

## 페리튬이온전지로부터 유가금속 회수를 위한 전해채취 공정 전기화학 반응속도론적 연구

박성철\* · 김용환\* · 이만승\*\* · §손성호\*

\*한국생산기술연구원 부리산업기술연구소, \*\*목포대학교 신소재공학과

### A Study on the Electrochemical Kinetics of Electrowinning Process of Valuable Metals Recovered from Lithium-ion Batteries

Sung Cheol Park\*, Yong Hwan Kim\*, Man Seung Lee\*\* and §Seong Ho Son\*

\*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

\*\*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University, Jeonnam 58554, Korea

#### 요 약

니켈, 코발트 및 구리 전해채취의 반응속도단계 규명을 위해 회전원판전극(rotating disc electrode, RDE)를 사용하여 전해액 온도 및 교반속도에 대한 실험을 수행하였다. 유가금속 별 전해채취 공정에서의 활성화에너지를 구하여 반응속도단계를 규명한 결과 니켈은 혼합속도, 코발트는 화학반응속도, 구리는 물질전달속도로 판단되었다. 니켈, 코발트 및 구리의 전해액 온도 및 교반속도 변화에 따른 전해채취 공정을 수행하여 전류효율을 비교한 결과 반응속도단계 결과와 일치하였다.

**주제어** : 반응속도단계, 전해채취, 유가금속, 페리튬이온전지, 재활용

#### Abstract

To investigate the rate-determining step of nickel, cobalt and copper electrowinning, experiments were conducted by varying the electrolyte temperature and agitation speed using a rotating disc electrode. Analyzing the rate-determining step by calculating the activation energy in the electrowinning process, it was found that nickel electrowinning is controlled by a mixed mechanism (partly by chemical reaction and partly by mass transport), cobalt is controlled by chemical reaction, and copper is controlled by mass transfer. Electrowinning of nickel, cobalt and copper was performed by varying the electrolyte temperature and agitation speed, and the comparison of the current efficiencies was used to determine the rate-determining step.

**Key words** : Rate-determining step, Electrowinning, Valuable metals, Waste Lithium-ion battery, Recycling

· Received : September 29, 2022 · Revised : October 11, 2022 · Accepted : October 13, 2022

§ Corresponding Author : Seong Ho Son (E-mail : shson@kitech.re.kr)

Heat & Surface Technology R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro, Yeosu-gu, Incheon 21999, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

글로벌 온실가스 감축 정책으로 인하여 전기자동차 (Electronic Vehicle, EV) 시장이 크게 성장하고 있으며, 연료전지, 태양광, 풍력 등 신재생 에너지와 연계된 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)의 사용이 크게 증가함에 따라 리튬이온전지 사용이 급증하고 있다<sup>1,2)</sup>. 그로 인해 리튬이온전지의 리튬, 니켈, 코발트, 망간 등 핵심 금속소재의 가격이 급등하는 문제와 전량 수입에 의존하고 있는 가운데 최근 코로나19로 인한 노동 수급 이슈, 운송 차질, 공장 가동 중단, 봉쇄 장기화 등으로 인해 수급이 불안정한 상황이다<sup>3)</sup>. 일반적으로 EV나 ESS에 사용되는 전지는 대략 10년정도 사용하면 전지의 용량이 감소하여 폐기되며, 향후 폐전지 발생량이 급증할 것으로 예상되므로 폐전지에서 리튬, 니켈, 코발트, 구리 등 유기금속을 회수하여 재사용하는 기술이 필요하다. 현재 전기자동차나 에너지저장장치에서 발생하는 페리튬이온전지 내 유기금속 종류 및 조성은 매우 다양하나 대략 25.8 ~ 29.1 %의 니켈, 3.5 ~ 8.4 % 코발트, 3.9 ~ 4.7 % 리튬, 3.6 ~ 4.1 % 알루미늄, 3.0 ~ 3.3 % 구리, 0.03 ~ 0.8 % 망간 등의 유기금속을 함유하고 있으며, 방전 및 해체공정을 통해 양극활물질을 분리하여 이후 파쇄, 침출, 용매추출, 분리-정제, 증발-결정화 공정을 통해 황산코발트, 황산니켈 및 탄산리튬 또는 인산리튬으로 회수하고 있다<sup>4-7)</sup>. 회수된 유기금속화합물은 양극활물질 재사용을 위한 연구가 계속되고 있으며, 일부 재활용 황산니켈의 경우 전해도금액 제조에 사용되고 있다. 코발트는 절삭공구 및 초경합금 소재로 많이 사용되고 있고, 니켈은 세계 시장에서 주로 스테인리스강, 특수강, 도금, 주물, 화학 등에 사용되며, 특히 스테인리스용 수요가 약 60 %, 기타 합금 제조부분의 수요가 약 30 %를 차지하기 때문에 다양한 산업에 사용되기 위해서

는 고순도 잉곳과 같은 금속 소재화 공정이 필요하다<sup>8)</sup>. 본 연구에서는 코발트, 니켈 및 구리 소재화를 위한 전해채취 (electrowinning) 공정에 대한 전기화학적 반응속도론적 연구를 수행하였다. 회전원판전극(Rotating Disc Electrode, RDE)를 사용하여 전해액 온도 및 교반속도에 대한 전해조건의 반응율속단계를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1(a)와 같은 RDE시스템을 이용하여 전기화학적 실험을 수행하였다. 고순도 분리-정제액 성분을 기준으로 제조한 니켈, 코발트 및 구리의 모의 제조용액을 각각 40, 50, 60 및 70 °C 온도에서 치수안정성 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 counter 전극으로 사용하였다. 99.9 % 이상 순도를 가지는 1 mm 두께의 티타늄판을 면적 1 cm<sup>2</sup>의 원형으로 가공하여 working 전극으로 사용하였고, Ag/AgCl saturated KCl을 reference 전극으로 사용하였다. Potentiostat(Princeton Applied Research社, VersaSTAT 4) 장비로 니켈 전해채취 2.85 V, 코발트 전해채취 2.5 V 및 구리 전해채취 2.75 V의 전압을 각각 10, 20, 30, 40, 50분간 인가하여 실험하였고, 이후 전해액 내 니켈, 코발트 및 구리의 함유량 감소량을 측정하였다. RDE 시스템을 이용하여 구한 반응율속단계 결과를 전해채취 공정인자 중 전해액 온도와 교반속도 변화에 따른 전해채취층의 전류효율 변화 결과와 비교를 통해 검증하고자 하였다. 전해채취 공정에 사용한 전해액은 현장의 페리튬이온전지로부터 분리, 파쇄, 침출, 분리-정제 및 농축 공정으로 회수하고 있는 고순도 유기금속 용액의 금속 농도 및 pH를 동일하게 제조하고자 하였다. 황산니켈, 황산코발트 및 황산구리를 사용하여 전해액을 제조하였고, pH는 황산을 사용하여 보정하였다. 전해액의 주요조성을 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Concentration of chemical reagents in electrowinning electrolyte

	Ni electrowinning	Co electrowinning	Cu electrowinning
Metal source	1.2 M NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1.7 CoSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1 M CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O
pH	3	3.5	0.2
Buffer solution	0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-
Current Density	30, 50, 70, 90 mA/cm <sup>2</sup>	30, 50, 70, 90 mA/cm <sup>2</sup>	50, 100, 150, 200 mA/cm <sup>2</sup>
Temperature	40, 50, 60 °C		
Puddle Speed	30, 60, 90 rpm		

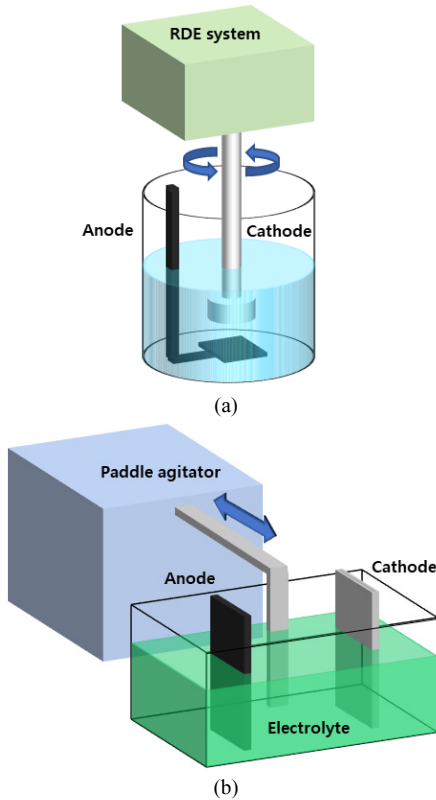


Fig. 1. The schematic diagram of (a) RDE system and (b) electrowinning process.

Fig. 1(b) 모식도에서와 같은 구조의 전해장치에 있어서 양극은 치수안정성 전극을 사용하였고, 음극은 티타늄 판을 SiC 연마지로 연마하여 사용하였다. 전원공급장치(YPP15030, YAMAMOTO)를 이용하여 Table 1에 언급한 전류밀도를 인가하여 3 시간 공정을 수행하였다. 전해채취 후 전착층의 무게를 정밀저울로 측정하여 아래 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 전류효율을 구하였다.

- 이론 전착량(Theoretical Quantity of Electrodeposition)

$$W_T = \frac{A \times I \times t}{n \times F} = ZIt \quad (1)$$

$W_T$  = Mass of metal (g)

$A$  = Atomic weight of metal (g/mol)

$I$  = Current (A)

$t$  = Time

$n$  = Number of electrons transferred

$F$  = Faraday's constant (C/mol)

$Z$  = Electrochemical equivalent (A/nF)

- 전류효율(Current efficiency)

$$Eff_{Cathode} = \frac{W_R}{W_T} \times 100 \quad (2)$$

### 3. 결과 및 고찰

전해채취 반응은 물질전달(mass transfer)과 전기화학 반응(electrochemical reaction)을 포함하는 비균질반응으로 이루어지며, 전해액과 전극의 계면에서 대류 확산, 전자 이동 및 전기화학반응과 같은 여러 가지 반응이 순차적으로 발생한다. 안정적인 전해채취 공정을 유지하기 위해서는 반응기구를 규명하여 공정인자 제어가 필요하다. 이러한 반응기구를 RDE를 이용하여 Koutecký-Levich법으로 규명이 가능하다<sup>9)</sup>. 일반적으로 hydrometallurgy 반응에서의 활성화에너지값이 3 ~ 4 kcal/mol인 경우 물질전달속, 11 ~ 12 kcal/mol인 경우 화학반응속, 중간값은 혼합속이라고 알려져 있다. 니켈, 코발트 및 구리의 전해채취에 관한 반응기구(reaction mechanism)를 규명하기 위해 RDE 시스템을 이용하여 니켈, 코발트 및 구리 전해채취를 수행하였다. 전해채취 공정시간이 지속될수록 코발트, 니켈 및 구리의 전착량이 증가하고, 이에 전해액 내 금속농도가 감소하였다. 이때 감소량 추이의 기울기를 통해 반응속도 계수를 구하였다. 반응속도 계수와 온도의 역수 관계를 Arrhenius 식으로 나타내었고, 식 (3)에 의해 니켈, 코발트 및 구리의 활성화에너지를 구하여 니켈, 코발트 및 구리의 전해채취 공정의 반응속도단계를 규명하였다.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

$k$  = Chemical reaction rate

$A$  = Pre-exponential factor

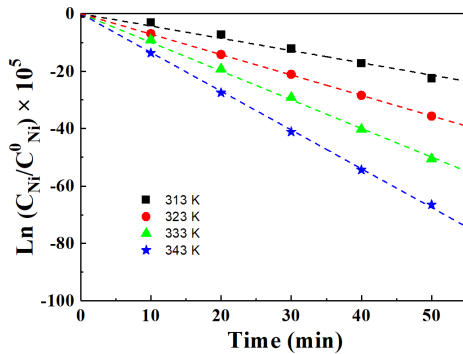
$E_a$  = Activation energy

$R$  = The gas Constant (1.987 cal · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>)

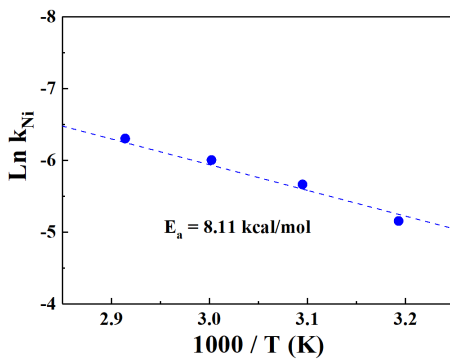
$T$  = Temperature in Kelvin

### 3.1. 니켈 전해채취 반응속도론적 고찰

Fig. 2는 전해액 온도 40 ~ 70 °C 구간에서 니켈 전해채취 시 전해액 내 니켈 농도 감소량과 Arrhenius plot을 나타내었고, 계산된 활성화 에너지 값은 8.11 kcal/mol 이었다. 이는 물질전달과 전기화학반응이 동시에 전체 반응속도를 올속하는 혼합율속으로 판단된다. 따라서 니켈 전해채취 공정에서 반응온도 및 교반속도는 모두 중요한 공정 인자로 보다 면밀한 제어 필요하다. 니켈 전해채취 시 전해액 온도 및 교반속도 변화가 전류효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 전해액 온도가 각각 40, 50 및 60 °C, 교반속도 30, 60 및 90 rpm 조건에서 50 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도를 인가하여 3시간 전해채취를 수행했고, 이때의 니켈 전해채취층의 전류효율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 교반속도 60 rpm에서 전해액 온도 변화에 따른 니켈 전해채취 전류효율을 나타낸 그래프이고, 전해액 온도가 증가함

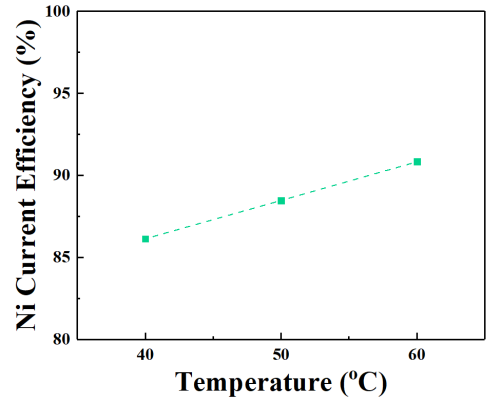


(a)

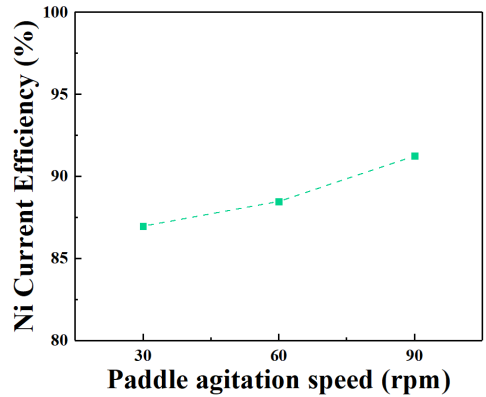


(b)

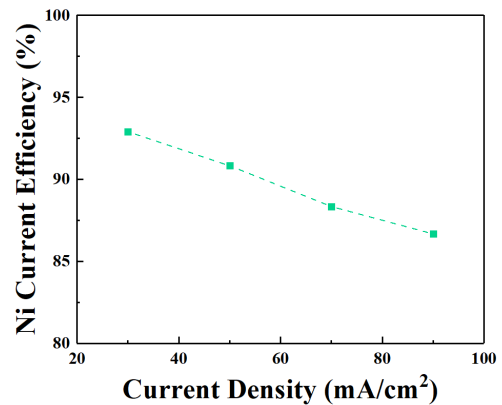
**Fig. 2.** RDE test results in nickel electrowinning process: (a) Variations of electrowinning rates of nickel as function of temperature at 2.85 V and 400 rpm, (b) Arrhenius plots for electrowinning of nickel.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 3.** Evaluation of the effect of nickel electrowinning on process factors: (a) Current efficiency of nickel electrowinning as function of temperature of the electrolyte, (b) Current efficiency of nickel electrowinning as function of paddle agitation speed, (c) Current efficiency of nickel electrowinning as function of applied current density.

에 따른 니켈 전해채취 전류효율은 각각 86.14 %, 88.48 % 및 90.83 %이었다. Fig. 3(b)는 전해액 온도 50 °C에서 교반속도 변화에 따른 니켈 전해채취 전류효율을 나타낸 그래프이고, 전류효율은 각각 86.97 %, 88.48% 및 91.24 %이었다. 이 결과에서, 니켈 전해채취 시 온도 및 교반속도가 증가하면 전류효율은 소폭 상승하였고, 앞서 속도론적 연구 결과인 물질전달과 전기화학 반응이 동시에 나타나는 혼합율속 결과와 일치하였다. Fig. 3(c)는 인가전류밀도 증가에 따른 니켈 전해채취 전류효율 변화를 나타낸 그래프이고, 전류밀도가 증가할수록 니켈 전해채취 전류효율을 92.91 %에서 86.68 %으로 감소하는 경향을 나타내었다.

### 3.2. 코발트 전해채취 반응속도론적 고찰

전해액 온도 40 ~ 70 °C 에서 코발트 전해채취 시 전해액 내 코발트 농도 감소량을 Fig. 4(a), Arrhenius plot을

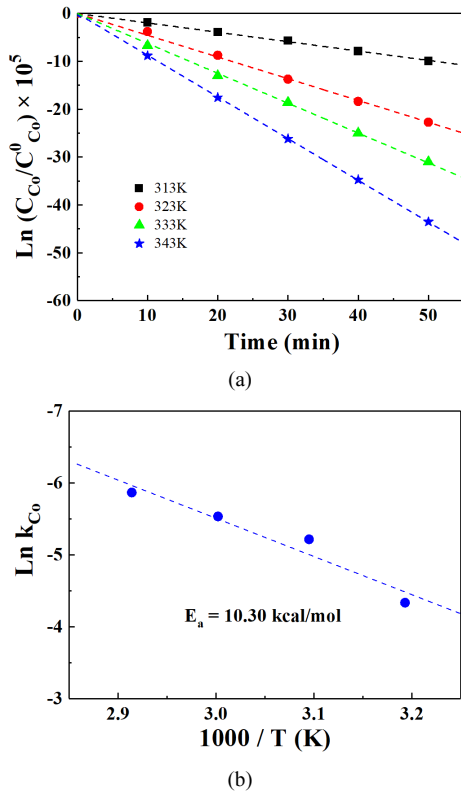
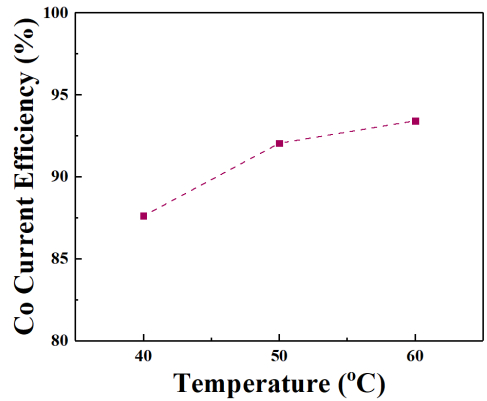
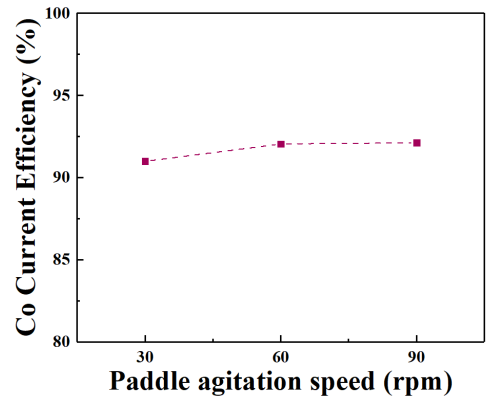


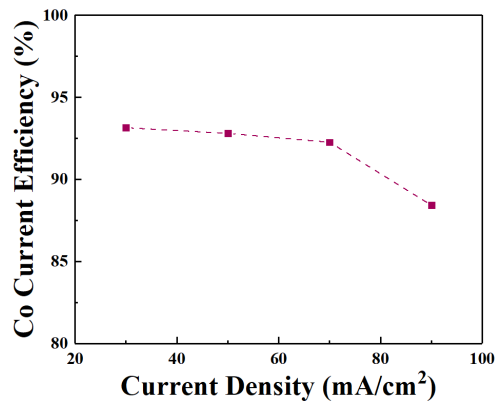
Fig. 4. RDE test results in cobalt electrowinning process: (a) Variations of electrowinning rates of cobalt as function of temperature at 2.5 V and 400 rpm, (b) Arrhenius plots for electrowinning of cobalt.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Evaluation of the effect of cobalt electrowinning on process factors: (a) Current efficiency of cobalt electrowinning as function of temperature of the electrolyte, (b) Current efficiency of cobalt electrowinning as function of paddle agitation speed, (c) Current efficiency of cobalt electrowinning as function of applied current density.

Fig. 4(b)에 나타내었고, 계산된 활성화 에너지 값은 10.30 kcal/mol으로 화학반응속인 것을 확인하였다. 이 온도 구간에서의 코발트 전해채취 공정은 전기화학반응에 관여하는 공정인자 중 하나인 전해액 온도가 주요 제어해야 할 공정인자로 생각된다. 전해액 온도 및 교반속도 변화가 전류효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 앞서 실험한 것과 같은 40, 50 및 60 °C, 교반속도 30, 60 및 90 rpm 조건에서 50 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도를 인가하여 3시간 전해채취를 수행하였하여 Fig. 5에 나타내었다. 전해액 온도가 증가할 때 코발트 전해채취 전류효율은 각각 87.61 %, 92.05 % 및 93.42 %이었고, 전해액 교반속도가 증가할 때의 전류효율은 각각 90.99 %, 92.05 % 및 92.13 %이었다. 코발트 전해채취 시 전해액 온도가 증가할 때 전류효율도 증가하는 추세를 나타내었으나, 전해액 교반속도가 증가함에도 전류효율은 91 ~ 92 %으로 변화의 정도가 미미하였다. 화학반응속인 코발트 전해채취 반응속도론적 연구결과와 일치함을 확인하였다. Fig. 5(c)는 인가전류밀도 증가에 따른 코발트 전해채취 전류효율 변화를 나타낸 그래프이고, 전류밀도가 30, 50, 70 및 90 mA/cm<sup>2</sup>으로 증가할수록 코발트 전해채취 전류효율을 93.15, 92.05 및 92.27 %으로 유지하다가 88.43 %으로 감소하는 경향을 나타내었다.

### 3.3. 구리 전해채취 반응속도론적 고찰

RDE 시스템으로 구리 전해채취를 수행하여 Fig. 6에 나타내었다. 전해액 온도 30 ~ 60 °C에서 구리 전해채취 시 전해액 내 코발트 농도 감소량을 Fig. 6(a), Arrhenius plot을 Fig. 6(b)에 나타내었고, 계산된 활성화 에너지 값은 2.79 kcal/mol으로 물질전달속(mass transfer)으로 판단된다. 이러한 온도구간에서의 구리 전해채취 공정에서는 교반속도 제어를 고려해야 할 것으로 생각된다.

전해액 온도 및 교반속도 변화가 구리 전해채취 전류효율에 미치는 영향을 확인하기 위해 앞서 실험한 것과 같은 전해액 온도 각각 40, 50 및 60 °C, 교반속도 각각 30, 60 및 90 rpm에서 100 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 3시간 전해채취를 수행하여 아래 Fig. 7에 나타내었다. 전해액 온도가 증가함에도 구리 전해채취 전류효율은 각각 97.45 %, 97.8 % 및 97.88 %으로 차이가 거의 없었으나, 교반속도가 증가시 구리 전해채취 전류효율은 각각 94.62 %, 97.8 % 및 97.53 %으로 소폭 상승하다가 약 97 %에서 유지하였

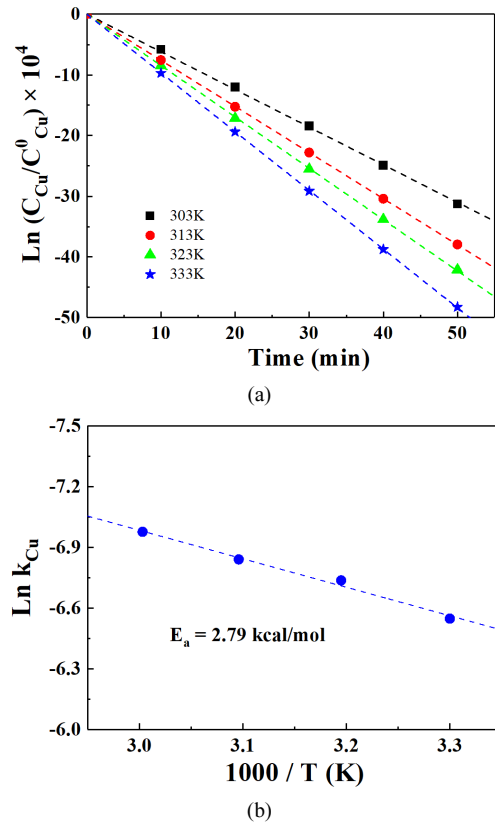
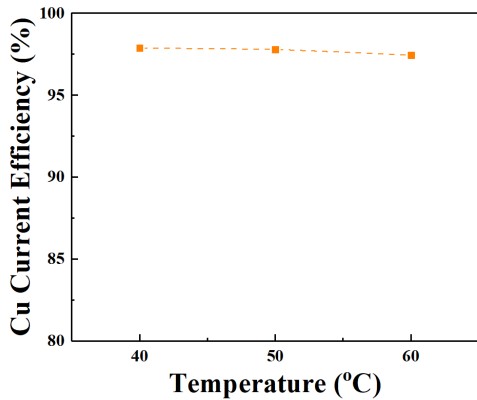


Fig. 6. RDE test results in copper electrowinning process: (a) Variations of electrowinning rates of copper as function of temperature at 2.75 V and 400 rpm, (b) Arrhenius plots for electrowinning of copper.

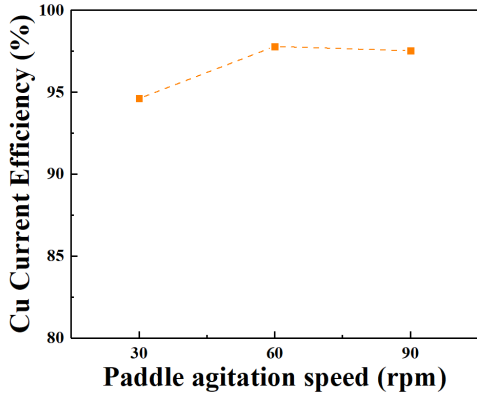
다. 구리 전해채취의 속도론적 연구 결과인 물질전달속 결과에 의하면 교반속도가 증가하면 전류효율이 증가하여야 하나, 구리는 전해공정효율이 아주 높은 금속 중 하나로 높은 전해채취 효율을 가지기 때문에 일정한 교반속도 이상에서는 효과가 낮은 것으로 판단된다. Fig. 7(c)는 인가전류밀도 증가에 따른 구리 전해채취 전류효율 변화를 나타낸 그래프이고, 전류밀도가 증가할수록 구리 전해채취 전류효율을 98.92 %에서 92.78 %으로 감소하는 경향을 나타내었다.

## 4. 결 론

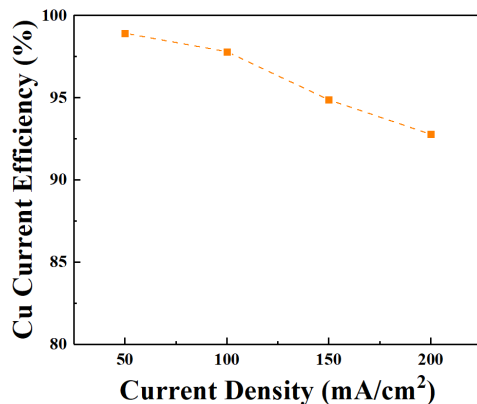
페리튬이온전지로부터 제조된 고순도 분리·정제액으로 RDE 시스템을 사용하여 전해액 온도 및 교반속도



(a)



(b)



(c)

**Fig. 7.** Evaluation of the effect of copper electrowinning on process factors: (a) Current efficiency of copper electrowinning as function of temperature of the electrolyte, (b) Current efficiency of copper electrowinning as function of paddle agitation speed, (c) Current efficiency of copper electrowinning as function of applied current density.

공정조건에 대한 니켈, 코발트 및 구리 전해채취의 반응율속단계를 규명하였고, 유기금속 소재화를 위한 전해채취 공정을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 니켈 전해채취의 반응율속단계는 혼합율속으로 반응온도 및 교반속도 모두 영향을 미치는 공정인자로 보다 면밀한 제어 필요하다. 코발트 전해채취의 반응율속단계는 화학반응율속으로 전기화학반응에 관여하는 공정인자 중 하나인 전해액 온도제어가 필요하다. 구리 전해채취의 반응율속단계는 물질전달율속으로 교반속도 제어를 고려하여야 한다.

## 감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(과제번호: 20011183)에 의한 연구 결과로서 이에 감사드립니다.

## References

1. Yanghwa Kim, Jaewan Lim, Gyuyeol Park, et al., 2019 : Electric Vehicle Market and Battery Related Technology Research Trends, Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, 30(4), pp.362-368.
2. Martin, Rentsch and Gunther, 2017 : Lithium market research—global supply, future demand and price development, Energy Storage Materials, 6, pp.171-179.
3. Xin Sun, Zongwei Liu, Fuquan Zhao, et al., 2021 : Global Competition in the Lithium-Ion Battery Supply Chain: A Novel Perspective for Criticality Analysis, Environmental Science & Technology, 55, 12180-12190.
4. Eunmi Park, Chulwoong Han, Seong Ho Son, et al., 2022 : Overview on Pyrometallurgical Recycling Process of Spent Lithium-ion Battery, Resources Recycling, 31(3), pp.27-39.
5. Koungkeun Yoo, Hong-in Kim and Jeong-Soo Sohn, 2019 : Optimum Conditions of Dismantlement for Recovery of Valuables from Spent Lithium Primary Batteries, Resources Recycling, 28(4), pp.51-58.
6. Soyeong Joo, Yubin Kang, Hyun-Woo Shim, et al., 2019 : Study on Preparation of High Purity Lithium Hydroxide Powder with 2-step Precipitation Process Using Lithium Carbonate Recovered from Waste LIB Battery, Resources Recycling, 28(5), pp.60-67.
7. Yonglin Yao, Meiyong Zhu, Zhuo Zhao, et al., 2018 : Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-

Ion Batteries: A Critical Review, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6, 13611-13627.

8. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2019/2020 Mineral Commodity Supply and Demand, p.

133.

9. V. G. Levich, 1962 : Physicochemical Hydrodynamics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

---

### 박성철

- 현재 한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 선임연구원
  - 당 학회지 제25권 4호 참조
- 

---

### 김용환

- 현재 한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 수석연구원
  - 당 학회지 제25권 4호 참조
- 

---

### 이만승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
  - 당 학회지 제11권 1호 참조
- 

---

### 손성호

- 현재 한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 수석연구원
  - 당 학회지 제25권 4호 참조
-