



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월22일
(11) 등록번호 10-2316552
(24) 등록일자 2021년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/00 (2006.01) B01D 61/42 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) C02F 1/469 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/00 (2013.01)
B01D 61/422 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0101334
(22) 출원일자 2019년08월19일
심사청구일자 2019년08월19일
(65) 공개번호 10-2021-0021850
(43) 공개일자 2021년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2019.08*
KR101689059 B1*
KR1020190082644 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
이상준
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 6동 1005호 (지곡동, 교수아파트)
박성호
경상북도 포항시 남구 청암로 77, 풍동동 102호(지곡동)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 8 항

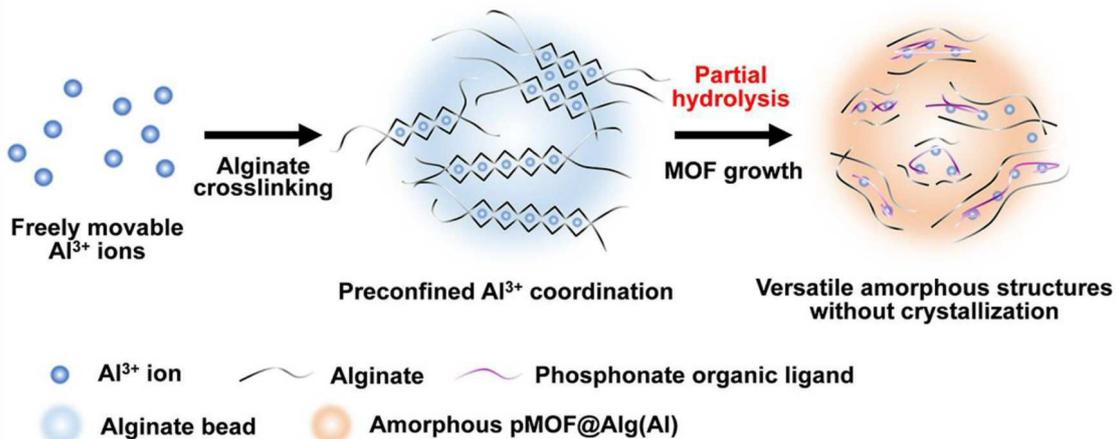
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체, 이의 제조방법 및 이의 활용

(57) 요약

본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체, 이의 제조방법 및 이의 활용에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드; 를 포함하는, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용한 멤브레인, 및 금속 이온 회수 및 분리 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2013.01)

C02F 1/4693 (2013.01)

C02F 2103/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711084014
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구
연구과제명	극한 지역 식물의 수력학적 생존전략을 생체 모방한 침단 물관리 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드;
를 포함하고,

상기 비정질 금속-유기 골격체는, 상기 금속-알긴산 가교결합체의 부분적 가수분해와 함께 상기 금속과 인산염 유기 리간드가 결합되어 형성된 것인,

금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체.

청구항 2

금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드;
를 포함하고,

상기 비정질 금속-유기 골격체는, 상기 금속-알긴산 가교결합체의 부분적 가수분해와 함께 상기 금속과 인산염 유기 리간드가 결합되어 형성되고,

상기 금속은, 알루미늄, 아연 또는 이 둘을 포함하는 것인,

금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수화된 리튬 이온에 대한 선택적 흡착 성능을 갖고,

상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 하나 이상의 금속 이온(리튬 이온 제외)에 대한 리튬 이온의 선택비가 5 이상인 것인,

금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수화된 리튬 이온을 선택적으로 탈수시키고 리튬 이온을 배제시키는 것인,

금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속-알긴산을 포함하는 비정질 알긴산 비드는, 1가 양이온 금속 및 비가교 금속 중 적어도 하나에 의해서 분해되지 않는 것인,

금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항의 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체;

를 포함하고,

상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드를 포함하고,

전기투석법으로 해수 또는 염수로부터 금속 이온 분리 및 회수를 위한, 멤브레인.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체와 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 단계; 및

상기 접촉시키는 단계 이후에 금속 이온을 회수하는 단계;

를 포함하고,

상기 금속 이온을 회수하는 단계는, 상기 복합체에 흡착된 금속 이온을 회수하거나 또는 상기 용액 내에 잔존하는 금속 이온을 회수하는 것인,

금속 이온의 분리 및 회수 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 접촉시키는 단계에서 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수용액 내에서 낮은 흡착 친화도를 갖는 리튬 이온을 선택적으로 흡착하거나 또는 수화 에너지가 낮은 리튬 이온과 간섭을 일으켜 수화된 리튬 이온을 선택적으로 탈수시켜 배제하는 것인,

금속 이온 분리 및 회수 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체, 이의 제조방법 및 이의 활용에 관한 것이며, 상기 활용의 예로는, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 포함하는 멤브레인, 및 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체 또는 멤브레인을 이용하여, 다양한 금속 이온을 갖는 수용액, 해수 또는 염수 내에서 원하는 금속 이온의 분리 및 회수 방법일 수 있다.

배경 기술

[0002] 지상에 존재하는 리튬은 일부 지역에 편중되어 분포되어 있기 때문에, 우리나라와 같이 리튬이 매장되어 있지 않은 나라는 리튬을 안정적으로 공급받기 어렵다. 반면, 해수와 같은 염수에는 많은 양의 리튬이 녹아 있고 접근이 용이하기 때문에, 이를 이용한다면 안정적으로 리튬을 확보하는 것이 가능하다. 이에 따라, 염수로부터 리튬을 효과적으로 회수할 수 있는 지속 가능한 기술 개발이 필요하다. 기존의 양금생성법, 용매추출법 등과 같은 리튬 추출 방법들은 다량의 시약을 필요로 하며, 회수 공정이 복잡하다는 문제점이 있다. 반면, 전기투석

및 흡착법과 같은 방법식은 공정이 비교적 간단하여 리튬을 효율적으로 회수할 수 있다. 하지만, Na^+ , K^+ 및 Mg^{2+} 이온 등과 같은 불순물이 존재할 경우 필연적으로 리튬 회수율은 낮아진다. 또한, 제작 공정이 복잡하고 제조 값이 비싸기 때문에 이러한 문제점들을 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬 이온은 리튬이온체 (lithium ion sieve) 혹은 그래핀 옥사이드 (graphene oxide)와 같이 리튬 이온과 크기가 비슷하거나 작은 기공 (pore)을 통해 분리할 수 있다. 최근, 많은 연구팀들은 매우 높은 결정질 (crystalline) 구조를 갖고, 기공의 크기와 기능성 (functionality)을 쉽게 조절할 수 있는 금속-유기 골격체 (metal-organic framework, MOF)를 이용하여 이온, 단백질 및 가스 등의 물질들을 효과적으로 분리해 내고 있다. 특히, 비정질 구조 (amorphous structure)를 갖는 MOF는 기존의 결정질 물질에 비해 매우 높은 선택성을 가질 수 있다. 하지만, MOF를 이용한 리튬 회수 방식에 대한 연구는 초기 단계이다. 이에 따라, 리튬을 효과적으로 회수하기 위해 비정질 구조의 금속-유기 골격체의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 발명은, 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 금속-유기 골격체의 합성 정도, 비정질 구조 등을 조절하여, 효율적으로 선택적 금속 회수(예를 들어, 리튬)가 가능하고, 금속 이온을 포함하는 수용액뿐만 아니라 고농도 염수 또는 해수로부터 금속(예를 들어, 리튬)을 선택적으로 흡착하거나 탈수시켜 효과적으로 분리할 수 있는, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 제공하는 것이다.
- [0004] 본 발명은, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 포함하는, 금속 이온 분리 및 회수를 위한, 멤브레인을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명은, 복합체 내에서 금속-유기 골격체의 합성 정도 및 비정질 구조를 조절하고, 다양한 비정질 구조를 갖는 금속-유기 골격체를 합성할 수 있는, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0006] 본 발명은, 에너지 소모를 낮추고, 금속 이온 분리 및 회수의 효율성이 향상된, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용한 금속 이온의 분리 및 회수 방법에 관한 것이다.
- [0007] 본 발명은, 에너지 소모를 낮추고, 효율성이 향상된, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용한 염수 또는 해수 내 금속 이온의 분리 및 회수 방법에 관한 것이다.
- [0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드; 를 포함하는, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속은, 알루미늄, 아연 또는 이들을 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 비정질 금속-유기 골격체는, 상기 금속-알긴산 가교결합체의 부분적 가수분해와 함께 상기 금속과 인산염 유기 리간드가 결합되어 형성된 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수화된 리튬 이온에 대한 선택적 흡착 성능을 갖고, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 하나 이상의 금속 이온(리튬 이온 제외)에 대한 리튬 이온의 선택비가 5 이상인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수화된 리튬 이온을 선택적으로 탈수시키고 리튬 이온을 배제시키는 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-알긴산을 포함하는 비정질 알긴산 비드는, 1가 양이온 금속 및 비가교 금속 중 적어도 하나에 의해서 분해되지 않는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체; 를 포함하고, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 금속-알긴산 가교결합체 및 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드를 포함

하고, 전기투석법으로 해수 또는 염수로부터 금속 이온 분리 및 회수를 위한, 멤브레인에 관한 것이다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체와 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 수용액을 접촉시키는 단계; 및 상기 접촉시키는 단계 이후에 금속 이온을 회수하는 단계; 를 포함하고, 상기 금속 이온을 회수하는 단계는, 상기 복합체에 흡착된 금속 이온을 회수하거나 또는 상기 용액 내에 잔존하는 금속 이온을 회수하는 것인, 금속 이온의 분리 및 회수 방법에 관한 것이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 접촉시키는 단계에서 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 수용액 내에서 낮은 흡착 친화도를 갖는 리튬 이온을 선택적으로 흡착하거나 또는 수화 에너지가 낮은 리튬 이온과 간섭을 일으켜 수화된 리튬 이온을 선택적으로 탈수시켜 배제하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은, 열에너지를 이용한 간단한 방법으로 알긴산 비드에 금속-유기 골격체(MOF)가 합성되고, 다양한 비정질 구조를 갖는, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명은, 금속-유기 골격체의 합성 정도 및 비정질 구조에 따라 원하는 금속(예를 들어, 리튬)을 선택적으로 추출 및 회수할 수 있다. 예를 들어, 리튬이 용해된 수용액뿐만 아니라, 고농도 염수 또는 해수에서 리튬을 효과적으로 흡착하거나 리튬을 제외한 나머지 금속 이온, 불순물 등을 흡착하여 리튬을 회수할 수 있다.

[0020] 본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 상기 멤브레 형태로 사용 시 금속-유기 골격체의 합성 정도가 증가하였을 때, 리튬을 효과적으로 탈수시키고 이에 대해 반발작용을 일으켜 잘 달라붙지 못하게 함으로써 유동저항을 줄여 리튬만 매우 빠르게 통과시킬 수 있고, 이를 이용하여 고농도 염수 또는 해수에서 리튬을 효과적으로 회수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 제조 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 합성 정도에 따라 리튬 선택성을 조절할 수 있는 이온 흡착 메커니즘을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 낮은 수화 에너지를 갖는 리튬의 탈수 작용을 이용한 멤브레인 형태의 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용한 리튬 회수 공정을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 pMOF@Alg(Al)의 구조 분석 결과를 나타낸 것으로, 아무런 처리를 하지 않은 일반 알긴산 비드 (normal Alg(Al))와 반응 온도 변화에 따른 pMOF@Alg(Al)의 구조적 특성을 보여주며, (a-c) Normal Alg(Al) 및 (d-f) 80 °C, (g-i) 90 °C와 (j-l) 100 °C에서 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 광학 영상, 전자현미경 (SEM) 영상과 PXRD (Powder X-ray diffraction) 패턴이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 높은 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(Al)의 구조 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 높은 M/G ratio(mannuronic acid/guluronic acid)를 갖는 normal Alg(Al)와 pMOF@Alg(Al)의 구조 계략도 및 (b) Normal Alg(Al)와 합성 pH 변화에 따른 pMOF@Alg(Al)의 PXRD 패턴 구조이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 낮은 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(Al)의 구조 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) 낮은 M/G ratio를 갖는 normal Alg(Al)와 pMOF@Alg(Al)의 구조 계략도를 비교한 것이고, (b) Normal Alg(Al)와 합성 pH 변화에 따른 pMOF@Alg(Al)의 PXRD 패턴 구조이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 3가지 반응온도에서 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 PXRD 패턴을 나타낸 것으로, (a) 80 °C, (b) 90 °C 및 (c) 100 °C에서 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 PXRD 패턴이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 pMOF@Alg(Al)의 solid state 27Al NMR 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) Normal Alg(Al)와 반응온도를 변화시키면서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 NMR 결과이고, (b) 90 °C에서 24 h 및 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 NMR 결과이다.

도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 TEM 영상 기법을 이용한 pMOF 합성에 따른

구조적 특성 변화의 분석 결과를 나타낸 것으로, (a, b) Normal Alg(Al)와 (c) pMOF@Alg(Al)의 고해상도 TEM 영상이고, (d) Normal Alg(Al)와 (e) pMOF@Alg(Al)의 TEM 영상 및 Al, O 와 P 원소에 대한 TEM/EDS 영상이고, (f) Normal Alg(Al)와 pMOF@Alg(Al)의 TEM/EDS 영상으로부터 계산된 intensity의 값을 비교한 것이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 부분적 가수분해로 인한 알긴산의 용해 작용을 확인하기 위한 것으로, pMOF 합성과정에서 열에너지에 의해 알긴산 비드가 부분적 가수분해로 인해 용해된 용액의 이미지를 나타낸 것이다.

도 11은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에서 합성된 pMOF@Alg(Al)의 solid state 31P NMR 분석 결과를 나타낸 것으로, pMOF 합성에 따른 phosphorus 원소의 결합 특성을 확인할 수 있다.

도 12는, 본 발명의 일 실시예에 따라, FTIR 기법을 이용한 pMOF 합성에 따른 화학적 특성 변화의 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) pMOF@Alg(Al)의 광학 영상, (b) Semi-normal Alg(Al)와 (c) pMOF@Alg(Al)의 주요 작용기 분포, (d) Semi-normal Alg(Al)와 (e) pMOF@Alg(Al)의 FTIR 결과를 비교한 것이다.

도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 반응 온도에 따른 pMOF@Alg(Al)의 average FTIR 분석 결과를 나타낸 것으로, Normal Alg(Al)와 3가지 반응온도에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 average FTIR 분석 결과를 비교한 것이다.

도 14는, 본 발명의 일 실시예에 따라, pMOF@Alg(Al)을 이용한 리튬 회수 성능의 평가 예 1을 나타낸 것으로, (a) Normal Alg(Al)와 3가지 반응온도에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 1,000 ppm Li⁺ 및 Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여주고, (b) 90 °C에서 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 1,000 ppm Li⁺, Na⁺, K⁺ 및 Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다.

도 15는, 본 발명의 일 실시예에 따라, pMOF@Alg(Al)을 이용한 리튬 회수 성능의 평가 예 2를 나타낸 것으로, Normal Alg(Al)와 3가지 반응온도에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 500 ppm Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다.

도 16은, 본 발명의 일 실시예에 따라, pMOF@Alg(Al)을 이용한 리튬 회수 성능의 평가 예 3을 나타낸 것으로, (a) Normal Alg(Al)과 3가지 반응온도에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 500 ppm Li⁺과 200 ppm Mg²⁺를 포함하는 이원혼합물에 대한 이온 흡착 특성을 보여주고, (b) 90 °C에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 1,000 ppm Li⁺, Na⁺ 및 K⁺와 500 ppm Mg²⁺를 포함하는 다성분 혼합물에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다.

도 17은, 본 발명의 일 실시예에 따라, pMOF@Alg(Al)을 이용한 리튬 회수 성능의 평가 예 4를 나타낸 것으로, 반응온도를 변화시키면서 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 1,000 ppm Li⁺ 및 Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 비교하여 보여준다.

도 18은, 본 발명의 일 실시예에 따라, pMOF@Alg(Al)을 이용한 리튬 회수 성능의 평가 예 5를 나타낸 것으로, 반응온도를 변화시키면서 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)의 500 ppm Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0023] 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] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0025] 이하, 본 발명의 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체, 이의 제조방법 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 비정질 금속-유기 골격체를 포함하는 비정질 알긴산 비드 (alginate bead)이며, 금속-알긴산 가교결합체, 및/또는 비정질 금속-유기 골격체와 금속-알긴산 가교결합체의 복합체를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 금속-알긴산은, 금속 이온이 비정질 알긴산 비드 내(또는, 내부에 고정되어 배워진 것으로, 예를 들어, 금속과 알긴산의 가교결합체이다. 이는 금속-유기 골격체의 합성 이전에 비정질 구조의 알긴산 네트워크 내에 미리 금속을 고정시키고, 상기 고정된 금속과 유기 리간드의 결합을 유도하여 알긴산 비드 내에 안정적으로 비정질 구조의 금속-유기 골격체를 형성하고, 다양한 형태의 비정질 구조를 유도하여 이온 선택성을 조절할 수 있다.
- [0028] 상기 금속-알긴산에서 금속은, 열에너지에 의해 부분적 가수분해 (partial hydrolysis)가 일어나고, 비정질화되는 금속이며, 예를 들어, 알루미늄, 아연 또는 이 둘을 포함하는 금속 이온이다.
- [0029] 상기 금속-알긴산을 포함하는 알긴산 비드는, Al^{3+} 와 같은 3가 양이온 금속의 강한 결합력에 의해서 Li^+ , Na^+ 등과 같은 1가 양이온 금속 이온, 비가교 이온 (non-cross linking, 예를 들어, Mg^{2+})에 의한 분해 반응이 일어나지 않을 수 있다.
- [0030] 상기 금속은, 상기 비정질 알긴산 비드 중 10 몰% 내지 60 몰%로 포함될 수 있다. 상기 몰% 내에 포함되면 안정적으로 가교결합에 의한 알긴산 비드의 제조가 가능하다.
- [0031] 상기 비정질 금속-유기 골격체는, 상기 알긴산 비드의 부분적 가수분해에 의해서 비정질화가 진행되면서, 열에너지에 의해 상기 금속과 유기 리간드가 결합하여 형성된다.
- [0032] 상기 유기 리간드는, 상기 금속과 결합하여 비정질 구조의 금속-유기 골격체를 형성하는 것으로, 유기 인산염이며, 바람직하게는 4,4' - N,N'-비스피페리디닐비스(메틸렌포스포네이트) (4,4' - N,N'-piperidinylbis(methylenephosphonate))이다.
- [0033] 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 금속 이온이 고정된 비정질 알긴산 비드에서 다양한 비정질 구조 (amorphous structure)를 갖는 금속-유기 골격체를 합성하여 형성된 것이며, 상기 금속-유기 골격체의 합성 정도에 따라 특정 금속에 대한 선택성 (또는, 흡착 결합력에 의한 선택도)를 조절할 수 있다. 즉, 이는 비정질 구조 변화에 따라 이온의 흡착 특성이 변화되고, 알긴산에 미리 고정된 (preconfined) 금속의 반발력에 기반하여 낮은 흡착 친화도를 갖는 이온들에 대해 높은 흡착 성능을 갖거나 반면에, 높은 흡착 친화도와 큰 전자가 갖는 이온들에 대하여 낮은 흡착 성능을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 비정질 구조가 수화 에너지가 낮은 이온과 간섭을 일으켜 수화 상태의 이온을 탈수시키고, 수화 에너지 큰 이온을 흡착할 수 있다. 예를 들어, 이러한 특성을 이용하여, 수용액, 염수 또는 해수 내에서 수화된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 금속 이온 간의 선택적 흡착에 따른 분리 및 회수에 이용될 수 있다. 보다 구체적으로 리튬 이온의 분리 및 회수에 이용될 수 있다.
- [0034] 예를 들어, 도 1을 참조하면, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다양한 비정질 구조를 갖는 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 제조 공정을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1에서 자유롭게 움직일 수 있는 알루미늄 이온을 알긴산을 이용하여 미리 고정 (preconfined)시켜 비정질 구조를 갖는 알긴산 비드를 형성하고, 비정질 구조의 알긴산 네트워크에 고정되어진 알루미늄은 인산염 유기 리간드 (phosphonate organic ligand)와 반응하여 비정질 구조의 인산염 금속-유기 골격체 (phosphonate metal-organic framework, pMOF)로 합성된다. 이는 금속-알긴산의 부분적 가수분해를 통해 비정질화가 진행되면서 열에너지에 의해 상기 금속과 인산염 유기 리간드가 결합되는, 인산염 금속-유기 골격체가 합성된 알긴산 비드 (pMOF@Alg(Al))는 다양한 비정질 구조를 갖게된다.
- [0035] 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 알긴산에 미리 고정된 (preconfined) 알루미늄의 반발력에 기반하여 높은 흡착 친화성 (adsorption affinity)을 갖거나, 높은 원자가 (valence)를 갖는 이온을 배제 (rejection)시켜, 상대적으로 낮은 흡착 친화성을 갖는 리튬을 효과적으로 흡착 (adsorption)할 수 있다. 뿐만 아니라, 알긴산 비드에 pMOF를 충분히 합성시킴으로써 pMOF의 비정질 구조와 수화 에너지 (hydration energy)가 낮은 리튬과 큰 간섭 (intervention)을 일으킬 수 있다. 이러한 간섭을 통해 리튬 이온을 선택적으로 탈수

(dehydration)시킴으로써 알루미늄에 대한 반발력을 크게 높여 이를 효과적으로 배제시키고, 리튬 이외에 수화 에너지가 높은 불순물들을 효과적으로 흡착할 수 있다. 예를 들어, 도 2를 참조하면, 상기 합성된 pMOF가 조금 합성되면, 알긴산의 3차원 네트워크에 기반하여 높은 원자가를 갖는 이온의 흡착을 방해하는 반면 낮은 흡착 친화도를 갖는 이온의 흡착을 촉진시킨다. 반면에, 반응 시간을 길게 하여 pMOF의 합성이 충분하게 이루어지면, 비정질 구조의 pMOF는 낮은 수화에너지를 갖는 알칼리 금속 이온과 둘러싸인 물분자와 간섭하여 탈수시킴으로써 알루미늄의 강한 반발작용으로 이온을 배제시킨다. 반면에, pMOF의 강한 인력에 의해 높은 수화에너지를 갖는 알칼리 토금속 이온은 수화된 이온 상태로 효과적으로 흡착된다.

- [0036] 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체는, 하나 이상의 금속 이온(리튬 이온 제외)에 대한 리튬 이온의 선택비가 5 이상; 10 이상; 또는 100 이상일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 복합체를 포함하는 멤브레인을 제공할 수 있다. 상기 멤브레인은, 수용액, 염수 또는 해수 내에서 특정 금속을 분리 및 회수하기 위한 것이다. 예를 들어, 상기 멤브레인은, 리튬 이외에 수화 에너지가 높은 불순물들을 효과적으로 흡착할 수 있을 뿐만 아니라, 전기투석 (electrodialysis)과 같은 방법을 이용하여 리튬을 빠르게 분리해낼 수 있다.
- [0038] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라, 낮은 수화 에너지를 갖는 리튬의 탈수 작용을 이용한 멤브레인 형태의 리튬 회수 방법에 대한 계략도를 나타낸 것으로, 높은 수화에너지를 갖는 알칼리 토금속 이온은 멤브레인을 통과할 때 강한 인력에 기인하여 저항이 커져서 잘 통과하지 못한다. 반면에 낮은 수화에너지를 갖는 리튬 이온은 멤브레인을 통과할 때 탈수되어 잘 흡착되지 못하고 빠르게 분리시킬 수 있다. 이러한 pMOF@Alg(Al)가 가진 이러한 메커니즘을 활용하면 리튬을 제외한 불순물들을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 멤브레인 과 전기투석법으로 탈수된 리튬 이온만을 선택적으로 투과시켜 높은 회수율로 리튬을 추출할 수 있다. 이는 기존의 염수 또는 해수로부터 리튬 추출방식과는 다른 새로운 메커니즘으로 불순물이 들어있는 염수로부터 리튬을 효과적으로 회수할 수 있다.
- [0039] 본 발명은, 본 발명에 의한 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 금속 및 알긴산의 가교결합에 의한 금속-알긴산을 포함하는 비정질 알긴산 비드 수화겔을 제조하는 단계; 알긴산 비드 수화겔을 건조하는 단계; 및 건조된 알긴산 비드와 유기 리간드를 반응시켜 비정질 금속-유기 골격체를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 비정질 알긴산 비드 수화겔을 제조하는 단계는, 금속염과 알긴산을 혼합하여 반응시켜 비정질 알긴산 비드 수화겔을 형성한다. 상기 금속은 1~10% (g/ml)의 수용액으로 준비하고, 상기 알긴산은 1~10% (g/mL)의 수용액으로 준비한 후 두 용액을 드롭 방식으로 반응시킨다.
- [0041] 상기 알긴산 비드 수화겔을 건조하는 단계는, 상온 내지 50 °C 온도에서 1시간 내지 100 시간 동안 건조할 수 있다. 상기 금속-알긴산을 포함하는 비정질 알긴산 비드는, 1가 양이온 및 Mg³⁺와 같은 비가교 (non-cross linking) 이온 중 적어도 하나에 의해서 분해되지 않는다.
- [0042] 상기 비정질 금속-유기 골격체를 합성하는 단계는, pH 6 내지 8의 유기 리간드 수용액 내에 상기 알긴산 비드를 담그고, 예를 들어, 상기 유기 리간드는, 상기 비정질 알긴산 비드 중 0.642 mg/ml로 알긴산 비드 내에 투입되고, 10 mg/ml 이내로 포함되면 분해되지 않고 금속-유기 골격체를 형성할 수 있다. 또한, 50 °C 내지 100 °C; 또는 60 °C 내지 100 °C의 온도에서 1 시간 이상; 1 내지 100 시간; 또는 10 시간 내지 50 시간 동안 합성이 이루어질 수 있다. 상기 온도 및 시간에 의해서 복합체의 비정질 구조에 영향을 주고, 금속 이온에 대한 금속 이온의 친화력이 조절될 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 시간을 24 시간 이내일 경우에, 리튬 이온을 효과적으로 흡착할 수 있고, 24 시간 이상(또는, 초과)일 경우에, 리튬 이온을 효과적으로 탈수시키기 시작하면서 배제가 발생할 수 있다.
- [0044] 본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용한 금속 이온의 분리 및 회수 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체와 해수 또는 염수를 접촉시키는 단계; 및 접촉시키는 단계 이후에 금속 이온을 회수하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 금속-유기 골격체의 합성 정도에 따라 특정 금속에 대한 흡착 결합력에 의한 선택도가 조절되고, 이는 특정 금속을 강하게 흡착하거나 수화 에너지가 낮은 이온과 간섭을 일으켜 수화 상태의 이온을 탈수시켜 배제시킬 수 있다. 이는 용액 내에서 특정 금속을 강하게 흡착하거나 또는 상기 금속을 제외한 나머지 불순물을 흡착하여 상기 금속을 분리(또는, 추출)하여 회수할 수 있다. 상기 금속 이온을 회수하는 단계는, 흡착된 금속 또는

접촉 공정 이후에 불순물이 제거된 용액 내에서 금속을 회수할 수 있다.

[0046] 본 발명은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 이용하여 해수 또는 염수 내 이온의 분리 및 회수 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 방법은, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체와 해수 또는 염수를 접촉시키는 단계; 및 접촉시키는 단계 이후에 금속 이온을 회수하는 단계; 를 포함할 수 있다. 상기 금속 이온을 회수하는 단계는, 상기 복합체에 흡착된 금속 이온을 회수하거나 또는 상기 해수 또는 염수 내에서 잔존하는 금속 이온을 회수하는 것이며, 이는 수화 에너지가 높은 불순물들을 효과적으로 흡착할 수 있을 뿐만 아니라, 금속-유기 골격체/알긴산 비드 복합체를 포함하는 멤브레인 형태로 제작하여 전기투석 (electrodialysis)과 같은 방법을 이용하여 리튬을 빠르게 분리해낼 수 있다..

[0047] <재료의 준비>

[0048] 본 발명에서 사용된 aluminum chloride hexahydrate, lithium chloride, piperazine와 phosphorous acid는 독일 Merck로부터 구입하였다. Copper sulfate pentahydrate, sodium chloride, potassium chloride, anhydrous magnesium chloride, hydrochloric acid (2N)와 sodium hydroxide (1N)는 한국 삼전화학으로부터 구입하였다. Concentrated hydrochloric acid는 일본 Matsunoen Chemicals으로부터 구입하였다. 세 가지의 M/G ratio (mannuronic acid/guluronic acid)를 갖는 정제된 sodium alginates는 일본 KIMICA로부터 구입하였다.

[0049] **제조 예 1: N,N'-piperazinebis(methylenephosphonic acid)의 제조**

[0050] N,N'-피페라진비스(메틸렌포스포산)(N,N'-piperazinebis(methylenephosphonic acid) (phosphonate organic ligand)은 Mannich 반응을 통해 합성하였다. 피페라진 (Piperazine)과 아인산(phosphorous acid)을 증류수와 concentrated HCl에 용해시킨다. 용해된 혼합물을 환류시키면서 포름알데히드(formaldehyde)를 혼합물에 드롭 방식 (dropwise)으로 천천히 떨어뜨린다. 반응이 끝난 후 하얀 파우더의 N,N'-piperazinebis(methylenephosphonic acid)을 얻을 수 있다.

[0052] **제조 예 2: 알긴산 비드 (normal Alg(A1))의 제조**

[0053] 알긴산 나트륨 용액을 AlCl₃ 수용액에 드롭 방식으로 떨어뜨려 알긴산 수화겔 (hydrogel)을 제작한다. 이후, 상온에서 건조시켜 normal Alg(A1)을 제작한다. 본 발명에서 사용된 normal Alg(A1)은 Al³⁺의 강한 결합력에 기인해 Li⁺ 및 Na⁺등과 같은 1가 양이온, non-crosslinking 이온인 Mg²⁺에 분해반응이 나타나지 않는다.

[0054] **실시예 1: 인산염 금속-유기 골격체 (pMOF)가 합성된 알긴산 비드 (pMOF@Alg(A1))의 제조**

[0055] Normal Alg(A1)을 pH가 7인 phosphonate organic ligandwater 용액에 담근다. 이후, 80 °C, 90 °C와 100 °C에 24 h 및 48 h, 그리고 85 °C에서 48 h 동안 반응시켜 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1) 내부에 phosphonate MOF (pMOF)를 합성시킨다. 이때, pMOF가 합성된 알긴산 비드는 pMOF@Alg(A1)-XT (X는 온도)로 명명하였다. 뿐만 아니라, NaOH와 HCl을 ligandwater 용액에 떨어뜨려 pH를 조절하고 90 °C에서 24 h 동안 합성시켜 높은 M/G ratio 와 낮은 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1) 내부에 pMOF를 합성시킨다. 본 발명의 비정질 구조를 갖는 MOF 제작방식은 용액 내에서 자유롭게 움직일 수 있는 금속 이온에 기반하여 제작하는 결정성 MOF와는 다르게, 비정질 구조를 갖는 normal Alg(A1) 내부에 미리 고정된 (preconfined) Al³⁺ 이온을 따라 비정질 구조의 pMOF가 자랄 수 있게 하였다 (도 1). 이때, 열에너지에 의한 부분적 가수 분해를 통해 다양한 형태의 비정질 구조를 갖는 pMOF@Alg(A1)를 제작할 수 있다.

[0056] **실험 예 1: Normal Alg(A1)과 pMOF@Alg(A1)의 구조적 특성 비교**

[0057] 도 4는 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1) 및 80 °C, 90 °C 와 100 °C의 반응온도에 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)의 광학 영상, SEM (scanning electron microscopy) 영상 및 PXRD (powder X-ray diffraction) 패턴을 나타낸다. Normal Alg(A1)은 하얀 색상에 꽃잎과 같은 구조를 갖고 있다 (도 4의 a, b). PXRD 패턴은 2θ ≈ 7.9° - 13.5° , 13.5° - 32.7° 와 32.7° -48.5° 에서 넓게 분산된 (diffuse) peaks과 강한 Bragg peaks을 가진다. 여기서, 강한 Bragg peaks은 알긴산이 Al³⁺ 이온과 egg-box 구조를 이루며 결합함에 따라 나타난 결정 구조이다. 반면, 반응 온도를 증가시킴에 따라 pMOF@Alg(A1)의 색상은 더욱 짙어 지고, 꽃잎 형상이 조밀해지며, 다양한 형상의 비정질 구조가 만들어짐을 확인할 수 있다 (도 4의 d-1). 80 °C에서 합성된 pMOF@Alg(A1)-80T는 41.5° -47.4° 에서 낮은 diffuse peak과 7.2° -26.0° 및 29.8° -38.2° 에서 높은 diffuse peaks이 나타났다 (도 4의 f). 반면, pMOF@Alg(A1)-90T의 PXRD 패턴은 첫번째 broad diffraction peak

의 앞쪽 14° 근처에서 peak의 크기가 다소 증가하였다 (도 4의 i). 뿐만 아니라, 29.8° -38.2° 에서의 peak이 사라지고, 24.2° -32.3° 에서의 peak이 새롭게 나타났다. pMOF@Alg(A1)-100T의 PXRD 패턴은 10° 부근에서 peak의 크기가 크게 증가하였다 (도 4의 l). 또한, 전체적인 패턴은 pMOF@Alg(A1)-90T와 유사하며, 중간 영역의 broad peak는 급격하게 상승하였다. 이러한 결과는 열에너지에 의해 기존에 미리 고정된 알루미늄알긴산 네트워크 (Al³⁺ alginate coordination)가 급격하게 변화하여 다양한 형태의 비정질 구조가 형성될 수 있음을 보여준다.

[0058] 실험 예 2: M/G ratio에 따른 pMOF@Alg(A1)의 구조적 차이

[0059] 도 5는 높은 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(A1)의 구조적 특성을 나타낸다. 높은 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1)은 Al³⁺ 이온과 결합할 수 있는 알긴산 체인 (alginate chain)의 수가 적기 때문에 느슨한 구조의 알긴산 네트워크를 갖는다 (도 5의 a). 이는 pMOF가 합성됨에 따라 pMOF의 Al³⁺ - phosphonate organic ligand complexes가 형성된 pMOF@Alg(A1)의 비정질 구조도 느슨한 구조의 네트워크를 갖게 된다. 이러한 구조적 특성은 PXRD 패턴으로부터 확인할 수 있다. 먼저 normal Alg(A1)의 PXRD 패턴은 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1)과 구조가 거의 동일하였다 (도 4의 c, 도 5의 b). 이후, 합성 pH를 변화시키며 90 °C에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)은 pH의 크기에 상관없이 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(A1)-90T와 거의 유사한 구조를 보여준다 (도 4의 i, 도 5의 b). 하지만, 9.4° -12.6° 영역에서의 앞쪽 broad peak은 다소 평평한 형태를 가진다. 이것은 pMOF@Alg(A1)-80T의 앞쪽 broad peak과 다소 유사한 것으로 보여 진다 (도 4의 f, 도 5의 b).

[0060] 반면, 도 6은 낮은 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(A1)의 구조적 특성을 보여준다. 낮은 M/G ratio는 많은 수의 알긴산 체인이 Al³⁺ 이온과 결합할 수 있기 때문에, 뻣뻣한 알긴산 네트워크를 갖는다 (도 6의 a). 이에 따라, pMOF@Alg(A1)로 하여금 뻣뻣한 구조의 네트워크를 갖게 할 수 있다. 낮은 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1)은 높거나 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 normal Alg(A1)와 구조가 거의 동일함을 보여준다 (도 4의 c, 도 5의 b, 도 6의 b). 이것은 알긴산 비드의 비정질 및 결정성 구조는 M/G ratio 및 molecular weight에 거의 영향을 받지 않기 때문이다. 이후, 합성 pH의 크기를 변화시키면서 90 °C에서 합성시킨 pMOF@Alg(A1)의 PXRD 패턴은 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(A1)-90T와 전반적으로 유사하다 (도 4의 i, 도 6의 b). 하지만, 25° -30° 영역에서 작은 broad peaks이 생성되는데, 이것은 중간 크기의 M/G ratio를 갖는 pMOF@Alg(A1)-100T와 유사함을 보여준다 (도 4의 l, 도 6의 b). 이러한 결과는 열에너지에 의해 Al³⁺ alginate coordination의 구조가 급격하게 변화하고, pMOF@Alg(A1)의 비정질 구조의 전체 네트워크가 느슨하거나 뻣뻣하게 형성됨을 보여준다. 뿐만 아니라, 비정질 구조는 pH 변화에는 거의 영향을 받지 않는 반면, 반응 온도와 알긴산 비드의 본질적 특성인 알긴산 네트워크에 의해 결정되어짐을 보여준다. 반응 온도에 따라 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)의 PXRD 패턴은 pMOF의 합성 여부를 뚜렷하게 보여준다 (도 7). pMOF 합성은 10° 에서 diffuse peak을 발달시킨다. Diffuse peak의 발달은 무작위적으로 정렬된 기다란 체인 형태의 물질이 형성됨에 따라 비정질 구조를 이루기 때문이다. 따라서, pMOF의 Al³⁺ phosphonate organic ligand complexes는 비정질 구조를 갖는 Al³⁺ alginate crosslinks와 비슷하게 형성되어 있음을 보여준다. 또한, 21° 에 위치한 diffuse peak이 반응온도 증가에 따라 오른쪽으로 이동함을 확인할 수 있다. 이것은 기존 Al³⁺ alginate crosslinks의 구조적 배열이 pMOF가 합성됨에 따라 재배열되고 있음을 보여준다. Solid-state 27Al NMR 결과는 8.8 ppm에서 pMOF의 coordination이 새롭게 생성됨을 확인할 수 있다 (도 8). 이것은 기존 Al³⁺ alginate crosslinks와는 다른 coordination을 가지고 결합함을 보여준다. 또한, 기존 -1 ppm에 위치한 신호가 높은 주파수 영역으로 넓어지는 것은 A¹³⁺ alginate crosslinks가 구조적으로 재배열되고 있음을 나타낸다.

[0061] 실험 예 3: 부분적 가수분해를 통한 알긴산 비드의 비정질화

[0062] 도 9는 normal Alg(A1)과 pMOF@Alg(A1)의 TEM(transmission electron microscopy) 영상을 보여준다. Normal Alg(A1)의 고해상도 TEM (HRTEM) 영상은 egg-box 구조가 형성됨에 따라 다결정질 구조를 가짐을 보여준다 (도 9의 a). 또한, 이를 확대시켜보면, 결정질 구조가 0.17 nm의 격자 간격으로 배열되어 있음을 알 수 있다 (도 9의 b). 반면에 pMOF@Alg(A1)의 HRTEM 영상은 결정 구조가 완전히 사라졌음을 보여준다 (도 9의 c). 이것은 열에너지에 의해 알긴산 비드가 부분적으로 가수분해되어 글리코시드 결합 (glycosidic linkage)이 끊겨 비정질화가 되었음을 나타낸다. 알긴산 비드가 들어있는 유기 용매의 색상이 합성 과정 중 열에너지에 의해 변화함을 통해

알긴산이 부분적으로 가수분해되어 용해되었음을 알 수 있다 (도 10). 이러한 가수분해 도중에 phosphonate organic ligand가 알긴산에 의해 미리 고정된 Al^{3+} 이온과 결합함으로써 pMOF가 형성되고, 반응온도에 따라 다양한 형태의 비정질 구조를 생성시킬 수 있다. TEM 및 TEM/energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 영상은 pMOF 합성 전후의 구조적 차이와 함께 원소의 분포 차이를 보여준다 (도 9의 df). Normal Alg(Al)의 TEM 영상과의 비교를 통해, pMOF@Alg(Al) 내부에 meso-scale의 pores가 생성되었음을 확인할 수 있다 (도 9의 d, e). 또한, 도 9의 d, e의 TEM/EDS 영상의 grayscale intensity를 계산하여 aluminum, oxygen과 phosphorus 원소들의 상대적인 크기를 비교하였을 때, pMOF 합성에 따라 가수분해에 기인하여 aluminum과 oxygen의 양이 상대적으로 감소하였음을 보여준다 (도 9의 f). 반면, pMOF 합성에 따라 phosphorus 원소는 상대적으로 증가하였다. 이것은 결정 구조의 생성 없이 비정질 구조가 균일하게 합성되었음을 나타낸다. 이러한 결과와 유사하게, solid-state ^{31}P NMR 결과는 pMOF 합성에 따라 phosphorus 원소가 생성되었음을 보여준다 (도 11).

[0063] 도 12는 pMOF 합성에 따른 Fourier transform infrared (FTIR)의 결과를 보여준다.

[0064] pMOF@Alg(Al)의 chemical 영상은 광학 영상을 기반으로 하여 semi-normal Alg(Al)의 주요 작용기 범위인 $1042.1-990.8\text{ cm}^{-1}$ 와 pMOF@Alg(Al)의 주요 작용기 범위인 $1216.8-1111.0\text{ cm}^{-1}$ 구간을 적분하여 각각 나타내었다 (도 12의 a-c). 이때, semi-normal Alg(Al)은 pMOF@Alg(Al)가 약하게 비정질화된 부분으로, pMOF@Alg(Al)와 동시에 존재한다. Semi-normal Alg(Al)의 FTIR 결과에서 1020 cm^{-1} 에서 강한 band peak이 나타난다 (도 12의 d). 이것은 글리코시딕 결합의 CO bond가 stretching vibration을 통해 나타난 결과이다. 그리고, 1388 cm^{-1} 에서의 band peak은 carboxylate COO group의 symmetric stretching과 함께 COH group의 deformational vibration으로 나타난 것이다. 반면에, pMOF@Alg(Al)은 semi-normal Alg(Al)과 비교하여 peaks이 넓어짐을 알 수 있다 (도 12e). 뿐만 아니라, pMOF 합성으로 인해 $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ 구간에서 POH의 stretching vibration이 나타난다. Semi-normal Alg(Al)에서 보인 1020 cm^{-1} 의 peak intensity는 감소하였는데, 이것은 알긴산의 부분적인 가수분해로 인해 글리코시딕 결합이 끊어짐에 따라 나타난 것으로 보인다. 특히적으로, pMOF 합성은 특정 영역에 주로 분포하고 있음을 알 수 있다 (도 12의 c). 이는 무작위적으로 결합된 Al^{3+} +alginate coordination 내에서 특정 영역에 phosphonate organic ligand가 효과적으로 결합하고 있음을 나타낸다. 이와는 대조적으로, 반응온도에 따른 pMOF@Alg(Al)의 average FTIR 결과는 큰 차이를 보이지 않는다 (도 13).

[0065] **실험 예 4: pMOF@Alg(Al)를 이용한 리튬 회수 실험**

[0066] 도 14의 a는 반응 온도에 따라 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)가 가진 $1,000\text{ ppm Li}^+$ 및 Mg^{2+} 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다. pMOF@Alg(Al)-80T의 리튬에 대한 흡착 성능은 0.397 mmol/g 에서 0.447 mmol/g 으로, 마그네슘에 대한 흡착 성능은 0.007 mmol/g 에서 0.026 mmol/g 으로 증가하였다. 이것은 비정질화 과정 중에 meso-scale의 pores가 생기면서 비표면적이 증가하여 많은 양의 이온을 흡착하는 것으로 보인다. pMOF@Alg(Al)-90T의 리튬에 대한 흡착 성능은 0.457 mmol/g 으로 지속적으로 증가하는 반면, 마그네슘에 대한 흡착 성능은 0.005 mmol/g 으로 감소하였다. 이것은 특정 비정질 구조가 3가 이온인 알루미늄이 마그네슘에 대해 강한 척력을 작용하여, 마그네슘이 잘 흡착할 수 없게 한다. 더욱 뾰뾰한 알긴산 네트워크를 가지는 pMOF@Alg(Al)-100T는 리튬에 대한 반발력을 증가시켜 흡착 성능이 0.284 mmol/g 로 다소 감소하였다. 반면에 마그네슘에 대한 흡착 성능은 0.022 mmol/g 으로 약간 증가하였는데, 이는 비정질 구조가 변화함에 따라 미리 고정된 알루미늄이 마그네슘에 적게 영향을 미치기 때문으로 보인다. 이러한 결과는 알긴산의 특정 비정질 구조가 리튬 또는 마그네슘 이온의 흡착을 촉진시키거나 억제시킬 수 있다는 사실을 보여준다.

[0067] 도 14의 b는 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)-90T가 가진 $1,000\text{ ppm Li}^+$, Na^+ , K^+ 및 Mg^{2+} 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다. Li^+ , Na^+ , K^+ 및 Mg^{2+} 의 수화 상태의 이온 크기는 각각 0.38 , 0.36 , 0.33 , 0.43 nm 이며, 같은 전자가 (valence)를 가질 때 이온 크기가 감소할수록 흡착 친화도 (adsorption affinity)는 증가하는 것으로 알려져 있다. 이때, 일반적으로 Li^+ 보다 큰 adsorption affinity를 갖는 Na^+ 와 K^+ 의 흡착 성능은 각각 0.168 , 0.111 mmol/g 으로 나타났다. 반면, Li^+ 의 흡착 성능은 0.457 mmol/g 이다. 뿐만 아니라, 2가 양이온인 마그네슘은 매우 높은 adsorption affinity를 갖지만, pMOF@Alg(Al)-90T는 마그네슘에 대해 0.022 mmol/g 의 매우 낮은 흡착 성능을 보여주고 있다. 이러한 결과는 기존에 알려진 것과는 반대로 adsorption affinity가 낮은 이온일수록 효과적으로 흡착할 수 있음을 나타낸다. 도 15는, 반응 온도에 따라

24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)가 가진 500 ppm Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다. 흥미롭게도, 1,000 ppm의 Mg²⁺ 단일 이온용액에 대한 흡착 성능과 비교하였을 때, 상대적으로 높은 흡착 성능을 가짐을 확인할 수 있다. 이것은 일반적으로 평형 농도가 증가함에 따라 흡착 성능이 증가하는 기존의 adsorption isotherm과는 반대되는 현상이다. 이러한 현상은 다성분 혼합물에서도 유사하게 나타남을 확인하였다 (도 16). 먼저, 500 ppm의 Li⁺과 200 ppm의 Mg²⁺가 섞여 있는 이원 혼합물의 흡착 성능은 단일 이온용액에 대한 흡착 성능과 비교하여 크게 감소하였다 (도 16의 a). 이는 Li⁺과 Mg²⁺가 서로 경쟁적으로 흡착함에 따라 나타난 것으로 보인다. 반면, 1,000 ppm의 Li⁺, Na⁺ 및 K⁺와 500 ppm의 Mg²⁺가 섞여 있는 다성분 혼합물에 대한 이온 흡착 특성은 많은 양의 불순물이 들어있음에도 불구하고 리튬의 흡착 성능이 증가하였다 (도 16의 b). 이러한 결과들을 바탕으로 pMOF@Alg(A1)-90T에 대한 리튬 선택성 Li⁺/Mg²⁺를 계산하여 표 1에 비교하여 나타내었다.

[0068]

표 1은, 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)-90T의 리튬 선택성 (Li+/Mg2+) 비교한 90 °C에서 24 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)-90T의 단일 이온 용액, 이원혼합물 및 다성분 혼합물에 대한 리튬 선택성을 비교하여 나타낸다.

표 1

Case	1	2	3	4
리튬 선택성	5.154	93.30	3.090	4.143

Case 1. Single-component solution, containing 1,000 ppm for Li⁺ and 500 ppm for Mg²⁺

Case 2. Single-component solution, containing 1,000 ppm for Li⁺ and 1,000 ppm for Mg²⁺

Case 3. Binary mixture, containing 500 ppm for Li⁺ and 200 ppm for Mg²⁺

Case 4. Multi-component mixture, containing 1,000 ppm for Li⁺, Na⁺, and K⁺ and 500 ppm for Mg²⁺

[0069]

[0070]

표 1을 살펴보면, Mg²⁺의 농도가 증가함에 따라 흡착 성능이 크게 감소하여, 리튬 선택성이 크게 증가하였음을 보여준다. 뿐만 아니라, 리튬과 불순물이 같이 존재하더라도 리튬 선택성은 감소하지 않고 지속적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 고농도의 불순물이 들어있는 상황에서 리튬을 효과적으로 회수할 수 있는 가능성을 보여준다. 이러한 비이상적인 현상은 2차원 전하를 갖는 표면에서 나타나는 기존의 흡착 특성과는 다르게 양의 전하를 갖는 알루미늄과 음의 작용기를 갖는 알긴산이 복잡한 3차원 네트워크 구조로 이루어져 있기 때문으로 보인다. 도 17은, 반응 온도에 따라 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(A1)가 가진 1,000 ppm Li⁺과 Mg²⁺ 단일 용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다. 반응 시간을 길게 함으로써 pMOF의 Al³⁺ phosphonate organic ligand complexes의 형성을 촉진시키고, 전체적인 네트워크를 더욱 뻗뻗하게 만든다. 24 h 동안 반응시킨 pMOF@Alg(A1)와 비교할 때, pMOF@Alg(A1)-80T, 85T, 90T의 Li⁺에 대한 흡착 성능은 각각 0.664 mmol/g, 0.455 mmol/g, 0.582 mmol/g으로 약간 증가하였다. 반면, Mg²⁺에 대한 흡착 성능은 0.323, 0.303, 0.309 mmol/g으로 매우 크게 증가하였다. 특히적으로, pMOF@Alg(A1)-85T에서의 Li⁺에 대한 흡착 성능은 크게 감소하였다. 이것은 리튬과 마그네슘이 더 이상 같은 상태로 존재하지 않고 리튬은 탈수된 상태로, 마그네슘은 수화된 상태로 존재하기 때문에 나타나는 현상이다. 만약, 이들 두 양이온이 같은 상태로 존재한다면, 이들의 크기가 유사하기 때문에 1가 양이온인 Li⁺이 반발할 때 2가 양이온인 Mg²⁺도 같이 반발하여야 한다. 하지만, 본 연구 결과는 수화에너지가 높은 Mg²⁺은 여전히 수화 상태로 존재하여 Al³⁺ phosphonate organic ligand complexes의 강한 인력에 의해 효과적으로 흡착하는 것으로 보여진다. 반면에 pMOF의 영향이 지배적으로 변하게 됨에 따라 수화에너지가 낮은 Li⁺ 이온은 Al³⁺phosphonate organic ligand complexes의 비정질 구조에 의해 크게 간섭을 받게 된다. 이로 인해 Li⁺ 이온을 둘러싸고 있는 물분자가 떨어져 나가게 되고, Li⁺ 이온은 매우 작은 크기로 존재하게 된다.

이때, 탈수된 Li^+ 이온은 알긴산에 흡착되기 위해 매우 가까이 접근하게 되는데, 알긴산 주위를 감싸고 있는 3가 양이온인 알루미늄에 의해 강하게 반발하게 된다.

[0071] 도 18은, 반응 온도에 따라 48 h 동안 합성시킨 pMOF@Alg(Al)가 가진 500 ppm Mg^{2+} 단일 이온용액에 대한 이온 흡착 특성을 보여준다. 앞선 결과와 마찬가지로 1,000 ppm에서의 흡착 성능보다 상대적으로 낮은 농도에서 흡착 성능이 큼을 알 수 있다.

[0072] 이러한 결과를 통해 충분히 합성된 pMOF는 수화 에너지가 높은 마그네슘을 효과적으로 흡착할 수 있지만, 알긴산 비드의 본질적인 특성인 3차원 네트워크는 pMOF의 합성과 상관없이 높은 흡착 친화도를 갖거나 높은 전하를 갖는 이온에 대해 많은 양이 존재할수록 큰 반발력을 가짐을 알 수 있다.

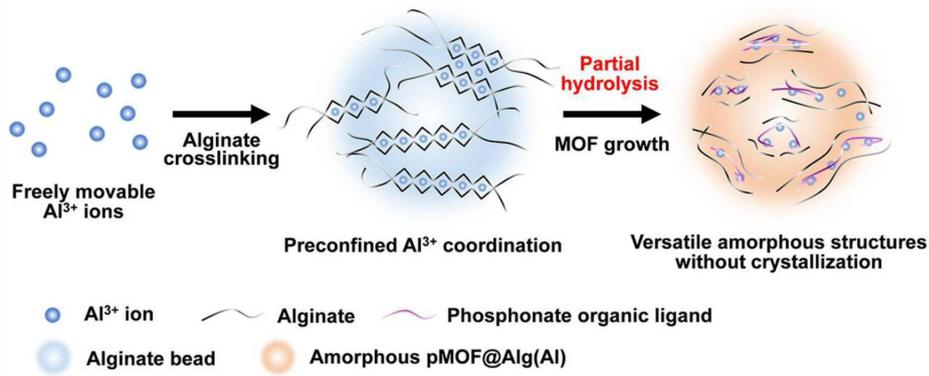
[0073] 이러한 흡착 특성은, 앞서 설명한 도 2의 pMOF@Alg(Al)의 흡착 메커니즘으로 설명할 수 있다. 초기 pMOF@Alg(Al)는 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes가 적게 합성되었기 때문에, Al^{3+} alginate crosslinks에 의한 흡착이 지배적으로 나타난다. 이때 3차원 알긴산 네트워크는 높은 전하를 갖는 2가 양이온인 알칼리 토금속에 대해 큰 반발력을 가하여, 1가 양이온인 알칼리 금속을 효과적으로 흡착할 수 있다. 반면에 반응시간을 길게하면 많은 양의 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes들이 합성됨에 따라 반대의 흡착특성이 나타남을 보여준다. 낮은 수화에너지를 갖는 알칼리 금속은 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes의 비정질 구조에 의해 크게 간섭 받게 되고, 탈수된 형태로 존재하여 흡착되지 못하고 크게 반발 되어진다. 반면, 높은 수화에너지를 갖는 알칼리 토금속은 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes의 강한 음의 작용기에 의해 효과적으로 흡착되어진다. 이러한 특성을 이용하면 리튬을 제외한 불순물을 선택적으로 제거할 수 있다. 뿐만 아니라, 도 3과 같이 멤브레인 형태로 제작하여 전기투석과 같은 추출방법을 활용한다면 수화 에너지가 낮은 리튬 이온을 선택적으로 탈수시킴으로써 매우 빠르게 분리해 낼 수 있을 것으로 보인다.

[0074] 본 발명은, 합성된 pMOF@Alg(Al)는 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes의 합성 정도에 따라 리튬 선택성을 조절할 수 있다. 즉, 낮은 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes의 합성 정도를 갖는 pMOF@Alg(Al)는 비정질 구조를 적절히 조절하여 리튬에 대한 높은 흡착 성능을 가질 수 있다. 뿐만 아니라, 상대적으로 높은 흡수 친화도(adsorption affinity)를 갖거나 높은 전하를 갖는 양이온이 불순물로 존재하더라도 고농도 염수에서 리튬을 효과적으로 회수할 수 있다. 반면에, 높은 Al^{3+} phosphonate organic ligand complexes의 합성 정도를 갖는 pMOF@Alg(Al)는 수화 에너지의 크기에 따라 낮은 수화에너지를 갖는 리튬을 탈수시켜 배제시키고, 수화 에너지가 큰 마그네슘은 효과적으로 흡착할 수 있다. 이러한 pMOF@Alg(Al)가 가진 이러한 메커니즘을 활용하면 리튬을 제외한 불순물들을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 멤브레인으로 제작하여 전기투석법으로 탈수된 리튬 이온만을 선택적으로 투과시켜 높은 회수율로 리튬을 추출할 수 있다. 이러한 새로운 개념의 리튬 회수 메커니즘에 기반으로 한 이러한 특허 기술은 리튬을 염수로부터 안정적으로 확보할 수 있는 리튬 추출 및 회수 방법 및 이를 이용한 시스템을 제공할 수 있다.

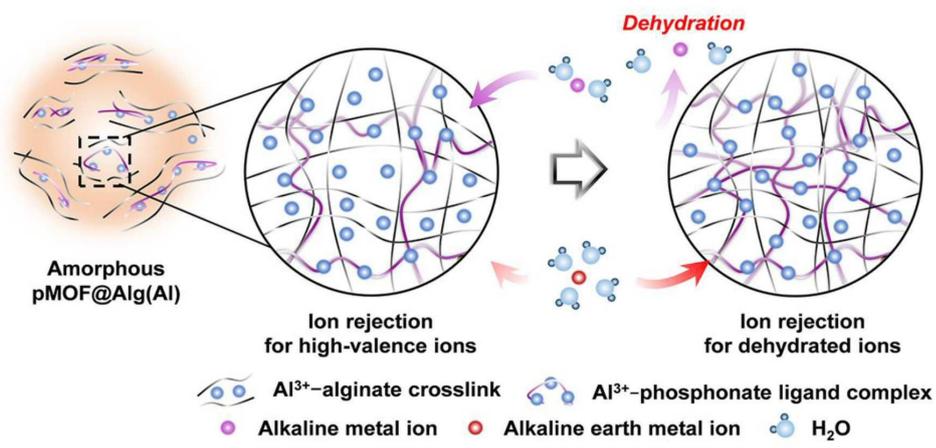
[0075] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

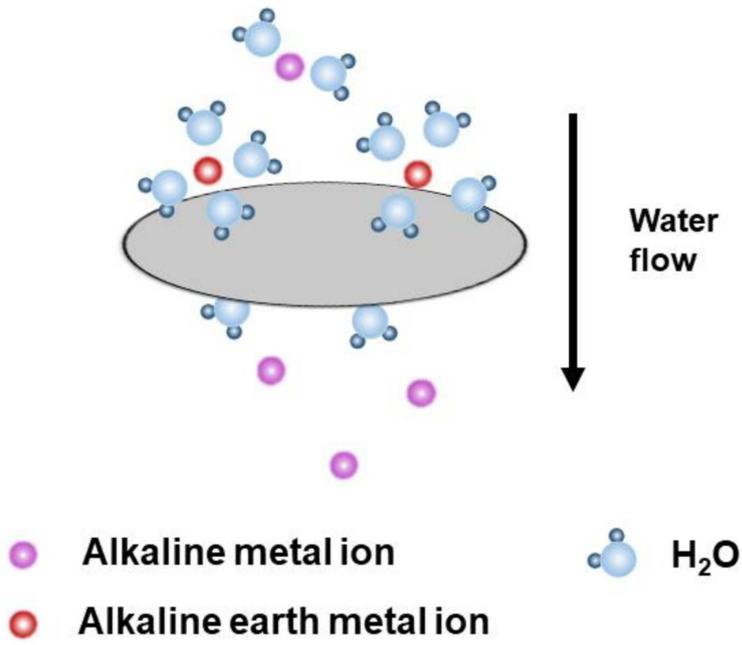
도면1



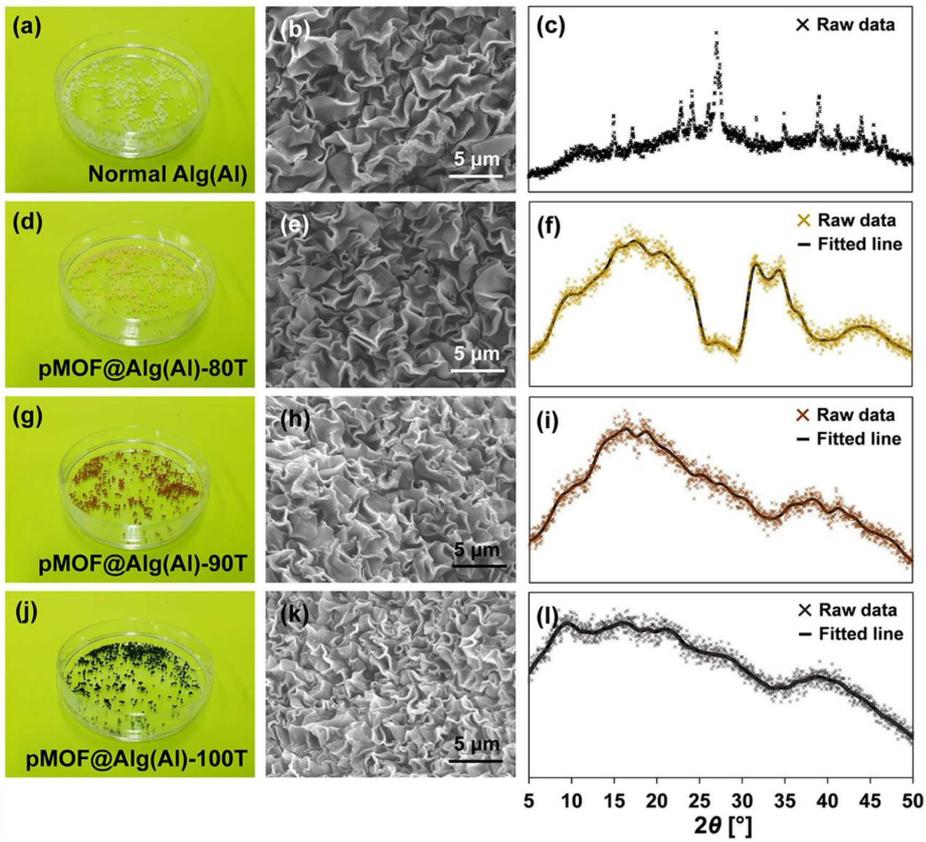
도면2



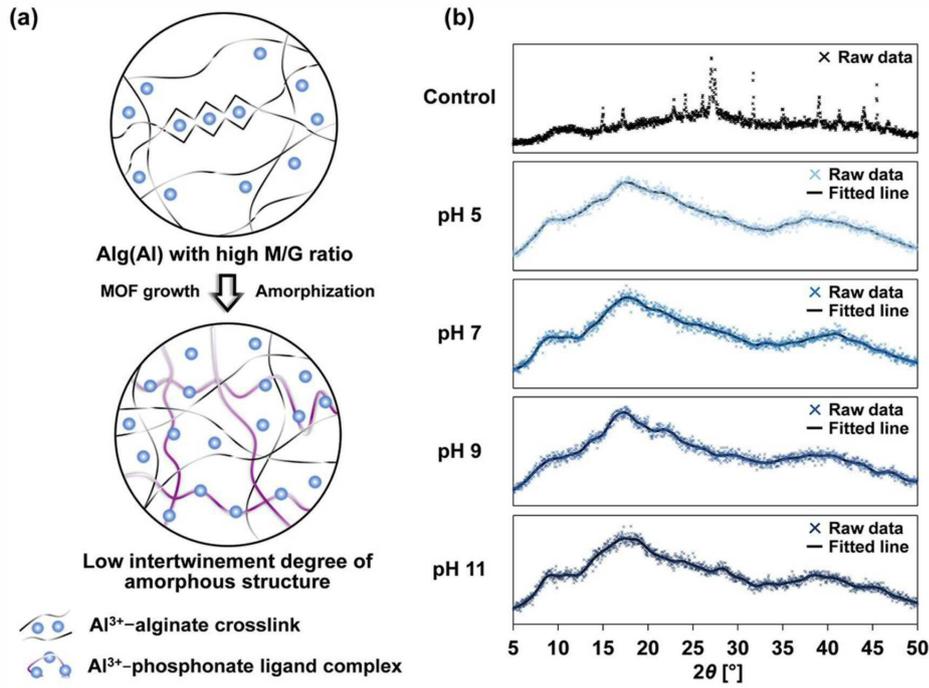
도면3



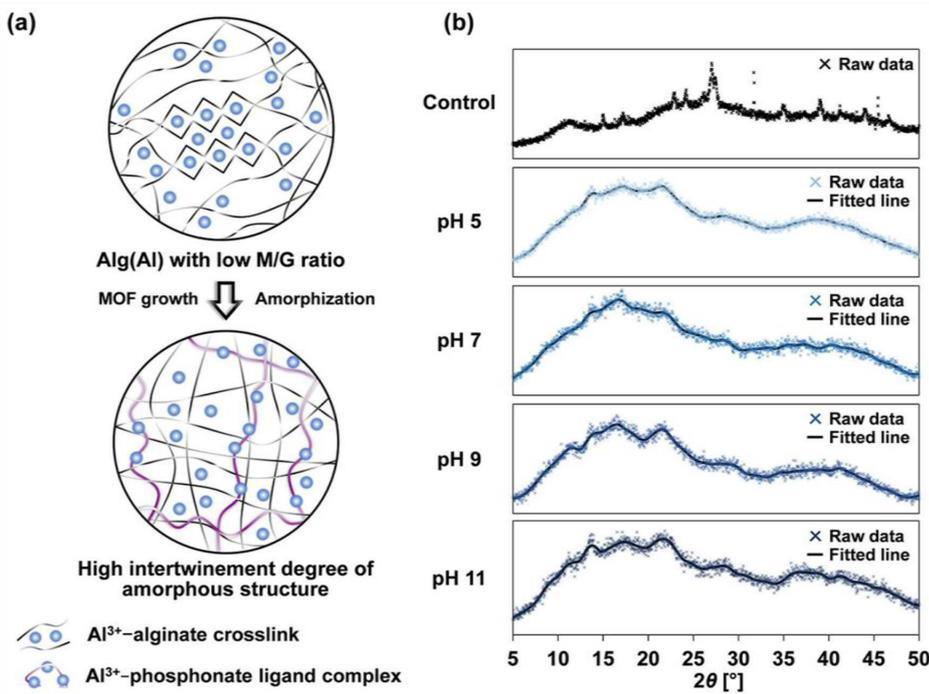
도면4



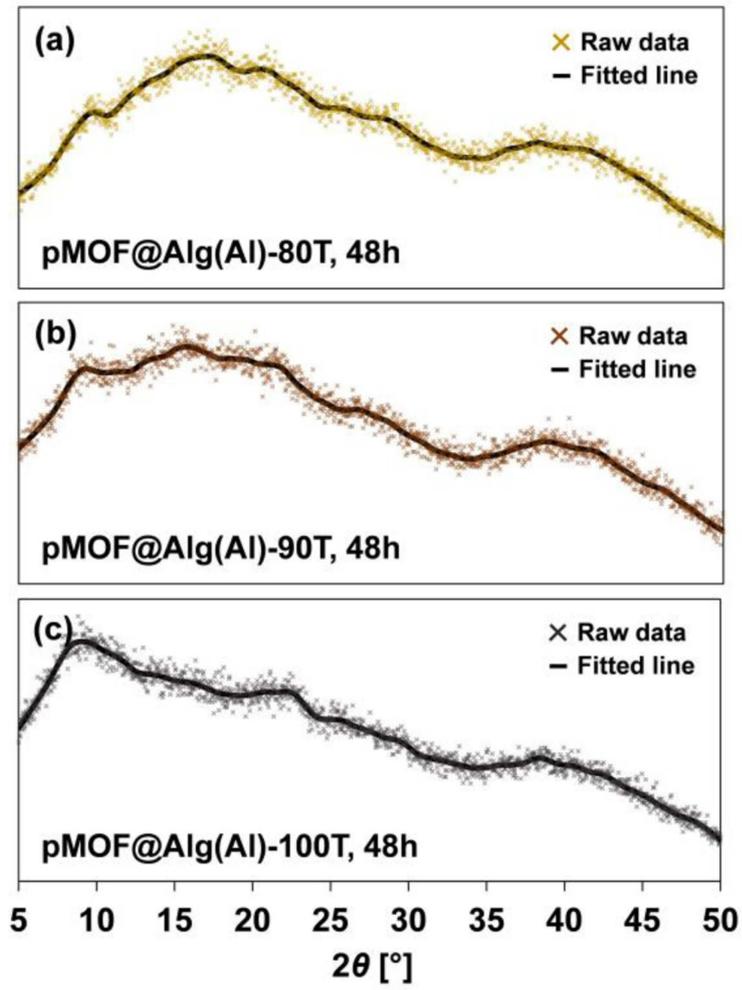
도면5



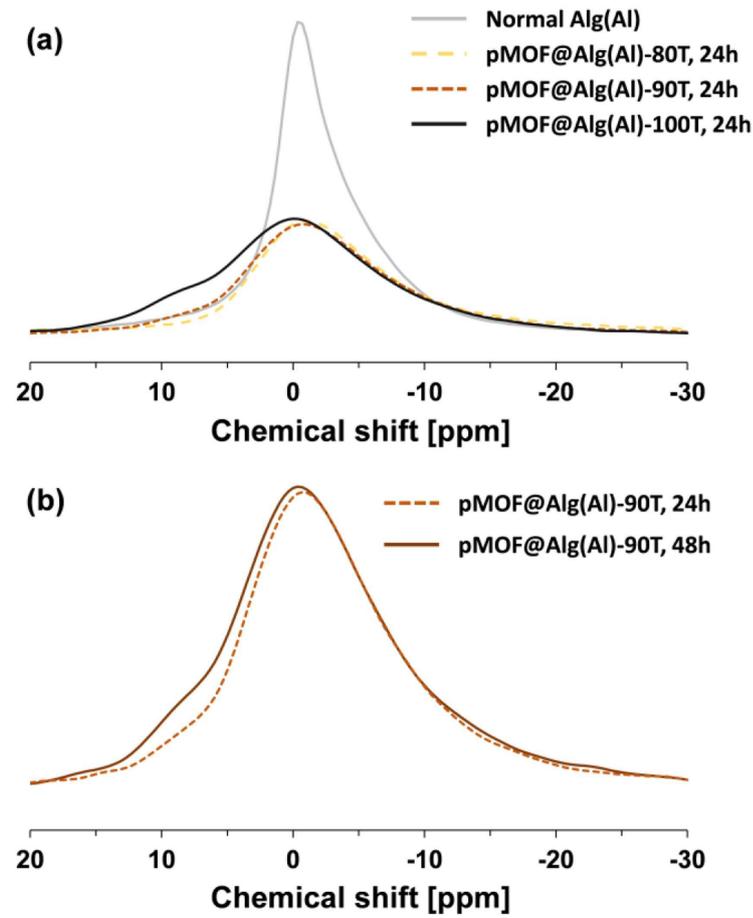
도면6



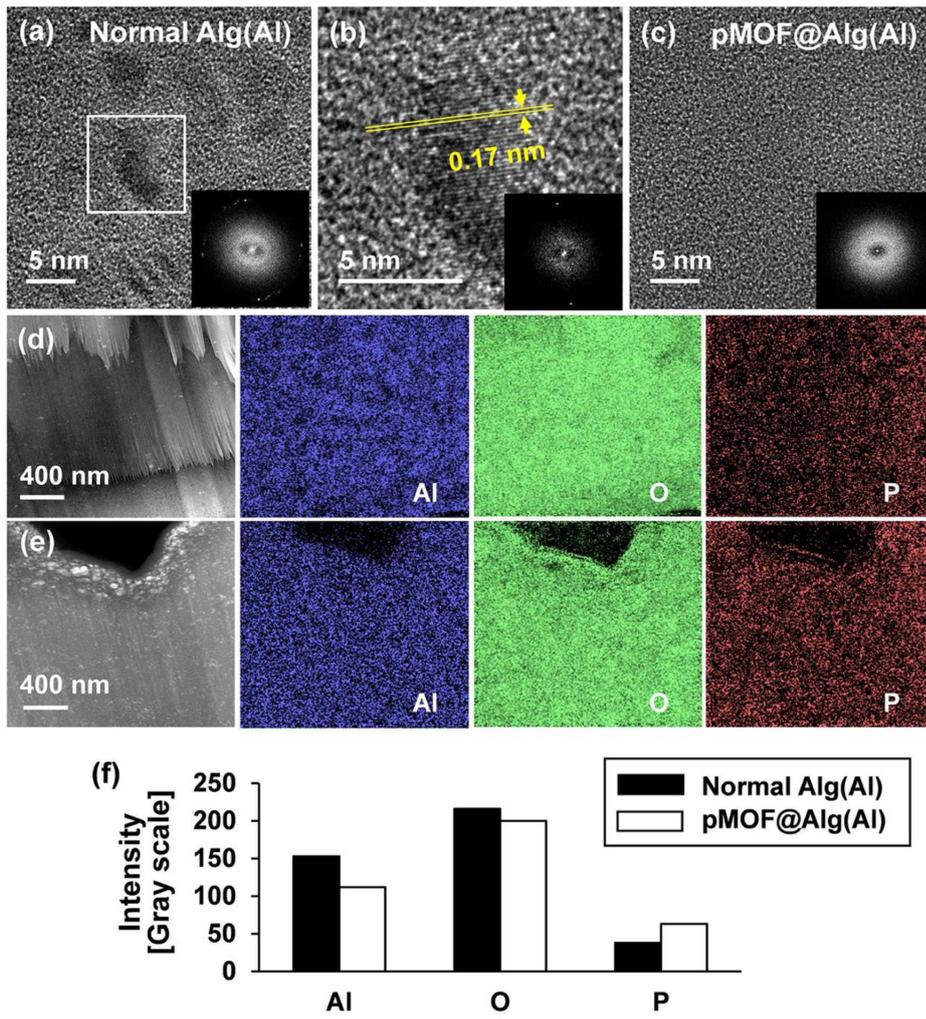
도면7



도면8



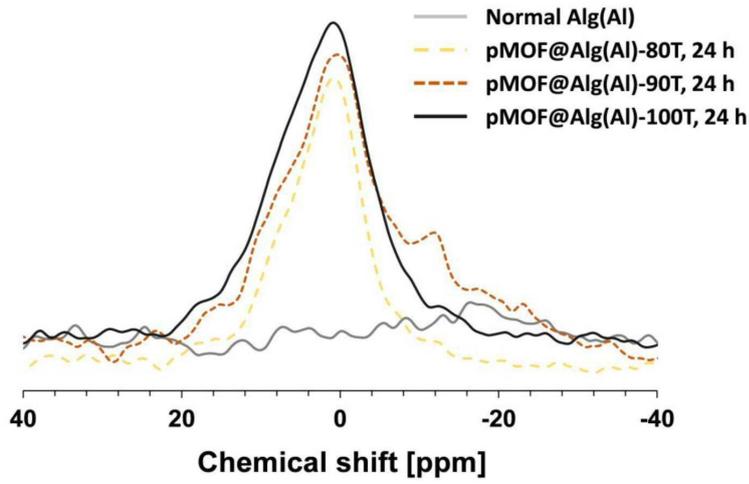
도면9



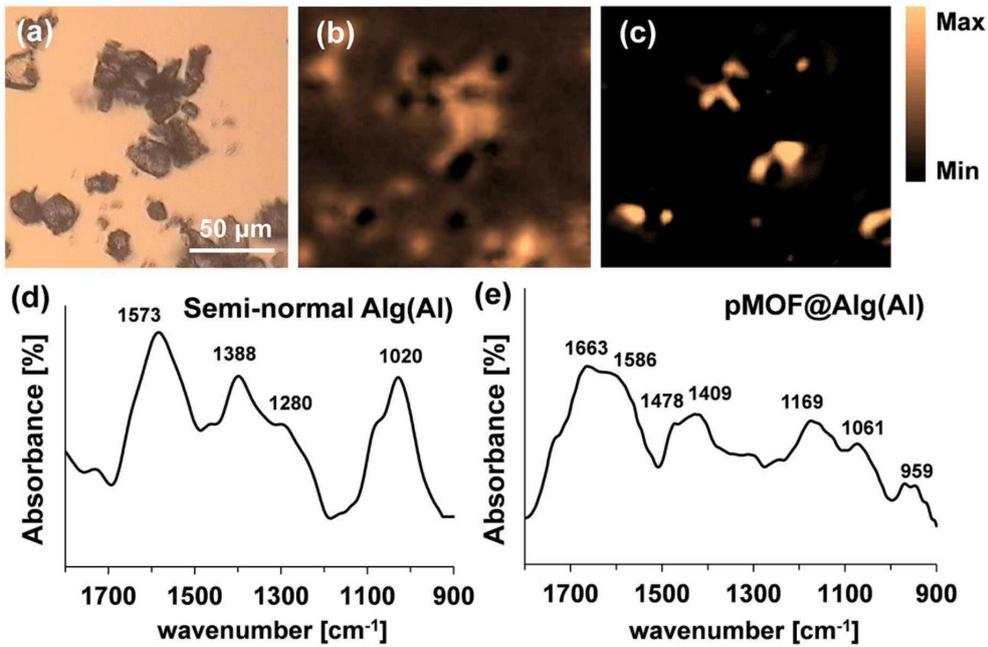
도면10



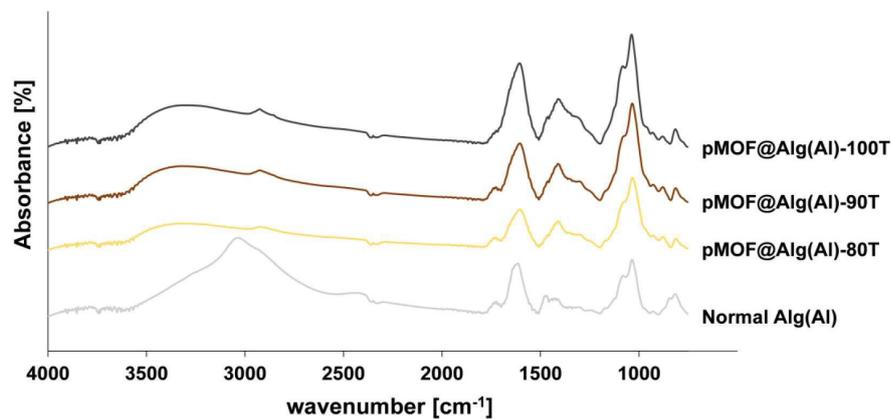
도면11



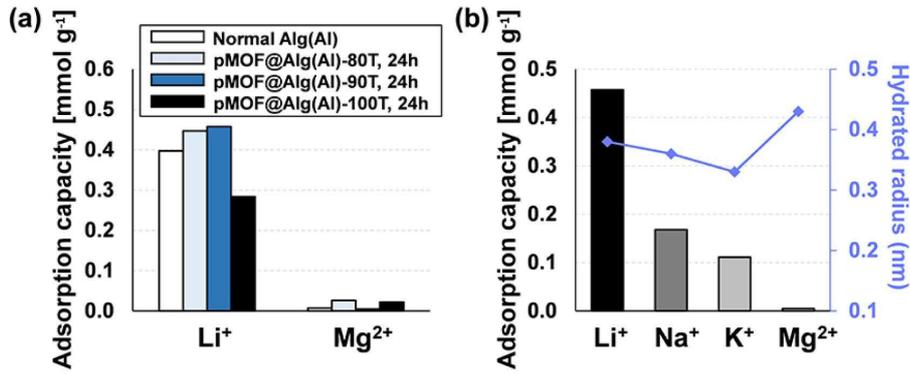
도면12



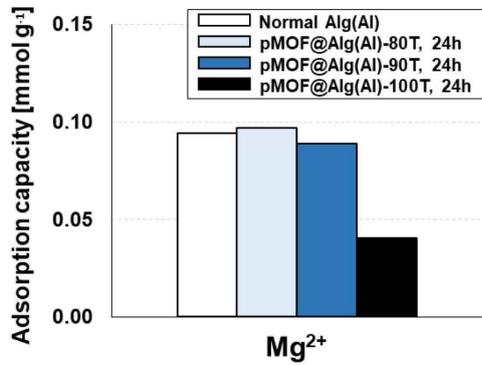
도면13



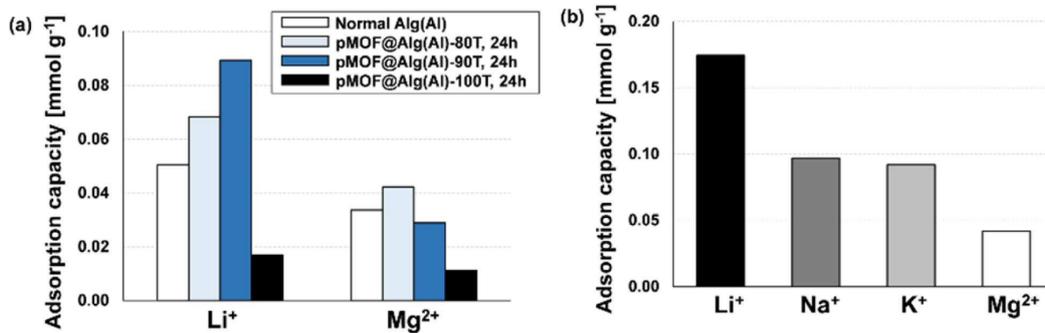
도면14



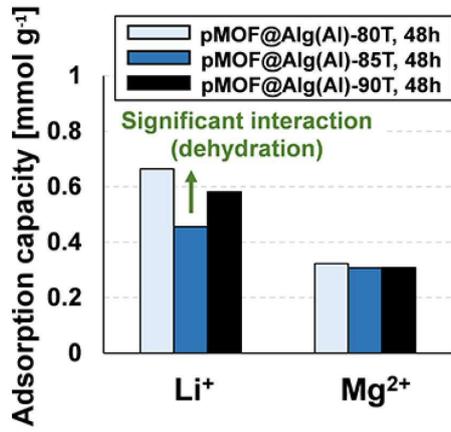
도면15



도면16



도면17



도면18

