



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0109989
(43) 공개일자 2024년07월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 17/28 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 17/28 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7014785
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월11일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년05월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042106
- (87) 국제공개번호 WO 2023/090271
국제공개일자 2023년05월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-189601 2021년11월22일 일본(JP)
- (71) 출원인
미쓰이금속광업주식회사
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
- (72) 발명자
가와무라 다케루
일본 3620021 사이타마켄 아게오시 하라이치
1333-2 미쓰이 금속광업주식회사 내
- (74) 대리인
양영준, 김명곤

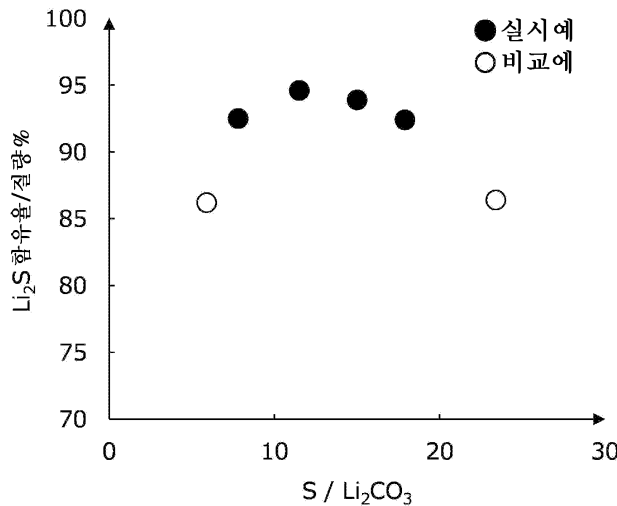
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 황화리튬의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 황화리튬의 제조 방법은, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 분위기 중에서 탄산리튬을 소성하는 소성 공정을 구비한다. 상기 황 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 황 원소의 몰수의 값이 6.0 이상 19.0 이하가 되도록 상기 분위기 중에 포함된다. 상기 수소 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 수소 가스의 몰수의 값이 8.5 이상 12.0 이하가 되도록 포함되는 것이 바람직하다. 상기 소성 공정은, 탄산리튬이 배치된 가열로 내에, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 유통시키면서 탄산리튬을 소성하는 공정인 것이 바람직하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

황 가스 및 수소 가스를 포함하는 분위기 중에서 탄산리튬을 소성하는 소성 공정을 구비하고, 상기 황 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 황 원소의 몰수의 값이 6.0 이상 19.0 이하가 되도록 상기 분위기에 포함되는, 황화리튬의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수소 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 수소 가스의 몰수의 값이 8.5 이상 12.0 이하가 되도록 포함되는, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소성 공정은, 탄산리튬이 배치된 가열로 내에, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 유통시키면서 탄산리튬을 소성하는 공정인, 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소성 공정은, 탄산리튬이 배치된 가열로 내에, 황 가스 및 불활성 가스로 희석된 수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 유통시키면서 탄산리튬을 소성하는 공정인, 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 혼합 가스는, 상기 가열로 내의 온도가 650℃ 이상에 도달한 후에, 해당 가열로 내로 유통되는, 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 불활성 가스는, 상기 가열로 내의 온도가 650℃에 도달할 때까지, 해당 가열로 내로 유통되는, 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소성 공정은, 상기 황화리튬을, CuK α 1선을 사용한 X선 회절 장치에 의해 측정했을 때, X선 회절 패턴에 있어서, $2\theta=31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 의 위치의 회절 피크를 피크 A로 하고, $2\theta=21.3^\circ \pm 1.2^\circ$ 의 위치의 회절 피크를 피크 B로 하고, 상기 회절 피크 A의 강도를 I_a 로 하고, 상기 회절 피크 B의 강도를 I_b 로 했을 때의, 상기 I_a 에 대한 상기 I_b 의 값이 0.024 이하가 되도록, 탄산리튬을 소성하는 공정인, 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소성 공정은, 상기 황화리튬을, CuK α 1선을 사용한 X선 회절 장치에 의해 측정했을 때, X선 회절 패턴에 있어서, $2\theta=31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 의 위치의 회절 피크를 피크 A로 하고, $2\theta=22.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 의 위치의 회절 피크를 피

크 C로 하고, 상기 회절 피크 A의 강도를 I_a 로 하고, 상기 회절 피크 C의 강도를 I_c 로 했을 때의, 상기 I_a 에 대한 상기 I_c 의 값이 0.19 이하가 되도록, 탄산리튬을 소성하는 공정인, 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 소성 공정에 의해 얻어진 황화리튬과 수소 가스를 반응시키는 반응 공정을 더 구비하는, 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 반응 공정은, 상기 황화리튬을 배치한 가열로 내에 수소 가스를 유통시키고, 해당 가열로를 가열하는 공정인, 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 수소 가스는, 불활성 가스로 희석되어 있는, 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 반응 공정은, 상기 가열로를 800℃ 이상으로 가열하는 공정인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황화리튬의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황화리튬은, 일반적으로 리튬원이 되는 화합물에 황화수소를 작용시켜 합성되어 있다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 리튬원인 수산화리튬과 황화수소의 반응에 의해 황화리튬을 제조하는 방법에 있어서, 수소 가스와 황 증기를 반응시킴으로써, 황화수소 가스와 수소 가스를 포함하는 반응 가스를 생성시키고, 생성한 반응 가스를 입자상의 수산화리튬에 접촉시켜 양자를 반응시킴으로써, 입자상의 황화리튬을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-150860호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 황화수소는 유해 물질이기 때문에 산업적인 사용에는 과제가 있다. 또한, 황화수소는 고가의 물질이다. 그 때문에, 황화수소를 출발 원료로 하지 않는 황화리튬의 제조 방법이 요구되고 있다. 따라서 본 발명의 과제는, 황화수소를 출발 원료로 하지 않는 황화리튬의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 분위기 중에서 탄산리튬을 소성하는 소성 공정을 구비하고,

[0006] 상기 황 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 황 원소의 몰수의 값이 6.0 이상 19.0 이하가 되도록 상기 분위기 중

에 포함되는, 황화리튬의 제조 방법을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은, 실시예 및 비교예에 대하여, 탄산리튬 1몰당에 공급한 황 원소의 몰수와, 생성물 중에 포함되는 황화리튬의 비율의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하 본 발명을, 그 바람직한 실시 형태에 기초하여 설명한다. 본 발명의 황화리튬(Li₂S)의 제조 방법에 있어서는, 황화리튬의 원료의 하나로서 탄산리튬(Li₂CO₃)을 사용한다. 탄산리튬은, 다른 리튬원 화합물, 예를 들어 수산화리튬과 달리 흡습성이 매우 낮아 입자경을 조정하는 것이 용이하며, 특히 입자경을 작게 할 수 있는 등, 다른 리튬원 화합물에 비해서 유리한 특징을 갖고 있다.

[0009] 본 발명에 있어서는, 분말의 탄산리튬을 사용하고, 황(S) 증기 및 수소 가스(H₂)와, 고상의 탄산리튬과의 반응에 의해, 목적물인 황화리튬을 제조할 수 있다. 즉 본 발명의 제조 방법은, 기고 반응(다시 말해 건식 반응)에 의해, 물 등의 용매를 사용하지 않고 황화리튬을 얻을 수 있다. 종래 알려져 있는 황화리튬의 제조 방법에 있어서는, 황원 화합물로서 황화수소가 사용되고 있지만, 이와 달리 본 발명에 있어서는, 황화수소보다도 저렴한 황 자체를 황원 화합물로서 사용하고 있다. 따라서 본 제조 방법은 종래 알려져 있는 방법보다도 저렴하게 황화리튬을 제조할 수 있다.

[0010] 기고 반응에 의해 황화리튬을 제조하는 경우, 제조에 사용되는 반응 장치는, 연속식 장치여도 되며, 혹은 배치식 장치여도 된다.

[0011] 기고 반응을 원활하게 행할 수 있다는 관점에서, 탄산리튬의 분말은, 그 평균 입자경이, 예를 들어 1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 3 μ m 이상인 것이 바람직하며, 특히 6 μ m 이상인 것이 바람직하다. 한편, 상기 평균 입자경은, 예를 들어 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도 80 μ m 이하인 것이 바람직하며, 특히 55 μ m 이하인 것이 바람직하다. 본 명세서에 말하는 탄산리튬의 평균 입자경이란, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D₅₀임을 의미한다.

[0012] 본 제조 방법에 있어서는, 탄산리튬의 분말을 정치한 상태하 또는 유동시킨 상태하, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 분위기 중에서, 해당 탄산리튬을 소성 공정에 부칠 수 있다. 소성 공정은 개방계에서 행할 수 있다. 소성 공정을 개방계에서 행한다는 것은, 소성 공정을 행하는 반응계가 닫힌 공간 내에 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 본 제조 방법에 있어서의 탄산리튬의 소성 공정은, 탄산리튬의 분말에, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 분위기를 유통시키면서 행할 수 있다. 구체적으로는, 탄산리튬의 분말이 배치된 가열로 내에, 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 유통시키면서, 해당 탄산리튬을 소성할 수 있다. 이와 같은 소성 방법을 채용함으로써, 탄산리튬을 공업적으로 고효율로 제조할 수 있다.

[0013] 소성에 사용되는 상기 혼합 가스는, 예를 들어 황 가스 및 수소 가스만을 포함하고 있어도 되며, 황 가스 및 수소 가스에 더하여 다른 가스를 포함하고 있어도 된다. 다른 가스로서는, 각종 불활성 가스, 예를 들어 질소 가스나, 아르곤 등의 희가스 등을 들 수 있다. 다만, 상기 혼합 가스는, 황 가스 및 수소 가스 그리고 필요에 따라 사용되는 불활성 가스 이외의 가스를 비함유하는 것이, 목적으로 하는 황화리튬을 순조롭게 제조할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0014] 본 발명의 제조 방법에 있어서 탄산리튬으로부터 황화리튬을 생성시키기 위한 반응은 이하의 식 (1)로 표시된다.



[0016] (1)의 반응식으로부터 명확한 바와 같이, 탄산리튬을 소성시키기 위해 사용되는 혼합 가스에는 황 가스 및 수소 가스만이 포함되어 있으면 충분하다. 그러나, 반응을 안전하게 행한다는 관점이나, 반응을 효율적으로 행한다는 관점에서, 수소 가스를 불활성 가스로 희석한 상태에서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 질소 가스 등의 불활성 가스를 희석 가스로서 사용하고, 해당 희석 가스와 수소 가스를 혼합하고, 거기에 황 가스를 혼합하여, 탄산리튬에 공급하기 위한 혼합 가스를 조제하는 것이 바람직하다.

[0017] 희석 가스와 수소 가스의 혼합 비율은, 양자의 합계에 대하여 수소 가스의 비율이, 예를 들어 1.0체적% 이상인

것이 바람직하고, 1.5체적% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 2.0체적% 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 한편, 상기 비율은, 예를 들어 4.0체적% 이하인 것이 바람직하고, 3.5체적% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 3.0체적% 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 양호한 안전성 및 반응 효율이 얻어지기 때문이다.

- [0018] 수소 가스와 혼합되는 황 가스는, 고체의 황을 가열에 의해 액화하고, 더욱 기화하여 얻을 수 있는 것이 공업적으로 간편하며, 또한 안전성의 관점에서 유리하다. 이때, 고체의 황을 예를 들어 대기압하, 200℃ 이상 380℃ 이하로 가열하는 것이, 효율의 관점에서 바람직하다.
- [0019] 수소 가스 및 황 가스를 포함하는 혼합 가스의 탄산리튬에 대한 공급량은, 해당 탄산리튬의 양과의 관계에서 적절히 결정된다. 구체적으로는, 이하와 같다.
- [0020] 황 가스에 대해서는, 소성 대상물인 탄산리튬의 몰수와 관계에서 공급량이 결정되는 것이 바람직하다. 즉 황 가스는, 탄산리튬의 몰수에 대한 황 원소의 몰수의 값이, 소정의 범위 내가 되도록 소성 분위기 중에 포함되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 탄산리튬 1몰에 대한 황 원소의 몰수가, 예를 들어 6.0몰 이상인 것이 바람직하고, 7.8몰 이상인 것이 더욱 바람직하며, 7.9몰 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 한편, 상기 황 원소의 몰수는, 예를 들어 19.0몰 이하인 것이 바람직하고, 17.9몰 이하인 것이 더욱 바람직하며, 14.9몰 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 불순물의 부생이 억제되어 순도가 높은 황화리튬이 얻어진다. 또한, 탄산리튬의 소성에 의해 부생하는 불순물로서는, 예를 들어 황산리튬(Li₂SO₄)을 전형적인 물질로서 들 수 있다.
- [0021] 탄산리튬에 대한 황 원소의 공급량은, 예를 들어 고체 황의 가열에 의해 황 가스를 발생시키는 경우에는, 고체 황의 감소량으로부터 산출할 수 있다.
- [0022] 수소 가스에 대해서도, 소성 대상물인 탄산리튬의 몰수와 관계에서 공급량이 결정되는 것이 바람직하다. 즉, 탄산리튬의 몰수에 대한 수소 가스의 몰수의 값이, 소정의 범위 내가 되도록 소성 분위기 중에 포함되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 8.5 이상 12.0 이하가 되도록 소성 분위기 중에 포함되는 것이 바람직하다. 즉, 탄산리튬 1몰에 대한 수소 가스의 몰수가, 예를 들어 8.5몰 이상인 것이 바람직하고, 9.0몰 이상인 것이 더욱 바람직하며, 9.5몰 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 한편, 상기 수소 가스의 몰수는, 예를 들어 12.0몰 이하인 것이 바람직하고, 11.0몰 이하인 것이 더욱 바람직하며, 10.0몰 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 불순물의 부생이 억제되어 순도가 높은 황화리튬이 얻어진다.
- [0023] 탄산리튬에 대한 수소 가스의 공급량은, 예를 들어 수소 가스원(예를 들어 수소 가스분배)과 반응계(예를 들어 가열로)의 사이에 설치된 유량계에 의해 측정할 수 있다.
- [0024] 소성 온도는, 황화리튬을 양호하게 생성시킨다는 관점에서, 예를 들어 650℃ 이상인 것이 바람직하고, 700℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 탄산리튬의 용점인 723℃ 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 또한, 소성 온도는, 탄산리튬의 양호한 반응 효율과, 탄산리튬이 분해되는 것을 방지한다는 관점에서, 예를 들어 1310℃ 이하인 것이 바람직하고, 1000℃ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 800℃ 이하인 것이 한층 더 바람직하다.
- [0025] 황 가스 및 수소 가스를 포함하는 상기 혼합 가스를 탄산리튬에 공급하여 해당 탄산리튬의 소성을 행하는 경우, 반응계의 온도가 650℃ 이상에 도달한 후에 상기 혼합 가스를 탄산리튬에 공급하는 것이, 황화리튬을 확실하게 생성시킨다는 관점에서 바람직하다. 예를 들어 탄산리튬을 가열로 내에 배치하여 소성을 행하는 경우, 가열로 내의 온도가 650℃ 이상에 도달한 후에, 상기 혼합 가스를 해당 가열로 내로 유통시키는 것이 바람직하다.
- [0026] 한편, 반응계의 온도가 650℃에 도달할 때까지는, 반응계 내에 상기 혼합 가스는 공급하지 않고, 불활성 가스만을 반응계 내에 공급하는 것이, 황산리튬 등의 불순물 생성을 억제한다는 관점에서 바람직하다. 예를 들어 탄산리튬을 가열로 내에 배치하여 소성을 행하는 경우, 가열로 내의 온도가 650℃에 도달할 때까지는, 질소 가스 등의 불활성 가스만을 해당 가열로 내로 유통시키고, 상기 혼합 가스는 유통시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0027] 소성 시간은, 황 원소 및 수소 가스의 공급량을 상술한 값으로 설정한 후에, 황화리튬이 확실하게 생성되도록 설정된다. 예를 들어, 본 발명에서 얻어지는 황화리튬은, CuKα1선을 사용한 X선 회절(이하 「XRD」라고도 함) 장치에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2θ=31.2° ±1.0° 의 위치의 회절 피크를 피크 A로 하고, 2θ=21.3° ±1.2° 의 위치의 회절 피크를 피크 B로 하고, 2θ=22.2° ±1.0° 의 위치의 회절 피크를 피크 C로 하고, 회절 피크 A의 강도를 I_a로 하고, 회절 피크 B의 강도를 I_b로 하고, 회절 피크 C의 강도를 I_c로 했을 때, I_a에 대한 I_b의 값, 즉 I_b/I_a의 값이 바람직하게는 0.024 이하, 더욱 바람직하게는 0.011 이하, 한층 더 바람직하게는 0.001 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, I_a에 대한 I_c의 값, 즉 I_c/I_a의 값이, 바람직하게는 0.19 이하, 더욱 바람직하게는 0.070 이하, 한층 더 바람직하게는 0.040 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 소성 시간을 설

정함으로써, 불순물의 존재가 억제된 고순도의 황화리튬을 순조롭게 얻을 수 있다.

- [0028] 또한, 피크 A는, 황화리튬의 (200)면에서 유래하는 회절 피크이며, 피크 B는, 탄산리튬의 (110)면에서 유래하는 회절 피크이며, 피크 C는, 황산리튬의 (11-1)면에서 유래하는 회절 피크이다.
- [0029] 피크 A의 위치는, XRD 장치에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, $2\theta=31.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 이지만, $2\theta=31.2^\circ \pm 0.7^\circ$ 여도 되며, $2\theta=31.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 여도 되며, $2\theta=31.2^\circ \pm 0.3^\circ$ 여도 된다.
- [0030] 피크 B의 위치는, XRD 장치에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, $2\theta=21.3^\circ \pm 1.2^\circ$ 이지만, $2\theta=21.3^\circ \pm 0.9^\circ$ 여도 되며, $2\theta=21.3^\circ \pm 0.6^\circ$ 여도 되며, $2\theta=21.3^\circ \pm 0.3^\circ$ 여도 된다.
- [0031] 피크 C의 위치는, XRD 장치에 의해 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, $2\theta=22.2^\circ \pm 1.0^\circ$ 이지만, $2\theta=22.2^\circ \pm 0.7^\circ$ 여도 되며, $2\theta=22.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 여도 되며, $2\theta=22.2^\circ \pm 0.3^\circ$ 여도 된다.
- [0032] 본 제조 방법에 있어서는, 탄산리튬의 소성을 위해서 공급되는 상기 혼합 가스의 일부가 미반응 상태에서 반응계로부터 배출되거나, 반응의 부생물이 반응계로부터 배출되거나 하는 경우가 있다. 예를 들어 황 가스가 미반응의 상태에서 반응계로부터 배출된 경우에는, 예를 들어 배출된 가스를 냉각함으로써, 황 가스를 고화시켜 제거할 수 있다. 또한, 반응의 부생물로서 황화수소 가스가 반응계로부터 배출된 경우에는, 예를 들어 배출된 가스를 차아염소산 또는 그의 염의 수용액 중에 버블링함으로써, 황화수소를 산화하여 제거할 수 있다.
- [0033] 탄산리튬에 대하여 소정량의 황 가스 및 수소 가스의 공급이 완료되면, 상기 혼합 가스의 유통을 정지함과 함께 반응계의 가열을 정지하여 반응을 정지시키는 것이 바람직하다. 이와 같이 하여, 목적으로 하는 황화리튬을 안전하게 또한 고순도로 얻을 수 있다.
- [0034] 이와 같이 하여 얻어진 황화리튬에는, 불순물인 황산리튬이 미반응의 상태에서 일부 잔존하고 있어도 되지만, 황산리튬이 잔존하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 황산리튬을 제거하는 반응 공정을 더욱 행해도 된다. 황산리튬이 잔존함에 따른 황화리튬의 순도 저하를 억제할 수 있다.
- [0035] 구체적으로는, 황산리튬을 함유하는 황화리튬(이하, 이 황화리튬을 편의적으로 「미정제 황화리튬」이라고 함)의 분말을 정지한 상태하 또는 유동시킨 상태하, 수소 가스를 포함하는 분위기 중에서, 해당 미정제 황화리튬과 수소 가스를 반응시키는 가열 공정에 부칠 수 있다. 가열 공정은 개방계에서 행할 수 있다. 가열 공정을 개방계에서 행한다는 것은, 가열 공정을 행하는 반응계가 닫힌 공간 내에 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 본 제조 방법에 있어서는 미정제 황화리튬의 가열 공정은, 해당 미정제 황화리튬의 분말에, 수소 가스를 포함하는 분위기를 유통시키면서 행할 수 있다. 구체적으로는, 미정제 황화리튬의 분말이 배치된 가열로 내에, 100% 수소 가스 또는 수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 유통시키면서 해당 가열로를 가열하고, 해당 미정제 황화리튬을 가열할 수 있다. 이러한 가열 방법을 채용함으로써, 해당 미정제 황화리튬에 포함되어 있는 불순물인 황산리튬과 수소 가스가 반응하고, 황산리튬이 환원되어 황화리튬이 생성된다. 그 결과, 황화리튬의 순도가 높아진다.
- [0036] 여기서, 황화리튬의 순도가 높다는 것은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 본 발명에서 얻어지는 생성물 중의 황화리튬의 비율이, 바람직하게는 87질량% 이상인 것이며, 더욱 바람직하게는 89질량% 이상인 것이며, 한층 더 바람직하게는 90질량% 이상인 것이다.
- [0037] 미정제 황화리튬을 가열할 때에 사용되는 분위기가, 수소 가스를 포함하는 혼합 가스인 경우, 해당 혼합 가스는, 수소 가스에 더하여 다른 가스로서 각종 불활성 가스, 예를 들어 질소 가스나, 아르곤 등의 회가스 등을 포함할 수 있다. 수소 가스를 불활성 가스로 희석한 상태에서 사용하는 것은, 본 제조 방법을 안전하게 행한다는 관점이나, 반응을 효율적으로 행한다는 관점에서 바람직하다. 불활성 가스와 수소 가스의 혼합 비율은, 양자의 합계에 대한 수소 가스의 비율이, 예를 들어 1.0체적% 이상인 것이 바람직하고, 1.5체적% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 2.0체적% 이상인 것이 한층 더 바람직하다. 한편, 상기 비율은, 예를 들어 4.0체적% 이하인 것이 바람직하고, 3.5체적% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 3.0체적% 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 높은 안전성과 양호한 반응 효율이 얻어지기 때문이다.
- [0038] 또한, 미정제 황화리튬을 가열할 때에 사용되는 분위기는, 수소 가스 100%이거나, 또는 불활성 가스로 소정 농도로 희석된 수소 가스인 것이 바람직하고, 그 이외의 가스는 상기 분위기 중에 포함되지 않는 것이, 고순도의 황화리튬을 얻는다는 관점에서 바람직하다.
- [0039] 미정제 황화리튬과 수소 가스를 반응시킬 때의 가열 온도는, 예를 들어 750℃ 이상인 것이 바람직하고, 842℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 가열 온도는, 예를 들어 1377℃ 이하인 것이 바람직하고, 1000℃ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 900℃ 이하인 것이 한층 바람직하다. 미정제 황화리튬에 포함되는 황산리튬을, 수

소 가스에 의해 충분히 환원시켜 제거할 수 있기 때문이다.

- [0040] 상기 가열 온도란, 예를 들어 미정제 황화리튬이 가열로 내에 배치되어 있는 경우에는, 해당 가열로의 가열 온도를 가리키는 것이다.
- [0041] 미정제 황화리튬을 가열한 상태하로 수소 가스와 반응시키는 경우, 해당 미정제 황화리튬이 예를 들어 상술한 소정 온도로까지 가열되고 나서 수소 가스를 유통 시켜도 되며, 혹은 소정 온도에 도달하기 전부터 수소 가스를 유통시켜도 된다.
- [0042] 미정제 황화리튬을 가열한 상태하에 수소 가스와 반응시키는 시간은, 가열 온도 등의 다른 조건에 따라서 적절히 조정할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 해당 미정제 황화리튬 중에 포함되는 황산리튬이 충분히 제거되도록 반응 시간이 설정되는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는 반응 시간은, 바람직하게는 1시간 이상, 더욱 바람직하게는 2시간 이상, 한층 더 바람직하게는 3시간 이상인 것이 바람직하다.
- [0043] 미정제 황화리튬과 반응시키기 위해서 공급하는 수소 가스의 유량은, 반응 온도나 반응 시간에 따라서 적절히 조정할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 탄산리튬의 몰수에 대한 수소 가스의 몰수의 값이, 예를 들어 0.019몰/min 이상 0.038몰/min 이하가 되는 유량인 것이 바람직하다. 해당 미정제 황화리튬에 포함되는 황산리튬을 충분히 제거할 수 있기 때문이다.
- [0044] 미정제 황화리튬과 수소 가스의 반응이 충분히 행해지고, 해당 미정제 황화리튬에 포함되는 황산리튬이 충분히 제거되면, 수소 가스의 유통을 정지함과 함께 반응계의 가열을 정지하여 반응을 정지시키는 것이 바람직하다. 목적으로 하는 황화리튬을 고순도로 얻을 수 있기 때문이다.
- [0045] 얻어진 황화리튬은, 후처리로서 분쇄 공정 및 체 분류 공정에 부쳐서, 적절한 입도 분포를 갖는 분체로 할 수 있다.
- [0046] 본 제조 방법에서 얻어진 황화리튬은, 예를 들어 리튬 이온 전지의 황화물계 고체 전해질의 원료로서 유용하다. 예를 들어 황화리튬과 오황화이인(P_2S_5) 또는 그 밖의 황화물을 메커니컬 밀링 반응시키고, 예를 들어 $Li_7P_3S_{11}$ 이나 $LiPS_4$ 등의 고체 전해질을 합성할 수 있다. 혹은, 황화리튬과, 오황화이인과, 염화리튬(LiCl) 및/또는 브롬화리튬(LiBr) 등의 할로겐화리튬과의 혼합물을 불활성 가스 분위기하 또는 황화수소 분위기하에서 소성함으로써, 결정질의 고체 전해질, 예를 들어 아지르다이트형 결정 구조의 결정상을 갖는 고체 전해질을 합성할 수 있다.
- [0047] 또한, 고체 전해질을 합성하기 위해서, 황화리튬과 반응시키는 물질로서는, 특별히 한정하는 것은 아니다. 예를 들어 상술한 오황화이인 외에, 황화규소(SiS_2), 황화게르마늄(GeS_2) 등을 들 수 있다.

[0048] **실시예**

[0049] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 본 발명의 범위는, 이러한 실시예에 제한되지는 않는다. 특별히 정하지 않는 한, 「%」는 「질량%」를 의미한다.

[0050] [실시예 1]

[0051] (1) 혼합 가스의 준비

[0052] 질소 가스로 희석된 수소 가스(농도 3.5vol%)를 준비하였다. 이와는 별도로 고체 황을 준비하고, 이것을 플라스크 내에 넣고, 이 플라스크를 맨틀 히터로 200℃ 내지 380℃로 가열하여 고체 황을 기화시켜 황 가스를 발생시켰다. 그리고, 황 가스와, 질소 가스로 희석된 수소 가스를 혼합하여 혼합 가스를 얻었다. 이 혼합 가스에 있어서의 황 가스와 수소 가스의 비율은, 고체 황의 가열 온도 및 질소 가스로 희석된 수소 가스의 유량 등을 조정함으로써 소정의 비율로 하였다.

[0053] (2) 탄산리튬의 분말의 준비

[0054] D_{50} 이 5.9 μ m인 탄산리튬의 분말을 준비하였다. 소정량의 탄산리튬의 분말을 관상로 내에 정치하였다.

[0055] (3) 관상로의 가열

[0056] 관상로에 구비된 전열 히터에 통전하여 해당 관상로를 가열하였다. 이때 관상로 내에 질소 가스를 유통시켰다.

[0057] (4) 탄산리튬의 소성

- [0058] 관상로 내의 온도가 750℃에 도달한 시점에 이 온도를 유지하고, (1)에서 준비한 혼합 가스를 관상로 내로 유통시켜 탄산리튬의 소성을 행하고, 황화리튬을 제조하였다. 소성 시간은, 이하의 표 1에 나타낸 바와 같이 하였다. 이 시간 내에 탄산리튬에 공급된 황 원소의 몰수 및 수소 가스의 몰수는, 탄산리튬 1몰당 동 표에 나타내는 바와 같았다. 동 표에 나타내는 시간의 소성이 완료된 후, 혼합 가스의 공급을 정지함과 함께 관상로의 가열을 정지하여, 반응을 종료시켰다.
- [0059] [실시예 2 내지 4 그리고 비교예 1 및 2]
- [0060] 소성 시간을 표 1에 나타낸 값으로 하였다. 또한, 탄산리튬에 공급된 황 원소의 몰수 및 수소 가스의 몰수를, 탄산리튬 1몰당 동 표에 나타낸 바와 같이 하였다. 이들 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 황화리튬을 제조하였다.
- [0061] [평가]
- [0062] 실시예 및 비교예에서 얻어진 황화리튬에 대하여 XRD 측정을 행하고, 상술한 피크 A, 피크 B 및 피크 C의 강도 I_a , I_b 및 I_c 를 구하고, I_b/I_a 및 I_c/I_a 를 산출하였다. 또한, 각 피크의 강도로부터, 생성물 중에 포함되는 각 물질의 조성(질량%)을 산출하였다. 그것들의 결과를 이하의 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1의 조성 결과에 있어서의 「-」는 0.01 이하임을 가리키고, 피크 강도비에 있어서의 「-」는 0.001 이하임을 가리킨다. 또한, 탄산리튬 1몰당에 공급한 황 원소의 몰수와, 생성물 중에 포함되는 황화리튬의 비율과의 관계를 그래프로 한 것도 표 1에 나타낸다.
- [0063] XRD의 측정 조건은 이하와 같이 하였다.
- [0064] · 장치명: 전자동 다목적 X선 회절 장치 SmartLab SE((주)리가쿠 제조)
- [0065] · 선원: CuK α 1
- [0066] · 관 전압: 40kV
- [0067] · 관 전류: 50mA
- [0068] · 측정 방법: 집중법(반사법)
- [0069] · 광학계: 다층막 미러 발산 빔법(CBO- α)
- [0070] · 검출기: 1차원 반도체 검출기
- [0071] · 입사 슬릿 슬릿: 슬릿 슬릿 2.5°
- [0072] · 길이 제한 슬릿: 10mm
- [0073] · 수광 슬릿 슬릿: 2.5°
- [0074] · 입사 슬릿: 1/6°
- [0075] · 수광 슬릿: 2mm(오픈)
- [0076] · 측정 범위: $2\theta=10$ 내지 120°
- [0077] · 스텝 폭: 0.02°
- [0078] · 스캔 스피드: 1.0° /min

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	
소성 시간(분)	328	328	321	300	328	328	
S 휘발량 / Li ₂ CO ₃ (몰비)	7.8	11.5	15.0	17.9	5.9	23.4	
H ₂ 총량 / Li ₂ CO ₃ (몰비)	10.0	10.0	9.7	9.1	10.0	10.0	
조성 (질량%)	Li ₂ S	92.5	94.6	93.9	92.4	86.2	86.4
	Li ₂ SO ₄	6.8	2.5	4.3	3.1	11.4	6.7
	Li ₂ CO ₃	0.7	-	0.3	1.5	1.9	2.0
	Li ₂ O	-	0.3	-	0.3	-	-
	LiOH	-	0.4	-	-	0.5	-
	S	-	2.1	1.5	2.1	-	4.9
피크 강도비 (Ib/Ia)	0.0115	-	0.0107	0.0106	0.0241	0.0038	
피크 강도비 (Ic/Ia)	0.0434	0.0425	0.0689	0.0506	0.1980	0.1580	

[0079]

[0080]

표 1 및 도 1에 나타내는 결과로부터 명확한 바와 같이, 각 실시예에서 얻어진 황화리튬은, 비교예에서 얻어진 황화리튬에 비해 순도가 높은 것임을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0081]

본 발명에 따르면, 황화수소를 출발 원료로서 사용하지 않고 황화리튬을 제조할 수 있다.

도면

도면1

