

층상구조기반의 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 특허정량분석

김병남* · 임용환 · 이철태[†]

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 공학교육혁신센터
(2015년 3월 2일 접수, 2015년 4월 27일 심사, 2015년 5월 4일 채택)

Quantitative Analysis of Patents Concerning Cathode Active Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries Based on Layer Structure

Byung-Nam Kim*, Yong-Hwan Lim, and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University

*Center for Innovative Engineering Education, Dankook University, Gyeonggi 448-701, Korea
(Received March 2, 2015; Revised April 27, 2015; Accepted May 4, 2015)

초 록

본 논문은 층상구조에 기반을 둔 리튬 2차 전지용 양극 활물질 관련 기술에 대한 특허정량분석에 관한 것으로, 우리나라 356건, 미국 1,628건, 일본 2,915건, 유럽 439건, PCT (WO) 611건 등 등록/공개된 5,000여 건의 특허를 분석하였다. 본 특허정량분석을 통해 1991년도부터 2013년까지의 리튬 코발트 개량기술, 대체 기술의 경향을 분석하였으며, 우리나라, 미국, 일본 유럽 등 주요국별로 리튬이차전지 기술의 특허 점유율을 구하였다. 그중 차세대 리튬이차전지 기술로 부상하고 있는 구조 혼합 기술 관련 특허는 2000년에 다수 출원되기 시작하여 2005년도에는 SANYO (34.5% 점유), SONY (17.5% 점유), LG (7% 점유) 및 SAMSUNG (5.5% 점유)을 필두로 많은 특허가 출원되었다. 마지막으로 성분 계별 공정 분포도를 버블차트로 작성하여 분야별 연구 집중도를 확인하였다.

Abstract

This paper discusses quantitative analyses of patents published for cathode active materials for lithium secondary batteries based on layer structure. Numbers of the patents analyzed were 356, 1628, 2915, 439, and 611 for Korea, USA, Japan, Europe, and PCT (WO), respectively. Trends of improved technologies and alternative technologies concerning lithium cobalt, from 1991 to 2012 were examined and the patent shares distribution of each principal countries about lithium secondary battery technologies were also scrutinized. The number of patents for the mixed structure technology and next-generation lithium secondary battery technology increased numerously in 2000. Particularly in 2005, lots of patents were also published and SANYO (34.5%), SONY (17.5%), LG (7%), and SAMSUNG (5.5%) possessed leading patent applicants. Finally, the research focus on cathode active materials for lithium secondary batteries was confirmed by bubble chart distributions for component-by-step process.

Keywords: Lithium battery, Layer structure, Cathode material, Patent, Quantitative analysis

1. 서 론

리튬이차전지는 1991년 SONY가 처음으로 상용화한 이래 전지의 구조를 비롯하여 부품 및 소재개발을 바탕으로 지속적인 발전을 거듭하여 그 성능이 매년 10% 이상 빠른 속도로 향상되어 왔고, 현대인의 생활에서는 없어서는 안 될 중요한 부품이 되었다. 리튬이차전지는 여러 종류의 이차전지 중에서 가장 우수한 에너지 밀도를 제공하는 전력저장 시스템 중의 하나로서[1], 소형 모바일 IT기기용에서부터 중대형 전자동차용 전력저장 시스템에 이르기까지 다양한 응용과 큰

시장성을 제공하고 있다[2]. 따라서 차세대 리튬이차전지는 에너지밀도, 수명, 안정성, 저가개발 등의 측면에서 보다 우수한 특성이 요구되고 있다[3].

리튬이차전지는 양극(Cathode), 음극(Anode), 전해질(Electrolyte), 분리막(Separator)으로 구성되어지며, 양극은 다른 구성요소들 보다 리튬이차전지의 구동전압, 성능 등 전지의 다양한 특성들에 가장 많은 영향을 미치는 중요한 구성요소이다[14]. 또한 리튬이차전지의 제조비용에 있어서 양극을 구성하는 양극 활물질의 비용이 전체의 약 44%를 차지할 정도로 비용적인 측면에서도 양극은 굉장히 중요한 위치에 있다[4]. 전지 개발에 있어서 과거부터 현재까지 양극 활물질로 층상구조를 갖는 리튬 코발트 복합 산화물이 주로 사용되고 있다. SONY가 초기에 사용한 양극 활물질인 LiCoO₂는 높은 전위와 리튬이온 확산계수 및 용량을 가지고 있어 리튬이차전지의 지속적인 발전가능성을 열어 놓았으며 현재까지도 좋은 성능을 보여주고 있다. 리튬

[†] Corresponding Author: Dankook University
Department of Chemical Engineering
Tel: +82-31-8005-3541 e-mail: chult823@dankook.ac.kr

Table 1. The Number of Searched Patents

Countries	Division	Using DB	Search period	Number of patents
Korea	Registrated and Published Patents	WIPSON	1991.1. ~ 2013.12.	356
USA				1,628
Japan				2,915
Europe				439
PCT (WO)				611
Total				5,949

Table 2. The Technology Classification of the Cathode Active Materials

Major classification	Middle classification	Small classification	Classification Standard
Layer structure (A)	Cobalt Improvement (AA)	Single compound (AAA)	Cobalt-containing single-component
		Two compound (AAB)	Cobalt-containing two-component
		Three compound (AAC)	Cobalt-containing three-component
		Multi compound (AAD)	Cobalt-containing multi-component
	Cobalt Alternative (AB)	Single compound (ABA)	Cobalt-not containing single-component
		Two compound (ABB)	Cobalt-not containing two-component
		Three compound (ABC)	Cobalt-not containing three-component
		Multi compound (ABD)	Cobalt-not containing multi-component
structure of mixed (B)	Spinel structure mixed (BA)	-	Layer+Spinel mixed structure
	layer structure mixed (BB)	-	Layer+Layer' mixed structure

코발트 복합 산화물(LCO)은 타 소재 대비 우수한 성능을 자랑하나[1], 원료 물질인 코발트는 매장량이 적고 생산지가 편재되어 있어 공급 면에서 불안정하다[5]. 또한 현재 희귀 원소인 코발트(Co)의 가격이 계속 상승함에 따라[5], 비용적인 문제를 해결하기 위해 새로운 양극 활물질을 이용한 기술이 개발되었으며, 새롭게 개발된 양극 활물질인 리튬망간 복합 산화물계(LMO), 리튬니켈 복합 산화물계(LNO), 리튬인산철 산화물(LFP)을 양극 활물질로 사용하는 전지의 연구가 진행되어 왔지만, 구조의 불안정, 저용량 고온저장 특성 및 전지수명 등의 여러 문제가 아직 해결되지 않은 실정이다[6]. 특히 Mn의 경우 전해액으로 용출되어 나오면서 고온성능이 열악하다는 연구가 발표되면서 상용화의 개발이 지연되거나 중단되었다가, 최근에 HEV 등과 같은 중·대형 전지에서 전지의 안전성이 중요시 되는 응용분야에서 다시 주목을 끌고 있으며 또한 고온성능을 개선하기 위한 다양한 연구도 다시 진행되고 있다[14].

따라서 본 논문은 양극 활물질 기술에 대한 특허 출원 동향 및 국내, 외 공개·등록된 특허 동향에 대한 정량적인 분석을 통하여 우리나라를 포함한 미국, 일본, 유럽 등 주요 경쟁 국가별 리튬이차전지용 양극 활물질 기술에 대한 현재의 개발 동향을 살펴봄과 동시에, 향후 연구자들의 기술사업적 가치가 있는 전략적인 연구개발 및 기획에 일조하고자 작성하였다.

2. 기술 분류 및 특허검색대상

2.1. 특허검색대상

본 정량적인 특허 분석에 있어서 주요 국가인 우리나라, 미국, 일본, 유럽 및 PCT (WO)에 등록 또는 출원된 층상구조 기반의 리튬이차전지용 양극 활물질 특허들과 관련하여, WIPSON과 WINTELIPS DB를

이용하여 리튬이차전지가 최초로 상용화된 1991년[7] 이후부터 최근 2013년 12월 31일까지 검색을 수행하였고, 검색된 모집단 5,949건을 국가별로 아래의 Table 1에 나타내었다. 국가별 특허출원 건수를 살펴보면, 리튬이차전지를 최초 상용화하는데 성공한 SONY[8]를 필두로 한 일본 특허출원 건수가 2,915건으로 가장 많았으며, 리튬이차전지 시장의 후발주자인 우리나라 특허출원 건수가 356건으로 가장 적었다.

2.2. 기술 분류

본 정량분석에서의 기술 분류는 Table 2에서와 같이 대분류로 층상구조와 구조 혼합으로 나누고, 중분류로는 코발트 개량기술, 코발트 대체 기술, 층상구조와 스피넬구조를 갖는 활물질을 혼합한 스피넬 혼합기술, 이중 성분의 층상구조를 갖는 활물질을 혼합한 층상구조 혼합기술로 나누고, 소분류는 1성분계, 2성분계, 3성분계, 다성분계 등으로 성분계 수로 나누었다. 과거 기술보고서 및 관련 서적의 경우, 금속염의 구성 성분에 따라 LCO, NCM, NCA, LMO 및 LFP 등으로 구분하는 경우가 많으나[9], 이렇게 기술을 분류할 때에 소재의 다양성과 관련해서 한계가 있고, 계속해서 다른 전이금속 및 성분들을 추가하는 연구가 활발히 진행 중이기에, 본 저자들은 현재에 적용하기는 적합하지 않다고 판단하여, 본 기술 분류로는 앞에서 설명한 바와 같은 대분류, 중분류, 소분류로 구분할 수 있도록 하였다.

본 저자들은 Table 3과 같이 국가별로 키워드 검색을 통하여 대상 특허들을 검색하였고, WIPSON의 독특한 검색방법 중의 하나인 검색식 연산 조합 등으로 다양한 형태의 검색 결과를 얻을 수 있는 “STEP 검색”을 이용하여[10], Figure 1에서와 같이 단계별로 특허 검색 및 분석을 진행하였다.

본 저자들이 사용한 키워드의 경우, 본 논문에서 다루고자 하는 내용보다 다소 광범위하게 선정하였는데, 이는 특허 내용 번역의 다양

Table 3. Key Words and Formulas for Searching

Language	Key words and formulas for STEP searching
Korean	S1 : (리튬 리튬 리튬 lithium Li) and (전지 batter*)
	S2 : S1 and (양극* 정극* positiv* cathod*)
	S3 : S2 and (((전지 천이) adj2 금속) transiti* 니켈 Nicke* Ni 망간 mangan* Mn 코발트 cobal* Co)
	S4 : S3 and (층상* laye*)
	S5 : S4 and (올리빈 olivin* 스피넬 spinel*)
English	S1 : (Li lithium) and (batter*)
	S2 : S1 and (cathod* positiv*)
	S3 : S2 and (transiti* Ni nike* Mn manga* Co cobal*)
	S4 : S3 and (laye*)
	S5 : S4 and (spine* olivi*)
Language	Key words and formulas for searching
Korean	(((((리튬 리튬 리튬 lithium Li) and (전지 batter*)) and (양극* 정극* positiv* cathod*)) and (((전지 천이) adj2 금속) transiti* 니켈 Nicke* Ni 망간 mangan* Mn 코발트 cobal* Co)) and (층상* laye*))
English	(((((Li lithium) and (batter*)) and (cathod* positiv*)) and (transiti* Ni nike* Mn manga* Co cobal*)) and (laye*))

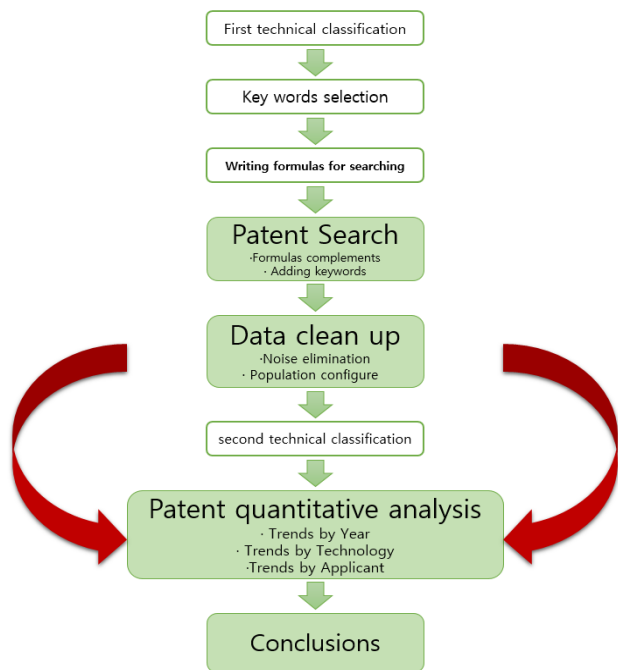


Figure 1. The patent analysis step.

성이나, 사용 용어의 차이 등에서 오는 검색 자료 누락을 방지하기 위하여, 5,949건의 특허 모집단에서 STEP검색을 통해 중복 내용 등을 담은 1차, 2차 노이즈를 제거한 후, Table 4와 같이 1,294건의 유효 특허를 선정하였으며 선정된 유효특허는 Table 2의 기술 분류 기준에 따라 분류하여 Table 5와 같이 나타내었다.

3. 거시적 동향 분석

3.1. 연도 및 국가별 특허출원동향

Figure 2를 보면 1991년부터 1998년도까지 특허출원 건수가 10건 내외로 적지만, 그 후 우리나라, 미국, 일본, EP 등 주요국들의 활발한 연구개발을 통해 과거와 달리 1999년부터 최근에 이르기까지 특허출원 전체 건수가 10배 이상 급격하게 증가하였음을 알 수 있다.

Table 4. Valid Patents by Countries

Countries	Language used	1st Noise Eliminate	2nd Noise Eliminate
Korea	Korean	236	214
Japan	Korean and English	806	548
USA		618	328
Europe	English	156	107
PCT (WO)		166	97
Total			1,294

Figure 2의 전체 특허출원동향을 주요 국가별로 나누어 Figure 3에 나타내었다. 전체적으로 가장 큰 비율인 43%를 차지하는 국가는 일본으로 1991년부터 지속적으로 특허를 출원하였으며 1997년 이후부터 특허출원 건수가 급격한 증가세를 보였지만, 2004년부터 반전하여, 현재 양극 활물질에 대한 특허출원 건수가 2000년대 초반에 비해 매우 감소한 것으로 나타났다. 일본을 뒤로하여 26%의 미국, 16%의 우리나라 순으로 특허출원을 많이 하고 있으며, 그 동향도 일본과 비슷한 양태를 보이고 있으므로, 종합적으로 2000년을 기준으로 주요국들이 전지의 원가절감, 용량 및 안전성을 높이기 위해 리튬이차전지의 전체 재료비 대비 35%를 차지하는 비중이 가장 높은 핵심소재인 양극 활물질에 대한 연구개발을 활발하게 진행하고 있음을 알 수 있다. 이는 각국에서 조사된 산업 동향을 통해 살펴보면 더욱 분명하여진다.

2000년 초반부터 리튬이차전지 시장은 경쟁 심화로 인한 가격 하락과 중국 기업들의 참여 증가로 기업들의 수익 확보가 불투명해졌으며, 구조조정의 가능성이 높아졌고, 2001년부터 리튬이차전지 시장의 부진으로 인하여 사업이 위축되었던 일본 중위권 기업들은 2003년부터 수요 증가로 활로를 찾는 듯 했으나, 값싸고 거대한 노동력을 보유한 중국 이차전지 기업들의 거듭된 공세와 가격 하락 등으로 수익성 개선에 많은 어려움을 겪었으며, 이후 각국의 주요 제조사들은 전지의 원가 절감과 동시에 전지의 고용량화 경쟁에 돌입하였지만, 2005년부터 발생한 일본에서의 전지의 발화 및 폭발 사고에 의해 리튬이차전지의 안정성에 대한 문제가 대두되었다[9]. 2005년 이후 일본의 특허출원 건수의 급격한 감소는 2005년에 발생한 전지의 발화 및 폭발 사고에 의한 리콜로 SONY를 대표로 한 일본 제품의 신뢰도가 약화되었고, 이에 일본 기업들의 순이익이 급격히 감소하여 연구개발 투자가

Table 5. Valid Patent by Technologies

Middle classification	Small classification	Solid phase method	High-temperature fusion	Co-precipitation process	Vapor deposition	Water heat treatment	Synthesis					Firing method	Hydrothermal Synthesis	Compressing process	Ion-substitution method	Sol-gel process	Compound & Mixing elements	Specific composition ratio	Coating	doping	Total
							Spray Drying	Dispersion method													
Improvement	single				4	2					4	3				2	3	45	15	78	
	Two			2		1				2	2		16	1	12	2	81	7	126		
	Three	7	1	17		2	14	1	21	4	1	9	3	52	122	43	25	322			
	Multi			7			3		2	4		8	1	21	18	20	11	95			
Alternative	single	1	1	6						5	8		7	1	10	13	24	6	82		
	Two			3						20	10	1	5		21	64	56	19	199		
	Three			10				4		6	1	14		7	41	18		101			
	Multi		1	5								2	2	10	2	2		24			
Totla		8	3	50	4	5	17	5	54	37	3	61	8	135	265	289	83	1027			
Spinel Mixed												150							150		
Layer Mixed												117							117		
Total																			1294		

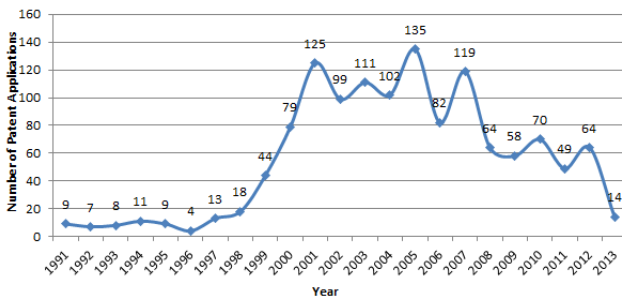


Figure 2. The number of patent applications by years.

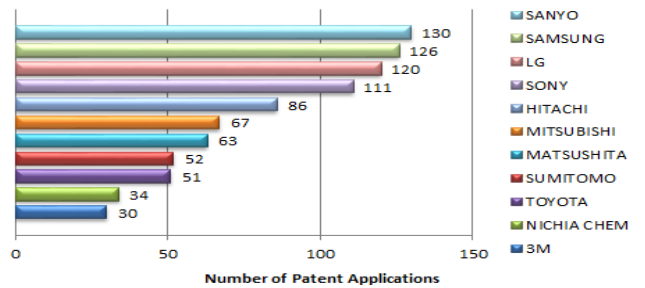


Figure 4. Top 11 applicants of the cathode active materials based on the layer structure for lithium secondary batteries.

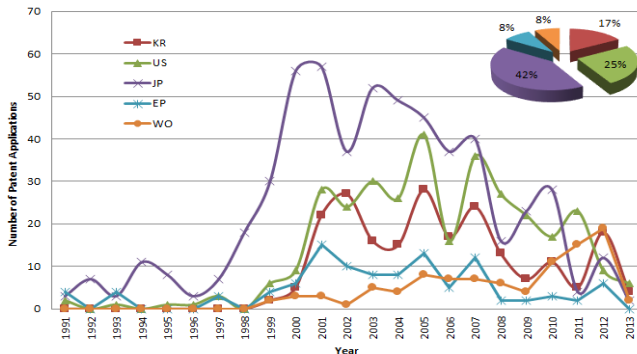


Figure 3. The number of patent applications by countries.

저조해 2005년 이후 특허 출원 건수가 감소한 것으로 분석된다. 반면 삼성SDI와 LG화학 등을 중심으로 한 국내 기업들의 경우 2001년부터 본격적인 성장국면에 접어들어 2002년 하반기에는 흑자로 전환하기도 하였으나 점차 흑자폭이 감소하는 어려움이 직면하였다. 하지만 2005년 일본 기업들의 리콜 사건으로 시장 지배력이 약화된 틈을 타, 품질관리를 통한 제품 신뢰성 확보에 성공한 삼성SDI와 LG화학의 지배력이 강화되며, 2008년부터 업계가 재편되는 계기가 되었다. 2005년부터 2011년까지 일본계 기업인 SANYO와 SONY, PANASONIC의 영업이익률은 0%를 밑돌았으며 삼성SDI와 LG화학

의 영업이익률은 각각 2007, 2006년부터 급격한 성장을 이루었다. 그리고 2011년 삼성SDI의 출하량은 일본 SANYO와 PANASONIC의 출하량 합산치를 상회하며 실질적인 세계 1위 업체로 부상하였고, 제품 신뢰성, 고도의 생산기술 및 환율혜택을 기반으로 한 삼성SDI와 LG화학은 10~12%의 안정적 영업이익률을 달성하며 본격적인 성장 계도에 진입하게 되었다[9].

3.3. 주요 출원인 특허동향

Figure 4는 층상구조 기반의 리튬이차전지용 양극 활물질 분야와 관련하여 전체 누적 건수에 따른 상위 11개의 출원인의 특허 출원 현황을 나타내 주고 있다.

우리나라와 일본 출원인의 특허 출원이 상대적으로 활발하게 이루어지고 있으며, 각국에 대한 최다 출원인으로 우리나라의 LG, SAMSUNG, 그리고 일본의 SANYO, SONY, HITACHI, MITSUBISHI, MATSUSHITA, SUMITOMO, TOYOTA, NICHIA 순으로 나타났고, 이들은 앞 절에서 설명한 바와 같이 연구개발이 활발한 기업들이다.

3.4. 주요 출원인의 연도별 동향

Figure 5를 보면 연도별 각 출원인의 특허출원 건수가 출원인별로 다소 차이가 나는 경향이 보인다. 2000년대 초에 SAMSUNG이 활발한 연구개발에 특허출원을 주도했다가, 점점 특허출원 건수가 감소하다 다시

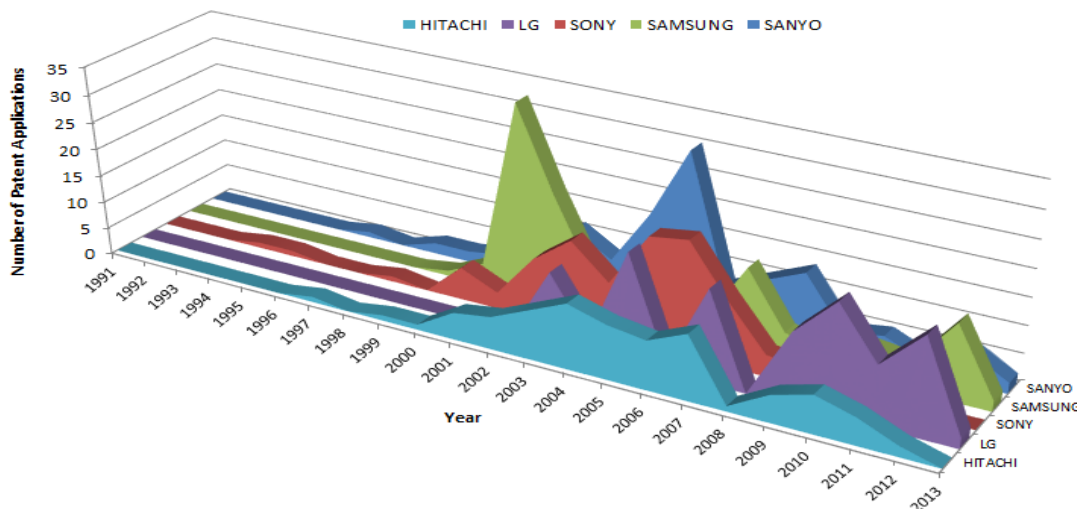


Figure 5. The patent trend of major applicants for the cathode active material based on the layer structure for lithium secondary batteries.

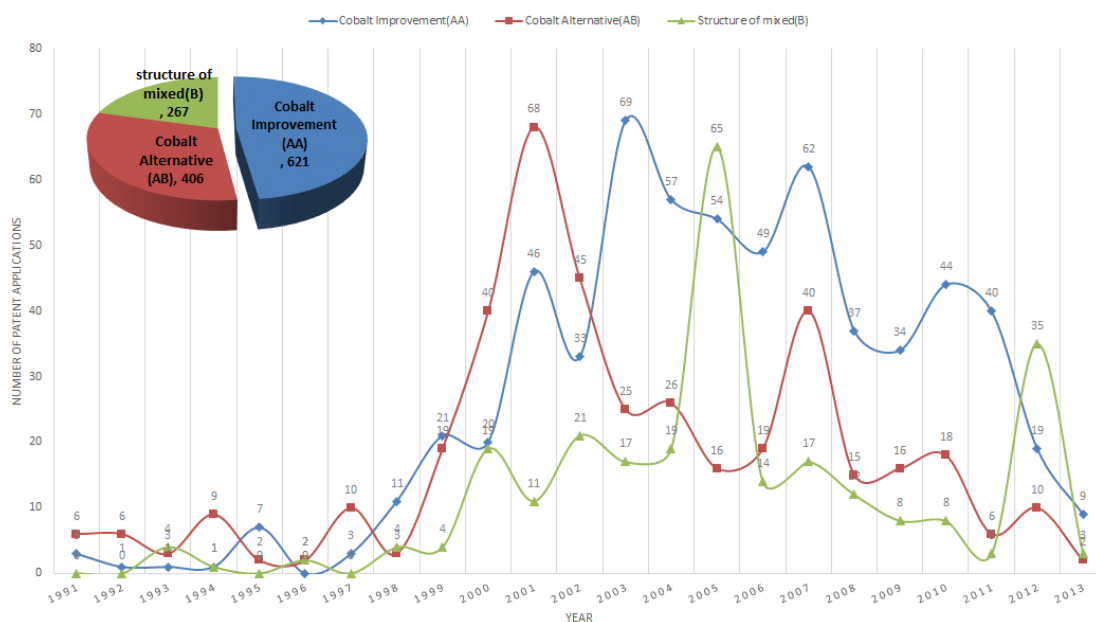


Figure 6. The trend by years and by technology of cathode active materials for the lithium secondary batteries.

2007년에 상승세를 보였지만, 이내 다시 감소하는 경향을 볼 수 있다. 전반적으로 2000년대 중반에 일본의 SANYO, SONY, HITACHI에서 많은 특허출원을 하였지만, 2000년 후반에는 우리나라의 LG가 활발한 연구개발을 진행하면서 다시 특허출원을 많이 하고 있음을 알 수 있다.

4. 심층적 동향분석

4.1. 세부기술의 특허동향

Figure 6을 보면 1991년을 시작점으로 지속적으로 특허가 출원되다가 2000년 이후 코발트 관련 기술에 대한 특허출원 건수가 대폭적으로 증가하고 있어 이 분야에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 구조 혼합에 대한 특허출원 건수는 코발트 관련 기술에 비해 상대적으로 많지 않더라도 지속적으로 증가하고 있어, 이 분야에 대한 연구개발이 꾸준히 진행되고 있음을 알 수 있으며,

2005년에 특허출원 건수가 폭발적으로 증가되고 있는 것이 관찰되었다. 특히 SANYO의 발표[11]에 따르면, SANYO는 2000년대 중반부터 Neo-Hybrid Cathode Active Material을 내세우며 리튬(Li) 니켈(Ni)-마그네슘(Mg)-코발트(Co) 산화물[Li(Ni-Mg-Co)O₂]과 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)을 혼합하여 안전한 고용량의 차세대 전지 연구개발에 착수하고 있음을 알 수 있다.

Figure 6에 의하면 코발트 개량기술(AA)은 2004년부터 약간의 침체가 보이다가 2008년에 급격한 하락세를 보인다. 코발트 대체기술(AB)도 비슷한 동향을 보이지만, 코발트 개량기술(AA)에 비해 그 특허출원 건수는 전체적으로 적음을 알 수 있다.

이와 같은 특허출원 동향은 코발트 가격변동과 연관 지어 분석할 수 있다. 현재 코발트를 가장 많이 채광하는 중앙아프리카에 위치한 콩고는 1960년 독립 이후 주위 국가와 여러 종족이 얽힌 복잡하고 끈임이 없는 내란과 내전이 발생하고 있는 지역으로, 그간 코발트가격은 주 생산국인 콩고의 정국 안정이나 내전의 확산에 따라 영향을 크

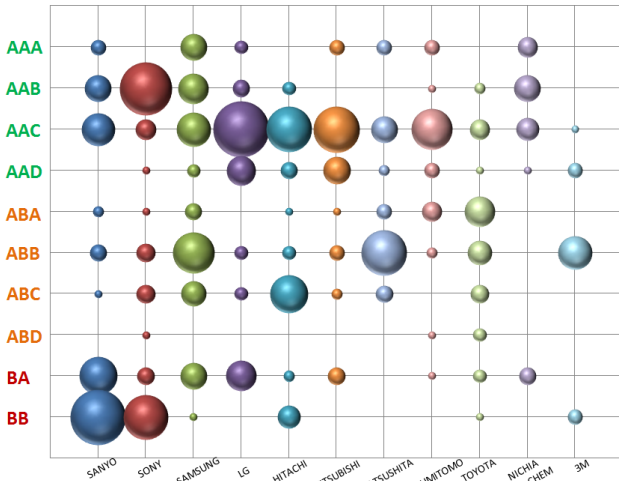


Figure 7(1). Patent applicants distribution by detail technology (1).

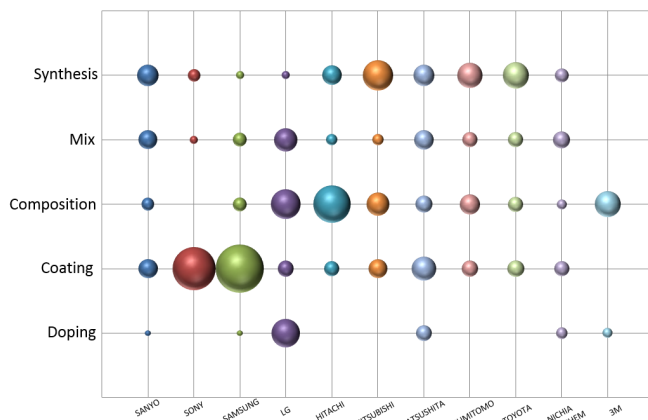


Figure 7(2). Patent applicants distribution by detail technology (2).

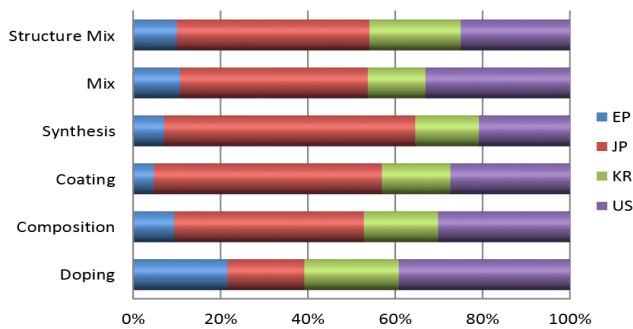


Figure 8. The nationality of the patent applicants by detail technology.

게 받았다. 내전이 악화되면 정부군과 반군 측의 군자금 확보를 위해 생산이 증가, 가격이 하락하고, 정국이 안정되면 국가 주도의 생산 조절과 수출로 가격이 상승하는 패턴을 보이고 있다. 1999년과 2004년의 코발트 가격 상승은 2차 내전인 이투리(Ituri) 분쟁과 키부(Kivu) 분쟁이 안정된 후 진행되었다. 그 후에 코발트가 2008년도에 가장 높은 가격으로 수출이 된 것이 확인되었다[5].

이처럼 전 세계 공급량의 절반을 공급하고 있는 콩고의 공급량 변화는 코발트 가격에 직접적인 영향을 미친다. 즉 내전 시 군자금 확보를 위한 무분별한 생산은 공급 과잉 및 가격 하락으로 이어지며, 정국

의 안정됨에 따라 자원 생산과 수출이 보다 체계적으로 이루어지면 코발트의 가격 상승이 예상된다 할 수 있다.

하지만 Figure 6에 따르면 현재까지는 코발트 개량기술에 대한 점유율이 보다 높게 나타나며, 국제 정세나 코발트 매장량을 고려한다면 코발트 대체기술과 구조 혼합기술에 대한 발전가능성도 전혀 배제할 수 없을 것이다.

4.2. 주요 출원인의 기술별 동향

추출된 전체 특허를 대상으로 특허출원 건수 상위 11개 출원인인 각 세부 기술 분야에서 차지하고 있는 특허출원 건수의 비중을 살펴 보고, 주요 출원인들의 각 기술 분야별 점유율을 파악하기 위한 Bubble 도표로, 해당 Bubble의 크기로 그 상대적 비중을 쉽게 알아볼 수 있게 하였다.

Figure 7(1)를 보면 코발트 대체기술(AB)보다 코발트 개량기술(AA)의 연구가 주로 진행된 것으로 분석되며, 3성분계(AAC)의 출원이 많은 것을 확인할 수 있다. BB로 기술 분류한 이중 층상구조 혼합 기술에서 일본 출원인인 SANYO와 SONY가 특허를 선점한 것으로 확인되며, 이 분야에 대한 후발주자의 진입을 어렵게 하는 장벽을 구축한 것이다.

주요 출원인의 출원 기술 분야를 보면 가장 많은 특허를 보유한 SANYO는 AA (코발트 개량기술)와 B (구조 혼합기술) 분야에 연구 개발 및 투자를 많이 하고 있는 것으로 생각된다.

SONY는 AAB (코발트 개량기술 2성분계) 분야에 가장 많은 특허를 출원하는 것으로 보아 이 분야에 대한 연구가 타 분야에 비해 활발하며, 이외에 상위그룹에 속하는 SAMSUNG, LG, MITSUBISHI, SUMITOMO, HITACHI는 AAC (코발트 개량기술 3성분계) 분야의 특허 출원이 타 분야에 비해 많은 것으로 나타났다. 이는 후발주자들이 기존 활물질에 Co를 부분 대체함으로써 가격을 낮출 수 있고, Mn을 사용해 안전성을 향상시키고, Ni를 사용하여 용량을 증가시켜 기존에 노출되었던 문제들을 해결할 수 있어 이 분야에 연구개발이 집중되었다고 할 수 있다.

AB (코발트 대체기술) 분야는 SAMSUNG, HITACHI, MATSUSHITA, 3M에서 연구개발이 진행되고 있지만 많은 특허 출원을 하고 있지는 못하고 있다.

대체적으로 코발트 대체기술과 혼합구조기술 분야의 특허 출원은 저조한 상태이다. Figure 7(2)는 층상구조 양극 활물질 기술에 한해 세부기술을 출원인별로 정량적으로 분석한 결과로, SAMSUNG과 SONY는 양극 활물질에 코팅을 하는 방법과 코팅물질에 관한 특허를 주로 출원을 하고 있으며, LG는 타 기업에 비해 양극 활물질에 도핑을 하는 방법과 도핑 물질에 대한 많은 특허를 보유하고 있음을 알 수 있다. 그 외 대부분의 기업들은 조성의 조절과 합성분야에 중점을 두고 연구개발을 하고 있다.

Figure 8과 같이 출원인 국적별로 분석해보면, 도핑공정을 제외한 다른 공정들(혼합, 합성, 코팅, 조성 공정)에 대해 일본 출원인이 60% 이상을 차지하는 것으로 분석되며, 도핑 공정에 대해서는 한국, 미국과 일본 3개국이 비슷한 점유율을 차지하고 있다. 유럽은 점유율이 낮지만 도핑공정에 대한 특허를 다수 출원을 하고 있음을 알 수 있다.

4.3. 성분계별 공정 분포도

단일성분계(AAA, ABA), 2성분계(AAB, ABB), 3성분계(ABC), 다성분계(AAD, ABD)에 대한 리튬 전이 산화물을 제조하는 합성과정이나 불순물을 첨가하는 공정 등에 관하여 Figure 9에 나타내었다.

단일성분계(AAA, ABA)는 주로 합성, 코팅, 도핑 공정을 이용한 것으로 확인된다. 리튬 전이 산화물을 제조하는 합성과정이나 불순물을

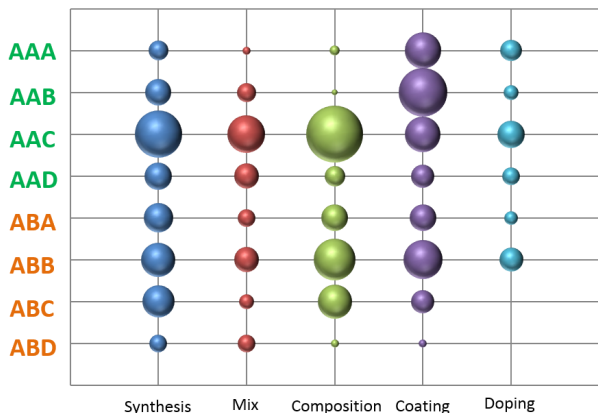


Figure 9. The detailed manufactures according to the composition.

첨가하는 공정을 연구하여 물질의 성질을 향상시키는 방안이 주로 사용된 것으로 판단된다.

2성분계(AAB, ABB)는 주로 합성, 코팅 공정을 이용한 것으로 확인되며, AAB의 경우 특정조성비를 적용한 기술도 다수 출원된 것으로 관찰된다. 불순물을 첨가한 도핑공정이나 새로운 원소를 혼합한 기술에 관한 특허출원 건수는 적은 것으로 보아, 유망기술 혹은 공백기술이 될 가능성을 보이고 있다고 할 수 있다. 이는 LiNiO₂에 Co를 도핑한 LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂의 충방전 과정에 대한 최근 연구 발표를 살펴보면 더욱 분명해지며[12], 그 발표연구에 따르면, 일반적으로 Ni계를 양극재로 사용할 경우 고온에서 가스발생에 의한 전지의 swelling이 많이 일어나며, 충전된 Li_{1-x}NiO₂의 경우 온도에 따른 상 안정성이 열악하여 낮은 온도에서도 쉽게 발열반응을 일으키며 상변화에 의한 전지의 안전성 문제를 초래하더라도, Ni계는 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 고용량화에 유리한 장점을 지니고 있어, 최근 표면개질 기술이 개발되면서 이러한 단점을 극복하고 높은 용량의 Li[Ni_{1-x}M_x]O₂ (M = Co)가 지속적으로 연구개발이 진행되고 있다고 한다.

3성분계(ABC)는 주로 특정 조성비를 적용한 기술을 많이 사용한 것으로 관찰된다. 코발트 대체기술에 있어서 도핑공정을 사용한 특허가 없는 것으로 확인되며, 이는 새로운 개량방안으로 생각해 볼 수 있을 것이다. 최근까지 3성분계 화합물의 경우 현재 벌크상태로는 다양한 조성비를 갖는 화합물의 특성이 평가되어 보고되었으나 박막의 경우에는 정확한 조성비로 증착이 어렵다는 점에 있어 아직 연구가 진행되고 있는 상태이다[13].

다성분계(AAD, ABD)는 출원된 특허 건수가 적어 분석하기 다소 어려우나 합성과 혼합 공정을 적용한 기술이 관찰된다. 앞의 단일성분계부터 3성분계로의 연구개발 추이를 통해 살펴보면, 다성분계 분야는 공백기술에 해당한다고 할 수 있다.

5. 결 론

충상구조 기반의 리튬이차전지용 양극 활물질에 대한 특허정량 분석에서는 코발트 소재를 사용하여 기존 활물질을 개선한 개량기술과 코발트 소재를 사용하지 않고 기존 활물질의 성능을 내기 위한 대체기술의 우리나라, 미국, 일본, 유럽, PCT (WO)의 출원·등록된 특허들을 검색한 후 선별·분류하여 기간별, 국가별, 주요 출원인별, 각 기술 분류별로 정량적으로 분석하였다.

기간별, 국가별 정량분석 결과로부터 리튬이차전지가 처음 상용화된 1991년부터 1999년까지는 양극 활물질에 대한 대부분의 특허가 일본에서 출원되었으며, 1999년 이후부터는 후발주자인 미국과 우리나라

의 특허출원 건수가 급격히 증가한 것을 확인할 수 있었다. 비슷한 시기에 일본은 반대로 특허출원 건수가 지속적인 감소 경향을 나타내었다. 그렇지만 여전히 일본이 전 세계 특허 출원의 43%를 차지하고 있어 리튬이차전지 시장에서의 일본의 영향력은 결코 무시할 수 없을 것으로 보인다.

주요 출원인별, 각 기술 분류별 정량 분석 결과를 보면 대부분의 주요 출원인들이 AA로 기술 분류한 코발트 개량기술의 특허 다수를 출원하였으며, 그중 AAC로 기술 분류한 3성분계 코발트 개량기술의 특허 출원이 집중되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 주의 깊게 살펴볼 것은 BB로 기술 분류한 이중 충상구조 혼합 기술에서 SANYO와 SONY가 선점한 것으로서 후발주자의 시장진입은 어려울 것으로 생각된다.

마지막으로, ABC로 기술 분류한 3성분계의 코발트 대체기술 및 ABD로 기술 분류한 다성분계 코발트 대체 기술에 있어서 활물질에 도핑을 하여 개질 개선을 하는 공정기술의 특허 출원이 다른 분야에 비해 전혀 출원되고 있지 아니하여 미개척지인 공백기술에 해당한다고 할 수 있어 이 분야로의 연구개발을 통해 리튬이차전지 시장에 진입하여 영역을 넓혀 간다면 새로운 양극 활물질의 시장개척을 기대해 볼 수 있을 것이다.

References

1. Z. Ogumi, *Lithium Secondary Batteries*, 9, 20-33, A-Jin, Seoul, Korea (2010).
2. S. Shim, *Industrial Trends of Lithium Secondary Batteries*, 2012-1, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Korea (2012).
3. J. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, 2-109, 414-457, Hongrungs publishing company, Seoul, Korea (2010).
4. J. Kang, *Industry Trend for Lithium Secondary Battery*, 5-23, KOREA EXIM Bank, Seoul, Korea (2011).
5. S. Kim, *Secondary Batteries Industry*, 5-6 Kiwoom Securities, Seoul, Korea (2009).
6. G. Pistoia, *Lithium batteries: New Materials, Developments, and Perspectives*, Elsevier, 239-280, New York, USA (1994).
7. G. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, 3, 315-352, 362-375 Kluwer Academic Publishers, Boston, USA (2004).
8. *Technical Trend and Market Trend of Cathode Active Material for Lithium-ion Secondary Battery*, 1-28, Solar&Energy Co., Ltd., Korea (2011).
9. M. Song, *Trend analysis and Expectation for Lithium Battery Materials Technology*, 135-159, Korea Development Bank, Seoul, Korea (2012).
10. *WIPS's Search Manual Ver. 4*, 33-42, WIPS, Korea (2008).
11. A. Kinoshita, *Development of Sanyo Li/lon Batteries*, 11-20, SANYO Electric, Osaka, Japan (2009).
12. H. Park, *The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery*, Journal of the Korean Electrochemical Society, 11, 3 (2008).
13. I. Kim, T. Nam, K. Kim, J. Ahn, D. Park, C. Ahn, B. S. Chun, G. W., and H.-J. Ahn, *LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ Thin Film Electrode by Aerosol Deposition*, Nanoscale Research Letters, 7, 64 (2012).
14. H. Park, *The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery*, Journal of the Korean Electrochemical Society, 11, 197-210 (2008).