(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0089925
(43) 공개일자 2022년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/02 (2006.01) *C01D 1/02* (2006.01)
C01G 45/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/02 (2013.01)
C01D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0180594
(22) 출원일자 2020년12월22일
심사청구일자 2020년12월22일

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

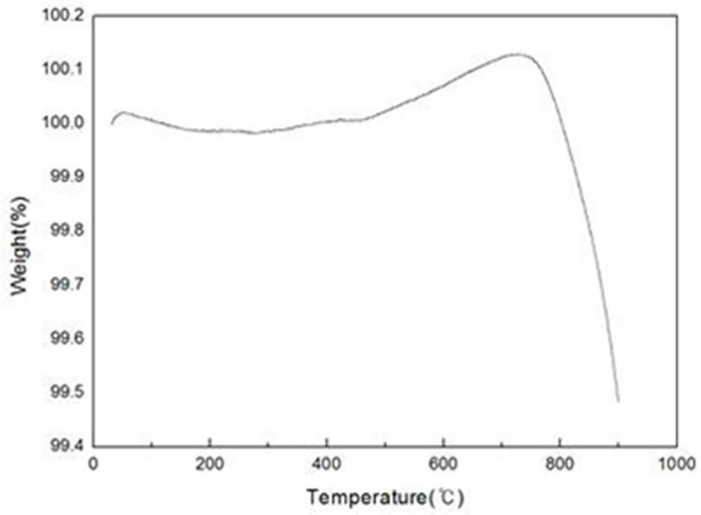
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **리튬망간산화물(LMO)로부터 산화리튬 회수방법**

(57) 요 약

본 발명은 폐 리튬 이온전지를 열반응시키는 간단한 방법으로 LMO로부터 산화리튬을 수득하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C01G 45/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬망간산화물(LMO)를 수소 분위기에서 열반응시켜 산화리튬(Li_2O)을 제조하는 것을 포함하는,

LMO로부터 산화리튬 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제조된 산화리튬을 수침출하여 다른 생성물과 분리하여 수득하는 것을 추가로 포함하는,

LMO로부터 산화리튬 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열반응의 온도는 800℃ 이상인 것을 특징으로 하는,

LMO로부터 산화리튬 회수방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열반응의 온도는 1000℃ 이상인 것을 특징으로 하는,

LMO로부터 산화리튬 회수방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 수침출은 용해도 차이를 이용하여 상기 산화리튬을 분리하는 것을 특징으로 하는,

LMO로부터 산화리튬 회수방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬망간산화물(LMO)를 수소환원시켜 산화리튬을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온전지의 양극활물질의 종류는 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiFePO_4$ 등이 있다. 기존에는 $LiCoO_2$가 주로 사용되었으나, 코발트의 희귀성과 가격변동성이 커지고 고도의 안전성 등이 요구되면서 $Li(NCM)O_2$, $LiMn_2O_4$, LFP 등의 다양한 양극재가 개발되었다. $LiMn_2O_4$는 스피넬 구조를 가져 구조적으로 안정하고, 고효율의 충/방전에 유리하며, Mn의 가격 경쟁력과 고온에서의 안정성 등의 장점 때문에 많이 사용된다. 특히 전지 용량이 대형화되면서 안전성이 더욱 중요해졌는데 망간 스피넬은 기존 층상 구조에 비해 더 안정하다. 2015년을 기준으로 $LiMn_2O_4$의 세계적 수요량은 23,941톤이며 연간 생산률의 성장세가 높아 수요량은 앞으로 더욱 증가될 것으로 예상되며 이에 따라 수명을 다한 LMO의 재활용기술 개발의 중요성이 커지고 있다.

[0003] 리튬은 알칼리 금속에 속하는 원소로 환원 전위가 낮아 리튬 일차전지, 이차전지의 양극으로 사용가능하며, 환원제, 합금 첨가제, 핵융합 원료 물질 등 산업 전반적으로 사용되고 있다. 리튬은 특히 리튬 전지 분야에 가장

많이 사용되고 있으며, 전량 수입에 의존하고 있는 희소 금속이다. 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.

[0004] 폐기되는 리튬이온전지로부터 리튬을 재활용하기 위한 방법으로는, 폐 리튬 이온전지를 약품으로 처리하여 침출시킨 후 리튬을 분리하거나, 산화리튬을 회수하여 리튬이온전지 제조 공정에 투입하는 방법이 사용된다. 이런 방법은 타 공정에 비해 반응속도 및 수득률이 높고 분말 입도 및 형상 제어가 용이한 장점이 있다. 그러나 환경에 유해한 강산 용액 및 약품을 사용하여 용해하고, 중간 생성물이 다량 발생하여 생산 공정이 복합하며, 폐기물 용액 발생량이 증가함에 따라 생산 단가가 저하되는 단점이 있다.

[0005] 폐리튬이온전지를 재활용하는 방법 이외에도, 소금물에서 물을 증발시키고 탄산 나트륨을 첨가해 탄산 리튬을 얻는 공정으로 리튬을 회수하기도 한다. 이 때 소금물을 리튬 함유량이 0.5%를 초과할 때까지 농축하여, 물에 잘 녹지 않는 탄산 리튬을 건져낸다. 이 방법은 거의 무한에 가까운 해수를 이용하므로 자원고갈의 문제가 없다. 그러나 물을 증발시키고 탄산나트륨을 첨가하는 공정을 포함하여 리튬을 회수하는데 많은 시간이 소요되고, 해수 내의 리튬 농도가 낮아(약 0.17mg/L) 대량의 처리 장비가 필수적인 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 리튬망간산화물(LMO)를 수소 환원 분위기에서 열처리하여 폐리튬이온전지를 재활용하고, 산화리튬을 회수하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 리튬망간산화물(LMO)로부터 산화리튬을 회수하기 위하여, LMO를 대기 분위기에서 열반응시켜 산화리튬((Li_2O)을 제조하고, 상기 제조된 산화리튬을 수침출하여 수득하는 것을 포함하는 LMO로부터 산호리튬을 제조하는 방법을 개시한다.

[0008] 상기 LMO는 리튬이온전지의 양극활물질로 많이 사용되는 물질로 리튬(Li), 망간(Mn) 등을 포함한다.

[0009] 상기 LMO를 대기 분위기에서 열반응시키면 상기 LMO의 구성 성분들이 열에 의하여 분해되며, 산화리튬이 제조된다. 또한 상기 산화리튬 이외에도 산화망간, 이산화망간 등이 제조될 수 있다. 이때 상기 대기 분위기는 수소가스로 조절되며, 상기 수소 가스에 의하여 LMO이 환원되는 수소 환원 분위기이다. 이와 같은 열반응에 의하여 기존에 산화리튬을 제조하기 위해 사용되던 강산 용액이나 약품을 처리하지 않고도, 산화리튬을 제조할 수 있다.

[0010] 상기 열반응은 약 800℃ 에서 수행될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 열반응은 약 1000℃에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위는 LMO가 상변화하는 온도이다.

[0011] 상기 수침출은 상기 제조된 산화리튬을 다른 물질과 분리하기 위하여 수행된다. 상기 수침출은 증류수와 다른 시료를 일정 비율로 혼합하여 수행된다. 상기 산화리튬의 용해도가 산화망간, 이산화망간들과 다른 점을 이용한 것이며, 침전된 산화리튬을 세척 및 건조시켜 수득할 수 있다. 상기 수침출에 의하여 상기 산화리튬 뿐 아니라 산화망간, 이산화망간 등 다른 생성물도 수득할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 폐 리튬 이온전지를 열처리하는 간단한 방법으로 산화리튬을 수득할 수 있다. 또한 상기 방법에 의하면 강산 용액이나 약품을 사용하지 않아 친환경적으로 폐리튬 이온전지를 재활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 리튬망간산화물(LMO)의 열반응 이후 수득한 혼합물을 수침출하는 과정을 나타낸다.

도 2는 리튬망간산화물(LMO)이 상변화하는 온도를 확인하기 위한 TGA 실험결과이다.

도 3은 리튬망간산화물(LMO)을 XRD 분석한 그래프이다.

도 4는 실시예 1을 XRD 분석한 그래프이다.

도 5는 실시예 2를 XRD 분석한 그래프이다.

도 6은 실시예 3을 XRD 분석한 그래프이다.

도 7은 실시예 4를 XRD 분석한 그래프이다.

도 8은 비교예 1을 XRD 분석한 그래프이다.

도 9는 비교예 2를 XRD 분석한 그래프이다.

도 10은 비교예 3을 XRD 분석한 그래프이다.

도 11은 수침출 실시예로 수득된 분말 시료를 XRD 분석한 그래프이다.

도 12는 수침출 실시예로 수득된 분말 시료를 SEM 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0018] 본 발명의 리튬망간산화물(LMO)을 수소 환원 분위기에서 열반응시켜 산화리튬을 회수하는 방법을 다음과 같이 수행하였다.

[0020] <실시예>

[0021] 실시예 1 - 수소 환원 분위기, 350℃ 열반응

[0022] 리튬망간산화물(LMO) 양극활물질 300g을 수소 환원 분위기(5.4L/3시간) 하에서 350℃로 3시간 동안 열반응하였다. 이 때, 수소 투입량은 300mL/분으로 하였다.

[0024] 실시예 2 - 수소 환원 분위기, 850℃ 열반응

[0025] 상기 실시예 1의 공정과 동일하게 진행하였고, 열반응 온도를 850℃로 진행하였다.

[0027] 실시예 3 - 수소 환원 분위기, 950℃ 열반응

[0028] 상기 실시예 1의 공정과 동일하게 진행하였고, 열반응 온도를 950℃로 진행하였다.

[0030] 실시예 4 - 수소 환원 분위기, 1150℃ 열반응

[0031] 상기 실시예 1의 공정과 동일하게 진행하였고, 열반응 온도를 1150℃로 진행하였다.

[0033] 비교예 1 - 이산화탄소 분위기, 900℃ 열반응

[0034] 리튬망간산화물(LMO) 양극활물질(300g)을 이산화탄소 분위기(1.8L/시간) 하에서 900℃로 1시간 동안 열반응하였다. 이 때, 이산화탄소 투입량은 300ml/분으로 하였다.

[0036] 비교예 2 - 이산화탄소 분위기, 1000℃ 열반응

[0037] 상기 비교예 1의 공정과 동일하게 진행하였고, 열반응 온도를 1000℃로 진행하였다.

[0039] 비교예 3 - 이산화탄소 분위기, 1200℃ 열반응

[0040] 상기 비교예 1의 공정과 동일하게 진행하였고, 열반응 온도를 1200℃로 진행하였다.

[0042] 수침출 실시예

[0043] 상기 실시예 4를 통해 제조된 반응물 5g을 증류수 50ml와 1:10 무게비로 30분 동안 교반하며 수세하여, 분말 시료와 액상 시료로 분리하는 수침출 공정을 수행했다. 상기 수침출 공정은 도 1에 도시되어있다.

[0045] <실험예>

[0046] 테스트 1 - TGA 열중량 분석

[0047] 도 2는 리튬망간산화물(LMO)을 TGA 열중량 분석 장치로 실험하여 상변화가 일어나는 온도를 확인한 것이다. 본 발명의 열반응 온도 범위에서 리튬망간산화물(LMO)의 상변화가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0049] 테스트 2 - XRD 분석

[0050] 상기 리튬망간산화물(LMO) 및 상기 실시예 1 내지 4를 XRD 분석하여, 각 실시예에서 수득된 물질의 성분을 분석하였다.

[0051] 도 3은 리튬망간산화물(LMO)을 XRD 분석한 그래프이고, 상기 그래프는 $LiMn_2O_4$ 피크만을 나타낸다.

[0052] 도 4는 실시예 1을 XRD 분석한 그래프이다. 상기 그래프는 리튬망간산화물(LMO)의 XRD 그래프와 동일한 피크를 나타냈으며, 이는 350℃에서 $LiMn_2O_4$의 상변화가 일어나지 않았음을 의미한다.

[0053] 도 5는 실시예 2를 XRD 분석한 그래프이고, 도 6은 실시예 3을 XRD 분석한 그래프이고, 도 7은 실시예 4를 XRD 분석한 그래프이다. 상기 그래프 모두는 리튬망간산화물(LMO)의 XRD 그래프와 상이한 피크를 나타냈다. 리튬-망간 혼합물의 피크만 나타났던 도 3 및 도 4와 다르게, 도 5에서부터 리튬과 망간이 분리되어 따로 나타나는 피크가 관찰되었다. 이는, 도 5에서부터, 즉, 실시예 2의 850℃에서부터 리튬망간산화물(LMO)의 상변화가 이루어지는 것을 의미한다.

[0054] 도 5 및 6의 그래프에서, 출발 물질인 $LiMn_2O_4$의 피크가 나타나지 않았고, 다량의 MnO 피크와 소량의 Li_2O 피크, 및 극소량의 Li_2MnO_3 또는 $Li_{0.115}MnO_2$ 피크가 나타났다.

[0055] 또한, 도 7의 그래프에서, $LiMn_2O_4$의 피크가 나타나지 않았고, 다량의 MnO 피크와 소량의 Li_2O 피크가 나타났으며, Li과 Mn이 결합된 화합물의 피크가 관찰되지 않았다. 이는, 도 7에서, 즉, 실시예 4의 1150℃에서 리튬망간산화물(LMO)의 상변화가 완료되었음을 의미한다.

[0056] 따라서, 리튬망간산화물(LMO) 및 실시예 1 내지 4의 XRD 테스트를 통해, 800℃ 이상의 열반응을 통해서 기존의 리튬망간산화물(LMO)이 상변화가 이루어지고 1000℃ 이상의 열반응을 통해서 Li과 Mn이 대부분 분리되는 것을

확인할 수 있다.

[0057] 한편, 수소 대신 이산화탄소를 사용한 비교예 1 내지 3을 XRD 분석하여, 각 비교예에서 수득된 물질의 성분을 분석하였다.

[0058] 도 8 내지 10은, 각각, 비교예 1 내지 3을 XRD 분석한 그래프이다. 상기 그래프 모두는 열반응을 통한 $LiMn_2O_4$의 상변화가 일어나 리튬망간산화물(LMO)의 XRD 그래프와 상이한 피크를 나타내었지만, 비교예 1에서 $LiMn_2O_4$의 피크가 관찰되었고, 비교예 2 및 3에서 $Li_{0.115}MnO_2$의 피크가 관찰되었다.

[0059] 따라서, 리튬망간산화물(LMO) 및 비교예 1 내지 3의 XRD 테스트를 통해, 수소 대신 이산화탄소를 사용한 경우, 실시예의 열반응 온도 범위보다 현저히 높은 온도에서 열반응을 진행하여도 상변화가 일부 발생하지만 Li과 Mn의 완벽한 분리가 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0061] 테스트 3 - 액상의 ICP-OES 분석

[0062] 상기 수침출 실시예를 통해 수득된 액상 시료를 ICP-OES 분석하여, 액상 시료 내 리튬의 함량을 측정하였다.

[0063] 상기 ICP-OES 분석을 통해, 상기 액상 시료 내 Li 원소가 존재하며 상기 Li 원소가 1928.21ppm 포함되어 있어, 본 발명의 공정을 통해 Li이 분리되었다는 것을 알 수 있다.

[0065] 테스트 4 - 분말의 XRD 분석 및 SEM 이미지

[0066] 상기 수침출 실시예를 통해 수득된 분말 시료를 XRD 분석하고 SEM 촬영하여, 분말 시료 내 분말 입자 및 형상을 관찰하였다.

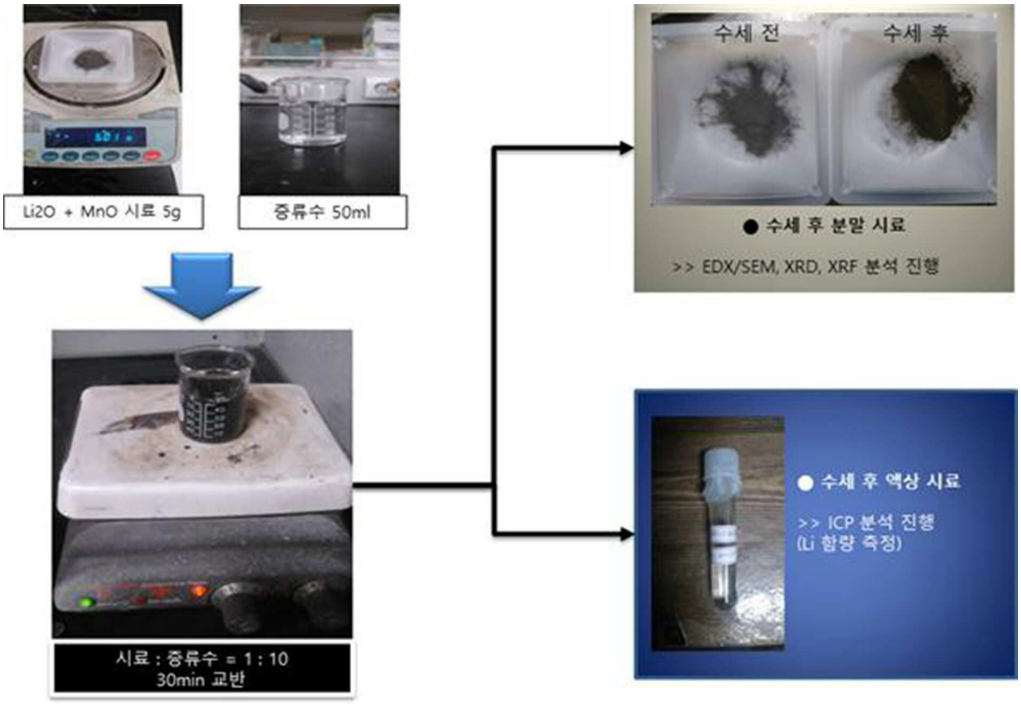
[0067] 도 11은 상기 분말 시료를 XRD 분석한 그래프이고, 상기 그래프는 MnO 피크들을 나타낸다. 또한, 도 12는 상기 SEM 이미지를 나타낸다. 상기 SEM으로 관찰된 분말 입자는 MnO으로 확인되었다.

[0068] 따라서, 상기 도 11 및 12을 통해, 본 발명의 공정을 통해 Mn이 분리되었다는 것을 알 수 있다.

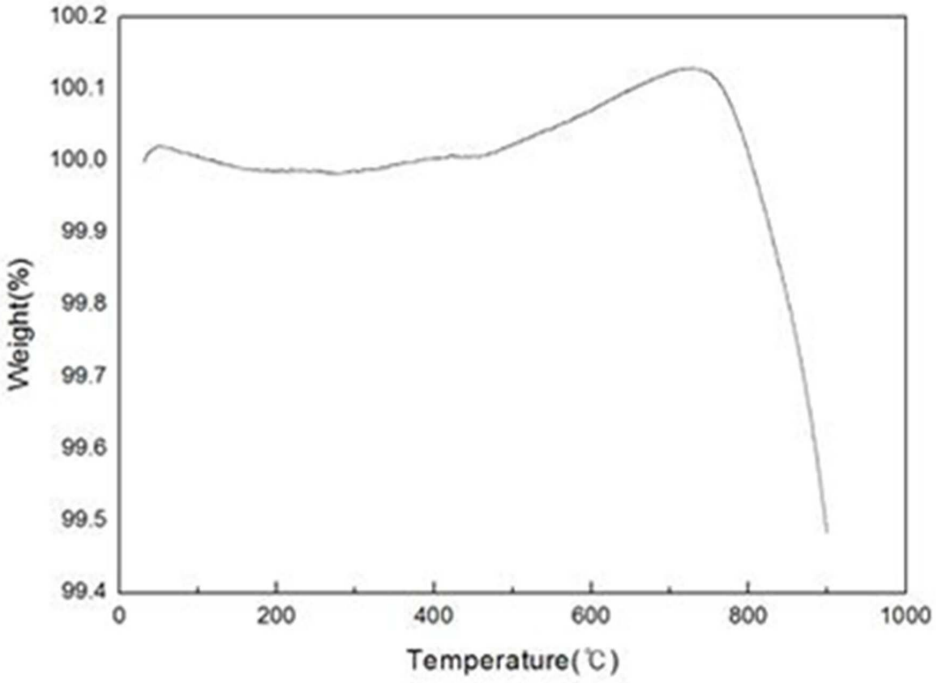
[0070] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

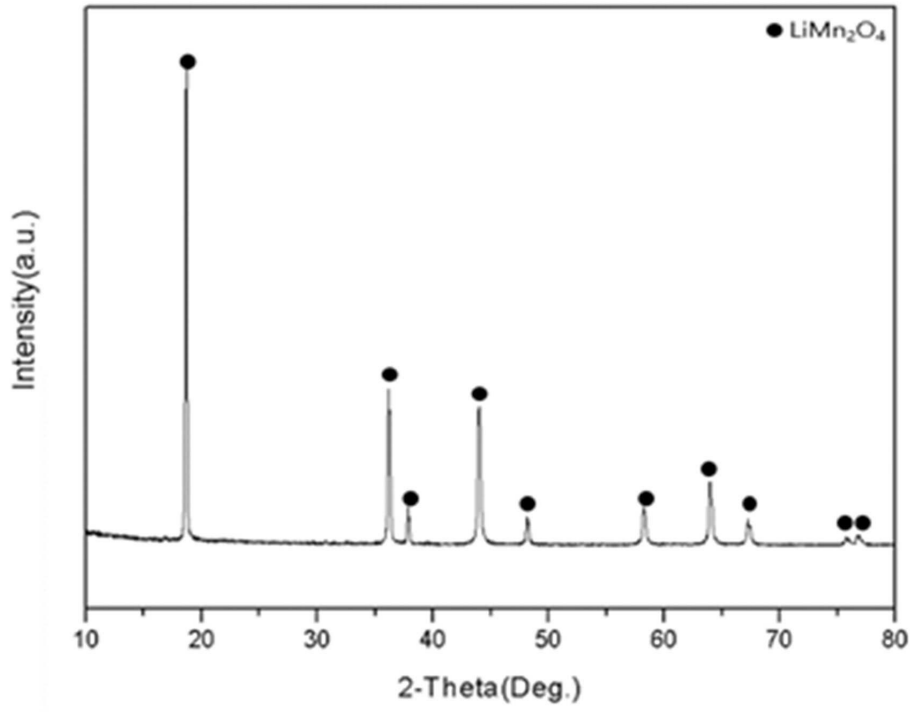
도면1


Li2O + MnO 시료 5g
증류수 50ml
시료 : 증류수 = 1 : 10
30min 교반
수세 전
수세 후
● 수세 후 분말 시료
>> EDX/SEM, XRD, XRF 분석 진행
● 수세 후 액상 시료
>> ICP 분석 진행
(Li 함량 측정)

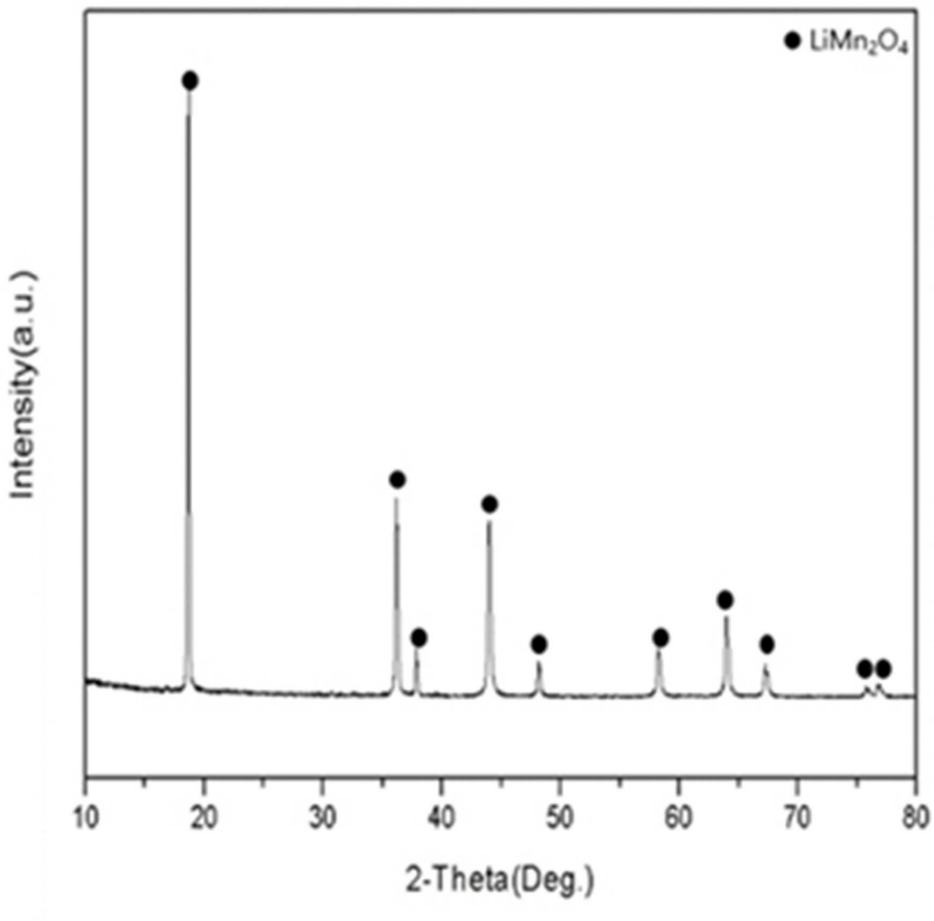
도면2


100.2
100.1
100.0
99.9
99.8
99.7
99.6
99.5
99.4
Weight(%)
0
200
400
600
800
1000
Temperature(℃)

도면3

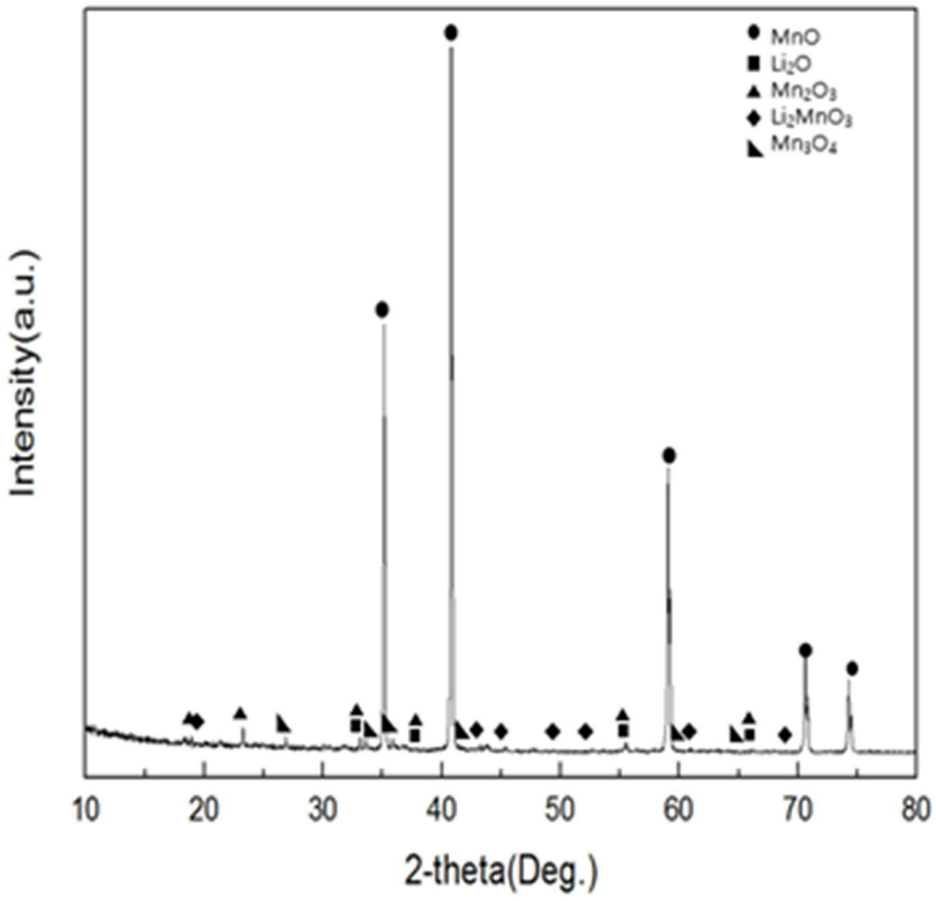


도면4



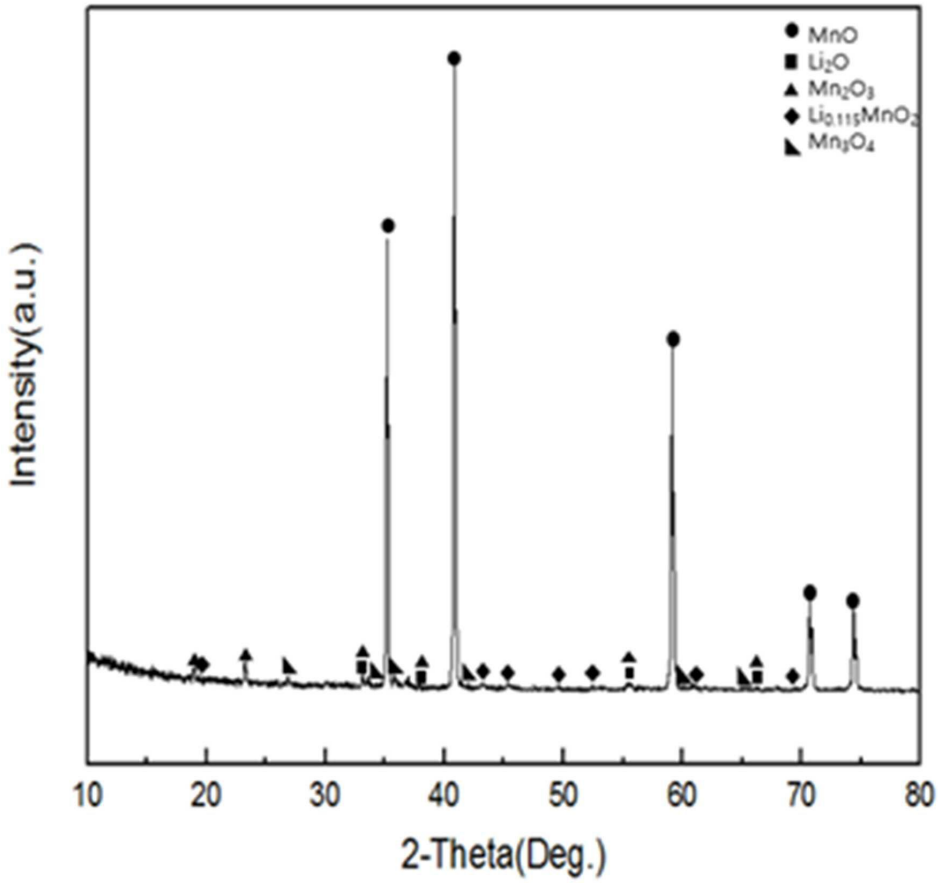
350℃ 3h H_2 gas 반응 후 XRD

도면5



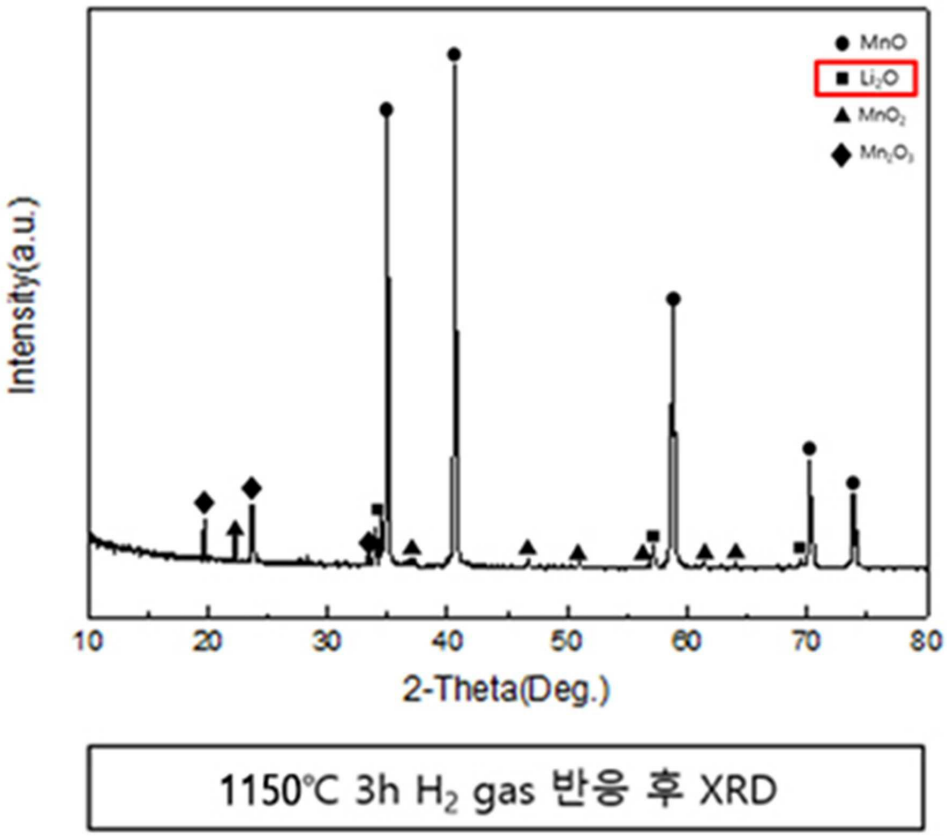
850℃ 3h H_2 gas 반응 후 XRD

도면6



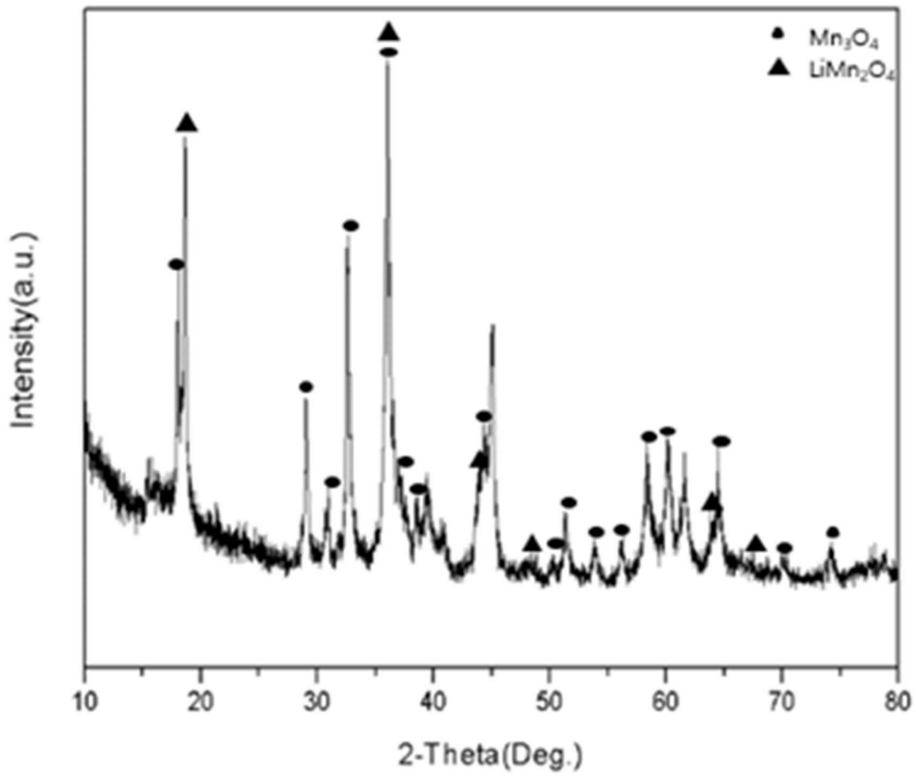
950℃ 3h H_2 gas 반응 후 XRD

도면7



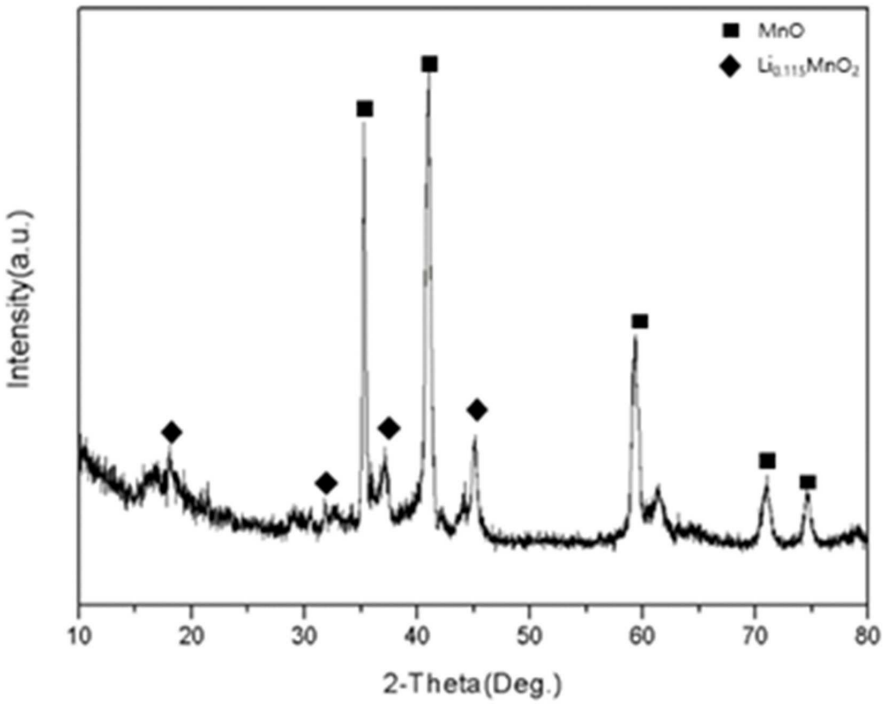
1150℃ 3h H_2 gas 반응 후 XRD

도면8



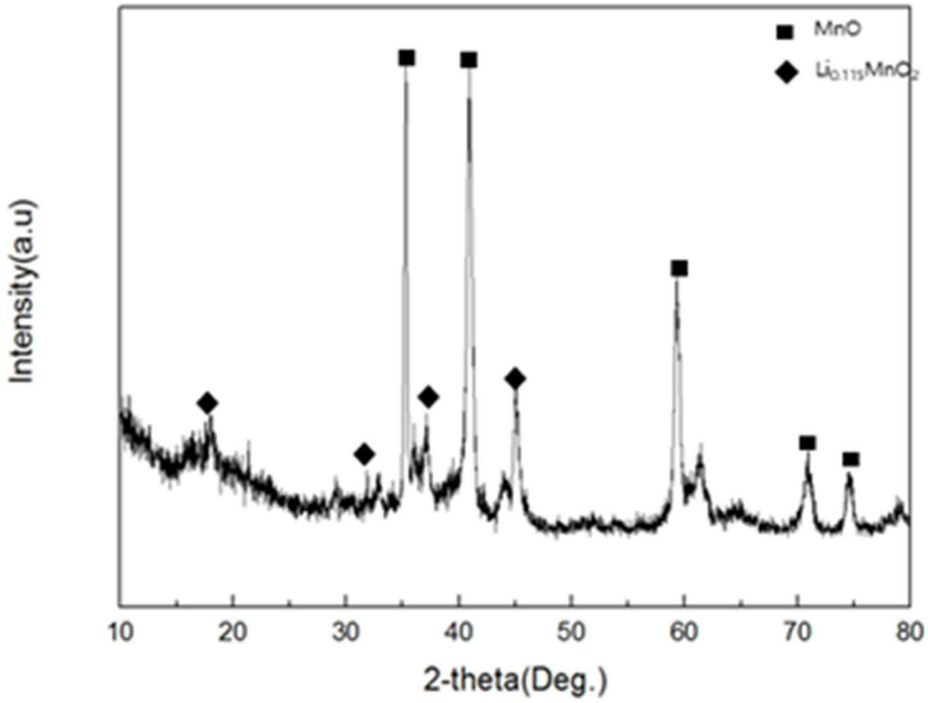
CO_2 900℃ 1h 처리 후 XRD

도면9



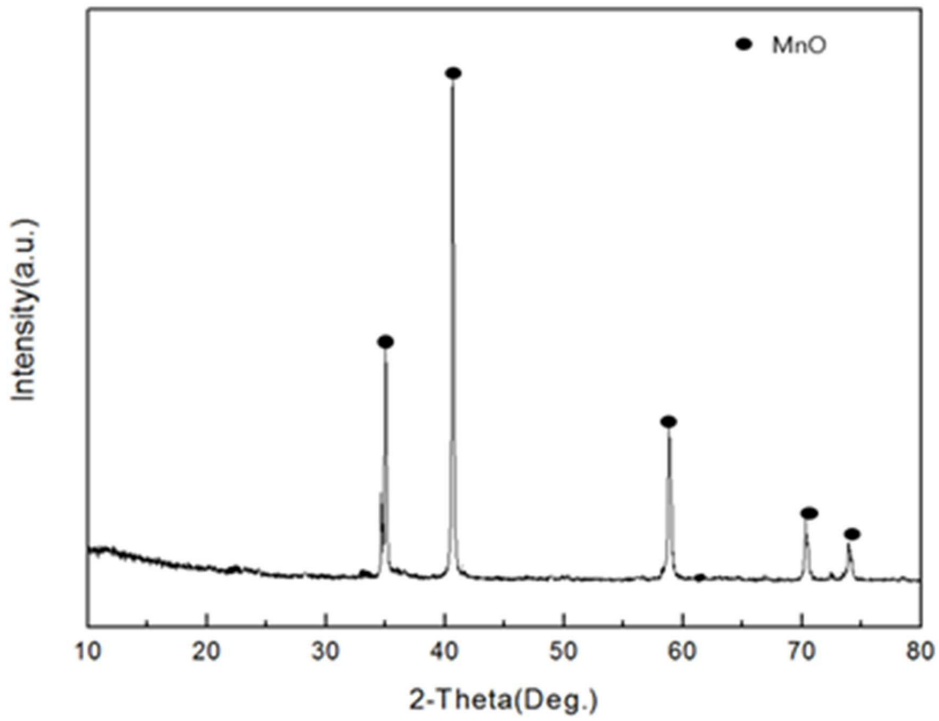
CO_2 1000℃ 1h 처리 후 XRD

도면10

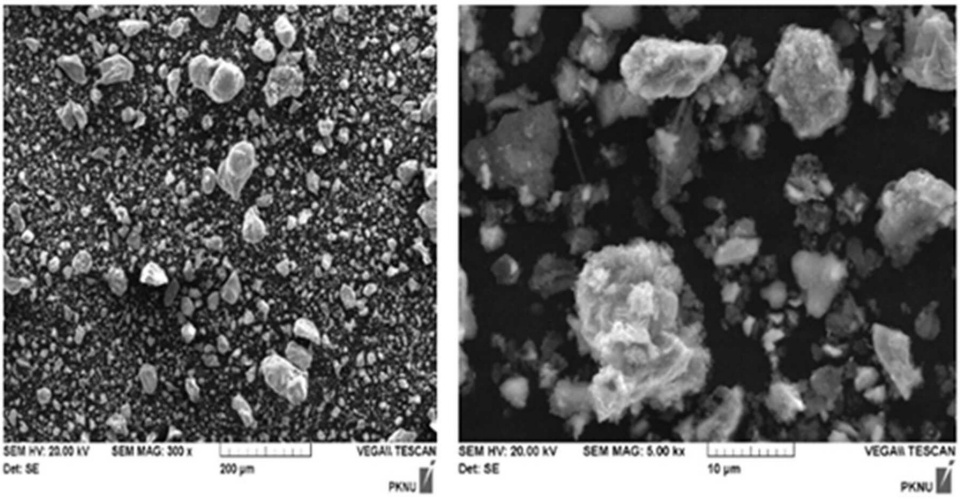


CO_2 1200℃ 1h 처리 후 XRD

도면11



도면12


SEM HV: 20.00 kV
SEM MAG: 300 x
Det: SE
200 µm
VEGA\\ TESCAN
PKNU
SEM HV: 20.00 kV
SEM MAG: 5.00 kx
Det: SE
10 µm
VEGA\\ TESCAN
PKNU