

페리튬인산철 양극재로부터 리튬의 선침출 및 인과 철의 개별적 분리 회수 연구

김희선, 김보람, 김대원*

고등기술연구원 신소재공정센터
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

(2024년 2월 23일 접수; 2024년 3월 4일 수정본 접수; 2024년 3월 5일 채택)

Pre-leaching of Lithium and Individual Separation/Recovery of Phosphorus and Iron from Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Materials

Hee-Seon Kim, Boram Kim, and Dae-Weon Kim*

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)
175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, Republic of Korea

(Received for review February 23, 2024; Revision received March 4, 2024; Accepted March 5, 2024)

요 약

전기차의 수요가 증가함에 따라 리튬이온전지의 시장 또한 급증하고 있다. 리튬이온전지의 배터리 수명은 제한되어 있으며, 수명을 다한 배터리의 교체 필연적이므로 페리튬이온전지 배터리가 발생하게 된다. 이에 리튬이온전지 중 페리튬인산철(LiFePO₄, 이하 LFP라고 함) 양극재 분말에서부터 리튬은 선택적으로 선침출하고 인산철(FePO₄) 분말을 회수하였다. 회수된 인산철 분말은 탄산나트륨(Na₂CO₃) 분말과 혼합하여 열처리하여 그 결정상을 확인하였다. 열처리 온도를 변수로 하였고, 이후 증류수를 이용하여 수침출 후 각 성분의 침출률 및 분말 특성을 비교하였다. 본 연구에서 리튬은 약 100% 침출률을 보였고 800 °C에서 열처리한 분말의 경우 인이 약 99% 침출되었으며, 침출 잔사는 Fe₂O₃ 단일 결정상으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 페LFP 분말로부터 리튬, 인 그리고 철 성분을 개별적으로 분리 및 회수할 수 있었다.

주제어 : 페리튬인산철 배터리, Fe 및 P 분리, 개별적 회수, 재활용

Abstract : As demand for electric vehicles increases, the market for lithium-ion batteries is also rapidly increasing. The battery life of lithium-ion batteries is limited, so waste lithium-ion batteries are inevitably generated. Accordingly, lithium was selectively pre-leached from waste lithium iron phosphate (LiFePO₄, hereafter referred to as the LFP) cathode material powder among lithium ion batteries, and iron phosphate (FePO₄) powder was recovered. The recovered iron phosphate powder was mixed with alkaline sodium carbonate (Na₂CO₃) powder and heat treated to confirm its crystalline phase. The heat treatment temperature was set as a variable, and then the leaching rate and powder characteristics of each ingredient were compared after water leaching using Di-water. In this study, lithium showed a leaching rate of approximately 100%, and in the case of powder heat-treated at 800 °C, phosphorus was leached by approximately 99%, and the leaching residue was confirmed to be a single crystal phase of Fe₂O₃. Therefore, in this study, lithium, phosphorus, and iron components were individually separated and recovered from waste LFP powder.

Keywords : Spent LiFePO₄ battery, Separation of Fe and P, Individual recovery, Recycling

1. 서 론

리튬 이온 전지(Lithium-ion battery, LIB)는 에너지 저장 장치로서 고전압, 고에너지 밀도 및 긴 수명으로 인해 그 수요가 급증하고 있다[1]. 전 세계 리튬 이온 전지 시장은 2018년부터 2023년까지 약 500억 달러, 2026년에는 약 1,393억에 이를 것으로 예상되며, 리튬 이온 전지는 수명이 제한되어 있어 2025

년에는 페리튬이온전지의 총량이 약 70만 톤에 달할 것으로 예상된다[2-4].

리튬 이온 전지 중 리튬인산철전지는 낮은 독성, 저렴한 비용, 긴 수명, 안전성으로 수요가 증가하고 있으며, 주로 전기차 분야에서 많이 사용된다. 이와 같은 강점으로 전 세계 전기차 배터리 시장에서 LFP 배터리의 시장점유율은 2018년 7%에서 2022년 27% 그리고 2022년 말 31%까지 빠르게 성장하고 있

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mdsimul@iae.re.kr, Tel: +82-31-330-7458, Fax: +82-31-330-7116

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.28 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

다[5]. 또한, 전 세계 LFP 배터리 시장 규모는 향후 5년간 2023년 177억 달러에서 2028년 355억 달러로 성장할 것으로 예상되며, 이에 필연적으로 폐LFP 배터리가 다량 발생할 것으로 예상되고 있다[4,5].

페리튬이온전지로부터 유가금속의 재활용을 위하여 주로 건식 및 습식 공정 기술을 포함하여 다양한 연구가 수행되어왔다[6-13]. 페리튬이온전지로부터 유가금속을 회수하는 경우 경제성이 높은 리튬에 대하여 높은 회수율과 고순도의 형태로 얼마나 효율적으로 회수할 수 있는지가 주요 연구 동향으로 여겨져 왔다. 최근 리튬 회수 연구 동향은 리튬을 선침출하는 형태로 수행되었으며, 침출제를 이용한 습식 침출, 기계화학적, 초음파 등 다양한 형태로 연구가 수행되었다[14-17].

상기의 리튬을 선택적으로 침출하는 연구에서 대부분 리튬은 탄산리튬 또는 인산 리튬의 형태로 회수되었고 침출 후 잔사인 인산철에 관하여는 결정상만 분석하거나 또는 다시 탄산리튬과 반응시켜 그 전기화학적 특성을 확인하였다. 폐 LFP를 재활용하기 위한 방법 및 회수된 유가금속의 형태와 리튬의 침출 후 잔사의 처리 등을 포함하여 Table 1에 나타내었다.

이와 같이 대부분의 리튬인산철 양극재로부터 유가 자원을 회수 및 재활용하는 연구에서는 습식 및 건식 등의 전처리를 통하여 리튬을 선택적으로 선침출하였으며, 이때 리튬은 결정화를 통하여 고상으로 회수되고 이후 남은 인산철은 추가적인 처리 없이 또는 열처리만을 통해 카본을 제거 후 재사용하는 것이 일반적이다. 그러나 현재 실제 LFP 양극재 제조 공정에서는 재활용 원료를 사용하지 않고 연구개발 단계임으로 실제 공정에 적용하였을 경우의 문제점을 확인할 수 없다. 또한, LFP 제조 공정에 따라 인산철 형태가 아닌 철 및 인이 전구

체 형태로 개별적으로 존재하는 경우가 있어 이러한 공정에서는 회수한 인산철 분말을 사용하지 못하는 한계가 있다. Singh et al.은 일반적인 산업화 제조 방법과 같은 공정을 사용하여 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 혼합 및 열처리하여 LiFePO_4 분말을 합성하였다[18]. Duan et al.은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 우레아 등을 여러 단계에 거쳐 반응시켜 LiFePO_4/C 분말을 합성하였다[19]. Tang et al.은 LiOH 와 포도당을 먼저 반응시키고 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 등을 첨가하여 반응시켜 LiFePO_4 를 합성하였다[20]. 이러한 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 및 H_3PO_4 를 사용하는 거의 모든 공정에서는 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- 와 같은 과도한 음이온 불순물과 오염된 가스를 포함한 폐수가 발생한다는 문제가 발생한다[21,22]. 이렇듯 회수된 인산철 분말은 그 사용처가 한정되어 있으며, 인산철 분말로부터 인 및 철을 각각 분리/회수하는 연구는 미흡하여 개별적으로 사용하기는 어려운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기존 연구에서 리튬의 선침출 및 인산철의 회수에서 그치지 않고 회수된 인산철 분말을 개별적으로 분리하는 연구를 수행하였다. 기존 본 연구진의 연구를 바탕으로 저농도 황산 용액을 이용하여 페리튬인산철 양극재로부터 리튬을 선침출하였다[16]. 이후 인 및 철을 효율적으로 분리하기 위하여 HSC chemistry를 이용하여 열역학적 분석을 수행하였으며, 상기 분석과 TGA 분석을 바탕으로 열처리 조건 및 변수를 조절하여 열처리 후 각각의 결정상을 확인하였다. 또한, 결정상 분석을 통하여 철과 인 성분이 다양한 화합물 형태로 분리됨을 확인하였다. 이에 철 및 인이 선침출을 통하여 효율적으로 분리될 수 있도록 열처리 온도를 최적화하였으며, 최종적으로 리튬인산철 배터리 양극재로부터 리튬, 철 그리고 인의 각 성분을 개별적 분리 및 회수하였다.

Table 1. Different extraction methods of LFP battery

Method	Condition	Result	Product	After leaching	Reference
Acid	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 60°C, 120 min	Li = 96.85%, Fe = 0.027%, P = 1.95%	Li_3PO_4 FePO_4	After heat treatment, only the FePO_4 Crystal phase was confirmed by XRD analysis	Li et al. [23]
Acid	$\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 100 g L ⁻¹ 15 min	Li = 99.84%, Fe = 0.048%	Li_2CO_3 FePO_4	Electrical capacity evaluation for reuse	Gong et al. [24]
Acid	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ 120°C, 90 min	Li = 97.82%, P = 22.48%	Li_3PO_4 FePO_4	Only the FePO_4 crystal phase was confirmed by XRD analysis	Wu et al. [25]
Mechanical	Na_3Cit RT, 5 hr, 500 rpm	Li = 98.9%	Li_2CO_3 FePO_4	Only the FePO_4 crystal phase was confirmed by XRD analysis	Zhang et al. [26]
Mechanical	NaCl RT, 6 hr, 500 rpm	Li = 96.03%	Li_2CO_3 NaFePO_4	Reuse using circular loops	Liu et al. [27]
Mechanical	FeCl_3 RT, 30 min, 600 rpm	Li > 97%	Li_2CO_3 LiFe_5O_8	No mention	Wu et al. [28]

2. 실험 방법

2.1 폐LFP 분말 및 선택적 침출

본 연구에서 사용된 폐LFP 양극재 분말은 K사에서 공급받은 폐LFP 양극재를 분쇄 후 150 μm로 분급하여 사용하였다. 사용한 폐LFP 양극재 분말의 X-선 회절분석(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu)으로 분석 결과 LiFePO₄ (ICDD 01-080-6251) 결정상으로 확인되었으며, Figure 1에 나타내었다. 사용된 폐LFP 양극재 분말은 유도결합 플라즈마 분광기(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, iCAP Pro XP, ThermFisher)을 이용하여 주요 성분을 분석하였으며 리튬이 약 3.7% 함유되어 있었으며, 그 화학조성은 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서는 침출제로 황산(H₂SO₄, DUKSAN, Korea), 첨가제로 과산화수소수(H₂O₂, DAEJUNG, Korea) 그리고 열처리에 탄산나트륨(Na₂CO₃, DUKSAN, Korea)을 사용하여 실험을 진행하였다.

폐LFP 양극재로부터 리튬, 인 및 철을 개별적으로 분리하기 위하여 먼저 리튬을 선택적으로 선침출하였다. 리튬의 선택적 침출을 위하여 0.3 M 농도의 저농도 황산 용액을 침출액으로 사용하였으며, 광액농도는 50 g L⁻¹로 고정하였다. 침출 시 상온에서 수행하였으며, 교반 속도는 250 rpm 그리고 침출 시간은 3시간으로 고정하였다. 저농도 황산 용액에 폐LFP 분말의

투입 후 5 g당 1.5 mL 과산화수소수를 투입하였다. 그 다음 과산화수소수를 제외한 모두 동일한 조건에서 2차 침출을 하였으며, 이러한 공정은 이전 연구진의 선행 연구에서 수행된 연구를 참고하였다[15,16]. 침출 후 필터페이퍼를 이용하여 침출 잔사와 액상을 분리하였으며, 고상은 증류수를 이용하여 수세 후 오븐에서 건조하였다. 침출액은 ICP-OES 분석을 통하여 침출된 리튬 및 각 성분의 함량을 분석하여 침출률을 계산하였다. 침출률을 계산하기 위한 식은 Equation (1)에 나타내었으며, 여기서 η_i는 성분 i의 침출률(%)이며, c_i는 침출수 내 성분 i의 농도(g L⁻¹), V는 침출수의 부피, m₀는 투입한 폐LiFePO₄ 분말의 질량(g), w_i는 투입 분말 내 성분 i의 함량(%)이다[18].

$$\eta_i = \frac{c_i V}{m_0 w_i} \times 100\% \quad (1)$$

2.2 FePO₄ 분말로부터 철 및 인의 개별적 분리

폐LFP 양극재 분말에서부터 리튬의 선침출 후 고상으로 회수된 인산철 분말의 리튬의 잔여량 및 조성을 확인하기 위하여 ICP-OES 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 침출 후 회수된 잔사의 분석 결과 리튬은 없었으며, 철과 인이 각각 약 31% 및 28% 함유되어 있었다.

먼저, 철과 인을 분리하기 위하여 HSC chemistry 10 (Metso: Outote, Finland)를 사용하여 화학적 반응이 열역학적으로 가능한지 고려하였다. 열처리 온도를 설정하기 위하여 열중량 분석기(Thermogravimetric analysis, TGA, STA 449 F5, NETZSCH)를 이용하여 무게 변화를 확인하였다. 이후 인산철 분말과 탄산나트륨을 이론적 몰 비인 2:3으로 혼합하여 열처리하였다. 균일한 혼합을 위하여 볼밀(HAN TECH, HBM-

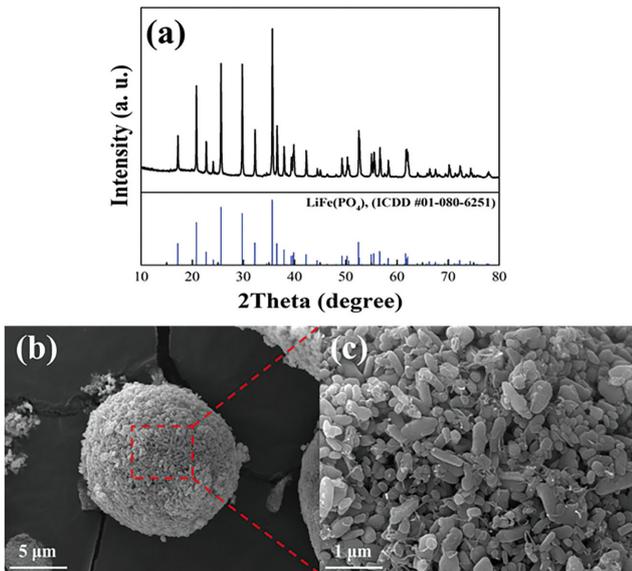


Figure 1. (a) X-ray diffraction pattern and (b) ~ (c) SEM image of waste LiFePO₄ powder.

Table 2. Chemical composition of waste LiFePO₄ cathode powders and residue after leaching (%)

Elements	Type	Li	Fe	P	Al	etc
Composition (%)	Waste LFP	3.7	32.0	29.6	0.2	-
	Residue after leaching	0	31.1	28.2	0.2	-

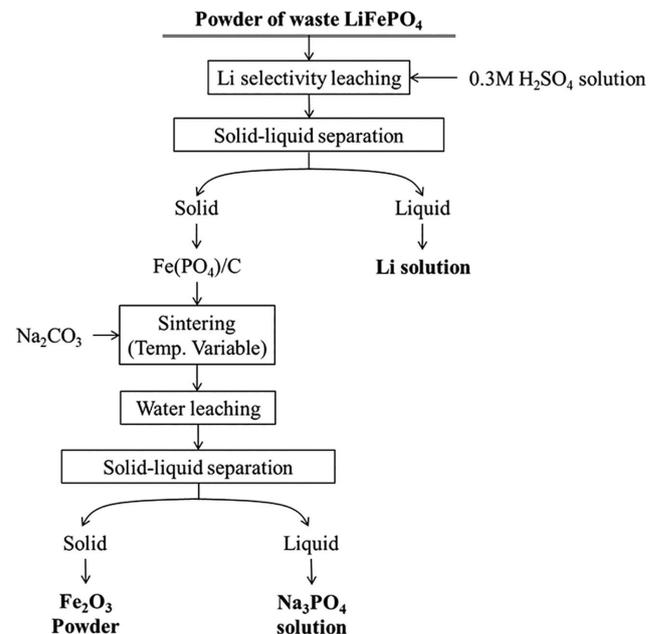


Figure 2. Experimental procedure for the Li separation/recovery of waste LiFePO₄ powder.

Mini-3R)을 사용하였고, 3시간 동안 밀링하였다. 이후 200 °C, 400 °C, 600 °C 그리고 800 °C에서 10 °C min⁻¹의 속도로 대기 분위기에서 열처리하였다. 모든 분말은 XRD 분석을 통하여 결정상을 확인하였다.

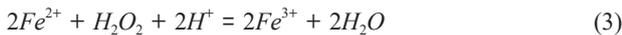
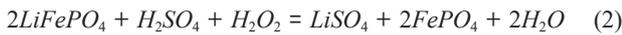
각각 열처리한 분말은 증류수를 이용하여 수침출하였으며, 기존 조건과 동일하게 상온에서 250 rpm으로 3시간 동안 수행되었다. 침출 후 필터페이퍼를 이용하여 각각 고상과 액상으로 분리하였으며, 고상은 XRD를 통하여 특성을 확인하였고 액상은 ICP-OES 분석을 통하여 함량을 분석하였다.

최종적으로 리튬의 선침출 후 회수된 인산철 분말로부터 상기 온도별 열처리 시 결정상에 따른 침출을 비교하였으며, 철 및 인이 가장 효율적으로 분리가 잘되는 온도를 확인하였다. 본 실험의 공정 흐름도는 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 페LFP 분말의 선침출

페LFP 양극재 분말에서 리튬을 선택적으로 침출하기 위하여 사용된 황산 용액과 과산화수소수의 반응식을 Equation (2) 및 (3)에 나타내었다. 이때, 과산화수소수의 역할은 Fe²⁺가 산화되어 철을 FePO₄로 침전하게 된다[19].



페LFP 양극재 분말의 침출은 0.3 M 농도의 저농도 황산 용액을 이용하여 침출하였으며, 침출 후에는 분리된 침출 잔사는 XRD 분석을 통하여 결정상을 분석하였고 침출 용액은 ICP-OES를 통해 그 함량을 분석하였다.

침출 잔사의 XRD 결과는 Figure 3에 나타내었으며, 분석 결과 리튬이 제거된 Fe(PO₄) (ICDD #01-074-9600) 결정상으로 확인되었다. 또한, 침출액에 포함된 성분은 Table 3에 나타내었으며, 1차 리튬 침출률은 약 91%, 2차 리튬 침출률은 약

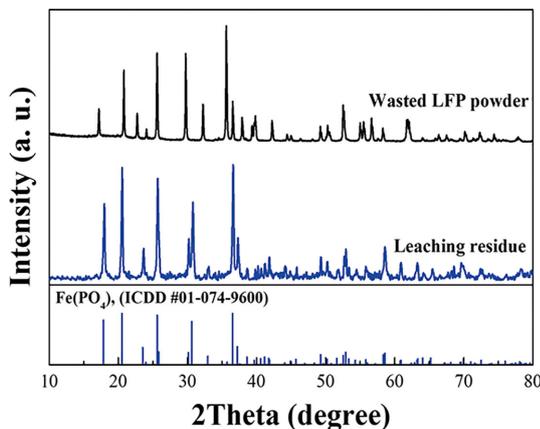


Figure 3. X-ray diffraction pattern of wasted LFP powder and leaching residue.

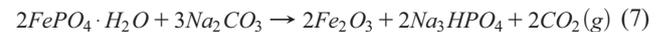
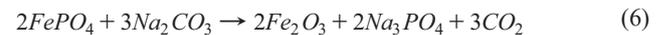
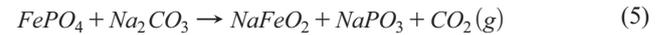
Table 3. Chemical composition of leaching solution and leaching efficiency (%)

EXP.	Li (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)	Al (ppm)	Li leaching efficiency (%)
1 st	1,886	3,149	2,837	3	90.5
2 nd	207	4,181	3,432	17	9.9

10%로 확인되었다. 최종적으로 전체 침출률은 약 100%로 리튬이 모두 용액으로 침출되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 침출 잔사의 ICP-OES 분석 결과 리튬이 모두 제거되어 철 및 인 성분만이 존재함을 확인할 수 있었다. 저농도 황산 용액을 이용한 침출 결과는 본 연구진의 이전 연구를 바탕으로 수행되었으며, 충분한 고찰이 반영된 결과로 상기 반응과 관련한 고찰은 관련 논문을 참고할 수 있다[16].

3.2 인산철 분말로부터 철 및 인의 개별적 분리

0.3 M 농도의 저농도 황산 용액에서 리튬을 선택적으로 침출한 후 회수된 인산철 분말로부터 철과 인을 분리하기 위하여 인산철 분말과 탄산나트륨을 혼합하여 열처리하였으며, 이에 다양한 화학적 반응식을 고려하였다. 또한, 이러한 화학적 반응이 열역학적으로 가능한지와 어떤 반응식이 본 연구에 가장 적합인지 확인하기 위하여 HSC Chemistry를 사용하여 계산하였다.



위와 같은 반응에 대하여 Gibbs free energy (ΔG) 기반의 열역학적 계산을 통해 자발적인 반응 유무를 예측하였다. 그 결과 Equation (4)의 경우 모든 온도 범위에서 ΔG_m^0 이 양수로 비자발적 반응임을 확인하였다. 또한, Equation (5)의 경우 약 600 °C 이상에서부터 ΔG_m^0 이 음수로 자발적 반응으로 바뀌었으며, Equation (6)은 상온 이상에서부터 자발적 반응이었고 Equation (7)의 반응은 모든 온도 범위에서 자발적인 반응임을 확인하였다. 위의 열역학적 계산을 통해 반응식의 속도는 확인할 수 없으나 다양한 온도 범위에서 자발적인 반응 유무를 확인하여 비교하였고 Figure 4에 나타내었다. 본 연구에서는 인산철과 탄산나트륨을 혼합하여 열처리하면 철이 산화되어 Fe₂O₃가 형성될 것으로 예상하였고, XRD 분석을 통해 인산철 분말이 무수화물인 FePO₄ 결정상임을 확인하였다. 기존 연구에서도 FePO₄의 수화물 및 무수화물의 결정상이 차이가 있었고 무수화물 FePO₄와 본 연구에서 회수된 인산철 분말이 동일한 결정상임을 확인할 수 있었다[29]. 따라서 본 연구의 열처리 시 화학적 반응식은 Equation (5)와 같이 진행되며, 이는 상

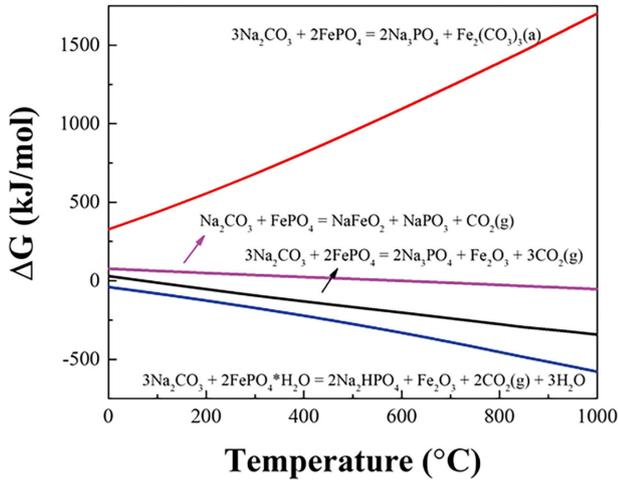


Figure 4. Gibbs free energy change according to various chemical reaction equations when mixing FePO₄ and Na₂CO₃ powders.

온 이상의 온도에서 열역학적으로 자발적인 반응임을 확인하였다.

화학적 반응식을 토대로 인산철 분말과 탄산나트륨 분말을 이론적 몰 비인 2:3으로 하여 혼합하였으며, 각각의 분말을 열중량 분석기를 이용하여 무게 감량을 확인하였다. Figure 5(a)에 각각 인산철 분말, 탄산나트륨 분말 그리고 이론적 몰비 2:3으로 혼합한 분말(Mixed powder)의 열중량 분석 결과를 나타내었다. 상온에서 1,000 °C까지 승온 시 인산철 분말은 최종 무게가 약 9.9% 감소하였고, 탄산나트륨 분말은 0.5% 그리고 혼합 분말은 28.9% 감소하였다. 탄산나트륨의 경우 약간의 중량 감소가 있었는데 이는 CO₂ 가스의 발생으로 예측되며 이는 기존 연구와 유사한 경향을 보였다[30]. 인산철 분말의 경우에도 초기 약 200 °C까지 물리적으로 흡착된 수분 및 휘발성 유기성분의 증발에 의한 중량 감소가 발생하고 이후 약 500 °C까지 유기물 대부분이 분해되고 일부 탄소의 분해로 인해 무게가 감소하였다. 또한, 약 500 °C 이상에서 잔여 탄소의 연소 및 분해로 인한 무게 감소와 더불어 중간 생성물의 형성과 같은 결정

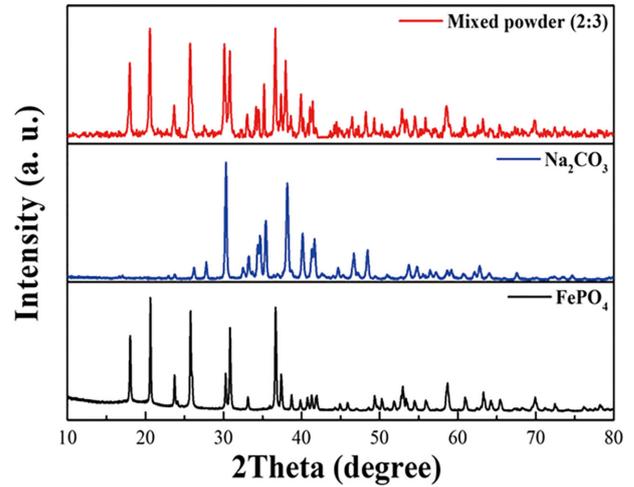


Figure 6. X-ray diffraction pattern of FePO₄ and Na₂CO₃ and their mixed powders (2:3 = FePO₄:Na₂CO₃) mixed by ball milling.

상의 변화로 인해 무게 감소가 발생한 것으로 보인다[31-33]. Figure 5(b)에 혼합 분말의 TGA 분석 결과를 자세히 나타내었으며, 전술한 바와 같이 뚜렷하게 세 단계의 무게 감량이 보이는 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 수분 및 기타 유기물이 제거된 200 °C부터 400 °C, 600 °C 그리고 800 °C에서 열처리하였으며, 이에 열처리 온도에 따른 결정상의 변화 및 수침출을 통한 침출률을 확인하였다. 또한, 수침출 후 잔사의 XRD 분석을 통해 침출률과의 경향성을 확인하였다.

먼저, 인산철 분말과 탄산나트륨 분말을 균일하게 혼합하기 위하여 볼밀에서 3시간 동안 밀링하였으며, 혼합한 분말의 XRD 분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. 분석 결과 볼밀을 이용하여 혼합하는 과정 동안 두 분말 사이에 반응은 없었고 FePO₄ 및 Na₂CO₃ 결정상이 그대로 혼합된 상태인 것으로 확인되었다. 그다음 이론적 몰비 2:3으로 혼합된 분말을 각각 200 °C부터 400 °C, 600 °C 그리고 800 °C에서 열처리하였고 그 결정상을 확인하였다. 혼합 분말의 열처리 온도에 따른 결정상은 Figure 7(a)에 나타내었다. Figure 7(a)를 보면 200 °C

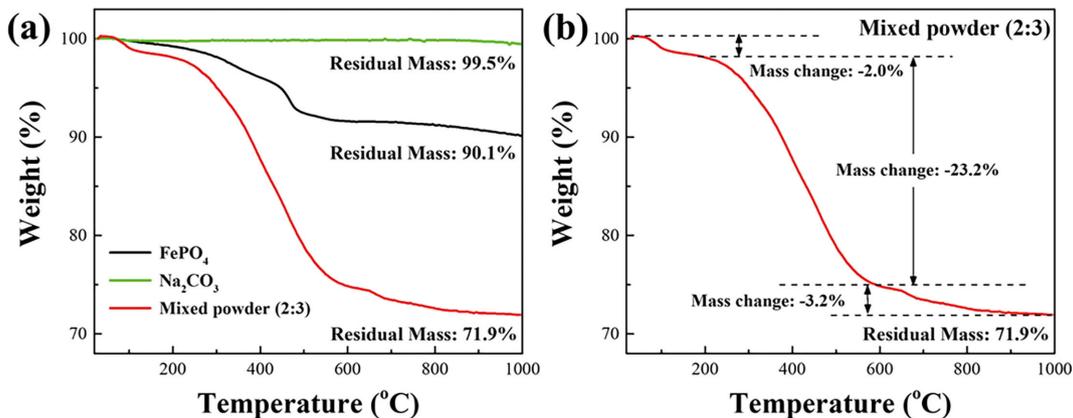


Figure 5. TGA curves; (a) FePO₄, Na₂CO₃ and mixed powder, (b) detailed curve of mixed powder.

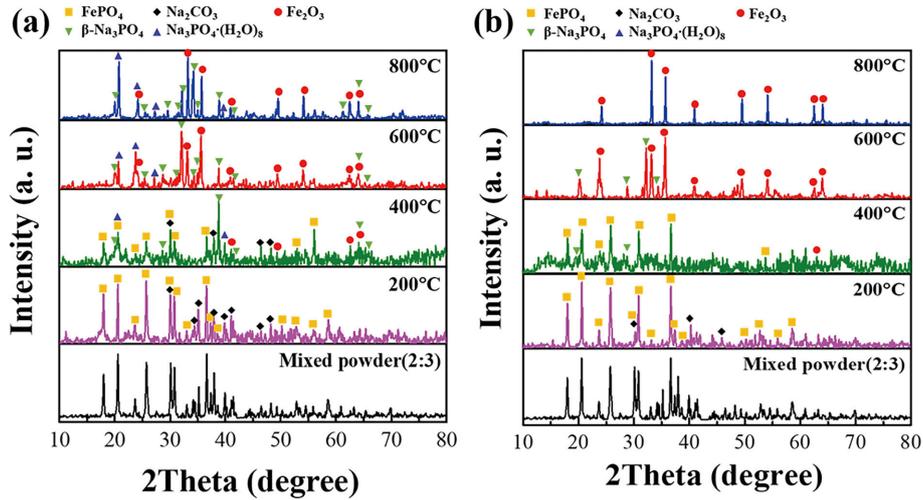


Figure 7. X-ray diffraction pattern; (a) according to heat treatment temperature of mixed powder, (b) residue after water leaching of heat-treated powder at each temperature.

에서 열처리한 경우 초기 혼합 분말과 큰 차이가 없이 FePO₄와 Na₂CO₃ 결정상이 그대로 남아있었다. 이후 400 °C에서부터 Fe₂O₃ 및 Na₃PO₄ 결정이 형성되기 시작하였으나 여전히 기존 분말인 FePO₄ 결정상이 다수 존재함을 확인하였다. 이후 600 °C 이상에서부터는 HSC chemistry 프로그램을 이용하여 확인한 반응식의 결정상인 Fe₂O₃ 및 Na₃PO₄ 결정상만이 남아있었다. 인산철 분말과 탄산나트륨의 혼합 후 열처리를 통하여 열처리 온도에 따라 다양한 결정상의 형태로 존재함을 확인할 수 있었으며, 이에 철과 인 성분을 분리하기 위하여 열처리 분말을 증류수를 이용하여 수침출하였다.

광액농도 50 g L⁻¹로 하여 증류수에 열처리 분말을 투입하였고, 상온에서 3시간 동안 침출을 수행하였다. 침출 후 침출 잔사와 용액은 필터페이퍼를 이용하여 분리하였고, 용액의 성분 분석을 위하여 ICP-OES 분석을 수행하였고 잔사는 XRD 분석을 통하여 그 결정상을 확인하였다. 철 및 인 성분의 농도와 침출률은 Table 4 및 Figure 8에 나타내었으며, 침출 후 침출 잔사의 결정상은 Figure 7(b)에 나타내었다.

먼저 수침출 후 침출 잔사의 XRD 분석을 통한 결정상을 보면 200 °C에서는 탄산나트륨 분말이 물에 용해되어 피크가 다

수 제거되었으며, FePO₄ 결정 피크는 그대로 잔존하였다. 이후 400 °C에서 열처리한 분말에도 FePO₄ 및 약간의 Fe₂O₃가 남아있었다. 600 °C에서 열처리한 분말의 경우 Fe₂O₃가 주요한 결정상이었으며, 약간의 Na₃PO₄ 결정 피크가 잔존하였고 800 °C에서 열처리한 분말은 Fe₂O₃ 결정상으로만 이루어진 것으로 확인되었다.

열처리 온도가 증가함에 따라 Fe₂O₃ 결정상이 형성되었고, Fe₂O₃ 및 Na₃PO₄ 결정상이 주요한 결정상으로 확인되었다. 600 °C보다 낮은 온도에서는 기존 FePO₄ 결정이 잔존하여 철과 인 성분이 분리되지 않아 인성분의 침출률이 낮을 것으로 예측된다.

Table 4의 ICP-OES 분석 결과에서 수침출 후 철과 인 성분의 농도 및 침출률을 계산하였다. 이때, 철 성분은 침출 용액을 기준으로 침출률을 산출하였고, 인 성분은 침출 잔사를 통하여 침출률을 산출하였다. 또한, 침출률은 침출액 및 침출 잔사의 ICP-OES 분석 결과를 토대로 기존 리튬의 침출률을 계산한 것

Table 4. ICP-OES data and leaching efficiency after water leaching according to heat-treatment temperature

Temperature	L-Fe (ppm)	R-P (ppm)	Fe leaching efficiency (%)	P leaching efficiency (%)
None	8.5	252,127	0.11	10.5
200	4.0	218,887	0.05	22.3
400	1.1	136,623	0.01	51.5
600	1.4	115,676	0.02	58.9
800	0.5	2,478	≈ 0	99.1

* L-Fe: Fe concentration in leachate, R-P: P concentration in leaching residue

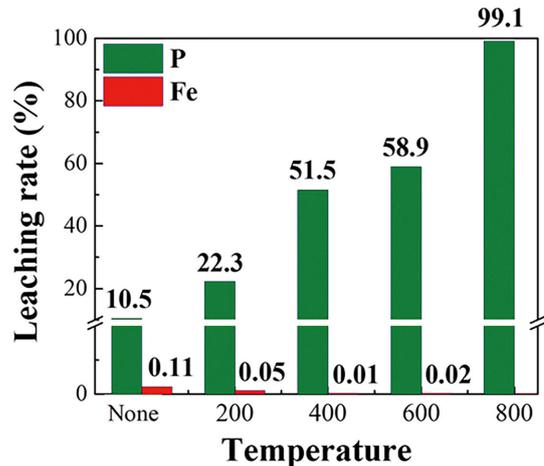


Figure 8. Leaching efficiency of P and Fe according to heat-treatment temperature.

과 동일하게 Equation (1)을 이용하여 인산철 분말의 침출률을 계산하였다. 모든 조건에서 침출액에는 철 성분은 소량 검출되어 철의 침출률은 모두 약 0.1% 이하로 계산되었다. 또한, 인 성분의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 침출률이 증가하는 경향을 보였으며, 이는 XRD 분석 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 Na_3PO_4 결정상이 형성되는 것을 보아 형성된 Na_3PO_4 결정이 물에 용해되었음을 확인할 수 있었다. 초기 열처리 전에는 인 성분의 침출률이 약 11%에서 800 °C에서 열처리한 샘플의 경우 약 99% 침출된 것으로 계산되었다. 초기 열처리 전 또는 결정상이 변하기 전인 낮은 온도에서 열처리한 경우 인 성분이 침출된 것은 탄산나트륨이 물에 용해되고 인 성분은 알칼리에서 용해되는 경향이 있어 소량 침출된 것으로 판단된다. 이렇듯 Figure 7(b)에서 확인된 것과 같이 800 °C에서 열처리한 분말은 인 성분이 거의 침출되어 철 성분이 Fe_2O_3 결정상으로 존재하는 것과 일치하는 경향을 확인할 수 있었다. 이에 Fe_2O_3 와 Na_3PO_4 를 열처리 온도에 따라 분리하였고 물에 대한 용해도 차이를 이용하여 철 및 인 성분을 분리할 수 있었다.

4. 결 론

폐LFP 양극재 분말로부터 저농도 황산 용액을 이용하여 리튬을 선택적으로 선침출하였다. 이후 회수된 인산철 분말을 알칼리인 탄산나트륨과 혼합하여 다양한 온도에서 열처리하여 그 결정상을 확인하였다. 이후 열처리 분말을 증류수를 이용하여 수침출하였으며, 철 및 인 성분의 침출률을 비교하였다.

(1) 폐LFP 양극재 분말은 고농도의 산 사용 시 야기되는 문제를 최소화하고자 저농도 황산 용액을 이용하여 리튬을 회수하였고, 리튬의 침출률은 약 100%이었으며 침출 잔사의 결정상은 $\text{Fe}(\text{PO}_4)$ 로 확인되었다.

(2) HSC Chemistry 프로그램을 사용하여 다양한 화학적 반응식을 고려하였으며, 이러한 화학적 반응에 대하여 Gibbs free energy (ΔG) 기반의 열역학적 계산을 통해 고려된 반응식이 상온 이상의 온도 범위에서 모두 자발적인 반응임을 확인하였다.

(3) 인산철 분말과 탄산나트륨 분말은 반응식에 따라 2:3 이론적 몰비로 하여 볼밀을 사용하여 균일하게 혼합하였으며, 혼합 시에 두 분말은 반응하지 않고 기존 결정구조를 유지하였다.

(4) 혼합 분말을 각각 200 °C, 400 °C, 600 °C 그리고 800 °C에서 열처리하였으며, 열처리 후 Fe_2O_3 와 Na_3PO_4 가 주요한 결정상이었으며, 기존 분말의 결정상 등 다양한 결정구조로 존재되어있는 것으로 확인되었다.

(5) 열처리 후 분말은 증류수를 이용하여 수침출하였으며, 그 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 인 성분의 침출률을 증가하여 800 °C에서는 침출률이 약 99% 이상으로 확인되었고, 모든 온도 범위에서 철 성분의 침출률은 0.1% 이하로 확인되었다.

(6) 침출잔사의 XRD 분석 결과 800 °C에서는 Fe_2O_3 단일 결정상으로 확인되었고, 타 온도에서는 열처리 후의 결정상이 그대로 검출되었으며 이는 침출률의 결과와 유사한 경향을 보였다.

본 연구를 통하여 폐LFP 양극재 분말로부터 리튬, 철 그리고 인 성분을 모두 개별적으로 분리할 수 있었다. 현재까지의 연구에서 재활용 공정에서 회수된 인산철 분말의 경우 탄산리튬과 혼합하여 재사용하기 위하여 전기화학평가를 하거나 또는 기타 언급하지 않을 정도로 연구가 미흡한 실정이다. 또한, 인산철 분말로 사용 시 그 사용처가 한정적이며, 실제 LFP 양극재 제조 공정에 적용하기에는 적합하지 않아 사용되고 있지 않다. 본 연구를 통해 철 및 인 성분을 개별적으로 분리하였고 이를 재활용 공정뿐만 아니라 전구체로써 다양한 분야에서 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2023년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(재생자원의 저탄소 산업 원료화 기술개발 사업 No. 20229A10100100).

References

1. Velazquez-Martínez, O., Valio, J., Santasalo-Aarnio, A., Reuter, M., and Serna-Guerrero, R., "A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective," *Batteries*, **5**(4), 68 (2019).
2. Mohammadi, F., "Electric Vehicle Battery Market Analysis: Lithium-Ion. In Proceedings of the 1st International Conference on Modern Approaches in Engineering Science," Tbilisi, Georgia (2018).
3. Islam, M. T. and Iyer-Raniga, U., "Lithium-Ion Battery Recycling in the Circular Economy: A Review," *Recycling*, **7**(3), 33 (2022).
4. Baum, Z. J., Bird, R. E., Yu, X., and Ma, J., "Lithium-Ion Battery Recycling-Overview of Techniques and Trends," *ACS Energy Lett.*, **7**(2), 712-719 (2022).
5. Everett, J., Kammen, D., and Rowland, S., "Next Generation EV Batteries Eliminate the Need for Deep Sea Mining," Blue Climate Initiative (2023).
6. Fan, Y., Kong, Y., Jiang, P., Zhang, G., Cong, J., Shi, X., Liu, Y., Zhang, P., Zhang, R., and Huang, Y., "Development and Challenges of Deep Eutectic Solvents for Cathode Recycling of End-Of-Life Lithium-Ion Batteries," *Chem. Eng. J.*, **463**, 142278 (2023).
7. Wu, Y., Zhou, K., Zhang, X., Peng, C., Jiang, Y., and Chen, W., "Aluminum Separation by Sulfuric Acid Leaching-Solvent

- Extraction from Al-bearing LiFePO_4/C Powder for Recycling of Fe/P,” *Waste Manage.*, **144**, 303-312 (2022).
8. Zhang, J., Li, X., Song, D., Miao, Y., Song, J., and Zhang, L., “Effective Regeneration of Anode Material Recycled from Scrapped Li-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **390**, 38-44 (2018).
 9. Wang, X., Wang, X., Zhang, R., Wang, Y., and Shu, H., “Hydrothermal Preparation and Performance of LiFePO_4 by Using Li_3PO_4 Recovered from Spent Cathode Scraps as Li Source,” *Waste Manage.*, **78**, 208-216 (2018).
 10. Or, T., Gourley, S. W. D., Kaliyappan, K., Yu, A., and Chen, Z., “Recycling of Mixed Cathode Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: Current Status and Future Outlook,” *Carbon Energy*, **2**(1), 6-43 (2020).
 11. Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., and Zaghbi, K., “Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond,” *Materials*, **13**(3), 801 (2020).
 12. Lv, H., Huang, H., Huang, C., Gao, Q., Yang, Z., and Zhang, W., “Electric Field Driven De-Lithiation: A Strategy Towards Comprehensive and Efficient Recycling of Electrode Materials from Spent Lithium Ion Batteries,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **283**, 119634 (2021).
 13. Kumar, J., Shen, X., Li, B., Liu, H., and Zhao, J., “Selective Recovery of Li and FePO_4 from Spent LiFePO_4 Cathode Scraps by Organic Acids and the Properties of the Regenerated LiFePO_4 ,” *Waste Manage.*, **113**, 32-40 (2020).
 14. Kim, J., Kim, Y., Oh, S. K., and Jeon, J.-K., “Analysis of Dry Process Products for Recycling of Spent Secondary Batteries,” *Clean Technol.*, **27**(2), 139-145 (2021).
 15. Kim, H. S., Kim, D. W., Jang, D. H., Kim, B. R., Jin, Y. H., Chae, B. M., and Lee, S. W., “A Study on the Leaching Effect and Selective Recovery of Lithium Element by Persulfate-Based Oxidizing Agents from Waste LiFePO_4 Cathode,” *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **31**(4), 40-48 (2022).
 16. Kim, D. W. and Kim, H. S., “Efficient Selective Recovery of Lithium from Waste LiFePO_4 Cathode Materials Using Low Concentration Sulfuric Solution and 2-Step Leaching Method,” *Clean Technol.*, **29**(2), 87-97 (2023).
 17. Kim, H. S., Kim, D. W., Cha, B. M., and Lee, S. W., “A Study on the Leaching and Recovery of Lithium by Reaction Between Ferric Chloride Etching Solution and Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Powder,” *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, **32**(3), 9-17 (2023).
 18. Singh, M., Singh, B., and Willert-Porada, M., “Reaction Mechanism and Morphology of the LiFePO_4 Materials Synthesized by Chemical Solution Deposition and Solid-State Reaction,” *J. Electroanal. Chem.*, **790**, 11-19 (2017).
 19. Duan, H., Meng, D., and Yuan, S., “Solution Combustion Synthesis of High-Performance Nano- LiFePO_4/C Cathode Material from Cost-Effective Mixed Fuels,” *Materials*, **16**(22), 7155 (2023).
 20. Tang, H., Si, Y., Chang, K., Fu, X., Shangguan, E., Chang, Z., and Wang, H., “Carbon Gel Assisted Low Temperature Liquid-Phase Synthesis of $\text{C-LiFePO}_4/\text{Graphene}$ Layers with High Rate and Cycle Performances,” *J. Power Sources*, **295**, 131-138 (2015).
 21. Zhao, C., Wang, L. N., Chen, J., and Gao, M., “Environmentally Benign and Scalable Synthesis of LiFePO_4 Nanoplates with High Capacity and Excellent Rate Cycling Performance for Lithium Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, **255**, 266-273 (2017).
 22. Liu, R., Chen, J., Li, Z., Ding, Q., An, X., Pan, Y., and Fu, D., “Preparation of LiFePO_4/C Cathode Materials via a Green Synthesis Route for Lithium-Ion Battery Applications,” *Materials*, **11**(11), 2251 (2018).
 23. Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., and Kuang, G., “Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO_4 Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**(9), 8017-8024 (2017).
 24. Gong, R., Li, C., Meng, Q., Dong, P., Zhang, Y., Zhang, B., and Li, Y., “A Sustainable Closed-Loop Method of Selective Oxidation Leaching and Regeneration for Lithium Iron Phosphate Cathode Materials from Spent Batteries,” *J. Environ. Manag.*, **319**, 115740 (2022).
 25. Wu, D. Y., Wang, D. X., Liu, Z. Q., Shuai, R. A. O., and Zhang, K. F., “Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries Using Oxidation Pressure Sulfuric Acid Leaching System,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **32**(6), 2071-2079 (2022).
 26. Zhang, Q., Fan, E., Lin, J., Sun, S., Zhang, X., Chen, R., and Li, L., “Acid-Free Mechanochemical Process to Enhance the Selective Recycling of Spent LiFePO_4 Batteries,” *J. Hazard. Mater.*, **443**, 130160 (2023).
 27. Liu, K., Tan, Q., Liu, L., and Li, J., “Acid-Free and Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries via a Mechanochemically Induced Isomorphic Substitution,” *Environ. Sci. Technol.*, **53**(16), 9781-9788 (2019).
 28. Wu, L., Zhang, F. S., Zhang, Z. Y., and Zhang, C. C., “An Environmentally Friendly Process for Selective Recovery of Lithium and Simultaneous Synthesis of LiFe_5O_8 from Spent LiFePO_4 Battery by Mechanochemical,” *J. Clean. Prod.*, **396**, 136504 (2023).
 29. Dong, J., He, H., He, Q., Zhang, D., and Chang, C., “Cost Effective and Eco-Friendly Synthesis of LiFePO_4/C Cathode Material from a Natural Mineral Magnetite,” *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **30**, 17128-17136 (2019).
 30. Dong, B., Xu, Y., Lin, S., and Dai, X., “Characterizing and Exploring the Formation Mechanism of Salt Deposition by Reusing Advanced-Softened, Silica-Rich, Oilfield-Produced Water (ASOW) in Superheated Steam Pipeline,” *Sci. Rep.*, **5**(1), 17274 (2015).

31. Gnanavel, M., Patel, M. U., Sood, A. K., and Bhattacharyya, A. J., "High Rate Capability Lithium Iron Phosphate Wired by Carbon Nanotubes and Galvanostatic Transformed to Graphitic Carbon," *J. Electrochem. Soc.*, **159**(4), A336 (2012).
32. Hong, Y. S., Ryu, K. S., Park, Y. J., Kim, M. G., Lee, J. M., and Chang, S. H., "Amorphous FePO₄ as 3V Cathode Material for Lithium Secondary Batteries," *J. Mater. Chem.*, **12**(6), 1870-1874 (2002).
33. Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., Hochsteiner, T., and Raupenstrauch, H., "Thermal Analysis of Lithium Ion Battery Cathode Materials for the Development of a Novel Pyrometallurgical Recycling Approach," *Carbon Resour. Conver.*, **4**, 184-189 (2021).