

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0078653 (43) 공개일자 2012년07월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C01G 45/02</i> (2006.01) <i>C01D 15/00</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0147367 (22) 출원일자 2011년12월30일 심사청구일자 2011년12월30일 (30) 우선권주장 1020100140588 2010년12월31일 대한민국(KR)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 황택성 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 404동 1703호 정재철 대전광역시 중구 유천동 209-43번지 A동 2층 곽노석 대전광역시 유성구 원신흥동 어울림하트아파트 1207동 1102호 (74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희

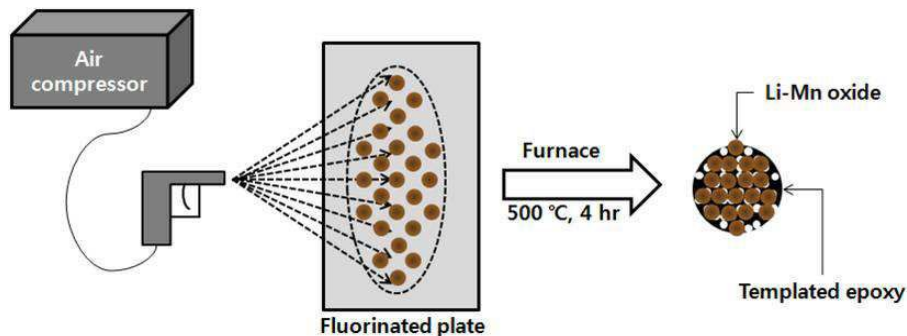
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 분무건조 방법과 템플레이트 탄화에 의한 고다공성 리튬 망간 산화물계 에폭시 구상복합재 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에폭시 수지와 경화제 그리고 촉매를 리튬 화합물과 망간 화합물과 용제 하에 혼합하고 균질기를 이용하여 1시간 이상 분사한 후 스프레이건을 이용하여 고온의 플루오르화 판에 분무하여 구형화시키고 전기로에서 고상반응하여 템플레이트 탄화된 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 리튬 망간 산화물계 구상복합재는 비중이 작을 뿐 아니라 비표면적이 크고 다공도가 우수한 특징이 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	I00087
부처명	교육과학기술부
연구사업명	한국연구재단 지원사업
연구과제명	특정이온 선택성 CDI 전극 원천소재 제조 및 녹색응용기술개발
주관기관	(주)시온텍
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0001667/20110001671
부처명	교육과학기술부
연구사업명	미래유망 소재를 이용한 chemical free 회수기술개발
연구과제명	미래유망 융합기술 파이오니어사업
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2010.07.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

- (i) 바인더수지 조성물과 무기화합물을 혼합하는 단계;
- (ii) 단계 (i)로부터의 무기화합물이 포함된 혼합물을 플루오르화 판에 분사하고 열처리하여 구상복합재를 제조하는 단계; 및
- (iii) 단계 (ii)로부터의 구상복합재를 산처리 하는 단계; 를 포함하는 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬 망간 산화물계 구상복합재는 비표면적이 40 내지 $60\text{m}^2/\text{g}$ 이고;

기공체적범위가 0.20 내지 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 인 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 단계(iii)에서 생성물질의 가열은 450 내지 520℃에서 3 내지 6시간 동안 수행되는 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계 (i)에서,

상기 바인더수지 조성물은 에폭시 수지 100중량부에 대하여 이미다졸계 화합물 5 내지 15중량부, 페놀계 경화제가 80 내지 100중량부 포함 되고, 용제는 전체 중량부 100중량%를 기준으로 30 내지 70중량%가 되도록 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 단계 (i)에서의 바인더수지 조성물과 무기화합물은 1 : 1 내지 3 : 1의 중량비로 혼합되는 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 무기화합물은 리튬화합물, 망간화합물 또는 이들의 혼합인 것을 특징으로 하는 리튬 망간 산화물계 구상복합재의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 무기화합물은 리튬에 대한 망간의 몰비(Mn/Li)가 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 리튬 망간 산화물계 구상복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 단계 (ii)에서 혼합물의 분사는 스프레이 분사방법으로 수행되는 리튬 망간 산화물계 구상복합체의 제조방법.

청구항 9

제 3항에 있어서,

상기 용제는 메틸에틸케톤인 리튬 망간 산화물계 구상복합체의 제조방법.

청구항 10

제 4항에 있어서,

상기 단계(iii)에서의 산처리는 0.1 내지 0.5M 농도의 산성용액으로 수행되는 리튬 망간 산화물계 구상복합체의 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 망간 산화물계 리튬 이온 흡착제에 관한 것으로, 구체적으로는 리튬 흡착제의 비표면적과 다공성을 증가시켜 전기적인 흡착 및 탈착이 우수한 리튬 망간 산화물계 리튬 이온 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬은 현재 리튬 이온 배터리 및 리튬 폴리머 배터리에 핵심적인 역할을 하는 원소로써 2차 전지뿐만 아니라 니켈카드뮴이나 알칼리 전지의 부자재, 수소연료전지의 음극활성물질, 브라운관 첨가제, 내열자기, 유리, 의약품, 윤활유, 표백살균제, 금속 환원제, 알루미늄 제련 등과 같은 다양한 산업분야에 널리 응용된다. 특히, 리튬은 리튬을 사용한 배터리 분야에서 급격한 소비가 이루어짐에 따라 리튬에 대한 수요는 더욱 증가할 전망이다.

[0003] 이 중 보편적으로 사용되는 리튬 흡착제 제조방법은 리튬 카보네이트와 망간 카보네이트를 500℃에서 4시간 동안 고상반응하여 제조하는 방법(특허등록 제 10-0939516호), 이들 방법으로 제조한 흡착제를 PVC 같은 지지체를 사용하여 구상의 형태로 제조하는 방법, 리튬 화합물과 니켈, 알루미늄 등과 같은 화합물을 환원시켜 제조하는 방법 등이 연구되고 있다. 이러한 연구는 리튬이온에 대한 선택성 및 높은 회수효율을 달성하는 것과 취급상의 편의를 높이는 것이다.

[0004] 그러나 상기와 같은 기존의 방법은 효율과 취급 면에서 용이한 반면 산성 용제를 사용하여 리튬을 용출하는 과정이 포함되기 때문에 2차 폐액이 발생하는 단점이 있고 또한 이온결합에 의한 화학적인 흡착 및 탈착 공정에 의해서만 리튬을 분리하는 기술로 시간적 제약이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 에폭시의 템플레이트 탄화에 의한 리튬 망간 산화물계 리튬 흡착제의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다. 더욱 상세하게는 에폭시와 페놀계 경화제, 이미다졸계 촉매를 리튬 화합물과 망간 화합물에 일정 비율로 혼합하여 분무건조 방법으로 구상화하고 이를 템플레이트 탄화에 의해 저비중과 고다공성을 가지는 리튬 망간 산화물계 구상복합제의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 에폭시 수지와 페놀계 경화제 그리고 이미다졸계 촉매를 리튬 화합물과 망간 화합물과 용제 하에 혼합하고 균질기(homogenizer)를 이용하여 1시간 이상 분사한 후 스프레이건을 이용하여 고온의 플루오르화 판(fluorinated palte)에 분무하여 구형화시키고 전기로에서 고상반응하여 템플레이트 탄화된 리튬 망간 산화물계 구상복합제의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 리튬 망간 산화물계 구상복합제는 비중이 작을 뿐 아니라 비표면적이 크고 다공도가 우수한 특징이 있다.

[0007] 본 발명에 있어서 상기 에폭시 수지는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것이 사용될 수 있으므로, 이를 특별히 제한하지 않으나, 바람직하게는 비스페놀 A형 에폭시(Bisphenol-A type epoxy), 비스페놀 F형 에폭시(Bisphenol-F type epoxy), 노볼락 에폭시(Novolac epoxy), 난연성 에폭시(flame-retardant epoxy), 환형지방족 에폭시(cycloaliphatic epoxy) 및 고무 변성 에폭시(rubber modified epoxy)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시, 비스페놀 F형 에폭시, 환형지방족 에폭시 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0008] 상기 페놀계 경화제는 상기 에폭시수지 성분과 반응하고 경화시키는 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 즉 한 분자 내에 페놀성 수산기를 두 개 이상 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 페놀계 경화제의 구체적인 예로는 페놀 노볼락수지, 크레졸 노볼락수지, 페놀 알킬수지, 비스페놀A 또는 레졸신으로부터 합성된 각종 노볼락수지, 디히드로 비페닐과 같은 다가 페놀 화합물, 폴리비닐페놀이 있으며, 이들 페놀계 경화제를 두 종류 이상 병용하여 사용하는 것도 본 발명의 범주 내에 속한다. 상기 페놀계 경화제는 상기 에폭시 수지 100 중량부를 기준으로 80 내지 100 중량부를 포함하는 것이 좋다.

[0009] 상기 이미다졸계 촉매는 구체적으로 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸을 사용하는 것을 특징으로 하고, 상기 에폭시 수지 100 중량부를 기준으로 5 내지 15중량부를 혼합하고 혼합된 용액과 리튬 화합물 및 망간 화합물이 1:1 내지 3:1의 중량비가 되도록 용제에 혼합하여 분사하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 조성물의 혼합에 사용되는 용제는 메틸에틸케톤을 사용하는 것이 좋으며, 전체 중량부의 30 내지 70%를 유지하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 구성화합물의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 분무 건조에 의해 제조된 구상복합제는 구형을 유지하기 어려우며 템플레이트 탄화과정에서 리튬 망간 산화물의 스피넬 구조를 형성이 어려울 수 있다. 상기 용제의 비율이 미달되는 경우 분무에 용이하지 않을 수 있다.

[0012] 상기 용액을 제조할 시 리튬 산화물의 분사를 용이하게 하기 위하여 균질기의 rpm을 3000 이상으로 1시간 이상 유지하는 것이 좋다. 분사된 용액은 압축공기를 4 노즐 이상을 가진 스프레이건을 이용하여 분사하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 용액을 분사 시 150℃이상의 플루오르화 판에 분사하는 것이 바람직하며 이후 30~60분의 건조시간을 거쳐야 경화된 에폭시를 함유한 구상복합제의 형성이 가능하다.

[0014] 상기 형성된 구상복합제는 450 내지 520℃의 전기로에서 3 내지 6시간 열처리를 통해 템플레이트 탄화된 에폭시가 구상복합제에서 바인더 효과를 하는 동시에 리튬 망간 산화물계 흡착제의 제조가 가능하다.

[0015] 상기 리튬 망간 산화물계 구상복합제의 제조 시 열처리하는 비활성가스 분위기에서 진행하는 것이 바람직하며 최소한 산소의 비율은 공기 중 20% 이하를 유지하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명은 또한 상기 제조방법에 의하여 제조되며, 40~60m²/g의 비표면적과 0.20~0.40cm³/g의 기공체적의 범위를 가지는 리튬 망간 산화물계 구상복합제를 제공한다.

[0017] 본 발명은 에폭시의 템플레이트 탄화를 이용한 리튬 망간 산화물계 구상복합재를 제조방법에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 에폭시를 이용하여 리튬 망간 산화물을 구상의 형태로 제조하고 이를 템플레이트 탄화하여 흡착제를 제조하는 형태로 본 발명에 따른 구상복합재는 비중이 낮고 비표면적 및 다공성이 우수하여 연속식 전기적 탈염 공정에 적용이 가능해짐으로써 리튬이온 흡착 및 탈착의 효율이 증가하는 장점이 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의해 제조된 리튬 망간 산화물계 구상복합재는 비중이 낮고 비표면적 및 다공성이 우수하여 연속식 전기적 탈염공정에 응용이 가능해짐으로써 리튬이온 흡착 및 탈착의 효율이 증가하는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도1은 본 발명에 따른 리튬 망간 산화물계 구상복합재를 제조하는 방법을 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0022] [실시예1]

[0023] 탄산리튬(Li_2CO_3) 7g, 탄산망간(MnCO_3) 23g, 우레탄계 에폭시 수지(제조사: 국도화학, 상품명: UME-305) 30g을 메틸에틸케톤(Methyl ethyl ketone:MEK) 50g에 첨가한 뒤 균질기를 이용하여 1시간동안 분사시켰다. 여기에 디히드로 비페닐 27g, 2-메틸이미다졸 3g를 혼합하여, 150℃의 플루오르화 판에 스프레이 분사 방법으로 혼합된 용액을 분사하였고, 150℃에서 1시간 동안 열처리하여 제조하였다.

[0024] 상기 형성된 구상복합재는 500 ℃의 전기로에서 4시간 열처리를 통해 템플레이트 탄화된 에폭시가 구상복합재에서 바인더 효과를 하는 동시에 리튬 망간 산화물계 흡착제를 제조하였다.

[0025] [실시예2]

[0026] 상기 실시예1에서 제조된 리튬 망간 산화물계 구상복합재 1g을 취하여 0.3M 농도의 염산 용액에서 1회당 24시간씩 3회 산처리하여 리튬을 용출하였다.

[0027] 위와 같이 용출된 리튬 망간 산화물계 구상복합재를 인공해수 시료($\text{Na } 1.07 \times 10^4 \text{ mg/l}$, $\text{Mg } 1.3 \times 10^3 \text{ mg/l}$, $\text{K } 0.4 \times 10^3 \text{ mg/l}$, $\text{Ca } 0.4 \times 10^3 \text{ mg/l}$, $\text{Cl } 1.68 \times 10^4 \text{ mg/l}$ 및 $\text{Li } 0.2 \text{ mg/l}$)에서 리튬에 대한 평형흡착량을 비교한 결과, 분말상태인 경우의 흡착능은 흡착제 1g 당 리튬 25.6 mg인 반면에, 리튬 망간 산화물계 구상복합재를 이용한 경우의 흡착능은 흡착제 1g 당 리튬 23.7 mg으로 관찰되었다. 이러한 흡착능 측정 결과로부터 명확하게 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 망간 산화물계 구상복합재는 분말 상태의 흡착능보다 높은 흡착능을 보인다.

도면

도면1

