



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월04일
(11) 등록번호 10-2018434
(24) 등록일자 2019년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/30 (2006.01) B01J 20/20 (2018.01)
B01J 20/22 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3085 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)
(21) 출원번호 10-2017-0134745
(22) 출원일자 2017년10월17일
심사청구일자 2017년10월17일
(65) 공개번호 10-2019-0042993
(43) 공개일자 2019년04월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR101472381 B1
KR101680196 B1
Khino Parohinog 외 7인, Theories and Applications of Chem. Eng., 2015, Vol. 21, No. 2, p.1879*
Han, J. & Gao, C. Nano-Micro Lett. (2010) 2: 213. <https://doi.org/10.1007/BF03353643>*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
명지대학교 산학협력단
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
(72) 발명자
정육진
경기도 성남시 분당구 내정로 186 파크타운대림아파트 102동 1306호
그레이스 니소라
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박함용

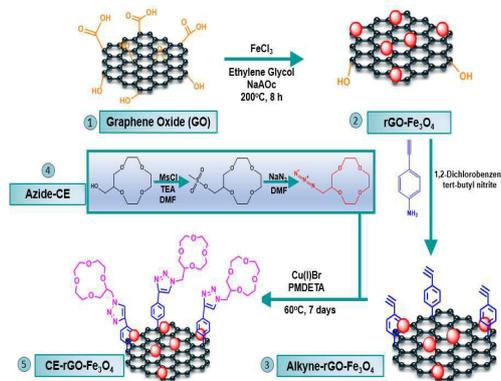
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 흡착제, 이의 제조방법 및 이의 응용

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온 흡착제, 이의 제조방법 및 이의 응용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 마그네타이트가 고정화된 그래핀과 크라운 에테르의 클릭화학 반응으로 제조되는 리튬 이온 흡착제와 이의 제조방법, 이를 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 크라운 에테르(Crown Ether), 산화 그래핀(Graphene Oxide) 및 마그네타이트(Magnetite)로 구성된 복합 흡착제 물질을 용이하게 합성할 수 있다. 합성된 복합 흡착제 물질은 우수한 리튬이온 흡착능력을 가지며, 자력을 지니고 있어서 물질의 취급이나 회수에 유리하다. 또한 합성된 복합체 물질은 수회의 흡탈착 사이클 이후에도 거의 일정하게 리튬 이온 흡착 용량을 유지하는 바, 반복적으로 재사용 가능하다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 20/22 (2013.01)
B01J 20/3042 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
C02F 1/281 (2013.01)

로렌스 리무코

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호

서정길

경기도 용인시 기흥구 강남서로 78 302호

(72) 발명자

키노 파로히늑

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호

이성풍

경기도 안양시 만안구 경수대로1244번길 30관악산현대홈타운아파트 101-801호

레이 엘리스

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A15055407

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(도약성과확산)

연구과제명 저압손·대용량 처리용 나노화이버 복합소재를 이용한 리튬 회수공정 현장적용기술 개발

기여율 40/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2017.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B2002109

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자2지원사업

연구과제명 맞춤형 하이브리드 스마트 신소재 기반 폐전자제품으로부터 귀금속 자원 회수기술 개발

기여율 40/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2017.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093816

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 대학중점연구소지원사업

연구과제명 바이오매스기반 바이오화학제품 생산공정 요소기술 개발

기여율 20/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2015.09.01 ~ 2018.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계(단계 a);

2-하이드록시메틸-12-클라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물을, 소듐 아자이드와 반응시켜 아자이드로 기능화시키는 단계(단계 b); 및

상기 단계 a에서 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 상기 단계 b에서 아자이드로 기능화된 클라운 에테르를 반응시키는 단계(단계 c)를 포함하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a는 마그네타이트가 고정화된 산화 그래핀과 4-에티닐아닐린(4-Ethynylaniline)을 반응시키는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 반응은 40 ~ 70 °C에서 12~36 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 클라운 에테르는 12-클라운-4 에테르인 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 2-하이드록시메틸-12-클라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드는 15 ~ 35 °C에서 6 ~ 18 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 2-하이드록시메틸-12-클라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물과, 소듐 아자이드는 15 ~ 35 °C에서 12 ~ 36 시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c에서,

알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르는 고리화 첨가(cycloaddition) 반응에 의해 결합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c는,

알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시켜, 산화 그래핀과 크라운 에테르가 디아조늄에 의해 연결된 형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 단계 c는, 50 ~ 70 °C에서 5 ~ 9일 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계;

2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물을, 소듐 아자이드와 반응시켜 아자이드로 기능화시키는 단계; 및

알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시키는 단계를 포함하는 금속이온 흡착제 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계(단계 a); 2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물을, 소듐 아자이드와 반응시켜 아자이드로 기능화시키는 단계(단계b); 및 상기 단계 a에서 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 상기 단계 b에서 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시키는 단계를 포함하여 리튬이온 흡착제 제조하는 단계(단계 c'); 및

제조된 리튬이온 흡착제를 리튬이온 수용액에 첨가하여 리튬을 흡착시키는 단계(단계 d)를 포함하여 구성되는 리튬이온 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 흡착제, 이의 제조방법 및 이의 응용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 마그네타이트가 고정화된 그래핀과 크라운 에테르의 클릭화학 반응으로 제조되는 리튬 이온 흡착제와 이의 제조방법, 이를 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬(Li)은 높은 에너지 밀도를 갖는 특성이 있어, 내열 유리 및 세라믹스(heat-resistant glass and ceramics), 전기 장치 및 전기 자동차용 리튬 이온 배터리 등에 적용된다. 리튬은 일반적으로 두 가지 자원(염수 및 미네랄)에서 추출되지만 수요 증가로 인해 리튬의 미래 가용성(future availability)에 우려가 커지고 있다. 이로 인해 폐전지, 산업 폐수, 석탄회(coal ash) 및 해수와 같은 대체 자원으로부터 리튬을 회수하는 연구에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0003] 해수는 2×10^6 M(theoretical amount)의 리튬이 포함되어 있는 바, 리튬에 대한 매력적인 자원이다. 그러나 해수의 복잡한 조성 때문에 리튬 이온을 회수하기가 어려운 문제가 있다. 해수에서 리튬이온의 농도는 0.17 ppm으로 추정되는데, 이는 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 에 비해 매우 적은 양이다.

[0004] 리튬이온을 추출하는 방법으로 흡착, 용매추출 또는 공침전(co-precipitation) 등이 연구된 바 있다. 흡착 방법은 해수로부터 리튬이온을 격리시키는 가장 유망한 방법 중 하나이다. 그러나 해수상의 리튬이온 농도가 매우 낮기 때문에 리튬이온의 회수를 위해서는 고도로 선택적이고 안정한 흡착제 물질이 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2015-0101078호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 마그네타이트가 고정화된 그래핀과 크라운 에테르의 클릭화학 반응으로 제조되는 리튬 이온 흡착제와 이의 제조방법을 제공한다. 또한 상기 흡착제를 이용하여 리튬을 선택적으로 회수하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계(단계 a); 크라운 에테르를 아자이드로 기능화시키는 단계(단계 b); 및 상기 단계 a에서 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 상기 단계 b에서 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시키는 단계(단계 c)를 포함하는 리튬이온 흡착제 제조방법을 제공한다.

[0008] 상기 단계 a는 마그네타이트가 고정화된 산화 그래핀과 4-에티닐아닐린(4-Ethynylaniline)을 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0009] 상기 반응은 40 ~ 70 °C에서 12~36 시간 동안 수행할 수 있다.

[0010] 상기 크라운 에테르는 12-크라운-4 에테르일 수 있다.

[0011] 상기 단계 b는 2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물을, 소듐 아자이드와 반응시키는 방법으로 수행할 수 있다.

- [0012] 상기 2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드는 15 ~ 35 °C에서 6 ~ 18 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [0013] 상기 2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르와 메탄설폰닐 클로라이드를 반응시킨 생성물과, 소듐 아자이드는 15 ~ 35 °C에서 12 ~ 36 시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [0014] 상기 단계 c에서,
- [0015] 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르는 고리화 첨가(cycloaddition) 반응에 의해 결합될 수 있다.
- [0016] 상기 단계 c는, 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시켜, 산화 그래핀과 크라운 에테르가 디아조늄에 의해 연결된 형태로 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 상기 단계 c는, 50 ~ 70 °C에서 5 ~ 9일 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 흡착제 제조방법.
- [0018] 또한 본 발명은, 마그네타이트가 고정화된 산화 그래핀과 크라운 에테르가 디아조늄에 의해 연결된 형태로 구성되는 리튬이온 흡착제를 제공한다. 상기 크라운 에테르는 12-크라운-4 에테르일 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은, 산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계; 크라운 에테르를 아자이드로 기능화시키는 단계; 및 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시키는 단계를 포함하는 금속이온 흡착제 제조방법을 제공한다. 각 단계에 대한 구체적인 설명은 위에서 설명한 것과 동일하다.
- [0020] 또한 본 발명은, 마그네타이트가 고정화된 산화 그래핀과 크라운 에테르가 디아조늄에 의해 연결된 형태로 구성되는 금속이온 흡착제를 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은, 표면에 마그네타이트가 고정화되고, 표면에 부착된 디아조늄 화합물에 의해 크라운 에테르가 연결된(부착된) 형태로 구성되는 산화 그래핀을 제공한다.
- [0022] 또한 본 발명은, 산화 그래핀에 마그네타이트를 고정화시킨 후 산화 그래핀 표면을 알킨기로 기능화시키는 단계(단계 a); 크라운 에테르를 아자이드로 기능화시키는 단계(단계 b); 및 상기 단계 a에서 알킨기로 기능화된 산화 그래핀과 상기 단계 b에서 아자이드로 기능화된 크라운 에테르를 반응시키는 단계를 포함하여 리튬이온 흡착제 제조하는 단계(단계 c'); 및 제조된 리튬이온 흡착제를 리튬이온 수용액에 첨가하여 리튬을 흡착시키는 단계(단계 d)를 포함하여 구성되는 리튬이온 회수방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 크라운 에테르(Crown Ether), 산화 그래핀(Graphene Oxide) 및 마그네타이트(Magnetite)로 구성된 복합 흡착제 물질을 용이하게 합성할 수 있다. 합성된 복합 흡착제 물질은 우수한 리튬이온 흡착능력을 가지며, 자력을 지니고 있어서 물질의 취급이나 회수에 유리하다. 또한 합성된 복합체 물질은 수회의 흡탈착 사이클 이후에도 거의 일정하게 리튬 이온 흡착 용량을 유지하는 바, 반복적으로 재사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따라 복합 흡착제를 합성하는 과정을 개략적으로 나타내는 것이다.
- 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 복합 흡착제의 구성을 개략적으로 나타내는 것이다.
- 도 2는 산화그래핀의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.
- 도 3은 rGO-Mag(마그네타이트가 고정화된 환원된 산화 그래핀)의 TEM 이미지이다(스케일바 1 μ m, 삽도의 스케일바 101nm).
- 도 4는 Alk-rGO-Mag(알킨기로 기능화된, 마그네타이트가 고정화된 환원된 산화 그래핀)의 TEM 이미지이다(스케일바 200nm, 삽도의 스케일바 20nm).
- 도 5은 CE-rGO-Mag(마그네타이트 및 크라운 에테르가 부착된, 환원된 산화 그래핀, 복합 흡착제) TEM 이미지이다(스케일바 200nm, 삽도의 스케일바 20nm).
- 도 6은 산화 그래핀, 마그네타이트, rGO-Mag, Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag에 대한 XRD 분석 결과를 나타내는

이미지이다.

도 7은 산화 그래핀(GO)을 기반으로 한 물질들에 대한 FTIR 분석결과이다.

도 8은 OH-CE와 Azide-CE의 FTIR 분석결과이다.

도 9는 그래파이트 및 그 유도체들(derivatives)에 대한 라만 스펙트럼(Raman Spectra)이다

도 10은 Boehm 적정(Titration)을 이용하여 GO(산화 그래핀) 및 rGO-Mag의 산소 작용기 농도(Oxygen functional groups concentration)를 분석한 결과이다.

도 11은 GO, rGO-Mag, Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag에 대한 열중량곡선이다.

도 12는 CO에 대한 XPS 분석 결과이다 (도 12a는 Survey scan, 도 12b는 C1s core-level spectrum, 도 12c는 O1s core-level spectrum임).

도 13은 rGO-Mag에 대한 XPS 분석 결과이다 (도 13a는 Survey scan, 도 13b는 C1s core-level spectrum, 도 13c는 O1s core-level spectrum, 도 13d는 Fe2p core-level spectrum임).

도 14는 Alk-rGO-Mag에 대한 XPS 분석 결과이다 (도 14a는 Survey scan, 도 14b는 C1s core-level spectrum, 도 14c는 O1s core-level spectrum, 도 14d는 Fe2p core-level spectrum임).

도 15는 CE-rGO-Mag에 대한 XPS 분석 결과이다 (도 15a는 Survey scan, 도 15b는 C1s core-level spectrum, 도 15c는 O1s core-level spectrum, 도 15d는 Fe2p core-level spectrum임).

도 16은 CE-rGO-Mag의 자성 히스테리시스 루프이다.

도 17은 (상단) 첨가되는 메틸렌 블루(MB) 스톱 용액 (0.3 mg mL^{-1})의 부피를 증가시켰을 때의, GO (diluted aqueous GO, 0.08 mg mL^{-1})의 가시광선 흡수 스펙트럼을 나타내는 것이다. 스펙트럼의 기준선은 초기 GO 흡수량을 뺀 값으로 보정되었다. (하단) 메틸렌 블루(MB)의 적정 그래프이다. 침전물이 형성된 부분은 수직선으로 나타내었다.

도 18은 CE-rGO-Mag의 BET 플롯(plot)이다 (삽도: rGO-Mag 및 Alk-rGO-Mag의 BET 플롯).

도 19는 rGO-Mag, Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag의 리튬 이온 흡착 용량을 비교한 그래프이다(pH=11, T=30℃).

도 20은 CE-rGO-Mag의 리튬 이온 흡착 특성을 Freundlich 및 Langmuir 등온선 모델(Isotherm models)로 나타낸 것이다(pH=11, T=30℃).

도 21은 CE-rGO-Mag의 리튬 이온 흡착 용량과 시간과의 관계를 나타내는 그래프이다($\text{Li}^+ \text{ C}_0 = 70\text{ppm}$; pH = 11; T = 30 ℃).

도 22는 CE-rGO-Mag의 Li^+ 흡착 동역학 모델(Adsorption Kinetic Models)을 나타내는 그래프이다(초기 Li^+ 농도 = 70 ppm, pH = 11, T = 30 ℃)

도 23은 해수(공급 용액, feed solution)를 이용한 CE-rGO-Mag의 선택도 테스트>Selectivity experiment) 결과를 나타내는 그래프이다 (T = 30 ℃).

도 24는 CE-rGO-Mag의, 다른 경쟁 이온에 대한 리튬 이온의 분리 계수(Separation factor)를 나타내는 것이다.

도 25는 CE-rGO-Mag의 리튬이온 흡착제로서의 재활용성을 테스트한 결과를 나타내는 그래프이다(초기 Li^+ 농도 = 70ppm; pH=11; T=30 ℃)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0025]

[0026] 도 1a은 본 발명의 일 실시예에 따라 복합 흡착제를 합성하는 과정을 개략적으로 나타내는 것이고, 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 복합 흡착제의 구성을 개략적으로 나타내는 것이다. 도 1b에서 나타내는 바와 같이, 산화 그래핀은 크라운 에테르와 마그네타이트의 지지체 물질로 사용될 수 있다. 마그네타이트는 자성을 지니는 바, 물질의 자성 분리 및 회수에 이용(For Magnetic separation and recovery of material)될 수 있다. 산화 그래핀 상의 산소 작용기(기능기)는 산화 그래핀 상에 마그네타이트를 인시츄 고정화(in-situ immobilization)하기 위한 핵생성 사이트(nucleation sites)로 사용될 수 있다. 크라운 에테르는 리튬 이온 선택성 캡처(Li⁺-selective capture)로 이용될 수 있다. 다이조늄 화합물(diazonium compound)은 산화 그래핀 상에 부착된 크라운 에테르-특이적 링킹 사이트(crown ether-specific linking sites directly attached on the go surface)이다.

[0027] <실시예>

[0028] 재료

[0029] 그래핀 옥사이드(GO) 합성에 사용된 흑연 분말(graphite powder, Technical Grade)은 Fisher Scientific UK에서 구입하였고, 진한 황산 (H₂SO₄, 98 % RHM)은 Daejung Chemical에서 구입하였다. 나트륨 아질산염 (NaNO₂, 97 %)과 과산화수소 (H₂O₂, 35 %)는 쇼와 케미칼에서 구입했다. 염산(HCl은 35-37 % RHM)은 삼진 화학에서 구매하였고 GO 정제(purification)에 사용하였다. 과망간산 칼륨 (KMnO₄, 99 %)은 준세이 화학에서 구매하였다. GO의 투석 정제(dialysis purification)는 Spectrum Labs USA에서 구입한 Spectra/Por® 2 Dialysis Membrane Bag을 사용하여 수행하였다. 철(III) 클로라이드 헥사하이드레이트 (FeCl₃ · 6H₂O, 99 %)을, 아세토 니트릴 (acetonitrile), 오르토-디클로로 벤젠 (ortho-dichlorobenzene), tert-부틸 니트라이트 (tert-butyl nitrite 90 %), 트리에틸아민 (triethylamine, 99 %) 및 소듐 아자이드 (sodium azide, 99 %)을 아크로스 오가닉스 (Acros Organics)로부터 구입하였다. 에틸렌 글리콜 (99 %), 소듐 아세테이트 (99 %), 메탄 철 닐 클로라이드 (99.7 %), 구리(I)브롬 (99 %) 및 PMDETA (N, N, N', N'', N''-entamethyldiethylenetriamine, 99 %)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 2-하이드록시메틸-12-크라운4-에테르 (2-Hydroxymethyl-12-Crown-4 Ether, 97 %) 및 무수 디메틸포름아미드는 Alfa Aesar에서 구입하였고 4-에티닐아닐린 (4-Ethynylaniline 98 %)은 TCI 화학에서 구매하였다. 모든 시약은 추가 정제없이 사용 하였다.

[0030] 산화 그래핀(Graphene Oxide, GO)의 합성

[0031] GO는 수정된 Hummers의 방법(modified Hummers' method)에 따라 흑연 분말의 산화를 통해 제조하였다. 3.0 그램의 흑연 분말을 아이스 베스(ice bath)에서 일정하게 교반하면서 70 mL의 진한 H₂SO₄에 첨가하였다. 이후 1.5g의 NaNO₂를 서서히 첨가한 다음, 9.0g의 KMnO₄를 첨가하였다. 반응계(reaction system)를 40℃로 예열한 오일 베스에 옮기고, 30분 동안 격렬히 교반하였다. 이후 150 mL의 탈이온수를 서서히 첨가하고 반응계를 즉시 95℃로 예열된 오일 베스로 옮기고, 이 혼합물을 15분 동안 연속적으로 교반하였다. 이후 500 mL의 탈이온수를 서서히 첨가하고 15 mL의 35 % (w/v) H₂O₂를 적가하였다. 이 혼합물을 진공 여과하고 10 % (v/v) HCl로 세척하여 금속 이온을 제거하였다. 습윤 여과된 케이크(cake)를 10 % (v/v) HCl에 분산시키고 1시간 동안 베스 소니케이터 (bath sonicator)에 두었다. 이후 혼합물의 온도를 4℃로 유지하면서 5000 rpm으로 원심 분리하였다. 이후 HCl 및 탈이온수에서 반복적인 분산, 초음파 처리 및 원심 분리 단계를 수행하는 방법으로 GO를 정제하였다. 최종 단계에서는 탈이온수에 GO를 분산시키고 분산액을 투석 막 백(dialysis membrane bag)에 넣고 탈이온수가 채워진 10 리터 비이커에 담갔다. 비이커의 탈이온수는 적어도 3일 동안 2시간 간격으로 교체하였다. 투석 정제 후, 분산액을 플라스크에 수집하여 1 시간 동안 베스 소니케이터(bath sonicator)에 넣고 온도를 4℃로 유지하면서 3000rpm으로 40 분간 원심 분리하였다. 마지막 원심 분리 후 수집된 상층액을 최종 GO 분산액으로 수득하였다. GO 분산액을 동결 건조하여 GO의 수분 함량을 제거하여 GO를 수득하였다.

[0032] rGO-Mag(reduction on Graphene Oxide-magnetite)의 합성

[0033] 용매열(solvothermal) 방법을 통해 Fe₃O₄ (magnetite) 나노 입자를 GO 표면에 고정화시켰다. 철 공급원으로서 FeCl₃, 환원제로서 에틸렌 글리콜을 이용하였다. 동결 건조한 400 mg의 GO를 60 mL의 에틸렌 글리콜에 1시간 동안 초음파 처리를 통해 분산시켰다. 이후 FeCl₃ · 6H₂O 0.65g을 첨가하고 10 분간 초음파 처리하였다. 이후 아세트산 나트륨 2.60g을 첨가하고 20 분 동안 격렬히 교반하였다. 이어서, 이 혼합물을 스테인레스 스틸 반응기에 넣고 8 시간 동안 200℃로 가열 하였다. 흑색 생성물을 수거하고 에탄올로 수회 세척한 후 진공 오븐에서 60

℃에서 3 시간 동안 건조시켰다. 진공 건조 후에 수집 된 생성물을 rGO-Mag로 명명하였다.

[0034] rGO-Mag 표면의 알킨기로의 기능화(Alkyne-rGO-Mag의 합성)

[0035] 인시츄 방식으로 디아조늄 화합물을 생성시키는 방법을 사용하여 rGO-Mag의 표면을 개질하였다. 구체적인 방법은 다음과 같다. 200 mg의 rGO-Mag를 아세트니트릴에 분산시키고 4 시간 동안 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후, 분산액을 아르곤 가스를 사용하여 1 시간 동안 가스를 제거하고 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 글로브 박스(glove box) 내에서 4-에티닐 아닐린을 둥근 바닥 플라스크 내의 오르토 - 디클로로 벤젠에 용해시켰다. rGO-Mag 분산액을 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 글로브 박스로부터 제거하기 전에 밀봉시켰다. 플라스크를 아르곤 가스로 블랭킷팅하고, tert-부틸 니트라이트 (1.9 equiv)를 천천히 분산액에 주입하였다. 상기 플라스크에 환류 응축기를 장착하고 50 ℃로 예열한 오일 베스에 넣었다. 분산액을 연속적으로 교반하고 24 시간 동안 반응시켰다. 수집된 생성물을 세척 용액이 맑아질 때까지 1 : 1 부피비의 에탄올:아세톤 용액으로 세척하였다. 회수된 흑색 생성물을 Alk-rGO-Mag로 명명하였다.

[0036] Azide-CE의 합성(Azidation of Crown Ether)

[0037] 2-하이드록시메틸-12-크라운-4 에테르(2-Hydroxymethyl-12-Crown-4 Ether, OH-CE)의 Mesylation-Azidation을 통해 2-(아지도메틸)-12크라운-4에테르(2-(azidomethyl)-12-Crown-4 Ether, Azide-CE)를 합성하였다. 글로브 박스 내에서, OH-CE를 무수 디메틸 포름 아미드에 용해시켜 1M 용액을 획득하였다. 이어서, 메탄설포닐 클로라이드 (Methanesulfonyl Chloride 1.1 당량)를 혼합물에 첨가하고, 용기를 즉시 아이스 베스(ice bath)로 옮겼다. 트리에틸아민 (1.1 당량)을 용액에 첨가하고 15 분 동안 연속적으로 교반하였다. 반응 용기를 아이스 베스로부터 제거하고, 연속적으로 교반하면서 12 시간 동안 실온에서 반응시켰다. 12 시간 후, 반응 용기를 진공 오븐에 넣고 반응 용매를 증발시켰다. 침전물을 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)으로 세척하고 여과하여 메실레이트된 생성물(mesyated product)을 분리하였다. 이후 회전식 증발기를 사용하여 THF를 제거하였다. 글로브 박스에서 무수 DMF를 메실레이트된 생성물(mesyated product)에 첨가 하였다. 이어서, 고체 소듐 아자이드 (1.5 당량)를 용액에 첨가하고, 연속 교반 및 아르곤 가스 블랭킷팅(argon gas blanketing)을 하면서, 실온에서 24 시간 동안 반응을 진행시켰다. 24 시간 후, 반응 용기를 진공 오븐에 넣고 반응 용매를 증발시켰다. 침전물을 THF로 세척하고 여과하여 침전물을 분리하였다. 조 생성물(crude product)을 얻기 위해 회전식 증발기를 사용하여 THF를 증발시켰다. 조 생성물을 포화 염수 용액에 있는 분별 깔때기에 부은 후, 3:1 (부피비)의 클로로포름:IPA 용액을 사용하여 생성물을 추출하였다. 정제된 생성물을 회수하기 위해 회전 증발기를 사용하여 유기상을 증발시켰다. 그 다음 진공 오븐에 넣어 잔류 용매를 제거하여 생성물(Azide-CE)을 얻었다.

[0038] 클릭화학을 이용한 CE-rGO-Mag의 합성(Crown Ether decoration on Alkyne-rGO-Fe3O4 via Click Chemistry)

[0039] 1,3-사이클로첨가 클릭 화학 반응(1,3-cycloaddition click chemistry reaction)을 통해 Azide-CE를 Alkyne-rGO-Mag에 부착시켰다. 구체적인 방법은 다음과 같다. Alk-rGO-Mag 및 Azide-CE를 무수 DMF에 분산시키고 갈색 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 둥근 바닥 플라스크에서 1 시간 동안 아르곤 가스 버블링을 수행하였다. 글로브 박스에서, Cu (I) Br 및 PMDETA를 무수 DMF에 용해시키고, 이 용액을 상기 둥근 바닥 플라스크에 주입하였다.

[0040] 이후 플라스크를 60 ℃의 진탕 배양기에 넣고 7 일간 반응시켰다. 반응 완료 후, 외부 자석을 사용하여 생성물을 회수 하였다. 이어서, 생성물을 세척 용액이 무색이 될 때까지 PMDETA 용액 (PMDETA 1 mL : 탈이온수 50 mL)으로 세척하였다. 그 다음, 생성물을 탈이온수로 세척 한 다음, 진공 오븐을 사용하여 100 ℃에서 6 시간 동안 건조시켜 복합 흡착제를 제조하였다. 회수된 제품은 CE-rGO-Mag로 명명하였다.

[0041] <실험예>

[0042] 흡착, 속도론, 선택성 및 재활용성 실험(Adsorption, Kinetics, Selectivity and Recyclability Experiment) 방법

[0043] 리튬 흡착 실험은, 고정 흡착제/Li⁺ 용액 비율 또는 0.75g L⁻¹의 S/L 비율로 24 시간 동안 30 ℃에서 상이한 초기 농도의 Li⁺를 사용하여 수행하였다. 30 mg의 CE-rGO-Mag 복합 흡착제를 50 mL 흡착 병(adsorption bottle)에 넣었다. 40 mL의 Li⁺ 용액을 첨가하고 흡착 병을 진탕 배양기에 넣고 30 분 동안 24 시간 동안 일정하게 웨이킹하여 흡착을 수행하였다. 24 시간 후, 자기 분리(magnetic separation)를 통해 상등액을 수집하고 ICP-MS 분석을 하여 Li⁺ 농도를 측정하였다. 흡착된 Li⁺의 양은 하기 방정식을 사용하여 계산되었다:

Equation 1. Adsorption Capacity

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (1)$$

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

여기서, C_0 및 C_e 는 각각 L^{-1} 의 초기 농도 및 평형 농도를 나타낸다. V 와 W 는 시료 용액의 부피 (L)와 흡착제의 무게 (g)를 각각 나타낸다.

동역학 실험은 $0.75g L^{-1}$ 의 고정 S/L 비율로 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $70ppm Li^+$ 공급 용액을 사용하여 수행되었다. 흡착제 물질의 Li^+ 흡착은 시간의 함수로서 결정되었고, 흡착 시간은 30 분 내지 24 시간 범위로 하였다. 상등액을 자기 분리를 통해 수집하고 ICP-MS 분석을 하여 Li^+ 농도를 측정하였다.

선택도 실험은 실제 해수 공급 용액에서 흡착 실험을 수행함으로써 수행되었다. 공급 용액은 $7ppm$ 의 Li^+ 해수 공급 용액이 되도록 하기 위하여 $LiCl$ 를 첨가하였다. S/L 비는 $0.75 g L^{-1}$ 로 유지되었고, 실험은 상온에서 일정하게 셰이킹(shaking)하는 방법으로 24 시간 동안 수행하였다. 24 시간 후, 상등액(상청액)을 외부 자석을 사용하여 분리하였다. 이어서, 상기 용액을 ICP-MS 분석용으로 제조하고, 초기 및 최종 양이온 농도를 측정하였다.

재활용성 실험은 $0.75g L^{-1}$ 의 고정 S/L 비율로 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $70ppm Li^+$ 공급 용액을 사용하여 수행되었다. Li^+ 흡착 단계는 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 동안 일정하게 진탕하는 방법으로 수행하였다. 흡착 사이클 후, 자기(magnetic) 분리를 통해 상등액을 수집하고 탈이온수로 세척하고 건조시킨 다음 탈착 단계를 수행하였다. Li^+ 탈착은 $0.75g L^{-1}$ 의 일정한 S/L 비율을 갖는 $0.5M HCl$ 을 사용하였고, 12 시간 동안 셰이킹하는 방법으로 수행하였다. 12 시간 후, 자기 분리를 통해 상등액을 수집하고 pH가 중성이 될 때까지 흡착 물질을 탈이온수 수로 세척하였다. 그 다음 재료를 재활용하여 재활용 사이클 실험을 반복 수행하였다.

분석 방법(Analytical Methods)

고해상도 투과 전자 현미경 분석은 $300keV$ 에서 작동하는 FEI Titan 80-300 현미경 (KIST Advanced Analysis Center)을 사용하여 수행하였다. 샘플의 X-선 회절 스펙트럼은 PAN analytical X'pert-Pro를 사용하여 분석하였다. 샘플의 푸리에 변환 적외선 스펙트럼은 VARIAN Scimitar 2000 분광 광도계 또는 Agilent Cary 630 FTIR 분광기를 이용하여 분석하였다. 열분해 곡선은 DTG-60 Shimadzu TG-DTA 분석기를 사용하여 얻었다. 라만 스펙트럼은 Renishaw in Via Raman Microscope (KIST Advanced Analysis Center)를 사용하여 얻었다. XPS 스펙트럼은 Theta Probe AR-XPS 시스템 (KBSI 부산 센터)을 사용하여 얻었다. Boehm 적정은 Titroline 7000 적정기 (SI 분석)를 사용하여 수행하였다. GO 분산액의 표면적은 Methylene Blue 적정 방법을 사용하여 분석하였고, 복합 흡착제(composite materials)에 대한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적 분석은 Belsorp-mini II에서 수행하였다. 복합 흡착제의 자성은 SQUID-Vibration Sample Magnetometer (VSM, KBSI Daedeok Headquarters)를 이용하여 분석하였다. 양이온 농도는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, 애질런트 7500 시리즈, 미국)을 사용하여 측정하였다.

실험예 1: TEM 이미지 분석

투과 전자 현미경 (TEM, Transmission Electron Microscopy)를 사용하여 복합 흡착체의 형태를 확인하였다. 도 2은 GO의 TEM 이미지이다. GO는 투명한 시트 형상(transparent sheet profile)을 가지는 것을 확인되었다. SAED(selected area electron diffraction)을 이용하여 GO가 실제 다층 시트(a multi-layered shee)로 이루어진 것으로 분석되었는데, 이는 단일층 GO 시트의 SAED 패턴과 대조적으로 링 패턴 특성을 나타내었기 때문이다.

도 3은 rGO-Mag의 TEM 이미지이다. 여기서 검은 색 입자가 GO 시트에 존재하는 마그네타이트 나노 입자이다. Fe_3O_4 입자는 GO 시트 외부에서 검출되지 않았다. GO 시트는 구겨진 형태로 관찰되는데, 이는 산소 작용기의 고갈과 GO의 부분적 환원에 따른 rGO-Mag의 친수성 특성의 감소에 기인할 수 있다. 도 4는 Alk-rGO-Mag의 TEM 이미지이다. Alk-rGO-Mag의 형상(프로파일)은 rGO-Mag 대비 압축되고 구겨진 형태이었다. 이는 GO에 산소 작용기의 대부분이 더 이상 존재하지 않는다는 것을 감안할 때, Alk-rGO-Mag의 소수성으로 인한 것일 수 있다.

도 5는 CE-rGO-Mag의 TEM 이미지이다. GO 시트는 rGO-Mag 및 Alk-rGO-Mag에 비해 덜 구겨지고 비교적 평평한 것으로 관찰되었다. 이 현상은 물질의 친수성을 증가시킬 수 있는 크라운 에테르 때문일 수 있다. 또한, 마그네

타이트 나노 입자는 GO 시트의 표면에 여전히 존재하며, GO 시트 외부에서 마그네타이트 나노 입자는 발견되지 않았는 바, 이는 상이한 기능화 기술이 GO의 표면에 부착된 마그네타이트 나노 입자에 아무런 영향을 미치지 않는다는 것을 시사한다.

[0055] 실험예 2: XRD (X-ray Diffractometer) 분석

[0056] XRD는 그래핀 유도체에서 발생하는 구조적 변화뿐만 아니라 물질의 결정 구조를 연구하는 데 사용된다. 도 6은 합성된 GO의 XRD 스펙트럼이다. GO의 평면(001)에 대응하는 $2\theta = 11.56^\circ$ 에서 날카로운 피크를 나타내었다. 이 특성 피크가 GO의 rGO로의 환원으로 인해 대상 물질에 대한 후속 기능화에서 사라지는 것이 관찰되었다. 피크가 사라지는 것은 마그네타이트 나노 입자가 고정화되는 동안 GO 시트의 적층(layer stacking)에서 변화가 발생했다는 것을 시사한다.

[0057] rGO-Mag의 XRD 스펙트럼에서 $2\theta = 30.14^\circ, 35.45^\circ, 43.10^\circ, 53.77^\circ, 56.92^\circ$ 및 62.72° 는 (220), (311), (400), (422), (511) 및 (440)에 각각 대응한다. 이러한 특성 피크는 합성된 Fe_3O_4 의 XRD 스펙트럼과 입방형(cubic) Fe_3O_4 나노 입자(JCPDS 89-2355)의 표준 XRD 카드와 일치한다. 6개의 특징적인 피크가 물질의 후속 기능화에서 유지되는 것으로 관찰되었는데, 이는 Fe_3O_4 나노 입자의 결정성이 유지되었음을 나타낸다.

[0058] 실험예 3: FTIR(Fourier Transform Infrared) 분석

[0059] FTIR은 물질에 존재하는 화학 작용기를 확인하는데 사용되었다. 도 7은 GO-기반 물질의 FTIR 스펙트럼이다. -OH, C=O 및 C=C 관능기에 의해 기인 할 수 있는 $3409, 1743$ 및 1630 cm^{-1} 에서의 3 개의 특징적인 피크를 나타내었다. 이러한 피크는 rGO-Mag의 스펙트럼에서 유지되었으며 이는 GO가 부분적으로만 환원되었음을 의미한다. 또한, 563 cm^{-1} 에서 관찰된 새로운 피크가 관찰되었는데, 이는 Fe-O에 기인하는 것이다. Alk-rGO-Mag의 FTIR 스펙트럼에서, Alkyne 부분에 대한 $2260 - 2100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 예상되는 피크는 분명하게 나타나지 않았는데, 이는 낮은 로딩(loading)때문에 GO-Mag의 표면에 그래프트된 디아조늄 염에 대한 감지가 어렵기 때문이다. CE-rGO-Mag의 스펙트럼에서, 1056 cm^{-1} 의 작은 피크가 검출되었는데, 이는 크라운 에테르에 존재하는 에테르의 C-O 때문일 수 있다.

[0060] 도 8은 OH-CE와 Azide-CE의 FTIR 스펙트럼이다. OH-CE의 경우, 각각 -OH, C-H 및 C-O-C 결합에 기인하는 $3233, 2900$ 및 1211 cm^{-1} 에서 3 개의 중요한 흡수 피크가 관찰되었다. 2-단계 메실화-아자이드화(mesylation-azidation) 후에, -OH에 대한 흡수 피크가 사라지고 100 cm^{-1} 에서 아자이드 잔기에 기인한 새로운 피크가 검출되는 것이 관찰되었다. 이러한 FTIR 스펙트럼은 OH-CE가 성공적으로 Azide-CE로 개질(변형, modification)되었다는 것을 나타낸다.

[0061] 실험예 4: 라만 분광법(Raman Spectroscopy) 분석

[0062] 라만 분광법은 그래파이트(흑연) 및 그 유도체(파생물, derivatives)의 특성을 분석하기 위해 사용되었다. 두 개의 피크가 각각 G- 밴드 및 D- 밴드에 해당하는 1580 및 1350 cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. D- 밴드의 강도 증가는 흑연 표면에 결함을 도입하고 sp^2 탄소를 sp^3 탄소로 전환시킴으로써 새로운 공유 결합의 생성을 의미할 수 있다. D 및 G 밴드의 강도 (I) 비율은 흑연의 무질서(disorder)의 척도로 사용되어왔다. 도 8는 서로 다른 물질의 라만 스펙트럼을 나타낸다. 그래파이트의 라만 스펙트럼에서 관측된 눈에 띄는 피크는 G-밴드(I_D/I_G ratio 0.40)에 대해서만 나타났다. GO의 라만 스펙트럼의 경우, D 밴드와 G 밴드가 넓어지고 D 밴드의 강도가 증가하여 I_D/I_G 비율이 1.02로 증가하는 것으로 관찰되었다.

[0063] rGO-Mag의 라만 스펙트럼에서 I_D/I_G 비율은 1.21로 증가했다. I_D/I_G 비의 증가는 solvothermal 과정 동안 GO의 부분적 감소로 인해 rGO-Mag에서 sp^2 domain의 평균 크기가 감소한 것에 기인할 수 있다. 한편, 디아조늄으로 개질된 물질(diazonium-modified material)의 I_D/I_G 비율은 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 I_D/I_G 비의 감소는 물질에 부착된 디아조늄 염에 의한 것일 수 있다. 구체적으로 디아조늄염의 방향족 고리 구조가 G- 밴드에 기여할 수 있기 때문이다. Alk-rGO-Mag에 비해 CE-rGO-Mag의 I_D/I_G 비율에는 큰 차이가 없었다.

[0064] 실험예 5: Boehm 적정(Boehm Titration)

[0065] Boehm Titration은 물질의 표면에 존재하는 산소 작용기의 양을 정량화하기 위해 사용하였다. 이 방법은 상이한 산성 산소 작용기와 반응할 수 있는 다양한 강도를 갖는 3 가지의 리액션 베이스(reaction bases)를 이용하였다. NaOH는 모든 산소 작용기를 중화(중성화)할 수 있고, Na₂CO₃는 락톤과 카르복실(lactonic and carboxylic)을 모두 중화시킬 수 있는 반면, NaHCO₃는 카르복실 작용기를 중화시킬 수 있다. GO는 6.4 mmol g⁻¹의 산소 작용기 농도(oxygen functional groups concentration)를 가지며, 이는 3.54 mmol g⁻¹ 페놀, 1.96 mmol g⁻¹ 카르복실 및 0.97 mmol g⁻¹ lactonic 작용기로 구성된다. GO 표면 상에 마그네타이트를 합성한 후에 산소 작용기가 상당히 감소하는데, 이는 GO의 산소 작용기가 마그네타이트 합성을 위한 핵 생성 사이트로 이용되는 것과 GO의 부분적인 환원 때문이다. 총 산소 작용기 농도는 0.77 mmol g⁻¹ (0.58 mmol g⁻¹ 페놀 및 0.19 mmol g⁻¹ lactonic 작용기로 구성)로 감소하였다. 카르복실 작용기는 solvothermal 프로세스에서 완전히 고갈되었는 바 적정법에 의해 검출되지 않았다. Boehm 적정을 사용하여 Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag의 산소 작용기는 검출되지 않았다.

[0066] 실험예 6: 열중량 분석(thermogravimetric analysis)

[0067] 열중량 분석을 사용하여 복합 흡착제의 열 안정성 프로파일을 확인하였다. 도 11에서는 GO, rGO-Mag, Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag의 TGA 곡선으로 각각 다른 열적 거동을 나타내는 것으로 확인되었다. GO의 TGA 곡선은 눈에 띄는 3개의 로스(losses)를 나타내었다: 150 °C 이하에서의 무게 손실은 흡착된 물(adsorbed water)의 증발에서 기인한다. 두 번째, 150 °C에서 300 °C까지의 무게 손실은 GO의 불안정한 산소 작용기(lactone 또는 carboxyl)의 분해에 기인한다. 마지막으로 300 °C 이상에서의 무게 손실은 더 안정한 산소 작용기 (페놀)의 분해에 기인한다.

[0068] rGO-Mag TGA 곡선에서, 150 °C까지 관찰된 무게손실은 흡착된 물의 증발에 기인할 수 있으며 150 °C 이상에서 관찰되는 무게손실은 rGO-Mag에 존재하는 잔류 산소 작용기의 분해로 인한 것일 수 있다. Alk-rGO-Mag의 TGA 곡선에서, 약 500 °C에서 무게손실이 관찰되었는데, 이는 rGO-Mag에 부착된 디아조늄 염의 분해로 인한 것이다. CE-rGO-Mag의 TGA 곡선에서, 600 °C까지 무게손실이 관찰되었는데, 이는 CE-rGO-Mag에 부착된 크라운 에테르가 차지하는 무게 비율(% weight)이 낮기 때문이다.

[0069] 실험예 7: XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석

[0070] XPS은 물질에 존재하는 원소의 조성 및 화학적 상태를 결정하기 위해 수행하였다. 도 12는 GO의 XPS 분석 결과를 나타내어는 것이다. 도 12a에서의 survey scan의 날카로운 봉우리는 GO에서 C와 O의 존재를 나타낸다. 도 12b는 GO의 C1s 코어-레벨 스펙트럼(core-level spectrum)이다. 비산화물 C-C (284.7eV), C-O (286.8eV) 및 =C-OH (288.1eV)의 피크를 갖는 것으로 확인되었다. 도 12c에 나타내는 O1s 코어 - 레벨 스펙트럼은 C-O (532eV) 및 C = O (533eV)에 상응하는 두 개의 피크를 나타내었다.

[0071] 도 13은 rGO-Mag의 XPS 분석 결과이다. 도 13a의 survey scan에서 C, O 및 Fe의 존재가 확인되었다. Fe의 검출은 마그네타이트가 solvothermal 방법을 통해 rGO의 표면에 고정화되었음을 의미한다. 도 13b는 rGO-Mag의 C1s 코어-레벨 스펙트럼(core-level spectrum)이다. C-C (284.7 eV) 및 C-O (286.6 eV)로 식별되는 두 개의 피크가 확인되었다. 도 13c는 rGO-Mag의 O1s 코어 - 레벨 스펙트럼이다. C-O (532.7eV) 및 Fe-O (530.6eV)에 대한 피크가 검출되었다. 도 13d는 서로 다른 화학 상태에서의 Fe 이온의 존재를 확인하는 Fe2p 코어-레벨 스펙트럼이다. Fe2p_{3/2}는 Fe²⁺에 해당하고 Fe2p_{1/2}는 Fe³⁺에 해당한다. Fe2p 스펙트럼은 Fe₃O₄에 대해 종래 문헌에 보고된 것과 유사하였다.

[0072] 도 14는 Alk-rGO-Mag의 XPS 분석 결과이다. 도 14a의 survey scan에서 C, O, N 및 Fe의 존재를 확인하였다. 도 14b는 C1s 코어-레벨 스펙트럼(core-level spectrum)이다. C-C (284.5 eV) 및 C-O (286.2 eV)에 해당하는 두 개의 피크가 확인되었다. 286.5의 피크에는 DFT 계산을 사용하여 결정된 C≡C 결합이 포함될 수 있다. C≡C에 대한 피크는 286.2 eV에서의 C-O 결합에 의한 피크와 매우 유사하기 때문에 이론적 결합에너지 값에 의해 구분하기 어려울 수 있기 때문에 C≡C에 대해 별도의 피크 피팅이 이루어지지 않을 수 있다. Alk-rGO-Mag에서 Fe2p 피크의 존재는 마그네타이트가 여전히 복합 재료에 존재한다는 것을 의미한다.

[0073] 도 15는 CE-rGO-Mag에 대한 XPS 분석 결과이다. 도 15a의 survey scan에서 C, O, N 및 Fe의 존재를 확인하였다. 도 15b 및 도 15c의 C1s 및 O1s 코어-레벨 스펙트럼은 Alk-rGO-Mag의 C1s 및 O1s 코어-레벨 스펙트럼과 유

사한 경향을 나타내었다. 도 15d는 N1s 코어-레벨 스펙트럼이다. N = N (400.2eV) 및 N-N (401.6eV)으로 식별되는 두 개의 피크를 갖는 것으로 확인되었다. N1s 스펙트럼에서 검출된 두 개의 피크는 클릭 화학 반응 동안 형성된 트리아졸에 기인한다. 또한 물질 표면에 흡착되었을 수 있는 미반응 아자이드에 대한 405.6eV 부근에서의 피크가 관찰되지 않았는 바, 이는 미반응 크라운 에테르가 존재하지 않으며 클릭화학 반응을 통해 지지체 물질에 크라운 에테르가 부착되었다는 것을 의미한다.

[0074] 실험예 8: VSM(Vibrating Sample Magnetometry) 분석

[0075] VSM은 시료의 자기 모멘트를 자기장의 함수로 결정하는 측정 기술이다. 도 16은 CE-rGO-Mag의 자성 히스테리시스 루프를 나타낸다. 30 °C에서 명백한 히스테리시스 루프가 없다는 것을 알 수 있는데, 이것은 재료가 초전극성 거동을 보인다는 것을 의미한다.

[0076] 실험예 9: 비표면적(Specific Surface Area, SSA) 분석

[0077] 복합 흡착제 물질(composite adsorbent material)의 비표면적 (SSA)은 BET 분석을 이용하여 확인하였다. GO 분산액의 SSA는 메틸렌 블루 (MB) 적정법을 사용하여 확인하였다. MB 방법에서, GO의 묽은 분산액을 MB로 적정하였다. (동결 건조 과정에서 GO 시트가 다층으로 적층될 수 있고 이는 BET 분석결과에 중요한 영향을 줄 수 있기 때문에 MB 적정법을 적용하였다.) 여기서, MB는 GO-MB 컨쥬케이트를 형성하는 GO 표면에 흡착된다. MB 적정법에 따른, GO 비표면적은 158.75 m² g⁻¹ □ 13.75이다.

[0078] BET 분석을 통하여 rGO-Mag, Alk-rGO-Mag 및 CE-rGO-Mag의 SSA를 확인하였고 그 결과를 도 18, 표 1에 나타내었다.

[0079] [표 1]

[0080] 비표면적 분석

Material	Specific Surface Area (m ² g ⁻¹)	Method
GO	158.75 ± 13.75	Methylene Blue Titration
rGO-Mag	88.23	N ₂ Adsorption-Desorption Method
Alkyne-rGO-Mag	88.87	N ₂ Adsorption-Desorption Method
CE-rGO-Mag	64.28	N ₂ Adsorption-Desorption Method

[0081]

[0082] 실험예 10: 흡착 실험(Adsorption Experiment)

[0083] Li⁺ 흡착 실험은 7 ~ 70ppm 범위의 상이한 초기 농도의 Li⁺ 공급 용액을 사용하여 수행하였다. CE-rGO-Mag 및 대조 샘플 (rGO-Mag 및 Alk-rGO-Mag)을 흡착 병(adsorption bottle)에 넣고 공급 용액을 첨가하여 0.75 g L⁻¹의 흡착제/Li⁺ 용액 비를 0.75 g L⁻¹로 유지하였다. 병을 30 °C에서 24 시간 동안 진탕 배양기에 두었다. 그 후 물질을 외부 자석을 사용하여 용액으로부터 분리하였다. Li⁺ 농도는 ICP-MS를 사용하여 측정하였다.

[0084] 도 19에서 나타내는 바와, CE-rGO-Mag는 매우 높은 Li⁺ 흡착 용량을 가지는 것으로 확인되었으며, C₀ = 70ppm에서 7.08mg g⁻¹에 도달하는 것으로 나타났다.

[0085] 제조된 복합 흡착제의 흡착 능력 평가를 위해 Langmuir (Equation 2) 및 Freundlich (Equation 3) 흡착 등온선 모델을 이용하였다. 표 2는 흡착 등온 상수를 나타낸다. 여기서 흡착 데이터는 상관 계수 (r²)에 기초한 랑뮤어 (Langmuir) 흡착 등온선 모델에 부합하였는 바, 이는 물질 표면에서의 Li⁺ 흡착이 모노레이어(monolayer)에서 이루어지며 물질에 특정 흡착 자리 (CE)가 있음을 의미한다.

[0086] **Equation 2.** Langmuir Adsorption Isotherm model

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} x C_e + \frac{1}{q_m x K_L}$$

[0088] **Equation 3.** Freundlich Adsorption Isotherm model

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

[표 2]

흡착 등온선 상수

(Adsorption Isotherm constants, pH = 11; T = 30°C)

Sample	Freundlich			Langmuir		
	n	K _F (mg g ⁻¹)	r ²	K _L (L mg ⁻¹)	q _m (mg g ⁻¹)	r ²
CE-rGO-Mag	2.93	1.30	0.88	0.13	7.90	0.99

실험예 11: 동역학 실험 Kinetics Experiment

CE-rGO-Mag에서의 Li⁺의 흡착에 대한 반응 속도 연구는 70 ppm Li⁺ 공급 용액을 사용하여 수행되었으며, 여기서 Li⁺ 흡착의 범위는 시간의 함수로서 조사되었다. 도 21은 시간의 함수로서 CE-rGO-Mag의 Li⁺ 흡착 용량을 보여 주며, 약 12 시간 후에 흡착 용량이 최대 값에 도달하는 것으로 나타났다.

얻어진 Li⁺ 흡착 데이터는 각각의 순서 속도 상수(order rate constants)로서 k₁ 및 k₂를 갖는 Larengren pseudo-first order 및 pseudo-second order kinetic equations에 피팅(fitting)하였다. 동역학 상수(kinetic constants)를 표 3에 나타내었으며, 상관 계수에 기초할 때, 흡착 데이터는 pseudo-second order kinetic에 적합하다는 것을 알 수 있다. pseudo-second order kinetic 모델은 속도 제한 단계가 화학 흡착 단계(chemical sorption)라고 가정한다.

Equation 4. Larengren pseudo-first order kinetic equation.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} x t \quad (4)$$

실험예 12: 선택성 실험(Selectivity Experiment)

CE-rGO-Mag의 Li⁺ 선택성은 실제 해수 공급 용액을 사용하여 수행하였다. 분리 효율은 분배 계수 (KD, Equation 6), 분리 계수 (α, Equation 7) 및 농도 계수 (CF, Equation 8)를 사용하여 평가하였다.

Equation 6. 분포 계수 (Distribution Coefficient)

$$K_D = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad (6)$$

[0103] Equation 7. 분리 계수 (Separation Factor)

$$\alpha = \frac{K_{D(Li)}}{K_{D(Me)}}; \text{ Where Me} = Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, \text{ and } Mg^{2+} \quad (7)$$

[0104]

[0105] Equation 8. 농도 계수 (Concentration Factor)

$$CF = \frac{Q_e(Me)}{C_0(Me)} \quad (8)$$

[0106]

[0107] 도 23은 해수 공급 용액에 존재하는 금속 이온의 초기 농도와 CE-rGO-Mag의 금속 이온 흡착량을 나타내며, 표 4는 CE-rGO-Mag의 선택 성능을 요약한 것이다. Li⁺의 초기 농도(C₀)가 가장 낮지만 테스트된 모든 양이온 중에서 가장 높은 Q_e를 갖는 것으로 확인되었다. CE-rGO-Mag의 Q_e 경향은 Li⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺로 나타났다. 표 4에서 나타내는 바와 같이, Li⁺가 가장 높은 K_D 값을 가지는 것으로 확인되었는 바, 다른 금속 양이온에 비해 더 높은 분리 및 농도 계수를 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0108] [표 4]

[0109] CE-rGO-Mag의 리튬 이온 분리 성능

Cations	C ₀ (mg L ⁻¹)	C ₀ (mmol L ⁻¹)	C _e (mmol L ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	K _D (mL g ⁻¹)	α _{Me} ^{Li}	CFx10 ⁻³ (L g ⁻¹)
Li ⁺	7.05	1.02	0.79 ± 0.002	2.083 ± 0.017	379.56	1	295.45
Na ⁺	8435.33	366.91	366.90 ± 0.005	0.333 ± 0.157	0.04	9605	0.04
Mg ²⁺	1036.00	42.62	42.59 ± 0.002	0.440 ± 0.061	0.78	488	0.48
Ca ²⁺	170.73	4.26	4.26 ± 0.001	0.129 ± 0.069	0.76	501	0.76
K ⁺	323.30	8.27	8.27 ± 0.001	0.142 ± 0.050	0.44	863	0.44

[0110]

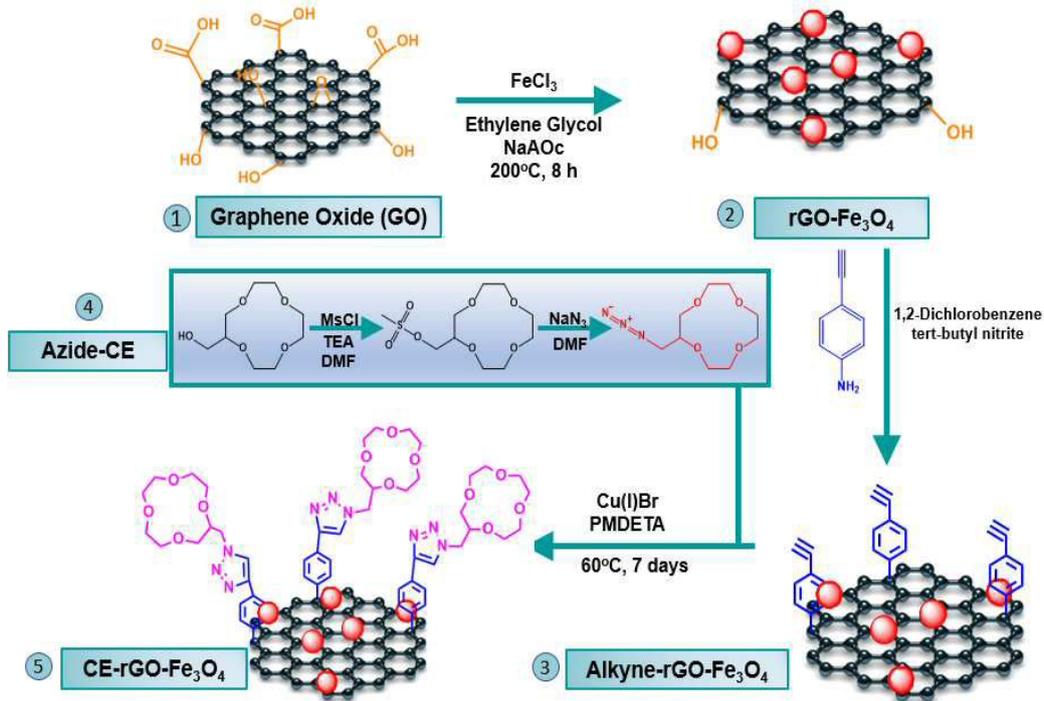
[0111] 실험예 13: 재활용성 실험(Recyclability Experiment)

[0112] CE-rGO-Mag의 재활용성 실험은 흡착 사이클용으로 70ppm Li⁺ 용액을 사용하고 탈착 사이클용으로 0.5M HCl 용액을 사용하여 수행하고 그 결과를 도 25에 나타내었다. 첫 번째 사이클에서는 7.04 mg g⁻¹의 흡착 용량을 나타내었고 5회의 사이클 이후에도 유사한 결과가 유지되는 것으로 확인되었다. 모든 사이클에서 유사한 Q_e 값을 얻는 것은 HCl 용액을 사용하는 탈착 공정 동안 CE-rGO-Mag 흡착제 물질이 효율적으로 재생된다는 것을 의미한다. 이는 흡착제 물질이 높은 화학적 안정성을 가지며 반복적으로 재생될 수 있고 Li⁺ 선택적 흡착제 물질로서 재사용될 수 있음을 나타낸다.

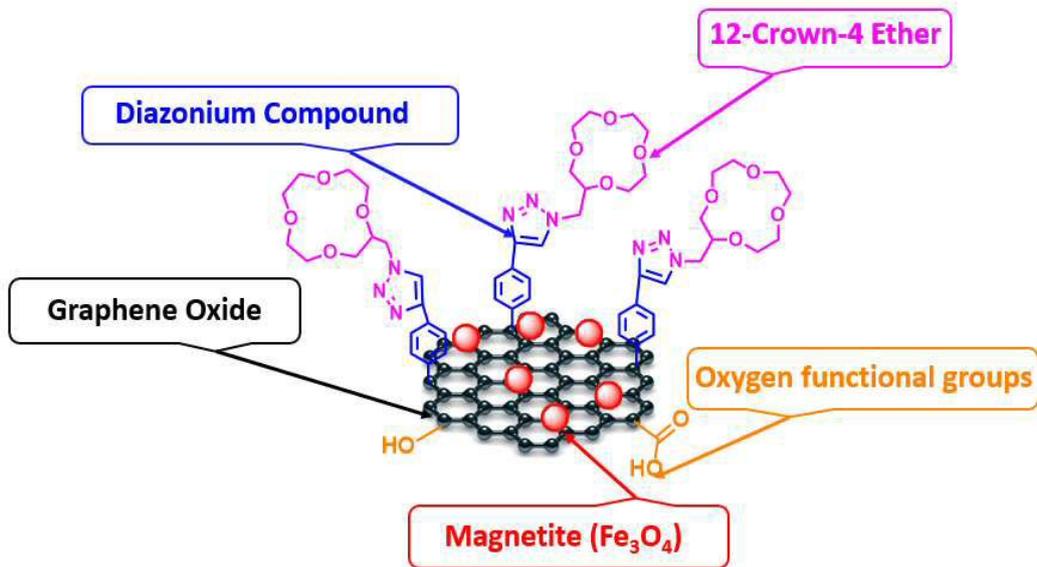
[0113] 결론적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, Crown Ether, Graphene Oxide 및 Magnetite로 구성된 복합 흡착제 물질을 합성할 수 있다. 합성된 소재는 이중 기능(dual functionality)을 가진다. 구체적으로 합성된 소재는 높은 Li⁺ 흡착 능력을 가지며 물질 취급 및 회수(material handling and recovery)를 용이하게 할 수 있는 자력(magnetism)을 지닌다. 합성된 복합 흡착제 물질은 7.08 mg g⁻¹에서 높은 Li⁺ 흡착능을 가지며, 이 물질은 해수 등에서 Li⁺를 선택적으로 회수하는데 사용될 수 있다. 또한 합성된 복합체 물질의 Li⁺ 흡착 용량은 pseudo-second order adsorption rate에 따른 Langmuir 유형 거동에 의해 가장 잘 설명된다. 복합 흡착제 물질은 해수에 존재하는 다른 경쟁 이온과 비교하여 높은 K_D 값을 갖는 바 Li⁺에 대해 높은 선택성을 갖는다. 또는 복합 흡착제 물질은 수회의 흡탈착 사이클 이후에도 리튬 이온 흡착 용량이 거의 일정하게 유지되는 것으로 확인되었는 바, 반복적으로 사용 가능하다.

도면

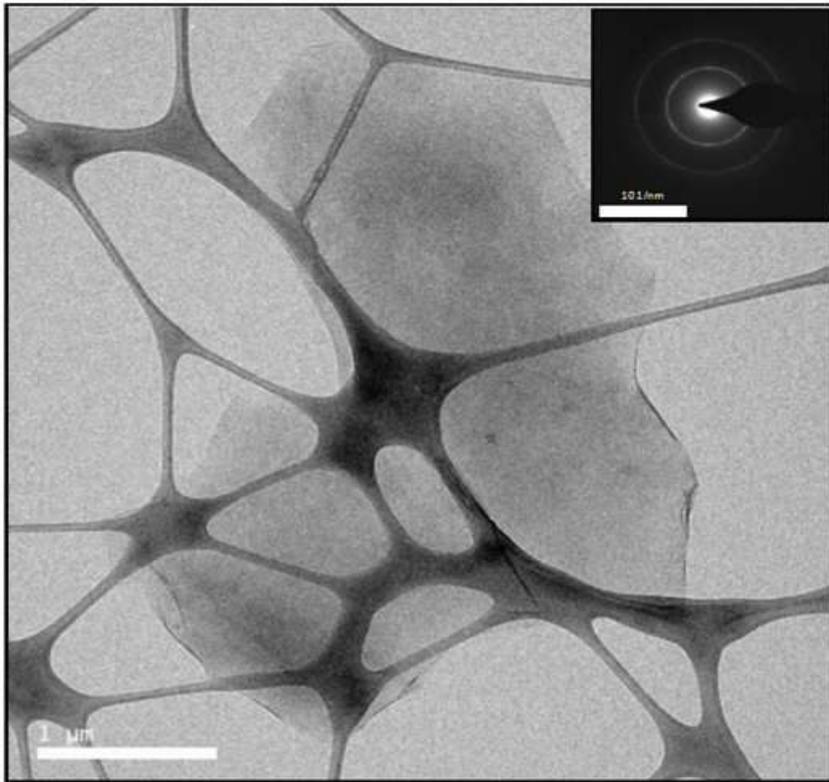
도면1a



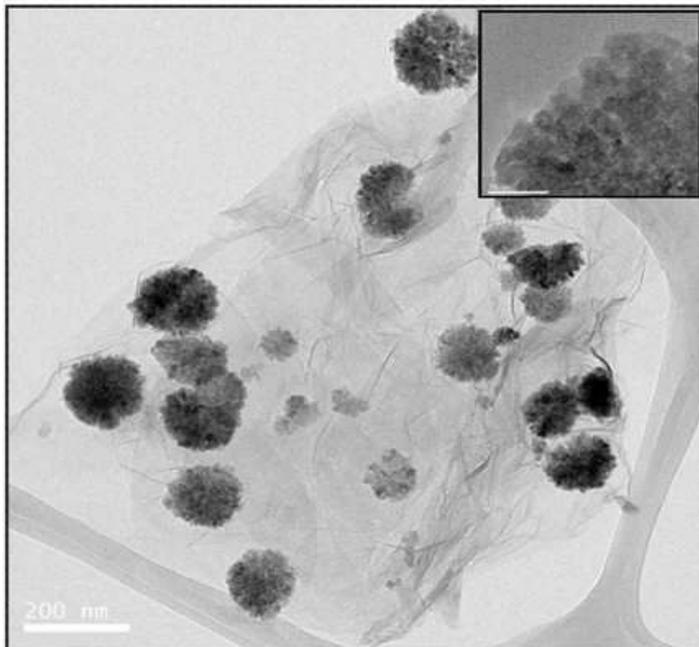
도면1b



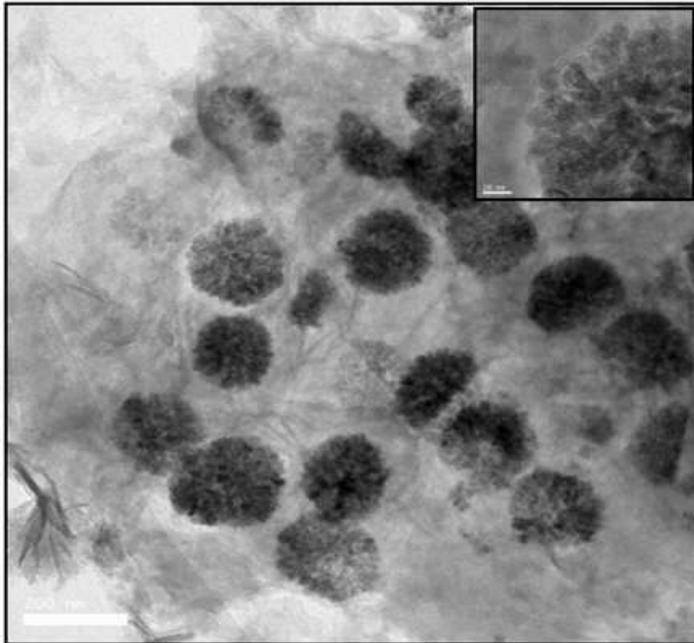
도면2



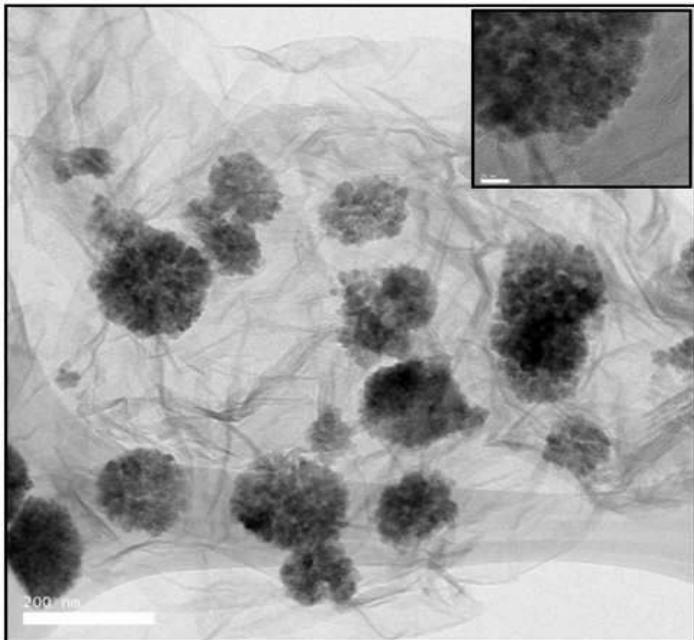
도면3



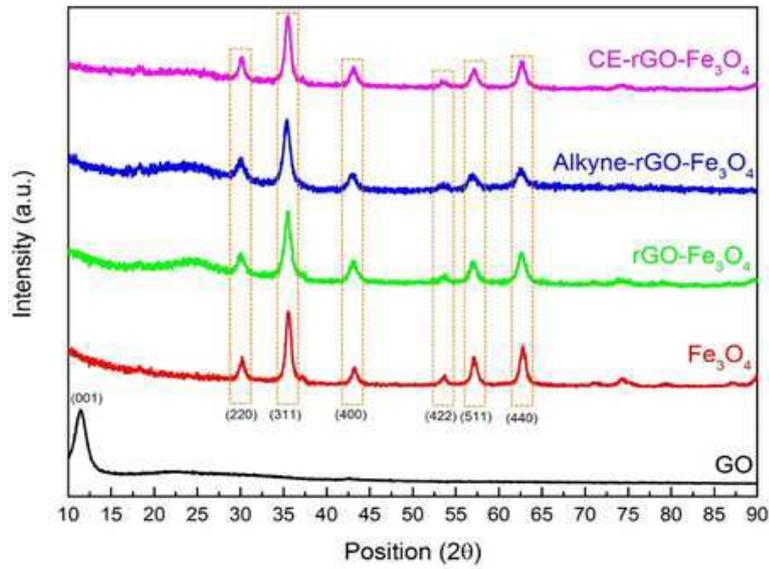
도면4



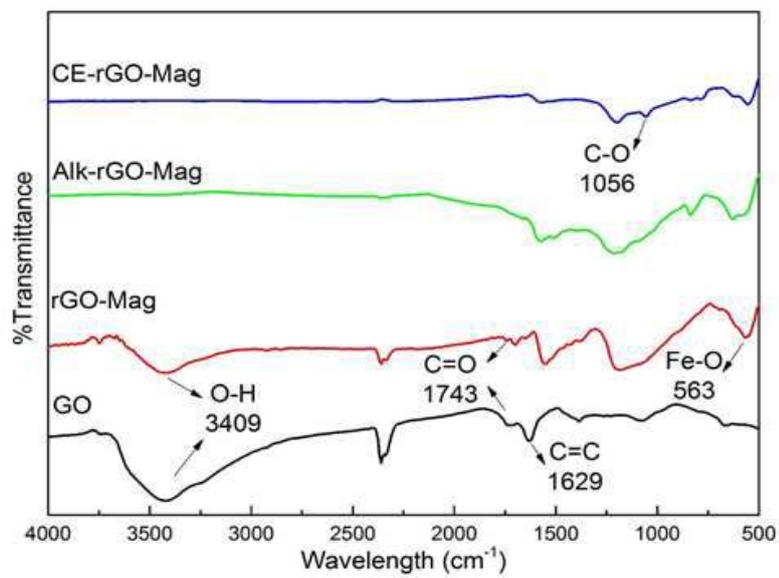
도면5



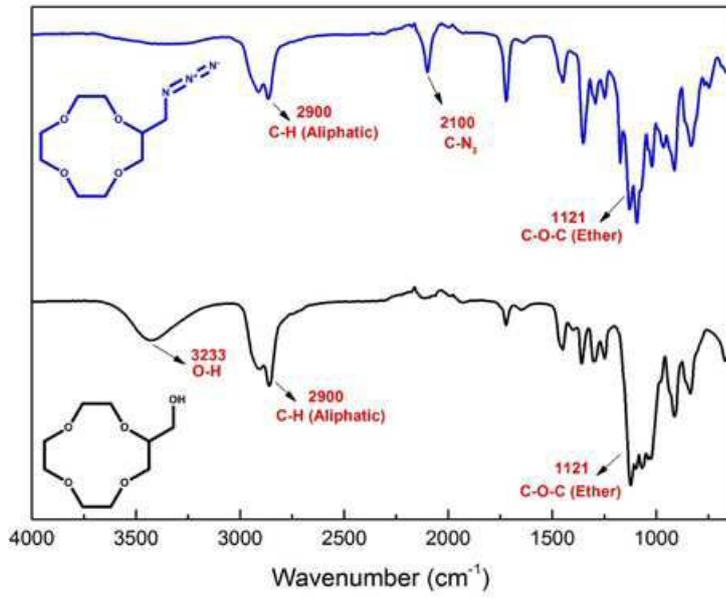
도면6



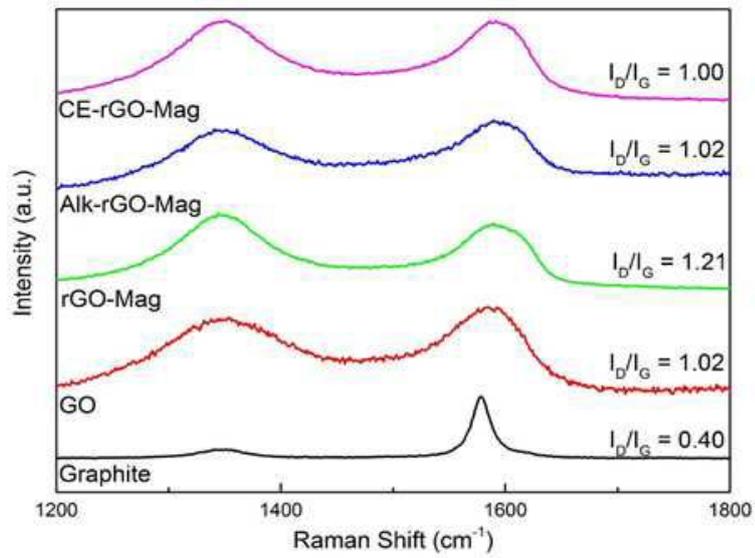
도면7



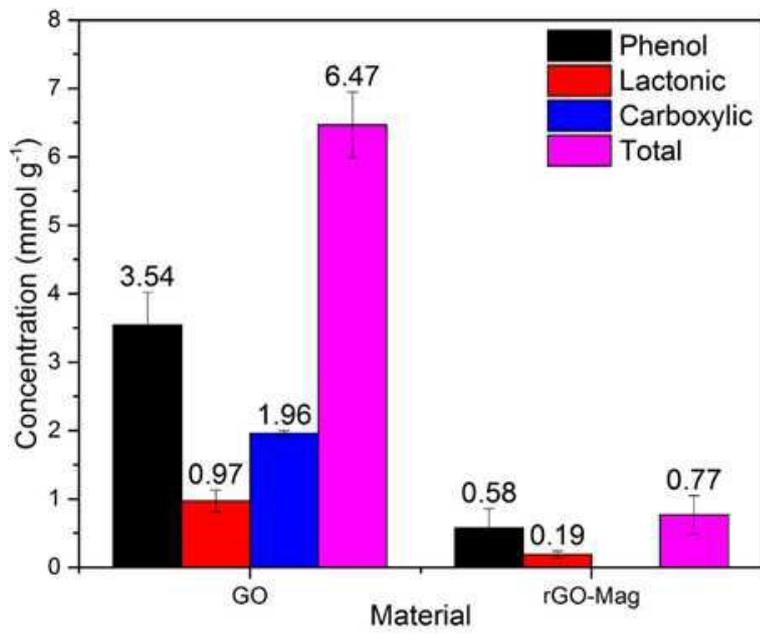
도면8



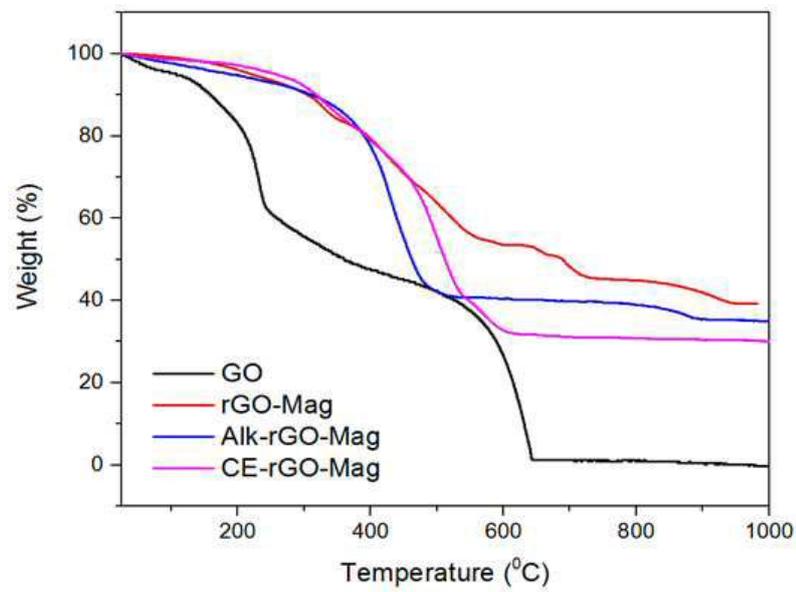
도면9



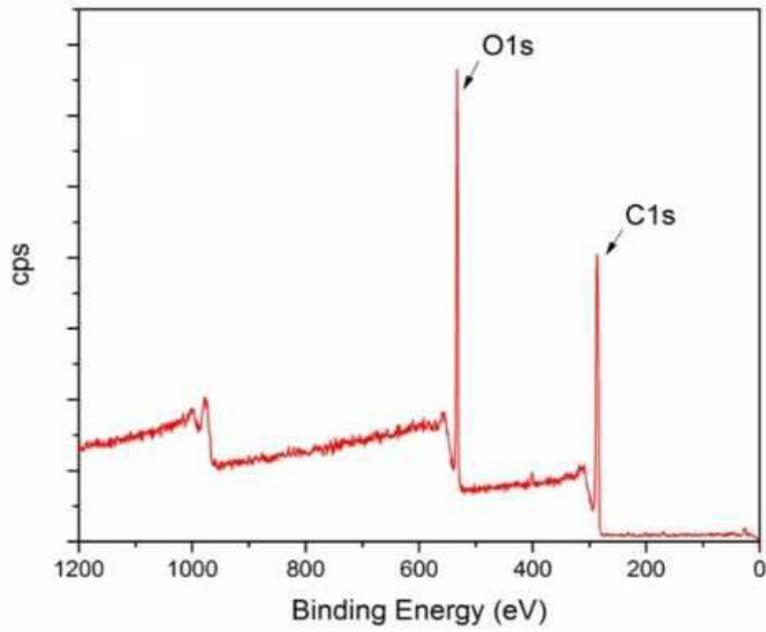
도면10



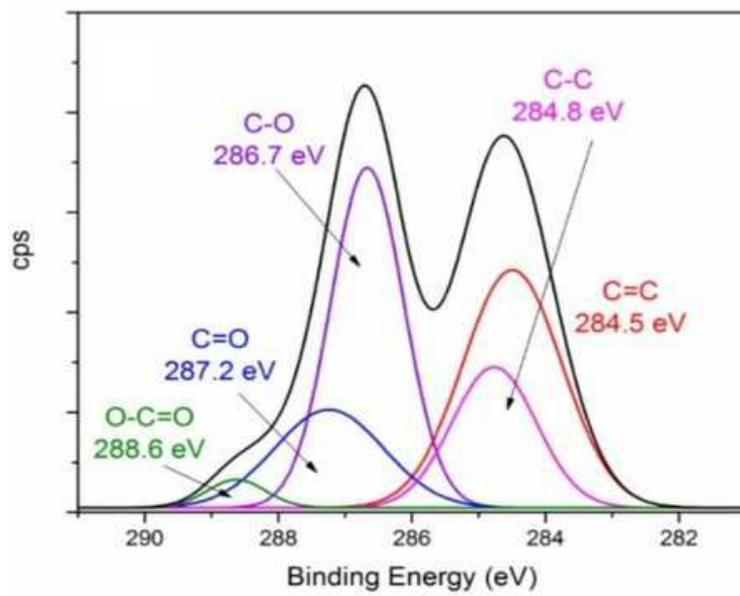
도면11



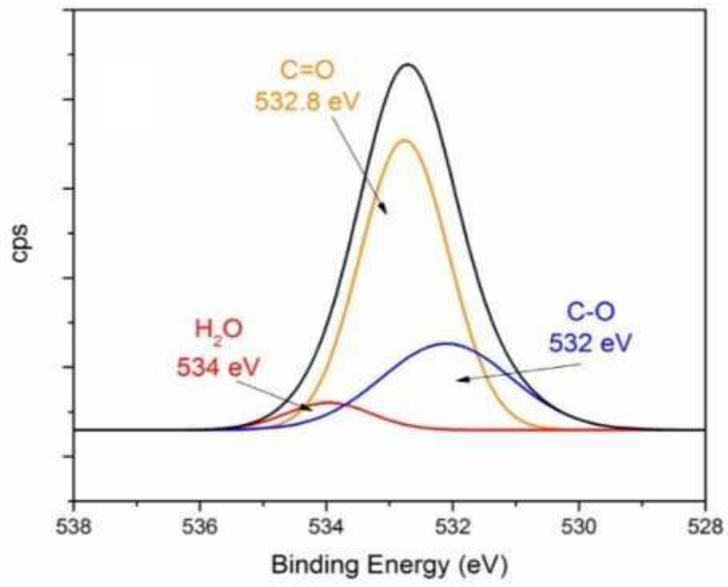
도면12a



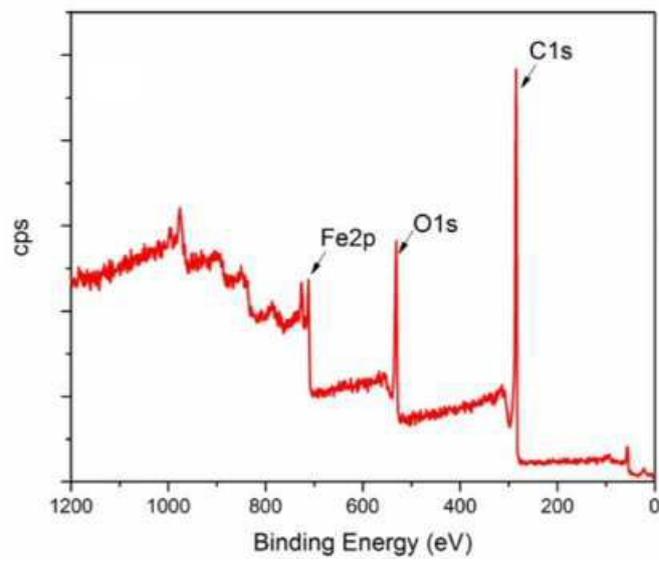
도면12b



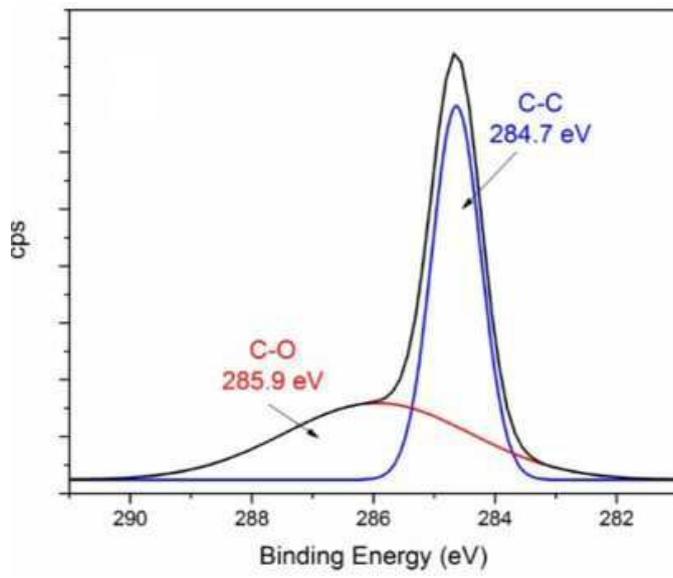
도면12c



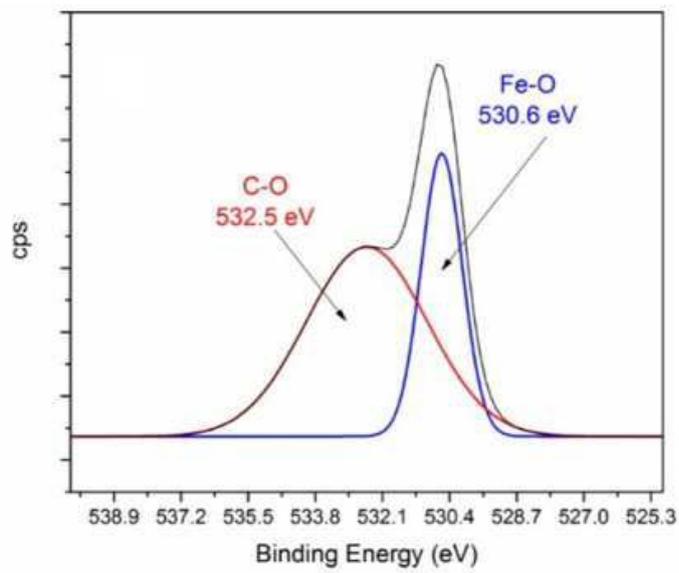
도면13a



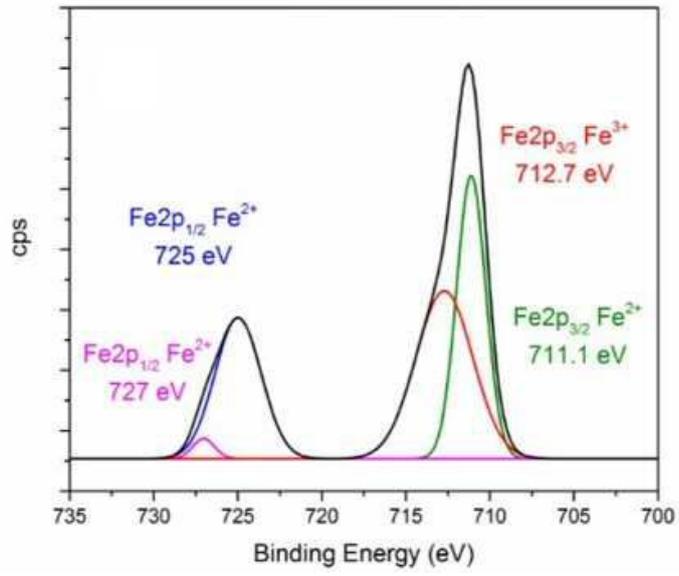
도면13b



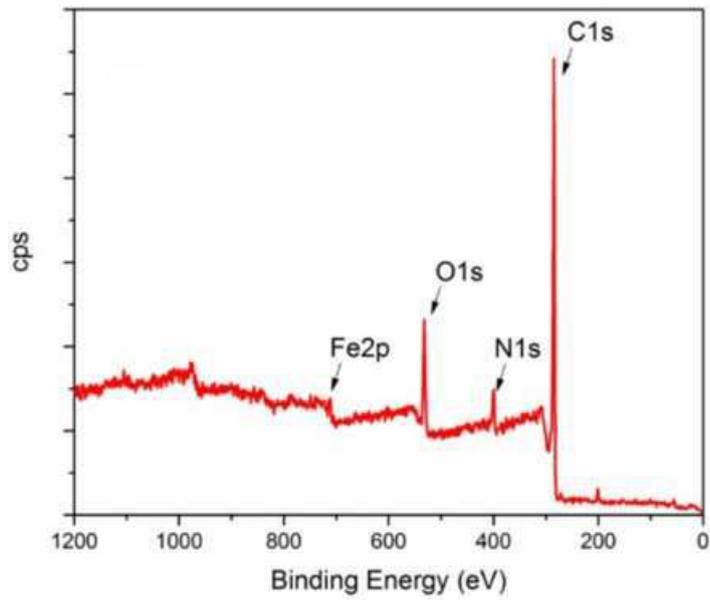
도면13c



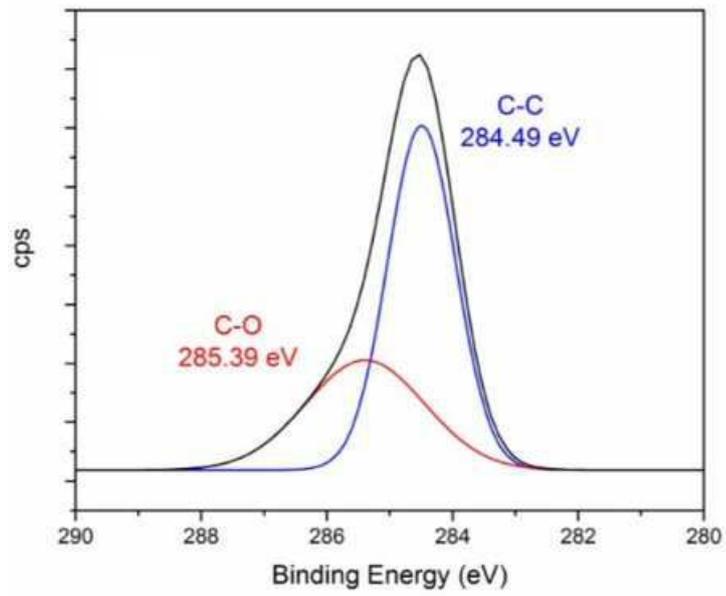
도면13d



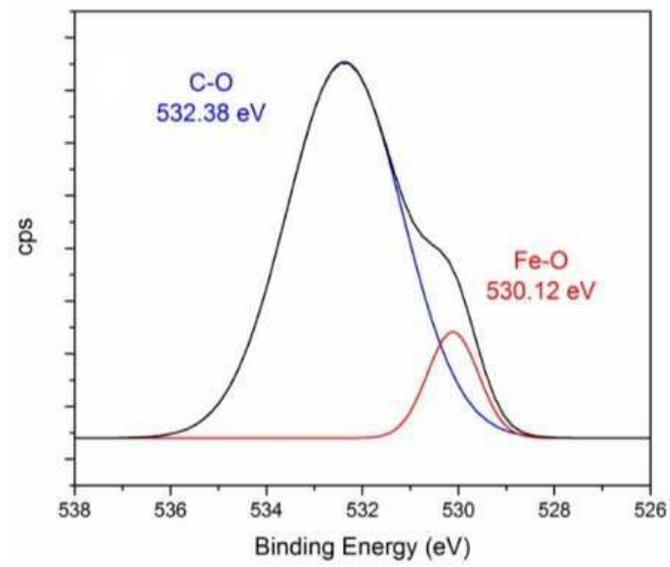
도면14a



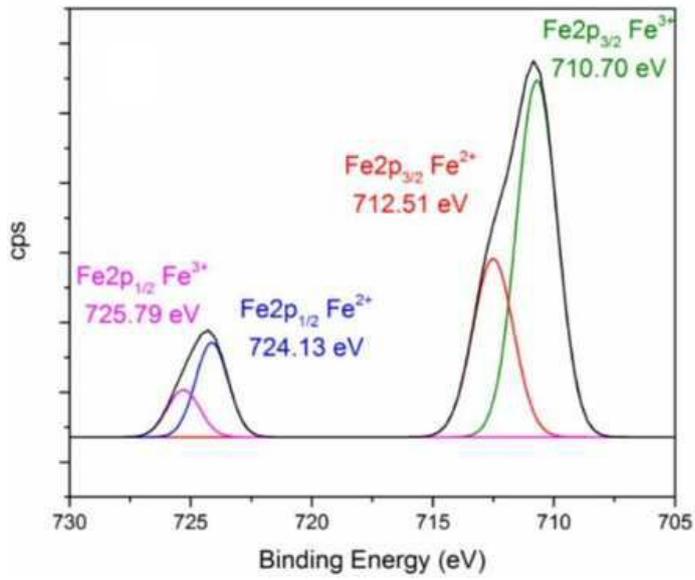
도면14b



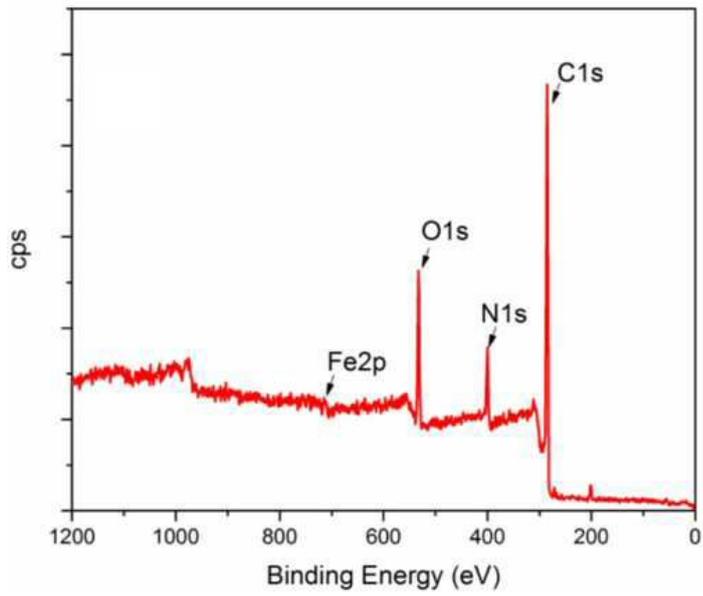
도면14c



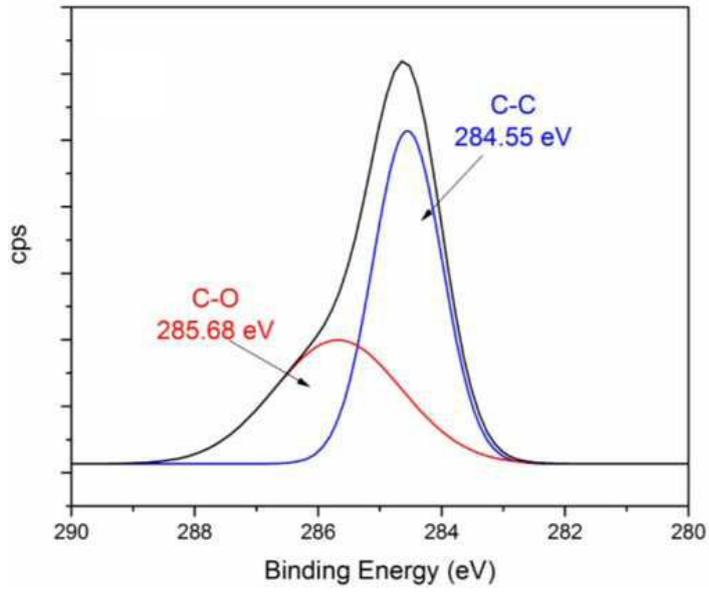
도면14d



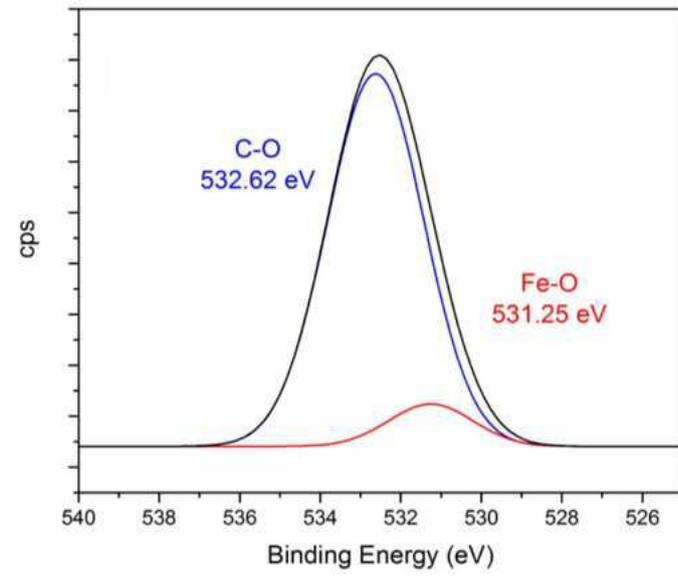
도면15a



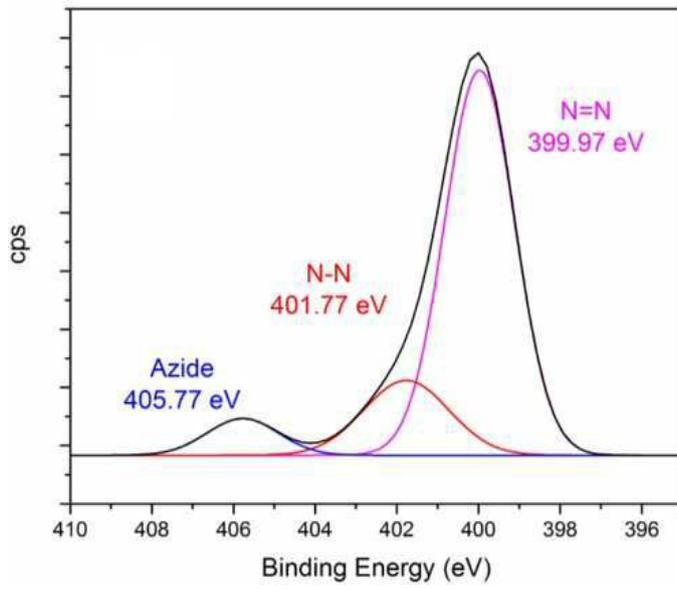
도면15b



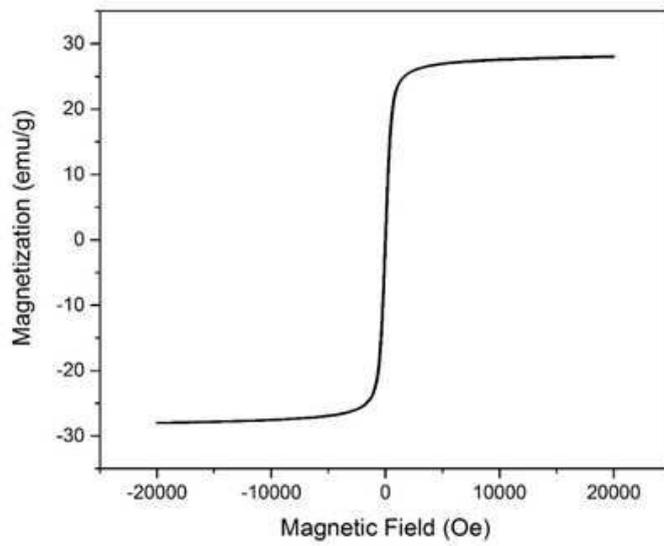
도면15c



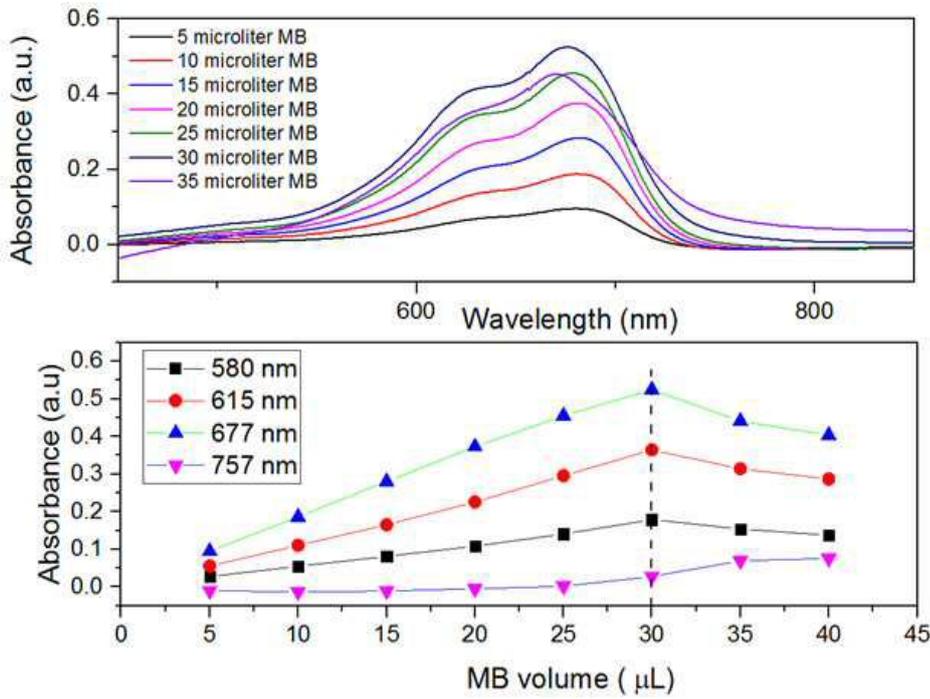
도면15d



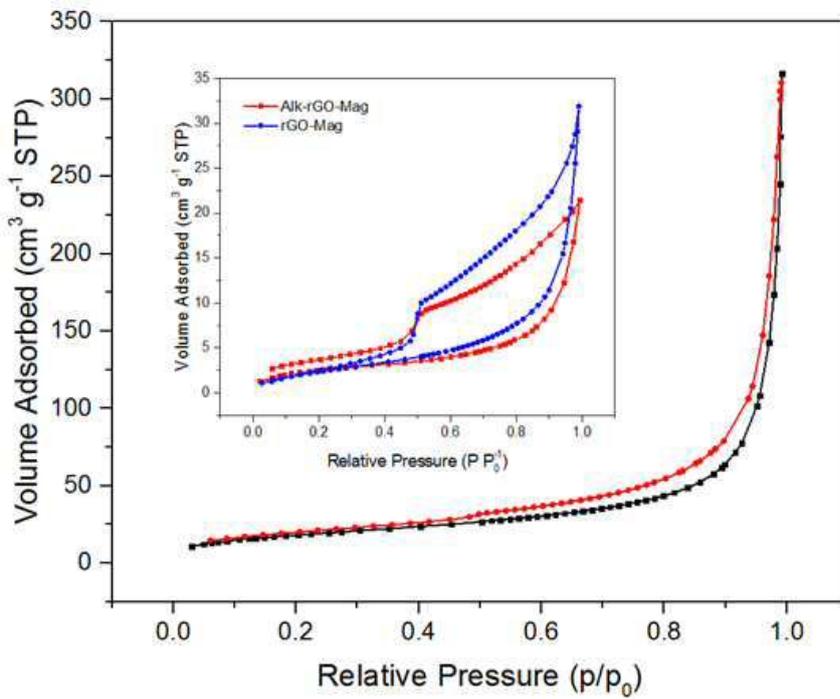
도면16



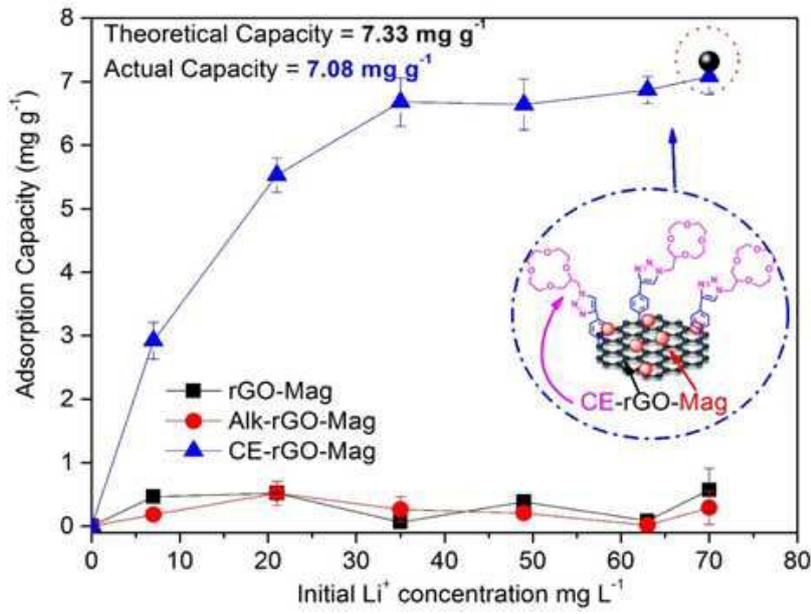
도면17



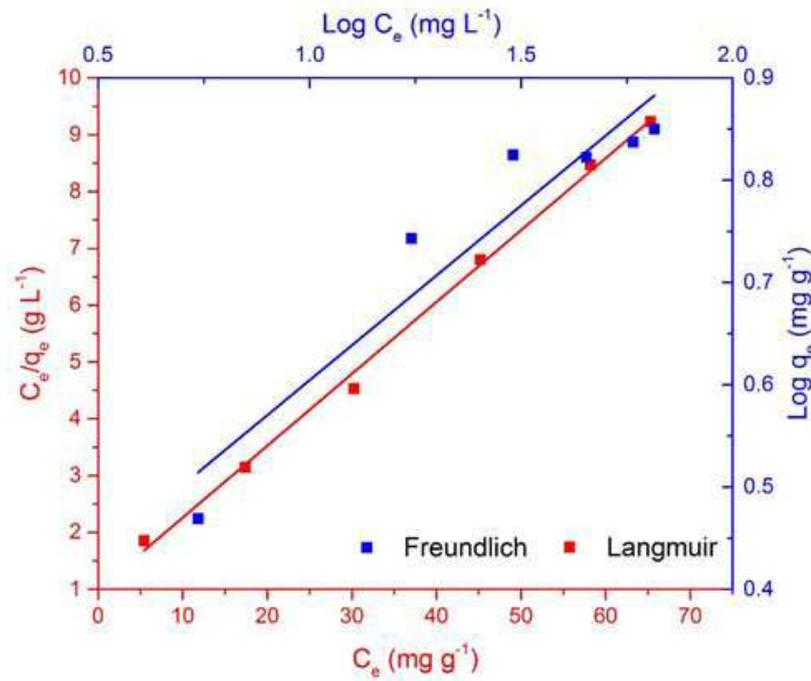
도면18



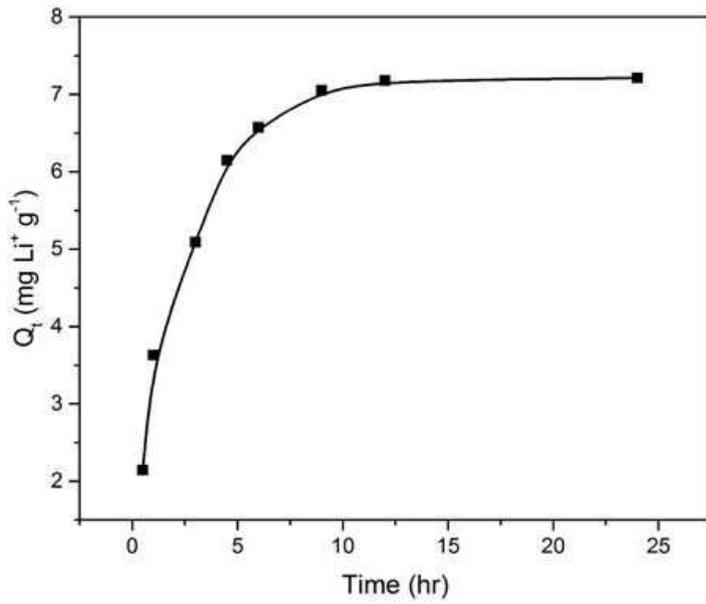
도면19



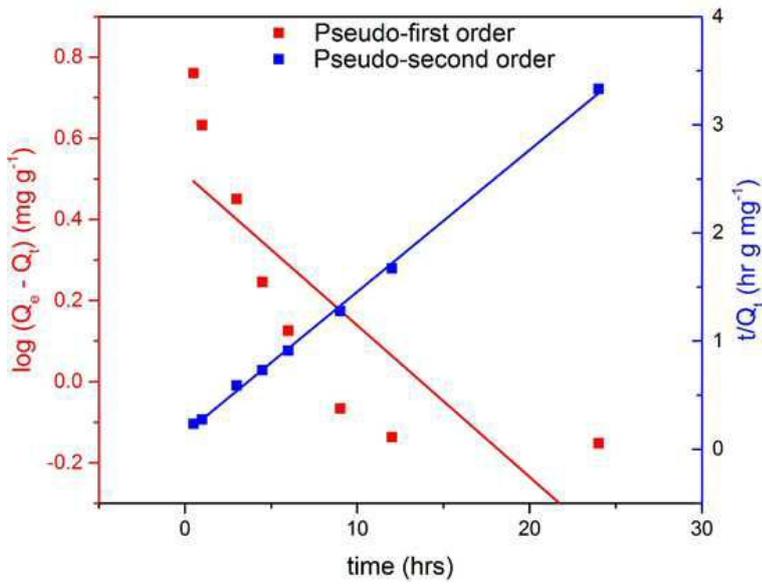
도면20



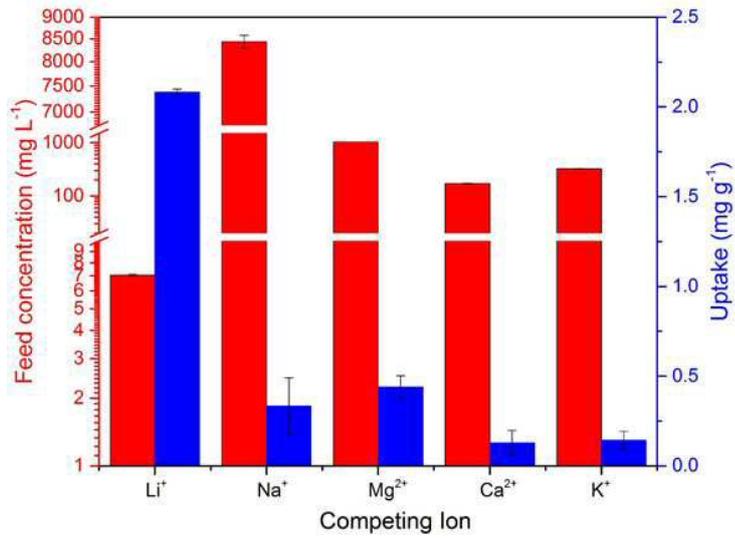
도면21



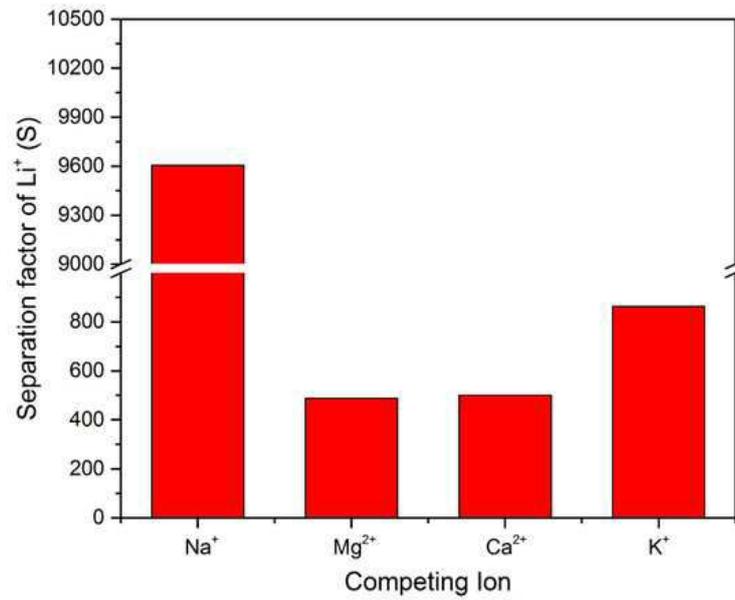
도면22



도면23



도면24



도면25

