

젖산과 옥살산을 이용한 폐 이차 리튬이온 전지 양극 활물질로부터 희유금속들의 회수

김연정 · 한지선[†] · 최식영[†] · 오인경[†] · 홍용표[†] · 유건상^{†,*}

안동대학교 공동실험실습관

[†]안동대학교 응용화학과

(접수 2019. 6. 28; 게재확정 2019. 8. 7)

Recovery of Rare Metals from the Waste Secondary Lithium Ion Battery Cathode Active Materials Using Lactic Acid and Oxalic acid

Younjung Kim, Ji Sun Han[†], Sik Young Choi[†], In-Gyung Oh[†], Yong Pyo Hong[†], and Keon Sang Ryoo^{†,*}

Center for Instrumental Analysis, Andong National University, Andong 36729, Korea.

[†]Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 36729, Korea. *E-mail: ksr@andong.ac.kr

(Received June 28, 2019; Accepted August 7, 2019)

요 약. 젖산을 이용하여 안전하게 양극활물질에 있는 Co, Mn, Ni을 침출할 수 있는 방법을 개발하였다. 양극활물질을 젖산으로 침출 시켰을 때, 젖산의 농도는 1 N과 4 N 이상에서 보다는 2 N에서 가장 높은 효율을 보였다. 양극활물질을 단계적으로 젖산 용액에 첨가 하였을 때, 최대 용해도는 2 N의 젖산 용액에서 1 L 당 30 g이었다. 젖산 용액에 옥살산을 첨가하였고 희유금속들은 1 L 당 4 g에서 가장 경제적인 회수율을 보였다. 본 연구를 바탕으로 해서, 양극활물질로부터 희유금속들을 회수하기 위한 최적의 조건은 무게비로 옥살산과 양극활물질이 7 : 1이라는 것을 확인할 수 있었다. 첨가하여, 옥살산에 의해서 생성된 침전물은 Co, Ni, Mn 3성분이 결합되어 있는 다핵 결정성 물질이었다.

주제어: 양극활물질, 젖산, 옥살산, 희유금속, 다핵 결정성

ABSTRACT. We have developed a method that can leach Co, Mn, and Ni in the cathode active material safely using lactic acid. When cathode active material was leached by lactic acid, lactic acid showed the highest efficiency at 2 N than 1 N and above 4 N concentration. When the cathode active material was added incrementally into the solution of lactic acid, the maximum solubility was 30 g/L at 2 N concentration. Oxalic acid was added in the solution of lactic acid and it showed that rare metals represent the most economical recovery efficiency at 4 g/L. Based on this study, it was found that the optimal condition for recovery of rare metals from cathode active material is oxalic acid : cathode active material = 7 : 1 as a ratio of weight. In addition, it was observed that the precipitate produced by oxalic acid is a polynuclear crystalline material bonded with 3 components of Co, Ni, and Mn.

Key words: Cathode active material, Lactic acid, Oxalic acid, Rare metal, Polynuclear crystalline

서 론

최근에 중·대용량의 이차 리튬이온 전지를 장착한 하이브리드 자동차와 충전식 전기 자동차의 보급이 급격하게 증가하고 있다.¹⁻⁷ 대부분의 이차 리튬이온 전지 양극활물질에는 Li, Co, Mn, Ni 등의 희유금속들이 들어 있으며 그들의 함량은 제조사에 따라 약간의 차이를 보이고 있다. 희유금속들은 그 양이 한정되어 있기 때문에 수요가 늘어남에 따라 그 가격의 상승폭이 상당히 커지고 있는 추세이다. 희유금속들은 생산지에서 전략 광물로 지정되어 자원의 국유화 조치를 취하는 등의 행위로 수급이 점

점 더 어려워지고 있다. 따라서 자원이 부족한 우리나라는 희소가치 있는 희유금속들을 분리하여 재활용 할 수 있는 기술을 시급히 개발할 필요성이 있다. 양극활물질에 포함되어 있는 희유금속들을 회수 할 수 있게 된다면 희유금속들의 채굴 과정 및 생산 중에 발생할 수 있는 비용을 절감 할 수 있고 이산화탄소 발생의 저감에도 기여할 수 있어 녹색 산업으로의 성장 가능성도 매우 크다 하겠다.⁸⁻¹⁰

현재까지 알려진 폐 이차 리튬이온 전지 재생에 관련된 기술 개발은 단순히 양극활물질에 포함된 희유금속들의 재생에 초점이 맞추어져 있으나 회수된 희유금속들이 상용화에 적용 되는 기술 개발에는 많은 문제점을 가지고

있어 회수 시에 효율적인 분리 기술이 바탕이 되어야 한다.¹¹⁻¹³ 현재 사용되고 있는 재생 관련 기술 대부분은 황산을 양극활물질에 침출시키는 용매추출법을 사용해 희유금속들을 분리하고 회수하는 습식제련공정이 대표적이다.¹⁴ 하지만 강산을 바탕으로 진행되는 이러한 공정은 그 폐기물의 처리가 어렵고 강산의 특성으로 인한 휘발성, 부식 등 안전사고에 취약하며 화학반응에 의해 화재나 폭발 사고 위험성이 매우 크며 그 예방책이 뚜렷하지 않다. 따라서 강산을 사용하는 현재의 공정을 지양하고, 친환경적이며 안전성이 확보된 새로운 기술을 도입할 필요가 있다. 양극활물질의 희유금속은 다양한 금속이 화학결합 형태로 이루어져 있어 재활용 시 이들을 효율적으로 분리할 수 있는 기술이 선행 되어야 한다.^{15,16}

본 연구는 자동차용 폐 이차 리튬 이온전지 모듈에 있는 알루미늄 박막으로부터 양극활물질을 분리한 후 그 성분을 조사하고, 양극활물질을 황산 등과 같은 무기산이 아닌 젖산을 이용하여 Li, Mn, Co, Ni과 같은 희유금속들을 침출시킨 후, 옥살산을 이용하여 희유금속들을 결정형태로 회수하기 위한 최적의 조건을 찾는 것을 목표로 한다.

실 험

재료 및 시약

본 연구를 위해 S사에서 생산한 이차 리튬이온 전지에 양극활물질이 들어 있는 모듈(module)을 수거하였다. 모듈의 내부 셀은 여러 개의 얇은 박막으로 말려져 있다. 폐 모듈을 펼쳐보면 크게 3가지로 분리되어 있는데 알루미늄 박막에 검은색물질이 코팅된 알루미늄 박막, 구리 박막에 흰색물질이 코팅된 구리 박막, 이들 사이에 비닐과 같은 폴리머 격막으로 구성되어 있다.

알루미늄 박막에 코팅되어 있는 양극활물질을 분리하기 위하여 알루미늄 박막을 1차적으로 400 °C 전기로에서 1시간 정도 가열한 후, 5 mm 내외의 직경으로 파쇄하였다. 이어서 파쇄물 1 kg을 증류수 5 L에 넣고 150 rpm에서 12시간 진탕하여, 알루미늄 박막과 분말 형태의 양극활물질을 분리하였다. 분리된 양극활물질 분말을 800 °C에서 1시간 소성시킨 후 본 연구의 시료(Fig. 1)로 사용하였다.

양극활물질에 포함되어져 있는 희유금속들의 함유량을 알아보기 위하여 양극활물질 1 g을 왕수 10 mL에 넣고 초단파 용해장치로 180 °C에서 30분간 초음파를 가하여 완전 용해시킨 후, 최종 100 mL로 만들어 각 희유금속들의 함유량을 유도결합 플라즈마 분광기(ICP, Flame Modula S, Spectro, Germany)로 분석하였다. 침출 및 침전을 위해서 사용된 시약은 염산(HCl, 35%), 황산(H₂SO₄, 99%), 질산(HNO₃, 60%), 젖산(C₃H₆O₃, 99.5%), 아세트산(CH₃COOH,

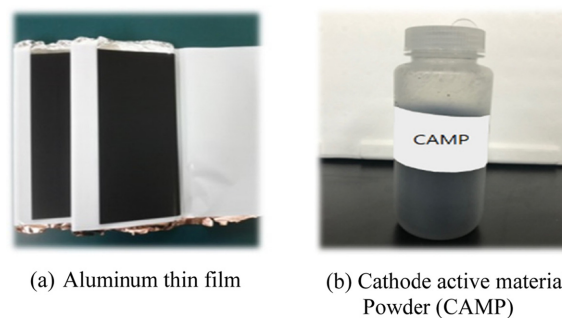


Figure 1. Cathode active material powder (CAMP) separated from aluminum thin film.

99.5%) 그리고 옥살산 2수화물(C₂H₂O₄·2H₂O, 99.5%)로 모두 (주) 대정화학으로부터 구입하였다.

희유금속의 침출

염산, 황산, 질산, 아세트산, 젖산을 이용하여 양극활물질의 구성 성분인 Li, Mn, Co, Ni의 침출 특성을 비교하였다. 1 N로 조제된 염산, 황산, 질산, 그리고 아세트산 1 L 용액에 CAMP를 각각 100 g씩 첨가하였다. 젖산의 경우에는 1 N, 2 N, 4 N의 농도로 1 L씩 제조한 용액에 CAMP를 각각 10 g, 20 g, 30 g, 40 g, 50 g을 첨가하였다. 모든 용액은 1시간 동안 진탕기를 이용하여 100 °C에서 교반한 후 유리섬유여지(GF/C)를 사용하여 여과한 다음 거른액(filtrate)은 유도결합 플라즈마 분광기로 분석하였다.

희유금속의 침전

젖산을 이용하여 침출시킨 침출액에 옥살산을 넣어 침전시킨 후 상등액에 잔류되어 있는 희유금속들의 양을 알아보았다. 옥살산은 0 g, 0.1 g, 0.5 g, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g씩 단계적으로 증가시켜 첨가하였으며 옥살산을 첨가한 용액은 4000 rpm에서 10분 동안 원심 분리하였다. 이 후 상층액을 분취한 다음 유도결합 플라즈마 분광기로 희유금속들을 분석하였다. 옥살산을 사용하여 얻은 침전물은 증류수에 3회 세척 후 200 °C에서 3시간 동안 건조시켜 분말 형태로 회수하였다.

기기분석

옥살산을 사용하여 회수한 분말의 화학적 구성성분을 조사하기 위해 X-선 형광분석기(XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan)를, 결정구조는 X선-회절기(XRD, Ultima IV, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 또한, 열분석기(TG-DTA, TG-8120, Rigaku, Japan)를 이용하여 분말의 열적 특성을 알아보았으며, 주사전자현미경(SEM/EDS, Vega II LMU, Tescan, Czech)을 이용하여 분말의 결정 모양을 관찰하였다. XRF의 분석조

건은 Easy Mode로 하였으며, XRD는 Cu-K α , Step 0.05, Speed 3 min/degree (10~80), Power 35 kV/20 mA로 측정하였다. TG-DTA는 N₂ (100 ml/min) 분위기 하에서 25~1,200 °C까지 승온 속도 10 °C/min로 분석하였다. FE-SEM은 Power 15 kV, 2만 배로 측정하였다.

결과 및 고찰

양극활물질의 성분 및 함유량

알루미늄 박막으로부터 분리된 양극활물질 분말(CAMP)을 100%로 하였을 때 양극활물질을 구성하고 있는 성분 및 그들의 함유량을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 Li보다는 Mn, Co, Ni의 함유량이 대략 3배 정도 높았으며 이외의 기타 원소로는 O와 F가 확인되었다.

희유금속의 침출

Fig. 2는 1 N 농도의 유기산과 무기산을 각각 이용하여 CAMP로부터 침출된 희유금속들의 % 침출 농도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯, 초산이나 젖산과 같은 유기산을 사용하여 희유금속들의 침출시켰을 때의 침출된 % 농도는 질산, 황산, 염산과 같은 무기산과 비교했을 때와 거의 비슷하다는 것이 확인되었다. 따라서 같은 농도의 모든 산에서의 희유금속들의 침출 농도가 유사하므로 친환경적이며 사용상에 안전한 젖산으로 CAMP로부터 희유금속을 침출시키는 것이 더 나은 방법이라 하겠다.

젖산을 이용한 희유금속의 침출

Table 2는 농도 별로 젖산 1 L에 양극활물질을 단계적으로 첨가하여 침출 시킨 후 상층액에 있는 희유금속의

Table 1. Content of rare metals in CAMP

	Li	Mn	Co	Ni
Content (wt.%)	6.4	18.7	20.5	20.5

Table 2. Amount of rare metals leached from CAMP by lactic acid

Rare metal	Con. of lactic acid	CAMP				
		10 g	20 g	30 g	40 g	50 g
Mn (g/L)	1 N	2.16	4.29	5.6	5.95	6.12
	2 N	2.22	4.32	6.52	8.76	10.66
	4 N	2.11	4.25	6.24	7.6	8.96
Co (g/L)	1 N	1.4	2.68	3.2	3.48	3.55
	2 N	1.46	2.81	4.16	5.45	5.09
	4 N	1.37	2.75	3.48	2.77	2.63
Ni (g/L)	1 N	3.03	5.96	8.14	8.65	8.73
	2 N	3.06	6.04	9.03	12.05	12.77
	4 N	2.97	6.08	7.98	7.07	7.12

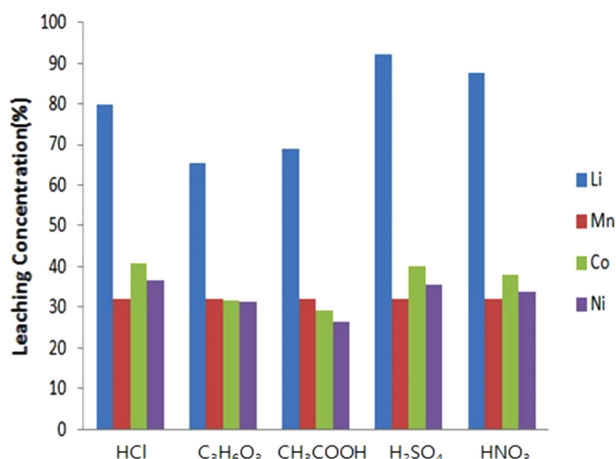


Figure 2. Leaching of rare metals by organic acids and inorganic acids.

양을 나타낸 것이다. 농도 별로 각 희유금속들의 침출 정도를 살펴보면 1 N에서 2 N까지는 침출된 희유금속의 양이 증가하다가 4 N에서 감소되는 것을 알 수 있었다. 즉, 젖산의 농도가 높다고 해서 양극활물질에 함유된 금속의 용해성이 증가하는 것이 아니라는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 젖산 1 L당 양극활물질의 첨가량을 높였을 때, 그 질량이 늘수록 희유금속들은 더 많이 녹는 것처럼 보이거나 30 g/L이 넘어간 경우에는 침전물이 생성되어 모두 용해되는 것이 아님을 눈으로 직접 확인할 수 있었다. 결과적으로 희유금속은 젖산 2 N에서 1 L 당 30 g이 가장 포화 상태에 이른다는 것을 알 수 있었다.

침전물의 형태

양극활물질을 침출 시킨 2 N 농도의 젖산 용액에 옥살산을 넣은 후 색의 단계적 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 옥살산의 용도는 젖산에 의해 용해되어 있는 각 희유금속들을 결정형태로 회수하기 위함이다. 젖산을 이용하여 양극활물질을 침출 시켰을 때에는 붉은 색(Fig. 3a)을 띄지만

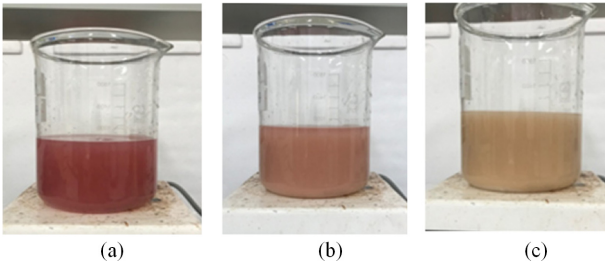


Figure 3. Change of color (a → b →c) after adding oxalic acid to lactic acid leached CAMP.



Figure 4. Precipitate produced after adding oxalic acid to lactic acid leached CAMP.

옥살산을 첨가한 다음 그 반응을 살펴보면 붉은색이 점차 옅은 황토색(Fig. 3c)으로 변하였다. 그리고 Fig. 4에서와 같은 흰색의 침전물이 생성되었다.

Table 3. Amount of rare metals in supernatant liquid

Rare metal	Amount of oxalic acid (g)							
	0	0.1	0.5	1	2	3	4	5
Mn (g/L)	5.15	5.18	4.97	4.88	4.01	0.16	0.02	0
Co (g/L)	2.95	2.95	2.85	2.75	1.7	0.12	0.03	0
Ni (g/L)	7.75	7.75	7.5	7.3	5.15	0.23	0.1	0.05

Table 4. XRF analysis of precipitate

Rare metals	Mn	Co	Ni
Weight (%)	31.5	20.1	48.5

Table 3은 양극활물질을 침출시킨 젖산 용액에 옥살산을 단계적으로 첨가한 후 상등액에 잔류된 금속의 양을 나타낸 것이다. 옥살산의 양을 증가시킬수록 잔류하는 금속의 양이 점차적으로 줄어들며 따라 많은 양의 금속들이 침전되는 것을 알 수 있었다. 아래의 표를 살펴보면 4 g/L 이상의 옥살산을 첨가시켰을 때 Mn, Co, Ni의 잔류량이 매우 미비함을 확인할 수 있었다. 옥살산의 첨가량 4 g/L과 5 g/L의 데이터를 비교했을 때 4 g/L이 더 경제성이 있다고 사료된다. 따라서 옥살산을 사용하여 젖산에 용해된 금속들을 침전하기 위한 최적의 조건은 양극활물질 : 옥살산 = 7 : 1 (w/w%)이라는 결과가 도출되었다.

침전물의 물리·화학적 특성

Table 4는 옥살산에 의해 침전된 양극활물질 침전물을 XRF로 분석한 결과이다. Mn, Co, Ni는 산화물 형태로써 존재하였고 그들의 무게는 Mn : Co : Ni = 31.5 : 20.1 : 48.5로 나타내었다. 이 수치는 대략적으로 Mn : Co : Ni = 3 : 2 : 5 의

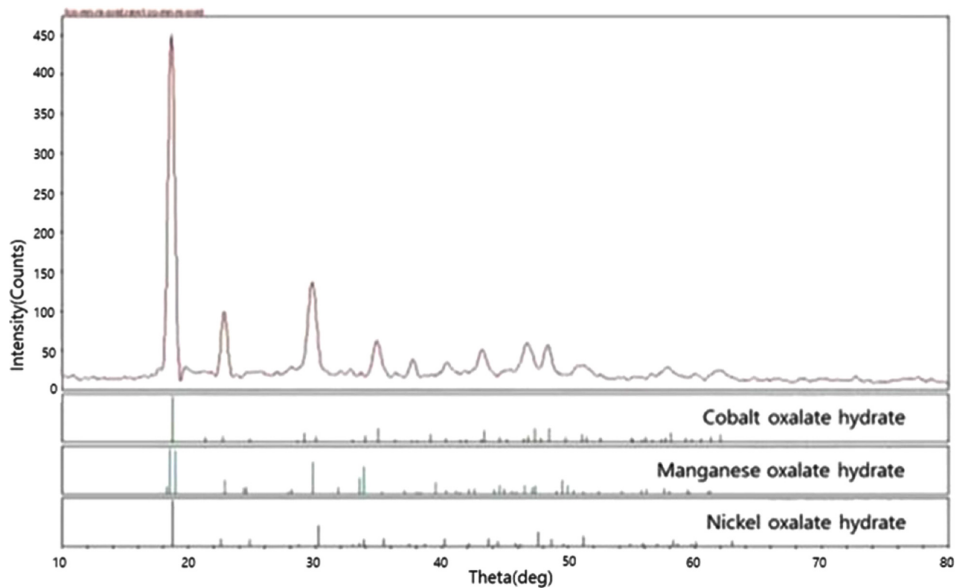


Figure 5. XRD analysis of precipitate.

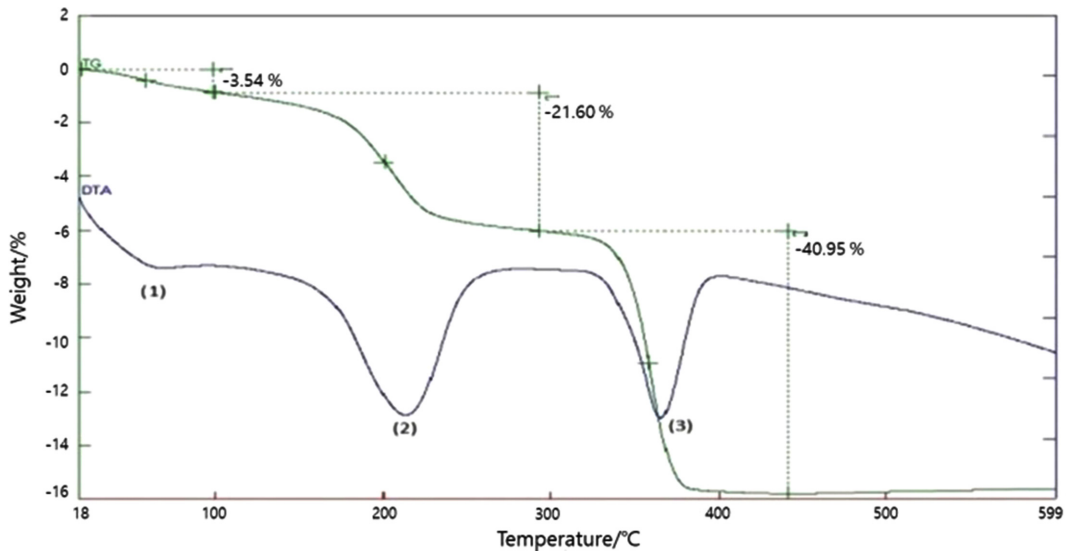


Figure 6. TG-DTA analysis of precipitate.

정수비로 나타낼 수 있다.

옥살산으로 침전시킨 침전물의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. XRD를 이용하여 Cobalt Oxalate Hydrate, Manganese Oxalate Hydrate, Nickel Oxalate Hydrate의 피크들을 각각 찾아 보았으나 세 가지의 peak들이 혼성되어 있기 때문에 3성분이 복합적으로 구성되어있다는 것을 확인할 수 있었다.

침전물의 TG-DTA 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. (1)의 구간은 수분이 제거 되는 구간으로 3.54%가 감량되었고, (2)의 구간은 수화물이 제거되는 구간으로 21.60% 감량, (3)의 구간은 옥살산 작용기가 제거되는 구간으로 40.95%가 감량되었다.

Fig. 7은 침전물을 SEM으로 찍은 사진이다. SEM 측정

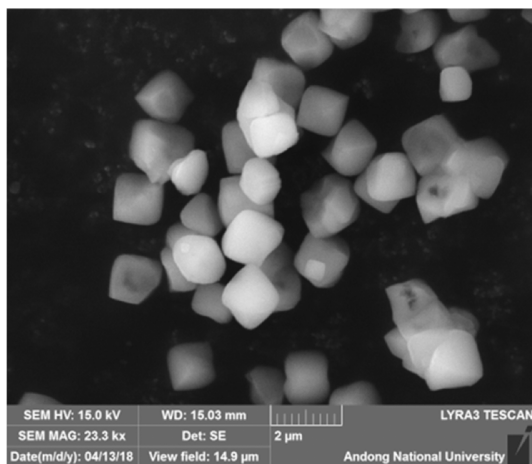


Figure 7. SEM analysis of precipitate.

사진을 살펴보면 침전물은 정육면체 형태의 단결정 입자로 이루어져 있고, 1 μm 정도의 균질한 입자 크기를 가지고 있었다.

침전물의 EDS 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 침전물의 EDS 스펙트럼을 고찰해보면, 단결정을 이루고 있는 침전물에서 Ni, Co, Mn이 동시에 나타나 있어, 침전물은 3가지의 물질이 함께 구성된 다핵 결정성 물질임을 확인할 수 있었다.

Table 5는 침전물을 구성하고 있는 각 원소의 무게(%)를 나타낸 것이다. 침전물의 무게를 100%로 하였을 때,

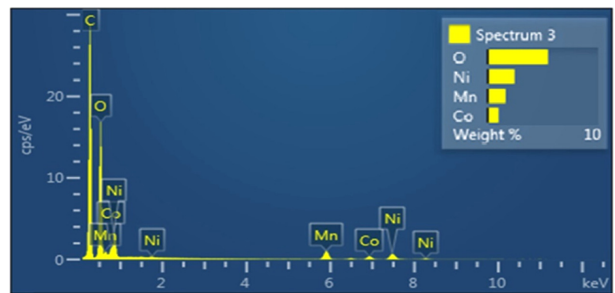


Figure 8. EDS spectrum of precipitate.

Table 5. Weight (%) of element composed of precipitate

Element	Atomic (%)
O	78.98
Mn	7.24
Co	4.06
Ni	9.72
Total	100.00

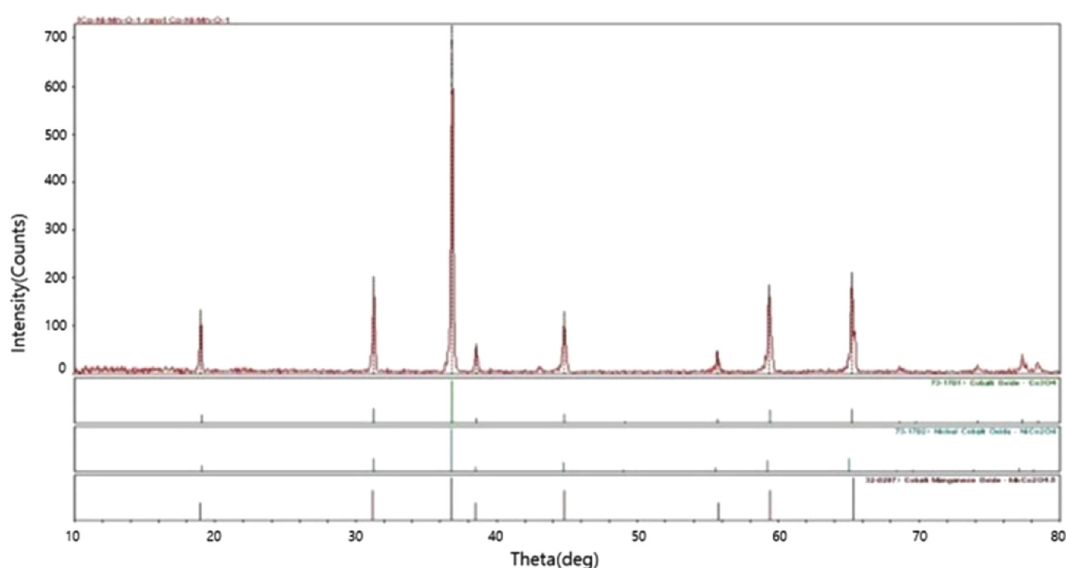


Figure 9. XRD analysis of precipitate calcined at 800°C.

O 78.98%, Mn 7.24%, Co 4.06%, Ni 9.72% 이었다. 스펙트럼 도표에 나타나는 O는 옥살산에 포함된 것으로 침전시 생성된 것으로 사료된다.

Fig. 9은 생성된 침전물이 재생이 가능한지 알아보기 위해 800 °C에서 1시간 동안 소성과정을 거친 소성물에 관한 XRD 분석 결과이다. XRD를 해석하면, Cobalt Oxide, Nickel Cobalt Oxide, Cobalt Manganese Oxide peak들이 겹쳐 있어 Co, Ni, Mn이 소성 후에도 3성분이 혼합된 형태로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다.

결 론

무기산과 유기산을 사용하여 양극활물질 속의 희유금속을 침출시킬 때 유기산도 무기산만큼의 침출 효율을 가지고 있었으며 그 중 젓산을 사용하여 보다 더 안전한 방법으로 양극활물질을 침출시킬 수 있었다. 젓산을 사용하여 양극활물질을 침출시킬 때 그 침출 정도는 1 N, 4 N의 농도에서보다 중간 농도인 2 N에서 가장 높은 침출 효율을 나타내었다. 또한 양극활물질을 젓산용액에 단계적으로 증량시켜 첨가할 때 2 N 농도에서 30 g/L가 최대로 용해 될 수 있으며 그 이상의 양극활물질 첨가는 과포화되어 양극활물질이 다시 침전이 되는 것을 확인하였다. 젓산에 양극활물질을 침출시켜 옥살산으로 희유금속을 회수할 때 옥살산 : 양극활물질 = 7 : 1 (w/w%) 이라는 최적의 회수 조건을 확보할 수 있었다. 회수된 물질은 Co, Ni, Mn 3 성분으로 결합되어진 다핵 결정성 물질이었다. 기존 기술로 제조한 양극활물질은 코발트, 니켈, 망간을 고체 상태로 혼합하여 불밀을 이용하여 균질하게 혼합하여

소성시켜 제조함으로써 금속들 간의 균질한 혼합이 이루어지기 어려워 제품의 균질성이 저하되는 문제점이 있다. 그러나 본 연구로 제조한 양극활물질의 회수는 침출액 상태에서 코발트, 니켈, 망간의 비율을 조정하고 옥살산을 이용하여 화학적으로 결정화시킨 후, 탄산리튬을 첨가하여 소성함으로써 금속들 간의 균질성을 극대화시킨 고품질의 양극활물질을 생산할 수 있다. 이러한 결과들을 종합적으로 판단할 때 젓산 침출액을 사용하여 양극활물질 속 희유금속을 침출시켜 회수하는 방법은 보다 친환경적이고 경제성 있는 기술로 발전 가능성이 매우 크다. 따라서 향후 결정성 물질 상태에서부터 단계적으로 희유금속을 각각 분리 할 수 있는 기술을 개발하고, 분리한 희유금속을 재활용 할 수 있도록 연구할 계획이다.

Acknowledgments. This research was supported by a grant from 2016 International Academic Exchange Program of Andong National University.

REFERENCES

1. Shim, J. H.; Cho, S. W.; dr Missiul, A.; Jung, H. O.; Lee, S. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 659.
2. Khanderi, J.; Schneider J. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *370*, 254.
3. Nayaka, G. P.; Pai, K. V.; Santhosh, G.; Manjanna, J. *J. Environ. Chem. Engineer.* **2016**, *4*, 2378.
4. Porthault, H.; Le Cras, F.; Frangerb, S. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 6262.
5. Nayaka, G. P.; Pai, K. V.; Santhosh, G.; Manjanna, J. *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 54.

6. Bokinala, K. K.; Pollet, A. M.; Grozescu, I. *J. Solid State Chemistry* **2013**, *198*, 45.
 7. Li, L.; Qu, W.; Zhang, X.; Lu, J.; Chen, R.; Wu, F.; Amine, K. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 544.
 8. Nayaka, G. P.; Pai, K. V.; Santhosh, G.; Manjanna, J. *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 54.
 9. Wang, R.; Lin, Y.; Wu, S. *Hydrometallurgy* **2009**, *99*, 194.
 10. Guo, Y.; Li, F.; Zhu, H.; Li, G.; Huang, J.; He, W. *Waste Management* **2016**, *51*, 227.
 11. Lee, J.; Chung, J. *J. Korea Inst. of Resources Recycling* **2010**, *19*, 51.
 12. Kim, D. W.; Jang, S. T.; Baek, K. M. *J. Korea Inst. of Resources Recycling* **2013**, *22*, 43.
 13. Joo, S.; Shin, D. J.; Oh, C.; Wang, J.; Senanayake, G.; Shin, S. M. *Hydrometallurgy* **2016**, *159*, 65.
 14. Contestable, M. P.; Scrosati, B. *J. Power Sources* **1999**, *83*, 75.
 15. Zeng, X.; Li, J.; Shen, B. *J. Hazardous Materials* **2015**, *295*, 112.
 16. Li, L.; Qu, W.; Zhang, X.; Lu, J.; Amine, K. *J. Power Sources* **2015**, *282*, 544.
-