



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월04일  
 (11) 등록번호 10-1424610  
 (24) 등록일자 2014년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0068434  
 (22) 출원일자 2013년06월14일  
 심사청구일자 2013년06월14일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020130031055 A  
 KR101092337 B1  
 KR101202079 B1

(73) 특허권자  
**(주) 라미나**  
 경기도 성남시 중원구 둔촌대로457번길 27, 제2층 제209호 (상대원동, 성남우림라이온스밸리1차)  
**주식회사 포스코**  
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)  
**재단법인 포항산업과학연구원**  
 경북 포항시 남구 효자동 산-32번지  
 (72) 발명자  
**홍종팔**  
 경기 성남시 중원구 둔촌대로457번길 27, 우림 라이온스 밸리 902호 1차 (상대원동)  
**송정훈**  
 서울 동작구 여의대방로44길 10, 113동 707호 (대방동, 대림아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김은진

**(54) 발명의 명칭 코어-셸 입자 제조장치 및 이를 이용한 코어-셸 입자 제조방법**

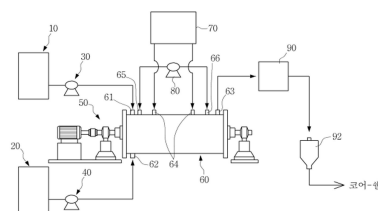
**(57) 요약**

본 발명은 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더, 상기 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체, 상기 회전체의 일측 말단에 연결 설치되어 회전체를 회전시키는 구동부, 상기 실린더의 길이방향을 기준으로 일측 말단 외주면에 실린더 내부와 연통되도록 각각 형성된 제1원료주입구 및 제2원료주입구, 상기 제1원료주입구 및 제2원료주입구에 대향되는 타측 실린더 말단에 실린더 내부와 연통되도록 형성된 배출구, 상기 실린더의 외주면에 형성되어 쉘물질을 실린더 내부로 공급하는 적어도 하나 이상의 쉘물질주입구, 상기 실린더의 외주면과 내주면 사이에 형성되어 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질이동경로, 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 주입하는 열교환물질주입구, 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 배출하는 열교환물질배출구를 포함하는 반응기와; 상기 반응기의 제1원료주입구에 연결 설치된 제1저장부; 상기 반응기의 제2원료주입구에 연결 설치된 제2저장부; 상기 반응기의 배출구에 연결 설치되어 배출구에서 배출되는 생성물을 고체입자와 액체로 분리하는 고액분리부; 및 상기 고액분리부에 연결 설치되어 고액분리부에서 분리된 고체입자를 건조시키는 건조부를 포함하는 코어-셸 입자 제조장치 및 이를 이용한 코어-셸 입자 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 액상의 용매가 존재하는 상태에서 기체, 액체 및/또는 고체 물질을 주입하여 코어에 셸이 형성되도록 하는 코어-셸 입자, 바람직하게는 리튬이차전지의 양극 활물질에 사용되는 코어-셸 입자를 제조하기 위한 장치를 제공한다.

특히, 본 발명은 별도의 코팅공정 없이 하나의 반응기에서 양극 활물질 전구체를 코어 형태로 제조한 후 이를 코팅하여 코어-셸 입자를 제조할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**황보근**

경북 포항시 남구 상공로72번길 60, 해뜨는집2 30  
5호 (대도동)

**최경례**

경기 성남시 중원구 둔촌대로457번길 27, 우림 라  
이온스 벨리 902호 1차 (상대원동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C12120710

부처명 경기도

연구사업명 경기도 기술개발사업

연구과제명 이차전지 양극활물질 제조 공정용 와류 생성 반응기 상용화 기술 및 공정 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)라미나

연구기간 2012.07.01 ~ 2014.06.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더; 상기 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체; 상기 회전체의 일측 말단에 연결 설치되어 회전체를 회전시키는 구동부; 상기 실린더의 길이방향을 기준으로 일측 말단 외주면에 실린더 내부와 연통되도록 각각 형성된 제1원료주입구 및 제2원료주입구; 상기 제1원료주입구 및 제2원료주입구에 대향되는 타측 실린더 말단에 실린더 내부와 연통되도록 형성된 배출구; 상기 실린더의 외주면에 형성되어 셀물질을 실린더 내부로 공급하는 적어도 하나 이상의 셀물질주입구; 상기 실린더의 외주면과 내주면 사이에 형성되어 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질이동경로; 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 주입하는 열교환물질주입구; 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 배출하는 열교환물질배출구를 포함하는 반응기와;

상기 반응기의 제1원료주입구에 연결 설치된 제1저장부;

상기 반응기의 제2원료주입구에 연결 설치된 제2저장부;

상기 반응기의 배출구에 연결 설치되어 배출구에서 배출되는 생성물을 고체입자와 액체로 분리하는 고액분리부; 및

상기 고액분리부에 연결 설치되어 고액분리부에서 분리된 고체입자를 건조시키는 건조부를 포함하는 코어-셀 입자 제조장치.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 열교환물질주입구 및 열교환물질배출구 사이에 열교환물질을 순환시킬 수 있는 순환펌프가 더 연결설치된 것을 포함하는 코어-셀 입자 제조장치.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 제1저장부와 제1원료주입구 및 제2저장부와 제2원료주입구 사이에 각각 제1펌프 및 제2펌프가 연결설치된 것을 포함하는 코어-셀 입자 제조장치.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 구동부는 1 rpm 이상으로 회전속도를 조절할 수 있는 변속형 교반모터인 코어-셀 입자 제조장치.

**청구항 5**

비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체 사이에 버퍼용액을 채운 뒤 공기를 외부로 배출시키는 버퍼용액 충전단계;

상기 버퍼용액 충전단계가 종료된 후 상기 회전체를 회전시키는 회전체 회전단계;

상기 회전체가 회전하는 실린더 내부로 코어를 형성하는 물질이 저장된 제1저장부 및 제2저장부의 원료를 공급하여 코어-셀 전구체를 형성하는 전구체 형성단계;

상기 코어 형태의 전구체가 형성되는 실린더 내부로 코어를 코팅하는 셀물질을 공급하는 셀물질 주입단계;  
 상기 셀물질 주입으로 인해 형성된 코어-셀 입자를 포함하는 액체를 고액분리하는 고액분리단계; 및  
 상기 고액분리단계를 통해 획득된 코어-셀 입자를 건조시키는 건조단계를 포함하는 코어-셀 입자 제조방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 고액분리단계에서 분리되는 코어-셀 입자를 포함하는 액체는 반응기 내부의 반응물이 정상상태에 도달한 것을 사용하는 코어-셀 입자 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

제1저장부 및 제2저장부에는 각각 염화리튬 및 탄산나트륨; 또는 리튬하이드록사이드 및 이산화탄소; 또는 알루미늄카보네이트 및 황산구리를 한 쌍으로 하여 각각 저장된 것을 포함하는 코어-셀 입자 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 셀물질은 구리, 코발트 또는 망간을 포함하는 무기금속; 또는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리 프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리 프로필렌, 폴리이소부틸렌, 및 폴리염화비닐리덴로 구성된 군에서 선택된 고분자 또는 올리고머인 코어-셀 입자 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 액상의 용매가 존재하는 상태에서 기체, 액체 및/또는 고체 물질을 주입하여 코어에 셀이 형성되도록 하는 코어-셀 입자, 바람직하게는 리튬이차전지의 양극 활물질에 사용되는 코어-셀 입자 제조장치 및 이를 이용한 코어-셀 입자 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO<sub>2</sub>, 스피넬 결정구조의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 삼성분계의 LiNi<sub>x</sub>MnyCO(1-x-y)O<sub>2</sub>의 사용도 고려되고 있다.

[0004] 일반적으로 리튬 이차전지의 양극 활물질은 700℃ 이상의 고온에서 고상반응법(solid state reaction)에 의해 제조된다.

[0005] 그러나 상기 고상반응법에 의해 양극 활물질을 제조하는 경우, 물리적인 혼합 및 분쇄를 거치므로 혼합 상태가 불균일하여 여러 차례의 혼합 및 분쇄 과정을 거쳐야하며, 이에 따라 제조에 필요한 시간이 크게 늘어나고 제조 단가가 상승하게 된다.

- [0006] 이에 따라, 가수분해(hydrolysis)와 축합반응(condensation)으로 이루어지는 졸-겔(sol-gel)법 및 공침법(co-precipitation)으로 대표되는 습식 제조법이 개발되었다.
- [0007] 이중 공침법은 원료를 함유한 염화물, 질화물 또는 황화물 등을 염기성의 공침액 내에서 수산화물로 침전시키고 이를 하소(calcine)하여 산화물 분말을 제조하는 방법으로, 공침법에 의한 양극 활물질의 제조는 공침액의 pH, 온도, 교반 조건의 제어가 필요하다.
- [0008] 기존의 공침법에 의한 양극 활물질의 제조는 연속교반탱크 반응기(CSTR)를 이용하여 이루어졌으나, 상기 CSTR반응기를 통한 양극 활물질의 제조는 반응 규모 확대(scale-up)가 쉽지 않을 뿐만 아니라, 반응기 내부 터빈으로부터의 거리에 따라 와류를 발생시키는 힘이 일정하지 않으며, 높은 장치 비용이 소요되고, 에너지 소실(dissipation)이 많으며, 연속공정에 적용하기 어려운 문제점들이 있었다.
- [0009] 상기와 같은 CSTR 반응기의 문제점을 해결하기 위하여 테일러 와류(Taylor vortex)를 이용한 반응장치가 고려되었다(대한민국 특허공개 제2010-0112843호). 그러나 일반적인 혼합, 추출, 및 화학반응 등에 사용되는 것이어서 양극 활물질의 제조에 사용되는 것은 아니었다.
- [0010] 아울러, 통상적인 양극 활물질의 경우, 전구체를 제조한 후 별도의 공정을 통해 활물질로 이루어진 코어의 외주면을 코팅하여 셸을 형성하는 공정을 필요로 한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창출한 것으로서, 액상의 용매가 존재하는 상태에서 기체, 액체 및/또는 고체 물질을 주입하여 코어에 셸이 형성되도록 하는 코어-셸 입자, 바람직하게는 리튬이차전지의 양극 활물질에 사용되는 코어-셸 입자를 제조하기 위한 장치를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 본 발명은 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더; 상기 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체; 상기 회전체의 일측 말단에 연결 설치되어 회전체를 회전시키는 구동부; 상기 실린더의 길이방향을 기준으로 일측 말단 외주면에 실린더 내부와 연통되도록 각각 형성된 제1원료주입구 및 제2원료주입구; 상기 제1원료주입구 및 제2원료주입구에 대향되는 타측 실린더 말단에 실린더 내부와 연통되도록 형성된 배출구; 상기 실린더의 외주면에 형성되어 셸물질을 실린더 내부로 공급하는 적어도 하나 이상의 셸물질주입구; 상기 실린더의 외주면과 내주면 사이에 형성되어 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질이동경로; 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 주입하는 열교환물질주입구; 상기 열교환물질이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 배출하는 열교환물질 배출구를 포함하는 반응기와;
- [0013] 상기 반응기의 제1원료주입구에 연결 설치된 제1저장부;
- [0014] 상기 반응기의 제2원료주입구에 연결 설치된 제2저장부;
- [0015] 상기 반응기의 배출구에 연결 설치되어 배출구에서 배출되는 생성물을 고체입자와 액체로 분리하는 고액분리부; 및
- [0016] 상기 고액분리부에 연결 설치되어 고액분리부에서 분리된 고체입자를 건조시키는 건조부를 포함하는 코어-셸 입자 제조 장치를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체 사이에 버퍼용액을 채운 뒤 공기를 외부로 배출시키는 버퍼용액 충전단계;
- [0018] 상기 버퍼용액 충전단계가 종료된 후 상기 회전체를 회전시키는 회전체 회전단계;
- [0019] 상기 회전체가 회전하는 실린더 내부로 코어를 형성하는 물질이 저장된 제1저장부 및 제2저장부의 원료를 공급

하여 코어-셸 전구체를 형성하는 전구체 형성단계;

[0020] 상기 코어 형태의 전구체가 형성되는 실린더 내부로 코어를 코팅하는 셸물질을 공급하는 셸물질 주입단계;

[0021] 상기 셸물질 주입으로 인해 형성된 코어-셸 입자를 포함하는 액체를 고액분리하는 고액분리단계; 및

[0022] 상기 고액분리단계를 통해 수득된 코어-셸 입자를 건조시키는 건조단계를 포함하는 코어-셸 입자 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명은 액상의 용매가 존재하는 상태에서 기체, 액체 및/또는 고체 물질을 주입하여 코어에 셸이 형성되도록 하는 코어-셸 입자, 바람직하게는 리튬이차전지의 양극 활물질에 사용되는 코어-셸 입자를 제조하기 위한 장치를 제공한다.

[0024] 특히, 본 발명은 별도의 코팅공정 없이 하나의 반응기에서 양극 활물질 전구체를 코어 형태로 제조한 후 이를 코팅하여 코어-셸 입자를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조장치의 전체 구성을 나타내는 도,

도 2는 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치에 포함된 반응기를 나타내는 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0027] 한 가지 관점에서, 본 발명은 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더; 상기 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체; 상기 회전체의 일측 말단에 연결 설치되어 회전체를 회전시키는 구동부; 상기 실린더의 길이방향을 기준으로 일측 말단 외주면에 실린더 내부와 연통되도록 각각 형성된 제1원료주입구 및 제2원료주입구; 상기 제1원료주입구 및 제2원료주입구에 대향되는 타측 실린더 말단에 실린더 내부와 연통되도록 형성된 배출구; 상기 실린더의 외주면에 형성되어 셸물질을 실린더 내부로 공급하는 적어도 하나 이상의 셸물질주입구; 상기 실린더의 외주면과 내주면 사이에 형성되어 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질 이동경로; 상기 열교환물질 이동경로에 연결설치되어 열교환물질을 주입하는 열교환물질주입구; 상기 열교환물질 이동경로에 연결 설치되어 열교환물질을 배출하는 열교환물질배출구를 포함하는 반응기와; 상기 반응기의 제1원료주입구에 연결 설치된 제1저장부; 상기 반응기의 제2원료주입구에 연결설치된 제2저장부; 상기 반응기의 배출구에 연결 설치되어 배출구에서 배출되는 생성물을 고체입자와 액체로 분리하는 고액분리부; 및 상기 고액분리부에 연결 설치되어 고액분리부에서 분리된 고체입자를 건조시키는 건조부를 포함하는 코어-셸 입자 제조 장치를 제공한다.

[0028] 다른 관점에서, 본 발명은 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체 사이에 버퍼용액을 채운 뒤 공기를 외부로 배출시키는 버퍼용액 충전단계; 상기 버퍼용액 충전단계가 종료된 후 상기 회전체를 회전시키는 회전체 회전단계; 상기 회전체가 회전하는 실린더 내부로 코어를 형성하는 물질이 저장된 제1저장부 및 제2저장부의 원료를 공급하여 코어-셸 전구체를 형성하는 전구체 형성단계; 상기 코어 형태의 전구체가 형성되는 실린더 내부로 코어를 코팅하는 셸물질을 공급하는 셸물질 주입 단계; 상기 셸물질 주입으로 인해 형성된 코어-셸 입자를 포함하는 액체를 고액분리하는 고액분리단계; 및 상기 고액분리단계를 통해 수득된 코어-셸 입자를 건조시키는 건조단계를 포함하는 코어-셸 입자 제조방법을 제공한다.

[0029] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 하기의 설명은 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 하기 설명에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조장치의 전체 구성을 나타내는 도, 도 2는 본 발명에 따른 코어-셸 입

자 제조 장치에 포함된 반응기를 나타내는 단면도로서 함께 설명한다.

- [0031] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치는 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 실린더(68), 상기 실린더(68)의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체(69), 상기 회전체(69)의 일측 말단에 연결 설치되어 회전체(69)를 회전시키는 구동부(50), 상기 실린더(68)의 길이방향을 기준으로 일측 말단 외주면에 실린더(68) 내부와 연통되도록 각각 형성된 제1원료주입구(61) 및 제2원료주입구(62), 상기 제1원료주입구(61) 및 제2원료주입구(62)에 대향되는 타측 실린더(68) 말단에 실린더(68) 내부와 연통되도록 형성된 배출구(63), 상기 실린더(68)의 외주면에 형성되어 셸물질을 실린더(68) 내부로 공급하는 적어도 하나 이상의 셸물질주입구(64), 상기 실린더(68)의 외주면과 내주면 사이에 형성되어 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질이동경로(67), 상기 열교환물질이동경로(67)에 연결 설치되어 열교환물질을 주입하는 열교환물질주입구(65), 상기 열교환물질이동경로(67)에 연결 설치되어 열교환물질을 배출하는 열교환물질배출구(66)를 포함하는 반응기(60)와; 상기 반응기(60)의 제1원료주입구(61)에 연결 설치된 제1저장부(10); 상기 반응기(60)의 제2원료주입구(62)에 연결 설치된 제2저장부(20); 상기 반응기(60)의 배출구(63)에 연결 설치되어 배출구(63)에서 배출되는 생성물을 고체입자와 액체로 분리하는 고액분리부(90); 및 상기 고액분리부(90)에 연결 설치되어 고액분리부(90)에서 분리된 고체입자를 건조시키는 건조부(92)를 포함한다.
- [0032] 상기 반응기(60)는 테일러 볼텍스 (Taylor Vortex) 흐름을 형성하는 반응기로서, 기본적으로 중심축이 같은 길이방향으로 확장된 실린더(68)와 회전체(69), 원료주입구(61,62), 배출구(63) 및 상기 실린더(68)에 내장된 회전체(69)의 회전을 결정해주는 구동부(50)를 포함하는 시스템으로 구성된다.
- [0033] 여기서, 반응하고자 하는 물질들을 각각 제1원료주입구(61) 및 제2원료주입구(62)를 통해 실린더(68)와 회전체(69) 사이에 넣고, 상기 구동부(50)를 가동시켜 회전체(69)를 회전시키면 흐름이 발생하게 된다.
- [0034] 이때, 상기 구동부는 1 rpm 이상으로 회전속도를 조절할 수 있는 변속형 교반모터를 사용하는 것을 추천한다.
- [0035] 한편, 상기 회전체(69)의 각속도가 느린 경우 라미나(laminar) 상태의 쿠에트 흐름이 생성되는 반면, 각속도가 증가함에 따라 유체들이 외부 원통 방향으로 나가려는 경향 때문에 유체가 불안정해지고 특정 임계 속도 이상에서 테일러 와류가 발생하게 된다.
- [0036] 테일러와류는 축방향으로 매우 규칙적인 고리모양으로 배열되어 있고, 서로 반대방향으로 회전하기 때문에 축방향으로는 섞이지 않아 균일한 혼합을 유도하여 원료가 서로 혼합되며, 이로 인해 코어-셸 입자를 제조하기 위한 전구체인 코어를 생성 할 수 있다.
- [0037] 이때, 상기 반응기(60)의 일측, 특정적으로 반응기(60)의 실린더(68)에 형성된 셸물질주입구(64)를 통해 실린더(68) 내부로 셸물질을 주입하면 코어의 외주면을 코팅하여 코어-셸 형태의 이중입자를 형성한다.
- [0038] 여기서, 상기 반응기(60)는 그 길이방향을 기준으로 원료, 바람직하게는 리튬 이차전지의 양극 활물질을 제조하기 위한 원료가 주입되는 제1원료주입구(61) 및 제2원료주입구(62) 부분에서 전구체가 형성되는 전구체 형성부(100)가 존재하게 되며, 상기 전구체 형성부(100)의 후미로 셸물질이 주입되는 곳으로부터 코어셸 형성부(110)가 존재하게 된다.
- [0039] 한편, 본 발명에 따른 전구체로서 코어를 형성하는 원료는 당업계에서 통상적으로 사용하는 원료이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0040] 특히, 상기 원료는 액상의 용매가 존재하는 상태에서 기체, 액체 및/또는 고체 물질을 주입하여 코어인 전구체를 형성할 수 있다.
- [0041] 이러한 일례로서, 다음 화학식 1과 같이 염화리튬 및 탄산나트륨을 이용한 액-액 반응으로 리튬카보네이트로 이루어진 코어를 형성할 수 있다.
- [0042] [화학식 1] 
$$\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$$
- [0043]
- [0044] 다른 일례로서, 다음 화학식 2와 같이 리튬하이드록사이드 및 이산화탄소를 이용한 기-액 반응으로 리튬카보네이트로 이루어진 코어를 형성할 수 있다.
- [0045] [화학식 2] 
$$2\text{LiOH} + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$$



- [0046]
- [0047] 또 다른 일례로서, 다음 화학식 3과 같이 알루미늄카보네이트 및 황산구리를 이용한 고-액 반응으로 구리알루미늄카보네이트로 이루어진 코어를 형성할 수 있다.
- [0048] [화학식 3]  $Al_2CO_3(S) + CuSO_4 \rightarrow Cu-Al_2CO_3$
- [0049] 여기서, 상기 염화리튬 및 탄산나트륨; 또는 리튬하이드록사이드 및 이산화탄소; 또는 알루미늄카보네이트 및 황산구리는 각각 한 쌍의 원료로서 제1원료주입구(65) 및 제2원료주입구(66)에 연결 설치된 제1저장부(10) 및 제2저장부(20)에 별도로 각각 저장될 수 있다.
- [0050] 한편, 상기 코어를 코팅하여 코어-셸 입자를 제조하기 위한 셸물질은 코어를 코팅할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 고분자, 금속, 산화금속 등을 사용하는 것이 좋고, 추천하기로는 구리, 코발트 또는 망간을 포함하는 무기금속; 또는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리 프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 및 폴리염화비닐리덴으로 구성된 군에서 선택된 고분자 또는 올리고머를 사용하는 것이 좋다.
- [0051] 또한, 상기 셸물질은 별도의 저장수단, 예를 들면 셸물질저장부(70)에 저장한 뒤 사용자의 선택에 따라 셸물질 저장부(70)를 셸물질주입구(64)에 연결 설치하여 반응기(60)로 공급할 수도 있다.
- [0052] 상기 셸물질주입구(64)는 코어에 셸을 형성시킬 수 있도록 반응기(60)에 구비되며, 그 위치 및 개수는 사용자의 선택에 따라 결정되지만, 바람직하게는 길이방향으로 확장된 반응기(60)의 실린더(68)에 구비되는 원료주입구(61,62)와 배출구(63) 사이에 적어도 하나 이상 형성되는 것이 좋다.
- [0053] 본 발명에 따른 반응기(60)는 온도조절을 통해 코어-셸 입자가 형성되는 반응을 조절할 수 있다.
- [0054] 이때, 상기 반응기(60)의 온도를 가열 또는 냉각하기 위해서, 실린더(68)의 외주면과 내주면 사이에 열교환물질이 이동하는 경로를 제공하는 열교환물질이동경로(67)를 형성하고, 상기 열교환물질이동경로(67)에 열교환물질을 주입 또는 배출하기 위해 열교환물질주입구(65) 및 열교환물질배출구(66)를 형성할 수 있다.
- [0055] 여기서, 상기 열교환물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질, 예를 들면 냉매 등을 사용할 수 있다.
- [0056] 특정 양태로서, 본 발명에 따른 열교환물질이동경로(67)는 보다 신속히 반응기(60)의 온도를 조절하기 위해 실린더(68)의 내주면과 외주면 사이에 다수 형성되거나, 방사형 구조로 형성될 수 있다.
- [0057] 다른 특정 양태로서, 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치는 상기 열교환물질주입구(65) 및 열교환물질배출구(66) 사이에 열교환물질을 순환시킬 수 있는 순환펌프(80)가 더 연결 설치되어 열교환물질을 연속적으로 순환시킬 수도 있다.
- [0058] 한편, 본 발명에 따른 원료가 저장되어 있는 제1저장부(10)와 상기 제1저장부(10)에 연결 설치되어 저장된 원료가 공급되는 제1원료주입구(61) 및 다른 원료가 저장되어 있는 제2저장부(20)와 상기 제2저장부(20)에 연결 설치되어 저장된 원료가 공급되는 제2원료주입구(62) 사이에 각각 제1펌프(30) 및 제2펌프(40)가 연결 설치되어 공급되는 원료의 양을 정량적으로 조절할 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 제1펌프(30) 및 제2펌프(40)는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 정량펌프를 사용하는 것이 좋다.
- [0060] 본 발명에 따른 고액분리부(90)는 상기 반응기(60)의 배출구(63)에 연결 설치되어 배출구(63)에서 배출되는 생성물, 예를 들면 코어-셸 입자를 포함하는 액체를 고체와 액체로 분리하기 위한 것으로서, 이러한 목적을 갖는 당업계의 통상적인 고액분리장치라면 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 원심분리기 또는 탈수기를 사용하는 것이 좋다.
- [0061] 본 발명에 따른 건조부(92)는 상기 고액분리부(90)에 연결 설치되어 고액분리부(90)에서 분리된 고체입자, 특정적으로 코어-셸 입자를 건조시키기 위한 것이다.
- [0062] 상기 건조부(92)의 건조방법은 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법을 사용한다.
- [0063] 특정 양태로서, 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치는 상기 건조부(92)의 후단에 건조된 코어-셸 입자, 바람직하게는 코어-셸 입자로 이루어진 양극 활물질의 입자 모양 및 입자크기의 균일도를 분석하기 위해 주사전자



현미경을 더 연결 설치할 수도 있다.

- [0064] 다른 특정 양태로서, 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치는 상기 주사전자현미경의 후단에 코어-셸 입자로 이루어진 양극 활물질의 밀도를 측정하는 밀도측정기를 더 포함할 수도 있다.
- [0065] 이와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 코어-셸 입자 제조 장치를 이용하여 코어-셸 입자를 제조하는 방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0066] 먼저, 비 회전체인 길이방향으로 확장된 중공의 반응기(60)에 포함된 실린더(68)의 내벽면과 이격되도록 내장된 길이방향으로 확장된 회전체(69) 사이에 버퍼용액을 채운 뒤 공기를 외부로 배출시키는 버퍼용액 충전단계; 상기 버퍼용액 충전단계가 종료된 후 상기 회전체(69)를 회전시키는 회전체 회전단계; 상기 회전체(69)가 회전하는 실린더(68) 내부로 코어를 형성하는 물질이 저장된 제1저장부(10) 및 제2저장부(20)의 원료를 공급하여 코어-셸 전구체를 형성하는 전구체 형성단계; 상기 코어 형태의 전구체가 형성되는 실린더(68) 내부로 코어를 코팅하는 셸물질을 공급하는 셸물질 주입단계; 상기 셸물질 주입으로 인해 형성된 코어-셸 입자를 포함하는 액체를 고액분리하는 고액분리단계; 및 상기 고액분리단계를 통해 수득된 코어-셸 입자를 건조시키는 건조단계를 포함한다.
- [0067] 여기서, 상기 회전체(69)의 회전속도는 1 rpm 이상인 것이 좋다.
- [0068] 또한, 상기 버퍼용액은 당업계에서 통상적으로 사용되는 버퍼용액이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0069] 한편, 상기 고액분리단계에서 분리되는 코어-셸 입자를 포함하는 액체는 반응기 내부의 반응물이 정상상태에 도달한 것을 사용하고, 상기 제1저장부(10) 및 제2저장부(20)에는 각각 염화리튬 및 탄산나트륨; 또는 리튬하이드록사이드 및 이산화탄소; 또는 알루미늄카보네이트 및 황산구리를 한 쌍으로 하여 각각 저장된다.
- [0070] 하지만, 상기 제1저장부(10) 및 제2저장부(20)에 저장되는 원료는 전술한 물질들로 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 또한, 상기 셸물질은 구리, 코발트 또는 망간을 포함하는 무기금속; 또는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리 프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 및 폴리염화비닐리덴로 구성된 군에서 선택된 고분자 또는 올리고머를 사용하는 것이 좋다.
- [0072] 한편, 본 발명에 따라 제조된 코어-셸 입자는 수나노미터 내지 수마이크로미터 단위의 직경을 갖는 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 그러나 하기의 실시예는 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [0074] [실시예 1]
- [0075] 먼저, 반응기 내부에 버퍼용액을 채우고, 반응기에 잔존하는 공기를 외부로 배출시켰다.
- [0076] 그 다음, 모터를 구동시켜 상기 모터에 연결 설치된 반응기의 회전체를 1,000rpm으로 회전시켰다.
- [0077] 그 다음, 정량펌프를 이용하여 제1저장부에 저장된 염화리튬과 제2저장부에 저장된 탄산나트륨을 반응기로 주입하여 반응시킴으로써, 코어를 형성시켰다.
- [0078] 그 다음, 셸물질주입구로 구리이온을 주입하여 코어의 외주면에 셸물질을 코팅하여 코어-셸 입자를 형성시켰다.
- [0079] 그 다음, 원심분리기를 이용하여 코어-셸 입자를 포함하는 액체를 고체입자와 액체로 분리한 후 건조기에서 코어-셸 입자를 건조하여 최종적인 코어-셸 양극 활물질 입자를 제조하였다.
- [0080] [실시예 2]

[0081] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 제1저장부에 저장된 염화리튬과 제2저장부에 저장된 탄산나트륨 대신 제1저장부에 리튬하이드록사이드를 제2저장부에 이산화탄소를 저장하여 실시하였다.

[0082] [실시예 3]

[0083] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 제1저장부에 저장된 염화리튬과 제2저장부에 저장된 탄산나트륨 대신 제1저장부에 알루미늄카보네이트를 제2저장부에 황산구리를 저장하여 실시하였다.

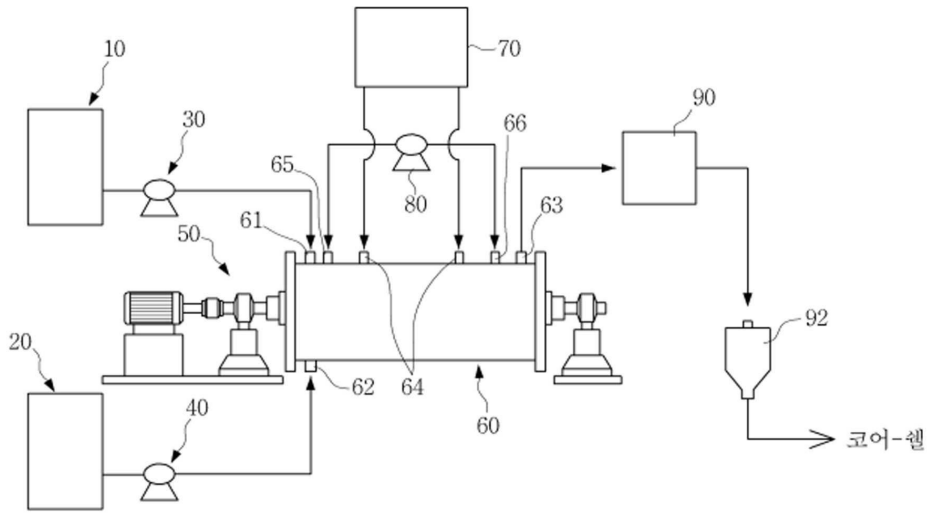
[0084] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모두 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모두 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

- |        |                 |               |
|--------|-----------------|---------------|
| [0085] | 10 : 제1저장부      | 20 : 제2저장부    |
|        | 30 : 제1펌프       | 40 : 제2펌프     |
|        | 50 : 구동부        | 60 : 반응기      |
|        | 61 : 제1원료주입구    | 62 : 제2원료주입구  |
|        | 63 : 배출구        | 64 : 웰물질주입구   |
|        | 65 : 열교환물질 주입구  | 66 : 열교환물질배출구 |
|        | 67 : 열교환물질 이동경로 | 68 : 실린더      |
|        | 69 : 회전체        | 70 : 웰물질저장부   |
|        | 80 : 순환펌프       | 90 : 고액분리부    |
|        | 92 : 건조부        | 100 : 전구체 형성부 |
|        | 110 : 코어셀 형성부   |               |

도면

도면1



도면2

