(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월08일
(11) 등록번호 10-1703635
(24) 등록일자 2017년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/08 (2006.01) *C01D 15/00* (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/08 (2013.01)
B01J 20/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0148312
(22) 출원일자 2015년10월23일
심사청구일자 2015년10월23일
(56) 선행기술조사문헌
JP2015020090 A
- Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 5036-5041

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 503-2103
정지문
경기도 부천시 도약로 146 207동 1502호 (중동,덕유마을아파트)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 이진홍

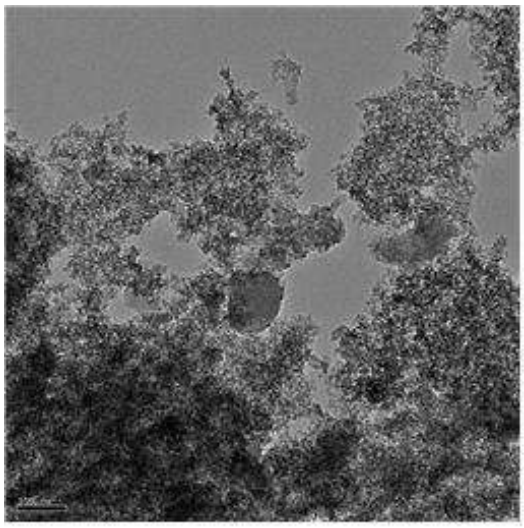
(54) 발명의 명칭 **리튬 회수를 위한 니켈산화물이 도입된 활성탄의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 본 발명은 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 흡착제로 니켈화합물을 이용한 활성탄의 표면처리에 관한 것으로서, 니켈화합물을 이용하여 활성탄의 표면을 개질하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈화합물을 이용하여 활성탄의 표면을 처리함으로써, 활성탄 표면 개질과 산소관능기 증가를 통하여 리튬이온과의 전기적인 인력을 향상시킴으로써 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 효율이 향상시키는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01D 15/00 (2013.01)
C01G 53/04 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

활성탄 100 중량부 대비 0.25 내지 4 중량부인 $NiSO_4$을 이용하여 활성탄의 표면을 개질하는 단계; 및

상기 표면이 개질된 활성탄을 80 내지 90℃에서 1 내지 24시간 건조하는 단계; 를 포함하는 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법..

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 활성탄과 상기 $NiSO_4$의 반응시간은 1 내지 24 시간인 것을 특징으로 하는 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법.

청구항 5

제 1 항의 제조방법에 의하여 제조되는 니켈화합물이 도입된 활성탄.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 해수로부터 리튬을 회수하기 위한 흡착제로 니켈화합물을 이용한 활성탄의 표면처리에 관한 것으로서, 기존의 활성탄 보다 리튬 이온의 흡착 효율이 향상된 활성탄에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로 매장량이 극히 적은 금속중의 하나인 리튬(리튬 화합물 포함)은 특히, 일부 국가에 편재되어 있어서 광물자원의 안정적 확보를 위해 다양한 자원 확보정책이 수립, 수행되고 있다. 게다가 국내 매장량이 전무한 우리나라는 리튬과 같은 희소 금속 자원의 안정적 확보를 통해 안정적인 국가발전과 더불어 그 가치를 향상시킬 수 있는 자원기술의 확보가 절대적으로 요구되고 있다.

[0003] 이러한 리튬의 절대적 수요가 주된 원인은 전자산업재료, 특히 이차전지재료에 많은 양의 리튬이 요구되고 있고 그 밖에 의약품, 세라믹, 핵융합 에너지원 등으로도 주목되고 있기 때문에 앞으로 그 수요는 지속적으로 증가할 것으로 예상된다.

[0004] 리튬의 전세계적 매장량을 추측하면, 육상자원의 세계 매장량이 200~900만 톤에 불과한 것을 고려하면 해수 내 용존하는 리튬의 평균 농도치는 약 17 ppm으로 매우 낮지만 전체 해수의 양은 1.36×10^{21}L로 고려했을 때, 리튬 예상 회수량은 약 2.5×10^{14}kg으로 예측한다. 따라서 리튬의 안정적인 공급을 위해서 전세계적으로 해수 내 잔존하는 리튬 회수 기술이 개발되고 있다.

[0005] 이렇듯 해수 내의 리튬을 회수하기 위한 방법으로는 흡착법, 용매추출법, 공침법, 이온교환법 등 다양한 방법들

이 연구되고 있는데, 이 중에서 해수로부터 리튬을 회수하는 방법에는 흡착법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 따라서 다양한 성분들이 용존하는 해수로부터 미량의 리튬을 회수하는 기술로는 리튬이온에 대한 선택적인 흡착 효율 및 분리성능을 가진 흡착제를 이용하여 리튬 회수 기술을 개발하는 것이 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2015-020090호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 활성탄의 니켈화합물 표면처리를 통하여 흡착 효율이 향상된 활성탄과 이를 이용한 리튬 회수 기술을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 니켈화합물을 이용하여 활성탄의 표면을 개질하는 단계를 포함하는 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법을 제공하는 것을 일 측면으로 한다.

[0009] 상기 니켈화합물은 $NiSO_4$, $NiCl_2$, Ni_2O_3 및 NiOOH로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 상기 니켈화합물은 활성탄 100 중량부 대비 0.25 내지 4 중량부일 수 있고, 상기 활성탄과 상기 니켈화합물의 반응시간은 1 내지 24시간일 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제공하는 것을 다른 측면으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 니켈화합물을 이용하여 활성탄의 표면을 처리함으로써, 활성탄 표면 개질과 산소 관능기 증가를 통하여 리튬이온과의 전기적인 인력을 향상시킴으로써 기존의 활성탄보다 리튬 이온의 흡착 효율이 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법의 실시예 3에 의해 제조된 활성탄의 TEM 사진을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 형태에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법의 실시예 5에 의해 제조된 활성탄의 TEM 사진을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 형태에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법에 제조된 활성탄과 비교대상이 되는 비교예 1에 의해 제조된 활성탄의 TEM 사진을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명의 일 형태에 따른 니켈화합물을 도입한 활성탄의 제조방법은 니켈화합물을 이용하여 활성탄의 표면을 개질하는 단계를 포함한다. 구체적으로 (1) 활성탄에 니켈화합물을 첨가한 용액을 이용하여 교반하여 니켈화합물로 표면처리 된 활성탄을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 니켈화합물로 표면처리 된 활성탄을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 니켈화합물의 종류는 $NiSO_4$, $NiCl_2$, Ni_2O_3 및 NiOOH일 수 있다.

[0016] 상기 니켈화합물은 활성탄 100 중량부 대비 0.25 내지 4 중량부일 수 있다. 0.25 중량부 미만인 경우는 도입되

는 니켈화합물의 양이 너무 적어서 활성탄 표면에 붙는 산소 관능기의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하고, 4 중량부를 초과하면 과량의 니켈화합물과 니켈이 활성탄에 니켈화합물이 도입하는 것을 방해하여 바람직하지 못하다.

[0017] 상기 활성탄과 상기 니켈화합물의 반응시간은 1 내지 24시간이 바람직하다. 1시간 미만이면 반응시간이 너무 짧아서 활성탄의 표면에 산소관능기가 발생하기 힘들고, 24시간을 초과하면 대기 중 산소의 영향으로 니켈화합물의 형성에 변형이 일어나서 활성탄의 물성을 약화시키기 때문에 바람직하지 못하다.

[0018] 상기 (1) 단계는 교반속도가 50 내지 200 rpm일 수 있으며, 반응온는 실온에서 24시간 반응시키는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 (2) 단계는 (1) 단계에서 제조된 니켈화합물로 표면처리 된 활성탄을 증류수로 수차례 중성이 될 때까지 세척한 후 80 내지 90℃에서 12 내지 24 시간 건조시키는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명은 상기 본 발명의 일 형태에 따른 제조방법에 의해 제조된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제공한다.

[0021] 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.

[0022] **실시예 1.**

[0023] 활성탄 1g을 에탄올과 증류수에 여러 번 세척하여 80℃ 오븐에서 24시간 건조한다. 건조된 활성탄에 활성탄 100 중량부 대비 0.25 중량비의 $NiSO_4$를 첨가한 Ethylene Glycol 용액을 이용하여 2시간 교반하여 표면 처리한다. 표면 처리한 활성탄을 24시간 동안 세척한 후 80℃ 오븐에서 24시간 건조한다. 약 40 ppm의 리튬 수용액을 제조하고 표면처리 한 활성탄 125mg을 리튬 수용액 250ml에 교반기를 이용하여 100 rpm으로 유지시켜 24시간 교반해 준 후 감압 거름하여 80℃ 오븐에서 24시간 동안 건조한다. 활성탄을 거른 후 남아있는 리튬 수용액의 상등액을 취한다.

[0024] **실시예 2.**

[0025] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, $NiSO_4$의 첨가량을 활성탄 100 중량부 대비 0.5 중량부로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0026] **실시예 3.**

[0027] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, $NiSO_4$의 첨가량을 활성탄 100 중량부 대비 1 중량부로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0028] **실시예 4.**

[0029] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, $NiSO_4$의 첨가량을 활성탄 100 중량부 대비 2 중량부로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0030] **실시예 5.**

[0031] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, $NiSO_4$의 첨가량을 활성탄 100 중량부 대비 4 중량부로 하여 활성탄을 처리한 후 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0032] **실시예 6.**

[0033] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 표면처리 시간을 4시간으로 하고 제조한 후 샘플 세척을 48시간 진행하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0034] **실시예 7.**

[0035] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 표면처리 시간을 4시간으로 하고 제조한 후 샘플 세척을 48시간 진행하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0036] **실시예 8.**

[0037] 상기 실시예 3과 동일하게 과정을 실시하되, 표면처리 시간을 4시간으로 하고 제조한 후 샘플 세척을 48시간 진

행하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0038] **실시예 9.**

[0039] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 표면처리 시간을 4시간으로 하고 제조한 후 샘플 세척을 48시간 진행하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0040] **실시예 10.**

[0041] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 표면처리 시간을 4시간으로 하고 제조한 후 샘플 세척을 48시간 진행하고 90℃ 오븐에서 건조하여 표면개질 된 니켈화합물이 도입된 활성탄을 제조한다.

[0042] **비교예 1.**

[0043] 활성탄 1g을 에탄올과 증류수에 여러 번 세척하여 80℃ 오븐에서 24시간 건조한다. 약 40 ppm의 리튬 수용액을 제조하고, 건조된 활성탄 125mg을 리튬 수용액 250ml에 교반기를 이용하여 100 rpm으로 유지시켜 24시간 교반해 준 후 감압 필터한다. 활성탄을 거른 후 남아있는 리튬 수용액의 상등액을 취한다.

[0044] **비교예 2.**

[0045] 활성탄 1g을 에탄올과 증류수에 여러 번 세척하여 90℃ 오븐에서 48시간 건조한다. 약 40 ppm의 리튬 수용액을 제조하고, 건조된 활성탄 125mg을 리튬 수용액 250ml에 교반기를 이용하여 100 rpm으로 유지시켜 24시간 교반해 준 후 감압필터 한다. 활성탄을 거른 후 남아있는 리튬 수용액의 상등액을 취한다.

[0046] **측정예 1. 투과전자현미경 검사**

[0047] 활성탄의 니켈화합물 도입 이후, 표면 처리에 따른 활성탄의 표면 변화를 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 측정하고, 이의 결과를 도 1에 도시하였다.

[0048] **측정예 2. 원자흡수분광계 분석**

[0049] 활성탄의 니켈화합물 도입에 따른 리튬 이온 흡착 효율을 관찰하기 위해 각 농도별 니켈화합물이 도입된 활성탄과 반응한 리튬 수용액의 상등액을 취하여 원자흡수분광계(AAS)를 통해 측정한 결과값을 토대로 흡착 효율식(식 1)에 대입하여 리튬 이온 흡착 효율을 표 2에 나타내었다.

[0050] 식 1 : $$Q = \frac{C_0 - C_a}{w} \times V \times 100$$

[0051] (C_o: 리튬 수용액 회수 전 초기 농도, C_a: 리튬 수용액 회수 후 반응농도, w: 흡착제의 무게, V: 반응시킨 리튬 수용액의 부피)

표 1

[0052] **본 발명에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조조건**

	니켈화합물 첨가량 (중량부)	처리 시간 (h)	세척 시간 (h)	건조온도 (℃)	교반 속도 (rpm)
실시예 1	0.25	2	24	80	100
실시예 2	0.5	2	24	80	100
실시예 3	1.0	2	24	80	100
실시예 4	2.0	2	24	80	100
실시예 5	4.0	2	24	80	100
실시예 6	0.25	4	48	90	100
실시예 7	0.5	4	48	90	200
실시예 8	1.0	4	48	90	200
실시예 9	2.0	4	48	90	200
실시예 10	4.0	4	48	90	200
비교예 1	-	-	24	80	100
비교예 2	-	-	48	90	200

표 2

[0053] **본 발명에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄을 이용한 리튬 이온 흡착 효율**

	리튬 이온 흡착 효율(wt%)
실시예 1	0.18
실시예 2	0.49
실시예 3	1.28
실시예 4	3.66
실시예 5	2.33
실시예 6	2.01
실시예 7	1.88
실시예 8	1.65
실시예 9	1.44
실시예 10	0.68
비교예 1	0.11
비교예 2	0.08

[0054] **측정결과.**

[0055] 본 발명의 일 형태에 따른 니켈화합물이 도입된 활성탄의 제조방법에 의해 제조된 활성탄을 분석하기 위하여 AAS와 TEM을 이용하여 분석하였다.

[0056] 니켈화합물로 표면 처리한 활성탄을 TEM을 통해 관찰한 결과 도 1과 같이 활성탄의 구조에 안정된 니켈화합물이 도입된 것을 알 수 있다. 이는 적당한 니켈화합물로 인하여 활성탄 표면에 니켈화합물이 형성됨에 따라 산소 관능기가 증가하여 흡착이 일어나는 범위가 증가하여 흡착이 용이해짐을 증명한다.

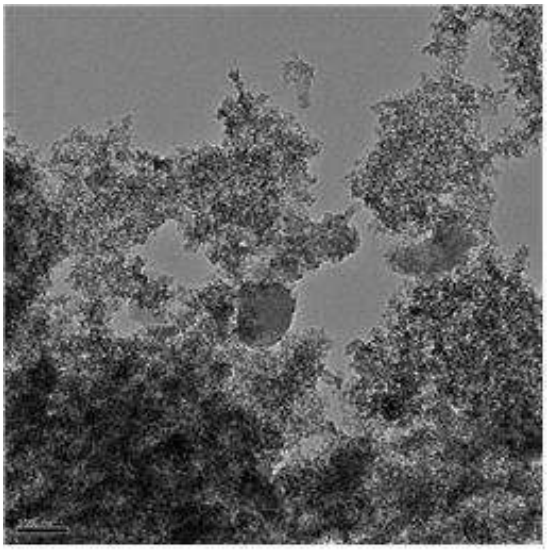
[0057] 니켈화합물로 표면 처리한 활성탄을 이용하여 리튬 이온 흡착 효율을 분석하면 표 2와 같이 니켈화합물의 도입에 다라 리튬 이온 흡착 효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 니켈화합물로 처리한 결과 활성탄의 표면에 산소 관능기가 증가하여 수용액 상태에서 리튬 이온과 전기적인 인력으로 인해 흡착 효율이 높아짐을 증명한다.

[0058] 상기 결과를 종합하였을 때 활성탄의 니켈화합물 도입이 활성탄 표면에 산소 관능기의 증가를 가져온다. 증가한 산소 관능기는 활성탄과 리튬 이온의 전기적인 인력을 향상시켜 기존의 활성탄의 흡착 효율을 강화시키는 것을 확인할 수 있다.

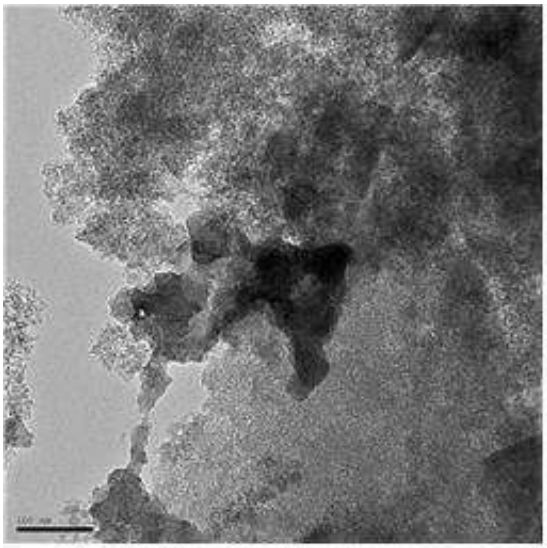
[0059] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

