

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0142060
(43) 공개일자 2024년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22B 26/12 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)

C22B 3/14 (2006.01) C22B 3/42 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22B 26/12 (2013.01)

C22B 3/065 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0036531

(22) 출원일자 2023년03월21일

심사청구일자 2024년03월27일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)

박희선

서울특별시 동작구 여의대방로10길 14, 103동 1802호 (신대방동, 경남교수아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

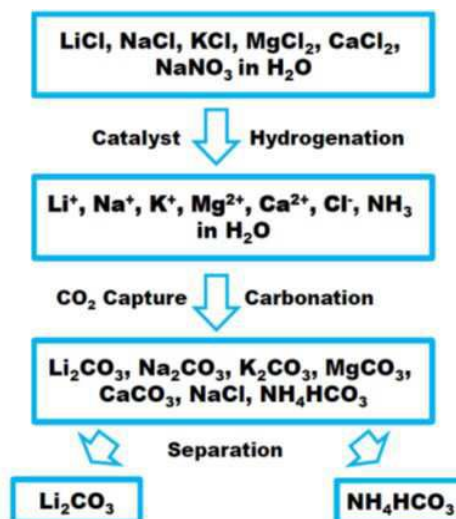
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 염수로부터 리튬을 추출하는 방법

(57) 요약

본원은 염수로부터 리튬을 추출하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/14 (2021.05)

C22B 3/42 (2023.08)

C22B 3/44 (2021.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711150505
과제번호	COMPA2021-JDH-1-SB-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성(R&D)
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.07.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166779
과제번호	2019R1A2C1003666
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	고반응성 전구체 기반 친환경 저에너지 고체 화학 반응의 구현
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

염수; 질산 이온; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 리튬 추출 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것인, 리튬 추출 방법:

[화학식 I]



상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 상기 염수 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 50 중량부로 사용되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 반응은 20℃ 내지 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 이산화탄소의 압력은 0.1 MPa 내지 5 MPa인 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 수소의 압력은 0.1 MPa 내지 10 MPa인 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것인, 리튬 추출 방법.

청구항 11

하기 화학식 I 로서 표시되며,
단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서,
제 1 항에 따른 리튬 추출 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매:
[화학식 I]
 H_xRuO_2 ;
상기 화학식 I 에서, $0 < x \leq 4$ 임.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 루테튬 산화물 촉매는 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 입사각 (2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta < 40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$ 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것인, 루테튬 산화물 촉매.

청구항 13

제 11 항에 있어서,
상기 루테튬 산화물 촉매는 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조인 것인, 루

테늄 산화물 촉매.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$ 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고,

베타(β) 각은 110° 내지 120° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 단사정계 구조에서,

$a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 인 것인, 루테늄 산화물 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 염수로부터 리튬을 추출하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 리튬 금속의 수요 증가는 전기차 배터리에 대한 급격한 수요와 밀접하게 관련이 있다. 현재 리튬 금속의 수요는 70% 이상이 리튬 이차전지에 의한 것이며, 이는 전기차의 확대 추세와 함께 점진적으로 증가할 것으로 예상된다. 현재 리튬은 광석으로부터 추출하는 경암형 방식; 또는 염분의 농도가 높은 호수 물에서 증발 과정을 거쳐 생산하는 염수형 방식으로 제조되어 공급되고 있다. 상기 두 방식의 생산 비중은 거의 비슷하지만, 매장량으로 계산시 염수가 좀 더 많은 것으로 보고되고 있다.

[0003] 염수형 방식 중, 화학적 처리를 통하여 탄산리튬(Li_2CO_3)의 형태로 리튬을 추출하는 방법은 가장 널리 쓰이는 방법으로서, 탄산리튬이 물에 대한 용해도가 낮은 것을 이용하여, 염수에 있는 리튬 이온을 탄산리튬 침전물로 수득하기 위하여 상대적으로 물에 대한 용해도가 더 높은 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 사용하는 공정이다. 이러한 침전 반응은 염수의 pH가 10 이상인 경우, 효율적으로 진행될 수 있으며, pH 조절을 위하여 수산화나트륨(NaOH)이 주로 사용된다. 용액 내 존재하는 과량의 나트륨 이온은 세척 과정을 통하여 분리한다.

[0004] 용해도 차이를 이용하는 화학적 추출 방법은 비교적 공정이 간단하여 리튬을 탄산리튬의 형태로 얻을 수 있는 장점을 가지고 있으나, 다량의 탄산나트륨과 수산화나트륨이 필요하고 다량의 폐수가 방출되는 단점이 있으므로, 추출 공정의 규모가 커질수록 공정 관리 비용과 환경 비용이 매우 크게 나타나는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 화학 약품 사용을 최소화하고 폐수 발생을 줄이면서 염수에서 리튬을 추출할 수 있는 친환경적이고 경제적인 리튬 추출 공정 개발 연구가 지속되는 중이며, 이에 따라, 리튬 이온 배터리 제조에서 중요한 변수 중 하나인 리튬 원료를 저비용으로 공급할 수 있게 된다면, 전기차 등 유관 분야의 활성화에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1911633호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 염수로부터 리튬을 추출하는 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 염수; 질산 이온; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 리튬 추출 방법을 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 리튬 추출 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:

[0011] [화학식 I]

[0012] H_xRuO_2 ;

[0013] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

발명의 효과

[0014] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법은 탄산나트륨 및 염기를 사용하는 종래의 습식 공정과 비교하여, 농축 과정이 없는 간단한 과정을 통하여 리튬을 추출할 수 있다.

[0015] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법은 부수적으로 고가의 암모니아 화합물을 제조할 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법은 부산물로 남는 폐수의 양이 적으므로, 친환경적 공정 구현이 가능할 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법은 포집된 이산화탄소를 반응물로 사용하여 이산화탄소를 저장할 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법을 이용하여 수득할 수 있는 리튬의 수득 비율은 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 85% 이상, 약 90% 이상, 약 95% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상일 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 리튬 추출 방법에 사용되는 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 반응이 수행될 수 있고, 반응 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있으므로, 경제적이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은, 본원의 일 구현예에 있어서, 염수, 질산나트륨, H_xRuO_2 , 이산화탄소, 및 수소를 고압에서 촉매 반응시켜 탄산 리튬 및 암모니아 화합물을 수득하는 반응의 모식도이다.

도 2는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산 리튬(Li_2CO_3) 및 염화나트륨($NaCl$)의 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction) 그래프이다.

도 3은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산 마그네슘($MgCO_3$)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

도 4는, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate; NH_4HCO_3)의 분말 X-선 회절 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위

해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0030] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 1 측면은, 염수; 질산 이온; 이산화탄소; 및 수소를 촉매 반응시켜 리튬 및 암모니아 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 리튬 추출 방법을 제공한다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염수는 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염수는 리튬염 외에 하나 이상의 염이 포함되는 것일 수 있다. 비제한적인 예로서, 상기 염수는 염화리튬, 염화소듐, 염화칼륨, 염화마그네슘, 및 염화칼슘에서 선택되는 하나 이상의 염을 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도는 약 0.1 M 내지 약 10 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도는 약 0.1 M 내지 약 10 M, 약 0.1 M 내지 약 8 M, 약 0.1 M 내지 약 6 M, 약 0.1 M 내지 약 4 M, 약 0.1 M 내지 약 2 M, 약 1 M 내지 약 10 M, 약 1 M 내지 약 8 M, 약 1 M 내지 약 6 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 10 M, 약 2 M 내지 약 8 M, 약 2 M 내지 약 6 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 3 M 내지 약 10 M, 약 3 M 내지 약 8 M, 약 3 M 내지 약 6 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 약 4 M 내지 약 10 M, 약 4 M 내지 약 8 M, 약 4 M 내지 약 6 M, 약 5 M 내지 약 10 M, 약 5 M 내지 약 8 M, 약 5 M 내지 약 6 M, 약 6 M 내지 약 10 M, 약 6 M 내지 약 8 M, 약 7 M 내지 약 10 M, 약 7 M 내지 약 8 M, 또는 약 8 M 내지 약 10 M인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온의 농도가 약 0.1 M 미만인 경우에는 탄산 리튬의 형성 속도가 느려지고, 약 10 M 초과인 경우에는 높은 산성도로 인하여 반응이 진행되지 않을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온은 NaNO_3 , KNO_3 , HNO_3 , 및 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에서 선택되는 물질로부터 유래하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온은 NaNO_3 , KNO_3 , 및 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 에서 선택되는 염으로부터 유래하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질산 이온은 NaNO_3 로부터 유래하는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 및 금(Au)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 금속, 합금 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 루테튬 또는 백금을 포함하

는 금속, 합금, 또는 산화물에서 선택되는 것일 수 있다.

- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 하기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 것일 수 있다:
- [0038] [화학식 I]
- [0039] H_xRuO_2 ;
- [0040] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경이 약 10 nm 이하인 경우, 반응 활성이 증진될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매의 입자의 직경은 약 10 nm 이하, 약 8 nm 이하, 약 6 nm 이하, 또는 약 4 nm 이하일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 상기 화학식 I로서 표시되는 루테튬 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 것이 활성 및/또는 안정성 측면에서 바람직하나, 보조 촉매로서 다른 금속 또는 금속염을 추가적으로 사용할 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 염수 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 상기 염수 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 30 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 50 중량부, 약 1 중량부 내지 약 40 중량부, 약 1 중량부 내지 약 30 중량부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 10 중량부 내지 약 50 중량부, 약 10 중량부 내지 약 40 중량부, 약 10 중량부 내지 약 30 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 약 20 중량부 내지 약 50 중량부, 약 20 중량부 내지 약 40 중량부, 약 20 중량부 내지 약 30 중량부, 약 30 중량부 내지 약 50 중량부, 약 30 중량부 내지 약 40 중량부, 또는 약 40 중량부 내지 약 50 중량부로 사용되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 염수에 대하여 상기 촉매의 중량 비율이 약 0.1 이하인 경우 반응이 완료될 때까지 24 시간 이상 소요될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 수열반응기에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 20℃ 내지 약 150℃, 약 20℃ 내지 약 140℃, 약 20℃ 내지 약 130℃, 약 30℃ 내지 약 150℃, 약 30℃ 내지 약 140℃, 약 30℃ 내지 약 130℃, 약 40℃ 내지 약 150℃, 약 40℃ 내지 약 140℃, 약 40℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 또는 약 50℃ 내지 약 130℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 약 60℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 2 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 1 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 3 MPa, 약 0.3 MPa 내지 약 2 MPa, 또는 약 0.3 MPa 내지 약 1 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 압력은 약 0.5 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 0.1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1 MPa 내지 약 4 MPa, 약 1 MPa 내지 약 3 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 10 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 9 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 8 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 7 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 6 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 5 MPa, 약 1.5 MPa 내지 약 4 MPa, 또는 약 1.5 MPa 내지 약 3 MPa인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소의 압력은 약 2 MPa인 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 압력 비율(이산화탄소:수소)은 약 1:1 내지 약

1:50일 수 있다. 예를 들어, 상기 이산화탄소 및 상기 수소의 압력 비율(이산화탄소:수소)은 약 1:1 내지 약 1:50, 약 1:1 내지 약 1:40, 약 1:1 내지 약 1:30, 약 1:1 내지 약 1:20, 약 1:1 내지 약 1:10, 약 1:1 내지 약 1:5, 또는 약 1:1 내지 약 1:4일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 반응은 용매를 포함하는 용액 조건에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 증류수, 메탄올, 및 에탄올에서 선택되는 것일 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응 중 녹거나 구조가 붕괴되지 않아, 장시간 동안 반응이 수행될 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 반응이 완료된 후 분리 및 회수되어 재사용될 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬은 단일 원소 또는 이온 상태의 화합물로 수득되는 것일 수 있다. 상기 화합물은 염(salt)으로 수득될 수 있으며, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 비제한적 예로서, 상기 화합물은 탄산염, 인산염, 또는 황화염일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬은 상기 용액의 침전물로서 여과를 통하여 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 암모니아는 상기 용액에 산을 첨가하여 암모니아 화합물 형태로 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 I로서 표시되며, 단사정계 구조를 갖는, 루테튬 산화물 촉매로서, 제 1 측면에 따른 리튬 추출 방법에 사용되는, 루테튬 산화물 촉매를 제공한다:

[0057] [화학식 I]

[0058] H_xRuO_2 ;

[0059] 상기 화학식 I에서, $0 < x \leq 4$ 임.

[0060] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 대하여, x (수소의 원자비)는 0 초과 4 이하, 약 0.1 내지 약 3.5, 약 0.1 내지 약 3, 약 0.1 내지 약 2.5, 약 0.1 내지 약 2, 약 0.1 내지 약 1.5, 약 0.1 내지 약 1.2, 약 0.2 내지 약 3.5, 약 0.2 내지 약 3, 약 0.2 내지 약 2.5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1.5, 약 0.2 내지 약 1.2, 약 0.3 내지 약 3.5, 약 0.3 내지 약 3, 약 0.3 내지 약 2.5, 약 0.3 내지 약 2, 약 0.3 내지 약 1.5, 약 0.3 내지 약 1.2, 약 0.4 내지 약 3.5, 약 0.4 내지 약 3, 약 0.4 내지 약 2.5, 약 0.4 내지 약 2, 약 0.4 내지 약 1.5, 또는 약 0.4 내지 약 1.2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에서, x는 약 0.4 내지 약 1.2 일 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 대하여, x (수소의 원자비)가 약 1에 가까울수록 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 용이할 수 있다. 구체적으로, 상기 수소의 비율이 약 0.6 내지 약 1.4 이면, 상기 단사정계 구조의 루테튬 산화물을 생성하기 더 용이할 수 있다. 여기에서, 상기 화학식 I에서 x가 0이면, 정방정계 금홍석(rutile) 구조의 루테튬 산화물로의 구조 전이가 일어날 수 있어, 수소 함량을 유지하는 것이 바람직하다.

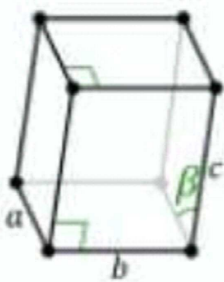
[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 I에 포함된 수소의 원자비는 열 무게 분석(thermo-gravimetric analysis; TGA)에 의해 계산될 수 있다. 구체적으로, 상기 열 무게 분석을 이용한 분석에서, 고체 시료를 백금 용기에 넣은 후 온도를 올려주면서 무게 변화를 측정할 수 있다. 상기 단사정계 루테튬 산화물(H_xRuO_2)에 포함된 수소는 모두 제거되고, 정방정계 루테튬 산화물(RuO_2)로 전환된다. 온도에 따른 무게 변화로부터 수소의 양을 정량적으로 분석할 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 X-선 분말 회절 측정(Cu K α 선)에 의해 입사각(2θ)이 $18.38^\circ < 2\theta < 18.42^\circ$, $25.45^\circ < 2\theta < 25.51^\circ$, $26.26^\circ < 2\theta < 26.32^\circ$, $33.45^\circ < 2\theta < 33.51^\circ$, $35.28^\circ < 2\theta < 35.34^\circ$, $36.24^\circ < 2\theta < 36.30^\circ$, $37.32^\circ < 2\theta < 37.38^\circ$, $39.55^\circ < 2\theta < 39.61^\circ$, $40.61^\circ < 2\theta$

$<40.67^\circ$, $41.46^\circ < 2\theta < 41.52^\circ$, $49.17^\circ < 2\theta < 49.23^\circ$, $52.31^\circ < 2\theta < 52.37^\circ$, $54.03^\circ < 2\theta < 54.09^\circ$, $54.70^\circ < 2\theta < 54.76^\circ$, $55.95^\circ < 2\theta < 56.01^\circ$, $59.97^\circ < 2\theta < 60.03^\circ$, $60.40^\circ < 2\theta < 60.46^\circ$, $61.92^\circ < 2\theta < 61.98^\circ$, $63.94^\circ < 2\theta < 64.00^\circ$, $65.79^\circ < 2\theta < 65.85^\circ$, 및 $69.13^\circ < 2\theta < 69.19^\circ$ 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 X-선 분말 회절 측정 (Cu K α 선)에 의해 결정되는 입사각 (2θ)은 18.40° , 25.48° , 26.29° , 33.48° , 35.31° , 36.27° , 37.35° , 39.58° , 40.64° , 41.49° , 49.20° , 52.34° , 54.06° , 54.73° , 55.98° , 58.00° , 60.43° , 61.95° , 63.97° , 65.82° 및 69.16° 인 각 위치에서 회절 피크가 관측되는 것일 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 산화물은 단사정계의 공간군 $P2_1/c$, $C2/m$, $P2/c$, $C2/c$, $P2/m$, 또는 $P2_1/m$ 의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 루테튬 산화물의 단사정계 결정 구조의 단위 격자 (unit cell)는 하기 도면과 같이 나타낼 수 있으며, 격자 상수 a 내지 c , 및 모서리 사이의 각도는 하기와 같이 정의될 수 있다:



[0067]

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $5 \text{ \AA} \leq a \leq 6 \text{ \AA}$, $5 \text{ \AA} \leq b \leq 6 \text{ \AA}$, 및 $5 \text{ \AA} \leq c \leq 6 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° 인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 a 내지 c 는 각각 독립적으로, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.1 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.2 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5.3 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 또는 약 $5.35 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 b 는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.8 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.6 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.4 \text{ \AA}$, 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.2 \text{ \AA}$, 또는 약 $5 \text{ \AA}$ 내지 약 $5.1 \text{ \AA}$ 일 수 있으며, 상기 베타(β) 각은 약 110° 내지 약 120° , 약 112° 내지 약 120° , 약 114° 내지 약 120° , 약 110° 내지 약 118° , 약 112° 내지 약 118° , 약 114° 내지 약 118° , 약 110° 내지 약 116° , 약 112° 내지 약 116° , 또는 약 114° 내지 약 116° 일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 단사정계 구조에서, $a=5.3533 \text{ \AA}$, $b=5.0770 \text{ \AA}$, $c=5.3532 \text{ \AA}$ 이고, 베타(β) 각은 115.9074° 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0074] 하기 실시예 1, 및 3 내지 9에서 사용된 염수의 성분 조성은 하기 표 1과 같다:

표 1

[0075]

금속 염화물	농도 (M)
염화리튬 (lithium chloride; LiCl)	5.25
염화소듐 (sodium chloride; NaCl)	1.86
염화칼륨 (potassium chloride; KCl)	0.56
염화마그네슘 (magnesium chloride; MgCl ₂)	1.67
염화칼슘 (calcium chloride; CaCl ₂)	0.01

[0076] 실시예 1

[0077] 0.5 mL의 염수, 1.5 mL의 증류수, 10 mg의 촉매 (H_xRuO_2 , 0.075 mmol) 및 0.49 g의 질산나트륨 ($NaNO_3$, 5.78 mmol)을 수열반응기에 넣고 상기 수열반응기의 내부를 0.5 MPa의 이산화탄소 및 2.0 MPa의 수소 압력으로 채운 후, 110℃에서 8 시간 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 상기 수열반응기를 상온으로 냉각하고 침전물과 잔류 용액을 분리하였으며, 상기 침전물을 물로 씻어 물에 녹지 않은 분말과 상등 용액으로 분리하였다. 상기 상등 용액을 건조시켜 수득한 분말은 X-선 분말 회절 방법(powder X-ray diffraction)에 따른 결정 구조 확인을 통하여 Li_2CO_3 및 $NaCl$ 로 확인되었으며 (도 2 참조), 상기 물에 녹지 않은 분말은 $MgCO_3$ 으로 확인되었다 (도 3 참조). 상기 염수의 리튬 기준으로 생성된 Li_2CO_3 의 수득 비율은 98.5%이다.

[0078] 자외선-가시광선 분광법(ultraviolet-visible spectroscopy)으로 잔류 용액을 분석한 결과, 질소산화물 이온 (NO_3^- 및 NO_2^-)은 확인되지 않았으며, 이를 통하여 질산 이온은 모두 암모니아 또는 질소로 환원된 것을 확인하였다. 상기 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate; NH_4HCO_3)으로 확인되었다 (도 4 참조). $NaNO_3$ 을 기준으로 계산한 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 78.2%이다.

[0079] <염수 변경>

[0080] 실시예 2

[0081] 5.25 M의 $LiCl$ 용액 0.5 mL를 염수로써 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3 은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 Li_2CO_3 으로 확인되었다. 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3 으로 확인되었다. 상기 Li_2CO_3 및 상기 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 각각 98.1% 및 79.5%이다.

[0082] <질소 화합물 변경>

[0083] 실시예 3

[0084] 반응물로서 $NaNO_3$ 대신 0.58 g의 KNO_3 (5.78 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3 은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 Li_2CO_3 으로 확인되었다. 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3 으로 확인되었다. 상기 Li_2CO_3 및 상기 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 각각 97.5% 및 67.5%이다.

[0085] 실시예 4

[0086] 반응물로서 $NaNO_3$ 대신 3 mL의 2 N HNO_3 를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3 은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 Li_2CO_3 으로 확인되었다. 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3 으로 확인되었다. 상기 Li_2CO_3 및 상기 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 각각 5% 미만이다.

[0087] 실시예 5

[0088] 반응물로서 $NaNO_3$ 대신 0.68 g의 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2.89 mmol)를 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3 은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 Li_2CO_3 으로 확인되었다. 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분

석을 통하여 NH_4HCO_3 으로 확인되었다. 상기 Li_2CO_3 및 상기 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 각각 35.8% 및 27.2%이다.

[0089] <촉매의 종류 변경>

[0090] 실시예 6

[0091] 촉매로서 H_xRuO_2 대신에 루테늄 분말(7.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 매우 소량의 탄산 화합물이 생성되었으며, 생성된 Li_2CO_3 및 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 1% 미만으로 추정된다.

[0092] 실시예 7

[0093] 촉매로서 백금 분말(14.6 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 침전물에 포함된 Li_2CO_3 은 물에 녹여 다른 탄산 화합물과 분리하였으며, X-선 회절 분석에 따른 결정 구조 확인을 통하여, 분리된 침전물은 Li_2CO_3 으로 확인되었다. 잔류 용액에 아세톤을 넣은 후 분리 및 건조시켜 흰색 분말을 수득하였으며, 상기 흰색 분말은 X-선 분말 회절 분석을 통하여 NH_4HCO_3 으로 확인되었다. 상기 Li_2CO_3 및 상기 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 각각 75.5% 및 57.4%이다.

[0094] 실시예 8

[0095] 촉매로서 팔라듐 분말(8.0 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 매우 소량의 탄산 화합물이 생성되었으며, 생성된 Li_2CO_3 및 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 1% 미만으로 추정된다.

[0096] 실시예 9

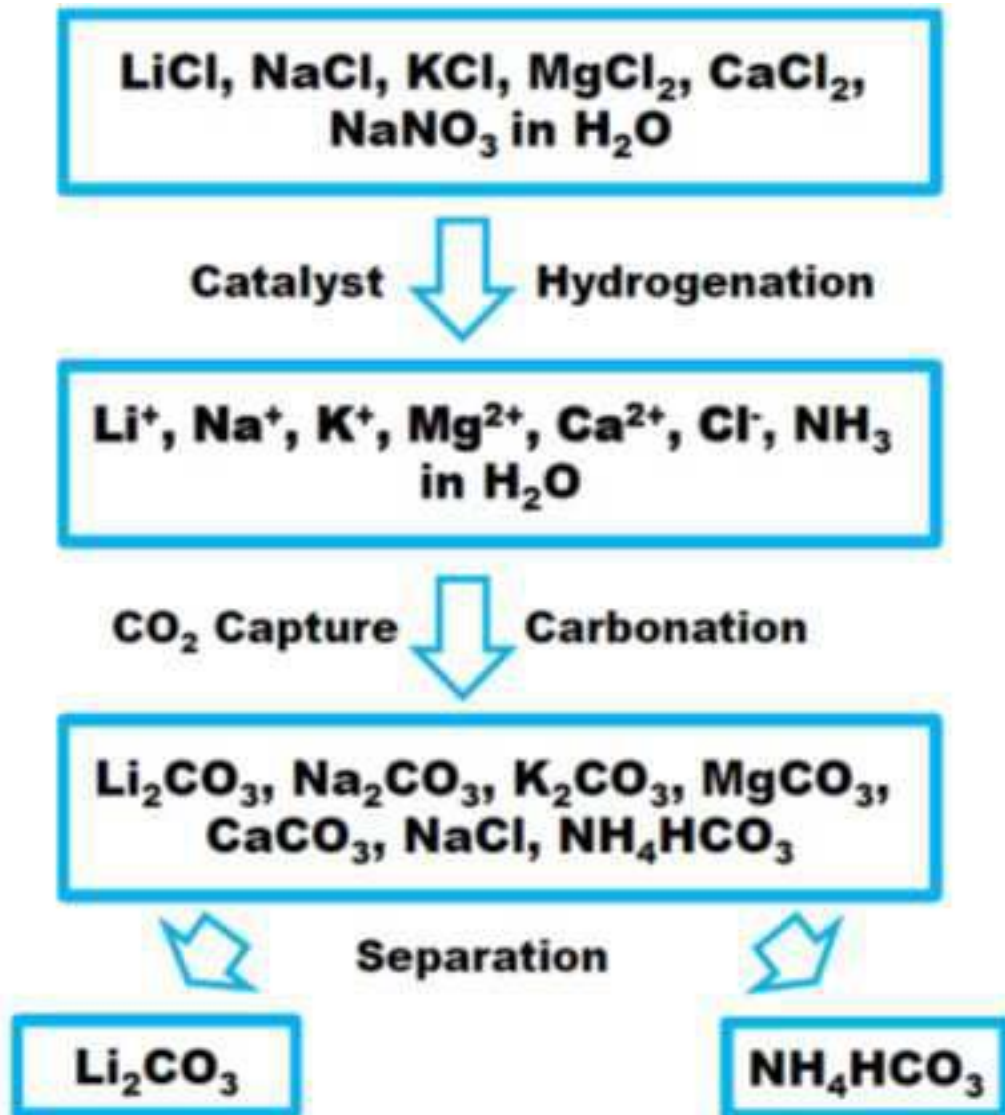
[0097] 촉매로서 니켈 분말(7.1 mg, 0.075 mmol)을 사용하여 반응시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하였다. 반응이 완료된 후, 매우 소량의 탄산 화합물이 생성되었으며, 생성된 Li_2CO_3 및 NH_4HCO_3 의 수득 비율은 1% 미만으로 추정된다.

[0099] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

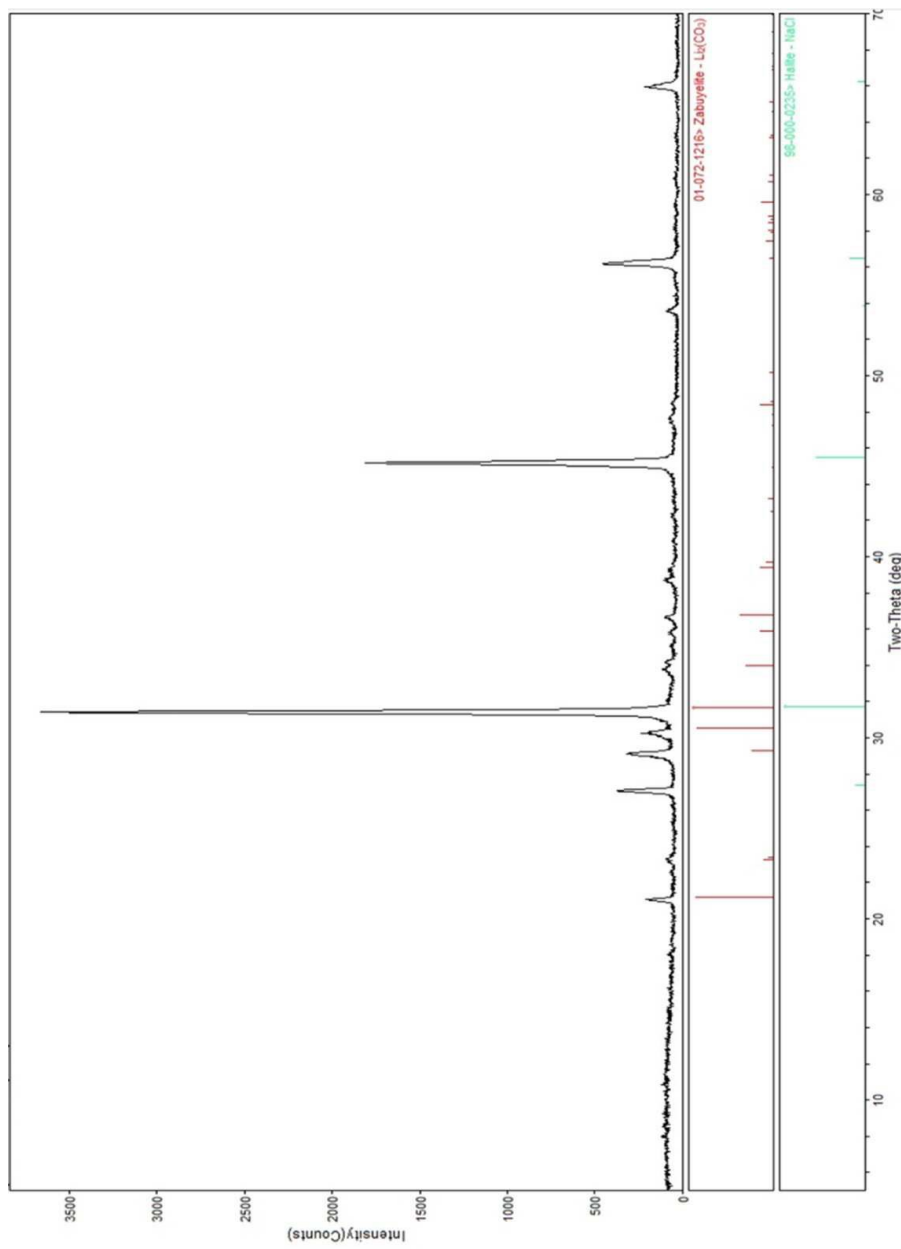
[0100] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

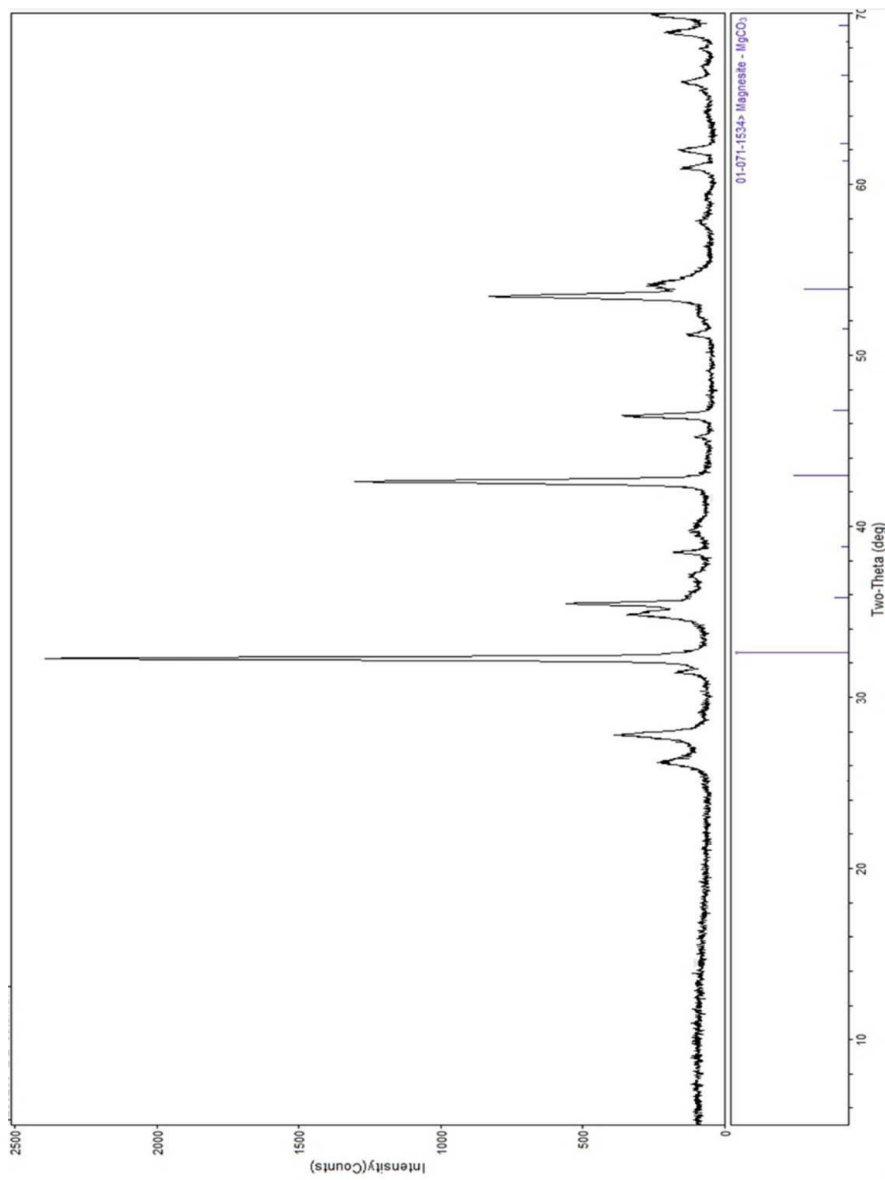
도면1



도면2



도면3



도면4

