

리튬전이금속산화물의 불순물을 제거하는 방법

■ 보유기관 국가핵융합연구소

■ 주요 발명자 정용호

■ 권리사항

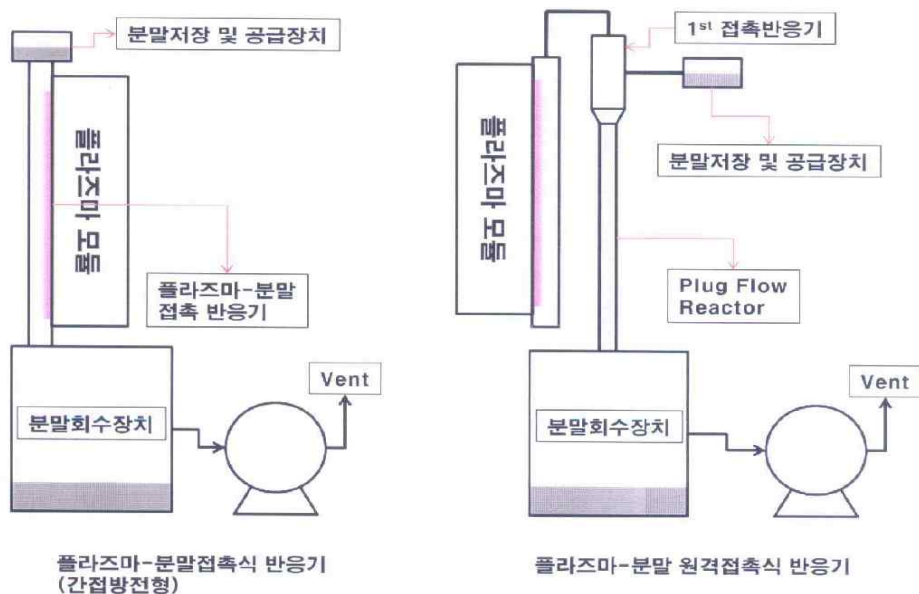
· 출원번호	10-2012-0040112
· 출원일	2012년 4월 18일
· 현재상태	<input type="checkbox"/> 등록 <input checked="" type="checkbox"/> 공개(심사중) <input type="checkbox"/> 미공개
■ 기술완성도	<input type="checkbox"/> 기초연구단계 <input type="checkbox"/> 실험단계 <input checked="" type="checkbox"/> 시작품단계 <input type="checkbox"/> 제품화단계

■ 적용가능분야 및 목표시장 리튬이차전지, 전자제품, 전기자동차, ESS, 의료제품 등

■ 기술 개요

반응성이 매우 높은 활성가스를 이용하여 리튬이차전지의 용량감소 없이 리튬이차전지 전극의 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 불순물 제거 방법에 관한 기술임

■ 기술 개념도



[그림] 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 APP Treatment System

■ 기술 내용 및 동향

[상세 기술 내용]

리튬이차전지는 30년 전부터 연구되어 왔으며, 리튬 금속과 전해액의 반응에 따라 전지의 충전시 리튬 금속 표면의 덴드라이트(dendrite) 및 불안정성 등의 문제점이 있었음

리튬 금속 대신에 충전 탄소 화합물을 음극 활물질로 사용함으로써 전기 화학적으로, 리튬 이온의 가역적인 삽입/탈리가 가능하여 1990년대 들어와 리튬이온 이차전지의 상품화가 시작되어 보다 고성능화와 경량화를 위하여 활발한 연구와 개발이 진행 중임

휴대 통신 기기, 휴대용 TV, 휴대용 CD 플레이어 및 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기들의 소형화, 경량화 및 고성능화 경향에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 전지도 리튬 이차전지와 같이 에너지 밀도가 높은 경량형 이차전지가 요구되는 추세로 시장경쟁력이 높아지고 있음

캠코더, 디지털 카메라, PC 등의 정보화 전자기기, 전기 드릴, 톨 및 sander 등과 같은 휴대용 기계 및 골프 차에서부터 전기 버스 등의 다양한 전기 자동차에까지 이차전지를 필요로 하는 새로운 전기 기술들이 급속히 개발, 확장되어지고 있음

이러한 전지 응용분야에 대한 공통적인 제한점은 바로 휴대기기의 특성에 적합한 소형, 경량화에 따라 고에너지밀도 전지가 필수적이고, 고용량과 더불어 오래 사용할 수 있는 수명이 요구됨

[기술의 특징점]

대상기술은 리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 방법으로, 적용할 수 있는 응용분야의 제한점을 해소할 수 있어 사업화 가능성이 높은 기술임

리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 기술임

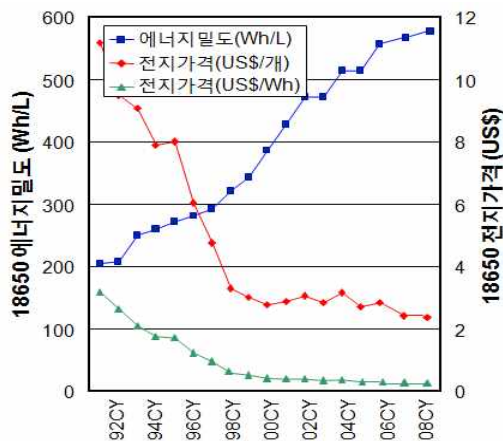
활성가스 공급부와 분말 처리부가 물리적으로 분리되어 있어 플라즈마의 하전 입자와 처리될 리튬 산화물 분말간의 직접적인 접촉이 없으므로 처리가스 생성부에서 원치 않는 처리 분말의 소산을 제거할 수 있음

대기압 상태에서 플라즈마를 생성시키는 DBD(dielectric barrier discharge)형의 플라즈마 장치, 라디오 주파수를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 CCP(capacitively coupled plasma)형의 플라즈마 장치, TCP(transformer coupled plasma)/ICP(inductively coupled plasma)형의 플라즈마 장치, 마이크로웨이브를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 ECR(electron cyclotron resonance)형의 플라즈마 장치, SWP(surface wave plasma)형의 플라즈마 장치 등 이용할 수 있음

활성가스의 공급라인 및 분말 공급라인 등의 공급라인을 형성하기만 하면 쉽게 목적하는 장치의 설비를 할 수 있는 것으로, 장치의 구조 설계를 간소화할 수 있음

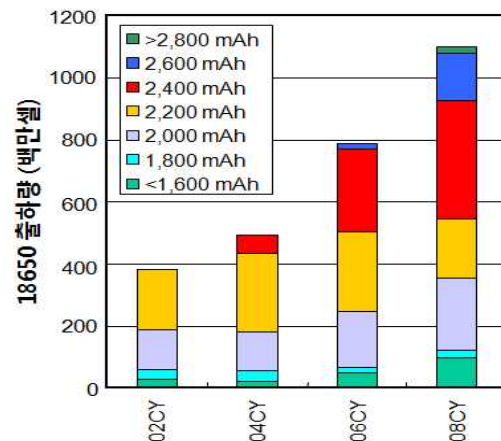
[기술동향]

리튬전지 제조사는 '95년~'06년 70%의 급격한 가격하락 시기에 에너지 용량을 연평균 10% 증가시켜 공급가격을 유지해 왔으나, 기존 소재에 의한 고용량화는 실질적인 한계에 도달함



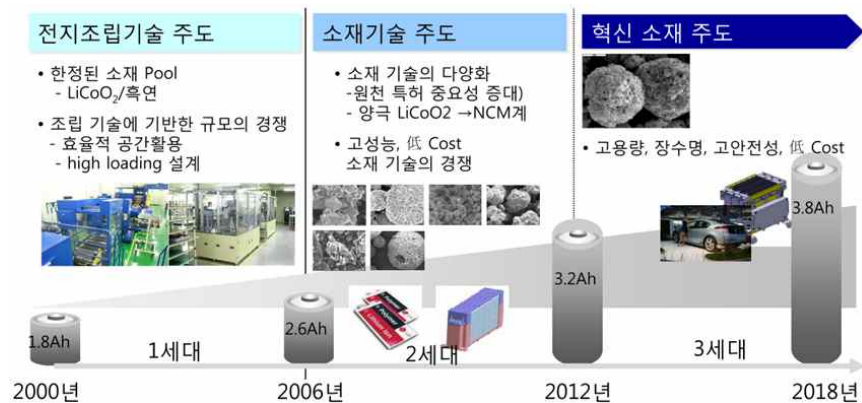
[그림] 에너지 밀도 및 판매 가격 추이

(출처: 삼성SDI(2012.02))



[그림] 전지 용량별 출하량 추이

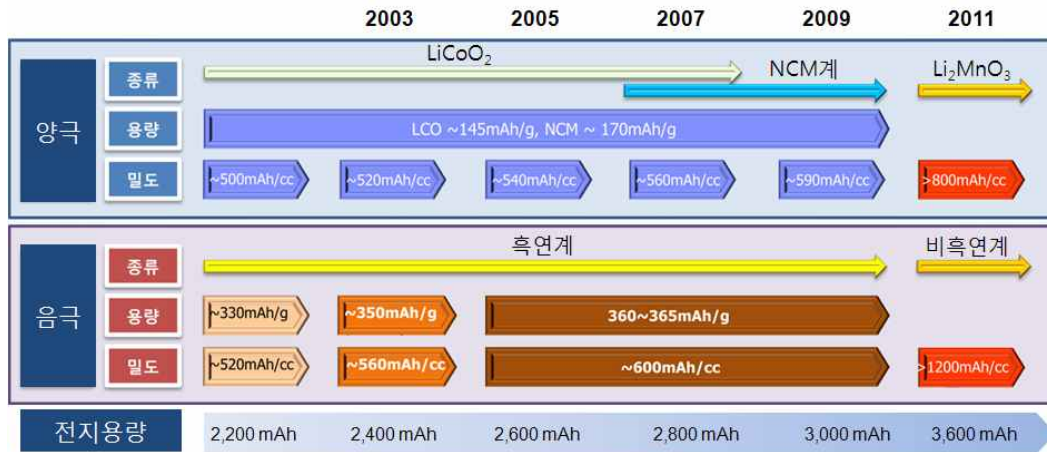
'06년 이후에는 차별적인 혁신소재 기술의 적용이 전지사업의 경쟁력을 결정했으며, 상위업체의 리튬전지 조립기술이 평준화된 이후에는 사업의 핵심과제인 고용량화, 저가격화 및 대형화는 양극과 음극활물질 등 소재의 패러다임 변화에 의존함



[그림] 리튬이온전지 기술로드맵

(출처: 에코프로(2011.06))

차세대 전극재료는 리튬전지의 중대형화에도 대응할 수 있는 소재이며, 양극활 물질로는 리튬과잉 NCM 및 망간계 고용체, 음극활물질로는 비흑연계 금속재료가 개발 중임



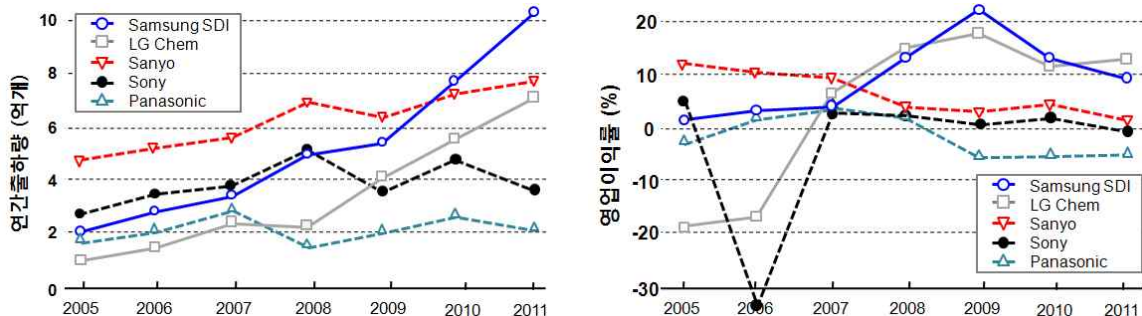
[그림] 리튬전지용 전극재료 기술로드맵
(출처: 전자부품연구원(2011.04))

[경쟁사 제품 현황]

'08년부터 국내업체의 제품 신뢰성 향상과 소재 국산화에 의해 일본 선발업체(Sanyo 및 Sony)의 기술 차별력 및 중국 후발업체(BYD 및 Lishen)의 저가 매력도는 약화됨

'11년 삼성SDI의 출하량은 일본 Sanyo와 Panasonic의 출하량 합산치를 상회하며 실질적인 세계 1위 업체로 부상함

제품 신뢰성, 고도의 생산기술 및 환율혜택을 기반으로 삼성SDI와 LG화학은 10~12%의 안정적 영업이익률을 달성하며 본격적인 성장 궤도에 진입함



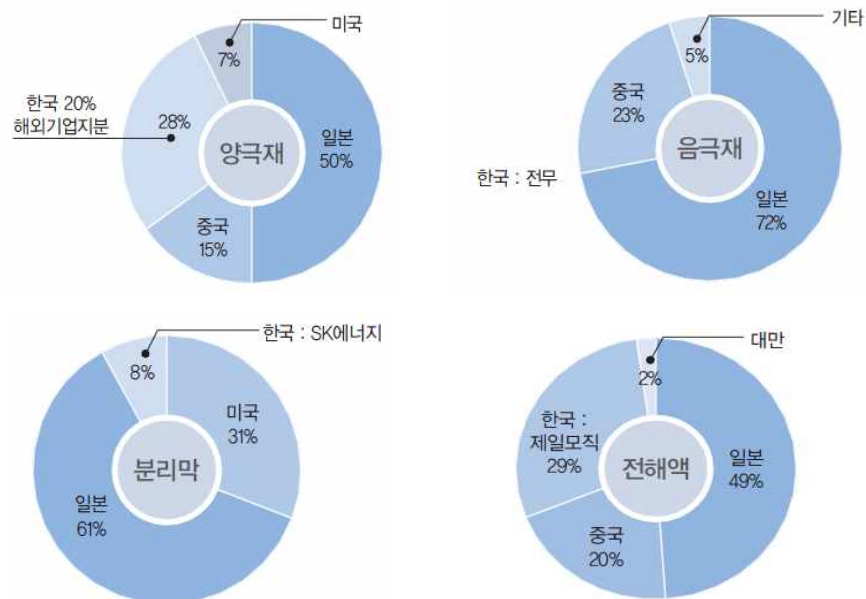
[그림] 주요 제조사 출하량 추이 및 이익률 추이
(출처: Institute of Information Technology(2012.02))

양극재에서는 Sanyo 공급업체인 Nichia(일) 이외에 Toda(일), BASF(독), 3M(미)이 주요 메이커이며, 삼성 SDI, LG화학 등에 납품하는 엘엔에프, 한국유미코아, 에코프로 등이 국내 주요 업체임

양극재는 재료의 특성상 코발트와 같은 전이금속을 포함하고 있어 해당 금속의 가격 변화에 따라 판매 가격이 결정되며, 최근의 코발트 부존 자원량 부족과 고가격화, 인체 유해성 등으로 인해 Ni, Mn, Fe 등으로 구성된 NMC, LMO, LFP와 같은 코발트 대체재가 성장할 것으로 전망함

음극재 주요 업체로는 일본의 Hitachi Chem, Mitsubishi Chem, JFE, NCK, 중국의 BTR 등이 있으며, 국내의 카보닉스, GS Caltex, 일진전기 등에서 관련 연구를 개발 진행 중임

특히, 일본은 음극 소재 핵심 기술에 대한 산업재산권 확보 능력이 높아 그에 따른 높은 영향력으로 다른 핵심 소재보다 음극재에 있어 확실히 경쟁 우위임



[그림]이차전지 4대 핵심소재별 국내시장 점유율 : 국가별
(출처: 일본 Institute of Information Technology 보고서, 2009.)

또한, 소재적인 측면에서 볼 때 가격 경쟁력에서 우위를 가지고 있는 천연 흑연의 사용량이 점점 더 증가하고 있으며, 인조 흑연의 경우 국내 제조기술이 일본에 비해 떨어져 LG화학과 삼성SDI는 인조 흑연을 천연 흑연으로 대체하기 위해 수계 바인더 기술을 적용 중임

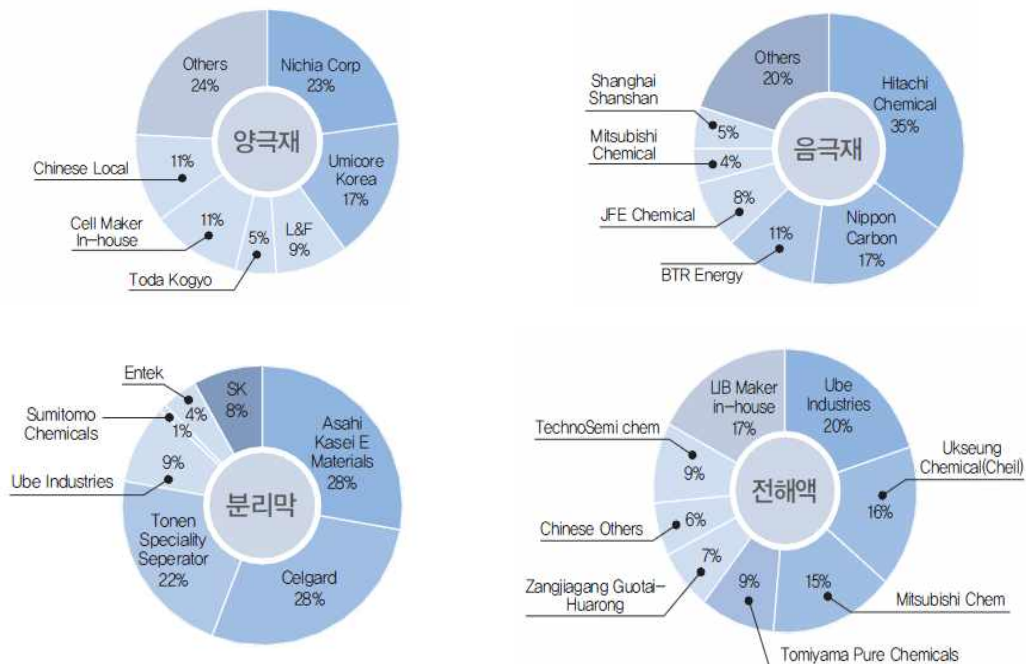
또한, 국내에서는 흑연/하드카본보다 고출력, 저충전 시간에 적합한 소프트카본 계열의 음극재를 개발하여 양산 단계에 있는 것으로 알려짐

소형전지의 경우 고용량화 수요에 따라 인조 흑연의 사용 비율이 높지만 자동차와 같은 대형 전지의 경우 비용 절감의 큰 이슈를 해결하기 위해 점점 천연 흑연계의 비중이 높아 질 것으로 예상됨

분리막 시장의 대부분은 일본 업체들이 점유하고 있는데, 90% 이상은 일본 Asahi, Tonen, Ube와 미국의 Celgard가 차지하고 있으며, Asahi는 Sanyo, Tonen은 Sony, Celgard는 중국 BYD의 주요 공급 업체로 알려져 있음

Celgard는 국내 습식공장을 인수하여 생산에 들어갔고, 국내 업체로는 SK에너지가 주로 습식법 분리막을 공급하고 있으며 씨에스텍 등이 자동차용 건식법 분리막을 개발함

전기 자동차 시장의 성장과 더불어 분리막 시장도 급격한 성장을 이룰 것으로 예상되며, 전해액 주요 업체로는 일본의 Ube, Mitsubishi Chem, Tomiyama가 전 세계시장의 50% 이상을 차지하고 있음



[그림] 이차전지 4대 핵심소재별 국내시장 점유율 : 업체별
(출처: 미래에셋연구, 2009.)

국내에서는 옥성화학과 테크노세미켐이 주요 업체이며, 안전성 확보를 위해 고체 전해질을 사용하는 제품의 연구가 이루어지고 있으나 아직 초기 단계여서 당분간은 리튬 이차전지 시장의 확대에 따라 동반 성장할 것으로 보임

또한, 고용량화로 인한 양극/음극 활물질의 사용량 증가로 셀당 전해액 사용량이 감소하는 경향이 있으나 전체적인 이차전지 시장의 활발한 성장으로 시장의 크기가 수축되지는 않을 것으로 예상되고 있음

한편, 관련 업체들은 난연성 유기용매의 개발, 저온 및 고온용 유기용매의 개발, 리튬과의 반응성이 낮은 안정적인 유기용매의 개발, 액상이 아닌 고분자겔을 사용하여 누액이 발생하지 않는 제품 등에 초점을 맞추어 연구개발을 진행하며 시장의 니즈에 대응하고 있음

■ 관련 시장 동향

[시장 정의 및 시장규모]

2012년 리튬이차전지의 출하량은 상반기에 23억 9천만 셀로 집계되었으며, 분기별 출하량은 1분기에 11억 4천만셀, 2분기에 12억 5천만 셀에 이릅니다.

주요 업체별 출하량을 살펴보면, 2012년 상반기에 삼성SDI가 22.8%로 1위를 차지하였고, 일본의 Panasonic이 17.2%로 2위를 차지함

LG화학 또한 14.6%로 3위에 올라선 반면, 중국의 Big 4 업체 중 ATL과 LISHEN은 리튬 폴리머전지의 출하량을 늘리면서 질적인 면에서의 성장이 지속될 것으로 전망함

Type별 점유율을 살펴보면 2012년 상반기에 원통형이 39.8%로 가장 높았고, 뒤이어 각형이 38.9%, 폴리머가 21.3%를 나타냄

특히 리튬 폴리머 전지 시장이 주목되는데, 폴리머 전지 수요의 key Application인 Smart Phone의 출하량이 작년 상반기 대비 2012년 상반기에 36% 증가하였고, Tablet의 출하량이 116% 증가하면서 폴리머 전지의 성장을 이끌었음

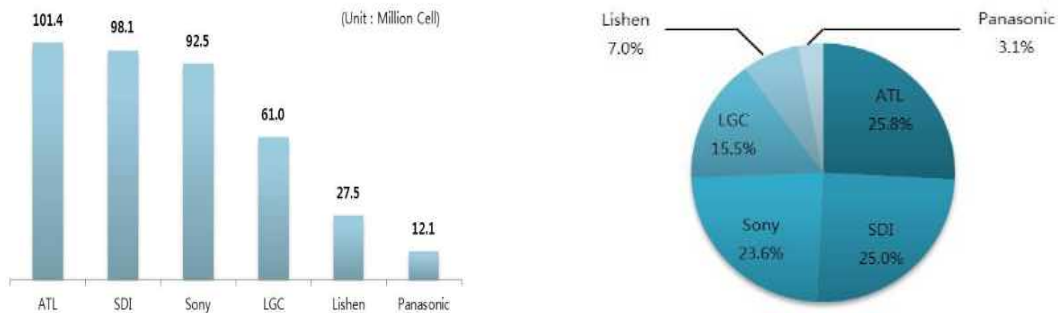
또한 최근에 Notebook시장에서 울트라북(Ultra Slim PC)의 점유율이 2011년 2%에서 2012년 13%로 큰 폭의 성장이 예상되어 리튬 폴리머 전지가 앞으로 지속적인 성장세를 유지할 것으로 전망함



[그림] 주요 업체 출하량에 따른 Battery Type 점유율
(출처: SNE Research)

업체별 리튬 폴리머 전지의 출하량을 보면, 2012년 상반기에 ATL과 SDI가 점유율 1, 2위를 기록하고 있음

2012년 하반기에는 i-Phone5에 ATL과 LISHEN의 리튬 폴리머 전지 채용률이 늘어나게 되고, 이에 따라 중국 리튬이차전지 업체와 SDI, LGC와 같은 한국 업체간 리튬 폴리머 전지의 판매에서 치열한 경쟁이 예상됨

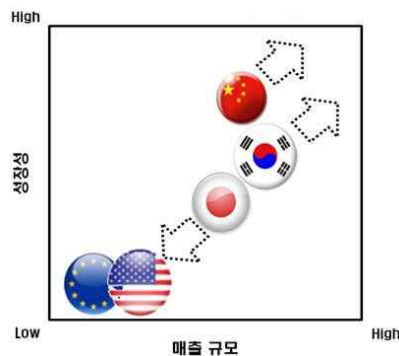


[그림] '12년 상반기 6대 업체별 폴리머 전지 출하량 및 점유율
(출처: SNE Research)

[주요기업 동향 및 경쟁현황]

2012년 글로벌 리튬이차전지 시장은 한국의 삼성SDI와 LG화학이 각각 IT분야와 xEV분야에서 시장을 주도하고 있음

한국의 이차전지 산업의 성공비결에 대해 IT산업의 경쟁 국가인 일본·중국·대만에서 다각도로 분석되고 있으며, 한국이 일본을 극복한 것처럼 한국을 넘어설 수 있는 전략을 강구하고 있음



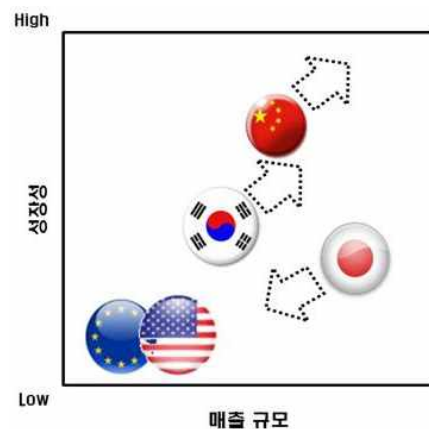
[그림] 한·중·일 이차전지 제조업체 경쟁력 분석
(출처: SNE Research)

리튬이차전지 산업은 글로벌 IT산업인 Mobile Phone, Notebook, Tablet 등 주요 IT Application 의 트렌드에 따라 동반성장하고 있으며, 일본의 경우 글로벌 IT시장에서 경쟁력을 잃어가고 있으며, 이러한 영향으로 리튬이차전지 제조 및 소재 산업에서도 경쟁력이 차츰 잃어가고 있음

한국은 삼성 SDI와 LG화학이 각각 글로벌 Market Share 1위, 3위를 굳건히 유지하고 있고, LG화학의 경우 2013년 상반기 내에 일본의 Panasonic을 제치고, Market Share 2위로 올라설 수 있을 것으로 예상됨

규모의 경제를 달성한 삼성 SDI와 LG화학은 당분간 재료의 안정적인 수급에 따른 가격경쟁력과 안정적인 라인운영 등 일본의 경쟁 업체인 Panasonic과 Sony에 비하여 유리한 입장에 있음

한국의 리튬이차전지 소재산업 역시 핵심 소재인 양극재, 분리막, 전해질의 국산화 비율을 지속적으로 높이고 있으며, 그 동안 대부분 수입에 의존하던 음극재 역시 2013년부터 GS에너지 포크소캠텍 등에서 양산한 제품을 삼성SDI와 LG화학이 채용할 것으로 전망됨



[그림] 한·중·일 이차전지 재료 제조업체 경쟁력 분석
(출처: SNE Research)

중국은 기술력과 막강한 자금력(정부와 글로벌 국영기업)을 무기로 리튬이차전지 제조 산업에 대하여 투자를 지속적으로 하고 있어, 글로벌 IT 상위 기업인 삼성전자, Apple, Nokia 등 IT 기업에 공급 비중을 늘리고 있음

IT용 리튬이차전지 제조에서 확보된 기술력과 품질 신뢰성을 바탕으로 xEV 및 ESS용 리튬이차전지 분야에서도 삼성 SDI와 LG화학과의 경쟁이 심화될 것으로 예측함

□ 이차전지 시장에서 중국의 약진 주목

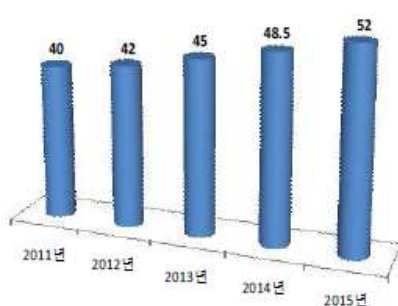
중국 로컬 리튬이차전지 시장은 2012년에 세계 시장의 1/4을 상회하는 42억 달러 규모로 추정되고 2015년에는 52억 달러까지 성장할 전망이다

※ 중국 로컬 시장의 성장 배경에는 짝퉁 모바일폰 등의 화이트박스 전기제품, 애프터 마켓에서의 배터리 팩, 저속 전기차 및 전기 모터사이클 등 로컬 자동차제조사, 로컬 배터리 제조사 등

2012년 상반기 약 25억 셀에 근접한 것으로 추산되는 세계 이차전지 출하량 중에 한·중·일 3국이 차지하는 비중이 약 95%에 이르는 가운데, 중국의 로컬 이차전지 생산량이 우리나라를 추월함

중국의 이차전지 생산량 급증은 스마트폰, 태블릿PC 등 스마트기기의 내수 시장 성장에 기인하고 있는 반면, 일본은 내수시장의 부진과 자국 IT업체의 고전이 이차전지 시장에도 악영향을 미침

특히, 중국의 4대 이차전지업체인 BYD, ATL, BAK, 리센을 제외한 중국 로컬 업체의 생산량이 급격히 증가함으로써 중국 업체의 비중이 우리나라를 앞지른 것으로 분석함



[그림] 중국 로컬 리튬이차전지 시장 전망
(단위: 억 달러)



[그림] 한·중·일 이차전지 생산량 추이
(억 셀)

(출처: SNE Research)

□ 위기감이 고조되고 있는 전기차용 리튬이차전지 시장

전기차 본격 양산 첫 해인 2011년 기준 세계시장 점유율은 0.1% 이하로, Bloomberg에 따르면 2011년 세계 전기차 보급 대수는 4.3만대(점유율 0.07%)로 추정되고, 2012년 1분기 프랑스에서 판매된 전기차 비중은 0.2% 미만에 불과함

또한, Pike Research에 따르면, 2015년 전기차 100만대 판매를 목표로 하는 오바마 대통령의 의지에 불구, 2020년 미국내 판매 대수가 40만대(미국 판매 차량의 2.1%)에 그칠 전망이다

GM이 최근 판매 부진으로 자사 전기차 볼트의 생산을 두 번이나 중단 하고, 도요타도 최근 전기차 사업을 사실상 철수하는 등 위기감이 고조됨

도요타는 짧은 주행거리, 비싼 가격, 긴 충전시간 등의 이유로 사실상 전기차 사업 철수를 결정하고, 하이브리드 및 연료전지 자동차 개발에 주력할 것임을 발표함

세계 각국의 전기차 및 리튬이차전지에 대한 정책적 추진 의지와 지속적인 연구개발, 새로운 전기차 출시, 전기차 충전설비 확충 등은 시장에 긍정적인 요소임

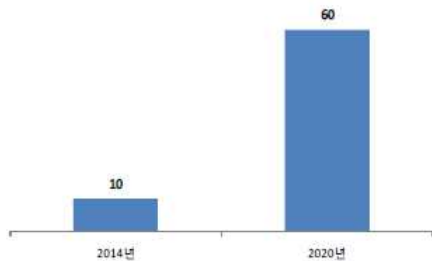
– 일본은 전기차용 급속 충전설비를 2020년까지 4,000개소(현재 약 1,300개소), 미국은 전기충전소를 향후 10년 내 2만개 이상(2011년 4,600개소로 추정) 설치할 예정임

□ ESS 보급 확대에 적극적인 일본과 치열한 경쟁 예고

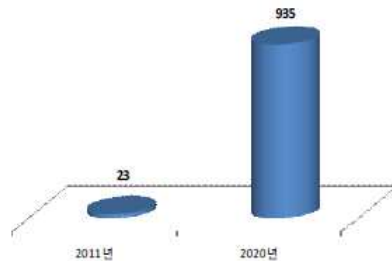
일본 정부는 후쿠시마 원전 사고를 계기로 전력부족의 대안으로 ESS를 주목하면서 보조금 투입, 실증과 보급 사업이 연계된 프로젝트를 적극 진행하면서 다양한 시장이 개화될 것으로 예상함

지진 및 후쿠시마 원전 사고 이후 ESS 제품이 1만대 이상 팔리는 등 ESS 제품 판매가 급증함

일본 정부의 지원책에 따라 관련 업체는 전기차에 사용하고 남은 배터리를 ESS에 활용(스미토모상사), ESS 대여사업 개시, 전기 동력 차량과 주택 사이의 전력을 상호 공급하는 시스템(V2H) 개발 및 사업화(도요타자동차) 등 다양한 사업 모델을 전개함



[그림] 일본 ESS 대수 기준 (단위:만대)



[그림] 일본 ESS 용량 기준(MWh)

(출처: LG경제, 시드플래닝)

우리 나라 정부는 2020년까지 세계 시장의 30% 점유를 목표로 6조원의 예산을 투입할 계획이며, 국내 ESS 관련 업체들의 ESS 시장을 겨냥한 움직임이 가시화되고 있어 ESS에서도 치열한 경쟁이 예고되고 있음

표 1 국내 ESS 관련 업체의 해외 진출 동

업체	주요 동향
삼성SDI	<ul style="list-style-type: none"> · 일본 니치콘과 가정용 ESS 독점 공급 계약 체결(2011년) · 독일 KACO사와 ESS 공급 및 R&D 협력을 위한 MOU 체결(2012년)
LG화학	<ul style="list-style-type: none"> · ABB(세계 최대 전력회사)와 ESS 배터리 장기공급계약 체결(2011년) · 독일 수드케미와 ESS용 이차전지의 핵심소재인 리튬인산철 양극재를 생산하는 합작법인 설립 추진(2011년) · 독일 IBC솔라와 태양광발전용 ESS 사업 협력 MOU 체결(2012년)
SK이노베이션	<ul style="list-style-type: none"> · 중국 황밍그룹 및 포모사그룹과 ESS 실증사업을 위한 협약 체결 <p>(중국 최초 태양광사업 시범 도시로 선정된 더저우시 솔라밸리에 ESS를 설치할 전망)</p>

자료: 언론 매체 발취

■ 문의처	
· 소속	과학사업화팀
· 담당자	김보경
· 연락처	042-879-6232, godpk2@nfri.re.kr