

## 특허분석에 의한 탄소 나노재 수소저장 기술 동향

박수진\*<sup>†</sup>, 이영식\*\*, 강경석\*\*\*, 최미정\*\*\*, 김종욱\*\*\*\*

\*인하대학교, \*\*충남대학교, \*\*\*시온텍, \*\*\*\*한국에너지기술연구원

## Technology Trend for Carbon Nanomaterials Hydrogen Storage by the Patent Analysis

Soo-Jin Park\*<sup>†</sup>, Young-Seak Lee\*\*, Kyung-Seok Kang\*\*\*, Mi-Jeong Choi\*\*\*, Jong-Wook Kim\*\*\*\*

*\*Department of Chemistry, Inha University,  
253 Yonghyun-dong Nam-gu Incheon 401-751, Korea*

*\*\*Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam Nat'l University,  
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*

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

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

### ABSTRACT

There are several materials for the hydrogen storage such as hydrogen storage alloy, carbon nanomaterials, non-carbon nanomaterials, compounds etc. Efficient and inexpensive hydrogen storage is an essential prerequisite for the utilization of hydrogen, one of the new and clean energy sources. Many researches have been widely performed for the hydrogen storage techniques and materials having high storage capacity and stability. In this paper, the patents concerning the carbon nanomaterial hydrogen storage method were gathered and analyzed. The search range was limited in the open patents of Korea(KR), Japan(JP), USA(US) and European Union(EP) from 1996 to 2006. Patents were gathered by using key-words searching and filtered by filtering criteria. The trends of the patents was analyzed by the years, countries, companies, and technologies.

**KEY WORDS** : carbon nanomaterial(탄소 나노재료), hydrogen storage(수소 저장), patent(특허), analysis(분석), technical trend(기술 동향)

### 1. 서 론

탄소재료를 수소저장체로 사용하는 시도는

1970년대 흑연에 알칼리 금속을 도핑하면 수소저장량이 현저하게 증가한다는 사실이 밝혀지면서부터이다. 그러나 수소저장합금에 비해 저장량이 매우 작았기 때문에 그 후로 많은 연구가 진행되지

<sup>†</sup>Corresponding author : sjpark@inha.ac.kr

못하였다. 그러나 수소저장합금은 금속이기 때문에 수소저장량이 중량비로 1 wt% 정도 밖에 되지 않고 수소의 반복적인 흡/탈착에 의해 금속이 미분화되며, 상온에서 폭발 위험성이 있으며 저장비용이 높다는 등의 문제점이 있어 세계적으로 저장용량이 크면서 가볍고 안전성을 갖는 새로운 수소 저장체 개발에 대한 연구들이 계속 진행되어 왔다<sup>1-4)</sup>.

탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고 결합의 형태가 다양하며 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체친화성 등의 우수한 재료이다. 더욱이 탄소재료는 경량이며 자원량이 풍부하기 때문에 수소를 저장할 수 있는 신재료로 앞으로 크게 부각될 재료이다. 탄소재 또는 탄소나노튜브를 이용해 수소를 저장할 경우 나노튜브의 직경에 따라 수십 wt% 이상의 수소를 저장하는 것으로 보고되어 다른 수소저장 방법에 비해 안전하고 가벼울 뿐만 아니라 저장 비용이 낮은 장점이 있으며, 높은 안전성과 재활용이 가능하여 친환경적이라는 큰 장점도 있다<sup>5-8)</sup>.

본 연구에서는 현재까지 많이 연구되어진 탄소재 수소 저장 기술에 대해 특허분석을 함으로써 기술 동향을 파악하고자 하였다. 이는 향후 연구의 방향을 설정하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 연구내용의 중복을 사전에 방지할 수 있다.

## 2. 기술의 분류 및 정의

### 2.1 기술의 분류

탄소 나노재료에 대한 수소 저장 기술분류는 위 Table 1과 같이 크게 재료 형태에 따라 카본나노파이버, 카본나노튜브, 그래파이트, 활성탄, 플러렌, 카본나노콘, 기타로 나눌 수 있으며, 기술에 따라 탄소재 제조, 복합체, 흡장기술, 기타로 나눌 수 있다.

### 2.2 기술의 정의

기존 활성탄의 경우 비표면적이 1000~1500

Table 1 Technical clarification the non-carbon nanomaterial hydrogen storage

	대분류	중분류
탄소 나노재료	카본나노파이버	탄소재제조
	카본나노튜브	복합체 (금속 세라믹 유기화합물 흑연)
	그래파이트	
	활성탄	
	플러렌	흡장기술
	카본나노콘	기타
	기타	

m<sup>2</sup>/g 정도이지만 비표면적을 3,000 m<sup>2</sup>/g 이상 되는 슈퍼활성탄을 제조하여 수소저장량을 늘리려는 연구가 진행되고 있다.

플러렌은 탄소원자로 구성된 육각 고리와 오각 고리가 조합되어 축구공 모양의 정육면체구조를 가진 물질이며, 탄소수에 따라 C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub> 등의 다양한 종류가 있다. 플러렌의 내부는 텅 빈 공간으로 추정되고 있으며 이 빈 공간에 수소를 저장시키려는 연구가 진행되고 있다.

한편 1991년에 일본 NEC사 부설연구소의 S. Iijima 박사는 탄소덩어리를 분석하는 과정에서 6각형 고리모양의 탄소들로 이루어진 나노미터 크기의 탄소튜브를 발견하고 이를 탄소나노튜브라고 명명하였는데, 이러한 탄소나노튜브는 기계적, 전기적 물성이 뛰어날 뿐만 아니라 기체의 흡착력도 우수한 것으로 알려져 탄소나노튜브에 수소를 저장시키려는 연구가 진행되고 있다.

탄소나노섬유는 섬유의 직경이 30~50 nm로써 기존 탄소섬유의 1/100정도로 가늘며 이러한 탄소나노섬유에 기공을 생성시키면 수소저장능력이 우수하다는 연구결과가 보고되고 있으며, 국내에서도 수소저장소재로서의 연구가 진행되고 있다.

## 3. 특허검색 대상 및 분석 기준

### 3.1 특허검색 대상

Table 2 The object of analysis

국가	분석기간	정보원	대상특허(건)
한국	1996년~ 2007년	Wips DB	38건
일본			155건
미국			35건
유럽			11건

특허출원 동향 분석을 위하여 관련된 모든 특허를 검색하여야 하지만, 특허 수집에 한계가 있으므로 자료 조사에 있어서 자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 연구에서는 Table 2와 같이 최근 10년 간의 특허를 수집하여 사전작업을 걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

### 3.2 데이터 구축

DB 구축은 Fig. 1과 같이 4단계로 나눌 수 있다. 탄소 나노재 수소 저장 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 원 데이터(raw data)는 IPC(국제특허 분류), 기술의 정의 등의 기준에 의해 분석 대상 특허로 239건을 추출하였다. 분석 대상 특허는 기술 분류, 출원인, 출원인 국적, 핵심특허 분류 등의 사전작업을 진행하였고, 이러한 작업에 의해 DB구축을 완료하였다.

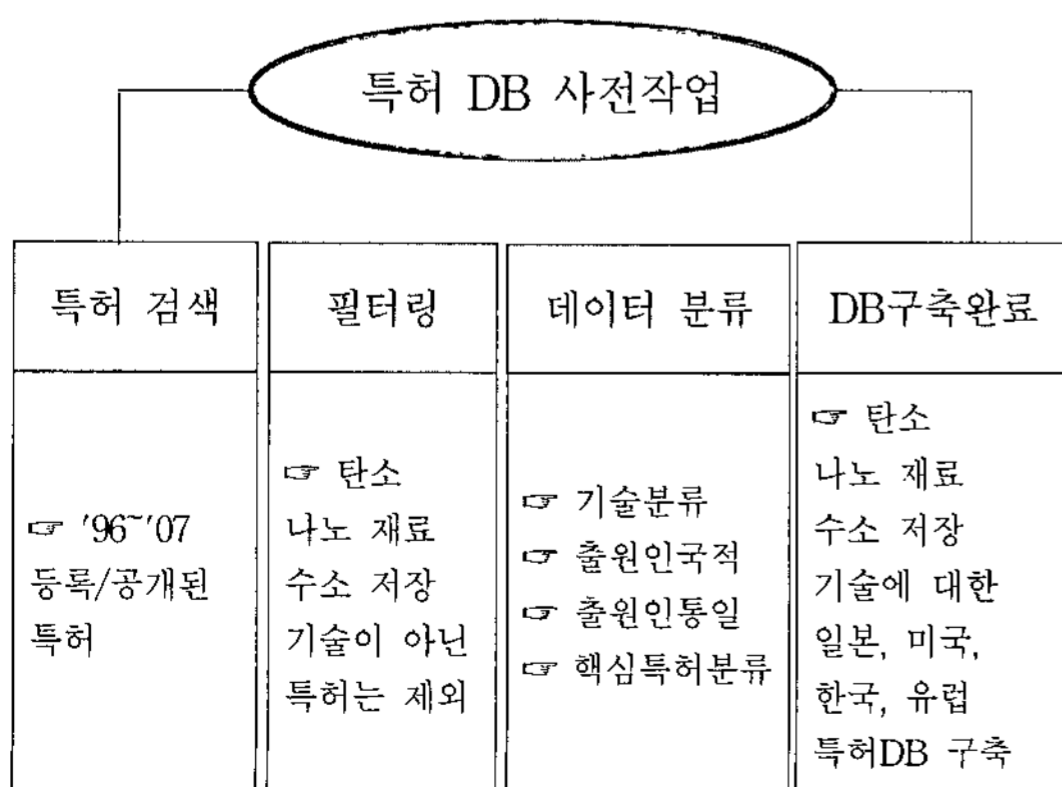


Fig. 1 Construction flow-sheet of data analysis

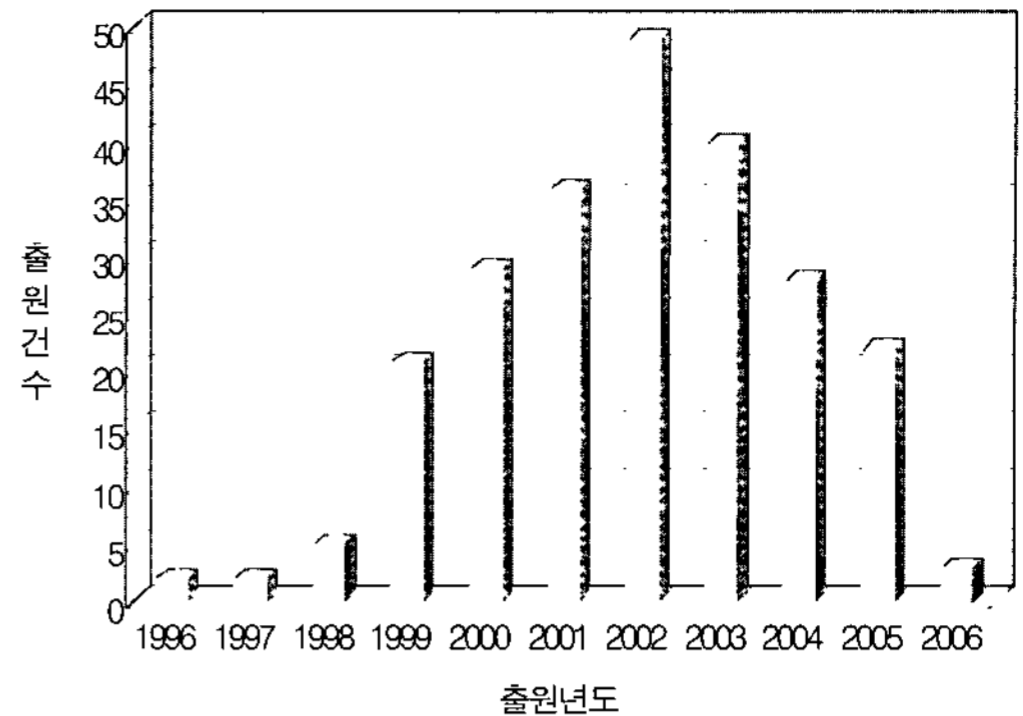


Fig. 2 The number of the applied patent in each year

분석항목에서 특허활동지수(AI)란 특정 기술 분야에서 특정 출원인의 상대적 집중도를 살펴보기 위한 지표로서, 그 값이 1보다 큰 경우에는 상대적 특허 활동이 활발함을 나타낸다.

## 4. 거시적 동향 분석

### 4.1 전체 특허동향

Fig. 2의 탄소재 수소 저장 기술에 대한 전체 특허출원 동향을 보면 서서히 증가하다가 1999년부터 활발한 특허활동을 보이면서 2002년에 49건으로 가장 많은 특허를 출원함. 이후 감소하는 경향을 보이지만 이것은 최근에 공개하지 않은 특허가 존재하므로 2006년까지의 특허가 모두 공개되는

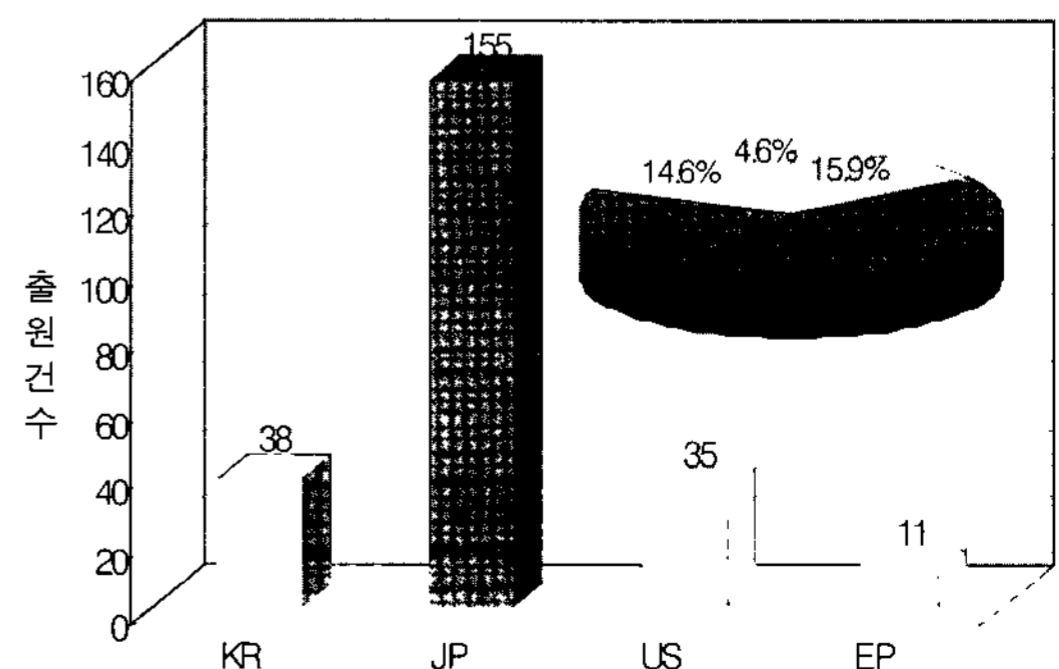


Fig. 3 The number of the applied patent in each country

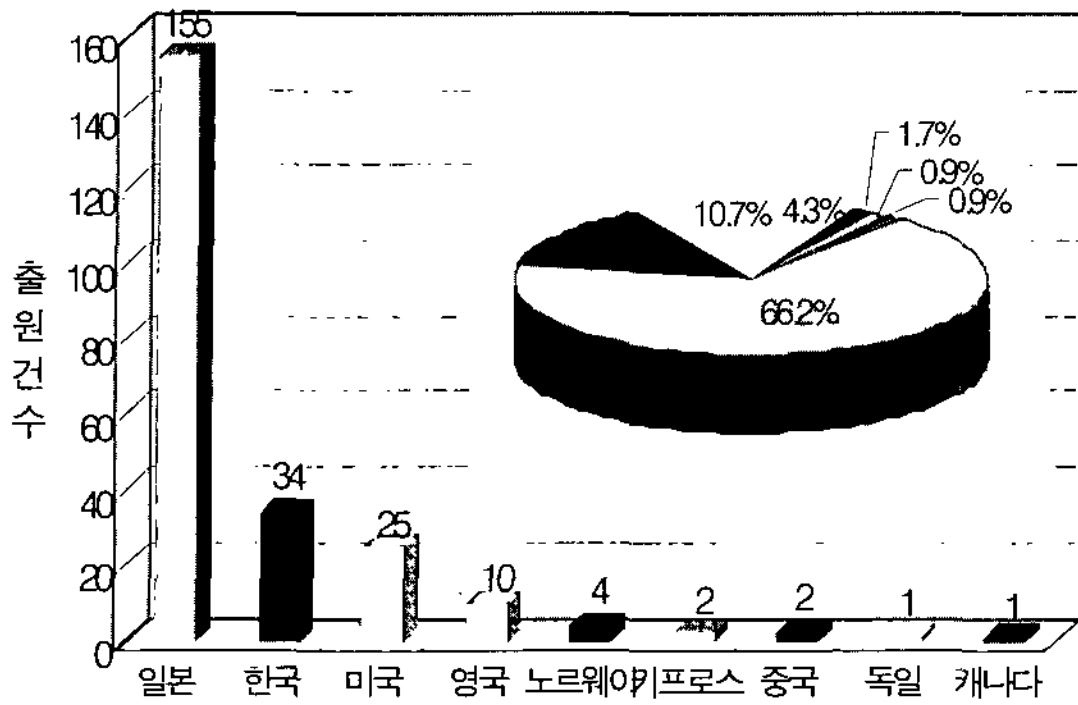


Fig. 4 The number/A share of the applied patents by the nationalities of applicants

시점에서 분석하면 건수가 좀 더 증가할 것이다.

### 4.2 국가별 특허동향

일본이 가장 많은 155건을 출원하여 64.9%의 점유율을 차지하였고 다음으로 한국이 38건으로 15.9%의 점유율을, 미국이 한국과 비슷한 35건을 출원하여 14.6%의 점유율을 보였다. 유럽연합은 11건으로 4.6%의 점유율을 보였다.

각국의 기술력을 보다 정확하게 비교해 보기 위해서는 출원인 국적에 따른 특허출원 건수를 분석하는게 좋다.

Fig. 4를 보면, 일본 국적 출원인이 가장 많은 155건을 출원하여 66.2%의 점유율을 차지하였고, 다음으로 한국이 34건으로 14.5%, 미국이 25건을 출원하여 10.7%의 점유율을 보였다. 다음으로 영국이 10건, 노르웨이가 4건, 키프로스, 중국이 각각 2건, 독일, 캐나다가 각각 1건의 특허를 출원하였다.

한국 특허는 38건 중 자국인이 가장 많은 30건을 출원하여 78.9%의 점유율을 보이고, 일본 국적 출원인이 3건, 미국 국적 출원인이 2건, 유럽연합 국적 출원인 4건의 특허를 출원하였다. 일본 특허도 자국인이 가장 많은 141건을 출원하여 91.0%의 점유율을 보이고 그 다음으로 미국 국적 출원인이 7건(4.5%)을 출원하였다. 미국 특허는 35건 중 미국 국적 출원인이 15건(42.9%), 일본 국적 출원인

Table 3 The present status of the applied patent in each country/the nationalities of applicants

출원인국적 \ 출원국가	KR	JP	US	EP	합계
한국	30	2	2		34
일본	3	141	12	3	159
미국	2	7	15	4	29
유럽	4	3	4	3	13
기타		2	2	1	6
합계	38(39)	155	35	11	

이 12건(34.3%)을 출원하여 비슷한 점유율을 보였고, 유럽연합 특허는 미국 국적 출원인이 4건(36.4%), 일본과 유럽연합 국적 출원인이 각각 3건(27.3%)의 특허를 출원하였다.

한국, 일본 특허는 자국인에 의한 특허 점유율이 월등히 높았고, 미국 특허는 자국인과 일본국적 출원인의 특허출원 비율이 비슷하였으며, 유럽연합 특허는 미국, 일본, 유럽 국적 출원인이 비슷한 점유율을 보였다.

### 4.3 출원인별 특허동향

Fig. 5는 주요 출원인 특허출원 현황을 나타낸 그래프이다. 일본의 Sony 사가 가장 많은 24건을 출원하였고, 다음으로 Nissan Motor가 19건,

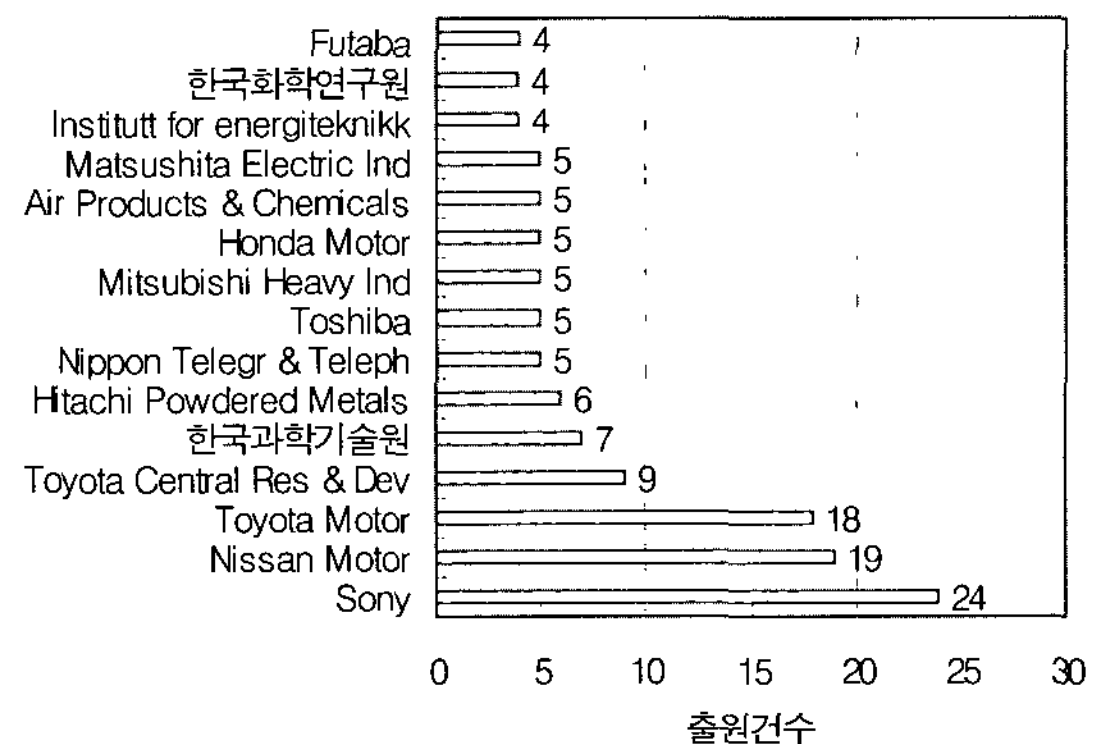


Fig. 5 The number of the applied patent by an main applicant

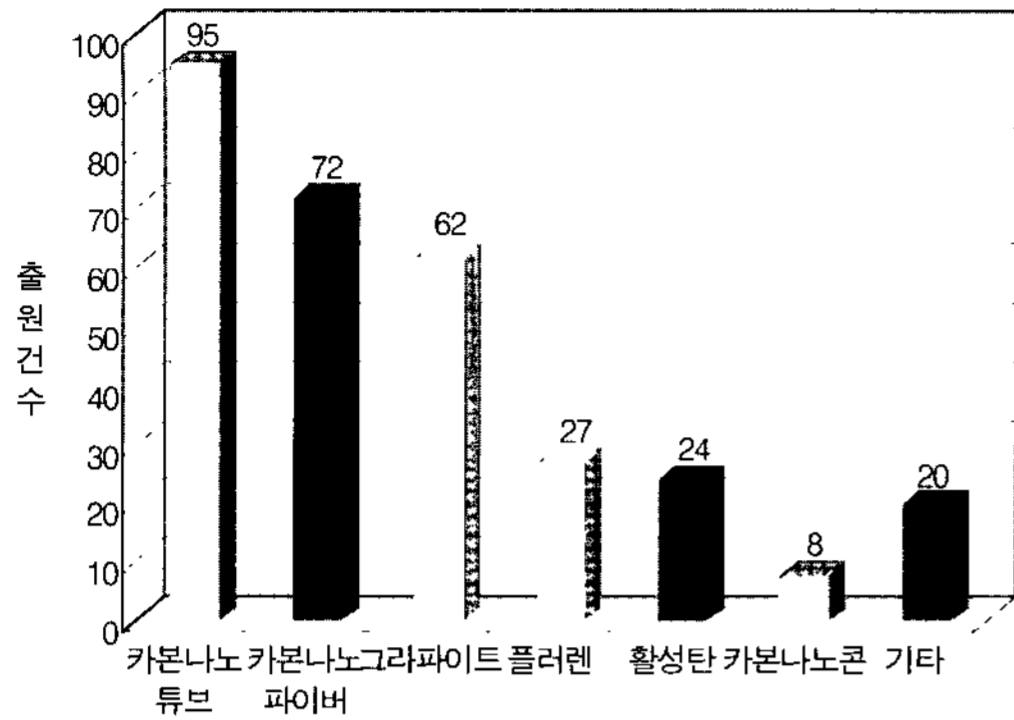


Fig. 6 The number of the applied patent according to each technology

Toyota Motor가 18건을 출원하였다. 그 다음으로 Toyota Central Res & Dev가 9건, 한국과학기술원이 7건, 일본의 Hitachi Powdered Metals가 6건을 출원하였다. 주요출원인 대부분이 일본 국적 출원인임을 알 수 있었다.

#### 4.4 전체 기술별 특허동향

Fig. 6은 탄소 나노 수소저장재료 기술별 특허출원 현황을 나타낸 그래프이다. 탄소재 수소 저장 기술은 탄소재에 따라 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 그래파이트, 플러렌, 활성탄, 카본 나노콘 등으로 나눌 수 있다.

카본 나노튜브에 대해서 가장 많은 95건의 특허가 출원되었고, 다음으로 카본 나노파이버에 대해

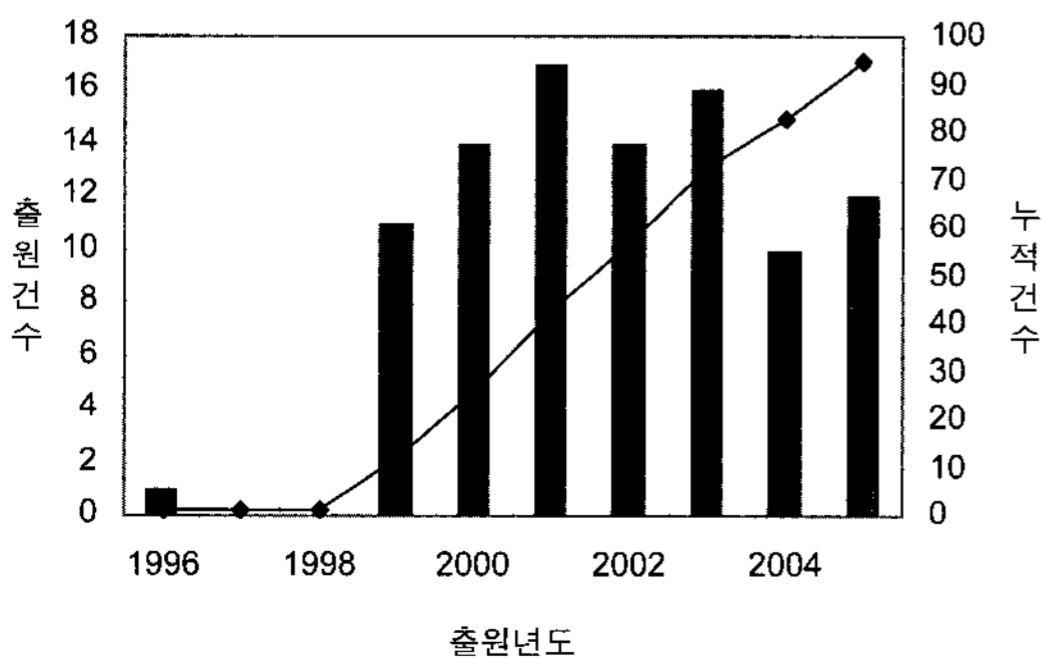


Fig. 7 The number of the applied patent in each year

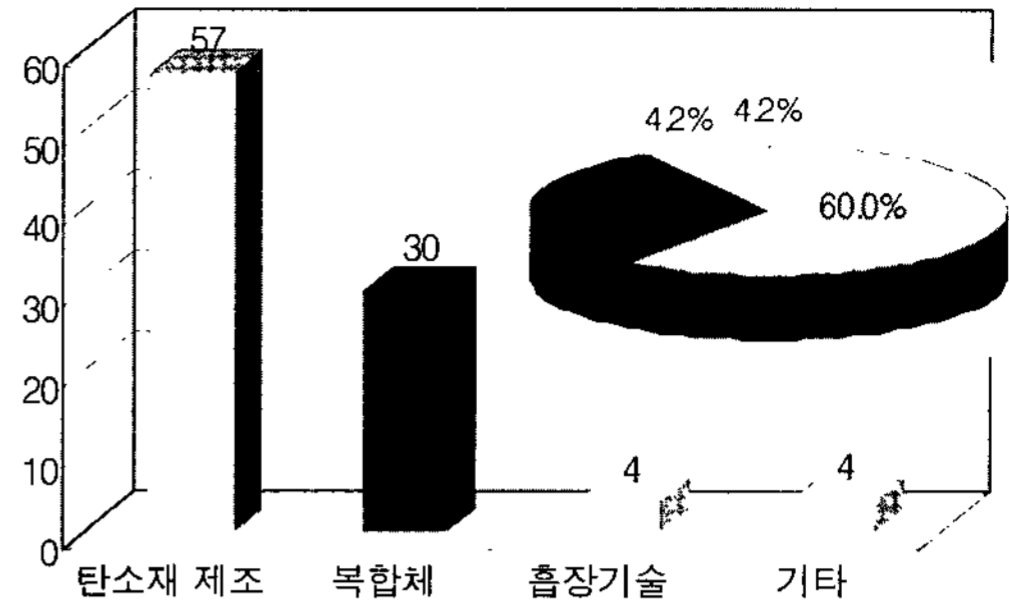


Fig. 8 The number of the applied patent according to each technology

72건, 그래파이트는 62건으로 많았다. 플러렌은 27건, 활성탄은 24건, 카본 나노콘 8건이 출원되었고, 기타로 질화탄소물을 이용한 수소 흡장재, 다른 특성을 지닌 탄소재 제조 방법 등 20건이 출원 되었다.

### 5. 심층적 동향분석

#### 5.1 카본나노튜브

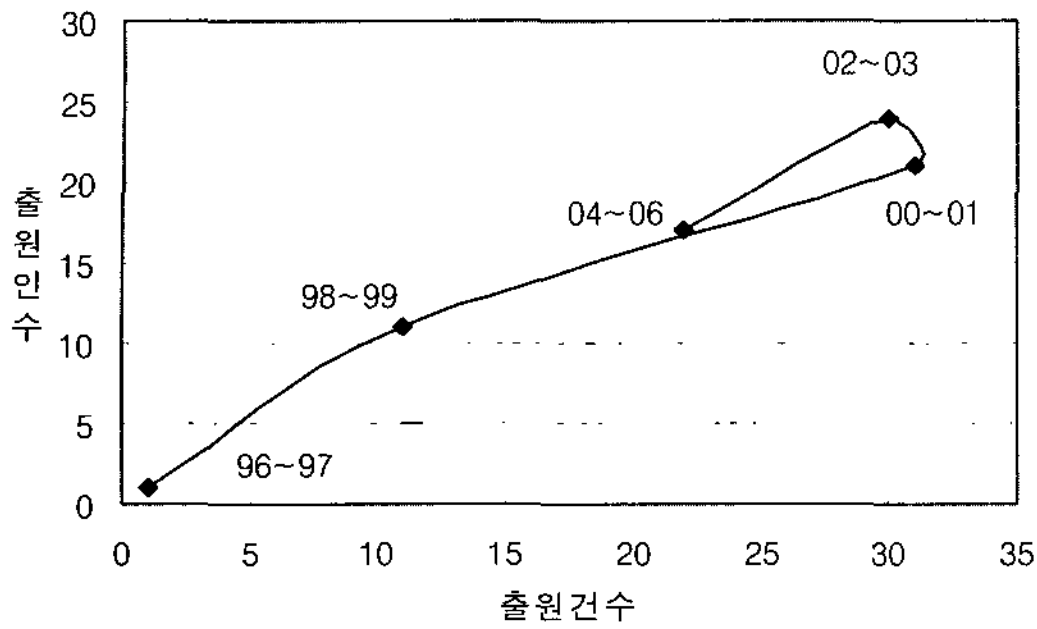
Fig. 7의 카본나노튜브 특허출원 동향을 보면, 1996년에 1건의 특허가 출원된 후 1999년에 11건의 특허가 출원되어 급격히 증가하였다. 이후 꾸준히 많은 특허가 출원되고 있는 가운데 2001년에 17건의 가장 많은 특허가 출원 되었다.

Fig. 8의 기술별 특허출원 현황을 보면, 카본 나노튜브에서 탄소재 제조에 대한 특허가 가장 많은 57건이 출원되어 60.0%의 점유율을 차지하고 있고, 복합체가 30건으로 31.6%, 흡장기술이 4건(4.2%), 기타 4건(4.2%)이 출원되었다.

Fig. 9의 포트폴리오로 본 카본 나노튜브 수소 저장 기술의 위치에서 최근 구간을 제외하면 현재 성장기임을 알 수 있다.

최근 구간은 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문에 특허 건수가 감소하여 퇴조기로 보이는데 이는 실제로 2006년까지 출원된 모든 특허가 공개된 시점에서 수집하여 분석하면 특허 건수가 증가하여 경향은 이전 구간에 이어서 성장/발전기를 보일 것으로 예상된다.

특허분석에 의한 탄소 나노재 수소저장 기술 동향



- 성장기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 소폭 증가
- 발전기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 증가
- 성숙기 : 출원건수 감소, 출원인수 증가
- 퇴조기 : 출원건수 및 출원인수 감소

Fig. 9 A position of technology by portfolio

Fig. 10은 카본 나노튜브의 주요출원인의 특허 출원 동향을 나타낸 그래프이다. Sony 사는 2000년에 대부분 탄소재 제조에 관한 7건의 특허를 출원한 이후 2001~2002년에 각각 1건의 특허를 출원하였고, 2003년에는 4건, 2004년에는 2건의 특허를 출원하여 가장 많은 15건의 특허를 출원하였다.

Toyota Motor 사는 1996년 수소 분자를 수소 원자로 분리시키는 기능을 가지는 금속 혹은 합금의 피막을 표면에 가지는 다공성 탄소 재료에 대

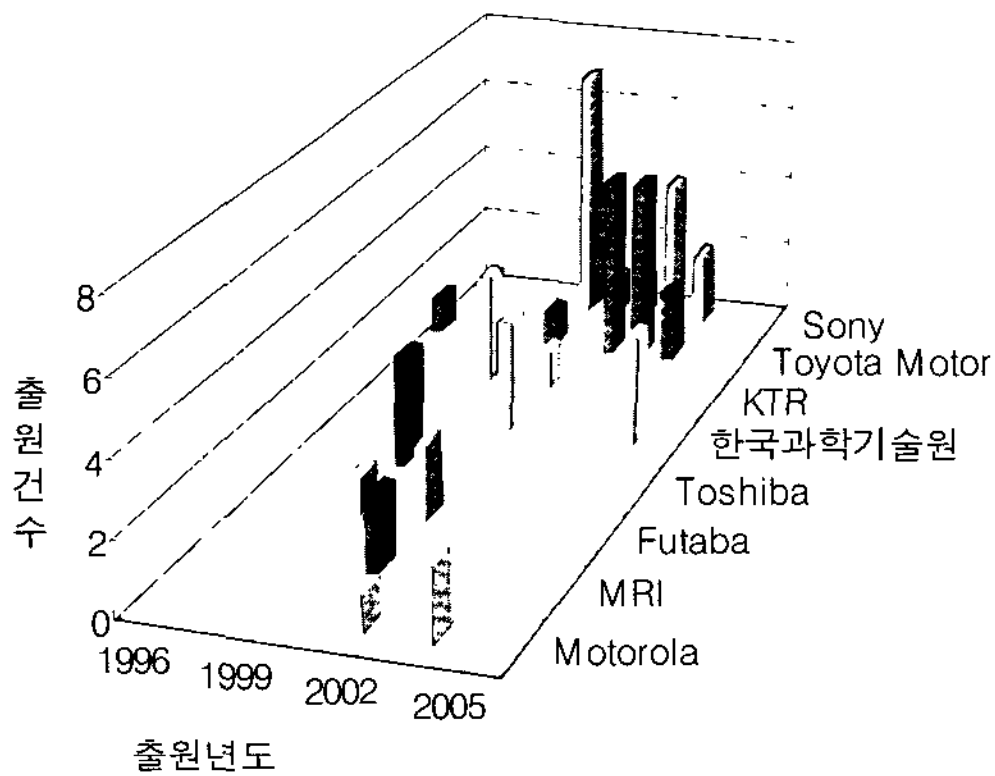


Fig. 10 The number of the applied patent by an main applicant in each year

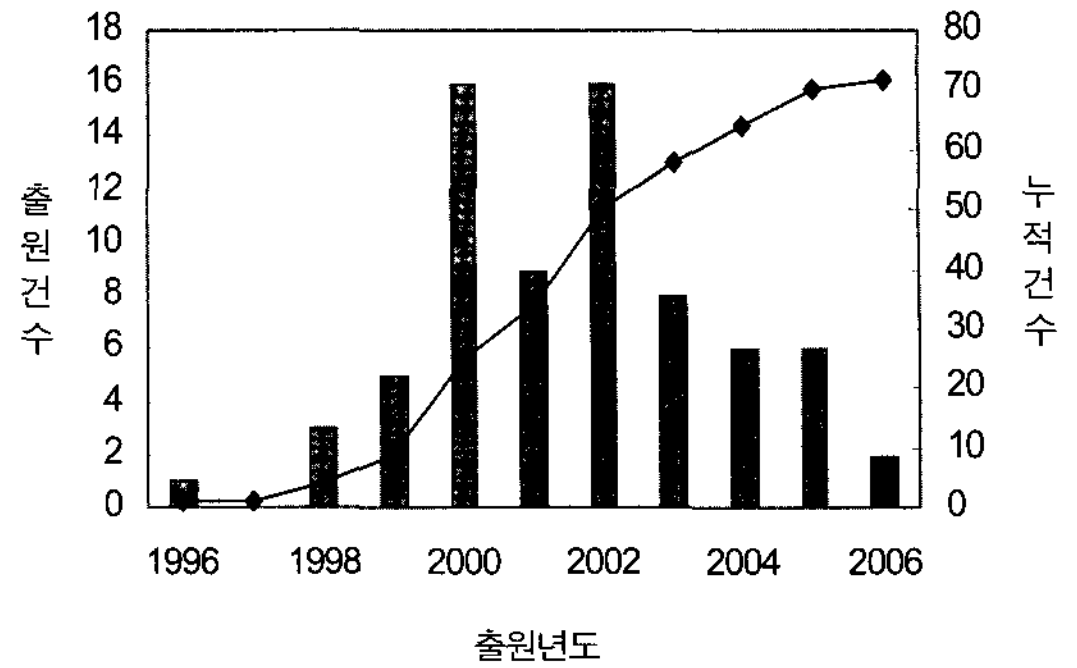


Fig. 11 The number of the applied patent in each year

한 저장 방법에 대해 1건의 특허를 출원한 후 2000년에 1건을 출원하고, 2002~2003년에 각각 5건의 특허를 출원하고 2004년을 마지막으로 2건의 특허를 출원하여 총 14건의 특허를 출원하였다.

한국과학기술원은 2001년과 2005년에 각각 3건의 특허를 출원하였고, KTR(Kvaerner Technology and Research)은 1999~2001년에 총 4건의 특허를 출원하였으며, Motorola는 2002~2004년에 3건을 출원하였다. 다른 출원인은 1999~2001년 사이에 2~3건의 특허를 출원하였다.

이외에도 Toshiba, Futaba, MRI(Midwest Research Institute) 등이 3건의 특허를 출원하였다.

5.2 카본나노파이버

1996년에 미국의 Catalytic Materials에서 1건의

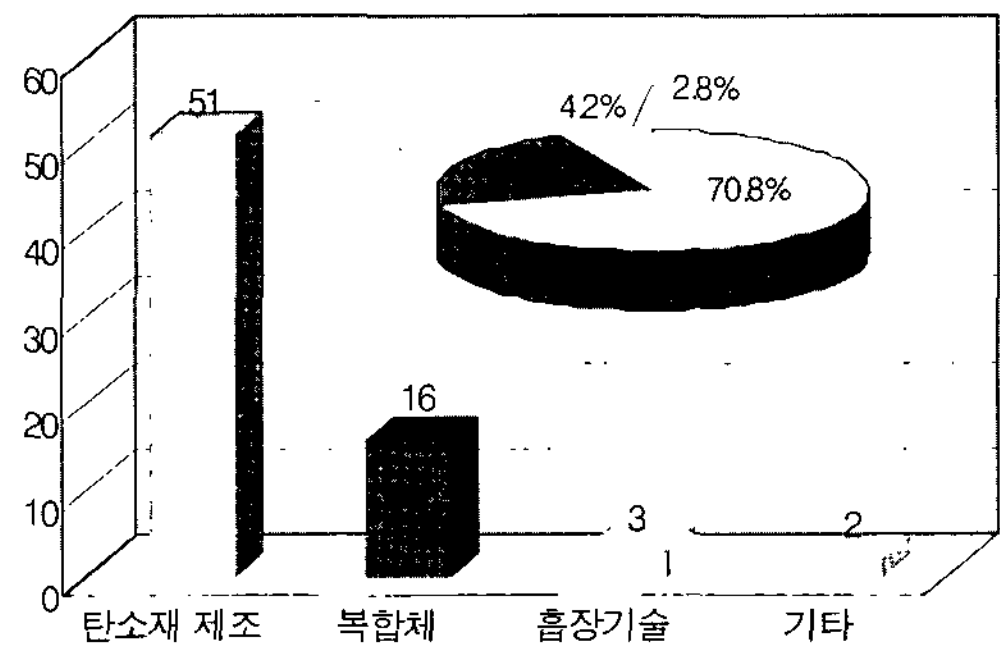
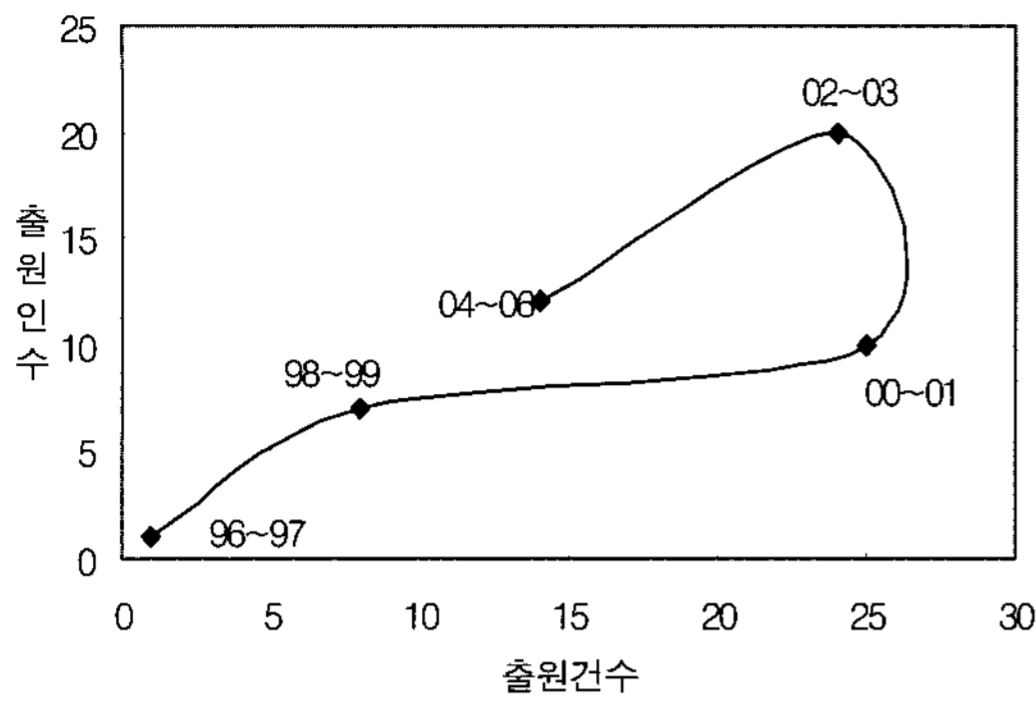


Fig. 12 The number of the applied patent according to each technology



- 성장기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 소폭 증가
- 발전기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 증가
- 성숙기 : 출원건수 감소, 출원인수 증가
- 퇴조기 : 출원건수 및 출원인수 감소

Fig. 13 A position of technology by portfolio

특허출원을 시작으로 서서히 증가하다가 2000년에 16건으로 급격히 증가하였고 다음 해에 조금 감소하였다가 2002년에도 16건을 출원하였다. 이후 감소추세를 보이는 것은 아직 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문이다.

Fig. 12의 기술별 특허출원 현황을 보면, 카본 나노파이버에 대해 탄소재 제조에 대한 특허가 51건으로 70.8%의 가장 높은 점유율을 보였고, 복합체에 대한 특허가 16건으로 22.2%의 점유율을 보

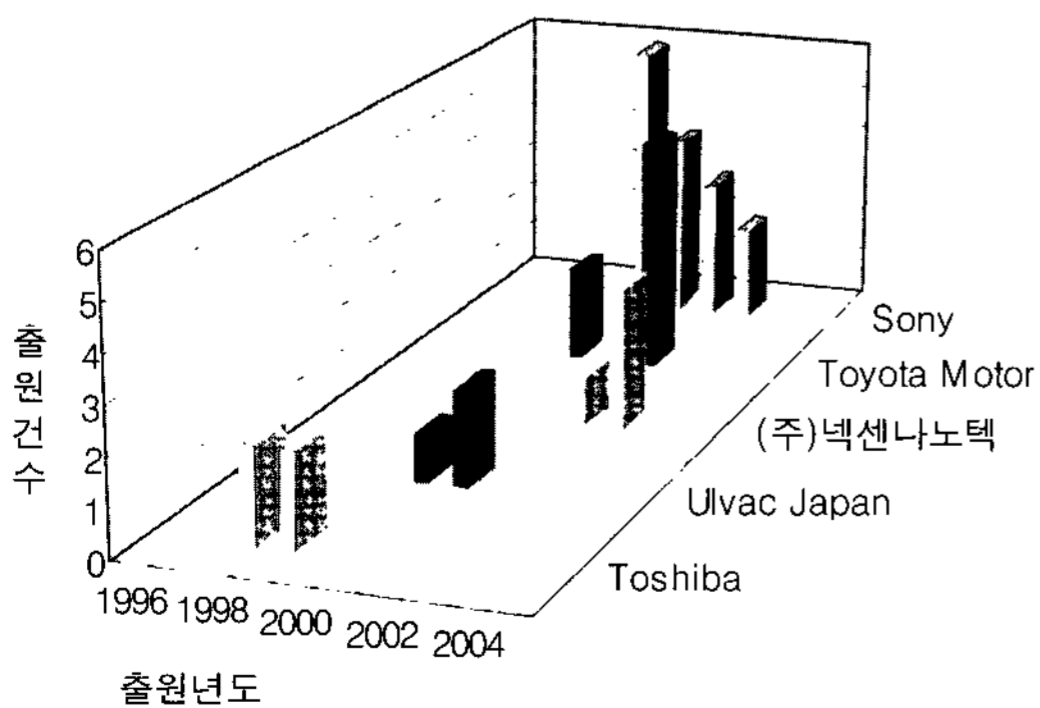


Fig. 14 The number of the applied patent by an main applicant in each year

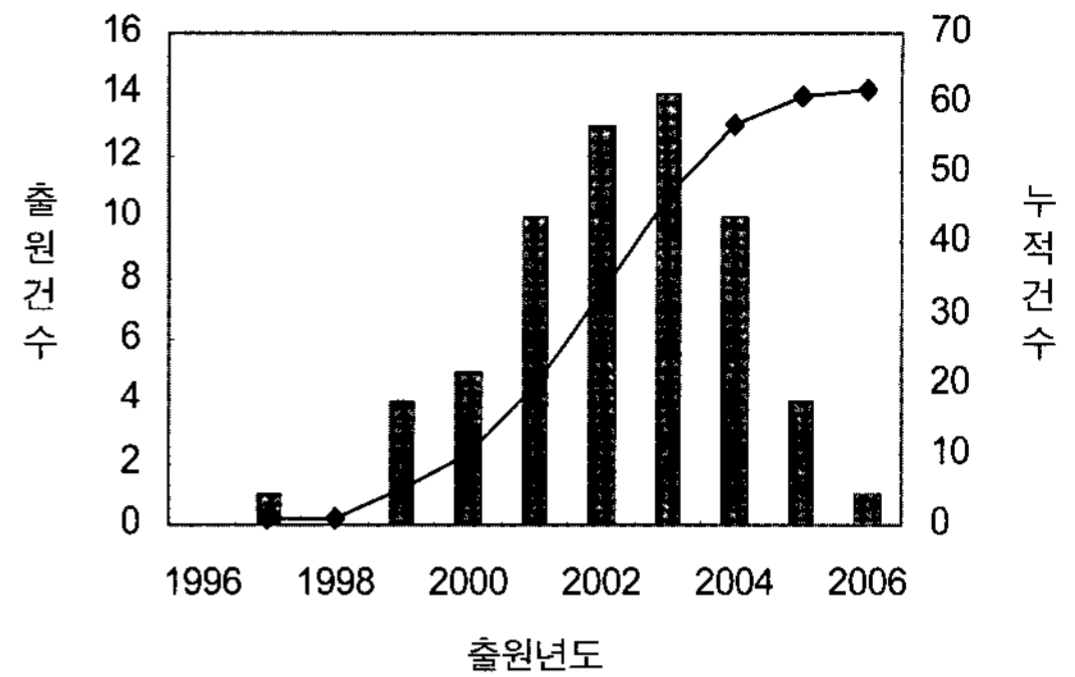


Fig. 15 The number of the applied patent in each year

였다. 흡장기술은 3건(4.2%), 기타 2건(2.8%)이 출원되었다.

Fig. 13의 포트폴리오로 본 카본 나노파이버 수소저장 기술의 위치에서 최근 구간을 제외하면 현재 성장/발전기임을 알 수 있다.

최근 구간은 카본 나노튜브와 마찬가지로 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문에 실제로 2006년까지 출원된 모든 특허가 공개된 시점에서 수집하여 분석하면 특허 건수가 증가하여 경향은 이전 구간에 이어서 성장/발전기를 보일 것으로 예상된다.

총 15건으로 가장 많은 특허를 출원한 Sony 사는 2000~2003년 사이에 특허를 출원하였는데 2000년에 탄소재 제조에 대해 가장 많은 6건의 특허를 출원하였고, 2001년에 4건을 출원하였는데

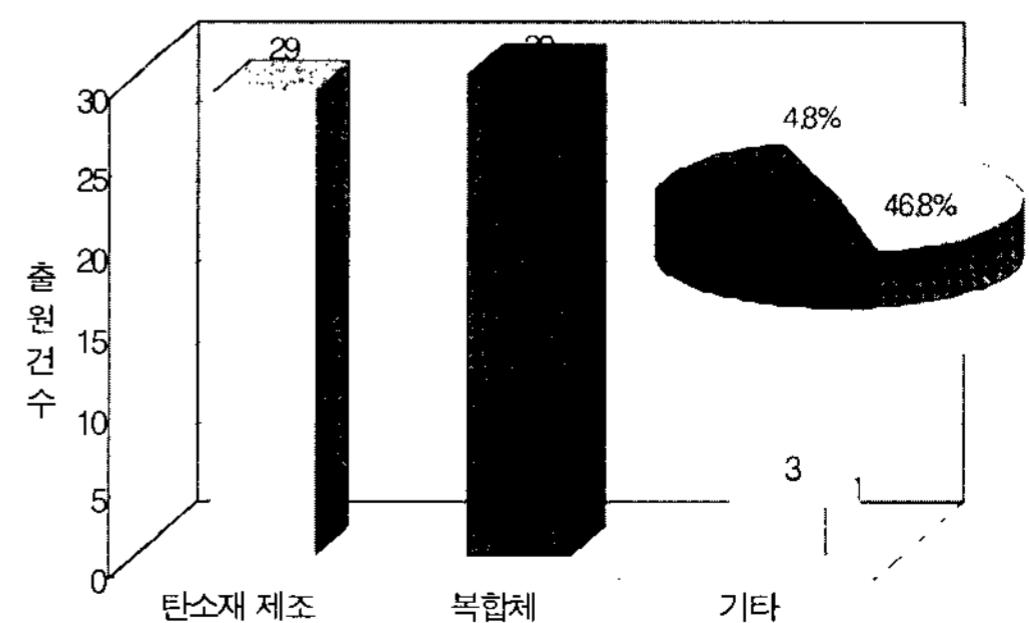
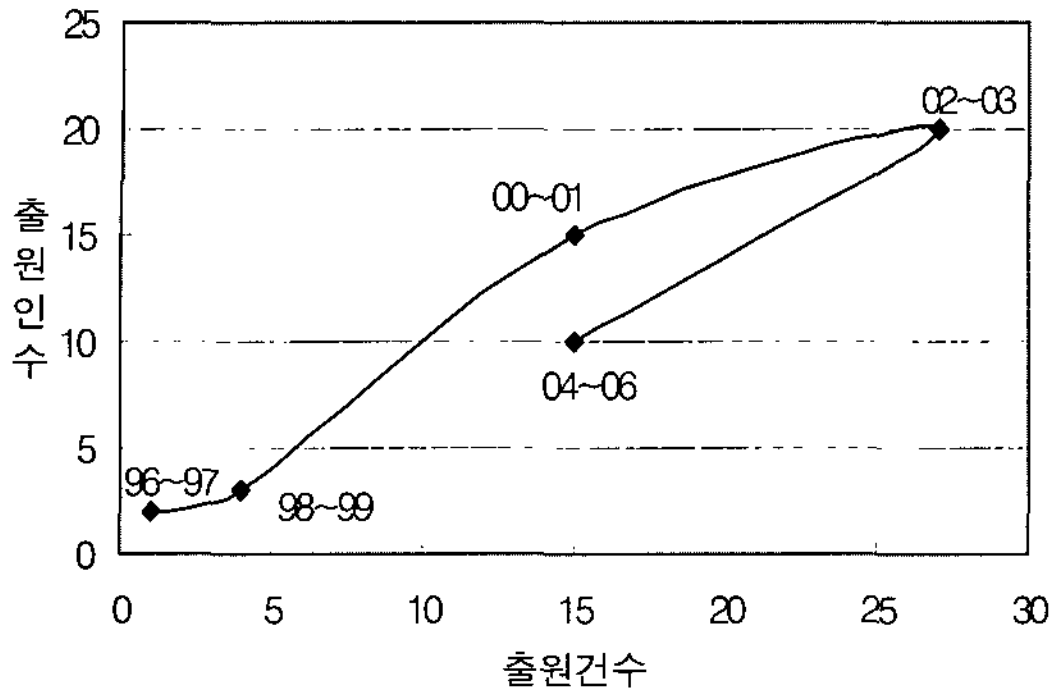


Fig. 16 The number of the applied patent according to each technology



- 성장기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 소폭 증가
- 발전기 : 특허출원건수 증가, 출원인수 증가
- 성숙기 : 출원건수 감소, 출원인수 증가
- 퇴조기 : 출원건수 및 출원인수 감소

Fig. 17 A position of technology by portfolio

출원한 4건 중 3건은 미국에 출원한 것이다. 2002년에 출원한 3건의 특허 중 2건은 금속 복합체에 대한 특허이고, 2003년에는 2건을 미국에 출원하였다. Toyota Motor는 2000년에 2건을, 2002년에 금속 복합체에 대해 3건, 탄소재 제조, 용기제작에 대해 각각 1건으로 총 7건의 특허를 출원하였다. Toshiba 사는 1998~1999년에 총 4건의 특허를, 한국의 넥센나노텍은 2002~2003년에 4건의 특허를, Ulvac Japan은 2000~2001년에 3건의 특허를 출원하였다.

이 외에도 Honda Motor, Nippon Mitsubishi Oil, Motorola, Ebara 가 각각 3건의 특허를 출원하였고, 한국과학기술연구원은 2건의 특허를 출원하였다.

### 5.3 그라파이트

1997년에 Matsushita Electric Ind Co Ltd와 Japan Science & Technology Corp의 공동으로 1건의 특허가 출원된 이후 2003년까지 증가추세를 보이다가 이후 급격한 감소 경향을 보인다. 이는 최근 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문이다.

Fig. 16의 기술별 특허출원 현황을 보면, 세라

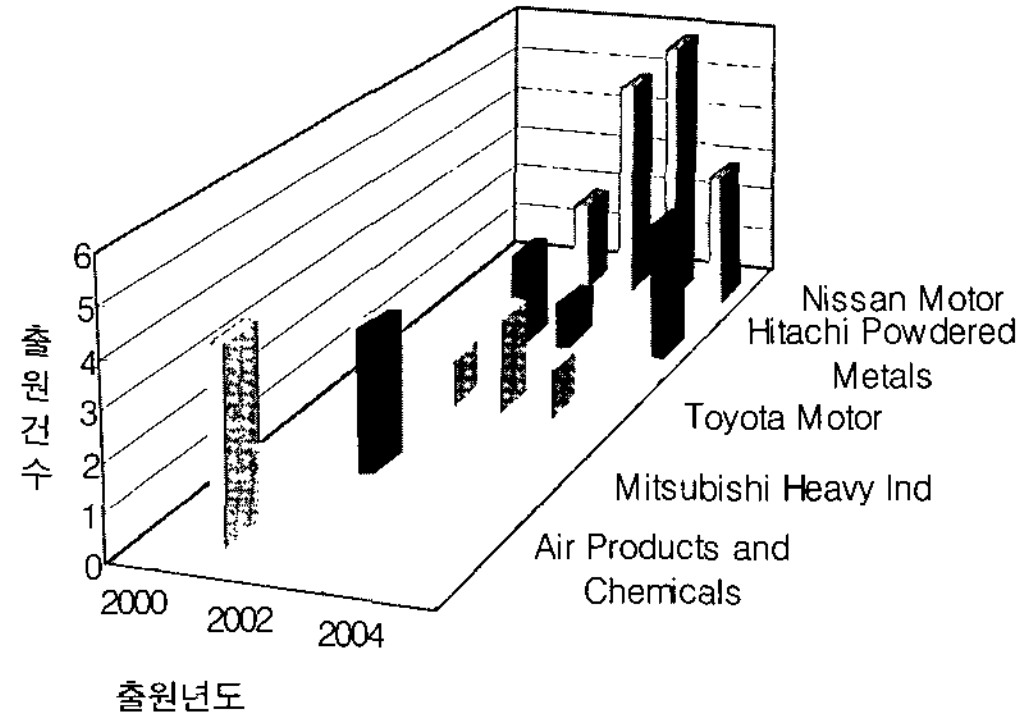


Fig. 18 The number of the applied patent by an main applicant in each year

믹, 금속, 유기화합물이 포함된 복합체에 대한 특허가 30건으로 48.4%의 점유율을 보였고, 탄소재 제조에 대한 특허가 비슷한 29건(46.8%)이 출원되었다. 기타로 재료의 수소화를 신속히 행하는 방법이나 수소 저장 장치 등에 대한 특허가 3건 출원되었다.

Fig. 17에서 포트폴리오로 본 그라파이트 수소 저장 기술은 최근 구간을 제외하면 성장기에 있는 것으로 보인다.

최근 구간은 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문에 실제로 2006년까지 출원된 모든 특허가 공개된 시점에서 수집하여 분석하면 특허 건수가 증가하여 경향은 이전 구간에 이어서 성장/발전기를 보일 것으로 예상된다.

Fig. 18의 주요출원인 특허출원 동향을 보면, Nissan Motor 사는 2002년 Hitachi Powdered Metals와 공동으로 "흑연계 수소 흡장 재료 및 그 제조 방법"이라는 제목으로 2건의 특허를 출원한 이후 2005년까지 Hitachi Powdered Metals와 다수의 특허를 공동으로 출원하면서 꾸준한 특허활동을 보였다.

Hitachi Powdered Metals은 Nissan Motor 사와 2002년에 2건, 2003년에 1건, 2005년에 3건의 모든 특허를 공동으로 출원하였다.

Toyota Motor는 2002년 금속 담지 탄소계 분말



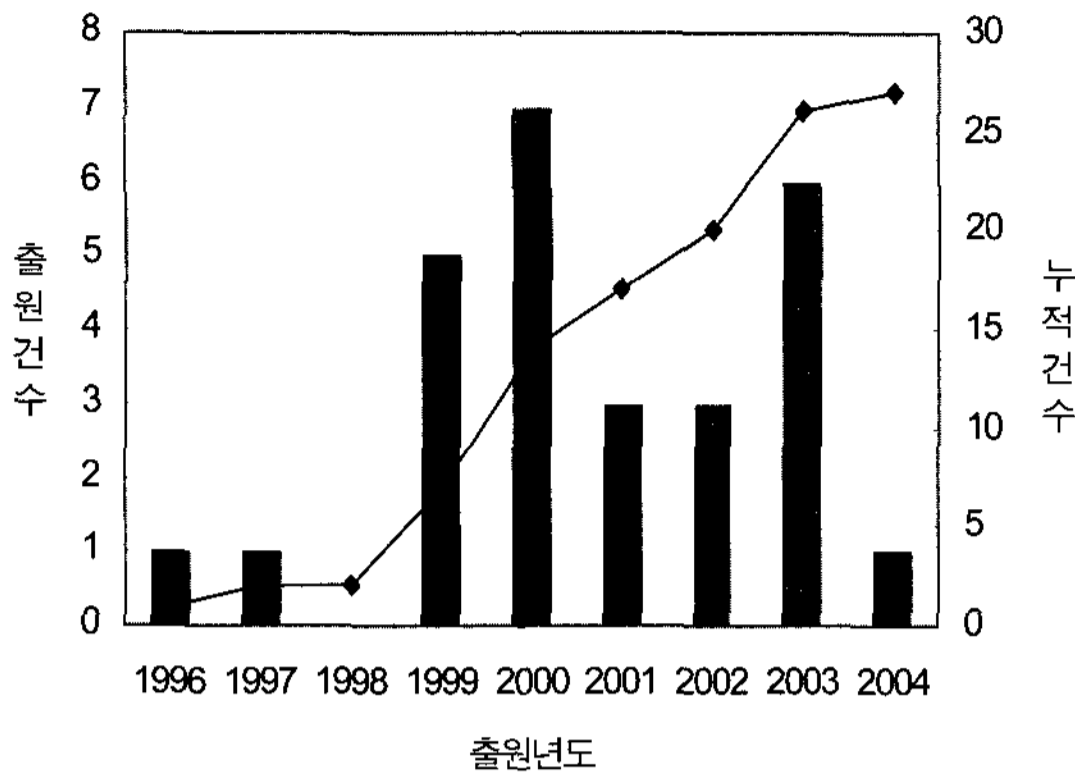


Fig. 19 The number of the applied patent in each year

을 압축하고 그 밀도를  $0.55 \text{ g/cm}^3$  이상으로 한 것을 특징으로 하는 탄소계 수소 흡장 재료에 대해 1건의 특허를 출원한 후 2003년~2004년 사이에 3건의 특허를 출원하였다.

미국의 Air Products and Chemicals은 2001년에 자국외에 유럽, 일본, 한국에 총 4건의 특허를, Mitsubishi Heavy Ind는 2002년에 3건의 특허를 출원하였다.

### 5.4 플러렌

Fig. 19의 플러렌의 특허출원 동향을 보면, 1996년에 Toyota Motor에서 금속 혹은 합금의 피막을 표면에 가지는 다공성 탄소재의 수소 저장 방법에 대한 특허를 1건 출원한 이후 적지만 2004년까지 꾸준히 특허가 출원되었다. 2000년에 가장 많은 7건의 특허가 출원되었는데 그 중 5건은 Sony 사에 의해 출원된 것이다.

총 27건의 특허가 출원되었고, 그 중 19건이 탄소재 제조에 관한 특허이고, 금속복합체에 대해 7건, 기타 수소 저장 장치에 대해 1건이 출원되었다. 주요 출원인으로는 Toyota Motor가 가장 많은 8건의 특허를 출원하였고 다음으로 Sony사에서 7건의 특허를 출원하였다. 이외에도 영국의 Kvaerner Technology Research에서 4건의 특허를, 키프로스의 Rosseter Holdings에서 2건의 특

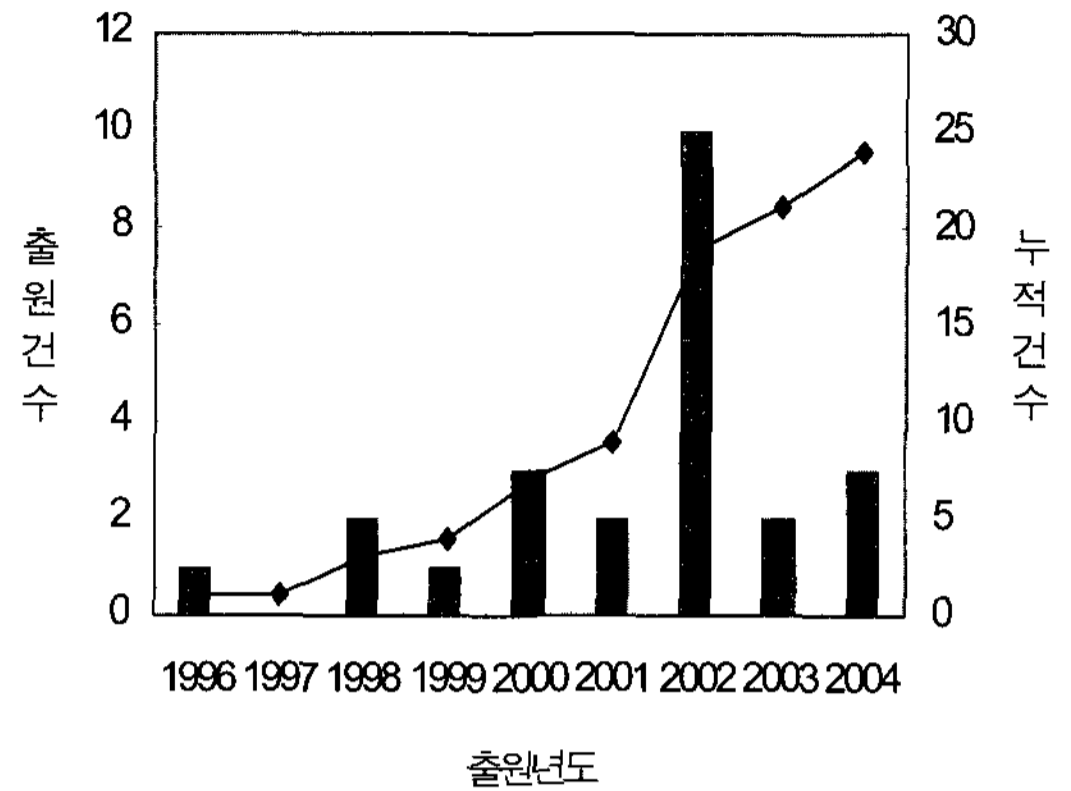


Fig. 20 The number of the applied patent in each year

허를 출원하였다.

### 5.5 활성탄

Fig. 20의 활성탄의 특허출원 동향을 보면, 1996년에 1건의 특허 출원 이후 2004년까지 꾸준히 1~3건의 특허를 출원하였다. 특별히 2002년에는 가장 많은 10건의 특허를 출원하였는데 그 중 Toyota Motor가 4건을, Toyota Central Res & Dev Lab에서 3건의 특허를 출원하였다.

총 24건의 특허 중 탄소재 제조에 대해 12건으로 50.0%의 점유율을 보이고, 금속 및 흑연 복합체에 대해 11건으로 45.8%의 점유율을 보였다. 주요 출원인으로는 일본의 Toyota Motor가 8건으로 가장 많은 특허를 출원하였고, 다음으로 Toyota Central Res & Dev Lab에서 5건을 출원하였다. 이외에도 Nippon Sanso에서 2건, Masuda Ikuro와 Kubo seiji의 공동 출원으로 2건의 특허를 출원하였다.

### 5.6 기술의 발전도

핵심특허들 중 연구되는 탄소재 종류를 살펴보면, 초기에는 카본나노파이버와 카본나노튜브에 대한 특허들이 출원되다가 1990년대 후반에서 2000년대에 들어서 초기에는 그라파이트, 플러렌, 활성탄, 카본나노콘, 석유코크스, 카본마이크로비

즈 등의 새로운 탄소재들이 등장하였다. 이후 카본 나노파이버와 카본나노튜브의 연구는 계속 되는 가운데 이와 같이 그래파이트의 연구도 꾸준히 지속되고 있는 것으로 보인다.

핵심특허들의 기술의 흐름을 살펴보면, 1998년 일본의 Toshiba 사에서 실온에서 기존보다 경량으로 다량의 수소를 흡장할 수 있고, 낮은 압력으로 유지할 수 있는 카본나노파이버를 제조하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 기존의 CVD법에 의해 제조된 탄소재의 결점을 보완하기 위해 질소를 이용한 BET법을 이용하여 제조한 것을 특징으로 한다.

이후 1999년에 Toshiba 사에서는 탄소계 수소 흡장재료의 실용상 체적 충전율을 높이기 위해 금속과 비금속 무기재료의 혼합체로 이루어진 다공 질체 구멍 내부에 탄소섬유가 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조에 대한 특허를 연이어 출원하였다. 전체의 수소 흡장량을 높여주는 수소흡장합금과 Fe, Ni, Co 등의 촉매와  $Al_2O_3$ , MgO,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  등의 산화물의 미립자를 혼합하여 다공질체를 만들고, 열 CVD법에 의해 탄소계 재료를 합성하였다. 같은 년도에 노르웨이의 Instisutt for Energiteknikk에서는 원뿔 각도가  $60^\circ$ 의 배수인 원뿔 형태의 터보스트래틱 미세 구조로 구성된 카본나노콘에 수소를 저장하는 방법에 대한 특허를 출원하였다.

2000년에 들어서 전기화학적인 방법에 의한 합성법이 주를 이루면서 한국의 남기석, 이영희, 박기수는 순수한 탄소나노튜브와 무전해 도금에 의해 구리를 주입한 탄소나노튜브, 그리고 합침법에 의해 리튬, 칼륨이 도핑된 탄소나노튜브에 전기화학적인 방법과 열적인 방법을 이용하여 수소를 저장하는 방법에 대한 특허를 출원하였고, 같은 해에 중국의 Institute of Metal Research of the Chinese Academy of Sciences은 전기방전법(Arc-discharge)에 의한 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs)의 합성 방법에 대한 특허를 출원하였고, 키프로스의 Rosseter Holdings Limited에서는 전기방전법을 이용하여 카본나노튜브 및 고폴러렌

을 제조하는 방법에 대한 특허를 출원하였다.

2001년에 들어서면서부터 핵심특허가 증가하기 시작하였는데, 한국과학기술원은 실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선 혹은 탄소나노튜브를 형성시켜서 제조된 수소흡착효과와 환원반응에 대한 활성도가 우수한 탄소 분자체에 관한 것으로서 주형으로 사용된 실리카 중형다공성 분자체의 기공내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소고분자의 전구체를 흡착, 건조 및 중합시키고 열처리 시킨 다음 중형다공성 분자체를 제거하여 제조된다.

이후 한국과학기술원은 2005년에 카본나노튜브를 상압플라스마로 에칭하여 수소 저장용량을 향상시키는 것을 특징으로 하는 특허를 출원하였다.

2001년 Sony 사는 아크 방전 및 아크 CVD 방법을 사용하여 코어-셸 형 카본 나노 파이버를 합성하는 방법에 대한 특허를, Nippon Telegr & Teleph Corp(NTT)는 Ti 또는 Mg와 층상 화합물인 육방정계 질화 붕소 또는 그래파이트를 복합화하고, 각 재료 조직을 미세화하여 금속-층상 화합물 복합체를 형성시키는 방법에 대한 특허와 0.3 nm 이상 1.5 nm 이하의 세공 직경,  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  이상  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  이하의 비 표면적, 0.01 ml/g 이상 0.3 ml/g 이하의 세공 용적을 갖는 것을 특징으로 하는 활성탄 재료의 제조 방법에 대한 특허를 출원하였다. 또, Toyota Central Res & Dev Lab Inc는 분쇄 공정으로 얻어진 그래파이트와 Ni, Cr, Mo, Co, Cu, Pd, Pt, Fe, Ru, Rh, Ir, W, Ti, Mn 및 Os으로 부터 선택된 적어도 1 종의 촉매를 혼합하여 제조된 수소 흡장재료에 대한 특허를 출원하였고, 미국의 Air Products and Chemicals은 탄소-금속 혼성 물질로부터 수소 기체를 가역적으로 흡착하는 방법에 대한 특허를 출원하였다.

2002년에 들어서 Futaba 사는 탄소를 포함하는 원료 가스를 사용한 촉매 CVD법에 의하여 카본나노파이버의 제조 방법에 있어서, 촉매는 Cr, Mn, Co, Ni 또는 이러한 산화물로서 이루어지는 무리로부터 선택되는 1개의 재료와 Zn, In, Sn, Sb 또는 이러한 산화물로서 이루어지는 무리로부터 선

택되는 1개 또는 복수의 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 기술에 대한 특허를 출원하였고, Mitsubishi Heavy Ind는 수소 가스 등의 흡장에 최적으로 실용화에 이바지할 수 있는 가스 흡착체를 제공하는 특허를 출원하였다. 또, Toyota Motor는 탄소 재료 표면에 Ag, Mo, Ru, Cu, Ni, Co으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 및 Pd을 포함하는 합금이 피복 되어 있는 것을 특징으로 하는 금속 피복 탄소 재료를 제조하는 특허를 출원하였으며, Hitachi Powdered Metals와 Nissan Motor가 공동으로 경량이고, 반복 사용할 수 있고, 또한 제작도 용이한 그라파이트 수소 흡장 재료 제조 방법에 대한 특허를 출원하였다.

Hitachi Powdered Metals와 Nissan Motor는 2005년에도 공동으로 그라파이트 복합체에 대한 특허를 2건 출원하였다. 2001년에 금속촉매와 그라파이트의 혼합에 의한 흡장체 제조기술에 대한 특허를 출원한 Toyota Central Res & Dev Lab Inc는 2002년에 연이어 비교적 염가로 경량이고, 단위 체적당의 수소 흡장량이 큰 수소 저장 재료 및 장치에 대한 특허를 출원하였다.

2003년 핵심특허 중 그라파이트에 관한 특허 비중이 높아진 가운데 Japan Science & Technology, Taiheiyo Cement와 Fujii Hironobu, Matsushita Electric Ind은 비교적 저가이면서 안정적이고, 낮은 수소 방출 온도와 흡착 특성이 기존보다 우수한 성질을 지닌 그라파이트 및 금속 복합체에 대한 특허가 출원되었고, 한국기술에너지원은 상기와 같은 목적의 카본나노파이버 제조에 대한 특허를, Honda Motor는 금속초미립자를 수용한 다공질체(제올라이트)의 표면에 귀금속, 탄소 또는 고분자를 피복하여 수소흡장 능력을 향상시키는 기술에 대한 특허를 출원하였다.

2004년에는 한국화학연구원에서 수소저장용 고기공도 활성탄을 제조하는 기술에 대해, 일본의 Osaka Gas 에서는 기존의 형태를 벗어나 중공 타원 구상의 형상을 가지는 무정형의 카본나노 캡슐을 제조하는 기술에 대한 특허를 출원하였다.

2005년에 앞에서 언급했던 것과 같이 한국과학

기술원은 2001년에 이어 카본나노튜브를 제조하는 기술에 대한 특허를 출원하였고, Hitachi Powdered Metals와 Nissan Motor도 2002년에 이어 제조방법이 더 용이하고 수소흡장능이 우수한 그라파이트 복합체에 대한 특허를 출원하였다. 일본의 Bridgestone은 열 CVD법 및 플라즈마 CVD법의 합성법을 이용한 카본나노튜브-탄소섬유 복합체를 제조하는 방법에 대한 특허를 출원하였고, 미국의 Shiflett, Mark Brandon 외 3명의 발명자는 탄소 물질을 수소분위기에서 900°C 이상으로 열분해하여 제조한 것을 특징으로 하는 탄소나노재에 대한 특허를 출원하였다.

## 6. 결론 및 향후전망

탄소재료는 단일 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하며, 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체친화성 등 우수한 특성을 가진 우수한 재료이며, 경량이고 자원량이 풍부한 장점이 있다.

탄소재료는 가볍고 안정성이 우수하여, 미국의 에너지성(DOE, Department of Energy)의 목표인 6.5 wt%, 62 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>의 수소저장량을 만족하는 많은 연구결과들이 보고된 바 있으나, 재현성 및 신뢰성이 부족하다.

탄소재 수소 저장 기술에 대한 전체 특허동향을 보면, 1999년부터 활발한 특허활동을 보이면서 2002년에 가장 많은 특허를 출원한 이후 서서히 감소하는 경향을 보이지만 이것은 최근에 공개되지 않은 특허가 존재하기 때문이다. 국가별로는 일본출원인이 압도적으로 많은 특허를 출원하였고, 다음으로 한국출원인, 미국출원인 순으로 특허를 많이 출원하였다. 주요 출원인 중 대부분은 일본국적의 출원인 이었으며, 각 기술별로 조금씩 다르지만 전체로 봤을 때, 주요 출원인으로는 Sony, Nissan Motor, Toyota Motor, Toyota Res & Dev, 한국과학기술원 등이 있었다. 탄소재 중에서는 카본 나노튜브에 대해 가장 많은 특허가 출원되었고, 다음으로 카본 나노파이버, 그라파이트,

특허분석에 의한 탄소 나노재 수소저장 기술 동향

1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
<p>JP2000-103612 Toshiba 카본나노파이버</p> <p>질소를 이용한 BET법이용,제조</p>	<p>JP2000-281303 Toshiba 카본나노튜브/카본나노파이버</p> <p>금속/비금속재료의 혼합체로 이루어진 다공질체 구멍내부에 탄소 섬유 충전</p>	<p>KR2001-0091479 남기석 이영희 박기수 카본나노튜브</p> <p>전기화학적인 방법과 열적인 방법을 이용</p>	<p>KR0420787 한국과학기술원 카본나노튜브</p> <p>실리카 계열의 중형다공성 분자체의 기공 내부에 균일한 직경의 탄소 나노선/탄소나노튜브를 형성시켜 제조</p>	<p>JP2003-213530 Futaba 카본나노파이버</p> <p>축매 CVD법</p>	<p>KR2005-0009006 KIER 카본나노파이버/카본나노튜브</p> <p>금속축매생성단계, CVD법 합성단계</p>	<p>KR0599254 한국화학연구원 활성탄</p> <p>견과각을 원료로 하여 고기공도 활성탄 제조</p>	<p>KR2006-0112519 한국과학기술원 카본나노튜브</p> <p>카본나노튜브를 상압플라스마로 에칭-수소저장용량 향상</p>
	<p>EP1051350 Institut for energiteknikk 카본나노콘</p> <p>원뿔 각도가 60° 배수인 원뿔형태의 터보스트래틱 미세구조로 구성</p>	<p>EP1061044 IMR 카본나노튜브</p> <p>전기방전법 이용</p>	<p>JP2003-054901 Sony 카본나노파이버</p> <p>아크 방전 및 아크 CVD 방법을 사용</p>	<p>JP2003-225561 Mitsubishi Heavy Ind 카본나노튜브/카본나노파이버</p> <p>금속표면에 탄소 재 층을 가지는 가스 흡착체제공</p>	<p>JP2004-261632 Japan Science &amp; Technology 그라파이트</p> <p>금속원소 포함하는 비정질탄소, PVD법 이용</p>	<p>JP2005-219998 Osaka Gas 무정형의 카본나노캡슐</p> <p>외경이 10~300nm 길이가 30~500nm</p>	<p>JP2006-342011 Bridgestone 카본나노튜브-탄소 섬유 복합체</p> <p>열CVD법 및 플라즈마CVD법</p>
		<p>EP1165436 Rosseter Holdings 카본나노튜브 플러렌</p> <p>전기방전법 이용</p>	<p>JP2003-138333 NTT 그라파이트</p> <p>Ti와 층상 화합물인 육방정제 질화 붕소 또는 그라파이트 복합화</p>	<p>JP2004-026604 Toyota Motor 카본나노튜브/카본나노파이버활성탄/플러렌</p> <p>금속 피복 탄소 재료</p>	<p>JP2004-290810 Taiheiyo Cement  Fujii Hironobu 그라파이트</p> <p>미세화한 그라파이트에 금속담지</p>		<p>US20050252373 (발)Shiflett, Mark Brandon 외 3인</p> <p>탄소나노재 수소분위기에서 900°C 이상으로 열분해</p>
			<p>JP2003-171111 NTT 활성탄</p> <p>0.3nm 이상 1.5nm 이하의 세공 직경</p>	<p>JP2003-321216 Hitachi Powdered Metals Nissan Motor 그라파이트</p> <p>경량, 반복사용, 제작용이</p>	<p>JP2005-067977 Matsushita Electric Ind 그라파이트</p> <p>시트화(시트내에공간존재)</p>		<p>JP2006-320853 Hitachi Powdered Metals Nissan Motor 그라파이트</p> <p>층간에 -OH, C=O 관능기를 가지는 것 이용, 유기금속 반응제 이용</p>
		<p>JP2003-165701 Toyota Central R&amp;D Lab 그라파이트</p> <p>금속축매와 그라파이트 혼합</p>	<p>JP2003-172499 Toyota Central R&amp;D Lab 활성탄</p> <p>염가, 경량, 단위체적당 큰 흡장량</p>	<p>JP2004-275951 Honda Motor 활성탄</p> <p>금속초미립자 이용</p>			<p>JP2006-043693 Hitachi Powdered Metals Nissan Motor 그라파이트</p> <p>층간에 유기화합물 삽입-환원처리-일부분 제거</p>
			<p>US6596055 Air Products and Chemicals 그라파이트</p> <p>탄소-금속 혼성 물질로부터 수소 기체를 가역적으로 흡착하는 방법</p>	<p>JP2003-225563 Toyota Central R&amp;D Lab 석유코크스/카본 마이크로비즈</p> <p>염가, 경량, 단위체적당 큰 흡장량</p>			

Fig. 21 Technical flow-sheet of the core patent according to the key technology

플러렌, 활성탄, 카본나노콘 순으로 특허가 많이 출원되었다.

핵심특허들을 보면 초기에 카본 나노튜브나 카본 나노파이버에 대한 특허가 많이 출원되다가 이후 그래파이트, 활성탄, 플러렌 등의 새로운 탄소재에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는 것으로 보인다. 카본 나노튜브나 카본나노파이버에 대한 특허가 꾸준히 출원되고 있는 가운데 최근에는 그래파이트에 대한 특허도 꾸준히 출원되고 있는 추세이다. 기술적으로는 좀 더 우수한 수소흡장능을 갖기 위한 경량이면서 고표면적, 고기공도를 갖는 탄소재 제조 방법, 안정적이면서 저비용으로 용이하게 제조할 수 있는 방법 등을 모색하면서 새로운 구조의 탄소재 및 기존의 제조 방법을 벗어난 신기술이 등장하고 있다<sup>9-11)</sup>.

## 후 기

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

## 참 고 문 헌

- 1) 박수진, "탄소재료", 대영사, 2006.
- 2) 김종원 외, "수소에너지", 아진, 2006.
- 3) B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, "A Study on Pore-opening Behaviors of Graphite Nanofibers by a Chemical Activation Process", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 306, No. 1, 2007, p. 454.
- 4) B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, "Influence of Surface Treatments on Micropore Structures and Hydrogen Adsorption Behavior of Nanoporous Carbons", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 311, No. 2, 2007, p. 619.
- 5) B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, "Preparation of Platinum-decorated Porous Graphite Nanofibers, and Their Hydrogen Storage Behaviors", *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 318, No. 2, 2008, p. 530.
- 6) S. J. Park, M. J. Cho, Y. S. Lee, and B. J. Kim, "Influence of Copper Electroplating on High Pressure Hydrogen Storage Behaviors of Activated Carbon Fibers", *Int J Hydrogen Energy*, in press.
- 7) 안계혁, "탄소재료를 이용한 에너지 저장 기술", *물리학과첨단기술*, Vol. 12, No. 3, 2003, p. 25.
- 8) 김종원, 심규성, 황준연, 최정운, "나노구조 탄소재료의 수소저장에 관한 고찰", *수소에너지*, Vol. 12, No. 2, 2001, p. 103.
- 9) S. J. Park, B. J. Kim, and Y. S. Lee, "Patent Trends of Carbonaceous Materials for Hydrogen Storage: Quantitative Analysis", *Carbon Lett.*, Vol. 8, No. 2, 2007, p. 225.
- 10) S. J. Park, B. J. Kim, and Y. S. Lee, "Patent Trends of Carbonaceous Materials and Their Composites for Hydrogen Storage: Qualitative Analysis", *Carbon Lett.*, in press.
- 11) S. J. Park, B. J. Kim and Y. S. Lee, "Patent Trends of Carbonaceous Materials for Hydrogen Storage: Major Applicants & Technology Flow-chart", *Carbon Lett.*, in press.