(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월02일
(11) 등록번호 10-1335364
(24) 등록일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 1/22 (2006.01) *C25C 3/34* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0042394
(22) 출원일자 2013년04월17일
심사청구일자 2013년04월17일
(56) 선행기술조사문헌
KR100939516 B1*
KR101136816 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
정강섭
대전광역시 유성구 배울1로 147, 201-502 (용산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)
김병규
대전광역시 유성구 배울2로 61, 1011-1601 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 **리튬 회수장치 및 회수방법**

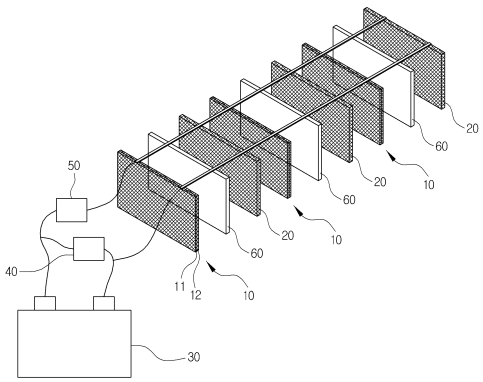
(57) 요 약

본 발명은 리튬 회수장치 및 회수방법에 관한 것이다.

본 발명의 장치는, 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극; 리튬을 함유하고 있는 액체에 침지되는 것으로서 상기 제1전극과 간격을 두고 마주보는 형태로 위치되며 전기가 인가되는 제2전극; 및 제1전극과 제2전극에 전기를 인가하도록 되어 있되 제1전극과 제2전극에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가한 후 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 제1전극에 양극(+극)이 인가되고 제2전극에 음극(-극)이 인가되도록 할 수 있는 전원공급장치;를 포함하여 구성된다.

본 발명의 리튬 회수장치는 철망이나 타공판 형태를 갖는 스테인레스 재질의 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극 및 제1전극과 마주하는 제2전극을 리튬함유 액체에 침지한 상태에서 제1전극과 제2전극에 전류를 인가하여 리튬이 제1전극의 흡착제에 부착되도록 하는 것이므로 장치의 대형화가 가능할 뿐만 아니라 에너지 효율성과 경제성이 우수한 특징이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

류태공

대전광역시 유성구 은구비남로 56, 901동 1205호 (노은동, 열매마을9단지)

류정호

대전광역시 유성구 어은로 57, 115-505 (어은동, 한빛아파트)

박인수

대전광역시 유성구 지족로349번길 32-11, 101호 (지족동)

홍혜진

대전광역시 유성구 신성남로 69-20, 204호 (신성동)

이경철

경기도 수원시 장안구 파장천로44번길 33, 101-908 (파장동, 화남아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NP2010-007
부처명	국토해양부
연구사업명	국토해양기술연구개발사업(해양분야)
연구과제명	해양용존 리튬 추출기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2010.04.01 ~ 2015.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극;

리튬을 함유하고 있는 액체에 침지되는 것으로서 상기 제1전극과 간격을 두고 마주보는 형태로 위치되며 전기가 인가되는 제2전극;

제1전극과 제2전극에 전기를 인가하도록 되어 있되 제1전극과 제2전극에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가한 후 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 제1전극에 양극(+극)이 인가되고 제2전극에 음극(-극)이 인가되도록 할 수 있는 전원공급장치;

상기 제1전극과 제2전극에 인가되는 전압을 측정하는 전압계; 및

상기 제1전극에 인가되는 전류를 측정하는 전류계;를 포함하며,

상기 제1전극과 제2전극은 간격을 두고 교번하여 복수 개 배치되며,

상기 흡착제는 망간전구체와 리튬전구체 및 개선제를 함유한 코팅용액을 담체에 코팅하고 가열함으로써 제조되며,

상기 흡착제는 금속킬레이트 화합물을 더 포함하며,

상기 금속킬레이트 화합물은 5A 족과 6A족 원소가 포함된 작용기인 케톤기, 수산기, 아민기, 아마이드기, 황화기, 인 작용기 중 하나 이상을 포함하고 있는 유기 화합물이며,

상기 담체의 부식현상이 억제되도록 상기 담체가 탈지 용액에 탈지되어 부동상태 피막이 형성되며,

상기 담체의 내구성이 증가되도록 상기 담체가 황산과 크롬이 혼합된 피막용액에 침지되어 화성피막이 형성되며,

상기 담체의 단부가 절연되도록 상기 담체의 단부를 세라믹으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 리튬 회수장치.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 제1전극과 제2전극 사이에 위치되어 상기 제1전극과 상기 제2전극을 절연시키고 액체는 투과시키는 절연층;이 더 구비된 리튬 회수장치.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 개선제는 티탄늄, 지르코늄, 니켈, 코발트와 같은 모든 전이금속 화합물, 세륨과 같은 모든 희토류 화합물, 전형원소 화합물에서 선택되는 단독 또는 복합화합물인 리튬 회수장치.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 해수 등의 용액에 포함된 리튬을 회수하기 위한 장치 및 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 이슈화되고 있는 유가금속 광물자원의 고갈 문제는 가까운 미래에 인류문명 발전의 걸림돌이 될 것으로 예상되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 광물자원의 경제성을 감안한 육상 채광물량은 전 세계적으로 410만여톤에 불과하며 앞으로 10년 이내 고갈이 예상되는 희귀자원이다.

[0004] 이러한 리튬 자원은 일부 국가에만 편중되어 있고 리튬 매장량이 극미한 대한민국 등에서는 광석 및 염호로부터 리튬을 채취하는 방법을 적용하는 것이 현실적으로 불가능하다.

[0005] 그러나, 해수 용존자원 중에서 리튬은 0.17mg/ℓ의 미량으로 존재할지라도 전체 용존량은 2,300억 톤으로 많은 양이 존재하는 것으로 알려져 있다.

[0006] 따라서, 해수에 녹아있는(용해되어 있는) 특정 유가금속 이온만을 선택적으로 추출할 수 있는 광물 회수 기술은 해외 자원 의존도를 낮추고 안정적인 자원 공급을 가능하게 함으로써 국가경제의 성장 동력으로서의 가치가 충분하고 지속적인 미래 국가 경제 발전을 위해 매우 중요한 기술이다.

[0007] 해수로부터 유가금속을 회수하는 기술과 관련된 종래의 기술들은 대부분 특정 금속 이온에 대한 선택적인 제거를 위한 무기 혹은 유기물질의 이온 교환 및 흡착 기술들에 중점을 두고 개발이 진행되고 있다.

[0008] 특히, 리튬 이온 분자체로서 망간산화물과 같은 무기화합물 입자들을 PVC(polyvinyl chloride) 같은 폴리머에 임베디드(embeded)시키거나, 고분자 멤브레인으로 이루어진 저장체에 담아 선택적으로 이온교환을 시킨 후 산처리하는 기술을 통해 회수되는 것이 일반적이다.

[0009] 상기한 종래의 기술들이 해수로부터 리튬 이온에 대한 높은 회수율을 갖는다는 장점이 있다.

[0010] 그러나, 특정 이온의 흡착에 소요되는 시간이 매우 길기 때문에 경제성과 효율성이 낮고, 이온의 분리공정과 같이 이온의 회수를 위한 후처리 공정에서 산과 같은 유독성 물질을 사용해야 하기 때문에 시스템의 부식 및 환경

오염 등의 문제를 발생시키는 단점이 있다.

[0011] 이러한 문제점을 해소하기 위하여 본 출원의 발명자들에 의해 한국 특허등록 제10-1136816호가 안출되었다.

[0012] 상기 기술은 리튬 등의 금속 이온이 흡착되는 전극모듈을 구비하고, 펌프를 통해 금속이온이 존재하는 용액을 전극모듈로 유동시켜 -전극이 인가된 전극모듈에 리튬이온이 부착되도록 한다.

[0013] 또, 부착된 리튬이온을 분리하려 할 때는 전극의 극성을 바꾸어주어 리튬이온이 전극모듈에서 분리되도록 함으로써 해수 등의 용액에 포함된 리튬을 수거할 수 있도록 한다.

[0014] 그러나 상기와 같은 종래기술은 대형화에 한계가 있고, 에너지 효율성 및 경제성이 기대에 미치지 못하는 단점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 한국 특허등록 제10-1136816호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해소하려는 것으로서, 대형화가 가능할 뿐만 아니라 에너지 효율성과 경제성이 우수한 리튬 회수장치 및 방법을 제공하려는데 목적이 있다.

[0017] 또한 본 발명은 안정적으로 운전 가능한 리튬이온 탈, 흡착시 장기 사용이 가능한 리튬 회수장치 및 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명에서는 철망이나 타공판 형태를 갖는 스테인레스 재질(혹은 전도성이 있는 소재에 니켈이나 크롬 같은 내식성이 강한 소재를 도금한 금속성의) 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극 및 제1극과 마주하는 제2전극을 리튬함유 액체에 침지한 상태에서 제1전극과 제2전극에 전기를 인가하여 리튬이 이동되어 제1전극의 흡착제에 부착되도록 한다.

[0019] 또한 본 발명에서는 철망이나 타공판 형태를 갖는 스테인레스 재질의 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제를 코팅할 때, 망간산화물 입자들 간에 견고한 결합이 유지될 수 있도록 하여 반복 또는 장기 사용에도 분말상 망간산화물이 탈리되지 않고 흡착특성도 증가시킬 수 있는 전극을 제공함으로써, 원활하게 리튬을 회수 및 탈리할 수 있는 전극이 달성되도록 한다.

[0020] 상기의 전극을 제공하기 위하여 본 발명은 리튬망간산화물의 전구체 원료와 함께 혼합되어 담체 표면에 코팅되고, 상기 전구체를 리튬망간산화물로 전환하는 온도보다 낮은 온도에서 용융되어 생성되는 리튬망간산화물 입자를 단단히 고정하는 개선제(enhancer)를 사용함으로써 금속 담체에 코팅되는 리튬망간산화물의 밀착성을 크게 향상시켜 반복 및 장기 사용성을 현저히 개선한 전극을 가지는 장치를 제공한다.

[0021] 또한 본 발명은 상기의 개선제와 더불어 금속산화물 킬레이팅제를 함께 사용하는 경우, 담체표면에 흡착제를 코팅할 때, 흡착제의 분산이 더욱 잘 되고, 또한 개선제와 혼화성이 증가되어 표면 전체에 더욱 균일한 입자들이 코팅될 수 있도록 하여 치수 제어성이 우수하게 되고, 이러한 부분에 치수 불균일에 의해 발생하는 저항에 따른 표면의 손상이 더욱 감소시킬 수 있어서 좋다.

[0022] 상기의 다양한 양태의 발명을 통하여 대형화가 가능할 뿐만 아니라 에너지 효율성과 경제성이 우수한 리튬 회수장치가 되도록 한다.

[0023] 이러한 본 발명의 리튬 회수장치는, 리튬을 함유하고 있는 액체에 침지되는 것으로서 판재형의 철망이나 타공판

형태를 갖는 스테인레스 재질의 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극을 갖는다.

[0024] 또, 리튬을 함유하고 있는 액체에 침지되는 것으로서 상기 제1전극과 간격을 두고 마주보는 형태로 위치되며 전기가 인가되는 제2전극을 갖는다.

[0025] 또, 제1전극과 제2전극에 전기를 인가하도록 되어 있되 제1전극과 제2전극에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가한 후 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 제1전극에 양극(+극)이 인가되고 제2전극에 음극(-극)이 인가되도록 할 수 있는 전원공급장치를 갖는다.

[0026] 바람직하게는 망간 산화물 흡착제가 양면으로 코팅된 금속 전극인 제1전극과 제2전극을 반복적으로 배치한다.

[0027] 또, 대형의 경우에는 제1전극과 제2전극을 반복적으로 위치시키지 않고 제1전극을 담아서 지지하고 있는 선박 혹은 외형 지지체 모듈 전체를 제2전극으로 적용하고, 외형 모듈 전체에 접지형태로 적용하여 제2전극으로 응용하는 구조를 제시한다.

[0028] 본 발명의 리튬 회수방법은, 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극과 간격을 두고 상기 제1전극과 마주보는 형태로 위치되며 전기가 인가되는 제2전극을 리튬함유 액체에 침지시킨 상태에서 제1전극과 제2전극에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가하여 제1전극의 흡착제에 리튬이 흡착되도록 한 후 제1전극과 제2전극에 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 리튬이 흡착제로부터 분리되도록 하는 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 리튬 회수장치는 철망이나 타공판 형태를 갖는 스테인레스 재질의 담체(혹은 전도성이 있는 소재에 니켈이나 크롬 같은 내식성이 강한 소재를 도금한 금속성의 담체) 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극 및 제1전극과 마주하는 제2전극을 리튬함유 액체에 침지한 상태에서 제1전극과 제2전극에 전기를 인가하여 리튬이 제1전극의 흡착제에 부착되도록 하는 것이므로 장치의 대형화가 가능할 뿐만 아니라 에너지 효율성과 경제성이 우수한 특징이 있다.

[0030] 또한 본 발명에서는 개선제 및/또는 금속산화물킬레이팅제를 함께 사용함으로써, 코팅되는 흡착제인 망간산화물 입자들 간에 견고한 결합이 유지될 수 있도록 하여 반복 또는 장기 사용에도 분말상 망간산화물이 탈리되지 않고 흡착특성도 증가시킬 수 있는 전극을 제공함으로써, 원활하게 리튬을 회수 및 탈리할 수 있는 전극이 달성되도록 한다..

[0031] 또한 금속산화물 킬레이팅제의 사용의 경우 담체의 표면 전체에 흡착제가 더욱 균일한 입자들이 코팅될 수 있도록 하여 치수제어성이 우수하게 되고, 이러한 부분에 치수 불균일에 의해 발생하는 저항에 따른 표면의 손상이 더욱 감소시킬 수 있는 효과를 가질 수 있어서 좋다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 리튬 회수장치를 설명하기 위한 개략도

도 2는 본 발명의 구성요소인 제1전극과 제2전극의 배열 구조를 설명하기 위한 개략도

A : 제1전극과 제2전극이 간격을 두고 교번되게 배치되고, 제1전극과 제2전극 사이에 절연층이 위치된 상태

B : 제1전극이 복수 개 배치되고, 복수 개의 제1전극에 대하여 한 개의 제2전극이 위치된 상태

도 3은 망간 산화물 흡착제가 양면으로 코팅된 금속 전극인 제1전극과 제2전극을 반복적으로 배치한 구조를 도시한 개략도

도 4는 제1전극과 제2전극을 반복적으로 위치시키지 않고 제1전극을 담아서 지지하고 있는 선박 혹은 외형 지지체 모듈 전체를 제2전극으로 적용하고, 외형 모듈 전체에 접지형태로 적용하여 제2전극으로 하는 구조의 개략도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 기술적 사상을 첨부된 도면을 사용하여 더욱 구체적으로 설명한다.

[0034] 그러나 첨부된 도면은 본 발명의 기술적 사상을 더욱 구체적으로 설명하기 위하여 도시한 하나의 예에 불과하므

로 본 발명의 기술적 사상이 첨부된 도면의 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명은 흡착법을 이용하여 해수, 염수 및 기타 액체에 함유된 리튬을 회수하는 장치에 관한 것이다.

[0036] 흡착법을 이용하여 해수, 염수 및 기타 액체에 녹아 있는 리튬을 회수할 경우, 흡착반응의 효율성을 좌우하는 흡착제의 성능을 극대화하기 위해서는 리튬이온이 흡착제에 가능한 한 빨리 그리고 깊이 확산되어 들어가서 수소이온과 치환되어 흡착될 수 있어야 한다.

[0037] 또, 흡착제를 오랫동안 반복적으로 사용할 수 있는 내구성 향상을 위해서는 흡착된 리튬을 탈착할 때 사용되는 탈착액의 산 농도가 가능한 매우 묽은 산성용액에서 쉽게 탈착될 수 있어야 한다.

[0038] 이를 위하여 본 발명에서는 상호 대응되어 위치되는 2개의 전극에 전기를 인가하고 음극(-극)이 인가되는 전극에 리튬이온이 흡착되는 흡착제가 위치되어 있도록 하는 방식을 사용한다.

[0039] 그런데 본 발명은 대형화가 가능할 뿐만 아니라 에너지 효율성과 경제성이 우수한 리튬 회수장치 및 회수방법을 제공하려는 목적을 갖는다.

[0040] 이를 위하여 본 발명의 리튬 회수장치는, 담체(11) 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제(12)가 코팅되어 있는 제1전극(10)을 갖는다.

[0041] 또, 제1전극(10)과 간격을 두고 마주보는 형태로 위치되며 전기가 인가되는 제2전극(20)을 갖는다.

[0042] 또, 제1전극(10)과 제2전극(20)에 전기를 인가하도록 되어 있되 제1전극(10)과 제2전극(20)에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가한 후 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 제1전극(10)에 양극(+극)이 인가되고 제2전극(20)에 음극(-극)이 인가되도록 할 수 있는 전원공급장치(30)를 갖는다.

[0043] 제1전극(10)이나 제2전극(20)은 리튬을 함유하고 있는 액체에 침지된다.

[0044] 상기 구성에서 제1전극(10)과 제2전극(20)에 인가되는 전기의 극성을 바꾸어주는 이유는 흡착제에 흡착된 리튬을 분리하려 할 때 제1전극(10)과 제2전극(20)에 인가되는 전기의 극성을 바꾸어줌으로써 흡착제에 부착된 리튬을 제2전극(20) 방향으로 이동시켜 원활하게 분리할 수 있기 때문이다.

[0045] 이러한 특성은 흡착된 리튬 이온을 탈착시킬 때 산성용액의 산 농도를 리튬 이온의 당량비 이하로 크게 줄일 수 있고 염산과 같은 무기 강산을 사용하지 않고 약산을 사용할 수 있어서 망간산화물 흡착제의 내구성을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 매우 경제적이다.

[0046] 본 발명에서 제1전극(10)은 판재형의 철망이나 타공판 형태를 갖는 스테인레스 재질의 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅된 형태로 구현하는 것이 좋다.

[0047] 이것은 비표면적이 넓고 표면이 거칠지 않아 흡착제를 넓고 균일하게 코팅할 수 있기 때문이다.

[0048] 또, 흡착제가 일정한 두께로 균일하게 코팅되어야 망간산화물 흡착제가 해수와 접촉하는 면적이 커지고 리튬이온의 흡착량과 흡착속도가 증가하기 때문이다.

[0049] 제1전극(10)과 제2전극(20)에 전기장이 균일하게 형성되지 못하고 특정 부위에 국부적으로 더 강한 전기장이 형성되면 리튬 이온의 흡착 효율이 낮아지고, 두 전극의 내구성도 크게 저하되는 문제가 있다.

[0050] 따라서 제1전극(10)의 담체는 비표면적이 넓고 전극 전체의 모든 부분에 전기장이 균일하게 분포될 수 있는 판재형의 철망이나 타공판 형태가 바람직한 것이다.

[0051] 전술한 본 발명의 구조가 대형화에 용이한 이유는 제1전극(10)과 제2전극(20)의 크기를 대형화하는 것이 용이하기 때문이다.

[0052] 또, 제1전극(10)과 제2전극(20)을 복수 개 구비함으로써 대형화를 용이하게 실현할 수 있기 때문이다.

[0053] 제1전극(10)과 제2전극(20)이 복수 개 구비되는 조건에서는 도 2의 A와 같이 제1전극(10)과 제2전극(20)이 간격을 두고 교번되게 배치되도록 할 수 있다.

[0054] 이러한 대형 시스템에서는 제1전극(10)과 제2전극(20)에 전원을 병렬로 인가하고 정전압 장치를 통해 전기를 일정하게 인가하는 것이 좋다.

[0055] 또 다른 형태로서, 도 3과 같이 망간 산화물 흡착제가 양면으로 코팅된 금속 전극인 제1전극과 제2전극을 반복적으로 배치한 구조를 적용할 수 있는데 이러한 구조는 매우 바람직한 구조이다.

[0056] 또 다른 형태로서, 도 4와 같이 제1전극과 제2전극을 반복적으로 위치시키지 않고 제1전극을 담아서 지지하고 있는 선박 혹은 외형 지지체 모듈 전체를 제2전극으로 적용하고, 외형 모듈 전체에 접지형태로 적용하여 제2전극으로 하는 구조를 적용할 수도 있다.

[0057] 본 발명에 있어서, 제1전극(10)과 제2전극(20)에 인가되는 전압을 측정하는 전압계(40)를 설치하여 사용상태일 때의 미세한 전압 변화를 감지하여 장치의 제어가 이루어지도록 할 수 있다.

[0058] 또, 흡착제가 코팅된 제1전극(10)에 인가되는 전류를 측정하는 전류계(50)를 구비하여 이온 전도도에 따른 미세 전류를 측정할 수 있다.

[0059] 이와 같이 미세 전류를 측정함으로써 흡착제에 리튬 이온이 확산된 정도를 정량적으로 확인할 수 있고, 미세 전류의 흐름으로부터 흡착제의 리튬 이온 흡착 종말점을 판단할 수 있어서 흡착된 리튬을 회수하는 시점을 정확히 결정할 수 있게 된다.

[0060] 이러한 구성은 흡착제의 내구성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 생산을 정량적으로 실시할 수 있어 매우 효과적이다.

[0061] 제1전극(10)과 제2전극(20)에 인가되는 전압과 전류는 담체(11)의 종류에 따라 달라지고, 흡착조건 즉 해수의 리튬이온 농도, 흡착제(12)에 리튬이온의 흡착 진행 정도에 따른 정전압, 정전류 조절, 계절적 변화에 따른 환경 변화, 해수 온도 변화 등에 따라 적절히 조절하여 인가될 필요성이 있다.

[0062] 따라서 전압계(40)와 전류계(50)를 구비하면 본 발명의 장치 제어에 효과적이다.

[0063] 본 발명에 있어서, 제1전극(10)과 제2전극(20) 사이에 위치되어 제1전극(10)과 제2전극(20)을 절연시키고 액체는 투과시키는 절연층을 더 구비할 수 있다.

[0064] 이러한 구성에 의하면, 리튬이온의 흡착 정도에 따라 두 전극에 형성되는 임피던스의 변화를 측정하여 리튬 흡착의 종말점을 결정할 수 있는 특징이 있다.

[0065] 본 발명에 있어서, 제1전극(10)의 담체(11)와 제2전극(20)을 동일한 금속으로 구현할 수도 있고, 제2전극(20)은 전기화학적으로 더욱 안정한 비활성 금속 소재를 사용할 수도 있다.

[0066] 제1전극(10)의 담체(11)를 스테인레스로 구현하는 경우 스테인레스 중에서도 200 계열과 400 계열은 전기화학적 비활성이 300계열보다 현저히 낮아서 300 계열 스테인레스 강을 사용하는 것이 효과적이다.

[0067] 스테인레스는 전처리 조건에 따라 표면 부동상태 피막의 특성과 부식특성이 크게 달라지므로 적절한 전처리를 진행하여 표면에 부동상태 피막을 형성시키는 것이 바람직하다.

[0068] 또, 망간산화물 흡착제(12)가 담체에 강하게 밀착되어서 내구성이 매우 뛰어나도록 하기 위하여 적절한 표면 전처리 코팅 과정도 진행하는 것이 좋다.

[0069] 스테인레스 재질의 담체 표면에 부동상태 피막을 형성시킴에 있어서는 담체(11)를 염기성 용액과 유화제 용액이 혼합된 탈지용액에서 탈지 후 세척 및 건조한다.

[0070] 이후 황산과 크롬이 혼합된 피막용액을 사용해서 담체(11)에 화성피막을 형성하고 세척, 건조 후 열처리하여 피막이 형성된 담체를 얻는다.

[0071] 상기와 같이 피막이 형성된 담체의 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제를 코팅한다.

[0072] 화성피막 용액은 중크롬산 1-2M 농도, 황산 1-5M 농도의 조성을 갖는 용액으로 용액의 온도는 상온 ~ 75℃의 범위에서 전 처리할 수 있다.

[0073] 본 발명에 있어서, 제1전극(10)의 담체(11)에 흡착제를 코팅함에 있어서는 흡착제를 액상으로 제조하여 분사나 침지하는 방법 등으로 코팅할 수 있다.

[0074] 담체(11)에 코팅을 위한 흡착제 용액은 리튬망간산화물의 전구체인 리튬 화합물, 망간 화합물, 그리고 도핑 첨가제, 나노 미립자 분산 안정화제로 이루어진 형태가 되도록 하는 것이 좋다.

[0075] 또, 담체와의 밀착성을 향상시키고 코팅막을 균일하게 형성시키기 위해 용액의 표면장력을 감소시키는 습윤제나 계면활성제를 첨가할 수 있다.

[0076] 흡착제 용액은 물을 용매로 사용하는 수용액 상으로 제조되지만, 특별한 경우에는 알코올 종류와 같이 극성 유기 용매나 비극성의 유기 용제를 사용할 수도 있다.

[0077] 극성이거나 비극성이거나 유기 화합물을 용매로 사용하면 유기 용매에 용해되는 유기금속 화합물을 가수분해 시키는 단계가 포함되는데 용액을 대량생산할 경우에 가수분해시키는 조건에 따라 흡착제 용액의 균일성과 생산 재현성에 문제가 있을 수 있다.

[0078] 또, 코팅 후 열처리 과정에서 대기 오염성의 유기 화합물이 기체상으로 발생하는 문제점이 있다.

[0079] 따라서 용매는 물을 사용하는 것이 환경적인 면이나 경제적인 면에서 효과적이다.

[0080] 리튬화합물과 망간화합물은 사용하는 각 용매의 종류에 따라 용매에 용해성이 있는 화합물은 모두 사용할 수 있다.

[0081] 본 발명은 특히 적절한 도핑 원소들의 경우에는 도핑한 후에 흡착제 화합물의 구조적 특성에는 변화가 없으며, 단지 내구성을 향상시켜 주거나 혹은 흡착 특성을 더욱 향상시켜 줄 수 있는 원소를 가지는 개선제(enhancer)들을 선택하여 첨가하는 것이 특히 리튬이온의 흡탈착 효과를 높여주고 또한 장기 사용에도 담체에 흡착제인 망간산화물이 담체에 단단히 고정되고, 더구나 망간산화물 입자들 간에도 단단히 고착하여 장기 내구성을 현저히 증가시켜 주므로 좋다.

[0082] 이러한 원소로서 티탄늄, 지르코늄, 니켈, 코발트와 같은 모든 전이금속 화합물, 세륨과 같은 모든 희토류 화합물, 전형원소 화합물들이 있으며, 단독 혹은 복합 화합물 형태로 첨가될 수 있으며 이들의 사용형태는 상기 원소의 유기산화합물, 에스테르화합물 등의 화합물을 예로 들 수 있다.

[0083] 용액의 조성 범위는 리튬화합물은 0.1-2.0M 농도, 망간화합물은 0.1-2.0M 농도로 제조할 수 있다.

[0084] 또한 개선제를 첨가하는 경우, 개선제는 0.01-0.5M 농도정도를 사용하는 것이 리튬이온의 흡,탈착에도 좋고, 내구성 강화효과도 좋지만 흡착제의 성능을 현저히 저하시키지 않는 한, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0085] 필요시 본 발명에서 사용하는 분산 안정화하는 계면활성제를 전체 첨가되는 고형분의 질량비로 0.5-3% 범위로 첨가할 수 있다.

[0086] 더욱 바람직한 용액의 조성 범위는 리튬화합물 0.1-2.0M 농도, 망간화합물은 0.1-2.0M 농도, 개선제 0.01-0.5M 농도, 계면활성제는 전체 첨가되는 고형분의 질량비로 0.5-3% 범위의 조건이다.

[0087] 계면활성제는 첨가되는 리튬, 망간화합물의 종류나 개선제의 종류에 따라 그리고 농도에 따라 첨가량이나 종류를 선택하여 사용한다.

[0088] 일반적으로 분자량이 작고, 이온을 함유하지 않은 비이온성 계면활성제나 습윤제를 사용한다.

[0089] 그러나 산성 조건에서는 양이온성 화합물을 사용할 수도 있다.

[0090] 본 발명에 있어서, 화성피막 처리가 이루어진 담체를 세척, 건조 후 200 ~ 500℃, 바람직하게는 450 내지 550℃ 온도 범위에서 열처리하여 피막을 더욱 치밀하고 견고하게 형성시켜줄 수 있다.

[0091] 스테인레스 재질의 철망이나 다른 금속 소재를 사용하더라도 담체에 전기적 에너지가 인가되면 담체의 잘려진 부분 즉 날카로운 끝 부분에서 전하가 강하게 집중되어서 이 부분에 전류밀도가 높아진다.

[0092] 따라서 이 부분을 정밀하게 절연 밀봉하지 않으면 균일 전류 밀도를 얻을 수 없고 흡착 효율로 감소하게 되고 제1전극(10)의 내구성도 감소하게 된다.

[0093] 금속 끝 잘린 부분을 절연하는 것은 리튬망간 산화물 소성 온도인 500-600℃ 온도에서도 안정한 소재인 세라믹으로 코팅하는 것이다.

[0094] 코팅 세라믹 용액의 조성은 주된 성분으로 실리카 졸이 사용되고, 금속 소재의 밀착성을 부여하기 위해서 알루

미나 졸이 첨가한다.

[0095] 또, 강도와 경도 특성을 부여하기 위하여 티타니아 졸과 지르코니아 졸을 첨가한다..

[0096] 또, 금속 소재와 금속 산화물 졸 사이의 강한 결합과 코팅된 막의 치밀한 구조의 형성을 위하여 적절한 유기실란 화합물이 첨가한다.

[0097] 용액에서 각 금속산화물 졸의 농도는 금속 소재 그리고 코팅 후 원하는 특성에 따라 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0098] 위와 같이 제조된 용액을 실시예 1의 방법으로 전 처리된 금속 담체에 분사. 침지, 롤 코팅 등 다양한 방법으로 코팅하고 70-100℃ 영역에서 10분 이상 일차 건조 후 200-250℃ 영역에서 30분간 열처리하여 완전 경화시켜 절연막을 형성시킨다.

[0099] 본 발명에 있어서, 복수 개의 제1전극(10)과 제2전극(20)을 갖는 경우 전원의 연결 형태는 제1전극(10) 간에 병렬 연결되고, 제2전극(20) 간에 병렬로 연결되게 구현하며, 리튬의 확산 전류는 흡착제가 코팅된 제1전극(10)과 전류계(50)를 직렬로 연결하여 측정할 수 있다.

[0100] 또, 리튬의 흡착된 정도는 수시로 자동 측정하는 별도의 임피던스 시스템에 의해 확인되도록 할 수 있다.

[0101] 이하, 예시를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0102] <부동상태 피막 형성단계>

[0103] 예를 들면 스테인레스 철망으로 이루어진 담체의 부식현상을 억제할 수 있는 부동상태 피막을 형성한다.

[0104] 부동상태 피막을 형성시키는 전처리 방법은, 탈지용액에서 담체를 탈지한다. 탈지 용액은 통상적으로 당 분야에 공지되어 사용하는 것이므로, 더 이상의 구체적인 설명을 생략한다.

[0105] 탈지 후 세척 및 건조과정을 통하여 황산과 크롬이 혼합된 피막용액에서 화성피막을 형성시키는 과정을 실시한다.

[0106] 내구성이 강한 크롬의 조성이 증가하는 화성피막의 형성은 제한되지 않지만 좋게는 중크롬산 1 ~ 2 M 농도 범위와 황산 1 ~ 5 M 농도의 조성을 갖는 용액을 제한되지 않지만 통상적으로 상온에서 70℃의 온도 범위로 유지시키고 담체(예를들면 스테인레스 담체)를 침지하여 화성피막 처리하였다.

[0107] <절연막 형성단계>

[0108] 본 발명에서는 필요시 절연막을 형성시킬 수 있다. 절연막을 형성하는 경우, 상기 부동상태 피막 형성단계를 거친 담체에 절연막을 형성시키는 공정을 실시하였다. 절연막 형성방법은, 절연막형성 조성물을, 제한하지 않지만 예를 들면 실리카, 알루미나, 티타니아, 및 지르코니아 1 내지 30중량부를 에탄올, 메탄올 등의 알콜이나 물, 또는 기타 유기용제를 매개로한 졸, 좋게는 1 내지 20중량부의 졸과 커플링제 1 내지 50중량부를 혼합한 조성물을 전 처리된 금속 담체에 분사. 침지, 롤 코팅 등의 방법으로 코팅한다. 이어서 비제한적이지만 좋게는 70-100℃ 영역에서 10분 이상 일차 건조 후 제한되지 않지만 좋게는 150 ~ 300℃에서 10 ~ 120분간 열처리 하여 완전 경화하였다. 상기 건조온도와 시간 및 경화온도와 시간등은 필요에 따라 변경할 수 있음은 당업자에게는 자명하다. 상기 커플링제 중 유기실란계 화합물의 예로는 글리시독시 프로필 트리에톡시실란, 메칠 트리에톡시 실란, 아미노 프로필 트리에톡시 실란, 이미다졸프로필 트리 에톡시 실란 등을 예로 들 수 있으며, 상기 조성물의 고형분 함량은 질량비로 10-70% 이지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0109] 상기 절연막형성 조성물의 예를 설명하면, 좋게는 주된 성분으로 실리카 졸이 사용될 수 있으며, 금속 소재의 밀착성을 부여하기 위해서 알루미나 졸을 첨가하고, 또, 강도와 경도 특성을 부여하기 위하여 티타니아 졸과 지르코니아 졸을 첨가하고, 금속 소재와 금속 산화물 졸 사이의 강한 결합과 코팅된 막의 치밀한 구조의 형성을 위하여 적절한 커플링제로서 유기실란 화합물을 첨가하였다. 유기실란 화합물로서는 글리시독시 프로필 트리에톡시실란, 아미노 프로필 트리에톡시 실란, 이미다졸프로필 트리에톡시 실란 등이 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] <흡착제 용액 제조 및 코팅 단계>

[0111] 흡착제 용액은 물을 용매로 사용하는 리튬망간산화물 흡착제 용액이 되도록 하는 것이 좋지만 이에 제한되는 것은 아니다.

[0112] 본 발명에 사용하는 금속산화물 전구체는 통상적으로 물에 잘 녹고, 물에서 안정한 전구체를 사용한다.

[0113] 예를 들면, 리튬금속 전구체의 예를 들면, 한정되는 것은 아니지만 초산리튬 등을 유기산리튬화합물이나 이를 수산화리튬과 혼합하여 사용하는 것이 좋고, 망간금속 전구체로는 유기산망간화합물 등을 예로들 수 있다.

[0114] 또한 상기 용액에 계면활성제로서 비이온성이며 고분자 분산제인 폴리에칠렌옥사이드 혹은 폴리 프로필렌옥사이드 등의 폴리알킬렌옥시드나 이의 복합고분자 , 유기산 계면활성제, 아민이나 아마이드계 등의 것과 같은 습윤제를 고형분 기준으로 0.1-2% 범위로 첨가할 수 있다.

[0115] 상기에서 제조한 용액을 냉각 순환 장치가 부착된 반응기에서 50℃ 이상의 온도에서 충분히 혼합하여, 예를 들면 1시간 이상 충분히 혼합하여 용액을 제조한다.

[0116] 이와 같이 제조된 용액은 물을 용매로 사용하지 않고 알코올 종류나 수산기나 유기산 작용기를 가지고 있는 유기 화합물을 용매로 사용하여 제조하여도 효과적이지만, 금속전구체의 특성에 영향을 주지 않는 것이어야 한다.

[0117] 본 발명에서 물을 사용하는 경우 각 유기금속화합물 당량비의 좋게는 1.5배 정도 과량을 첨가하여 완전 용해 또는 가수분해 시켜 용액을 완성한다.

[0118] 혼합온도는 좋게는 45℃ 이하의 온도에서 서서히 가수 분해 시키고 충분한 시간, 예를들면, 20시간 이상 충분히 교반한다.

[0119] 상기와 같이 제조된 흡착제 용액에 절연막형성 단계를 거친 담체를 침지시킨 후 흡착제 용액에서 분리하여 건조함으로써 흡착제가 코팅된 제1전극(10)을 완성한다.

[0120] 이때 리튬 망간 흡착제를 코팅한 후 제한되지 않지만 좋게는 70-100℃ 에서 건조한 후 좋게는 450-550℃에서 열처리하여 층상구조의 리튬망간 산화물 박막을 형성시키는 것이 좋다.

[0121] 본 발명에 있어서, 리튬망간산화물 흡착제에 내구성과 흡착 특성을 높여주기 위하여 개선제(enhancer)을 첨가하는 것이 좋다.

[0122] 개선제의 함량은 필요에 따라서 다양한 함량으로 첨가할 수 있지만, 예를들면, 0.01-0.5M 범위에서 첨가될 수 있다.

[0123] 개선제의 예를 들면, 티탄늄, 지르코늄, 니켈, 코발트와 같은 모든 전이금속 화합물, 세륨과 같은 모든 희토류 화합물, 전형원소 화합물들이 있으며, 단독 혹은 복합 화합물 형태로 첨가될 수 있으며 이들의 사용형태는 상기 원소의 유기산화합물, 에스테르화합물 등의 화합물을 예로들 수 있다

[0124] 구체적인 예로는 초산지르코늄을 예로 들 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.

[0125] 또한 본 발명에서는 상기 개선제와 더불어 접착성과 리튬회수 성능을 개선하기 위하여 금속산화물 킬레이팅제를 추가로 사용할 수 있다.

[0126] 상기 킬레이팅제는 비 공유 전자쌍을 가지고 있어서 배위공유결합을 할 수 있는 유기화합물들로 작용기들 중에서 5A 족과 6A족 원소가 포함된 작용기인 케톤기, 수산기, 아민기, 아마이드기, 황화기, 인 작용기 등을 하나 이상 포함하고 있는 유기 화합물들이다. 구체적으로 예를 들면 2, 4,- 펜탄다이온, 디에탄올메칠아민, 아세토에세테이트 등의 화합물을 예로 들 수 있지만 이에 한정되는 것을 아니다.

[0127] 이 화합물들 중에서 물에 용해성이 좋고 금속과 배위공유결합을 하여 물에서 안정한 산화물 전구체 특성을 갖는 킬레이팅제를 용액에 첨가하는 양은 금속 전구체의 배위공유결합 당량비 만큼 첨가하여 용액을 제조한다.

[0128] 이 용액은 물을 용매로 사용하지 않고 알코올 종류나 수산기나 유기산 작용기를 가지고 있는 유기 화합물을 용매로 사용하여 제조하여도 좋다.

[0129] 단, 이러한 유기 용매를 사용하는 경우에는 금속 산화물 전구체인 유기금속 화합물들 중에서 초산화합물 이외에 다른 유기 금속화합물들을 사용하여도 좋으며, 킬레이팅제가 첨가된 후에는 금속 전구체와 킬레이팅제가 충분히 반응할 수 있도록 1시간 이상 충분히 교반 반응시켜야 한다.

[0130] 본 발명에 있어서, 흡착제를 균일하게 형성시키기 위해 흡착제 용액의 농도를 묽게 하여 1차 코팅 후 제한되지 않지만 좋게는 70-100℃ 에서 건조하고 다시 흡착제를 코팅하는 2차 코팅을 실시한 후 상기 조건에서 건조하는 반복코팅법을 통해 실시할 수 있다.

[0131] 이때 리튬 망간 흡착제를 코팅하고 건조한 후 좋게는 450-550℃에서 열처리하여 층상구조의 리튬망간 산화물 박막을 형성시키는 것이 좋다.

[0132] <흡착체의 이온교환>

[0133] 본 발명에 있어서, 제1전극(10)에 리튬이 흡착된 상태에서 제1전극(10)을 산성 용액에서 침지하여 리튬 이온을 분리시키는 방식을 사용할 수 있다.

[0134] 이때 제1전극(10)에는 + 전극을, 흡착제가 코팅되지 않은 제2전극(20)에는 - 전극을 연결함으로써 리튬의 분리, 용해를 더욱 용이하게 할 수 있다.

[0135] 리튬의 분리를 위한 산성용액은 염산, 황산과 같은 강산인 무기산을 사용하여도 좋으나 리튬이온의 전기적 확산에 의해 분리, 용해가 용이하므로 초산, 글리코르산, 아스코르산 등과 같이 아세테이드 작용기를 갖는 유기산을 사용하여도 좋다.

[0136] 특히, 분자량이 큰 유기산을 사용하는 경우에는 알칼리 금속 이온 중에서 이온 알맹이가 가장 작은 리튬이온은 다른 알칼리 금속 이온들과는 다르게 유기산과 중화반응 하여 침전, 분리될 수 있는 장점이 있다.

[0137] 즉, 다른 알칼리 금속 이온과 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다.

[0138] 산의 종류에 따라 산성 용액에서의 리튬 확산, 분리 정도 및 흡착제와 담체의 밀착 내구성과 안정성도 다르게 된다.

[0139] 이러한 특성들은 별도의 전극 임피던스 측정 시스템이나 순환 전압-전류 측정시스템을 이용하여 측정된다.

[0140] < 리튬 회수장치의 형태>

[0141] 도 1과 같이 철망 형태의 스테인레스 재질 담체 표면에 망간산화물을 포함하는 흡착제가 코팅되어 있는 제1전극(10)을 복수 개 배열하였다.

[0142] 또, 복수 개의 제2전극(20)을 위치시킴에 있어 제1전극(10)과 간격을 두고 마주보는 형태로 위치시켰다.

[0143] 또, 제1전극(+극)과 제2전극(-극) 사이에 절연층(60)을 위치시켰다..

[0144] 제1전극(10)과 제2전극(20)에 전기를 인가하도록 되어 있되 제1전극(10)과 제2전극(20)에 음극(-극)과 양극(+극)을 각각 인가한 후 인가되는 전기의 극성을 바꾸어 제1전극(10)에 양극(+극)이 인가되고 제2전극(20)에 음극(-극)이 인가되도록 할 수 있는 전원공급장치(30)를 구비하였다.

부호의 설명

[0145] 10. 제1전극

11. 담체

12. 흡착제

20. 제2전극

30. 전원공급장치

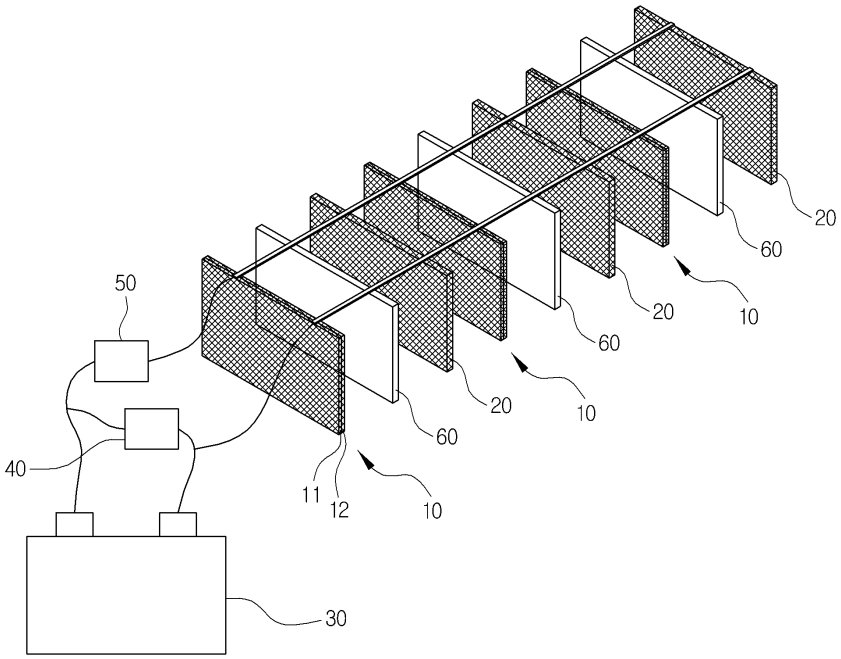
40. 전압계

50. 전류계

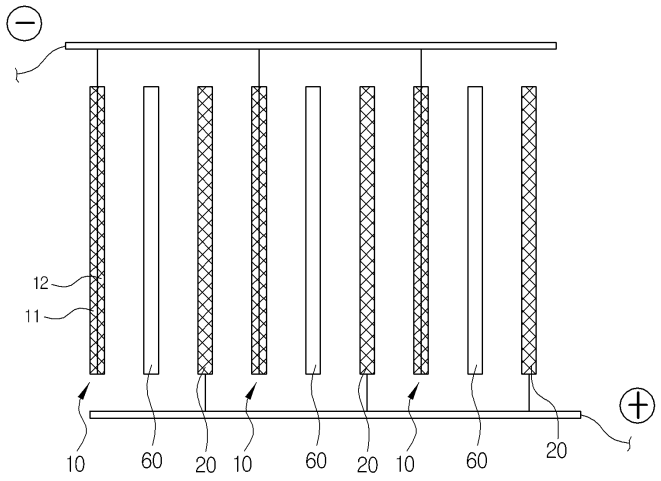
60. 절연층

도면

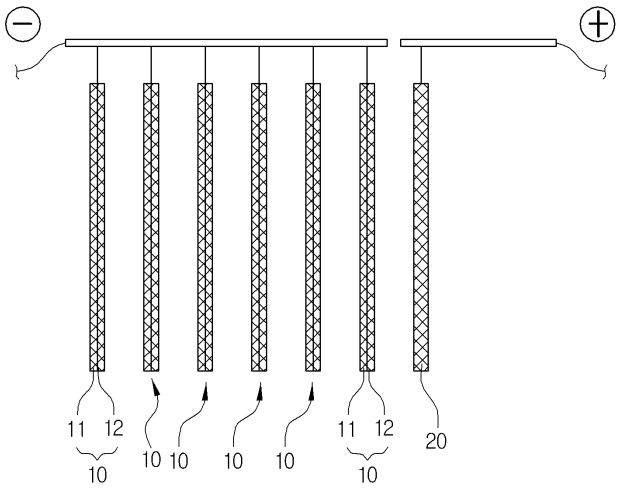
도면1



도면2

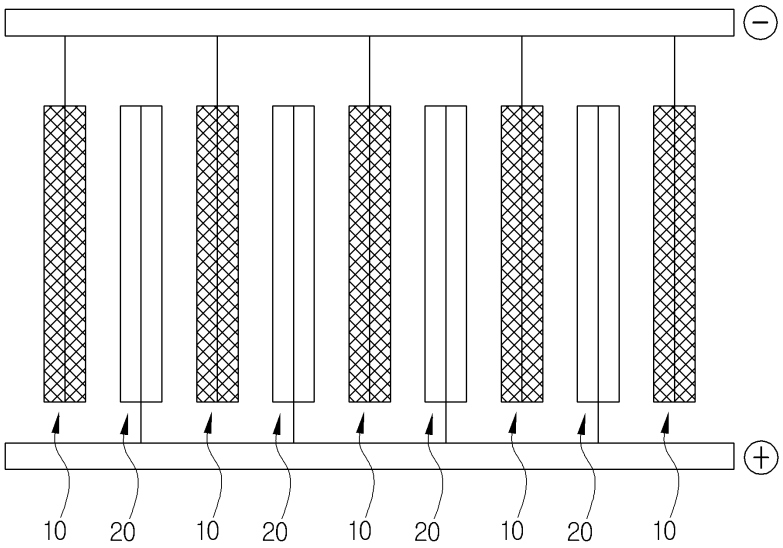
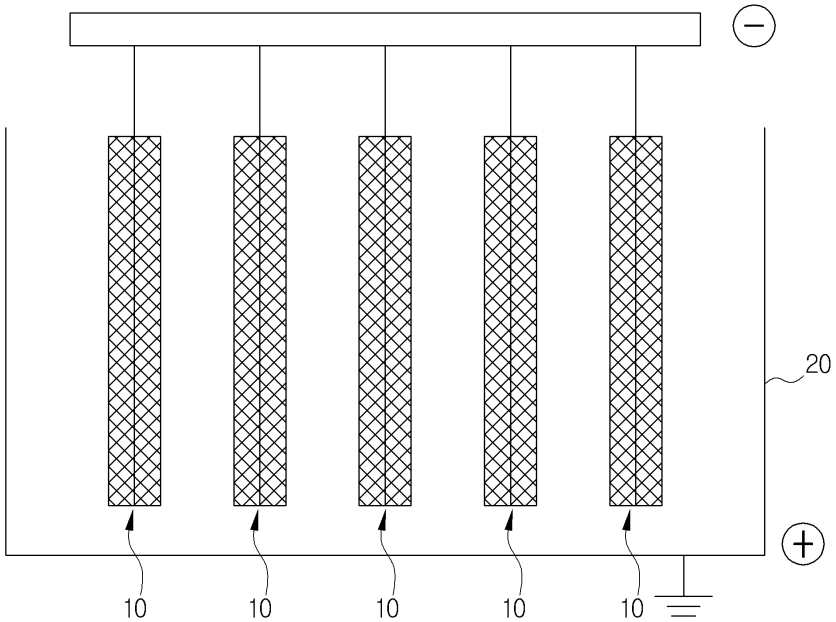


(A)



(B)

도면3



도면4