



등록특허 10-2182845



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월25일

(11) 등록번호 10-2182845

(24) 등록일자 2020년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01D 15/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01D 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0103741

(22) 출원일자 2019년08월23일

심사청구일자 2019년08월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2009046390 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

(72) 발명자

왕제필

부산광역시 남구 용호로110번길 28

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

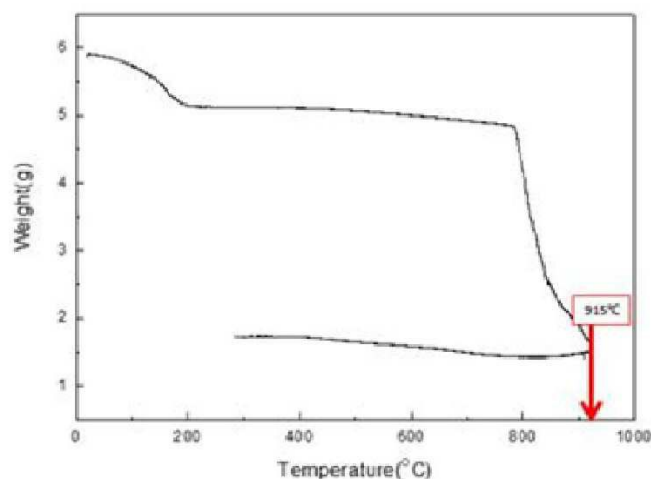
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법**

(57) 요약

황산리튬을 탄소물질과 혼합하고 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하여 탄산리튬을 생성하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌
JP2013001990 A
KR101973483 B1
KR1020110062307 A
KR1020120060619 A
W02015058287 A1

명세서

청구범위

청구항 1

황산리튬 및 탄소로 이루어진 물질의 혼합물을,
이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
이산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 탄소로 이루어진 물질은 탄소 파우더, 그래핀, 흑연, 활성탄소, 카본블랙 중 1 이상을 포함하는 것을 특징
으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 열처리는 800 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기는,
상기 열처리가 진행되는 동안 이산화탄소 또는 일산화탄소를 주입시켜 농도를 유지하는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 탄소로 이루어진 물질은 상기 황산리튬 1몰에 대하여 1 이상의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

황산리튬을 건조 조건의 이산화탄소 분위기에서 800 내지 1000℃로 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 9

황산리튬을 이산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 열처리는 건조 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 열처리는 800 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 이산화탄소분위기는,
상기 열처리가 진행되는 동안 이산화탄소를 주입시켜 농도를 유지하는 것을 특징으로 하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
황산리튬을 건조 조건의 이산화탄소 분위기에서 800 내지 1000℃로 열처리하는 것을 포함하는,
황산리튬으로부터 탄산리튬 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황산리튬으로부터 탄산리튬을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬은 알칼리 금속에 속하는 원소로 환원 전위가 낮아 리튬 일차전지, 리튬 이차전지의 양극으로 사용가능하며, 환원제, 합금 첨가제, 핵융합 원료 물질 등 산업 전반적으로 사용되고 있다.

[0003] 리튬은 특히 리튬 전지 분야에 가장 많이 사용되고 있으며, 전량 외국으로부터 수입에 의존하고 있는 희소 금속이다.

[0004] 국내에서 생산하고 있는 대부분의 리튬 원료는 해수에서 추출하는 공정으로 제조하고 있으며, 폐전지 및 리튬 광석에서 탄산리튬, 인산리튬, 수산화리튬으로 회수 및 제조하는 연구가 계속해서 진행 중이다.

[0005] 그러나 황산리튬(Li_2SO_4)으로부터 탄산리튬 제조에 관한 방법으로 액상 환원법, 습식법 등이 수행되고 있을 뿐,

단순 건식 열 반응을 통한 탄산리튬 제조에 관한 기술은 이루어지지 않고 있다.

[0006] 종래의 리튬 회수 기술로는 리튬을 포함하는 소금물에서 물을 증발시키고 탄산 나트륨을 첨가해 탄산 리튬을 얻는 공정이 일반적이었다. 이는 소금물에 리튬 함유량이 0.5%를 초과할 때까지 농축하여 물에 잘 녹지 않는 탄산 리튬을 건져내는 방식이었다. 이 방법은 거의 무한에 가까운 자원인 해수를 이용하여 자원고갈의 문제가 없으나, 물을 증발시키고 탄산나트륨을 첨가하는 공정을 거치므로 시간이 오래 걸리고, 해수 내의 리튬 농도가 낮아 대량의 처리 장비가 필수적인 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 단순 건식 열반응 공정으로 황산리튬으로부터 탄산리튬 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 의한 황산리튬으로부터 탄산리튬의 제조방법은, 황산리튬 및 탄소물질의 혼합물을 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함한다.

[0009] 상기 열처리하는 이산화탄소 분위기에서 열처리하는 것을 포함한다.

[0010] 상기 열처리하는 건조 조건에서 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 탄소물질은 탄소 파우더, 그래핀, 흑연, 활성탄소, 카본블랙 중 1 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 열처리하는 800 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 이산화탄소 또는 일산화탄소 분위기는 상기 열처리가 진행되는 동안 이산화탄소 또는 일산화탄소를 주입시켜 농도를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 탄소물질은 상기 황산리튬 1몰에 대하여 1 이상의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한 본 발명에 의한 황산리튬으로부터 탄산리튬의 제조방법은, 황산리튬과 탄소물질 혼합물을 건조 조건의 이산화탄소 분위기에서 800 내지 1000℃로 열처리하는 것을 포함한다.

[0016] 또한 본 발명에 의한 황산리튬으로부터 탄산리튬의 제조방법은, 황산리튬을 이산화탄소 분위기에서 탄소물질 없이 열처리하는 것을 포함한다.

[0017] 상기 탄소물질이 없는 경우, 건조 조건에서 수행할 수 있으며, 800 내지 1000℃로 열처리하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 탄소물질이 없는 경우, 상기 이산화탄소 분위기는 상기 열처리가 진행되는 동안 이산화탄소를 주입시켜 농도를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 본 발명에 의한 황산리튬으로부터 탄산리튬의 제조방법은, 황산리튬을 건조 조건의 이산화탄소 분위기에서 탄소 물질 없이 800 내지 1000℃로 열처리하는 것을 포함한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 단순 건식 열처리 공정을 이용하여 황산리튬으로부터 탄산리튬 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명에 의하면 환경에 유해한 물질을 사용하지 않으므로 폐기물 처리에 대한 비용이 발생하기 않아 친환경적인 동시에 생산 단가를 절감할 수 있다. 또한 본 발명에 의하면 단순한 건식 열 처리 공정을 사용하여 상대적으로 쉽게 상용화가 가능하며, 설비비 및 공정 비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 황산리튬에서 탄산리튬으로 변화하는 온도를 나타내는 열 중량 분석 실험결과이다.

도 2는 황산리튬 원재료의 XRD 결과이다.

도 3은 황산리튬과 탄소과우더의 혼합물에 이산화탄소를 주입하여 열처리한 반응의 도식화 및 XRD 결과이다.

도 4는 황산리튬에 이산화탄소를 주입한 반응의 도식화 및 XRD 결과이다.

도 5는 황산리튬과 탄소과우더의 혼합물에 일산화탄소를 주입하여 열처리한 반응의 도식화 및 XRD 결과이다.

도 6은 황산리튬에 일산화탄소를 주입한 반응의 도식화 및 XRD 결과이다.

도 7은 황산리튬과 탄소과우더의 혼합물을 산소를 포함하는 공기에서 열처리한 반응의 도식화 및 XRD 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0027] 본 발명은 황산리튬(Li_2SO_4)으로부터 탄산리튬(Li_2CO_3)을 제조하는 방법에 대한 것으로, 황산리튬을 탄소물질과 혼합하고 이산화탄소 또는 일산화탄소를 주입시켜 열처리하거나, 황산리튬에 이산화탄소를 주입시켜 황산리튬으로부터 탄산리튬을 제조할 수 있다.
- [0028] 상기 황산리튬은 리튬에 황산처리를 하여 수득할 수 있다. 상기 리튬은 폐 리튬일 수 있으며, 리튬이 포함된 물품이 폐기되는 경우 물품에 황산을 처리하면 황산리튬 침전물이 생성되고 이로부터 황산리튬을 수득할 수 있다. 상기 황산리튬은 이에 한정되지 않고 다양한 방법으로 수득할 수 있다.
- [0029] 상기 열처리는 건조 조건에서 수행될 수 있다. 상기 건조 조건은 수분이 없는 상태인 것을 의미할 수 있다. 이로 인해 상기 황산리튬으로부터 상기 탄산리튬을 생성하는 과정에서 물을 포함하는 중간 생성물 또는 부생성물 등이 생성되지 않는다.
- [0030] 상기 이산화탄소 또는 일산화탄소는 황산리튬과 탄소물질이 반응하는 동안 반응용기 내에 이산화탄소 또는 일산화탄소를 계속하여 주입시키면서 이산화탄소 또는 일산화탄소의 농도를 일정하게 맞추어 분위기를 유지시킬 수 있다.
- [0031] 상기 탄소물질 및 주입된 이산화탄소 또는 일산화탄소는 열처리에 의해 상기 황산리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수 있다. 상기 탄소물질은 탄소를 포함한 물질일 수 있으며, 예를 들어 탄소과우더, 그래핀, 흑연, 활성탄소, 카본블랙 등 탄소를 포함하는 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 탄소물질은 상기 황산리튬 1몰에 대하여 1 이상의 몰비로 하여 혼합될 수 있다.
- [0032] 상기 이산화탄소 분위기에서 상기 이산화탄소는 상기 탄소 물질과 함께 상기 황산리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수 있다. 또한 상기 이산화탄소 분위기에서 상기 이산화탄소는 상기 탄소 물질 없이 황산리튬과 반응하여 탄산리튬을 생성할 수도 있다. 상기 이산화탄소가 상기 탄소 물질과 함께 상기 황산리튬과 반응하는 경우에는, 황산리튬이 모두 탄산리튬으로 될 수 있으며 그에 따라 다른 부생성물이 존재하지 않을 수 있다.
- [0033] 상기 열처리는 로 내에서 약 800 내지 1000℃의 범위에서 수행될 수 있다.
- [0035] **실시예 1**
- [0036] 본 실시예에서 이산화탄소 및 탄소과우더를 황산리튬과 함께 열처리하여 반응시켰다. 상기 탄소과우더는 탄소물

질의 일 실시예로 사용되었다.

[0037] 황산리튬이 탄산리튬으로 전이 온도를 알아보기 위하여, 열처리 온도를 변화시키면서 황산리튬이 이산화탄소 및 탄소파우더와 반응하여 탄산리튬으로 전이되는 온도를 측정하였다. 도 1은 상기 전이되는 온도를 열중량 분석장치로 측정한 것이다. 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이 900℃ 부근에서 상전이가 관찰되었다. 따라서 각 실시예들을 900℃에서 열처리하여 실험을 진행하였다.

[0038] 도 2는 순수한 황산리튬에 대한 XRD 결과로 각 실시예들의 실험결과와 비교하기 위한 것이다.

[0039] 본 실시예는 황산리튬과 탄소파우더를 1:1의 몰비로 혼합하고 이산화탄소 가스를 300cc/min으로 주입하면서 900℃에서 3시간동안 열처리하였다. 도 3은 본 실시예에 의하여 황산리튬과 탄소 파우더의 혼합물을 이산화탄소를 주입하면서 열처리하는 것을 도식화한 도면 및 그 결과물에 대한 XRD 결과이다.

[0040] 도 3에서 확인할 수 있듯이 실험결과에서 탄산리튬 외에 다른 화합물의 피크가 발견되지 않았으며 탄산리튬의 피크가 매우 안정적으로 나오는 것을 확인할 수 있다.

[0042] 실시예 2

[0043] 본 실시예는 탄소물질 없이 이산화탄소를 황산리튬과 열처리하여 반응시켰다.

[0044] 본 실시예는 황산리튬에 이산화탄소 가스를 300cc/min으로 주입하면서 900℃에서 3시간동안 열처리하였다. 도 4는 본 실시예에 의하여 황산리튬에 이산화탄소를 주입하면서 열처리하는 것을 도식화한 도면 및 그 결과물에 대한 XRD 결과이다.

[0045] 도 4에서 다른 부 생성물의 피크가 보이거나 탄산리튬(빨간색)이 상당부분 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0047] 실시예 3

[0048] 본 실시예에서 일산화탄소 및 탄소파우더를 황산리튬과 함께 열처리하여 반응시켰다.

[0049] 본 실시예는 황산리튬과 탄소파우더를 1:1의 몰비로 혼합하고 일산화탄소 가스를 300cc/min으로 주입하면서 900℃에서 3시간동안 열처리하였다. 도 5는 본 실시예에 의하여 황산리튬과 탄소 파우더의 혼합물에 일산화탄소를 주입하면서 열처리하는 것을 도식화한 도면 및 그 결과물에 대한 XRD 결과이다.

[0050] 도 5에서 다른 부 생성물의 피크가 보이지만 탄산리튬(삼각형)이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 실시예 4

[0053] 본 실시예는 탄소물질 없이 일산화탄소를 황산리튬과 열처리하여 반응시켰다.

[0054] 본 실시예는 황산리튬에 일산화탄소 가스를 300cc/min으로 주입하면서 900℃에서 3시간동안 열처리하였다. 도 6은 본 실시예에 의하여 황산리튬에 일산화탄소를 주입하면서 열처리하는 것을 도식화한 도면 및 그 결과물에 대한 XRD 결과이다.

[0055] 탄소물질을 혼합하지 않은 경우의 일산화탄소 분위기에서는 실시예 2(황산리튬과 이산화탄소를 열처리하여 반응시킨 경우)와 다르게 탄산리튬의 피크가 확인되지 않았다. 따라서 일산화탄소 분위기에서 황산리튬으로부터 탄산리튬을 제조하기 위해서는 탄소물질이 필수적인 것을 확인할 수 있다.

[0057] 실시예 5

[0058] 본 실시예는 탄소물질이 공기(air) 중의 산소와 반응하여 이산화탄소 또는 일산화탄소를 형성한 후, 그 이산화탄소 또는 일산화탄소가 탄소물질과 함께 황산리튬으로부터 탄산리튬을 생성할 수 있는지에 대한 실험이다.

[0059] 본 실시예는 황산리튬과 탄소파우더를 1:2의 몰비로 혼합하고 900℃에서 3시간동안 열처리하였다. 도 7은 본 실시예에 의하여 황산리튬과 탄소 파우더의 혼합물을 열처리하는 것을 도식화한 도면 및 그 결과물에 대한 XRD 결과이다.

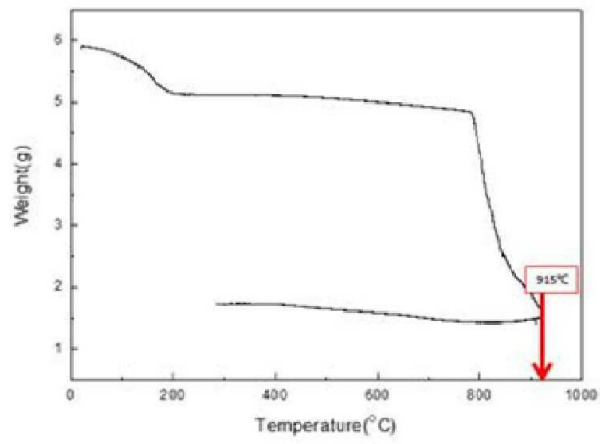
[0060] XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 황산리튬의 피크만 나타나고 탄산리튬이 생성되지 않은 것으로 보아 이산화탄소 또는 일산화탄소를 주입하면서 열처리하여 반응시켜야 황산리튬으로부터 탄산리튬이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[0062] 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

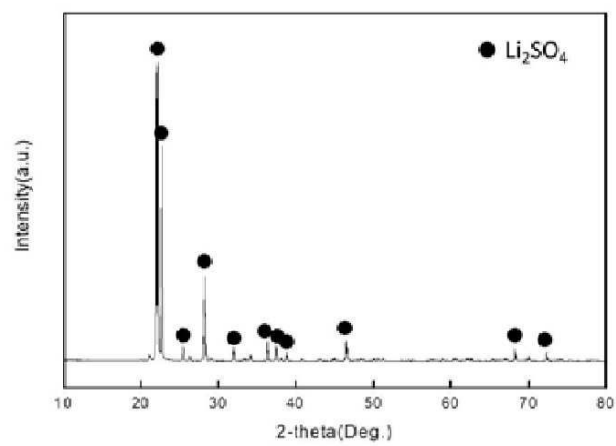
및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

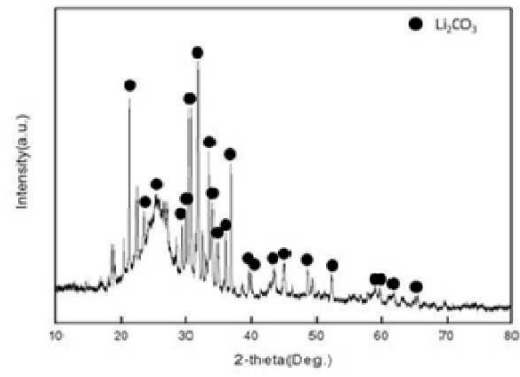
도면1



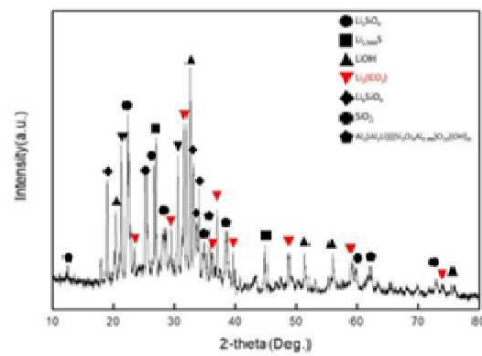
도면2



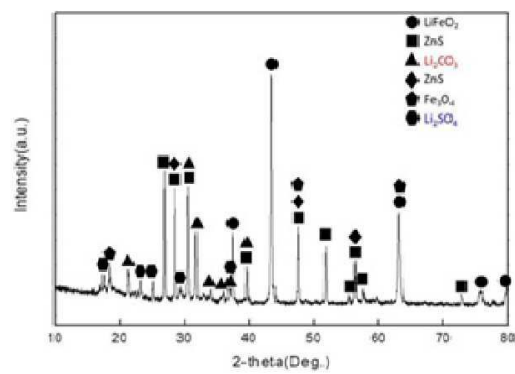
도면3



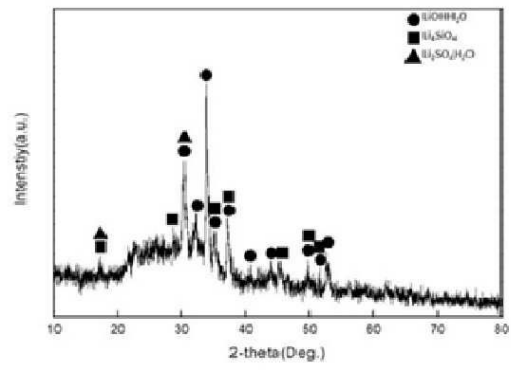
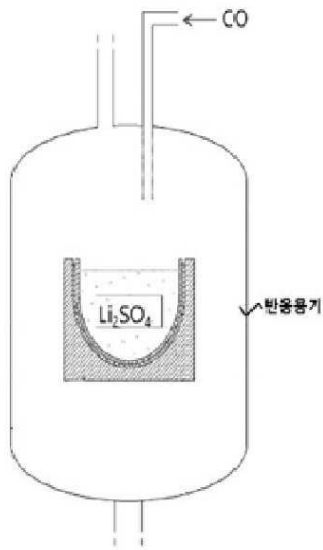
도면4



도면5



도면6



도면7

