



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0129311  
(43) 공개일자 2020년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C22B 26/12 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C22B 26/12 (2013.01)  
C22B 7/009 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0053520  
(22) 출원일자 2019년05월08일  
심사청구일자 2019년05월08일

(71) 출원인  
성균관대학교산학협력단  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)  
(72) 발명자  
정덕영  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 화학관 330417호(천천동)  
이용주  
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 화학관 330417호(천천동)  
(74) 대리인  
남진필, 박중수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 15 항

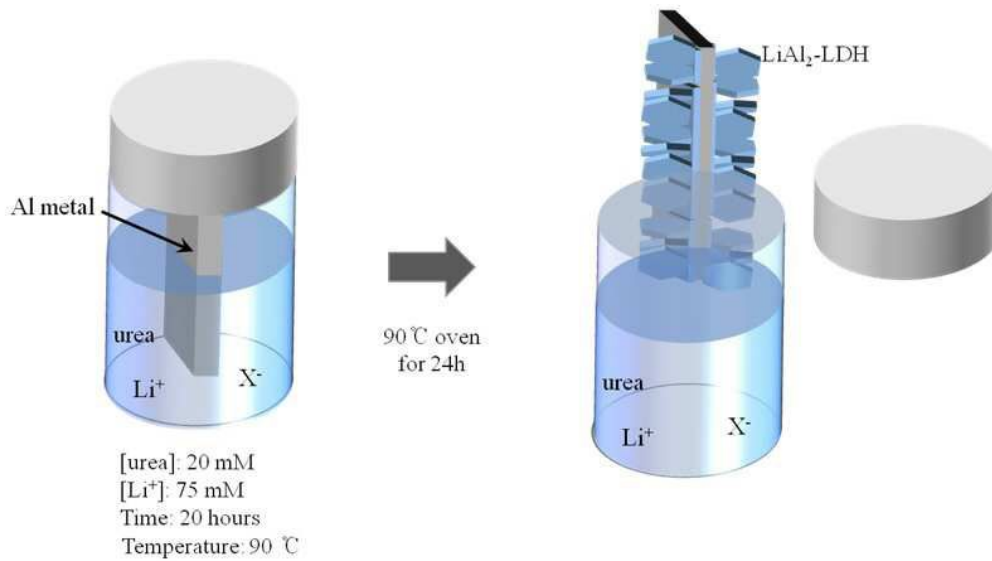
(54) 발명의 명칭 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법

(57) 요약

본 발명은 염수농도와 유사한 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 흡착하는 방법에 관한 것으로서, 특히 알루미늄 기판을 이용하여 음이온을 함유한 수용액에서 리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 알루미늄 금속을 이용하여 염수 농도에 유사한 리튬 함유 용액에서 리튬을 흡착할 수 있다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 포함된 첨가제를 첨가함으로써 리튬의 흡착량을 증가시킬 수 있었다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1A2B2007312
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	2차원 다성분계 금속 수산화물 나노다층박막 합성 및 응용연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	성균관대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬염이 포함된 용액을 준비하는 단계;  
상기 용액에 베이스(base)를 포함시키는 단계;  
상기 용액에 알루미늄 기판을 담그는 단계; 및  
상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계를 포함하는,  
알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 리튬이 흡착된 알루미늄 금속을 증류수에 담귀 리튬을 탈착시키는 단계를 추가로 포함하는,  
알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 리튬염은  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  중 어느 하나 이상인,  
알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 리튬염의 농도는 0.5 내지 4.6 g/L인,  
알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 베이스는  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ (urea, 우레아),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA, 헥사메틸렌테트라민),  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$  중 어느 하나인,  
알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
상기 베이스의 농도는 0.3 내지 2.7 g/L인,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계는 70 내지 100℃의 온도에서 수행되는,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 리튬염은  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  와  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  중 어느 하나 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  와  $\text{LiCl}$ 이 혼합된 경우,

상기  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  와  $\text{LiCl}$ 은 몰 비로 0.5:9인,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 리튬염이 포함된 용액에  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 포함된 첨가제를 넣는 것을 특징으로 하는,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 포함된 첨가제는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  또는  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 인,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 리튬염으로  $\text{LiCl}$ 이 이용되는 경우,

$\text{SO}_4^{2-}$  과  $\text{Cl}^-$ 의 몰 비는 0.5:9인,

알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법에 의해 회수된, 리튬.

**청구항 14**

리튬염 및 베이스를 포함한 용액을 준비하는 단계;  
 상기 용액에 알루미늄 기판을 담그는 단계; 및  
 상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계를 포함하고,  
 상기 베이스는 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(urea, 우레아), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>(HMTA, 헥사메틸렌테트라민), NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 중 어느 하나이며,  
 상기 리튬염은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는,  
 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,  
 상기 리튬이 흡착된 알루미늄 금속을 증류수에 담겨 리튬을 탈착시키는 단계를 추가로 포함하는,  
 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 염수농도와 유사한 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 흡착하는 방법에 관한 것으로서, 특히 알루미늄 기판을 이용하여 음이온을 함유한 수용액에서 리튬을 회수하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬은 2차전지, 유리, 세라믹, 합금, 윤활유, 제약 등 각종 산업 전반에 다양하게 사용되고 있는데, 특히 리튬 2차전지는 최근 하이브리드 및 전기 자동차의 주요 동력원으로 주목받고 있으며, 휴대폰, 노트북 등 기존의 소형 배터리 시장 또한 향후 100배 규모의 거대 시장으로 성장할 것으로 예측되고 있다.

[0003] 게다가, 범세계적으로 이루어지고 있는 환경 규제 강화 움직임으로 인하여 가까운 미래에는 하이브리드 및 전기 자동차 산업뿐만 아니라 전자, 화학, 에너지 등으로 그 응용 분야도 크게 확대되어 21세기 산업 전반에 걸쳐 리튬에 대한 국내외 수요가 급증할 것으로 예상되고 있다.

[0004] 이러한 리튬의 공급원은 광물(mineral), 염수(brine) 및 해수(sea water) 등이고, 이 중 광물은 스포듀민(spodumene), 페달라이트(petalite) 및 레피돌라이트(lepidolite) 등으로서 리튬이 약 1 내지 1.5%로 비교적 많이 함유되어 있지만, 광물로부터 리튬을 추출하기 위해서는 부유선별, 고온가열, 분쇄, 산 혼합, 추출, 정제, 농축, 침전 등의 공정을 거쳐야 하기 때문에 회수 절차가 복잡하고, 고에너지 소비로 인해 비용이 많이 소비되며, 리튬을 추출하는 과정에서 산을 사용함으로써 환경 오염이 극심한 문제가 있다.

[0005] 또한, 해수에는 리튬이 총 2.5\*10<sup>11</sup>톤이 용존되어 있는 것으로 알려져 있고, 흡착제가 포함된 회수장치를 해수에 투입하여 리튬을 선택적으로 흡착시킨 후 산처리하여 리튬을 추출하는 기술이 주를 이루고 있으나, 해수에 포함된 리튬의 농도가 0.17ppm에 불과하여 해수로부터 리튬을 추출하는 것은 매우 비효율적이어서 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

- [0006] 이러한 문제들로 인하여, 현재 리튬은 주로 염수로부터 추출되고 있는데, 염수는 천연의 염호(salt lake)에서 산출되고, 리튬을 비롯한 Mg, Ca, B, Na, K, SO<sub>4</sub> 등의 염류가 함께 용존되어 있다.
- [0007] 그리고, 상기 염수에 함유된 리튬의 농도는 약 0.3 내지 1.5g/L 정도이고, 염수에 함유된 리튬은 주로 탄산리튬의 형태로 추출되는데, 상기 탄산리튬의 용해도는 약 13g/L로서, 염수에 함유된 리튬이 모두 탄산리튬으로 변환된다고 가정하여도 염수 중 탄산리튬의 농도는 1.59 내지 7.95g/L인 바(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 분자량이 74이고 Li의 원자량이 7이므로 74\*14는 5.3이며, 따라서 리튬 농도에 5.3을 곱하면 탄산리튬의 농도를 추정할 수 있음), 따라서 상기 탄산리튬 농도의 대부분은 탄산리튬의 용해도 보다 낮기 때문에 석출된 탄산리튬이 재용해됨으로써 고액분리가 곤란하여 리튬 회수율인 매우 낮은 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 종래에는 염수 함유 리튬을 탄산리튬 형태로 추출하기 위해서, 천연의 염호에서 염수를 펌핑하여 노지(露地)의 증발못(evaporation ponds)에 가둔 후 수개월 내지 1년 정도의 장시간에 걸쳐 자연증발시켜 리튬을 수십배로 농축시킨다음, Mg, Ca, B 등의 불순물을 침전시켜 제거하고, 탄산리튬 용해도 이상의 양이 석출되도록 하여 리튬을 회수하는 방법이 사용되어 왔다.
- [0009] 예를 들면, 중국의 특허공개공보 제1626443호에는 리튬을 함유한 농축 염수를 얻기 위하여 염수를 태양열에 증발 건조시켜 농축시키고, 여러 단계를 통해 전기투석하여 Mg의 함량이 낮고 리튬이 농축된 염수를 얻을 수 있는 리튬의 회수방법이 개시되어 있다.
- [0010] 그러나, 이러한 종래의 방법은 염수의 증발 및 농축에 많은 에너지와 시간이 소요되어 생산성이 크게 저하되고, 염수의 증발 및 농축 과정에서 리튬이 다른 불순물과 함께 염 형태로 석출되어 리튬의 손실이 발생되며, 비가 오는 우기에는 이용이 제한되는 문제가 있다. 게다가, 종래의 방법은 염수 중에 존재하는 Mg 및 Ca가 서로 혼합하여 침전됨으로 인해 다량의 슬러지가 발생하는 문제가 있다.
- [0011] 또한, B의 제거를 위해 용매 추출 공정을 사용할 때 사용되는 유기 용매에 의해 환경 오염의 문제가 발생할 수 있다.
- [0012] 용매 추출 공정 대신에 이온 교환 수지 공정을 사용하는 경우 환경적인 측면뿐만 아니라 비용적인 측면에서도 문제가 될 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 본 발명은 염수농도와 유사한 리튬 함유 용액으로부터 리튬을 흡착시키고 흡착에 영향을 미치는 음이온을 다양한 비율로 첨가하여 리튬 흡착량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명은 염수에 있는 리튬을 알루미늄 금속에 직접 흡착시키기 위한 최적의 농도를 도출하고, 더 나아가 음이온 첨가제를 이용하여 리튬 회수율을 증가시킴으로써 분리 및 정제에 용이한 방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법은, 리튬염이 포함된 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 베이스(base)를 포함시키는 단계; 상기 용액에 알루미늄 기판을 담그는 단계; 및 상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계를 포함한다.
- [0016] 상기 리튬이 흡착된 알루미늄 금속을 증류수에 담귀 리튬을 탈착시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0017] 상기 리튬염은 LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상이다. 상기 리튬염의 농도는 0.5 내지 4.6 g/L이다.
- [0018] 상기 베이스는 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(urea, 우레아), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>(HMTA, 헥사메틸렌테트라민), NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 중 어느 하나이다. 상기 베이스의 농도는 0.3 내지 2.7 g/L이다.
- [0019] 상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계는 70 내지 100℃의 온도에서 수행된다.
- [0020] 상기 리튬염은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다. 상기 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와

LiCl이 혼합된 경우, 상기 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 LiCl은 몰 비로 0.5:9이다.

[0021] 상기 리튬염이 포함된 용액에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 포함된 첨가제를 넣는 것을 특징으로 한다. 상기 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 포함된 첨가제는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이다. 상기 리튬염으로 LiCl이 이용되는 경우, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 몰 비는 0.5:9이다.

[0022] 본 발명의 추가적인 실시예에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법은, 리튬염 및 베이스를 포함한 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 알루미늄 기판을 담그는 단계; 및 상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계를 포함하고, 상기 베이스는 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(urea, 우레아), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>(HMTA, 헥사메틸렌테트라민), NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 중 어느 하나이며, 상기 리튬염은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다. 상기 리튬이 흡착된 알루미늄 금속을 증류수에 담궈 리튬을 탈착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명에 따르면, 알루미늄 금속을 이용하여 염수 농도에 유사한 리튬 함유 용액에서 리튬을 흡착할 수 있다. 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 포함된 첨가제를 첨가함으로써 리튬의 흡착량을 증가시킬 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1a는 본 발명에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법에 대한 모식도이다.

도 1b는 본 발명에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법의 순서도를 도시한다.

도 2은 20mM urea, 75mM lithium salt(LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 용액에서 알루미늄 금속위에 합성된 [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]ClH<sub>2</sub>O (LiAl-LDH)의 두께를 나타낸 그래프이다.

도 3은 20mM urea와 다른 농도의 lithium salt(LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 용액에서 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다.

도 4은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl의 비율에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다(lithium의 양은 75mM로 일정).

도 5은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl의 비율에 따라 알루미늄 금속에 흡착된 lithium의 양을 나타낸 그래프이다.

도 6은 20mM urea, 75mM LiCl 용액에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다.

도 7은 20mM urea, 75mM lithium salt(LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가함에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다.

도 8은 75mM lithium chloride, 3.75mM sodium sulfate 용액에서 HMTA, urea, NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl에 해당하는 base를 사용하였을 경우 반응시간에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다.

다양한 실시예들이 이제 도면을 참조하여 설명되며, 전체 도면에서 걸쳐 유사한 도면번호는 유사한 엘리먼트를 나타내기 위해서 사용된다. 설명을 위해 본 명세서에서, 다양한 설명들이 본 발명의 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 그러나 이러한 실시예들은 이러한 특정 설명 없이도 실행될 수 있음이 명백하다. 다른 예들에서, 공지된 구조 및 장치들은 실시예들의 설명을 용이하게 하기 위해서 블록 다이어그램 형태로 제시된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호

를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

- [0026] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 도 1a는 본 발명에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법에 대한 모식도이고, 도 1b는 본 발명에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법의 순서도를 도시한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 알루미늄 기판을 이용하여 수용액에서 리튬을 회수하는 방법은, 리튬염이 포함된 용액을 준비하는 단계(S 110); 상기 용액에 베이스를 포함시키는 단계(S 120); 상기 용액에 알루미늄 기판을 담그는 단계(S 130); 및 상기 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계(S 140)를 포함한다.
- [0029] S 110 단계에서는 리튬염이 포함된 용액을 준비한다. 리튬염은 LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0030] 이 경우 리튬염의 최적 농도는 0.5 내지 4.6 g/L이며, 이러한 농도에서 가장 리튬의 회수율이 높았다.
- [0031] S 120 단계에서는 리튬염이 포함된 용액에 베이스를 포함시킨다. 이러한 베이스는 처음부터 혼합된 상태로 S 110 단계에서 준비할 수도 있음은 당업자에게 자명한 내용이다.
- [0032] 베이스는 NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>(urea, 우레아), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>(HMTA, 헥사메틸렌테트라민), NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub>Cl 중 어느 하나가 이용될 수 있다. 베이스의 농도는 0.3 내지 2.7 g/L인 것이 바람직하며, 이러한 농도에서 가장 리튬의 회수율이 높았다.
- [0033] S 130 단계에서는 용액에 알루미늄 기판을 담그게 된다. 알루미늄 기판에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 리튬의 회수가 가능한 어떠한 알루미늄 금속이라도 가능하다.
- [0034] S 140 단계에서는 알루미늄 금속에 리튬이 흡착된다. 알루미늄 금속에 리튬이 흡착되는 단계는 70 내지 100℃의 온도에서 수행된다. 리튬염(LiCl, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)와 알루미늄 금속(Al)과 urea(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)을 바이알병에 담아 90℃에서 24시간 반응하면 LiAl-LDH의 형태로 Li이 알루미늄 금속이 흡착이 된다. 같은 농도 조건에서 합성된 LiAl-LDH의 두께는 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 일 때 가장 두꺼웠고, 그 다음으로 LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 순으로 두꺼운 두께를 보였으며, 이는 도 2에서 도시되어 있다.
- [0035] 도 3을 참조하면, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl의 리튬염을 사용할 때 농도에 따라 알루미늄 금속에 형성된 LiAl-LDH의 두께를 알 수 있다. Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 37.5mM일 때 LiCl는 75mM에서 가장 두꺼운 LiAl-LDH가 형성되었다.
- [0036] 한편, S 150 단계로서, 리튬이 흡착된 알루미늄 금속을 증류수에 담겨 리튬을 탈착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. Li이 흡착된 알루미늄 금속은 증류수에 담아 90℃ 오븐(oven)에 2시간 방치하면 Li를 탈착해 낼 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명에서는 리튬을 가장 효율적으로 회수하기 위해 리튬염의 종류, 농도, 혼합 비율, 그리고 첨가제를 이용하는 방법을 소개한다.
- [0038] 일 실시예에서 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 다른 리튬염이 혼합된 용액에서 향상된 리튬 흡착량을 보임을 확인하였다. 즉, 리튬염은 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 LiCl, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 어느 하나 이상이 혼합된 것을 이용하는 것이 리튬의 흡착량을 높일 수 있다. 도 4는 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl의 비율에 따라 알루미늄 금속에 형성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸다. LiCl를 사용 하였을 때보다 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용할 때 훨씬 더 두꺼운 LiAl-LDH를 형성되었다. 또한 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>만 사용할 때보다 LiCl에 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 적당한 비율이 있을 때 더 두꺼운 LiAl-LDH가 형성되었으면 Cl:SO<sub>4</sub>가 몰 비로 9:0.5일 때 가장 두꺼운 두께를 보였다.
- [0039] 도 5는 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl의 비율에 따라 알루미늄 금속에 흡착된 리튬의 양을 나타낸다. 알루미늄 금속의 단위면적당 흡착된 리튬의 양은 LiCl만 첨가하였을 경우 5g/cm<sup>2</sup>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>만 첨가 하였을 경우 42g/cm<sup>2</sup>, Cl:SO<sub>4</sub>가 9:0.5일 때 48g/cm<sup>2</sup>를 보였다. 도 4를 참조하면 LiAl-LDH의 두께가 두꺼울수록 알루미늄 금속의 단위면적당 흡착된 리튬의



양은 더 많음을 알 수 있었다.

[0040] 또한, 일 실시예에서 리튬클로라이드(LiCl)용액,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 용액,  $\text{LiNO}_3$ 용액에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 등의  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 포함된 첨가제를 넣으면 향상된 리튬 흡착량을 보임을 알 수 있었다. 즉, 리튬염이 포함된 용액에  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 포함된 첨가제를 넣으면 리튬의 흡착량이 증가한다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 포함된 첨가제는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  또는  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 가 이용된다.

[0041] 이 경우 상기 리튬염으로 LiCl이 이용되는 경우,  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{Cl}^-$ 의 몰 비는 0.5:9인 것이 바람직하다.

[0042] 도 6는 LiCl 용액에  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 포함된  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  등을 첨가할 때 알루미늄 금속에 형성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸다. 도 4를 참조하면  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , LiCl의 비율에 따라 합성된 LiAl-LDH의 두께와 같은 경향성을 갖음을 알 수 있다. 도 4와 도 6를 참조하면 Cl: $\text{SO}_4$ 가 몰 비로 9:0.5일 때 가장 두꺼운 두께의 LiAl-LDH를 보인다.

[0043] 도 7은 20mM urea, 75mM lithium salt(LiCl,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 첨가함에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다. 어떤 음이온이 들어있어도  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 첨가해주면 두께는 현저하게 증가한다.

[0044] 도 8은 20mM urea, 75mM LiCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 포함된 용액에서 base로써 urea 대신 HMTA,  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ 를 사용하였을 경우 시간에 따라 알루미늄 금속위에 합성된 LiAl-LDH의 두께를 나타낸 그래프이다. HMTA를 사용하였을 경우 최대 두께가 urea보다 약 1.6배 두꺼운 LiAl-LDH를 형성할 수 있다.

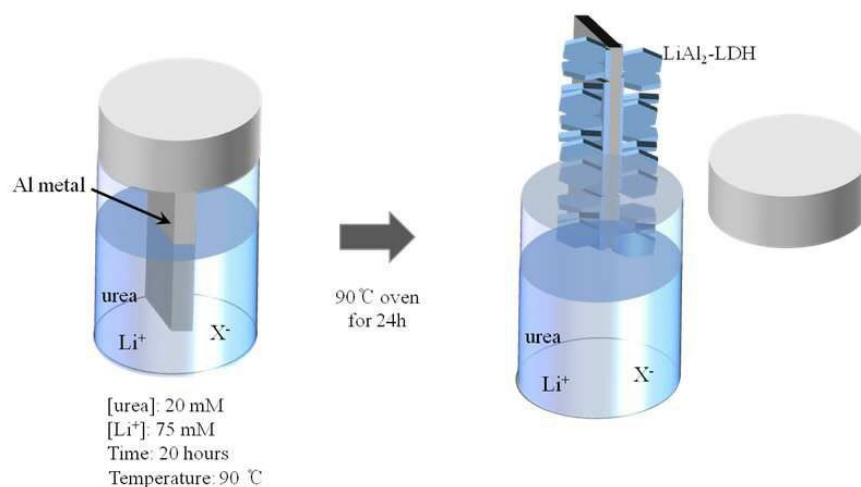
[0045] 또한, 알루미늄 금속을 더 두꺼운 것으로 사용한다면 더 두꺼운 LiAl-LDH를 형성할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따르면, 알루미늄 금속을 이용하여 염수 농도에 유사한 리튬 함유 용액에서 리튬을 흡착할 수 있다. 또한  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 포함된 첨가제를 첨가함으로써 리튬의 흡착량을 증가시킬 수 있었다.

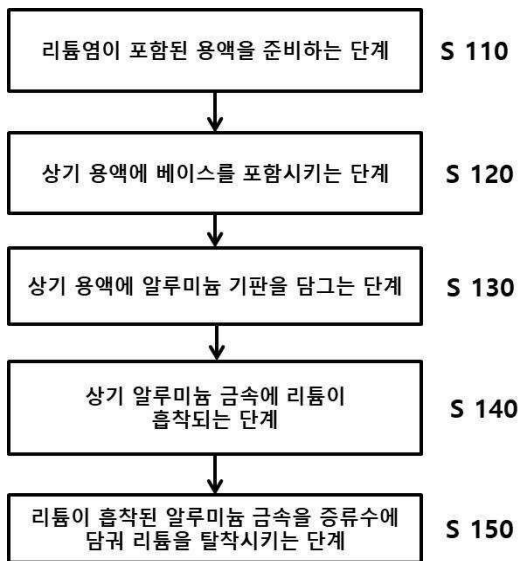
[0047] 제시된 실시예들에 대한 설명은 임의의 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 이용하거나 또는 실시할 수 있도록 제공된다. 이러한 실시예들에 대한 다양한 변형들은 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이며, 여기에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 다른 실시예들에 적용될 수 있다. 그리하여, 본 발명은 여기에 제시된 실시예들로 한정되는 것이 아니라, 여기에 제시된 원리들 및 신규한 특징들과 일관되는 최광의 범위에서 해석되어야 할 것이다.

## 도면

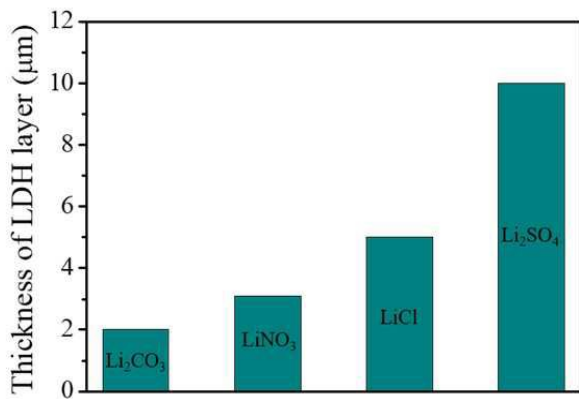
### 도면1a



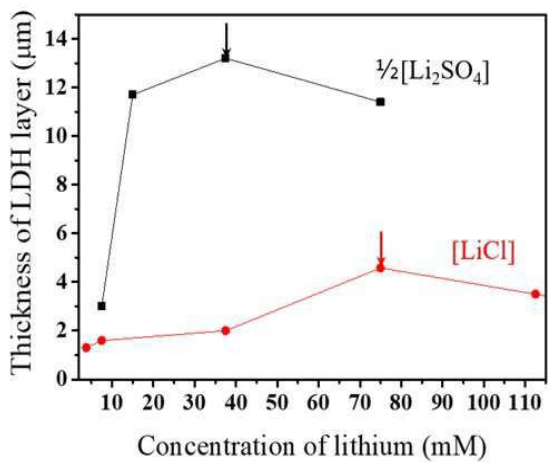
도면1b



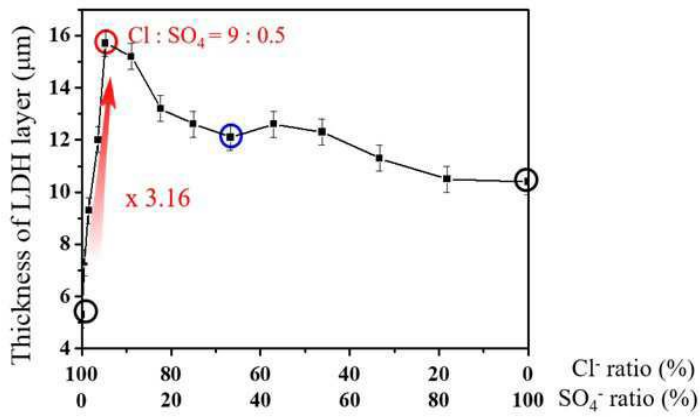
도면2



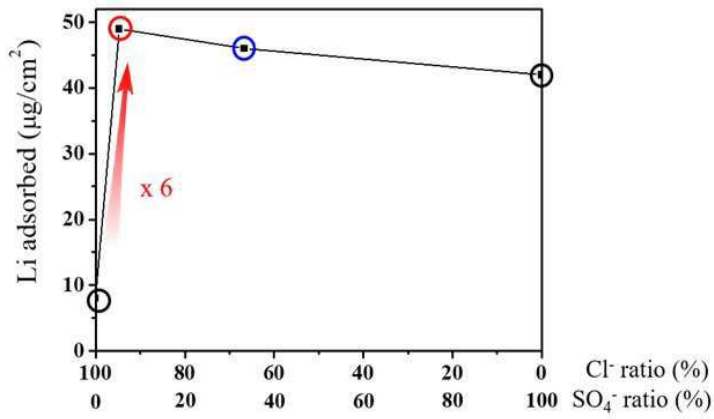
도면3



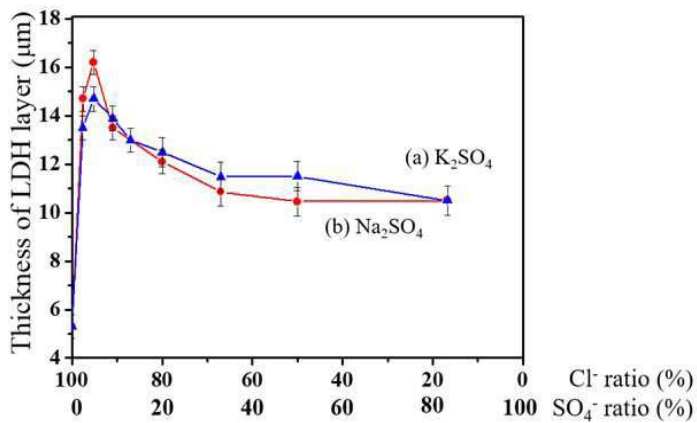
도면4



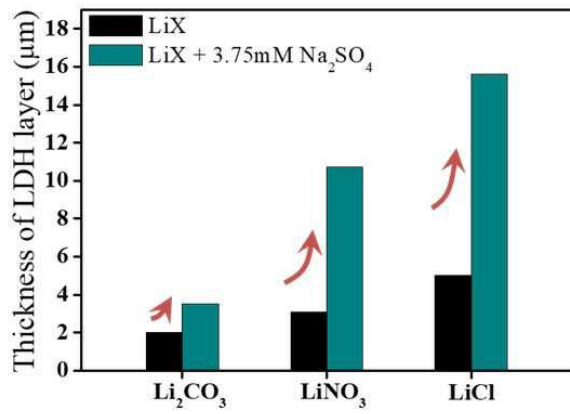
도면5



도면6



도면7



도면8

