



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0028576
(43) 공개일자 2012년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01) B01J 2/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0090509

(22) 출원일자 2010년09월15일

심사청구일자 2010년09월15일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

장 준 현

서울특별시 동대문구 왕산로22길 52, 501호 (용두동)

김우식

서울특별시 광진구 구의강변로 11, 한양아파트 2-401 (자양동)

(74) 대리인

이중우

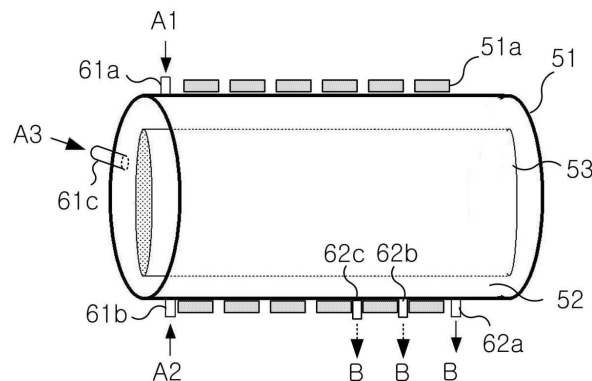
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법

(57) 요약

본 발명은 개량된 쿠에트-테일러 와류 반응장치를 이용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는 것을 특징으로 한다. 개량된 쿠에트-테일러 반응장치는, 종축(54)을 함께 공유하는 외부통(51)과 내부통(53)으로 이루어지되 외부통(51)과 내부통(53) 사이는 유체통로(52)를 이루도록 비어 있는 이중통 구조를 하고, 외부통(51)과 내부통(53) 중 어느 하나는 종축(54)에 수직한 단면이 원 형상을 하고 나머지 다른 하나는 종축(54)에 수직한 단면이 타원 형상을 하며, 종축(54)을 회전축으로 하여 이루어지는 외부통(51)과 내부통(53)의 상대적 회전운동을 통하여 유체통로(52)에서 유체가 와류형태로 흐르도록 하며, 외부통(51)의 전단부에는 유체통로(53)에 연통되는 유입포트(61a, 61b, 61c)가 마련되며 외부통(51)의 후단부에는 유체통로(53)에 연통되는 유출포트(62a, 62b, 62c)가 마련되며, 외부통(51)에는 유체통로(53)의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단(51a)이 설치된다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

종축을 함께 공유하는 외부통과 내부통으로 이루어지되 상기 외부통과 내부통 사이는 유체통로를 이루도록 비어 있는 이중통 구조를 하고, 상기 외부통과 내부통 중 어느 하나는 상기 종축에 수직인 단면이 원 형상을 하고 나머지 다른 하나는 상기 종축에 수직인 단면이 타원 형상을 하며, 상기 종축을 회전축으로 하여 이루어지는 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동을 통하여 상기 유체통로에서 유체가 와류형태로 흐르도록 하며, 상기 외부통의 전단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유입포트가 마련되며 상기 외부통의 후단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유출포트가 마련되며, 상기 내부통 또는 외부통에는 상기 유체통로의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단이 설치된 와류 반응장치를 이용하여 양극 활물질 전구체를 제조하되,

상기 유입포트로 소스원료로서 금속염 수용액, 염기성 수용액, 및 암모니아 수용액을 투입하여 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동에 의해서 상기 유체통로에서 혼합 및 반응이 일어나도록 하는 제1단계; 및

상기 유체통로에서의 반응 결과물인 양극 활물질 전구체가 상기 유출포트로 배출되는 것을 수득하는 제2단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 2

종축을 함께 공유하는 외부통과 내부통으로 이루어지되 상기 외부통과 내부통 사이는 유체통로를 이루도록 비어 있는 이중통 구조를 하고, 상기 외부통과 내부통이 종축을 따라서 일정한 간격으로 서로 이격되도록 상기 외부통과 내부통의 측벽이 같은 기울기로 경사지며, 상기 종축을 회전축으로 하여 이루어지는 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동을 통하여 상기 유체통로에서 유체가 와류형태로 흐르도록 하며, 상기 외부통의 전단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유입포트가 마련되며 상기 외부통의 후단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유출포트가 마련되며, 상기 내부통 또는 외부통에는 상기 유체통로의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단이 설치된 와류 반응장치를 이용하여 양극 활물질 전구체를 제조하되,

상기 유입포트로 소스원료로서 금속염 수용액, 염기성 수용액, 및 암모니아 수용액을 투입하여 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동에 의해서 상기 유체통로에서 혼합 및 반응이 일어나도록 하는 제1단계; 및

상기 유체통로에서의 반응 결과물인 양극 활물질 전구체가 상기 유출포트로 배출되는 것을 수득하는 제2단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속염 수용액이 코발트(Co), Mn(망간), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염이 0.5M 내지 4M의 농도로 물에 용해된 금속염 수용액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속염이 황산염, 질산염, 초산염, 염화염, 또는 인산염인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 수용액이 1M 내지 8M의 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 암모니아 수용액이 15~30%의 암모니아 수용액이며, 상기 소스원료 전체에 대해서 1~20 부피%로 투입되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1단계에서의 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동은 상기 외부통은 고정되고 상기 내부통이 10?5000rpm으로 회전함으로써 이루어지고, 상기 유체통로에서의 혼합 및 반응은 상기 유체통로가 30?60℃, pH 10?12인 조건에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유출포트는 종축방향으로 직렬적으로 배열되도록 복수개 설치되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유입포트는 복수개 마련되며 각각의 유입포트로 상기 금속염 수용액, 염기성 수용액, 암모니아 수용액이 독립적으로 투입되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유입포트는 종축방향으로 직렬적으로 배열되도록 복수개 설치되며 상대적으로 앞에 위치하는 유입포트를 통해서 상기 금속염 수용액, 염기성 수용액, 암모니아 수용액이 투입되고, 상대적으로 뒤에 위치하는 유입포트는 상대적으로 앞에 위치하는 유입포트로 귀환시키는 귀환포트로서의 역할을 하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내부통의 내면 및 외부통의 외면 중의 어느 한 곳에 스크류 형상으로 돌출되는 나선형 돌출 스크류가 설치되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유입포트는 금속염 수용액을 주입하기 위한 금속염 유입포트를 복수개 포함하며, 상기 각 금속염 유입포트를 통해서 금속염의 조성을 달리하는 금속염 수용액이 각각 유입되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 유입포트는 금속염 수용액을 주입하기 위한 금속염 유입포트와, 염기성 수용액을 주입하기 위한 염기성 수용액 유입포트와, 암모니아 수용액을 주입하기 위한 암모니아 수용액 유입포트가 각각 독립적으로 설치되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 염기성 수용액 유입포트는 상기 각 금속염 유입포트에 대응하도록 복수개 설치되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 염기성 수용액 유입포트와 상기 금속염 유입포트는 대응하는 것끼리 서로 대향하여 마주보도록 설치되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 외부통의 전단부에 귀환용 유입포트를 마련하고, 상기 유출포트를 통해서 나오는 반응생성물을 상기 귀환용 유입포트로 귀환시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 유출포트가 복수개 마련되며 그 중 일부가 상기 귀환용 유입포트로 상기 반응생성물을 귀환시키는데 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법에 관한 것으로서, 특히 이중 통구조의 와류반응장치를 이용하여 생성반응을 촉진시켜 반응온도를 낮추고 반응시간을 감축시킬 뿐만 아니라 양극 활물질의 결정입자가 균일하고 대량생산에도 용이한 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 리튬 이차전지의 양극 활물질은 전지의 성능, 수명, 및 용량을 결정하는 매우 중요한 요소이기 때문에 급증하는 이차전지 시장의 수요에 따라 양극 활물질을 신뢰성 있게 대량으로 생산할 수 있는 기술개발에 심혈을 기울이고 있는 추세이다.

[0004] 양극의 충방전 용량은 활물질의 입자크기와 입자구조에 따라 달라진다. 즉, 활물질의 입자크기가 작을수록 리튬 이온의 확산이 빨라지기 때문에 양극의 충방전 용량이 증가되고, 리튬이온의 확산이 용이하게 일어나는 입자구조를 가지는 경우에도 양극 자체의 충방전 용량이 증가된다. 또한, 결정구조의 안정성은 가역성과 밀접한 관계에 있으므로 전지의 수명에 큰 영향을 준다.

[0005] 리튬 이차전지의 양극 활물질로서는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되었지만, 현재는 다른 층상 양극 활물질로서 리튬 니켈 산화물(Li(Ni-Co-Al)O₂), 리튬 복합금속 산화물(Li(Ni-Co-Mn)O₂) 등도 사용되고 있으며, 그 외에도 저가격 고안정성의 스피넬형 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄) 및 올리빈형 인산철 리튬 화합물(LiFePO₄)도 주목을 받고 있다.

[0006] 이러한 물질의 합성방법으로는 상업용 리튬코발트산화물(LiCoO₂)의 경우에는 대부분 800~1000℃에서 원료물질들의 고상반응으로 합성하는 고상법이 사용되고 있다. 이는 고상법이 대체로 원료물질로 금속의 산화물이나 수산화물, 탄산화물 등 저가의 원료 물질을 사용하고, 대량생산에 적합하며 사이클 성능이 대체로 우수한 공정이기 때문이다.

[0007] 일반적으로 고상법은 리튬 및 코발트의 원료물질을 혼합하여 혼합물의 펠렛(pellet)을 제작하는 단계와 이를 공기 중에서 800~1000℃에서 20~24 시간가량의 열처리를 하고 펠렛을 분쇄하는 단계로 이루어진다. 또한 분쇄한 산화물을 다시 펠렛으로 만들어 여러 차례의 열처리/분쇄과정을 거친다.

[0008] 하지만 이 방법은 상기 합성과정에서 알 수 있듯이, 원료 물질의 고상 반응을 이용하여야 하기 때문에 합성 온도가 높아야 하고, 원료 물질간 확산거리가 멀기 때문에 열처리 시간 또한 길어지게 된다. 더욱이 합성 과정동안 균질성을 맞추기 위하여 여러 차례의 열처리 및 분쇄 과정을 거쳐야 한다.

[0009] 이러한 고상법의 문제점을 해결하기 위하여, 저온에서 합성 가능하거나 원료 물질들의 액상 반응을 이용하거나 혹은 액상으로부터 균질한 전구체 물질을 제조하여 이를 열처리하여 리튬금속산화물을 합성하는 방법 등 다양한 합성공정들이 연구되고 있다.

[0010] 대표적으로 졸겔법(sol-gel method), 공침법(coprecipitation method), 수열법(hydrothermal synthesis), 이온교환법(ion exchange reaction under hydrothermal condition), 기계적 합금법(mechanical alloying), 초음파분무 열분해법(ultrasonic spray pyrolysis), 리플렉스반응법(reflux reaction) 등이 그것이다.

[0011] 이와 같이 다성분 금속산화물계 양극 활물질 전구체의 제조를 위한 여러 방법이 제안되어 왔으나, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄 등의 다성분 금속염을 출발물질로 한 공침법(co-precipitation)이 가장 경제적이고 현실성 있는 방법으로 여겨지고 있다.

[0012] 일본특개 평07-335214호, 일본특개 평08-225328호, 일본특개 평11-312519호 등에서는 pH 12 이상의 조건에서 니켈 및 망간의 2성분계 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체를 공침법을 이용하여 제조하는 방법을 제시하고 있다.

[0013] 한국특허공개 제2002-54534호에서도 증류수가 담긴 공침반응기 안에 니켈, 코발트, 망간을 주성분으로 하는 혼

합금속염 용액을 1.5?3.0M의 농도로 입자 체류시간 3?10 시간이 되도록 일정속도로 주입하고, 이와 함께 암모니아 수용액을 암모니아와 금속염의 몰비가 1?4가 되도록 일정속도로 주입하면서, 반응온도를 30?50℃로, pH를 11.0?11.99로 조절하여 입자를 생성시키고, 생성된 입자를 오버플로우시켜서 수집, 세척, 여과 및 건조하는 과정을 거쳐 제조하는 전구체 제조방법을 제시하고 있다.

[0014] 한편, 당간 외에도 알루미늄이 첨가된 니켈, 코발트, 알루미늄의 3성분계 활물질을 공침법을 이용하여 제조하는 방법이 일본특개 평08-225328호에 개시되어 있다.

[0015] 그러나 앞서 언급된 공침법에 의해 제조된 다성분계 전구체들은 공침반응기에서의 체류시간이 길어짐으로 인해 얻어진 입자들의 입경분포가 넓고 미세한 입자들을 다량 포함하고 있어 균일한 입자의 제조가 어렵다는 점, 공침 반응시 생성되는 부반응물인 알칼리염들이 다량 함유되어 있다는 점 등의 단점을 가지고 있다.

[0016] 구형의 입자로 이루어지고 높은 탭 밀도를 가지는 공침 입자를 제조할 수 있는 공침 반응기가 대한민국 공개특허 제2010-59601호(공침 반응기, 2010.06.04.)에 제안된 바 있기는 하지만 여전히 그 효율성에 의문이 있으며, 따라서 본 발명은 반응기 내에 쿠에트-테일러 와류를 발생시켜 반응을 촉진시킴으로서 종래의 공침 반응기보다 더 유리하게 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있는 쿠에트-테일러 와류반응장치를 이용하고자 한다.

[0017] 도 1 내지 도 4는 종래의 쿠에트-테일러 와류 반응장치 설명하기 위한 도면들로서, 도 1은 개략도이고, 도 2는 도 1의 측면도이고, 도 3은 도 1의 A-A'선에 따른 단면도이고, 도 4는 시간에 따른 유체통로(152)의 폭(d) 변화 및 종축에 따른 선속도(v)의 변화를 설명하기 위한 도면이다.

[0018] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 종래의 쿠에트-테일러 와류 반응장치는 외부고정원통(151)과 그 내부에서 회전하는 내부회전원통(153)을 포함하여 이루어진다. 내부회전원통(153)은 외부고정원통(151)의 종축과 일치하는 회전축(154)을 갖는다. 내부회전원통(153)과 외부고정원통(151)은 소정의 간격(d)으로 서로 이격되도록 설치되어 내부회전원통(153)과 외부고정원통(151) 사이에는 반응액체가 흐르는 유체통로(152)가 형성된다.

[0019] 내부회전원통(153)이 회전하면 유체통로(152)에서 내부회전원통(153) 쪽에 위치하고 있던 유체가 원심력에 의해 외부고정원통(151) 방향으로 나가려는 경향을 가지게 되고 이로 인하여 유체는 불안정하게 되어 회전축(154)을 따라 규칙적이며 서로 반대방향으로 회전하는 고리쌍 배열의 와류(155)가 형성된다. 이를 테일러 혹은 쿠에트-테일러 와류라고 한다.

[0020] 상술한 종래의 쿠에트-테일러 와류 반응장치는 도 3에서 알 수 있듯이, 회전축(154)에 대한 내부회전원통(153)의 수직 단면이 외부고정원통(151)과 같은 원 형상을 하여 외부고정원통(151)과 내부회전원통(153)이 동심원적으로 배열되기 때문에 도 4a에 도시된 바와 같이 내부회전원통(153)이 회전하는 동안에 외부고정원통(151)의 특정한 위치, 예컨대 점 A에서의 내부회전원통(153)과 외부고정원통(151) 사이의 간격(d)이 시간에 따라 변하지 않고 일정하게 된다. 또한, 내부회전원통(153)의 직경이 회전축(154)을 따라 변함이 없기 때문에 도 4b에 도시된 바와 같이 내부회전원통(153)의 선속도(v)가 회전축(154)을 따라 변하지 않는다. 따라서 유체통로(152)에서의 상황이 시간에 따라 또는 회전축(154)을 따라 변하지 않고 일정하게 되어 단지 내부회전원통(153)과 외부고정원통(151) 사이의 상대적인 회전에 의해서만 와류가 발생하므로 와류의 유동성에 한계를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명이 해결하려는 과제는, 종래의 쿠에트-테일러 와류반응장치를 개량하여 이를 이용함으로써 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체의 생성반응을 촉진시켜 반응온도를 낮추고 반응시간을 감축시킬 수 있을 뿐만 아니라 생성물의 결정입자가 작고 균일하고 대량생산에도 유리한 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법은 개량된 와류 반응장치를 사용하는 것을 특징으로 한다.

- [0023] 상기 개량된 와류반응장치의 일 예는, 종축을 함께 공유하는 외부통과 내부통으로 이루어지되 상기 외부통과 내부통 사이는 유체통로를 이루도록 비어 있는 이중통 구조를 하고, 상기 외부통과 내부통 중 어느 하나는 상기 종축에 수직인 단면이 원 형상을 하고 나머지 다른 하나는 상기 종축에 수직인 단면이 타원 형상을 하며, 상기 종축을 회전축으로 하여 이루어지는 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동을 통하여 상기 유체통로에서 유체가 와류형태로 흐르도록 하며, 상기 외부통의 전단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유입포트가 마련되며 상기 외부통의 후단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유출포트가 마련되며, 상기 내부통 또는 외부통에는 상기 유체통로의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단이 설치된다.
- [0024] 상기 개량된 와류반응장치의 다른 예는, 종축을 함께 공유하는 외부통과 내부통으로 이루어지되 상기 외부통과 내부통 사이는 유체통로를 이루도록 비어 있는 이중통 구조를 하고, 상기 외부통과 내부통이 종축을 따라서 일정한 간격으로 서로 이격되도록 상기 외부통과 내부통의 측벽이 같은 기울기로 경사지며, 상기 종축을 회전축으로 하여 이루어지는 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동을 통하여 상기 유체통로에서 유체가 와류형태로 흐르도록 하며, 상기 외부통의 전단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유입포트가 마련되며 상기 외부통의 후단부에는 상기 유체통로에 연통되는 유출포트가 마련되며, 상기 내부통 또는 외부통에는 상기 유체통로의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단이 설치된다.
- [0025] 본 발명은 상기와 같은 개량 와류반응장치를 사용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는데, 구체적으로, 상기 유입포트로 소스원료로서 금속염 수용액, 염기성 수용액, 및 암모니아 수용액을 투입하여 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동에 의해서 상기 유체통로에서 혼합 및 반응이 일어나도록 하는 제1단계; 및 상기 유체통로에서의 반응 결과물인 양극 활물질 전구체가 상기 유출포트로 배출되는 것을 수득하는 제2단계; 를 포함한다.
- [0026] 상기 금속염 수용액으로는 코발트(Co), Mn(망간), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속염이 0.5M 내지 4M의 농도로 물에 용해된 것을 사용할 수 있다. 상기 금속염은 황산염, 질산염, 초산염, 염화염, 또는 인산염일 수 있다.
- [0027] 상기 염기성 수용액으로는 1M 내지 8M의 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액을 사용할 수 있다.
- [0028] 상기 암모니아 수용액으로는 15~30%의 암모니아 수용액을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 소스원료 전체에 대해서 1~20 부피%로 투입되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 제1단계에서의 상기 외부통과 내부통의 상대적 회전운동은 상기 외부통은 고정되고 상기 내부통이 10?5000rpm으로 회전함으로써 이루어지고, 상기 유체통로에서의 혼합 및 반응은 상기 유체통로가 30?60℃ , pH 10?12인 조건에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 유출포트는 종축방향으로 직렬적으로 배열되도록 복수개 설치되는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 유입포트는 복수개 마련되며 각각의 유입포트로 상기 금속염 수용액, 염기성 수용액, 암모니아 수용액이 독립적으로 투입될 수도 있으며, 상기 유입포트가 종축방향으로 직렬적으로 배열되도록 복수개 설치되는 경우에는 상대적으로 앞에 위치하는 유입포트를 통해서 상기 금속염 수용액, 염기성 수용액, 암모니아 수용액이 투입되고, 상대적으로 뒤에 위치하는 유입포트는 상대적으로 앞에 위치하는 유입포트로 귀환시키는 귀환포트로서의 역할을 할 수 있다.
- [0032] 상기 내부통의 내면 및 외부통의 외면 중의 어느 한 곳에 스크류 형상으로 돌출되는 나선형 돌출 스크류가 설치되는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 유입포트는 금속염 수용액을 주입하기 위한 금속염 유입포트를 복수개 포함할 수 있으며, 이 경우 상기 각 금속염 유입포트를 통해서는 금속염의 조성을 달리하는 금속염 수용액이 각각 유입되는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 유입포트는 금속염 수용액을 주입하기 위한 금속염 유입포트와, 염기성 수용액을 주입하기 위한 염기성 수용액 유입포트와, 암모니아 수용액을 주입하기 위한 암모니아 수용액 유입포트가 각각 독립적으로 설치되는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 염기성 수용액 유입포트는 상기 각 금속염 유입포트에 대응하도록 복수개 설치되는 것이 바람직하고, 이 때 상기 염기성 수용액 유입포트와 상기 금속염 유입포트는 대응하는 것끼리 서로 대향하여 마주보도록 설치되는 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 외부통의 전단부에 귀환용 유입포트가 마련될 수 있으며, 이 경우 상기 유출포트를 통해서 나오는 반응생성물은 상기 귀환용 유입포트로 귀환된다. 이 때, 상기 유출포트는 복수개 마련되어 그 중 일부가 상기 귀환용 유입포트로 상기 반응생성물을 귀환시키는데 사용되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 의하면, 와류에 의해 균일한 혼합과 반응이 일어나기 때문에 종래의 경우에 비해 양극 활물질 전구체의 생성반응이 촉진되어 반응온도가 낮으며 반응시간도 감축될 뿐만 아니라 전구체의 결정입자가 작고 균일하며 대량생산에도 유리하다. 양극의 충방전 용량은 활물질의 입자크기와 입자구조에 따라 달라지기 때문에 이러한 입자크기 및 결정구조의 제어는 매우 중요하다.

[0036]

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 종래의 쿠에트-테일러 와류 반응장치 설명하기 위한 개략도;

도 2는 도 1의 측단면도;

도 3은 도 1의 A-A'선에 따른 단면도;

도 4는 도 1의 유체통로(152)의 폭(d) 변화 및 종축에 따른 선속도(v)의 변화를 설명하기 위한 도면;

도 5는 본 발명의 제1실시예에 사용되는 개량된 쿠에트-테일러 와류반응장치를 설명하기 위한 개략도;

도 6은 도 5의 A-A'선에 따른 단면도;

도 7은 도 5의 시간에 따른 유체통로(52)의 폭(d) 변화를 설명하기 위한 그래프;

도 8 내지 도 11은 도 5의 장치를 이용하여 본 발명에 따른 양극 활물질 전구체를 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면;

도 12는 도 5에 돌출 스크류(64)가 더 설치되는 경우를 설명하기 위한 도면;

도 13은 본 발명의 제2실시예에 사용되는 개량된 쿠에트-테일러 와류 반응장치

도 14는 도 13의 종축방향에 따른 선속도(v)의 변화를 설명하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 이해하기 위해 제시된 것일 뿐이며 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상 내에서 많은 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이러한 실시예에 한정되는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0039]

[실시예 1]

[0040]

도 5 내지 도 12는 본 발명의 제1실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법을 설명하기 위한 도면들로서, 종래와 달리 내부통이 원통이 아닌 타원통을 사용하는 경우이다. 여기서, 도 5는 본 발명의 제1실시예에 사용되는 개량된 쿠에트-테일러 와류 반응장치의 개략도이고, 도 6은 도 5의 A-A'선에 따른 단면도이고, 도 7은 시간에 따른 유체통로(52)의 폭(d) 변화를 설명하기 위한 그래프이고, 도 8 내지 11은 양극 활물질 전구체 제조방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 12는 돌출 스크류(64)를 설명하기 위한 도면이다.

[0041]

도 5 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 제1실시예에 사용되는 와류 반응장치는 외부고정원통(51)과 그 내부에서 회전하는 내부회전타원통(53)을 포함하여 이루어진다. 내부회전타원통(53)은 외부고정원통(51)의 종축과 일치하는 회전축(54)을 갖는다. 내부회전타원통(53)은 외부고정원통(51)의 내면과 소정간격 이격되도록 외부고정원통(51)에 나란하게 외부고정원통(51)에 내삽된다.

[0042]

내부회전타원통(53)은 회전축(54)을 따라 직경 변화가 없이 일정한 직경을 가지며 회전축(54)에 수직한 단면이 종래와 같은 원 형상을 하는 것이 아니라 타원 형상을 한다. 따라서 내부회전타원통(53)과 외부고정원통(51)은 외부고정원통(51)의 종축을 따라서 일정한 이격거리(d)를 유지한다.

[0043]

내부회전타원통(53)이 판 형상을 하면 쿠에트-테일러 와류를 발생시키는데 오히려 바람직하지 못할 수 있으므로 내부회전타원통(53)은 회전축(54)에 대한 수직 단면이 단축 지름(a)과 장축 지름(b)의 비가 $1 < b/a < 20$ 의 범

위를 갖는 타원형인 것이 바람직하다.

- [0044] 내부회전타원통(53)은 회전축(54)에 대한 수직단면이 타원 형상을 하므로 내부회전타원통(53)이 회전하는 동안에 외부고정원통(51)의 특정한 위치(A)에서의 내부회전타원통(53)과 외부고정원통(51) 사이의 간격(d)이 도 7에 도시된 바와 같이 시간에 따라 주기적인 사인과 형상으로 변하게 된다. 따라서 종래의 경우에 비해 유체의 요동에 규칙적인 새로운 변수가 추가되어 유체통로(52)에서의 와류의 유동이 더욱 활발하고 균일하게 이루어진다.
- [0045] 도 5에서는 내부에 회전타원통(53)이 설치되고 외부에 고정원통(51)이 설치되는 경우를 예로 들었지만, 반대로 내부에 회전원통이 설치되고, 외부에 고정타원통이 설치될 수도 있으며, 또는 내부에 고정타원통이 설치되고 외부에 회전원통이 설치될 수도 있다.
- [0046] 도 8을 참조하면, 외부고정원통(51)의 전단부에는 유체통로(52)와 연통되는 유입포트(61a, 61b, 61c)가 마련되며, 후단부에는 유체통로(52)와 연통되는 유출포트(62a, 62b, 62c)가 마련된다. 외부고정원통(51)에는 유체통로(52)의 온도를 제어하기 위한 온도조절수단(51a)이 설치된다.
- [0047] 3개의 유입포트(61a, 61b, 61c)를 통해 소스원료로서 금속염 수용액(A1), 염기성 수용액(A2), 및 암모니아 수용액(A3)이 각각 투입된다. 상기 금속염 수용액으로서는 코발트(Co), Mn(망간), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 바나듐(V), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 텅스텐(W) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 황산염, 질산염, 초산염, 염화염, 인산염 등과 같은 금속염이 0.5M 내지 4M의 농도로 물에 용해된 것이 사용될 수 있으며, 상기 염기성 수용액으로서 1M 내지 8M의 수산화나트륨 수용액 또는 수산화칼륨 수용액이 사용될 수 있으며, 상기 암모니아 수용액으로는 15~30%의 암모니아 수용액(NH₄OH)을 사용하는 것이 바람직하며, 전체 소스원료에 대해 1~20부피로 투입되는 것이 바람직하다.
- [0048] 소스원료로서 금속염 수용액(A1), 염기성 수용액(A2), 및 암모니아 수용액(A3)이 투입되어야 하기 때문에 유입포트(61a, 61b, 61c)는 3개가 마련되나 반드시 여기에 한정되는 것은 아니며, 상기 3종류의 소스원료를 미리 혼합한 다음에 1개의 유입포트를 통해서 투입될 수도 있다.
- [0049] 유체통로(52)에서는 금속염 수용액(A1)과 염기성 수용액(A2)이 반응하여 Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Mn(OH)₂, MnNiCo(OH)₂ 등과 같은 단성분 금속산화물계 또는 다성분 금속산화물계 양극 활물질 전구체가 균일한 입자상으로 형성된다.
- [0050] 이 때 내부회전타원체(53)는 1075000rpm으로 회전시키고, 유체통로(52)의 두께(d)는 0.1~100cm가 되도록 하고, 30?60℃ 및 pH 10?12인 조건에서 시료가 혼합되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0051] 유입포트 및 유출포트 중 적어도 어느 하나는 외부고정원통(51)의 종축방향으로 복수개가 직렬적으로 배열됨으로써 어느 유입포트 및 유출포트를 사용하느냐에 따라서 유입포트와 유출포트 사이의 간격을 선택할 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 도 8에서는 3개의 유입포트(61a, 61b, 61c)는 모두 동일한 출발선상에 있으며, 복수개의 유출포트(62a, 62b, 62c)가 종축방향으로 직렬적으로 배열되는 경우가 도시되었다. 유체통로(52)에서 평균체류시간 0.5 내지 2시간 동안 반응하도록 유속 및 반응조건 등을 감안하여 복수개의 유출포트(62a, 62b, 62c) 중 하나를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0052] 유체통로(52)에서 반응이 일어날 때 내부회전타원통(53)과 외부고정원통(51) 사이의 간격(d)이 주기적인 사인과 형상으로 변하기 때문에 종래에 비하여 와류의 유동이 더욱 활발하고 균일하게 일어난다. 따라서 더욱 활발하고 균일한 혼합이 이루어질 뿐만 아니라 가열도 균일하게 이루어지기 때문에 양극 활물질 전구체가 작고 균일한 입자상으로 형성되며 반응도 활발하고 균일하게 진행되어 빠른 시간 내에 높은 수율로 최종 수득물을 얻을 수 있다.
- [0053] 예를 들어보면, 3개의 유입포트(61a, 61b, 61c)를 통하여 황산코발트(CoSO₄) 1M, 황산니켈(NiSO₄) 1M, 황산망간(MnSO₄) 1M을 포함한 금속염 수용액을 4 ml/min 유량으로, 6M의 수산화나트륨 4 ml/min 유량으로, 암모니아 수용액 28?30%를 0.4 ml/min 유량으로 각각 투입한 후, 45℃, pH 11의 조건에서 내부회전타원통(53)을 700rpm으로 회전시켜 상기 수용액들을 반응시키고 결정화하여 MnNiCo(OH)₂를 제조하고 평균체류시간을 고려하여 복수개의 유출포트(62a, 62b, 62c) 중 하나를 선택하여 이를 통해서 전구체를 수득한다.
- [0054] 한편, 도 9에서와 같이 금속염 수용액(A1)이 입력되는 금속염 유입포트(61a)를 복수개 마련하여, 각 금속염 유입포트(61a) 별로 조성을 달리한 금속염 수용액(A1, A1', A1'')가 유입되도록 하면 코어셸(Core-Shell) 형태의 입자를 얻을 수 있게 된다. 이 때 각 금속염 유입포트(61a)는 유체통로(52)에 길이방향으로 직렬적으로 배열될

수도 있고, 도 8에서와 같이 병렬적으로 배열될 수도 있다. 도 9에서는 직렬적으로 배열되는 경우가 도시되었다. 따라서 예컨대, A1은 $\text{Co:Ni:Mn} = 0:1:1$ 이고, A1'은 $\text{Co:Ni:Mn} = 1:1:1$ 이며, A1"는 $\text{Co:Ni:Mn} = 1:0:1$ 인 경우에 생성되는 입자는 안쪽에서부터 바깥쪽으로 갈수록 A1, A1', A1"의 조성을 가지는 코어셀 구조를 가지게 된다. 이러한 코어셀 구조의 유용성에 대해서는 대한민국 등록특허 제674287호 및 738192호에 잘 개시되어 있다. 도 8에서와 같이 각 금속염 유입포트(61a)가 동일 출발선상에서 병렬적으로 배열되는 경우에는 시간차를 가지고 A1, A1', A1"을 유입시켜야 할 것이다.

[0055] 도 9에서와 같이 금속염 유입포트(61a)를 복수개 설치하는 경우에는 각 금속염 수용액(A1, A1', A1")이 유입될 때 염기성 수용액(A2)도 함께 유입되어야 하기 때문에 각 금속염 유입포트(61a)에 대응되도록 염기성 수용액 유입포트(61b)가 복수개 설치되는 것이 바람직하다. 이 때 반응을 고려한다면 대응되는 금속염 유입포트(61a)와 염기성 수용액 유입포트(61b)가 서로 대향하여 마주보도록 위치하는 것이 바람직하다.

[0056] 한편, 도 10에서와 같이 유출포트(62a, 62b, 62c) 중 어느 하나에서 나오는 생성물을 다시 귀환용 유입포트(61d)로 귀환시킬 수도 있다. 이 경우에는 이미 코어셀 형태로 생성된 입자에 다시 역조성을 가지는 껍질이 덮이게 된다. 귀환용 유입포트(61d)의 위치를 적절히 설정함으로써 코어셀 입자에 다양한 조성을 가지는 껍질을 배열시킬 수 있다.

[0057] 한편, 도 11에서와 같이 복수개의 유입포트(61a, 61b, 61c)가 종축방향으로 직렬적으로 배열하고 금속염 수용액(A1), 염기성 수용액(A2), 및 암모니아 수용액(A3)의 주입포트를 각각 하나씩 선택함으로써 금속염 수용액(A1), 염기성 수용액(A2), 암모니아 수용액(A3)의 투입위치를 차별화할 수도 있다. 이는 구체적으로 어떠한 원료들이 사용되느냐에 따라 적절하게 선택할 문제이다.

[0058] 도 12는 돌출 스크류(64)를 설명하기 위한 도면으로서, 외부고정원통(51)의 내면 및 내부회전원통(53)의 외면 중 어느 한 곳에 스크류 형상으로 돌출되는 나선형 돌출 스크류(64)가 설치될 수 있다. 나선형 돌출 스크류(64)를 설치하면 와류의 흐름을 크게 방해하지 않으면서 스크류형 와류(65)의 흐름이 별도로 더 생기기 때문에 와류의 요동이 더욱 균일하면서도 커지게 되어 더욱 작고 균일한 입자크기를 가지는 활물질 전구체를 얻을 수 있다.

[0059] [실시예 2]

[0060] 도 13 및 도 14는 제2실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조방법을 설명하기 위한 도면들로서, 도 13은 본 발명의 제2실시예에 사용되는 개량된 쿠에트-테일러 와류 반응장치의 개략도이고, 도 14는 종축방향에 따른 선속도(v)의 변화를 설명하기 위한 그래프이다.

[0061] 도 14 및 도 14를 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 사용되는 와류 반응장치는 외부 경사고정원통(51)과 그 내부에서 회전하는 내부 경사회전원통(53)을 포함하여 이루어지며, 내부 경사회전원통(53)은 외부 경사고정원통(51)의 종축과 일치하는 회전축(54)을 갖는다.

[0062] 내부 경사회전원통(53)과 외부 고정회전원통(51)의 축벽은 동일한 기울기로 경사지기 때문에 내부 경사회전원통(53)과 외부 회전고정원통(51) 사이의 간격(d)은 회전축(54)을 따라 일정하다. 내부 경사회전원통(53)의 대직경부(L)와 소직경부(S)는 동일한 각속도(ω)로 회전하기 때문에 도 12에 도시된 바와 같이 대직경부(L)가 소직경부(S)보다 더 큰 선속도(v)를 가지게 된다.

[0063] 선속도(v)가 크면 쿠에트-테일러 와류가 더 활발히 발생하므로 소직경부(S)보다 대직경부(L)의 유체통로(52)에서 균일한 혼합, 균일한 반응, 균일한 핵생성, 큰 전단응력에 의한 파티클 깨짐(particle breakage)이 더 활발히 발생한다.

[0064] 반면에 소직경부(S)에서는 선속도(v)가 상대적으로 느리므로 응집화(aggregation) 및 핵성장(growth)이 잘 이루어지고 파티클 깨짐(particle breakage)이 덜 이루어지기 때문에 소직경부(S)에서는 큰 입자를 만드는데 유리하고, 대직경부(L)에서는 작은 입자를 만드는데 유리하다.

[0065] 본 발명에 의하면 내부 경사회전원통(53)이 회전할 때에 내부 경사회전원통(53)의 선속도가 유체의 흐름방향을 따라 일정하게 변하기 때문에 유체의 흐름방향에 따른 선속도의 변화 즉, 경사원통(52, 53)의 경사도를 고려하여 공정 레시피(recipe)를 다양화시킬 수 있다.

[0066] 도 8 내지 도 11에서의 유입포트(61a, 61b, 61c), 유출포트(62a, 62b, 62c), 온도조절수단(51a) 및 도 12에서의 돌출 스크류(64)는 제2실시예의 경우에도 마찬가지로 적용된다. 내부 경사회전원통(53)과 외부 경사고정원통

(51) 사이의 간격이 종축을 따라서 일정하므로 온도조절수단(51a)은 유체통로(52)를 따라 균일하게 기여한다.

[0067] 유입포트(61a, 61b, 61c)에서 유출포트(62a, 62b, 62c)로 갈수록 내부 경사회전원통(53)의 선속도가 균일하게 감소하기 때문에 유입포트(61a, 61b, 61c) 쪽에서 생성물(B)의 핵생성이 많이 일어나고 유출포트(62a, 62b, 62c)쪽으로 갈수록 생성물(B)의 성장이 활발히 일어나게 된다. 따라서 짧은 길이의 반응기를 통해서도 반응기 내에서도 작고 균일한 입자를 가지는 양극 활물질 전구체를 얻을 수 있게 된다.

[0068] 공정 레시피(recipe)에 따라서 유입포트(61a, 61b, 61c)와 유출포트(62a, 62b, 62c)의 위치를 바꾸어서 이러한 상황이 반대가 되도록 할 수도 있어 다양한 상황에 대처할 수 있게 된다.

부호의 설명

[0069] 51a: 온도조절수단

61a, 61b, 61c: 유입포트

61d: 귀환용 유입포트

62a, 62b, 62c: 유출포트

64: 돌출 스크류

151, 51: 외부통

153, 53: 내부통

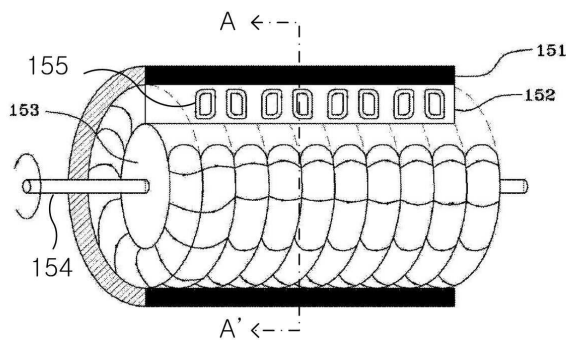
154, 54: 회전축

152, 52: 유체통로

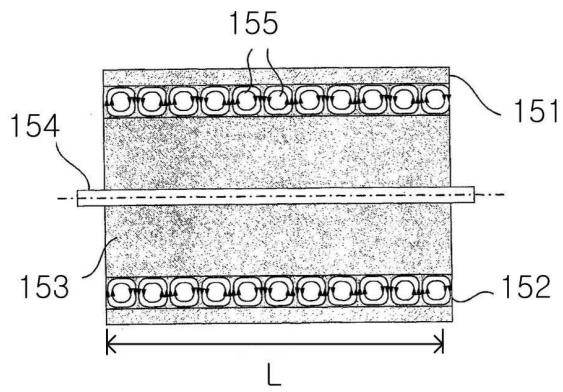
155: 와류

도면

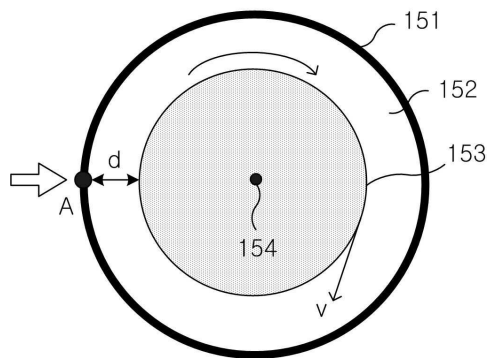
도면1



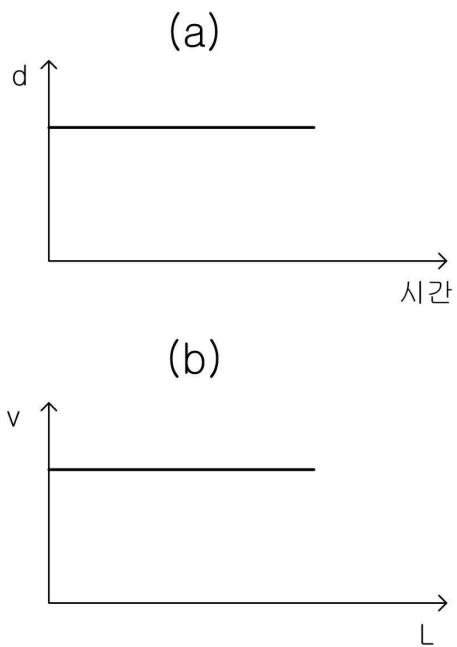
도면2



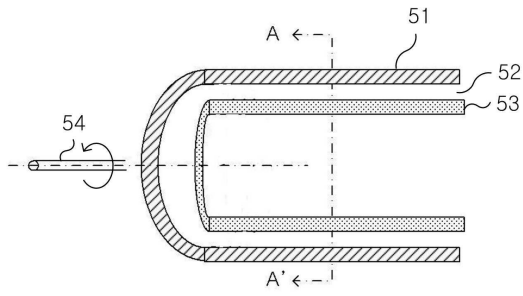
도면3



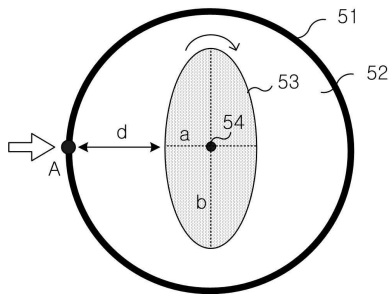
도면4



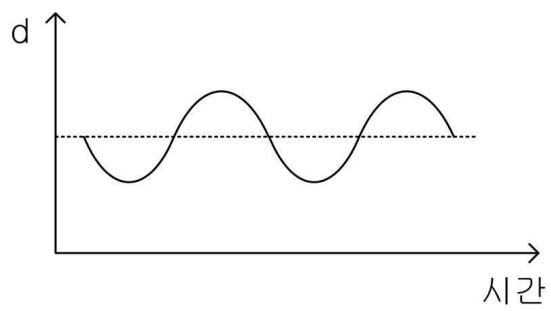
도면5



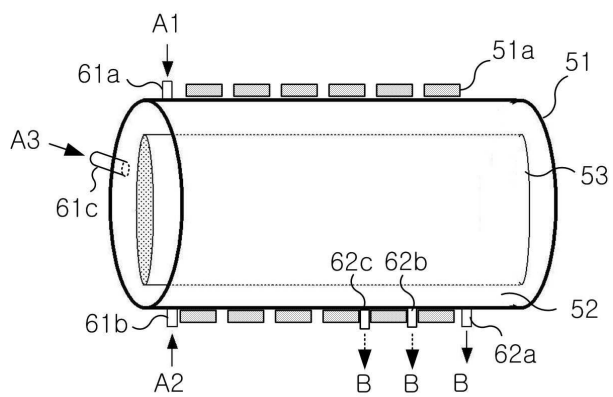
도면6



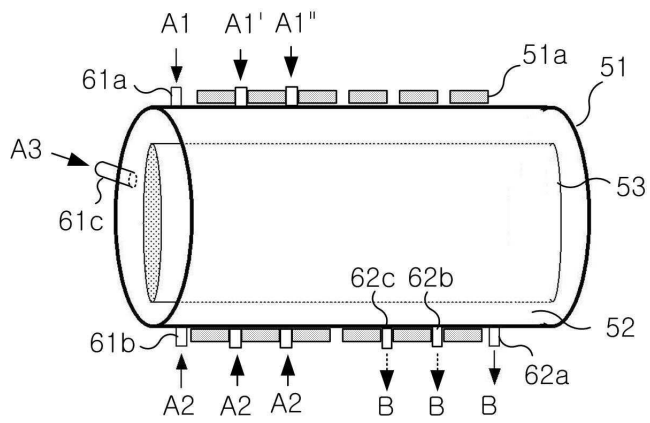
도면7



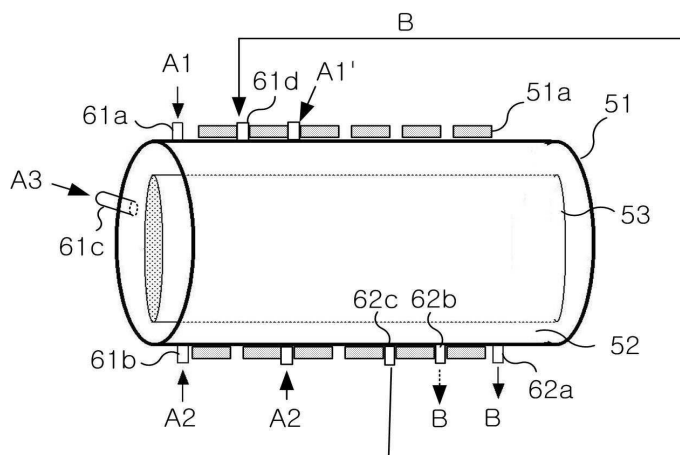
도면8



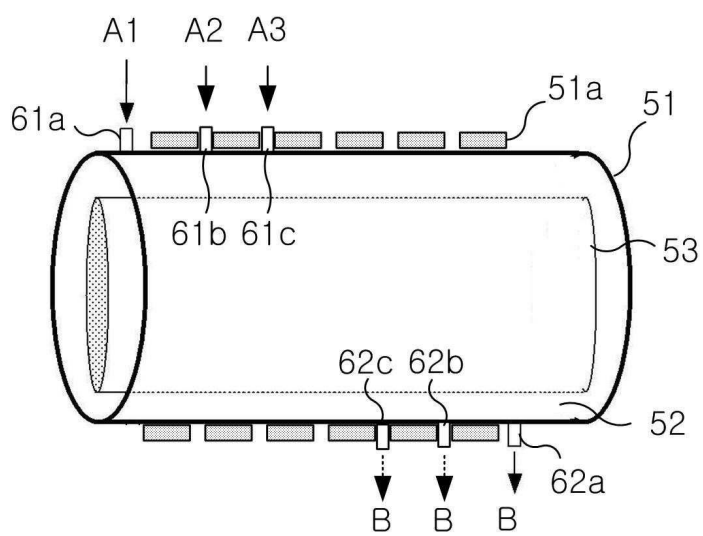
도면9



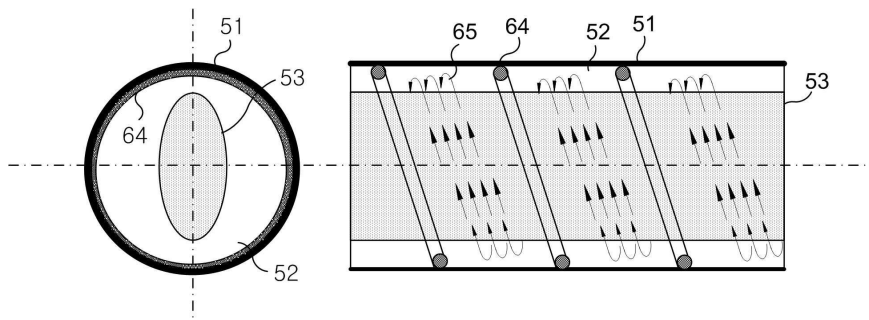
도면10



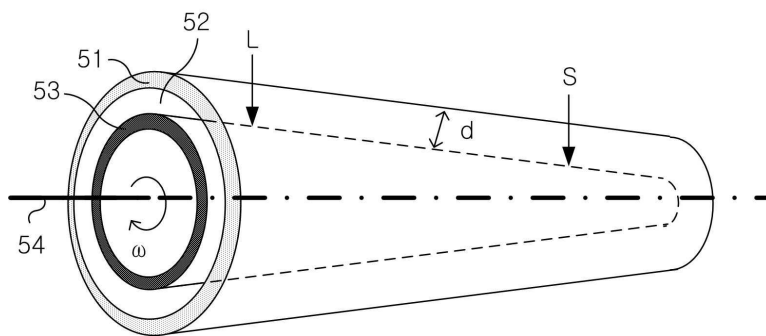
도면11



도면12



도면13



도면14

