

스피넬 형 망간산화물 흡착제의 합성과 해수 중에서의 리튬이온 흡착능

Synthesis of Spinel-Type Manganese Oxide Adsorbent and Their Li ion Adsorptivity in Sea Water

정강섭 · 이재천 · 정진기 · 김은진¹⁾ · 김양수²⁾

1. 서 론

해양자원으로서 해수에는 다양한 종류의 금속 및 비금속 원소들이 미량으로 용존되어 있지만 전체의 해수로부터 회수할 수 있는 원소들의 양은 실로 막대하다[1]. 현재 해수로부터 상업적으로 회수되고 있는 원소들은 Na, K, Mg, Br 화합물 등이 있으며 앞으로 회수 시 경제성이 비교적 높은 것으로 평가되고 있는 유용원소들로는 Rb, Sr, Li, I, Mo, U, V 등이 있는데 최근 들어 Li와 U의 회수에 대한 연구가 매우 활발하다[2,3]. Li은 핵융합 에너지 자원으로서 주목받고 있을 뿐만 아니라 최근에 휴대용 전자제품이 개발됨에 따라 배터리 재료로서 수요가 급증하고 있다. Li은 평균적으로 해수 1 l 에 170 μ g이 용존되어 있는데 세계전체의 해수량을 1.36 x 10²¹ l 로 추정하였을 때 가채량은 이론적으로 2.312x10¹¹ 톤에 달한다 [1]. 우리나라의 Li 소요량은 전량 수입에 의존하고 있는데 1999년에는 1,386톤을 수입하였으며 금액으로는 574만불 어치이다. 한편 1999년도의 리튬 이온전지 수입량은 2,567.7톤으로서 4.32억불이며 리튬 폴리머 축전지는 4.275톤으로서 320만불에 달하고 있다. 리튬 전지 중 리튬 가격을 15% 정도로 추정하면 리튬 수입액은 6천5백만불 정도로 추산된다. Li 육상자원의 세계 매장량이 200~900만 톤에 불과한 것을 고려할 때에 해수로부터 Li의 회수가 절대적이다. 해수 중에 존재하는 극미량의 리튬을 효과적으로 회수하기 위해서는 리튬 이온에 대한 높은 선택성과 흡, 탈착 성능이 우수한 고성능 흡착제의 개발이 관건이라 할 수 있다. 본 연구에서는 4가의 망간산화물과 수산화리튬 화합물을 기계적 혼합법과 산처리를 통한 이온체 형성방법을 적용시켜 스피넬 타입의 Li 이온체형 흡착제를 합성하였으며 이 때 열처리 온도, 이온체형 형성 시 산처리 횟수, 합성된 흡착제의 결정구조 확인, 흡착효율 등을 분석함으로써 흡착제 합성의 최적조건을 확립코자 하였다.

2. 실험

1) 스피넬 구조의 이온체형 망간산화물계 흡착제의 합성(Fig. 1)

스피넬 구조의 이온체형 망간산화물계 흡착제는 다음과 같은 과정으로 합성되었고 실험 전반에 사용된 시약은 모두 미국 Aldrich사의 고순도급 시약이었으며 물은 Milli-Q system(Millipore)을 이용해 만든 탈이온수(18 M Ω cm)이었다.

주요어: 스피넬형 망간산화물, 흡착제, 리튬이온

1) 한국지질자원연구원 자원활용연구부(ksc@kigam.re.kr)

2) 성균관대학교 기초과학연구소

① LiOH와 MnO₂의 몰비가 1:2가 되도록 LiOH 용액 500mL에 MnO₂을 넣고 5일간 교반시킨다.

② 여과 후 건조시켜 리튬을 함유한 망간산화물을 제조하고 이를 700℃에서 1시간 가열 처리하여 스피넬 구조의 LiMn₂O₄를 합성시킨다.

③ 합성된 생성물 1g을 0.1M HCl 500mL에 침강시키고 24시간 동안 서서히 교반시킨 후 상등액을 제거하여 리튬 이온을 침출시킨다.

④ 4번 항 조작을 7회 반복하여 리튬이온을 완전히 침출시킴으로써 해수 중의 리튬이온만을 선택적으로 흡착할 수 있는 이온체 타입의 흡착제를 합성한다.

2) 인공해수 시료

제조된 흡착제의 해수 중의 리튬에 대한 흡착특성을 정량적으로 정확히 분석하기 위해 천연해수 대신 인공적으로 합성한 인공해수를 사용하였으며 그 조성은 천연해수와 거의 유사한 Na 1.07x10⁴ mg/L, Mg 0.13x10⁴ mg/L, K 0.04x10⁴ mg/L, Ca 0.04x10⁴ mg/L, Cl 1.68x10⁴ mg/L, Li 0.2 mg/L 이었다.

3) 흡착제 합성 최적조건 설정 및 흡착실험

제 1)항에서 설정한 합성 최적조건을 얻기 위하여 합성 시 열처리 온도, 이온체형 형성 시 산처리 횟수, 합성된 흡착제의 결정구조 확인, 흡착효율 등을 조사하였다. 제조된 흡착제의 결정구조는 X-선 회절분석기(XRD, Philips Xpert-MPD coupled with a Cu-K α radiation tube)를 사용하였으며 리튬의 정량은 원자흡광분광기(AAS, Perkin Elmer 5100ZL)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 가열처리 온도 및 산처리 조건

리튬이온에 대한 높은 선택성을 띤 이온체형의 흡착제 제조를 위해서는 먼저 리튬을 함유한 이산화망간 화합물을 제조한 뒤 열처리함으로써 스피넬 구조의 LiMn₂O₄ 화합물을 합성하고 이를 산처리하여 리튬이온을 침출시킴으로써 리튬 이온반경에 해당하는 홀(hole)을 형성시켜 주어야 한다. LiMn₂O₄ 화합물의 스피넬 결정구조가 안정적으로 형성되기 위한 열처리 온도는 대략 700℃ 부근인 것으로 보고되고 있다(Fig. 2)[4].

본 실험에서는 리튬을 함유한 이산화망간 화합물에 대하여 400℃, 550℃, 700℃, 800℃에서 각각 1시간씩 열처리한 후 각각에 대해서 0.1M 염산처리를 통한 리튬이온의 침출 정도를 조사하였다. Fig. 3은 소정의 온도에서 제조된 각각의 LiMn₂O₄ 화합물 1g 씩을 0.1M 염산용액 500mL에 침강시키고 1회당 24시간 동안 서서히 교반시킨 후 상등액에 잔류하고 있는 리튬이온의 농도를 원자흡광분광기로 분석한 결과이다. 제조된 리튬-망간산화물들은 전반적으로 동일조건인 산처리에서 7회 정도면 리튬이온이 거의 다 침출되어 이온체가 형성되는 것으로 나타났다. 그러나 열처리 온도가 400℃, 550℃로 너무 낮은 경우는 LiMn₂O₄ 화합물의 스피넬 결정구조가 완전히 형성되지 못함으로 인하여 이온체 형성이 용이하지 못함을 알 수 있다. 결론적으로 본 실험에서는 리튬을 함유한 이산화망간 화합물을 700℃에서 1시간 열처리하여 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 화합물(Fig. 4)을 얻은 다음 이를 7회의 0.1M 염산처리를 통하여 안정적인 이온체형 리튬이온흡착제를 제조하였다.

2) 흡착특성

제조된 Mn 산화물계 리튬이온흡착제의 흡착특성을 알아보기 위하여 흡착제 50mg을 0.2mg/L의 리튬이온이 포함된 인공해수 2L에 침강시킨 후 7일간 서서히 교반시키면서 흡착반응이 일어나도록 한 다음 반응 후의 각 금속이온들에 대한 농도변화를 조사함으로써 리튬이온의 선택성 및 효율성을 조사하였다. Fig. 5는 열처리 온도에 따른 흡착제의 리튬이온에 대한 흡착효율을 나타내고 있는데 700°C에서 가장 높은 65%의 흡착효율을 나타내었다. Fig. 6은 700°C에서 열처리하여 제조한 흡착제를 이용하여 흡착실험한 결과를 보여주고 있다. 흡착제 50mg을 이용하여 2L 인공해수 중에 포함되어 있는 0.4mg 리튬이온(0.2mg/L) 중 0.26mg을 선택적으로 채취할 수 있음을 나타내고 있는데 이는 농도로 환산했을 경우 26,000배의 농축효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 망간산화물계 리튬이온 흡착제의 스피넬 결정형성의 최적조건은 700°C에서 1시간 동안 열처리하여 얻을 수 있었고 해수 중 리튬이온에 대한 높은 선택성과 흡착효율을 갖기 위한 이온체 형성은 0.1M 염산용액에서 리튬이온을 1회당 24시간씩 7회 교반, 침출시켜 냄으로써 얻었다.
2. 제조된 스피넬형 망간산화물계 리튬이온 흡착제는 65%의 흡착효율로써 해수 중에서 리튬을 선택적으로 흡착하여 26,000배의 농축효과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Andre Brin : "Les ressources minerales de l'eau de mer", *Annales des Mines*, No.11~12, pp. 83~90 (1982)
2. K. Ooi : "Technology on the Lithium Recovery from Seawater(I) Adsorbent for Lithium", *일본해수학회지*, 51권, 5호, pp. 285~288 (1997)
3. K. Saito and S. Furusaki : "Progress in Research on Uranium Recovery from Seawater", *일본해수학회지*, 51권, 5호, pp. 282~284 (1997)
4. T. Hirotsu, A. Fujii, K. Sakane, S. Katoh and K. Sugasaka : *Bull. Soc. Seawater Sci. Jpn.*, Vol. 35, pp. 16 (1981).

Mn 산화물계 이온체형 Li 이온 흡착제

● 흡착제 합성 및 흡착 실험

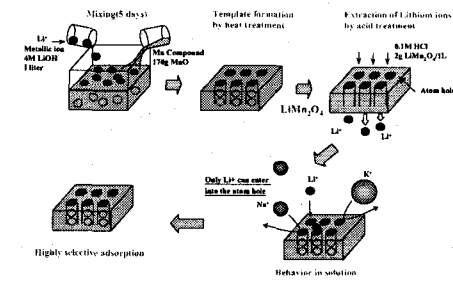


Fig. 1. Synthesis of ion-Sieve manganese oxide adsorbent.

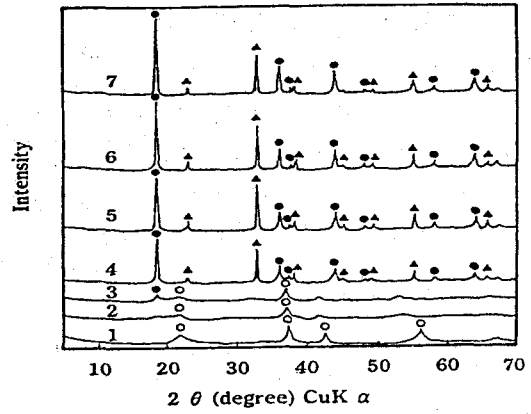


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the MnO₂(Li) heat-treated at various temperatures.
●: LiMn₂O₄, ▲: α-Mn₂O₃, ○: γ-MnO₂
1: 70°C, 2: 360°C, 3: 430°C, 4: 500°C, 5: 580°C, 6: 660°C, 7: 750°C

Mn 산화물계 이온체형 Li 이온 흡착제

● 이온체 형성을 위한 산처리 실험

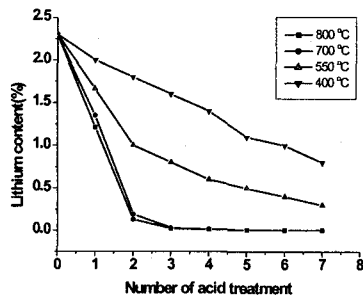


Fig. 3. Relation between number of acid treatment and lithium content.

Mn 산화물계 이온체형 Li 이온 흡착제

● 합성 흡착제의 XRD 패턴

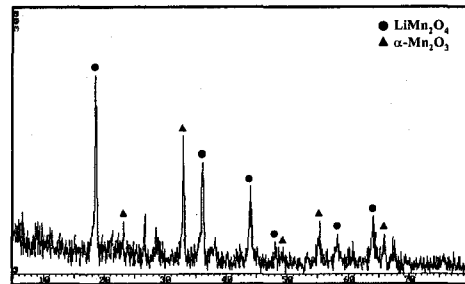


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the MnO₂(Li) heat-treated at 700°C for 1hr.

Mn 산화물계 이온체형 Li 이온 흡착제

● 합성 흡착제의 흡착 특성

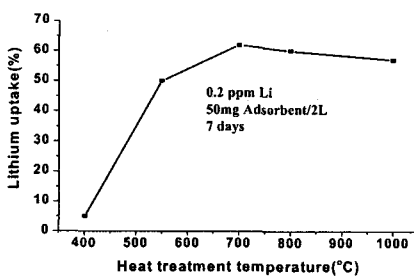


Fig. 5. Relation between heat treatment temperature and lithium uptake.

Mn 산화물계 이온체형 Li 이온 흡착제

● 합성 흡착제의 인공 해수에서 흡착 특성

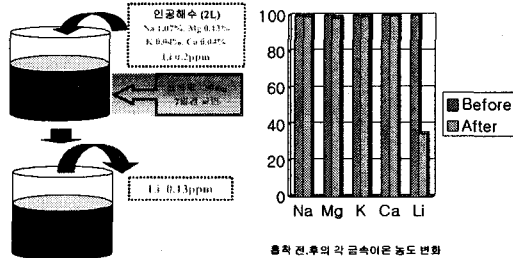


Fig. 6. High selectivity and adsorptivity of ion-sieve type manganese oxide adsorbent.