

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 8일 (08.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/069699 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 20/06 (2006.01) *C01D 15/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/009193
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 2일 (02.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0123042 2012년 11월 1일 (01.11.2012) KR
- (71) 출원인: 충남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY (IAC)) [KR/KR]; 305-764 대전시 유성구 궁동 220번지 충남대학교, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 황택성 (HWANG, Teak Sung); 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 404동 1703호, Daejeon (KR). 정원호 (JUNG, Won Ho); 302-907 대전시 서구 정림동 강변들보람 아파트 1207동 1102호, Daejeon (KR). 황치원 (HWANG, Chi Won); 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 404동 1703호, Daejeon (KR). 박성규 (PARK, Sung-Gyu); 305-335 대전시 유성구 궁동 475-2번지 A동 202-2호, Daejeon (KR). 박희만 (PARK, Hui-Man); 302-726 대전시 서구 가장동 래미안아파트 116동 202호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 302-120 대전시 서구 둔산중로 138번지 주은오피스텔 401호, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

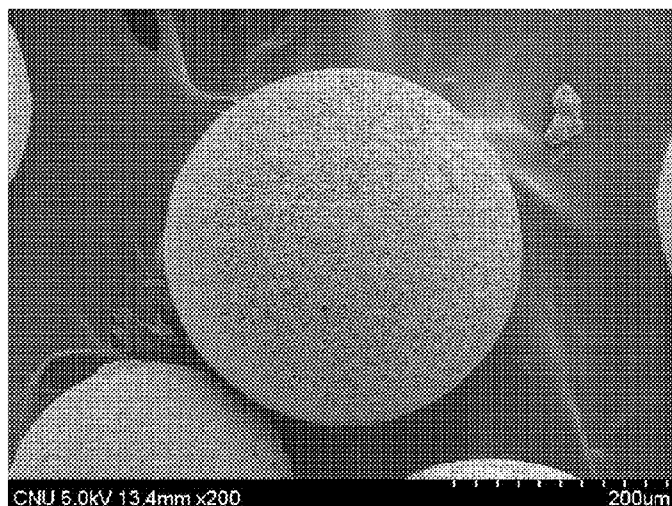
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ABSORBENT BALL PARTICLE FOR RECOVERING POROUS LITHIUM BY CARBONIZATION, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 탄화법에 의한 다공성 리튬 회수용 흡착물 입자 및 그의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing an absorbent ball particle for recovering porous lithium, comprising: a) a step of performing a condensation reaction between a monomer mixture and a catalyst so as to prepare a resol oligomer solution; b) a step of polymerizing the resol oligomer solution, a composite metal oxide, and a hardening agent so as to prepare an absorbent ball particle; c) a step of carbonizing the absorbent ball particle that was prepared in step b); and d) a step of acidifying the carbonized absorbent ball particle. The present invention also relates to an absorbent ball particle for recovering porous lithium prepared by the above-described method.

(57) 요약서: 본 발명은 a) 단량체 혼합물과

[다음 쪽 계속]



WO 2014/069699 A1



촉매를 축합반응시켜 레졸 올리고머용액을 제조하는 단계; b) 상기 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시켜 흡착불 입자를 제조하는 단계; c) 상기 b) 단계에서 제조된 흡착불 입자를 탄화하는 단계; 및 d) 상기 탄화된 흡착불 입자를 산처리하는 단계; 를 포함하는 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 의 제조방법에 따라 제조되는 리튬 회수용 흡착불 입자에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 탄화법에 의한 다공성 리튬 회수용 흡착볼 입자 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬의 회수율이 우수한 구형의 다공성 구조의 리튬회수용 흡착볼 입자 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 지구의 약 70%를 차지하는 해수에는 우라늄 (41억 톤)외에 우리나라 10대 전략 희소 금속인 망간(27억 톤), 몰리브덴(140억 톤), 코발트(1억 4000톤), 텅스텐(1억 4000톤), 티타늄(14억 톤), 리튬(2천억 톤), 마그네슘(1840조 톤), 인듐(272억 톤), 희토류(42억 톤), 크롬(6천 8백만 톤)과 바나듐(27억 톤), 게르마늄(8천만 톤), 비스무스(2천만 톤)등의 약 80여종의 금속이 저농도의 이온형태로 용존되어 있다. 특히 마그네슘(1,840조 톤), 리튬(2천억 톤), 몰리브덴(140억 톤), 우라늄(41억 톤) 등은 상업화 가능성이 크다. 그러므로, 해수로부터 농도가 극히 낮은 리튬, 우라늄과 같은 유가금속 이온을 선택적으로 분리 회수하여 자원화하기 위한 노력들이 많이 이루어지고 있다.
- [3] 현재 사용되고 있는 리튬분리기술은 크게 유기소재 흡착 및 리튬망간 금속산화물(LiMnO_4)과 같은 무기흡착법이 사용되고 있다. 유기흡착법의 경우 주로 리튬 선택성 이온교환 수지를 이용한 방법이 있으나 이들 방법은 리튬 이온반경이 작아 혼합용액 중에서 리튬에 대한 선택성과 효율이 매우 낮고, 리튬망간 금속산화물계 흡착방법의 경우 각인(imprinting) 방법으로 리튬이온 흡착율은 우수하나 소재가 분말 형태로 취급이 어렵고 공정의 적용이 매우 까다로우며, 리튬이온 회수시 염산과 같은 산성용액의 사용으로 2차 폐수의 발생이 있어 친환경 방식을 주장하는 자원 보유국에 적용하기에는 많은 문제점이 있어 리튬이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 새로운 소재의 개발 및 chemical free한 탈착 공정의 개발이 필요한 실정이다.
- [4] 또한 종래의 리튬 회수 방법으로는 전기화학적 방법에 의해 리튬 이온을 환원시키거나 마그네슘 또는 알루미늄 금속으로 리튬 산화물을 환원시키는 것 등이 알려져 있으며, 또 다른 방법으로는 리튬 이온을 선택적으로 흡착하는 흡착제를 이용하여 리튬을 회수하는 방법 등이 연구되고 있다. 리튬 흡착제를 이용하는 이러한 연구들의 주된 관심은 리튬 이온에 대한 높은 선택성과 흡착/탈착 성능이 우수한 고성능 흡착제를 개발하는 것이다.
- [5] 그러한 연구들의 결실로서 망간 산화물을 재료로 하여 고상 반응법 또는 겔 공법으로 리튬의 흡/탈착이 용이한 분말을 제조하는 방법이 공지되어 있고, 그러한 방법으로 제조한 분말은 리튬 2차 전지용 양극 재료, 리튬 흡착제의 재료 등으로 이용되어왔다. 그러나 분말 상태의 리튬 흡착제를 사용하는 것은 취급상

불편이 따르기 때문에 이를 성형하여 이용할 필요가 있다.

- [6] 예를 들면, 대한민국 특허공개 제10-2003-9509호에 개시된 바와 같이, 분말을 알루미늄나 파우더와 혼합한 후, PVC와 같은 공극 형성제를 사용하여 상기 분말 및 알루미늄나 파우더의 혼합물을 덩어리지게 함으로써 구슬 형태로 흡착제를 제조하는 방법을 응용하여 성형할 수 있다.

- [7] 그러나 상기와 같은 종래의 PVC 첨가법을 이용하여 구슬 형태로 흡착제를 제조할 경우에는, 취급은 용이한 반면, 리튬의 흡/탈착을 위한 흡착 자리가 분말 흡착제에 비해 약 30% 이상 저하되는 것으로 보고되어 있기 때문에, 리튬 흡착제로서 사용 시에 리튬 회수능이 떨어진다는 문제점이 지적되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 복합금속산화물이 흡착 또는 분산되어 있는 구형의 다공성 리튬 회수용 흡착불 입자 및 그의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다. 더욱 구체적으로, 해수 및 폐수 용액에서 리튬을 효과적으로 회수할 수 있으며, 내구성이 향상된 리튬 회수용 흡착불 입자 및 그의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [9] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태로는,
- [10] a) 페놀계 단량체, 포름알데히드계 단량체 및 촉매를 축합반응시켜 레졸 올리고머용액을 제조하는 단계;
- [11] b) 상기 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시켜 흡착불입자를 제조하는 단계;
- [12] c) 상기 b)단계에서 제조된 흡착불 입자를 탄화하는 단계; 및
- [13] d) 상기 탄화된 흡착불 입자를 산처리하는 단계; 를 포함하는 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [14] 또한 본 발명은 상기 a) 단계의 페놀계 단량체는 페놀, 페히드록시벤젠계, 피로카테킨(카테콜), 레조르시놀(레조르신), 히드로퀴노, 피로갈롤에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이며, 상기 포름알데히드계 단량체는 지방족 또는 방향족 포름알데히드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [15] 또한 본 발명은 상기 a)단계의 촉매가 알칼리성 촉매인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [16] 또한 본 발명은 상기 촉매가 페놀계 단량체 100중량부에 대하여 1 ~ 2 중량부 포함하는 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [17] 또한 본 발명은 상기 페놀계 단량체와 포름알데히드계 단량체의 몰비가 1: 1 ~ 4인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.
- [18] 또한 본 발명은 상기 b)단계의 복합금속산화물이 하기 화학식 1 내지 2에서

선택되는 어느 하나인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[19] [화학식 1]

[20] $\text{Li}_m\text{M}_{2-n}\text{O}_4$

[21] [화학식 2]

[22] $\text{Li}_m\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$

[23] (상기기 화학식 1에서,

[24] M은 Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종의 원소이고,

[25] M'는 Al, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Sn, Ti, Mg, Sr, B, Ga, In, Si, Ge으로부터 선택되는 1종의 원소이고,

[26] M''는 Mg, Ca, B, Ga으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다.

[27] 또한, $0.5 \leq m$ 이고, $0 \leq n \leq 0.33$ 이고, $0.9 \leq X < 1$ 이고, $0.001 \leq y \leq 0.5$ 이고, $0 \leq z \leq 0.5$ 이다.)

[28] 또한 본 발명은 상기 복합금속산화물이 하기 화학식 3인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[29] [화학식 3]

[30] $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$

[31] 또한 본 발명은 상기 복합금속산화물의 크기가 50 ~ 100nm인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[32] 또한 본 발명은 상기 b)단계의 경화제가 헥사메틸렌테트라아민, 트리스하이드록실니트로메탄, 파라포름알데히드, 디메틸아민, 암모니아, 에틸렌디아민 및 포름알데히드, 트리에틸렌디아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[33] 또한 본 발명은 상기 c)단계의 탄화시 온도 800 ~ 1000°C에서 2 ~ 4시간하는 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것이다.

[34] 본 발명의 다른 양태로는, 상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 의해 제조된 흡착불 입자는 구형의 다공성구조인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자에 관한 것이다.

[35] 또한 본 발명은 상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 크기가 20 ~ 1000 μm 인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자에 관한 것이다.

[36] 또한 본 발명은 상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 복합금속산화물의 구조가 스핀넬구조인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자에 관한 것이다.

[37] 본 발명에 따른 리튬 회수용 흡착불 입자는 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시켜 레졸수지에 복합금속산화물이 분산 및 흡착되어 있는 구조로써, 구형의 다공성 입자를 제조할 수 있어, 취급이 용이할 뿐만 아니라 내구성이 향상된 구형의 다공성 입자, 즉, 리튬이온을 회수할 수 있는 리튬회수용 흡착불 입자를 제조할 수 있는 효과가 있다. 따라서 장시간 해수 및 폐수 등에 리튬 회수용 흡착불 입자를 노출시켜 흡착불 입자에 리튬이온을 흡착시켜 화학적, 전기적인 반복적인 탈착방법에 의해 고농도의

리튬이온을 효과적으로 회수 할 수 있는 효과가 있다.

[38]

[39] 이하 본 발명의 각 구성에 대하여 구체적으로 설명한다.

[40] 본 발명의 일 양태로는, 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것으로, 금속이온을 함유하는 복합금속산화물을 고분자 지지체에 도입하는 여러 방법으로는, 고분자 중합체 단독이나 또는 가교고분자 지지체를 사용할 수 있다. 고분자 지지체의 경우에는 금속복합 산화물을 분산한 후, 이를 적절히 가열함으로써, 부분 소성하여 다공성을 가지도록 하는 입자를 제조하고, 이를 염산등의 산 처리하여 이온 교환시켜 본 발명의 구형의 리튬 이온 회수용 흡착불 입자를 제조할 수 있다. 완전 소성하는 경우에는 복합금속산화물간 접착력이 약하여 장기 사용이 다소 제한되는 점이 있을 수 있지만, 복합금속산화물이 서로 잘 연결되어 강한 강도를 가지는 경우라면 제한되지 않는다.

[41] 본 발명은 입자를 제조하는 방법으로는 통상적인 현탁중합법이라면 크게 제한 받지 않으며, 또한 중합단량체 또한 통상의 현탁중합에 채택하는 단량체라면 크게 제한되지 않는다.

[42] 본 발명은, 레졸수지를 지지체로 하며, 구형의 다공성 구조를 가지는 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 관한 것으로,

[43] a) 페놀계 단량체, 포름알데히드계 단량체 및 촉매를 축합반응시켜 레졸 올리고머용액을 제조하는 단계;

[44] b) 상기 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시켜 흡착불입자를 제조하는 단계;

[45] c) 상기 b)단계에서 제조된 흡착불 입자를 탄화하는 단계; 및

[46] d) 상기 탄화된 흡착불 입자를 산 처리하는 단계; 를 포함한다.

[47] 상기 a) 단계의 페놀계 단량체는 페놀, 페히드록시벤젠계, 피로카테킨(카테콜), 레조르시놀(레조르신), 히드로퀴노, 피로갈롤에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않으며, 바람직하게는 페놀을 사용할 수 있다.

[48] 또한 상기 a)단계의 포름알데히드계 단량체는 지방족 또는 방향족 포름알데히드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지는 않으며, 바람직하게는 포름알데히드를 사용할 수 있다. 상기 단량체 혼합물이 페놀계 단량체로 페놀, 포름알데히드계 단량체로 알데히드를 사용하는 것은 알칼리 용해도가 우수한 레졸 수지를 형성하는데 용이하기 때문이다.

[49] 또한 상기 페놀계 단량체와 포름알데히드계 단량체의 몰비를 1: 1 ~ 4으로 혼합하는 것이 바람직하며, 상기의 범위로 페놀계 단량체와 포름알데히드계 단량체를 포함하는 것이 내구성이 향상되고, 물리적 화학적 특성이 우수하며 알칼리 용해도가 우수한 레졸 수지를 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[50] 상기 a)단계의 촉매는 알칼리성 촉매를 사용한 것이 바람직하며,

구체적으로 암모니아수, 트리에틸아민 등에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있지만, 이에 한정되지 않고 이 기술 분야에 사용되는 통상의 알칼리성 촉매라면 사용이 가능하다. 또한 상기 촉매는 페놀 단량체 100중량부에 대하여 1 ~ 2 중량부 포함하는 것이 바람직하며, 촉매를 상기의 범위로 포함하였을 경우, 레졸 올리고머 용액의 제조가 용이하고, 반응 시간을 단축할 수 있기 때문에 좋다.

- [51] 상기 b)단계의 복합금속산화물은 하기 화학식 1 내지 2에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 3일 수 있다.
- [52] [화학식 1]
- [53] $\text{Li}_m\text{M}_{2-n}\text{O}_4$
- [54] [화학식 2]
- [55] $\text{Li}_m\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$
- [56] [화학식 3]
- [57] $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$
- [58] (상기 화학식 1에서, M은 Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종의 원소이고, M'는 Al, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Sn, Ti, Mg, Sr, B, Ga, In, Si, Ge으로부터 선택되는 1종의 원소이고, M''는 Mg, Ca, B, Ga으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다.
- [59] 또한, $0.5 \leq m$ 이고, $0 \leq n \leq 0.33$ 이고, $0.9 \leq X < 1$ 이고, $0.001 \leq y \leq 0.5$ 이고, $0 \leq z \leq 0.5$ 이다.)
- [60] 본 발명에서 사용되는 복합금속산화물은 상기 화학식 3인 것이 바람직한데, 이는 상기의 구조일 경우 리튬 망간 산화물이 높은 화학적 안정성을 가지며, 이온체로 형성할 경우 리튬이온을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착 범위를 제공할 수 있기 때문이다.
- [61] 또한 상기 복합금속산화물의 크기가 50 ~ 100nm인 것이 바람직한데, 이는 상기의 크기의 범위를 가질 경우 내구성이 향상되는 효과가 있기 때문이다.
- [62] 상기 b)단계의 경화제는 헥사메틸렌테트라아민, 트리스하이드록실니트로메탄, 파라포름알데히드, 디메틸아민, 암모니아, 에틸렌디아민 및 포름알데히드, 트리에틸렌디아민 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 사용할 수 있으며, 경화제는 구형 레졸 올리고머 용액 내부의 가교밀도를 높이기 위해 사용하는 것으로, 바람직하게는 헥사메틸렌테트라아민을 사용하는 것이 내구성면에서 좋다.
- [63] 상기 c)단계의 탄화는 온도 800 ~ 1,000°C에서 2 ~ 4시간하는 것이 바람직하며, 상기의 온도범위에서 상기의 시간만큼 탄화를 수행할 경우 복합금속산화물간의 접착력이 향상되어 내구성이 좋아질 수 있다. 또한 상기의 범위에서 탄화하는 것이 기공크기 0.1 ~ 10 μm 인 다공성 구조의 흡착물 입자를 제조할 수 있는 기반이 되며, 상기 기공크기가 0.1 ~ 10 μm 인 것이 물리적 및 화학적 내구성이 우수하기 때문이다.
- [64] 상기 d)단계는 상기 c)단계에서 탄화된 흡착물 입자를 산 처리하는 단계로, 산 처리에 이용될 수 있는 산성 용액은 특별히 제한되지는 않지만, 염산, 황산 등의

무기산용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 염산을 사용하는 것이 좋다. 상기의 산성 용액을 사용하는 것이 리튬이온과 수소이온의 보다 효과적인 가역 반응을 위한 리튬홀의 생성을 최대화하고, 망간 이온의 용출을 방지하는데 바람직하기 때문이다.

- [65] 본 발명은 상기 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시키고, 탄화하여 구형의 다공성구조를 가지는 입자를 제조할 수 있으며, 구형의 다공성구조를 가지는 입자, 즉 리튬 회수용 흡착불 입자는 레졸수지에 복합금속산화물이 분산 및 흡착되어 있는 형태를 가지게 된다. 이에 따라, 리튬 회수용 흡착불 입자의 내구성이 향상되고, 구형입자의 형태로 사용되기 때문에 리튬흡착 공정에 적용이 간편하고, 기존 분말형태의 취급이 어려운 단점을 개선할 수 있어 다양한 공정 적용이 용이한 장점이 있다.
- [66] 본 발명은 다른 또 양태로는 상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 의해 제조된 흡착불 입자에 관한 것으로, 제조된 리튬 회수용 흡착불 입자는 구형의 다공성구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [67] 본 발명에 따라 제조되는 리튬 회수용 흡착불 입자가 구형으로 제조됨에 따라 취급이 용이하고, 다공성 구조로 인해 내구성이 향상 될 수 있는 것이다.
- [68] 본 발명에서 제조되는 구형의 다공성 구조의 리튬 회수용 흡착불 입자는 크기가 20 ~ 1000 μm 인 것이 바람직하며, 상기의 크기의 입자는 리튬이온을 회수하는데 바람직하고, 높은 내화도를 가질 수 있으며, 물리적 및 화학적 내구성이 우수하기 때문이다. 또한 리튬 이온만을 선택적으로 흡착 될 수 있는 흡착면을 제공할 수 있으며, 분말형태 리튬 흡착체의 단점을 보완할 수 있다.
- [69] 본 발명에서 분말형태란, 입자의 크기가 1 μm 미만 크기를 의미한다.
- [70] 또한 상기 제조되는 구형의 다공성 구조의 리튬 회수용 흡착불 입자의 복합금속산화물의 구조가 스피넬구조인 것이 바람직하며, 스피넬 구조를 가짐으로 해서 화합물 내의 리튬 이온을 위상 용출시켜 수득된 결과물이 대상 용액 내에서 리튬 이온에 대한 뛰어난 선택성을 나타 낼 수 있으며, 효율적으로 리튬이온을 흡착 및 회수할 수 있기 때문이다.

발명의 효과

- [71] 본 발명에 따른 리튬 회수용 흡착불 입자는 구형의 다공성구조의 입자로 제조되어, 분말형태의 리튬흡착체의 단점을 보완할 수 있으며, 이에 취급이 용이할 뿐만 아니라 레졸 올리고머 수지에 복합금속산화물이 흡착 및 분산된 형태임에 따라 내구성이 향상된 리튬회수용 흡착불 입자를 제조할 수 있는 효과가 있다. 따라서 장시간 해수 및 폐수 등에 리튬 회수용 흡착불 입자를 노출시켜 흡착불 입자에 리튬이온을 흡착시켜 화학적, 전기적인 반복적인 탈착방법에 의해 고농도의 리튬이온을 효과적으로 회수 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [72] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 탄화전의 리튬 회수용 흡착불 입자의

SEM 이미지이다.

[73] 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM 이미지이다.

[74] 도 3는 본 발명의 실시예 2에서 제조한 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM 이미지이다.

[75] 도 4는 본 발명의 실시예 3에서 제조한 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM 이미지이다.

[76] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 XRD 패턴이다.

[77] 도 6는 본 발명의 실시예 2에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 XRD 패턴이다.

[78] 도 7는 본 발명의 실시예 3에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 XRD 패턴이다.

[79] 도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 내구성을 실험하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[80] 이하, 본 발명을 실시 예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[81]

[82] 이하 물성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[83] 1. 리튬 회수용 흡착불 입자의 표면구조 측정

[84] 냉전계 전자주사현미경(Cold type Field Emission Scanning Electron Microscope)을 통하여 관찰하였다.

[85] 2. 리튬 회수용 흡착불 입자의 결정구조 측정

[86] 본 발명에 따라 제조된 흡착불 입자의 결정 구조는 X-선 회절 패턴(Multipurpose X-ray Diffractometer)을 통하여 결정구조를 측정하였으며, 상기 X-선 회절 패턴 분석은 10 ~ 90 의 θ 의 범위에서 실시하였다.

[87] 3. EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 측정

[88] 본 발명에 따라 제조된 리튬 회수용 흡착불 입자 내의 리튬망간산화물의 함유를 확인하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 측정하였다.

[89] 4. 제조된 리튬 회수용 흡착불 입자를 이용한 리튬이온의 흡착량 측정

[90]

[91] 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자를 이용하여 인공해수 (Li^+ 21.0 ppm, Na^+ 9.3×10^{-3} ppm, Mg^+ 1.3×10^{-3} ppm, K^+ 3.4×10^2 ppm, Ca^{2+} 3.5×10^2 ppm, Sr^{2+} 9.3 ppm, Rb^{2+} 1.3×10^{-1} ppm, Fe 0.1×10^{-1} ppm) 에서 리튬 흡착량을 측정하였다. 리튬 흡착성능을 측정하기 위하여 인공해수는

인공해수염(Marine reef salt) 37.3 g 을 증류수 1 L에서 용해시켜 제조하였다. 제조된 인공해수의 pH는 해수와 비슷한 pH 8이 되도록 제조하였다. 제조된 인공해수 40 ml 에 리튬 이온 흡착불 입자 1 g 을 넣고 100 rpm의 속도로 교반해 주면서 70 시간 동안 리튬의 흡착을 진행 하였다.

[92] 리튬 흡착의 성능측정을 위해 1시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간, 72시간 간격으로 시료를 분취하여 ICP 분석을 통해 흡착된 리튬의 양을 측정하였다.

[93] **5. 리튬 회수용 흡착불 입자의 내구성 시험**

[94] 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 내구성을 분석하기 위해 제조된 리튬 흡착불 입자 10 g 을 Li^+ 21.0 ppm, Na^+ 9.3×10^{-3} ppm, Mg^+ 1.3×10^{-3} ppm, K^+ 3.4×10^2 ppm, Ca^{2+} 3.5×10^2 ppm, Sr^{2+} 9.3 ppm, Rb^{2+} 1.3×10^{-1} ppm, Fe 0.1×10^{-1} ppm의 조성으로 제조된 pH 8의 인공해수에서 72시간 흡착을 진행한 후, 흡착불 입자를 5M HCl 용액에서 24시간 간격으로 흡착된 Li 용출 3회를 진행한 후 건조하였다.

[95] 상기 흡탈착 및 건조 과정을 10회 반복 진행하여 흡착불 입자의 파손여부에 따른 무게감소의 발생여부를 측정하여 하기 식 1과 같이 계산하여, 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

[96] 무게변화율(%)=

$$\frac{\text{Li 용출전 흡착불의 평균 무게} - \text{Li 용출후 흡착불의 평균 무게}}{\text{Li 용출전 흡착불의 평균 무게}} \times 100$$

[97] **[실시예 1]**

[98] **1단계: 레졸 올리고머 용액의 제조**

[99] 페놀(Phenol, SAMCHUN, 99.0%) 95.06g과 포름알데히드(Formaldehyde solution, SAMCHUN, 35.0%) 85.77g(몰비 1:1)를 충분히 혼합되도록 교반하였다. 그리고 페놀 100중량부에 대하여 암모니아수(Ammonia solution, SAMCHUN, 30.0%) 1.25 중량부를 첨가하여 촉매로 사용하였으며, 85°C의 온도에서 8시간 동안 축합반응을 통해 레졸 올리고머 용액을 제조하였다. 레졸 올리고머 용액의 합성 여부는 투명한 용액이 불투명하게 변화되는 것으로 확인 하였다.

[100] **2 단계: 흡착불 입자의 제조**

[101] 상기 레졸 올리고머 용액 150g 에 리튬이온을 가지는 복합금속산화물로 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (평균입경 50nm)를 페놀계 단량체 100중량부에 대하여 40중량부 첨가한 후 450rpm의 속도로 교반하여 충분히 분산시켜 복합금속산화물이 포함된 레졸 올리고머 용액을 제조하였다.

[102] 그리고, 페놀 단량체 100중량부에 대하여 폴리비닐알콜(Poly(vinyl alcohol), 99.0%) 1.0중량부를 증류수 250 ml 에 녹인 후, 상기 제조된 복합금속산화물이 포함된 레졸 올리고머 용액에 첨가하였다. 또한 경화제로 헥사메틸렌테트라아민(HMTA; hexamethylenetetramine) 3.0 중량부를 투입한 후

강력하게 교반하면서 15시간 동안 경화반응을 진행하여 흡착볼 입자를 제조하였다. 이때 제조된 흡착볼 입자의 크기는 평균 300 μm 이었다.

- [103] 그리고 경화반응을 통해 제조된 구형의 흡착볼 입자를 증류수로 세척한 후 튜브 퍼니스를 이용하여 하기 표 1의 조건으로 산소가 차단된 질소분위기에서 1000°C의 온도로 탄화를 실시하였다.

[104] **3 단계: 탄화된 흡착볼 입자의 산처리(흡착볼 입자의 활성화)**

- [105] 상기 2단계에서 제조한 탄화된 흡착볼 입자를 활성화하기 위하여 상기 탄화된 흡착볼 입자 100g 을 증류수로 세척 후 65°C의 오븐에서 3시간 동안 건조 하였다. 그리고, 5M 염산 500ml에서 24시간동안 100rpm의 속도로 교반하며 1차 Li 용출을 진행하였다. 1차 Li 이온의 용출이 끝난 흡착볼 입자를 증류수로 세척 후 65°C의 오븐에서 3시간 동안 건조한 후 5M 염산 500ml에서 24시간동안 100rpm의 속도로 교반하며 2차 Li 용출을 진행하였다. 2차 Li 이온의 용출이 끝난 흡착볼 입자는 증류수로 세척 후 70°C의 오븐에서 3시간 동안 건조한 후 5M 염산 500ml에서 24시간동안 100rpm의 속도로 교반하며 3차 Li 용출을 진행하였으며, 이때 리튬 회수용 흡착볼 입자 내의 리튬망간산화물의 함유를 확인하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[106] **[실시예 2]**

[107] **1 단계: 레졸 올리고머 용액의 제조**

- [108] 상기 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 레졸 올리고머 용액을 제조하였다.

[109] **2 단계: 흡착볼 입자의 제조**

- [110] 상기 실시예 1의 2단계와 동일한 방법으로 실시하였으며, 탄화시 온도만을 변화하여 실험하였으며, 각 실험조건은 하기 표 1에 나타내었다. 이때 제조된 흡착볼 입자의 크기는 평균 310 μm 이었다.

[111] **3 단계: 탄화된 흡착볼 입자의 산처리(흡착볼 입자의 활성화)**

- [112] 상기 실시예 1의 단계 3과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이때 리튬 회수용 흡착볼 입자내의 리튬망간산화물의 함유를 확인하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[113] **[실시예 3]**

[114] **1 단계: 레졸 올리고머 용액의 제조**

- [115] 상기 실시예 1의 단계 1과 동일한 방법으로 레졸 올리고머 용액을 제조하였다.

[116] **2 단계: 흡착볼 입자의 제조**

- [117] 상기 실시예 1의 2단계와 동일한 방법으로 실시하였으며, 탄화시 온도만을 변화하여 실험하였고, 이때 제조된 흡착볼 입자의 크기는 평균 310 μm 이었다.

- [118] 각 실험조건은 하기 표 1에 나타내었다.

[119] **3 단계: 탄화된 흡착볼 입자의 산처리(흡착볼 입자의 활성화)**

- [120] 상기 실시예 1의 단계 3과 동일한 방법으로 실시하였으며, 이때 리튬 회수용 흡착볼 입자내의 리튬망간산화물의 함유를 확인하기 위하여 EDS(Energy

Dispersive Spectroscopy)를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[121] [표 1]

[122]

	흡착물 입자 함량 (g)	Temp (℃)	Atmosphere	Time (hr)
실시예 1	10	1000	N ₂	120
실시예 2	10	900	N ₂	120
실시예 3	10	800	N ₂	120

[123] [비교예 1]

[124] 스티렌(styrene, 분자량 104.15 g/mol) 5g 과 디비닐벤젠 (divinyl benzene, 분자량 130.19 g/mol) 15g 을 충분히 혼합되도록 교반한 후, 리튬이온을 가지는 복합금속산화물로 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (평균입경 60nm)를 스티렌 단량체 100중량부에 대하여 40중량부, 폴리비닐알콜(Poly(vinyl alcohol), 99%검화도) 0.1중량부를 첨가하였다. 그리고 450rpm의 속도로 80℃의 온도에서 충분히 혼합되도록 교반하여 복합금속산화물을 포함한 스티렌 올리고머 용액을 제조하였다.

[125] 상기 제조된 복합금속산화물을 포함하는 스티렌 올리고머 용액에 스티렌 단량체 100중량부에 대하여 벤조페놀옥사이드 0.1중량부와 톨루엔 10중량부를 첨가하여 강하게 교반하고 추가적으로 초음파를 이용해 30분간 분산시켰다. 그리고 상기 용액을 증류수에 천천히 적하시키면서 강력하게 교반하여 현탁중합을 진행하였다. 원활한 중합을 진행하기 위해 80℃를 유지하고 6시간 반응을 진행하였다. 수득한 합성물은 80℃의 오븐에서 12시간 동안 서서히 건조하였다. 미반응 물질과 수분을 완전히 제거하기 위해 전기로에서 300℃의 온도로 2시간 소성하였다.

[126] 이어서, 상기 제조된 흡착제를 하기 표 2의 조건으로 탄화하였다.

[127] 이어서, 상기 제조한 흡착물 입자를 활성화하기 위하여 산 처리 하였다. 산 처리는 0.1몰의 HCl 용액 500 ml 에서 100 rpm의 속도로 교반 하는 상태로 24시간 동안 진행하였다. 1회 활성화한 구상 흡착제는 60℃ 오븐에서 4시간 건조한 후 0.1몰의 HCl 용액 500 ml 에서 1회 반응과 같은 속도로 교반하며 24시간동안 2차 활성화 하였다. 2회 활성화한 구상 흡착체는 전과 마찬가지로 60℃ 오븐에서 4시간 건조하고 이어서 다시 0.1몰의 HCl 용액 500 ml 을 이용하여 3회 리튬 이온의 탈착과정을 통하여 구상 흡착물 입자를 활성화 하였다. 이때 리튬 회수용 흡착물 입자 내의 리튬망간산화물의 함유를 확인하기 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[128] [표 2]

[129]

Code	흡착불입자의 함량 (g)	Temp (°C)	Atmosphere	Time (hr)
비교예 1	1.0	300	N ₂	120

[130] [표 3]

[131]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
Weight%	C K	24.01	31.81	41.07	39.28
	O K	21.18	27.92	23.72	23.63
	Mn L	54.81	40.27	35.21	37.09
Atomic%	C K	46.27	48.99	47.14	47.75
	O K	30.64	33.97	32.53	34.2
	Mn L	23.09	17.04	20.33	18.05

[132] [표 4]

[133]

	흡착량(ppm)						내구성
	1시간	6시간	12시간	24시간	48시간	72시간	부게 변화율 (%)
실시예 1	1.5	6	10	15	18	19	0.8
실시예 2	1.1	5.0	9.8	14	16	16	0.3
실시예 3	0.72	5.4	8.2	10	10	10	0.3
비교예 1	1.3	5.8	9.8	15	17	17	34.6

[134] 상기 표 3를 살펴보면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자는 리튬이온이 모두 용출되어 존재 하지 않음을 알 수 확인할 수 있었다.

[135] 상기 표 4를 살펴보면, 실시예 1 내지 3은 리튬 회수용 흡착불 입자 제조시 탄화온도를 변화하여 실험한 것으로, 탄화온도가 800°C 내지 1000°C인 경우 리튬 회수용 흡착불 입자 1 g 당 최대 21 ppm의 흡착량을 나타낼 수 있었다.

[136] 또한 상기 실시예 1 내지 3에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 리튬 이온의 흡착율을 측정한 결과로부터, 본 발명에 따른 구형 리튬 이온 흡착불 입자는 리튬이온으로부터 우수한 흡착효율을 나타낼 뿐만 아니라, 내구성이 뛰어나며 구형의 비드형태를 갖고 있어 취급이 용이하여 여러 형태의 흡착 시스템에 적용하여 리튬회수에 대한 효과적인 소재로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

[137]

[138] 상기 실시예 1을 통하여 제조한 구형의 흡착불 입자의 표면 구조를 냉전계 전자주사현미경(Cold type Field Emission Scanning Electron Microscope)을 통하여 관찰한 SEM사진을 도 1 내지 2에 나타내었다.

[139] 도 1은 실시예 1에서 제조한 탄화전의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM사진을 나타내며, 도 2는 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM이미지를 나타내는 것으로, 도 2를 살펴보면, 탄화 후 흡착불 입자의 표면에 기공이 생성되었음을 확인할 수 있다. 또한 상기 실시예 1에서 제조한 흡착불 입자의 평균크기가

300 μm 인 것을 확인 할 수 있었다.

[140] 도 3은 실시예 2에서 제조한 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM사진으로, 입자의 평균크기가 310 μm 임을 확인 할 수 있었다.

[141] 도 4는 실시예 3에서 제조한 탄화후의 리튬 회수용 흡착불 입자의 SEM사진으로, 입자의 평균크기는 310 μm 임을 확인 할 수 있었다.

[142] 또한 실시예 1 내지 3에서 제조한 리튬 회수용 흡착불 입자의 형태가 구형의 다공성구조를 지니고 있어 넓은 표면적을 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.

[143]

[144] 상기 실시예 1에서 제조한 흡착불 입자의 결정 구조는 X-선 회절 패턴(Multipurpose X-ray Diffractometer)을 통하여 결정구조를 측정한 결과를 도 5에 나타내었다. 이와 같이 제조된 구형 흡착불 입자의 결정구조를 하기 도 5에서와 같이 X-선 회절 패턴 분석을 실시한 결과 스피넬(spinel) 결정구조의 회절 패턴이 나타남을 알 수 있다. 또한 상기 실시예 2 내지 3에서 제조한 흡착불 입자를 X-선 회절 패턴을 하기 도 6 내지 7에 나타내었으며, 이를 분석한 결과, 실시예 1에서 제조한 흡착불 입자와 같은 패턴을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

[145]

청구범위

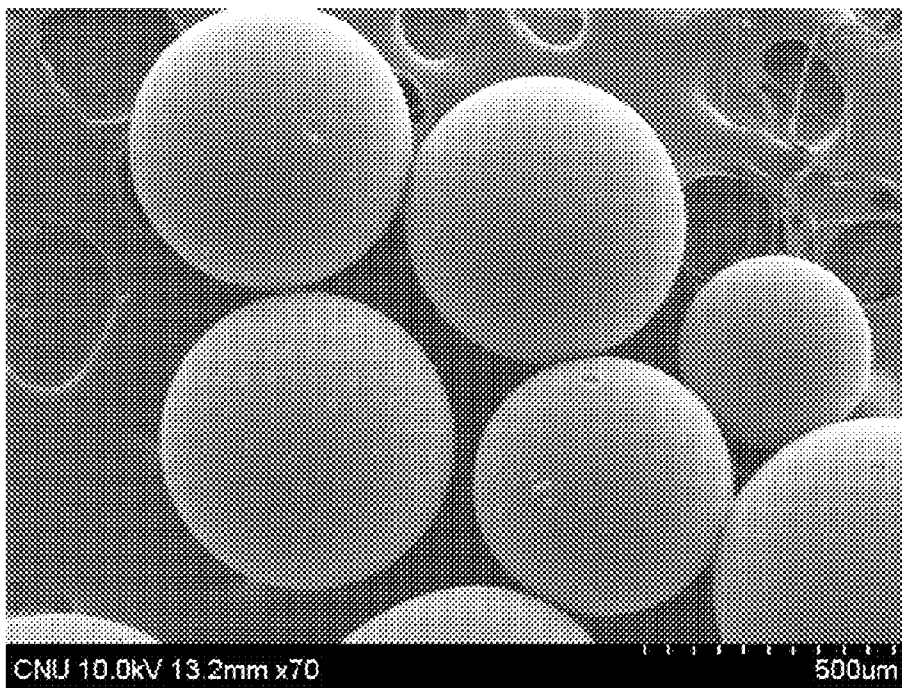
- [청구항 1] a) 페놀계 단량체, 포름알데히드계 단량체 및 촉매를 축합반응시켜 레졸 올리고머용액을 제조하는 단계;
b) 상기 레졸 올리고머 용액, 복합금속산화물 및 경화제를 중합시켜 흡착불 입자를 제조하는 단계;
c) 상기 b) 단계에서 제조된 흡착불 입자를 탄화하는 단계; 및
d) 상기 탄화된 흡착불 입자를 산 처리하는 단계; 를 포함하는 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 a) 단계의 페놀계 단량체는 페놀, 페히드록시벤젠계, 피로카테킨(카테콜), 레조르시놀(레조르신), 히드로퀴노, 피로갈롤에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이며, 상기 포름알데히드계 단량체는 포름알데히드, 디메틸아크릴 아미드, 하이드록시에틸메타크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 a) 단계의 촉매는 알칼리성 촉매인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 촉매는 페놀계 단량체 100중량부에 대하여 1 ~ 2 중량부 포함하는 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제 2항에 있어서,
상기 페놀계 단량체와 포름알데히드계 단량체의 몰비가 1: 1 ~ 4인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
상기 b) 단계의 복합금속산화물은 하기 화학식 1 내지 2에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [화학식 1]

$$\text{Li}_m\text{M}_{2-n}\text{O}_4$$
- [화학식 2]

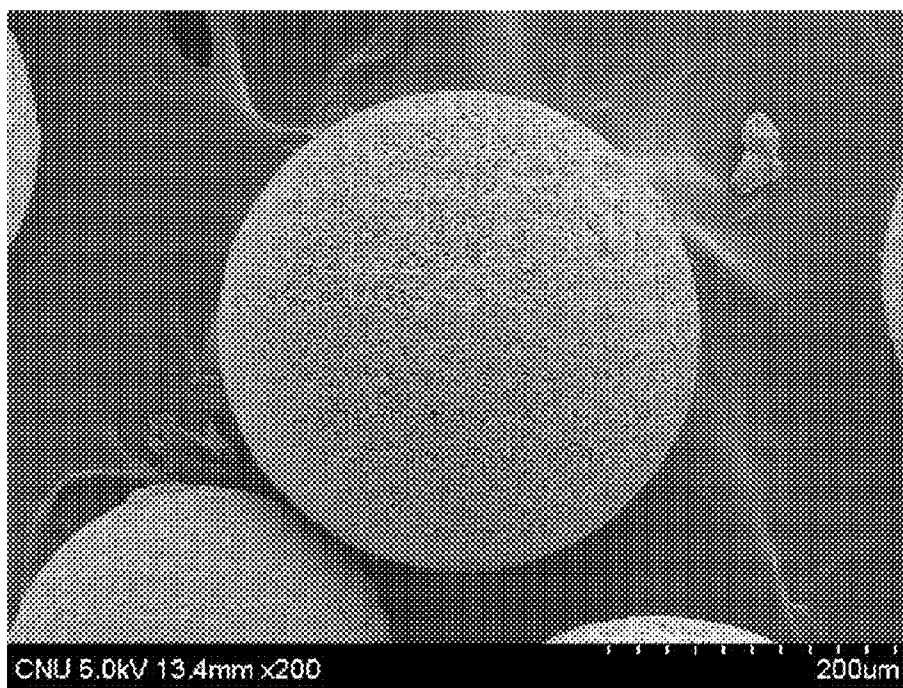
$$\text{Li}_m\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$$
(상기 화학식 1에서,
M은 Co, Ni, Mn으로부터 선택되는 1종의 원소이고,
M'는 Al, Cr, V, Fe, Cu, Zn, Sn, Ti, Mg, Sr, B, Ga, In, Si, Ge으로부터 선택되는 1종의 원소이고,
M''는 Mg, Ca, B, Ga으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다.
또한, $0.5 \leq m$ 이고, $0 \leq n \leq 0.33$ 이고, $0.9 \leq X < 1$ 이고, $0.001 \leq y \leq$

- 0.5이고, $0 \leq z \leq 0.5$ 이다.)
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 복합금속산화물은 하기 화학식 3인 것인 리튬 회수용 흡착불입자의 제조방법.
[화학식 3]
 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$
- [청구항 8] 제 6항에 있어서,
상기 복합금속산화물의 크기가 50 ~ 100nm인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 b)단계의 경화제는 헥사메틸렌테트라아민, 트리스하이드록실니트로메탄, 파라포름알데히드, 디메틸아민, 암모니아, 에틸렌디아민 및 포름알데히드, 트리에틸렌디아민에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 c)단계의 탄화는 온도 800 ~ 1000°C에서 2 ~ 4시간하는 것인 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법.
- [청구항 11] 제 1항의 리튬 회수용 흡착불 입자의 제조방법에 의해 제조된 흡착불 입자는 구형의 다공성구조인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 크기가 20 ~ 1000 μm 인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서,
상기 리튬 회수용 흡착불 입자의 복합금속산화물의 구조가 스핀넬구조인 것인 리튬 회수용 흡착불 입자.

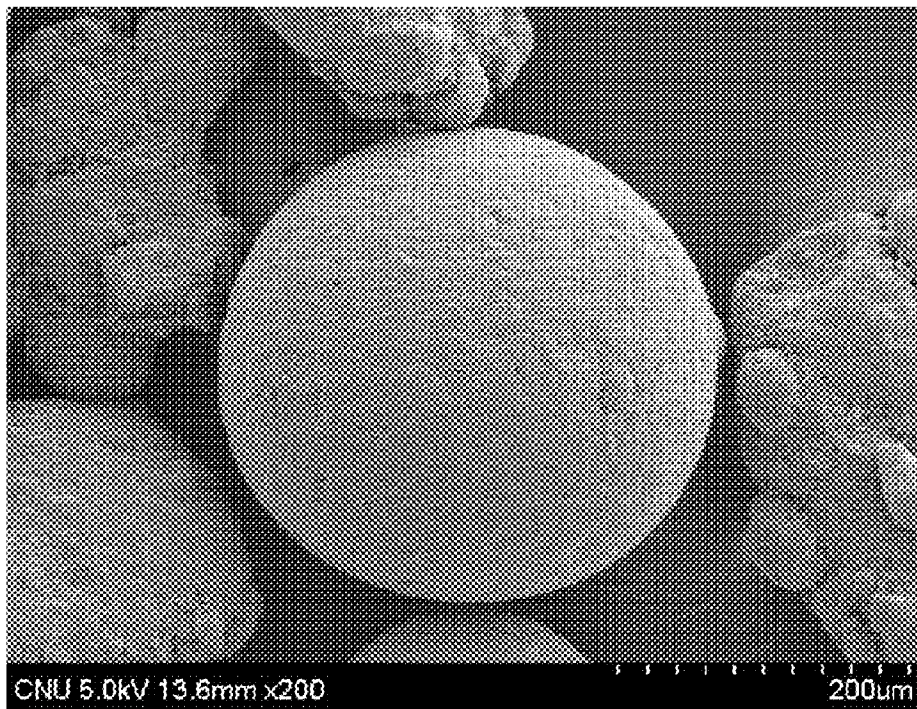
[Fig. 1]



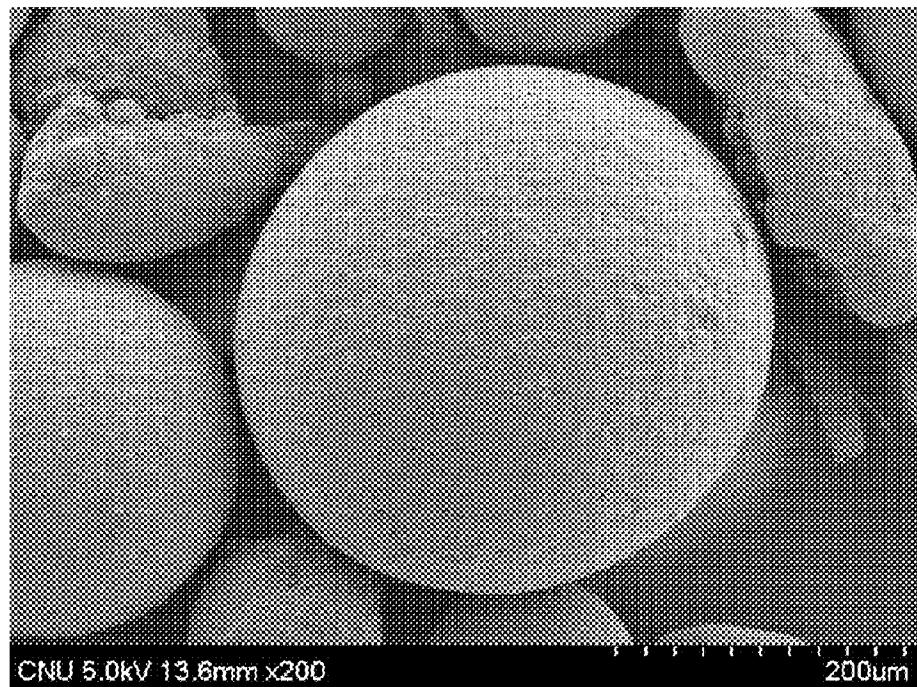
[Fig. 2]



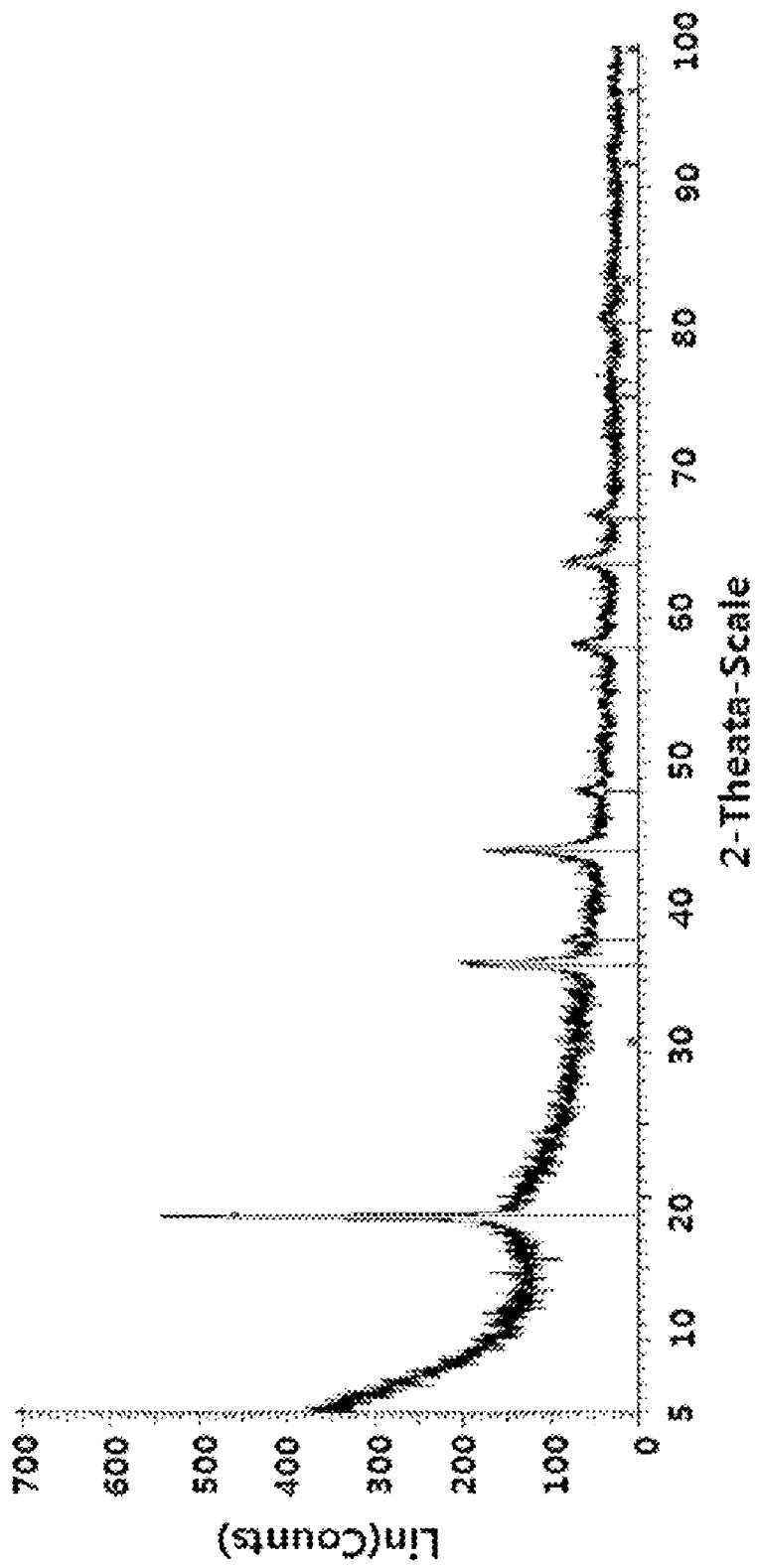
[Fig. 3]



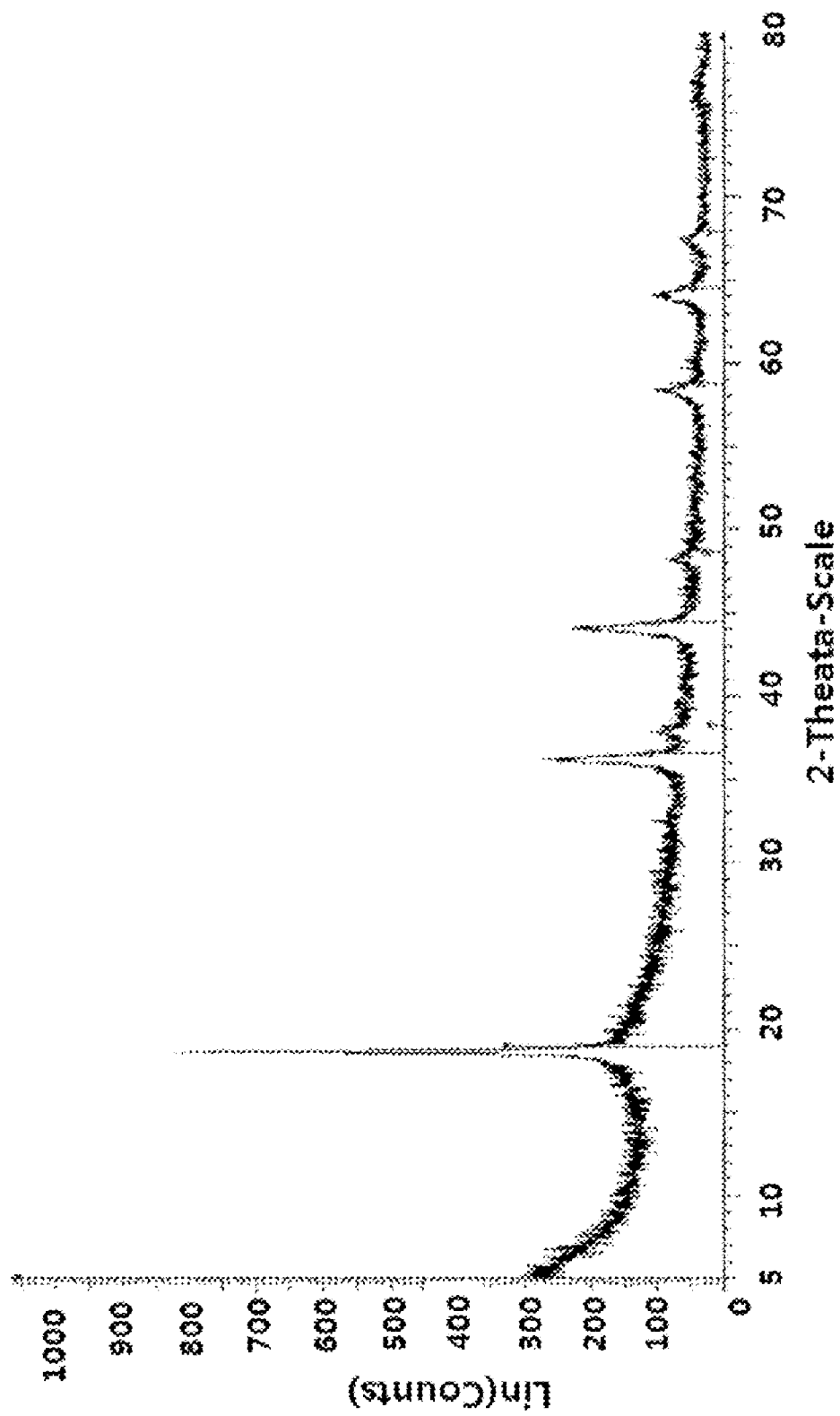
[Fig. 4]



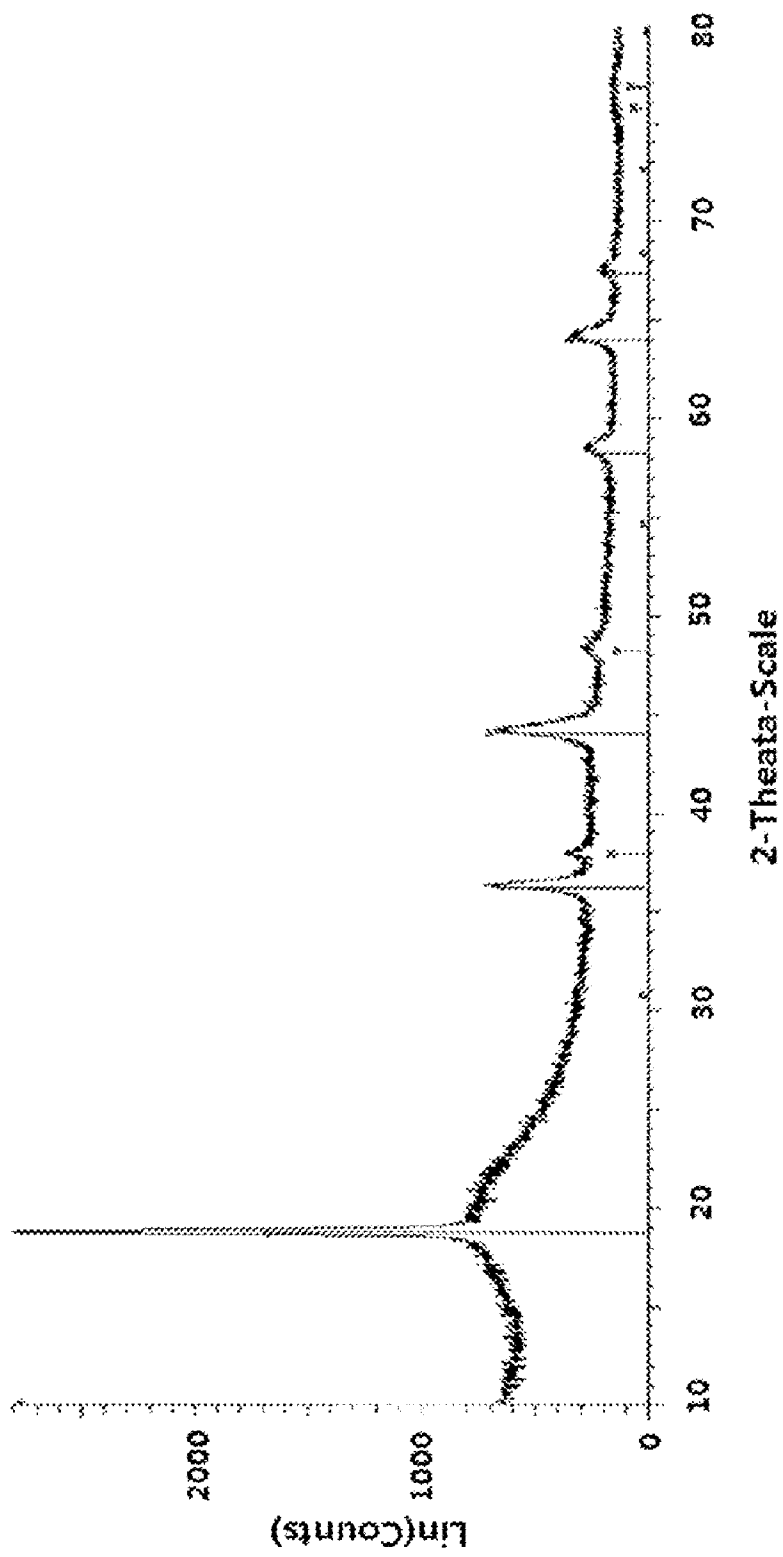
[Fig. 5]



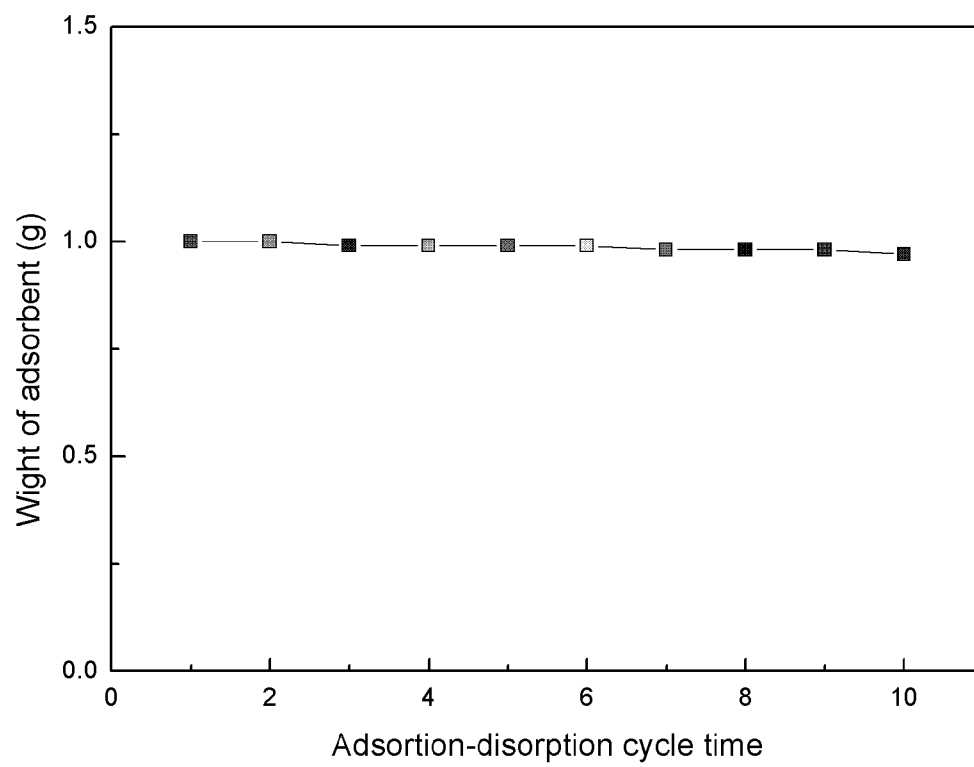
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/009193**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B01J 20/06(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/06; B01J 20/30; B01J 20/32; B01J 20/26; H01M 4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium, collection, adsorption ball, composite metal oxide, resol, phenol, formaldehyde, carbonization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3550661 B2 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 14 May 2004 See abstract, paragraphs [0001], [0006]-[0009] and [0011]-[0021] and claim 1	1-13
A	US 5388637 A (JONES, Jack A. et al.) 14 February 1995 See abstract, column 5, lines 54-68, column 6, lines 1-20, column 7, lines 7-19 and the claims	1-13
A	KR 10-1182271 B1 (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 06 September 2012 See abstract, paragraphs [0025], [0058]-[0067] and claim 1	1-13
A	KR 10-2005-0045793 A (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 17 May 2005 See abstract, page 3 and claim 1	1-13
A	KR 10-2005-0045792 A (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 17 May 2005 See abstract, page 3 and claim 1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 MAY 2013 (03.05.2013)

Date of mailing of the international search report

07 MAY 2013 (07.05.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

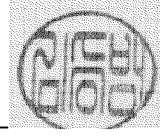
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/009193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 3550661 B2	04.08.2004	JP 2002-282684 A	02.10.2002
US 5388637 A	14.02.1995	US 5485675 A US 6099876 A WO 94-08185 A1	23.01.1996 08.08.2000 14.04.1994
KR 10-1182271 B1	12.09.2012	NONE	
KR 10-2005-0045793 A	17.05.2005	KR 10-0557824 B1	10.03.2006
KR 10-2005-0045792 A	17.05.2005	KR 10-0536957 B1	14.12.2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 20/06(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 20/06; B01J 20/30; B01J 20/32; B01J 20/26; H01M 4/505 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬, 회수, 흡착불, 복합금속산화물, 데졸, 페놀, 포름알데히드, 탄화		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 3550661 B2 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2004.05.14 요약, 단락 [0001], [0006]-[0009], [0011]-[0021] 및 청구항 1 참조	1-13
A	US 5388637 A (JONES, JACK A. 외 1명) 1995.02.14 요약, 컬럼 5, 라인 54-68, 컬럼 6, 라인 1-20, 컬럼 7, 라인 7-19 및 청구항 참조	1-13
A	KR 10-1182271 B1 (한국지질자원연구원) 2012.09.06 요약, 단락 [0025], [0058]-[0067] 및 청구항 1 참조	1-13
A	KR 10-2005-0045793 A (한국지질자원연구원) 2005.05.17 요약, 페이지 3 및 청구항 1 참조	1-13
A	KR 10-2005-0045792 A (한국지질자원연구원) 2005.05.17 요약, 페이지 3 및 청구항 1 참조	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 05월 03일 (03.05.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 05월 07일 (07.05.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김승범 전화번호 82-42-481-3371 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 3550661 B2	2004.08.04	JP 2002-282684 A	2002.10.02
US 5388637 A	1995.02.14	US 5485675 A	1996.01.23
		US 6099876 A	2000.08.08
		WO 94-08185 A1	1994.04.14
KR 10-1182271 B1	2012.09.12	없음	
KR 10-2005-0045793 A	2005.05.17	KR 10-0557824 B1	2006.03.10
KR 10-2005-0045792 A	2005.05.17	KR 10-0536957 B1	2005.12.14