

A study on the fabrication of lithium carbonation powder by gas-liquid reaction using ultrasonic energy

Dae-Weon Kim[†], Bo-Ram Kim and Hee-Lack Choi^{*}

Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering(IAE), Yongin 17180, Korea

^{*}Department of Material Science & Engineering, Pukyong University, Pusan 48513, Korea

(Received March 30, 2020)

(Revised April 1, 2020)

(Accepted April 2, 2020)

Abstract In the previous study, we reported the result to prepare lithium carbonate powder from various lithium-contained solution. Therefore, using the lithium hydroxide solution, it is conformed that the reaction could occur thermodynamically, and the recovery rate of lithium was 89.4%. In this study, we carried out the experiment to prepare lithium carbonate powder through gas-liquid reactions with lithium hydroxide solution and CO₂ gas using ultrasound energy. In case ultrasonic energy is applied to the reaction of lithium carbonate, the recovery rate of lithium at room temperature was approximately 83.8%, and the recovery rate of lithium was greatly increased to approximately 99.9% at 60°C reaction temperature. And when ultrasonic energy is not applied, the particle size of lithium carbonate powder was 7.7 μm in D50. But the particle size of lithium carbonate powder was significantly reduced to 8.4 μm in D50 under the influence of ultrasonic.

Key words Lithium recovery, Lithium carbonate, Lithium ion battery, Ultrasonic, Particle size

탄산리튬 분말 제조에 있어서 초음파 에너지를 적용한 기액반응에 관한 연구

김대원[†], 김보람, 최희락^{*}

고등기술연구원 신소재공정센터, 용인, 17180

^{*}부경대학교 재료공학과, 부산, 48513

(2020년 3월 30일 접수)

(2020년 4월 1일 심사완료)

(2020년 4월 2일 게재확정)

요약 기존 연구에서 본 연구자들은 여러 가지 리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬 분말 제조에 대하여 보고하였으며, 이 중에서 수산화리튬 용액과 CO₂ 가스와의 반응이 열역학적으로 탄산리튬 생성이 가능하고 89.4%의 회수율을 나타내었다. 본 연구에서는 수산화리튬 용액과 CO₂ 가스와 기액반응에 있어서 초음파에너지를 가하여 탄산리튬 분말을 제조하는 실험을 실시하였다. 실온에서 탄산리튬 생성 반응에 초음파를 가하였을 경우에 리튬의 회수율은 83.8%이었으며, 60°C에서 초음파를 가하면 99.9%로 회수율이 급격하게 증가되었다. 또한 초음파 에너지를 가하지 않을 경우의 입자 크기는 D50에서 약 87.7 μm이었으며, 초음파를 가한 경우에는 D50이 약 8.4 μm로 급격하게 감소하는 결과를 얻었다.

1. 서론

전통적으로 리튬화합물은 유리 및 세라믹 산업에 주요한 원료로서 사용되어 왔지만, 최근에는 리튬계 이차전지가 개발된 이후 친환경 자동차(EV: Electric Vehicle, HEV: Hybrid Electric Vehicle) 및 에너지 저장장치(ESS: Energy Storage System)용 리튬 기반의 전지 산업이 급

격히 확대됨에 따라 전지 내 양극활물질로 사용되는 리튬화합물(주요, 탄산리튬 및 수산화리튬)의 사용량도 크게 증가하고 있는 실증이다. POSRI Issue Report[1]에 의하면 전 세계 리튬의 수요는 탄산리튬 기준으로 약 25만 톤이었으나, 2025년에는 약 71만 톤으로 연평균 성장률 약 12% 이상으로 전망되고 있다.

일반적으로 리튬은 대부분 광석과 염호로부터 얻어지며, 최근에는 이차전지의 재활용을 통해 회수하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 본 저자들의 최근 연구[2]에서 리튬 함유 물질로부터 탄산리튬 회수에 대하여

[†]Corresponding author
E-mail: mdsimul@naver.com

자세히 언급하였으며, 다른 많은 연구자들도 보고하고 있다. 여러 가지 방법에 의한 탄산리튬 제조에 대한 최근의 연구로서는 Sun 등은 lithium bicarbonate(LiHCO_3)를 spray pyrolysis를 이용하여 200 nm의 primary 입자로 이루어진 4~9 μm 의 hollow sphere 형태의 탄산리튬을 제조하였다고 보고하였다[3]. Lu 등은 수산화리튬($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), 에탄올 및 이산화탄소를 원료로 하여 MMDM (Microfiltration Membrane Dispersion Microreactor)를 이용하여 30~150 nm의 나노입자를 제조하였다[4].

화학물질을 합성하는 연구에서 초음파를 적용하는 것은 액상에 조사된 초음파 파장으로 인해 생성된 국소적인 캐비테이션(cavitation)의 발생 및 소멸 시 발현되는 고온-고압이 화학반응에 영향을 미치게 된다. Mohandes 등은 silver vanadium oxide(SVO)를 제조하는 방법으로 다양한 용매와 계면활성제 및 초음파합성법의 영향에 대한 연구를 통하여 기존의 무기전구체의 사용 없이 초음파 합성법을 이용하여 SVO 나노 구조체를 제조하였다고 보고하였다[5]. 또한 Zak 등은 초음파합성법을 통해 모양과 균일성 및 순도를 제어하여 ZnO 나노 물질을 제조하는 연구를 보고하였다[6]. 그리고 다른 연구자들도 초음파를 활용한 연구로서 알루미늄, 수산화코발트, 퀴텡닷 나노입자의 합성 시 입자 크기에 대한 효과에 대하여 연구하였다. 그리고 Zhao 등은 이차전지 양극재 스크랩 침출물로부터 얻어진 10 g/L 탄산리튬 용액을 탄산나트륨과의 반응에 초음파를 이용하여 99.01%의 순도로 탄산리튬을 82.6% 회수할 수 있었다[7]. 그러나 탄산리튬 합성을 위한 탄산나트륨의 사용은 나트륨이 최종 탄산리튬의 불순물로서 영향을 미칠 수 있는 단점을 내포하고 있다.

본 논문에서는 탄산리튬을 제조하는데 있어 본 저자들이 발표[2]한 여러 종류의 리튬 함유 용액 중 가장 효율적이었던 수산화리튬 용액과 CO_2 가스와의 반응에 있어서 초음파 에너지를 가하였을 때 얻어진 탄산리튬 분말의 크기와 회수율에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

탄산리튬 분말을 제조하기 위한 기액반응을 이용하였으며, 기액반응에 적합한 원료로서는 리튬 함유 용액은 시약급 고상의 수산화리튬($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, JUNSEI, Japan)과 4N급의 CO_2 가스(JC gas, Korea)를 사용하였다. 또한, 기액반응 시 초음파 에너지는 Bandelin사 TiAl_6V_4 재질 프로브의 고출력 초음파기(Series 4000, Germany, Operating frequency; 20 kHz)를 이용하였다. Figure 1에 탄산리튬 분말을 제조하기 위한 흐름도를 나타내었으며, Fig. 2에 실험에 사용한 반응기의 모식도를 나타내었다.

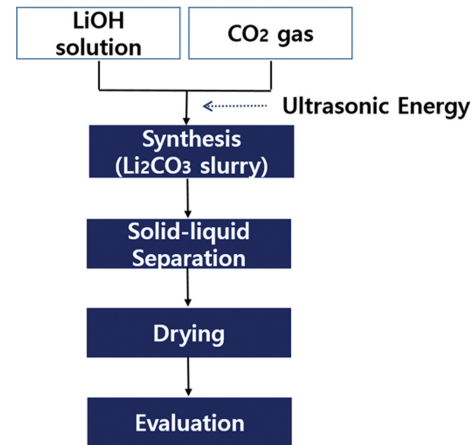


Fig. 1. Experimental flow chart for preparation of lithium carbonate powder from lithium hydroxide solution and CO_2 gas.

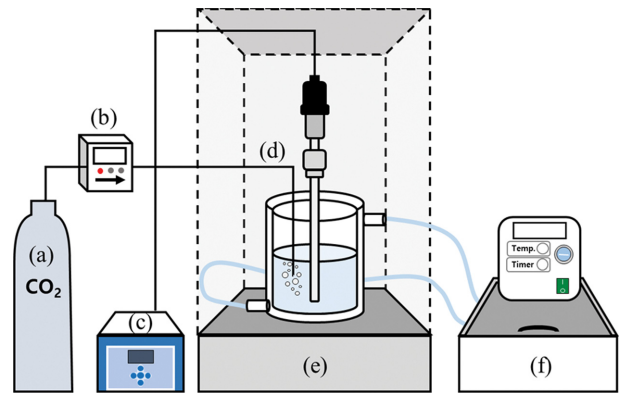


Fig. 2. Schematics for the reactor for preparation of lithium carbonate. ((a) CO_2 gas bombe, (b) MFC controller, (c) Ultrasonic generator, (d) Gas line, (e) Soundproof box, (f) Constant temperature water-bathing).

시약급 수산화리튬 고상 분말을 리튬 함량이 20 g/L가 되도록 계산하여 실온의 증류수에 용해하여 리튬 함유 용액을 제조하였으며, 제조된 수산화리튬 용액 100 ml에 CO_2 가스를 리튬 함량 대비 과량(약 1.8배)이 되도록 200 cc/min의 속도로 30분 동안 버블링하였다. 기액반응이 일어나는 동안에 실온 및 60°C 의 반응온도가 유지되도록 유리 재질의 이중반응기를 이용하였으며, Fig. 2와 같이 TiAl_6V_4 재질의 초음파 프로브를 이용하여 반응시간인 30분 동안 피크범위가 82 μm 에서 132 μm 의 진폭으로 조사하였다. 초음파를 조사한 기액반응 후 얻어진 탄산리튬 슬러리는 필터페이퍼(F1001, CHMLAB)를 이용하여 고액분리를 하였으며, 80°C 의 오븐에서 24시간 건조 후에 탄산리튬의 회수율을 계산하였다.

탄산리튬 분말의 회수율은 용액 속에 함유된 리튬이 이론적으로 탄산리튬이 되었을 때의 양 대비 반응 후 얻어진 탄산리튬의 비로서 계산하였으며, 식(1)에 나타내었다.

Recovery rate (%)

$$= \frac{\text{Amount of obtained Lithium Carbonate}}{\text{Amount of theoretical Lithium Carbonate}} \quad (1)$$

얻어진 탄산리튬 분말은 FE-SEM(Field emission scanning electron microscope, TESCAN, MIRA-3, Czech Republic)을 통해 입자의 형상을 확인하였으며, PSA(Particle size analyzer, Microtrac, Bluewave, USA)를 시행하여 입자의 사이즈 분포를 분석하였다. 또한, XRD(X-ray diffractometer, Shimadzu, XRD-6100, Japan)를 이용하여 상 분석을 실시하였으며, 탄산리튬 합성 시, pH 및 이온전도도는 Thermo Fisher Scientific(Orion Star A215, USA)사의 기기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 고상 시약급인 수산화리튬(LiOH·H₂O)을 증류수에 용해시켜 리튬용액을 제조하였으며, CO₂ 가스와의 기액반응에 초음파 에너지를 가함으로써 고상의 탄산리튬을 합성하였다. 수산화리튬용액과 CO₂ 가스와의 반응식은 식(2)과 같이 표현할 수 있다.



수산화리튬 용액의 pH는 약 12.3이었으며, 이때의 이온전도도는 319~338 mS/cm 범위에 있었으며, 수산화리튬 용액과 CO₂ 가스와의 반응은 온도에 따라 시간적 차이가 있지만 수 분 내에 반응이 일어나 탄산리튬의 분말이 생성되기 시작하였다. Table 1에 초음파 에너지 적용 유무에 따른 회수율을 나타내었다.

초음파 에너지를 가하지 않고 리튬용액과 CO₂ 가스와의 기액반응을 시킨 경우, 실온 및 60°C의 반응온도에서의 탄산리튬의 회수율은 약 69.8%와 약 89.4%이었다. 실온에서의 반응 전후 이온전도도는 초기 325 mS/cm에서 93 mS/cm로 변화하였으며, 수산화리튬 용액과 CO₂ 가스와의 반응성을 높이기 위하여 초기 반응온도를 약 60°C로 하여 동일한 조건에서 실험을 실시하였다. 초기 이온

Table 2

Results of particle size for Li₂CO₃ powder prepared from various conditions

	LiOH-RT	LiOH-60	LiOH-RT-UE	LiOH-60-UE
D10	54.7	52.5	2.5	3.6
D50	90.5	87.7	6.6	8.4
D90	141.6	135.3	51.1	19.0

전도도 값인 321 mS/cm은 온도가 상승함에 따라 급격히 상승하였지만, CO₂ 가스와의 반응으로 탄산리튬 분말이 생성됨에 따라 이온전도도는 낮아지기 시작해 30분 후에는 14 mS/cm으로 95.6%의 변화량을 나타내었다.

리튬용액과 CO₂ 가스와의 기액반응에 초음파 에너지를 가한 경우에서의 탄산리튬 회수율은 실온에서는 약 83.8%였지만, 60°C의 반응온도의 경우에는 99.9%로 이론상 회수율에 접근하였다. 이때의 가해진 초음파 에너지는 115~126 kJ이었으며, 60°C에서의 반응 시, 이온전도도는 338 mS/cm에서 11 mS/cm로 약 96.7%의 변화량을 나타내었다.

리튬 회수율을 살펴보면, 리튬용액과 CO₂ 가스와의 반응온도를 60°C로 하였을 때 회수율은 실온 대비 약 20.1% 증가하였으며, 초음파 에너지를 가하게 되면 실온 대비 약 11.7% 증가하였다. 이러한 결과는 초음파 에너지에 의하여 생성된 캐비테이션(Cavitation)의 성장/파괴되면서 순간적으로 발생한 고온 및 고압 상태가 핵생성에 필요한 활성화에너지의 극복의 기여로 물질 사이의 반응을 촉진시킨 효과에 기인한다고 판단된다. Park 등의 초음파 조사에 의한 감마 알루미늄 분말의 합성 및 특성에 관한 연구에서 원료인 활성화된 카올린 분말을 황산 수용액에서 초음파 조사에 의해 알루미늄 추출도는 약 15~50 wt% 증가하였다고 보고하였다[8]. 또한 Zhao 등은 이차전지 양극재 스크랩 침출물로부터 얻어진 탄산리튬 용액을 탄산나트륨과의 반응에 초음파를 이용할 경우, 리튬에 대한 회수율과 얻어진 분말의 순도 향상에 초음파가 용액에 확산될 때 캐비테이션이 생성되어 핵생성 및 핵생성율에 영향을 미친다고 하였다[7].

Table 2 및 Fig. 3에 리튬용액과 CO₂ 가스와의 기액반응에 초음파 에너지 적용 유무에 따른 입자크기와 분

Table 1
Recovery rate of Li₂CO₃ powder prepared according to the application of ultrasonic energy

Sample	Reaction temp. (°C)	Initial ionic conductivity (mS/cm)	Final ionic conductivity (mS/cm)	Ratio of initial/final ionic conductivity (%)	Recovery rate (%)	Applied ultrasonic energy (kJ)
LiOH-RT	RT	325	93	71.4	69.8	-
LiOH-60	60	321	14	95.5	89.4	-
LiOH-RT-UE	RT	319	105	67.1	83.8	126
LiOH-60-UE	60	338	11	96.7	99.9	115

*RT: Room Temperature, **UE: Ultrasonic Energy.

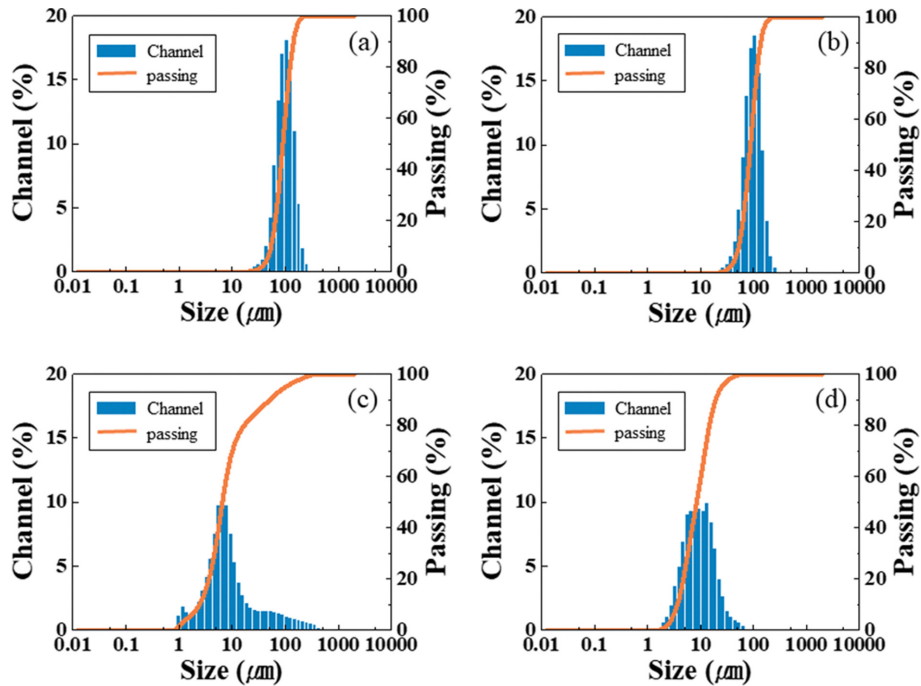


Fig. 3. Results of particle size distribution for Li_2CO_3 powder prepared from various conditions; (a) LiOH-RT, (b) LiOH-60, (c) LiOH-RT-UE, (d) LiOH-60-UE.

포에 대한 결과를 나타내었다. 초음파를 적용하지 않은 경우에는 반응온도와 관계없이 입자 크기 D50이 87.7~90.5 μm 범위에 있었으나, 초음파를 적용한 경우에는 입자 크기 D50이 6.6~8.4 μm 범위로 약 10배 이상 감소한 것으로 분석되었다. 이러한 결과는 일반적인 리튬용액과 CO_2 가스와의 기액반응에 비하여 강력한 초음파 에너지를 가한 결과 입자의 미세화와 분산성 측면에서 입자 크기 및 분포에 영향을 끼친 결과로 판단된다. 일반적으로 용액 내에 초음파 에너지를 가함에 따라 초음파 에너지로 인한 캐비테이션이 발생하여 이때 생성된 기포의 성장/파열에 따른 효과와 연관을 지어서 생각할 수 있다. 즉 초음파에 의해 공급된 추가 에너지가 핵생성을 쉽게 함에 따라 증가된 핵수에 의해 결정성상이 억제된 것으로 판단된다.

Byun 등의 연구한 수산화코발트의 초음파 폴리올 합성에 있어서 수산화코발트 분말을 용매 및 환원제로서 디에틸렌글리콜(Diethylene glycol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$)로 폴리올 합성 시 초음파 분산기(20 kHz, SONIC & MATERIALS)를 이용한 경우, 입자 크기가 1,190 nm에서 97 nm로 입자가 미세화가 되었다고 보고하였다[9]. 또한 Zhao 등은 이차전지 양극재 스크랩 침출물로부터 얻어진 탄산리튬 용액을 탄산나트륨과의 반응에 초음파를 이용할 경우, 생성된 탄산리튬의 입자의 크기와 입자 크기 분포가 줄어들었다고 보고하였으며[7], 이는 초음파로 인한 결정학적 과정(sonofragmentation - shape modification - deagglomeration)의 영향이라고 하였다.

초음파 에너지를 적용하였을 때 생성되는 탄산리튬 분말의 입자 크기 분포가 급격하게 작아진 결과에 따라 그 형상을 살펴보기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 초음파 에너지를 가하지 않은 경우에는 실온에서 합성한 탄산리튬 분말의 형상은 입자 크기 분포 결과와 같이 다양한 크기의 판상형 입자가 생성된 반면, 60°C에서 생성된 탄산리튬 분말의 형상은 각기둥 모양이 뭉쳐져 있는 형상으로 존재하였다. 초음파 에너지를 가한 경우에는 실온에서 합성한 탄산리튬 분말의 형상은 입자가 매우 작아진 판상형 입자로 존재하였으며, 60°C에서 생성된 탄산리튬 분말의 형상은 작아진 각기둥 모양이 응집된 형상으로 존재하였다. 초음파 유무와 상관없이 실온에서는 판상형 입자가 생성되었고, 60°C에서 합성된 탄산리튬의 분말은 각기둥 형태의 입자가 생성되었다. 또한 입자 크기 분포의 결과와 같이 초음파 에너지의 영향은 온도에 관계없이 입자의 형태가 매우 작아졌음을 확인하였다. Zhao 등은 이차전지 양극재 스크랩 침출물로부터 얻어진 탄산리튬 용액을 70°C의 반응온도에서 탄산나트륨과의 반응에 초음파 유무에 상관없이 제조된 탄산리튬의 형상은 판상형이었으며, 초음파에 조사에 의해 입자가 작아졌음을 보고하였다[7]. 본 연구와의 차이점은 탄산화 반응에서 사용한 CO_2 가스에 의해 합성된 경우에 있어서 실온에서 합성한 경우에는 판상형이었지만, 60°C의 조건에서는 각기둥 형상을 나타냈다. 그러나 탄산나트륨에 의해 합성된 탄산리튬 분말은 판상의 모양으로 나타났으나,

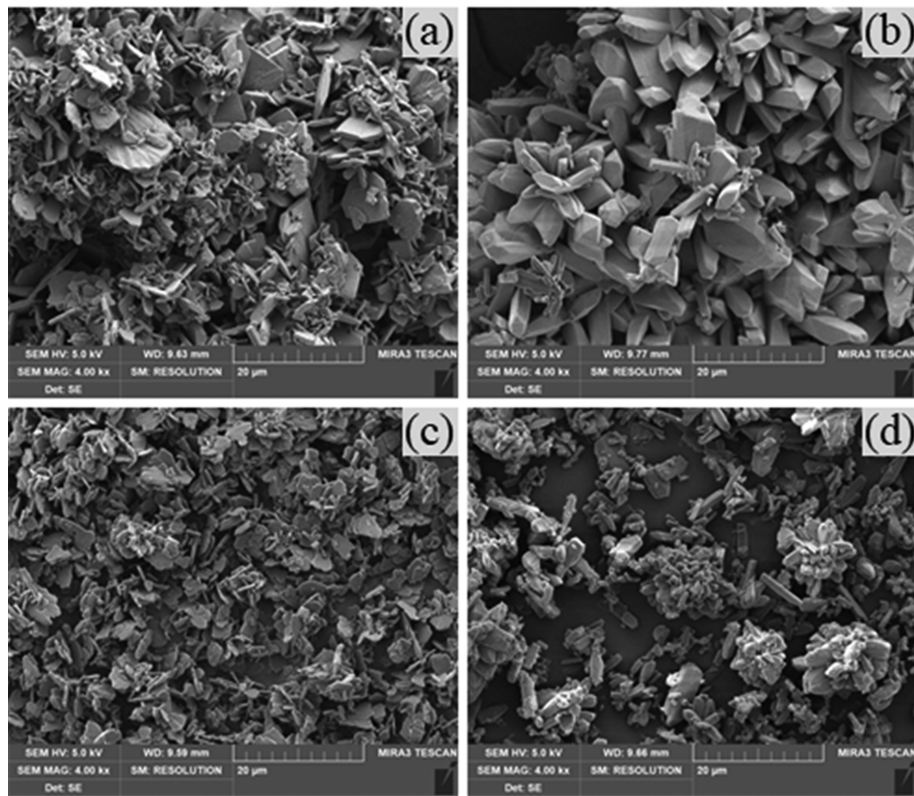


Fig. 4. SEM images for Li_2CO_3 powder prepared from reaction of LiOH solution and CO_2 gas according to various conditions ((a) LiOH-RT, (b) LiOH-60, (c) LiOH-RT-UE, (d) LiOH-60-UE).

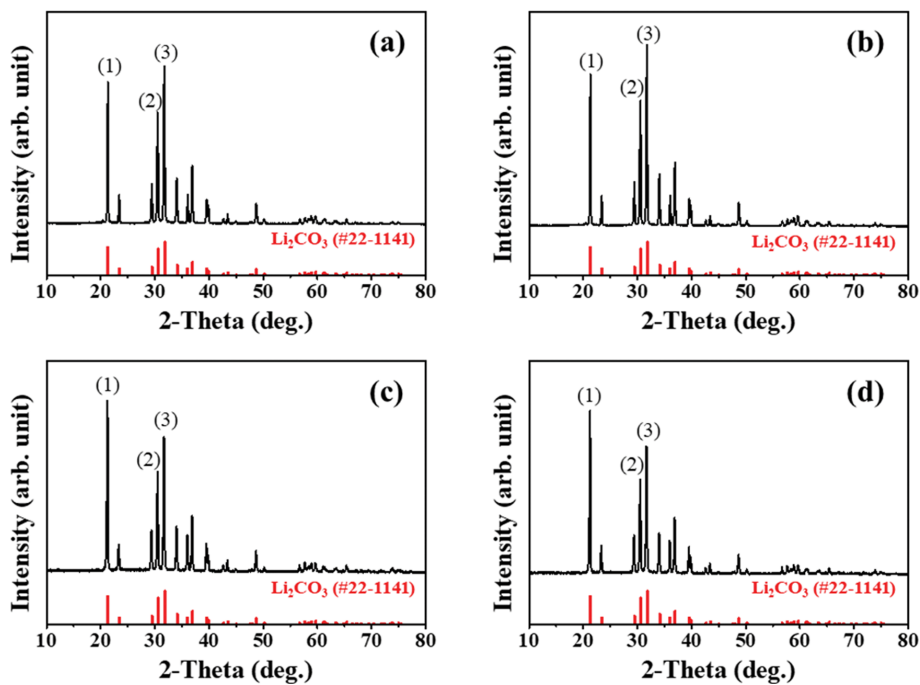


Fig. 5. XRD spectra for Li_2CO_3 powder prepared from reaction of LiOH solution and CO_2 gas according to various conditions ((a) LiOH-RT, (b) LiOH-60, (c) LiOH-RT-UE, (d) LiOH-60-UE).

초음파의 영향으로 입자 크기는 동일하게 작아지는 결과를 얻었으며, 이는 초음파에 의해 핵생성을 쉽게 함에

따라 증가된 핵수에 의해 결정성장이 억제된 결과로 판단된다.

Figure 5에 수산화리튬 용액을 이용하여 제조한 탄산리튬 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 문헌 검색 결과 Li_2CO_3 (#22-1141)의 결정상과 일치하였다. Li_2CO_3 의 주피크는 Fig. 5에 나타난 것과 같이 3개로 확인할 수 있으며, (1)은 21.32° , (2)는 30.61° , (3)은 31.79° 이다. 초음파를 조사하지 않은 시료의 경우 31.79° 에서 최대 강도의 피크가 나타나는 반면 초음파를 조사한 시료의 최대 강도의 피크는 21.32° 로 확인되었다. 21.32° 의 면지수(hkl)는 (-110)이며, 31.79° 의 면지수는 (002)이다. 따라서 초음파를 조사함에 의해 미립화됨에 따라 입자가 성장하는 면이 (-110)면에서 (002)면으로 변경된 결과를 얻었다.

4. 결 론

본 실험에서는 수산화리튬 용액과 CO_2 가스를 이용한 기상-액상 반응에 초음파 에너지를 가하여 탄산리튬 분말을 제조하는 실험을 실시하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 수산화리튬 용액과 CO_2 가스와 직접적 반응에 있어서 초음파 에너지를 이용한 경우, 실온에서의 탄산리튬의 회수율은 약 83.8%였으며, 60°C 에서는 약 99.9%의 결과를 얻었다. 이는 초음파 에너지에 의해 실온에서는 약 20.1%, 60°C 에서는 약 11.7% 증가되는 효과를 얻을 수 있었다.

2) 또한, 초음파 에너지의 적용에 따라 입자 크기는 D50이 $6.6\ \mu\text{m}\sim 8.4\ \mu\text{m}$ 범위로 약 10배 이상 감소하였으며, 이는 입자 크기 분포의 결과에서도 확인한 차이를 나타내었다.

3) 초음파 에너지에 의해 입자 크기 및 형상에 대하여 SEM 결과에 따르면, 입자 크기 분포의 결과와 같이 작아진 입자를 관찰할 수 있었으며, 형상은 실온에서 합성한 경우에는 판상형의 모양이 60°C 에서는 각기둥 모양이 관찰되었다.

4) XRD 분석결과 제조한 분말 모두 조건에 상관없이 Li_2CO_3 의 결정상과 일치하였으며, 초음파 조사 유무에 따라 최대 강도 피크 위치에서 차이를 보였다. 따라서 초음파를 조사하는 것은 입자 성장면에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

결론적으로, 리튬함유 용액으로부터 CO_2 가스와의 반응 시 초음파 유무에 따라 탄산리튬을 제조하였으며, 초음파를 조사함으로써 입자 사이즈가 감소되고 리튬 회수율이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 초음파에 의해 공급된 에너지가 핵생성을 쉽게 함에 따라 입자의

성장을 억제하여 평균 입자 사이즈가 감소되었으며 많은 핵생성으로 회수율도 증가되었다고 판단된다.

본 연구에서는 리튬 함유 용액으로부터 탄산리튬 제조 시 초음파 조사의 영향을 알아보았으며, 다음 연구를 통하여 리튬용액의 탄산화반응 최적화에 대한 보고를 실시할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가평가원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(청정생산기반산업공생기술개발사업 No. 20004128).

References

- [1] Y. Oh, "Forecast of Supply and Demand for Lithium in 2025", Report of POSRI Issue Report, 2018.
- [2] D.W. Kim, J.R. Park, N.K. Ahn, G.M. Choi, Y.H. Jin and J.K. Yang, "A review on the recovery of the Lithium carbonate powders from Lithium containing substances", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 29 (2019) 91.
- [3] Y. Sun, X. Song, J. Wang and J. Yu, "Preparation of Lithium carbonate hollow spheres by spray pyrolysis", Cryst. Res. Technol. 46 (2011) 173.
- [4] Y. Lu, Y. Liu, C. Zhou and G. Luo, "Preparation of Li_2CO_3 nanoparticles by carbonation reaction using a microfiltration membrane dispersion microreactor", Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 11015.
- [5] F. Mohandes and M. Salavati-Niasari, "Sonochemical synthesis of silver vanadium oxide micro/nanorods: Solvent and surfactant effects", Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) 354.
- [6] A.K. Zak, W.H.A. Majid, H.Z. Wang, R. yousefi, A.M. Golshikh and Z.F. Ren, "Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures", Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) 395.
- [7] C. Zhao, Y. Zhang, H. Cao, X. Zheng, T.V. Gerven, Y. Hu and Z. Sun, "Lithium carbonate recovery from Lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation", Ultrasonics Sonochemistry 52 (2019) 484.
- [8] H. Park, J. Park, B. Kim, S. Lee, J. Kim and S. Park, "A study for the synthesis and characterization of γ -alumina powder by ultrasonic irradiation", J. Korean Ceramic Society 38 (2001) 921.
- [9] J. Byun, M. Choi, C. Shim, J. Kim and Y. Kim, "The fabrication of cobalt nanopowder by sonochemical polyol synthesis of cobalt hydroxide and magnetic separation method", J. Korean Powder Metall. Inst. 22 (2015) 39.