

## 마그네슘 및 아연 置換型 망간 酸化物 吸着劑의 合成 및 海水로부터 리튬의 吸着特性

金美愛<sup>1)</sup> · 李在天<sup>1)\*</sup> · 丁康燮<sup>1)</sup> · 金珉奭<sup>1)</sup> · 金銀鎮<sup>1)</sup>

### Synthesis of Mg and Zn Substituted Manganese Oxide Adsorbents and Their Lithium Adsorption Properties in Seawater

Mi-Ae Kim<sup>1)</sup>, Jae-chun Lee<sup>1)\*</sup>, Kang-Sup Chung<sup>1)</sup>, Min-Seuk Kim<sup>1)</sup> and Eun-Jin Kim<sup>1)</sup>

**Abstract :** Ion-exchange type manganese oxide adsorbents for the selective adsorption of Li from seawater were prepared and their properties examined.  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (Me=Mg, Zn) precursors in which part of Mn was substituted by Mg or Zn were synthesized by the solid-state reaction. The adsorbents,  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , were fabricated by acid treatment. The optimum acid treatment was obtained at hydrochloric acid concentration of 0.5M and 0.3M for  $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  precursors, respectively. The optimum number of acid treatments were 3 times in both cases. The adsorption of Li by  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  adsorbents followed the Freundlich equation and the maximum adsorption of Li in artificial seawater was 30.3 mg/g and 33.1 mg/g, respectively. The adsorption efficiency of Li by  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  adsorbents in artificial seawater which Li concentration was adjusted to 0.2 mg/L was high as 88% and 89%.

**Key words :** Lithium manganese oxide adsorbent, Seawater, Lithium, Adsorption

**요 약 :** 해수에서 리튬에 대한 선택적인 흡착특성을 나타내는 이온교환형 망간산화물계 흡착제의 제조와 이의 흡착특성을 조사하였다. 고상반응을 이용하여 망간의 일부가 마그네슘 또는 아연으로 치환된  $\text{LiMe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (Me=Mg, Zn) 전구체를 합성하였으며 산처리를 통하여  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  흡착제를 제조하였다. 최적 산처리 조건은  $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체의 경우 염산용액농도 0.5M, 산처리 횟수 3회 이었으며  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체에 대해서는 염산농도 0.3M, 산처리 횟수 3회 이었다.  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  흡착제에 의한 리튬의 흡착은 Freundlich 식을 만족하였으며 인공해수로부터 리튬의 최대 흡착량은 각각 30.3 mg/g과 33.1 mg/g이었다. 리튬의 농도가 0.2 mg/L로 조절된 인공해수로부터  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  및  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  흡착제에 의한 리튬의 흡착효율은 각각 88%와 89%로서 리튬에 대한 높은 흡착능을 나타내었다.

**주요어 :** 리튬망간산화물, 해수, 리튬, 흡착

## 서 론

리튬(Li)은 알루미늄 제련, 세라믹과 유리, 운할유 그리고 합성고무 등 다양한 산업분야에서 정광 또는 화합물의 형태로 사용되고 있다. 최근 들어 휴대폰, 노트북 PC, 비디오 카메라 등의 휴대용 전자제품의 보급이 증

가함에 따라 이들의 전원으로 사용되고 있는 리튬배터리의 원료물질로서 리튬의 수요도 증가하고 있다. 또한 전기자동차의 전원으로로서 리튬배터리의 채택이 실현된다면 리튬의 수요는 폭발적으로 늘어날 것이다(Consiglio, 1978).

리튬관련 소재의 원료물질로 가장 널리 사용되고 있는 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )은 brine(소금물) 또는 광물자원에서 회수된다(Schreck, 1961; Rykken, 1976; Gabra and Torma, 1977; Averill and Olson, 1978; Evans, 1978; Pouchak, 1980; Epstein *et al.*, 1981; Coad, 1984). 광물자원에서부터 탄산리튬의 제조는 에너지 다소비형 화학공정을 수반하고 있기 때문에 brine에 대한 의존도가 한층 심화되고 있으며, 유일하게 중국이 리티아휘석(Spodumene,

2005년 4월 27일 접수, 2005년 7월 11일 채택

1) 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

\*Corresponding Author(이재천)

E-mail: jcleee@kigam.re.kr

Address: Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM), Minerals & Materials Processing Division, 30 Gaegong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea 305-350

LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)을 사용하여 탄산리튬을 생산하는 것으로 알려져 있다(Ober, 2003). 한편 상업적으로 활용되고 있는 brine과 광물자원 이외에 리튬이 미량으로 함유되어 있는 지열수 및 해수로부터 리튬을 회수하는 연구들이 보고 되고 있다(Yanagase *et al.*, 1983; Ooi *et al.*, 1989). 해수에 용존되어 있는 리튬의 양은 170 μg/l에 불과하지만 Driscoll 등은 해수자원의 무한성을 고려할 때 리튬 회수는 경제성이 높은 것으로 보고하였다(Driscoll and Best, 1982).

해수로부터 리튬을 회수하는 방법으로는 흡착법이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다(Ooi *et al.*, 1986; 정강섭 등, 2003). 따라서 다양한 성분들이 용존하는 해수로부터 극미량의 리튬을 회수하기 위하여 선택성과 흡착능이 뛰어난 흡착제의 개발이 관건이다. 지금까지 개발된 리튬 흡착제로는 알루미늄화합물형, 복합안티몬(Sb)산형, 층상화합물형, 이온채산화물형 등이 있는데, 이 중에서 이온채형 망간(Mn)산화물계와 안티몬산화물계의 흡착 성능이 가장 우수한 것으로 알려져 있다(Miyai *et al.*, 1992; Abe *et al.*, 1989). 스피넬 구조를 가지는 이온채형 망간산화물 흡착제는 리튬에 대한 선택성, 흡착속도 및 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 유해원소를 함유하고 있지 않고 해수 중에서 안정하기 때문에 실용화에 가장 근접해 있는 흡착제로 평가되고 있다.

스피넬 구조의 망간산화물 흡착제는 리튬망간산화물을 합성한 뒤 이를 산처리하여 리튬을 추출, 제거함으로써 얻어진다. 스피넬 구조를 가지는 리튬망간산화물은 Li<sub>n</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (1 ≤ n ≤ 1.33, 0 ≤ x ≤ 0.33, n ≤ 1+x) 형태로 나타낼 수 있다(Feng *et al.*, 1992). 대표적인 것으로서 (Li)[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>와 (Li)[Li<sub>0.33</sub>Mn<sub>1.67</sub>]O<sub>4</sub>를 들 수 있는데 여기서 ( )와 [ ]는 각각 스피넬 구조 내에서 8a 사면체 자리와 16d 팔면체 자리를 나타낸다. 산처리를 이용하여 리튬망간산화물의 스피넬 구조를 유지하면서 리튬을 용출시키면 리튬이 차지하고 있던 사면체 자리에 원자구멍(atom-hole)이 생기게 된다(Chitrakar, 2000). 이 원자구멍은 용액 내에서 이온반경이 가장 작은 리튬이온만 4면체 자리의 원자구멍에 들어갈 수 있게 하고 다른 원소의 이온들은 들어갈 수 없도록 함으로써 리튬에 대한 선택적 흡착 특성을 갖도록 한다(김양수 등, 2002).

망간산화물 흡착제의 리튬에 대한 흡착성능을 향상시키기 위해서 망간산화물 내의 리튬 흡착자리를 증가시켜야 한다. Feng 등은 액상반응을 이용하여 스피넬 구조를 가지는 산화환원형 흡착제인 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 망간의 일부를 마그네슘(Mg) 또는 아연(Zn)으로 치환하여 리튬에 대한 흡착능을 향상시키는 연구를 수행하였다(Feng *et al.*, 1993; Feng *et al.*, 1995). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 망간자리의 1/4

를 2가의 산화수를 가지는 마그네슘 또는 아연으로 치환하여 각각 LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 및 LiZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>로 변환시킴으로서 망간산화물 흡착제의 이온교환성이 증가하고, 결과적으로 흡착능이 향상된다.

본 연구에서는 고상반응법으로 마그네슘 또는 아연 치환형 망간산화물 흡착제, LiMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (Me=Mg, Zn)를 제조하고 특성을 평가하는 기초연구를 수행하였다. 고상반응을 이용하여 스피넬 구조를 갖는 마그네슘 및 아연 치환형 리튬망간산화물 전구체를 합성하였으며, 이의 산처리를 통하여 이온채형 망간산화물 흡착제를 제조하는 실험을 수행하였다. 스피넬 구조의 치환형 리튬망간산화물 형성에 대한 합성온도의 영향을 검토하였으며 산처리 공정에서 산농도 및 처리횟수에 따른 리튬의 용출을 조사하였다. 그리고 제조한 치환형 망간산화물 흡착제를 사용하여 리튬의 흡착실험을 실시하였으며 인공 해수에서 리튬의 선택적 흡착실험도 수행하였다.

## 실 험

### 실험재료

흡착제 제조를 위하여 Aldrich사의 시약급 탄산망간(MnCO<sub>3</sub>), 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 초산마그네슘[(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mg · 4H<sub>2</sub>O], 초산아연[(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn · 4H<sub>2</sub>O]을 출발물질로 사용하였다. 흡착제 전구체로부터 리튬의 용출에 사용한 염산은 전자급 시약(동우화인켄주식회사)이었으며 기타 실험에 사용한 모든 시약은 Aldrich사의 고순도급 시약이었다. 실험에 사용한 초순수(18MΩ cm)는 Milli-Q system (Millipore 사)을 이용하여 제조하였다.

### 망간산화물계 흡착제의 합성 및 특성평가

고상반응을 이용하여 LiMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (Me=Mg, Zn) 전구체를 합성하였다. 먼저 탄산망간, 탄산리튬, 초산마그네슘 또는 초산아연을 탄산망간 : 탄산리튬 : 초산마그네슘(초산아연) = 1.5 : 0.5 : 0.5(0.5)의 몰비로 칭량하고 혼합기에서 20분간 혼합한 다음, 300~600℃에서 4시간 동안 열처리하여 전구체를 합성하였다. 이와 같이 합성한 전구체로부터 산처리에 의하여 리튬을 제거하고 흡착제를 제조하였다. 산처리는 전구체 분말 1g을 농도가 조절된 500ml의 염산용액에 넣고 1회당 24시간 동안 실시하였으며 상등액을 분석하여 리튬의 제거율을 측정하였다. 산처리 후 전구체를 여과하여 세척하고 건조한 뒤 리튬의 흡착제로 사용하였다. 합성한 전구체 중 망간, 리튬, 마그네슘 및 아연의 조성은 전구체를 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 혼합용액에 완전히 용해한 후 원자흡광분석기(AAS, Perkin Elmer 5100ZL)와 유도결합플

라즈마원자방출분광기(ICP-AES, Jobin Yvon JY 38plus)로 분석하여 구하였다. 흡착제의 유효산소는 표준옥살산법으로 측정하였으며 이로부터 망간의 평균산화수( $Z_{Mn}$ ) 값을 얻었다(JIS, 1969). 전구체와 흡착제의 상 변화 연구를 위한 X-선 분석(Philips Xpert-MPD coupled with a Cu-K $\alpha$  radiation tube)과 비표면적과 기공체적 측정을 위한 BET 분석(Micromatrix, ASAT 2400)을 수행하였다.

**인공해수로부터 리튬이온의 흡착실험**

흡착실험은 인공해수를 사용하여 수행하였다. 실험에 사용된 인공해수의 주요성분별 농도는 천연해수와 거의 유사한 나트륨(Na)  $1.05 \times 10^4$  mg/L, 마그네슘(Mg)  $1.35 \times 10^3$  mg/L, 칼륨(K)  $3.8 \times 10^2$  mg/L, 칼슘(Ca)  $4 \times 10^2$  mg/L, 염소(Cl)  $1.9 \times 10^4$  mg/L이었다. 리튬의 농도는 0.2 mg/L로 조절하였으며 pH는 8.01이었다. 리튬이온에 대한 흡착 특성을 조사하기 위하여 일정량의 흡착제를 인공해수 3L에 장입하고 25°C에서 4일 동안 흡착반응을 시켰다(정강섭 등, 2003). 흡착반응의 종료 후 상등액을 분석하여 리튬이온의 흡착효율을 구하였다. 극미량의 리튬은 유도결합플라즈마질량분석기(ICP/MS, Perkin Elmer DRC II)로 측정하였다.

**실험결과 및 고찰**

**마그네슘 및 아연 치환형 망간산화물 흡착제의 제조**

스피넬 구조의 산화환원형 흡착제인  $LiMn^{III}Mn^{IV}O_4$ 에서 망간자리의 1/4를 2가의 산화수를 가지는 마그네슘 또는 아연으로 치환하여 각각 (Li)[ $Mg_{0.5}Mn^{IV}_{1.5}$ ]O $_4$  및 (Li $_{0.5}Zn_{0.5}$ )[ $Li_{0.5}Mn^{IV}_{1.5}$ ]O $_4$ 의 스피넬 구조를 갖는 이온교환형 흡착제로 변환시킴으로써 망간산화물 흡착제의 이온교환성이 증가하고, 결과적으로 흡착능이 향상된다.

Fig. 1과 2는 각각 고상반응을 이용하여 300~600°C에서 4시간 동안 열처리하여 합성한  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  및  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체의 X-선 회절무늬를 나타낸 그림이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 300~400°C에서는 주로 탄산리튬과 산화망간이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도를 500°C 이상으로 증가함에 따라 미반응 탄산리튬과 산화망간은 더 이상 존재하지 않았으며 뚜렷한 스피넬 상들만 관찰되었다.  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 500°C 이상에서 스피넬 구조의  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  상이 뚜렷이 생성되었지만 미반응 산화아연이 약간씩 존재하였다. 표준옥살산법을 이용하여 600°C에서 합성한 마그네슘 치환형 리튬망간산화물과 아연 치환형 리튬망간산화물 전구체들의 유효산소를 측정

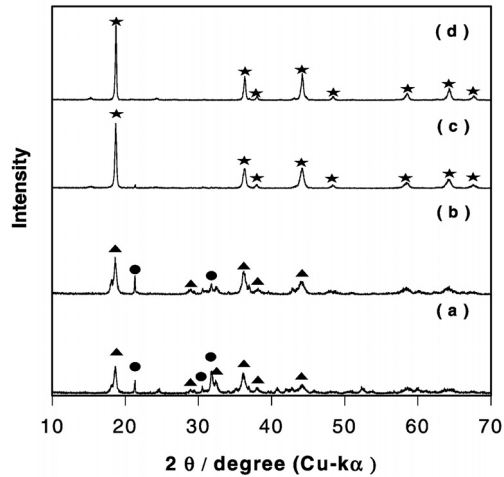


Fig. 1. XRD patterns of  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  precursors synthesized by solid-phase reaction at different temperatures for 4hrs. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C. (●:  $Li_2CO_3$ , ▲:  $Mn_2O_4$ , ★: Spinel phase)

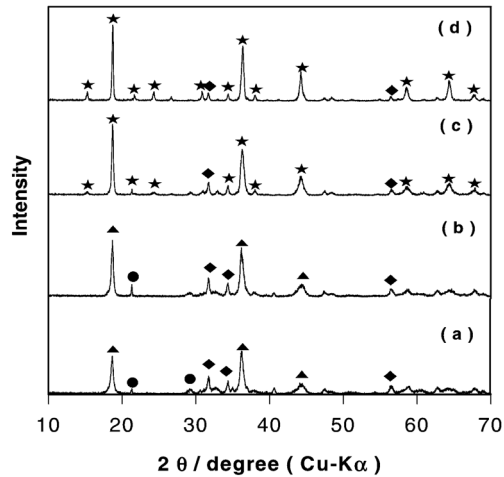


Fig. 2. XRD patterns of  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  precursors synthesized by solid-phase reaction at different temperatures for 4hrs. (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C. (●:  $Li_2CO_3$ , ▲:  $Mn_2O_4$ , ◆: ZnO, ★: Spinel phase)

하였으며 이로부터 계산한 망간의 평균산화수( $Z_{Mn}$ )는 각각 4.01과 3.99로서 화학식은 (Li)[ $Mg_{0.51}Mn_{1.49}$ ]O $_4$  및 (Li $_{0.5}Zn_{0.54}$ )[ $Li_{0.5}Mn_{1.48}$ ]O $_4$ 임을 확인하였다.

합성한  $LiMe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (Me=Mg, Zn) 전구체를 리튬 흡착제로 사용하기 위하여 먼저 전구체로부터 리튬을 추출하여야 하며 리튬의 추출반응에 의하여 형성된 (H)

[ $Me_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ]는 H와 이온교환반응에 의하여 리튬을 흡착하게 된다. Fig. 3과 4는 600℃에서 합성한  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 로부터 리튬을 추출하기 위하여 산처리하였을 때 염산 농도와 산처리 횟수에 따른 리튬의 추출율을 나타낸 실험결과이다. 염산농도가 증가함에 따라 리튬의 추출율은 증가하였다. 또한 산처리 횟수가 증가함에 따라 리튬의 추출율이 증가하였으나 3회 이상에서는 거의 일정하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체를 0.1M 염산용액으로 3회 산처리 하였을 때 리튬과 망간의 추출율은 각각 87%와 3.5%이었다. 그리고 1.0M 염산용액으로 3회 산처리 함에 따라 전구체에 함유되어 있는 리튬이 97% 이상 추출되었으나 망간도 약 7.5% 정도 추출되었다. 전구체의 산처리 시 보다 많은 흡착자리를 제공하기 위하여 리튬의 완전한 추출이 요구되지만 동시에 스피넬 구조의 주요성분인 망간의 추출을

은 억제되어야 한다. 따라서  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체의 경우 리튬의 추출율이 95% 이상이면서 망간의 추출율이 5% 미만을 나타내는 0.5M 염산용액에 의한 3회 산처리를 최적 산처리 조건으로 설정하였다.

Fig. 4는  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체의 산처리 결과를 나타낸 그림이다. 염산농도가 0.3M 이상일 때 리튬의 추출에 대한 산농도의 영향은 거의 없었다. 또한 산처리 횟수의 영향도 2회 이상에서는 거의 없었다. Mn의 일부를 치환하기 위하여 첨가된 아연의 추출율은 본 실험조건에서 65~90%의 추출율을 나타내었으며 이것은 Fig. 3에서 나타난 마그네슘의 추출율 보다 높은 것이다. 스피넬 구조가 화학적으로 안정함에도 불구하고 아연의 추출율이 높은 것은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 아연이 스피넬 구조를 갖는  $LiZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  전구체의외도 산화아연(ZnO)

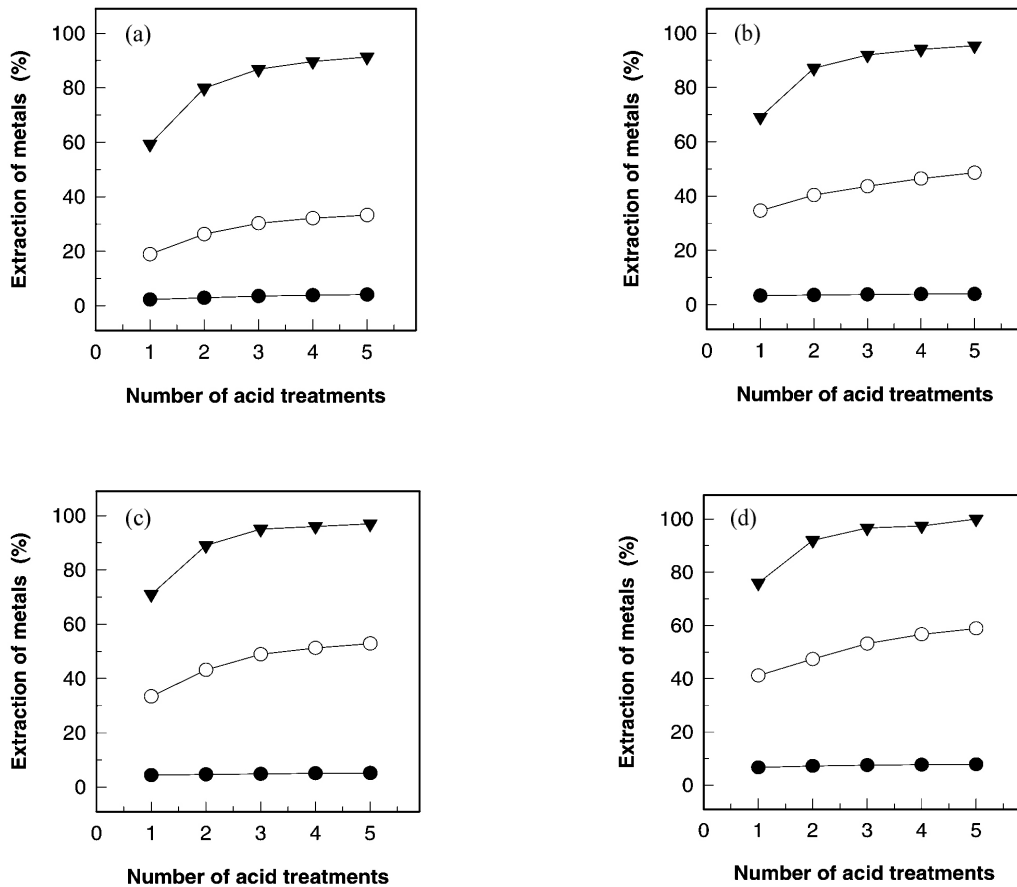


Fig. 3. Effect of HCl concentration and the number of acid treatments on the extraction of metals from  $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  precursors at 25℃. (▲) 0.1M HCl, (▲) 0.3M HCl, (▲) 0.5M HCl, (▲) 1.0M HCl. (▼: Li, ○: Mg, ●: Mn)

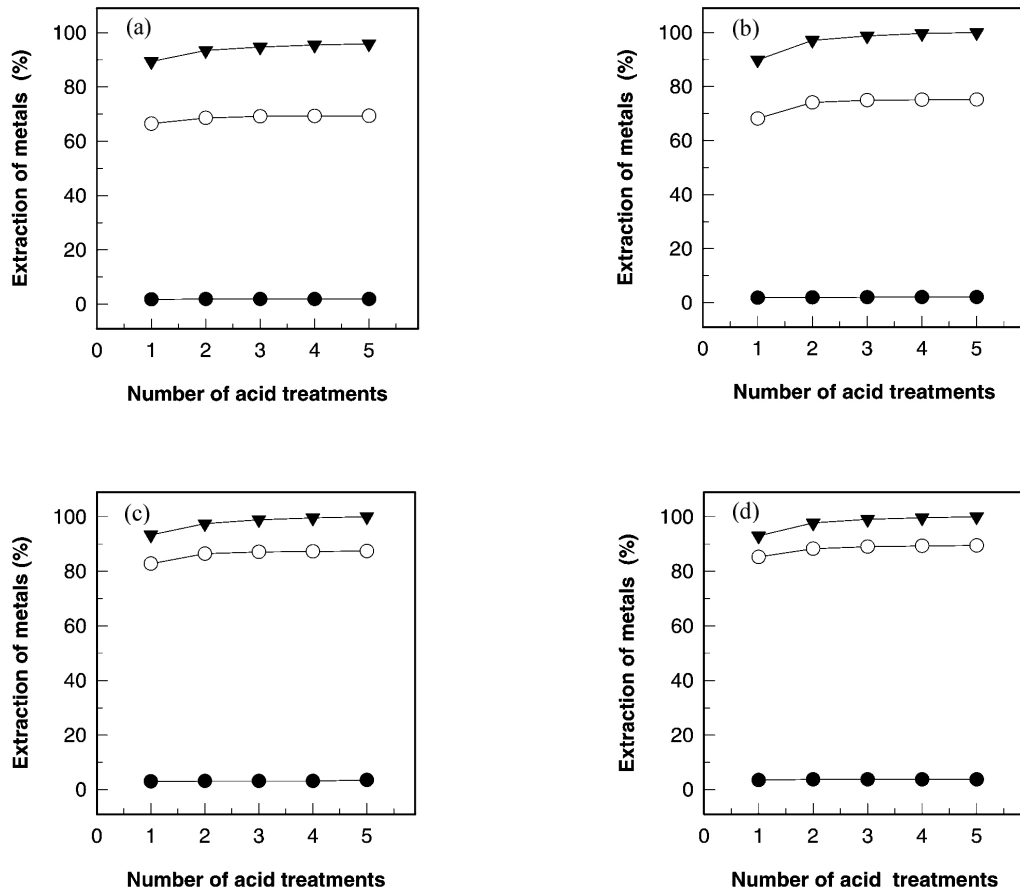


Fig. 4. Effect of HCl concentration and the number of acid treatments on the extraction of metals from  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  precursors at 25°C. (a) 0.1M HCl, (b) 0.3M HCl, (c) 0.5M HCl, (d) 1.0M HCl. (▼: Li, ○: Zn, ●: Mn)

으로 존재하는 아연이 추출되었기 때문으로 생각된다. 한편 망간의 추출율은 모든 실험조건에서 4% 이하로 낮았다.  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체로부터 리튬을 추출하여 흡착제로 변환하기 위한 최적 산처리 조건은 염산농도 0.3M, 산처리 횟수 3회 이었으며 이때 리튬과 망간의 추출율은 각각 99%와 2.0%이었다.

Fig. 5는 600°C에서 합성한  $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체로부터 리튬을 추출하는 산처리 후 얻어진  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  흡착제의 X-선 회절 무늬를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 전구체의 산처리 후에도 스피넬 구조가 파괴되지 않고 잘 유지되고 있다. 그리고  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체의 경우 산처리 후 산화아연의 회절피크는 사라지고 스피넬 구조만 나타났으며 이것은 높은 아연 추출율을 보여주는 Fig. 4

의 산처리 실험결과와 잘 일치한다. 그리고 산처리에 의하여 전구체로부터 리튬이 추출된 후에도 스피넬 구조를 잘 유지하고 있는 것은 리튬이 위상용출 되었음을 의미한다.

**인공해수로부터 리튬의 흡착**

$\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{LiZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  전구체의 산처리를 통하여 얻은  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와  $\text{HZn}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  흡착제의 흡착특성을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 흡착실험은 흡착제 양 10~60 mg, 인공해수의 부피 3L, 흡착반응시간 4일, 흡착반응온도 25°C의 조건에서 행하였으며, 흡착등온선은 인공해수 부피에 대한 흡착제 양의 비를 변화시키면서 측정한 리튬의 흡착량으로부터 얻었다. 그림에서 보는 바와 같이 인공해수로부터  $\text{HMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 와

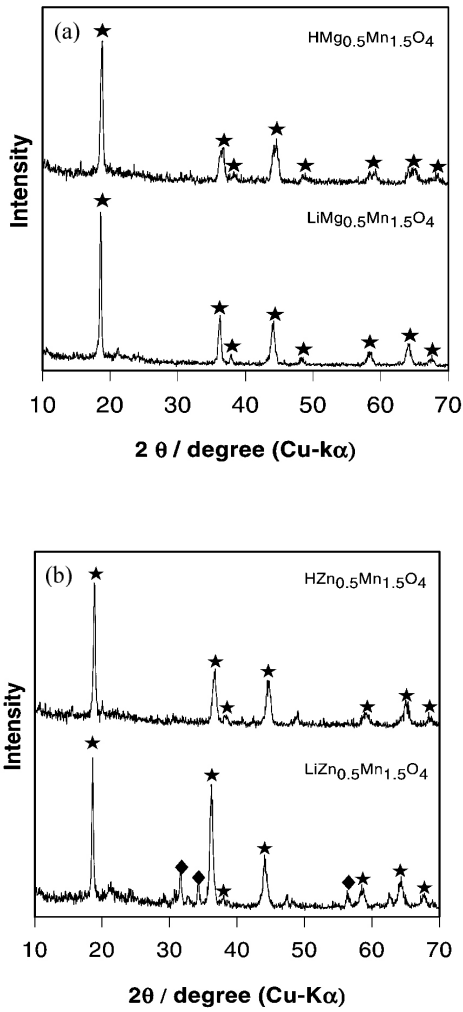


Fig. 5. XRD patterns of HMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (Me=Mg, Zn) adsorbents derived from LiMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> precursors by acid treatment. (a) HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> and LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, (b) HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> and LiZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>.

HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>에 의한 리튬의 흡착은 각각 0.23과 0.19의 기울기를 가지며 Freundlich 식을 만족하였다. HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>와 HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 흡착제에 대하여 각각의 흡착등온선을 해수 중 리튬의 농도인 0.20 mg/L까지 외삽함으로써 얻어진 리튬의 최대흡착량은 각각 30.3 mg/g과 33.1 mg/g이었다. 산화환원형 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로부터 제조한 흡착제(Ooi, 1986)는 해수로부터 리튬의 최대

한국지구시스템공학회지

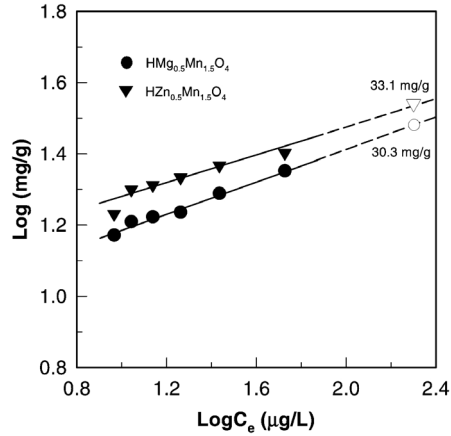


Fig. 6. Adsorption isotherms of lithium ion in artificial seawater. (Adsorbent dose: 10~60 mg, volume of seawater: 3L, reaction time: 4 days, temperature : 25°C)

흡착량이 7.8 mg/g에 불과하였으나, 망간의 일부를 마그네슘 또는 아연으로 치환하여 이온교환형으로 변환시킴에 따라 흡착능이 약 25배 정도 향상되었다. 일반적으로 스피넬 구조를 갖는 리튬망간산화물들은 (Li<sub>n-y</sub>□<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[Li<sub>y</sub>□<sub>x-y</sub>][Mn<sup>(III)</sup><sub>2</sub>Mn<sup>(IV)</sup><sub>2-x-z</sub>]O<sub>4</sub>로 나타낼 수 있으며 수용액에서 리튬의 흡착반응기구는 리튬/망간의 몰 비, 합성 온도 등 합성조건에 따라 산화환원형과 이온교환형으로 대별된다(Feng *et al.*, 1993). 여기에서 □는 빈자리를 나타낸다. 리튬망간산화물의 합성 시 마그네슘 또는 아연을 첨가하여 망간의 일부를 치환함으로써 Mn<sup>4+</sup>를 안정화시키고 결과적으로 이온교환자리를 증가시켜 흡착능의 향상을 가져온다.

Fig. 7과 8은 HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 및 HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 흡착제에 의한 인공해수로부터 리튬이온의 흡착실험 결과를 나타낸 것이다. 인공해수의 조성별 농도는 나트륨(Na) 1.05×10<sup>4</sup> mg/L, 마그네슘(Mg) 1.35×10<sup>3</sup> mg/L, 칼륨(K) 3.8×10<sup>2</sup> mg/L, 칼슘(Ca) 4×10<sup>2</sup> mg/L, 염소(Cl) 1.9×10<sup>4</sup> mg/L이었다. 리튬의 농도는 0.2 mg/L로 조절하였으며 pH는 8.01이었다. 그림에서 보는 바와 같이 HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 및 HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 흡착제에 의한 리튬의 흡착효율은 각각 88%와 89%로서 리튬에 대한 높은 흡착능을 나타내었다. 그러나 해수의 주성분인 마그네슘, 칼륨, 칼슘에 대한 흡착은 거의 없었으며 나트륨에 대한 흡착효율은 HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>이 6%, HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>이 5%로서 리튬에 대한 선택적 흡착특성을 나타내었다.

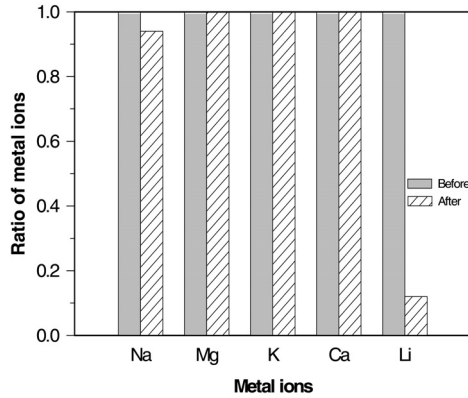


Fig. 7. Ratio of each metal ion concentration before and after adsorption reaction in artificial seawater with HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> adsorbent. (Adsorbent dose: 25 mg, volume of seawater: 3L, reaction time: 4 days, temperature: 25 °C)

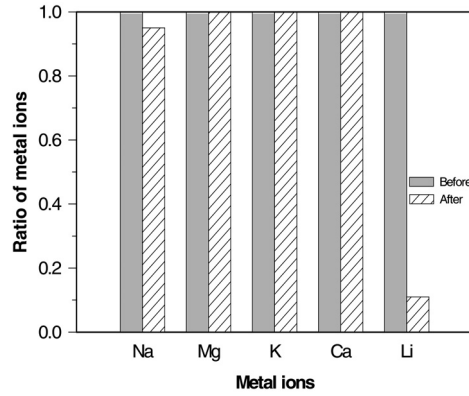


Fig. 8. Ratio of each metal ion concentration before and after adsorption reaction in artificial seawater with HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> adsorbent. (Adsorbent dose: 25 mg, volume of seawater: 3L, reaction time: 4 days, temperature: 25 °C)

### 결론

해수로부터 리튬의 채취를 위한 LiMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (Me=Mg, Zn)을 합성하고 이의 흡착특성을 조사하였다. 고상 반응법으로 LiMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(Me=Mg, Zn)을 합성한 다음 산처리를 통하여 HMe<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였다. 600 °C에서 합성한 스피넬 구조를 가지는 LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>와 LiZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 전구체에서 망간의 평균산화수(Z<sub>Mn</sub>)는 각각 4.01과 3.99로서 화학식은 (Li)[Mg<sub>0.51</sub>Mn<sub>1.49</sub>]O<sub>4</sub> 및 (Li<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.54</sub>)[Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.48</sub>]O<sub>4</sub>을 나타내었다. 전구체로부터 흡착제를 제조하기 위한 최적 산처리 조건은 LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 전구체의 경우 염산용액농도 0.5M, 산처리 횟수 3회 이었으며 LiZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 전구체에 대해서는 염산 농도 0.3M, 산처리 횟수 3회 이었다. HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>와 HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 흡착제에 의한 리튬의 흡착은 Freundlich 식을 만족하였으며 최대흡착량은 각각 30.3 mg/g과 33.1 mg/g 이었다. 리튬의 농도가 0.2 mg/L로 조절된 인공해수로부터 HMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 및 HZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 흡착제에 의한 리튬의 흡착효율은 각각 88%와 89%로서 리튬에 대한 높은 흡착능을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 해양수산부 해양수산연구개발사업의 지원으로 수행된 “해수·해사 중 유용광물 회수기술 개발” 사업에서 얻어진 연구결과의 일부이며 지원해 주신 관계자에게 감사드립니다.

### 참고문헌

김양수, 정강섭, 이재천, 2002, “DV-Xa 분자궤도법을 이용한 리튬이온 흡착제용 스피넬형 망간산화물의 전자상태에 관한 연구,” *한국재료학회지*, Vol. 12, No. 4, pp. 274-278.

정강섭 등, 2003, “이온교환형 망간산화물 흡착제를 이용한 해수로부터 리튬 회수,” *한국지구시스템공학학회지*, Vol. 40, No. 6, pp. 402-408.

Abe, M. and Chitrakar, R., 1989, *화학공업*, Vol. 42, p. 1224.

Averill, W.A. and Olson, D.L., 1978, “A Review of Extractive Processes for Lithium from Ores and Brines,” *Energy*, Vol. 3, pp. 305-313.

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., and Ooi, K., 2000, “A New Type of Manganese Oxide(MnO<sub>2</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O) Derived from Li<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> and Its Lithium Ion-Sieve Properties,” *Chem. Mater.* Vol. 12, pp. 3151-3157.

Coad, M., 1984, “Lithium Production in Chile's Salar de Atacama,” *Ind. Miner.*, October, pp. 27-33.

Consiglio, J., 1978, “Advanced Battery Materials Resource Requirement Survey for Electric Vehicle Applications,” Resource and Conservation Subcommittee, National Battery Advisory Committee, June 7, 1978.

Driscoll, M.J. and Best, F.R., 1982, *Progress Toward the Recovery of Uranium from Seawater*, Report No. MIT NE-256, MIT Department of Nuclear Engineering, MIT, Cambridge, MA, USA.

Evans, R.K., 1978, “Lithium Reserves and Resources,”

- Energy*, Vol. 3, pp. 379-385.
- Epstein, J.A., Feist, E.M., and Zmora, J., 1981, "Extraction of Lithium from the Dead Sea," *Hydrometallurgy*, Vol. 6, pp. 269-275.
- Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., and Ooi, K., 1992, "Li<sup>+</sup> Extraction/Insertion with Spinel-Type Lithium Manganese Oxides. Characterization of Redox-Type and Ion-Exchange-Type Sites," *Langmuir*, Vol. 8, pp. 1861-1867.
- Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., and Ooi, K., 1993, "Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Extraction and Li<sup>+</sup> Insertion Reactions LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel in the Aqueous Phase," *Chem. Mater.*, Vol. 5, pp. 311-316.
- Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., and Ooi, K., 1995, "Li<sup>+</sup> Extraction/Insertion Reactions LiZn<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Spinel in the Aqueous Phase," *Chem. Mater.*, Vol. 7, pp. 379-384.
- Gabra, G.G. and Torma, A., 1977, "La Metallurgie Extractive du Lithium," *L'Ingenieur*, March, pp. 10-15.
- Japan Industrial Standard(JIS), 1969, M8233.
- Miyai, Y., et al., 1992, Studies on Recovery of Lithium from Sea water by Manganese Oxide Adsorbent, *Memoirs of the Shikoku National Industrial Research Institute*, No. 28, ISSN 1340-5950, pp. 2-3.
- Ober, J.A., 2003, Lithium in Minerals Yearbook: Volume 1. Metals and Minerals, U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA, USA.
- Ooi, K., Miyai, Y., and Katoh, S., 1986, "Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent," *Separation Science and Technology*, Vol. 21(8), pp. 755-766.
- Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., and Abe, M., 1989, "Recovery of Lithium from Sea Water," *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, Vol. 42(5), pp. 219-227.
- Pouchak, D.M., 1980, "Lithium, the Element, Its Production and Resources," *Batteries Today*, pp. 87-88.
- Rykken, L.E., 1976, "Lithium Production from Searles Valley," *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*, Geological Survey Professional Paper, No. 1005, U.S. Government Print Office, Washington, pp. 79-88.
- Schreck, A.E., 1961, "Lithium-A materials survey," *U.S. Bur. Mines, Inf. Civ.*, No. 8053, pp. 36-41.
- Yanagase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K., and Matsuoka, T., 1983, "The Recovery of Lithium from Geothermal Water in the Hatchobaru Area of Kyushu, Japan," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 56(8), pp. 2490-2498.





**김미애**

2002년 2월 한남대학교 화학과 이학사  
2005년 2월 연세대학교 화학과 이학석사

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 신진연구원  
(E-mail; gimmes@empal.com)

**이재천**

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원  
(本學會誌 第41卷 第1号 參照)



**정강섭**

1986년 2월 성균관대학교 화학과 이학사  
1991년 2월 성균관대학교 화학과 이학석사  
1995년 2월 성균관대학교 화학과 이학박사

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원  
(E-mail; ksc@kigam.re.kr)

**김민석**

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원  
(本學會誌 第41卷 第1号 參照)



**김은진**

1997년 8월 한남대학교 화공학과 공학사  
2001년 2월 한남대학교 화공학과 공학석사

현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 신진연구원  
(E-mail; ejkim04@kis.kigam.re.kr)