



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월04일
(11) 등록번호 10-1238898
(24) 등록일자 2013년02월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0077945
(22) 출원일자 2010년08월12일
심사청구일자 2010년08월12일
(65) 공개번호 10-2012-0015658
(43) 공개일자 2012년02월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2008066019 A*
KR100808446 B1*
KR1020100057520 A*
WO2009131628 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 효자동 산-32번지
(72) 발명자
전웅
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 6동 404호 (지곡동, 교수아파트)
김기홍
경상북도 포항시 남구 지곡로 319, 305동 304호 (지곡동, 그린빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

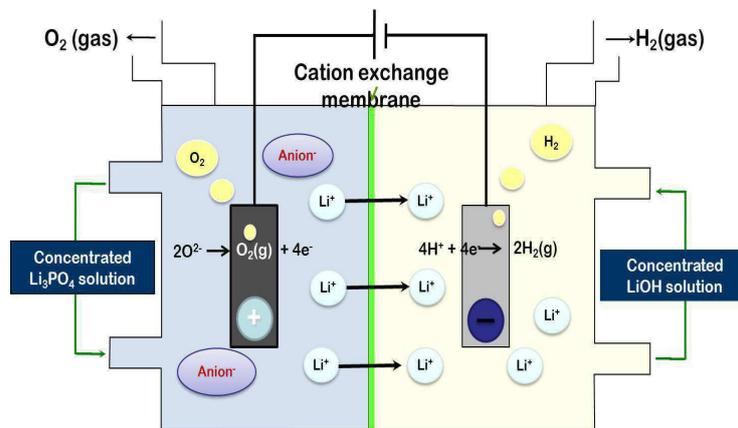
심사관 : 윤여분

(54) 발명의 명칭 **해수로부터 리튬, 탄산리튬 및 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법과, 리튬 2차전지 양극재 및 리튬 2차전지용 $LiFePO_4$ 양극재의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 해수로부터 리튬을 회수하는 방법에 관한 것으로, 상기 해수에 흡착제를 투입하는 제1단계와; 상기 해수 중의 리튬을 흡착제에 흡착시키는 제2단계와; 상기 해수로부터 리튬이 흡착된 흡착제를 꺼내는 제3단계와; 상기 제3단계에서 꺼낸 흡착제를 인산 수용액에 담가 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 제4단계를 포함하는 해수로부터 리튬을 경제적으로 회수하는 방법을 제공하며, 본 발명에 의하면 해수의 용존 리튬을 흡착제에 흡착시킨후 인산 수용액에 담가 용해도가 낮은 인산리튬으로 용이하게 석출시킴으로써 해수에 포함된 미량의 리튬을 대량으로 회수 가능하고, 회수 공정의 시간 및 에너지가 크게 절약되어 경제적이고 효율적으로 리튬을 추출할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

송창호

인천광역시 연수구 먼우금로 69, 7동 601호 (동춘동, 대동아파트)

한기천

충청북도 청주시 흥덕구 사창동 사창대원칸타빌아파트 102동 1301호

김기영

경상북도 포항시 남구 새천년대로 306, 효자웰빙타운SKView아파트 104동 202호 (효자동)

특허청구의 범위

청구항 1

해수에 흡착제를 투입하는 제1단계와;

상기 해수 중의 리튬을 흡착제에 흡착시키는 제2단계와;

리튬이 흡착된 상기 흡착제를 산 수용액에 담가 흡착된 리튬을 탈착시키는 제3단계와;

상기 제3단계에서 리튬이 탈착된 용액에 인산 또는 인산을 함유한 화합물을 투입하여 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 제4단계를 포함하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 석출된 인산리튬을 여과시켜 인산리튬을 추출하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인산리튬의 농도는 0.39g/L 이상인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 흡착제는 리튬과 수소의 선택적인 이온 교환이 가능한 망간 산화물인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인산리튬을 인산이 포함된 용액에 녹여 인산리튬 수용액을 제조하고, 양극이 포함된 양극셀과 음극이 포함된 음극셀이 양이온 교환막에 의해 구획된 전해장치를 준비한 후에,

상기 양극셀에 상기 인산리튬 수용액을 공급하고, 상기 음극셀에 수용액을 공급한 다음, 전류를 인가하여 상기 양극셀에서 분리된 리튬 이온을 상기 음극셀로 이동시켜 수산화 리튬 수용액을 얻는 공정을 포함하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전기분해의 전해조건은 전류밀도가 $1 \sim 200A/cm^2$, 전해온도가 $15 \sim 25^\circ C$ 인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 양이온 교환막은 다공질이고, 공극율이 $10 \sim 50\%$ 인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전기분해의 환원 중에 상기 양극셀과 음극셀을 불활성 가스 분위기로 제어하는 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 양이온 교환막은 원자가가 하나인 양이온을 통과시킬 수 있는 고분자막인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 전기분해 후 상기 음극셀의 리튬이온이 농축된 용액의 pH가 7을 초과하는 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 11

제5항의 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 수산화 리튬 수용액을 CO₂가스와 반응시켜 탄산리튬을 석출시키는 것을 특징으로 하는 해수로부터 탄산리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 12

제5항의 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 수산화 리튬 수용액을 가열하여 수산화 리튬을 석출시키는 것을 특징으로 하는 해수로부터 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법.

청구항 13

제5항의 리튬 회수 방법에 의하여 수산화 리튬 수용액을 제조하는 단계와,

Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 상기 수산화 리튬 수용액에 용해시켜 혼합 용해액을 만드는 용해 단계와,

상기 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무하여 리튬 2차전지 양극재 분말을 합성하는 단계를 포함하는 해수로부터 리튬 2차전지 양극재를 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열간 분무시 온도는 500~800℃인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬 2차전지 양극재의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 용해 단계 이후에, 상기 혼합 용해액에 킬레이트제와 중합조제를 첨가하여 가열하는 킬레이트화 및 중합 단계와,

상기 킬레이트화 및 중합 단계를 거친 상기 혼합 용해액을 가열하여 분해시키는 열분해 단계가 더 포함된 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬 2차전지 양극재의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 킬레이트제는 구연산이고, 상기 중합조제는 에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지 양극재의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 리튬 회수 방법에 의하여 석출된 인산리튬과, 철 공급 물질 및 인산 함유 물

질을 산에 혼합하여 용해시키는 용해 단계와;

상기 용해 단계의 용해액에 킬레이트제와 중합조제를 첨가한 다음 가열하여 킬레이트 중합체를 형성하는 킬레이트화 및 중합 단계와;

용매가 휘발된 상기 킬레이트 중합체를 환원 분위기에서 가열하여 분해시키는 열분해 단계와;

상기 열분해에 의해 분해된 물질을 환원 분위기에서 열처리하는 환원 열처리 단계를 포함하는 해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO₄ 양극재의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 킬레이트제는 구연산이고, 상기 중합조제는 에틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO₄ 양극재의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 환원 열처리 단계는 700 ~ 1,000℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO₄ 양극재의 제조 방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 환원 분위기는 CO/CO₂의 부피비가 1:1인 분위기인 것을 특징으로 하는 해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO₄ 양극재의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 해수로부터 리튬, 탄산리튬 및 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법 및 리튬 2차전지 양극재를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 해수에 미량 용존되어 있는 리튬을 흡착후 인산리튬으로 석출시킨 후 전기분해를 통해 리튬을 분리하여 탄산리튬, 수산화 리튬을 고순도로 회수할 수 있고, 리튬 2차전지 양극재를 직접 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬은 2차전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있는 데, 특히, 리튬 2차전지는 최근 하이브리드 및 전기자동차의 주요 동력원으로 주목받고 있으며, 이러한 자동차용 리튬 2차전지는 휴대폰, 노트북 등 기존의 소형 배터리 시장의 100배 규모의 거대시장으로 성장할 것으로 예측되고 있다.

[0003] 또한, 범 세계적으로 이루어지고 있는 환경 규제 강화 움직임으로 인하여 앞으로 하이브리드 및 전기자동차 산업 뿐만 아니라 전자, 화학, 에너지 등으로 그 응용 분야도 확대되어 21세기 산업 전반에 걸쳐 그 사용량이 크게 증가하여 리튬에 대한 국내외 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.

[0004] 종래 리튬 및 리튬 화합물의 생산은 광석이나 염수를 이용하는 방법이 주로 사용되어 왔으나, 대부분의 매장량이 칠레, 볼리비아 등 남미 대륙에 편중되어 있고, 급증하는 수요량에 비해 공급량이 부족하여 가격이 지속적으로 상승하고 있는 문제로 인하여, 최근 미량이지만 풍부하게 존재하는 해수가 리튬의 공급원으로 주목받고 있다.

[0005] 해수에는 약 2천5백억톤의 리튬이 용해되어 있는 것으로 추정되고 있으나, 그 농도가 해수 1리터당 0.17mg으로 매우 낮아 리튬 회수에 대한 경제성을 고려할 때 리튬을 선택적이고 저비용으로 회수하는 방법이 요청되고 있다.

[0006] 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 방법으로는 공침법, 용매 추출법, 생물 농축법, 흡착법 등이 알려져 있으나,

이러한 방법 중 흡착법이 리튬에 대한 선택도가 높아 가장 현실적인 방안으로 생각되고 있으며, 상기 흡착법은 수소와 리튬의 이온교환에 의해 해수중 리튬을 흡착하고, 이후 리튬을 흡착한 흡착제는 산 수용액에서 수소와 리튬의 교환을 통하여 리튬을 회수하며, 이와 같은 망간 산화물계 무기 흡착제는 반복하여 사용할 수 있는 장점을 갖는다.

[0007] 이때, 해수에 포함된 리튬은 주로 탄산리튬의 형태로 추출되는데, 탄산리튬의 용해도는 약 13g/L로 높아서, 해수에 미량 함유된 리튬이 모두 탄산리튬으로 변환된다고 가정하여도 대부분은 재용해되어 해수로부터 리튬을 회수하기 어려운 문제가 있다.

[0008] 따라서, 종래에는 해수에 포함된 리튬을 탄산리튬 형태로 추출하기 위해서, 흡착제를 산처리하여 리튬을 탈착시킨 후에 불순물을 제거한 다음 농축장치를 통해 리튬 용액을 고농도로 농축하여 탄산리튬의 용해도 이상의 탄산리튬이 석출되도록 하는 방법이 사용되어 왔는 바, 이러한 종래의 방법은 리튬 농축을 위한 많은 시간과 에너지가 소요되어 공업적 생산성이 저하되고, 리튬이 나트륨 등과 같이 염 형태로 석출하여 리튬의 회수율이 감소하는 문제가 있다.

[0009] 또한, 리튬의 제조방법중 하나로 전기분해 방법이 일반적으로 알려져 있는데, 이 방법은 양극과 음극 사이에 바 이 폴리막, 음이온 교환막, 양이온 교환막을 설치하여 염실, 산실, 알칼리실의 3개의 셀을 만들고, 상기 염실에 염화리튬 수용액을 공급하여 산실로부터 염산을, 알칼리실로부터 수산화 리튬 수용액을 회수할 수 있는 구성으로 이루어져 있다. 그러나, 조해성이 있는 염화리튬을 사용함으로써 그 보관, 이송, 취급시 습기를 차단해야 하므로 작업이 번잡하여 생산성이 저하되고 비용이 상당히 소모될 뿐만 아니라, 양극으로부터 유독한 부식성의 염소 가스가 다량 발생하기 때문에 이 염소를 회수하고 무해화 처리를 행하기 위한 설비의 도입으로 제조 비용이 고가인 문제가 있다. 게다가, 염실, 산실, 알칼리실 등 3개의 셀을 이용한 복잡한 구조로 인하여 전극간의 간격이 넓어져 저항이 증가되어 전해에 필요한 전력의 소모가 크게 증가하는 문제가 있다.

[0010] 그리고, 종래의 리튬 2차전지는 리튬 복합산화물 양극과 탄소 음극으로 구성되는 것이 일반적이고, 이중 리튬 2차전지의 양극을 구성하는 양극재는 도 5에 나타난 바와 같이 통상 리튬 함유 용액에 CO₂가스를 취입하여 리튬을 탄산화함으로써 탄산리튬을 제조한 후에, 상기 탄산리튬을 Co, Ni, Fe, Mg, 인산염 등에서 선택된 1가지 이상의 물질과 함께 혼합 및 분쇄하여 낮은 온도에서 건조시킨 후에 이를 다시 고온에서 열처리하여 LiCoO₂, LiNiO₂, LiFeO₂, LiMnO₂, LiFePO₄ 등의 복합 산화물 분말을 제조하여 사용해 왔으나, 탄산리튬 제조 등 다수의 공정으로 이루어짐으로써 공정이 복잡하고 제조 비용 및 시간이 많이 소요되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 해수에 미량 용존되어 있는 리튬을 흡착시킨 후 용해도가 낮은 인산리튬으로 석출시키고, 종래의 복잡한 전해장치의 구조를 단순화시켜 전해 전압을 저하시키고 전력의 소모가 낮으며 취급이 용이하고 염소가스의 미발생으로 무해화 처리위한 설비의 도입이 불필요한 리튬, 탄산리튬 및 수산화 리튬의 고순도 제조 방법과, 탄산리튬 제조 공정을 생략하고 간소화된 공정에 의해 다양한 리튬 2차전지 양극재를 직접 합성함으로써 대량생산이 용이하고 저비용으로 리튬 2차전지 양극재의 제조가 가능한 방법의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 해수에 흡착제를 투입하는 제1단계와; 상기 해수 중의 리튬을 흡착제에 흡착시키는 제2단계와; 리튬이 흡착된 상기 흡착제를 산 수용액에 담가 흡착된 리튬을 탈착시키는 제3단계와; 상기 제3단계에서 리튬이 탈착된 용액에 인산 또는 인산을 함유한 화합물을 투입하여 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 제4단계를 포함하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법을 제공한다.

[0013] 이때, 상기 석출된 인산리튬을 여과시켜 인산리튬을 추출하는 공정을 더 포함하는 것에도 그 특징이 있다.

[0014] 게다가, 상기 인산리튬의 농도는 0.39g/L 이상인 것에도 그 특징이 있다.

[0015] 뿐만 아니라, 상기 흡착제는 리튬과 수소와의 선택적인 이온 교환이 가능한 망간 산화물인 것에도 그 특징이 있다.

- [0016] 또한, 본 발명은 상기 인산리튬을 인산이 포함된 용액에 녹여 인산리튬 수용액을 제조하고, 양극이 포함된 음극셀과 음극이 포함된 음극셀이 양이온 교환막에 의해 구획된 전해장치를 준비한 후에, 상기 양극셀에 상기 인산리튬 수용액을 공급하고, 상기 음극셀에 수용액을 공급한 다음, 전류를 인가하여 상기 양극셀에서 분리된 리튬이온을 상기 음극셀로 이동시켜 수산화 리튬 수용액을 얻는 공정을 포함하는 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법을 제공한다.
- [0017] 이때, 상기 전기분해의 전해조건은 전류밀도가 $1 \sim 200\text{A}/\text{cm}^2$, 전해온도가 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 인 것에도 그 특징이 있다.
- [0018] 게다가, 상기 양이온 교환막은 다공질이고, 공공율이 $10 \sim 50\%$ 인 것에도 그 특징이 있다.
- [0019] 뿐만 아니라, 상기 전기분해의 환원 중에 상기 양극셀과 음극셀을 불활성 가스 분위기로 제어하는 것에도 그 특징이 있다.
- [0020] 나아가, 상기 양이온 교환막은 원자가가 하나인 양이온을 통과시킬 수 있는 고분자막인 것에도 그 특징이 있다.
- [0021] 아울러, 상기 전기분해 후 상기 음극셀의 리튬이온이 농축된 용액의 pH가 7을 초과하는 것에도 그 특징이 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 수산화 리튬 수용액을 CO_2 가스와 반응시켜 탄산리튬을 석출시키는 것을 특징으로 하는 해수로부터 탄산리튬을 고순도로 회수하는 방법을 제공한다.
- [0023] 그리고, 본 발명은 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 수산화 리튬 수용액을 가열하여 수산화 리튬을 석출시키는 것을 특징으로 하는 해수로부터 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법을 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 제5항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 회수 방법에 의하여 수산화 리튬 수용액을 제조하는 단계와, Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 상기 수산화 리튬 수용액에 용해시켜 혼합 용해액을 만드는 용해 단계와, 상기 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무하여 리튬 2차전지 양극재 분말을 합성하는 단계를 포함하는 해수로부터 리튬 2차전지 양극재를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0025] 이때, 상기 열간 분무시 온도는 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 인 것에도 그 특징이 있다.
- [0026] 게다가, 상기 용해 단계 이후에, 상기 혼합 용해액에 킬레이트제와 중합조제를 첨가하여 가열하는 킬레이트화 및 중합 단계와, 상기 킬레이트화 및 중합 단계를 거친 상기 혼합 용해액을 가열하여 분해시키는 열분해 단계가 더 포함된 것에도 그 특징이 있다.
- [0027] 뿐만 아니라, 상기 킬레이트제는 구연산이고, 상기 중합조제는 에틸렌글리콜인 것에도 그 특징이 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 리튬 회수 방법에 의하여 석출된 인산리튬과, 철 공급 물질 및 인산 함유 물질을 산에 혼합하여 용해시키는 용해 단계와; 상기 용해 단계의 용해액에 킬레이트제와 중합조제를 첨가한 다음 가열하여 킬레이트 중합체를 형성하는 킬레이트화 및 중합 단계와; 용매가 휘발된 상기 킬레이트 중합체를 환원 분위기에서 가열하여 분해시키는 열분해 단계와; 상기 열분해에 의해 분해된 물질을 환원 분위기에서 열처리하는 환원 열처리 단계를 포함하는 해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO_4 양극재의 제조 방법을 제공한다.
- [0029] 여기서, 상기 킬레이트제는 구연산이고, 상기 중합조제는 에틸렌 글리콜인 것에도 그 특징이 있다.
- [0030] 게다가, 상기 환원 열처리 단계는 $700 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 이루어지는 것에도 그 특징이 있다.
- [0031] 뿐만 아니라, 상기 환원 분위기는 CO/CO_2 의 부피비가 1:1인 분위기인 것에도 그 특징이 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의하면 해수에 미량 용존되어 있는 리튬을 흡착시킨 후 용해도가 낮은 인산리튬으로 석출시키고, 종래의 복잡한 전해장치의 구조를 단순화시켜 전해 전압을 저하시키고 전력의 소모가 낮으며 취급이 용이하고 염소가스의 미발생으로 무해화 처리위한 설비의 도입이 불필요하여 고순도의 리튬, 탄산리튬 및 수산화 리튬을 경제적으로 제조할 수 있고, 탄산리튬의 제조 공정을 생략하고 간소화된 공정에 의해 다양한 리튬 2차전지 양극재를 직접 합성함으로써 대량생산이 용이하고 저비용으로 리튬 2차전지 양극재를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 리튬을 탄산리튬으로 석출시 반응시간에 따른 리튬 함유 용액 중 리튬의 농도를 나타낸 그래프.
- 도 2는 리튬을 인산리튬으로 석출시 반응시간에 따른 리튬 함유 용액 중 리튬의 농도를 나타낸 그래프.
- 도 3은 본 발명에 따른 리튬 제조 방법의 전기분해 장치의 구성도.
- 도 4(a)는 본 발명에 따른 리튬 제조 방법 사용시 시간에 따른 Li농도의 변화를 나타낸 그래프, 도 4(b)는 시간에 따른 P농도의 변화를 나타낸 그래프.
- 도 5는 종래의 리튬 2차전지 양극재 제조 방법의 플로우 차트.
- 도 6은 본 발명에 따른 리튬 2차전지용 LiFePO₄ 양극재 제조 방법의 플로우 차트.
- 도 7은 본 발명의 제조 방법에 의해 합성된 LiFePO₄ 양극재 분말의 전자현미경 사진.
- 도 8은 본 발명에 따라 제조된 LiFePO₄ 양극재 분말의 X선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 리튬 회수 방법에 관하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다.
- [0035] **[해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법]**
- [0036] 본 발명은 먼저 리튬이 미량 용존되어 있는 해수에 흡착제를 투입하는 제1단계를 수행한다. 이때, 상기 흡착제는 리튬과 수소의 선택적인 이온 교환이 가능한 망간 산화물이나, 리튬에 대한 선택적 흡착능이 우수한 과산화망간인 것이 바람직하다. 상기 망간 산화물은 스피넬형 망간 산화물, 즉 화학식 H_nMn_{2-x}O₄(식 중, 1 ≤ n ≤ 1.33, 0 ≤ x ≤ 0.33, n ≤ 1+x)로 나타나는 망간 산화물이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니며, MnO₄와 같은 과산화망간도 본 발명에 이용될 수 있다.
- [0037] 그리고, 상기 제1단계에서는 흡착제를 해수에 투입할 수도 있고, 해수를 공급관과 공급펌프를 이용하여 챔버 내로 공급하고 흡착제를 투입하여 리튬을 흡착시킬 수도 있다.
- [0038] 상기 제1단계의 수행 후에는 상기 해수 중의 리튬을 흡착제에 흡착시키는 제2단계를 수행한다. 이때, 상기 망간 산화물을 흡착제로 사용하는 경우에는 수소와 리튬과의 선택적인 이온교환에 의해 리튬이 흡착되고, 상기 과산화망간을 흡착제로 사용하는 경우에는 해수 중의 리튬은 아래와 같은 반응에 의하여 우선적 흡착능을 가진 과산화망간에 흡착된다.
- [0039]
$$Li^+ + MnO_4^- \rightarrow LiMnO_4$$
- [0040] 그리고, 흡착제를 해수에 투입한 경우에는 충분한 시간이 경과할 때 까지 흡착제를 해수에 투입하여 유지시키고, 해수를 챔버내로 공급하여 흡착시키는 경우에는 흡착 공정후의 잔여 해수는 배출펌프에 의하여 유출관을 통해 배출시킨다.
- [0041] 상기 제2단계의 수행 후에는 상기 해수로부터 리튬이 흡착된 흡착제를 꺼내는 제3단계를 수행한다. 즉 해수의 미량 용존 리튬이 흡착제에 흡착되기 위한 충분한 시간이 경과한 후에 투입하였던 흡착제를 회수하는 공정이다.
- [0042] 상기 제3단계의 수행 후에는 꺼낸 흡착제를 인산 수용액에 담가 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 제4단계를 수행한다. 즉, 탄산리튬(Li₂CO₃)은 용해도가 약 13g/L여서 물 속에 비교적 많은 양이 용해되는 물질인 반면에 해수에는 리튬이 미량 용존되어 있기 때문에 탄산나트륨 등을 해수에 투입하여 탄산리튬을 생성시켜도 대부분 다시 재용해되어 리튬의 추출이 곤란하게 되므로, 흡착제를 산처리하여 리튬을 탈착시킨 후에 불순물을 제거한 다음 농축장치를 통해 리튬 용액을 고농도로 농축하여 탄산리튬의 용해도 이상의 탄산리튬이 석출되도록 해 왔으나, 이러한 방법은 리튬 농축을 위한 많은 시간과 에너지가 소요되어 공업적 생산성이 저하되고, 리튬이 나트륨 등과 같이 염 형태로 석출하여 리튬의 회수율이 감소하는 문제가 있다.
- [0043] 그러나, 인산리튬(Li₃PO₄)은 용해도가 약 0.39g/L여서 탄산리튬에 비하여 용해도가 매우 낮으므로 인산 수용액을 제조하여 회수된 흡착제를 상기 인산 수용액에 담그면 상기 흡착제에 흡착된 리튬이 용출되어 고체 상태의 인산

리튬으로 용이하게 석출 분리된다. 여기서, 상기 인산리튬이 재용해되지 않고 고체 상태로 석출되기 위해서는 그 농도가 0.39g/L 이상이어야 함은 당연하다.

- [0044] 상기 제4단계의 수행 후에는 상기 석출된 인산리튬을 여과하여 수용액으로부터 분리하여 추출한다.
- [0045] 이하, 본 발명인 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법의 실시예에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 기재한 것일 뿐 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0046] 하기 비교예 및 실시예는 리튬 함유 용액을 대상으로 실험한 결과이지만, 당해 기술분야의 당업자라면 리튬이 흡착된 흡착제를 인산 수용액에 담가 리튬을 인산리튬으로 석출시키는 본 발명에도 그대로 적용됨을 용이하게 알 수 있을 것이다.
- [0047] [비교예]
- [0048] 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있는 리튬 함유 용액에 탄산나트륨을 7g/L의 농도로 투입한 후, 리튬 함유 용액의 온도를 90℃까지 승온시켜 15 ~ 60분 동안 유지하며 반응시켰다.
- [0049] 상기 반응이 완료된 후, 상기 리튬 함유 용액을 여과하여 석출된 탄산리튬을 분리시킨 후 남은 여과액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다.
- [0050] 도 1에 나타난 바와 같이, 리튬 함유 용액에 탄산나트륨을 투입하여 15 ~ 60분 동안 반응시켜도 여과액 중의 리튬의 농도는 반응 전의 리튬 함유 용액 중의 리튬의 농도와 거의 동일하여 변화가 없음을 알 수 있다.
- [0051] 즉, 탄산리튬의 용해도는 약 13g/L로 높아서 물 속에 비교적 많은 양이 용해되는 물질에 해당하므로, 리튬 함유 용액을 증발시켜 농축함에 의해 탄산리튬의 석출량을 크게 증가시키지 않고서는 리튬 함유 용액에 소량 용존되어 있는 리튬을 탄산리튬의 형태로 추출하는 것이 곤란하다는 것을 확인할 수 있다. 다만, 리튬 함유 용액을 증발시키는 경우에는 증발을 위한 많은 에너지와 시간이 소요되어 생산성이 저하되고, 리튬의 회수율이 감소하는 문제가 있다.
- [0052] [실시예1]
- [0053] 리튬 이온이 0.917g/L 농도로 용존되어 있는 리튬 함유 용액에 인산나트륨을 7.217g/L의 농도로 투입한 후, 리튬 함유 용액의 온도를 90℃까지 승온시켜 15 ~ 60분 동안 유지하며 반응시켰다.
- [0054] 상기 반응이 완료된 후, 상기 리튬 함유 용액을 여과하여 석출된 인산리튬을 분리시킨 후 남은 여과액을 채취하여 리튬의 농도를 측정하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.
- [0055] 도 2에 나타난 바와 같이, 리튬 함유 용액에 인산나트륨을 투입한 초기에는 여과액 중의 리튬의 농도가 급격히 감소하며, 반응시간이 15분을 경과한 후 부터는 여과액 중의 리튬의 농도가 50mg/L 미만이 되어 리튬 함유 용액에 용존되어 있는 리튬의 95% 이상이 인산리튬으로 석출되어 분리됨을 알 수 있다.
- [0056] 즉, 인산리튬의 용해도는 약 0.39g/L로 낮아서 탄산리튬에 비하여 용해도가 매우 낮으므로 리튬 함유 용액에 인산나트륨 등의 인 공급 물질을 투입하여 리튬 함유 용액에 소량 용존되어 있는 리튬을 고체 상태의 인산리튬으로 용이하게 석출시켜 분리할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0057] 따라서, 상기 실시예는 해수에 관한 본 발명에도 그대로 적용되어, 해수에 미량 용존되어 있는 리튬을 흡착제에 흡착시킨 후 인산 수용액에 담가 리튬을 탄산리튬 대신에 인산리튬으로 석출시켜 여과 분리함으로써 해수로부터 리튬을 경제적이고 효율적으로 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0058] **[전기분해에 의해 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법]**
- [0059] 본 발명에 사용되는 전기분해 장치의 일 실시예를 도 3을 참조하여 설명하면, 인산리튬을 인산이 포함된 수용액에 녹여 용해도를 높여 고농도의 인산리튬 수용액을 제조하고, 양극이 설치된 양극셀과 음극이 설치된 음극셀을 양이온 교환막에 의해 구획되도록 구성함으로써, 종래의 염실, 산실, 알칼리실의 3개의 셀을 이용한 복잡한 구조로 인하여 전극간의 간격이 넓어져 저항이 증가되어 전해에 필요한 전력의 소모가 크게 증가하는 문제를 해결하였다.
- [0060] 또한, 양극셀에 염화리튬 대신 인산리튬을 공급하여 전기분해함으로써 염화리튬 사용에 의한 보관, 이송, 취급 시 번잡한 작업이 필요없고, 양극으로부터 유독한 부식성의 염소 가스가 발생하지 않아 장치의 부식이 없으며,

무해화 처리를 행하기 위한 설비의 도입이 필요없게 된다.

- [0061] 여기서, 상기 양극은 소모 전극으로서 양극셀의 전해액에 녹을 수 있기 때문에 리튬 이온과 합금을 형성할 수 있는 바, 리튬 이온과 반응성이 적은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 일례로 양극에 탄소를 사용함으로써 소모된 탄소가 CO₂ 가스가 되어 배출됨으로써 리튬 이온과의 반응을 억제하도록 할 수도 있다.
- [0062] 그리고, 상기 음극도 리튬의 회수율을 높이기 위하여 리튬 이온과 반응성이 적은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 그 음극재로는 철, 니켈, 스테인레스에서 선택된 1종의 금속으로 이루어지거나 상기 선택된 금속의 표면에 도금층이 형성된 것으로 이루어진 것이 바람직하다.
- [0063] 또한, 상기 양이온 교환막은 양극셀의 인산리튬 수용액과 음극셀의 수용액과 접촉하고, 리튬 이온의 이동을 가능하게 하는 다공질 재료로 구성되는 것이 바람직하고, 그 공공율(空孔率)은 10 ~ 50%인 것이 바람직하다. 양이온 교환막의 공공율이 50%를 초과하는 경우에는 양극셀로부터 음극셀로 인산리튬 수용액의 이동이 생겨 전해 효율이 저하될 수 있고, 그 공공율이 10% 미만인 경우에는 전류의 통전이 곤란해 지고 리튬 이온의 이동율이 저하되기 때문이다.
- [0064] 그리고, 상기 양이온 교환막은 설펜산기, 카르본산기, 포스폰산기, 황산 에스테르기, 인산 에스테르기 중에서 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자막인 것이 바람직한데, 상기 고분자막은 원자가가 하나인 리튬 양이온의 선택 투과도성을 향상시켜 칼슘, 마그네슘 등의 다가 양이온의 통과를 억제하거나 음이온인 인산이온의 통과를 억제하거나 배제할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에 따른 전기분해 장치는 양극셀 및 음극셀에 인산리튬 수용액과 수용액을 각각 공급하는 탱크를 마련하여 각각의 전해액을 순환시키는 것이 바람직하다. 즉, 상기 탱크를 순환라인으로 연결하고 각 셀로부터 배출된 전해액을 탱크를 통해 다시 각 셀로 순환하면서 전기분해한다. 그리고, 양극셀의 전압을 측정해 측정된 전압이 미리 설정된 셀 전압을 초과하였을 때에는 양극셀에 공급된 인산리튬 수용액의 농도가 전기분해에는 적합하지 않은 정도로 저하된 것을 의미하므로 새로운 인산리튬 수용액을 공급라인을 통해 공급하도록 한다.
- [0066] 본 발명에 따른 전기분해 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 양극셀에 인산리튬 수용액을 투입하고, 음극셀에 수용액을 투입한 후에 전기분해 장치에 전류를 인가하게 되면, 양극셀에서는 인산리튬 수용액이 분해되어 리튬 이온과 인산이온으로 분리되며, 이때 양극셀에서 분리된 리튬 이온은 양이온 교환막을 통과하여 음극셀로 이동하여 리튬 금속으로 회수된다.
- [0067] 이때, 상기 전기분해의 전해조건은 전류밀도 10 ~ 200A/cm², 전해온도 15~25℃인 것이 바람직한데, 상기 전류밀도가 10A/cm² 미만인 경우에는 음극에서의 금속 리튬의 회수율이 낮고, 전류밀도가 200A/cm²을 초과하는 경우에는 음극의 발열량이 과다해 지고 전해액의 온도 관리가 곤란해지는 문제가 있으며, 또한 상기 전해온도가 상온인 15~25℃의 범위에서 전해액이 응고되지 않고 전류의 통전이 우수하기 때문이다.
- [0068] 그리고, 전기분해의 환원 중에 상기 양극셀과 음극셀을 불활성 가스 분위기로 제어하는 것이 바람직한데, 이처럼 분위기를 제어하는 것은 음극셀의 음극에서는 금속 리튬이 생성되고 수소 가스가 배출되며, 양극셀에서는 산소 가스 또는 경우에 따라서는 이산화탄소 가스가 배출되는 바, 상기 양극셀과 음극셀 내부의 상방 분위기의 대기를 불활성 가스 분위기로 제어함으로써 서로 간의 접촉 반응을 억제하여 전해 효율이 저하되는 요인을 배제할 수 있다. 이때, 상기 불활성 가스는 아르곤인 것이 바람직하다.
- [0069] 또한, 양극에서는 수용액의 산소이온이 산소 가스로 되면서 전자를 내어 놓게 되고, 음극에서는 수용액의 수소 이온이 그 전자를 받아 수소 가스가 발생하게 되며, 발생된 산소 및 수소 가스는 상부의 배출구를 통해 외부로 배출된다.
- [0070] 양극(+) : $2O^{2-} \rightarrow O_2(g) + 4e^-$
- [0071] 음극(-) : $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2(g)$
- [0072] 이와 같이, 양극셀에서는 인산리튬 수용액이 전기분해되고 리튬 이온이 양이온 교환막을 통해 선택적으로 투과됨으로써 리튬 이온의 농도가 점점 저하되고 인산이온의 농도가 증가하게 되므로, 전해액의 pH가 점점 저하된다.
- [0073] 반면에 음극셀에서는 양이온 교환막을 통해 투과된 리튬 이온의 농도가 점점 증가하게 되고, 수용액의 수소 이

온이 수소가스로 방출됨에 의해, 전해액의 pH가 점점 증가하게 되며, 음극셀에는 리튬 이온이 고농축된 수산화 리튬 수용액이 생성되게 된다.

[0074] 또한, 전기분해 후 상기 음극셀의 리튬 이온이 농축된 용액의 pH가 7을 초과하여 염기성을 유지하는 것이 바람직한데, 이는 리튬을 탄산화하여 탄산리튬(Li₂CO₃)을 생성할 때에 pH가 7 미만이면 탄산리튬의 높은 용해도로 인해 탄산리튬이 석출되더라도 다시 재용해 되는 문제가 있으므로 pH 조정을 위해 NaOH 등의 알칼리를 투입할 필요가 있는 바, 본 발명에서는 전기분해에 의해 음극셀의 리튬 이온이 농축된 용액의 pH가 7을 초과하여 염기성을 유지하기 때문에 리튬의 탄산화 공정이 간소화되고 용이해지는 효과가 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 해수로부터 리튬을 고순도로 회수하는 방법의 실시예에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 기재한 것일 뿐 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0076] [실시예2]

[0077] 양이온 교환막에 의하여 구획되는 양극셀 및 음극셀을 갖는 전해실을 준비하고, 양극셀에는 탄소로 된 양극을 설치하고, 음극셀에는 철로 된 음극을 설치하였으며, 상기 양이온 교환막은 공공율이 40%인 설폰산기를 갖는 불소계의 양이온 교환막을 사용하였다. 그리고, 양극 전해욕으로서 양극셀에 Li 농도가 15.77g/L이고 P농도가 89.23g/L인 인산리튬 수용액을 공급하고, 음극셀에 수용액을 공급한 후 전기분해 개시 전에 양극셀 및 음극셀의 분위기를 건조 아르곤 분위기로 한 후 전해온도 20℃, 전류밀도 20A/cm²의 전해조건으로 전기분해를 실시하였다. 그 결과, 음극셀의 최종 용액의 pH는 12.5였고, 유독한 염소 가스의 발생은 전혀 없었으며, 순도 99% 이상의 금속 리튬이 수율 95% 이상으로 얻어졌다.

[0078] 그리고, 전기분해의 시간 경과에 따른 음극셀에서의 Li 농도와 P 농도의 변화를 도 4(a) 및 도 4(b)에 나타내었는 바, 15시간이 경과한 후에 음극셀의 리튬 농축 용액의 pH가 12.5에서 리튬의 농도가 25.56g/L를 나타내었고, P의 농도는 0.015g/L를 나타내었다. 이와 같이, 본 발명의 전기분해에 의한 리튬 제조 방법에 의해 P는 거의 이동하지 못하였지만, 리튬은 양이온 교환막을 통해 선택적으로 투과되어 대부분 음극셀로 이동하였음을 확인할 수 있다.

[0079] **[해수로부터 탄산리튬 또는 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법]**

[0080] 본 발명에 따른 해수로부터 탄산리튬을 고순도로 회수하는 방법은 상술한 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 리튬이 고농축된 수산화 리튬 수용액을 CO₂가스와 탄산화 반응시켜 탄산리튬을 석출시키는 것에 특징이 있다. 상기 수산화 리튬 수용액은 B, Mg, Ca, SO₄ 등의 불순물이 없는 고순도의 용액이므로 CO₂가스와 탄산화 반응시켜 순도가 높은 탄산리튬을 얻을 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명에 따른 해수로부터 수산화 리튬을 고순도로 회수하는 방법은 상술한 리튬 회수 방법에 의해 얻어진 수산화 리튬 수용액을 가열하여 수산화 리튬을 석출시키는 것에 특징이 있다. 상기 수산화 리튬 수용액은 불순물이 정제된 고순도의 리튬이 포함된 용액이므로 가열을 통해 용매를 증발시킴으로써 고순도의 수산화 리튬을 얻을 수 있다.

[0082] **[해수로부터 리튬 2차전지 양극재의 제조방법]**

[0083] 본 발명은 먼저 리튬 농축 용액을 준비하는 단계를 수행한다. 상기 리튬 농축 용액은 Mg, Ca, B, SO₄ 등의 불순물이 제거되고 리튬이 고농도로 농축된 용액이며, 상기 리튬 농축 용액은 다양한 방법에 의하여 리튬이 고농축된 용액이 모두 가능하지만, 특히, 전기분해에 의해 분리된 고순도의 리튬이 농축된 용액인 것이 바람직하다.

[0084] 즉, 일실시예로서 도 3에 도시된 바와 같이, 양이온 교환막에 의하여 구획되는 양극이 설치된 양극셀 및 음극이 설치된 음극셀을 준비하고, 양극 전해욕으로서 양극셀에 고농도의 인산리튬 수용액을 공급하고 음극셀에 수용액을 공급한 후, 전기분해를 하여 양이온 교환막을 통해 리튬 이온을 선택적으로 분리함으로써 불순물이 없는 고순도의 리튬이 농축된 수산화 리튬(LiOH) 수용액을 얻을 수 있다.

[0085] 그 다음에, Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상이 포함된 물질을 상기 리튬 농축 용액에 용해시켜 혼합 용해액을 만드는 용해 단계를 수행한다. 즉, Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종의 물질을 상기 리튬 농축 용액에

혼합하여 분산시켜 액상의 혼합 용해액을 제조한다.

- [0086] 이때, 상기 혼합 용해액에 킬레이트제(chelating agent)와 중합조제(polymerization agent)를 첨가하여 가열하는 킬레이트화 및 중합 단계와, 상기 킬레이트화 및 중합 단계를 거친 상기 혼합 용해액을 가열하여 분해시키는 열분해(pyrolysis) 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0087] 즉, 상기 혼합 용해액에 킬레이트제를 첨가하여 가장 외곽에 붙어 있는 수소(H)들이 H⁺이 되어 용해되고 곧 용해액에 용해된 금속 이온들과 결합하게 된다. 여기서, 상기 킬레이트제는 구연산(C₆H₈O₇, citric acid), 아디픽산(C₆H₁₀O₄, adipic acid), 메타크릴산(C₄H₆O₂, methacrylic acid), 글리코릭산(C₂H₄O₃, glycolic acid) 중에서 선택되는 1종 이상으로 이루어질 수 있지만, 특히 가격이 저렴하고, 킬레이트화 반응성이 우수한 구연산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0088] 그리고, 중합조제를 함께 첨가하고 가열하여 에스테르반응에 의해 중합체를 형성한다. 이때, 상기 중합조제로는 중합반응성이 우수한 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 여기서, 상기 중합 반응은 100 ~ 250℃의 온도 범위로 가열하는 것이 바람직하는데, 100℃ 미만에서는 중합반응성이 떨어지고, 250℃를 초과하면 중합열이 많이 발생하여 열을 효과적으로 제거하여 반응을 조절하기 어려워지는 문제가 있기 때문이다.
- [0090] 그 다음에, 상기 킬레이트화 및 중합 단계를 거친 상기 혼합 용해액을 가열하여 분해시키는 열분해단계를 수행할 수 있는데, 상기 열분해 단계는 상기 중합체를 가열하여 분해시켜 C,H 등의 원소를 증발시켜 제거하는 과정이다. 이때, 상기 가열은 400 ~ 550℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직한 바, 400℃ 미만의 온도에서는 상기 킬레이트 중합체의 분해가 원활하지 않은 문제가 있고, 550℃를 초과하는 온도에서는 열분해의 효과가 포화되기 때문이다.
- [0091] 그 다음에, 상기 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무하여 리튬 2차전지 양극재를 합성하는 합성 단계를 수행한다. 즉, 챔버를 버너로 가열하면서 액상의 상기 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무함으로써 복합산화물인 LiCoO₂, LiNiO₂, LiFeO₂, LiMnO₂ 등의 리튬 2차전지 양극재를 합성할 수 있다.
- [0092] 상기 열간 분무는 챔버를 고온으로 가열하면서 액상으로 제조된 Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질과 리튬이 혼합된 혼합 용해액을 상기 챔버 내부로 분무함으로써 이루어진다.
- [0093] 이때, 상기 열간 분무시 온도는 500~800℃인 것이 바람직한 바, 상기 온도가 800℃를 초과하는 경우에는 합성 반응이 너무 빨리 진행되어 이상성장 입자가 형성되어 비균일상으로 됨으로써 2차전지의 수명이 저하될 수 있는 문제가 있고, 상기 온도가 500℃ 미만인 경우에는 원하는 최종 복합산화물의 구조를 형성할 수 없는 경우가 있기 때문이다.
- [0094] 이와 같이, 리튬 2차전지의 양극 활물질로 사용되는 리튬 2차전지 양극재 제조시 종래의 복잡한 탄산리튬 제조 공정을 생략하고 Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질과 리튬이 혼합된 혼합 용해액을 열간 분무하여 다양한 복합산화물로 직접 합성함으로써 대량생산이 용이하고 저비용으로 리튬 2차전지 양극재를 제조할 수 있게 된다.
- [0095] 즉, 도 5에 도시된 바와 같이 종래에는 리튬 농축 용액에 CO₂ 가스를 취입하여 탄산리튬을 생성한 후 침강, 여과 및 세척하여 탄산리튬을 제조한 후, 이를 Co, Ni, Fe, Mn 중 1종 이상의 물질과 혼합 및 분쇄하여 건조후 고온 열처리를 통해 제조되는 리튬 2차전지 양극재를 제조하는 복잡한 공정을 거쳐야 했으나, 본 발명에서는 도 3에 도시된 바와 같이 Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질과 리튬을 혼합한 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무하여 직접 다양한 리튬 2차전지 양극재를 제조함으로써 공정이 대폭 감소하여 저비용으로 리튬 2차전지 양극재를 제조할 수 있다.
- [0096] 특히, 도 3에 도시된 바와 같이 인산리튬 수용액을 양극셀에 공급하여 전기분해된 리튬 이온을 양이온 교환막을 통해 선택적으로 투과시킨 고농도의 수산화 리튬 수용액을 이용할 경우에는 고순도의 리튬이 포함된 농축 용액을 얻을 수 있어 별도의 탄산리튬의 제조 공정없이도 고품질의 리튬 2차전지 양극재의 직접 제조가 보다 용이하다.
- [0097] 그리고, 합성된 상기 리튬 2차전지 양극재 분말을 회수하는 단계를 수행하여 최종적으로 리튬 2차전지용 양극재를 얻을 수 있다. 여기서, 회수 수단은 통상적으로 사용되는 공지의 수단을 이용한다.

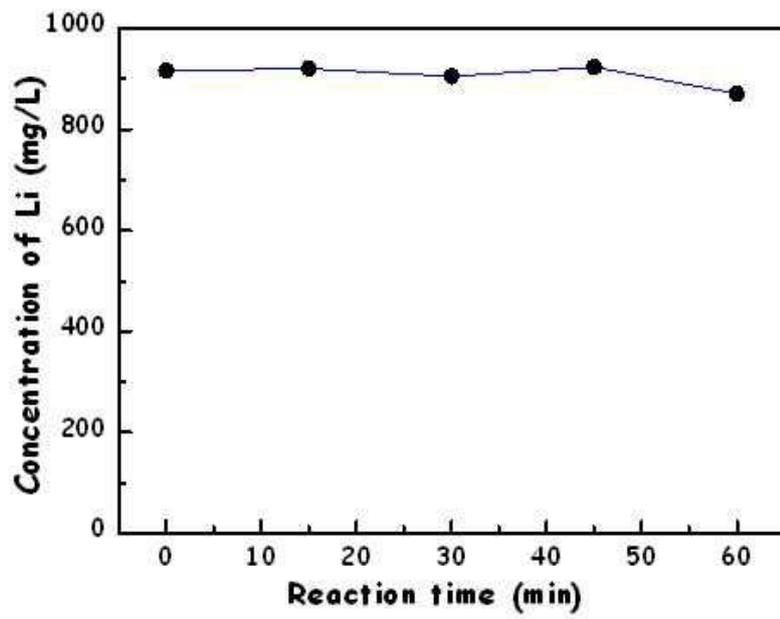
- [0098] 이하, 본 발명인 해수로부터 리튬 2차전지 양극재의 제조방법의 실시예에 관하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 기재한 것일 뿐 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0099] [실시예3]
- [0100] 도 2에 도시된 바와 같이, 양이온 교환막에 의하여 구획되는 양극이 설치된 양극셀 및 음극이 설치된 음극셀을 준비하고, 양극 전해액으로서 양극셀에 고농도의 인산리튬 수용액을 공급하고 음극셀에 수용액을 공급한 후, 전기분해를 하여 양이온 교환막을 통해 리튬 이온을 음극셀로 선택적으로 분리하여 고순도의 리튬이 농축된 수산화 리튬(LiOH) 수용액을 제조하였다.
- [0101] 그리고, 상기 수산화 리튬 수용액에 양극재 원료 물질인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 혼합 용해액을 만들고, 챔버를 700℃의 온도에서 가열하면서 상기 혼합 용해액을 상기 챔버에 3시간 동안 열간 분무하였다.
- [0102] [실시예4]
- [0103] 상기 실시예1과 동일한 공정에 의해 수산화 리튬(LiOH) 수용액을 제조한 후, 상기 수산화 리튬 수용액에 양극재 원료 물질인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 혼합하여 혼합 용해액을 만들고, 상기 혼합 용해액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 130℃에서 2시간 가열하고, 200℃에서 가열하여 농축시켰다. 그리고, 450℃의 온도로 가열하여 중합체를 열분해한 다음, 챔버를 700℃의 온도에서 가열하면서 혼합 용해액을 상기 챔버에 3시간 동안 열간 분무하였다.
- [0104] 상기 실시예3 및 실시예4의 실시 결과, 간소화된 공정에 의해 균질한 LiCoO_2 양극재 분말을 얻을 수 있었다.
- [0105] 따라서, 본 발명은 탄산리튬을 제조하는 복잡한 공정의 생략이 가능하고, 리튬 2차전지 양극재의 원료인 Co, Ni, Fe, Mn으로부터 선택된 1종 이상의 물질과 리튬의 혼합 용해액을 챔버에 열간 분무하여 다양한 리튬 2차전지 양극재를 합성함으로써 대량생산이 용이하고 저비용으로 고품질의 리튬 2차전지 양극재를 제조할 수 있는 것이다.
- [0106] **[해수로부터 리튬 2차전지용 LiFePO_4 양극재의 제조 방법]**
- [0107] 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명은 먼저 철 공급 물질, 인산리튬 및 인산 함유 물질을 산에 혼합하여 용해시키는 용해 단계를 수행한다(S1 단계). 즉, 철 공급 물질, 인산리튬, 인산 함유 물질을 일정한 물비로 산에 혼합하여 용해시킨다.
- [0108] 이때, 상기 철 공급 물질은 산에 용해가 잘되는 전해철(electrolytic iron)이 가장 바람직하나, 산에 용해될 수 있는 다양한 금속철염(FeNO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 등의 수화물)의 철 함유 화합물도 사용될 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 인산리튬은 용해도를 고려하여 인산리튬 파우더를 사용하는 것이 바람직하고, 상기 인산리튬 파우더는 주로 리튬 함유 용액에 인 공급 물질을 투입하여 석출시켜 사용한다.
- [0110] 또한, 상기 인산 함유 물질은 인산, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산암모늄에서 선택된 1종 이상인 것으로 이루어질 수 있다.
- [0111] 상기 용해 단계 이후에, 원료 물질이 혼합 용해된 용해액에 킬레이트제(chelating agent)와 중합조제(polymerization agent)를 첨가하고 가열하여 킬레이트 중합체(chelate polymer)를 형성하는 킬레이트화 및 중합 단계를 수행한다(S2 단계). 즉, 상기 용해액에 킬레이트제를 첨가하여 가장 외곽에 붙어 있는 수소(H)들이 H^+ 이 되어 용해되고 곧 용해액에 용해된 금속 이온들과 결합하게 된다.
- [0112] 여기서, 상기 킬레이트제는 구연산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, citric acid), 아디픽산($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, adipic acid), 메타크릴산($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, methacrylic acid), 글리콜릭산($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, glycolic acid) 중에서 선택되는 1종 이상으로 이루어질 수 있지만, 특히 가격이 저렴하고, 킬레이트화 반응성이 우수한 구연산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 또한, 상기 킬레이트제와 함께 중합조제를 첨가하고 가열하여 에스테르반응에 의해 킬레이트 중합체를 형성한다. 이때, 상기 중합조제로는 중합반응성이 우수한 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0114] 여기서, 상기 중합 반응에서 100 ~ 250℃의 온도 범위로 가열하는 것이 바람직한데, 100℃ 미만에서는 중합반응

성이 떨어지고, 250℃를 초과하면 중합열이 많이 발생하여 열을 효과적으로 제거하여 반응을 조절하기 어려워지는 문제가 있기 때문이다.

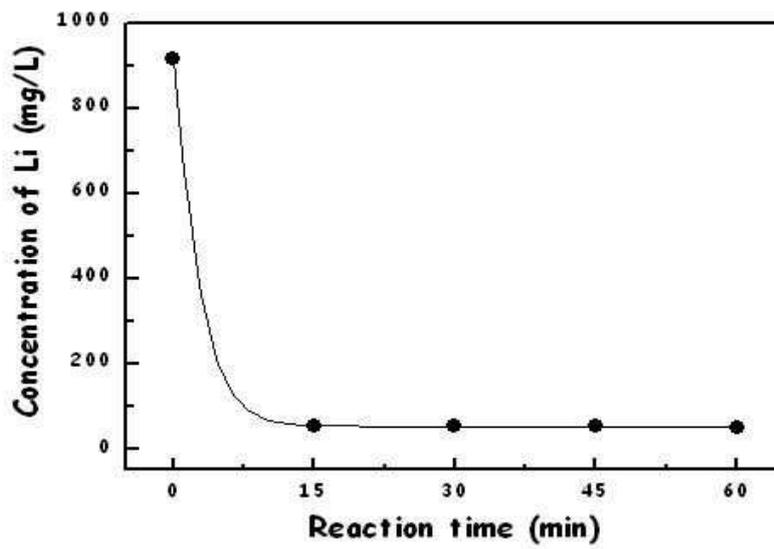
- [0115] 그리고, 상기 킬레이트화 및 중합 단계 이후에, 용매를 휘발시키는 용매 휘발 단계를 수행할 수도 있다. 여기서, 가열 온도는 300 ~ 400℃의 온도가 바람직하다.
- [0116] 그 다음에, 상기 킬레이트 중합체를 환원 분위기에서 가열하여 분해시키는 열분해(pyrolysis) 단계를 수행한다(S3 단계). 즉, 철(Fe^{2+})의 산화를 방지하기 위해 환원성 분위기 하에서 열분해하고, 이러한 환원성 분위기 조절을 위해서 아르곤(Ar) 기체를 주입하는 것이 바람직하다.
- [0117] 상기 열분해 단계는 $LiFePO_4$ 양극재의 제조를 위해 상기 킬레이트 중합체를 가열하여 분해시켜 C,H 등의 원소를 증발시켜 제거하는 과정이다. 이때, 상기 가열은 400 ~ 550℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직한데, 400℃ 미만의 온도에서는 상기 킬레이트 중합체의 분해가 원활하지 않은 문제가 있고, 550℃를 초과하는 온도에서는 열분해의 효과가 포화되기 때문이다.
- [0118] 그리고, 상기 열분해 단계 이후에, 열분해에 의해 분해된 물질을 환원 분위기에서 열처리하는 환원 열처리 단계를 수행한다(S4 단계). 이때, 상기 환원 분위기는 H_2 분위기 또는 CO, CO_2 분위기일 수 있고, 특히 CO/CO_2 의 부피비가 1:1인 분위기가 바람직하다. 이와 같이 CO/CO_2 의 부피비가 1:1인 분위기 하에서 산소분압을 더욱 낮춰 철(Fe^{2+})의 산화를 방지할 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 환원 열처리 단계는 700 ~ 1,000℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직한데, 700℃ 미만에서는 Fe^{2+} 를 갖는 $LiFePO_4$ 단일상의 합성도가 떨어져 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제가 있고, 1,000℃를 초과하는 경우에는 합성도가 포화되고 에너지가 과소비되는 문제가 있기 때문이다.
- [0120] 그리고, 합성된 상기 리튬 2차전지용 $LiFePO_4$ 양극재 분말 통상적인 회수 수단에 의해 회수된다.
- [0121] 이하, 본 발명인 해수로부터 리튬 2차전지용 $LiFePO_4$ 양극재의 제조 방법의 실시예에 관하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 기재한 것일 뿐 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0122] [실시예5]
- [0123] 원료물질인 전해철, 인산리튬 파우더, 인산을 1:1:1의 몰비로 정량하여 염산과 질산이 3:1의 부피비로 혼합된 왕수에 용해시킨 후, 이렇게 혼합된 용해액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 130℃에서 2시간 가열하고, 200℃에서 가열하여 농축시켜 킬레이트 중합체를 형성하였다. 그리고, 350℃에서 가열하여 용매를 휘발시킨 후, Ar 분위기하에서 450℃로 가열을 유지하여 상기 킬레이트 중합체를 열분해한 후, 최종 환원 열처리는 CO/CO_2 의 부피비가 1:1인 분위기 하에서 900℃로 30분 열처리하여 $LiFePO_4$ 분말을 제조하였다.
- [0124] 그리고, 상기 실시예에서 제조된 $LiFePO_4$ 분말을 전자현미경 및 X선 회절(XRD: X-ray Diffraction)로 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 따라 합성된 $LiFePO_4$ 분말은 입자가 미세하고 균질하며, 도 8에 나타난 바와 같이 불순물 피크(peak)가 없는 단일상의 양극재 분말로 합성됨을 확인할 수 있었다.
- [0125] 결국, 본 발명은 기존의 복잡한 공정수를 대폭 줄여 수산화 리튬이나 탄산리튬의 합성 공정없이 직접 $LiFePO_4$ 양극재를 제조하여 대량생산이 용이하고 저비용으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 분말 입자가 미세하고 비표면적이 커서 우수한 전지특성을 갖는다.

도면

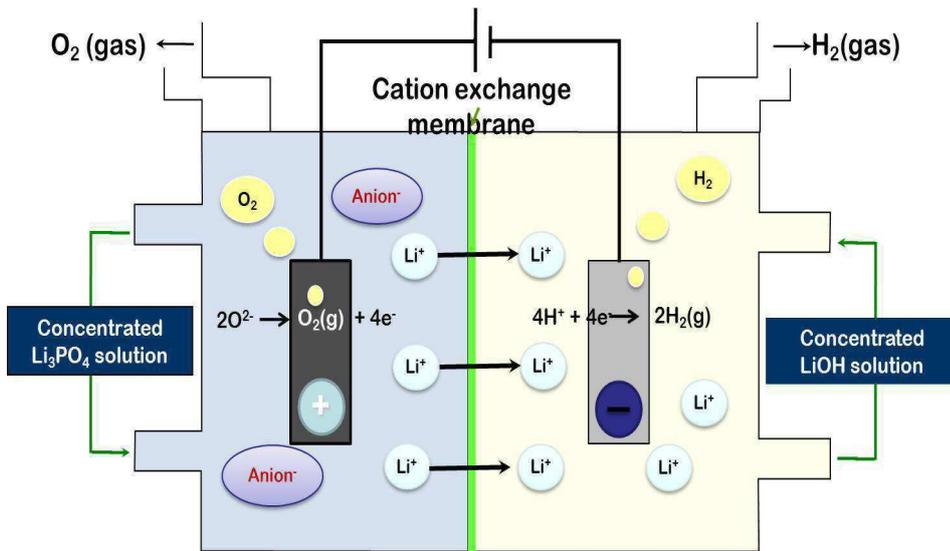
도면1



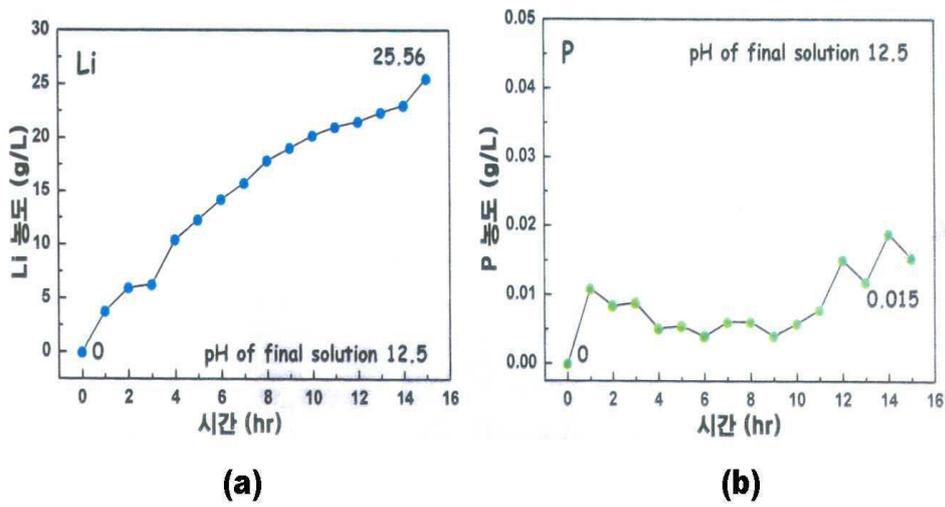
도면2



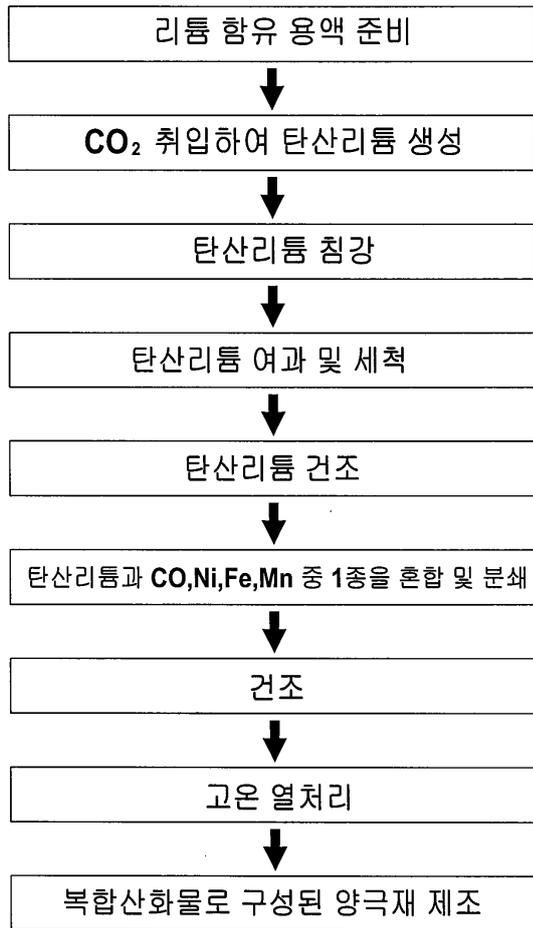
도면3



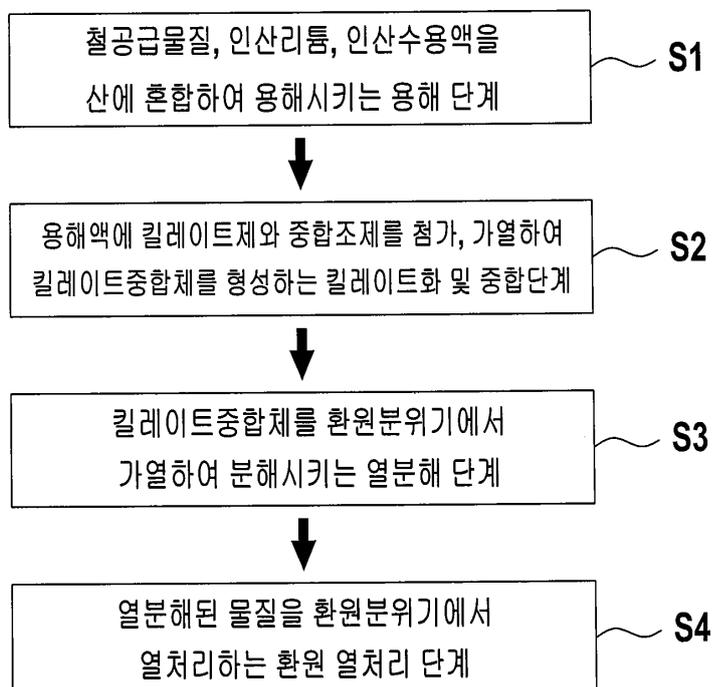
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

