

이차전지 양극활물질 제조용 소성로의 열화학적 해석

황민영 · 김용균 · 전충환* · 송주현 · 김용태 · 장윤한†

부산대학교 대학원 기계공학부, †(주)엘엔에프

(2009년 3월 13일 접수: 2009년 3월 30일 채택)

Thermo-Chemical Analysis of a Calcination Furnace to Produce Cathode Material for the Secondary Batteries

Min Young Hwang, Yong Gyun Kim, Chung Hwan Jeon*, Ju Hun Song, Yong Tae Kim, and Youn Han Chang†

School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

†L&F, Hosan-Dong, Dalseo-Ku, Dae-gu 703-13, Korea

(Received March 13, 2009 : Acceted March 30, 2009)

초 록

리튬 2차전지는 휴대용 전자기기의 전원으로 사용되어 왔다. 최근 하이브리드 자동차, 전기자동차의 에너지 저장매체로써 적용으로 인해 시장 확대가 기대되고 있다. 양극 활물질은 리튬2차전지의 성능, 수명, 용량을 결정하는 물질이며, 급증하는 시장의 수요에 따라 양극 활물질을 대량으로 생산할 수 있는 기술을 개발하는 것이 시급하다. 본 연구에서 실제 양극 활물질(LiCoO₂) 생산라인에서 가동 중인 소성로를 3D 모델링하였고, 수치적 해석을 통해 소성로 내부의 온도와 유동의 방향, 화학적 거동을 밝혀내었다. 결과로써, 생산량 증가로 인해 소성로에서 생성되는 CO₂ 농도가 증가하며 정체되는 지점을 확인하였고, TGA-DSC 실험을 통해 CO₂가 물분율 15%이상에선 LiCoO₂의 적절한 형성에 영향을 주는 현상을 확인하였다. 또한 소성로의 형상변화와 공정조건의 변화를 통해 문제되는 CO₂를 원활히 배출할 수 있는 해결책을 제안하였다.

Abstract : Lithium secondary batteries have been widely used in the portable electric devices as power source. Recently it is expected that the realm of its applications expands to the markets such as energy storage medium of hybrid electric vehicle(HEV), electric vehicle(EV). Cathode active material is crucial in terms of performance, durability, capacity of lithium secondary batteries. It is urgent to develop the technology for mass production of cathode material to cope with the markets' demands in the near future. In this study, a calcination furnace running in real production line is modelled in 3D, and the thermal flow and gas flow after chemical reaction in the furnace is analyzed through numerical computations. Based on the results, it is shown that large volume of CO₂ gas is generated from chemical reaction. High concentration of CO₂ gas and its stagnation is clearly found from the reactant containers in which the reaction occur to the bottom area of the furnace. It is also studied that 15% or more CO₂ mol fraction could affect to proper formation of LiCoO₂ through TGA-DSC analysis. The solutions to evacuate carbon dioxide from the furnace are suggested through the change of furnace design and operating condition as well.

Keywords : Secondary battery, Cathode material, Calcination furnace, LiCoO₂

*E-mail: chjeon@pusan.ac.kr

1. 서 론

1.1. 연구배경 및 목적

최근 생활수준이 향상되고 첨단기술이 발전함에 따라 휴대용 전자 장비의 개발과 보급의 폭발적인 증가로 말미암아 그 전원으로 이용되고 있는 이차전지의 수요 역시 가파르게 증가하고 있는 추세이다. 이러한 시장의 요구와 전망에 대응하기 위하여 이차전지의 기술도 빠르게 발전하고 있고, 생산도 확대되고 있다. 최근 한국 전지연구조합의 자료를 보면¹⁾ 2009년에는 29억 달러의 생산량과 26억 달러의 수출을 예상하고 있고, 2차전지의 적용분야로써 하이브리드자동차와 전기자동차 시장이 전망되어 2015년에는 생산량을 100억 달러 규모까지 전망하고 있다. 리튬이온이차전지는 높은 에너지밀도와 작동전압, 비교적 우수한 충방전 사이클 수명 등 좋은 특성을 지니고 있기 때문에 1990년대 이후 이차전지 시장을 거의 장악하고 있다.²⁾

리튬이차전지는 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막, CAN으로 이루어져 있다. 이중 양극에 필요한 양극 활물질은 리튬이차전지의 성능, 수명, 용량을 결정하는 가장 중요한 인자가 되는 물질로서 향후 수요에 대비한 양극 활물질의 대량으로 생산기술을 개발하는 것이 필요하다.

현재 양극 활물질에는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 등이 사용목적에 따라 개발되어 있다. 국내 외의 연구소와 대학들에서도 재료적 측면에서의 고성능, 고수명의 양극활물질에 대한 연구가 이루어지고 있으나, 실공정 적용에 대한 연구는 미흡하고, 대부분의 생산공정 기술이 외국의 기술을 이용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 실제로 다량의 이차전지 양극활물질을 생산하는 소성 공정에 대한 수치적 해석을 통하여 소성로 내부 유동의 열적, 화학적 특성을 파악하고, 공정조건 변화를 통한 생산량 증가시 양극활물질의 생산성능에 미칠 수 있는 영향을 파악하고, 해결책을 모색하고자 한다.

1.2. 양극활물질 소성로 제조 공정

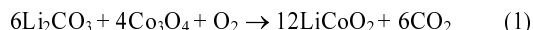
리튬 이차전지에서 양극활물질은 합성전 물질준비 방법과 합성공정에 의존적이다. 그래서 많은 연구자들이 균일한 입자 크기와 분포, 초미립결정 파우더를 얻으려 노력해왔고, 그 결과 sol-gel 방법, spray-drying 방법, 연소 합성법, 열수 합성법 등이 제시되어 왔다.³⁾ 그러나 실제 생산하는 업체에서는 경제성과 다량생산을 동시에 만족할 수 있는 소성로를 이용해 고상반응으로 양극활물질을 생산하는 방법을 널리 채택하고 있다.

소성로 공정은 먼저 가루로 만들어 잘 혼합한 전구체를 다공성 세라믹 용기에 넣고 850°C에서 900°C 분위기의 소성로에서 합성하는 방법이다. 소성로내 온도, 분위기 가스와 합성시간에 따라 얻어지는 양극 활물질의 입자

크기와 분포, 결정구조가 달라지기 때문에 소성로 내부의 온도 분포와 반응가스의 유동을 보는 것은 아주 중요하다. 또한 재료의 양을 증가시킬 때 소성로 내부에서 일어나는 열화학적 거동을 예측해 보는 것은 필요하다.

1.3. LiCoO_2 의 구조와 반응식

본 연구에서 공정 해석할 대상의 양극 활물질은 LiCoO_2 로써 합성이 용이하고 전위변화가 완만하며 전도성이 우수해 이차전지에서 주로 사용되고 있는 물질이다.⁴⁾ LiCoO_2 의 구조는 산소이온이 A-B-C 적층으로 배열한 기본골격을 갖고 있으며 음이온 및 양이온 수가 같고, 리튬이온과 코발트이온이 각각 산소 팔면체 공간에 나란한 단독 층을 형성하고, 이것이 교대로 적층하여 육방정계형의 초격자를 구성하는 것이 특징이다.^{2,5-6)} 보고에 의하면 LiCoO_2 는 저온(400°C)에서 합성하면 스피넬구조를, 고온(750°C)에서 합성하면 층상구조를 이룬다고 한다. 스피넬 구조는 리튬이온과 코발트이온이 혼재되어 리튬이온의 삽입과 탈리에 필요한 채널이 이루어 지지 않으므로 고온에서의 합성을 통한 층상구조의 결정구조를 이루는 것이 바람직하다.⁷⁻¹⁰⁾



LiCoO_2 가 형성되는 전체 반응식은 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며, 결정구조의 형성에 영향을 미치는 두 가지 요인을 볼수 있는데, 한 가지는 온도이고 다른 한 가지는 반응식에서 알수 있는 바와 같이 O_2 와 생성물인 CO_2 의 분압이다. Han¹¹⁾ 등은 LiCoO_2 합성에서 소성온도와 입자크기의 분포에 관한 연구에서 600°C에서 800°C정도에서 합성 시에는 고온일수록 균일한 입자분포를 얻을 수 있고, 900°C이상의 온도는 오히려 입자분포가 불규칙하고 리튬이온 또한 증발하여 결정에 악영향을 줄 수 있다고 하였다. O_2 와 CO_2 분압이 LiCoO_2 형성 시에 미치는 영향에 대한 Anders¹²⁾ 등의 연구에 따르면 작은 입자 크기와 원활한 합성반응을 위해서는 낮은 CO_2 분압과 높은 O_2 분압이 필요하고, 특히 높은 CO_2 분압에서는 LiCoO_2 의 완전한 형성에 방해를 한다고 하였다.

1.4. 소성로 해석을 위한 지배방정식

소성로 공정은 화학반응을 동반한 열전달 방정식을 풀어야 하는 문제로서 지배방정식은 식 (2)와 같다. 좌변의 첫 번째 항은 unsteady한 영역에 대한 시간과 에너지덱, 두 번째 항은 소성로 내부의 대류로 인한 열전달에 의한 열전달이 일어나는 덱, 두 번째 항은 화학반응으로 인한 종의 확산이 일어나는 덱, 세 번째 항은 유체 점성으로 인한 전단력으로 열이 발생하는 덱이고, 마지막 항은 화학반응으로 인한 반응열과 히터의 발열을 포함하는

엔탈피의 텀으로 이루어져 있다.

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla \cdot [V(\rho E + P)]$$

$$= \nabla \cdot [k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j J_j (\tau_{eff} \cdot V)] + S_h \quad (2)$$

k_{eff} = effective conductivity

J_{eff} = diffusion flux

S = source of energy due to chemical reaction

τ_{eff} = effective viscosity

반응물은 활성화 에너지와 온도에 대한 함수로서, 식(3)과 같이 아레니우스 식으로 나타내어지며, 화학반응을 고려할 때 활성화 에너지 값과 상수를 계산하여 결정해 주어야 한다.

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

A_r = pre-exponential factor

β_r = temperature exponent

E_a = activation energy

2. 실험

2.1. 실험방법

소성로 내의 생성되는 CO₂로 인한 분압이 LiCoO₂의 형성에 주는 영향을 보기 위하여 TGA-DSC(TA instrument SDT-Q600)로 온도상승에 따라 CO₂분압을 달리하여 질량감량에 대한 실험을 하였고, 그 결과를 통해 DTG그래프와 아레니우스 Plot을 하였다. 실험방법은 MFC(mass flow rate controller)를 통해 유량제어를 하여 공기와 CO₂를 적절히 혼합 후 CO₂의 물분율을 0%, 15%, 30%, 100%로 바꾸어가며 각각에 대한 데이터를 얻어내었다.

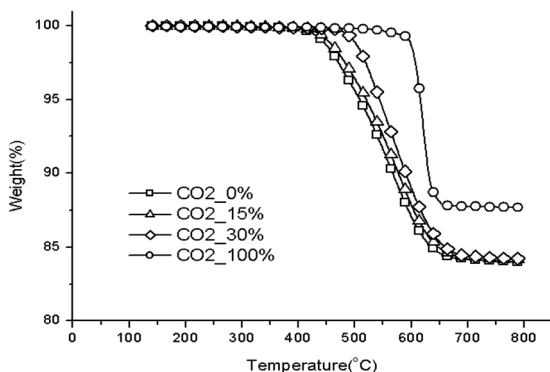


Fig. 1. TGA curves of a Li₂Co₃ and CoCO₃ mixture (Li : Co = 1 : 1), calcinate in a different CO₂ atmosphere.

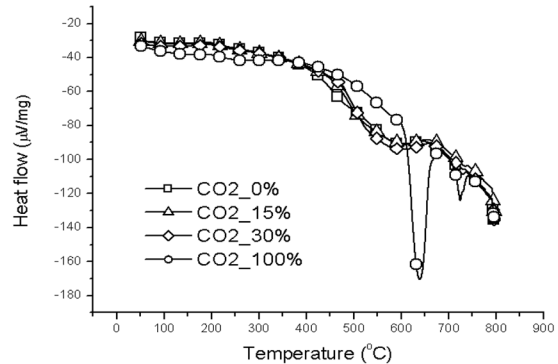


Fig. 2. DSC curves of a Li₂Co₃ and CoCO₃ mixture (Li : Co = 1 : 1), calcinate in a different CO₂ atmosphere.

2.2. 실험결과

Fig. 1은 TGA실험 결과로써 소성시 CO₂농도 분위기를 달리 하였을 때의 질량감량을 보여준다. Air 분위기 (CO₂_0%)에서 소성하였을 때, 전체질량의 16% 정도가 화학반응에 의해 감량하여 CO₂로 생성됨을 알 수 있다. CO₂의 농도가 증가할수록 반응시작 온도가 상승하며, CO₂농도가 100%에서 합성된 전구체는 질량 감량이 Air 분위기에 비해 5%정도 작은 것으로 보아 LiCoO₂가 형성하지 않았을 것으로 보인다.¹³⁾

Fig. 2는 DSC(differential scanning calorimetry)로 분석한 전구체의 열 출입을 측정된 결과이다. CO₂가 100%인 경우에는 반응온도 부근에서 급격한 흡열반응이 일어나고 있음을 보아 다른 화학 메커니즘을 가지고 있을 것으로 보인다. 그러나 30% 정도까지의 CO₂ 농도에서는 반응열에 의한 변화는 영향이 없음을 알 수 있다. TGA와 DSC 분석을 통해 CO₂의 분압이 증가함에 따라 완전한 LiCoO₂ 형성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료된다. CO₂의 분압에 대한 LiCoO₂형성에 대한 영향은 Lunbald¹³⁾ 등이 여러 가지 분석 기법을 통해 검증한 연구로써, 전구체로 Li₂CO₃와 Co₃O₄를 이용하는 경우에도 그 영향이 동일함을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 소성로를 통한 제조 공정시 발생하는 CO₂ 농도가 15%이상이 된다면 이를 원활하게 배출해야 양질의 LiCoO₂를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 TGA에서 얻은 데이터를 바탕으로 k 값을 구하기 위한 plot을 한 것이다. CO₂가 15%까지는 반응열 k의 경향이 크게 달라지지 않지만, CO₂가 30%에선 다른 양상을 보여주고 있다. 화학반응을 위해선 전산해석시 반응열을 정의해야 하며, 실험으로 얻은 k값을 이용하여 소성로 전산해석에 사용하였다. 또한 XRD를 이용해 활성화 에너지를 계산한^[14] 선행연구 분석을 통해 TGA를 이용한 k값의 계산결과가 동일함을 확인하였다.

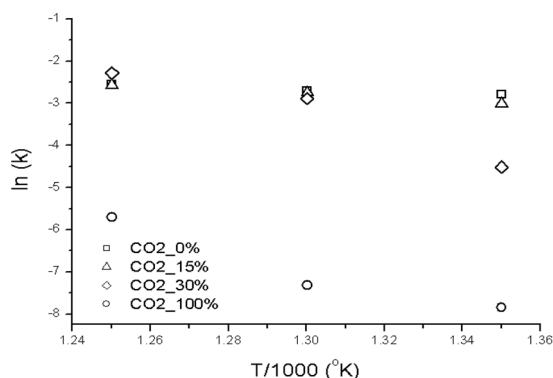


Fig. 3. Arrhenius plot from calcinate in a different CO₂ atmosphere.

3. 소성로 모델링

Fig. 4는 전체길이 22 m, 폭 2 m의 소성로를 CATIA 프로그램을 이용하여 모델링을 한 것이다. 또한 전산 해석을 위해 Gambit 프로그램을 이용하여 mesh작업을 하였다. 화학반응을 고려한 열전달을 풀기위해 가장 해의 수렴이 좋은 hexa-mesh로 격자를 생성하였고, 전체 cell의 개수는 460만개로 형성하였다. 소성로는 크게 반응영역, 등온영역, 냉각영역으로 구분될 수 있다. Fig. 5는 다공성 세라믹 용기인 사가로써, 전구체가 사가에 담기어 롤러를 통해 서서히 이동되고, 하부에서는 공기가 공급된다. 공급된 공기에 의해 히터의 열이 전달되어 내부의 온도는 상승하고 공기에 의해 사가에 담긴 전구체의 온도는 상승한다. 450°C에 도달하면, 반응이 일어나기 시작하고, 공기의 산소와 전구체가 반응하여 양극 활물질 LiCoO₂가 합성되고 CO₂가 생성된다. 내부로 주입된 공기와 생성된 CO₂는 Fig. 6에 보이는 상부의 덕트와 출입구를 통해 빠져나가게 된다.

전구체를 담는 사가는 3층으로 형성하여 재료량의 증가에 따른 소성로 내부의 변화를 볼 수 있도록 모델링 하였다.

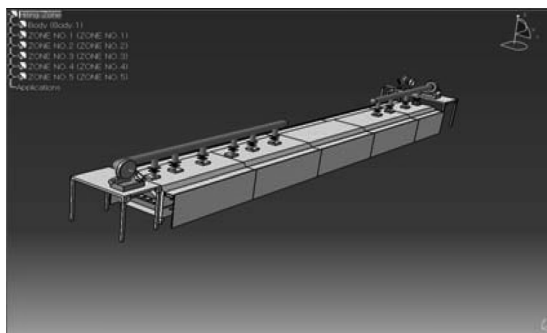


Fig. 4. Saga and Roller of calcination furnace.



Fig. 5. Calcination furnace to produce cathode active materials.



Fig. 6. 3D modeling of calcination furnace.

또한 생성된 CO₂의 다량발생이 예상되는 구역에는 하부에 가로, 세로 10 cm의 작은 배출구를 형성 하여, 공정조건의 변화에 따른 영향을 볼 수 있도록 모델링 하였다.

3.1. 해석을 위한 가정

전산해석을 위한 도구로 상용 프로그램인 fluent (version 6.3) 을 사용하였다. 소성로 공정은 화학반응을 수반한 모든 열전달이 일어나는 공정이므로 해의 수렴과 해석시간의 단축을 위해 몇 가지 가정을 하였다. 먼저 Table. 1과 같이 소성로를 14개의 구역으로 나누어 볼 때, 화학반응이 일어나는 영역은 2번째 영역부터 5번째 영역으로 가정하였다. 가정에 대한 검증을 위해, 소성로 기초 전산해석에서 반응이 일어나는 450°C에 도달하는데 걸리는 시간을 계산한 결과 70분으로 측정되었고, 이는 실제 운행 중인 소성로 공정의 롤러 이동 시간을 비교하였을 때, 2번째 영역에 해당됨을 확인하였다. 화학반응은 중간반응식 없이 전체 반응이 완전히 일어나며, 화학반응의 반응량은 5번째 영역까지 지수적으로 감소할 것으로 가정하였다.

3.2. Boundary Condition

Table. 1 은 실제 공정에서 운전 중인 조건으로써, 해석을

Table. 1. Measured operation condition of calcination furnace

Zone No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Furnace														
Temperature(°K)	773	923	1073	1173	1278	1278	1278	1278	1278	1278	1123	973	823	673
Air Velocity (m ³ /h)	12	12	12	12	12	12	5	5	5	5	8	8	8	8

위한 경계조건으로 사용하였다. 온도는 소성로 상부와 하부의 히터 근방에 부착된 thermocouple로 측정된 값이며, 상부의 덕트는 하부에서 주입된 공기의 부피증가로 인한 자연 배출되는 기체를 포집하기 위한 역할을 하고 있다. 사가는 기공률이 있는 다공성 세라믹 재질로써, 26%의 기공률을 부여하였고, 히터는 SIC 발열체, 소성로 내부는 내화벽돌의 물성치를 적용하였다. 또한 화학반응을 위한 k 값은 TGA 실험결과 아레니우스 식에서 얻은 값을 사용하였다.

4. 소성로 해석 결과

해석 수행 시간은 460만개의 셀을 화학반응을 고려한 열전달을 풀어야 하므로 병렬연산 컴퓨터에서 각 경우당 7일정도의 계산시간이 소요되었다. 먼저 현재 운행 중인 소성로에 대한 전산해석을 수행하므로 현공정의 신뢰성을 검토하였고, 이를 바탕으로 양극 활물질의 생산성 증대를 위해 기존의 사가를 2층, 3층으로 증가할 경우 해석과, 상부의 덕트 및 하부의 배출구의 변화에 의한 소성로 내부의 열화학적 변화거동을 밝혀내었다

4.1. 기존공정해석

Fig. 7 은 기존의 운전 중인 소성로 전산해석으로 얻은 내부의 온도분포와 유동의 방향에 대한 결과 값이다. 하부의 유입된 공기와 발생한 CO₂ 기체가 상부와 왼쪽의 통로 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 또한 전구

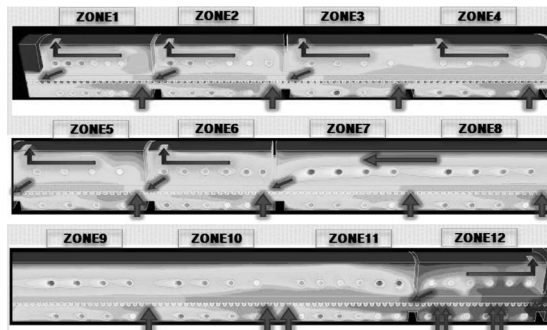


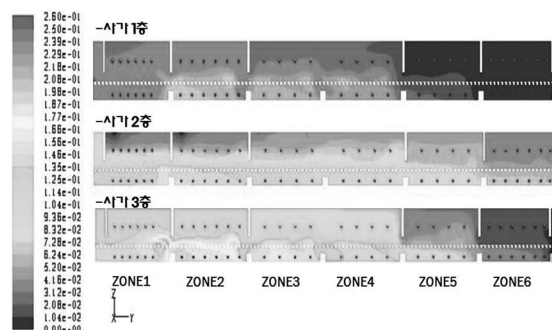
Fig. 7. Temperature distribution and flow direction of calcination furnace.

체가 담겨지는 사가 부분의 온도는 850°C 정도로 균일하게 유지되고 있어, LiCoO₂의 합성에 아주 적합하게 운전되고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 8 의 사가 1층 해석은 현재 운행 중인 소성로 내의 화학반응으로 생성된 CO₂ 농도 분포로서, 두번째 구역에서 가장 많은 CO₂가 발생한 것을 볼 수 있다. 생성된 CO₂는 소성로 내의 하부에 집중되어있는데, 이는 CO₂가 공기보다 밀도가 높기 때문이다. 또한 유동방향이 왼쪽으로 치우쳐 있기 때문에 각 구역이 나뉘는 하부의 덕 근처에서 CO₂가 유동되지 못하고 고립되어 있는 것을 볼 수 있다. 기존의 생산량인 사가 1층만 운전시의 소성로 내부 CO₂ 농도는 두번째 구역에서 최대 10.5%의 몰 분율을 가지는 것을 확인하였다. TGA-DSC 실험 결과로써 15% 이하의 농도에선 CO₂의 영향이 크지 않았기 때문에, 현재 운행 중인 소성로는 운전조건 설정과 소성로 설계가 적절하게 잘 된 것으로 평가된다.

4.2. 생산량 증가해석

Fig. 8은 양극 활물질 생산량 증가를 위해 사가를 2층과 3층으로 연속해 적재시 소성로 내부 CO₂ 몰분율 분포를, Fig. 9는 소성로 내의 Zone별 사가표면 바로위의 몰 분율 평균값을 보여준다. 생산량을 늘릴수록 생산되는 CO₂가 증가하고 정체량이 증가해 배출이 원활하지 않으며, 사가를 3층까지 적재 시에는 몰분율이 26%까지 상승하는 것을 볼 수 있다. CO₂ 몰분율 20% 이상의 분위기에서 LiCoO₂

Fig. 8. CO₂ concentrate distribution of reaction area with increase amount of saga layer.

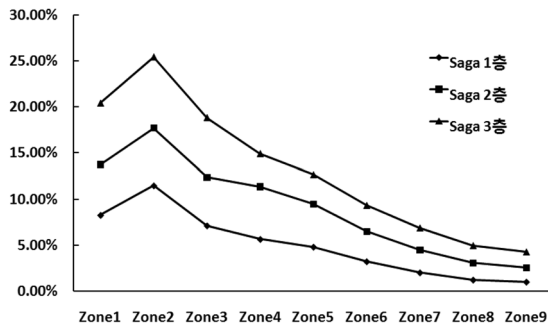


Fig. 9. CO₂ mole fraction of calcination furnace - increase saga amount (surface average value of each zone).

합성시, 완전반응이 일어나지 못하고 결정의 성장에 방해를 받는다. 또한 연속 2층이상 적재시 사가와 사가 사이의 공간에 생성된 CO₂가 빠져나가지 못하고 계속 고립되는 현상이 나타나기 때문에, 현재의 소성로에서 사가를 2층, 3층으로 적재하는 것은 문제가 될 것으로 보인다.

4.3. 공정조건 변화 해석

Fig. 10 은 소성로 내의 CO₂가 정제되고, 생산량 증가로 인해 물분율이 상승하는 현상을 해결하기 위해 CO₂가 가장 밀집되는 두 번째, 세 번째 Zone 하부에 가로 세로 10cm 정도의 배출구를 형성하여 그 영향을 본 결과이다. 배출구 형성시에 적재 층에 따라 CO₂ 농도가 감소하는 것을 볼 수 있고, 적재 층이 많을수록 더 큰 감소폭을 보이는 것을 알 수 있다. 3층 적재의 경우 25%이상 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 11 은 CO₂의 배출을 원활하게 하기 위해 몇 가지 공정조건의 변화를 주어 그 영향을 본 것이다. 사가를 3층으로 적층 시에 하부에 생성한 배출구에 약간의 음압을 주어 강제 배출을 시킨 경우와 상부의 덕트에 음압을 주어 강제배출을 시킨 경우의 두번째 구역에서의 CO₂ 물분율을 비교하였다. 두 경우 모두 약간의 음압을 준

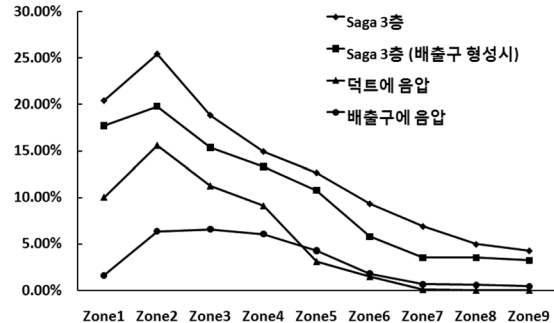


Fig. 11. CO₂ mole fraction of calcination furnace - negative pressure effect of duct and exhaust port (surface average value of each zone).

경우의 분포로써, 강제 배출되는 음압이 크면 CO₂ 배출을 원활하게 할 수는 있지만, 고온의 가스가 함께 빠져나감으로 소성로 내부의 온도분포에 영향을 미치게 된다. 두 분포 양상을 비교해 보면, 온도에 영향을 미치지 않는 범위내의 음압에선, 하부의 배출구에서 강제배출을 하는 것이 15%이상 더 효과적인 것을 알 수 있다. 또한 다른 Zone에 대한 영향도 하부에 형성한 배출구에서 강제배출 하는 것이 소성로 전체적으로 CO₂ 농도를 줄이는데 큰 효과가 있음을 발견하였다.

양극 활물질 생산량 증가시 해석에서 재료를 연속해서 적층할시, 사가와 사가 사이에 발생한 CO₂가 빠져나가지 못하고 계속 고립되어, 전구체가 공기 중의 산소와 만나는 표면반응을 억제한다. Fig. 12 는 이를 해결하기 위해서, 사가를 1층과 3층 높이로 가운데 공간을 두고 적재시, 생성되는 CO₂ 물분율을 사가를 2층으로 연속한 적재 방식과 비교한 해석결과이다. 가운데 공간을 두고 적층하는 방식이 연속 적층 방식보다 CO₂ 분율을 감소시킬 수 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 공기가 흐를 수 있는 통로를 제공 함으로써, 원활한 화학반응이 일어날 수 있는 분위기를 제공함을 알 수 있다.

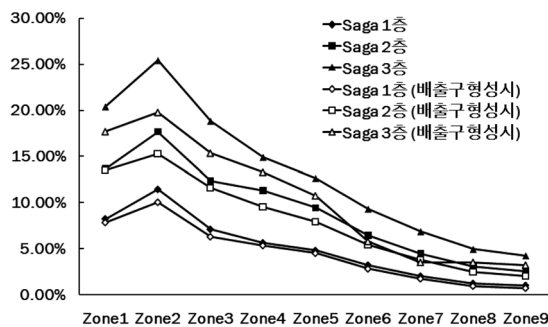


Fig. 10. CO₂ mole fraction of calcination furnace - exhaust port effect (surface average value of each zone).

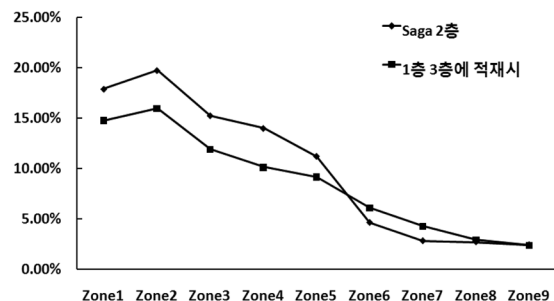


Fig. 12. CO₂ mole fraction of calcination furnace - effect of saga loaded position (surface average value of each zone).

5. 결 론

현재 운전 중인 2차전지 LiCoO_2 양극 활물질을 제조하는 소성로를 바탕으로 기존의 운전조건에 대한 신뢰성 검증과 여러 가지 공정조건 변화에 따른 소성로 내부의 열화학적 거동에 대한 예측을 해볼 수 있었다. 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 실 공정 전산해석을 위한 실험과 가정을 통해 15% 이상의 CO_2 농도가 LiCoO_2 의 형성 반응에 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다.
2. 현재 운전 중인 소성로는 850°C 로 균일하게 온도 유지가 되며 CO_2 농도도 10% 이내로 해석되어 열 유동 분포의 안정성과 신뢰성을 검증하였다.
3. 전산 해석결과 CO_2 유동이 정체되는 지점을 발견하였고, 재료를 증가시 CO_2 농도가 26%까지 상승함을 발견하였다.
4. CO_2 의 적절한 배출을 위해 기존 소성로 하부의 배출구 형성과 부압효과를 통해 CO_2 농도를 5%까지 낮출 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 2단계 두뇌한국(BK)21사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. 한국전지연구조합, “국내리튬이차전지 생산 및 수출규모”.
2. 정용찬, “리튬이차전지에서의 양극물질로서 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 의 특성에 관한 연구” 서울대학교 대학원, 공학석사학위 논문, 1-2 (2002).
3. E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behavior and transport properties". Solid state ionics **170** (2004).
4. E. Plichta, M. Salomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W. B. Ebner, and H. W. Lin "A rechargeable Li/LiCoO₂ cell", J. power Sources, Vol. **21**, 25-31 (1987).
5. C. Wolverton and Alex Zunger, "Prediction of Li intercalation and Battery Voltages in Layered vs. Cubic LiCoO₂", J. Electrochem. Soc., **145**, 2424-2431 (1994).
6. P. G. Bruce and M. Y. Saidi, "A two-step model of intercalation", Solid State Ionics, **51**, 187-190 (1992).
7. Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. J. Kahaian, and M. M. Thackeray, "Structure Stability of LiCoO₂ at 400°C", J. Solid state Chem., **168**, 60-68 (2002).
8. Y. Shao-Horn and S. A. Hackney, "Structure Features of Low-Temperature LiCoO₂ and Acid-Delithiated Products", J. Solid state Chem., **140**, 116-127 (1998).
9. K. Kushida and K. Kuriyama, "Narrowing of the Co-3d band related to the order-disorder phase transition LiCoO₂", Solid state Communications, **123**, 349-352 (2002).
10. E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, and L. O. S. Bulhoes, "Structure and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis", Solid state Ionics, **158**, 91-102 (2003).
11. C. -H. Han, Y. -S. Hong, C. M. Park, and K. Kim, J. Power Sources **92**, 95 (2001).
12. A. Lundblad and B. Bergman, "Synthesis of LiCoO₂ starting from carbonate precursors 1. The reaction mechanisms", Solid state Ionics **96**, 173-181 (1997).
13. A. Lundblad, B. Bergman, "Synthesis of LiCoO₂ starting from carbonate precursors 2. Influence of calcination conditions and leaching", Solidstate Ionics **96**, 183-193 (1997).
14. 황성주, “리튬 2차전지용 양극 활물질 LiCoO_2 의 온도와 산소분압에 따른 상전이 거동” 경북대학교 대학원, 공학석사학위논문, 18-32 (2004).