

ORIGINAL ARTICLE

## Dioxane을 용매로 한 PVC-LMO 비드의 제조와 $\text{Li}^+$ 흡착특성

감상규<sup>1)</sup> · 유해나 · 이민규\*

부경대학교 화학공학과, <sup>1)</sup>제주대학교 환경공학과

### Preparation of PVC-LMO Bead with Dioxane Solvent and Adsorptive Properties of Lithium Ions

Sang-Kyu Kam<sup>1)</sup>, Hae-Na You, Min-Gyu Lee\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

#### Abstract

In this study, PVC-LMO beads were prepared by immobilizing lithium manganese oxide (LMO) with poly vinyl chloride (PVC) diluted in dioxane solvent. XRD and SEM analysis confirmed that LMO was immobilized well in PVC-LMO beads. The diameter of PVC-LMO beads prepared by dioxane solvent was about 2 mm. The adsorption experiments of lithium ions by PVC-LMO beads were conducted batchwise. The optimum pH was pH 10. The adsorption characteristics of lithium ions by PVC-LMO beads was well described by the pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model was 24.25 mg/g. The thermodynamic parameters such as  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  were evaluated. The calculated  $\Delta G^\circ$  was between  $-6.16$  and  $-4.14$  kJ/mol (below zero), indicating the spontaneous nature of  $\text{Li}^+$  adsorption on PVC-LMO beads. Also, the results showed that PVC-LMO beads prepared in this study could be used for the removal of lithium ions from seawater containing coexisting ions such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Key words** : Poly vinyl chloride, Lithium manganese oxide, Adsorption, Lithium, Dioxane

#### 1. 서 론

전 세계적으로 매장량이 극히 적은 희귀 금속종의 하나인 리튬은 2차 전지, 항공기용 경합금의 원료, 핵융합 발전용 연료 등 여러 분야에서 사용되면서 그 수요가 증가하고 있다(Chitrakar 등, 2001). 해수에 용존되어 있는  $\text{Li}^+$ 은 0.18 mg/L로 극미량으로 존재하지만, 전체 해수로부터 회수가 가능한 경우 그 양이 약 2300억 톤으로 실로 막대하기 때문에 세계 각국에서는 해

수로부터  $\text{Li}^+$ 을 회수하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다(Yoshizuka 등, 2002).

해수 중에 존재하는 매우 낮은 농도의  $\text{Li}^+$ 을 효과적으로 회수하기 위해서는  $\text{Li}^+$ 에 대한 높은 선택성과 흡착 성능이 우수한 흡착제의 사용이 중요하며, 최근에는  $\text{Li}^+$ 에 대한 선택성이 높은 리튬망간산화물(LMO)을 이용한 흡착연구가 많이 이루어지고 있다(Wang 등, 2006; Zhang 등, 2007; You 등, 2013). 하지만 리튬망간산화물은 일반적으로 미세한 분말 형태이기 때

Received 16 April, 2014; Revised 11 June, 2014;

Accepted 16 June, 2014

\*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: +82-51-629-6435  
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

문에 유출될 수 있는 단점을 가지며, 컬럼에 충전하여 사용할 경우 압력강하를 일으킬 수 있는 단점을 가지고 있다(Han 등, 2012; Ma 등, 2011). 따라서 이러한 LMO를 다공성물질에 함침시키거나 고정화하여 사용하는 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되고 있다. Onodera 등(1990)은 Silica bead 내에 LMO 고정화하여 사용하였으나  $\text{Li}^+$  흡착량은 2.0 mg/g으로 매우 낮았다. Ma 등(2011)은 LMO를 pitch를 이용하여 폼에 부착시켜 사용한 경우에  $\text{Li}^+$  흡착량은 3.83 mg/g이라고 하였다. 또한 Xiao 등(2012)은 Poly vinyl chloride (PVC)를 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 용해시키고 LMO를 혼합한 용액을 물에 떨어뜨려 합성한 PVC-LMO 비드를 사용한 경우에  $\text{Li}^+$  흡착량이 22.8 mg/g으로, 타 연구들에 비하여 매우 높은  $\text{Li}^+$  흡착능을 보였다.

이러한 PVC-LMO 비드는 용매-비용매 치환에 의한 상전이 공정 원리로 합성된 것으로, 상전이 공정에서 사용하는 용매가 달라짐에 고분자와 용매간의 친화성이 달라지며(Van de witte 등, 1996; Han 등, 1999), 고분자와 용매간의 친화성에 따라서 내부에 형성되는 기공의 형태와 같은 물리적인 특성이 변화하게 되는 것으로 알려져 있다(Van de witte 등, 1996). 고분자와 용매간의 친화성은 물질의 용해도 상수에 의해서 결정되며(Kim, 2012), 일반적으로 고분자 물질과 용매의 용해도 상수의 차이가 작을수록 친화성이 높은 것을 의미하며, 고분자 물질과 용매의 용해도 상수의 차이가 낮을수록 균일한 고분자 용액의 제조가 가능하다(Kim, 2012). 한편, Xiao 등(2012)이 PVC-LMO 비드를 제조시 사용한 PVC의 용해도 상수 값은  $18.2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ , 용매로 사용한 NMP의 용해도 상수 값은  $22.9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 으로 PVC와의 용해도상수 차이는  $4.7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 로 큰 차이를 가진다.

따라서 본 연구에서는 용해도 상수값이  $20.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 로 더 작은 값을 갖는 dioxane을 용매로 사용하여 PVC-LMO 비드를 합성하였으며, SEM 및 XRD를 사용하여 합성한 PVC-LMO 비드의 특성을 살펴 보았다. 또한, PVC-LMO 비드에 의한  $\text{Li}^+$  흡착특성을 살펴보기 위하여 pH 영향, 흡착등온, 흡착 속도, 열역학적 해석 및 공존이온의 영향을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. PVC-LMO 비드의 제조

본 연구에서 사용한 LMO는 선행연구(You 등, 2013)에서와 같은 방법으로 합성하였다. 탄산망간( $\text{MnCO}_3$ , Samchun, EP) 1.67 mol과 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Samchun, EP) 1.33 mol을 20 ml 에탄올에 넣고 12 hr 동안 혼합하였다.  $70^\circ\text{C}$  건조기에서 12 hr 건조한 뒤  $50^\circ\text{C}$  전기로(Thermolyne, F-62700)에서 4 hr 동안 소성하여 LMO를 합성하였다.

PVC(Hanwha Chemical Co., KCM-12) 1.22 g을 1,4-dioxane(Samchun, EP) 17 mL에 용해시킨 다음에 LMO 분말 5.0 g을 넣고 균일한 슬러리가 되도록 혼합하였다. 이 용액을 주사기에 넣고 증류수에 떨어뜨려 PVC-LMO 비드를 제조하였다. 제조된 PVC-LMO 비드를 0.5M HCl 용액으로 24 hr 동안 처리하여 흡착제로 사용하였다. 합성한 PVC-LMO 비드의 특성분석은 X선 회절 분석기(X-ray diffractionometer, XRD, D/MAX 2100H, Rigaku)를 사용하여 XRD 분석을 하였으며, 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, XL20, Philips)을 이용하여 SEM 촬영을 하였다.

### 2.2 실험방법

$\text{Li}^+$  흡착실험은 회분식으로 수행하였으며, 실험에 사용한  $\text{Li}^+$  용액은 LiCl(Shinyo, EP)을 사용하여 1,000 mg/L stock solution을 제조한 후, 이를 희석하여 사용하였다. 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의  $\text{Li}^+$  용액 200 mL를 조제하여 넣고 pH를 10으로 조절한 다음에 제조한 PVC-LMO 비드 0.7 g을 넣었다. 120 rpm으로 교반시키면서 일정 시간별로 시료를 채취하여 원심분리기(Hanil Sience Industria, HA-12 model)를 이용하여 원심분리한 후 상등액을 취하여 Ion Chromatography(Dionex, DX-120)로  $\text{Li}^+$ 의 농도를 분석하였다.

흡착제에 흡착된  $\text{Li}^+$ 의 흡착량은 아래와 같이 계산하였다.

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

여기서  $q_t$ 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형에서  $\text{Li}^+$ 의 농도(mg/g),  $C_0$ 는  $\text{Li}^+$ 의 초기 농도(mg/L), V는

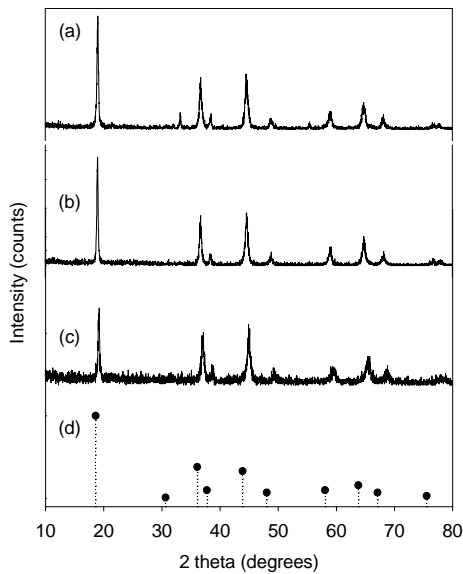
용액의 부피(mL), 그리고 W는 흡착제의 무게(g)이다.

온도변화에 따른 Li<sup>+</sup>의 흡착 특성을 알아보기 위하여 Shaking Incubater(Hanbaek, HB-201SF)를 사용하여 288K, 303K 및 318K에서 실험을 실시하였다. pH 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 0.1N HCl과 NH<sub>3</sub> 용액을 이용하여 pH 2~10으로 조절하여 실험하였으며, 용액의 pH는 pH meter(Orion, model 420A)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PVC-LMO 비드의 특성

Fig. 1은 LMO, PVC-LMO 비드 및 산처리한 PVC-LMO 비드의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.



**Fig. 1.** XRD patterns of (a) LMO, (b) PVC-LMO bead before acid treatment, (c) PVC-LMO bead after acid treatment and, (d) the evident site of spinel structure.

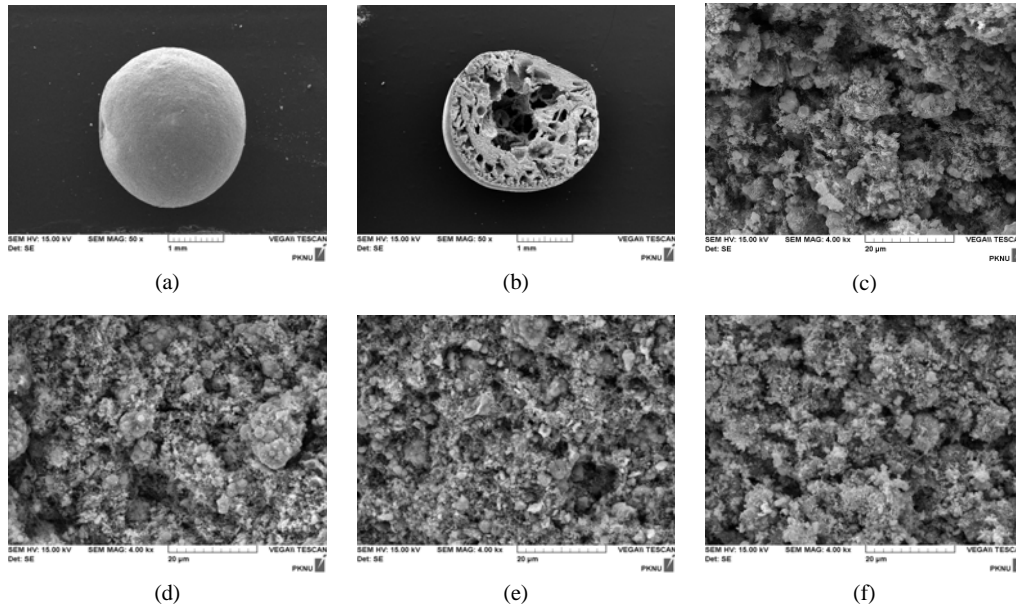
Fig. 1(a)는 합성한 LMO 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 Fig. 1(d)의 JCPDS(#35-782)와 비교해 보면 (111), (311), (400)의 스피넬 결정면과 유사한 19.0872, 36.6972, 44.5200에서 회절 피크를 보이며, 스피넬 구조의 LMO의 주요 회절 피크와 서로 일치하

였다(Subramania 등, 2007). Fig. 1(b)는 LMO가 고정화된 PVC-LMO 비드의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 Fig. 1(a)와 유사한 XRD 패턴을 보였다. 또한 산처리한 PVC-LMO 비드의 XRD 패턴을 나타낸 Fig. 1(c)는 산 처리하기 전의 PVC-LM 비드의 XRD결과를 나타낸 Fig. 1(b)에서와 유사한 XRD 회절 피크를 보이므로 산 처리 한 후에도 스피넬 구조는 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(a)는 제조한 PVC-LMO 비드를 50배 배율로 SEM 촬영한 것이고, Fig. 2(b)는 PVC-LMO 비드의 절단면을 50배 배율로 SEM 촬영한 것이다. 그림에서 보듯이 PVC-LMO 비드는 직경이 약 2 mm인 구형으로 형성되었으며, 내부는 다공성 구조를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. Xiao 등(2013)이 NMP를 용매로 사용하여 제조한 PVC-LMO 비드의 직경이 3.1 mm인 것과 비교해보면 본 연구에서 용매를 dioxane으로 사용한 경우의 비드 크기는 다소 작게 형성되었다. 이는 PVC와 용해도 상수의 차이가 적은 dioxane의 경우 LMO 입자들의 혼합이 원활하게 이루어짐에 따라 비드의 크기가 작게 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 2(c)~Fig. 2(f)는 PVC의 함량을 17.5~25 wt%로 증가시켜 합성한 경우에 PVC-LMO 비드의 절단면을 4,000배 배율로 SEM 촬영한 것이다. Fig. 2(c)의 PVC 함량을 17.5 wt%로 하여 합성한 경우에 크기가 2 μm의 LMO 입자들이 PVC에 의해 고정화된 것이 보이고 있으며, Fig. 2(d)의 PVC 함량을 20 wt%로 한 경우에는 Fig. 2(c)에 비해 LMO 입자들이 PVC에 의해 더 조밀하게 고정화된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 2(e)에서 보듯이 PVC 함량이 22.5 wt%인 경우에는 PVC가 LMO 입자를 덮고 있는 것을 관찰할 수 있으며, PVC 함량이 25 wt%인 Fig. 2(f)의 경우 PVC가 LMO입자 완전히 둘러싸고 있어서 LMO 입자들을 관찰할 수 없었다. 따라서 PVC의 함량이 증가함에 따라 PVC가 LMO 입자를 둘러싸 Li<sup>+</sup>의 흡착을 방해할 것으로 사료된다.

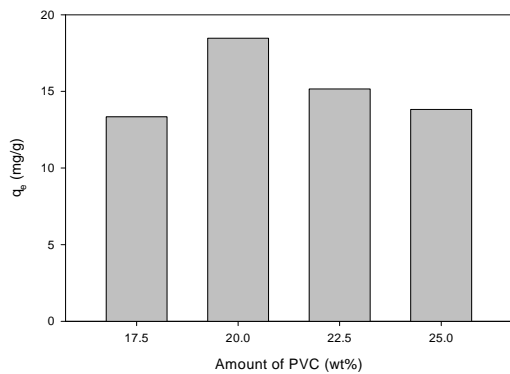
Fig. 3은 PVC 함량을 17.5~25 wt%으로 달리하여 합성한 PVC-LMO 비드의 Li<sup>+</sup> 흡착량을 나타낸 것이다. PVC 함량이 17.5 wt%인 경우에는 합성시에 LMO 분말의 유출이 일어났으며, 이를 세척하여 더 이상 유출이 일어나지 않는 비드들을 이용하여 Li<sup>+</sup>을



**Fig. 2.** SEM images of the PVC-LMO beads prepared (a) a whole PVC-LMO bead ( $\times 50$ ), (b) a cross section of the PVC-LMO bead ( $\times 50$ ), and SEM images of the inner surface of the PVC-LMO bead for (c) PVC 17.5 wt%, (d) PVC 20 wt%, (e) PVC 22.5 wt%, and (f) PVC 25 wt%.

흡착시킨 경우에 흡착량은 13.34 mg/g이었다. PVC 함량이 20 wt% 인 경우에는 합성시 LMO의 유출이 일어나지 않았으며,  $\text{Li}^+$  흡착량은 18.47 mg/g으로 나타났다. PVC의 함량이 22.5 wt% 및 25 wt% 이상으로 증가시킨 경우에  $\text{Li}^+$  흡착량은 각각 15.16 mg/g 및

13.82 mg/g으로 흡착량이 감소하였다. 이와 같이 PVC 함량이 20 wt% 이상에서  $\text{Li}^+$ 의 흡착량이 감소하는 이유는 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 증가된 PVC가 LMO를 둘러싸  $\text{Li}^+$ 의 흡착을 방해함으로 함량이 증가함에 따라  $\text{Li}^+$ 의 흡착량이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 차후 실험에서는 PVC 함량이 20 wt%으로 하여 합성한 PVC-LMO 비드를 사용하여 실험을 행하였다.



**Fig. 3.** Lithium ion absorption with different PVC contents (PVC-LMO beads : 0.7 g/0.2 L, concentration : 30 mg/L, temperature : 288K).

### 3.2. pH의 영향

Fig. 4는 화학평형모델 프로그램인 Visual MINTEQ (Ver 3.0)을 사용하여 pH에 따라 형성되는 Li 이온종들의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 pH 10 이하에서는  $\text{Li}^+$ 가 자유이온의 상태로 존재하지만 pH가 높아짐에 따라  $\text{Li}(\text{OH})^+$  형태의 수화물형태로 존재하므로, pH 변화실험은  $\text{Li}^+$ 가 자유이온의 상태로 존재하는 pH 2~10에서 실험을 수행하였다.

Fig. 5는 pH 변화에 따른 PVC-LMO 비드에 의한  $\text{Li}^+$ 의 제거효율을 살펴본 결과를 나타낸 것이다. pH 2~8의 영역에서는  $\text{Li}^+$ 의 제거가 거의 이루어지지 않다가

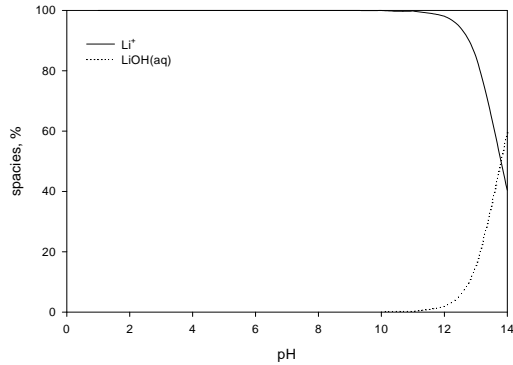


Fig. 4. Distribution of Li<sup>+</sup> species as a function of pH.

pH 10에서 88%, pH 11에서 95%로 염기성 영역에서 Li<sup>+</sup>의 제거가 가장 효과적이었다. 본 연구자들의 선행연구(You 등, 2013)에서도 LMO 분말을 이용한 Li<sup>+</sup>의 흡착 경우에 pH가 증가함에 따라 Li<sup>+</sup>의 흡착이 잘 이루어졌으며, pH 10에서 Li<sup>+</sup>의 제거가 가장 효과적이었다. 따라서 차후 회분식 실험에서는 pH 10의 조건에서의 PVC-LMO 비드에 의한 Li<sup>+</sup> 흡착특성을 살펴보았다.

### 3.3. PVC-LMO 비드에 의한 시간에 따른 Li<sup>+</sup> 흡착능 변화

Fig. 6은 Li<sup>+</sup>의 초기농도를 20~100 mg/L로 달리한 경우에 PVC-LMO 비드에 의한 Li<sup>+</sup>의 시간에 따른 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 Li<sup>+</sup>의 농도는 흡착이 시작된 후 초기 12 hr까지는 급격한 농도 변화를 보이다가 차츰 완만해져 72 hr에 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착의 초기단계에서는 흡착제에 비어 있는 활성점들이 많아 쉽게 흡착이 일어나지만, 시간이 경과함에 따라 액체상과 흡착제 고체상 사이의 물질 전달구동력이 감소하게 되고, 또한 Li<sup>+</sup>들이 기공내로 더욱 깊게 확산되어 들어가게 됨으로써 저항은 커지게 되기 때문에 흡착의 후반부 단계에서의 흡착 속도가 늦추어지게 되는 것으로 사료된다(Lee 등, 2012). 한편 Li<sup>+</sup>의 초기 농도가 20~100 mg/L로 증가함에 따라 Li<sup>+</sup> 흡착량도 14.33~23.51 mg/g으로 증가하였는데, 이는 농도가 증가함에 따라 흡착 구동력인 농도차가 증가함에 따라 흡착량도 증가한 것으로 증가한 것

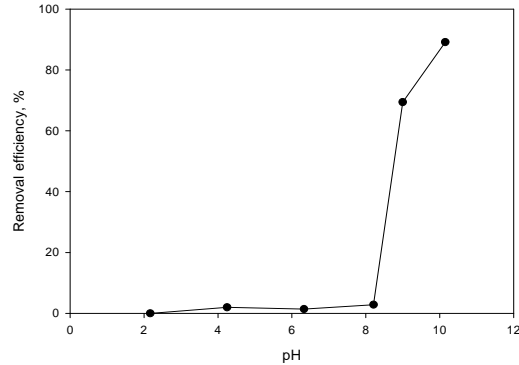


Fig. 5. Comparison of adsorption capacity according to pH change (PVC-LMO beads = 0.35 g/0.1 L, concentration = 30 mg/L).

으로 사료된다.

본 연구자들의 선행연구(You 등, 2013)에서 LMO 분말을 이용한 Li<sup>+</sup>의 흡착에 대한 속도식을 검토한 경우에 유사 2차 속도식에 잘 부합하여 본 연구에서도 다음과 같은 유사 2차 속도식을 적용하여 검토하였다.

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

여기서  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g),  $k_2$ 는 유사 2차 속도식의 속도상수(g/mg · hr)이다.

Fig. 6의 데이터를 식 (2)에 적용하여 각각 Fig. 7에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 유사 2차 속도모델식의 결정계수( $R^2$ )가 0.9909~0.9988로 Li<sup>+</sup>의 흡착은 유사 2차 속도 모델식에 잘 만족하였다.

### 3.4. 흡착등온선

등온흡착실험 결과를 아래의 Langmuir 흡착 등온식에 적용하여 검토하였다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

여기서  $K_L$ 은 Langmuir 상수(L/mg),  $q_m$ 은 Li<sup>+</sup>의 최대 흡착량(mg/g)이다.

**Table 2.** The rate parameters for the pseudo-second-order kinetic model

Concentration $C_0$ (mg/L)	Experiment $q_e$ (mg/g)	Pseudo-second-order		
		$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg-hr)	$R^2$
20	14.23	15.32	0.0104	0.9988
30	18.98	20.51	0.0057	0.9986
40	21.09	23.73	0.0031	0.9972
50	21.30	23.42	0.0048	0.9909
70	21.96	24.38	0.0048	0.9979
100	23.51	24.99	0.0063	0.9982

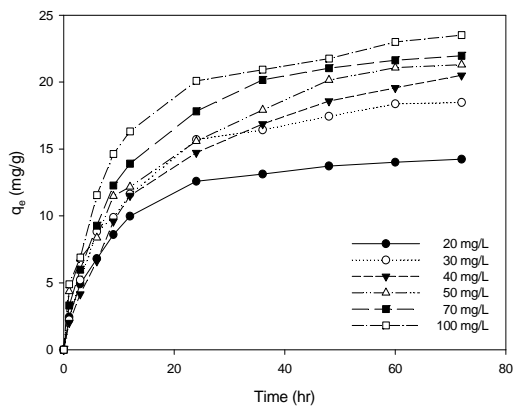
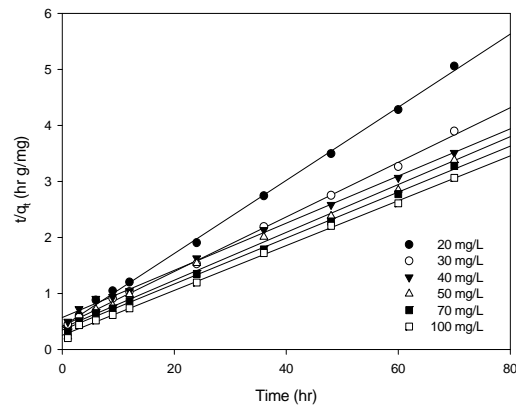
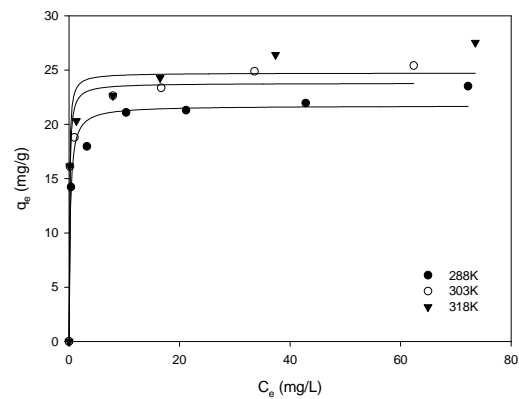
**Fig. 6.** Variation of concentration as a function of time with different initial lithium ion concentrations (PVC-LMO beads : 0.7 g/0.2 L, pH 10, temperature : 288K).**Fig. 7.** Plots of the pseudo-second-order kinetic model at different initial lithium ion concentrations.

Fig. 8은 온도를 288~315K로 달리하여 행한 흡착 등온실험 결과로써, 그림에서 실선은 Fig. 6의 결과를 식 (3)에 적용하여 나타낸 것이다. Langmuir 흡착 등온식으로 부터 구한 파라미터들을 나타낸 Table 4에서 보면  $R^2$ 의 값이 0.9936~0.9898로 Langmuir 흡착 등온식을 잘 만족하였으며, 최대 흡착량은 온도가 288~315K로 증가함에 따라 23.24~27.25 mg/g으로 증가하였다. Xiao 등(2012)의 용매를 NMP로 사용하여 제조한 PVC-LMO 비드의 경우에 최대 흡착량 20.16 mg/g인 결과와 본 연구에서 303K에서의 최대 흡착량 24.25 mg/g과 비교하여 볼 때 본 연구의 경우에 흡착 능력이 약 20% 향상된 결과를 보였다. 이는 용매와 PVC의 혼합이 원활하게 이루어지면서 고분자 용액내의 LMO 입자의 분산이 잘 이루어져 흡착량도 향상된 것으로 생각되지만, 이에 대한 규명을 위해서는 추가적인 연구가 더 필요하다고 사료된다.

**Fig. 8.** Adsorption isotherms of lithium ions for different temperatures.

### 3.5. 열역학적 고찰

흡착반응에서 열역학적 파라미터인 자유에너지

**Table 4.** Parameters of Langmuir isotherm model

Parameter	Temperature		
	288K	303K	315K
$K_L$ (L/mg)	0.8041	1.275	1.469
$q_m$ (mg/g)	23.24	24.25	27.16
$R^2$	0.9910	0.9919	0.9763

**Table 5.** Thermodynamic parameters for the lithium ion adsorption by PVC-LMO beads

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
		288K	303K	328K
15.43	68.29	-4.14	-5.52	-6.16

( $\Delta G^\circ$ ), 엔탈피( $\Delta H^\circ$ ), 엔트로피( $\Delta S^\circ$ )를 구할 수 있으며, 자유에너지( $\Delta G^\circ$ )는 아래와 같이 정의된다(Liu, 2006).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4)$$

여기서 R은 기체 상수(8.314 J/mol·K)이며, T는 절대 온도(K),  $K_L$ 은 Langmuir 상수이다.

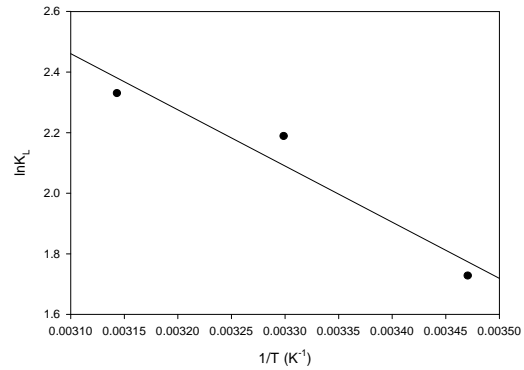
자유에너지는 다시 아래와 같이 표현 할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

식 (5)를 식 (6)에 대입하면 아래와 같이 된다.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

Fig. 9는 각각의 온도에서 구해진 Langmuir 상수  $K_L$ 을 식 (6)에 적용하여  $\ln K_L$ 과  $1/T$ 를 도식한 그림이다. 이 그림의 기울기와 절편으로부터  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 을 구할 수 있다. 각각의 온도에서 구한 열역학적 파라미터들을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보듯이  $\Delta G^\circ$ 의 값은 각각의 온도에서 모두 (-)의 값을 나타내었으며,  $\Delta H^\circ$ 는 15.43 kJ/mol, 그리고  $\Delta S^\circ$ 의 값은 68.29 J/mol이었다.  $\Delta G^\circ$ 의 값이 (-)의 값을 가지는 것은 흡착이 자발적으로 일어나는 것을 의미한다.  $\Delta H^\circ$ 가 양의 값을 가지므로 흡착이 흡열반응의 특징을 가지며,  $\Delta S^\circ$ 가 양의 값을 가지므로 Li<sup>+</sup>가 흡착되는 동안 용액과 고체의 계면에서 불균일성이 증가하는 것을 의미한다(Sekar 등, 2004).

**Fig. 9.**  $\ln K_L$  vs  $1/T$  plot.

### 3.6. 염의 영향

해수 내에 존재하는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>들이 Li<sup>+</sup> 흡착에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 성분의 농도를 각각 2.0 mmol/L로 하여 흡착 평형시간인 72 hr 동안 수행한 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>들의 제거율은 0.5~4.8% 인데 비해서 Li<sup>+</sup>는 99%의 높은 제거율을 보여 Li<sup>+</sup>가 다른 이온들에 비해서 PVC-LMO 비드 내에 더 많이 흡착됨을 알 수 있었다. 이는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>들의 이온 반경이 Li<sup>+</sup>의 이온 반경 보다 크기 때문에 LMO 입자내로 흡착이 잘 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 따라서 합성한 PVC-LMO 비드는 잔존하는 염이 많이 존재하는 해수에서도 효과적으로 Li<sup>+</sup>을 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

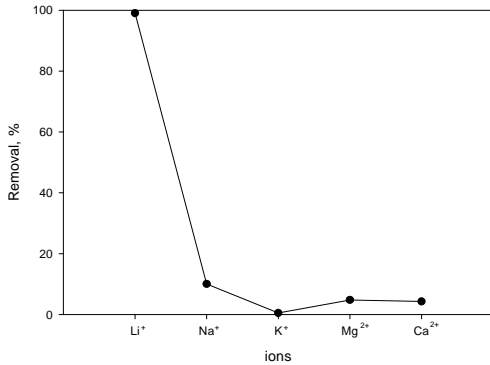


Fig. 10. Effect of coexisting ions on lithium ions adsorption.

#### 4. 결론

NMP를 대신하여 PVC와 친화성이 높은 dioxane을 용매로 사용하여 PVC-LMO 비드를 합성하였으며, XRD 및 SEM 분석을 통해 LMO가 잘 고정화된 것을 확인하였다. SEM 분석 결과 PVC-LMO 비드의 크기는 2 mm로 NMP로 합성한 PVC-LMO 비드직경에 비해 다소 작게 형성되었으며, PVC-LMO 비드내의 PVC 함량이 증가함에 따라 PVC가 LMO를 완전히 둘러싸는 것을 관찰 할 수 있었다. PVC 함량이 20 wt%인 경우에 Li<sup>+</sup> 흡착량이 최적으로 나타났으며, pH 10에서 Li<sup>+</sup>의 흡착이 잘 이루어졌다. 흡착속도는 유사 2차 속도 모델식에 잘 부합하였으며, 흡착 평형 실험 자료는 Langmuir 흡착 등온식에 잘 적용되었다. Li<sup>+</sup> 흡착량은 303K에서 24.25 mg/g으로 NMP로 합성한 PVC-LMO에 비해 20% 정도 향상된 결과를 보였다. Li<sup>+</sup>의 제거에서  $\Delta H^{\circ}$ 는 15.43 kJ/mol이고,  $\Delta G^{\circ}$ 는 -4.14~-6.16 kJ/mol의 값을 가져 Li<sup>+</sup>이 PVC-LMO 비드에 흡착하는 과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 또한 합성한 PVC-LMO 비드는 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>들이 Li<sup>+</sup>과 공존하는 경우에도 Li<sup>+</sup>을 효과적으로 흡착하였다. 따라서 합성한 PVC-LMO 비드는 여러 가지 염이 공존하는 해수에서도 Li<sup>+</sup>을 선택적으로 회수할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Ooi, K., 2001, Recover

of Lithium from seawater using manganese oxide adsorbent(H<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>) Derived from Li<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2054-2058.

Han, Y. S., Kim, H. J., Park, J. K., 2012, Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater, Chem. Eng. J., 210, 482 - 489.

Kim, N. W., 2012, Preparation and characterization of PSF membranes by phosphoric acid and 2-butoxyethanol (in Korean), Memb. J., 22, 178-190.

Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon (in Korean), J. Environ. Sci., 21, 623-631.

Liu, Y., 2006, Some consideration on the Langmuir isotherm equation, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng., 274, 34 - 36.

Ma, L.W., Chen, B.Z., Chen, Y., Shi, X.C., 2011, Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent, Micro. Meso. Mater., 142, 147 - 153.

Onodera, Y., Iwasaki, T., Hayashi, H., Torii K., 1990, Preparation method and lithium adsorption property of  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>-silica composite, Chem. Lett., 19, 1801-1804.

Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., 2004, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, J. Colloid. Interf. Sci., 279, 307 - 313.

Subramania, A., Angayarkanni, N., Vasudevan, T., 2007, Effect of PVA with various combustion fuels in sol-gel thermolysis process for the synthesis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for Li-ion batteries, Mater. Chem. Phys., 102, 19-23.

Van de witte, P., Dijkstra, P. J., Van den Berg, J. W. A., Feijen, J., 1996, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, J. Membr. Sci., 117, 1-31.

Wang, L., Ma, W., Liu, R., Hai, Y. Li., Meng, C. G., 2006, Correlation between Li<sup>+</sup> adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor, Solid Sta. Ion., 177, 1421 - 1428.

Xiao, G., Tong, K., Zhou, L., Xiao, J., Sun, S., Li, P., Yu, J., 2012, Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC-MnO<sub>2</sub> ion sieve, Ind.



- Eng. Chem. Res., 51, 10921–10929.
- Yoshizuka, K., Fukui, K., Inoue, A., 2002, Selective recovery of lithium from seawater using a novel  $\text{MnO}_2$  type adsorbent, *Ars Sep. Acta.*, 1, 79-86.
- You, H. N., Lee, D. H., Lee, M. G., 2013, Synthesis of lithium manganese oxide by wet mixing and removal characteristic of lithium ion (in Korean), *Clean Technol.*, 19, 446-452.
- Zhang, Q. H., Sun, S., Li, S., Jiang, H., Yu, J. G., 2007, Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal  $\text{MnO}_2$ , *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4869-4874.