

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0084293 (43) 공개일자 2015년07월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 20/06 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01) C01G 45/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0004150 (22) 출원일자 2014년01월13일 심사청구일자 2014년01월13일	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 박수진 서울 강남구 역삼로 315-1, 503동 2103호 (역삼동, 개나리SK뷰) 이슬이 인천 계양구 계산시장길 7-12, A-402 (계산동, 행복아파트) (74) 대리인 이은철	

전체 청구항 수 : 총 5 항

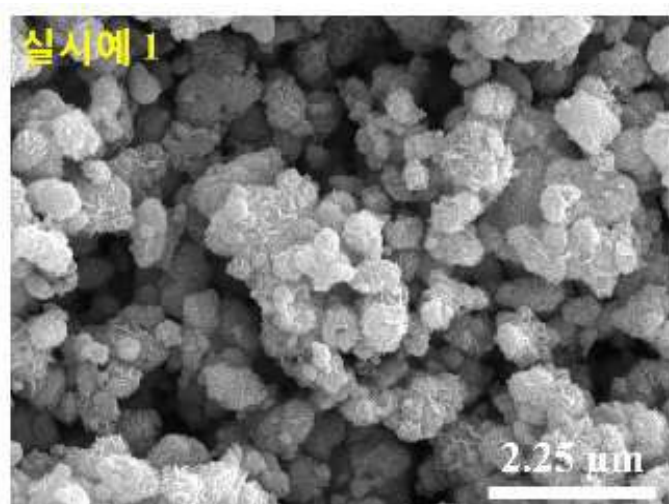
(54) 발명의 명칭 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 리튬흡착용 망간산화물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계 및 상기 리튬망간산화물을 이용하여 수소망간산화물을 제조하는 단계를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법과 상기 제조방법에 의해 제조된 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물을 제공함으로써, 별도의 농축과정 및 추가 정제고정을 필요로 하지 않아 경제적인 뿐만 아니라 간편하고 용이한 방법으로 고효율의 리튬흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0031985

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 KoreaCCS2020

연구과제명 상온, 상압용 이산화탄소 포집을 위한 탄소기반 흡착소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 망간 프리커서(precursor), 전이금속 프리커서 및 리튬 프리커서를 혼합한 혼합물에 산화제를 투입한 후 열처리하여 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착하여 수소망간산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망가산화물의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 망간 프리커서와 전이금속 프리커서를 증류수에 넣고 혼합한 후에 리튬 프리커서를 혼합한 다음, 산화제로 과산화수소를 투입하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망가산화물의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (1)단계에서 60 내지 150℃의 조건에서 리튬망간산화물을 제조하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망가산화물의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (2)단계에서 1 내지 24시간 동안 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착하여 수소망간산화물을 제조하는 것을 특징으로 하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망가산화물의 제조방법.

청구항 5

제1항의 제조방법에 의해 제조된 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망가산화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬흡착용 망간산화물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 망간 프리커서(precursor), 전이금속 프리커서 및 리튬 프리커서의 혼합물에 산화제를 투입하여 리튬망간산화물을 제조하고 상기 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착시켜 수소망간산화물을 제조하는 과정을 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

21세기는 빠르게 발전하는 산업화 및 육상광물자원의 심각한 환경파괴와 빠른 고갈로 인하여 자연 보유국들의

자원 무기화 경향이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 이에 선진국들은 해수에 존재하는 유용금속을 확보하여 대체자원으로 사용하기 위한 범국가적 차원에서의 자원 확보정책을 수립, 이를 수행하고 있다. 그 중에서도, 해수로부터 회수시 경제성이 비교적 높은 것으로 평가되는 유용원소들은 Li(리튬), Rb(루비듐), Sr(스트론튬), I(요오드), Mo(몰리브덴), U(우라늄), V(바나듐) 등으로 제시되고 있다. 그 중에서도 특히 리튬은 주요 에너지 산업 및 소재산업 분야에 필수적으로 요구되는 자원으로서 의약품, 요업 뿐만 아니라, 미래 청정에너지원인 핵융합 에너지원으로 사용될 가치가 매우 높다. 한편, 최근에는 핸드폰, 노트북, 캠코더 등과 같은 휴대용 전자제품의 성능 향상을 위한 리튬이온 배터리의 수요가 급증하고 있을 뿐만 아니라, 앞으로 전기자동차의 공급에 따른 대용량 전지가 필수적으로 요구됨에 따라 그 수요는 급격히 증가할 것으로 예상된다. 하지만, 리튬은 일부 국가(볼리비아, 칠레 등)에 편중도가 매우 심한 자원 중 하나이며, 그 생산 및 원료화 시장 또한 소수 기업에 의해 과점된 상태이다. 따라서 우리나라는 리튬금속을 전량 수입에 의존함에 따라 자원의 안정적 확보를 위해서는 고부가가치 리튬회수기술 확보를 통한 국가자원 자립 향상이 절실히 요구된다.

- [0003] 해수로부터의 리튬을 회수하는 방법으로는 주로 자연증발에 의한 단계식출법으로 생산되고 있으며, 해수 중 평균 리튬함유량은 300 ppm(200~1,700 ppm)으로 태양열을 이용해 0.6%(약 20배 농축)로 하는데, 이러한 방법은 자연증발을 위해 1~2년 정도의 장기간이 소요되며, 증발 도중에 리튬 외에도 나트륨, 칼륨, 마그네슘 등의 여러 화합물이 동시에 석출될 뿐만 아니라 불순물의 종류 및 함유량이 매우 높아 추가적인 다단계 정제 공정에 의한 경제성이 매우 큰 문제점으로 여겨지고 있다.
- [0004] 이에 따라 본 발명자들은 다양한 성분들이 용존하는 해수로부터 선택적으로 극미량의 리튬을 경제적이고 고용량으로 회수하기 위하여, 전이금속이 담지된 망간산화물을 제조하고, 전이금속의 종류 및 도입량에 따라 제조되는 망간산화물의 고용량 리튬흡착 특성을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0005] 한편, 관련 선행기술로는 한국등록특허 제10-1182271호(스피넬형 구조를 갖는 다공성 망간산화물계 리튬 흡착제 및 그 제조방법) 등이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명자는 망간 프리커서(precursor), 전이금속 프리커서 및 리튬 프리커서의 혼합물을 산화제와 함께 반응시켜 전이금속이 함유된 리튬망간산화물을 제조한 다음 다량의 수소이온이 함유된 산 용액으로 처리함으로써 수소-리튬 치환반응에 의해 제조된 전이금속이 함유된 수소망간산화물이 미량의 리튬이 혼합된 용액으로부터 리튬이온을 선택적으로 고효율로 흡착함을 실험적으로 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다
- [0007] 결국, 본 발명의 목적은 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계 및 상기 리튬망간산화물을 이용하여 수소망간산화물을 제조하는 단계를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 망간 프리커서(precursor), 전이금속 프리커서 및 리튬 프리커서를 혼합한 혼합물에 산화제를 투입한 후 열처리하여 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착하여 수소망간산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 상기 (1)단계에서 망간 프리커서와 전이금속 프리커서를 증류수에 넣고 혼합한 후에 리튬 프리커서를 혼합한 다음, 산화제로 과산화수소를 투입하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 (1)단계에서 60 내지 150℃의 조건에서 리튬망간산화물을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 (2)단계에서 1 내지 24시간 동안 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착하여 수소망간산화물을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물을 제공한다.

발명의 효과

[0014]

상기와 같은 본 발명에 따르면, 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계 및 상기 리튬망간산화물을 이용하여 수소망간산화물을 제조하는 단계를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법과 상기 제조방법에 의해 제조된 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물을 제공함으로써, 별도의 농축과정 및 추가 정제공정을 필요로 하지 않아 경제적인 뿐만 아니라 간편하고 용이한 방법으로 고효율의 리튬흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1 은 본 발명을 통해 제조된 고효율 리튬흡착용 전이금속이 담지된 망간산화물의 SEM 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0017]

본 발명은 (1) 망간 프리커서(precursor), 전이금속 프리커서 및 리튬 프리커서를 혼합한 혼합물에 산화제를 투입한 후 열처리하여 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 (1)단계에 의해 제조된 리튬망간산화물을 산 용액에서 침착하여 수소망간산화물을 제조하는 단계;를 포함하는 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법은 전이금속의 도입량 제어를 통해, 제조되는 망간산화물이 고결정성을 지니며 구조의 붕괴 없이 안정적으로 망간산화물을 제조할 수 있다. 또한 본 발명에 의해 제조된 리튬흡착용 망간산화물은 전이금속이 도입됨에 따라 비표면적 및 총 기공부피가 증대될 뿐만 아니라 고결정성, 고비표면적 및 고금속분산도 특성을 지니며 따라 고효율로 대폭 향상된 리튬흡착량을 지니는 특징이 있다.

[0018]

상기 (1)단계에서 제조되는 전이금속이 담지된 리튬망간산화물을 제조하는 단계는 리튬프리커서, 망간 프리커서, 선택된 전이금속 프리커서 혼합물의 수열반응 및 고온의 소결반응을 통해 분말형태로 제조된다. 상기 리튬프리커서는 리튬 하이드록시드계(lithium hydroxide), 리튬 니트레이트계 수화물(lithium nitrate hydrate) 리튬 클로라이드계 수화물(lithium chloride hydrate), 리튬 카보네이트계 수화물(lithium carbonate hydrate), 및 리튬 아세테이트계 수화물(lithium acetate hydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하며, 상기 망간 프리커서는 망간 옥사이드계(manganese oxide), 망간 니트레이트계 수화물(manganese nitrate hydrate) 망간 클로라이드계 수화물(manganese chloride hydrate), 망간 카보네이트계 수화물(manganese carbonate hydrate), 망간 설페이트계 수화물(manganese sulfate hydrate), 및 망간 아세테이트계 수화물(manganese acetate hydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0019]

또한, 상기 (1)단계에서 도입되는 전이금속의 예로는 Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re Os, Ir, Pt, Au, Y, Sr 등이 있으며, 어떤 것이든 제한되지 않으나, Fe, Co, Ni, 및 Cu 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용하는 것이 제조상의 경제성과 리튬흡착용량의 향상을 위해 가장 바람직하다.

[0020]

상기 (1)단계에서 제조되는 전이금속이 담지된 리튬망간산화물의 제조를 위해서는 선택된 망간프리커서 및 전이금속 프리커서를 증류수에 넣고 혼합한 후, 혼합된 슬러리용액에 리튬프리커서를 순차적으로 투입하는 것이 바람직하며, 혼합되는 용액의 pH는 8 내지 14 인 것이 바람직하다. 따라서 암모니아(NH₃) 용액을 이용하여 용액의 pH를 조절할 수 있다.

[0021]

상기 (1)단계에서 제조되는 전이금속이 담지된 리튬망간산화물의 제조를 위해서는 망간프리커서, 전이금속 프리커서, 및 리튬프리커서가 혼합된 슬러리에 과산화수소수(H₂O₂·nH₂O)를 투입하는 것을 특징으로 하며, 투입하는 과정이 슬러리의 용액을 검은색 젤로(black gelation) 변할 때까지 천천히 적하하는 것을 특징으로 한다. 얻어진 검은색 젤은 오토클레이브를 이용하여 열처리하는 것을 특징으로 한다. 상기 합성과정은 제조된 전이금속이 담지된 리튬망간산화물 프리커서(검은색 젤)를 60 내지 150℃에서 24시간 이상 수열합성하는 것이 바람직하다. 상기 제조된 혼합용액의 젤화에 의해 제조된 전이금속이 담지된 리튬망간산화물 프리커서는 다양한 화학종이 함유된 상태이며, 150℃를 초과하는 고온에서 건조시 일부 화학종이 구조의 변형을 일으킬 수 있고, 60℃ 미만의 온도에서는 분말형태를 얻기가 어려워 바람직하지 않다. 또한, 상기 열처리과정은 전이금속이 담지된 리튬망간산화물 프리커서에 남아있는 다양한 미반응 화학종을 제거하고, 전이금속이 담지된 리튬망간산화물의 기능화를 위한 소결 단계로서, 머플퍼니스에서 200 내지 800℃에서 1 내지 10 시간동안 처리하여 최종적으로 전이금속이

담지된 리튬망간산화물 분말을 얻을 수 있다. 바람직하게는 400 내지 700℃에서 4 내지 6시간 열처리 할 수 있다.

[0022] 상기 (2)단계는 리튬흡착용 전이금속이 담지된 수소망간산화물을 제조하는 단계로서, 상기 (1)단계에서 제조된 전이금속이 담지된 리튬망간산화물 분말(리튬흡착용 전이금속이 담지된 망간산화물 프리커서)을 이용하여, 수소 이온이 풍부한 산 용액에 1 내지 24 시간동안 침착하여 리튬-수소 이온치환반응이 충분히 일어나도록 한 후, 건조하여 최종적으로 리튬흡착용 전이금속이 담지된 망간산화물을 얻는다.

[0023] 상기 (2)단계에서 사용되는 산 용액은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 및 염산(HCl) 용액으로 이루어진 군에서 선택되는 산 용액 1종 및 의 혼합용액을 선택하는 것을 특징으로 하며, 산 용액의 농도는 0.001 내지 1 M에서 침착과정을 거친 후, 건조 및 열처리한 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 산 용액의 농도가 0.01 내지 0.5M에서 이루어지는 것이다.

[0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0025] 실시예 1.

[0026] 전이금속이 도입된 리튬흡착용 망간산화물의 제조하기 위해 1g의 망간 클로라이드(manganese(II) chloride tetrahydrate)와 2g의 니켈 니트레이트(nickel nitrate hexahydrate)를 100ml의 증류수에 넣고 1h 자력교반기를 이용하여 혼합한 후, 상기 슬러리의 pH가 11이 될 때까지 리튬수산화물(lithium hydroxide)을 넣고 계속 교반하였다. 그 다음, 15%의 과산화수소수 용액을 상기 슬러리 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 이 과정은, 상기 슬러리 용액이 검은 젤로 변할 때까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 상온에서 진행하였다. 검게 변한 젤 형태의 슬러리는 테플론 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 80℃에서 24시간 동안 수열합성 하였다. 그 다음 반응을 마치고 얻어진 젤타입의 샘플은 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척 및 필터하여 얻어진 분말을 머플퍼니스를 이용하여 550℃에서 6h동안 열처리 하였다. 열처리를 마친 니켈금속이 담지된 리튬망간산화물은 0.5M의 염산(HCl)용액에 24시간동안 침착시킨 후 필터 및 건조하여 최종적으로 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물을 얻었다. 상기 제조된 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물은 30ppm 리튬용액(lithium chloride)에 24시간 이상 침착하여 리튬용액으로부터 리튬이온을 추출하였고, 상기 리튬용액의 반응 전 후의 농도변화를 통해 제조된 흡착제의 리튬흡착용량을 확인하였다.

[0027] 실시예 2.

[0028] 전이금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물의 제조는 1g의 망간 클로라이드(manganese(II) chloride tetrahydrate)와 1g의 니켈 니트레이트(nickel nitrate hexahydrate)를 100ml의 증류수에 넣고 1h 자력교반기를 이용하여 혼합한 후, 상기 슬러리의 pH가 13이 될 때까지 리튬수산화물(lithium hydroxide)을 넣고 계속 교반하였다. 그 다음, 15%의 과산화수소수 용액을 상기 슬러리 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 이 과정은, 상기 슬러리 용액이 검은젤로 변할 때까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 상온에서 진행한다. 검게 변한 젤 형태의 슬러리는 테플론 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 90℃에서 24시간동안 수열합성 하였다. 그 다음 반응을 마치고 얻어진 젤타입의 샘플은 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척 및 필터하여 얻어진 분말을 머플퍼니스를 이용하여 600℃에서 5h동안 열처리 하였다. 열처리를 마친 니켈금속이 담지된 리튬망간산화물은 0.5M의 염산(HCl)용액에 24시간동안 침착시킨 후 필터 및 건조하여 최종적으로 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물을 얻었다. 상기 제조된 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물은 30 ppm 리튬용액(lithium chloride)에 24시간 이상 침착하여 리튬용액으로부터 리튬이온을 추출하였고, 상기 리튬용액의 반응 전 후의 농도변화를 통해 제조된 흡착제의 리튬흡착용량을 확인하였다.

[0029] 실시예 3.

[0030] 전이금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물의 제조는 1g의 망간 니트레이트(manganese(II) nitrate hexahydrate)와 2g의 니켈 니트레이트(nickel nitrate hexahydrate)를 100ml의 증류수에 넣고 1h 자력교반기를 이용하여 혼합한 후, 상기 슬러리의 pH가 9가 될 때까지 암모니아 용액을 적당량 투입하고, 0.5g의 리튬 니트레이트(lithium nitrate)을 넣고 계속 교반하였다. 그 다음, 15%의 과산화수소수 용액을 상기 슬러리 용액에 한 방울

씩 떨어뜨렸다. 이 과정은, 상기 슬러리 용액이 검은젤로 변할 때까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 상온에서 진행하였다. 검게 변한 젤 형태의 슬러리는 테플론 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 80℃에서 24시간동안 수열합성 하였다. 그 다음 반응을 마치고 얻어진 젤타입의 샘플은 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척 및 필터하여 얻어진 분말을 머플퍼니스를 이용하여 450℃에서 7h동안 열처리 하였다. 열처리를 마친 니켈금속이 담지된 리튬망간산화물은 0.5M의 염산(HCl)용액에 24시간동안 침착시킨 후 필터 및 건조하여 최종적으로 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물을 얻었다. 상기 제조된 니켈금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물은 30ppm 리튬용액(lithium chloride)에 24시간 이상 침착하여 리튬용액으로부터 리튬이온을 추출하였고, 상기 리튬용액의 반응 전 후의 농도변화를 통해 제조된 흡착제의 리튬흡착용량을 확인하였다.

[0031] 실시예 4.

[0032] 전이금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물의 제조는 1g의 망간 클로라이드(manganese(II) chloride tetrahydrate)와 1g의 구리 니트레이트(copper nitrate hexahydrate)를 100ml의 증류수에 넣고 1h 자력교반기를 이용하여 혼합한 후, 상기 슬러리의 pH가 13이 될 때까지 리튬수산화물(lithium hydroxide)을 넣고 계속 교반하였다. 그 다음, 15%의 과산화수소수 용액을 상기 슬러리 용액에 한 방울씩 떨어뜨린다. 이 과정은, 상기 슬러리 용액이 검은젤로 변할 때까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 상온에서 진행하였다. 검게 변한 젤 형태의 슬러리는 테플론 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 120℃에서 24시간동안 수열합성 하였다. 그 다음 반응을 마치고 얻어진 젤타입의 샘플은 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척 및 필터하여 얻어진 분말을 머플퍼니스를 이용하여 700℃에서 4h동안 열처리 하였다. 열처리를 마친 니켈금속이 담지된 리튬망간산화물은 0.5M의 염산(HCl)용액에 24시간동안 침착시킨 후 필터 및 건조하여 최종적으로 리튬흡착용 니켈금속이 담지된 망간산화물을 얻는다. 상기 제조된 리튬흡착용 니켈금속이 담지된 망간산화물은 30ppm 리튬용액(lithium chloride)에 24시간 이상 침착하여 리튬용액으로부터 리튬이온을 추출하였고, 상기 리튬용액의 반응 전 후의 농도변화를 통해 제조된 흡착제의 리튬흡착용량을 확인하였다.

[0033] 비교예 1.

[0034] 전이금속이 담지된 리튬흡착용 망간산화물의 제조는 1g의 망간 클로라이드(manganese(II) chloride tetrahydrate)를 100ml의 증류수에 넣고 1h 자력교반기를 이용하여 혼합한 후, 상기 용액이 pH가 13이 될 때까지 리튬수산화물(lithium hydroxide)을 넣고 계속 교반하였다. 그 다음, 15%의 과산화수소수 용액을 상기 슬러리 용액에 한 방울씩 떨어뜨렸다. 이 과정은, 상기 슬러리 용액이 검은젤로 변할 때까지 약 2시간에 걸쳐 천천히 상온에서 진행한다. 검게 변한 젤 형태의 슬러리는 테플론 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 160℃에서 24시간동안 수열합성 하였다. 그 다음 반응을 마치고 얻어진 젤타입의 샘플은 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척 및 필터하여 얻어진 분말을 머플퍼니스를 이용하여 650℃에서 5h동안 열처리 한다. 열처리를 마친 니켈금속이 담지된 리튬망간산화물은 0.5M의 염산(HCl)용액에 24시간동안 침착시킨 후 필터 및 건조하여 최종적으로 리튬흡착용 니켈금속이 담지된 망간산화물을 얻는다. 상기 제조된 리튬흡착용 니켈금속이 담지된 망간산화물은 30ppm 리튬용액(lithium chloride)에 24시간 이상 침착하여 리튬용액으로부터 리튬이온을 추출하였고, 상기 리튬용액의 반응 전 후의 농도변화를 통해 제조된 흡착제의 리튬흡착용량을 확인하였다.

[표 1]

본 발명에서 제조된 전이금속이 담지된 망간산화물의 제조조건

	리튬프리커서	망간프리커서	전이금속 종류 및 도입량	슬러리 용액의 pH	수열 합성 온도 (℃)	소결 온도 (℃)	소결 시간 (hour)
실시예1	lithium hydroxide	manganese(II) chloride tetrahydrate	nickel(II) nitrate hexahydrate 1 g	11	80	550	5
실시예2	lithium hydroxide	manganese(II) chloride tetrahydrate	nickel(II) nitrate hexahydrate 0.5 g	13	90	600	5
실시예3	lithium(I) nitrate	manganese(II) nitrate hexahydrate	copper(II) nitrate trihydrate 1 g	9	80	450	7
실시예4	lithium hydroxide	manganese(II) chloride tetrahydrate	nickel(II) nitrate hexahydrate 1 g	13	100	700	4
비교예1	lithium hydroxide	manganese(II) chloride tetrahydrate	-	6.5	130	650	5

측정에 1. 본 발명을 통해 제조된 전이금속이 담지된 망간산화물의 표면 관찰.

주사전자현미경(S4300, HITACHI, Japan)을 통해 제조된 리튬희수용 전이금속이 담지된 망간산화물의 표면을 관찰하였다.

측정에 2. 본 발명을 통해 제조된 전이금속이 담지된 망간산화물의 흡착된 리튬흡착용량 측정

본 발명에 따라 제조된 전이금속이 담지된 망간산화물의 리튬흡착용량(Q_e)은 원자흡광 분광광도계(AAnalyst 200, PerkinElmer, USA)을 이용하여 리튬용액의 변화량 이용하여 다음식을 통해 구하였다.

$$Q_e = \frac{C_i - C_f}{w} \times V \times 100$$

Q_e 는 투입된 흡착제 1 g의 리튬희수용량(단위: wt.%), C_i 는 흡착제 투입 전 리튬용액의 초기 리튬함유량, C_f 는 흡착제 투입 후 남은 리튬함유량, w 는 투입된 흡착제 양, 및 V 는 리튬용액의 부피를 의미한다.

[표 2]

본 발명에서 제조된 전이금속이 담지된 망간산화물의 리튬흡착용량

	리튬흡착용량
실시예1	1.75
실시예2	1.54
실시예3	1.28
실시예4	1.12
비교예1	0.75

[0045]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

