

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0089005
(43) 공개일자 2025년06월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)
C22B 5/04 (2006.01) *C22B 7/00* (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 3/44 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2023-0178445
(22) 출원일자 2023년12월11일
심사청구일자 2023년12월11일
- (71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
이종현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
넬시시안 하이크
대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8, 101호(봉명동, 그랜드빌)
최우석
대전광역시 유성구 문화원로 80, 1311호 (봉명동, 봉명정환드리미아)
- (74) 대리인
특허법인오암

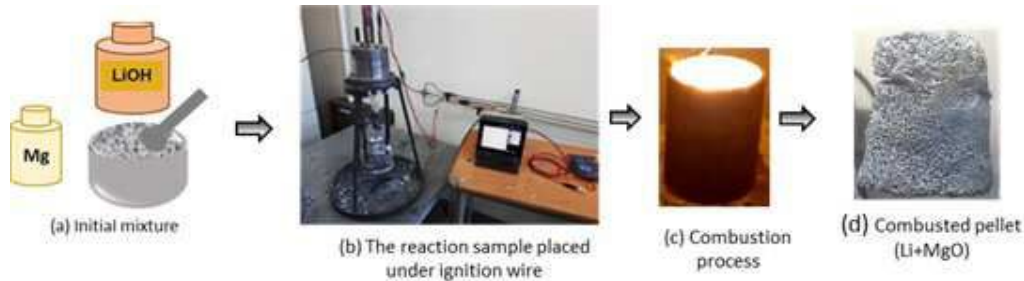
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법

(57) 요약

본 발명의 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법은 a) 리튬화합물과 금속환원제의 혼합물을 제조하는 단계, b) 상기 혼합물을 압축하여 아르곤가스 분위기에서 연소하여 반응 생성물을 제조하는 단계 및 c) 상기 반응 생성물을 금속 리튬(Li)의 녹는점 이상의 끓는점을 가지는 고비점 유체에 담그어 리튬을 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 5/04 (2013.01)

C22B 7/005 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415181095
과제번호	20019032
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	이차전지 스크랩 블랙파우더로부터 친환경 신공법을 활용한 순도 99% 이상 리튬계
양극재 원료 2kg/batch급 제조기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	주식회사 연화신소재
연구기간	2022.04.01 ~ 2026.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 리튬화합물과 금속환원제의 혼합물을 제조하는 단계;
- b) 상기 혼합물을 압축하여 아르곤가스 분위기에서 연소하여 반응 생성물을 제조하는 단계; 및
- c) 상기 반응 생성물을 금속 리튬(Li)의 녹는점 이상의 끓는점을 가지는 고비점 유체에 담그어 리튬을 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고비점 유체는 200℃ 이상의 끓는 점을 가지고, 리튬에 불활성인 유체인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고비점 유체는 미네랄 오일, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물 중 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 아르곤가스 분위기에서 250 내지 300℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 고비점 유체의 증발을 방지하도록 밀봉된 오토클레이브에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계는, 상기 혼합물의 일단을 점화하여 자전연소합성법으로 반응시켜 반응 생성물을 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 아르곤압력은 0.1 내지 5.0 MPa인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 b) 단계 이후, 펠렛 형태의 상기 반응 생성물을 파쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬화합물은 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(Li₂CO₃), 염화리튬(LiCl) 및 플루오르화리튬(LiF) 중 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속환원제는 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 칼슘-마그네슘 합금(CaMg₂) 중 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 수산화리튬(LiOH)과 상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말의 몰 비는 1:0.5 내지 1:1 인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 리튬화합물의 평균 입도는 10 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 금속환원제의 평균 입도는 50 내지 250 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 제조방법에 관한 것으로 리튬화합물 및 금속환원제를 연소한 후 고비점 유체를 이용하여 리튬을 분리할 수 있는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 고순도의 리튬 금속을 생산하는 산업적인 방법은 400 내지 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 LiCl-KCl 공용의 염화리튬(LiCl) 성분을 전기분해하는 것이다. 관련된 전기화학 반응은 다음과 같다.

[0003] Cathode reaction: $\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$ (1)

[0004] Anode reaction: $\text{Cl}^{-} - \text{e}^{-} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2$ (2)

[0005] Net reaction: $\text{LiCl} \rightarrow \text{Li} + 1/2\text{Cl}_2$ (3)

[0006] 이는 리튬(Li)이 액체 형태의 음극에서 Li^{+} 이온의 전기 환원을 통해 얻어지는 것을 의미한다. 양극에서 생성된 염소 가스($1/2\text{Cl}_2$)는 바람직하지 않으며 가능한 피해야 할 사항이다. 다음과 같이 수산화리튬(LiOH)의 전기분해를 기반으로 한다.

[0007] $2\text{LiOH} \rightarrow 2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $E^{\Phi} = 2.87 \text{ V}$ (4)

[0008] 염화리튬(LiCl)의 전압보다 훨씬 낮다. 그러나, 수산화리튬(LiOH)에는 식 (4)에서 알 수 있듯이 전기분해의 양극 공정에는 여러 전자가 포함되고 약간 복잡한 두 개의 부산물이 방출된다. 더욱이, 전기분해에 의해 생성된 임의의 리튬(Li)은 수산화리튬(LiOH)과 쉽게 반응하여 산화리튬(Li_2O)을 형성하기 때문에 리튬 금속은 수산화리튬(LiOH) 함유 염으로부터 직접 전해 채취할 수 없는 것이 예상된다.

[0009] $\text{Li} + \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2$; $\Delta G = -96.9 \text{ kJmol}^{-1}$ (5)

[0010] 탄산리튬(Li_2CO_3)의 분해 전압은 도 1 에 도시된 바와 같이 염화리튬(LiCl)보다 낮으며, 탄산리튬(Li_2CO_3)이 금속 리튬(Li) 생산을 위한 원료가 될 수 있다면 바람직하다.

[0011] $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2$; $E^{\Phi} = 3.14 \text{ V}$

[0012] 그러나 탄산리튬(Li_2CO_3) 역시 수산화리튬(LiOH)과 유사한 문제에 직면해 있다. 즉, CO_3^{2-} 음극 주변은 Li^{+} 환원과 거의 동일한 전위에서 리튬(Li)과 반응할 수 있지만, 나트륨(Na)과 칼륨(K)을 각각의 탄산염에서 전해 채취하는 경우에는 발생하지 않는다. 이러한 결과는 배터리가 심하게 방전되었을 때 Li- CO_2 배터리에서 관찰되는 것과 일치한다.

[0013] $\text{CO}_3^{2-} + 6\text{Li} + 4\text{e}^{-} \rightarrow \text{C} + 3\text{Li}_2\text{O}$ (6)

[0014] 리튬화합물의 고온 열분해는 리튬(Li) 금속을 생산하는 또 다른 접근법이다. 플라즈마 열분해를 통해 염화리튬(LiCl)으로부터 리튬(Li) 금속 생산이 보고되고 있으나, 단일 패스에서 리튬(Li)의 생산 수율은 약 60%였다. 현재 공정은 고온, 고진공, 낮은 에너지 효율 및 염소(Cl_2)와 같은 독성 부산물로 인하여 규모 확대가 어렵다는 문제를 가지고 있다.

[0015] 리튬화합물의 열화학적 환원 접근법은 리튬화합물에서 리튬(Li)을 교환하기 위해 더 저렴한 원소를 사용하고 열

역학적 단점을 극복하기 위해 고온을 사용하는 데 있다.

[0016] 탄소, 마그네슘, 알루미늄, 규소, 수소, 철 또는 탄화칼슘을 비롯한 다양한 원소 및 화합물이 환원제로 사용되었으며, 사용된 리튬화합물은 산화리튬 및 수산화리튬이다.

[0017] $\text{Li}_2\text{O} + \text{xM} \rightarrow 2\text{Li} + \text{MxO}$; ($\text{M} = \text{C}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{FeSi}, \text{H}_2$) (7)

[0018] $2\text{Li}_2\text{O} + \text{MC}_2 \rightarrow \text{Li} + 2\text{CO} + \text{M}$; ($\text{M} = \text{Ca or Fe}$) (8)

[0019] $6\text{LiOH} + \text{C} \rightarrow 2\text{Li} + 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2$ (9)

[0020] $2\text{LiOH} + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{Li} + 2\text{MgO} + \text{H}_2$ (10)

[0021] $2\text{LiOH} + \text{Al} \rightarrow \text{Li} + \text{LiAlO}_2$ (11)

[0022] 위의 모든 반응에는 0.01Torr 미만의 낮은 진공과 900 내지 1600℃의 고온이 필요하다. 또한, 이러한 방법에는 각각의 단점이 있다. 탄소열 반응에서 부산물인 일산화탄소(CO)는 부반응을 일으키고 제품을 오염시킬 수 있다. 마그네슘(Mg)을 환원제로 사용할 경우, Li-Mg 합금을 형성하는 경향으로 인해 고순도 리튬(Li)을 얻기가 어려웠다. 또한, 환원제로 수소를 사용하는 경우에도 수소화리튬(LiH) 불순물이 존재하였다. 실리콘과 알루미늄을 사용하는 경우 리튬실리케이트와 리튬알루미늄에이트의 부산물로 인해 생산 수율이 낮다.

[0023] 기존의 배터리 재활용 공정은 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(Li_2CO_3) 등의 리튬화합물 형태로 회수 중이나 리튬 금속을 전극으로 사용하는 차세대 이차전지가 상용화되었을 때 리튬 금속의 수요는 지금보다 더욱 높아질 것으로 예상되며 이에 따라 배터리 재활용 공정의 최종 산출물인 리튬화합물을 대상으로 리튬 금속의 회수 기술 개발이 필요하다.

[0024] 따라서 전술한 문제를 해결하기 위한 고순도의 리튬 금속을 생산하기 위한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0025] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허번호 제10-1792753호

(특허문헌 0002) 2. 한국등록특허번호 제10-1438272호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명의 목적은 리튬화합물 및 금속환원제를 연소한 후 고비점 유체를 이용하여 리튬을 분리할 수 있는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0027] 본 발명의 일 실험예에 따른 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법은 a) 리튬화합물과 금속환원제의 혼합물을 제조하는 단계, b) 상기 혼합물을 압축하여 아르곤가스 분위기에서 연소하여 반응 생성물을 제조하는 단계 및 c) 상기 반응 생성물에 포함된 리튬 및 금속환원제 화합물을 금속 리튬(Li)의 녹는점 이상의 끓는점을 가지는 고비점 유체를 이용하여 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 고비점 유체는 200℃ 이상의 끓는 점을 가지고, 리튬에 불활성인 유체일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 고비점 유체는 미네랄 오일, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 c) 단계는 아르곤가스 분위기에서 250 내지 300℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

- [0031] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 c) 단계는 상기 고비점 유체의 증발을 방지하도록 밀봉된 오토클레이브에서 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 b) 단계는, 상기 혼합물의 일단을 점화하여 자전연소합성법으로 반응시켜 반응 생성물을 제조할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 b) 단계의 아르곤압력은 0.1 내지 5.0 MPa일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 b) 단계 이후, 펠렛 형태의 상기 반응 생성물을 파쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 리튬화합물은 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(Li₂CO₃), 염화리튬(LiCl) 및 플루오르화리튬(LiF) 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 금속환원제는 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 칼슘마그네슘 합금(CaMg₂) 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 수산화리튬(LiOH)과 상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말의 몰 비는 1:0.5 내지 1:1 일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 리튬화합물의 평균 입도는 10 내지 100 μm 일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실험예에 따른 상기 금속환원제의 평균 입도는 50 내지 250 μm 일 수 있다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명의 리튬 금속 제조방법은 리튬화합물 및 금속환원제를 연소한 후 고비점 유체를 이용하여 리튬을 분리할 수 있는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법에 관한 것이다.
- [0042] 특히, 대기압 300℃ 이하의 온도에서 리튬을 분리할 수 있으며, 고온 및 진공 조건과 복잡한 장비 없이 간단한 방식으로 리튬 금속을 효율적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명의 일실험예에 따른 연소-환원 과정의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실험예에 따른 (a) LiOH-Mg 시스템의 온도-시간 프로파일, (b) 반응 생성물의 XRD 패턴 및 (c, d) 반응 생성물의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일실험예에 따른 (a) 고비점 유체 표면의 리튬(Li) 방울 및 (b) 리튬(Li) 금속의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실험예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실험예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실험예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.
- [0045] 또한, 각 실험예의 도면에 나타나는 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다.
- [0046] 본 발명에 따른 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법은 a) 혼합물 제조 단계, b) 반응 생성물 제조 단계 및 c) 반응 생성물 분리 단계를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 a) 혼합물 제조 단계는 리튬화합물과 금속환원제의 혼합물을 제조하는 단계이다. 상기 리튬화합물은 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(Li₂CO₃), 염화리튬(LiCl) 및 플루오르화리튬(LiF) 중 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 상기 금속환원제는 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말일 수 있다. 상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말은 마

그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 칼슘마그네슘 합금(CaMg₂) 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

- [0048] 상기 수산화리튬(LiOH)과 상기 알칼리토금속 또는 이의 합금 분말의 몰 비는 1:0.5 내지 1:1 일 수 있다. 특히, 상기 수산화리튬(LiOH)과 마그네슘(Mg)의 몰 비는 1:1이고, 상기 수산화리튬(LiOH)과 칼슘(Ca)의 몰 비는 1:1이고, 상기 수산화리튬(LiOH)과 칼슘마그네슘 합금(CaMg₂)의 몰 비는 1:0.67일 수 있다. 상기 리튬화합물은 0.5 내지 300 μm 범위의 크기를 가지며, 평균 입도는 10 내지 100 μm 일 수 있으며, 상기 금속환원제는 50 내지 500 μm 범위의 크기를 가지며, 평균 입도는 50 내지 250 μm 일 수 있다.
- [0049] 리튬(Li)의 주요 공급원은 사용한 리튬 이온 배터리(LiB) 에서 과생된 수산화리튬(LiOH) 분말이다. 수산화리튬(LiOH) 분말을 알칼리토금속(EAM-Ca, Mg) 또는 합금(CaMg₂) 분말과 혼합한다.
- [0050] 상기 b) 반응 생성물 제조 단계는 상기 혼합물을 압축하여 아르곤가스 분위기에서 연소하여 반응 생성물을 제조하는 단계이다. 상기 혼합물의 일단을 점화하여 자전연소합성법으로 반응시켜 반응 생성물을 제조할 수 있다.
- [0051] 또한, 아르곤압력은 0.1 내지 5.0 MPa일 수 있다. 상기 아르곤 압력이 0.1 MPa 미만인 경우 환원된 리튬(Li)이 기회되어 증발하거나 산화마그네슘(MgO)과 반응하여 산화리튬(Li₂O) 혹은 리튬-마그네슘 산화물을 생성할 수 있다. 상기 아르곤 압력이 증가함에 따라 리튬(Li)의 기화 온도는 증가하나 반응물의 수소화리튬(LiH) 농도 또한 증가하여 5 MPa 초과 범주에서 공정 수율이 10% 미만을 가진다.
- [0052] 특히, 상기 아르곤 압력이 줄어들수록 수소화리튬(LiH)의 형성이 억제되어 회수율이 증가하지만 리튬(Li)의 기화로 인해 1 MPa 내지 2 MPa의 기압 범위가 바람직하다.
- [0053] 생성된 혼합물은 금속 겹으로 압축된 후 연소실 내부에 배치된다. 아르곤가스 분위기에서 혼합물이 압축된 성형체는 연소되어 리튬(Li)과 금속산화물(MgO, CaO)을 함유한 반응 생성물이 생성된다.
- [0054] 자전연소합성법은 고온 반응로가 필요없고, 추가의 열원이 필요하지 않으며 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 장점이 있다. 상기 b) 단계 이후, 펠렛 형태의 상기 반응 생성물을 파쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다. 연소 과정에서 얻은 스폰지 형태의 연소된 펠렛을 밀리미터 크기의 조각으로 파쇄할 수 있다.
- [0055] 상기 c) 반응 생성물 분리 단계는 상기 반응 생성물을 고비점 유체에 담그어 리튬을 분리하는 단계이다.
- [0056] 상기 고비점 유체는 금속 리튬(Li)의 녹는점 이상의 끓는점을 가지고, 리튬에 불활성인 유체일 수 있다. 본 발명에서 고비점 유체는 200℃ 이상의 끓는 점을 가진다. 특히, 상기 고비점 유체는 미네랄 오일, 실리콘 오일 및 이들의 혼합물 중 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 바람직하게, 상기 고비점 유체가 300℃ 초과 끓는점을 가질 수 있다.
- [0057] 300℃ 이하의 끓는점을 가지는 고비점 유체라 하더라도, 가열과정에서 유체 스스로 가압되며 끓는점이 상승하는 응축 튜브를 사용하면 300℃ 이상의 가열이 가능하다.
- [0058] 또한, 상기 분리 단계에서 리튬(Li)의 녹는점 이상 250℃ 미만으로 가열되는 경우, 250 내지 300℃의 온도에서 수행하는 경우보다 공정 수율이 낮지만 리튬(Li)의 회수는 가능하다.
- [0059] 바람직하게, 250 내지 300℃의 높은 온도 범위에서 상기 분리 단계를 진행하여 높은 공정 수율을 가질 수 있다.
- [0060] 특히, 상기 실리콘 오일은 디메틸 실리콘 오일의 메틸기의 일부를 페닐기로 치환한 메틸페닐계 실리콘 오일일 수 있다. 페닐기의 함유량이 많이 내열성을 향상시킬 수 있으며, 300℃를 초과하는 끓는 점을 가져 분리공정 중에 250 내지 300℃의 온도 범위에서도 증발을 최소화하여 분리공정을 실시할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 고비점 유체의 밀도는 산화마그네슘(MgO)의 밀도 보다 크고 리튬(Li)의 밀도 보다 작을 수 있다. 밀도 차에 의해 액상 리튬(Li)과 산화마그네슘(MgO)이 분리될 수 있다. 상기 고비점 유체의 밀도가 리튬(Li) 및 산화마그네슘(MgO)의 밀도보다 크거나 작은 경우는 리튬(Li)과 산화마그네슘(MgO)이 모두 상기 고비점 유체에 뜨거나 가라앉아 액상 리튬(Li)과 산화마그네슘(MgO)이 분리될 수 없다. 액상의 리튬(Li)과 산화마그네슘(MgO)이 분리되지 않고 같은 층에 존재하는 경우 산화리튬(Li₂O)을 형성하거나 리튬-마그네슘 산화물을 형성할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 고비점 유체의 점도는 25℃에서 400cSt 이하일 수 있다. 점도가 높은 경우, 상기 반응 생성물을 상기 고비점 유체에 담글 때 기포가 발생하며 그 기포로 인해 리튬이 산화될 수 있다.

- [0063] 상기 고비점 유체는 300℃ 초과하는 끓는 점을 가지는 리튬(Li)과 반응하지 않는 오일일 수 있다. 상기 c) 반응 생성물 분리 단계는 아르곤가스 분위기에서 250 내지 300℃의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 상기 고비점 유체의 증발을 방지하도록 밀봉된 오토클레이브에서 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 고비점 유체가 300℃ 이하의 끓는점을 가지는 경우, 상기 c) 반응 생성물 분리 단계는 응축 튜브를 포함하는 가열장치에서 수행할 수 있다. 응축 튜브를 사용하면 가열과정에서 유체 스스로 가압되며 끓는점이 상승하여 300℃ 이상의 가열이 가능하다.
- [0065] 연소된 반응 생성물을 250 내지 300° C 범위의 온도에서 고비점 오일과 아르곤압력을 활용하여 응축 튜브를 포함하는 가열장치 또는 스테인리스 스틸 오토클레이브 내에서 리튬(Li)을 분리한다. 액체 리튬(Li)을 금속 산화물 상으로부터 효과적으로 분리할 수 있다.
- [0066] 특히, 고비점 유체를 사용한 리튬 분리 방법은 대기압 300℃ 이하의 온도에서 리튬을 분리할 수 있으며, 고온 및 진공 조건과 복잡한 장비 없이 간단한 방식으로 리튬 금속을 효율적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0067] 이하, 본 발명의 제조에 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조에 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0068] **실험방법**
- [0069] 도 1은 본 발명의 일실험예에 따른 연소-환원 과정의 개략도이다. 도 1(a)와 같이, 폐기된 리튬 이온 배터리에서 얻은 수산화리튬(LiOH)분말은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 또는 칼슘-마그네슘 합금(CaMg₂) 분말과 1:1 내지 0.67 몰비로 결합된다. 이 혼합물을 스테인레스 스틸컵에 수동으로 압축한다. 도 1(b)와 같이, 반응 혼합물이 담긴 컵을 연소실 내에 배치하고 전기 가열 필라멘트를 사용하여 국부적으로 점화한다. 이 공정은 0.5 내지 2.0 MPa 범위의 아르곤가스 분위기에서 수행된다.
- [0070] 도 1(c)와 같이, 수산화리튬(LiOH) 및 알칼리토금속(EAM, earth alkali metal)의 혼합물의 상부에 국부적으로 점화 후 자전연소합성법으로 상부에서 하부로 연소가 진행된다. 도 1(d)는 연소된 펠렛이다. 연소 반응 후에도 샘플의 중량이 변하지 않고 유지되며, 이는 모든 리튬(Li) 금속이 샘플 내에 유지되는 것을 나타낸다.
- [0071] 도 2는 본 발명의 일실험예에 따른 (a) LiOH-Mg 시스템의 온도-시간 프로파일, (b) 반응 생성물의 XRD 패턴 및 (c, d) 반응 생성물의 SEM 현미경 사진이다.
- [0072] 도 2(a)와 같이, LiOH-Mg 시스템의 열전대에 의해 모니터링되는 연소 파동의 온도는 1200 내지 1250℃에 달한다. 도 2(b)와 같이, 전체 연소 과정은 10초 미만 동안 지속되며 연소 파동 전파 속도는 0.4cm/s이다. XRD 분석에서는 리튬(Li) 피크가 XRD 분석으로 검출하기 어렵기 때문에 산화마그네슘(MgO) 피크의 존재만 나타난다.
- [0073] 도 2(c)와 같이, 반응 샘플의 SEM 현미경 사진은 생성물이 큰 용융 응집체로 구성되어 있음을 보여준다. 도 2(d)와 같이, 이러한 집합체는 일반적으로 용융된 리튬(Li) 및 산화마그네슘(MgO) 입자라는 두 가지 유형의 구성요소로 구성된다.
- [0074] 도 3은 본 발명의 일실험예에 따른 (a) 고비점 유체 표면의 리튬(Li) 방울 및 (b) 리튬(Li) 금속의 XRD 패턴이다. 산화마그네슘(MgO)로부터 리튬(Li) 금속을 분리하는 것이 목적으로 처음에는 아르곤 분위기 하에서 반응 샘플을 작은 조각으로 분쇄한다.
- [0075] 이어서, 이들 조각을 스테인레스 스틸 오토클레이브에 넣고 고비점 유체인 오일에 담근다. 오토클레이브를 단단히 밀봉한 다음 300° C로 설정된 실험실 오븐에 넣는다. 가열 과정이 진행됨에 따라 리튬(Li) 방울이 분리되어 오일 표면에 축적된다.
- [0076] 도 3(a)와 같이, 이 과정은 반응 성분을 함유한 오일은 관찰을 위해 유리 비이커로 옮겨진다. 이 액적에 대해 수행된 XRD 분석은 도 3(b)에 도시된 것처럼 리튬(Li) 금속이 성공적으로 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0077] **실험예 1**
- [0078] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1200℃였다.
- [0079] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 95%이다.

[0080] **실험예 2**

[0081] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1200℃였다.

[0082] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 250℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 75%이다.

[0083] **실험예 3**

[0084] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1200℃였다.

[0085] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 200℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 60%이다.

[0086] **실험예 4**

[0087] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 5.5 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1300℃였다.

[0088] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 9%이다.

[0089] **실험예 5**

[0090] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1200℃였다.

[0091] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 하의 실리콘 오일에서 300℃에서 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 95%이다.

[0092] **실험예 6**

[0093] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 1.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1150℃였다.

[0094] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 90%이다.

[0095] **실험예 7**

[0096] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 마그네슘(Mg) 24g(1:1)과 혼합하여 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인리스 컵에 압축한다. 혼합물은 0.5 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1000℃였다.

[0097] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 80%이다.

[0098] **실험예 8**

[0099] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 작은 크기의 칼슘(Ca) 과립 40g과 1:1 몰 비율로 혼합하고 혼합물을 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인레스 스틸 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다. 연소 온도는 1350℃였다.

[0100] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 90%이다.

[0101] **실험예 9**

[0102] 수산화리튬(LiOH) 분말 24g을 칼슘마그네슘 합금(CaMg₂) 분말(1:0.67) 40개와 혼합하고 혼합물을 직경 4.0cm, 높이 6cm의 스테인레스 스틸 컵에 압축한다. 혼합물은 2.0 MPa의 아르곤가스 분위기에서 연소된다.

[0103] 반응 생성물은 밀리미터 크기의 조각으로 부서지고 아르곤 분위기의 미네랄 오일에서 300℃로 열처리된다. 리튬(Li)의 공정 수율은 90%이다.

[0104] 하기 표 1은 실험예 1 내지 9의 공정조건에 따른 리튬(Li)의 공정 수율을 나타낸 표이다.

표 1

[0105]

	리튬화합물	금속환원제	SHS압력	분리공정오일	분리공정온도	공정수율
실험예 1	LiOH	Mg	2.0 MPa	미네랄	300℃	95%
실험예 2	LiOH	Mg	2.0 MPa	미네랄	250℃	75%
실험예 3	LiOH	Mg	2.0 MPa	미네랄	200℃	60%
실험예 4	LiOH	Mg	5.5 MPa	미네랄	300℃	9%
실험예 5	LiOH	Mg	2.0 MPa	실리콘	300℃	95%
실험예 6	LiOH	Mg	1.0 MPa	미네랄	300℃	90%
실험예 7	LiOH	Mg	0.5 MPa	미네랄	300℃	80%
실험예 8	LiOH	Ca	2.0 MPa	미네랄	300℃	90%
실험예 9	LiOH	CaMg ₂	2.0 MPa	미네랄	300℃	90%

[0106] 표 1의 실험예 1, 8 및 9와 같이, 금속환원제로 마그네슘(Mg)를 사용한 경우 공정 수율 95% 이상으로, 칼슘(Ca) 및 칼슘-마그네슘 합금(CaMg₂)을 사용한 경우보다 높은 리튬(Li)의 공정 수율을 나타내었으며, 실험예 1 및 5와 같이, 미네랄 오일과 실리콘 오일을 사용한 경우, 리튬(Li)의 공정 수율에 큰 변화는 없었다.

[0107] 리튬(Li) 분리 단계에서 아르곤압력 5.5 MPa인 실험예 4에서 공정 수율 9%를 가진다. 상기 아르곤 압력이 증가함에 따라 리튬(Li)의 기화 온도는 증가하나 반응물의 수소화리튬(LiH) 농도 또한 증가하여 5 MPa 초과 범위에서 공정 수율이 10% 미만을 가진다. 따라서, 아르곤압력은 0.1 내지 5.0 MPa 일 수 있으며, 특히 90% 이상의 리튬(Li)의 공정 수율을 나타내는 1 내지 2 MPa가 바람직하다.

[0108] 또한, 리튬(Li) 분리 단계는 250 내지 300℃의 온도 범위에서 공정수율 75% 이상, 250℃ 초과 범위에서 공정 수율 80% 이상을 가진다.

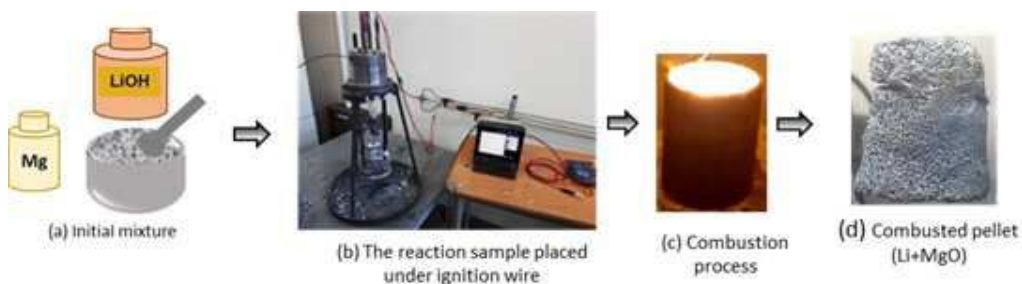
[0109] 본 발명의 리튬 금속 제조방법은 리튬화합물 및 금속환원제를 연소한 후 고비점 유체를 이용하여 리튬을 분리할 수 있는 리튬화합물을 이용한 리튬 금속 제조방법에 관한 것이다.

[0110] 고온 반응로가 필요없고, 추가의 열원이 필요하지 않으며 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 자전연소합성법을 이용하여 반응 생성물을 제조한 다음, 반응 생성물을 고비점 유체에 담그어 리튬을 분리할 수 있다.

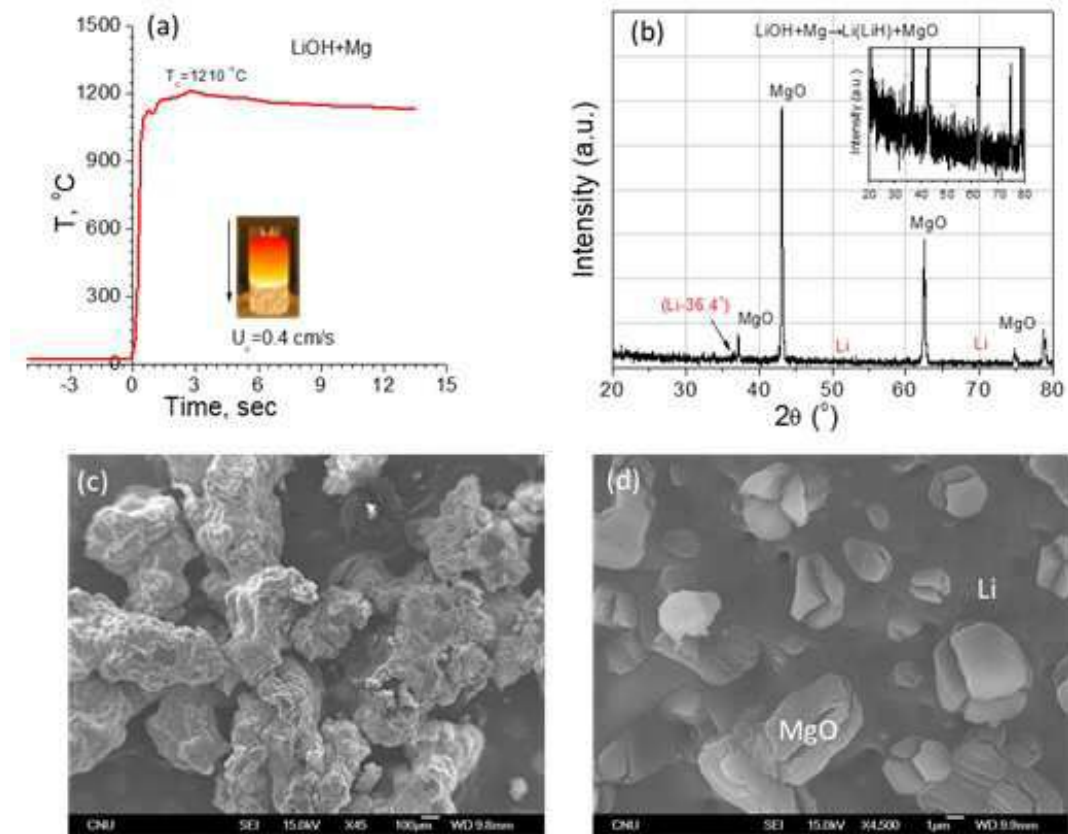
[0111] 특히, 고비점 유체를 사용한 리튬 분리 방법은 대기압 300℃ 이하의 온도에서 리튬을 분리할 수 있으며, 고온 및 진공 조건과 복잡한 장비 없이 간단한 방식으로 리튬 금속을 효율적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

