

## 광전기화학적 수소제조 기술 동향분석

한혜정<sup>†</sup>, 강경석<sup>\*</sup>, 백진욱<sup>\*\*</sup>, 문상진<sup>\*\*</sup>, 김종욱<sup>\*\*\*</sup>

\*시온텍 기술연구소, \*\*한국화학연구원, \*\*\*한국에너지기술연구원

## Trend of Photo-Electrochemical Hydrogen Production Technology

HYEJUNG HAN<sup>†</sup>, KYUNGSEOK KANG<sup>\*</sup>, JINOOK BAEG<sup>\*\*</sup>, SANGJIN MOON<sup>\*\*</sup>, JONGWOOK KIM<sup>\*\*\*</sup>

\*Siontech Co., Ltd., 530 Yongsan-dong Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

\*\*Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*\*\*Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea

### ABSTRACT

Hydrogen is clean and renewable, and recognized as a very promising energy resource to solve both depletion of petroleum and environmental problems caused by the use of fossil fuels. Extensive researches have been performed worldwide on the production technologies of hydrogen. In this paper, the technology trend of photo-electrochemical (PEC) hydrogen production was scrutinized based on the patent and paper analysis. Open/registered patents of US, JP, EP, and KR and SCI Journals related to the PEC hydrogen production technology between 1996~2010 were reviewed. Patents and papers were gathered by using the key-words searching method and filtered by desirable filtering criteria. The technology trend was discussed by classifying each patent and paper based on the publishing year, country, and organization, and analyzing the core patents and papers.

**KEY WORDS** : Photo-electrochemical hydrogen production(광전기화학 수소제조), Technical trend(기술 동향), Patent/paper analysis(특허/논문 분석)

### 1. 서 론

현재 세계적으로 고갈되고 있는 화석연료를 대체할 무공해 청정에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 태양에너지와 같은 청정하면서

또 무한한 일차 에너지원을 새로운 화학 원료 물질이나 전기적 에너지로 전환하는 기술 중에는 광전기화학 반응을 이용해 물을 광분해하여 수소로 전환하는 기술이 있다<sup>1)</sup>.

이러한 기술연구를 수행하기 이전에 특히 분석에 의한 기술동향 파악은 기존에 수행되었던 관련 기술의 연구내용뿐만 아니라, 향후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용되고 있으며, 연구

<sup>†</sup>Corresponding author : ekfsla97@siontech.com

[ 접수일 : 2011.8.13 수정일 : 2011.9.8 게재확정일 : 2011.10.21 ]

| Search  | Filtering  | Data classification  | Maintenance  |
|---|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>① Open/ registered patent/paper between 1996~2010</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>② Filtered patents and papers not related to hydrogen production using PEC</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>③ Technologies classification</li> <li>④ Applicants (Authors) nationality</li> <li>⑤ Applicants (Authors) reunification</li> <li>⑥ Key patent/paper classification</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>⑦ DB establishment regarding SCI paper and patents (Korea, Japan, United States, Europe) related to hydrogen production technology</li> </ul> |

Fig. 1 Construction flow-sheet of data

내용이 중복되는 것을 사전에 막아주는 역할을 한다<sup>2)</sup>.

이전 연구에서 본 연구팀은 광전기화학을 포함한 광화학적 수소제조 기술의 동향을 특허분석을 바탕으로 하여 평가하였다<sup>3)</sup>. 그러나 광화학적 수소제조 기술 전반에 대해 다루었을 뿐만 아니라 특허분석에만 중점을 두었기 때문에 광전기화학을 이용한 수소제조 기술의 정확한 동향을 파악하는데 있어서는 부족한 점이 있었다. 이에 본 연구에서는 광전기화학을 이용한 수소제조 방법과 관련하여, 1996년~2010년의 미국, 일본, 유럽 그리고 한국의 특허 정보는 물론 논문정보를 상세히 분석하였으며, 이를 통하여 연도별, 국가별 기술동향을 파악하고자 하였다.

## 2. DB 가공

분석 데이터 구축은 Fig. 1과 같이 특허/논문 검색, 필터링, 데이터 분류 및 정비의 4단계로 진행하였다. 분석대상은 1996~2010년으로 하였으며 특허는 한국, 일본, 미국, 유럽특허를 대상으로, 논문은 SCI로 한정하였다. 이를 위한 데이터 베이스는 WIPS와 Scopus를 사용하였다. Fig. 1의 순서대로 데이터를 구축하여 최종 분석 대상 DB로 총 137건의 특허와 400건의 논문을 얻었다.

대상 기술은 반도체성 광전극과 상대전극, 수전해 액으로 구성되어 있는 광전기화학 조 내에서 광에 의해 광촉매 전극을 여기 시키고 이에 의해 생성된 전자 정공 쌍을 이용하여 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법에 대한 것으로 Table 1과 같이 세부 기술로 나누어 분석을 하였다.

## 3. 전체 동향

### 3.1 연도별 동향

광전기화학 수소 제조 기술의 연도별 동향을 알아보기 위해 1996년부터 2010년까지 특허와 논문수의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

특허의 경우, 1990년대에는 5건 안팎의 특허가 꾸준히 출원되다가 2003년부터 특허가 증가하기 시작하여 2005년에는 가장 많은 24건의 특허가 출원되었으며 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있다. 그래프 상에서 2010년에 특허출원 건수가 큰 폭으로 감소하는 것은 출원된 특허들의 많은 수가 아직 심사단계에 있으며 공개 되지 않았기 때문이다.

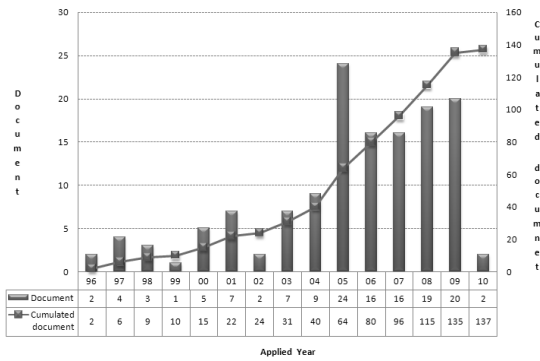
논문의 경우 1996년부터 현재까지 관련 기술의 논문 발표 수가 지속적으로 증가하는 것으로 보이며, 07~10년 구간이 전체 논문 발표 수에서 차지하는 비율이 66.8%로 최근 4년간 논문발표가 급격히 증가하는 것으로 나타난다.

### 3.2 국가별 동향

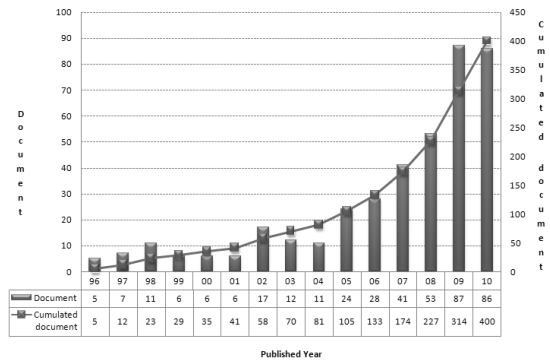
Table 2에 국가별 특허와 논문발표 건수를 정리

Table 1 Classification of photo-electrochemical hydrogen production

|   | 1st step              | 2nd step | 3rd step               |
|---|-----------------------|----------|------------------------|
| Photo-electrochemical hydrogen production | Photo-electrochemical | Material | Oxide                  |
|   |                       |          | Compound semiconductor |
|   |                       | Process  | Others                 |



(a)



(b)

Fig. 2 (a) The number of patents applied by years, (b) The number of papers published by years

하였다. 미국이 특허와 논문 모두에서 각각 57건 (41.3%)과 135건(29.7%)으로 광전기화학 수소제조 기술에서 가장 높은 순위를 나타내고 있으며 일본이 특허 44건(31.9%), 논문 51건 (11.2%)으로 2위로 나타나며 미국과 일본이 차지하고 있는 특허점유율이 73.2%로 해당 기술을 주도하고 있는 것으로 나타난다. 이어 한국이 3위로 나타나고 있지만 특허의 경우 미국, 일본에 비해 매우 낮은 점유율을 나타내고 있다. 중국은 특허의 분석 DB가 미국, 일본, 유럽, 한국특허만을 대상으로 하여 중국특허가 DB에 포함되지 않았기 때문에 특허출원 현황은 나타

나고 있지 않지만 논문발표에서 40건으로 8.8%의 높은 점유율을 나타내고 있다.

### 3.3 주요출원인 현황

특허와 논문의 주요출원인 및 주요기관을 Table 3에 정리하였다. 특허의 경우미국의 General Motors가 13건을 출원하여 가장 많은 특허를 출원하였고, 다음으로 일본의 Sharp가 12건, 미국의 Nanoptek이 8건, 한국과학기술연구원이 6건의 순으로 나타났다. 주요출원인 10위까지의 출원인 중 미국과 일본국적 출원인이 3개 기관으로 가장 많았고, 다음

Table 2 The number of patents and papers produced by the nationalities of applicants & authors

| Patent         |       | Paper        |       |                |       |             |       |
|----------------|-------|--------------|-------|----------------|-------|-------------|-------|
| Nationality    | Count | Nationality  | Count | Nationality    | Count | Nationality | Count |
| United State   | 57    | United State | 135   | Poland         | 9     | Argentina   | 3     |
| Japan          | 44    | Japan        | 51    | United Kingdom | 8     | Ukraine     | 3     |
| Korea          | 12    | Korea        | 46    | Switzerland    | 7     | Israel      | 3     |
| Taiwan         | 6     | China        | 40    | Italy          | 6     | Brazil      | 2     |
| Mexico         | 4     | India        | 34    | Greece         | 6     | Singapore   | 2     |
| United Kingdom | 4     | Australia    | 15    | Egypt          | 6     | Russia      | 2     |
| Germany        | 4     | Germany      | 15    | Netherlands    | 4     | Spain       | 2     |
| Switzerland    | 3     | Taiwan       | 13    | Sweden         | 4     | France      | 2     |
| Italy          | 2     | Algeria      | 12    | Romania        | 3     | Portugal    | 2     |
| Spain          | 2     | Mexico       | 11    | Armenia        | 3     | Others      | 5     |

Table 3 Main applicants and organizations of patents and papers

| Patent  |       | Paper   |       |
|---|-------|---|-------|
| Applicant   | Count | Organization  | Count |
| General Motors (United State)   | 13    | Pohang University of Science and Technology (Korea) | 19    |
| Sharp (Japan)   | 12    | University of Tokyo (Japan)                         | 19    |
| Nanoptek (United State)   | 8     | Chinese Academy of Sciences (China)                 | 17    |
| Kora Institute of Science and Technology, KIST (Korea)                | 6     | Banaras Hindu University (India)                    | 14    |
| Tohoku University (Japan)   | 4     | Dusquesne University (United State)                 | 14    |
| Roe, A. Nicholas (United State)                                       | 4     | National Renewable Energy Laboratory (United State) | 13    |
| Hydrogen Solar (United Kingdom)                                       | 4     | University of California (United State)             | 13    |
| Atomic Energy Council - Institute of Nuclear Energy Research (Taiwan) | 4     | University of Nevada, Reno (United State)           | 12    |
| Nittetsu Mining (Japan)   | 4     | Pennsylvania State University (United State)        | 12    |
| Solis Herrera, Arturo (Mexico)  | 4     | University of Hawaii (United State)                 | 12    |

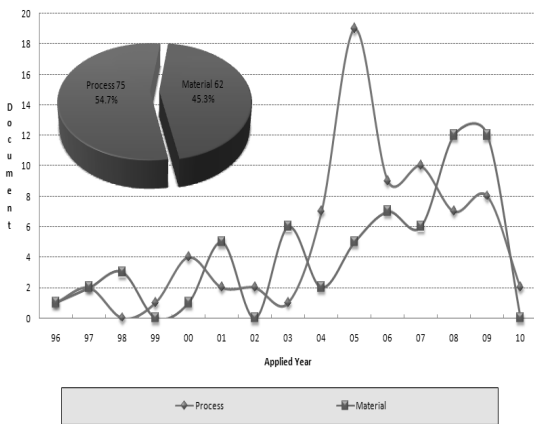
으로 한국, 영국, 대만, 멕시코국적 출원인이 각각 1개 기관으로 확인되었다.

반면 논문의 경우 특허에서는 조사되지 않은 한국의 포항공대가 가장 많은 19건의 논문을 발표하였으며, 중국의 Chinese Academy of Sciences와 인도의 Banaras Hindu University가 각각 17건, 14건으로 논문발표 3, 4위를 차지하여 높은 순위를 나타내었다. 일본은 도쿄대학이 19건으로 공동 1위를 나타내었으며 미국이 Dusquesne 대학 등 6개 기관

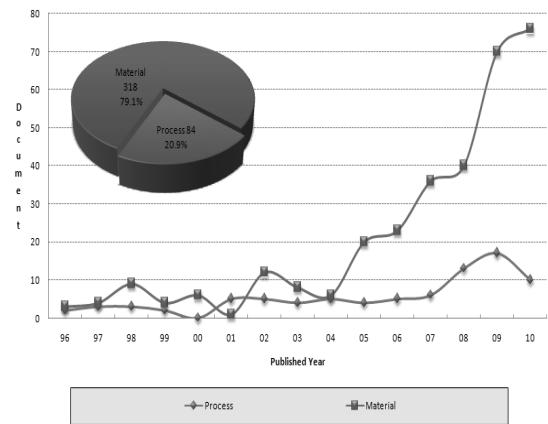
이 10위권으로 나타났다.

### 3.4 기술별 동향

광전기화학 수소제조 기술은 크게 공정기술과 소재기술로 나눌 수 있다. 이들 기술별로 연도별 추이를 살펴볼 때 특허출원 건수를 나타낸 Fig. 3(a)를 보면, 공정에 대한 특허가 75건으로 전체의 54.7%를 차지하고 있으며 소재가 62건으로 45.3%의 점유율을 보인다. 전체 건수로는 공정과 소재 기술이 유



(a)



(b)

Fig. 3 The variation of numbers of (a) patents and (b) papers issued according to each technology by years

Table 4 The number of applied patent/paper by the nationalities of applicants & authors in each technology

| Countries | Patent  |          |                        | Paper   |          |                        |
|-----------|---------|----------|------------------------|---------|----------|------------------------|
|           | Process | Material | oxide                  | Process | Material | oxide                  |
|           |         |          | Compound semiconductor |         |          | Compound semiconductor |
|           |         |          | others                 |         |          | others                 |
| US        | 32      | 25       | 17                     | 30      | 107      | 87                     |
|           |         |          | 6                      |         |          | 16                     |
|           |         |          | 3                      |         |          | 5                      |
| JP        | 24      | 20       | 13                     | 9       | 41       | 30                     |
|           |         |          | 6                      |         |          | 6                      |
|           |         |          | 1                      |         |          | 5                      |
| KR        | 4       | 8        | 7                      | 8       | 38       | 32                     |
|           |         |          | 2                      |         |          | 5                      |
|           |         |          | -                      |         |          | 1                      |
| CN        | -       | -        |                        | 7       | 33       | 25                     |
|           |         |          |                        |         |          | 5                      |
|           |         |          |                        |         |          | 3                      |
| IN        | -       | -        |                        | 9       | 25       | 24                     |
|           |         |          |                        |         |          | 2                      |
|           |         |          |                        |         |          | -                      |
| TW        | 2       | 4        | 4                      | 2       | 11       | 9                      |
|           |         |          | -                      |         |          | 1                      |
|           |         |          | -                      |         |          | 1                      |
| DE        | 4       | -        |                        | 2       | 12       | 3                      |
|           |         |          |                        |         |          | 4                      |
|           |         |          |                        |         |          | 5                      |
| MX        | 4       | -        |                        | 2       | 9        | -                      |
|           |         |          |                        |         |          | 8                      |
|           |         |          |                        |         |          | 1                      |
| GB        | 1       | 3        | 3                      | -       | 6        | 6                      |
|           |         |          | -                      |         |          | -                      |
|           |         |          | -                      |         |          | -                      |
| CH        | 2       | 1        | 1                      | 2       | 5        | 1                      |
|           |         |          | -                      |         |          | -                      |
|           |         |          | -                      |         |          | 4                      |
| IT        | -       | 2        | 2                      | 1       | 5        | 4                      |
|           |         |          | -                      |         |          | -                      |
|           |         |          | -                      |         |          | 1                      |
| ES        | 2       | -        |                        | -       | -        | -                      |
|           |         |          |                        |         |          | -                      |
|           |         |          |                        |         |          | -                      |

사한 점유율을 나타내고 있으나 먼저 공정 기술에 대한 특허가 2004년부터 급증하기 시작하여 2005년에 가장 많은 19건의 특허를 출원한 이후 감소하고 있으며, 반면 소재 기술은 2000년대 중반부터 증가하기 시작하여 현재까지 꾸준히 증가하고 있는 양상을 나타낸다. 논문발표 건수를 나타낸 Fig. 3(b)

를 보면, 전체 318건 중 소재기술에 대한 논문이 79.1%를 차지하고 있으며 공정 기술이 84건으로 20.9%의 점유율을 보여 특허보다는 소재 기술에 집중적인 논문발표가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 또한 2005년 이후 큰 폭으로 증가하는 경향도 보이고 있다.

Table 5 The list of core patents & papers

| 2nd step         | Patent/Journal No.  | Open(registered) Date  | Applicant(Author)   |
|------------------|---|--|---|
| Material         | [US] 5695890  | 1997. 12. 09   | The Trustees of Princeton University                            |
|                  | [JP] 1999-246985  | 1999. 09. 14   | Nippon Telegr & Teleph Co                                       |
|                  | [EP] 1175938  | 2002. 01. 30   | The Hydrogen Solar Production                                   |
|                  | [US] 7052587  | 2006. 05. 30   | General Motors  |
|                  | [US] 20100316561  | 2010. 12. 16   | Daunia Solar Cell   |
|                  | Science, 297, p.2243~5                                    | 2002   | Shahed U. M. Khan Mofareh Al -Shahry  William B. Ingler Jr.     |
|                  | Nano Letters, 5(1), p.191~5                               | 2005   | Mor G.K.  Shankar K.  Paulose M.  Varghese O.K.  Grimes C.A.    |
|                  | Journal of Physical Chemistry B, 110(50), p.25288~96      | 2006   | Wolcott A.  Kuykendall T.R.  Chen W.  Chen S.  Zhang J.Z.       |
|                  | Journal of Power Sources, 159(2), p.1258~65               | 2006   | Raja K.S.  Mahajan V.K.  Misra M.                               |
|                  | Advanced Functional Materials, 16(10), p.1349~54          | 2006   | Kale B.B.  Baeg J.-O.  Lee S.M.  Chang H.  Moon S.-J.  Lee C.W. |
|                  | Nano Letters, 7(5), p.1264~9                              | 2007   | Zhang Y.  Wang L.-W.  Mascarenhas A.                            |
|                  | Nano Letters, 7(8), p.2356~64                             | 2007   | Mor G.K.  Prakasam H.E.  Varghese O.K.  Shankar K.  Grimes C.A. |
|                  | Journal of Physical Chemistry C, 111(24), p.8677~85       | 2007   | Mohapatra S.K.  Misra M.  Mahajan V.K.  Raja K.S.               |
|                  | Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(10), p.938~43  | 2007   | Xu C.  Shaban Y.A.  Ingler Jr. W.B.  Khan S.U.M.                |
|                  | International Journal of Hydrogen Energy, 15, p.3110~15   | 2007   | Marsen B.  Miller E.L.  Paluselli D.  Rocheleau R.E.            |
|                  | [JP] 2009-050827  | 2009.03.12   | Sharp   |
| [JP] 2009-274891 | 2009.11.26  |  |   |
| Process          | [JP] 1998-001301  | 1998. 01. 06   | Mitsubishi Heavy Ind  |
|                  | [US] 7481914  | 2009. 01. 27   | General Electric  |
|                  | Science, 280(5362), p.425~7                               | 1998   | Khaselev O.  Turner J.A.  |
|                  | International Journal of Hydrogen Energy, 26(2), p.127~32 | 2001   | Khaselev O.  Bansal A.  Turner J.A.                             |
|                  | [JP] 2003-238104  | 2003. 08. 27   | Univ Tohoku   |
|                  | International Journal of Hydrogen Energy, 28(6), p.615~23 | 2003   | Miller E.L.  Rocheleau R.E.  Deng X.M.                          |
|                  | [US] 6936143  | 2005. 08. 30   | Ecole Polytechnique Federale de Lausanne                        |
|                  | [JP] 2006-307333  | 2006. 11. 09   | Nittetsu Mining   |
| [US] 20070246370 | 2007. 10. 25  | Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. |   |

출원인 및 저자 국적별 특허와 논문건수를 비교해보면 논문의 경우 모든 국가에서 소재 기술이 높은 점유율을 나타낸다. 특허의 경우 미국, 일본은 공정과 소재 기술에 대해 유사한 점유율을 한국, 대만, 영국, 이탈리아는 소재 기술에, 독일, 멕시코, 스페인은 공정기술에 대해 높은 점유율을 보이는 것으로 나타났다. 이를 Table 4에 정리하였다.

또한 소재기술의 경우 산화물과 화합물반도체,

탄소나노튜브 등의 기타로 나누었는데 모든 국가에서 산화물 관련 기술에 대한 특허와 논문건수가 많았으며 대만, 영국, 이탈리아, 스위스는 산화물에 대한 특허만을 보인다. 논문의 경우 특허와 마찬가지로 산화물 관련 기술에 대한 점유율이 대부분의 국가에서 매우 높게 나타나며 독일, 멕시코는 화합물 반도체 관련 점유율이 높게 나타나는 것으로 조사되었다.

### 3.5 핵심특허 및 논문 분석

Table 5에 광전기화학적 방법에 의한 수소생산 기술의 핵심특허와 논문을 정리하여 나타내었다. 핵심특허는 패밀리특허의 수, 등록여부, 연간 피인용 횟수를 기준으로, 핵심논문은 연간 피인용 횟수를 기준으로 하여 선정하였다. 소재 측면에서는 광변환 효율을 높이기 위해 다양한 성과가 발표되고 있으며 특히  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ 와 같은 금속산화물을 이용한 전극 재료에 대한 특허가 주를 이루고 있으며, 산화물 막에 다른 원소를 치환하거나 형상 변경, 다층막 등을 구성하는 방법에 대한 특허와 논문이 발표되고 있다. 또한 그 수에 있어서는 금속산화물에 비해 적지만 최근 화합물 반도체에 대한 연구 또한 활발하게 이루어지고 있다. 공정 기술로는 외부인가형 타입인 엽다리, 이온전도막 등으로 양극과 음극이 분리되는 광전해셀에 대한 연구가 있었으나 최근 pn 접합형 내부전위 인가형 광전해 셀에 대한 특허 및 논문이 공개되고 있다.

소재 측면에 있어서 좀 더 상세히 살펴보면, 이산화탄 전극에 대한 발표가 주를 이루고 있으며 **Nippon Telegr & Teleph**사와 **Duquesne 대학**의 **Shahed U.M.Khan** 등은 화염 열분해를 이용해 탄소가 도핑된 이산화탄 광전극에 대한 특허와 논문을 출원하였다. **The Pennsylvania State 대학**의 **Mor G.K.** 등과 **Nevada 대학**의 **Raja K.S.** 등은 각각 이산화탄 나노튜브 전극에 대한 논문을 발표하였으며 **Nevada 대학**의 **Mohapatra S.K.** 등과 **Duquesne 대학**의 **Xu C.** 등은 탄소가 치환된 이산화탄 나노튜브에 대한 논문을 발표하였다. 또한 **Pennsylvania State 대학**의 **Mor G.K.**는 Fe 69~3.5% 함유되어 있는 이산화탄 나노튜브 전극에 대한 논문을 발표하였다. 또 다른 산화물 전극으로는 **The Hydrogen Solar Production**사가 n형 dopant 또는 p형 dopant를 포함하는  $Fe_2O_3$  광촉매 막에 대한 권리를 청구하고 있으며 현재 국제특허를 출원하여 공개되어 있고 유럽, 미국, 일본 등에 공개되어 있다. **Sharp**사는 최근에 Ti 함유  $Fe_2O_3$  막과  $TiO_2$  막이 적층되는 다층 전극과 W함유

$Fe_2O_3$  반도체 전극에 대한 특허를 일본에 출원하여 공개되어 있다. **California 대학**의 **Wolcott A.** 등은 ultra thin  $WO_3$  nanodisk에 대해 논문 발표를 하였으며 **Hawaii 대학**의 **Marsen B.** 등은 Sputtered  $WO_3$ 에 대한 논문을 발표하였다. 화합물 반도체 광전극에 대해서 **Center for Materials for Electronics Technology (C-MET)**와 **한국화학연구원**이 공동으로  $CdIn_2S_4$  나노튜브에 대한 논문발표를 하였으며 **National Renewable Energy Laboratory**와 **Lawrence Berkeley National Laboratory**가 공동으로 GaN-GaP core-shell 나노와이어 구조를 디자인하여 발표하였다.

장치/공정 측면에 있어서는 **Mitsubishi Heavy Ind.**사가 수소이온 도전성 전해질막을 쓰고, 광촉매로 된 양극, 도전성재료로 되는 음극층을 연결하는 회로로 이루어진 장치에 대한 권리를 청구하고 있으며, **National Renewable Energy Lab.**의 **Khaselev O.** 등은 GaInP와 GaAs 반도체 촉매를 활용하는 다양한 다중접합 전극 시스템에 대해 연구발표를 하였다. **Univ. Tohoku**는  $TiO_2/Si$  헤테로 구조체로 되는 양극을 이용하는 방법에 대한 권리를 청구하고 있으며, 특히 **Hawaii 대학**과 **Toledo 대학**은 일찍이 박막 태양전지 구조에 기초한 내부인가형  $WO_3/a-Si:Ge$  다중접합 광전극과 CIGS 3중 접합 광전극 시스템을 제안하기도 하였다<sup>4)</sup>. **Ecole Polytechnique Federale de Lausanne**는 광활성 물질이 수용액과 접촉 배치되는 탠덤 전지에 대한 권리를 청구하고 있으며 현재 국제특허를 출원하여 공개, 미국과 유럽에 등록되어 있다. **Nittetsu mining**사는 음극과 양극을 양이온 교환막으로 분리하고 황화수소로부터 수소를 발생시키는 방법에 대한 권리를 청구하고 있으며 국제특허 및 일본과 한국에 공개되어 있다.

## 4. 결 론

연도별로 2000년대 초반까지 상승과 감소가 반복되는 초기 도입단계를 지나쳐 2000년대 중반 이후 특허와 논문에서 모두 급격한 상승추세를 나타

내고 있어 광전기화학 수소제조 기술 개발은 발전기에 도달했음을 추측할 수 있다. 국가별로는 미국과 일본이 해당 기술을 주도하고 있으며 한국은 3위권으로 나타났지만 미국, 일본과 비교하여 매우 낮은 점유율을 나타낸다. 논문의 경우 중국, 인도, 대만 등 아시아 국가들의 활동 또한 매우 높게 나타남을 확인하였다. 기술별로는 특허의 경우 공정기술과 소재기술에 대해 유사한 점유율을 보였지만 한국의 경우 소재 기술에 대한 점유율이 좀 더 높게 나타나는 것으로 확인되었다. 논문의 경우 소재기술에 대한 발표가 매우 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

핵심특허로 살펴보면 소재 기술의 경우, 광변환 효율을 높이기 위한 다양한 성과가 발표되었는데 특히  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ 와 같은 금속산화물을 이용한 전극재료에 대한 특허출원과 논문발표가 주로 나타났으며 산화물 막에 C, N, 금속 등 다른 원소를 치환하거나 형상 변경(nanotube 등), 다층막 등이 발표되었다. 수적으로는 금속산화물에 비해 적지만 최근 화합물 반도체에 대한 연구 또한 활발한 것으로 나타난다.

공정기술의 경우, 외부인가형 타입인 염다리, 이온전도막 등으로 양극과 음극이 분리되는 광전해셀에 대한 연구가 발표되었으며 효율을 올리고 광부식을 억제하기 위한 시스템 연구가 주류를 이루고 있다. 또한 다양한 pn접합형 내부전위 인가형 광전해 셀에 대한 특허 및 논문이 미국 등을 중심으로 공개되고 있다.

광전기화학적으로 수소를 제조하는 기술은 효율이 높고 광부식성이 적은 광촉매 재료 자체의 개발이 핵심이나 아직도 이 두 기술적 관점을 동시에 만족시킬 만큼 충분히 좋은 재료가 개발되지 못하고

있다. 상기에서 보듯 산화물 재료는 광안정성은 좋지만 효율이 불충분하며 화합물 반도체 재료는 반대의 경향과 함께 여전히 비싸다. 따라서 산화-환원 반응이 공간적으로 일정한 전위차에 의해 분리되어 있는 본 광전기화학적 수소 제조기술의 장점을 살려 기존 재료의 장점을 극대화 할 수 있는 공정기술과의 접합이라든가 신규 고성능 광전극 재료의 개발에 더욱 노력이 가해져야 할 것이다. 이들 기술들은 멀지 않은 장래에 값진 특허로, 논문으로 빛을 보게 될 것임이 자명하다.

## 후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발 사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) <http://www.h2.re.kr>
- 2) “수소 제조 : 기술 및 시장/특허 분석보고서”, 한국특허정보원, 2006
- 3) 문상진, 강경석, 한혜정, 백진욱, 김종욱, “특허분석에 의한 광화학적 수소제조 기술동향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 197-206.
- 4) E. L. Miller, R. E. Rocheleau, X. M. Deng, “Design considerations for a hybrid amorphous silicon/photoelectrochemical multijunction cell for hydrogen production”, Inter. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, p. 625.