



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월20일
(11) 등록번호 10-2146063
(24) 등록일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/28 (2006.01) B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/28035 (2013.01)
B01J 20/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0098109
(22) 출원일자 2018년08월22일
심사청구일자 2018년08월22일
(65) 공개번호 10-2020-0022231
(43) 공개일자 2020년03월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR100536957 B1
KR1020140118748 A*
KR1020170143313 A*
*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
초셀 라에곤
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관8807호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 이소영

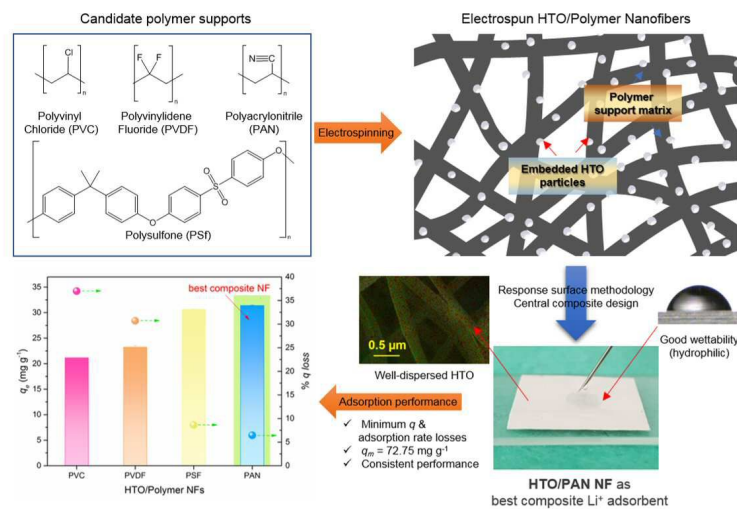
(54) 발명의 명칭 H2TiO3가 함유된 복합나노시트를 포함하는 리튬흡착제 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 복수의 복합나노시트를 구비하는 리튬흡착제로서, 상기 복합나노시트는 다수의 기공을 포함하는 지지체 및 상기 지지체 상에 분산되는 리튬이온체를 포함하고, 상기 복수의 복합나노시트는 제1 방향으로 적층 형성되는 구성을 마련한다.

상기와 같은 리튬이온체는 복수의 복합나노시트로 구성됨으로써 해수로부터 리튬이온을 보다 신속하게 회수할 수 있으며 반복적으로 재사용 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
B01J 20/261 (2013.01)
B01J 20/3007 (2013.01)
B01J 20/3071 (2013.01)
B01J 20/3078 (2013.01)
C02F 1/288 (2013.01)
C22B 26/12 (2013.01)
C02F 2103/08 (2013.01)

이성풍

경기도 안양시 만안구 경수대로1244번길 30관악산
현대홈타운아파트 101-801호

서정길

경기도 용인시 기흥구 강남서로 78 302호

(72) 발명자

그레이스 니소라

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
공학관8807호

로즈마리 안 퀘바스

경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2
공학관8807호

김현

경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마
을한일아파트) 306동 1702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A1B07048007

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구사업

연구과제명 폐전에서 고부가가치 리튬회수용 나노그래핀소재 융복합기술을 이용한 고선택성 나노흡
착제 개발

기여율 60/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.05.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B2002109

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 맞춤형 하이브리드 스마트 신소재 기반폐전자제품으로부터 귀금속 자원 회수기술 개발

기여율 30/100

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 10/100

주관기관 명지대학교

연구기간 2015.09.01 ~ 2018.08.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 복합나노시트를 구비하는 리튬흡착제로서,
 상기 복합나노시트는 다수의 기공을 포함하는 지지체 및
 상기 지지체 상에 분산된 리튬이온체를 포함하고,
 상기 복수의 복합나노시트는 제1 방향으로 적층 형성되며,
 상기 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)이고,
 상기 리튬이온체는 H_2TiO_3 인 것을 특징으로 하는 리튬흡착제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 복수의 복합나노시트는 5~15개인 리튬흡착제.

청구항 5

(a) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계;
 (b) 바인더 및 용매를 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;
 (c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합용액에 상기 (a)단계에서 제조된 혼합분말을 첨가 및 교반한 다음 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계;
 (d) 상기 (c)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계;
 (e) 상기 (d)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 제거 및 건조하는 단계; 및
 (f) 상기 (e)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 열처리하는 단계를 포함하고,
 상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)이고,
 상기 (e) 단계를 거친 복합나노섬유는 H_2TiO_3 를 포함하는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (a)단계에서 티타늄 전구체 및 리튬 전구체는 1: 0.1~5의 몰비로 혼합되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 (b)단계에서 마인더 및 용매는 1:1~6의 중량비로 혼합되고, 상기 혼합 및 교반은 20~80℃의 온도에서 6~12 시간 동안 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 용매는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 (c)단계에서 혼합분말은 상기 혼합용액 100중량부에 대하여, 80~120중량부 첨가하는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 (c)단계에서 전기방사는 10~30kV의 전압 조건 하에서 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 (d)단계에서 건조는 40~80℃의 온도에서 10~20시간 동안 실시되고, 열처리는 70~200℃의 온도에서 30분~3 시간 동안 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 열처리는 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 14

제5항에 있어서,

상기 (e)단계에서 복합나노섬유를 20~40℃의 온도에서 22~26시간 동안 산 용액에 침지시켜 복합나노섬유로부터

리튬이온을 탈착시키는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 15

제5항에 있어서,

상기 산 용액은 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 16

제5항에 있어서,

상기 (e)단계에서 산 용액의 제거는 증류수를 이용하여 실시하고, 건조는 20~40℃의 온도에서 10~14시간 동안 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 17

제5항에 있어서,

상기 (f)단계에서 열처리하는 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 실시되는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 18

(a-1) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1:0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계;

(b-1) 바인더 및 용매를 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;

(c-1) 상기 (b-1)단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-1)단계에서 제조된 혼합분말을 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계;

(d-1) 상기 (c-1)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계;

(e-1) 상기 (d-1)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 제거 및 건조하는 단계; 및

(f-1) 상기 (e-1)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 바인더는 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)이고,

상기 (e-1) 단계를 거친 복합나노섬유는 H₂TiO₃를 포함하는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 19

(a-2) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1: 0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계;

(b-2) 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)를 1:1~6의 중량비로 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;

(c-2) 상기 (b-2)단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-2)단계에서 제조된 혼합분말을 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 10~30kV의 전압으로 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계;

(d-2) 상기 (c-2)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계;

(e-2) 상기 (d-2)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 염산(HCl)에 침지시킨 후 복합나노섬유의

표면에 잔존하는 염산을 제거 및 건조하는 단계; 및

(f-2) 상기 (e-2)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 80~100 °C의 온도에서 1~2시간 동안 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 (e-2) 단계를 거친 복합나노섬유는 H_2TiO_3 를 포함하는 리튬흡착제의 제조방법.

청구항 20

제1항에 따른 리튬흡착제에 해수를 투과시켜 리튬이온을 흡착시키는 단계;

상기 리튬흡착제의 표면에 잔존하는 해수를 증류수를 이용하여 제거하는 단계; 및

상기 리튬흡착제를 산 용액에 침수시켜 리튬이온을 탈착시키는 단계를 포함하는 리튬이온 회수방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염수로부터 리튬이온을 흡착하는 H_2TiO_3 가 함침된 복수의 복합나노시트를 포함하는 리튬흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬은 고유한 특성 및 전기 화학적 특성이 뛰어나 에너지 관련 용도로 많이 사용된다. 전지로 이용되는 리튬의 전 세계 사용 시장은 매년 4% 이상씩 성장함에 따라 2025년에는 66%에 도달할 것으로 예상된다. 특히 염수로부터 추출되는 리튬에 의존하고 있는 저자원 국가들은 리튬 공급에 위기를 겪고 있다.

[0004] 일반적으로 리튬의 약 80% 이상은 염수의 소다석회증발법/침전지로부터 수득하고 있으나 작업이 매우 고되고, 리튬을 회수하기까지 오랜 시간이 소요되는 점을 고려하면, 리튬 공급량이 수요량을 만족시키기는 어려울 것으로 보인다. 다른 방법으로는 $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$, $LiMn_2O_4$ 과 같은 리튬망간산화물(lithium manganese oxide, LMO)을 주성분으로 하는 리튬이온체를 이용하여 리튬이온 흡착 및 이온 교환하는 방식으로 리튬을 수득하기도 한다. 최근에는 산성 환경 하에서 우수한 화학적 안정성을 가지며, 흡착능력이 우수하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 Li_2TiO_3 (LTO)와 같은 티탄산염을 포함하는 리튬이온체(LIS)가 더 주목을 받고 있다. 그러나 LTO 파우더는 회수 가능한 구성으로 후처리 되어야 하며, 고체 지지체 상에 고정 및 분리 특성을 가지는 다른 성분과 혼합하여 사용해야하므로 실용적으로 적용하기 어려운 한계가 있다.

[0005] 이러한 문제점을 보완하기 위해 LTO 파우더를 고정시키는 지지체를 개발하여 사용을 보다 용이하게 하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 예로 세라믹 및 폴리비닐알콜, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리텐플로라이드, 폴리설폰, 폴리아크릴로니트릴과 같은 다양한 고분자 재료들을 LTO 파우더의 바인더로 이용하여 멤브레인 및 발포제 등의 다양한 형태로 복합 리튬 흡착제를 제조하는 방법이 제시되고 있으나 흡착제들을 좀 더 효율적으로 최적화하기 위해서는 제조과정에서 2차 폐수 발생을 최소화하며, 흡착능력을 개선할 수 있는 방법에 대한 지속적인 연구가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1691089호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 염수로부터 리튬이온을 선택적으로 흡착 가능한 리튬흡착제 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으

로 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬흡착제는 복수의 복합나노시트를 구비하는 리튬흡착체로서, 상기 복합나노시트는 다수의 기공을 포함하는 지지체 및 상기 지지체 상에 분산된 리튬이온체를 포함하고, 상기 복수의 복합나노시트는 제1 방향으로 적층 형성된다.

[0012] 상기 지지체는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리술폰(polysulfone, PSf), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0013] 상기 리튬이온체는 H_2TiO_3 일 수 있다.

[0014] 상기 복수의 복합나노시트는 5~15개일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬흡착제의 제조방법은 (a) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계, (b) 바인더 및 용매를 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계, (c) 상기 (b)단계에서 제조된 혼합용액에 상기 (a)단계에서 제조된 혼합분말을 첨가 및 교반한 다음 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계, (d) 상기 (c)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계, (e) 상기 (d)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 제거 및 건조하는 단계 및 (f) 상기 (e)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 열처리하는 단계를 포함한다.

[0016] 상기 (a)단계에서 티타늄 전구체 및 리튬 전구체는 1: 0.1~5의 몰비로 혼합될 수 있다.

[0017] 상기 (b)단계에서 바인더 및 용매는 1:1~6의 중량비로 혼합되고, 상기 혼합 및 교반은 20~80℃의 온도에서 6~12시간 동안 실시될 수 있다.

[0018] 상기 바인더는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리술폰(polysulfone, PSf), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0019] 상기 용매는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0020] 상기 (c)단계에서 혼합분말은 상기 혼합용액 100중량부에 대하여, 80~120중량부 첨가할 수 있다.

[0021] 상기 (c)단계에서 전기방사는 10~30kV의 전압 조건 하에서 실시될 수 있다.

[0022] 상기 (d)단계에서 건조는 40~80℃의 온도에서 10~20시간 동안 실시되고, 열처리는 70~200℃의 온도에서 30분~3시간 동안 실시될 수 있다.

[0023] 상기 열처리는 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 실시될 수 있다.

[0024] 상기 (e)단계에서 복합나노섬유를 20~40℃의 온도에서 22~26시간 동안 산 용액에 침지시켜 복합나노섬유로부터 리튬이온을 탈착시킬 수 있다.

[0025] 상기 산 용액은 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있다.

[0026] 상기 (e)단계에서 산 용액의 제거는 증류수를 이용하여 실시하고, 건조는 20~40℃의 온도에서 10~14시간 동안 실시될 수 있다.

[0027] 상기 (f)단계에서 열처리는 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 실시될 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬흡착제의 제조방법은 (a-1) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1:0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계, (b-1) 바인더 및 용매를 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계, (c-1) 상기 (b-1)단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-1)단계에서 제조된 혼합

분말을 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계, (d-1) 상기 (c-1) 단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계, (e-1) 상기 (d-1) 단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 제거 및 건조하는 단계 및 (f-1) 상기 (e-1) 단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 열처리하는 단계를 포함한다.

[0029] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬흡착제의 제조방법은 (a-2) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1: 0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계, (b-2) 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)를 1:1~6의 중량비로 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계, (c-2) 상기 (b-2) 단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-1) 단계에서 제조된 혼합분말을 80~120 중량부 첨가 및 교반한 다음 10~30kV의 전압으로 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계, (d-2) 상기 (c-2) 단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계, (e-2) 상기 (d-2) 단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 염산(HCl)에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 염산을 제거 및 건조하는 단계 및 (f-2) 상기 (e-2) 단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 80~100 °C의 온도에서 1~2시간 동안 열처리하는 단계를 포함한다.

[0030] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬이온 회수방법은 리튬흡착제에 해수를 투과시켜 리튬이온을 흡착시키는 단계, 상기 리튬흡착제의 표면에 잔존하는 해수를 증류수를 이용하여 제거하는 단계 및 상기 리튬흡착제를 산 용액에 침수시켜 리튬이온을 탈착시키는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 리튬흡착제 및 그 제조방법은 리튬흡착제가 복수의 복합나노시트로 구성됨으로써 해수로부터 리튬이온을 보다 신속하게 회수할 수 있으며 반복적으로 재사용 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 HTO 복합나노섬유에 대한 개략도이다.
- 도 2는 Li_2TiO_3 와 H_2TiO_3 의 형태학적 분석 결과를 나타낸 도이다((a) XRD, (b) BET 표면적, (c) FE-SEM 사진 및 (d) 입자크기분포(PSD))
- 도 3은 HTO 복합나노섬유의 탈리튬 효율을 나타낸 그래프이다(0.2M HCl, S/L ratio = 1g/L, 24h, 30°C).
- 도 4는 (a)-(d) FE-SEM 사진, (e)-(h) 섬유 직경 히스토그램, (i)-(l) HTO 복합나노섬유의 EDS 매핑을 나타낸 도이다
- 도 5는 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 도이다((a) HTO/PVC (b) HTO/PVDF (c) HTO/PSf (d) HTO/PAN).
- 도 6은 HTO 복합나노섬유의 물리적 및 열적 특성을 나타낸 도이다((a) 기계적 강도, (b) 열중량 측정)
- 도 7은 HTO 복합나노섬유로부터 예측 된(RSM 모델로부터) 대 실험적인 q_e 와 Li^+ 흡착에 대한 평형 pH 반응 ($C_0 = 70\text{mg/L}$, $m \cong 40\text{mg}$)을 나타낸 비교 그래프이다((a) HTO/PVC (b) HTO/PVDF (c) HTO/PSf (d) HTO/PAN)
- 도 8은 HTO 복합나노섬유를 이용한 Li^+ 흡착 반응의 평형 p(a, c, e, g) 및 q_e (b, d, f, h) 반응에 대한 S/L 비를 나타낸 도이다((a, b) HTO/PVC, (c, d) HTO/PVDF, (e, f) HTO/PSf, (g, h) HTO/PAN).
- 도 9는 상이한 HTO 복합나노섬유의 초기 pH 범위에서 Li^+ 흡착 동안의 q_e (a) 및 평형 pH(b) 값의 범위를 나타낸 도이다($C_0 = 70\text{mg/L}$, $m \cong 40\text{mg}$, S/L ratio = 0.32).
- 도 10은 표면 접촉각 및 LiCl 용액을 이용한 HTO 복합나노섬유의 습윤성 시험 결과를 나타낸 도이다.
- 도 11은 서로 상이한 복합나노섬유의 q_e 값 및 % q 손실값을 나타낸 도이다($C_0 = 70\text{mg/L}$, pH $\cong 11$, S/L ratio = 0.48g/L, $m \cong 40\text{mg}$, T = 30°C).
- 도 12는 $C_0 = 70\text{mg/L}$, pH $\cong 11$, S/L ratio = 0.48g/L, $m \cong 40\text{mg}$ 및 T = 30°C에서 (a) HTO 및 (b) HTO 복합

나노섬유의 Li⁺ 흡착의 시간 프로파일을 나타낸 도이다.

도 13은 HTO 분말 및 HTO/PAN 복합나노섬유에 의한 Li⁺ 흡착의 (a) Langmuir and (b) Freundlich plots을 나타낸 도이다(pH ≒ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg, 및 T = 30℃).

도 14은 온도에 따른 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li⁺ 흡착 효율을 나타낸 도이다(Co = 70mg/L, pH ≒ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg)

도 15는 (a) 금속이온(Mⁿ⁺) 흡수, (b) KD of Li+, 및 (c) 다양한 Li⁺:Na⁺:Mg²⁺ 물비를 가지는 공급원료에 대한 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li⁺ 선택도(pH ≒ 7, S/L ratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg, T = 30℃).

도 16은 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li+ 흡착에 대한 흡탈착 사이클 성능을 나타낸 도이다(Co = 70mg/L, pH ≒ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≒ 4mg, T = 30℃).

도 17은 리튬흡착제의 리튬이온 흡착 성능을 나타낸 도이다(Cf = 11mg/L; F = 300mL/h; Z = 88.78 μm(single); A = 28.7cm²; feed pH = 8.05).

도 18은 리튬흡착제의 탈착 성능을 나타낸 도이다(F = 400mL/h, 1.0L 0.50M HCl).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0037] 본 발명은 리튬이온을 흡착하는 고분자 복합나노섬유를 포함하는 리튬흡착제 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [0039] 이하, 본 발명의 리튬흡착제에 대해 상세하게 설명한다.
- [0040] 도 1은 본 발명의 HTO 복합나노섬유에 대한 개략도이다.
- [0041] 본 발명의 리튬흡착제는 복수의 복합나노시트를 포함하고, 여기서, 복합나노시트는 다수의 기공을 포함하는 지지체 및 지지체 상에 분산 또는 흡착되어 고정되는 리튬이온체를 포함한다.
- [0042] 지지체는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리술폰(polysulfone, PSf), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종, 바람직하게는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)일 수 있으며, 리튬이온체는 H₂TiO₃일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 리튬흡착제는 복수의 복합나노시트를 포함하고, 이러한 복수 개의 복합나노시트는 지면에 수직하는 제1 방향으로 적층되어 열에 의해 일체화될 수 있다. 보다 상세하게는 리튬흡착제는 제1 복합나노시트, 제1 복합나노시트 상에 적층되는 제2 내지 제n 복합나노시트를 포함하고, 제1 내지 제n 복합나노시트는 각각 서로 다른 기공 크기를 갖는 지지체를 포함할 수 있다. 특히, 리튬흡착제의 최외각에 위치하는 제1 및 제n 복합나노시트의 지지체 기공은 제2 내지 제n-1 복합나노시트의 지지체 기공보다 더 크게 형성될 수 있으며, 이에 따라 해수의 흐름이 보다 더 원활할 수 있다. 상기 n은 9~11일 수 있으며, 리튬흡착제의 두께는 880~890μm, 질량은 1~2g일 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명의 리튬흡착제의 제조방법에 대해 상세하게 설명한다.
- [0046] 도 1을 참조하여 설명하면, 우선, 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조한다.
- [0047] 티타늄 전구체 및 리튬 전구체는 1: 0.1~5, 바람직하게는 1:1~3의 물비로 합성하고 20~40분 동안 유발 및 유봉으로 분쇄하여 분말화하였다. 이때, 티타늄 전구체는 TiO₂이고, 리튬 전구체는 Li₂CO₃일 수 있다.
- [0049] 다음 바인더 및 용매를 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조한다.

- [0050] 바인더 및 용매를 1:1~6의 중량비로 혼합한 후, 20~80℃의 온도에서 6~12시간 동안 혼합 및 교반을 실시할 수 있다.
- [0051] 바인더는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리술폰(polysulfone, PSf), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종, 바람직하게는 리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)일 수 있다.
- [0052] 용매는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAC), 아세톤(acetone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종, 바람직하게는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)일 수 있다.
- [0054] 그리고, 상기 제조된 혼합용액에 혼합분말을 첨가 및 교반한 다음 전기방사하여 복합나노섬유를 수득한다.
- [0055] 혼합분말은 상기 혼합용액 100중량부에 대하여, 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 10~30kV의 전압 조건 하에서 전기방사를 실시할 수 있다.
- [0057] 그 후 상기 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리한다.
- [0058] 복합나노섬유를 40~80℃의 온도에서 10~20시간 동안 건조한 후, 70~200℃의 온도에서 30분~3시간, 바람직하게는 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 열처리를 실시할 수 있다. 이는 건조 온도가 40℃미만이면, 용매가 건조되는 데 오랜 시간이 걸리므로 일의 효율이 저조할 수 있고, 80℃를 초과하면, 물리적 물성에 영향을 미칠 수 있으므로 바람직하지 못하다. 상기 열처리 온도가 70℃미만이면, 열처리 효율이 저조할 수 있고, 200℃를 초과하면, PAN의 Tg(glass transition temperature)인 95℃를 초과하여 복합나노섬유의 인장력 및 신장력과 같은 구조적 성능이 저하될 수 있다.
- [0060] 그 다음 상기에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 제거 및 건조한다.
- [0061] 복합나노섬유를 20~40℃의 온도에서 22~26시간 동안 산 용액에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 산 용액을 증류수를 이용하여 제거할 수 있다. 그 다음 복합나노섬유의 표면에 남아있는 증류수는 20~40℃의 온도에서 10~14시간 동안 건조하여 제거할 수 있다.
- [0062] 복합나노섬유를 산 용액에 침지시킴으로 인해 복합나노섬유로부터 리튬이온이 탈착되고, 그 자리에 수소이온이 흡착됨으로써 H₂TiO₃가 제조될 수 있으며, 이때, 산 용액은 황산, 질산, 염산, 인산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종, 바람직하게는 염산일 수 있다.
- [0064] 마지막으로 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 한장이상 적층시켜 열처리한다.
- [0065] 복합나노섬유를 제1 방향으로 순차적으로 적층시킨 후 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 열처리를 실시할 수 있다. 열처리의 온도가 80℃미만이면, 복합나노섬유 간의 밀착력이 약할 수 있고, 100℃를 초과하면 물리적 물성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0067] 본 발명은 리튬흡착제에 해수를 투과시켜 리튬이온을 흡착시키는 단계, 상기 리튬흡착제의 표면에 잔존하는 해수를 증류수를 이용하여 제거하는 단계 및 상기 리튬흡착제를 산 용액에 침수시켜 리튬이온을 탈착시키는 단계를 순차적으로 실시하여 리튬이온을 회수할 수 있다.
- [0069] 참고예 1. 재료 준비
- [0070] 탄산리튬(≥98.0% Li₂CO₃) 및 티타늄옥사이드 파우더(99.8% anatase TiO₂)는 각각 Fluka (USA) 및 Aldrich (USA)로부터 공급받아 LTO 합성을 위한 전구물질로 사용하였고, PAN(MW=150,000g/mole), PVC(MW=62,000g/mole), 및 PSf(MW=32,500g/mole)은 Sigma-Aldrich (Mo., USA)에서 구입하였으며, PVDF (Solaf 6010)는 Solvay® (Korea)에서 제공받아 고분자 바인더로 사용하였다. 그리고, DMF(>99.5%)는 Junsei Chemical Co., Ltd.(Japan)에서 구입하였고, THF(>99.8% Tetrahydrofuran, THF) 및 아세톤은 Daejung(Korea)으로부터 제공받았으며, DMAC(99.8% Dimethyl acetamide)는 Aldrich (USA)로부터 공급받아 용매로 사용하였다. 또한, 염산(RHM 35~37% HCl) 및 질산(RHM 60% HNO₃)은 Junsei Chemical Co., Ltd.(Japan)에서 구입하여 LTO 원소 분석을 위한 전처리 용액으로 사용하였고, 수산화리튬(≥98% LiOH) 및 염화리튬(≥98% LiCl)은 각각 Sigma-Aldrich(Mo., USA) 및 Fluka(Germany)로부터 구입하여 리튬 이온 용액을 제조하는데 사용하였다. 모든 재료들은 추가 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

[0072] 참고예 2. 흡착실험방법

[0073] 모든 흡착 실험은 별도로 명시하지 않는 한 30℃(303K)에서 실시하였다. HTO 복합나노섬유의 초기 Li⁺농도 및 용량(V)을 측정하였다. 그 후 HTO 복합나노섬유를 인큐베이터에서 Li⁺ 용액에 24시간 동안 침지 및 교반(150rpm)하였다. 그리고, pH 및 평형 Li⁺농도를 측정하였다. 흡착 용량 값(q_e)은 식(1)에 의해 산출되었으며, 여기서 C_o 및 C_e는 각각 초기 및 평형의 Li⁺농도이고, V는 용액 부피이며, m은 복합나노섬유에 분산된 HTO의 질량이다

[0074]
$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \dots\dots\dots \text{식(1)}$$

[0075] 다양한 초기 pH에서의 흡착은 10mM LiOH용액에서 실시하였다. pH는 1M HCl을 사용하여 낮추거나 수산화암모늄(28% NH₃inH₂O)을 사용하여 높였다. 흡착 동역학은 평형에 도달하기 전 다른 흡착 시간(t)에서 리튬이온 흡착량(q_t)을 측정하였다(식(2)). 흡착 등온선 실험은 C_o = 0.7~7000mg Li⁺L⁻¹에서 수행하였고, 열역학은 C_o = 70mg Li⁺L⁻¹, 30~60℃에서 수행하였다.

[0076]
$$q_t = \frac{C_o - C_t}{m} \times V \dots\dots\dots \text{식(2)}$$

[0077] 나노복합섬유의 리튬이온의 선택적 흡착 성능은 Li⁺ 외에 Na⁺ 및 Mg²⁺가 존재하는 혼합용액에서 수행하였다. 혼합용액에서 Li⁺/Na⁺/Mg²⁺의 몰비율은 1:1:1, 1:100:10, 1:1000:100, 1:10,000:1000으로 상이하게 준비하여 적용하였다. Li⁺ 선택도는 분배계수(K_D) 및 분리인자(α)의 관점에서 하기 식(3), 식(4)를 만족하며, 분리인자(α)는 Li⁺ 및 Na⁺ 또는 Mg²⁺의 분배계수(K_D) 비율로부터 산출하였다.

[0078]
$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots \text{식(3)}$$

[0079]
$$\alpha_{M^{n+}}^{Li^+} = \frac{K_D^{Li^+}}{K_D^{M^{n+}}} \dots\dots\dots \text{식(4)}$$

[0081] 3. 분석 방법

[0082] 수집된 액체 샘플은 필터(0.2 mm Nylon syringe filters)로 여과한 후, TitroLine 7000 titrator(SI Analytics GmbH, Germany)에서 SI 분석 pH 프로브(N5900A)를 이용하여 pH를 측정하였다. 여과된 샘플의 일부(2mL)를 채취하여 마이크로파(MARS-5 CEM, USA)에서 산 분해(60% HNO₃ 3mL)한 다음 폴리프로필렌 부피 플라스크(100mL)에서 증류수(DI)를 사용하여 희석한 후 여과하였다. 그리고, ICP-MS (Agilent 7500 series, USA)를 사용하여 원소(Li⁺, Na⁺, Mg²⁺)분석을 수행하였다.

[0084] 실시예 1. HTO 제조

[0085] Li₂CO₃와 TiO₂ (2 : 1 Li/Ti의 몰비)를 막자와 사발을 이용하여 30분 동안 혼합 및 분쇄한 후 혼합된 LTO 분말을 4시간동안 공기 분위기 하에서(6℃min⁻¹, 700℃)에서 열처리하였다. 그 다음 LTO 분말을 실온에서 냉각시키고, 분쇄한 후 균일한 입자 크기를 수득하기 위해 체(No. 200, ϕ = 63mm)로 분리하였다(200℃, 63℃). 그리고, LTO(2g)를 30℃에서 24시간동안 0.20M HCl(2L)에 분산시켜 Li⁺/H⁺ 이온교환메커니즘에 따라 탈리튬 처리하였다. 그리고 산세척한 후, 최종 LIS(H₂TiO₃ 또는 HTO)의 pH가 중성이 될 때 까지 증류수(DI, 탈이온수)로

세척하고, 30℃에서 12시간동안 오븐 건조하여 HTO 흡착제를 제조하였다.

[0087] 실시예 2. HTO 복합나노섬유 제조

[0088] PAN, PSf, PVDF 및 PVC는 각각 하기 표 1에 기재된 조건으로 용매와 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. LTO 분말은 혼합용액 전체에 대하여, 100중량%로 각각의 혼합용액에 서서히 첨가 및 교반한 후 전기방사하여 복합나노섬유를 제조하였다.

[0089] 전기방사는 LTO/혼합용액 12mL를 21게이지의 바늘이 장착된 플라스틱 주사기에 넣고 전기방사기(Model : ESP200D/ESP100D, NanoNC Co., Ltd., 대한민국)에서 4주사기 펌프(KD Scientific 750, South Korea)를 사용하여 1mL/h⁻¹로 희석하였다. 금속노즐과 500rpm의 속도로 회전하는 드럼-롤식 수집기 사이에 15-25kV의 전압을 가하였다. 각각 상세한 전기방사의 조건은 하기 표 2에 기재된 바와 같다.

[0090] 표 1은 혼합용액의 조건을 나타낸 표이다.

표 1

Conditions	PAN	PSf	PVDF	PVC
Solvent	DMF	THF:DMF=1:2 (부피비)	DMAc:Acetone=1:1 (부피비)	THF:DMF=1:2 (부피비)
Polymer wt. %	10	18	15	15
Mixing	4h at 60° C 및 4h at RT, 700rpm	10h at RT, 700rpm	12h at RT, 700rpm	10h at RT, 700rpm

*RT= 실온

[0093] 표 2는 LTO/고분자 복합 재료의 전기방사 조건을 나타낸 표이다.

표 2

Parameters	PAN	PSf	PVDF	PVC
Syringe pumping speed (mL/h)	4	4	4	4
Voltage (kV)	22-25	23	23	15
Needle size	21GA	21GA	21GA	21GA
Distance between needle and collector (mm)	100	120	150	100
Collector speed (rpm)	500	500	500	500
Electrospun amount (mL)	12	12	12	12

[0095] 복합나노섬유에 존재하는 과량의 혼합용매를 제거하기 위해 60℃의 오븐에서 밤새 건조하였다. LTO/PVDF 복합나노섬유를 제외한 나머지 복합나노섬유는 기계적 강도가 향상될 수 있도록 각각 90℃(LTO/PAN), 105℃(LTO/PVC), 190℃(LTO/PSf)에서 1.5시간 동안 열처리를 실시하였다. 열처리가 완료된 복합나노섬유를 30℃에서 24시간동안 0.20M HCl에 분산시킨 후 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척한 다음 30℃의 오븐에서 12시간 동안 건조하여 HTO 복합나노섬유를 제조하였다.

[0097] 실험예 1. 리튬흡착제 특성 확인

[0098] LTO 및 HTO 분말의 합성은 X-선 회절분석기(40kV, 30mA, 0.03step count⁻¹, Cu Kα source, PAN alytical X'pert-Pro, The Netherlands)를 이용하여 확인하였고, 표면 형태는 광학현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope (Hitachi SU-70 FESEM-EDX, japan))으로 관찰하였다. 그리고, 질소흡착/탈착 등온선은 Belsorp-mini II (Bel Japan, Inc.)를 이용하여 0.01 내지 1.0의 상대압력범위(p/po) 하에서 측정하였으며, 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) N2 등온선으로부터 정량화하였다. 다공성은 $P = 1 - (p_a / p_t) \times 100\%$ 의 관계를 사용하여 추정되었다.

[0099] 도 2는 Li₂TiO₃와 H₂TiO₃의 형태학적 분석 결과를 나타낸 도이다((a) XRD, (b) BET 표면적, (c) FE-SEM 사진 및 (d) 입자크기분포(PSD))

[0100] 도 2를 참조하면, LTO 및 HTO 간의 피크는 유사하나 몇 개의 피크가 이동 및 넓어지고 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 구조변화는 산 처리에 의해 리튬이온이 수소이온으로 대체된 것임을 미루어 짐작할 수 있었다.

또한, HTO에서 작은 기공이 발견되기는 하나 입자 크기는 $d_{ave} = 143\text{nm}$ 으로 그대로 유지되었음을 확인할 수 있었다.

[0102] 실험예 2. HTO 복합나노섬유의 특성

[0103] 표 3은 LTO 복합나노섬유의 물리화학적 특성을 나타낸 표이다.

표 3

NF type	Theoretical q (mg g^{-1})	d_{ave} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	ρ_t (g cm^{-3})	ρ_a (g cm^{-3})	P (%)	LTO content (% w/w)
LTO/PVC	120.31	173.93	1.8	1.33 ± 0.07	0.50 ± 0.04	62.4 ± 4.83	49.07
LTO/PVDF	120.56	152.22	2.0	1.43 ± 0.01	0.76 ± 0.05	50.4 ± 0.03	48.71
LTO/PSf	121.91	258.29	1.5	1.36 ± 0.03	0.44 ± 0.01	68.5 ± 1.86	45.49
LTO/PAN	121.97	178.77	3.9	1.40 ± 0.02	0.45 ± 0.01	68.0 ± 0.89	46.35

[0105] 도 3은 HTO 복합나노섬유의 탈리튬 효율을 나타낸 그래프이다(0.2M HCl , S/L ratio = 1g/L , 24h, 30°C)

[0106] 표 3 및 도 3을 참조하면, LTO 복합나노섬유의 탈리튬 효율은 95.1-96.4%로 매우 높음을 확인할 수 있으며 이는 순수한 HTO 파우더와 비슷함을 알 수 있었다. 또한, HTO/PAN 및 HTO/PSf의 리튬 흡착 효율은 122.0mg/g 이상으로 HTO/PVC(120.3mg/g) 및 HTO/PVDF(120.6mg/g)보다 더 높음을 확인할 수 있었다.

[0107] 도4는 (a)-(d) FE-SEM 사진, (e)-(h) 섬유 직경 히스토그램, (i)-(l) HTO 복합나노섬유의 EDS 매핑을 나타낸 도이다.

[0108] 도 4를 참조하면, HTO 입자는 섬유 표면에 노출된 일부 응집체와 함께 섬유 내에 캡슐화되어 있으며, 전체 섬유에 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0109] 도 5는 질소 흡탈착 등온선을 나타낸 도이다((a) HTO/PVC (b) HTO/PVDF (c) HTO/PSf (d) HTO/PAN).

[0110] 도 5를 참조하면, HTO 복합나노섬유는 매우 작은 중간 공극을 생성하며, HTO 복합나노섬유의 S_{BET} 는 $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 직경이 500nm 미만인 섬유가 일반적이다. 모든 나노복합섬유의 실제 밀도는 비슷한 밀도의 고분자 및 동일한 HTO 로딩을 고려하여 예상된 것과 유사하다. 그러나 a의 변형은 복합나노섬유 간의 다공성 차이에서 기인되며, P의 변화는 각기 다른 유형의 나노복합섬유가 다른 용매 시스템 및 전기방사조건에서 제조될 시 섬유의 상이한 성질에 기인된다.

[0111] 도 6은 HTO 복합나노섬유의 물리적 및 열적 특성을 나타낸 도이다((a) 기계적 강도, (b) 열중량 측정).

[0112] 도 6a를 참조하면, 기계적 강도는 사용되는 지지체의 유형에 영향을 받으며, 그 중 PVC가 가장 약한 반면, PAN 및 PVDF는 9Nmm^{-2} 로 서로 유사한 인장 강도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. HTO의 혼합은 전반적인 복합나노섬유의 인성을 감소시키고, 섬유 내 구조 붕괴를 야기할 수 있음을 알 수 있었다.

[0113] 도 6b를 참조하면, 700°C 이상에서 모든 중합체 성분이 분해됨을 확인할 수 있었다.

[0115] 실험예 3. HTO 복합나노시트의 흡착 특성 확인

[0116] 3-1. CCD 접근을 통한 RSM

[0117] HTO 복합나노섬유의 각 유형에 대해 독립 변수(S/L 비와 초기 pH)와 반응 파라미터 q_e 및 평형 pH 사이의 상관관계를 얻기 위해 CCD(표 4)에 기초한 실험을 수행했다.

표 4

[0118]

Run	Initial pH (x_1)	S/L ratio (x_2)
1	7.00	0.32
2	9.50	0.94
3	5.96	0.58
4	7.00	0.83
5	9.50	0.58
6	9.50	0.58
7	5.96	0.58
8	12.00	0.32
9	9.50	0.58
10	9.50	0.58
11	9.50	0.21
12	9.50	0.58
13	13.04	0.58
14	7.00	0.83
15	9.50	0.58
16	12.00	0.83
17	13.04	0.58
18	12.00	0.83
19	7.00	0.32
20	9.50	0.21
21	12.00	0.32
22	9.50	0.94

[0119] 도 7은 HTO 복합나노섬유로부터 예측 된(RSM 모델로부터) 대 실험적인 q_e 와 Li^+ 흡착에 대한 평형 pH 반응 ($C_0 = 70\text{mg/L}$, $m \approx 40\text{m}$)을 나타낸 비교 그래프이다((a) HTO/PVC, (b) HTO/PVDF, (c) HTO/PSf, (d) HTO/PAN)

[0120] 도 7을 참조하면, 모든 유형의 HTO 복합나노섬유에 대한 모든 q_e 및 평형 pH 값에 대한 예상 결과와 실험 결과가 정확하게 일치함을 알 수 있었다.

표 5

[0121]

NF type		Intercept	+ $b_i \cdot \text{pH}$	+ $b_j \cdot S/L$	+ $b_{ij} \cdot (\text{pH} \cdot S/L)$	+ $b_{ii} \cdot \text{pH}^2$	+ $b_{jj} \cdot [S/L]^2$
HTO/PVC	$q_e =$	53.075	-7.352	-43.313	1.660	0.496	6.092
	Eq. pH =	21.522	-4.221	-3.175	-0.388	0.291	5.245
HTO/PVDF	$q_e =$	62.368	-8.457	-50.921	2.013	0.544	8.228
	Eq. pH =	13.803	-2.274	-4.233	-0.039	0.179	2.938
HTO/PSf	$q_e =$	17.956	-0.247	-11.041	2.139	0.131	-30.034
	Eq. pH =	14.335	-2.579	-0.988	-0.539	0.209	3.351
HTO/PAN	$q_e =$	27.779	-0.935	-25.339	3.326	0.128	-28.289
	Eq. pH =	13.562	-2.365	-2.613	-0.210	0.190	2.762

[0122] 도 8은 HTO 복합나노섬유를 이용한 Li^+ 흡착 반응의 평형 p(a, c, e, g) 및 q_e (b, d, f, h) 반응에 대한 S/L 비를 나타낸 도이다((a, b) HTO/PVC, (c, d) HTO/PVDF, (e, f) HTO/PSf, (g, h) HTO/PAN).

[0123] 도 8을 참조하면, 모든 HTO 복합나노섬유의 q_e 및 평형 pH는 초기 pH 및 S/L 비와 반대임을 확인할 수 있었으며, 가장 낮은 반응은 높은 S/L 비 및 가장 낮은 pH에서 수행됨을 알 수 있었다. 따라서, 하기 반응식 1을 참조하면, H^+ 축적이 최소화될 때 모든 HTO 복합나노섬유의 q_e 가 최대화될 수 있음을 짐작할 수 있었다. 또한, q_e 의 증가는 Li^+ 흡착 선호를 나타냄을 알 수 있었다.

[0125] 3-2. HTO 스크리닝

[0126] 도 9는 상이한 HTO 복합나노섬유의 초기 pH 범위에서 Li⁺ 흡착 동안의 q_e(a) 및 평형 pH(b) 값의 범위를 나타낸 도이다(C₀ = 70mg/L, m ≐ 40mg, S/L ratio = 0.32).

[0127] 도 9를 참조하면, 모든 NF의 q_e에 미치는 영향을 최소화하기 위해 S/L 비율 =0.32를 선택했다. 따라서, 반응값의 범위의 차이는 지지체 및 공급물의 pH 차이에 기인함을 확인할 수 있었으며, HTO/PAN 복합나노섬유(q_e = 25.81-36.83mg/g)는 모든 다른 복합나노섬유보다 효능이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

[0128] 추가로 지지체의 표면 친수성을 조사하기 위하여 접촉각을 측정하였다.

[0129] 도 10은 표면 접촉각 및 LiCl 용액을 이용한 HTO 복합나노섬유의 습윤성 시험 결과를 나타낸 도이다.

[0130] 그 결과, 도 10을 참조하면, 71.74° ± 1.97으로 PAN이 가장 친수성이 있었으며, 이는 HTO/PAN 복합나노섬유가 LiCl용액을 통과하는 동안 육안으로도 확인 가능하였다.

[0131] 분산된 HTO의 흡착 성능에 미치는 PAN의 영향을 정확히 관찰하기 위하여 q_{HTO} 및 q_{HTO 복합나노섬유(NF)}를 비교하였다. HTO 복합나노섬유는 순수 HTO보다 낮은 값을 나타내었으며, 평행 흡착 손실은 식5에서 %q loss로 추정하였다.

[0132]
$$\% q \text{ loss} = \frac{q_{HTO} - q_{HTO-NF}}{q_{HTO}} \times 100$$
식(5)

[0133] 도 11은 서로 상이한 복합나노섬유의 q_e 값 및 % q 손실 값을 나타낸 도이다(C₀ = 70mg/L, pH ≐ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≐ 40mg, T = 30°C)

[0134] 도 11을 참조하면, 모든 복합나노섬유는 낮은 q_e를 갖는데 이는 지지체의 영향일 수 있으며, q_e 값의 불일치는 순수한 HTO에 대한 %q loss일 수 있다.

[0135] HTO/PAN 복합나노섬유의 높은 젖음성으로 인해 %q loss=31-37%인 PVC 및 PVDF와는 반대로 적은 %q loss=7%를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이에 HTO/PAN 복합나노섬유는 q_e 손실을 최소화할 수 있음을 알 수 있었다.

[0137] HTO/PAN 복합나노섬유의 흡착 특성을 확인하기 위하여 순수한 HTO 분말과 비교 실험을 실시하였다. 순수한 HTO는 S/L 비가 <0.48이고, 초기 pH가 약 11일 때 흡착 성능에서 pH 억제를 나타내지 않았다.

[0139] 3-3. Li⁺ 흡착의 동역학

[0140] 도 12는 Co = 70mg/L, pH ≐ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≐ 40mg 및 T = 30°C에서 (a) HTO 및 (b) HTO 복합나노섬유의 Li⁺ 흡착의 시간 프로파일을 나타낸 도이다.

[0141] 도 12를 참조하면, HTO 분말 및 HTO/PAN 복합나노섬유는 9시간까지는 q_t가 급격하게 증가하나 10시간 이상부터는 q_t가 점점 안정된 값(q_e = 31 - 32mg/g)에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 식 16-17로 정의되는 바와 같이 pseudo-first와 pseudo-second 속도모형을 이용하여 비선형 회귀 분석을 수행하였다. k₁, k₂는 속도 상수이다.

[0142]
$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$
식(6)

[0143]
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$
식(7)

표 6

[0144]

Sample	유사 일차(Pseudo-first order)			유사 이차(Pseudo-second order)		
	q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ × 10 ⁻³ (min ⁻¹)	r ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ × 10 ⁻⁴ (g ⁻¹ min ⁻¹)	r ²

HTO powder	32.16	4.31	0.989	35.82	1.91	0.993
HTO/PAN NF	31.05	4.11	0.988	34.74	1.89	0.998
pH ≒ 11, S/Lratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg and T = 30°C						

[0145] 표 6을 참조하면, HTO 분말의 q_e 값은 HTO/PAN 복합나노섬유보다 약간 높았으며, 유사 이차 속도 모델에서 HTO 분말 및 HTO/PAN 복합나노섬유 간의 K_2 차이는 작았다. 이는 PAN에 분산된 HTO가 Li^+ 흡착 속도에 매우 작은 영향을 미침을 알 수 있었다. 지지체와 나노섬유구조의 친수성은 HTO/PAN에서 Li^+ 흡수율에 기여함을 짐작할 수 있었다.

[0147] 3-4. Li^+ 흡착 등온선

[0148] HTO/PAN 복합나노섬유에 의해 수반된 흡착 메커니즘을 증명하기 위하여 다양한 C_0 로부터 평형 흡착 결과를 수집하고, 하기 식(18) 및 식(19)로 정의되는 바와 같은 Langmuir 및 Freundlich 모델을 이용하여 분석하였다. q_m 은 HTO/PAN 복합나노섬유에서 HTO의 최대 단일층 Li^+ 용량, K_L 은 흡착 에너지 요구량, K_F 는 Freundlich 상수, n 은 흡착 강도이다.

[0149]
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots \text{식(8)}$$

[0150]
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{식(9)}$$

[0152] 도 13은 HTO 분말 및 HTO/PAN 복합나노섬유에 의한 Li^+ 흡착의 (a) Langmuir and (b) Freundlich plots을 나타낸 도이다(pH ≒ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg, 및 T = 30°C).

표 7

[0153]

Sample	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	n	K_F	r^2
HTO powder	73.43	0.0157	0.99	3.58	12.25	0.68
HTO/PAN NF	72.75	0.0164	0.99	4.01	12.87	0.98
pH ≒ 11, S/Lratio = 0.48g/L, m ≒ 40mg, T = 30°C						

[0154] 도 13 및 표 7을 참조하면, HTO/PAN의 복합나노섬유는 HTO 분말보다 q_m 이 낮으며, HTO가 분산된 PAN은 손실을 최소화할 수 있음을 알 수 있었다. 즉, HTO/PAN 복합나노섬유는 Li^+ 를 72.75mg/g까지 포착하였으며, 이는 LIS 복합체에 대해 보고된 가장 높은 값 중 하나임을 확인할 수 있었다.

[0156] 3-5. Li^+ 흡착의 열역학

[0157] 온도에 따른 Li^+ 의 흡수 성능을 평가하기 위하여 q_e 값으로부터 식(20)에 따라 Gibbs 자유 에너지(ΔG°), 엔탈피(ΔH°), 및 엔트로피(ΔS°)를 산출하였다.

[0158] 평형계수(K°)는 K_0 와 HTO의 밀도($r_{HTO} = 2336.10.0kg\ m^{-3}$)를 곱한 값이다. 또한, Van't Hoff 방정식인 식(21)에서 ΔH° 는 평형반응의 표준엔탈피 변화이고, ΔS° 는 기체 상수(R)의 절편이다.

[0159]
$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \dots \dots \dots \text{식(10)}$$

$$\ln(K^\circ) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots\text{식(11)}$$

[0160]

[0161] 표 8은 HTO 및 HTO/PAN 복합나노섬유에서 Li⁺ 흡착의 열역학 변수를 나타낸 표이다.

표 8

[0162]

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		ΔH° (kJ mol ⁻¹)		ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	HTO/PAN NF	HTO powder	HTO/PAN NF	HTO powder	HTO/PAN NF	HTO powder
30	-18.09	-18.31	6.54	6.09	0.08	0.08
40	-18.86	-19.10				
50	-19.72	-19.93				
60	-20.51	-20.72				

C₀ = 70mg/L, pH ≅ 11, S/Lratio = 0.48g/L, m ≅ 40mg

[0163] 도 14는 온도에 따른 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li⁺ 흡착 효율을 나타낸 도이다(Co = 70mg/L, pH ≅ 11, S/L ratio = 0.48g/L, m ≅ 40mg)

[0164] 표 8 및 도 14을 참조하면, - ΔG° 와 + ΔS° 는 자발적인 Li⁺ 흡착을 나타내고, 온도의 증가에 따른 ΔG° 감소는 HTO의 확산을 촉진시킨다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한, + ΔS° 는 Li⁺ 흡착이 진행됨에 따라 HTO/PAN 복합나노섬유의 고체-액체 계면에서 증가함을 나타낸다. 이에 물 분자에서 엔트로피의 증가가 Li⁺의 엔트로피 감소보다 크다는 것을 알 수 있었다. + ΔH° 는 흡열과정이 진행됨을 시사하고, 이는 Li⁺탈착에 소모된 에너지가 Li⁺/H⁺ 이온 교환의 발열성을 초과한다는 것을 의미한다. 따라서, 다양한 온도에서 HTO/PAN이 HTO보다 q의 소실이 더 적고, ΔG° 및 ΔH° 가 높다는 것으로부터 Li⁺ 흡착에 더 큰 구동력이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

[0165]

[0166] 3-6. Li⁺ 선택성

[0167] M^{nt+}=Na⁺ 및 Mg²⁺의 존재 하에서 Li⁺를 선택적으로 흡수하는 HTO 복합나노섬유의 능력을 확인하기 위하여 등온혼합물의 M^{nt+} (1M Na⁺ 및 0.1M Mg²⁺) 및 Li⁺ (1mM - 0.1mM)의 물비를 상이하게 조정하면서 실험을 실시하였다.

[0168] 도 15는 (a) 금속이온(M^{nt+}) 흡수, (b) KD of Li⁺, 및 (c) 다양한 Li⁺:Na⁺:Mg²⁺ 물비를 가지는 공급원료에 대한 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li⁺ 선택도(pH ≅ 7, S/L ratio = 0.48g/L, m ≅ 40mg, T = 30°C).

[0169] 도 15를 참조하면, 서로 상이한 물비로 구성된 등온혼합물에서 qe = 4.52mmol/g인 Li⁺과는 대조적으로 M^{nt+}는 거의 흡착되지 않았음을 확인할 수 있었다. M^{nt+}농도가 증가함에 따라 qe는 0.11mmol/g 미만까지 점진적으로 증가하나 반면, Li⁺은 농도가 증가함에 따라 qe가 점진적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 M^{nt+}와는 관련이 없으며, 혼합물에서의 낮은 C₀ 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있었다. M^{nt+}의 존재 유무와 관계없이 Li⁺의 qe값이 차이가 적으면, HTO/PAN 복합나노섬유가 Li⁺에 대해 높은 선택성을 가짐을 미루어 짐작할 수 있었다.

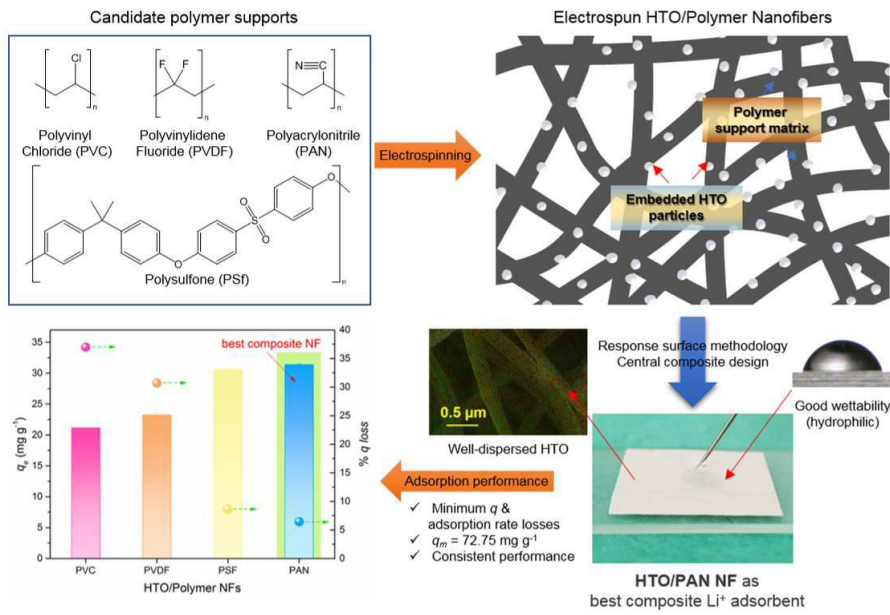
[0170] 또한, qe에 대한 M^{nt+}농도의 증가에 따른 Li⁺에 대한 K_d값의 범위는 435~3872mL/g이고, Na⁺와 Mg²⁺ 값은 1.2mL/g을 초과하지 않음을 확인하였다. 즉, KD값으로부터 HTO/PAN 복합나노섬유는 Na⁺ 및 Mg²⁺에 비해 더 높은 선택성을 가지는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 HTO/PAN 복합나노섬유는 높은 M^{nt+}농도의 존재 하에서 Li⁺ 포획 성능이 매우 우수함을 알 수 있었다.

[0172] 실험예 4. 재사용 가능성 확인

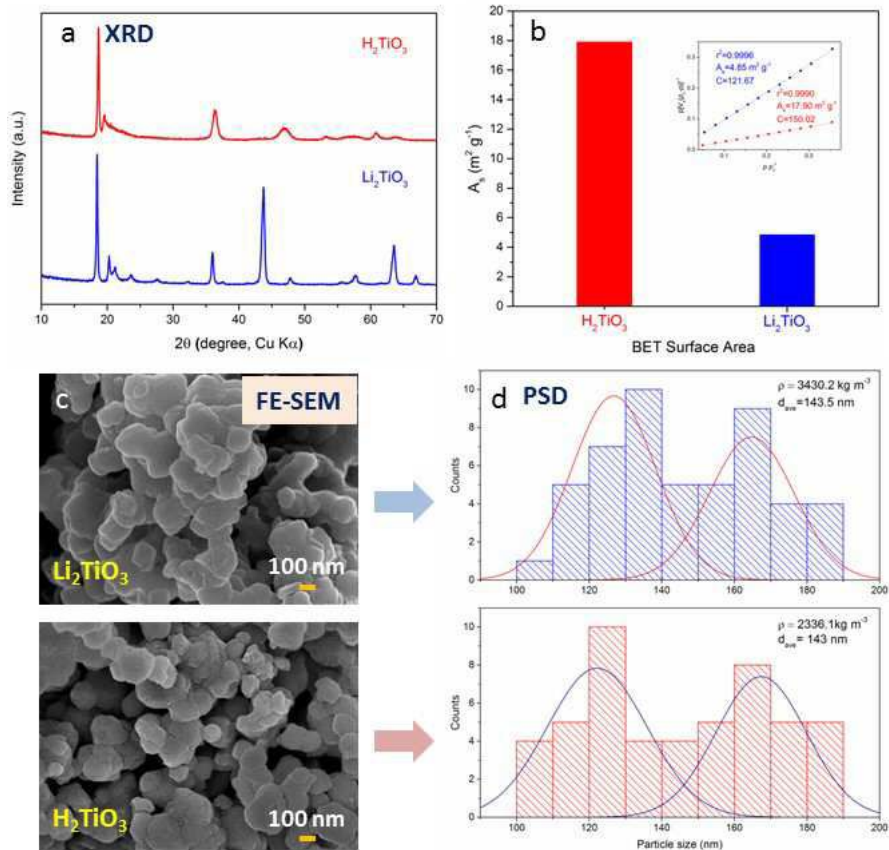
- [0173] 4-1. HTO 복합나노섬유의 재사용 가능성 확인
- [0174] 복합나노시트의 재사용 가능성을 확인하기 위하여 하기와 같이 흡/탈착 실험을 반복적으로 실시하였다.
- [0175] $C_0 = 70\text{mg Li}^+\text{L}^{-1}$, 초기 pH ≈ 11 , S/L ratio = 0.48, 및 30°C의 조건으로 흡/탈착 실험을 반복적으로 실시하였으며, 매회 흡착공정 후 Li⁺ 분석을 위해 액체 샘플의 일부를 채취하였다. 그리고, 사용된 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 용액은 증류수를 이용하여 세척한 후 0.20M HCl에 침지시켜 30°C에서 24시간 동안 Li⁺ 회수 및 재생하였다. 재생된 복합나노섬유는 pH가 중성이 될 때까지 증류수(DI)로 다시 세척한 다음 진공 건조한 다음 칭량하였다(다음 사이클을 진행하기 이전에 칭량함).
- [0176] 도 16은 HTO/PAN 복합나노섬유의 Li⁺ 흡착에 대한 흡탈착 사이클 성능을 나타낸 도이다($C_0 = 70\text{mg/L}$, pH ≈ 11 , S/L ratio = 0.48g/L, m $\approx 4\text{mg}$, T = 30°C).
- [0177] 도 16을 참조하면, 반복되는 흡탈착 사이클에도 불구하고 q_e 값이 크게 감소하지 않고 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. 이에 본 발명의 HTO가 적용된 복합나노섬유는 반복되는 흡탈착 사이클에서 구조적으로 우수하며, 리튬이온의 흡탈착 효율이 유지되는바 재사용 가능성을 알 수 있었다.
- [0179] 4-1. 리튬흡착제의 재사용 가능성 확인
- [0180] 복수의 복합나노섬유를 포함하는 리튬흡착제의 재사용 가능성을 확인하기 위하여 하기와 같이 흡/탈착 실험을 반복적으로 실시하였다.
- [0181] 복합나노섬유를 각각 가로 및 세로가 36cm²가 되도록 절단하고, 두께가 1.082±0.05mm, 무게 132.3±6.8mg가 될 때까지 적층하고 90°C에서 1.5시간 동안 열처리한 후 냉각하여 직경이 6.5cm인 원으로 절단하여 리튬 흡착용 필터로 적용하여 실험하였다.
- [0182] 도 17은 리튬흡착제의 리튬이온 흡착 성능을 나타낸 도이다($C_f = 11\text{mg/L}$; F = 300mL/h; Z = 88.78 μm(single); A = 28.7cm²; feed pH = 8.05).
- [0183] 도 18은 리튬흡착제의 탈착 성능을 나타낸 도이다(F = 400mL/h, 1.0L 0.50M HCl).
- [0184] 그 결과, 도 17 및 도 18을 참조하면, 시간이 지날수록 리튬이온이 점차 포화상태에 도달하며 지속적으로 흡탈착 작업이 수행되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 본 발명의 리튬흡착제는 반복되는 사이클에서 흡탈착이 자유롭게 이루어짐을 알 수 있었다.
- [0186] 이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

도면

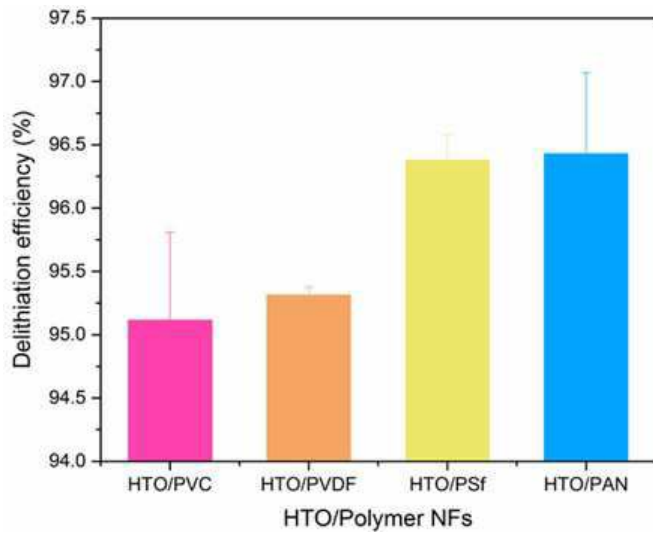
도면1



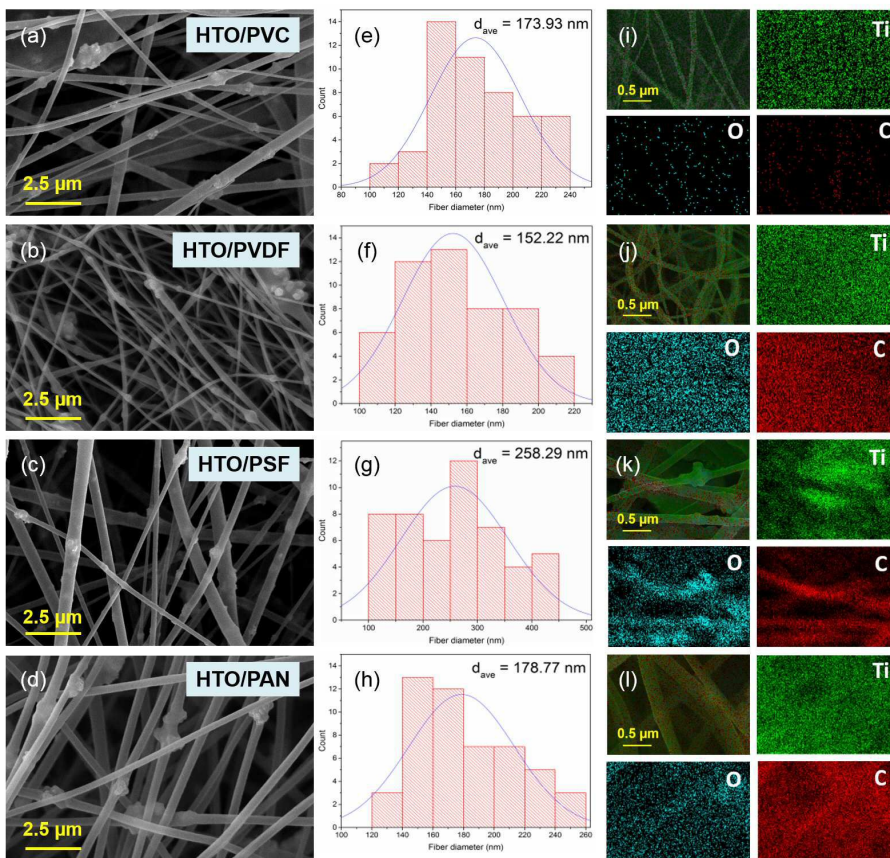
도면2



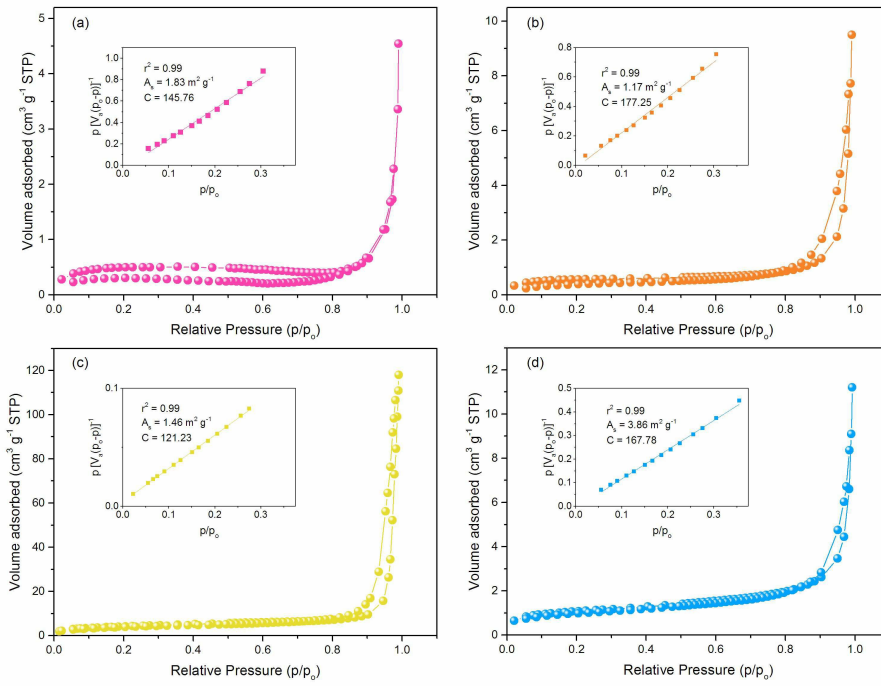
도면3



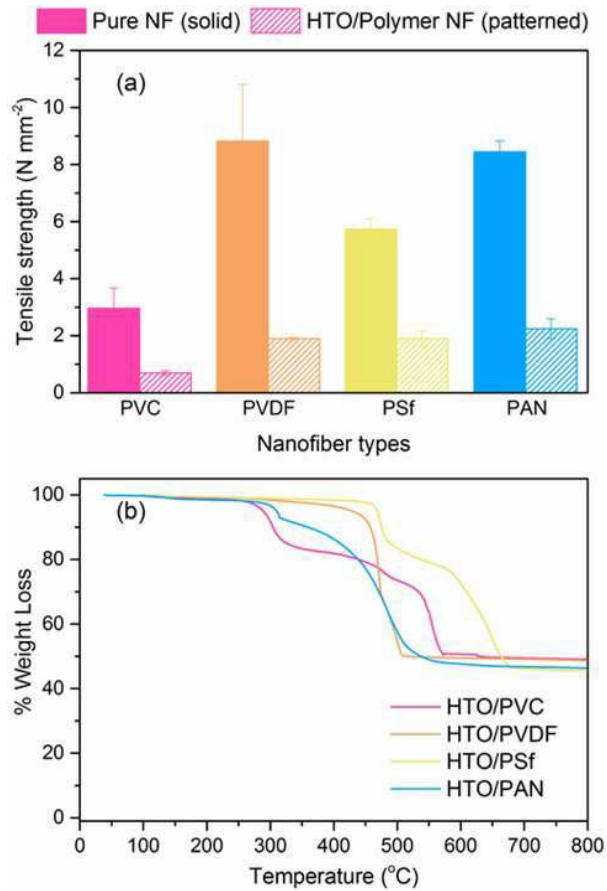
도면4



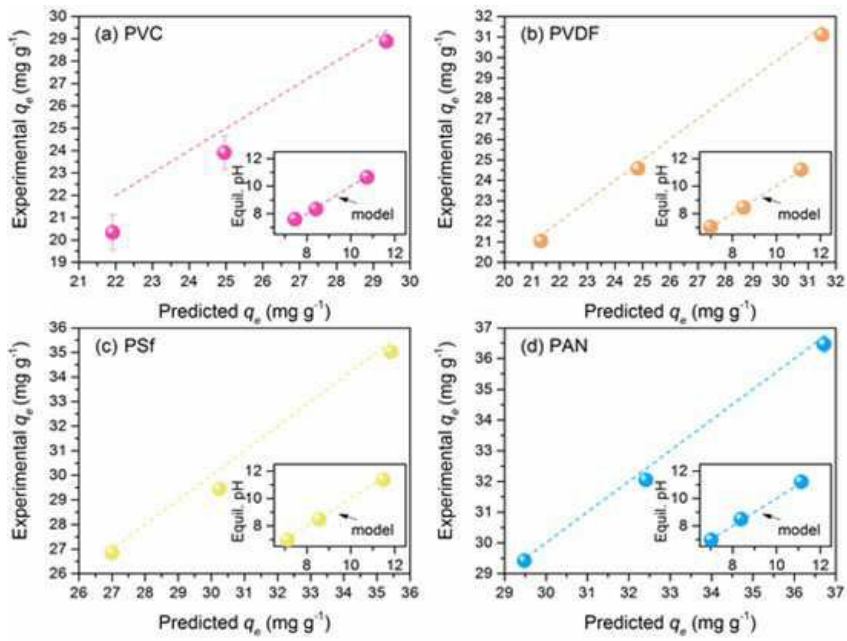
도면5



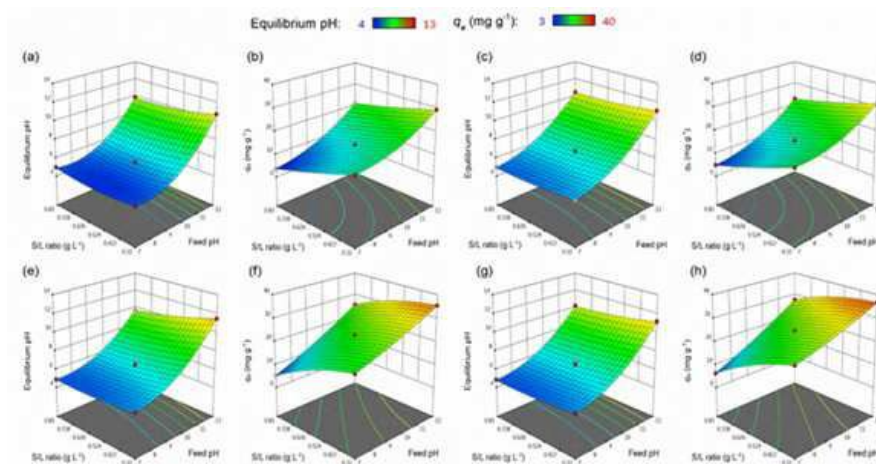
도면6



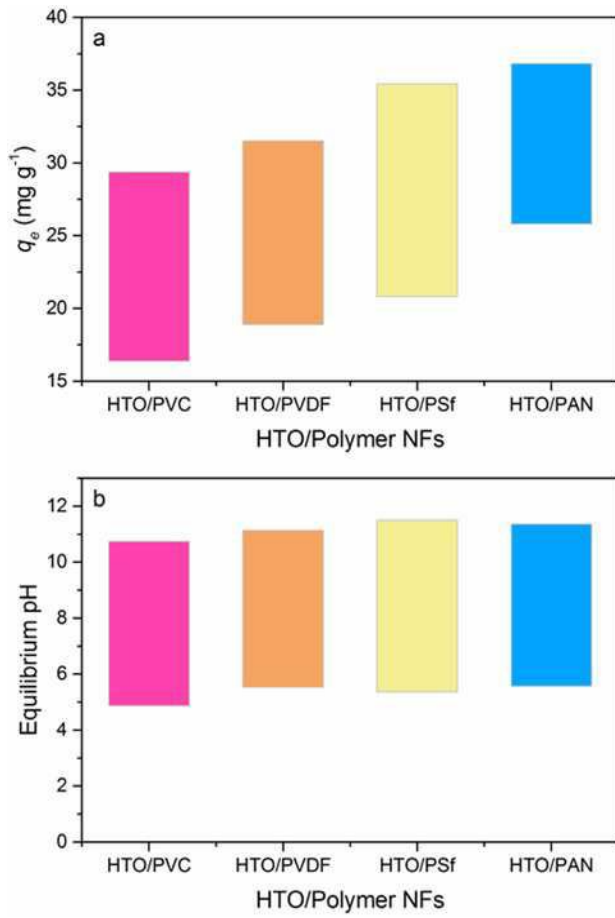
도면7



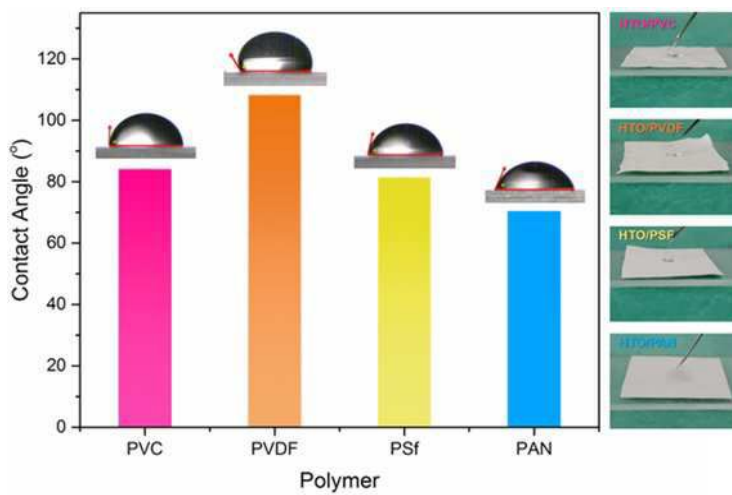
도면8



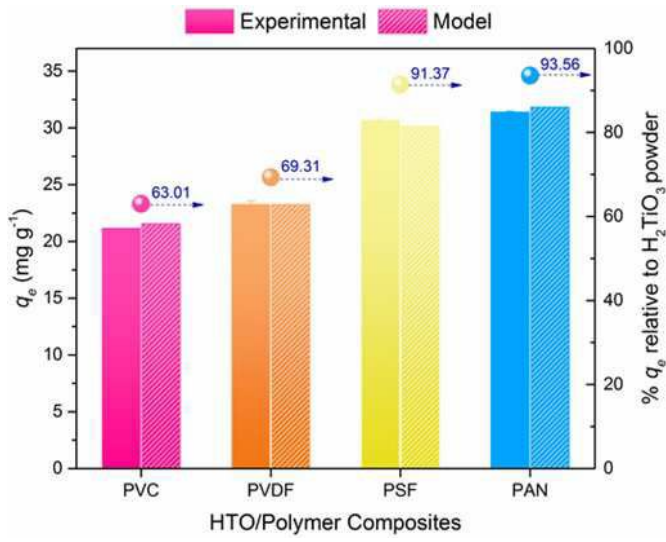
도면9



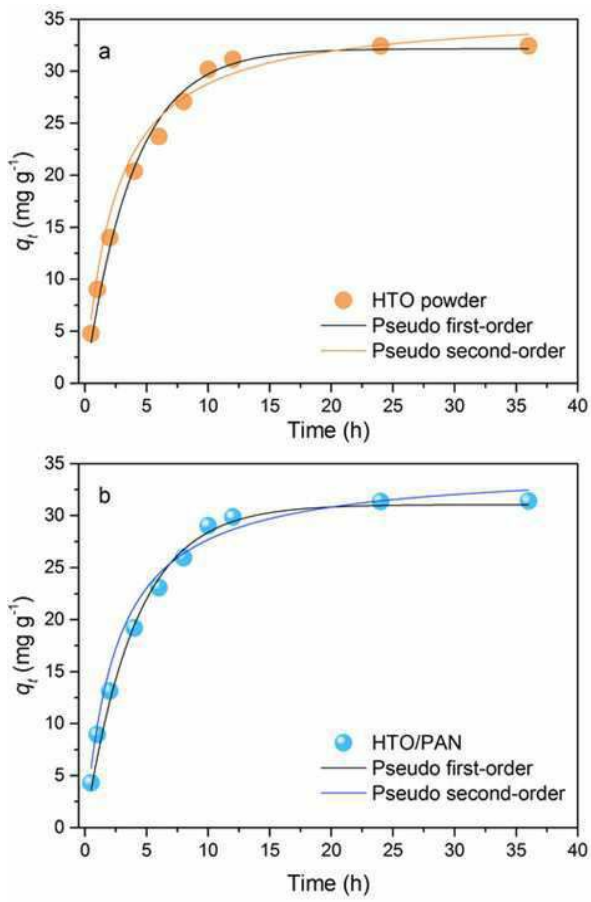
도면10



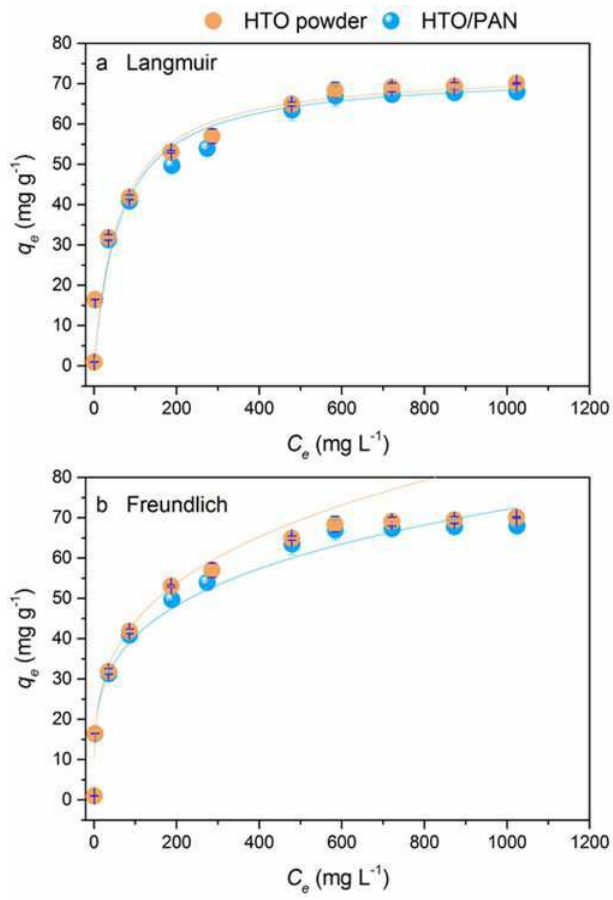
도면11



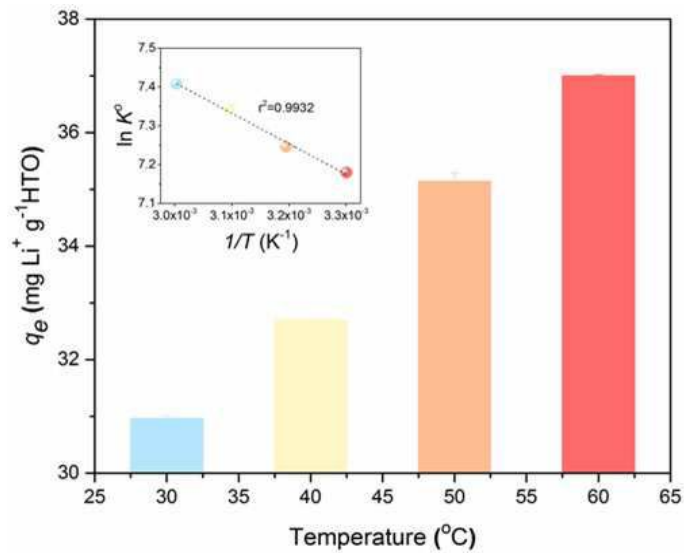
도면12



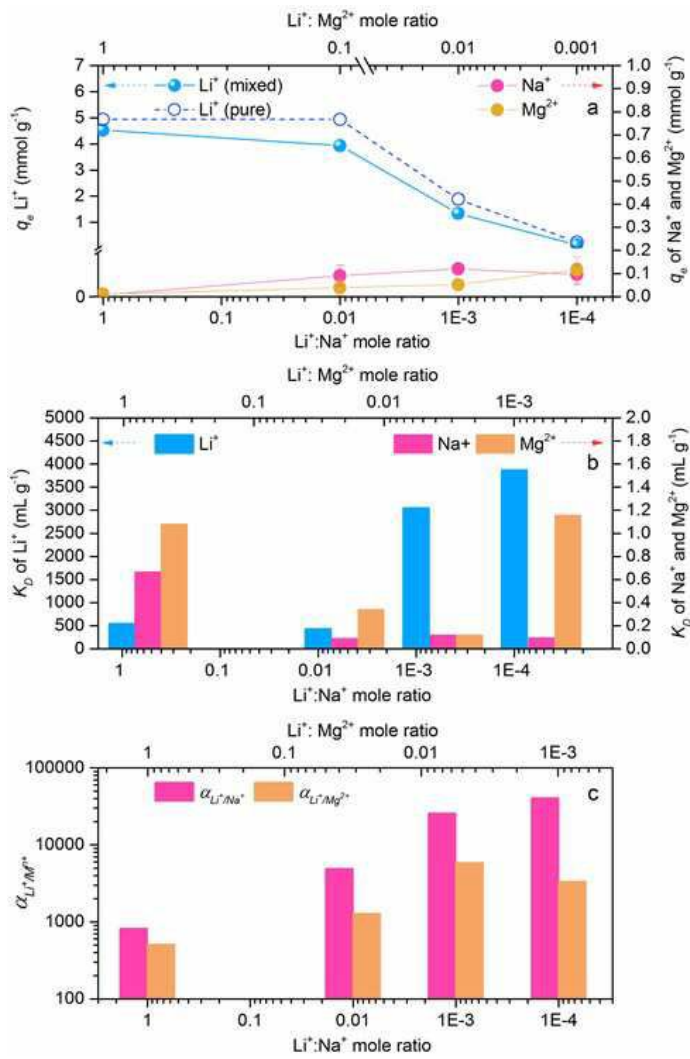
도면13



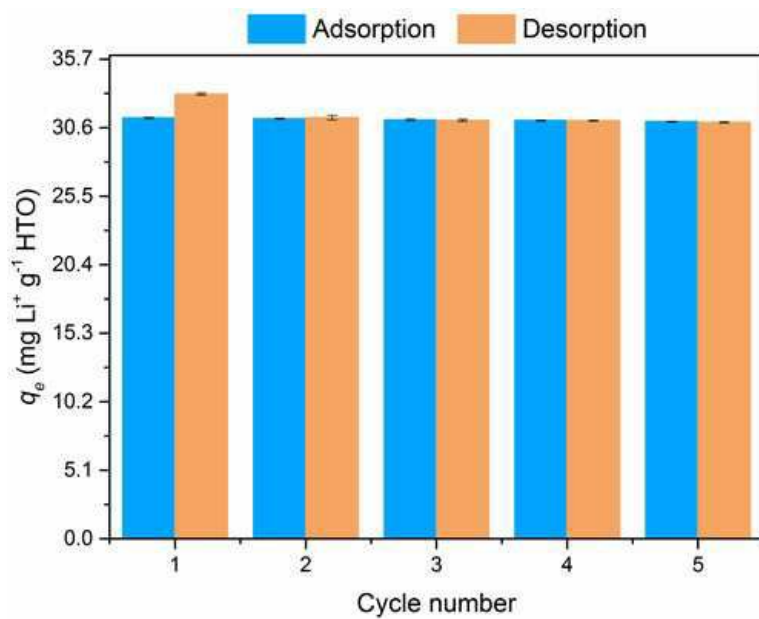
도면14



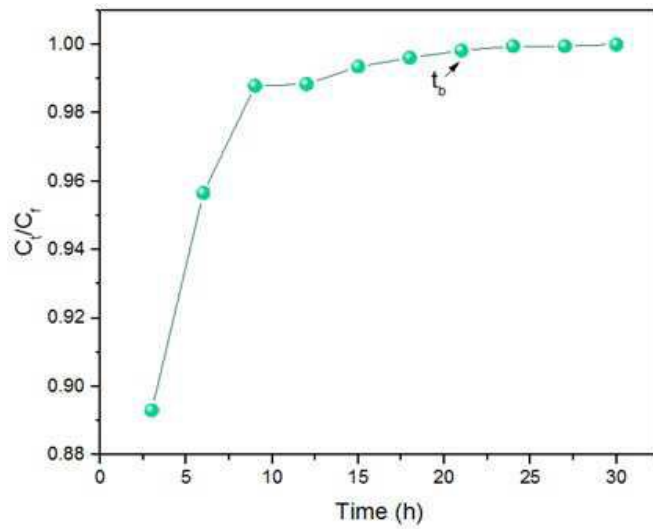
도면15



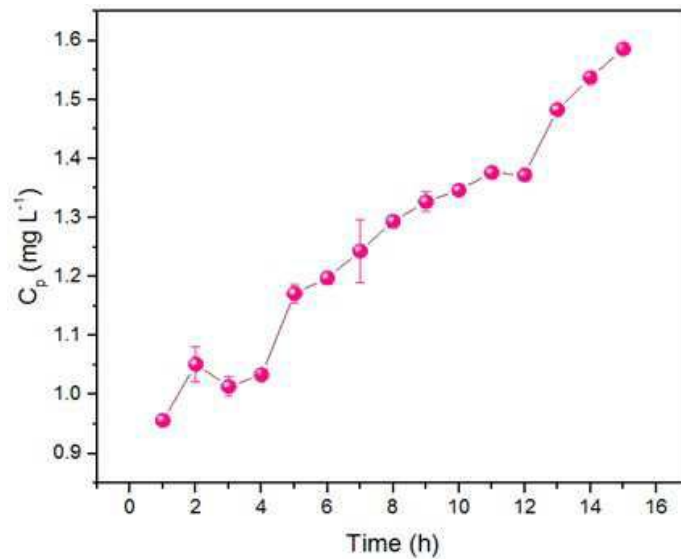
도면16



도면17



도면18



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

(a-2) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1: 0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계;

(b-2) 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)를 1:1~6의 중량비로 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;

(c-2) 상기 (b-2)단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-1)단계에서 제조된 혼합분말을 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 10~30kV의 전압으로 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계;

(d-2) 상기 (c-2)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계;

(e-2) 상기 (d-2)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 염산(HCl)에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 염산을 제거 및 건조하는 단계; 및

(f-2) 상기 (e-2)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 (e-2) 단계를 거친 복합나노섬유는 H_2TiO_3 를 포함하는 리튬흡착제의 제조방법.

【변경후】

(a-2) 티타늄 전구체 및 리튬 전구체를 1: 0.1~5의 몰비로 혼합 및 분쇄하여 혼합분말을 제조하는 단계;

(b-2) 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)를 1:1~6의 중량비로 혼합 및 교반하여 혼합용액을 제조하는 단계;

(c-2) 상기 (b-2)단계에서 제조된 혼합용액 100중량부에 대하여 상기 (a-2)단계에서 제조된 혼합분말을 80~120중량부 첨가 및 교반한 다음 10~30kV의 전압으로 전기방사하여 복합나노섬유를 수득하는 단계;

(d-2) 상기 (c-2)단계에서 수득된 복합나노섬유를 건조 및 열처리하는 단계;

(e-2) 상기 (d-2)단계에서 건조 및 열처리가 완료된 복합나노섬유를 염산(HCl)에 침지시킨 후 복합나노섬유의 표면에 잔존하는 염산을 제거 및 건조하는 단계; 및

(f-2) 상기 (e-2)단계에서 산 용액의 제거 및 건조가 완료된 복합나노섬유를 적어도 하나이상 적층시켜 80~100℃의 온도에서 1~2시간 동안 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 (e-2) 단계를 거친 복합나노섬유는 H_2TiO_3 를 포함하는 리튬흡착제의 제조방법.