(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0037267
(43) 공개일자 2023년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/06 (2006.01) *C01D 15/08* (2006.01)
C01D 5/02 (2006.01) *C01D 5/16* (2006.01)
C01D 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/06 (2013.01)
C01D 15/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0120398
(22) 출원일자 2021년09월09일
심사청구일자 2021년09월09일

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

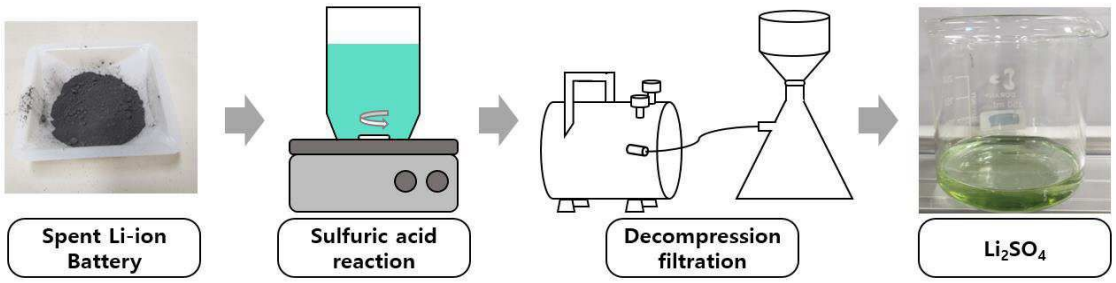
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법**

(57) 요 약

본 발명은 황산 용액을 활용하여 리튬망간철인 산화물로부터 리튬을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것으로, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말을 황산 용액과 반응시키는 단계를 포함하고, 이때, 상기 황산 용액의 농도는 1M 초과 3M 미만이고, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비는 1 : 3 초과 7 미만이고, 상기 반응은 30분 초과 120분 미만으로 수행하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01D 5/02 (2013.01)
C01D 5/16 (2013.01)
C01D 5/18 (2013.01)
Y02W 30/84 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말을 황산 용액과 반응시키는 단계;를 포함하고,

상기 황산 용액의 농도는 1M 초과 3M 미만이고,

상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비는 1 : 3 초과 7 미만이고,

상기 반응은 30분 초과 120분 미만으로 수행하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는 상온에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응시키는 단계는, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 혼합액을 250 내지 350 rpm 으로 교반시키는 단계;를 포함함을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반응시키는 단계에서, 리튬망간철인 산화물 분말로부터 리튬 이온만이 선택적으로 침출되는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반응시키는 단계 후, 반응 용액을 고액 분리하는 단계;를 추가로 포함하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고액 분리하는 단계를 통해 여과된 용액은 황산리튬(Li_2SO_4)을 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 여과된 용액은 $Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$, $Mn(C_6H_5COO)_2N_2H_4$, $Li_6P_6O_{18}H_2O$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_5(PO_4)_3(OH)_5$, Fe_2PO_5, $Mn(SO_4)(H_2O)$ 및 $Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 고액 분리는 감압 여과법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 고액 분리 후 여과된 용액을 건조시키는 단계;를 추가로 포함하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 건조시키는 단계는 350 내지 500℃ 의 온도로 22시간 이상 26시간 이하로 수행하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 건조시키는 단계에서 황산리튬 분말이 제조되는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 황산리튬 분말 및 탄소로 이루어진 물질의 혼합물을 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 단계;를 추가로 포함하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 탄소로 이루어진 물질은 탄소 파우더, 그래핀, 흑연, 활성탄소, 카본블랙 중 1 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 열처리는 700 내지 900℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 열처리하는 단계에서 탄산리튬(Li_2CO_3)이 제조되는 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말은 폐리튬이온전지로부터 회수된 것을 특징으로 하는,

리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 황산 용액을 활용하여 리튬망간철인 산화물로부터 리튬을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이차전지용 양극활물질은 전지 성능 발전과 더불어 다양하게 발전되어 왔다. 처음으로 사용된 $LiCoO_2$ 는 초기의 부족한 성능을 도핑이나 표면 개질 등의 기술을 채용하여 지속적인 발전을 거듭하면서 최근에는 4.3V에 가까운 충전전압에서도 적용 가능하게 되었다.

[0003] 한편으로, 리튬이차전지는 응용 기기가 복잡해지면서 요구되는 특성도 한층 강화되었다. 높은 작동 전압 뿐만 아니라 고용량이 요구되면서 새로운 재료에 대한 연구개발이 시작되었다. 최근에는 국내외의 탄소 규제가 강화되면서 이에 대응하기 위해 전기자동차용 이차전지 개발이 활발해지며 고출력, 고안전성의 새로운 재료가 필요하게 되었고, 이러한 요구에 수렴하여 $LiMn_2O_4$, $LiMnFePO_4$, $LiFePO_4$와 같은 안전성이 매우 우수한 재료가 개발되었다.

[0004] 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)는 고출력, 저비용, 저독성, 우수한 열안정성, 높은 가역성 등의 장점으로 인해 리튬이온전지의 가장 유망한 양극재 소재 중 하나로 인식되고 있으며, LMFP를 양극재로 사용하는 리튬

이온전지는 최근 전기자동차(EV) 및 하이브리드 전기 자동차(HEV), 특히 전기 버스에 널리 사용되고 있다.

[0005] 현재 수명주기(5-10년)가 다한 전기자동차(EV)용 2차 전지 폐기량이 본격적으로 증가하는 단계에 진입하였으며, 'Frost & Sullican'은 글로벌 사용 후 배터리 시장이 연평균 99.8% 성장해 2025년 78억달러에 이를 것으로 전망했다. 따라서, LMFP 배터리의 급격한 수요 증가로 인해 사용 후 LMFP 배터리의 처리가 문제가 될 것으로 예상된다.

[0006] 특히 LMFP 배터리의 독성 $LiPF_6$와 금속 이온을 포함한 유기전해질은 매립지에 폐기 시 토양과 지하수로 이동하여 환경오염을 유발할 수 있으므로 재활용과 재사용 등 후처리 과정이 중요하다. 또한, LMFP 배터리의 주원료인 리튬에 대한 수요는 전기자동차(EV) 및 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 발달과 함께 급증한 반면 국내 리튬 수급은 전량 수입에 의존하고 있어 향후 리튬 수급의 안정성에 리스크가 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 사용 후 LMFP 배터리의 재활용은 환경 보호뿐만 아니라 국내 리튬 수급 안정성 등에 기여할 것으로 기대된다.

[0007] 기존에 알려진 사용 후 LMFP 배터리의 재활용을 위한 방법은 습식제련방법과 직접 재생 방법을 들 수 있다. 습식제련방법은 사용 후 리튬이온전지를 재활용할 때 주로 사용하는 방법으로, 전처리 단계에서 얻은 양극활물질을 침출하고, 침출 용액에서 금속을 선택적으로 분리한 후 정제하는 방법이다. 현재 사용되는 사용 후 LMFP 배터리를 재활용하는 습식제련방법에는 침출 과정에서 H_2SO_4, HCl 및 H_3PO_4 등의 무기산을 사용하여 양극활물질의 모든 원소를 침출시킨 후 NaOH 또는 $NH_3 \circ H_2O$를 사용하여 화학적 침전을 통한 복잡한 분리 과정을 거쳐야 한다. 이때, 모든 금속을 용액으로 침출하기 위해 산 첨가가 대부분 과도하고 고농도이므로 분리 공정에서 상당한 양의 알칼리가 필요한 문제점이 있다.

[0008] 직접 재생 방법은 사용 후 배터리의 양극재를 회수하여 유기용매에 침지 후 배터리의 양극재 원료로 재사용하는 방법이다. 사용 후 LMFP 배터리의 직접 재생 방법의 한 예로 LMFP 분말을 양극에서 직접 분리한 후 고온에서 가열하거나 유기 용매에 침지하여 회수하는 방법이 있다. 그러나, 회수된 양극재 내에 불순물이 다량 포함되기 쉽고, 일반적으로 많은 충방전 사이클 후에 구조가 파괴되어 재사용 시 전기화학적 성능이 좋지 않다. 따라서, 산업적으로 실현 가능한 사용 후 LMFP 배터리의 재활용 공정이 개발되려면 공정을 보다 간단하고 효율적이며, 친환경적으로 만드는 것이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 리튬망간철인 산화물과 황산 용액의 반응 조건을 제어하여 리튬망간철인 산화물로부터 리튬을 선택적으로 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법은, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말을 황산 용액과 반응시키는 단계를 포함하고, 이때, 상기 황산 용액의 농도는 1M 초과 3M 미만이고, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비는 1 : 3 초과 7 미만이고, 상기 반응은 30분 초과 120분 미만으로 수행할 수 있다.

[0011] 일 실시예에서, 상기 반응시키는 단계는 상온에서 수행할 수 있다.

[0012] 일 실시예에서, 상기 반응시키는 단계는, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 혼합액을 250 내지 350 rpm 으로 교반시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에서, 상기 반응시키는 단계에서, 리튬망간철인 산화물 분말로부터 리튬 이온만이 선택적으로 침출될 수 있다.

[0014] 일 실시예에서, 본 발명은 상기 반응시키는 단계 후, 반응 용액을 고액 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 고액 분리하는 단계를 통해 여과된 용액은 황산리튬을 포함하고, 불순물인 $Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$, $Mn(C_6H_5COO)_2N_2H_4$, $Li_6P_6O_{18}H_2O$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_5(PO_4)_3(OH)_5$, Fe_2PO_5, $Mn(SO_4)(H_2O)$ 및

$Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$ 를 포함하지 않는다.

[0016] 일 실시예에서, 상기 고액 분리는 감압 여과법에 의해 수행될 수 있다.

[0017] 일 실시예에서, 본 발명은 상기 고액 분리 후 여과된 용액을 건조시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에서, 상기 건조시키는 단계는 350 내지 500℃ 의 온도로 22시간 이상 26시간 이하로 수행할 수 있다.

[0019] 일 실시예에서, 상기 건조시키는 단계에서 불순물을 포함하지 않는 황산리튬 분말이 제조될 수 있다.

[0020] 일 실시예에서, 본 발명은 상기 황산리튬 분말 및 탄소로 이루어진 물질의 혼합물을 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에서, 상기 탄소로 이루어진 물질은 탄소 파우더, 그래핀, 흑연, 활성탄소, 카본블랙 중 1 이상을 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 상기 열처리는 700 내지 900℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0023] 일 실시예에서, 상기 열처리하는 단계에서 탄산리튬(Li_2CO_3)이 제조될 수 있다.

[0024] 일 실시예에서, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말은 폐리튬이온전지로부터 회수된 분말일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 과량 및 고농도의 무기산을 사용하여 리튬망간철인 산화물에 포함된 모든 원소를 용액으로 침출한 후 분리하는 기존의 공정과 달리, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)과 황산 용액과의 반응 조건을 제어하여 불순물을 제외한 리튬만을 선택적으로 침출시켜 회수할 수 있어, 기존 공정에 비해 간단하고 효율적이며, 리튬 회수율 또한 99% 이상으로, 높은 회수율을 달성 가능하다.

[0026] 또한, 본 발명에 따르면, 불순물을 포함하지 않은 황산리튬 분말을 쉽게 제조 가능하고, 상기 황산리튬 분말을 단순 건식 열처리 공정을 통해 탄산리튬을 제조할 수 있어 공정이 편리한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 사용된 LMFP 분말의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 결과를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 황산 용액 농도를 달리하여 제조된 건조 분말의 XRD 분석결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 반응 시에 교반 시간을 달리하여 제조된 건조 분말의 XRD 분석결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 황산 용액과 LMFP 분말의 고액비를 달리하여 제조된 건조 분말의 XRD 분석결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 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 실시예들을 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.

[0029] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 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, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.

[0031] 본 발명은 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)로부터 리튬을 선택적으로 침출시키기 위해, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)과 황산 용액과의 반응 조건을 제어할 수 있다. 이때, 본 발명은 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)로부터 리튬을 침출하기 위한 산용매로 98.08% 황산(H_2SO_4) 용액을 사용할 수 있고, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)은 폐리튬이온전지로부터 회수된 분말을 사용할 수 있다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법을 나타낸 개략도이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 본 발명의 리튬망간철인 산화물로부터 리튬의 선택적인 회수 방법은, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말을 황산 용액과 반응시키는 단계(S100)를 포함할 수 있고, 이때, 상기 황산 용액의 농도는 1M 초과 3M 미만이고, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비는 1 : 3 초과 7 미만이고, 상기 반응 시간은 30분 초과 120분 미만일 수 있다.

[0034] 상기 S100 단계는 리튬망간철인 산화물로부터 리튬 이온만을 선택적으로 침출시키기 위한 것으로, 상기 S100 단계에서는 하기 반응식에 따른 반응이 일어나게 된다.

[0035] [반응식]

[0036] $2LiMnFePO_4(s) + H_2SO_4(aq) = Li_2SO_4(aq) + 2FePO_4(s) + 2MnPO_4(s) + H_2$

[0037] 구체적으로, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말로부터 리튬 이온만을 침출시키기 위해, 상기 S100 단계에서 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말과 반응하는 황산 용액의 농도는 1 M 초과 3 M 미만인 것이 바람직하고, 2M 인 것이 가장 바람직하다. 상기 황산 용액의 농도가 1 M 이하인 경우, Fe, Mn, P 의 침출이 일어나 $Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$ 와 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되고, 3 M 이상인 경우, Mn 의 침출이 일어나 $Mn(C_6H_5COO)_2N_2H_4$ 등과 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되는 문제점이 있다.

[0038] 또한, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말로부터 리튬 이온만을 침출시키기 위해, 상기 S100 단계에서 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말과 황산 용액의 반응 시간은 30분 초과 120분 미만인 것이 바람직하고, 60분인 것이 가장 바람직하다. 상기 반응 시간이 30분 이하인 경우 Fe, Mn, P 의 침출이 일어나 $Li_6P_6O_{18}H_2O$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ 와 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되고, 상기 반응 시간이 120분 이상인 경우 Fe 의 침출이 일어나 $Fe_5(PO_4)_3(OH)_5$ 등과 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되는 문제점이 있다.

[0039] 한편, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말로부터 리튬 이온만을 침출시키기 위해, 상기 S100 단계에서 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비는 1 : 3 초과 7 미만인 것이 바람직하고, 1 : 5 인 것이 가장 바람직하다. LMFP 분말 및 황산 용액의 중량비가 1 : 3 이하인 경우, Fe, Mn, P 의 침출이 일어나 Fe_2PO_5, $Mn(SO_4)(H_2O)$, $Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$ 와 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되고, 1 : 7 이상인 경우, Mn 의 침출이 일어나 $MnSO_4(H_2O)$ 등과 같은 불순물이 용액 내에 생성되게 되는 문제점이 있다.

[0040] 위와 같이, 본 발명은 1M 초과 3M 미만 농도의 황산 용액과 리튬망간철인 산화물 분말을, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 중량비를 1 : 3 초과 7 미만으로 하여 30분 초과 120분 미만으로 반응시켜 리튬망간철인 산화물 분말로부터 리튬 이온만을 선택적으로 침출시킬 수 있다. 이때, 상기 S100 단계는 상온에서 수행하는 것이 바람직한데, 상온을 초과하는 온도인 경우 Mn, Fe, P의 침출이 일어나 $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$ 등과 같은 불순물이 용액 내에 생성되기 때문이다.

[0041] 한편, 상기 S100 단계는, 상기 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP) 분말 및 황산 용액의 혼합액을 250 내지 350 rpm 으로 교반시키는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 상기 반응은 혼합액의 교반에 의해 수행될 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명은 상기 S100 단계 후, 반응 용액을 고액 분리하는 단계(S200)를 추가로 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 고액 분리는 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 통해 수행될 수 있고, 바람직하게는 감압 여과법에 의해 수행될 수 있다.

[0043] 상기 S200 단계를 통해 여과된 용액은 황산리튬(Li_2SO_4)을 포함하고, 불순물인 $Mn^{2+}Fe^{3+}{}_4(PO_4)_3(OH)_5$, $Mn(C_6H_5COO)_2N_2H_4$, $Li_6P_6O_{18}H_2O$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_5(PO_4)_3(OH)_5$, Fe_2PO_5, $Mn(SO_4)(H_2O)$ 및 $Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$ 를 포함하지 않는다. 이는 상기 S200 단계에서 리튬 이온만이 침출되어 황산리튬(Li_2SO_4)이 생성되기 때문이다.

[0044] 한편, 본 발명은 상기 고액 분리 후 여과된 용액을 건조시키는 단계(S300)를 추가로 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 S300 단계는 350 내지 500℃ 의 온도로 22시간 이상 26시간 이하로 수행하는 것이 바람직한데, 이는 황산의 끓는점이 337℃이므로 완전 건조를 통한 황산리튬 분말 제조를 위해 350 내지 500℃의 온도로 수행해야 한다. 가장 바람직하게는 S300 단계는 400℃ 의 온도로 24 시간 동안 수행할 수 있다.

[0045] 일 실시예에서, 상기 S300 단계에서는 불순물을 포함하지 않은 황산리튬 분말이 제조될 수 있다.

[0046] 한편, 본 발명은 상기 S300 단계에서 제조된 황산리튬 분말 및 탄소로 이루어진 물질의 혼합물을 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 단계(S400)를 추가로 포함할 수 있다.

[0047] 상기 S400 단계는 황산리튬 분말로부터 탄산 리튬을 제조하기 위한 것으로, 황산리튬 분말을 탄소물질과 혼합하고 이산화탄소 또는 일산화탄소를 주입시켜 열처리하여, 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조할 수 있다.

[0048] 일 실시예에서, 상기 열처리는 건조 조건에서 수행될 수 있다. 상기 건조 조건은 수분이 없는 상태인 것을 의미할 수 있다. 이로 인해 상기 S400 단계에서 물을 포함하는 중간 생성물 또는 부생성물 등이 생성되지 않는다.

[0049] 일 실시예에서, 상기 이산화탄소 또는 일산화탄소는 황산리튬 분말과 탄소물질이 반응하는 동안 반응용기 내에 이산화탄소 또는 일산화탄소를 계속하여 주입시키면서 이산화탄소 또는 일산화탄소의 농도를 일정하게 맞추어 분위기를 유지시킬 수 있다.

[0050] 일 실시예에서, 상기 탄소물질 및 주입된 이산화탄소 또는 일산화탄소는 열처리에 의해 상기 황산리튬 분말과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수 있다. 상기 탄소물질은 탄소를 포함한 물질일 수 있으며, 예를 들어 탄소파우더, 그래핀, 흑연, 활성 탄소, 카본블랙 등 탄소를 포함하는 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 탄소물질은 상기 황산리튬 1몰에 대하여 1 이상의 몰비로 하여 혼합될 수 있다.

[0051] 일 실시예에서, 상기 이산화탄소 분위기에서 상기 이산화탄소는 상기 탄소 물질과 함께 상기 황산리튬 분말과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수 있다.

[0052] 일 실시예에서, 상기 이산화탄소 분위기에서 상기 이산화탄소는 상기 탄소 물질 없이 황산리튬 분말과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수도 있다. 상기 이산화탄소가 상기 탄소 물질과 함께 상기 황산리튬 분말과 반응하는 경우에는, 황산리튬이 모두 탄산리튬으로 될 수 있으며 그에 따라 다른 부생성물이 존재하지 않을 수 있다.

[0053] 일 실시예에서, 상기 열처리는 로 내에서 약 700 내지 900℃의 범위에서 수행될 수 있다.

[0054] 본 발명은 과량 및 고농도의 무기산을 사용하여 리튬망간철인 산화물에 포함된 모든 원소를 용액으로 침출한 후 분리하는 기존의 공정과 달리, 리튬망간철인 산화물($LiMnFePO_4$, LMFP)과 황산 용액과의 반응 조건을 제어하여 불순물을 제외한 리튬만을 선택적으로 침출시켜 회수할 수 있어, 기존 공정에 비해 간단하고 효율적이며, 리튬 회수율 또한 99% 이상으로, 높은 회수율을 달성 가능하다.

[0055] 또한, 본 발명에 따르면, 불순물을 포함하지 않은 황산리튬 분말을 쉽게 제조 가능하고, 상기 황산리튬 분말을 단순 건식 열처리 공정을 통해 탄산리튬을 제조할 수 있어 공정이 편리한 장점이 있다.

[0056] [실시예]

[0057] 본 실시예에서는 사용 후 리튬이온전지로부터 회수한 양극활물질인 LMFP($LiMnFePO_4$) 분말을 사용하였다. 본 실시예에서 사용된 LMFP 분말의 XRD(X-ray Diffraction) 분석을 실시한 후 분석 결과를 도 2에 나타냈다.

[0058] 도 2의 XRD 분석 결과를 통해 본 실시예에서 사용된 LMFP 분말이 $LiMnFePO_4$ 상임을 확인하였다.

[0059] 한편, 98.08% H_2SO_4 용액을 사용하여 상기 LMFP 분말으로부터 Li을 선택적으로 침출하기 위한 최적 조건을 확인하기 위해, 황산 용액의 농도, 교반 시간, 황산 용액과 LMFP 분말의 고액비를 달리하여 실험을 각각 실시하였다.

[0060] 1) 황산 용액의 농도에 따른 금속 침출 결과

[0061] LMFP 분말 10g을 각각 1M, 2M, 3M의 황산 용액 50ml 이 담긴 비커에 첨가하고 300 rpm 의 교반 속도로 60 분간 교반시켰다. 이후, 감압 여과를 통해 고액을 분리하였다.

[0062] 다음으로, 여과 용액을 400℃에서 24시간 동안 건조시켜 황산리튬 분말을 제조하였다. 건조 분말은 XRD 분석을 통해 잔류 불순물 유무 및 상분석을 실시하였다.

[0063] XRD 분석 결과를 나타낸 도 3을 보면, 2M의 황산 용액으로 제조된 황산리튬 분말은 Li_2SO_4 상만 검출되나, 1M, 3M 의 황산 용액을 사용하여 제조된 황산리튬 분말은 불순물인 $Mn^{2+}Fe^{3+}_4(PO_4)_3(OH)_5$, $Mn(C_6H_5COO)_2N_2H_4$이 함께 검출되는 결과를 나타냈다.

[0064] 이러한 결과를 보면, 불순물을 제외한 리튬만을 선택적으로 침출하기 위해서는, 2M 의 황산 용액이 최적 조건임을 확인할 수 있다.

[0065] 2) 교반 시간에 따른 금속 침출 결과

[0066] LMFP 분말 10g을 2M 의 황산 용액 50ml 이 담긴 비커에 첨가하고 300 rpm 의 교반 속도로 각각 30분, 60분, 120분간 교반시켜 반응시켰다. 이후, 감압 여과를 통해 고액을 분리하였다.

[0067] 다음으로, 여과 용액을 400℃에서 24시간 동안 건조시켜 황산리튬 분말을 제조하였다. 건조 분말은 XRD 분석을 통해 잔류 불순물 유무 및 상분석을 실시하였다.

[0068] XRD 분석 결과를 나타낸 도 4를 보면, 교반 시간을 60분으로 하여 반응시켜 제조된 황산리튬 분말은 Li_2SO_4 상만 검출되나, 30분, 120분으로 반응시켜 제조된 황산리튬 분말은 불순물인 $Li_6P_6O_{18}H_2O$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_5(PO_4)_3(OH)_5$ 이 함께 검출되는 결과를 나타냈다.

[0069] 이러한 결과를 통해 교반 시간 60분이 불순물을 제외한 리튬만이 선택적으로 침출되는 최적 조건임을 확인하였다.

[0070] 3) 황산 용액과 LMFP 분말의 고액비에 따른 금속 침출 결과

[0071] LMFP 분말 10g을 각각 2M 의 황산 용액 30ml, 50ml, 70ml 가 담긴 비커에 첨가하고 300 rpm 의 교반 속도로 60 분간 교반시켰다. 이후, 감압 여과를 통해 고액을 분리하였다.

[0072] 다음으로, 여과 용액을 400℃에서 24시간 동안 건조시켜 황산리튬 분말을 제조하였다. 건조 분말은 XRD 분석을 통해 잔류 불순물 유무 및 상분석을 실시하였다.

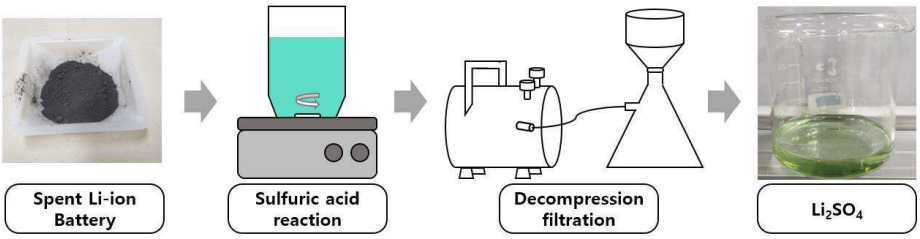
[0073] XRD 분석 결과를 나타낸 도 5를 보면, LMFP 분말 및 황산 용액의 고액비가 1:5 로 제조된 황산리튬 분말은 Li_2SO_4 상만 검출되나, 1:3, 1:7 의 고액비로 제조된 황산리튬 분말은 불순물인 Fe_2PO_5, $Mn(SO_4)(H_2O)$, $Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$, $MnSO_4(H_2O)$ 이 함께 검출되는 결과를 나타냈다.

[0074] 이러한 결과를 통해 LMFP 분말 및 황산 용액의 고액비가 1:5 인 경우, 불순물을 제외한 리튬만이 선택적으로 침출되는 것을 확인하였다.

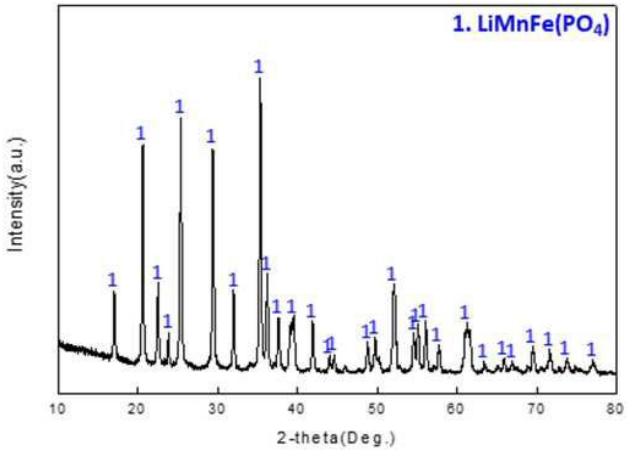
[0075] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

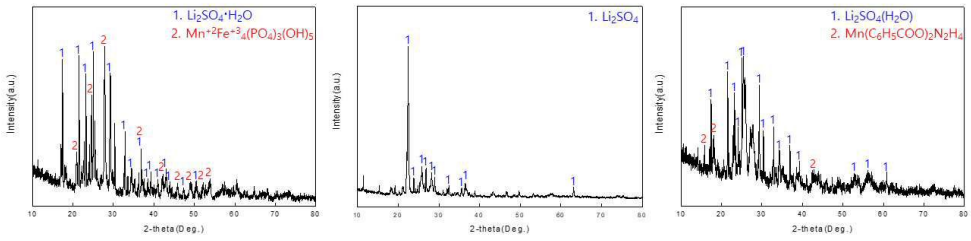
도면1



도면2

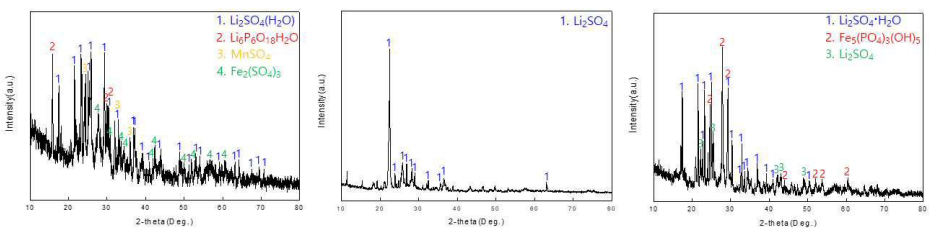


도면3



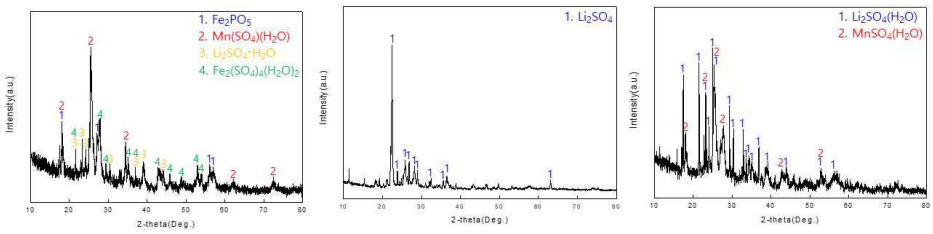
<1M> <2M> <3M>

도면4



<30min> <60min> <120min>

도면5


1. Fe_2PO_5
2. $Mn(SO_4)(H_2O)$
3. $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$
4. $Fe_2(SO_4)_4(H_2O)_2$
1. Li_2SO_4
1. $Li_2SO_4(H_2O)$
2. $MnSO_4(H_2O)$
Intensity(a.u.)
2-theta(Deg.)

<1:3> <1:5> <1:7>