



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0071708
(43) 공개일자 2024년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/02 (2006.01) C01D 1/28 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/02 (2013.01)
C01D 1/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0153515
(22) 출원일자 2022년11월16일
심사청구일자 2022년11월16일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
왕제필
부산광역시 남구 용호로110번길 28
(74) 대리인
남건필, 박중수, 정지향, 차상윤

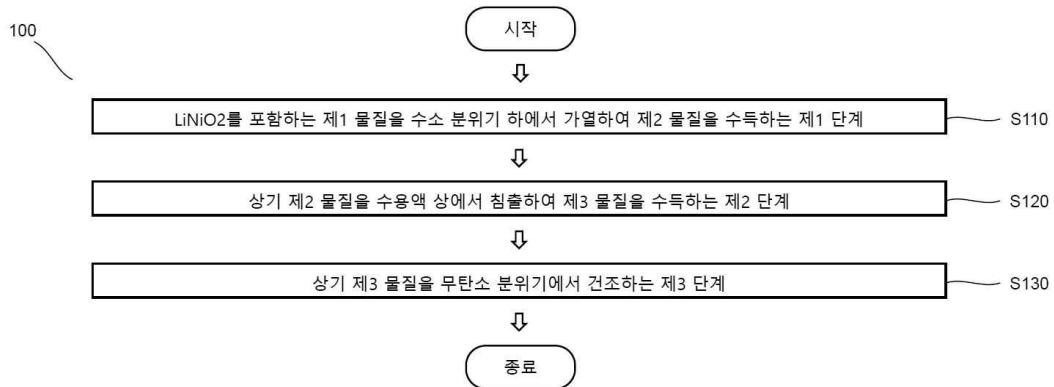
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 수산화리튬 제조 방법

(57) 요약

수산화리튬 제조 방법이 개시된다. 상기 수산화리튬 제조 방법은 출발 물질인 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계; 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계; 및 상기 제3 물질을 무탄소 분위기에서 건조하는 제3 단계;를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/54 (2023.01)

Y02W 30/84 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

LiNiO₂를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계;
상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계; 및
상기 제3 물질을 무탄소 분위기에서 건조하는 제3 단계;를 포함하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 제1 단계는 600 내지 900 °C의 반응 온도로 가열하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 제1 단계는 불활성 가스를 포함하는 분위기 하에서 상기 반응 온도까지 승온한 후, 상기 반응 온도에 도달하면 수소 분위기로 전환하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 불활성 가스는 분당 50 내지 150 cc로 주입하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 제1 단계의 수소 분위기 하 가열은 1 내지 3 시간 동안 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 제1 단계의 수소 분위기 형성을 위해 수소는 분당 100 내지 300 cc으로 주입하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 불활성 가스는 질소 및 아르곤을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 가스를 포함하고,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 제2 단계의 수용액 상 침출은 1 내지 5 시간 동안 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 제2 단계에서, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 1:10 내지 1:50인,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 제2 단계는 무탄소 분위기에서 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 제3 단계에서, 상기 제3 물질의 건조는 50 내지 150 °C에서 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 제3 단계에서, 상기 제3 물질의 건조는 1 내지 5 시간 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 제1 단계의 수소 분위기 하 가열은 600 내지 900 °C에서 1 내지 3 시간 동안 진행하고,
상기 제2 단계의 수용액 상 침출은 1 내지 5 시간 진행하고,
상기 제3 단계에서 상기 제3 물질의 건조는 50 내지 150 °C에서 1 내지 5 시간 진행하는,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 제2 단계는 무탄소 분위기에서 진행하고, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 1:10 내지 1:50 인,
수산화리튬 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 제1 물질은 사용 후 양극활물질로부터 유래한,
수산화리튬 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수산화리튬 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지의 양극 활물질로 리튬 함유 니켈 산화물 등이 사용되고 있다. 리튬 함유 니켈 산화물은 물성이 우수하나, 고가이므로 이로부터 리튬 및 니켈 등을 회수하는 방법 등이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 일 목적은 리튬 및 니켈을 포함하는 원료 물질로부터 수산화리튬을 회수 및 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 일 측면에서 본 발명은, LiNiO_2 를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계; 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계; 및 상기 제3 물질을 무탄소 분위기에서 건조하는 제3 단계;를 포함하는, 수산화리튬 제조 방법을 제공한다.

[0005] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 약 600 내지 900 °C의 반응 온도로 가열할 수 있다.

[0006] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 불활성 가스를 포함하는 분위기 하에서 상기 반응 온도까지 승온한 후, 상기 반응 온도에 도달하면 수소 분위기로 전환할 수 있다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 가스는 분당 약 50 내지 150 cc로 주입할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계의 수소 분위기 하 가열은 약 1 내지 3 시간 동안 진행할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계의 수소 분위기 형성을 위해 수소는 분당 약 100 내지 300 cc으로 주입할 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 가스는 질소 및 아르곤을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 가스를 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계의 수용액 상 침출은 약 1 내지 5 시간 동안 진행할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계에서, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 약 1:10 내지 1:50일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계는 무탄소 분위기에서 진행할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계에서, 상기 제3 물질의 건조는 약 50 내지 150 °C에서 진행할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계에서, 상기 제3 물질의 건조는 약 1 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계의 수소 분위기 하 가열은 약 600 내지 900 °C에서 약 1 내지 3 시간 동안 진행하고, 상기 제2 단계의 수용액 상 침출은 약 1 내지 5 시간 진행하고, 상기 제3 단계에서 상기 제3 물질의 건조는 약 50 내지 150 °C에서 약 1 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계는 무탄소 분위기에서 진행하고, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 약 1:10 내지 1:50일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 사용 후 양극활물질로부터 유래할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 수산화리튬 제조 방법을 통해, 고가의 출발 물질로부터 수산화리튬을 제조, 회수하는

공정이 구현 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수산화리튬 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0022] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 수산화리튬 제조 방법을 도시한 흐름도이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 수산화리튬 제조 방법(100)은, LiNiO_2 를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계(S110); 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계(S120); 및 상기 제3 물질을 무탄소 분위기에서 건조하는 제3 단계(S130);를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 제1 단계(S110)는 출발 물질인 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하는 단계이다. 상기 가열을 통해 제1 물질의 리튬 및/또는 니켈은 환원될 수 있다. 상기와 같은 현상이 일어나는 한, 상기 제1 단계(S110)의 공정 변수는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는 약 600 내지 900 °C의 반응 온도로 가열할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)의 수소 분위기 하 가열은 약 1 내지 3 시간 동안 진행할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)의 수소 분위기 형성을 위해 수소는 분당 약 100 내지 300 cc로 주입할 수 있다.

[0027] 상기 제1 단계(S110)는 수소 분위기를 형성하기 위하여 수소를 주입 후 가열하거나, 가열된 수소를 주입할 수 있으나, 승온을 위한 추가적인 단계의 부가를 배제하지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는 불활성 가스를 포함하는 분위기 하에서 상기 반응 온도까지 승온한 후, 상기 반응 온도에 도달하면 수소 분위기로 전환할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 가스는 분당 약 50 내지 150 cc로 주입할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 불활성 가스는 질소 및 아르곤을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 가스를 포함할 수 있다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)의 결과물로 Li_2O 를 포함하는 물질 및 유기 금속 및/또는 니켈을 포함하는 물질이 도출될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 물질은 Li_2O 를 포함하는 물질 및 유기 금속 및/또는 니켈을 포함하는 물질을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 제2 단계(S120)는 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출하는 단계이다. 상기 제2 물질이 수용액 상으로 준비되면, 상기 제2 물질에 포함된 물질은 물과 상호작용할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 물과 상호작용을 통해 상기 제2 물질의 수화물이 형성될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 물질은 상기 제2 물질의 수화물을 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 물질은 LiOH 를 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기

제3 물질은 LiOH의 수화물을 포함할 수 있, 상기 제2 단계(S120)의 공정 변수는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)의 수용액 상 침출은 약 1 내지 5 시간 동안 진행할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)에서, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 약 1:10 내지 1:50일 수 있다.

[0030] 한편, 상기 제2 단계(S120)의 반응물 및 상기 제2 단계(S120)에서 도출된 제3 물질은 리튬 및/또는 리튬 수화물 등을 포함할 수 있으므로, 이산화탄소 등이 포함된 탄소 분위기에 노출되는 경우, 의도하지 않은 탄화가 진행될 수 있다. 따라서, 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)는 무탄소 분위기에서 진행할 수 있다.

[0031] 상기 제3 단계(S130)는, 상기 수용액 상 침출로부터 얻어진 물질을 건조하는 단계이다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)에서 도출된 제3 물질은 리튬 및/또는 리튬 수화물 등을 포함할 수 있으므로, 이산화탄소 등이 포함된 탄소 분위기에 노출되는 경우, 의도하지 않은 탄화가 진행될 수 있다. 따라서, 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)는, 무탄소 분위기에서 진행할 수 있다. 상기와 같은 현상이 일어나는 한, 상기 제3 단계(S130)의 공정 변수는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)에서, 상기 제3 물질의 건조는 약 50 내지 150 °C에서 진행할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)에서, 상기 제3 물질의 건조는 약 1 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0032] 상술된 공정 변수는 예시적인 것이며, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않으나, 당업자는 본 발명과 관련된 특정 유리한 효과를 달성하기 위해 상술된 공정 변수 중 일부 또는 전부를 선택할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)의 수소 분위기 하 가열은 약 600 내지 900 °C에서 약 1 내지 3 시간 동안 진행하고, 상기 제2 단계(S120)의 수용액 상 침출은 약 1 내지 5 시간 진행하고, 상기 제3 단계(S130)에서 상기 제3 물질의 건조는 약 50 내지 150 °C에서 약 1 내지 5 시간 진행할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)는 무탄소 분위기에서 진행하고, 상기 수용액 상 상기 제2 물질과 물의 질량비는 약 1:10 내지 1:50일 수 있다.

[0033] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 사용 후 양극활물질로부터 유래할 수 있으나, 이는 예시적인 것이며, 본 발명의 범위가 상기와 같은 출발 물질의 출처에 제한되지 않는다.

[0034] 이하 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기에 기재된 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 제조예

[0036] 사용 후 LNO 전지 분말로로부터 수소 환원을 통해 Li_2O 와 유기 금속으로의 상 분리를 실시하였다. LNO 전지 분말로로부터 Li이 유기 금속과 600 내지 900 °C에서 상 분리가 일어났으며, 승온시 불활성 분위기 유지를 위해 질소 또는 아르곤 가스를 반응 온도에 도달할 때까지 분당 100 cc의 유량으로 주입하였다. 목표 온도에 도달 후, 수소 가스를 주입하여 열 반응을 실시한다. 반응 시간은 1 내지 3 시간 동안 진행하며, 수소 가스는 분당 100 내지 300 cc 유량으로 주입하였다.

[0037] 상기 열 반응이 종료된 후, 도출된 생성물을 무탄소 분위기를 유지하도록 글러브 박스 내에서 후속 단계를 진행한다. 도출된 생성물은 Li_2O 를 포함하는 것으로 추정되며, 물에 쉽게 용해된다. 용해시 LiOH를 생성할 수 있고, 이를 수침출을 통해 분리가 가능하다. 수침출 시간은 1 내지 5 시간 진행했고, 수화물의 적절한 형성을 위해 화학량은 용질과 용매의 중량비를 1:10 내지 1:50 으로 조절하였다.

[0038] 상기 수침출 반응 생성물을 계속해서 무탄소 분위기를 유지하며 글로브 박스 내에서 건조한다. 건조 온도는 100 °C로 설정되었고, 건조 시간은 1 내지 5 시간이었다. 건조가 완료된 후, 생성물은 수산화리튬(LiOH) 이었다.

[0039] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0040] 100 수산화리튬 제조 방법

도면

도면1

