(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0172787
(43) 공개일자 2024년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/08 (2006.01) *C01D 7/00* (2006.01)
C01D 7/22 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/08 (2013.01)
C01D 7/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0071250
(22) 출원일자 2023년06월02일
심사청구일자 2023년06월02일

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

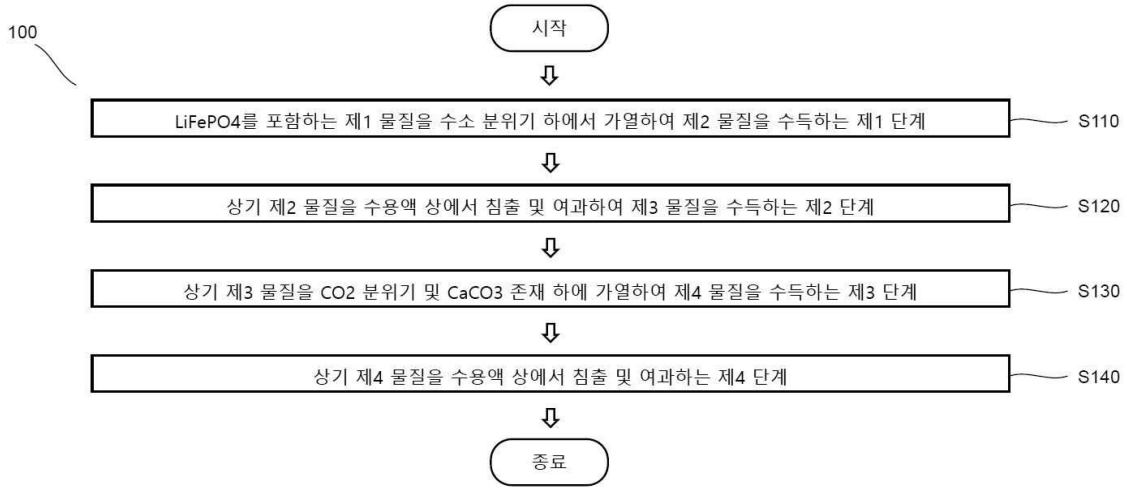
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **양극활물질로부터 탄산리튬을 회수하는 방법**

(57) 요 약

탄산리튬 제조 방법이 개시된다. 상기 탄산리튬 제조 방법은 $LiFePO_4$를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계; 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계; 상기 제3 물질을 CO_2 분위기 및 $CaCO_3$ 존재 하에 가열하여 제4 물질을 수득하는 제3 단계; 및 상기 제4 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하는 제4 단계를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01D 7/22 (2013.01)
H01M 10/54 (2023.01)
Y02W 30/84 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

$LiFePO_4$를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계;

상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계;

상기 제3 물질을 CO_2 분위기 및 $CaCO_3$ 존재 하에 가열하여 제4 물질을 수득하는 제3 단계; 및

상기 제4 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하는 제4 단계를 포함하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제3 단계에서, 상기 $CaCO_3$의 중량은 상기 제3 물질 내 Li_3PO_4의 중량의 ⅜ 내지 ⅝으로 투입하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제3 단계는 700 내지 1000 ℃에서 진행하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제3 단계는 2 내지 5 시간 진행하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 단계는 700 내지 1000 ℃에서 진행하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 단계는 3 내지 5 시간 진행하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 물질의 고액비는 1:50 내지 1:100인,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 단계는 3 내지 5 시간 침출하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제4 물질의 고액비는 1:5 내지 1:10인,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제4 단계는 3 내지 5 시간 침출하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 단계는 700 내지 1000 ℃에서 3 내지 5 시간 진행하고,

상기 제2 단계는 3 내지 5 시간 침출하고,

상기 제3 단계는 700 내지 1000 ℃에서 2 내지 5 시간 진행하고,

상기 제4 단계는 3 내지 5 시간 침출하는,

탄산리튬 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 물질은 사용 후 양극활물질로부터 유래한,

탄산리튬 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양극활물질로부터 탄산리튬을 회수하는 것을 포함하는, 탄산리튬 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 글로벌 재활용 시장은 각국 정부 정책과 ESG 확산으로 인해 연평균 6% 성장이 전망되고 있다. 종류별로 살펴보면 시장 규모 측면에서는 건설폐기물이 크지만 미래 성장성은 사용 후 배터리가 가장 클 것으로 예상된다. 시장 규모와 성장성을 모두 고려할 때 사용 후 배터리가 재활용 시장의 핵심으로 판단된다.

[0003] 탄산리튬은 리튬이온배터리의 양극활물질 원료로 사용되기 때문에 활용성이 매우 높다. 전기차 배터리 제조는 에너지 소모가 많은 산업으로 제조 과정에서 대량의 온실가스를 배출하며, EV용 배터리 한 대를 생산하는데 약 4.2톤의 이산화탄소가 발생한다. ICCT 연구에 따르면, 전기차 1Km 주행 시 배출되는 이산화탄소는 약 130g/km이며, 배터리 재사용, 재활용 시 탄소배출량은 각각 22g/km, 4g/km 감소한다.

[0004] LFP 배터리는 삼원계 배터리와 비교하여 고가의 Ni 및 Co가 사용되지 않고, 최근 기술의 발전으로 에너지 밀도가 높아져 완성차 업체들의 수요가 확대되고 있다. 전기자동차(EV) 및 에너지 저장 시스템(ESS) 의 수요가 증가

함에 따라 기존의 NCM 배터리 대비 가격 경쟁력 및 안정성이 뛰어난 LFP 배터리의 수요가 급증하고 있다.

[0005] 이에, 배터리 양극활물질로부터 LFP를 재활용하여 탄산리튬을 회수하는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은, 친환경적인 공정을 제공할 수 있는 탄산리튬 회수 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에서 본 발명은 LiFePO4를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계; 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계; 상기 제3 물질을 CO2 분위기 및 CaCO3 존재 하에 가열하여 제4 물질을 수득하는 제3 단계; 및 상기 제4 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하는 제4 단계를 포함하는, 탄산리튬 제조 방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계에서, 상기 CaCO3의 중량은 상기 제3 물질 내 Li3PO4의 중량의 약 ⅜ 내지 ⅝으로 투입할 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계는 약 700 내지 1000 ℃에서 진행할 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계는 약 2 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 약 700 내지 1000 ℃에서 진행할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 약 3 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 물질의 고액비는 약 1:50 내지 1:100일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 제4 물질의 고액비는 약 1:5 내지 1:10일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제4 단계는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 약 700 내지 1000 ℃에서 약 3 내지 5 시간 진행하고, 상기 제2 단계는 약 3 내지 5 시간 침출하고, 상기 제3 단계는 약 700 내지 1000 ℃에서 약 2 내지 5 시간 진행하고, 상기 제4 단계는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

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

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법은 적어로 양극활물질에 포함된 LFP로부터 탄산리튬을 회수할 수 있어, 배터리 생산 등의 공정에서 배출되는 이산화탄소를 경감하여 저탄소 공정을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법을 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법에 있어서, LFP를 포함하는 양극활물질로부터 탄산리튬을 회수하는 전체 공정도를 도시한 흐름도이다.

도 3 및 도 4는 각각 LFP를 포함하는 양극활물질로부터 인산리튬을 회수하는 공정도 및 상기 인산리튬으로부터 탄산리튬을 회수하는 공정도를 도시한 흐름도이다.

도 5 내지 도 15는 본 발명의 실험예에 따른 XRD 데이터이다.

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 포함

되는 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 탄산리튬 제조 방법을 도시한 도면이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법(100)은 LiFePO4를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하여 제2 물질을 수득하는 제1 단계(S110); 상기 제2 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하여 제3 물질을 수득하는 제2 단계(S120); 상기 제3 물질을 CO2 분위기 및 CaCO3 존재 하에 가열하여 제4 물질을 수득하는 제3 단계(S130); 및 상기 제4 물질을 수용액 상에서 침출 및 여과하는 제4 단계(S140)를 포함하는, 탄산리튬 제조 방법(100)을 제공한다.

[0026] 상기 제1 단계(S110)는, LiFePO4를 포함하는 제1 물질을 수소 분위기 하에서 가열하는 단계이다. 상기 제1 물질의 수소 분위기 하 가열을 통해, Li와 Fe의 수소 분위기 하 열반응이 진행될 수 있다. 상기 열반응에 의해 Li과 Fe의 상 분리가 진행될 수 있다. 일례로, 상기 제1 단계(S110) 진행 후 제2 물질에는 Li3PO4가 포함될 수 있다. 일례로, 상기 제1 단계(S110) 진행 후 제2 물질에는 Fe2P가 포함될 수 있다.

[0027] 상술한 열반응이 진행되는 한, 상기 제1 단계(S110)의 공정 온도는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는 약 700 내지 1000 ℃에서 진행할 수 있다.

[0028] 상술한 열반응이 진행되는 한, 상기 제1 단계(S110)의 공정 시간은 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는 약 3 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0029] 상기 제2 단계(S120)는, 상기 제1 단계(S110)의 생성물인 제2 물질의 침출 및 여과를 수행하는 단계이다. 예컨대, 앞서 상술한 바와 같이, 상기 제2 물질이 Li3PO4 및 Fe2P를 포함할 수 있으며, 상기 제2 단계(S120)에 의해 상분리가 가능할 수 있다. 상기 침출 및 여과를 통해 제3 물질이 수득될 수 있다. 일례로, 상기 제3 물질은 Li3PO4를 포함할 수 있다.

[0030] 상술된 침출 및 여과를 통해 상분리가 진행되는 한, 상기 제2 물질의 고액비는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 물질의 고액비는 약 1:50 내지 1:100일 수 있다.

[0031] 상술된 침출 및 여과를 통해 상분리가 진행되는 한, 상기 제2 단계(S120)의 공정 시간은 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계(S120)는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

[0032] 상기 제3 단계(S130)는, 상기 여과된 제3 물질을 재차 열반응하는 단계이다. 상기 열반응에는 CO2 분위기 및 CaCO3가 조성될 수 있다. 상기 제3 단계(S130)의 열반응의 결과로 제4 물질이 수득될 수 있다. 일례로, 상기 제4 물질은 Li2CO3를 포함할 수 있다. 일례로, 상기 제4 물질은 Ca2P2O7을 포함할 수 있다.

[0033] 상술된 열반응이 진행되는 한, 상기 제3 단계(S130)에 참여하는 물질의 화학량은 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)에서, 상기 CaCO3의 중량은 상기 제3 물질 내 Li3PO4의 중량의 약 ⅜ 내지 ⅝으로 투입할 수 있다.

[0034] 상술된 열반응이 진행되는 한, 상기 제3 단계(S130)의 공정 온도는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)는 약 700 내지 1000 ℃에서 진행할 수 있다.

[0035] 상술된 열반응이 진행되는 한, 상기 제3 단계(S130)의 공정 시간은 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S130)는 약 2 내지 5 시간 진행할 수 있다.

[0036] 상기 제4 단계(S140)는, 상기 제3 단계(S130)의 생성물인 제4 물질의 침출 및 여과를 수행하는 단계이다. 예컨대, 앞서 상술한 바와 같이, 상기 제4 물질이 Li2CO3 및 Ca2P2O7를 포함할 수 있으며, 상기 제4 단계(S140)에 의해 상분리가 가능할 수 있다. 상기 침출 및 여과를 통해 Li2CO3를 포함하는 물질이 회수될 수 있다.

[0037] 상술된 침출 및 여과를 통해 상분리가 진행되는 한, 상기 제4 물질의 고액비는 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제4 물질의 고액비는 약 1:5 내지 1:10일 수 있다.

[0038] 상술된 침출 및 여과를 통해 상분리가 진행되는 한, 상기 제4 단계(S140)의 공정 시간은 특별히 제한되지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제4 단계(S140)는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

[0039] 상술된 일련의 열반응, 침출 및 여과가 진행됨에 있어, 본 발명이 개시하는 목적을 달성하기 위한 공정 변수는 특별히 제한되지 않으나, 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계(S110)는 약 700 내지 1000 ℃에서 약 3 내지 5 시간 진행하고, 상기 제2 단계(S120)는 약 3 내지 5 시간 침출하고, 상기 제3 단계(S130)는 약 700 내지 1000 ℃에서 약 2 내지 5 시간 진행하고, 상기 제4 단계(S140)는 약 3 내지 5 시간 침출할 수 있다.

[0040] 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법(100)은 상술된 일련의 단계의 수행을 위해 탄산리튬이 제조되는 한, 출발물질(제1 물질) 및 중간물질, 및 상기 출발물질 및 중간물질을 포함하는 원료, 재료 및 물건을 특별히 제한하지 않는다. 일 실시예에 있어서, 상기 제1 물질은 사용 후 양극활물질로부터 유래할 수 있다.

[0041] 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.

[0042] **제조예**

[0043] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 탄산리튬 제조 방법에 있어서, LFP(LiFePO4)를 포함하는 양극활물질로부터 탄산리튬을 회수하는 전체 공정도를 도시한 흐름도이다.

[0044] 도 3 및 도 4는 보다 구체적으로, 각각 LFP를 포함하는 양극활물질로부터 인산리튬(Li3PO4)을 회수하는 공정도 및 상기 인산리튬으로부터 탄산리튬을 회수하는 공정도를 도시한 흐름도이다.

[0045] 도 2 내지 도 4에 예시적이고, 비제한적으로 도시된 공정 순서 및 장비를 통해 탄산 리튬을 회수하였다. 상기 도 2 내지 도 4에 예시적으로 도시된 공정에서, 수소 분위기 하 열반응을 진행한 제1 단계의 공정변수는 하기 표와 같다.

표 1

[0046]

조건	
반응 온도	700 °C~1000 °C
사용 장비	고온 승온이 가능한 로
도가니	Alumina
분위기	H_2
유지 시간	3hr

[0047] 상기 도 2 내지 도 4에 예시적으로 도시된 공정에서, 침출 및 여과를 진행한 제2 단계의 공정변수는 하기 표와 같다.

표 2

[0048]

조건	
고액비	1:100 이상
사용 장비	Magnetic stirrer
rpm	300
침출 시간	3hr 이상

[0049] 상기 도 2 내지 도 4에 예시적으로 도시된 공정에서, CO2 분위기 및 CaCO3 존재하 열반응을 진행한 제3 단계의 공정변수는 하기 표와 같다.

표 3

[0050]

조건	
반응 온도	700 °C~1000 °C
사용 장비	고온 승온이 가능한 로
도가니	Alumina
분위기	CO_2
Li_3PO_4 : $CaCO_3$ 무게비	1:0.5 이상
유지 시간	2hr 이상

[0051] 상기 도 2 내지 도 4에 예시적으로 도시된 공정에서, 침출 및 여과를 진행한 제4 단계의 공정변수는 하기 표와 같다.

표 4

[0052]

조건	
고액비	1:10 이상
사용 장비	Magnetic Stirrer
침출 시간	3hr 이상

[0053] **실험예**

[0054] **H2 열반응**

[0055] **반응 온도에 따른 상분리**

[0056] LFP의 상분리가 일어나는 최적 반응 온도 조건을 도출하기 위해 반응 온도에 따른 H2 열반응 실험을 진행하였으며 반응 후 산물은 XRD 분석을 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 5

[0057]

변수조건	
반응 온도	700℃, 800℃, 900℃
고정 조건	
사용 장비	수평로
도가니	Alumina
분위기	H2 300cc/min
유지시간	3hr
시료량	LFP 6g

[0058] XRD 분석 결과는 도 5에 도시된다. 700℃과 800℃ 반응 온도 조건에서는 Li3PO4 및 Fe2P와 함께 LiFePO4 상이 존재하여 완전한 상분리가 일어나지 않았다. 900℃ 반응 온도 조건에서 LiFePO4 상이 없어지고 Li3PO4와 Fe2P 상만이 존재하는 것이 관찰되므로 완전한 상분리가 일어난 것을 확인하였다. 따라서 LiFePO4에서의 H2 열반응을 통한 Li3PO4와 Fe2P로의 상분리를 위한 최적 열반응 온도 조건은 900℃임을 확인하였다.

[0059] **유지 시간에 따른 상분리**

[0060] LFP의 상분리가 일어나는 최적 유지 시간 조건을 도출하기 위해 반응 온도에 따른 H2 열반응 실험을 진행하였으며 반응 후 산물은 XRD 분석을 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 6

[0061]

변수조건	
유지 시간	1hr, 2hr, 3hr
고정 조건	
사용 장비	수평로

도가니	Alumina
분위기	H2 300cc/min
반응 온도	900℃
시료량	LFP 6g

[0062] XRD 분석 결과는 도 5에 도시된다. 1hr과 2hr의 유지 시간 조건에서는 Li3PO4 및 Fe2P와 함께 LiFePO4 상이 존재하여 완전한 상분리가 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 3hr 유지 시간 조건에서 LiFePO4 상이 없어지고 Li3PO4와 Fe2P 상만이 존재하는 것이 관찰되므로 완전한 상분리가 일어난 것을 확인할 수 있다. 따라서 LiFePO4에서의 H2 열반응을 통한 Li3PO4와 Fe2P로의 상분리를 위한 최적 열반응 유지 시간 조건은 3hr임을 확인할 수 있다.

[0063] **Li3PO4 수침출 및 여과**

[0064] **고액비 조건에 따른 수침출**

[0065] H2 열반응 후 회수 산물과 증류수의 고액비 조건에 따라 건조 후 분리 회수한 Fe2P 분말 내 Li3PO4 상이 잔존하는지 확인하기 위해 XRD 분석 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 7

[0066]

변수조건	
고액비	1:30, 1:50, 1:100
고정 조건	
사용 장비	Magnetic Stirrer
rpm	300
침출 시간	5hr
시료량	H2 열반응 회수 산물 3.84g

[0067] XRD 분석 결과는 도 7에 도시된다. 1:30과 1:50의 고액비 조건에서는 잔존 Li3PO4 상을 확인할 수 있다. 1:100의 고액비 조건에서 Fe2P 상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. XRD 분석결과를 바탕으로 Li의 회수율 변화를 확인하기 위해 1:150의 고액비 조건을 추가로 실험하였다.

[0068] 1:100과 1:150의 고액비 조건 실험으로부터 회수한 Li3PO4 분말은 ICP 분석을 통해 분말 내 Li 함량을 분석하였다. Li 회수율을 계산하면 1:100의 고액비에서 93.02%, 1:150의 고액비에서 93.07%로 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 1:100과 1:150의 고액비 조건에서의 Li 회수율이 크게 차이나지 않아 900℃, 3hr H2 열반응 후 산물부터 Li3PO4 회수를 위한 수침출 공정의 최적 고액비 조건은 1:100 임을 확인할 수 있다. Li3PO4 내 Li 함량 및 회수한 Li3PO4 무게는 하기 표와 같다.

표 8

[0069]

	Li3PO4 내 Li 함량(wt.%)	Standard deviation	회수한 Li3PO4(g)	회수율(%)
1:100	35.23	0.7278	0.48	93.02
1:150	34.53	0.8945	0.49	93.07

[0070] **수침출 시간 조건에 따른 수침출**

[0071] 수침출 시간 조건에 따라 건조 후 분리 회수한 Fe2P 분말 내 Li3PO4 상이 잔존하는지 확인하기 위해 XRD 분석 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 9

[0072]

변수조건	
침출 시간	1hr, 3hr, 5hr
고정 조건	
사용 장비	Magnetic Stirrer

rpm	300
고액비	1:100
시료량	H2 열반응 회수 산물 3.84g

[0073] XRD 분석 결과는 도 8에 도시된다. 1hr과 3hr의 수침출 시간 조건에서는 잔존 Li3PO4 상을 확인할 수 있다. 5hr의 수침출 시간 조건에서 Fe2P 상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0074] **수침출 시간 조건에 따른 Li3PO4 회수율**

[0075] 5hr의 수침출 시간 조건 실험으로부터 회수한 Li3PO4 분말은 ICP 분석을 통해 분말 내 Li 함량을 분석하였다. Li 회수율을 계산하면 5hr의 침출 시간에서 90.12%로 나타남을 확인하였다. 따라서 900℃, 3hr H2 열반응 후 산물부터 Li3PO4 회수를 위한 수침출 공정의 최적 수침출 시간 조건은 5hr 임을 확인하였다. 최종 회수한 Li3PO4 분말은 XRD 분석을 진행하였고, CO2 열반응 실험 진행을 위해 Li3PO4 3g을 사용하였으며 Li 함량 확인을 위해 ICP 분석 진행하였다. Li3PO4 내 Li 함량 및 회수한 Li3PO4 무게는 하기 표와 같다.

표 10

[0076]

	Li3PO4 내 Li 함량(wt.%)	Standard deviation	회수한 Li3PO4(g)	회수율(%)
5hr	34.86	0.8359	0.47	90.12

[0077] Li3PO4 XRD 및 ICP 분석 결과는 도 9에 도시되고, 실험 결과는 하기 표 와 같다.

표 11

[0078]

Element	wt.%	Standard deviation
Li	7.65	0.5718

[0079] **CO2 열반응**

[0080] **반응 온도에 따른 상분리**

[0081] Li3PO4의 상분리가 일어나는 최적 반응 온도 조건을 도출하기 위해 반응 온도에 따른 CO2 열반응 실험을 진행하였으며 반응 후 산물은 XRD 분석을 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 12

[0082]

변수조건	
반응 온도	700℃, 800℃, 900℃
고정 조건	
사용 장비	수평로
도가니	Alumina
분위기	CO2 300cc/min
유지시간	3hr
시료량	Li3PO4 3g, CaCO3 3g

[0083] XRD 분석 결과는 도 10에 도시된다. 700℃과 800℃ 반응 온도 조건에서는 Li2CO3 및 Ca2P2O7과 함께 Li3PO4 상이 존재하여 완전한 상분리가 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 900℃ 반응 온도 조건에서 Li3PO4 상이 없어지고 Li2CO3와 Ca2P2O7 상만이 존재하는 것이 관찰되므로 완전한 상분리가 일어난 것을 확인할 수 있다. 따라서 Li3PO4 에서의 CO2 열반응을 통한 Li2CO3와 Ca2P2O7 로의 상분리를 위한 최적 열반응 온도 조건은 900℃임을 확인할 수 있다.

[0084] **CaCO3 첨가량에 따른 상분리**

[0085] Li3PO4와 CaCO3의 무게비에 따라 Li2CO3와 Ca2P2O7으로의 상분리가 일어나는 최적 CaCO3 첨가 조건을 도출하기 위하여 실험을 진행하였으며 반응 후 산물은 XRD 분석을 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 13

[0086]

변수조건	
Li3PO4 : CaCO3 무게비	1:0.5, 1:1, 1:2
고정 조건	
사용 장비	수평로
도가니	Alumina
분위기	CO2 300cc/min
유지시간	3hr
반응 온도	900℃

[0087] XRD 분석 결과는 도 11에 도시된다. 1:0.5의 조건에서는 Li2CO3 및 Ca2P2O7과 함께 Li3PO4 상이 존재하여 완전한 상분리가 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 1:1의 조건은 Li3PO4 상이 없어지고 Li2CO3와 Ca2P2O7 상만이 존재하는 것이 관찰되므로 완전한 상분리가 일어난 것을 확인할 수 있다. 1:2의 조건은 Li2CO3 및 Ca2P2O7과 함께 CaCO 상이 관찰되어 Li3PO4와 CaCO3의 무게비에 따른 CO2 열반응의 최적 CaCO3 첨가 조건은 1:1의 Li3PO4와 CaCO3의 무게비 임을 확인할 수 있다.

[0088] **유지 시간에 따른 상분리**

[0089] Li3PO4의 상분리가 일어나는 최적 유지 시간 조건을 도출하기 위해 반응 온도에 따른 CO2 열반응 실험을 진행하였으며 반응 후 산물은 XRD 분석을 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 14

[0090]

변수조건	
유지시간	1hr, 2hr, 3hr
고정 조건	
사용 장비	수평로
도가니	Alumina
분위기	CO2 300cc/min
반응 온도	900℃
시료량	Li3PO4 3g, CaCO3 3g

[0091] XRD 분석 결과는 도 12에 도시된다. 1hr의 유지 시간 조건에서는 Li2CO3 및 Ca2P2O7과 함께 Li3PO4 상이 존재하여 완전한 상분리가 일어나지 않음을 확인할 수 있다. 2hr과 3hr의 유지 시간 조건에서 Li3PO4 상이 없어지고 Li2CO3와 Ca2P2O7 상만이 존재하는 것이 관찰되므로 완전한 상분리가 일어난 것을 확인할 수 있다. 따라서 Li3PO4 에서의 CO2 열반응을 통한 Li2CO3와 Ca2P2O7 로의 상분리를 위한 최적 열반응 유지 시간 조건은 2hr임을 확인할 수 있다.

[0092] **Li2CO3 수침출 및 여과**

[0093] **고액비 조건에 따른 수침출**

[0094] CO2 열반응 후 회수 산물과 증류수의 고액비 조건에 따라 건조 후 분리 회수한 Ca2P2O7 분말 내 Li2CO3 상이 잔존하는지 확인하기 위해 XRD 분석 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 15

[0095]

변수조건	
고액비	1:10, 1:30, 1:50
고정 조건	
사용 장비	Magnetic Stirrer
rpm	300
침출 시간	5hr
시료량	CO2 열반응 회수 산물 6.43g

[0096] XRD 분석 결과는 도 13에 도시된다. 1:10, 1:30, 1:50의 3가지 고액비 조건 모두 Ca2P2O7 상만이 존재하는 것을

확인할 수 있다. 따라서 최적 고액비 조건 도출을 위해 Li 회수율을 계산하였다.

[0097] **고액비 조건에 따른 Li2CO3 회수율**

[0098] 3가지 고액비 조건 실험으로부터 회수한 Li2CO3 분말은 ICP 분석을 통해 분말 내 Li 함량을 분석하였다. Li 회수율을 계산하면 1:10의 고액비에서 91.25%, 1:30의 고액비에서 91.34%. 1:50의 고액비에서 93.59%로 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 900℃, 2hr, Li3PO4와 CaCO3의 무게비 1:1 CO2 열반응 후 산물부터 Li2CO3 회수를 위한 수침출 공정의 최적 고액비 조건은 1:50 임을 확인할 수 있다. Li2CO3 내 Li 함량 및 회수한 Li2CO3 무게는 하기 표와 같다.

표 16

[0099]

	Li2CO3 내 Li 함량(wt.%)	Standard deviation	회수한 Li2CO3(g)	회수율(%)
1:10	18.90	0.4737	3.65	91.25
1:30	18.97	0.5761	3.64	91.34
1:50	19.02	0.4082	3.72	93.59

[0100] **수침출 시간 조건에 따른 Li2CO3 회수율**

[0101] 수침출 시간 조건에 따라 건조 후 분리 회수한 Ca2P2O7 분말 내 Li2CO3 상이 잔존하는지 확인하기 위해 XRD 분석 진행하였다. 반응 조건은 하기 표와 같다.

표 17

[0102]

변수조건	
침출 시간	1hr, 3hr, 5hr
고정 조건	
사용 장비	Magnetic Stirrer
rpm	300
고액비	1:50
시료량	CO2 열반응 회수 산물 6.43g

[0103] XRD 분석 결과는 도 14에 도시된다. 1hr, 3hr, 5hr의 3가지 수침출 시간 조건 모두 Ca2P2O7 상만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 최적 수침출 시간 조건 도출을 위해 Li 회수율을 계산하였다.

[0104] **수침출 시간 조건에 따른 Li2CO3 회수율**

[0105] 3가지 수침출 시간 조건 실험으로부터 회수한 Li2CO3 분말은 ICP 분석을 통해 분말 내 Li 함량을 분석하였다. Li 회수율을 계산하면 1hr의 수침출 시간에서 90.49%, 3hr의 수침출 시간에서 91.26%. 5hr의 수침출 시간에서 92.54%로 나타남을 확인할 수 있다. 따라서 900℃, 2hr, Li3PO4와 CaCO3의 무게비 1:1 CO2 열반응 후 산물부터 Li2CO3 회수를 위한 수침출 공정의 최적 수침출 시간 조건은 5hr 임을 확인하였으며 최종 회수한 Li2CO3 분말은 XRD 분석을 진행하였다.

[0106] Li2CO3 내 Li 함량 및 회수한 Li2CO3 무게는 하기 표와 같다.

표 18

[0107]

	Li2CO3 내 Li 함량(wt.%)	Standard deviation	회수한 Li2CO3(g)	회수율(%)
1:10	18.44	0.4419	3.71	90.49
1:30	18.85	0.5774	3.66	91.26
1:50	18.96	0.5838	3.69	92.54

[0108] XRD 분석 결과는 도 15에 도시된다.

[0109] 본 발명은 하기 과제의 지원으로 발명되었다.

[0110] - 과제고유번호(숫자10자리): 보안사항

[0111] - 과제번호 : UD2200061D

[0112] - 부처명 : 국방과학연구소

[0113] - 과제관리(전문)기관명: 보안사항

[0114] - 연구사업명: 하이브리드 파워팩 전주기 관리 특화연구센터

[0115] - 연구과제명: 하이브리드 파워팩 전주기 관리 특화연구센터

[0116] - 기여율: 100

[0117] - 과제수행기관명(주관기관): 전남대학교

[0118] - 연구기간: 2022.05~2031.04

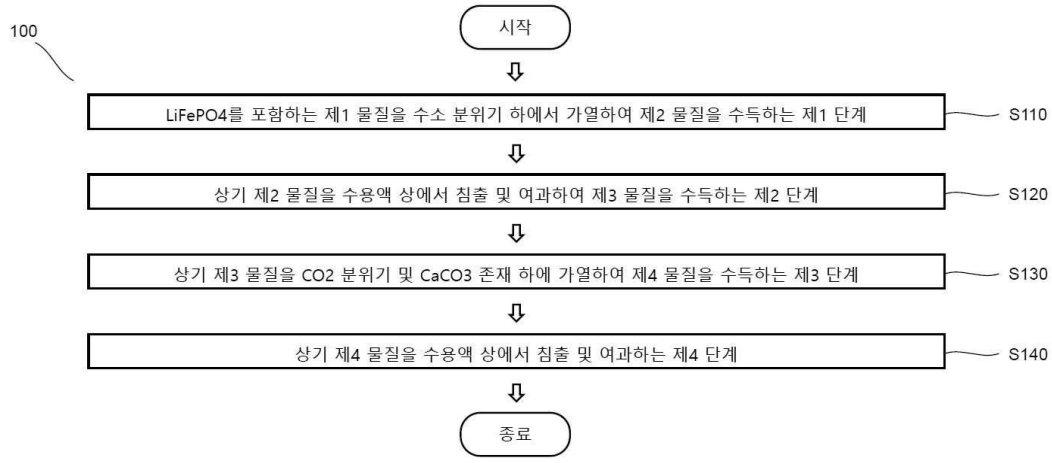
[0119] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

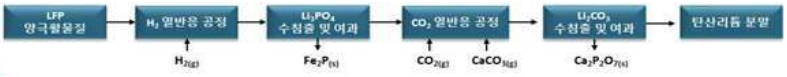
[0120] 100: 양극활물질로부터 탄산리튬을 회수하는 방법

도면

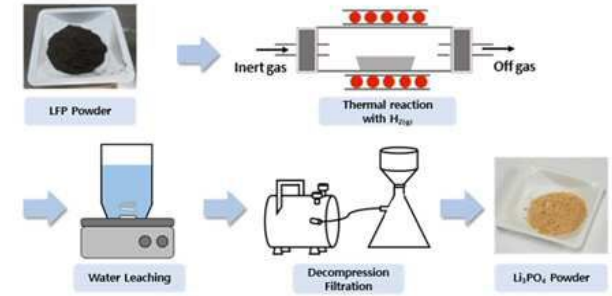
도면1



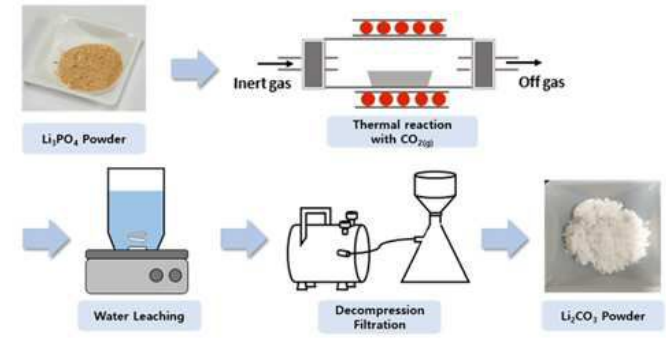
도면2



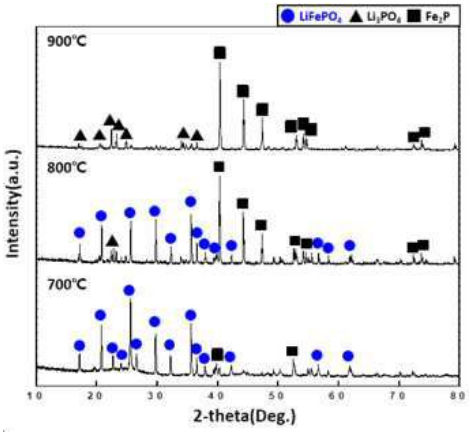
도면3


LFP Powder
Inert gas
Off gas
Thermal reaction with $H_{2(g)}$
Water Leaching
Decompression Filtration
Li_3PO_4 Powder

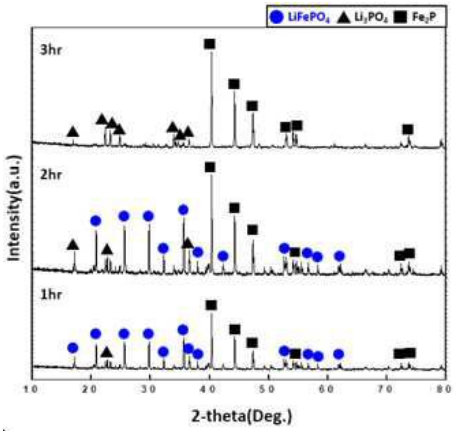
도면4


Li_3PO_4 Powder
Inert gas
Off gas
Thermal reaction with $CO_{2(g)}$
Water Leaching
Decompression Filtration
Li_2CO_3 Powder

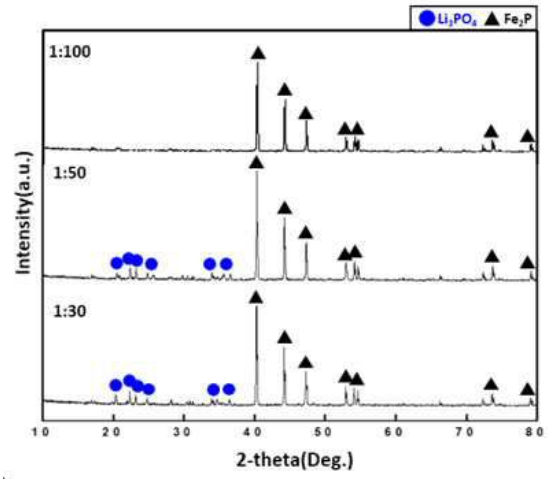
도면5


$LiFePO_4$ Li_3PO_4 Fe_2P
900℃
800℃
700℃
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2-theta(Deg.)

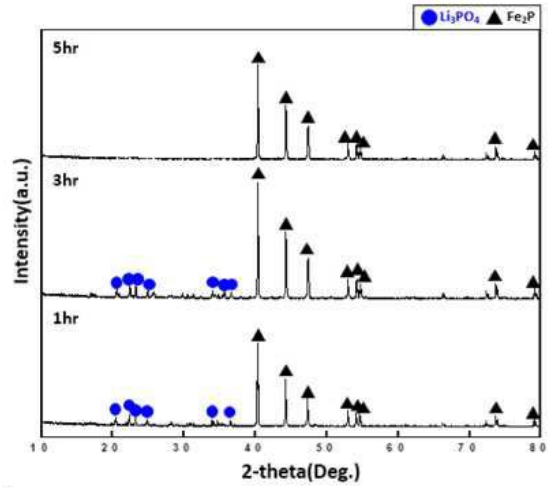
도면6


LiFePO4 Li3PO4 Fe2P
3hr
2hr
1hr
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2-theta(Deg.)

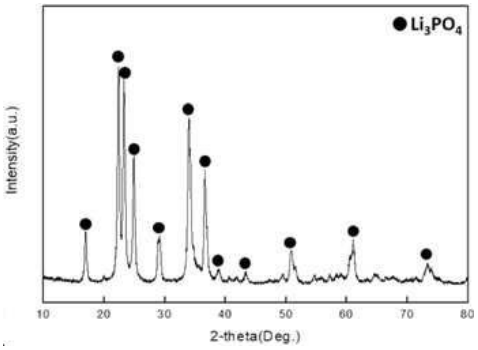
도면7


Li3PO4 Fe2P
1:100
1:50
1:30
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2-theta(Deg.)

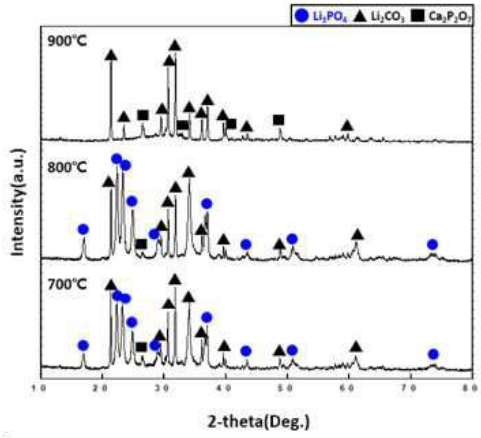
도면8


Li3PO4 Fe2P
5hr
3hr
1hr
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2-theta(Deg.)

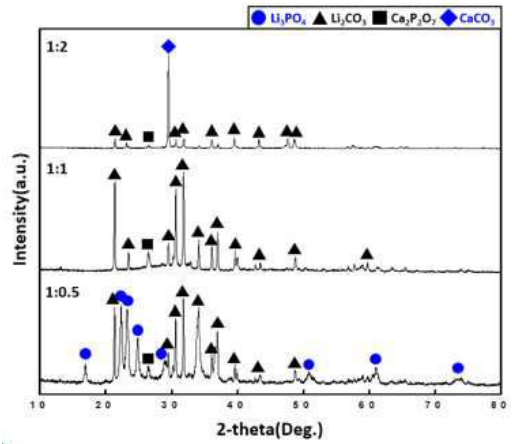
도면9



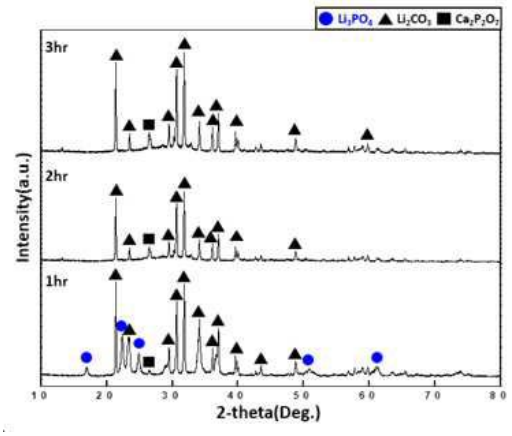
도면10



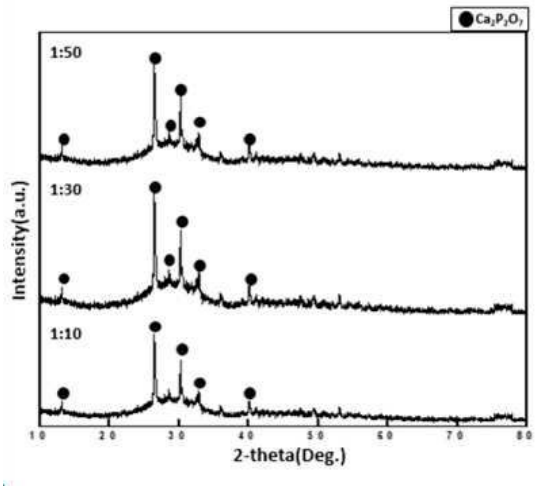
도면11



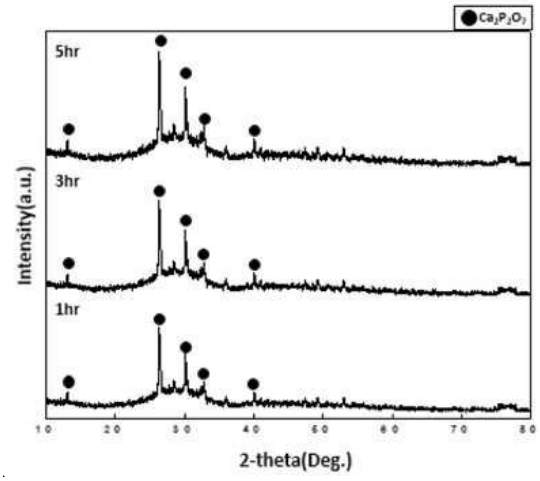
도면12



도면13



도면14



도면15

