온도에서 침출 시간 1, 2, 3, 4와 8시간 교반하여 금속산화물을 침출하였으며, 그 결과는 Fig. 3에서 나타내었다. 침출시간이 증가할수록 코발트의 침출률은 증가하는 경향을 보였으며, 침출률은 시간이 1, 2, 3, 4와 8시간일 때 각각 29.4%,



**Fig. 3. The leaching efficiency with sulfuric acid of 152 g, LCO scrap of 100 g, distilled water of 300 cc and various times at stirring temperature of 95°C.**

36.5%, 39.6%, 43.1%와 46.5%이며, 4시간 이상에서는 코발트 침출률의 증가가 미미하였다. 따라서, 최적의 침출 시간은 4시간으로 보여진다. 본 실험에서 환원제를 투입하지 않고 황산만으로 침출률 시험을 진행한 목적은 황산으로 최대한의 코발트 금속을 침출하고, 침출되지 못한 나머지 양에 대해서 환원제인 과산화수소의 정확한 투입량을 계산 후 첨가하여 침출되는 효율을 올리고자 함이다.

상기 실험에서 원료 100 g, 황산 152 g과 침출 온도 95°C에서 4시간 교반했을 때 코발트 침출률이 43.1%였으며, 이 때 침출되지 못한 코발트 56.9%에 대해서 투입될 과산화수소는 식 1)과 2)와 같은 화학반응식에 의해서 계산할 수 있으며, 그 양은 55 g이다. 투입하게 될 과산화수소는 환원제 역할과 caro's acid (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) 생성으로 인해 미침출 원료의 침출률을 증가시키는 것으로 판단된다.

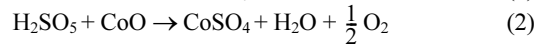
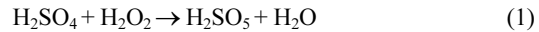
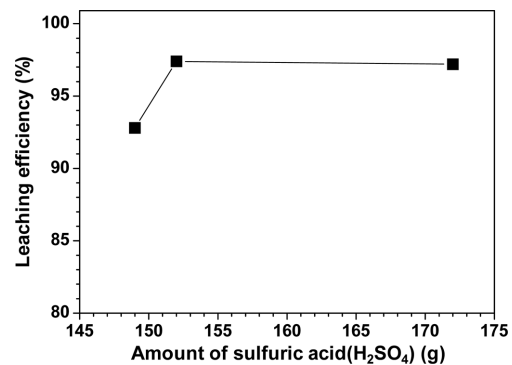


Figure 4는 위에서 계산된 과산화수소의 양 55 g의 95%에 해당하는 52 g을 투입했을 때, 황산량에 따른 침출률을 분석한 결과이다. 이 때의 조건은 원료 100 g과 침출 온도 95°C이며, 교반시간은 먼저 황산에서 4시간 침출 후 과산화수소 52 g 투입 후 4시간으로 설정하였다. 황산량 149 g, 152 g과 172 g에 대한 침출률 결과는 각각 92.8%, 97.4%와 97.2%로 나타났다. 황산의 투입량이 적어지면 화학 반응식에서 알 수 있듯이 코발트 함량에 비해 caro's acid가 부족하기 때문에 침출률이 떨어지는 것으로 판단된다. 또한, 152 g 이상의 황산량에서의 침출률은 거의 변화가 없다. 이유는 화학 반응식에서 알 수 있듯이 필요 이상



**Fig. 4. The leaching efficiency with hydrogen peroxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of calculated 52 g, LCO scrap of 100 g, distilled water of 300 cc and various amounts of an input sulfuric acid(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) for 4 hrs. at stirring temperature of 95°C.**

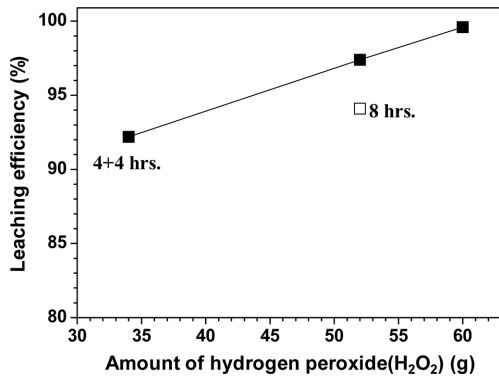


Fig. 5. The leaching efficiency with sulfuric acid of 152 g, LCO scrap of 100 g, distilled water of 300 cc, arrangement of time and various amounts of hydrogen peroxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) at stirring temperature of 95°C.

의 황산은 무반응 상태로 존재하기 때문에 재료의 낭비뿐만 아니라 침출 효율성에 있어서도 좋지 못한 것으로 생각된다. 따라서, 최적의 침출 조건은 화학반응식만큼의 반응제를 투입하여 침출률을 효율적으로 높이는 것이라 판단된다. 이 실험을 통해 Table 2에서 계산된 약 152 g의 황산량에서 가장 우수한 결과도출된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 황산량은 152 g으로 설정하고, 과산화수소량의 변화와 과산화수소의 투입 시점을 달리하여 최적의 침출률을 조사하였다. 이 결과는 Fig. 5에서 나타내었으며, 과산화수소의 양은 34 g, 52 g과 60 g이고, 과산화수소의 투입 시점은 황산 침출 4시간 후 과산화수소 침출 4시간과 처음부터 황산과 과산화수소를 동시에 투입하여 8시간 동안 침출할 때로 구분하였다. 과산화수소를 중간에 투입하였을 때, 과산화수소 34 g, 52 g과 60 g에 대한 침출률은 각각 92.2%, 97.4%와 99.6%로 나타났고, 처음부터 황산과 52 g의 과산화수소를 투입하여 침출한 결과는 94.1%였다. 상기의 결과들을 통해 코발트 침출공정에 있어서 최적의 조건은 황산 152 g, 온도 95°C와 과산화수소 60 g을 황산 침출 4시간 후에 투입해야 한다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 중화

중화공정은 용매추출된 침출액 속의 Fe, Cu, Al, Cu와 Zn 등의 불순물을 수산화물 형태로 침전시켜 용매추출시 공정 부하를 최소화하는데 목적이 있다. 모액은 Table 3과 같은 Co 5.8%, Ni 0.3%와 기타 불순물 Al과 Cu 등이 혼합되어 있는 용액을 사용하였다. 교반온도 및 가성소다 농도에 따른 불순물 제거 효율과 코발트 공침률을 확인하기 위해 Fig. 6과 같은 실험을 하였다. 교반시간과 pH 농도를 45분과 5.5로 고정시키고, 온도를 상온

Table 3. The element contents in mother liquid for the metal precipitation

Mother Liquid (ppm)						
Co(%)	Ni(%)	Fe	Al	Zn	Cu	Mn
5.8	0.3	15	102	23	55	35

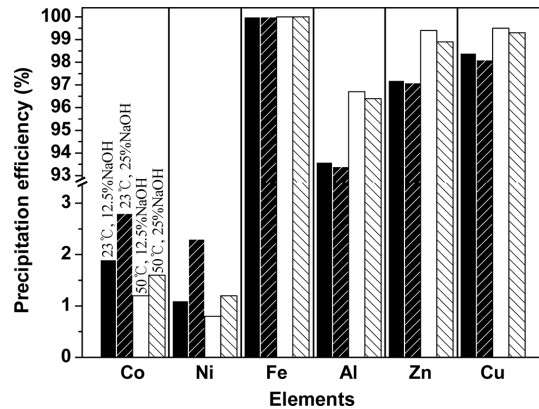


Fig. 6. The precipitation efficiency with temperatures of 23°C and 50°C, and caustic soda(NaOH) rates of 12.5% and 25% for 45 min. in pH 5.5.

23°C와 50°C 그리고, 가성소다 농도를 12.5%와 25%로 설정하였다. 코발트 공침률은 상온의 교반온도에서 가성소다 12.5%와 25%일 때 각각 1.9%와 2.8%였고, 50°C의 교반온도에서 가성소다 12.5%와 25%일 때 각각 1.2%와 1.6%였다. 교반온도가 높을수록 코발트 공침률은 감소했으며, 이유는 교반 온도가 증가할수록 가성소다와 금속 반응성이 증가하였기 때문이라 사료된다. 또한 같은 교반온도에서는 가성소다의 농도가 낮을수록 코발트 공침률은 감소했으며, 그 이유로는 12.5% 가성소다로 중화할 때, 25% 가성소다보다 국부적으로 공침되는 코발트가 적게 발생하여 공침률이 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 Fe, Al, Zn, Cu는 교반 온도에 크게 상관없이 공침율이 상당히 높았으며, Mn은 공침율이 매우 낮았다. 따라서, 중화공정의 최적 조건은 pH 5.5로 45분 교반 시에 온도 50°C와 가성소다 12.5%였다. 이 때의 전체 원소에 대한 공침율은 Co 1.2%, Ni 0.8%, Fe 100%, Al 96.7%, Zn 99.4%와 Cu 99.5%였다. 코발트도 1.2% 공침되었지만, 대부분의 불순물이 공침되어 제거할 수 있었다. 단, Ni의 공침율이 0.8%밖에 공침되지 않았기 때문에 다음 단계를 통해 Ni과 남아있는 미량의 불순물을 제거하여, 용매추출공정을 실시하였다.

### 3.4. 용매추출

용매추출에 가장 많이 사용되는 용매는 D2EHPA와 CYTEC사의 Cyanex®272이다. D2EHPA는 코발트를

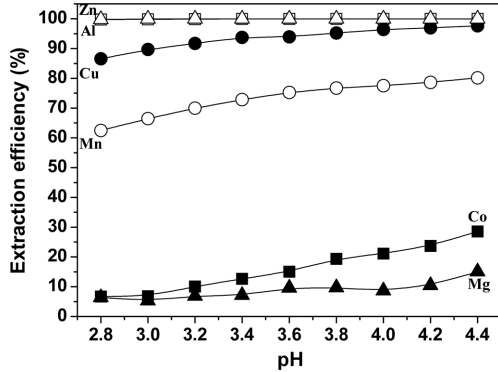


Fig. 7. The Extraction efficiencies of metal elements with pH control for 5 min. at 23°C by using the D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid;  $C_{16}H_{35}O_4P$ ).

정제하기 위해서 Fe, Zn, Ca, Cd, Mn, Cu와 Mg 등의 불순물을 제어하는데 사용된다. pH 3.0 이하에서 D2EHPA에 의한 코발트의 손실은 거의 없는 상태이다. Cyanex<sup>®</sup>272의 가장 큰 특성은 코발트, 마그네슘과 니켈의 분리를 위해서 가장 많이 사용된다. 코발트와 니켈의 분리도가 뛰어나서 코발트 정제에 가장 효율적으로 사용된다. D2EHPA 용매추출 테스트를 진행하기 위해 먼저 D2EHPA와 ExxonMobil Chemical사의 EXXSOL(탄화수소계 용제)을 무게비로 1:9로 희석하여 Organic를 만들었다. 그리고 Organic과 코발트가 포함된 용액인 Aqueous를 3:1 무게비로 교반하여 용매추출 시험을 진행하였다. 실험조건은 상온에서 5분간 교반을 했으며, 추출물은 ICP를 이용해 분석하였으며, 결과는 Fig. 7에서 나타내었다. pH가 증가할수록 Zn, Al, Cu, Mn과 같은 불순물들이 많이 추출되는 것을 확인하였으며, 코발트도 일부 용매추출되는 것이 관찰되었으나, 이 용액은 여러 차례의 재활용을 통해 다시 얻을 수 있다. D2EHPA 용매추출과 마찬가지로 Cyanex<sup>®</sup>272를 이용하여 용매추출 시험을 진행하였다. Cyanex<sup>®</sup>272와 EXXSOL을 무게비로 1:9로 희석하여 Organic를 만들고, Organic과 코발트가 포함된 용액인 Aqueous를 3:1 무게비로 교반하여 용매추출공정을 진행하였다. 실험조건은 D2EHPA 용매추출과 똑같이 설정하였으며, 결과는 Fig. 8에서 나타내었다. pH에 따라 코발트도 추출되었지만, 상기의 공정에서 완전히 제거되지 않았던 Mg와 Ni가 제거되는 것을 확인하였다. 용매추출 결과에서 낮은 pH에서는 코발트와 니켈의 분리도가 낮지만, pH 4.8에서는 코발트와 니켈의 분리도가 매우 높다. 이러한 특성을 이용하여 침출된 용액의 불순물을 D2EHPA를 이용하여 1차 제거하고, Cyanex<sup>®</sup>272를 이용하여 고도 정제할 수 있다.

Table 4는 상기의 용매추출 후 성분분석을 한 결과

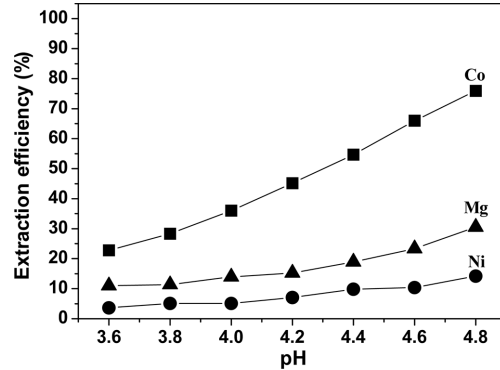


Fig. 8. The Extraction efficiencies of metal elements with pH control for 5 min. at 23°C by using the CYANEX 272(bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid;  $C_{16}H_{35}O_2P$ ).

Table 4. The metallic contents except cobalt in 6 wt.%  $CoSO_4$  mixed with distilled water after the solvent extraction

Element	Unit	Content	Remarks
Fe	ppm	undetected	
Cu	ppm	undetected	
Al	ppm	undetected	
Ni	ppm	undetected	
Zn	ppm	undetected	
Li	ppm	undetected	
Mn	ppm	undetected	
Mg	ppm	<5	
Na	ppm	<15	

이다. 대부분의 불순물은 검출되지 않았고, 단지 Mg와 Na가 조금 검출되었으나, 아주 낮은 함량이어서 양극활물질 제조에 전혀 영향을 미치지 않을 정도의 값이다. 상기의 실험들을 통해 아주 순수한 황산코발트 용액을 얻을 수 있었다.

### 3.5. $LiCoO_2$ 합성

추출된 황산 코발트 용액은 증류수와 섞어 6 wt.% 농도로 맞추고 실험을 하였다. 실험 방법에서 언급된 교반, 건조와 하소를 통해 활물질의 코발트 원료인  $Co_3O_4$  분말을 제조한다. 또한,  $Co_3O_4$  분말과 리튬의 원료가 되는  $Li_2CO_3$  분말을 혼합하여 산소 분위기에서 900°C로 10시간 동안 합성을 하여,  $LiCoO_2$  분말을 합성하였다. Fig. 9는 본 실험에서 합성된  $Co_3O_4$  분말과  $LiCoO_2$  분말 및 최종 합성물과의 비교를 위한 상업용  $LiCoO_2$  분말의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 9(a)와 (c)는 각각 JCPDS상의  $Co_3O_4$ 와  $LiCoO_2$ 를 나타내고, Fig. 9(b)와 (e)는 각각 실험에서 합성된  $Co_3O_4$ 와  $LiCoO_2$ 의 XRD 결과를 나타낸다. 또한 Fig.

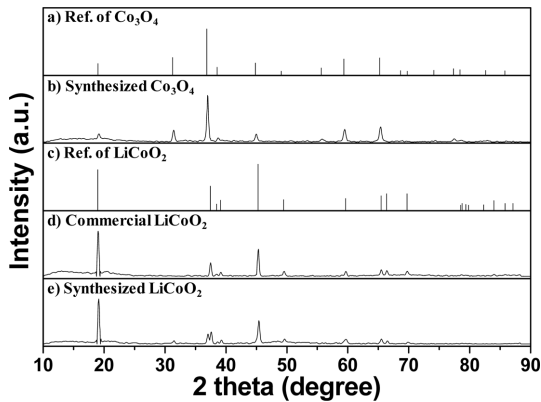


Fig. 9. X-ray diffraction results of a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  of JCPDS reference, b) synthesized  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder, c)  $\text{LiCoO}_2$  of JCPDS reference, d) commercial  $\text{LiCoO}_2$  powder and e) synthesized  $\text{LiCoO}_2$  powder.

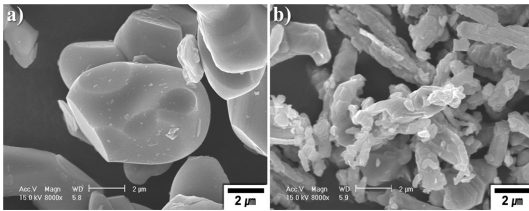


Fig. 10. FE-SEM morphologies of a) commercial  $\text{LiCoO}_2$  powder of Aldrich co. and b)  $\text{LiCoO}_2$  powder synthesized at this study.

9(d)는 Aldrich사에서 판매되는 상업용  $\text{LiCoO}_2$  분말의 XRD 결과를 나타내고 있다. 분석결과 순수한  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 와  $\text{LiCoO}_2$ 가 합성된 것을 확인할 수 있었으며, 합성된  $\text{LiCoO}_2$  분말이 상업용 분말과 아주 유사함을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 활물질로 사용될  $\text{LiCoO}_2$  분말의 FE-SEM 결과이며, Fig. 10(a)와 (b)는 각각 Aldrich사와 본 연구에서 합성된  $\text{LiCoO}_2$  분말을 나타낸다. 합성된 분말은 Aldrich사 분말에 비해 입자가 미세하며, 막대형상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.6. 전기화학적 특성 평가

본 연구를 통해 제조된  $\text{LiCoO}_2$ 와 현재 시중에서 판매되고 있는 상업용  $\text{LiCoO}_2$ 와의 비교를 위해 두 양극 활물질을 동일한 조건으로 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. Fig. 11은 전류밀도를 0.5 C-rate로 설정하여 전기화학적 특성을 평가한 결과이다. Fig. 11(a)는 사이클에 대한 결과이며, Fig. 11(b)와 (c)는 각각 상업용과 합성된  $\text{LiCoO}_2$ 를 활물질로 사용한 전극의 충·방전 결과이다. 상업용  $\text{LiCoO}_2$ 로 제조된 전극의 경우, 전체적으로 용량은 본 연구에서 얻은 전극보다 다소 높으나, 초기 비가역이 큰 것을 확인할 수 있었고, 사이클 수가 증가함에 따라 두 시편 모두 용량감소가 많이 발생하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 12는 전류밀도를 1 C-rate로 설정하여 전기화학적 특성을 평가한 결과이며, Fig. 11과 마찬가지로

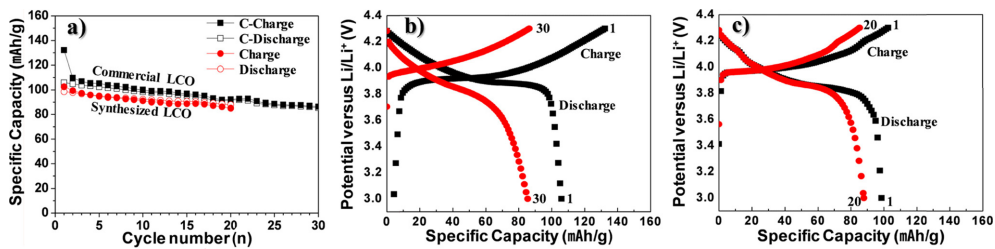


Fig. 11. a) The cycling behaviors and the galvanostatic charge-discharge profiles of the cells assembled with the commercial  $\text{LiCoO}_2$  and c) synthesized  $\text{LiCoO}_2$  at 0.5 C-rate.

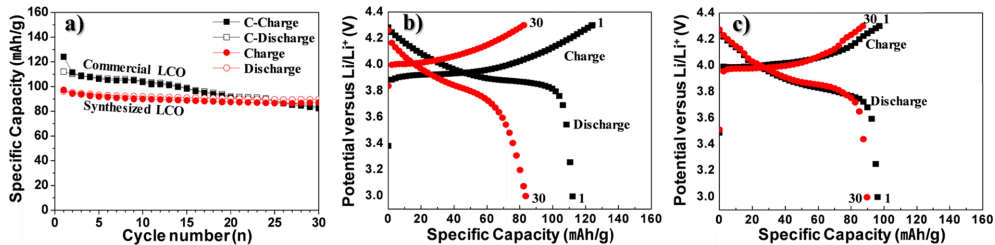


Fig. 12. a) The cycling behaviors and b)c) the galvanostatic charge-discharge profiles of the cells assembled with the commercial  $\text{LiCoO}_2$  and c) synthesized  $\text{LiCoO}_2$  at 1 C-rate.

지로 Fig. 12(a)는 사이클에 대한 결과이며, Fig. 12(b)와 (c)는 각각 상업용과 합성된 LiCoO<sub>2</sub>를 활물질로 사용한 전극의 충·방전 결과이다. 상업용 LiCoO<sub>2</sub>의 경우 초기 비가역 용량은 많이 줄었지만 사이클이 진행됨에 따라 용량이 많이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 제조된 전극의 경우, 사이클이 증가하여도 용량감소가 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있으며, 약 25 사이클 이후의 용량은 본 연구에서 얻은 양극 활물질이 더 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 본 연구에서 얻은 LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성이 상업용으로 정제된 LiCoO<sub>2</sub>와 비교하여 비슷하거나, 혹은 더 우수함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

이미 수명이 끝난 폐 리튬이차전지로부터 회유금속 중 하나인 코발트를 본 연구의 공정에 의해 회수하여 고순도의 황산코발트 용액 및 이를 이용한 LiCoO<sub>2</sub> 활물질을 제조하였고, 전기화학적 특성 측면에서 상업용과 유사하거나 더 우수하다는 것을 확인했다. 본 연구를 통해서 주요한 결론은 다음과 같다. 금속산화물의 특정량을 침출시키기 위해 황산과 과산화수소의 양은 이론적으로 계산이 가능하며, 실험적으로도 유사함을 확인했다. 중화과정 시에는 가성소다의 양이 많은 것보다는 적절하게 조절해야 하며, 용매추출 시에는 분리도가 낮은 Co와 Ni을 pH 농도의 미세조절을 통하여 분리해야 한다. pH 농도가 증가하면 분리도는 좋아지나 코발트의 과잉 추출이 일어나기 때문에 4.8로 미세조절을 해야 한다. 회수된 황산코발트를 이용하여 고순도의 LiCoO<sub>2</sub>를 합성하기 위해 코발트의 원료가 되는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 고순도화가 중요하며, 합성된 LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성이 상업용 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 뒤쳐지지 않았다. 따라서, 폐 리튬이차전지로부터 코발트를 회수해서 다시 리튬이차전지의 활물질로 재활용하는 방법은 충분히 가능하며, 전기화학적 특성의 재활용 역시 그 신뢰성을 보장받을 수 있다.

#### 감사의 글

본 과제는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구 결과입니다.

#### References

1. D.K. Kim, J.I. La, E.H. Kim and C.S. Choi, 'Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> Powders from Precursors Produced by Precipitation Process' *KiChE*, 17(2), 5059 (2001).
2. N. Ding, X.W. Ge and C.H. Chen, 'A new gel route to synthesize LiCoO<sub>2</sub> for lithium-ion batteries' *Mater. Res. Bull.*, 40, 1451 (2005).
3. M.K. Jeong, C.S. Hwang and C.S. Choi, 'Characterization of LiCoO<sub>2</sub> Synthesized via Structural and Compositional Variations of Precursors Prepared by Precipitation' *CLEAN TECHNOLOGY*, 12, 101 (2006).
4. J. Khanderi and J. J. Schneider, 'A Single-Source Co/Li/O Organometallic Precursor for Nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub>-Synthesis, Formation Pathway, and Electrochemical Performance' *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4591 (2010).
5. L. Predoana, A. Barau, M. Zaharescu, H. Vassilchina, N. Velinova, B. Banov and A. Momchilov, 'Electrochemical properties of the LiCoO<sub>2</sub> powder obtained by sol-gel method' *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 1137 (2007).
6. H. Porthault, F. Le Cras and S. Franger, 'Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> thin films by sol/gel process' *J. Power Sources*, 195, 6262 (2010).
7. H. Yang, J.H. Pee, H.T. Kim and Y.J. Kim, 'Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> nano powders using recycled cobalt precursors from waste WC-Co hard metal' *J. Ceram. Process. Res.*, 13, 319 (2012).
8. K. K. Bokinala, M. Pollet, A. Artemenko, M. Miclau and I Grozescu, 'Synthesis of lithium cobalt oxide by single-step soft hydrothermal method' *J. Solid State Chem.*, 198, 45 (2013).
9. C.K. Lee and K.I. Rhee, 'Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery waste' *Hydrometallurgy*, 68, 5 (2003).
10. S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang and Y.H. Kim, 'Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes' *Hydrometallurgy*, 79, 172 (2005).
11. B. Swain, J. Jeong, J.C. Lee, G.H. Lee and J.S. Sohn, 'Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries' *J. Power Sources*, 167, 536 (2007).
12. J.H. Moon, J.E. Ahn, H.J. Kim, S.H. Sohn, H.W. Lee and H.S. Kim, 'Recovery of Cobalt from Waste Cathode Active Material Using Organic Acid' *Applied Chemistry*, 16, 73 (2012).
13. C.K. Lee, D.H. Yang and C.Y. Suh, 'Preparation of LiCoO<sub>2</sub> from Spent Lithium Ion Batteries as a Cathodic Active Material' *J. KSMER*, 39, 157 (2002).
14. D.I. Ra, 'Recycle of cobalt compounds from spent lithium ion rechargeable batteries using electrochemical reflux method' *Master's dissertation, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea* (2005).
15. F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari and S. Ubaldini, 'Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning' *Waste Manage.*, 23, 245 (2003).
16. J.G. Kang, G. Senanayake, J.S. Sohn and S.M. Shin, 'Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272' *Hydrometallurgy*, 100, 168 (2010).