

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080553

(43) 공개일자 2022년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0169777

(22) 출원일자 2020년12월07일

심사청구일자 2020년12월07일

(71) 출원인

재단법인 한국탄소산업진흥원

전라북도 전주시 덕진구 반룡로 110-11(팔복동2가)

(72) 발명자

박영수

전라북도 완주군 봉동읍 봉비로 176, 110동 1102호 (오투그란데아파트)

박수련

전라북도 전주시 덕진구 권삼득로 211-12, 리더스빌307호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 명장

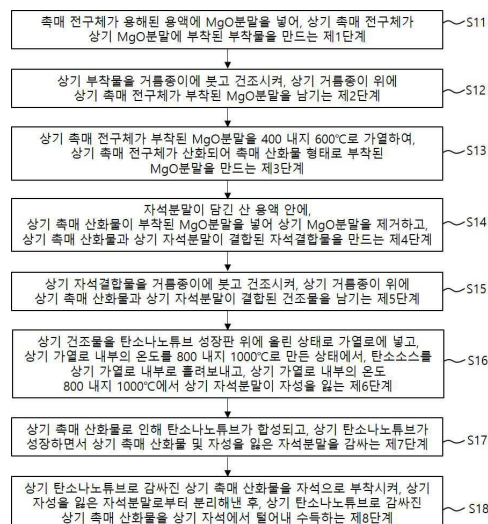
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법은, 촉매 산화물과 자력으로 결합된 자석분말로 구성된 자석결합물로부터 탄소나노튜브를 만들어낸다. 따라서, 종래 단순히 촉매 전구체로부터 탄소나노튜브를 만들어내는 방식에 비해, 더 많은 촉매 산화물을 자석분말에 결합시켜 확보할 수 있어, 더 많은 양의 탄소나노튜브를 만들어낼 수 있다. 이로 인해, 탄소나노튜브가 많이 함유된 고전기 전도성의 양극재 첨가제를 만들어낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

황지영

전라북도 전주시 완산구 신촌3길 27-14 동원맨션
가동 104호

허몽영

전라북도 전주시 덕진구 안덕원로 251 한신희플러
스아파트 105-1202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415168744

과제번호 20010853

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발-전략핵심소재자립화기술개발

연구과제명 천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)제이오

연구기간 2020.04.01 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 전구체가 용해된 용액에 MgO분말을 넣어, 상기 촉매 전구체가 상기 MgO분말에 부착된 부착물을 만드는 제1단계;

상기 부착물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 남기는 제2단계;

상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 400 내지 600℃로 가열하여, 상기 촉매 전구체가 산화되어 촉매 산화물 형태로 부착된 MgO분말을 만드는 제3단계;

자석분말이 담긴 산 용액 안에, 상기 촉매 산화물이 부착된 MgO분말을 넣어 상기 MgO분말을 제거하고, 상기 촉매 산화물과 상기 자석분말이 결합된 자석결합물을 만드는 제4단계;

상기 자석결합물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 산화물과 상기 자석분말이 결합된 건조물을 남기는 제5단계;

상기 건조물을 탄소나노튜브 성장관 위에 올린 상태로 반응로에 넣고, 상기 반응로 내부의 온도를 800 내지 1000℃로 만든 상태에서, 탄소소스를 상기 반응로 내부로 흘려보내고, 상기 반응로 내부의 온도 800 내지 1000℃에서 상기 자석분말이 자성을 잃는 제6단계;

상기 촉매 산화물로 인해 탄소나노튜브가 합성되고, 상기 탄소나노튜브가 성장하면서 상기 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 제7단계; 및

상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 자석으로 부착시켜, 상기 자성을 잃은 자석분말로부터 분리해 낸 후, 상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 상기 자석에서 털어내 수득하는 제8단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제6단계에서 상기 탄소소스를 흘려보내는 시간에 따라,

상기 제7단계에서 상기 탄소나노튜브가 상기 촉매 산화물 및 상기 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 양이 조절되는 것을 특징으로 하는 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물은,

리튬 이온 배터리 양극재용 첨가제 또는, 리튬 폴리머 배터리 양극재용 첨가제로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬배터리는 방전 시에 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하고, 충전 시에 리튬 이온이 양극에서 음극으로 다시 이동함으로써, 반복적인 충/방전이 가능한 이차 전지로, 에너지 밀도가 높고 자가 방전이 작아, 휴대폰, 전기자동차, 드론 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 리튬배터리는 구조상 양극, 음극, 전해질의 세 부분으로 나눌 수 있고, 전해질이 액체 상태인 경우인 리튬 이온 배터리와, 전해질이 고체 상태인 리튬 폴리머 배터리로 구분될 수 있다.

[0004] 최근에는, 높은 전기전도성을 가진 리튬배터리를 만들기 위해, 양극재 첨가제 개발이 다양하게 시도되고 있다. 그 중 하나로, 높은 전기전도성을 가진 탄소나노튜브를 함유시킨 양극재 첨가제가 개발되고 있다.

[0005] 이렇게 고 전기전도성을 가진 탄소나노튜브가 함유된 양극재 첨가제를 만들기 위해서, 현재 미량의 철 펜타카보닐(iron pentacarbonyl), 페로센(ferrocene), 코발토센(cobaltocene) 등의 촉매 전구체를 반응로 안에 넣고, 메탄 및 톨루엔과 같은 탄소소스를 함께 공급하여 탄소나노튜브를 연속적으로 합성하고 있다. 그러나, 이렇게 탄소나노튜브를 연속적으로 합성하기 위해서는 수 nm의 촉매를 제조해야 하므로, 양극재 첨가제의 생산성이 많이 떨어진다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위하여, MgO 및 Al₂O₃, SiO₂ 등의 금속산화물에 소량의 촉매 금속을 담지하여 합성하는 방법이 있다. 이 방법은 단위 체적당 촉매 금속의 수는 상대적으로 많을 수 있으나, 탄소나노튜브의 합성 수율이 낮고, 합성 후에 반드시 담지체를 제거해야 하는 문제점이 있다. 담지체 제거는 강산, 강염기 용액 사용 후 여러 번의 세척을 거쳐야 하므로, 양극재 첨가제의 생산성을 많이 떨어뜨린다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허(10-1460414)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법을 제공하는 데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한, 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법은,

[0010] 촉매 전구체가 용해된 용액에 MgO분말을 넣어, 상기 촉매 전구체가 상기 MgO분말에 부착된 부착물을 만드는 제1 단계;

[0011] 상기 부착물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 남기는 제2단계;

[0012] 상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 400 내지 600℃로 가열하여, 상기 촉매 전구체가 산화되어 촉매 산화물 형태로 부착된 MgO분말을 만드는 제3단계;

[0013] 자석분말이 담긴 산 용액 안에, 상기 촉매 산화물이 부착된 MgO분말을 넣어 상기 MgO분말을 제거하고, 상기 촉매 산화물과 상기 자석분말이 결합된 자석결합물을 만드는 제4단계;

[0014] 상기 자석결합물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 산화물과 상기 자석분말이 결합된 건조물을 남기는 제5단계;

[0015] 상기 건조물을 탄소나노튜브 성장관 위에 올린 상태로 반응로에 넣고, 상기 반응로 내부의 온도를 800 내지

1000℃로 만든 상태에서, 탄소소스를 상기 반응로 내부로 흘려보내고, 상기 반응로 내부의 온도 800 내지 1000℃에서 상기 자석분말이 자성을 잃는 제6단계;

[0016] 상기 촉매 산화물로 인해 탄소나노튜브가 합성되고, 상기 탄소나노튜브가 성장하면서 상기 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 제7단계; 및

[0017] 상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 자석으로 부착시켜, 상기 자성을 잃은 자석분말로부터 분리해낸 후, 상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 상기 자석에서 털어내 수득하는 제8단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은, 촉매 산화물과 자력으로 결합된 자석분말로 구성된 자석결합물로부터 탄소나노튜브를 만들어낸다. 따라서, 종래 단순히 촉매 전구체로부터 탄소나노튜브를 만들어내는 방식에 비해, 더 많은 촉매 산화물을 자석분말에 결합시켜 확보할 수 있어, 더 많은 양의 탄소나노튜브를 만들어낼 수 있다. 이로 인해, 탄소나노튜브가 많이 함유된 고전기 전도성의 양극재 첨가제를 만들어낼 수 있다.

[0019] 본 발명은, 탄소나노튜브를 만들어내는 고온 분위기에서, 자석분말이 자성을 잃게 됨으로써, 탄소나노튜브로부터 자석분말을 쉽게 분리해낼 수 있다. 따라서, 종래 금속산화물을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하는 방식에서 발생하는 번거로운 담지체 제거 문제를 해결할 수 있다.

[0020] 본 발명은, 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 자석으로 부착시켜, 자성을 잃은 자석분말을 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물과 분리해낸다. 이렇게 자석분말이 분리되고 남은 공간을 리튬이온을 함유할 수 있는 공간으로 더 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 도 1에 도시된 제1단계, 제3단계, 제4단계, 제7단계를 설명하기 위한 모식도이다.

도 3은 도 1에 도시된 제8단계를 설명하기 위한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법을 자세히 설명한다. 도 2 및 도 3을 기본적으로 참조한다.

[0023] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬배터리 양극재용 촉매 산화물 및 탄소나노튜브 복합 첨가제 제조 방법은,

[0024] 촉매 전구체가 용해된 용액에 MgO분말을 넣어, 상기 촉매 전구체가 상기 MgO분말에 부착된 부착물을 만드는 제1단계(S11);

[0025] 상기 부착물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 남기는 제2단계(S12);

[0026] 상기 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 400 내지 600℃로 가열하여, 상기 촉매 전구체가 산화되어 촉매 산화물 형태로 부착된 MgO분말을 만드는 제3단계(S13);

[0027] 자석분말이 담긴 산 용액 안에, 상기 촉매 산화물이 부착된 MgO분말을 넣어 상기 MgO분말을 제거하고, 상기 촉매 산화물과 상기 자석분말이 결합된 자석결합물을 만드는 제4단계(S14);

[0028] 상기 자석결합물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 상기 거름종이 위에 상기 촉매 산화물과 자석분말이 결합된 건조물을 남기는 제5단계(S15);

[0029] 상기 건조물을 탄소나노튜브 성장판 위에 올린 상태로 반응로에 넣고, 반응로 내부의 온도를 800 내지 1000℃로 만든 상태에서, 탄소소스를 반응로 내부로 흘려보내고, 상기 반응로 내부의 온도 800 내지 1000℃에서 상기 자석분말이 자성을 잃는 제6단계(S16);

- [0030] 상기 촉매 산화물로 인해 탄소나노튜브가 합성되고, 상기 탄소나노튜브가 성장하면서 상기 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 제7단계(S17); 및
- [0031] 상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 자석으로 부착시켜, 상기 자성을 잃은 자석분말로부터 분리해 낸 후, 상기 탄소나노튜브로 감싸진 상기 촉매 산화물을 상기 자석에서 털어내 수득하는 제8단계(S18)로 구성된다.
- [0033] 이하, 제1단계(S11)를 설명한다.
- [0034] 촉매 전구체가 용해된 용액에 MgO분말을 넣는다. 촉매 전구체가 MgO분말에 부착된 부착물이 만들어진다. 촉매 전구체는 자석분말과 자력 결합될 수 있는 Fe, Ni, Co 등이다. 물론, 자석분말과 자력 결합될 수 있는 촉매 전구체의 종류는 다양할 것이다.
- [0035]
- [0036] 이하, 제2단계(S12)를 설명한다.
- [0037] 부착물을 거름종이에 붓는다. 거름종이 위에 촉매 전구체가 부착된 MgO분말이 남는다. 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 상온에서 건조시킨다.
- [0039] 이하, 제3단계(S13)를 설명한다.
- [0040] 촉매 전구체가 부착된 MgO분말을 400 내지 600℃로 가열한다. 촉매 산화물이 부착된 MgO분말이 만들어진다. 촉매 산화물은 촉매 전구체가 산화되어 형성된다.
- [0042] 이하, 제4단계(S14)를 설명한다.
- [0043] 자석분말이 담긴 산 용액이 담긴 용기를 준비한다. 용기 안에, 촉매 산화물이 부착된 MgO분말을 넣는다. MgO분말이 산 처리되어 제거된다. 예를 들어, MgO분말은 1M HCl 용액으로 90℃에서 5시간 이상 처리하면 제거된다.
- [0044] 촉매 산화물과 자석분말이 자력으로 결합된 자석결합물이 만들어진다. 자석분말은 수십에서 수백 μm 의 입경을 가진다. 자석이 자성을 잃을 때의 온도를 큐리 온도(Curie temperature)라고 하는데, 자석분말은 큐리 온도 800℃ 아래인 금속으로 만들어진다. 그 이유는, 제6단계(S16)에서 반응로 온도조건 800 내지 1000℃에서 자석분말이 자성을 잃게 만들기 위함이다. 예를 들어, 자석분말은 큐리 온도 768℃인 철로 만들어질 수 있다.
- [0046] 이하, 제5단계(S15)를 설명한다.
- [0047] 자석결합물을 거름종이에 붓고 건조시켜, 거름종이 위에 촉매 산화물과 자석분말이 결합된 건조물을 남긴다.
- [0049] 이하, 제6단계(S16)를 설명한다.
- [0050] 건조물을 탄소나노튜브 성장관 위에 올린 상태로 반응로에 넣는다.
- [0051] 탄소나노튜브 성장관은 석영으로 만들어진다. 반응로 내부의 온도를 800 내지 1000℃로 만든 상태에서, 탄소소스(carbon source)를 반응로 내부로 흘려보낸다. 탄소소스는 메탄, 톨루엔 등이다. 반응로 온도 800 내지 1000℃에서 자석분말이 자성을 잃는다.
- [0053] 이하, 제7단계(S17)를 설명한다.
- [0054] 촉매 산화물로 인해 탄소나노튜브가 합성된다. 탄소나노튜브가 성장하면서, 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싼다.
- [0055] 제6단계(S16)에서 탄소소스를 흘려보내는 시간에 따라, 탄소나노튜브가 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을

감싸는 양이 조절된다. 즉, 탄소소스를 흘려보내는 시간이 길어질수록, 탄소나노튜브가 더 길게 성장되어 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 더 두텁게 감싸게 된다. 이러한 방식으로, 양극재용 첨가제의 전기 전도성과, 탄소나노튜브가 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 강도가 조절된다.

[0056] 일 예로, 탄소나노튜브가 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 너무 얇게 감싸면, 양극재 첨가제가 너무 낮은 전기전도성을 가지게 된다.

[0057] 반대로, 탄소나노튜브가 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 너무 두텁게 감싸면, 양극재 첨가제가 너무 과도한 전기전도성을 가지게 된다. 또한, 자성을 잃은 자석분말이 탄소나노튜브에 의해 둘러싸여져 쉽게 빠져나오지 못하게 된다. 이로 인해, 제8단계(S18)에서 탄소나노튜브로 감싸진 촉매 산화물을 자석으로 부착시켜, 자성을 잃은 자석분말로부터 분리해내는 것이 매우 어려워진다. 따라서, 적절한 양의 탄소나노튜브로 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 것이 바람직하다.

[0058] 한편, 반응로 내부의 온도를 조절하여, 탄소나노튜브가 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 양을 두께 방향에 따라 조절할 수도 있다. 이를 위해, 반응로 내부의 온도를 단계적이나 연속적으로 올리거나, 온도구간에 따른 시간차를 둔다.

[0059] 이러한 방식으로, 촉매 산화물 및 자성을 잃은 자석분말을 감싸는 안쪽 부분에서 바깥쪽 부분으로 갈수록 탄소나노튜브의 양을 줄여, 자석분말을 쉽게 빠져 나올 수 있게 해주면서, 양극재 첨가제에서 요구되는 평균적인 전기 전도성은 만족시킨다.

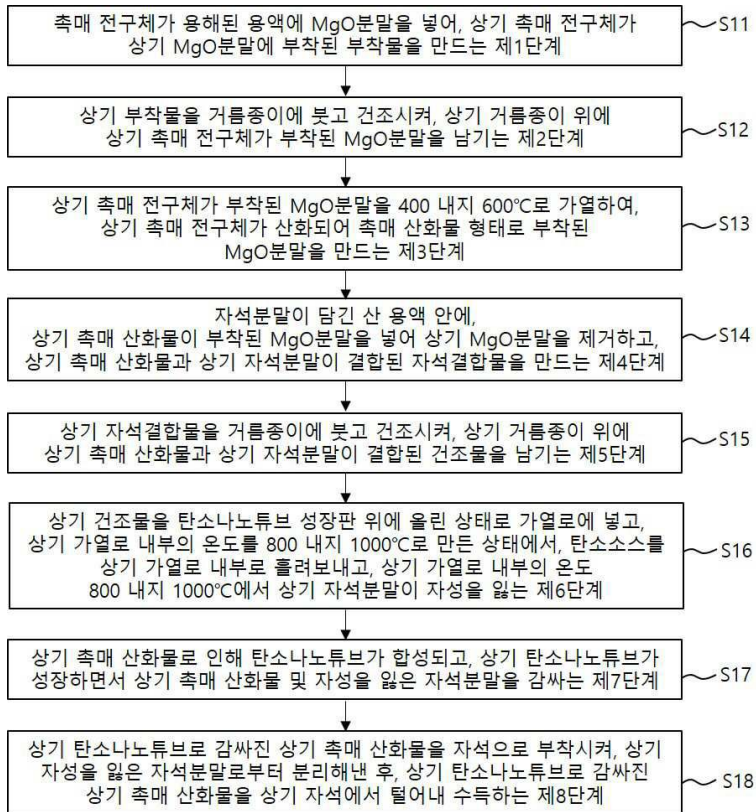
[0060] 본 단계에서 합성되는 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브인 것이 바람직하다. 단일벽 탄소나노튜브의 전기전도성 및 열전도성이 다중벽 탄소나노튜브에 비해 우수하므로, 고전기 전도성의 양극재용 첨가제를 만드는 데 적합하다.

[0062] 이하, 제8단계(S18)를 설명한다.

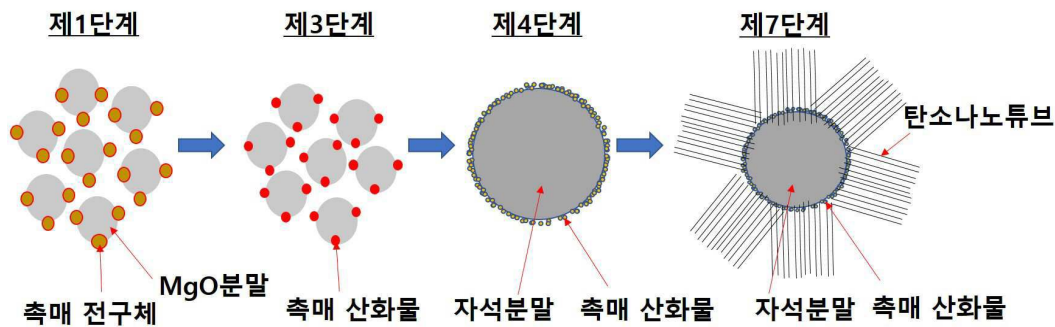
[0063] 탄소나노튜브로 감싸진 촉매 산화물에 자석을 갖다 댄다. 탄소나노튜브로 감싸진 촉매 산화물이 자석에 달라붙어, 자성을 잃은 자석분말과 분리된다. 탄소나노튜브로 감싸진 촉매 산화물을, 자석으로부터 털어내 수득한다. 자석분말이 제거된 공간은, 리튬이온을 함유할 수 있는 공간으로 더 확보된다.

도면

도면1



도면2



도면3

제8단계

