

수소제조 기술특성 및 특허분석에 의한 기술동향

최재호*, 이영우*[†], 강경석**, 최상진***, 김종욱***

*충남대학교, **(주)시온텍, ***한국에너지기술연구원

Technology Characteristics of Hydrogen Production and Its Technology Trend by the Patent Analysis

Jae Ho Choi*, Young Woo Rhee*[†], Kyung-Seok Kang**, Sang Jin Choi***, Jong-Wook Kim***

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National 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

Hydrogen is clean and renewable and is recognized as a very promising energy to solve both depletion of petroleum resource and environmental problems caused by use of fossil fuels. Extensive researches have been performed worldwide on the production technologies of hydrogen. In this paper, characteristics of hydrogen production technologies were analyzed from the literature survey. Also, the technology trend of hydrogen production was scrutinized based on patent analysis. In patent analysis the search range was limited to the open patents issued from 1996 to 2005. Patents were gathered by using the key-words searching method and filtered by desirable filtering criteria. The technology trend of hydrogen production was discussed by classifying each patent based on the publishing year, country, and company, and the type of production technology.

KEY WORDS : hydrogen production(수소제조), patent analysis(특허분석), technology trend(기술 동향)

1. 서 론

석유과동을 겪은 지난 1970년대 이후 수소경제 사회에 대한 논의는 계속 진행되어 왔지만 수소제조 및 이용 기술은 먼 장래의 일이라고 생각해왔

다. 그러나 2000년대에 들어서면서 화석연료 고갈과 지구환경 문제가 심각한 문제로 대두됨에 따라 최근 미국에서 수소 경제 진입을 위한 국가 비전을 공포 하였으며¹⁾, 세계 각국들도 앞 다투어 수소 관련 기술개발프로그램을 추진하기 시작하면서 수소경제로의 진입이 가시화되고 있다. 수소는 우리

[†]Corresponding author : ywrhee@cnu.ac.kr

주변에 있는 물과 모든 연료, 재료에 존재하고 있으며 공해문제가 없는 청정에너지이다. 그러나 이러한 수소를 제조하기 위해서는 여러 가지 방법을 이용하여 수소분자의 형태로 분리해야만 한다. 이러한 수소제조 과정을 거친 후 수송 및 저장문제를 해결하여 수소 사회로 진입할 수 있다²⁾.

따라서 문헌에 보고된 자료를 분석하여 수소제조기술의 특성과 동향을 파악한다면 수소 사회의 조기진입을 위한 올바른 연구방향을 결정하는데 일조를 할 수 있을 것으로 판단된다. 이에 본 논문에서는 여러 가지 수소제조 기술의 특성을 조사 분석하고, 제조기술에 따른 특허분석을 통하여 제조기술의 동향을 평가하였다.

2. 수소제조기술의 분류

수소제조법의 분류는 원료, 공정, 제조 장소 등 여러 관점에서 분류 가능하다. Table 1에 수소제조 원료로서 화석연료를 사용하는 방법과 그렇지 않은 방법으로 구별하여 정리하였다. 이는 기술적 측면이나 실용화 정도에 크게 차이가 있고, 에너지환경 문제의 해결을 고려할 경우 이 방법으로 나누는 것이 적당하기 때문이다³⁾. 화석연료를 이용하여 수소를 제조하는 공정은 수증기 개질, 이산화탄소 개질, 부분 산화법, 자열 개질, 직접분해법 등이 있다. 그리고 물을 이용하여 수소를 제조하는 전기분해, 열화학, 광화학적 방법이 있고 생물을 이용하여 제조하는 생물학적 제조 방법이 있다. 이와 같은 여러 가지 수소제조 방법에 대해 다음에 간단히 기술하였다.

2.1 화석연료 개질 기술

세계적으로 수소는 약 97%가 천연가스나 나프타 등의 화석연료로부터 제조되고 있다. 화석연료에 따라서 수소제조방법이 달라질 수 있는데, 석탄 및 경유는 부분산화법, 나프타는 수증기 개질, 천연가스의 경우 수증기 개질, 부분산화자열 개질법이 이용될 수 있다³⁾. 천연가스를 이용한 수소 제조법은 CO₂ 분리와 처리 및 저장을 고려하지 않은

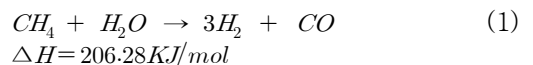
Table 1 Classification of hydrogen production technology

	방법	원료	에너지원
화석연료 이용	수증기 개질	천연가스, LPG, 나프타	열
	이산화탄소 개질	천연가스	열
	부분산화	중질유, 석탄	열
	자열개질	천연가스, LPG, 나프타	열
	직접분해	천연가스	열
비 화석연료 이용	전기분해	물	전력 (수력, 원자력)
	열화학 분해	물	원자력, 태양열
	생물학적 분해	바이오매스	열, 미생물
	광화학적 분해	물	태양광

현재의 경제성 평가에서는 수증기 개질 공정이 세계적으로 가장 경제적인 대용량 수소제조 공정이며 상업화되어 있다⁴⁾.

2.1.1 수증기 촉매 개질 공정 (Steam Methane Reforming : SMR)

SMR 공정은 Ni계 촉매상에서 식(1)과 같이 메탄에 수증기를 가하여 분해반응을 일으키는 공정이다. 생성기체 중에 CO₂의 생성비가 낮고 일정량의 탄화수소로부터 더 많은 양의 수소를 얻을 수 있다는 장점이 있지만 공정온도가 750℃ 전후로 높아 에너지 소비가 많다는 단점을 가지고 있다. 대표적인 SMR공정을 Fig. 1에 나타내었다.



2.1.2 이산화탄소 개질공정 (Carbon Dioxide Reforming : CRD)

메탄의 이산화탄소 개질반응은 식(2)와 같은 공

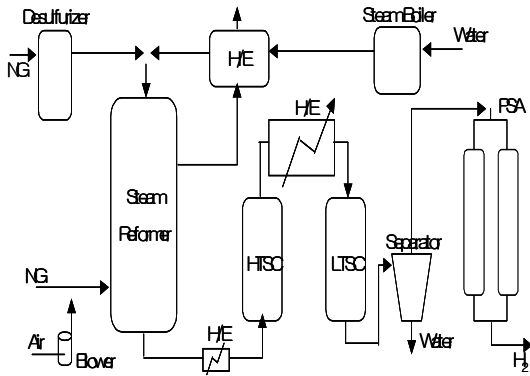
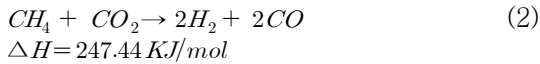


Fig. 1 Simplified process flow diagram for SMR

정을 거친다.



메탄의 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비해 보다 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 CO 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있으며, 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송시스템(Chemical Energy Transmission System) 등에 응용 가능성이 있다는 장점이 있다. CRD 반응은 8족 전이금속을 촉매하에서 높은 활성이 나타난다. 촉매는 크게 Ni계와 Rh, Ru, Rt 등의 귀금속 담지 촉매계로 분류되며 금속 표면상에서 반응이 진행된다^{5,6)}. 그러나 CO함량비가 높은 생성물이 얻어지고 탄소 침적도 SMR 공정보다 심하다.

2.1.3 부분산화 공정 (Partial Oxidation : POX)

메탄의 부분산화공정은 식(3)과 같이 메탄을 일부 산화시켜 합성가스를 제조하는 방법이다. 에너지 비용을 현격히 줄일 수 있는 발열반응이고, CO:H₂의 몰비가 1:2로써 메탄을 합성이나 Fischer-Tropsch공정에 바로 이용할 수 있는 장점이 있다. 부분산화 공정은 무촉매 부분산화공정과 촉매 부분산화공정으로 나눌 수 있다. 무촉매 부분산화공정은 모든 종류의 탄화수소를 원료로 사용할 수

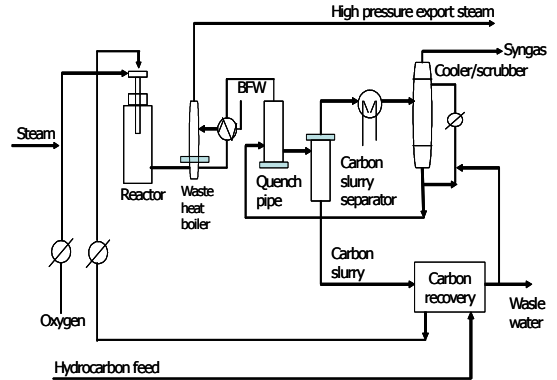
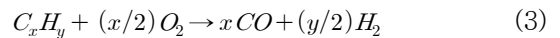


Fig. 2 Process flow diagram for POX

있으며 30~100 atm에서 산소를 산화제로 하여 1,300°C이상의 고온에서 반응이 진행된다. 촉매 부분산화공정에 사용되는 촉매는 Ni와 Co, 귀금속 계열(Pd, Ir, Ru, Rh, Pt), perovskite계열(GdCoO₃, LaNiO₃)촉매가 있다⁴⁾.



황이 많이 들어있는 탄화수소를 원료로 사용할 경우 황이 H₂S와 COS의 형태로 배출되기 때문에 탈황시설과 산소 분리 설비에 비용이 많이 든다는 단점이 있지만 부분산화 공정만을 볼 때 SMR공정에 비하여 에너지 효율이 높고 반응속도가 매우 빠른 장점을 가지고 있다. 그러나 반응자체가 매우 폭발적으로 일어나므로 반응의 조절이 용이하지 않다.

2.1.4 자열개질 반응기 (Autothermal Reforming : ART)

자열개질 반응은 무촉매 부분산화공정과 SMR 반응을 결합한 형태이다. 반응압력 275~1,000 psi와 1,200~1,250°C의 온도에서 산소와 무촉매 발열 반응이 이루어지는 영역 아래 Ni촉매 층을 설치하여 흡열반응인 SMR반응이 이루어지도록 한 구조이다⁴⁾. 현재까지 SMR반응에 가장 널리 사용되고 있는 Ni계 촉매는 이미 상용화되어 있다. 지방족 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 자열 개질반응에

사용될 수 있으나 탄소생성과 황에 의한 피독 현상의 문제점으로 인하여 사용에 제한을 받고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 금속을 포함하는 자열 개질반응 촉매의 개질에 대한 많은 연구가 진행 중에 있다⁷⁾.

2.1.5 직접분해(Direct Cracking)

천연가스의 열분해는 고무, 타이어의 가열 수리, 안료, 인쇄법에서 잉크로 사용하는 carbon black을 생산하기 위해 오랜 세월동안 이루어져 왔다. 직접 분해 제조법의 주 반응식은 다음과 같다.



즉 수소제조를 위하여 일반적인 단위공정이나 이차적인 공정이 필요 없으며 carbon black이 동시에 생산되는 공정으로서 주로 carbon black 제조를 위해 주로 사용되고 있다^{3,8)}.

2.1.6 석탄의 가스화

석탄은 매우 복잡한 물질로 같은 등급의 석탄일 지라도 생산지, 전처리과정 등에 따라 가스화 반응 및 반응 메커니즘이 다르다. 일반적으로 석탄 가스화 반응은 열에 의해 휘발분이 증발되는 탈휘발화, 석탄의 연소과정, 가스화 반응을 통하여 석탄의 기

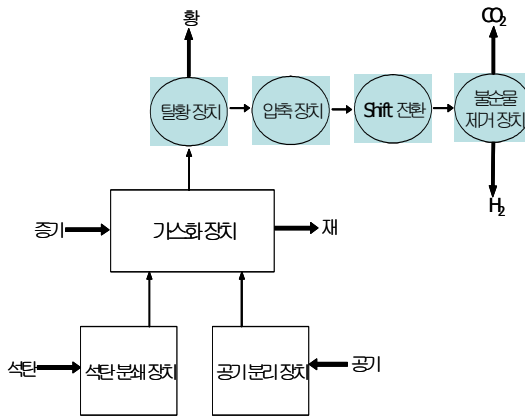


Fig. 3 Schematic diagram of production by coal gasification

저 탄소가 물 등과 반응하여 수소, 메탄, 일산화탄소 등을 형성하게 된다⁹⁾. Fig. 3은 단순화한 석탄 가스화 반응의 공정도이다¹⁰⁾.

2.2 생물학적 제조기술

생물학적 제조기술은 자연계에 존재하는 수소 생산력이 우수한 미생물을 이용하는 기술이다. 미생물이 태양에너지를 받아 미생물 고유의 광합성 작용에 의해 물을 분해하고 공기 중의 CO₂를 고정화하는 과정에 균체가 성장하며, 이로부터 수소를 발생하는 현상으로 마치 식물체가 태양에너지를 이용하여 잎과 꽃을 피우고 열매를 맺는 것과 유사하다. algae, cyanobacteria, purple, non-sulfur bacteria와 같은 자연계 미생물은 각각 녹색과 붉은색을 띠는 미생물로 태양에너지 중 일정한 파장의 빛을 흡수하여 물과 유기물로부터 수소를 발생시킨다. Fig. 4는 대표적인 광합성 미생물의 수소 발생 mechanism을 도식화 한 것으로 미생물의 종류에 따라 약간의 차이는 있다. 이와 같은 미생물에 의한 수소생산 과정은 수소발생과 동시에 산소 발생, 이산화탄소 흡수 등 환경에 이로운 방향으로 진행된다. 또한 미생물 자체가 갖는 생물 산업성도 높아서 비타민, 천연색소, 피부암 치료제 등의 고부가가치 물질의 생산도 활성화시킬 수 있는 이점

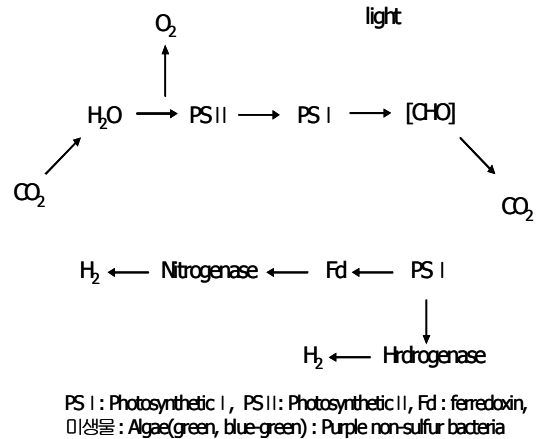


Fig. 4 Mechanism of hydrogen production by biological water splitting

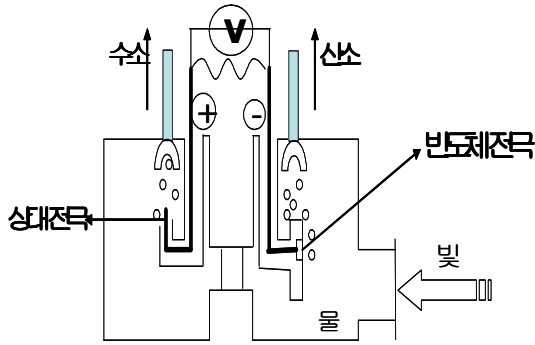


Fig. 5 Schematic diagram of photocatalytic water splitting for hydrogen production

이 있다¹¹⁾.

수소 생산 광합성 미생물은 세균(bacteria)과 조류(algae)로 구분되고 조류는 다시 녹조류(green algae)와 남조류(cyanobacteria)로, 세균은 광합성 세균(photosynthetic bacteria)과 혐기성 세균(non-photosynthetic anaerobic bacteria)으로 나누어진다¹²⁾. 광합성 세균은 빛 에너지를 필요로 하는 반면, 혐기성 세균은 빛 에너지와 상관없이 발효에 의해 성장 및 수소 생산이 일어난다. 이런 생물학적 수소제조 메커니즘은 필요한 양성자(H⁺)가 물 또는 유기물질에서 공급되는가에 따라서 달라진다³⁾. 특히 유기물로부터의 수소생산 기술은 우리나라 같이 폐자원이 풍부한 나라에서 많이 연구되어지고 있다. 혐기 조건에서 유기물로부터 수소를 생산하는 non-photosynthetic 미생물의 대표적인 세균은 Clostridium 속으로 수소와 동시에 각종 유기산을 생산하며 수소로 전환시키는 다양한 기질 이용성을 갖고 있어서, 전분계 탄수화물 및 xylan, pectin, mannitol 등을 분해한다^{13,14)}.

2.3 물 분해 수소제조 방법

물은 지구상에 풍부하게 존재하는 수소의 원료이다. 물에서 수소를 제조하는 여러 가지 방법이 개발되었으며 크게 광화학적 방법, 전기분해법, 열화학적 방법으로 구분할 수 있다.

2.3.1 광화학적 제조기술

Table 2 물의 전기분해법의 특징

	Alkaline	SPE	HTW
전해질	20 ~ 30% KOH 수용액	이온교환막	고체 이온 전도성 세라믹
전도 이온	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
온도(℃)	20 ~ 100	~ 150	800 ~ 1000
특징	사용, 대용량화	높은 전류밀도 소형화	높은 효율

앞서 언급한 화석연료를 이용한 수소제조 방법들은 화석연료를 변환하거나 화석연료를 연소시키며 생산된 전기를 사용하거나 고온의 열원을 필요로 하는 등의 문제점을 가지고 있다. 그러나 광화학적 제조기술은 광촉매와 빛을 이용하여 수소를 제조하기 때문에 앞서의 방법들에 비해 많은 이점이 있다. 물을 광분해하여 수소를 제조하는 방법에는 광전기화학적 방법(Photoelectrochemical process)과 광촉매(Photocatalyst)를 이용한 방법이 있다. 광촉매를 이용한 방법은 반도체물질을 입자형태로 제조한 광촉매를 물에 분산시켜 광을 조사하여 물을 분해시키는 방법으로 개발 초기엔 주로 광촉매로 TiO₂를 사용한 연구가 많았으나 TiO₂의 물분해 광효율이 낮아 현재는 오염물 분해 광촉매로 많이 이용되고 있다. Fig. 5에 반도체 전극을 이용한 물분해 수소제조 시스템을 나타내었다^{15,16)}.

2.3.2 전기분해 제조기술

수소를 제조하는데 있어서 환경 친화적인 신재생 에너지원과의 관계를 고려할 때 수전해 기술이 가장 효율적이고 실용적인 방법이라 할 수 있다. 수전해기술은 크게 알칼리(Alkaline) 수전해, 고체 고분자전해질(Solid Polymer Electrolyte : SPE) 수전해, 고온수증기분해(High Temperature Electrolysis : HTE)기술 등으로 분류되고 Table 2와 같은 특징을 가지고 있다.

① 고온 수증기(HTE)에 의한 수소제조

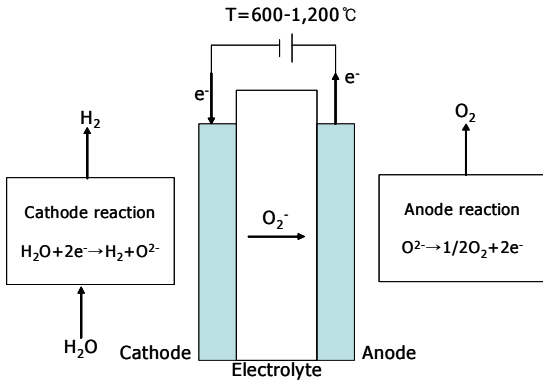


Fig. 6 Schematic illustration of HTE cell with solid oxide electrolyte and oxygen anode

Fig. 6은 고온 수전해에 있어서 고체산화물 전해질을 포함한 단위 셀의 중요한 구성요소와 그 반응을 도식적으로 보여주고 있다. 고온에서 물을 전기분해하면 순수한 수소와 산소를 얻을 수 있다. 이때 전극 반응은 음극에서는 물로부터 수소가 양극에서는 산소가 발생하게 된다.

이와 같이 고온 수 전해에 대한 기본적인 개발은 물 분해 반응에 기초하고 있다¹⁷⁾. 전해액으로 고온 수증기를 사용하고, 전해질로는 산소 이온전도성을 갖는 안정화 지르코니아 등을 이용하며, 양극으로는 perovskite타입의 산화물, 음극으로는 Ni과 세라믹의 혼합소결체 등이 사용된다. 단위 셀에 전기를 가해주면, 고온 수증기는 음극에서 분해되어 수소를 발생하고, 분해된 산소이온은 전해질을 통과하여 양극으로 이동하고 양극에서 산소가 생성된다¹⁸⁾.

② 고체고분자전해질(SPE)을 이용한 수소 제조 기술

SPE를 이용한 수소제조 기술에서는 전해액으로 순수 물이 사용되고, 전해질로는 수소이온만을 선택적으로 통과시키는 고분자 계열 이온교환막이 이용되며, 2개의 전극 재료로는 주로 백금계열 귀금속이 사용된다. 단위 셀에 전기를 가해주면 전극 반응에 의해 양극에서 물이 H⁺ 이온과 O₂로 분해되

고, H⁺ 이온이 이온교환막을 선택적으로 투과하여 음극에서 수소분자가 되어 나오고, 양극에서 산소가 발생한다. 비부식성 전해액의 사용과 디자인이 간단하여 소형화가 가능하고 낮은 전력소비, 높은 총에너지 효율, 수소와 산소극 사이에 압력차를 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 단점으로는 이온교환막과 귀금속 촉매의 가격이 비싸고, 고순도의 물을 필요로 한다는 점을 들 수 있다. SPE 수전해 셀은 크게 전극, SPE, 그리고 집전체 등으로 구성 되어 있으며, 이러한 구성 요소들의 성능이 SPE 수전해 셀의 성능에 결정적인 역할을 한다^{18,19)}.

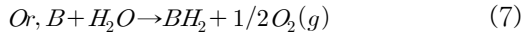
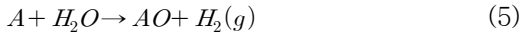
③알칼리(alkaline)수전해 기술

알칼리 수전해기술의 경우, 대표적인 전해액으로 20~30%의 KOH용액이 사용되고, 전해질로는 이온(OH⁻)만 통과시키는 다공성질의 석면 또는 테론 등이 이용되며, 2개의 전극재료로는 Ni도금 탄소강 등이 사용된다. 단위 셀에 전기를 가해주면 음극에서 물이 분해되어 수소가 발생하고, 분해된 OH⁻는 전해질을 통과하여 양극으로 이동하고, 양극에서 산소와 물이 생성된다. 장점으로는 실증된 기술이라는 점을 들 수 있고, 단점으로는 전류밀도가 낮아 효율이 낮고, KOH와 같은 부식성 전해액을 사용한다는 점을 들 수 있다¹⁹⁾.

2.3.3 열화학적 수소제조 기술

직접 열분해법은 물을 3300 K 이상 가열하여 직접 수소와 산소로 해리하는 방법으로 고온의 열원과 고온의 상태에서 수소를 분해하는 것이 문제점이었다. 따라서 물 분해를 단계적 반응으로 나누어 비교적 낮은 온도(1300 K이하)의 화학반응들로 구성하여 전체적으로는 물을 분해하는 폐사이클(Closed cycle)이 되도록 할 수 있는데, 이것이 열화학적 방법에 의한 수소제조 방법이다. 열원으로는 태양열, 핵반응로, 제철소 용광로들이 제안되고 있고 1967년 이래에 200여개가 넘는 많은 사이클이 제안되어 있다. 열화학적 원리는 가장 간단한 2단계 화학반응으로 물을 분해하는 경우 사이클 물

질을 A와 B라 하면 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다²⁰⁾.



이러한 열역학 사이클에 관여하는 물질로는 산화물이나 금속산화물, 유황화합물, 염화물, 불화물, 요오드화물 등이 있다²¹⁾.

3. 수소제조기술 특허 분석

3.1 특허분석 기준

1996년부터 2006년까지의 기간에 등록 또는 공개된 특허 1,064건을 특허분석 대상으로 하였다. Table 1의 기술 분류별로 보면 화석연료 수증기개질기술 582건, 광화학적 제조기술 120건, 생물학적 제조기술 110건, 전기분해 제조기술 140건, 열화학적 제조기술 112건이다. 분석대상 특허를 국가별로 보면 한국이 83건, 일본 524건, 미국 309건, 유럽 117건, 기타 31건이다. 특허출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상 2005년도부터 미공개특허가 존재하므로 본 논문에서 다룬 데이터의 신뢰기간은 2004년까지이다.

분석지표는 거시적 분석과 심층적 분석으로 대별된다. 거시적 분석에서는 연도별 국가별 특허건수 및 누적건수 추이, 각 국가별 특허건수 및 점유율, 각 국가별 특허출원/출원인 국적 점유율을 분석하였다. 심층적 분석에서는 특허활동지수(AI: Activity Index), 피인용비(CPP: Cites Per Patent), 영향력지수(PII: Patent Impact Index) 및 기술력지수(TS: Technology Strength)를 분석하였다.

피인용비(CPP)는 피인용회수를 특허건수로 나눈 값으로 forward citation을 이용하여 본 특허가 차후에 발생하는 특허에 얼마나 응용되고 있는지

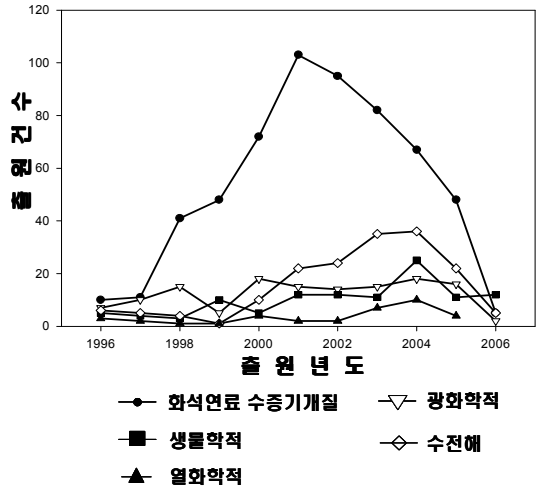


Fig. 7 Annual trend of the number of applied patents for each hydrogen production technologies

에 대한 특허의 유용성을 파악할 수 있는 지표이다. 피인용비가 높다는 것은 본 특허가 다른 기술 혁신에 미치는 영향력이 높음을 의미하며 가치가 높은 특허로 추정할 수 있다.

영향력지수(PII)는 특정기술분야의 특정출원인의 CPP를 전체 CPP를 나누어 표준화한 지표로서 PII가 2이면 평균보다 2배 많은 빈도로 인용된다는 것을 나타낸다. 또한 기술력지수(TS)는 특허건수와 영향력지수를 곱한 값으로 기술력의 척도를 나타내는 지표이다.

특허활동지수(AI: Activity Index)는 특정 기술분야에서 특정출원인(특허권자)의 상대적 집중도를 살펴보기 위한 지표로서 그 값이 1보다 큰 경우에는 특허활동이 상대적으로 활발함을 나타낸다. AI는(특정 기술 분야의 특정출원인 건수/특정 기술 분야 전체 건수)/(특정출원인 총 건수/전체 총 건수)로 정의된다.

3.2 제조기술별 특허출원 동향

수소제조 분야 기술별 특허출원 동향을 Fig. 7에 나타내었다. 화석연료 수증기개질기술은 2001년을 기점으로 특허출원이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 화석연료 수증기개질기술은 이

미 많이 상용화되었기 때문이다. 그러나 화석연료 수증기개질기술을 제외한 다른 기술들은 꾸준히 특허 출원이 지속되고 있으며, 특히 수전해 기술의 경우 2000년 이후 특허출원 증가율이 현저하게 높다.

각 국가별 수소제조 기술에 대한 점유율을 Fig. 8에 나타내었다. 전체적으로는 일본이 점유율 61.7%로 가장 높고, 그 다음으로 미국이 21.5%를 나타냈다. 일본이 거의 모든 기술 분야에서 가장 높은 점유율을 차지하고 있고 특히 열화학적 제조 기술과 수전해 제조기술에 대한 특허 점유율은 각각 77.8% 및 71.8%로 매우 높다. 미국은 생물학적 제조기술과 화석연료 수증기 개질기술의 점유율이 각각 29.1% 및 24.7%로 다른 기술에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 우리나라는 광화학적 제조기술과 생물학적 제조기술에 대한 점유율이 각각 23.0% 및 11.8%로 높게 나타났다.

3.3 제조기술별 위치

Fig. 9는 각 국가의 수소제조 기술별 점유율 변화를 보여 주고 있다. 앞선 특허출원 현황과 마찬가지로 화석연료 수증기개질기술은 한국을 제외하고 모든 나라에서 가장 높은 비율을 차지하고 있

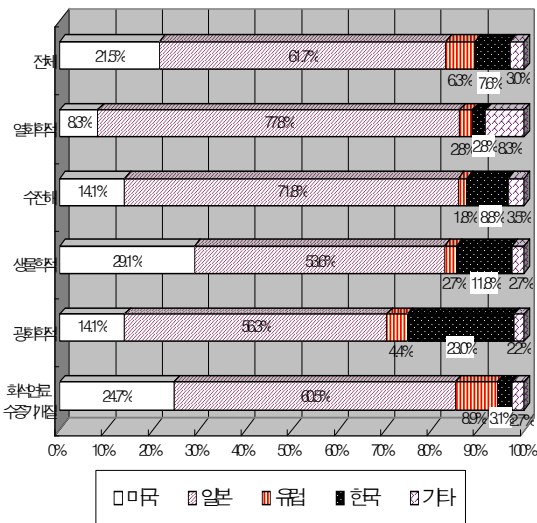


Fig. 8 Distribution analysis of hydrogen production technologies for the applied patents of each country

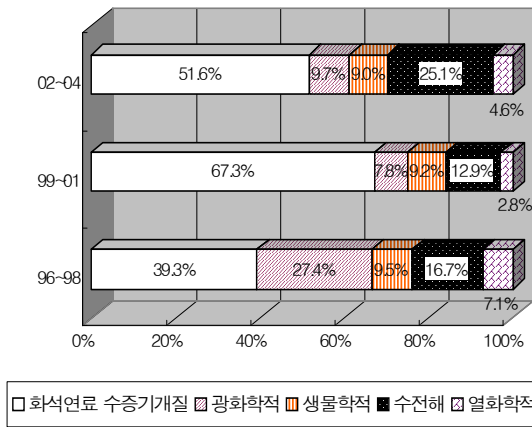
다. 일본과 미국은 2001년까지 증가하다가 그 이후 특허출원이 감소하는 추세를 보이고 있고 유럽과 한국은 2001년까지 감소하다가 이후 증가하는 것을 알 수 있다. 광화학적 제조기술에 대한 특허출원은 일본과 미국에서는 1990년대 후반에는 점유율이 상대적으로 높았으나 2000년대에 들어서면서 점유율이 상대적으로 감소하였고 그 후에는 비슷한 점유율을 유지하고 있다. 또한 다른 기술의 특허출원 비율이 꾸준한 증가를 보이고 있음을 알 수 있다. 우리나라의 경우 2000년도 이전의 광화학적 수소제조 기술에 대한 특허 감소가 두드러지게 나타나고 있고 그 외의 제조기술의 특허출원이 꾸준히 증가함을 볼 수 있다. Table 3에 주요 국가별 수소제조 기술 개발 단계를 나타내었다. 이는 단계별로 각 기술에 대한 특허출원건수와 출원인원수의 변화에 근거하여 크게 성장기, 발전기, 성숙기 및 퇴조기의 4단계로 분류한 것으로 정의는 Table 3의 각주에 기술한 바와 같다. 이는 특허해석상 단지 정량적 수치에 근거하여 분류한 것으로 각 분야 기술의 정성적 특성을 고려한 것은 아님을 밝혀둔다.

한국의 경우, 화석연료 수증기 개질기술과 전기분해 수소제조 기술은 발전기에 들어선 것으로 보이며 생물학적 수소제조와 열화학적 수소제조 기술은 성장기에 들어선 것으로 보인다. 광화학적 수소제조 기술은 성숙기에 들어선 것으로 판단된다.

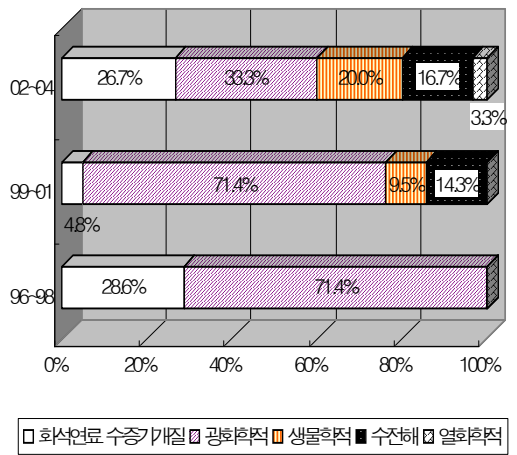
Table 3 Phase of hydrogen production technology development for each countries

	일본	미국	유럽	한국
화석연료개질	성숙기	성숙기	발전기	발전기
광화학적	성장기	성장기	성숙기	성숙기
생물학적	성장기	성장기	성장기	성장기
전기분해	발전기	발전기	퇴조기	발전기
열화학적	성장기	성장기	성장기	성장기

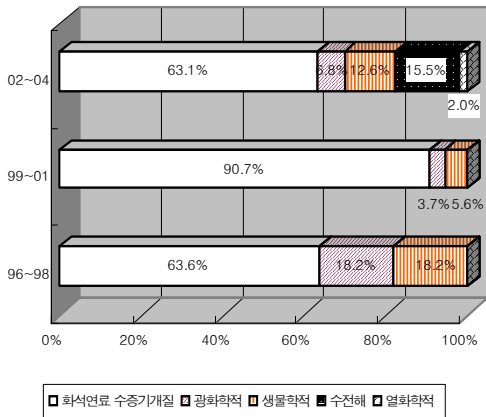
(주) 성장기: 특허출원건수 증가, 출원인원 소폭 증가
 발전기: 특허출원건수 증가, 출원인원 증가
 성숙기: 특허출원건수 감소 및 출원인원 증가
 퇴조기: 특허출원건수 및 출원인원 감소



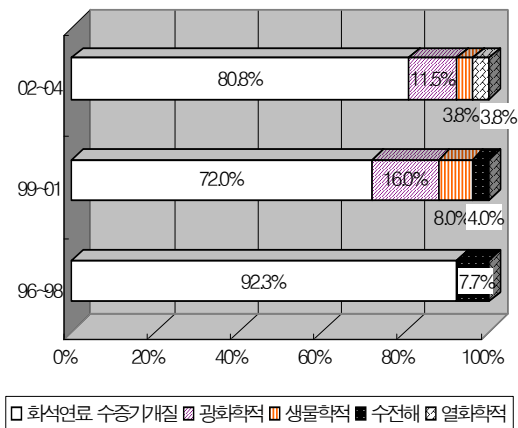
(A) Japan



(D) Korea



(B) America



(C) Europe

Fig. 9 Distribution trend in hydrogen production technologies for the applied patents of each country

일본과 미국의 경우, 화석연료 수증기 개질 기술은 성숙기, 광화학적 수소제조 기술, 생물학적 수소제조 기술, 열화학적 수소제조 기술은 성장기, 전기분해 수소제조 기술은 발전기에 들어선 것으로 보인다.

유럽의 경우 화석연료 수증기 개질 기술은 발전기, 광화학적 수소제조, 생물학적 수소제조, 열화학적 수소제조 기술은 성숙기, 전기분해 수소제조 기술은 퇴조기에 들어선 것으로 보인다.

3.4 한국의 제조기술 양적/질적 수준

한국의 양적/질적 수준을 알아보기 위하여 미국 등록특허를 대상으로 여러 가지 분석을 수행하였다.

Fig. 10에 주요국가의 특허 점유율과 인용점유율에 대하여 나타내었다. 미국의 경우 1996~1998년 기간 동안에는 특허 점유율은 60.7%, 인용 점유율은 77.2%이었으며, 1999~2001년 기간 동안에는 특허점유율은 56.6%, 인용점유율은 67.4%였다. 또한 2002~2004년 기간 동안에는 특허점유율 81.3%와 인용점유율 100%를 각각 보였다. 1996~2004년까지 양적 수준을 나타내는 특허점유율 56% 이상, 질적 수준을 나타내는 인용점유율 67%

수소제조 기술특성 및 특허분석에 의한 기술동향

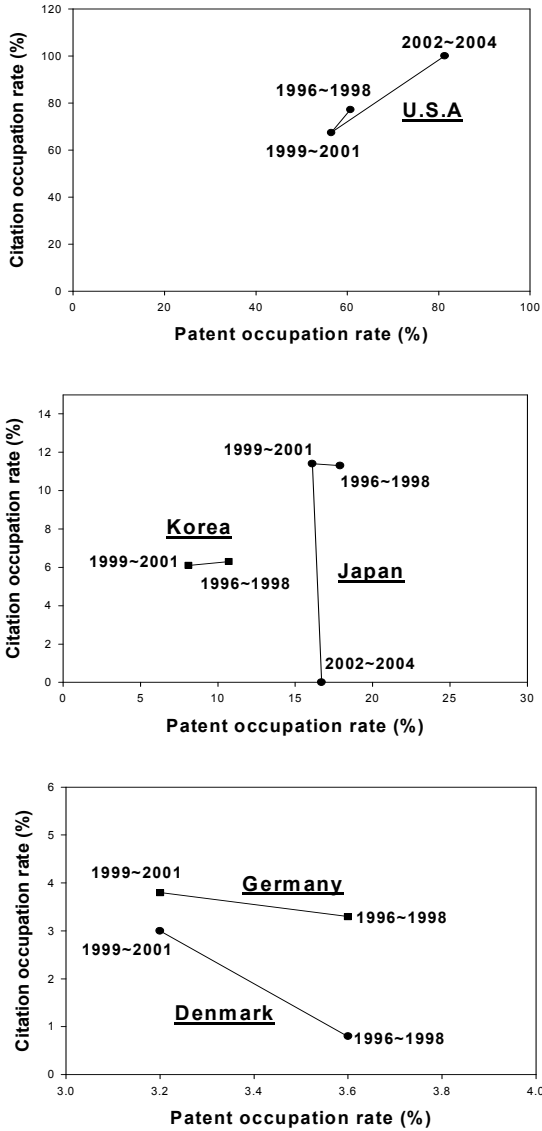


Fig. 10 Citation occupation rate vs. patent occupation rate for each countries

이상을 유지하였다. 독일과 덴마크의 경우에는 양적 수준은 감소하였으나 질적 수준은 증가하였다. 그러나 우리나라와 일본의 경우 양적 수준과 질적 수준이 모두 감소하고 있다.

국가별 수소제조 기술 수준을 Table 4에 나타내었다. 13개국(오스트리아, 캐나다, 스위스, 독일, 덴마크, 영국, 인도, 일본, 한국, 노르웨이, 대만, 미국,

Table 4 Analysis of technology level for each countries based on US patent

기술	국가	특허건수	피인용수	CPP (피인용비)	PII (영향력지수)	TS (기술력지수)
전체	AU	1	0	0.00	0.00	0.00
	CA	3	2	0.67	0.14	0.42
	CH	1	1	1.00	0.21	0.21
	DE	3	22	7.33	1.53	4.59
	DK	3	8	2.67	0.56	1.67
	GB	2	4	2.00	0.42	0.83
	IN	1	4	4.00	0.83	0.83
	JP	23	74	3.22	0.67	15.44
	KR	8	41	5.13	1.07	8.55
	NO	1	0	0.00	0.00	0.00
	TW	1	6	6.00	1.25	1.25
화석연료개질	US	92	509	5.53	1.15	106.2
	VE	1	0	0.00	0.00	0.00
	AU	1	0	0.00	0.00	0.00
	CA	2	2	1.00	0.23	0.46
	DE	3	22	7.33	1.70	5.10
	DK	3	8	2.67	0.62	1.85
	GB	2	4	2.00	0.46	0.93
	IN	1	4	4.00	0.93	0.93
	JP	15	61	4.07	0.94	14.13
	KR	1	31	31.00	7.18	7.18
	NO	1	0	0.00	0.00	0.00
광화학적	TW	1	6	6.00	1.39	69.03
	US	71	298	4.20	0.97	0.75
	CH	1	1	1.00	0.75	5.25
	JP	3	7	2.33	1.75	7.5
생물학적	KR	7	10	1.43	1.07	7.5
	US	7	6	0.86	0.64	4.5
	JP	2	0	0.00	0.00	0
수전해	US	10	3	0.30	1.20	12
	JP	1	0	0.00		
열화학적	US	4	0	0.00		
	CA	1	0	0.00	0.00	0
	JP	2	6	3.00	2.00	4
VE	1	0	0.00	0.00	0	

(주) CPP: Cites Per Patent
 PII: Patent Impact Index
 TS: Technology Strength

베네스엘라)에 대해 특허건수, 피인용수, 피인용비, 영향력지수 및 기술력지수를 분석하였다.

미국이 열화학적 수소제조 기술을 제외한 모든

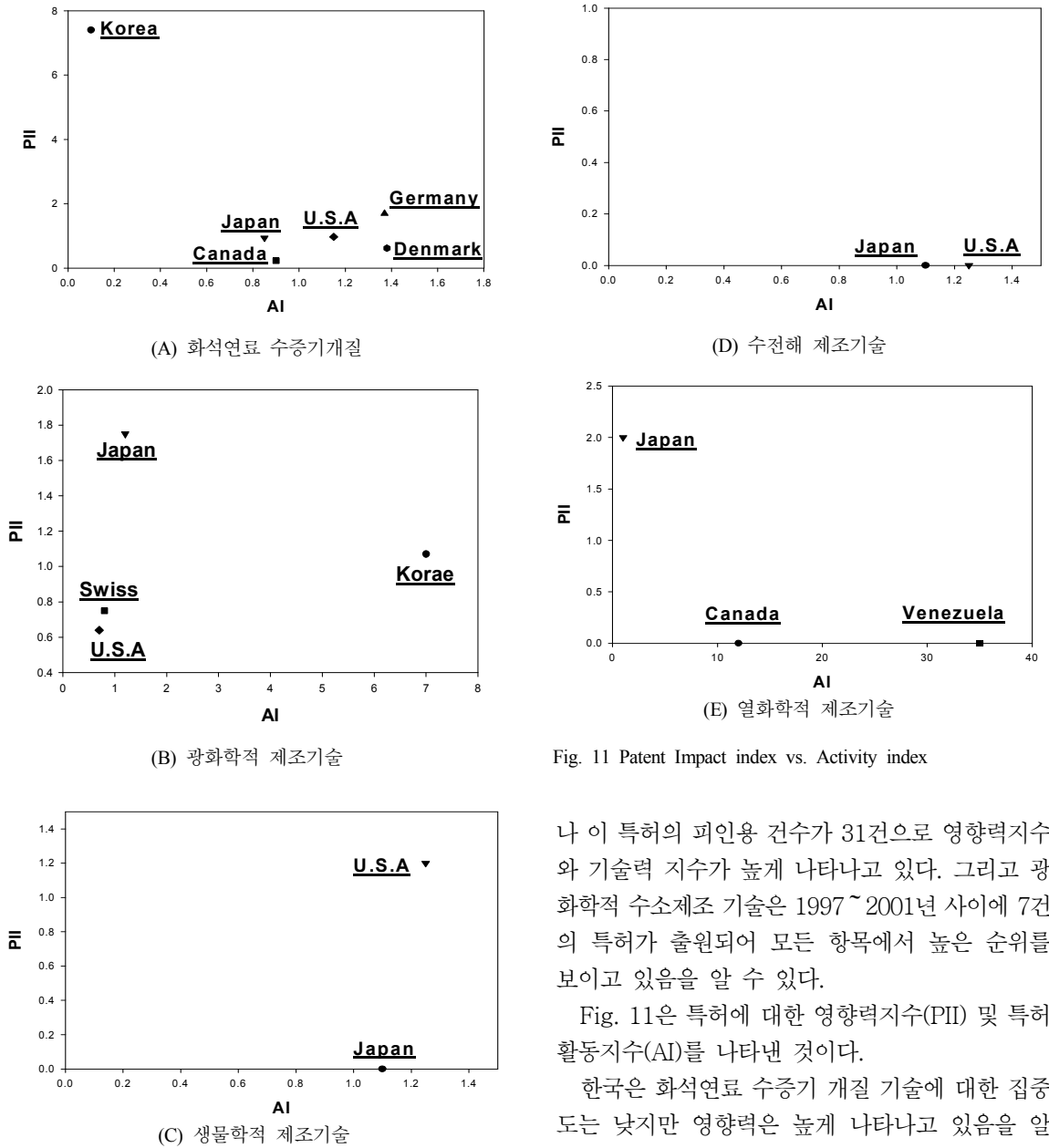


Fig. 11 Patent Impact index vs. Activity index

기술에서 높은 순위를 보이고 있다. 독일과 타이완의 경우 화석연료 개질기술에 대한 특허만이 각각 3건과 1건이 출원되었으나 이 특허의 피인용 건수가 높아 제조 기술 전체에서 피인용비와 영향력 지수가 높게 나타나고 있다. 우리나라의 경우 화석연료 수증기개질 기술은 1건의 특허가 출원되었으

나 이 특허의 피인용 건수가 31건으로 영향력지수와 기술력 지수가 높게 나타나고 있다. 그리고 광화학적 수소제조 기술은 1997~2001년 사이에 7건의 특허가 출원되어 모든 항목에서 높은 순위를 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 특허에 대한 영향력지수(PII) 및 특허 활동지수(AI)를 나타낸 것이다.

한국은 화석연료 수증기 개질 기술에 대한 집중도는 낮지만 영향력은 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 광화학적 제조 기술에 대해서는 집중도에 비해 영향도가 낮고 일본은 집중도는 낮으나 영향력은 높게 나타나고 있다. 생물학적 제조기술은 미국이 집중도와 영향력 면에서 모두 높은 것으로 나타나고 수전해 제조기술은 일본과 미국은 집중도는 높으나 영향력이 낮게 나타났다. 생물학적 제조기술은 미국이 집중도와 영향력 면에서 모두 높

Table 5 Distribution of patent researcher's affiliation for each countries

구분		기관수				
		전체	일본	미국	한국	독일
기관수	전체	236 (100)	138 (100)	62 (100)	19 (100)	17 (100)
	기업	205 (87)	126 (91)	51 (82)	12 (63)	16 (94)
	대학	14 (6)	4 (3)	8 (13)	2 (11)	0 (0)
	연구기관	17 (7)	8 (6)	3 (5)	5 (26)	1 (6)

은 것으로 나타나고 수전해 제조기술은 일본과 미국은 집중도는 높으나 영향력이 낮게 나타났다. 또한 일본은 열화학적 제조기술의 집중도는 낮으나 영향력이 높음을 알 수 있다.

3.5 연구기반

국가별 수소제조기술에 대한 연구주체별 분포를 국가별로 정리하면 Table 5와 같다. 전체에서 개인을 제외한 236개의 연구에 참여하는 출원인 중 기업수가 205개(87%), 연구기관수가 17개(7%), 대학수가 14개(6%) 순으로 나타나고 있다. 그리고 주요국가 모두 연구주체 중 기업수가 현저하게 많음을 알 수 있다. 그러나 한국은 타 국가에 비해 상대적으로 연구기관과 대학의 참여가 높은 실정이다. 기업과 연구기관 수는 일본이 가장 많고 대학수는 미국이 가장 많음을 알 수 있다.

4. 결 론

수소제조기술의 특성조사와 1996년부터 2006년까지의 기간에 등록 또는 공개된 특허 1,064건을 대상으로 한 특허분석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수소제조기술은 크게 화석연료 개질, 광화학적, 생물학적, 전기분해, 열화학적 제조기술로 분류된다. 화석연료 개질기술의 경우 수증기 개질

공정이 가장 상업화에 앞서 있다. 또한 전기분해 제조기술이 환경친화성, 효율성, 실용성 측면에서 유리한 기술로 판단된다.

2) 일본이 61.7%의 가장 높은 특허출원 점유율을 나타냈다. 미국, 일본, 유럽은 2000년을 기점으로 특허출원이 급격히 증가하였으며 한국은 2003년을 기점으로 특허출원이 급격하게 상승하였다.

3) 기술별 점유율에서 화석연료 수증기 개질기술은 일본과 미국의 경우 2000년도 초반까지 증가하였다가 이후 감소추세를 보였으며, 유럽과 한국은 그와 반대로 2000년도 초반까지 감소하다가 이후 증가추세를 보이고 있다. 광화학적 제조기술의 점유율은 1990년도 후반에 상대적으로 높았다가 2000년도에 들어서면서 감소하였으며 이후 비슷한 점유율을 유지하고 있다. 그 이외기술에 대한 특허 출원율은 모든 국가에서 증가하고 있는 추세이다.

4) 한국의 경우, 화석연료 수증기 개질기술과 전기분해 수소제조 기술은 발전기에, 생물학적 수소제조와 열화학적 수소제조 기술은 성장기에, 광화학적 수소제조 기술은 성숙기에 들어선 것으로 판단된다.

5) 일본과 미국의 경우, 화석연료 수증기 개질 기술은 성숙기에, 광화학적 수소제조 기술, 생물학적 수소제조 기술, 열화학적 수소제조 기술은 성장기에, 전기분해 수소제조 기술은 발전기에 들어선 것으로 판단된다.

6) 유럽의 경우 화석연료 수증기 개질 기술은 발전기에, 광화학적 수소제조, 생물학적 수소제조, 열화학적 수소제조 기술은 성숙기에, 전기분해 수소제조 기술은 퇴조기에 들어선 것으로 판단된다.

7) 미국 등록특허를 대상으로 한국의 특허건수, 영향력지수, 기술력지수의 3개 분야에 대하여 국제경쟁력을 비교해보면, 제조분야 전체에서 미국이 1위, 일본이 2위를 차지하고 있으며 한국은 독일과 함께 3~4위권을 차지하고 있다.

8) 타 국가의 특허출원이 주로 기업에 의해 이루어

어지는데 비해 한국은 상대적으로 연구기관과 대학의 참여가 높았다.

후 기

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발 사업(고효율 수소에너지 제조·저장·이용 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) US DOE, "A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy", To 2030 and Beyond, 2002.
- 2) K. H. Lee, "Fuel Processor for Fuel Cells", *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 7, No. 5, 2004, pp. 9-13.
- 3) 김종욱, 김종원, 김창수, 배기광, 오시덕, 윤왕래, 이종태, 한상섭, 황갑진, "알기쉬운 수소에너지", 한국에너지기술연구원, 대전, 2005, pp. 20-55.
- 4) Y. C. Bac and K. J. Cho, "Status for the Technology of hydrogen Production from Natural Gas", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 344-351.
- 5) H. J. Seo and E. Y. Yu, "Reforming of Carbon Dioxide by Methane over Ni/TiO₂ Catalysts", *J. of Ind. Eng. Chemistry*, Vol. 3, No. 2, 1997, pp. 85-92.
- 6) K. I. Moon, C. H. Kim, J. S. Choi, S. H. Lee, Y. G. Kim and J. S. Lee, "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts I. Comparison with Steam Reforming", *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 35, No. 6, 1997, pp. 883-889.
- 7) D. J. Moon, J. W. Ryu, K. S. Yoo and B. G. Lee, "Hydrogen Production by Autothermal Reforming Reaction of Gasoline over Ni-based Catalysts and it Application", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 274-282.
- 8) 박택규, "수소에너지의 경제와 기술", 겸지사, 서울, 2005, pp. 92-103.
- 9) 이계봉, 윤용승, 유영돈, 이승중, "석탄 가스를 통한 수소 제조 연구", 한국수소에너지학회 1996년도 춘계학술대회, pp. 32-37.
- 10) 박택규, "수소에너지의 경제와 기술", 겸지사, 서울, 2005, pp. 96-99.
- 11) M. S. Kim, "Hydrogen Production Through Photo-biological Water Slitting and CO₂ Fixation", *J. of the Korean Hydrogen Energy Society*, Vol. 12, No. 1, 2001, pp. 1-10.
- 12) J. S. Kim, H. I. Park, D. K. Kim, G. T. Gong, K. S. Cho and D. W. Park, "Multiplication conditions in light reaction and hydrogen production in dark fermentation using *Chlamydomonas reinhardtii*", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 16, No. 1, 2005, pp. 17-24.
- 13) J. O. Kim, Y. H. Kim, J. Y. Ryu, B. K. Song and I. H. Kim, "Continuous Hydrogen Gas Production by Immobilized Anaerobic Microorganisms", *Korean J. of Biochem. Bioeng.*, Vol. 18, No. 2, 2003, pp. 111-116.
- 14) J. O. Kim, Y. H. Kim, J. Y. Ruy, B. K. Song and I. H. Kim, "Inhibition of Methane Formation and Improvement of H₂ Production by Adding Nitrate to Anaerobic Reactor", *J. of KSEE*, Vol. 26, No. 2, 2004, pp. 146-151.
- 15) T. K. Lee, "Photocatalytic water splitting for hydrogen production", *J. of the Korean Hydrogen Energy Society*, Vol. 12, No. 1, 2001, pp. 21-27.
- 16) 백진욱, B. B. Kale, 장현주, 문상진, 유진선, "신규금속산화물 광촉매를 이용한 물의 광분해", 한국수소 및 신에너지학회 2004 춘계학술대회, 2004, pp. 567-576.
- 17) H. S. Hong, S. T. Choo and Y. S. Yun,

- "Hydrogen Production Technology using High Temperature Electrolysis", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 14, No. 4, 2003, pp. 335-347.
- 18) G. J. Hwang, K. S. Kang, H. J. Han and J. W. Kim, "Technology Trend for Water Electrolysis Hydrogen Production by the Patent Analysis", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 95-108.
- 19) 김창희, 심규성, 박기배, 황희영, "고체고분 전해질을 이용한 수소생산기술 연구", 한국수소 및 신에너지학회 2004 추계학술대회, pp. 613-618.
- 20) J. W. Kim, K. S. Sim, J. D. Kim, S. D. Han and K. D. Jung, "Thermochemical cycle for hydrogen production from water", J. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 12, No. 1, 2001, pp. 11-20.
- 21) G. J. Hwang, H. S. Choi, A. S. Kang, J. W. Kim and K. Onuki, "Thermochemical Water-splitting IS Process for Hydrogen Production", J. of Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 6, 2002, pp. 600-605.