

## 습식혼합에 의한 리튬망간 산화물의 합성과 리튬이온 제거특성

유해나, 이동환<sup>†</sup>, 이민규\*

부경대학교 화학공학과  
608-739 부산광역시 남구 용당동 신선로 365  
<sup>†</sup>동의대학교 화학과  
614-714 부산광역시 부산진구 엄광로 176

(2013년 8월 2일 접수; 2013년 8월 28일 수정본 접수; 2013년 9월 25일 채택)

## Synthesis of Lithium Manganese Oxide by Wet Mixing and its Removal Characteristic of Lithium Ion

Hae-Na You, Dong-Hwan Lee<sup>†</sup>, and Min-Gyn Lee\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University  
365 Sinsun-ro, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea  
<sup>†</sup>Department of Chemistry, Dong Eui University  
176 Eomgwang-ro, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received for review August 2, 2013; Revision received August 28, 2013; Accepted September 25, 2013)

## 요 약

본 연구에서는 탄산리튬과 탄산망간을 사용하여 습식혼합방법으로 스피넬 리튬망간 산화물(LMO)을 합성하였다. 합성한 리튬망간 산화물의 물리적인 특성은 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)와 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사용하여 분석하였다. 회분식 실험을 통해 LMO의 리튬이온에 대한 흡착특성을 살펴보았다. Langmuir 흡착 등온식으로부터 구한 리튬의 최대흡착량은 27.21 mg/g였다. LMO는 뛰어난 리튬 이온체의 특성을 가지고 있었으며,  $Ca^{2+} < K^{+} < Na^{+} < Mg^{2+} < Li^{+}$  순서로 분배계수( $K_d$ )가 나타나 해수로부터 리튬을 회수하는데 용이할 것으로 사료된다.

**주제어** : 리튬망간 산화물, 흡착, 리튬, 습식혼합

**Abstract** : In this paper, the wet mixing method was introduced to prepare spinel lithium manganese oxide (LMO) with  $Li_2CO_3$  and  $MnCO_3$ . The physical properties of the resulting lithium manganese oxide were characterized by the XRD and SEM. The adsorption properties of LMO for  $Li^{+}$  were investigated by batch methods. The maximum adsorption capacity of lithium was calculated from Langmuir isotherm and found to be 27.25 mg/g. The LMO are found to have a remarkable lithium ion-sieve property with distribution coefficients ( $K_d$ ) in the order of  $Ca^{2+} < K^{+} < Na^{+} < Mg^{2+} < Li^{+}$ , which is promising in the lithium extraction from seawater.

**Keywords** : Lithium manganese oxide, Adsorption, Lithium, Wet mixing

## 1. 서 론

전 세계적으로 매장량이 극히 적은 희귀 금속중의 하나인 리튬은 2차 전지, 항공기용 경합금의 원료, 핵융합 발전용 연료 등 여러 분야에서 사용되면서 그 수요가 증가하고 있다. 전 세계 리튬의 육상매장량은 약 400만톤으로 알려져 있으며, 해수에는 약 2,300억톤의 리튬이 존재하는 것으로 알려져 있

다[1]. 그러나 앞으로 리튬의 사용량을 고려할 때 육상에 매장된 리튬의 양으로는 그 수요를 충족하는데 한계가 있다. 따라서 막대한 양의 리튬을 포함하고 있는 해수는 부족한 리튬의 수요를 공급해줄 주요 공급원이 될 것이다.

수중의 리튬을 회수하는 방안으로 미생물 농축[2], 용매추출[3], 흡착법[4], 멤브레인[5] 등을 이용하는 다양한 방법들이 연구되고 있다. Tsuruta[2]는 미생물을 이용한 생물농축 방법을 이용하여 리튬을 회수하는 연구를 행하였으며, Kim et al.[3]은 용매 추출을 이용하여 리튬을 회수하고자 하였다. 하지만 미생물을 이용한 생물농축 방법은 미생물의 배양조건을 조

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mglee@pknu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.4.446

절하는데 많은 주의가 필요하며, 용매 추출법은 많은 양의 유기 용매가 필요로 할 뿐만 아니라 유기 용매가 손실하게 되면 환경오염, 불쾌한 악취 및 화재의 원인이 되기도 한다[6]. 이에 반해 흡착공정은 공정이 간단하며 효율적이기 때문에 다양한 흡착제를 이용한 리튬이온의 흡착연구가 진행되고 있다. Seron et al.[4]은 흡착제로 활성탄을 사용한 경우에 리튬이온의 흡착능이 약 1 mg/g이었다고 하였으며, Navarrete et al.[7]은 제올라이트를 Na<sup>+</sup> type으로 치환하여 사용한 경우에 리튬이온의 흡착량이 3.2 mg/g이 되었다고 하였다. 또한 Navarrete et al.[8]은 이온교환수지 Amberlite IR 120을 흡착제로 사용한 경우에 리튬이온의 흡착량이 약 10.5 mg/g이었다고 보고하였다.

그러나 활성탄이나 이온교환수지를 흡착제로 사용하는 경우에는 리튬이온의 흡착량이 그다지 높지 않기 때문에 최근에는 리튬이온에 대한 높은 선택성과 흡착량을 가지는 리튬망간 산화물(Lithium manganese oxide, LMO)을 이용한 리튬이온의 흡착 연구가 주목을 받고 있다. Yoshizuka et al.[1]은 고체상의 산화망간니즈와 수산화리튬을 혼합하여 LMO를 합성하였으며 리튬이온의 흡착량은 10.4 mg/g이었다고 보고하였고, Chung et al.[9]과 Kim[10]은 고체상의 탄산망간과 탄산리튬을 혼합기로 혼합하여 합성한 LMO의 흡착량은 25 mg/g이 되었다고 하였다. 또한 Wang et al.[11]도 고체상의 탄산망간과 수산화리튬을 혼합하여 합성한 경우의 LMO의 흡착량이 23 mg/g이었다고 보고하였다. 그러나 이들 연구자들은 고체상 원료물질들을 불필이나 혼합기 등으로 건식으로 혼합하여 사용하였다. 그러나 고체상물질을 혼합하는 경우에는 균일한 혼합이 용이하지 않아 균일한 LMO를 얻기가 어렵다. 그러므로 원료물질을 불필이나 혼합기 등을 사용한 기계적 혼합방식보다는 액상에 고체상의 원료물질을 분산시켜 습식 혼합을 한다면 원료물질이 균일하게 혼합되어 LMO의 형성이 용이할 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 혼합을 용이하게 하기 위하여 탄산리튬과 탄산망간을 에탄올에 분산시켜 습식혼합을 한 후 소성하여 LMO를 합성하였다. 합성한 LMO를 흡착제로 사용하여 pH 영향, 흡착등온, 흡착 속도, 열역학적 해석 및 공존이온의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 흡착제의 합성

LMO의 합성은 탄산리튬(Samchun, EP)과 탄산망간(Samchun, EP)을 사용하여 행하였다. 탄산리튬과 탄산망간을 각각 1.67 mol과 1.33 mol을 취한 뒤 20 mL 에탄올을 용매로 사용하여 12 h 동안 습식혼합한 후 70 °C 건조기에서 12 h 건조한 뒤 전기로(Thermolyne, F-62700)에서 500 °C로 4 h 동안 소성하여 LMO를 합성하였다. 이를 0.5M HCl (Junsei, EP)을 이용하여 24 h 동안 처리한 후 증류수로 수차례 세척하고 85 °C 건조기(Kukje Scientific Instrument, SPC 135)에서 12 h 동안 건조한 후 이를 흡착제로 사용하였다.

산처리 전후에 대한 각 시료의 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, Rigaku, D/MAX2100H)를 사용하여 측정하였다. 흡착제의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Tescan, VEGA II LSU)을 사용하여 SEM 사진을 촬영하였다.

### 2.2. 실험방법

리튬이온 흡착 실험은 회분식으로 수행하였다. 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 리튬이온 용액 200 mL를 채우고 여기에 흡착제를 0.2 g을 투입하였다. 그 후 수평 진탕기(Johnsam., Js-Fs-2,500)를 사용하여 72 h 동안 교반하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5분간 원심 분리한 후 상등액을 취하여 분석에 사용하였다. 리튬이온의 농도는 이온 크로마토그래피(ion chromatography, IC, Dionex, DX-120)를 사용하여 분석하였다.

흡착제에 흡착된 리튬이온의 흡착량 q<sub>t</sub>(mg/g)은 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

여기서 q<sub>t</sub>는 시간 t에서 리튬이온의 흡착량(mg/g), C<sub>0</sub>는 리튬이온의 초기농도(mg/L), C<sub>t</sub>는 t시간 후의 리튬이온 농도(mg/L), V는 리튬이온 용액의 부피(L), W는 사용한 흡착제의 양(g)이다.

온도변화에 따른 리튬이온의 흡착 특성을 알아보기 위하여 진탕배양기(Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여 25 °C, 40 °C 및 55 °C에서 실험을 실시하였다. pH변화에 따른 영향을 알아보기 위해 0.1 N HCl과 NH<sub>3</sub> 용액을 이용하여 pH 5~10으로 조절하여 실험하였으며, 용액의 pH는 pH 미터(Orion, model 420A)를 사용하여 측정하였다.

해수에 존재하는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>들이 리튬이온의 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 분배계수(K<sub>d</sub>), 분리계수(α<sub>Me<sup>Li</sup></sub>), 그리고 농축계수(CF)를 아래와 같이 구하였다[12].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t)V}{C_t \times W} \quad (2)$$

$$\alpha_{Me}^{Li} = \frac{K_d(Li)}{K_d(Me)} \quad (3)$$

$$CF = \frac{q_e(M_e)}{C_0(M_e)} \quad (4)$$

여기서 M<sub>e</sub>는 각각의 금속이온을 의미하며, q<sub>e</sub>는 평형 흡착량(mg/g)이다.

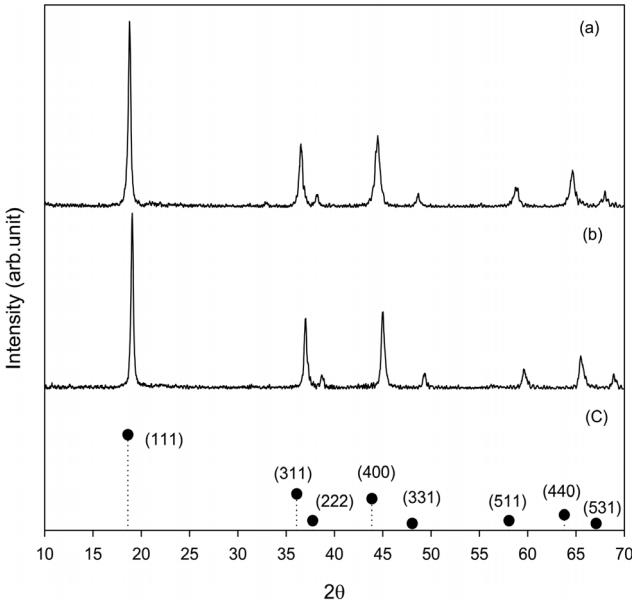


Figure 1. XRD patterns of LMO (a) after calcination, (b) after acid treatment, and (c) JCPDS card (# 35-782).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. LMO의 특성분석

Figure 1은 합성한 LMO의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. Figure 1(a)는 500 °C에서 소성하여 합성한 LMO의 XRD 측정 결과이다. 그림에서 보이듯이 2θ의 값은 18.78, 36.52 및 44.48에서 회절 피크가 관측되었으며, 각각의 회절 피크는 리튬이 4면체 위치를 차지하고, 8면체 위치에 망간이 존재하여 형성된 (111), (311) 및 (400)의 스피넬 결정면을 나타낸다[13]. Figure 1(b)는 소성한 LMO를 산처리한 시료를 XRD 측정 결과이다. 그림에서 보듯이 합성한 시료를 산처리하여 리튬이온을 용출한 후에도 산처리 전의 시료와 유사한 XRD 회절 피크를 보였다. Figure 1(c)는 스피넬 구조의 LMO의 JCPDS카드(# 35-782)를 나타낸 것으로, 산 처리 전과 후의 시료와 비교하였을 때, 주요 회절피크의 위치가 일치하였다. 이로 미루어보아 합성한 LMO를 산 처리 한 후에도 스피넬 구조는 유지되는 것으로 판단된다.

Figure 2는 합성한 LMO의 SEM 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯이 합성한 LMO는 크기가 약 2 μm 정도였다. Kim[10]은 탄산리튬과 탄산망간을 건식 혼합하여 합성한 경우에 약 4 μm 크기의 LMO가 얻어졌다고 하였다. Shi et al.[14]은 산화망간니즈와 수산화리튬을 원료로 하여 오토 클레이브로 210 °C에서 10 h 동안 처리하여 합성한 LMO의 크기는 0.1~0.3 μm이었다고 하였다. 이와 같이 원료 물질과 합성방법에 따라 LMO의 크기는 달라지는 것으로 사료된다. 한편, Kim[10]의 연구에서 건식 혼합하여 합성한 LMO의 입자크기 4 μm와 본 연구에서 습식혼합으로 합성한 LMO의 입자크기 2 μm를 비교하였을 때 습식혼합의 경우에 더 작은 입자가 얻어졌다. 이는 원료물질을 습식혼합함으로써 건식혼

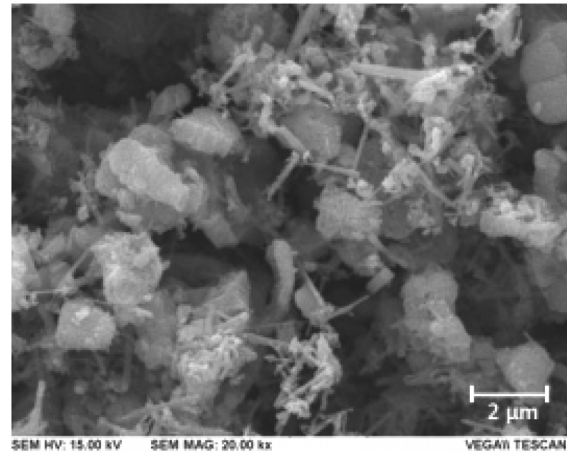


Figure 2. SEM of lithium manganese oxides synthesised.

합의 경우보다 혼합이 더 원활하게 이루어졌기 때문에 사료된다.

#### 3.2. pH의 영향

Figure 3은 pH 변화에 따른 용액의 pH 변화와 리튬이온의 흡착능을 살펴본 결과를 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 리튬이온의 흡착량은 조금씩 증가하다가 pH 10에서 18 mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다. Wang et al.[15]도 LMO를 이용한 흡착연구에서 pH가 증가함에 따라 리튬이온의 흡착이 잘 이루어지며, 특히 pH 10~12에서 리튬이온의 흡착이 흡착능이 가장 우수하였다고 하였다. 한편, 흡착 후 용액의 최종 pH는 초기 용액 pH보다 더 낮아졌는데, 이는 LMO내의 수소양이온이 용액내의 리튬이온과의 이온교환에 의해 수소양이온이 용액으로 배출되면서 용액의 pH가 감소하는 것으로 사료된다.

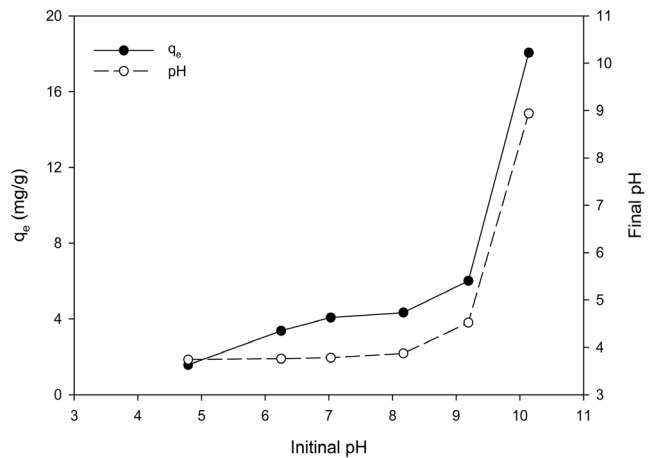
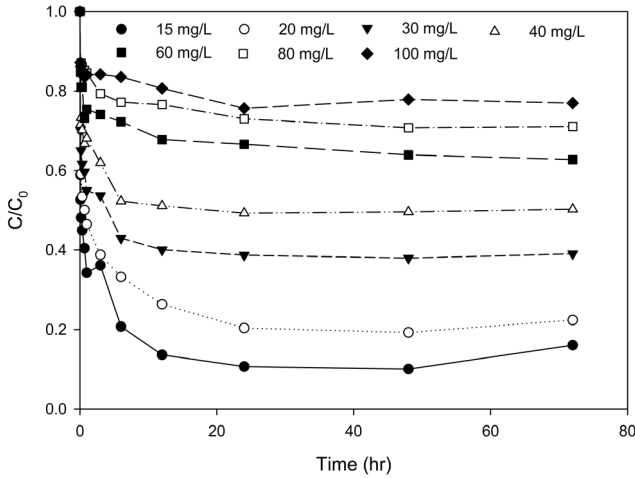


Figure 3. Comparison of adsorption capacity and solution pH according to pH change (Temperature = 25 °C, Adsorbent = 1 g/L, Li<sup>+</sup> concentration = 20 mg/L, Solution = 100 mL).



**Figure 4.** Variation of concentration as a function of time with initial lithium ion concentration (Temperature = 25 °C, Adsorbent = 1 g/L, Solution = 200 mL, pH = 10).

**3.3. 흡착시간에 따른 영향**

Figure 4는 초기 농도를 15~100 mg/L로 달리한 경우에 시간에 따른 리튬이온의 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 12 h까지는 농도가 급속히 감소하다가 이후 농도가 차츰 일정해 지면서 24 h에서 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 흡착의 초기 단계에는 흡착할 수 있는 흡착 점들이 많아 빠르게 흡착이 이루어지지만, 시간이 경과함에 따라 흡착점들이 포화하여 흡착이 평형에 도달하게 된 것으로 사료된다.

**3.4. 흡착 속도 모델**

리튬이온의 흡착에 대한 속도론적 해석을 위하여 Figure 4의 데이터를 이용하여 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 그 적합성을 비교하였다. 유사 1차 속도 모델식은 다음과 같이 정의된다[16].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g),  $k_1$ 은 유사 1차 속도상수(1/hr)이다.

유사 2차 속도 모델식은 다음과 같이 정의된다[16].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

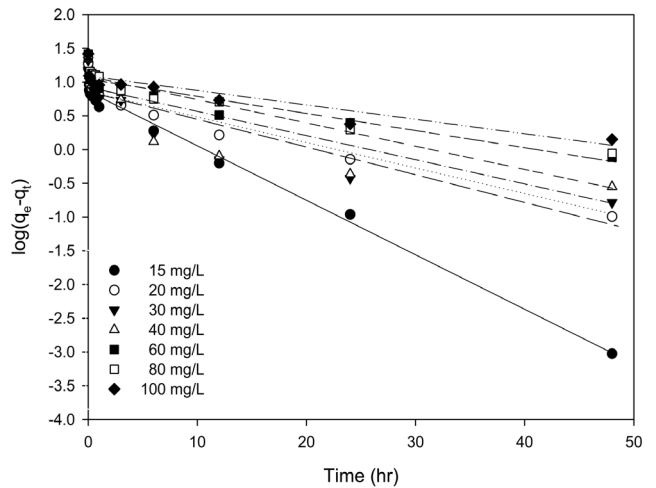
여기서  $k_2$ 은 유사 2차 속도 상수(g/mg·hr)이다.

검토된 흡착속도 모델식들을 평가하기 위하여 결정계수( $R^2$ ) 값과 오차함수인 마퀴트의 백분율표준편차( $\Delta q_e$ )를 사용하여 각각의 흡착 속도 모델식에 적용하였으며,  $\Delta q_e$  (%)는 다음과 같이 정의된다[16].

$$\Delta q_e (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{t,exp} - q_{t,cal})^2}{N-1}} \times 100 \quad (7)$$

여기서 N은 실험 데이터들의 수,  $q_{t,exp}$ 는 실험으로부터 구한 흡착량(mg/g),  $q_{t,cal}$ 는 계산하여 구한 흡착량(mg/g)이다.

Figure 4의 흡착 실험 자료를 식 (5)과 식 (6)에 적용한 자료를 각각 Figure 5와 6에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미



**Figure 5.** Pseudo-first-order kinetics for the adsorption of lithium ion.

**Table 1.** Kinetic data calculated for the adsorption of lithium ion

Concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model				Pseudo-second-order model			
		$k_1$ (1/hr)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$\Delta q_e$ (%)	$k_2$ (g/mg·hr)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$\Delta q_e$ (%)
15	15.83	0.1857	7.30	0.9877	84	0.1560	16.02	0.9997	30
20	17.97	0.0798	7.60	0.8854	91	0.0963	18.72	0.9996	34
30	20.75	0.0857	6.88	0.7535	93	0.1303	21.15	0.9998	27
40	21.50	0.0970	7.53	0.8190	93	0.1201	22.00	0.9999	23
60	24.08	0.0586	10.62	0.8510	92	0.0496	23.96	0.9983	41
80	25.39	0.0822	13.66	0.9569	86	0.0409	25.77	0.9984	39
100	26.20	0.0487	11.38	0.8327	93	0.0375	25.96	0.9971	47

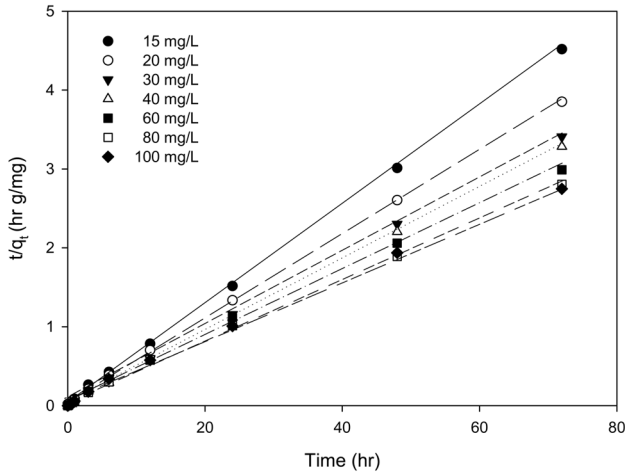


Figure 6. Pseudo-second-order kinetics for the adsorption of lithium ion.

터 값들을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 보면 유사 1차 속도 모델식의 경우는 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.7535~0.9569이나, 유사 2차 속도식의 경우는 결정계수가 0.9971~0.9999로 리튬이온의 흡착은 유사 2차 속도 모델식에 만족하였으며, Δq<sub>e</sub> (%)의 결과에서도 유사 2차 속도 모델식에 잘 만족하였다. 또한 유사 2차 속도식을 적용하여 계산된 흡착량을 살펴보면 농도가 증가함에 따라 증가하는데 이는 흡착 구동력인 농도차가 증가하기 때문으로 사료된다.

3.5. 흡착등온식

Langmuir 흡착 등온식은 다음과 같이 정의된다[16].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{8}$$

여기서 K<sub>L</sub>는 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 q<sub>m</sub>은 리튬이온의 최대 흡착량(mg/g)이다.

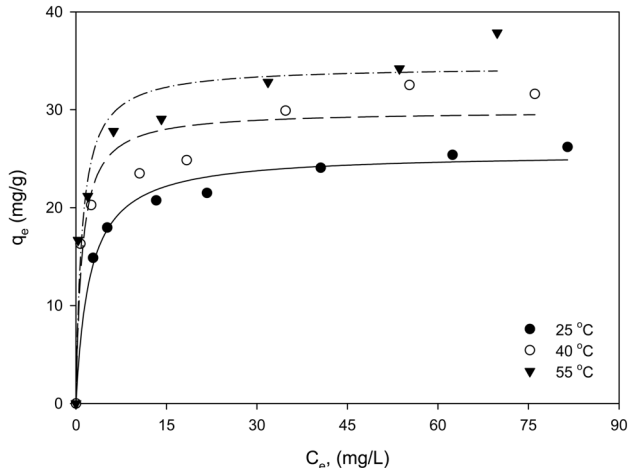


Figure 7. Adsorption isotherm of lithium ion for different temperatures.

Table 2. Parameters of Langmuir isotherm model

Temperature (°C)	K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>m</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
25	0.2582	27.21	0.9981
40	0.3829	30.40	0.9898
55	0.4377	35.04	0.9966

Figure 7은 온도를 25~55 °C로 달리하여 행한 흡착등온실험 결과를 식 (8)에 적용하여 나타낸 것이다. Langmuir 흡착 등온식으로부터 구한 파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 결정계수(R<sup>2</sup>)의 값이 0.9936~0.9898로 Langmuir 흡착등온식을 잘 만족하였으며, 최대 흡착량은 온도가 25~55 °C로 증가함에 따라 27.21~35.04 mg/g으로 증가하였다. Shi et al.[14]과 Zhang et al.[12]도 수열합성으로 합성한 LMO를 흡착제로 한 리튬이온의 흡착 연구에서 Langmuir 흡착 등온식에 잘 만족하였다고 하였다.

3.6. 열역학적 고찰

흡착반응에서 자유에너지(ΔG°), 엔탈피(ΔH°) 및 엔트로피(ΔS°)는 중요한 열역학적 매개변수이다. 자유에너지, ΔG°는 다음과 같이 정의된다[17].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \tag{9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \tag{10}$$

여기서 R은 기체 상수(8.314 J/mol·K), T는 절대 온도(K), 식 (9)을 식 (10)에 대입하면 아래와 같이 된다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{11}$$

Figure 8은 각각의 온도에서 구해진 Langmuir 상수를 식 (11)에 적용하여 lnK<sub>L</sub>과 1/T를 도시한 그림이다. 이 그림과 식 (10)로부터 구한 ΔG°, ΔH° 및 ΔS°를 Table 3에 나타내었다.

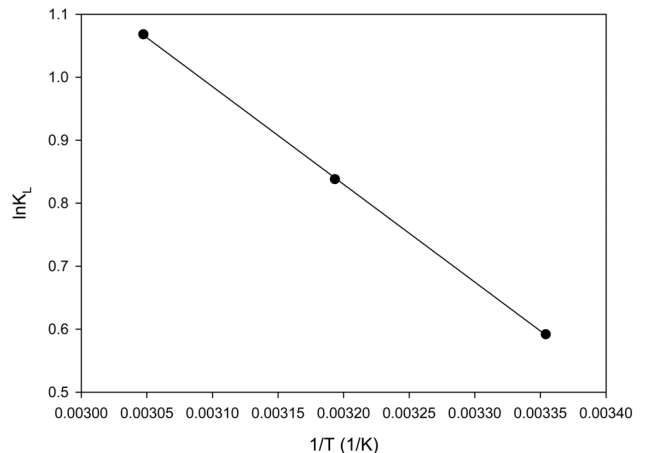


Figure 8. lnK<sub>L</sub> vs 1/T plot.

**Table 3.** Thermodynamic parameters for the lithium ion adsorption

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
		25 °C	40 °C	55 °C
14.42	53.58	-1.47	-2.57	-3.06

$\Delta G^\circ$ 의 값은 각각의 온도에서 모두 음의 값을 나타내었으며, 이는 흡착이 자발적인 반응이라는 것을 나타낸다.  $\Delta H^\circ$ 는 14.42 kJ/mol로 양의 값을 가지며, 이는 리튬이온이 LMO에 흡착하는 과정이 흡열반응임을 의미한다. 또한,  $\Delta S^\circ$ 가 53.58 J/mol로 양의 값을 가지며, 이는 흡착질과 흡착제의 경계면에서 불균일성이 증가한다는 것을 나타낸다[18].

### 3.7. 염의 영향

해수 내에 존재하는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 들이 리튬이온 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 성분의 농도를 각각 2.5 mmol/L로 하여 흡착 평형시간인 24 h 후의 흡착실험 결과를 Table 4에 나타내었다. 분배계수( $K_d$ )는 용액과 흡착제 내의 금속이온의 분배 정도를 나타내는 것으로  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 들의 분배계수는 0.019~0.157 L/g의 값을 나타내는데 비해서 리튬이온은 163.33 L/g으로 약 1000배 정도 높은 수치를 보이므로 리튬이온이 다른 이온들에 비해서 LMO 내에 더 많이 흡착됨을 의미한다. 또한 리튬이온을 기준으로 하여 다른 금속이온들과 분리계수( $\alpha_{Li/Me}^{Li}$ )의 값을 비교해보면 다른 금속이온들의 분리계수는 148~1,201로 높은 값을 보였다. 또한  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농축계수(CF)는 0.019~0.136 L/g인데 비하여 리튬이온은 0.994 L/g로 7배 이상 높은 값을 가졌다. 따라서 용액 내에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 들이 공존하는 경우에도 리튬이온의 흡착에 다른 금속이온들이 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 그러므로 합성한 LMO는 잔존하는 염이 많은 해수에서도 리튬이온만을 선택적으로 흡착할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결론

습식혼합에 의해서 LMO를 합성하였으며, XRD 분석을 통해 스피넬 구조의 LMO 회절 피크를 확인할 수 있었다. SEM 분석을 통하여 LMO 입자가 2  $\mu\text{m}$  크기로 형성됨을 확인하였다. 흡착속도는 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. LMO의 흡착은 Lanmguir 흡착 등온식과 잘 일치하였으며, 최대 흡착

량은 27.25 mg/g으로 계산되어졌다. 리튬이온의 흡착에서  $\Delta H^\circ$ 는 14.42 kJ/mol로 양의 값을 가지므로 리튬이온이 LMO에 흡착하는 과정이 흡열 반응이며,  $\Delta G^\circ$ 는 -1.47~3.06 kJ/mol로 흡착반응이 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 용액의 pH가 10 이상일 때 높은 흡착능을 나타내었으나, pH가 감소함에 따라 흡착능은 감소하였다. 공존 이온의 영향에서  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 의  $K_d$ 는 0.019~0.157 L/g의 값을 나타내는데 비해서 리튬이온은 163.33 L/g으로 약 1,000배 정도의 높은 값을 나타내어 리튬이온이 선택적으로 잘 흡착하는 것을 확인하였다.

## 참고문헌

1. Yoshizuka, K., Fukui, K., and Inouek, A., "Selective Recovery of Lithium from Seawater Using a Novel  $\text{MnO}_2$  Type Adsorbent," *Ars Separatoria Acta*, **1**, 79-86 (2002).
2. Tsuruta, T., "Removal and Recovery of Lithium Using Various Microorganisms," *J. Biosci. Bioeng.*, **100**, 562-566 (2005).
3. Kim, Y. S., In, G., and Choi, J. M., "Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in The Presence of Trioctylphosphine Oxide," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**, 1495-1500 (2003).
4. Seron, A., Benaddi, H., Beguin, F., Frackowiak, E., Bretelle, J. L., Thiry, M. C., Bandosz, T. J., Jagiello, J., and Schwarz, J. A., "Sorption and Desorption of Lithium Ions from Activated Carbons," *Carbon*, **34**, 481-487 (1996).
5. Welna, D. T., Stone, D. A., and Allcock, H. R., "Lithium-ion Conductive Polymers as Prospective Membranes for lithium Seawater Batteries," *Chem. Mater.*, **18**, 4486-4492 (2006).
6. Kobayashi, T., Yoshimoto, M., and Nakao, K., "Preparation and Characterization of Immobilized Chelate Extractant inPVA Gel Beads for an Efficient Recovery of Copper (II) in Aqueous Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11652-11660 (2010).
7. Navarrete, C. R., Navarrete, G. A., Valenzuela, C. C., López González, J. D., and García-Rodríguez, A., "Lithium Adsorption by Acid and Sodium Amberlite," *J. Colloid Interf. Sci.*, **264**, 60-66 (2003).
8. Navarrete, C. R., Navarrete, G. A., Valenzuela, C. C., López-González, J. D., and García-Rodríguez, A., "Study of Lithium Ion Exchange by Two Synthetic Zeolites: Kinetics and Equilibrium," *J. Colloid Interface Sci.*, **306**, 345-353 (2007).

**Table 4.** Adsorption selectivity of lithium ion

	Ionic radius (Å)	$C_o$ (mmol/L)	$C_i$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g)	$K_d$ (L/g)	$\alpha_{Li/Me}^{Li}$	CF (L/g)
$\text{Li}^+$	0.76	2.176	0.013	2.163	163.33	1.00	0.994
$\text{Na}^+$	1.02	2.189	2.038	0.150	0.074	316.10	0.069
$\text{K}^+$	1.38	2.669	2.603	0.066	0.025	918.37	0.004
$\text{Mg}^{2+}$	0.72	2.289	1.978	0.311	0.157	148.53	0.136
$\text{Ca}^{2+}$	0.99	2.059	2.020	0.039	0.019	1201.07	0.019

9. Chung, K. S., Lee, J. C., Jeong, J. K., Kim, E. J., and Kin, Y. S., "Recovery of Lithium from Seawater Using Ion-Exchange type Manganese Oxide Adsorbent," *J. KSME*, **40**, 402-408 (2003).
10. Kim, M. A., "Preparation of Ion-exchange Type Manganese Oxide Adsorbents and their Lithium Adsorption Properties in Seawater," M. S. Dissertation, University of Yonsei, Seoul, 2006.
11. Wang, L., Ma, W., Liu, R., Hai, Y. L., and Meng, C. G., "Correlation Between  $\text{Li}^+$  Adsorption Capacity and The Preparation Conditions of Spinel Lithium Manganese Precursor," *Solid State Ion.*, **177**, 1421-1428 (2006).
12. Zhang, Q. H., Sun, S., Li, S., Jiang, H., and Yu, J. G., "Adsorption of Lithium Ions on Novel Nanocrystal  $\text{MnO}_2$ ," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 4869-4874 (2007).
13. Subramania, A., Angayarkanni, N., and Vasudevan, T., "Effect of PVA with Various Combustion Fuels in Sol-gel Thermolysis Process for The Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanoparticles for Li-ion Batteries," *Mater. Chem. Phys.*, **102**, 19-23 (2007).
14. Shi, X., Zhou, D., Zhang, Z., Yu, L., Xu, H., Chen, B., and Yang, X., "Synthesis and Properties of  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  and Its Adsorption Application," *Hydrometallurgy*, **110**, 99-106 (2011).
15. Wang, L., Meng, C. G., and Ma, W., "Study on  $\text{Li}^+$  Uptake by Lithium Ion-sieve via The pH Technique," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **334**, 34-39 (2009).
16. Lee, M. G., Kam, S. K., and Suh, K. H., "Adsorption Of Non-degradable Eosin Y by Activated Carbon," *J. Environ. Sci.*, **21**, 623-631 (2012).
17. Liu. Y., "Some Consideration on The Langmuir Isotherm Equation," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **274**, 34-36 (2006).
18. Sekar, M., Sakthi, V., and Rengaraj, S., "Kinetics and Equilibrium Adsorption Study of Lead (II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell," *J. Colloid Interface Sci.*, **279**, 307-313 (2004).