



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0101078
(43) 공개일자 2015년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/20 (2006.01) C01B 31/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0022284
(22) 출원일자 2014년02월26일
심사청구일자 2014년02월26일

(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)
한인기
서울 은평구 역말로9길 17-18, (대조동)
(74) 대리인
이은철

전체 청구항 수 : 총 5 항

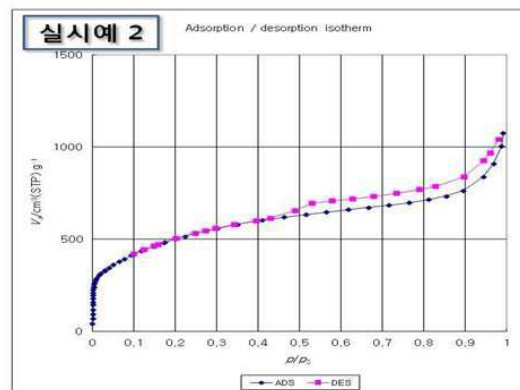
(54) 발명의 명칭 리튬이온 흡착제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이온 흡착제의 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 2-티오펜메탄올을 전구체로 90 % 이상의 수득률을 갖는 폴리티오펜을 합성함으로써, 고가의 폴리티오펜을 상대적으로 경제적인 모노머로부터 합성하여 경제성이 매우 우수한 효과가 있다. 또한, 합성된 폴리티오펜을 알칼리계 활성화제 처리 후 고온에서 활성화함으로써, 비표면적이 크고 리튬이온을 고효율적으로 흡착하는 탄소기반 분말 리튬이온 흡착용량이 우수한 흡착제를 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



비표면적 : 1818.1 m²/g

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 2-티오펜메탄올(2-thiophenemethanol)을 전구체로 폴리티오펜을 제조하는 단계;
- (2) 상기 제조된 폴리티오펜에 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 알칼리 활성화 화제를 첨가하고 교반한 후 건조시키는 단계; 및
- (3) 상기 건조된 폴리티오펜을 500 내지 1200 °C에서 열처리하여 활성탄소를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬이온 흡착제의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1)단계에서 폴리티오펜은 2-티오펜메탄올이 함유된 용액과 FeCl_3 이 함유된 용액을 15 시간 이상 교반시켜 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 알칼리 활성화 화제는 폴리티오펜 무게의 1 내지 3배에 해당하는 양을 첨가하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 폴리티오펜과 알칼리 활성화 화제는 60 내지 100 °C에서 교반하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (3)단계에서 열처리한 폴리티오펜을 산처리한 후 진공상태에서 100 내지 150 °C로 10 시간 이상 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 리튬이온 흡착제의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 2-티오펜메탄올을 전구체로 합성된 폴리티오펜을 고온에서 활성화처리하여 초고비표면적 탄소기반 분말 리튬이온 흡착제를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

리튬은 지구상에 존재하는 금속 중 가장 가벼운 물질로서 금속 또는 리튬화합물의 형태로 존재한다. 이러한 리

튴 및 리튬화합물은 21세기 신소재로 각광받고 있으며 세라믹, 냉매 흡착제, 항공/우주 재료, 촉매, 의약품 등 매우 넓은 분야에서 이용되고 있다. 최근에는 전자제품의 전원으로 고성능/조경량이 필수적인 이차전지로 리튬 이온전지의 사용이 급증하고 있으며 전기자동차 등의 에너지원으로 리튬이온전지가 실용화되면 리튬이온의 수요가 급격히 증가할 것이다.

[0003] 그러나, 리튬의 수요 증가 예상에 비해 육상자원은 세계 매장량이 200~900만 톤에 불과하다. 리튬이온 자원은 대륙이동과 융기에 의해 육지에 형성된 염분호수의 염수와 광석으로 구분되며, 자원양은 금속 리튬이온 환산으로 약 3400만 톤으로 추산된다. 하지만 육지에 매장된 활용가능한 리튬매장량은 45만 톤으로 5~6년 이내 고갈될 것으로 예상된다. 해수 중에 녹아 있는 리튬의 평균 농도는 0.17 mg/L으로 매우 낮지만 바다 전체로부터 채취시 2500억 톤에 달하는 양이 존재한다. 해수에는 리튬 외에도 다양한 종류의 금속 및 비금속 원소가 함유되어 있으며 농도는 극미량 수준이지만 전체의 회수 가능한 원소의 양은 실로 막대하고, 광석으로부터의 리튬생산에 비해 해수에서의 리튬생산이 훨씬 경제적이다.

[0004] 해수로부터 유용금속을 회수하는 방법으로는 흡착법, 공침법, 부선법, 용매추출법, 생물농축법 등이 있으며, 그중 흡착법이 다른 회수법에 비해 친환경적이고 대량처리가 가능하며 가장 상업화에 근접해 있어 매우 희박하게 존재하는 해수 내 리튬이온의 회수는 흡착제를 이용한 회수법이 여러 관점에서 가장 유망하다.

[0005] 흡착제는 1) 대량 흡착용량, 2) 빠른 흡/탈착 속도, 3) 표적원소에 대한 선택성, 4) 반복사용의 내구성, 5) 간단한 제조방법, 6) 풍부한 원료와 저렴한 가격 등의 조건을 만족해야 한다. 부존자원이 빈약한 우리나라의 경우 해수 중의 리튬에 대한 효율적인 회수기술이 개발된다면 독자적으로 자원을 확보할 수 있는 개척기술이 될 것이다. 관련 선행문헌으로 한국 공개특허 10-2013-0092323(리튬 화합물 회수 장치, 리튬 화합물의 회수 방법 및 리튬 화합물의 회수 시스템) 등이 있고, 최근까지 리튬회수 흡착제의 대부분은 망간산화물이 차지하고 있다.

[0006] 그러나, 망간산화물의 경우 응집력이 떨어지는 분말형태의 흡착제이므로 해수 내에 담지 후 다시 회수가 불가능하기 때문에 Tea-Bag과 같은 분리막을 사용해야 하며, 분리막을 사용하여 리튬을 회수할 경우 사용하지 않을 경우에 비하여 회수능력이 현저하게 떨어진다. 이에 따라 기존의 망간산화물 흡착제가 아닌 복합체로 가공이 가능한 새로운 흡착제의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 기존의 망간산화물 흡착제가 선택적으로 리튬-수소 치환반응에 의해 리튬이온을 흡착하는 방법과 달리, 저농도로 용존된 리튬이온을 효율적으로 흡착할 수 있는 경제성 및 비표면적이 우수한 탄소기반 분말 리튬이온 흡착제를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (1) 2-티오펜메탄올(2-thiophenemethanol)을 전구체로 폴리티오펜을 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 폴리티오펜에 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 알칼리 활성화제를 첨가하고 교반한 후 건조시키는 단계; 및 (3) 상기 건조된 폴리티오펜을 500 내지 1200 °C에서 열처리하여 활성탄소를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬이온 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0009] 상기 (1)단계에서 폴리티오펜은 2-티오펜메탄올이 함유된 용액과 FeCl₃이 함유된 용액을 15 시간 이상 교반시켜 제조된 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (2)단계에서 알칼리 활성화제는 폴리티오펜 무게의 1 내지 3배에 해당하는 양을 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 (2)단계에서 폴리티오펜과 알칼리 활성화제는 60 내지 100 °C에서 교반하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 (3)단계에서 열처리한 폴리티오펜을 산처리한 후 진공상태에서 100 내지 150 °C로 10 시간 이상 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 2-티오펜메탄올을 전구체로 90 % 이상의 수득률을 갖는 폴리티오펜을 합성함으

로써, 고가의 폴리티오펜을 상대적으로 경제적인 모노머로부터 합성하여 경제성이 매우 우수한 효과가 있다.

[0014] 또한, 합성된 폴리티오펜을 알칼리게 활성화제 처리 후 고온에서 활성화함으로써, 비표면적이 크고 저농도로 용존된 리튬이온을 고효율적으로 흡착하는 탄소기반 분말 리튬이온 흡착용량이 우수한 흡착제를 제공하는 효과가 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 탄소기반 분말 흡착제는 취급이 용이하고 펠렛 등의 다양한 형태로 제조가 가능하기 때문에 추가의 분리막 시스템을 필요로 하지 않으므로 분말상태의 흡착효율을 그대로 유지하여 흡착량이 현저히 감소되는 등 분리막 사용시 발생하는 불이익을 보완할 수 있고 여타 흡착제에 비해 경제적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이온 흡착제의 질소흡착등온선.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 (1) 2-티오펜메탄올(2-thiophenemethanol)을 전구체로 폴리티오펜을 제조하는 단계; (2) 상기 제조된 폴리티오펜에 수산화나트륨 및 수산화칼륨을 포함하는 군에서 선택되는 1 이상의 알칼리 활성화제를 첨가하고 교반한 후 건조시키는 단계; 및 (3) 상기 건조된 폴리티오펜을 500 내지 1200 °C에서 열처리하여 활성탄소를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬이온 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 (1)단계에서 폴리티오펜은 2-티오펜메탄올이 함유된 용액과 FeCl_3 이 함유된 용액을 15 시간 이상, 바람직하게는 15 내지 30 시간 동안 교반시킴으로써, 고수득률로 고가의 폴리티오펜을 경제적으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0020] 상기 (2)단계에서 알칼리 활성화제는 폴리티오펜 무게의 1 내지 3배에 해당하는 양을 첨가하는 것이 바람직하다. 무게 비율이 1 미만일 경우 활성화가 제대로 이루어지지 않고, 3을 초과할 경우 고온 활성화 처리에 의한 비표면적 증가시 기공의 넓이가 더 넓어져서 흡착효율이 줄어들고 활성화된 시료가 활성탄소의 기능을 잃게 되므로, 최적의 흡착 효율을 갖기 위해서 알칼리 활성화제는 폴리티오펜 무게의 1 내지 3배에 해당하는 양을 첨가하는 것이 매우 중요하다.

[0021] 상기 (2)단계에서 폴리티오펜과 알칼리 활성화제는 60 내지 100 °C에서 교반하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 (3)단계에서 열처리는 0.5 내지 5 °C/min의 승온속도로 1시간 동안 실시하는 것이 바람직하며, 알칼리 활성화제로 고온 활성화처리함으로써 비표면적이 증가된 활성탄소를 생성시키는 효과가 있다.

[0023] 상기 (3)단계에서 열처리한 폴리티오펜은 산처리한 후 진공상태에서 100 내지 150 °C로 10 시간 이상 건조시키는 단계를 더 포함한다. 산처리는 5 시간 이상, 바람직하게는 5 내지 20 시간 동안 실시하는 것이 바람직하며, 5 시간 미만으로 처리할 경우 시료 내에 알칼리 이온이 남아 있어 리튬이온 흡착을 방해할 수 있다. 또한, 진공 상태에서 건조시켜 황을 제거해야 하며, 10 내지 60 시간, 바람직하게는 24 내지 48 시간 동안 건조시키는 것이 최적의 효과를 나타내며, 100 °C 미만에서는 황이 제거되는 효율이 낮아 시료의 비표면적이 낮아지므로 리튬이온 흡착에 있어 방해가 되고 150 °C를 초과하면 시료의 특성이 파괴되기 때문에 건조에 있어 100 내지 150 °C의 온도를 유지하는 것이 매우 중요하다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기와 같은 리튬이온 흡착제를 이용하여 해수 중의 리튬이온을 회수하는 방법을 제공한다.

[0025] 본 발명에 따른 리튬이온 흡착제의 제조방법은 여러 탄소분말 중 비표면적인 높은 폴리티오펜으로부터 초고비표면적 탄소기반 흡착제를 제조함으로써, 일반 망간산화물로 이루어진 흡착제에 비하여 낮은 농도에서도 높은 효율로 리튬이온을 흡착하는 효과가 있다.

[0026] 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 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0027] 실시예 1.

[0028] 2-thiophenemethanol 3 g과 acetonitrile 20 ml로 이루어진 혼합용액을 FeCl₃ 28.9 g과 acetonitrile 100 ml로 이루어진 혼합용액과 15 시간 이상 기계적 교반을 통해 반응시켜 polythiophene를 제조하였다. 제조된 Polythiophene 고분자 4 g과 알칼리 중 활성화도가 가장 뛰어난 수산화칼륨(KOH) 6 g (PTh:KOH=1:1.5)을 상온에서 각각 물과 에탄올에 혼합하여 60 ℃에서 6 시간 동안 교반하여 만들어진 화합물을 건조오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 퍼니스에서 3 ℃/min으로 온도를 900 ℃까지 올려 900 ℃에서 1 시간 동안 반응시켜 비표면적이 향상된 활성탄소 분말을 얻었다. 상기와 같이 제조된 탄소분말을 0.5 M HCl 용액에 넣고 5 시간 동안 담지시켜 분말들이 모두 침전되면 증류수를 이용하여 pH가 7.0 내지 8.0 범위를 나타낼 수 있도록 세척 및 여과하였다. 이후, 건조오븐에서 24 시간 동안 완전 건조시킨 다음, 진공건조기에서 진공펌프를 가동한 상태로 24 시간 동안 120 ℃로 처리하여 황을 완전히 제거하였다.

[0029] **실시예 2.**

[0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 수산화칼륨의 무게를 6.4 g (PTh:KOH=1:1.6)으로 하여 초고비표면적 탄소분말 흡착제를 제조하였다.

[0031] **실시예 3.**

[0032] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 수산화칼륨의 무게를 6.8 g (PTh:KOH=1:1.7)으로 하여 초고비표면적 탄소분말 흡착제를 제조하였다.

[0033] **실시예 4.**

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 수산화칼륨의 무게를 7.2 g (PTh:KOH=1:1.8)으로 하여 초고비표면적 탄소분말 흡착제를 제조하였다.

[0035] **실시예 5.**

[0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 수산화칼륨의 무게를 7.6 g (PTh:KOH=1:1.9)으로 하여 초고비표면적 탄소분말 흡착제를 제조하였다.

[0037] **비교예.**

[0038] 상기 제조된 polythiophene 고분자를 활성화제 첨가 없이 900 ℃에서 고온 활성화 처리하여 흡착제를 제조하였다.

[0039] **측정예. 초고비표면적 탄소기반 분말 흡착제의 리튬 흡착량 측정**

[0040] 제조된 초고비표면적 탄소기반 분말 흡착제의 용존된 리튬이온 흡착량을 확인하기 위하여 원자흡광광도계(AAS)를 사용하였으며, 흡착량 계산식을 사용하여 wt.% 단위로 기재하였다.

[0041]
$$\text{식 (1)} \quad Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

[0042] 상기 식 (1)에서 Q는 흡착량을 나타내고, m은 담지한 흡착제의 무게, V는 용액의 부피, C₀는 리튬이온 수용액의 초기농도, C_e는 리튬이온 수용액의 흡착제 담지 이후 농도를 나타낸다.

[0043] 하기의 표는 상기와 같이 제조된 초고비표면적 탄소기반 분말 흡착제에 대한 수산화리튬 수용액의 초기 농도와 흡착제 담지 후 농도의 변화에 따른 흡착효율을 wt.%로 나타낸 결과이다.

[표 1] 본 발명에 따른 초고비표면적 탄소기반 분말 흡착제의 흡착효율.

	흡착효율 (wt.%)
비교예 1	0
실시예 1	3.4
실시예 2	3.5
실시예 3	2.7
실시예 4	2.5
실시예 5	1.7

[표 2] 본 발명에 따른 초고비표면적 탄소기반 분말 흡착제의 비표면적.

	V_m [cm ³ (STP) g ⁻¹]	BET [m ² g ⁻¹]
실시예1	0.4190	1842
실시예2	0.4177	1818.1
실시예3	0.5082	2203.4
실시예4	0.4888	2127.6
실시예5	0.5749	2502.5

[0044]

[0045]

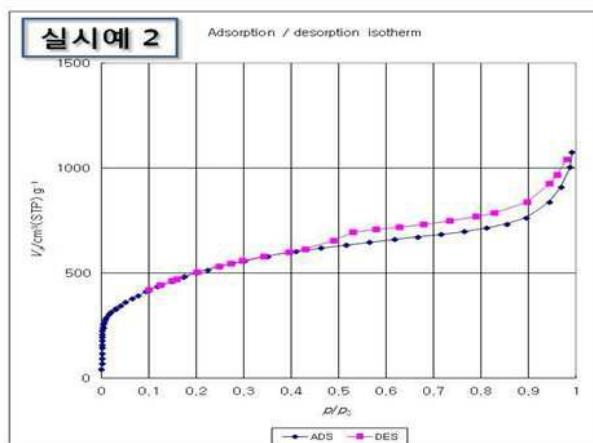
본 발명에 따른 리튬이온 흡착용 탄소분말 흡착제는 10 내지 100 ppm 범위의 저농도 수산화리튬 수용액에 대하여 1.7 내지 3.5 wt.%의 리튬회수효율을 갖는 것으로 나타났다.

[0046]

이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 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



비표면적 : 1818.1 m²/g