



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0063902
(43) 공개일자 2023년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/08 (2006.01) B01J 19/12 (2006.01)
C01D 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/08 (2013.01)
B01J 19/121 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0146263
(22) 출원일자 2021년10월29일
심사청구일자 2021년10월29일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
최명룡
경상남도 진주시 내동로348번길 10, 109동 206호
(가좌동, 가좌그린빌주공아파트)
상카르나이크슈레앙카
경상남도 진주시 내동면 내동로 276, 202호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

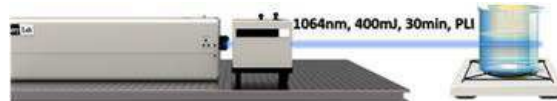
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 탄산리튬의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 탄산리튬, 및 리튬 이온의 회수방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 탄산리튬을 제조하는 방법, 이에 의하여 제조되는 탄산리튬을 제공하는데 있고, 또한, 리튬 이온을 회수하는 방법을 제공하는데 있다. 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리튬염과 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;를 포함하는 탄산리튬의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 탄산리튬, 및 이를 이용한 리튬 이온의 회수방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 간단한 방법을 사용하면서도, 짧은 시간에 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 효과가 있으며, 나아가, 리튬이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액으로부터 리튬 이온을 용이한 방법으로 회수할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01D 7/00 (2013.01)

(72) 발명자

이승준

경상남도 창원시 의창구 대봉로 27, 304동 601호

정유정

경상남도 진주시 내동로 348번길 10 가좌그린빌아파트 102동 1506호

띠따기리 자야라만

경상남도 진주시 내동면 내동로 276, 103호

유이슬

경상남도 진주시 가호로 26, 가좌주공아파트 204동 1005호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345330733
과제번호	2019R1A6C1010042
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	핵심연구지원센터 조성 지원 과제(광화학나노소재전문핵심연구지원센터)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경상대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬염과 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및
상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;
를 포함하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제조방법은 펄스 레이저를 조사한 후 여과, 세척, 및 건조로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 추가 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 황산리튬, 염화리튬 및 수산화리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄산염은 탄산나트륨, 탄산수소 나트륨, 및 탄산암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 리튬염의 물농도는 0.2 M 내지 0.5 M인 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄산염의 물농도는 0.2 M 내지 0.5 M인 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 1000 내지 1100 nm의 파장 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 400mJ/pulse 내지 600mJ/pulse의 파워 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 30분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 탄산리튬의 제조방법은 염화나트륨, 염화칼륨, 또는 이들 모두의 불순물의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 탄산리튬의 제조방법.

청구항 11

제1항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 탄산리튬.

청구항 12

리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및
상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;
를 포함하는 리튬 이온의 회수방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 1000 내지 1100 nm의 파장 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온의 회수방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 400mJ/pulse 내지 600mJ/pulse의 파워 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온의 회수방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 펄스 레이저를 조사하는 단계는 30분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온의 회수방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 리튬 이온의 회수방법은 염화나트륨, 염화칼륨, 또는 이들 모두의 불순물의 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온의 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탄산리튬의 제조방법, 이에 의하여 제조되는 탄산리튬, 및 리튬 이온의 회수방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 최근 리튬을 기반으로 한 재료는 물리적, 화학적 및 전기 화학적 특성으로 인하여 수요가 매우 높은 상황이다. 이러한 리튬 기반의 전구체 물질은 주로 배터리 및 의약품에 사용되고 있다. 현재 리튬 소재는 주로 전기 자동차용 리튬-이온 배터리(LIBs)에 사용되고 있다. 리튬계 재료 중 탄산리튬(Li_2CO_3)은 일반적으로 LIBs의 전구체 재료로 사용된다. 탄산리튬은 전기화학적 불활성이 좋기 때문에, 음극 보호층 개발에 적합한 성분으로 여겨진다.
- [0005] 탄산리튬의 제조를 위하여 기존 방법으로는 주로 탄산리튬의 형태를 생성하기 위한 공침 기술을 포함하는 염수에서 리튬 공급원을 회수하는 방법이 있다. 그러나, 이 기술의 단점은 합성되는 탄산리튬의 순도가 높지 않고, 합성에 소요되는 시간이 많이 걸린다는 것이다.
- [0007] 또한, 대한민국 등록특허 제10-2182845호는 황산리튬으로부터 탄산리튬을 제조하는 방법을 개시하고 있고, 구체적으로는 황산리튬 및 탄소로 이루어진 물질의 혼합물을 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함하는 황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 고온에서 반응이 진행되어야 해서, 반응 조건이 가혹하고, 반응시간이 길다는 문제점이 있다.
- [0009] 또한, 대한민국 등록특허 제10-1803380호는 리튬염으로부터 고상의 탄산리튬을 제조하는 방법을 개시하고 있고, 구체적으로는 인산리튬의 황산 치환을 통해 마련된 고상의 황산리튬을 세척하고, 증류수 및 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하고, 여과를 수행하는 단계(단계 1); 및 상기 여과된 여액에 탄산염을 첨가하고 여과하여 고상의 탄산리튬을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하고, 상기 황산 치환은 인산리튬에 증류수 및 황산을 첨가하여 황산리튬액을 제조하고, 상기 황산리튬액을 증발 농축 및 여과하여, 고상의 황산리튬과 여액을 분리한 다음, 상기 여액을 다시 증발 농축 및 여과하여 수행되고, 상기 단계 1의 세척 시 세척액은 상기 황산리튬액 제조에 활용되고, 상기 단계 1의 증류수 첨가량은 상기 황산리튬 중량 대비 2 배 내지 20 배 중량이 첨가되도록 수행되고, 상기 단계 1의 여과는 인산리튬 및 고상의 황산리튬이 분리되고, 상기 단계 1의 여과에서 분리된 인산리튬은 상기 황산 치환에 재활용되는, 고상의 황산리튬으로부터 고상의 탄산리튬 제조방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 반응공정이 복잡하고, 반응시간이 길며, 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 없다는 문제점이 있다.
- [0011] 이에 본 발명의 발명자들은 간단한 방법으로 짧은 시간동안 상대적으로 온화한 조건에서 반응을 수행하면서도 고순도의 탄산리튬을 합성할 수 있는 방법을 연구하여 본 발명을 도출하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 탄산리튬을 제조하는 방법, 이에 의하여 제조되는 탄산리튬을 제공하는데 있고, 또한, 리튬 이온을 회수하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [0016] 리튬염과 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및
- [0017] 상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;

[0018] 를 포함하는 탄산리튬의 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 탄산리튬을 제공한다.

[0022] 나아가, 본 발명은

[0023] 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

[0024] 상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;

[0025] 를 포함하는 리튬 이온의 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 간단한 방법을 사용하면서도, 짧은 시간에 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 효과가 있으며, 나아가, 리튬이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액으로부터 리튬 이온을 용이한 방법으로 회수할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 제조방법을 도식화한 그림이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예와 비교예에 의하여 얻어진 탄산리튬의 XRD 그래프이고,

도 3은 본 발명의 일 실시예와 비교예 및 탄산나트륨의 라만 분석 그래프이고,

도 4는 본 발명의 제조방법의 경우 불순물이 존재하는 조건에서도 고순도의 탄산리튬을 합성할 수 있음을 보여주는 XRD 그래프이고, 및

도 5는 본 발명의 실시예들을 통하여 제조된 탄산리튬의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 탄산리튬, 예를 들어 리튬-이온 배터리의 음극 보호층 성분으로 사용할 수 있는 탄산리튬을 제조하는 방법을 제공한다.

[0032] 구체적으로 본 발명은

[0033] 리튬염과 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

[0034] 상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;

[0035] 를 포함하는 탄산리튬의 제조방법을 제공한다.

[0037] 이하 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 리튬염과 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계를 포함한다. 이때, 혼합용액을 제조하는 단계는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 반응용기에 리튬염, 탄산염 및 탈이온수를 넣고 혼합하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0041] 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 상기와 같은 방법으로 제조된 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단

계를 포함한다. 기존의 일반적인 탄산리튬의 제조방법은 고온 환경에서 원료물질을 반응시켜 합성하거나, 공침 등의 방법으로 탄산리튬을 제조하였으나, 이와 같은 기존의 방법은 반응 조건이 지나치게 가혹하거나, 또는 반응 시간이 오래 걸리거나, 또는 고순도의 탄산리튬을 합성하기가 어려운 문제점이 있었다. 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 기존의 방법과는 전혀 상이한 방법으로, 리튬염과 탄산염을 혼합한 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하여 반응을 유도함으로써 탄산리튬을 제조하는 방법이다. 본 발명의 제조방법은 이와 같이 펄스 레이저를 조사하는 방법을 사용함으로써, 상대적으로 온화한 조건에서 반응을 수행할 수 있고, 짧은 시간에 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0043] 예시적으로는 본 발명의 펄스 레이저 조사에 따른 탄산리튬의 제조방법은 다음의 화학 반응식 1과 같이 진행될 수 있다. 그러나, 본 발명의 제조방법이 반드시 이하의 화학 반응식 1에 구속되는 것은 아니며, 이하의 화학 반응식 1은 예시적으로 제시될 뿐이다.

[0045] <화학 반응식 1>

[0046] $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

[0048] 한편, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 상기한 바와 같이 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하여 반응을 유도하여 탄산리튬을 제조한 후, 여과, 세척, 및 건조로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 추가 단계를 더 수행할 수 있다. 예를 들어 합성된 탄산리튬을 여과하는 단계만을 포함하거나, 세척하는 단계만을 포함하거나, 건조하는 단계만을 포함할 수도 있고, 또는 복수의 추가 단계를 포함할 수도 있다. 이때 여과, 세척, 또는 건조는 각각 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 여과는 0.1 μm 의 공극 크기를 갖는 종이필터를 이용하여 수행될 수 있고, 세척은 탈이온수를 이용하여 수행될 수 있으며, 건조는 예를들어 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10 시간동안 수행될 수 있다.

[0050] 본 발명의 탄산리튬의 제조방법에 있어서, 혼합용액을 제조하는 단계에서 사용되는 리튬염은 리튬 이온을 제공할 수 있으면 특별히 제한되는 것은 아니나, 황산리튬, 염화리튬 및 수산화리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 특히 황산리튬과 탄산나트륨의 조합으로 반응을 수행하는 경우 부산물로 Na_2SO_4 가 형성되는데, 이는 무해한 염으로 pH 변화 또한 일으키지 않으므로, 환경 친화적인 반응이라는 점에서 바람직하다.

[0052] 본 발명의 탄산리튬의 제조방법에 있어서, 혼합용액을 제조하는 단계에서 사용되는 탄산염은 탄산 이온을 제공할 수 있으면 특별히 제한되는 것은 아니나, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 및 탄산암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0054] 한편, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법에 있어서, 혼합용액을 제조하는 단계에서 사용되는 리튬염의 몰농도는 0.2 M 이상인 것이 바람직하고, 0.2 M 내지 0.5 M의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 만약 리튬염의 몰농도가 0.2 M 미만인 경우에는 원하는 만큼의 충분한 탄산리튬을 제조할 수 없는 문제점이 있고, 만약 리튬염의 몰농도가 0.5 M을 초과하는 경우에는 반응물이 균일하게 녹지 않거나 응집되는 문제점이 있다.

[0056] 본 발명의 탄산리튬을 제조하는 방법에서 리튬염과 탄산염은 1:1의 몰비율로 제공될 수 있으며, 상기 비율을 벗어나는 경우에는 리튬염 또는 탄산염 반응물질 중 일부가 잔여물로 남을 수 있는 문제점이 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법에 있어서, 혼합용액을 제조하는 단계에서 사용되는 탄산염의 몰농도는

0.2 M 이상인 것이 바람직하고, 0.2 M 내지 0.5 M의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 만약 탄산염의 몰농도가 0.2 M 미만인 경우에는 원하는 만큼의 충분한 탄산리튬을 제조할 수 없는 문제점이 있고, 만약 탄산염의 몰농도가 0.5 M을 초과하는 경우에는 반응물이 균일하게 녹지 않거나 응집되는 문제점이 있다.

[0061] 다음으로, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 조사되는 펄스 레이저의 파장은 1000 내지 1100 nm의 범위인 것이 바람직하다. 만약 조사되는 펄스 레이저의 파장이 1000 nm 미만인 경우에는 응집현상이 일어날 수 있는 문제점이 있고, 그 파장이 1100 nm를 초과하는 경우에는 결정형태를 형성하지 못하는 문제점이 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 조사되는 펄스 레이저의 파워는 400mJ/pulse 내지 600 mJ/pulse의 범위인 것이 바람직하다. 만약, 파워가 400mJ/pulse 미만인 경우에는 탄산 리튬을 형성하기 위한 반응에 충분한 에너지를 제공하지 못하는 문제점이 있고, 파워가 600mJ/pulse를 초과하는 경우에는 입자가 응집되는 문제점이 있다.

[0065] 나아가, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 펄스 레이저를 조사하는 시간은 30분 내지 60분의 범위인 것이 바람직하다. 만약 조사하는 시간이 30분 미만인 경우에는 충분히 반응이 진행되지 못하여 원하는 정도의 탄산리튬을 제조할 수 없는 문제점이 있고, 시간이 60분을 초과하는 경우에는 입자가 응집되는 문제점이 있다.

[0067] 한편, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 펄스 레이저를 조사하는 방법으로 탄산리튬을 합성하기 때문에, 염화나트륨, 염화칼륨, 또는 이들 모두의 불순물의 존재하에 수행되어도, 최종적으로 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있으며, 따라서, 다양한 불순물이 존재하는 상황에도 적용이 가능한 탄산리튬의 제조방법이라는 장점이 있다.

[0069] 본 발명의 탄산리튬의 제조방법은 상기한 바와 같이, 기존의 탄산리튬의 제조방법들과는 달리, 상대적으로 온화한 조건에서 짧은 시간동안 반응을 수행함에도 불구하고, 불순물이 존재하는 환경에서도 고순도의 탄산리튬을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 본 발명의 제조방법으로 제조되는 탄산리튬을 제공한다. 본 발명에 따른 탄산리튬은 상기한 바와 같이 짧은 반응 시간동안 제조될 수 있고, 또한 고순도로 제조될 수 있으며, 불순물이 존재하는 환경에서도 제조될 수 있으므로, 탄산리튬을 제조하는 공정 비용을 크게 줄일 수 있고, 따라서, 최종적으로는 이를 포함하는 리튬-이온 배터리의 제조비용을 줄일 수 있는 효과가 있다.

[0073] 나아가, 본 발명은

[0074] 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

[0075] 상기 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계;

[0076] 를 포함하는 리튬 이온의 회수방법을 제공한다.

[0078] 이하 본 발명의 리튬 이온의 회수방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0080] 본 발명의 리튬 이온의 회수방법은 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계를 포함한다. 기존의 방법으로는 자연환경에서 얻어지는 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액으로부터 리튬 이온을 회수하는 것이 용이하지 않았다. 본 발명의 리튬 이온의 회수방법은

이와 같이 예를 들어 자연환경에서 얻어질 수 있는 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계를 포함한다.

- [0082] 본 발명의 리튬 이온의 회수방법은 상기 제조된 혼합용액에 대하여 펄스 레이저를 조사하는 단계를 포함한다. 본 발명의 리튬 이온의 회수방법은 리튬 이온이 용융된 상태로 존재하는 용융염 용액에 탄산염이 혼합된 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하여, 리튬 이온과 탄산 이온이 반응하여 탄산리튬이 합성되도록 하고, 이와 같은 과정을 통하여 용융염에 용융된 상태의 리튬 이온을 회수하는 것이 가능하게 된다.
- [0084] 이때, 본 발명의 리튬 이온의 회수방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 조사되는 펄스 레이저의 파장은 1000 내지 1100 nm의 범위인 것이 바람직하다. 1000 내지 1100 nm의 범위인 것이 바람직하다. 만약 조사되는 펄스 레이저의 파장이 1000 nm 미만인 경우에는 응집현상이 일어날 수 있는 문제점이 있고, 그 파장이 1100 nm를 초과하는 경우에는 결정형태를 형성하지 못하는 문제점이 있다.
- [0085] 또한, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 조사되는 펄스 레이저의 파워는 400mJ/pulse 내지 600 mJ/pulse의 범위인 것이 바람직하다. 만약, 파워가 400mJ/pulse 미만인 경우에는 탄산 리튬을 형성하기 위한 반응에 충분한 에너지를 제공하지 못하는 문제점이 있고, 파워가 600mJ/pulse를 초과하는 경우에는 입자가 응집되는 문제점이 있다.
- [0087] 나아가, 본 발명의 탄산리튬의 제조방법 중 혼합용액에 펄스 레이저를 조사하는 단계에서, 펄스 레이저를 조사하는 시간은 30분 내지 60분의 범위인 것이 바람직하다. 만약 조사하는 시간이 30분 미만인 경우에는 충분히 반응이 진행되지 못하여 원하는 정도의 탄산리튬을 제조할 수 없는 문제점이 있고, 시간이 60분을 초과하는 경우에는 입자가 응집되는 문제점이 있다.
- [0089] 한편, 본 발명의 리튬 이온의 회수방법은 펄스 레이저를 조사하는 방법으로 리튬 이온을 회수하기 때문에, 염화나트륨, 염화칼륨, 또는 이들 모두의 불순물의 존재하에 수행되어도, 최종적으로 고순도로 리튬 이온을 회수할 수 있으며, 따라서, 다양한 불순물이 존재하는 상황에도 적용이 가능한 리튬 이온의 회수방법이라는 장점이 있다.
- [0091] 이하 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예에 의하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하는 것일 뿐, 이하의 기재에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0093] <실시예 1>
- [0094] 탄산리튬의 합성
- [0095] Li_2SO_4 분말과 Na_2CO_3 분말을 5 ml의 탈이온수에 투입하되, 최종 Li_2SO_4 및 Na_2CO_3 의 몰농도가 0.2 M이 되도록 투입하고, 충분히 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액에 대하여 Surelite II-10 장치(Continuum사)를 이용하여 1064 nm의 파장, 400 mJ의 파워로 30 분간 펄스 레이저를 조사하여 탄산리튬을 합성하였다. 합성된 탄산리튬을 0.1 μm 의 종이필터로 여과하고, 탈이온수로 세척하여 부산물을 제거하였다. 이후, 백색 고체 잔류물을 80 $^\circ\text{C}$ 에서 10 시간동안 건조하여 최종 탄산리튬 11 mg을 수득하였다.
- [0097] <실시예 2 내지 실시예 4>
- [0098] 탄산리튬의 합성
- [0099] Li_2SO_4 분말과 Na_2CO_3 분말을 5 ml의 탈이온수에 투입하되, 최종 Li_2SO_4 및 Na_2CO_3 의 몰농도가 각각 0.3 M(실시예

2), 0.4 M(실시예 3) 및 0.5 M(실시예 4)이 되도록 투입하고, 충분히 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액에 대하여 Continuum, Surelite II-10 장치를 이용하여 1064 nm의 파장, 400 mJ의 파워로 30 분간 펄스 레이저를 조사하여 탄산리튬을 합성하였다. 합성된 탄산리튬을 0.1 μm 의 종이 필터로 여과하고, 탈이온수로 세척하여 부산물을 제거하였다. 이후, 백색 고체 잔류물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간동안 건조하여 최종 탄산리튬을 수득하였다.

[0101] <실험예 1>

[0102] 실시예 1에서 제조된 탄산리튬과 판매되는 탄산리튬(lithium carbonate: commercial ($\text{Li}_2\text{CO}_3 > 98.5\%$)). KANTO Chemical Co., INC, Japan)에 대하여 D8 ADVANCE A25 Bruker, Germany Cu-K α radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 장치를 이용하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 탄산리튬이 실제로 판매되고 있는 탄산리튬과 비교해서도 순도가 열등하지 않은 고순도의 탄산리튬이라는 것을 알 수 있다.

[0104] <실험예 2>

[0105] 실시예 1에서 제조된 탄산리튬, 판매되는 탄산리튬(lithium carbonate: commercial ($\text{Li}_2\text{CO}_3 > 98.5\%$)). KANTO Chemical Co., INC, Japan) 및 판매되는 탄산나트륨에 대하여 LabRAM HR800 HORIBA Jobin-Yvon 장치를 이용하여 632.8nm 파장의 He-Ne 레이저조건에서 라만 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 본 발명의 방법으로 합성된 결과물에 실제로 $\text{Li}_2\text{-CO}_3$ 원소 사이의 결합이 형성되어 있다는 것을 알 수 있고, 더이상 $\text{Na}_2\text{-CO}_3$ 의 결합은 존재하지 않음을 알 수 있어, 이를 통하여, 본 발명의 제조방법에 의하여 탄산리튬이 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0107] <실험예 3>

[0108] 본 발명의 제조방법을 이용하는 경우, 실제의 환경에서 얻어지는 원료물질로부터 고순도의 탄산리튬을 합성할 수 있는지 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0110] Li_2SO_4 분말과 Na_2CO_3 분말을 5 ml의 탈이온수에 투입하되, 최종 Li_2SO_4 및 Na_2CO_3 의 몰농도가 0.2 M이 되도록 투입하고, 이에 추가적으로 NaCl과 KCl을 최종 몰농도가 각각 0.25 M이 되도록 투입한 후, 충분히 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액에 대하여 Continuum, Surelite II-10 장치를 이용하여 1064 nm의 파장, 400 mJ의 파워로 30 분간 펄스 레이저를 조사하여 탄산리튬을 합성하였다. 합성된 탄산리튬을 0.1 μm 의 종이 필터로 여과하고, 탈이온수로 세척하여 부산물을 제거하였다. 이후, 백색 고체 잔류물을 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간동안 건조하여 최종 탄산리튬 11 mg을 수득하였다.

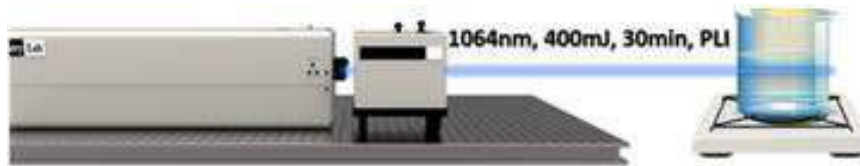
[0112] 이렇게 수득된 탄산리튬과 실시예 1에 의하여 수득된 탄산리튬에 대하여 실험예 1과 동일한 방법으로 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 따르면, 실제 리튬 이온이 존재하는 자연환경에 함께 포함되어 있을 수 있는 NaCl이나 KCl과 같은 불순물이 함께 존재하는 상태에서도, 이와 같은 불순물이 존재하지 않는 경우와 마찬가지로, 고순도의 탄산리튬을 합성할 수 있다는 것을 알 수 있고, 이를 통하여, 본 발명의 방법이 단순히 탄산리튬을 합성하는 방법에 뿐만 아니라, 리튬 이온이 용융되어 있는 자연환경에서 얻어지는 용융염으로부터 리튬 이온을 용이하게 회수하는데에도 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0114] <실험예 4>

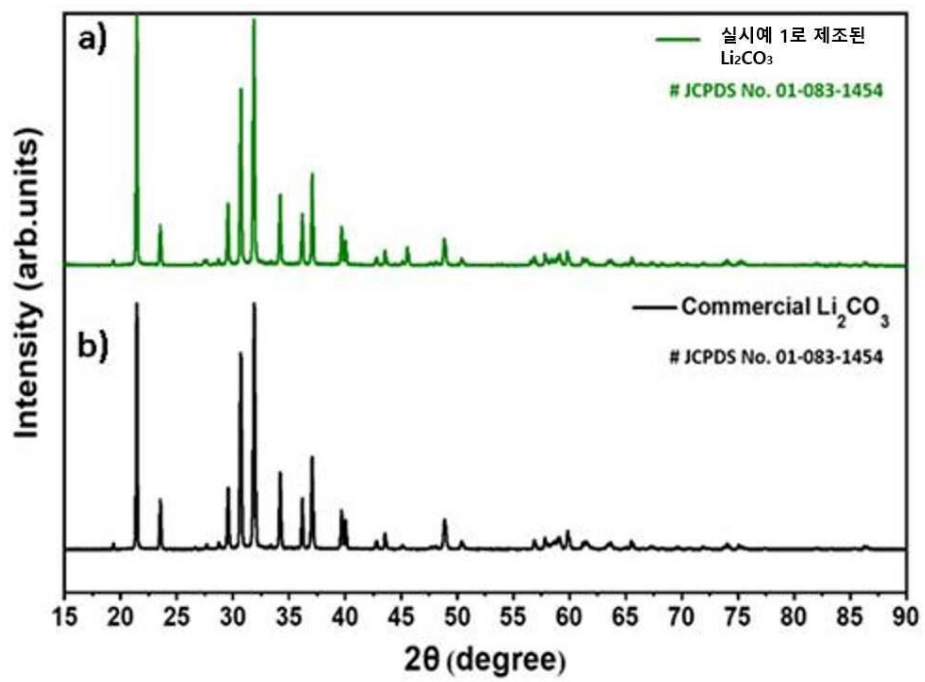
[0115] 실시예 2 내지 실시예 4에서 제조된 탄산리튬에 대하여 D8 ADVANCE A25 Bruker, Germany Cu-K α radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 장치를 이용하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면, 몰 농도를 증가시켜 반응하더라도 동일한 탄산리튬이 제조되는 것을 알 수 있다.

도면

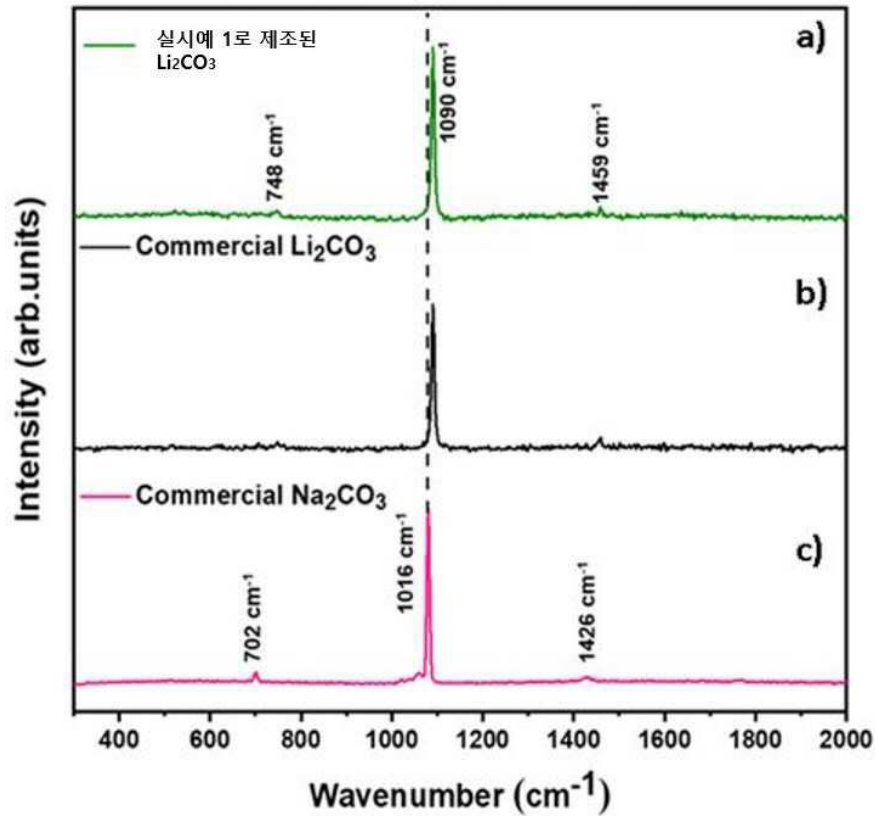
도면1



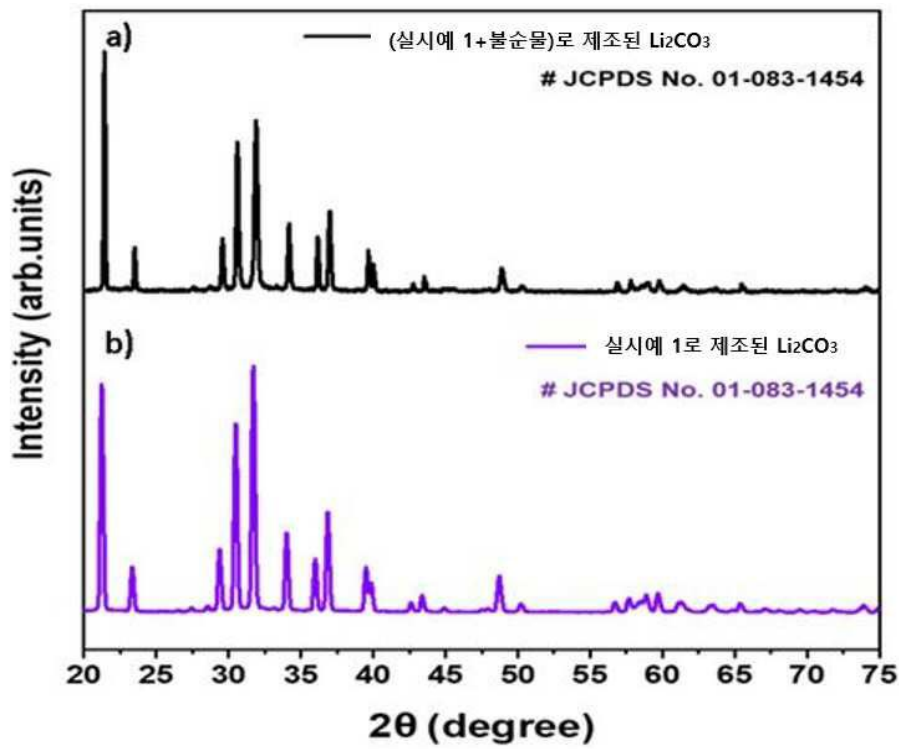
도면2



도면3



도면4



도면5

