



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월27일  
(11) 등록번호 10-1659800  
(24) 등록일자 2016년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 26/12 (2006.01) C22B 1/24 (2006.01)  
C22B 5/00 (2006.01) C22B 5/02 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22B 26/12 (2013.01)  
C22B 1/24 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0125812  
(22) 출원일자 2015년09월04일  
심사청구일자 2015년09월04일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100092355 A  
KR1020130061666 A  
KR1020140084476 A

(73) 특허권자  
재단법인 포항산업과학연구원  
경상북도 포항시 남구 청암로 67 (효자동)  
(72) 발명자  
박재신  
강원도 강릉시 연곡면 영진3길 15, 302동 401호  
(연곡부영사랑으로3단지아파트)  
한길수  
강원도 강릉시 연곡면 영진3길 15, 304동 1003호  
(부영아파트)  
최국선  
강원도 강릉시 화부산로 99번길 12, 103동 306호  
(교동, 교동롯데캐슬1단지아파트)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

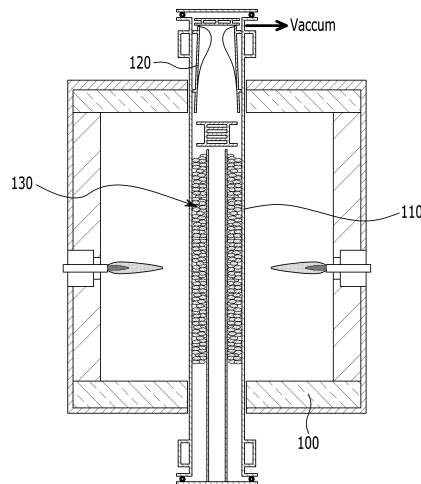
심사관 : 이철환

(54) 발명의 명칭 금속 리튬의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 리튬의 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는, 인산 리튬 분말에 철 분말, 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 투입하여 혼합 분말을 제조하는 단계, 및 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계를 포함하는 금속 리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*C22B 5/00* (2013.01)

*C22B 5/02* (2013.01)

*C22B 7/001* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

인산 리튬 분말에 철 분말, 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 투입하여 혼합 분말을 제조하는 단계; 및  
상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계;  
를 포함하는 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 철 분말의 투입량은,  
상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 150 중량부인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 환원제 분말은 알루미늄, 실리콘, 페로실리콘 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 분말인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 실리콘 분말의 투입량은,  
상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 40 중량부 내지 60 중량부인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  
상기 실리콘 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,  
상기 환원 촉진제 분말의 투입량은,  
상기 실리콘 분말 100 중량부에 대하여, 350 중량부 내지 500 중량부인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 알루미늄 분말의 투입량은,

상기 인산리튬 분말 100 중량부에 대하여, 80 중량부 내지 100 중량부인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 알루미늄 분말의 평균 직경은 20 mesh 이하인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 환원 촉진제 분말의 투입량은,

상기 알루미늄 분말 100 중량부에 대하여, 70 중량부 내지 85 중량부인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 인산 리튬 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 환원 촉진제 분말은 산화칼슘, 산화알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 환원 촉진제 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는,

1000℃ 내지 1400℃의 온도 범위에서 수행되는 것인 금속 리튬의 제조 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서,

상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는,

0.001 atm 이하의 압력 범위에서 수행되는 것인 금속 리튬의 제조 방법.

## 청구항 15

제1항에 있어서,  
상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는,  
상기 혼합 분말에 압력을 가하여 단광을 제조하는 단계;  
상기 단광을 가열하여 리튬 증기를 생성하는 단계; 그리고  
상기 리튬 증기를 응축하는 단계;  
를 포함하는 금속 리튬의 제조 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 금속 리튬의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0003] 일반적으로, 금속 리튬은 리튬 전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 산업 전반에 다양하게 활용되고 있다.
- [0004] 이러한 금속 리튬을 제조하는 방법으로는, 열환원 또는 전기분해(전해)에 의한 공정이 알려져 있으며, 이 중에서 현재 널리 사용되는 방법은 전기분해이다.
- [0005] 일반적으로, 전기분해에 의한 금속 리튬의 제조 시 사용되는 원료 물질은 염화리튬(LiCl)이며, 이를 염화칼륨(KCl)과 혼합한 뒤 고온에서 용해하여 혼합염 (eutectic mixture)을 제조하고, 여기에 음극 및 양극을 설치한 다음 ~3.6V의 전압 및 약  $2A/cm^2$ 의 전류 밀도를 가하면, 음극에서 금속 리튬이 생성된다.
- [0006] 이때, 1kg의 Li를 생산하기 위하여 약 35kWh의 전기가 소요되므로, 에너지 소비가 과다하고, 이로 인해 금속 리튬의 생산 원가가 증가하는 문제가 지적된다. 또한, 음극에서 금속 리튬이 생성됨과 동시에 양극에서는 유해한 염소 기체가 발생하는 문제가 있다.
- [0007] 이 뿐만 아니라, 전기분해의 원료 물질인 염화리튬의 경우, 염수(Brines), 스포튜민(Spodumene) 등으로부터 탄산리튬을 수득한 뒤, 이러한 탄산리튬을 염산과 반응시켜 제조되는 경우가 일반적이므로, 원료 물질의 생산 과정에서 유해한 물질인 염산이 사용되는 문제가 있다.
- [0008] 한편, 열환원에 의한 금속 리튬의 제조 방법의 경우, 산화리튬을 원료 물질로 사용하고, 이를 산화칼슘 및 환원제와 혼합한 다음 고온의 진공 분위기에서 환원시키는 방법이 제시되었으나, 원료 물질인 산화리튬이 고가인 문제가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 비교적 저가인 인산리튬을 열환원법에 의해 환원시켜 금속 리튬을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 일 측면에서 본 발명은, 인산 리튬 분말에 철 분말, 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 투입하여 혼합 분말을 제조하는 단계, 및 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계를 포함하는 금속 리튬의 제조 방법

을 제공한다.

- [0013] 이때, 상기 철 분말의 투입량은, 상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 100 중량부 내지 150 중량부일 수 있다.
- [0014] 한편, 상기 환원제 분말은 알루미늄, 실리콘, 페로실리콘 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 분말일 수 있다.
- [0015] 이때, 상기 실리콘 분말의 투입량은, 상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 40 중량부 내지 60 중량부일 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 실리콘 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다.
- [0017] 여기서, 상기 환원 촉진제 분말의 투입량은, 상기 실리콘 분말 100 중량부에 대하여, 350 중량부 내지 500 중량부일 수 있다.
- [0018] 한편, 상기 알루미늄 분말의 투입량은, 상기 인산리튬 분말 100 중량부에 대하여, 80 중량부 내지 100 중량부일 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 알루미늄 분말의 평균 직경은 20 mesh 이하일 수 있다.
- [0020] 여기서, 상기 환원 촉진제 분말의 투입량은, 상기 알루미늄 분말 100 중량부에 대하여, 70 중량부 내지 85 중량부일 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 상기 인산 리튬 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 환원 촉진제 분말은 산화칼슘, 산화알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 환원 촉진제 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다.
- [0024] 한편, 본 발명에 따른 금속 리튬의 제조 방법에서, 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는, 1000℃ 내지 1400℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는, 0.001 atm 이하의 압력 범위에서 수행될 수 있다.
- [0026] 보다 구체적으로, 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는, 상기 혼합 분말에 압력을 가하여 단광을 제조하는 단계, 상기 단광을 가열하여 리튬 증기를 생성하는 단계; 그리고 상기 리튬 증기를 응축하는 단계를 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0028] 본 기재의 일 실시예에 따른 금속 리튬의 제조방법에 따르면, 비교적 저렴한 인산리튬을 원료 물질로 사용하고, 열환원법에 의해 공정비를 감소시켜 생산 원가를 절감하면서도, 환원 공정 중에 발생하는 인 가스를 효과적으로 제거할 수 있기 때문에 환경적으로도 안전한, 금속 리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 철 및 인의 상태도(Fe-P phase diagram)를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 환원 시스템을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 실시예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 다음 도가니의 모습을 촬영하여 나타낸 것이다.
- 도 4는 비교예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 다음 도가니의 모습을 촬영하여 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 후에 남은 환원 슬래그를 이용하여 촬영한 SEM 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0032] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0033] 본 발명의 발명자들은 비교적 저렴한 인산 리튬을 원료 물질로 사용하면서도 생산 원가를 절감할 수 있는 금속 리튬의 제조 방법을 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 인산 리튬 분말과 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 혼합하고, 열환원 공정을 이용하여 금속 리튬을 제조하는 경우 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내었다. 다만, 이 경우에도 원료 분말들을 혼합한 후 환원 공정을 진행하는 과정에서 하기 [식 1]과 같은 반응이 진행됨에 따라 원료 물질인 인산 리튬 분말로 인해 유독성인 인(P) 가스가 발생하는 문제점이 여전히 남아 있었다.

[0034] [식 1]

[0035] 
$$\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{CaO} + 2\text{Si} \rightarrow 3\text{Li(g)} + 0.5\text{P}_2(\text{g}) + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$$

[0036] 이에, 본 발명의 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 시도를 한 끝에, 원료 분말 혼합시 철(Fe) 분말을 함께 투입하는 경우, 철(Fe)과 인(P)이 고온에서 쉽게 반응하는 성질을 이용하여 인화철(Fe-P) 화합물 형성을 유도할 수 있기 때문에 유독성 가스인 인을 제거할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0037] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 리튬의 제조 방법은, 인산 리튬 분말에 철 분말, 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 투입하여 혼합 분말을 제조하는 단계, 및 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0038] 먼저, 인산 리튬 분말, 철 분말, 환원제 분말 및 환원 촉진제 분말을 투입하여 혼합 분말을 제조하는 공정을 살펴보기로 한다.

[0039] 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 원료 물질로 인산 리튬 분말을 사용할 수 있다. 이와 같이, 열환원 공정에 의해 금속 리튬을 제조하는 경우 일반적으로 사용되는 고가의 산화 리튬 대신 이에 비하여 저렴한 인산 리튬을 원료 물질로 사용하기 때문에 생산 원가를 획기적으로 저감시킬 수 있다.

[0040] 이때, 상기 인산 리튬 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다. 인산 리튬의 평균 직경이 100 mesh를 초과하는 경우, 인산 리튬 분말의 반응 표면적이 작아져 후술할 환원 공정에서 반응 속도가 느려지며, 반응성이 낮아질 수 있다.

[0041] 또한, 본 혼합 분말 제조 공정에서는 후술할 환원 공정에서 발생하는 유독성의 가스를 제거하기 위하여 상기 인산 리튬 분말과 함께 철 분말을 투입한다.

[0042] 이해를 돕기 위하여, 도 1에는 철(Fe) 및 인(P)의 상태도를 나타내었다. 도 1에서, 가로축은 조성은 나타내고, 세로축은 온도를 나타낸다. 또한,  $\text{M}_2\text{P} + \text{M}_3\text{P}$ 는  $\text{Fe}_2\text{P}$  및  $\text{Fe}_3\text{P}$  화합물이 동시에 존재하는 영역이고,  $\text{FeP} + \text{M}_2\text{P}$ 는  $\text{FeP}$  및  $\text{Fe}_2\text{P}$  화합물이 동시에 존재하는 영역이다.

[0043] 도 1의 상태도에서 알 수 있듯이, 철(Fe)과 인(P)은 고온에서 쉽게 반응하여, 인화철(Iron Phosphide, Fe-P) 화합물을 형성하는 성질을 갖는다.

[0044] 따라서, 본 발명과 같이 고온의 열환원 공정을 포함하는 금속 리튬 제조 방법에서 원료 분말의 혼합 단계에 인산 리튬과 함께 철 분말을 투입하는 경우, 철(Fe)과 인(P)이 반응하여  $\text{FeP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ , 및/또는  $\text{Fe}_3\text{P}$ 과 같은 인화철 화합물을 형성하기 때문에 유독성 가스인 인을 쉽게 제거할 수 있어, 환경적으로도 안전한 금속 리튬의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0045] 이때, 상기 철 분말의 투입량은 상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 100 중량부 내지 150 중량부일 수 있다.

[0046] 철 분말의 투입량이 한정된 범위 미만일 경우에는, 상기 인화철 화합물의 생성량이 줄어들며, 이에 따라 인 가스 제거율이 낮아지는 문제점이 있다.

- [0047] 또한, 철 분말의 투입량이 한정된 범위를 초과하는 경우에는, 철 분말이 과량 투입되는 것이므로 경제적인 손해를 유발할 수 있다.
- [0048] 다음으로, 상기 환원제 분말은, 상기 인산 리튬 분말을 환원시켜 금속 리튬을 생성할 수 있는 물질이면 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들면, 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 페로실리кон(Fe-Si) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 분말일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 환원 촉진제 분말은, 상기 인산 리튬의 환원 반응을 촉진할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 산화칼슘, 산화알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 특히, 본 발명에서 상기 환원 촉진제 분말은, 산화칼슘 분말인 것이 경제성 및 반응성 측면에서 보다 바람직하다.
- [0050] 이때, 상기 환원 촉진제 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다. 환원 촉진제 분말의 평균 직경이 100 mesh를 초과하는 경우, 환원 촉진제 분말의 반응 표면적이 작아져 후술할 환원 공정에서 반응 속도가 느려지며, 반응성이 낮아질 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 환원제 분말의 종류에 따라 살펴보면 다음과 같다.
- [0052] 먼저, 인산 리튬 분말 및 철 분말과 함께 상기 환원제 분말로 실리콘 분말을 사용하고, 상기 환원 촉진제 분말로는 산화칼슘 분말을 사용하는 경우, 상기 열환원 반응은 하기 [식 2] 내지 [식 4]에 따라 이루어질 수 있다.
- [0053] [식 2]
- [0054] 
$$\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{CaO} + 2\text{Si} + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Li(g)} + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{FeP}$$
- [0055] [식 3]
- [0056] 
$$\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{CaO} + 2\text{Si} + 2\text{Fe} \rightarrow 3\text{Li(g)} + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{Fe}_2\text{P}$$
- [0057] [식 4]
- [0058] 
$$\text{Li}_3\text{PO}_4 + 4\text{CaO} + 2\text{Si} + 3\text{Fe} \rightarrow 3\text{Li(g)} + 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{Fe}_3\text{P}$$
- [0059] 이때, 상기 각 분말의 투입량은, 상기 식 2 내지 식 4의 반응 몰비를 고려하여 결정할 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 상기 실리콘 분말의 투입량은, 상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 40 중량부 내지 60 중량부일 수 있다.
- [0061] 이 경우, 상기 환원 촉진제 분말의 투입량은, 상기 실리콘 분말의 100 중량부에 대하여, 350 중량부 내지 500 중량부일 수 있다.
- [0062] 이와 같이 각 투입량을 한정하는 것은, 상기 환원제 및 상기 환원 촉진제의 각 투입량이 각각의 한정된 범위 미만일 경우에는, 상기 식 2 내지 식 4에 따른 환원 반응이 불완전하게 일어나며, 이에 따라 상기 금속 리튬의 수득률이 낮아지므로 경제성이 없기 때문이다.
- [0063] 또한, 상기 환원제 및 상기 환원 촉진제의 각 투입량이 각각의 한정된 범위를 초과하는 경우에는, 상기 식 2 내지 식 4의 반응에 모두 소모되지 못할 정도로 과량이므로, 이 또한 경제적인 손해를 유발할 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 실리콘 분말의 평균 직경은 100 mesh 이하일 수 있다. 실리콘 분말의 평균 직경이 100 mesh를 초과하는 경우, 실리콘 분말의 반응 표면적이 작아져 후술할 환원 공정에서 반응 속도가 느려지며, 반응성이 낮아질 수 있다.
- [0065] 만약 페로실리콘을 상기 환원제로 사용할 경우에는, 상기 페로실리콘에 포함된 실리콘의 중량을 기준으로 상기 투입량을 결정할 수 있다. 또한, 이때는 페로실리콘에 포함된 철의 중량을 기준으로 철 분말의 투입량도 함께 조절할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 환원제 분말로 알루미늄 분말을 사용할 수도 있다. 이때, 상기 알루미늄 분말의 평균 직경은, 20 mesh 이하일 수 있다. 알루미늄 분말의 평균 직경이 20 mesh를 초과하는 경우, 알루미늄 분말의 반응 표면적이 작아져 후술할 환원 공정에서 반응 속도가 느려지며, 반응성이 낮아질 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 알루미늄 분말의 투입량은, 상기 인산 리튬 분말 100 중량부에 대하여, 80 중량부 내지 100 중량부



일 수 있다.

- [0068] 이 경우, 상기 환원 촉진제 분말의 투입량은, 상기 알루미늄 분말 100 중량부에 대하여, 70 중량부 내지 85 중량부일 수 있다.
- [0069] 상기 환원제 및 상기 환원 촉진제의 각 투입량이 각각의 한정된 범위 미만일 경우에는, 후술할 환원 공정에서 환원 반응이 불완전하게 일어나며, 이에 따라 상기 금속 리튬의 수득율이 낮아지므로 경제성이 없다.
- [0070] 또한, 상기 환원제 및 상기 환원 촉진제의 각 투입량이 각각의 한정된 범위를 초과하는 경우에는, 후술할 환원 공정에서 모두 소모되지 못할 정도로 과량이므로, 이 또한 경제적인 손해를 유발할 수 있다.
- [0071] 다음으로, 본 발명에 따른 금속 리튬의 제조 방법에서, 상기한 바와 같이 제조된 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계를 살펴보기로 한다.
- [0072] 도 2에는 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 환원 시스템을 개략적으로 도시하였다. 본 발명에서는, 예를 들면, 환원 시스템을 이용하여 상기 식 2 또는 식 3에 따른 환원 반응을 수행할 수 있는데, 이하에서는 개략적으로 도시된 도 2의 환원 시스템을 사용하는 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0073] 도 2의 환원 시스템은 환원로(furnace)(100), 리토르트(retort)(110), 응축기(condenser)(120) 등으로 구성되어 있다.
- [0074] 상기 리토르트(110)는 상부에는 뚜껑이 있으며, 이를 열어 상기 식 2의 반응 물질들을 투입할 수 있다. 예를 들면, 상기 식 2 또는 3의 반응 물질들은, 후술할 단광(briquette)(130)의 형태로 제조하여 투입할 수 있다.
- [0075] 이때, 상기 식 2의 환원 반응을 유도하기 위하여, 상기 환원로(100)의 온도는 1000℃ 내지 1400℃의 온도 범위로 유지될 수 있다. 즉, 상기 열환원은, 1000℃ 내지 1400℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0076] 이와 같이 온도 범위를 한정하는 이유는, 1000℃ 미만의 낮은 온도에서는 상기 식 2 내지 식 4의 환원 반응이 불완전하게 이루어질 수 있으며, 1400℃을 초과하는 높은 온도에서는 상기 리토르트(110) 소재가 유지되기 어려울 뿐만 아니라, 상기 단광(130)들 간의 고착이 발생할 수 있기 때문이다.
- [0077] 이와 독립적으로, 상기 리토르트(110) 상부는 진공 펌프로 연결되어 있어, 상기 리토르트(110) 내부가 진공으로 유지될 수 있다. 또한, 상기 리토르트(110) 하부에도 진공을 유지할 수 있는 뚜껑이 있으며, 환원 공정이 완료된 후 이를 열어 슬래그를 배출할 수 있다.
- [0078] 즉, 이와 독립적으로, 상기 열환원은 0.001 atm 이하의 압력 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 압력 범위는 진공 상태에 가까운 압력 범위에 해당되며, 만약 0.001 atm을 초과한다면 금속 리튬의 환원율이 저하될 수 있다.
- [0079] 한편, 상기 리토르트(110) 상부의 일부는 상기 환원로(100) 외부로 나와 있는데, 그 부위를 냉각수를 이용하여 저온부로 만들어 줄 수 있다. 이러한 저온부에 상기 응축기(120)를 위치시킴으로써, 상기 식 2 내지 식 4에 따라 상기 리토르트(110) 내부에서 생성된 금속 리튬 기체(증기)를 응축시킬 수 있다.
- [0080] 전술한 설명에서는 도 2의 리토르트(110)가 수직 방향으로 위치한 수직형 환원 시스템을 예로 들었으나, 리토르트(110)가 수평 방향으로 위치한 수평형 환원 시스템을 사용할 수도 있다.
- [0081] 보다 구체적으로, 상기 혼합 분말을 열환원하여 금속 리튬을 수득하는 단계는, 상기 혼합 분말에 압력을 가하여, 단광을 제조하는 단계, 상기 단광을 가열하여 리튬 증기를 생성하는 단계, 그리고 상기 리튬 증기를 응축하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0082] 이는, 상기 환원 공정에 있어서, 상기 혼합 분말을 단광기에 투입하여 단광 형태로 제조한 다음, 상기 단광을 전술한 환원 시스템에 투입하여 최종적으로 금속 리튬을 수득하는 것을 의미한다.
- [0083] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 에너지 소비가 과다한 전기 분해 공정 대신 열환원 공정에 의하여 금속 리튬을 제조하면서도 일반적인 열환원 공정에서 사용되는 고가의 산화 리튬에 비해 저렴한 인산 리튬을 원료 물질로 사용하기 때문에 생산 원가를 획기적으로 절감할 수 있다.
- [0084] 또한, 혼합 분말 제조시 철 분말을 함께 투입함으로써 제조 공정에서 발생할 수 있는 유독성의 인 가스를 제거하기 위하여 별도의 장치나 공정을 추가할 필요가 없기 때문에 생산 효율을 높이면서도 환경적으로도 안전한 금속 리튬 제조방법을 제공할 수 있다.

[0086] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 따른 실험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0088] **실시예 1**

[0089] 인산 리튬 분말, 산화칼슘, 실리콘 및 철 분말을 준비하고, 각각 약 약 100 mesh의 평균 직경이 되도록 볼 밀(ball mill)하였다. 다음으로, 이들 분말을 인산 리튬 분말 : 산화칼슘 분말 : 실리콘 분말 : 철 분말 = 20.5 : 39.8 : 10.0 : 29.7의 중량비가 되도록 상기 각 분말을 균일하게 혼합하여, 혼합 분말을 제조하였다.

[0090] 상기 혼합 분말은, 단광 제조 프레스를 이용하여 100 MPa의 압력을 가해, 단광으로 제조하였다.

[0091] 한편, 환원 반응시 발생하는 인의 제거 유무를 확인하기 위하여, 인과 반응성이 우수한 연강(mild steel) 재질의 도가니를 별도로 제작하였다.

[0092] 다음으로, 상기 단광 50g 정도를 상기 도가니에 넣고, 환원 반응이 일어날 수 있도록 1200℃,  $10^{-2}$  torr 조건에서 2시간 동안 반응시켜, 응축된 금속 리튬을 얻었다. .

[0094] **비교예 1**

[0095] 혼합 분말 제조시 인산 리튬 분말 : 산화칼슘 분말 : 실리콘 분말 = 29.2 : 56.6 : 14.2의 중량비가 되도록 균일하게 혼합하여 단광으로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 리튬을 제조하였다.

[0097] **실험예 1**

[0098] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 다음, 환원 공정에서 발생하는 인(P)의 제거 유무를 확인하기 위하여, 도가니의 모습을 촬영하여 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다.

[0099] 도 3에 화살표가 표시된 부분들을 참고하면, 실시예 1에 따라 철 분말을 혼합하여 금속 리튬을 제조한 경우에는 환원 공정을 수행한 후에도 도가니의 모서리 등이 깨끗하고 손상의 흔적이 전혀 없는 것을 알 수 있다. 따라서, 환원 공정에서 발생하는 인이 철과 반응하여 인화철(Fe-P) 화합물을 형성하여 대부분이 제거된 것을 알 수 있다.

[0100] 이에 반해, 비교예 1에 따라 철 분말을 투입하지 않고 금속 리튬을 제조한 경우에는, 도 4에 화살표로 표시된 부분들에 나타난 바와 같이, 도가니의 모서리들이 형상을 유지하지 못하고 모두 손상된 것을 알 수 있다. 이는 환원 공정시 발생한 인과 도가니가 반응하여 모서리 부분들이 국부적으로 용해되었기 때문인 것으로 사료된다.

[0102] **실험예 2**

[0103] 인화철(Fe-P) 화합물의 존재 여부를 확인하기 위하여, 실시예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 후에 남은 환원 슬래그에 대하여 SEM을 이용하여 분석한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0104] 도 5를 참조하면, 실시예 1에 따라 금속 리튬을 제조한 후 남은 환원 슬래그에는 다량의 인화철(Fe-P) 화합물이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명과 같이 철 분말을 혼합하여 단광을 제조하는 경우, 유독성의 인이 효과적으로 제거되는 것을 확인할 수 있다.

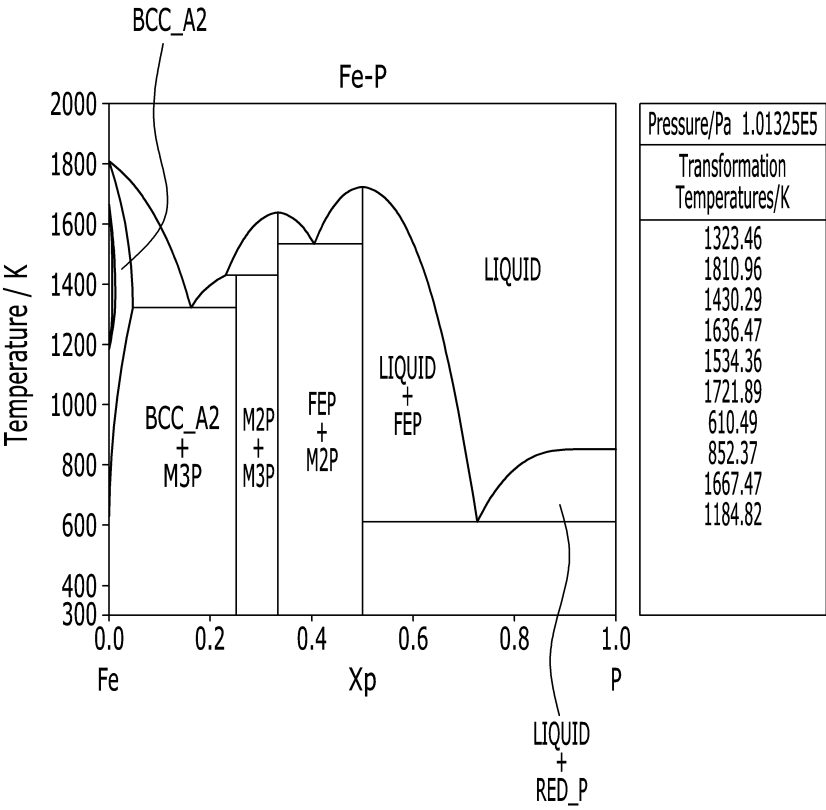
[0106] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

**부호의 설명**

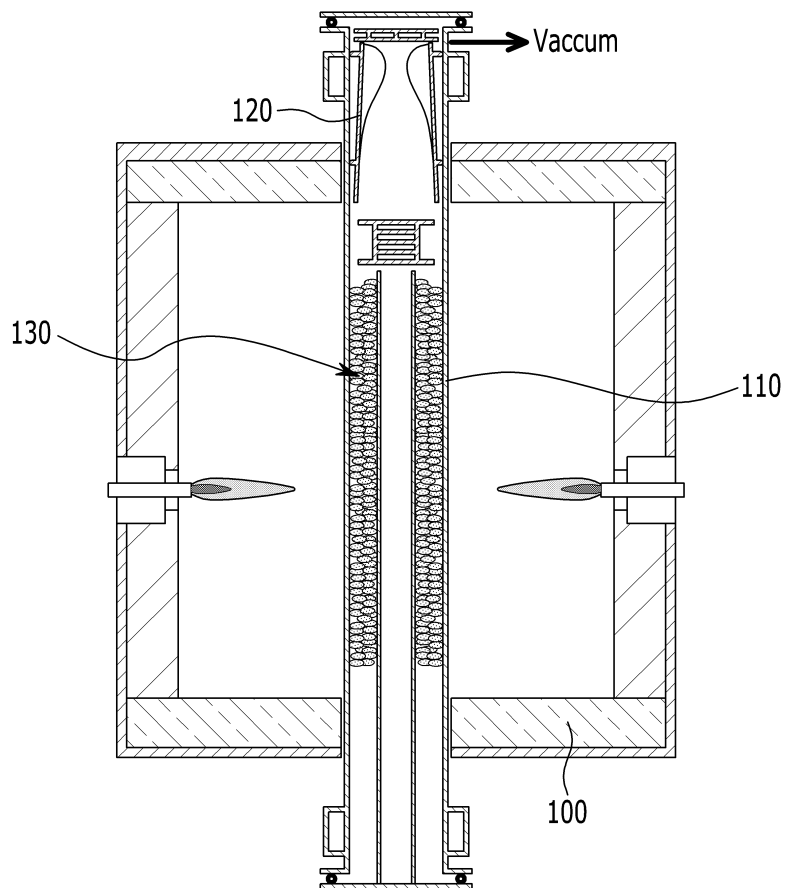
- [0108] 100: 환원로  
110: 리토르트  
120: 응축기  
130: 단광

도면

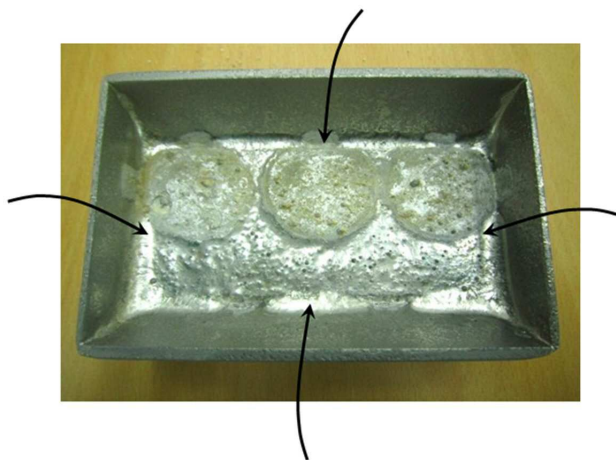
도면1



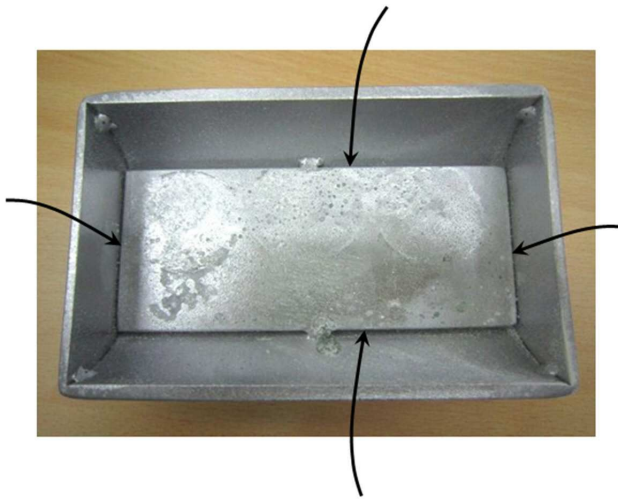
도면2



도면3



도면4



도면5

