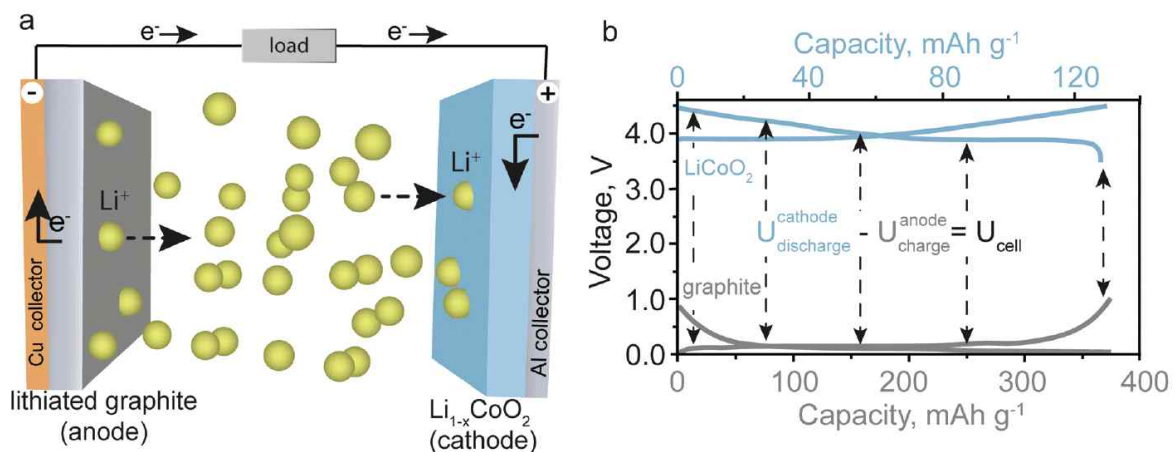


[3회] 리튬이온전지 음극재 기술 및 시장동향

재료연구소 문희성 / 2020. 10. 05.

1. 개요

- 음극재(Anode Material)는 '91년 일본 SONY가 하드카본(hard carbon)을 사용하여 리튬이온전지 상용화에 적용된 바 있고, 현재는 천연 및 인조 흑연(Graphite)을 사용 중
 - 당시에 카본을 음극재로 사용한 리튬이온전지는 부피당 용량이 니켈수소전지보다 낮은 이슈가 있었고, SANYO는 비정질(Amorphous)구조인 카본보다 2배 용량이 큰 인조흑연을 적용
 - SANYO는 인조흑연으로 대체시, 전해질의 PC(Propylene Carbonate)와의 부반응을 해결하기 위해 EC(Ethylene Carbonate)를 적용



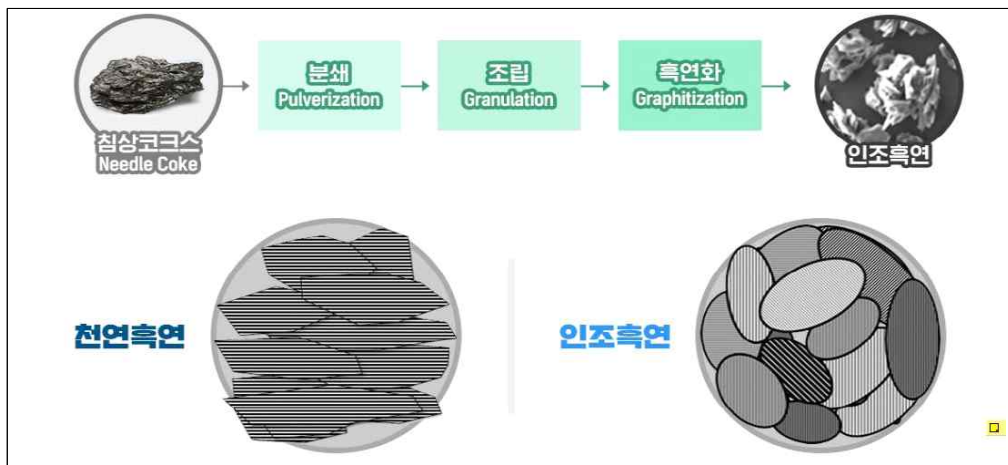
[그림1] 리튬이온전지의 충방전 개요도 및 Galvanostatic Curves

출처: M. Walters et al, New J. Chem., 2020, 44, 1677

2. 리튬이온전지에서 음극재의 중요성 및 종류

- 음극재는 리튬이온전지 재료비에서의 비중이 약 15%로, 양극재, 분리막에 이어 세 번째이나, 양극재의 상대극(Counter electrode) 소재로서 전지의 용량 등 성능을 결정하는 핵심소재

- 현재 사용 중인 음극재 종류는 천연흑연과 인조흑연으로 양분
 - (천연흑연) 지하자원에서 산출·가공하여 제조하기에 가격 경쟁력이 인조흑연 대비 우수하고, 표면처리 기술의 발달로 초기 충전효율이 90% 이상이 되기에 사용량이 확대(고용량에 강점)
 - (인조흑연) 코크스(Cokes)와 피치(Pitch)를 원료로 소성·탄화처리를 하고, 다시 전기로에서 ~3,000°C 고온으로 가열하여 제조하기에, 천연흑연보다 수명이 우수하나 천연흑연과의 가격 경쟁요인은 잔존(고출력, 장수명에 장점)



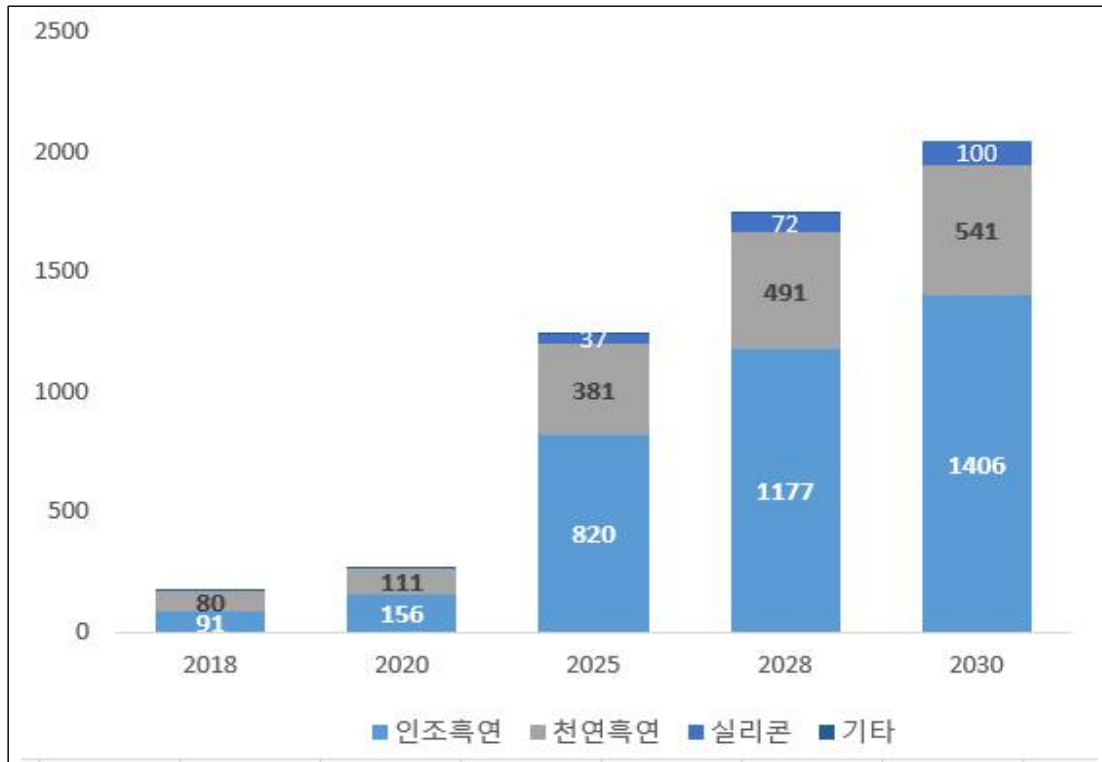
[그림2] 인조흑연 음극재 제조공정 및 천연흑연과의 결정비교
출처: POSCO, NH투자증권(2020)

	천연 흑연	인조 흑연	저결정탄소	실리콘 기반
구조 형상				
원료	천연 흑연	Pitch/Cokes	Pitch/Cokes, 열경화수지	SiO _x , Si 탄소 복합체
용량(mAh/g)	350~370	270~360	200~300	800~1,600
ICE	90~93%	92~95%	80~90%	73~87%
출력	하	중	상	중
수명	상	상	중	하
가격(\$/kg)	7~12	4~10	8~12	40~150
장점	고용량	고수명	고출력	고용량

[그림3] 음극재 종류별 개요
출처: 하이투자증권(2020)

3. 음극재의 시장규모

- 음극재 시장은 양극재 등 다른 소재와 마찬가지로, 전기차 및 에너지저장시스템(ESS) 시장의 수요에 따라 이와 동반하여 외형적 성장이 예측되며, 천연흑연, 인조흑연 외에도 고용량 니즈에 따라 실리콘 등 신소재의 비중이 증가할 것으로 전망



[그림4] 양극재 시장 전망 (단위: 천 톤)

출처: SNE 리서치

- (음극재 기업) 음극재의 절반은 흑연광산에서 나오는 천연흑연인 만큼 중국기업들의 시장 점유율은 75%이며, 기업별로는 중국 ShanShan(시장점유율 27%), BTR(24%), 일본 Hitachi Chemical(10%) 등의 순이며, 이외에도 Changsha Xingcheng(천연), Mitsubishi chemical(천연), Nippon Carbon(천연) 등 다수 기업이 천연 및 인조흑연 capa를 보유중
- 한국에서는 포스코케미칼(LS엠트론의 사업 '10년 인수, 천연흑연), 애경유화(하드카본), 대주전자재료(실리콘) 등이 신규사업으로서 음

극재 사업 확장에 나서고 있는 중

- *포스코케미칼의 천연흑연(음극재) 사업은 LG화학, 삼성SDI 등에 공급하며 매출 1,210억 원('19년), 44,000톤 Capa('19년)를 보유하고 있으나, 이를 12만 톤 Capa('23년)로 증설할 계획이며, 인조흑연 음극재 생산 투자를 착수하여 1만6천 톤 Capa('23년)를 보유할 전망
- ※피엠씨텍(일본 미쓰비시와 JV)이 POSCO에서 공급받은 콜타르를 이용하여 인조흑연 음극재용 침상코크스를 생산

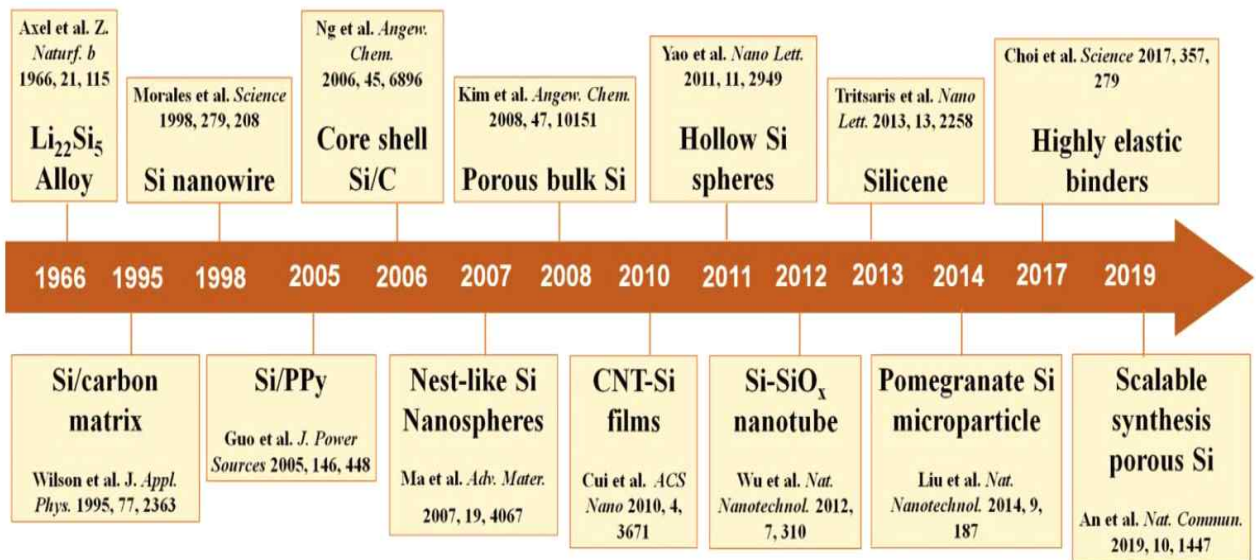
4. 음극재 기술 현황 및 이슈

- 음극재는 리튬이온전지의 고용량·고출력 등 성능과 원가 혁신 니즈에 따라 기술 개발 우선순위가 변화
 - 천연흑연이 인조흑연대비 가격 경쟁력 우위가 강점
 - ※ 천연흑연(\$5~10/kg), 인조흑연(\$10~15/kg), 실리콘(\$60~100/kg)
 - 신소재로 SiO, SnO, Si/Sn based 탄소복합재, Ge-Si-Si 나노와이어, LTO 등이 거론되나 아직 용량이 충족되지 못하거나, 불안정하여 방전전압이 떨어지는 등 단점 존재
- 천연흑연과 혼용하는 차원에서 인조흑연의 사용 비중이 늘어나고, 신소재로서 실리콘 적용에 주목
 - **(인조흑연 사용 비중 증가)** 천연흑연은 고용량에 장점을 가지고, 기존 IT용 LiB에 많이 적용되어 왔으나, 전기차/ESS 등 고성능 니즈에 부합하기에는 전지의 Swelling 등 이슈가 있어 인조흑연과 혼합하여 사용하여 비중 증가가 예상되나, 원재료인 침상코크스가 중국환경정책 및 수급 변화에 따라 원가 변동 요인 잠재
 - **(실리콘 사용 비중 증가)** 실리콘은 흑연 대비 용량이 3배 높으나 충방전시의 Swelling 이슈 해결이 필요하여 첨가제 형태로 적용중
 - 실리콘 적용에 대한 연구는 <그림5>와 같이, 90년대부터 고려되어 왔으나, 실리콘의 부피 팽창시의 Crack으로 일부 입자가 분리되어 표면에 SEI 층 형성으로 리튬(Li) 진입 경로를 막는 부작용

용이 발생하기에, 실리콘 입자를 작게 만들거나 탄소층 나노코팅 등을 시도하고 있으나 해결할 기술적 이슈가 상존

- 실리콘은 5개의 원자로 22개의 리튬원자를 저장(Li_{3.75}Si)할 수 있어 탄소 대비 효율적으로 전량보다는 흑연 음극재에 일부 첨가제 형태로 적용 중

* 탄소는 6개 원자에 1개 리튬이온을 저장(LiC₆)



[그림5] 실리콘 음극활물질 주요연구 동향

출처: SCIENCE China Materials