

저농도 황산 용액 및 2-스텝 침출 방법을 이용한 폐LiFePO₄ 양극재로부터 효율적인 리튬의 선택적 회수

김대원*, 김희선

고등기술연구원 신소재공정센터

(2023년 3월 13일 접수; 2023년 5월 11일 수정본 접수; 2023년 5월 11일 채택)

Efficient Selective Recovery of Lithium from Waste LiFePO₄ Cathode Materials using Low Concentration Sulfuric Solution and 2-step Leaching Method

Dae-Weon Kim* and Hee-Seon 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, Korea

(Received for review March 13, 2023; Revision received May 11, 2023; Accepted May 11, 2023)

요 약

페리튬계 이차전지로부터 유가금속을 회수하는 것은 한정된 지구자원의 활용 측면에서 매우 중요하다. 최근 자동차의 전지로 많이 사용하고 있는 LiFePO₄ 전지 양극재 성분에는 리튬이 약 5.2% 함유되어 있으며, 사용 후 전지에서 리튬 재활용을 통하여 다시 전지의 원료로써 사용할 수 있다. 본 연구에서는 폐LiFePO₄ 양극재 분말에 함유된 리튬을 선택적으로 침출하기 위하여 일반적으로 많이 사용하고 있는 무기산의 일종인 저농도 황산을 이용하였다. 그리고 각 성분의 침출율 및 분리효율을 비교·분석을 위하여 침출 시 광액농도를 변수로 2 스텝 침출 공정을 적용하여 최적의 침출조건을 도출하고자 하였다. 광액농도를 변수로 침출 시 철 및 인 성분이 거의 침출되지 않는 200 g/L의 광액농도 조건에서는 타 조건과 분리 효율이 약 200배 이상 높은 것으로 확인되었다. 이에 리튬의 선택적 침출 및 회수에 있어서 침출조건을 최적화하였다.

주제어 : 리튬인산철 배터리, 재활용, 저농도 황산용액, 리튬 회수, 2 스텝 침출

Abstract : The recovery of valuable metals from waste lithium-based secondary batteries is very important in terms of efficiently utilizing earth's limited number of resources. Currently, the cathode material of a LiFePO₄ battery, a type of battery which is widely used in automobiles, contains approximately 5% lithium. After use, the lithium in these batteries can be used again as a raw material for new batteries through lithium recycling. In this study, low-concentration sulfuric acid, a commonly used type of inorganic acid, was used to selectively leach the lithium contained in a waste LiFePO₄ cathode material powder. In addition, in order to compare and analyze the leaching efficiency and separation efficiency of each component, the optimal leaching conditions were derived by applying a two-step leaching process with pulp density being used as a variable during leaching. When leaching with pulp density as a variable, it was confirmed that at a pulp density of 200 g/L, the separation efficiency was approximately 200 times higher than at other pulp densities because the iron and phosphorus components were hardly leached at this pulp density. Accordingly, the pulp density of 200 g/L was used to optimize the leaching conditions for the selective leaching and recovery of lithium.

Keywords : LiFePO₄ battery, Recycling, Low-concentration sulfuric acid, Lithium recovery, 2-step leaching

* 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.2023.29.2.87 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.

1. 서 론

리튬이온 이차전지(Li-ion secondary battery)는 1991년 최초로 상용화된 이래 전기제품의 동력원, 하이브리드 및 전기자동차에 상업적인 전지부품으로 널리 적용되고 있다. 그 중 올리빈형 구조를 가진 리튬인산철계(LiFePO₄, LFP) 전지는 저가격, 비독성, 그리고 열안정성 등의 장점으로 인하여 리튬계 이차전지의 양극재로 사용되었다[1-4].

이러한 전지는 향후 수많은 폐배터리가 발생할 것으로 예상되고 있으며, 유진투자증권의 보고서[5]에 의하면, 글로벌 전기차의 수요 확산으로 인하여 전 세계 전기차 전지 시장 규모는 2020년부터 연평균 약 37% 성장하여 2030년에 3,363 GWh에 이를 것으로 전망하고 있다. 이와 더불어 전기차 폐전지의 재활용 시장 규모로 2025년부터 연평균 약 33% 성장하여 2040년에 574억 달러 수준을 전망할 것이라고 하였다. 리튬계 이차전지의 사용 후 5~10년 사이에 성능저하에 따른 폐전지로 전환이 이루어지기 때문에 전기차의 보급 속도에 따라 점점 확대될 것으로 예상된다.

LiFePO₄ 전지는 전술한 장점으로 리튬계 이차전지의 시장 점유율에 기여하고 있으며, 전기차 전지 시장 규모의 급격한 성장은 리튬의 자원 공급에 대한 위협으로 이어질 수 있다. LiFePO₄ 전지의 핵심 소재인 리튬은 지역적 편재성에 의해 국내 수입 의존성이 매우 높고 가격의 변동성이 심하기 때문에 재활용의 가치가 높아지고 있다. 리튬계 폐전지는 희소금속과 같은 유가금속뿐만 아니라 유해 성분을 함께 포함하기 때문에 폐기물로서 처리할 경우 그 처리 비용이 높고 이에 수반되는 환경문제가 발생하게 된다. 최근 환경적인 문제 해결과 더불어

자원순환의 일환으로 폐전지 재활용 연구는 필수적이며, 리튬계 이차전지 시장이 확대됨에 따라 발생하는 많은 종류의 스크랩에 관한 재활용 연구가 활발히 진행되고 있다[6-17].

리튬계 폐이차전지의 전통적인 재활용 기술은 건식법(Pyrometallurgical method)와 습식법(Hydrometallurgical method)로 구분할 수 있으며, 최근에는 직접 재생법(Direct Regeneration)도 상당히 연구되고 있다. 이들 공법에 대한 회수율, 생산비용, 회수 자원의 품질, 에너지 소모량, 환경 친화도 그리고 기술적 난이도 등에 대한 장·단점은 여러 논문에 리뷰형식으로 투고되어 있어 이를 참조하면 좋을 듯하다[18-21].

LiFePO₄ 폐전지에 관한 재활용 연구의 경우에도 건·습식 회수방법 및 직접 재생법에 대하여 활발하게 연구되고 있다[22-26]. 특히 약산, 강산화제, 그리고 무기산과 같은 침출제를 이용하여 리튬을 회수하는 연구들이 다수 보고되고 있다. 약산을 이용한 연구에서는 아세트산, 포름산, 시트러스산 및 옥살산을 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 연구를 수행하였다[27-31]. 강산화제의 경우, 과황산나트륨, 과황산칼륨 그리고 과황산암모늄을 이용하여 리튬을 선택적으로 침출하여 회수하고자 하는 연구가 시도되었다[32-37]. Kim et al.[37]은 3종류의 과황산계 산화제를 이용하여 동일한 침출조건에서 실험하여 각 산화제별 리튬의 침출율과 그 효율에 대하여 보고하였다. 무기산을 이용한 LiFePO₄ 폐전지의 재활용 연구는 Table 1에 정리하여 나타내었다[38-43]. 기존에 수행된 연구는 침출제로 사용된 산의 농도가 강하여 리튬 및 다른 성분도 침출시킨 후 회수하는 연구가 대부분이었다. 그러나 Li et al.[38]의 연구에서는 화학양론적 황산 침출 방법을 이용하여 각 성분에 있어서 리튬 96.9%, 인 1.95%, 철 0.03%의 침출율을 달성하였다고 보

Table 1. Hydrometallurgical methods using the mineral acids for the recycling of waste LiFePO₄ batteries

Leaching agents		Experimental conditions	Products	Results	Ref.
Mineral Acid	Sulfuric acid	· 0.3 M H ₂ SO ₄ · H ₂ SO ₄ /Li molar ratio 0.57 · H ₂ O ₂ /Li molar ratio 2.07 · Temp. 60 °C, Time 120 min	- FePO ₄ - Li ₃ PO ₄ (95.6%)	· L.R. ¹⁾ Li 96.9% · L.R. Fe 0.03% · L.R. P 1.95%	2017_Li et al. [38]
	Sulfuric acid	· 2.5 M H ₂ SO ₄ · Pulp density 100 g/L · Temp. 60 °C, Time 240 min	- FePO ₄ ·2H ₂ O - Li ₂ CO ₃	· L.R. Li 98% · L.R. Fe 97%	2016_Zheng et al. [39]
	Sulfuric acid	· Completely dissolved using H ₂ SO ₄ and H ₂ O ₂	- FePO ₄ ·2H ₂ O - Fe(OH) ₃ - Li ₃ PO ₄		2014_Cai et al. [40]
	Phosphoric acid	· LFP+EDTA-2Na=3:1 (Mechanochemical) · 0.6 M H ₃ PO ₄ leaching · Pulp density 50 g/L (20 min)	- FePO ₄ ·2H ₂ O - Li ₃ PO ₄	· L.R. Li 94.3% · L.R. Fe 97.7% · R.R. ²⁾ Li 82.6% · R.R. Fe 93.1%	2017_Yang et al. [41]
	Phosphoric acid	· 0.5 M H ₃ PO ₄ · Pulp density 25 g/L · Room Temp., Time 60 min	- FePO ₄ ·2H ₂ O - LiH ₂ PO ₄	· CM ³⁾ L.R. 95% · R.R. Li ~ 75%	2016_Bian et al. [42]
	Hydrochloric acid	· LFP 700 °C, 10 hr annealing · 6 M HCl · Pulp density 50 g/L · 120 °C, Time 6 hr	- FePO ₄ ·2H ₂ O		2015_Shin et al. [43]

¹⁾ L.R. : Leaching efficiency, ²⁾ R.R. : Recovery Rate ³⁾ CM : Cathode Material

고하였다. 그러나 침출의 중요한 요소인 광액비가 제시되지 않아 최적 조건은 확인할 수 없었다.

본 연구에서는 일반적으로 이차전지 재활용 공정에서 침출제로써 많이 사용하고 있는 무기산 중 황산용액을 이용하여 폐LiFePO₄ 분말에서 리튬을 고농도로 선택적 침출하고자 하였다. 최종적으로 리튬 화합물을 회수하는 데 있어 리튬 용액을 증발 및 농축 후 결정화하기 때문에 고농도 및 고순도의 리튬 용액을 얻는 것이 유리하다. 고농도 리튬 용액으로 침출하기 위하여 저농도 황산용액을 침출제로 사용하였으며, pH에 의한 영향 및 광액농도에 따른 2 스텝 침출공정을 적용하였다. LiFePO₄ 양극재 분말의 주성분인 리튬, 철 그리고 인에 관하여 침출율을 확인하였고, 고농도의 리튬 용액을 얻는 효율성 및 타 성분 간의 분리 효율 관점에서 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 폐LiFePO₄ 분말 원료

본 연구에서 사용된 폐LiFePO₄ 양극재 분말은 K사에서 공급된 LiFePO₄ 양극재 스크랩으로 분쇄공정을 거친 후 150 μm 이하로 분급되어진 분말을 사용하였다[37]. 재활용을 위하여 사용한 폐LiFePO₄ 분말의 결정 모양과 결정상 확인을 위하여 (a) 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Mira3, TESCAN)과 (b) X-선 회절분석법(X-ray diffraction spectroscopy, XRD, XRD-6100, Shimadzu)을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 폐LiFePO₄ 분말은 LiFePO₄ (ICDD #01-080-6251) 결정상으로 나노급의 일차입자가 응집된 이차입자의 형태로 존재함을 확인하였다.

또한, 폐LiFePO₄에 함유되어 있는 주요 성분의 화학조성은 유도결합플라즈마 분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, Liberty RL Sequential, Varian)를 통하여 확인하였으며, 리튬이 약 5.2% 정도 함유되어 있었다. 또한, 사용된 LiFePO₄ 양극재 분말에 함유된 탄소의 함량을 확인하기 위하여 탄소/황 분석기(Carbon/Sulfur Determinator, CS-2000, ELTRA, Germany)를 통하여 분석한 결과, 탄소 성분이 약 11.84% 및 황 성분이 약 0.57% 정도가 함유되어 있었다. 이는 일반적으로 LiFePO₄ 전지가 가지는 낮은 전기전도도를 높이기 위하여 그래파이트와 같은 전도도가 높은 물질을 첨가하

Table 2. Chemical composition of waste LiFePO₄ cathode powders used this study and previous studies (%)

Li	Fe	P	Al	etc	Ref.
5.2	34.5	24.0	0.2	12.4	This study
4.4	32.5	18.1	-	-	2021_Mahandra et al. [28]
3.9	29.0	16.1	11.3	7.7	2021_Peng et al. [35]
4.6	33.7	19.5	-	0.2	2019_Zhang et al. [32]
3.5	26.5	15.9	16.9	-	2018_Yang et al. [27]
4.1	31.3	18.9	0.2	-	2017_Yang et al. [41]

여 사용하기 때문이다.

사용된 폐LiFePO₄ 분말 주요 성분에 대한 화학조성 및 기존에 진행된 연구진들이 사용한 폐LiFePO₄ 분말의 주요 성분을 포함하여 Table 2에 나타내었다. 주요 성분에 대한 화학조성을 비교하여 보면, 리튬, 철 및 인 성분의 함량은 문헌별로 약간의 차이는 존재하였으나, 회수하고자 하는 리튬의 경우에는 3.5~5.2% 범위 안에 존재하였다. 또한, 알루미늄의 경우, 본 연구에서는 체 분리를 통하여 가능한 알루미늄 성분을 제거하였기에 다른 연구진들과는 차이가 있었고, Yang et al.[41]의 연구에서는 본 연구와 같이 약 0.16%의 알루미늄 조성을 나타내었다. 그리고 전체 조성에 있어서 불순물로 존재하는 탄소의 함량으로 약 12.4%로 Peng et al.[35]이 연구에 사용된 폐LiFePO₄ 분말에 함유된 탄소를 인식되는 기타 불순물보다 약 1.6배 많은 것으로 분석되었다.

2.2 폐LiFePO₄ 분말에서의 선택적 리튬 침출

폐LiFePO₄ 분말에서 리튬의 선택적 침출을 위하여 시약급 황산용액을 사용하여 기존 문헌[38]에서 가장 침출 효과가 좋았던 0.3 M의 저농도 황산용액을 제조하여 침출제로 사용하였다. 그리고 선택적 침출에 의한 최적의 리튬 농도를 확보하기 위하여 0.3 M 농도의 황산용액에 광액농도를 50 g/L, 100 g/L 및 200 g/L로 조절하여 폐LiFePO₄ 분말을 투입하였다. 이때의 교반속도, 온도 및 침출시간은 250 rpm, 실온 및 3시간으로 고정하였다. 1차 리튬의 선택적 침출 후 침출 잔사를 필터페이퍼(Qualitative Filter Paper 150 mm, ADVANTEC)를 이용하여 고액 분리하였다. 분리된 고상은 동일 조건에서 바로 2차 침출하여 동일 필터페이퍼를 사용하여 고액분리하였으며, 침출 잔사

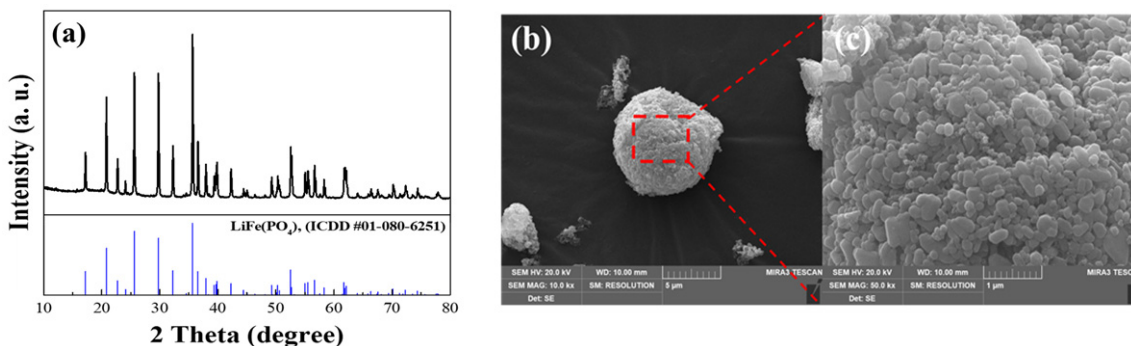


Figure 1. (a) X-ray diffraction pattern and (b)-(c) SEM image of waste LiFePO₄ powder.

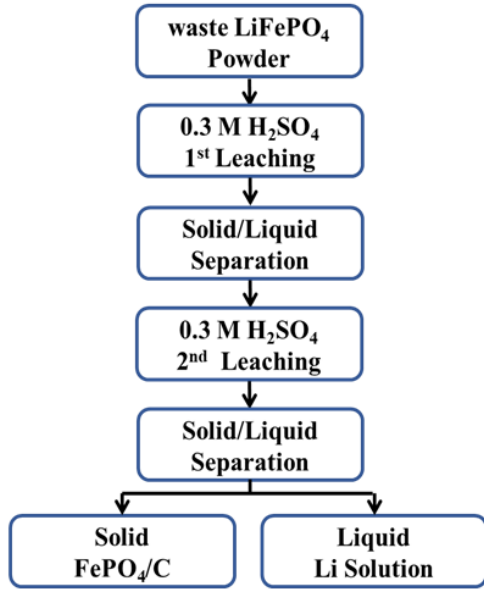


Figure 2. Experimental procedure for the lithium separation/recovery of waste LiFePO₄ powder.

인 고상은 증류수를 이용하여 수세 후 건조하여 분말 특성을 살펴보았다. 1차 및 2차 침출 액상의 경우에는 ICP를 통하여 침출된 리튬의 양 및 각 성분의 함량을 분석하여 함유된 성분의 침출율을 계산하였으며, Equation (1)에 나타내었다.

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

여기서 η_i 는 성분 i 의 침출율(%)이며, c_i 는 침출수 내 성분 i 의 농도(g/L), V 는 침출수의 부피, m_0 는 투입한 폐LiFePO₄ 분말의 질량(g), w_i 는 투입 분말 내 성분 i 의 함량(%)이다. 본 실험의 공정 흐름도는 Figure 2에 나타내었으며, 최종적으로 회수된 분말은 XRD를 통해 침출 잔사의 결정상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐LiFePO₄ 분말의 침출

폐LiFePO₄ 분말과 침출제로써 사용한 황산용액 및 과산화수소와의 반응은 Equation (2) 및 (3) 같이 표현할 수 있다[37].

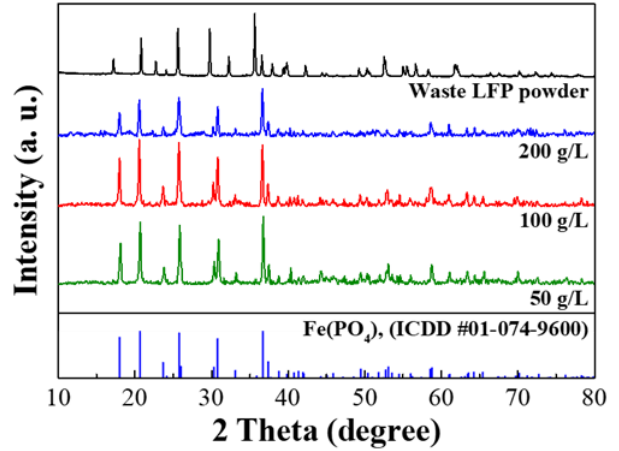
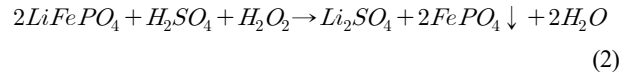
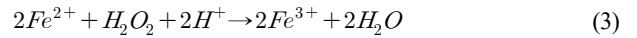


Figure 3. X-ray diffraction pattern of leaching residue according to the pulp density from LiFePO₄ cathode powder (pulp density = 50 g/L, 100 g/L, 200 g/L).



여기서 과산화수소의 역할은 LiFePO₄에 존재하는 Fe²⁺가 산화되어 Fe³⁺로 산화되어 최종적으로 PO₄³⁻와 반응하여 FePO₄의 형태로 침전되게 된다.



본 연구에서는 폐LiFePO₄ 분말의 침출제로 Li et al.[38]의 연구에서에서 리튬의 선택적 침출을 위하여 최적화된 0.3 M 황산용액을 이용하였다. 그리고 광액농도에 따른 침출율을 살펴보기 위하여 광액농도를 50 g/L, 100 g/L 및 200 g/L와 같이 조절하여 비교하였다. 침출 실험의 고정 변수는 폐LiFePO₄ 분말이 침출용액과 충분히 반응할 수 있도록 교반속도, 반응 온도 및 시간은 각각 250 rpm, 실온에서 약 3시간 동안 진행하였다. 침출 후 고액분리하였으며, 건조된 침출 잔사는 XRD 분석을 통하여 결정상을 분석하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 분리된 침출액은 ICP 분석을 수행하였고, Table 3 및 Figure 4에 1차 및 2차 침출에 대한 침출율과 pH와의 관계를 나타내었다.

Figure 3의 침출 후 고액분리된 고상의 XRD 결과를 보면, 모든 광액농도에서 FePO₄ (ICDD #01-074-9600) 결정상으로

Table 3. Chemical composition and leaching rate of reaction leachate according to the pulp density from waste LiFePO₄ cathode powder

Leaching	pulp density (g/L)	Concentration (ppm)			Leaching rate (%)			pH
		Li	Fe	P	Li	Fe	P	
1 step	50	2,591	7,276	5,667	99.2	42.2	47.2	1.1
	100	4,211	4,140	3,768	80.6	12.0	15.7	2.5
	200	5,187	2	1,423	49.7	0	3.0	4.9
2 step	50	90	2,892	2,316	3.4	16.8	19.3	0.6
	100	613	11,700	10,072	11.7	33.9	41.9	0.9
	200	3,880	277	534	37.1	0.4	1.1	1.9

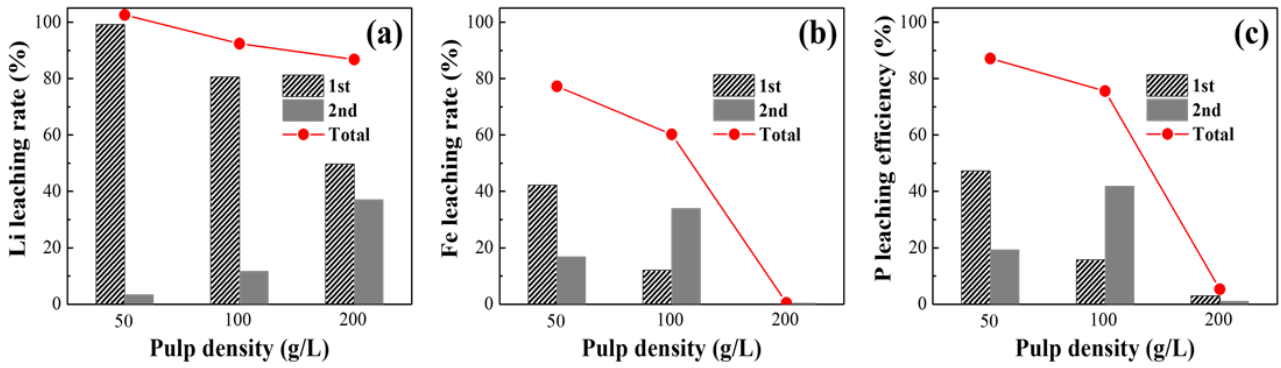


Figure 4. The correlation of leaching rate according to the pulp density; (a) Li leaching rate, (b) Fe leaching rate, (c) P leaching rate.

분석되었다. 이는 페LiFePO₄ 분말에서 리튬이 선택적으로 침출되었음을 알 수 있었다.

Li et al.[38]의 연구에서 광액농도는 언급하지 않았지만, 0.3 M의 황산농도에서 리튬의 침출율은 약 96.7%, 철 및 인 성분의 경우에는 약 0.03% 및 1.96%로 침출되었다고 보고하였다. 본 연구에서도 침출제로서 Li et al.[38]의 연구에서 사용한 동일한 0.3 M 농도의 황산용액(pH=0.6)을 이용하였으며, 1차 침출 결과 50 g/L의 광액농도 조건에서 리튬은 99.2%로 거의 침출되었으며, 철 및 인 성분은 약 42.2% 및 47.2% 정도의 비교적 높은 농도로 침출되었고, 이때의 pH는 약 1.1이었다. Li et al.[38]의 연구에서 침출액의 최종 pH는 약 3.7이었으며, FePO₄의 침전조건으로 고액분리된 침출액의 pH는 매우 중요한 요소라고 하였다. 100 g/L의 광액농도 조건에서는 리튬, 철, 그리고 인 성분의 침출율은 각각 약 80.6%, 약 12.0%, 그리고 약 15.7%로 감소하였다. 200 g/L의 광액농도 조건에서는 리튬, 철, 그리고 인 성분의 침출율은 각각 약 49.7%, 0%, 그리고 약 3.0%로 감소하였다. 1차 침출 결과를 보면 모든 금속의 종류와 상관없이 증가하는 경향을 보였으며, 2차 침출 시에는 모두 감소하는 경향을 보였다. 또한, 200 g/L의 광액농도 조건에서는 철 및 인의 침출율이 현저하게 낮아 고농도 및 고순도 리튬 용액을 얻는데 효율적이다. 1차 침출 결과의 200 g/L 광액농도 조건에서 얻어진 침출액(pH 4.9)과 Li et al.[38]의 연구를 비교했을 경우, 철 및 인 성분의 침출율은 유사하게 낮은 침출율을 보였다. 그러나 본 연구에서는 리튬의 침출율이 매우 감소하여 Li et al.[38]의 연구 결과와 상당한 차이가 있었다. Li et al.[38]의 연구에서는 0.3 M 농도의 황산용액을 사용하였지만 광액농도를 제시하지 않았으며, 본 연구와는 다르게 H₂O₂와 같은 첨가제를 투입하였다. 또한, 본 연구에서는 침출액의 pH는 약 4.9이었으나 Li et al.[38]의 연구에서는 더 낮은 약 3.6 정도로 확인된다. 위와 같은 조건들의 차이와 Li et al.[38]의 연구에서는 광액농도를 명확하게 하지 않은 점에서 본 논문의 결과와 차이가 나는 것으로 보인다.

최종적으로 리튬을 회수하기 위해서 리튬 용액을 증발 및 농축 후 결정화하는 방법이 주로 사용되기에 고농도 및 고순도의 리튬 용액을 얻는 것이 농축 및 고순도의 리튬 화합물을 얻기에 유리하다. 따라서 고농도의 리튬 용액을 얻는 효율성 및 타 성분 간의 분리 효율 관점에서 고찰하였다. 침출율에 있어 분

말과 용액의 반응을 고려하지 않고 산의 영향과 분말의 양만을 고려하였을 때, 광액농도가 증가하였을 경우 침출율은 감소한다고 볼 수 있다. 1차 침출 결과를 보면, 50 g/L 광액농도 조건의 침출율 대비 100 g/L 및 200 g/L 광액농도 조건에서의 침출율은 81.3% 및 50.1%의 비율로 감소하였다. 그러나 광액농도가 2배 및 4배가 증가하였기에 그 비율을 고려하면 약 1.6배 및 2.0배로 확인되어 효율성의 관점에서 보면 향상되었다고 할 수 있다. 1차 침출 결과에서 리튬의 농도 또한 약 4,200 ppm 및 약 5,200 ppm으로 광액농도 비 200 g/L의 경우가 침출율의 효율성 및 리튬의 농도를 비교하여 볼 때 가장 효율이 좋다는 것을 알 수 있다.

반면 철 및 인 성분의 침출율을 보면 50 g/L 광액농도 조건의 침출율 대비 100 g/L 및 200 g/L 광액농도 조건에서 철의 침출율은 약 28.4% 및 거의 0%의 비율로 감소하였고, 인의 침출율은 약 33.2% 및 약 6.3%의 비율로 감소하였다. 리튬의 선택적 침출을 위하여 철 및 인은 불순물로 작용하기 때문에 최대한 침출이 일어나지 않아야 한다. 따라서 광액농도가 증가할수록 고농도 및 고순도의 리튬 용액을 얻을 수 있으며, 그 효율 측면에서 유리하다고 볼 수 있다.

Table 2의 ICP 분석 결과를 토대로 광액농도별 리튬에 대한 타 성분과의 분리효율을 살펴보았으며, 본 연구진의 이전 연구인 Kim et al.[37]에서 사용한 분배계수 식을 바탕으로 아래와 같이 리튬의 선택적 침출율의 지표로서 분리효율을 지표화하였다. 각 성분에 대한 분배계수와 분리효율과의 관계를 Equation (4) 및 (5)에 나타내었다.

$$D_i = \frac{c_{i-L}}{c_{i-S}} \quad (4)$$

여기서 D_i 는 성분 i 의 분배계수이며, c_{i-L} 은 침출수 내 성분 i 의 농도(g/L), c_{i-S} 은 침출 반응 후 침출 잔사 내 성분 i 의 농도(g/L)이다. 여기서 침출 잔사 내 성분 i 의 농도는 투입한 원료 내 성분 i 의 농도에서 침출수의 성분 i 의 농도를 빼서 계산하였다. 그 다음 리튬과 철 및 인의 분리효율을 확인하기 위해 Equation (5)과 같이 계산하였다.

$$\beta = \frac{D_{Li}}{D_{Fe \text{ or } P}} \quad (5)$$

Table 4. Partition coefficient and separation efficiency of reaction leachate according to the pulp density from waste LiFePO₄ cathode powder

Leaching	Pulp density (g/L)	D (Li)	D (Fe)	D (P)	β (Li - Fe)	β (Li - P)
1 step	50	126.73	0.73	0.89	174	142
	100	4.16	0.14	0.19	31	22
	200	0.99	0.00	0.03	35,448	32
1+2 step	50	-1.30	0.41	0.57	-3	-2
	100	1.54	0.63	0.99	2	2
	200	2.81	0.00	0.01	697	243

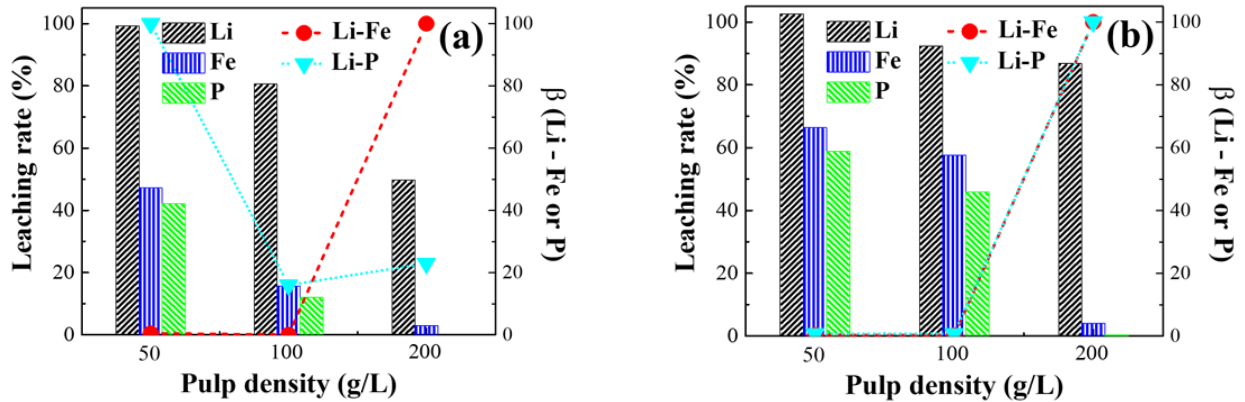


Figure 5. The correlation of leaching rate and separation rate % according to the pulp density at 1st and 1st+2nd leaching step ; (a) 1st, (b) 1st+2nd leaching step.

Equation (4)에서 계산된 D_i 를 이용하여 β 를 계산하였으며, β (Li-Fe)는 리튬과 철의 분리효율, β (Li-P)는 리튬과 인의 분리효율을 표현하여 Table 4와 Figure 5에 표시하였다.

Table 2에서 1차 침출의 리튬 침출율은 광액농도가 높아짐에 따라 침출율은 낮아지지만, Table 4를 보면 다른 성분인 철과의 분리효율은 광액농도가 높아짐에 따라 월등하게 높아졌다. 그러한 결과는 1차+2차 침출단계에 있어서도 광액농도가 높아짐에 따라 분리효율이 개선되는 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 리튬-인 분리효율을 살펴보면 1차 침출단계와 1차+2차 침출단계에서는 반대의 경향을 나타내었다. 리튬을 회수하는 데 있어 인보다는 철 성분과의 분리효율이 높은 것이 탄산리튬 분말로 제조하기에 매우 유리하기 때문에 광액농도 200 g/L의 조건이 가장 좋다고 할 수 있다.

1차+2차 침출단계에서 50 g/L의 광액농도에서 분배계수와 분리효율이 마이너스 값이 나온 이유는 분석오차에 따라 침출율이 100%를 넘어선 분석 결과에 기인한 결과이다. Figure 5에서는 1차 및 1차+2차 침출 단계에서 각 성분의 침출율과 분리효율의 도식화하였는데 분리효율의 경우 백분율로 재계산하여 나타내었다.

광액농도에 따른 리튬-철 분리효율을 보면, 1차 침출실험에서 200 g/L의 광액농도 조건에서는 50 g/L 대비 약 200배이며, 100 g/L 대비 약 1,100배 정도 차이가 발생하였다. 또한, Figure 5(b)의 1차+2차 침출 단계의 분리효율 측면에서 보면 철 및 인과의 분리효율이 타 광액농도에 비해 월등히 높은 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 분리효율은 1차+2차 침출단계의 결과에

서 약 230 및 약 280배로 개선되는 것으로 분석되었다. 이는 광액농도가 높아짐에 따라 리튬의 침출율의 감소보다 철 및 인 성분의 침출율이 월등히 감소되는 결과에 기인한다.

4. 결 론

폐LiFePO₄ 양극재 분말로부터 리튬의 선택적 침출 및 고농도/고순도 리튬 용액을 얻기 위하여 저농도 황산용액을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 폐LiFePO₄ 양극재 분말은 XRD 결과 올리빈 구조의 LiFePO₄ 결정상으로 확인되었으며, 리튬은 약 5.2%, 철은 34.5%, 인은 24.0% 함유되어 있었다. 침출 시 광액농도를 변수로하여 2 스텝 침출 공정을 적용하였으며, 이에 리튬의 침출율 및 각 성분간의 분리효율을 고려하여 효율적인 침출조건을 도출하였다.

1) 0.3 M 농도의 황산 용액을 이용하여 광액농도를 변수로 침출하였으며, 광액농도가 증가함에 따라 리튬, 철 및 인의 침출율은 모두 감소하였으며, 200 g/L의 광액농도 조건에서 철 및 인 성분은 거의 침출되지 않았다.

2) 고농도 및 고순도 리튬 용액을 얻기 위한 효율을 비교한 결과, 리튬의 침출율은 광액농도가 증가함에 따라 감소하였으나 효율의 관점에서 보면 50 g/L 광액농도 조건의 침출율 대비 100 g/L 및 200 g/L 광액농도 조건의 침출율은 약 1.6배 및 2.0배로 효율이 향상되었다.

3) 1+2차 침출 공정의 200 g/L 광액농도 조건에서 리튬의 침출율은 약 90%로 확인되었고, 철 및 인 성분과의 분리효율은 타 광

액농도에 비해 약 200배 이상 월등히 높은 것으로 확인되었다.

4) 리튬의 선택적 침출과 리튬을 회수하는 데 있어 고농도 및 고순도 리튬 용액이 매우 중요하기 때문에, 본 연구에서 적용한 2 스텝 침출 공정 및 높은 광액농도는 효율의 관점에서 높다고 판단된다.

감 사

본 연구는 2022년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지 기술평가원의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(재생자원의 저탄소 산업 원료화 기술개발 사업 No. 20229A10100100).

References

- Ramana, C. V., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. M., and Zaghbi, K., "Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO₄/FePO₄," *J. Power Sour.*, **187**, 555-564 (2009).
- Kim, D. K., Park, H. M., Jeong, Y. U., Lee, J. H., and Kim, J. J., "The Effect of Synthesis on the Electrochemical Properties of LiFePO₄ for Cathode Material of Secondary Lithium Ion Batteries," *J. Korean Ceramic Soc.*, **43**(2), 121-125 (2006).
- Kong, M., Kim, H. S., and Gu, H. B., "Electrochemical Properties of LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium Polymer Batteries," *J. KIEEME*, **19**(6), 519-523 (2006).
- Hwang, Y. G., Kil, S. C., and Kim, J. H., "Technology Trends of Cathode Active Materials for Lithium Ion Battery," *Resour. Recycl.*, **21**(5), 79-87 (2012).
- Park, J. S., "The waste battery industry," *Report of Eugene Investment & Securities*, (2022).
- Natarajan, S. and Aravindan, V., "Recycling strategies for spent Li-ion battery mixed cathodes," *ACS Energy Lett.*, **3**(9), 2101-2103 (2018).
- Chen, W. S. and Ho, H. J., "Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods," *Metals*, **8**(5), 321-227 (2018).
- Joo, S., Kim, D. G., Byun, S. Y., Kim, Y. H., and Shim, H. W., "A Study on the Synthesis Behavior of Lithium Hydroxide by Type of Precipitant for Lithium Sulfate Recovered from Waste LIB," *Resour. Recycl.*, **30**(1), 44-52 (2021).
- Kim, D. W., Park, J. R., Ahn, N. K., Choi G. M., Jin Y. H., and Yang J. K., "A review on the recovery of the lithium carbonate powders from lithium containing substances," *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **29**(3), 91-106 (2019).
- Jin, Y. H., Kim, B. R., and Kim, D. W., "Correlation between Lithium Concentration and Ecotoxicology in Lithium Contained Waste Water," *Clean Technol.*, **27**(1), 33-38 (2021).
- Kim, B. R., Kim, D. W., Kim, T. H., Lee J. W., Jung, H. C., Han, D. H., Jung, S. H., and Yang, D. H., "A study on the Synthesis of Cathode Active Material Precursor from Waste Lithium Secondary Battery," *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **32**(2), 61-67 (2022).
- Jung, Y. J., Park, S. C., Kim, Y. H., Yoo, B. Y., Lee, M. S., and Son, S. H., "A Study on Optimization of Nitric Acid Leaching and Roasting Process for Selective Lithium Leaching of Spent Batteries Cell Powder," *Resour. Recycl.*, **30**(6), 45-52 (2021).
- Park, E., Han, C., Son, S. H., Lee, M. S., and Kim, Y. H., "Overview on Pyrometallurgical Recycling Process of Spent Lithium-ion Battery," *Resour. Recycl.*, **31**(3), 27-39 (2022).
- Yu, X., Yu, S., Yang, Z., Gao H., Xu P., Cai, G., Rose, S., Brooks, C., Liu, P., and Chen, Z., "Achieving Low-temperature Hydrothermal Relithiation by Redox Mediation for Direct Recycling of Spent Lithium-ion Battery Cathodes," *Energy Stor. Mater.*, **51**, 54-62 (2022).
- Moon, H. S., Song, S. J., Tran, T. T., and Lee, M. S., "Separation of Co(II), Ni(II), and Cu(II) from Sulfuric Acid Solution by Solvent Extraction," *Resour. Recycl.*, **31**(1), 21-28 (2022).
- Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., and Wang, L., "Stepwise Recycling of Valuable Metals from Ni-rich Cathode Material of Spent Lithium-ion Batteries," *Waste Manage.*, **102**, 131-138 (2020).
- 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).
- Wu, J., Zheng, M., Liu, T., Wang, Y., Liu, Y., Nai, J., Zhang, L., Zhang, S., and Tao, X., "Direct Recovery: A Sustainable Recycling Technology for Spent Lithium-ion Battery," *Energy Stor. Mater.*, **54**, 120-134 (2023).
- Wu, X., Ma J., Wang, J., Zhang, X., Zhou, G., and Liang, Z., "Progress, Key Issues, and Future Prospects for Li-Ion Battery Recycling," *Global Chall.*, 2200067-2200088 (2022)
- Mo, J. Y., "The Benefit-Cost Analysis for Korea Lithium-ion Battery Waste Recycling Project and Promotion Plans," *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Soc.*, **19**(9), 326-332 (2018).
- Zhou, M., Li, B., Li, J., and Xu, Z., "Pyrometallurgical Technology in the Recycling of a Spent Lithium Ion Battery: Evolution and the Challenge," *ACS EST Engg.*, **1**(10), 1369-1382 (2021).
- Chen, J., Li, Q., Song, J., Song, D., Zhang, L., and Shi, X., "Environmentally Friendly Recycling and Effective Repairing of Cathode Powders from Spent LiFePO₄ Batteries," *Green Chem.*, **18**(8), 2500-2506 (2016).
- Song, X., Hu, T., Liang, C., Long, H. L., Zhou, L., Song, W., Wu, Z. S., and Liu, J. W., "Direct Regeneration of Cathode Materials from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries using a Solid Phase Sintering Method," *RSC Adv.*, **7**(8), 4783-4790 (2017).
- Li, X., Zhang, J., Song, D., Song, D., Song, J., and Zhang, L., "Direct Regeneration of Recycled Cathode Material Mixture from Scrapped LiFePO₄ Batteries," *J. Power Sour.*, **345**, 78-84 (2017).

25. Song, W., Liu, J., You, L., Wang, S., Zhou, Q., Gao, Y., Yin, R., Xu, W., and Guo, Z., "Re-synthesis of Nano-structured LiFePO₄/graphene Composite Derived from Spent Lithium-ion Battery for Booming Electric Vehicle Application," *J. Power Sour.*, **419**, 192-202 (2019).
26. Wang, W. and Wu, Y., "An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China," *Resour., Conserv. Recycl.*, **127**, 233-243 (2017).
27. Yang, Y., Meng, X., Cao, H., Liu, C., Zhang, Y., and Sun, Z., "Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process," *Green Chem.*, **20**(13), 3121-3133 (2018).
28. Mahandra, H., and Ghahreman, A., "A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries," *Resour. Conserv. Recycl.*, **175**, 105883-105894 (2021).
29. Kumar, J., Shen, X., Li, B., Liu, H., and Zhao, J., "Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄," *Waste Manag.*, **113**, 32-40 (2020).
30. Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Yao, Y., Fan, E., Wu, F., and Chen, R., "A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries," *Waste Manag.*, **85**, 437-444 (2019).
31. Fan, E., Li, L., Zhang, X., Bian, Y., Xue, Q., Wu, J., Wu, F., and Chen, R., "Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**(8), 11029-11035 (2018).
32. Zhang, J., Hu, J., Liu, Y., Jing, Q., Yang, C., Chen, Y., and Wang, C., "Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO₄ Batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**(6), 5626-5631 (2019).
33. Liu, K., Liu, L., Tan, Q., and Li, J., "Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation," *Green Chem.*, **23**(3), 1344-1352 (2021).
34. Yue, X., Zhang, C., Zhang, W., Wang, Y., and Zhang, F., "Recycling phosphorus from spent LiFePO₄ battery for multifunctional slow-release fertilizer preparation and simultaneous recovery of Lithium," *Chem. Eng. J.*, **426**, 131311-131323 (2021).
35. Peng, D., Zhang, J., Zou, J., Ji G., Ye L., and Zhang, B., "Closed-loop regeneration of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries: A "feed three birds with one scone" strategy toward advanced cathode materials," *J. Clean. Prod.*, **316**, 128098-128109 (2021).
36. Gangaja, B., Nair, S., and Santhanagopalan, D., "Reuse, recycle, and regeneration of LiFePO₄ cathode from spent lithium-ion batteries for rechargeable lithium-and sodium-ion batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**(13), 4711-4721 (2021).
37. 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 LiFePO₄ Cathode," *Resour. Recycl.*, **31**(4), 40-48 (2022).
38. Li, H., Xing, S., Liu, Y., Guo, H., and Kuang, G., "Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 8017-8024 (2017).
39. Zheng, R., Zhao, L., Wang, W., Liu, Y., Ma, Q., Mu, D., Li, R., and Dai, C., "Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method," *RSC Adv.*, **6**, 43613-43625 (2016).
40. Cai, G., Fung, K., Ng, K., and Wibowo, C., "Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(47), 18245-18259 (2014).
41. Yang, Y., Zheng, X., Cao, H., Zhao, C., Lin, X., Ning, P., Zhang, Y., Jin, W., and Sun, Z., "A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation," *ACS Sustain. Chem.*, **5**, 9972-9980 (2017).
42. Bian, D., Sun, Y., Li, S., Tian, Y., Yang, Z., and Fan, X., "A novel process to recycle spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C hierarchical microflowers," *Electrochim. Acta*, **190**, 134-140 (2016).
43. Shin, E., Kim, S., Noh, J., Byun, D., Chung, K., Kim, H., and Cho, B., "A green recycling process designed for LiFePO₄ cathode materials for Li-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, **3**(21), 11493-11502 (2015).