

특허분석에 의한 비탄소계 나노재료 수소저장 기술 동향

이진배*, 강경석**, 한혜정**, 김종욱***, 김해진†

*한국기초과학지원연구원, **시온텍, ***한국에너지기술연구원

Technology Trend for Non-carbon Nanomaterials Hydrogen Storage by the Patent Analysis

Jin Bae Lee*, Kyung-Seok Kang**, Hye-Jeong Han**, Jong-Wook Kim***, Hae Jin Kim*†

**Korea Basic Science Institute*

113 Gwahangno(52 Eoeun-dong), Yuseong-gu, Daejeon 350-333, Korea

***Siontech Co., Ltd.*

530 Yongsandong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

****Korea Institute of Energy Research,*

71-2 Jangdong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

There are several well-known materials for the hydrogen storage such as metallic alloy, carbon nanomaterials, non-carbon nanomaterials, and compounds etc. Efficient and inexpensive hydrogen storage methods are 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 to improve the high storage capacity and stability. In this paper, the patents concerning the non-carbon nanomaterial hydrogen storage method were collected 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 2007. Patents were collected 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 : non-carbon nanomaterials(비탄소계 나노재료), hydrogen storage(수소 저장), patent(특허), analysis(분석), technical trend(기술 동향)

1. 서 론

수소저장 물질에 관한 현재까지의 연구들은 금속수소화물 또는 탄소재료 같은 고체들에 초점이 맞추어져 있다¹⁻³⁾. 상압 상온에서 좋은 가역성과

빠른 kinetics에도 불구하고 금속수소화물들은 금속원자의 무거운 분자 중량 때문에 나쁜 중량 용량을 보인다. 마그네슘 같은 더 가벼운 원자들로 된 새로운 재료들이 모색되었지만 여전히 상온에서 나쁜 kinetics 거동에 의해 방해받아 왔다⁴⁾. 탄소재료들을 이용한 몇몇 연구들에서 주장한 높은 값들은 재현성이 부족하였기 때문에 장래성 있는

†Corresponding author : hansol@kbsi.re.kr

Table 1 Technical clarification the non-carbon nanomaterial hydrogen storage

	대분류	중분류
비탄소계 나노재료	금속나노재료	리튬계
		마그네슘계
		금속산화물 나노튜브
		기타
	다공성물질 및 비금속나노재료	다공성물질
		비금속나노재료

수소 저장체로써 적합한지는 논쟁의 주제가 되고 있다. 게다가, 다른 연구들을 통해보면 수소저장 용량은 상온에서 1wt%보다 더 작은 저장량을 나타내었다⁵⁻⁷⁾.

비탄소계 나노재료를 이용한 수소 저장은 아직 까지 많은 연구가 진행되어 있지 않은 새로운 분야로 금속 및 비금속 nanotube, MOFs(metal organic frameworks), 제올라이트 등의 새로운 수소저장 물질들이 최근 속속 연구되고 있다.

본 연구에서는 현재까지 연구되어진 비탄소계 나노재료 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

비탄소계 나노재료에 대한 수소 저장은 아래 Table 1과 같이 크게 금속나노재료와 다공성 물질 및 비금속 나노재료로 나눌 수 있다. 금속 나노재료는 다시 리튬계, 마그네슘계, 금속산화물 나노튜브, 기타로 나눌 수 있다.

2.2 기술의 정의

탄소나노튜브의 발견에 이어서, WS₂-MoS₂,

NbS₂, TiS₂, 또는 BN 같은 플러렌과 유사한 무기 나노튜브의 발견이 보고되었다. 비탄소계 나노튜브는 흥미 있는 성질과 잠재적 응용성 때문에 나노재료에 있어서 중요하게 분류되어 진다. 나노튜브층간의 반 데르-발스 갭이 수소 저장의 잠재적 원인으로 사료되어지기 때문에 무기 나노튜브에서의 수소저장을 연구하는 것은 가치가 있을 것이다. 게다가, 두 원소가 결합된 무기나노튜브는 순수한 탄소 나노튜브의 성질과는 다르다. 이들은 새로운 수소 흡착-탈착 메커니즘을 보일 것으로 사료되어 진다.

MoS₂, TiS₂ 그리고 BN과 같은 비탄소계 나노튜브는 새로운 나노재료의 한 그룹으로 등장하였다. 그러나 이들 나노튜브들의 성질들과 응용에 대하여 아직 자세하게 연구되어 있지 않은 상태이다. 특히, 나노튜브와 같은 재료들의 수소저장에 의한 영향과 메커니즘 규명은 큰 가치가 있다.

MOFs는 organic dicarboxylate moieties를 사용하여 복합금속다면체를 적절히 결합해 줌으로서 형성되는 결정물질 군이다. 이 구조물은 매우 안정적이며 균일한 크기의 조화를 이룬 공동(cavity)을 가져 그 속에 다량의 기체를 저장할 수 있다. ZnO₄가 사면체 다각형(tetrahedral polyhedra)을 형성하고 benzene dicarboxylate 이온이 리간드(ligand)를 형성하는 MOF-5는 MOFs의 전형적인 형태로 간주된다. MOFs의 다른 일반적인 예는 IRMOF-6와 IRMOF-8로 유기링크그룹에서 분류하면 MOF-5와는 다르다.

MOFs는 직접 교반(direct-mixing)기술을 이용하여 저비용으로 쉽게 직접 합성할 수 있다. 이 공정에서 MOF-5는 Zn(NO₃)₂·6H₂O을 trimethylamine과 N, N' - dimethylformamide (DMF)의 존재하에서 1,4-benzene dicarboxylic acid과 반응시켜 제조한다. 이 반응은 상온, 상압 하에서도 일어나며 합성된 MOF-5의 BET 비표면적은 572m²g⁻¹이다.

Rosi⁸⁾ 등은 극저온과 상온에서 MOF-5의 수소 저장 거동을 연구하였다. 77 K에서 측정된 type-I 흡착등온곡선에서 MOF-5의 수소저장용량을 측정

하면 수소를 가역적으로 4.5 wt% 저장됨을 알 수 있다. 그러나 이 수소저장용량을 상온에서 측정하면 1 wt% 정도로 감소한다고 보고하고 있다. 한편 MOF-5의 비표면적이 작아지면 수소저장 용량도 같이 감소하였다.

MOF-5의 높은 잠재 수소저장량 때문에 상온조건에서는 압력-조성 등온곡선에서 포화압력이 없는 것으로 추정된다.

최근에 중성자 회절 데이터(neutron diffraction data)와 이론적 계산을 통해 MOFs와 수소의 상호작용에 대한 기초연구가 수행되었다. 이러한 연구는 수소저장시스템에 실제 적용할 수 있는 최적화된 물질의 구조를 알아낼 때 유용하게 이용된다. 분산된 강도 측정 데이터를 단결정 x-선 회절 데이터와 겹쳐보면 MOF-5에 다른 4개의 흡착 사이트가 존재한다는 것을 알 수 있다. "cup-site"라 불리는 세 개의 ZnO₃ 삼각면 중앙 부분이 첫 번째 흡착사이트가 있다. 두 번째 흡착사이트는 수소흡착이 각각의 ZnO₃ 삼각면 윗부분에서 일어나므로 "ZnO₃-site"라 불린다. 수소가 더 흡착되면 ZnO₂-site와 hex-site 등의 다른 흡착 면이 더 많이 생긴다. 또한 수소양이 증가하여 3차원적 공간을 형성하며 MOFs 격자는 10 wt%의 수소를 저장할 수 있는 공간이 생긴다고 주장하였다. 가장 중요한 요소는 서로 다른 유기 링커를 이용함으로써 나노 다공성재료의 설계를 하여 수소저장 응용에 실제로 사용할 수 있다는 것이다.

3. 특허검색 대상 및 분석 기준

3.1 특허검색 대상

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 12년간의 특허를 수집하여 사전작업을 걸쳐 최종 분석 데이터를 구축하였다.

Table 2 The object of analysis

국가	분석기간	정보원	대상특허(건)
한국	1996년~ 2007년	Wips DB	14건
일본			28건
미국			24건
유럽			9건

3.2 데이터 구축

DB 구축은 Fig. 1과 같이 4단계로 나눌 수 있다. 비탄소계 나노재료 수소저장 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 원 데이터(raw data)는 IPC(국제특허 분류), 기술의 정의 등의 기준에 의해 분석 대상 특허로 75건을 추출하였다. 분석 대상 특허는 기술 분류, 출원인, 출원인 국적, 핵심특허 분류 등의 사전작업을 진행하였고, 이러한 작업에 의해 DB구축을 완료하였다.

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

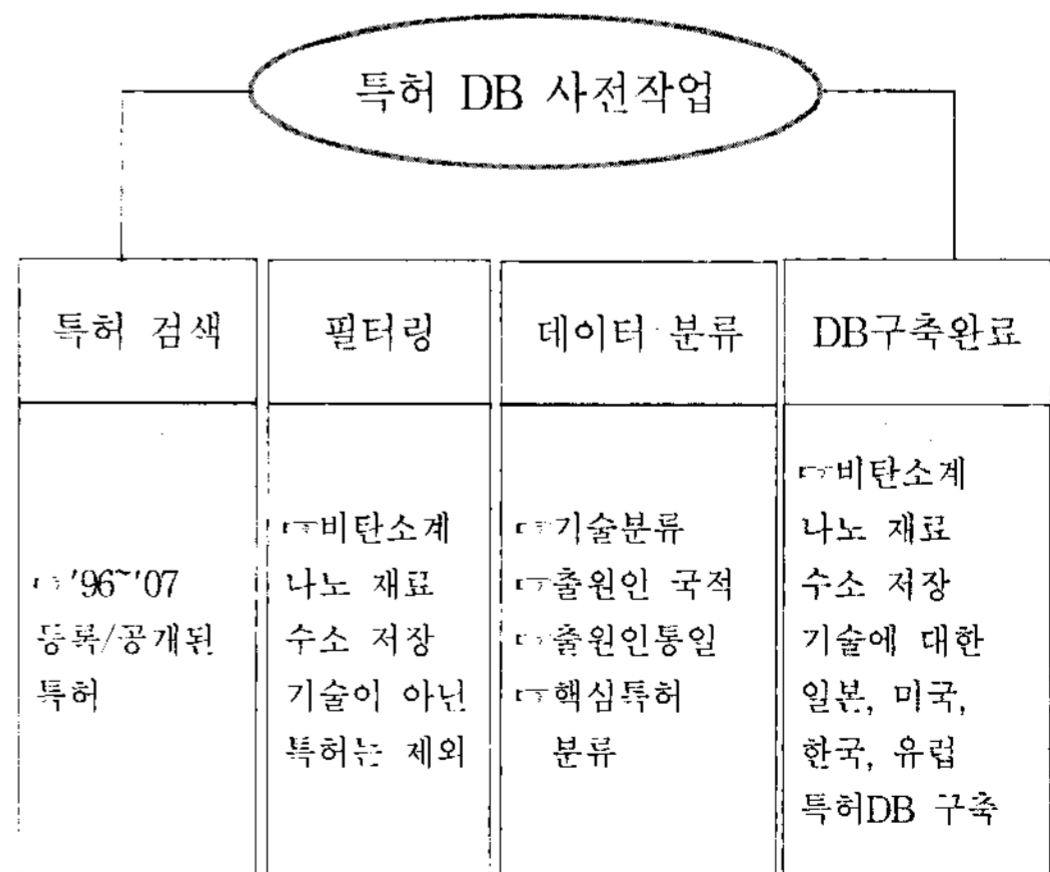


Fig. 1 Construction flow-sheet of data analysis

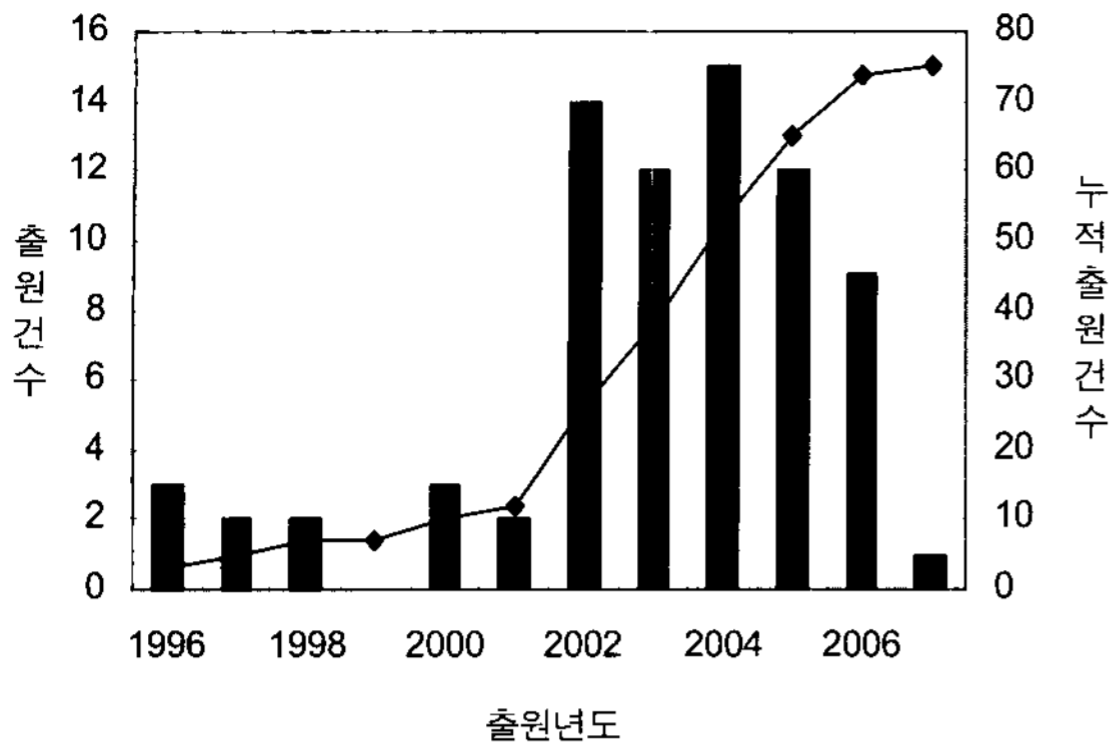


Fig. 2 The number of the applied patent in each year

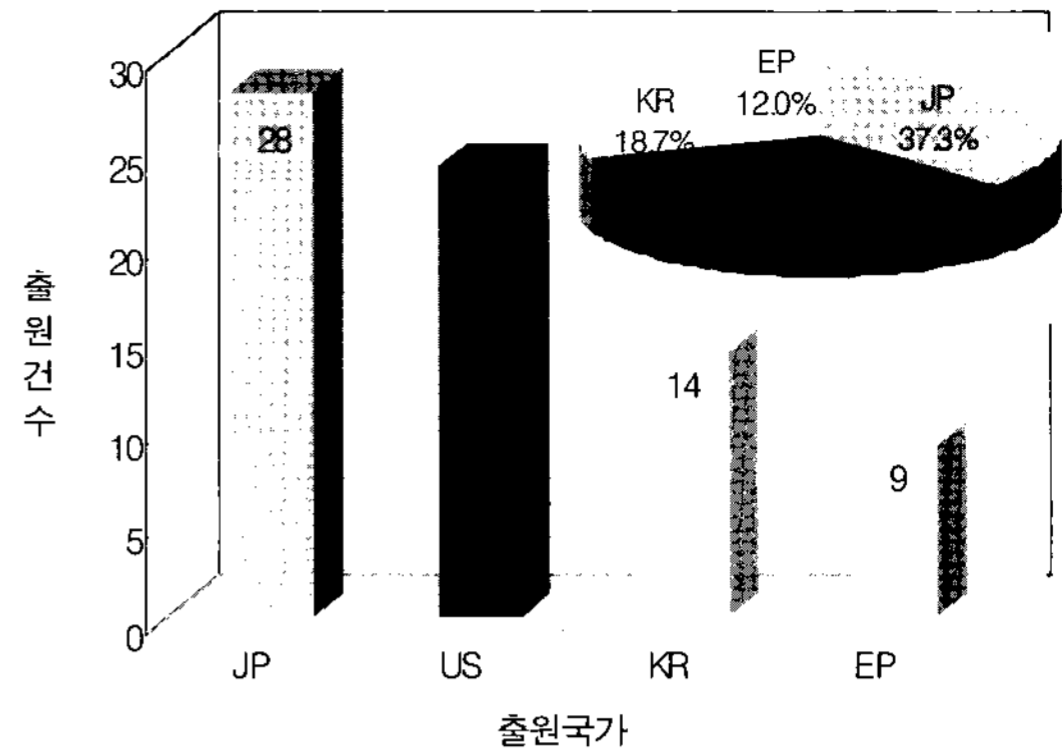


Fig. 3 The number of the applied patent in each country

4. 거시적 동향 분석

4.1 전체 특허동향

Fig. 2를 보면, 1990년대 중반부터 2000년대 초반까지는 매년 1~3건의 특허출원에 불과하였으나 2002년 들어서면서 본격적으로 특허가 출원되기 시작하였으며 꾸준히 성장하고 있는 추세이다. 최근 특허출원 건수가 감소하는 경향을 보이는 것은 특허가 출원된 후 공개되지 않아 집계에서 빠졌기 때문이다.

4.2 국가별 특허동향

Fig. 3를 보면, 일본이 28건(37.3%)으로 가장 많은 특허를 출원하였으며 미국이 24건(32.0%), 한국이 14건(18.7%), 유럽이 9건(12.0%)의 특허를 출원하였다.

각국의 기술력을 보다 정확하게 비교해 보기 위하여 출원인 국적에 따른 특허출원 건수를 분석하였다.

Fig. 4를 보면, 일본인이 30건(40.0%)의 특허로 가장 많은 특허를 출원하였으며 미국(19건), 한국(15건), 캐나다(7건), 프랑스(2건), 영국(2건)국적 출원인 순으로 특허를 많이 출원하였다.

일본, 미국, 한국국적 출원인은 공통적으로 자국에 가장 많은 특허를 출원하였으며 유럽국적 출원인은 일본, 한국과 유럽특허에 특허를 출원하였다. 특히 캐나다국적 출원인은 미국과 유럽에 많은 특

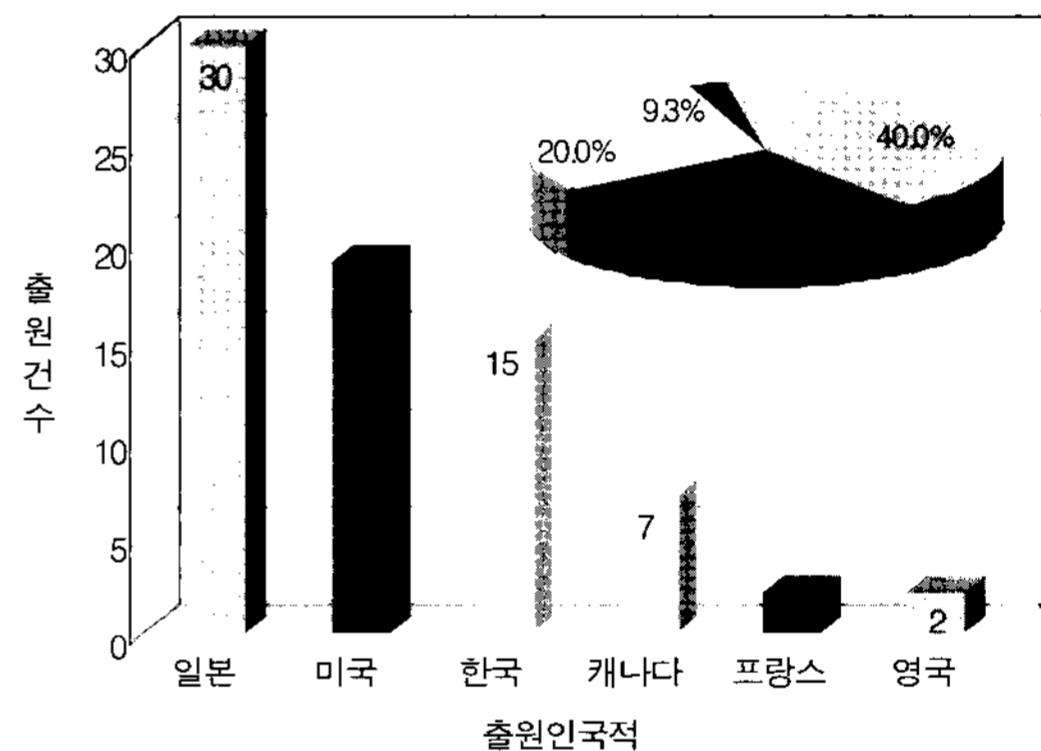


Fig. 4 The number/A share of the applied patents by the nationalities of applicants

허를 출원하였고, 한국은 다른 국가에 비해 타국가의 특허출원이 미진함을 알 수 있다.

4.3 출원인별 특허동향

Fig. 5는 주요 출원인 특허출원 현황을 나타낸 그래프이다. 일본의 Taiheiyo Cement가 가장 많은 9건의 특허를 출원하였으며 한국의 화학연구원이 7건, 캐나다의 Hydro-Quebec, 일본의 JST(Japan Science & Technology Agency)가 각각 6건의 특허를 Univ. Hiroshima, Univ. California가 각각 5건, Univ. McGill, National Institute for Materials Science, Univ. Michigan이 각각 4건, ECD Inc(Energy Conversion Device), AIST(National

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

출원인국적 \ 출원국가	JP	US	KR	EP	합계
일본	24	4		2	30
미국	2	14	1	2	19
한국		3	11	1	15
유럽	2		1	1	4
캐나다		3	1	3	7
합계	28	24	14	9	75

Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 포항공과대학교, 한국기초과학지원 연구원이 각각 3건의 특허를 출원하였다.

13개사의 주요 출원인 중 일본 국적(6개사)이 가장 많았으며 한국(3개사), 미국(3개사), 캐나다(2개사)국적 순으로 많았다.

4.4 전체 기술별 특허동향

Fig. 6은 비탄소계 나노재료 기술별 특허출원 현황을 나타낸 그래프이다. 금속나노재료가 42건, 다공성물질 및 비금속나노재료가 33건으로 금속나노재료에 대한 특허가 56.0%를 차지하고 있다.

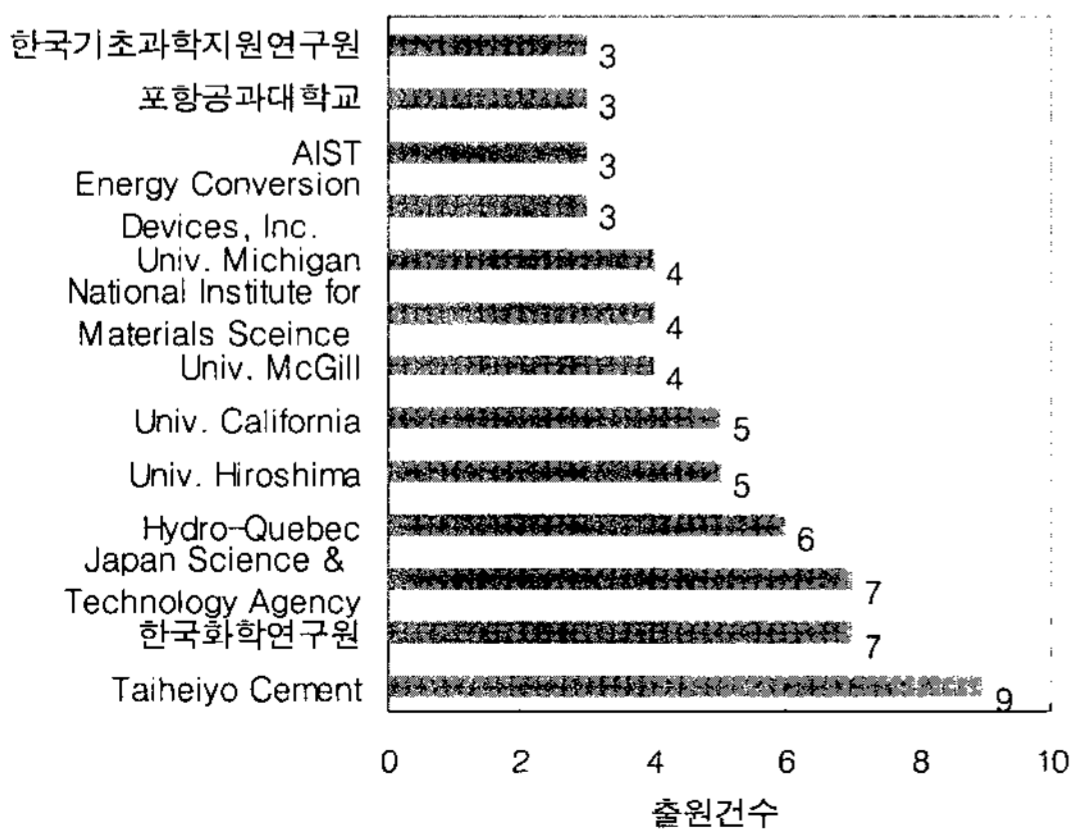


Fig. 5 The number of the applied patent by an main applicant

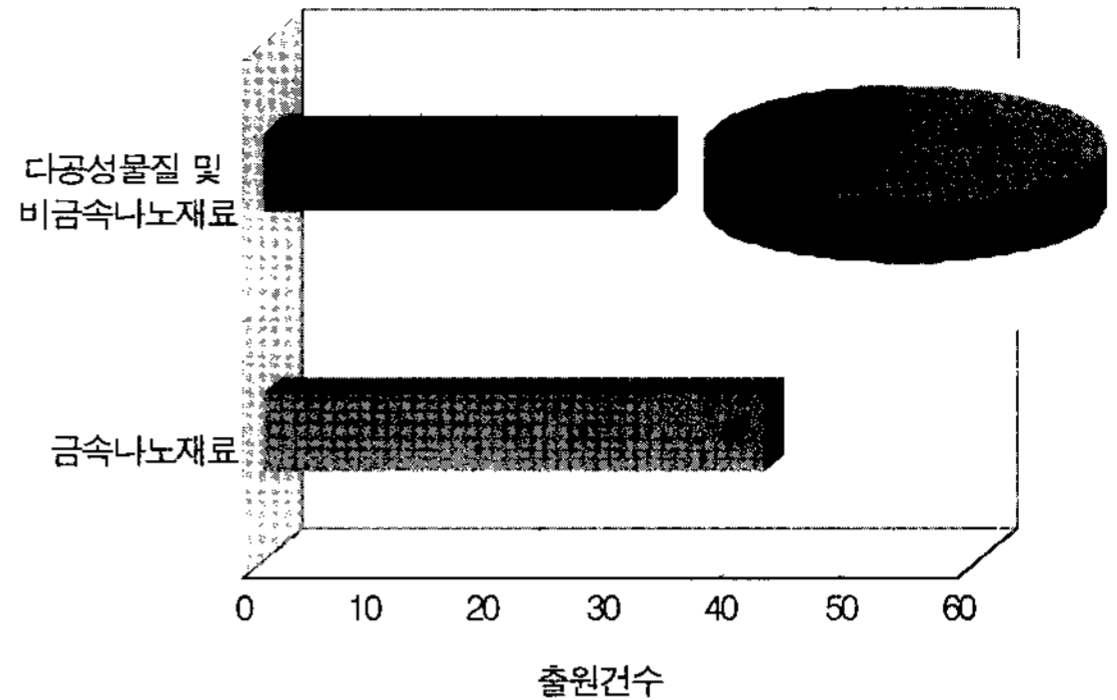


Fig. 6 The number of the applied patent according to each technology

5. 심층적 동향분석

5.1 금속나노재료

Fig. 7에서 보는바와 같이, 마그네슘 금속을 이용한 기술이 14건(33.3%), 리튬을 이용한 기술이 13건(31.0%) 출원되었으며 금속산화물 나노튜브에 대한 특허가 8건(22.2%), 팔라듐 5건(11.9%), 기타로 티타늄 등을 이용한 기술이 2건(4.8%) 출원되었다.

Fig. 8의 기술별 특허출원 동향을 보면, 리튬을 이용한 기술은 2002년 이후 특허가 출원되기 시작하였으며 이 후 급격하게 증가하고 있는 경향을

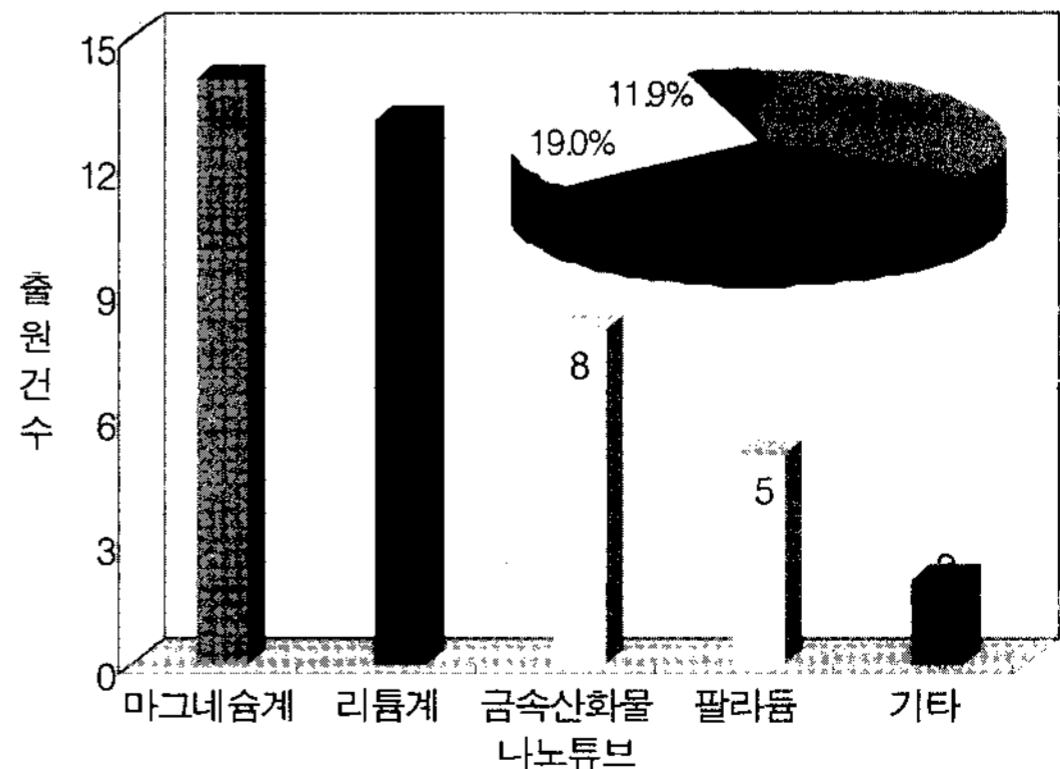


Fig. 7 The number of the applied patent according to each technology

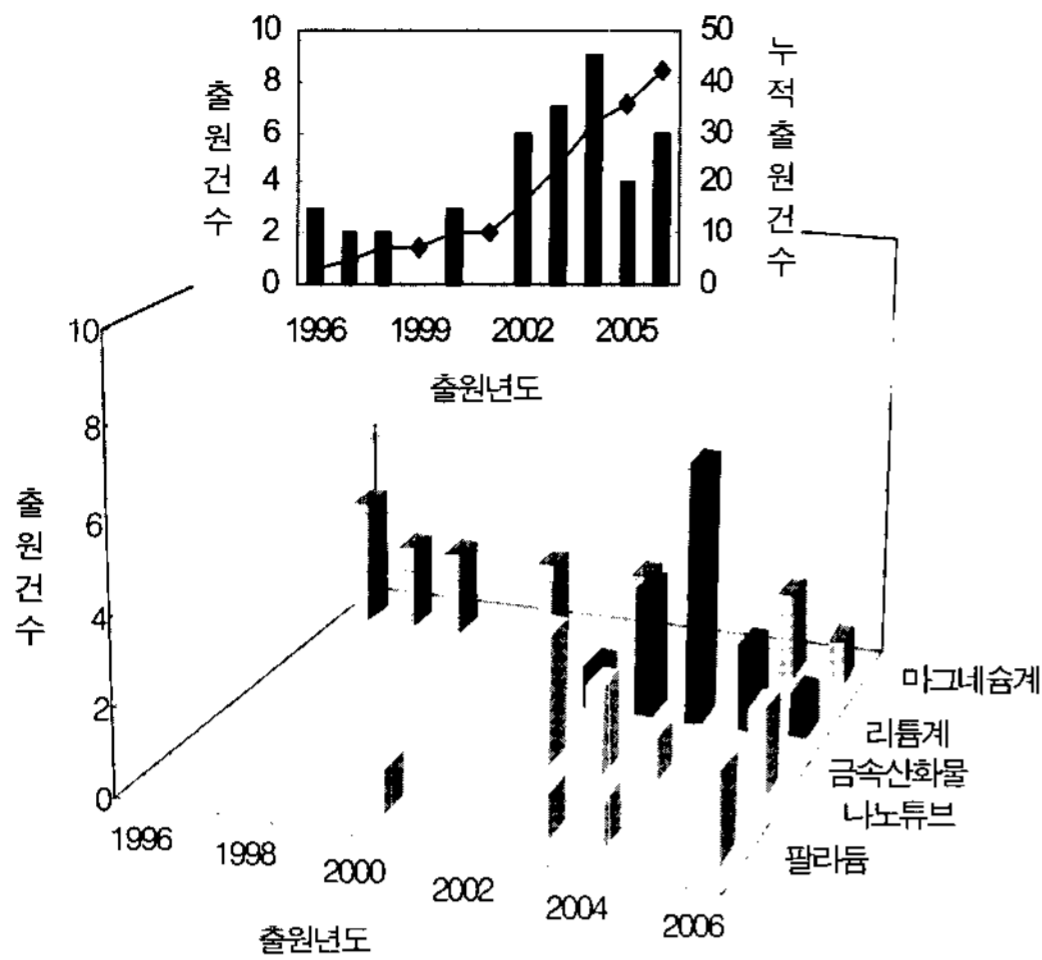


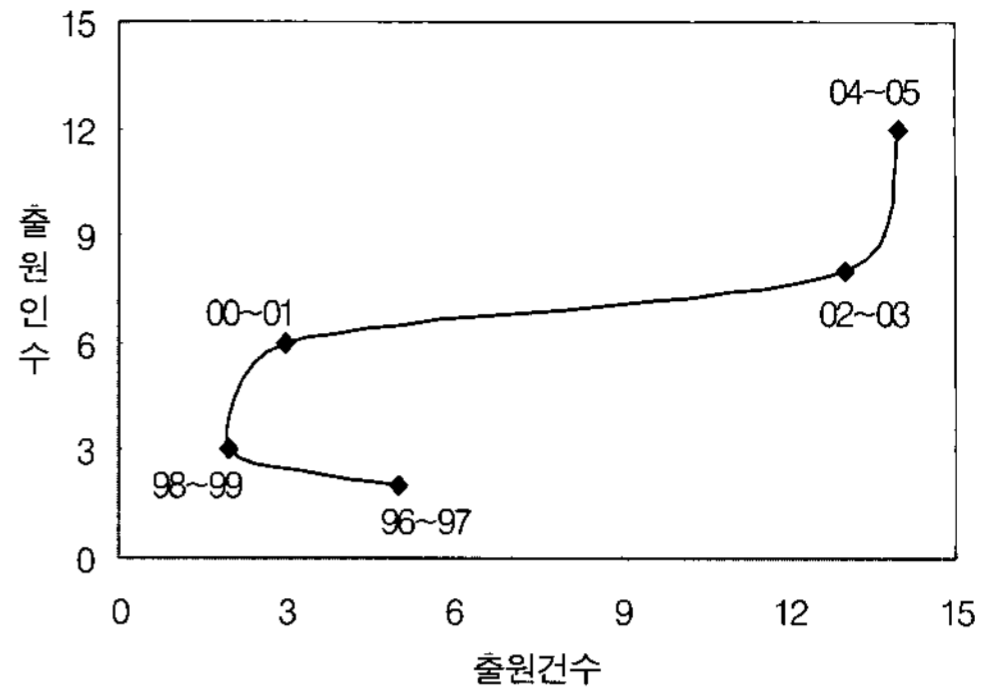
Fig. 8 The number of the applied patent in each year

보인다. 마그네슘을 이용한 기술은 1990년대 후반에 대부분의 특허가 출원되었으며 2000년, 2002년, 2005년에 총 5건의 특허가 출원되었다. 1990년대의 특허는 캐나다에서 출원한 것이며 이후의 특허들은 일본과 미국에서 출원한 특허이다. 금속산화물 나노튜브는 2002년 일본과 한국에서 특허가 출원되었으며 이후 꾸준히 특허가 출원되고 있는 경향을 보인다. 기타로는 2000년에 일본에서 팔라듐을 이용한 특허가 출원되었으며 금속질화물, 티타늄/철을 이용한 기술이 2003년과 2004년에 걸쳐 출원되었다.

전체 경향을 보면 1990년대의 특허출원은 마그네슘을 이용한 기술에 대한 특허이며 2000년대 들어서면서 리튬계, 금속산화물나노튜브 등에 대한 특허가 출원되면서 급격한 출원 성장률을 보이고 있다.

Fig. 9의 포트폴리오로 본 금속나노재료 수소저장 기술의 위치를 보면, 금속나노재료 기술은 98~99년 구간 이후 적은 양이지만 특허출원건수와 출원인수가 꾸준히 증가하고 있다. 성장기와 발전기의 중간에 들어선 것으로 보인다.

Fig. 10은 각 국가의 상대적 집중도를 살펴보는 그래프로 값이 1보다 크면 특허활동이 상대적으로



- 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

활발함을 나타낸다. 캐나다는 마그네슘을 이용한 기술에 대한 특허활동이 활발하며 영국은 리튬을 이용한 기술에 대한 특허출원이 활발함을 알 수 있다. 일본과 미국은 리튬과 팔라듐에 대한 특허출원이 활발하며 한국은 금속산화물나노튜브 기술에 대한 특허출원이 활발함을 알 수 있다.

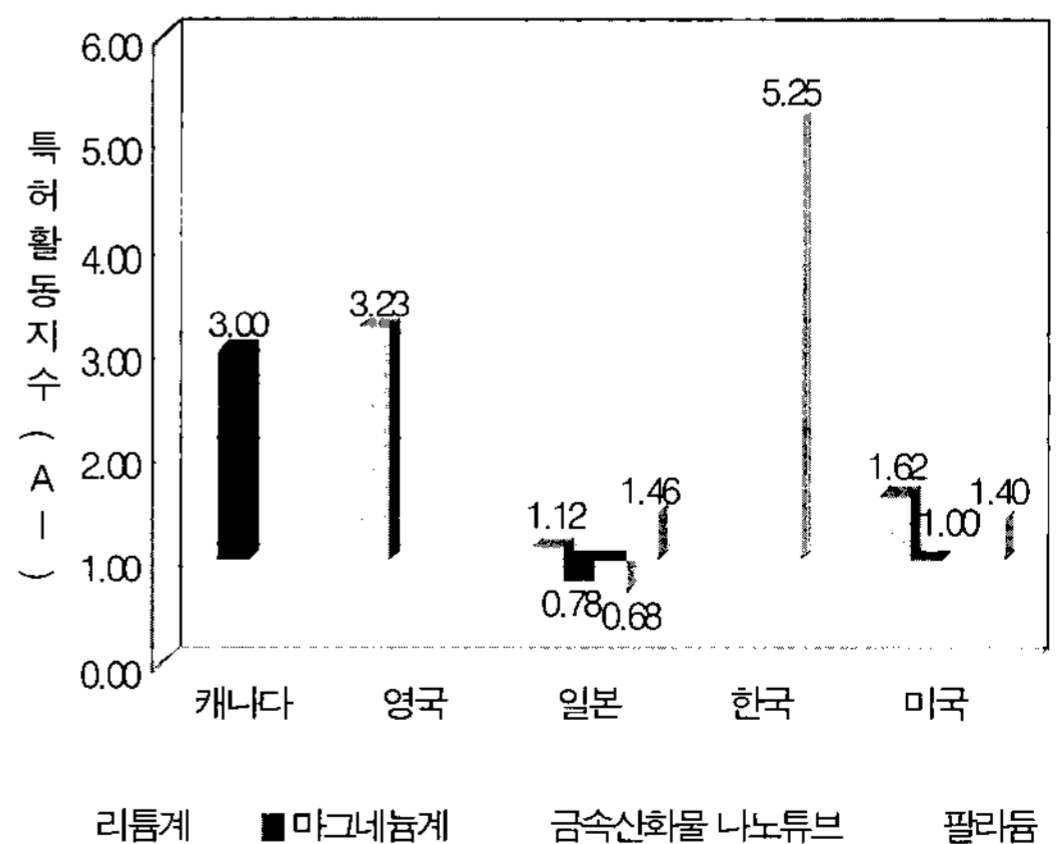


Fig. 10 Patent action index (AI) according to the nationality of an applicant in each technology

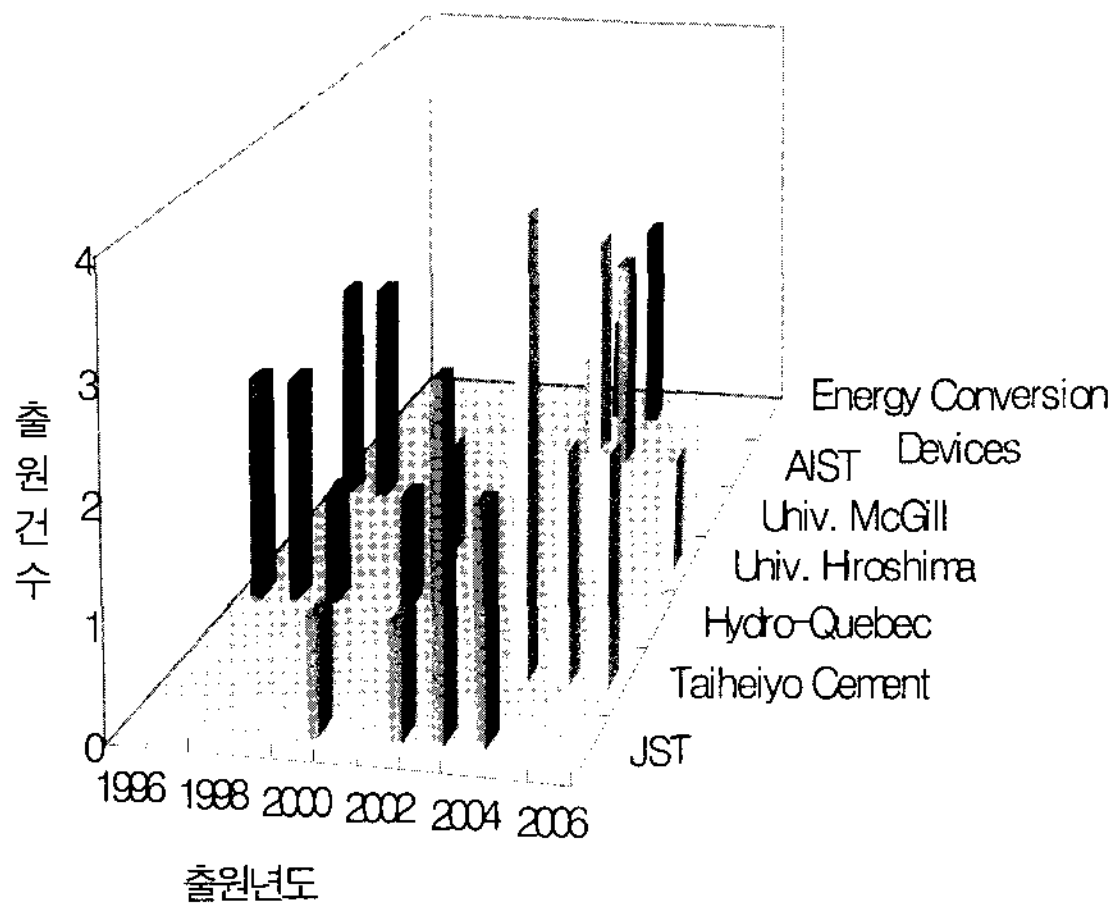


Fig. 11 The number of the applied patent by an main applicant in each year

Fig. 11은 주요출원인의 특허출원 동향을 나타낸 그래프이다. Hydro-Quebec과 Univ. McGill은 1996년과 1997년 공동으로 Nanocrystalline 형태의 마그네슘을 이용한 기술에 대한 특허를 미국과 유럽에 출원하였으며 이후 1998년과 2000년에는 Hydro-Quebec 단독으로 2건의 특허를 출원하였다.

JST(Japan Science and Technology Agency)는 2000년 팔라듐을 이용한 기술에 대한 특허를 출원하였으며 2002년과 2003년에 걸쳐 AIST와 공동으로 금속산화물나노튜브를 이용한 기술에 대한 특허를 일본, 미국, 유럽특허에 출원하였다. JST는 이후 단독으로 2004년 리튬질화물을 이용한 특허를 출원하였다.

Taiheiyo Cement & Univ. Hiroshima은 2000년 Univ. Hiroshima에서 마그네슘을 이용한 기술에 대한 특허를 출원하였으며 2004년에 Taiheiyo Cement와 Univ. Hiroshima는 공동으로 리튬질화물을 이용한 기술에 대한 특허를 출원하였으며 2006년 미국특허를 출원하였다.

Energy Conversion Devices은 2002년 칼슘/리튬을 이용한 기술에 대한 특허를 미국에 출원하였으며 2003년 일본과 유럽에 동일한 특허를 출원하였다.

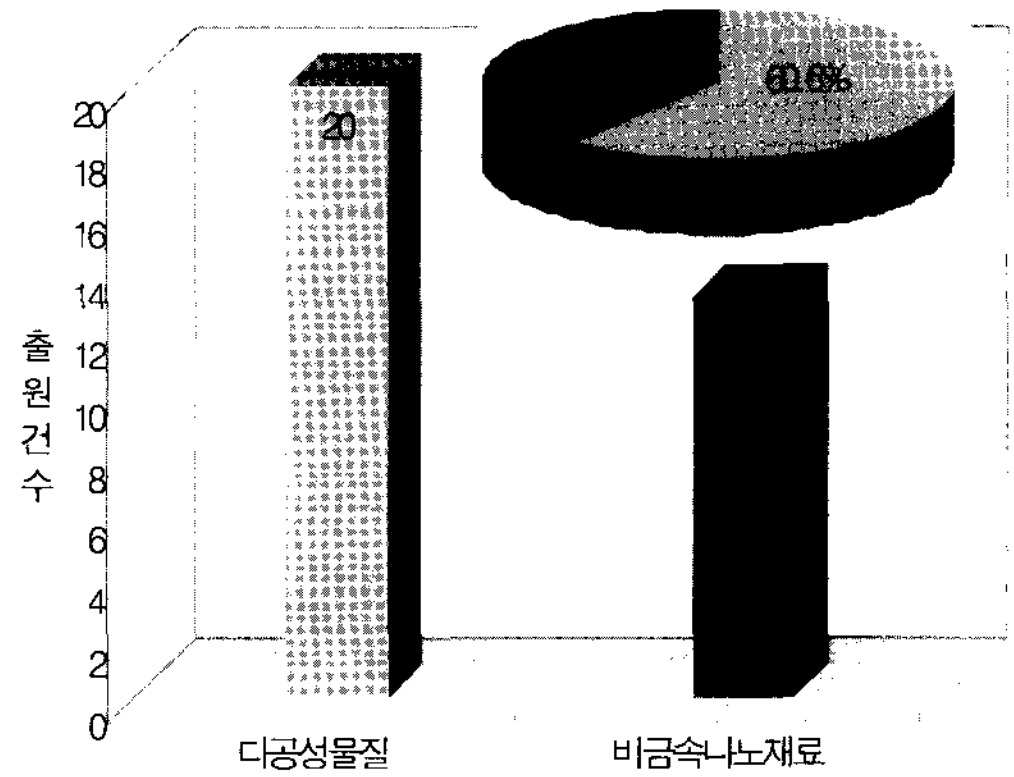


Fig. 12 The number of the applied patent according to each technology

5.2 다공성물질 및 비금속나노재료

Fig. 13에서 보는 바와 같이, 총 33건의 특허 중 다공성물질에 대한 특허는 20건(60.6%), 비금속나노재료에 대한 특허가 13건(39.4%)을 차지하고 있다.

Fig. 13의 기술별 특허출원 동향을 보면, 다공성물질 및 비금속나노재료에 대한 특허는 2000년대에 이르러서야 출원되기 시작하였으며 2002년 이후 매년 6~8건의 특허가 출원되고 있으며 앞으로도 꾸준히 특허출원이 이루어 질 것으로 보인다. 비금속나노재료에 대한 특허가 다공성물질에 대한

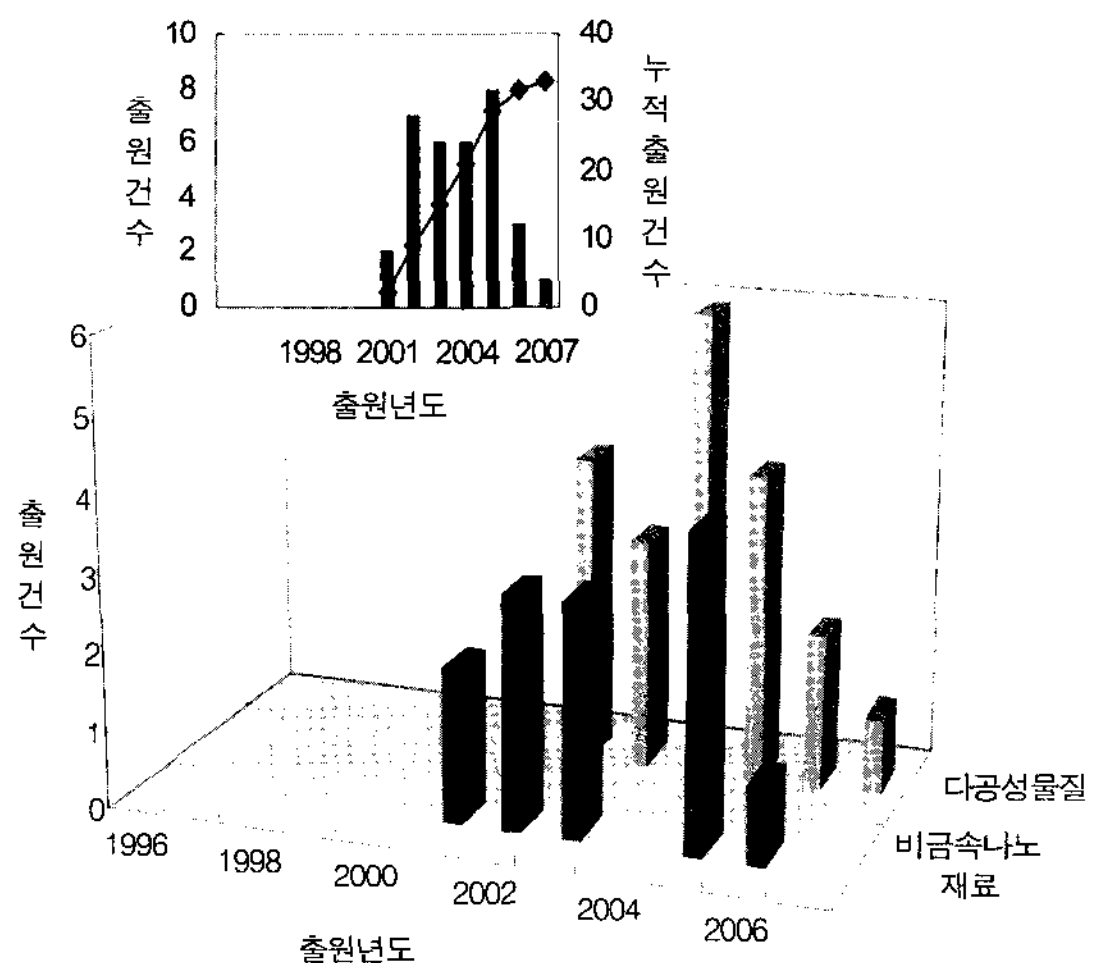


Fig. 13 The number of the applied patent in each year

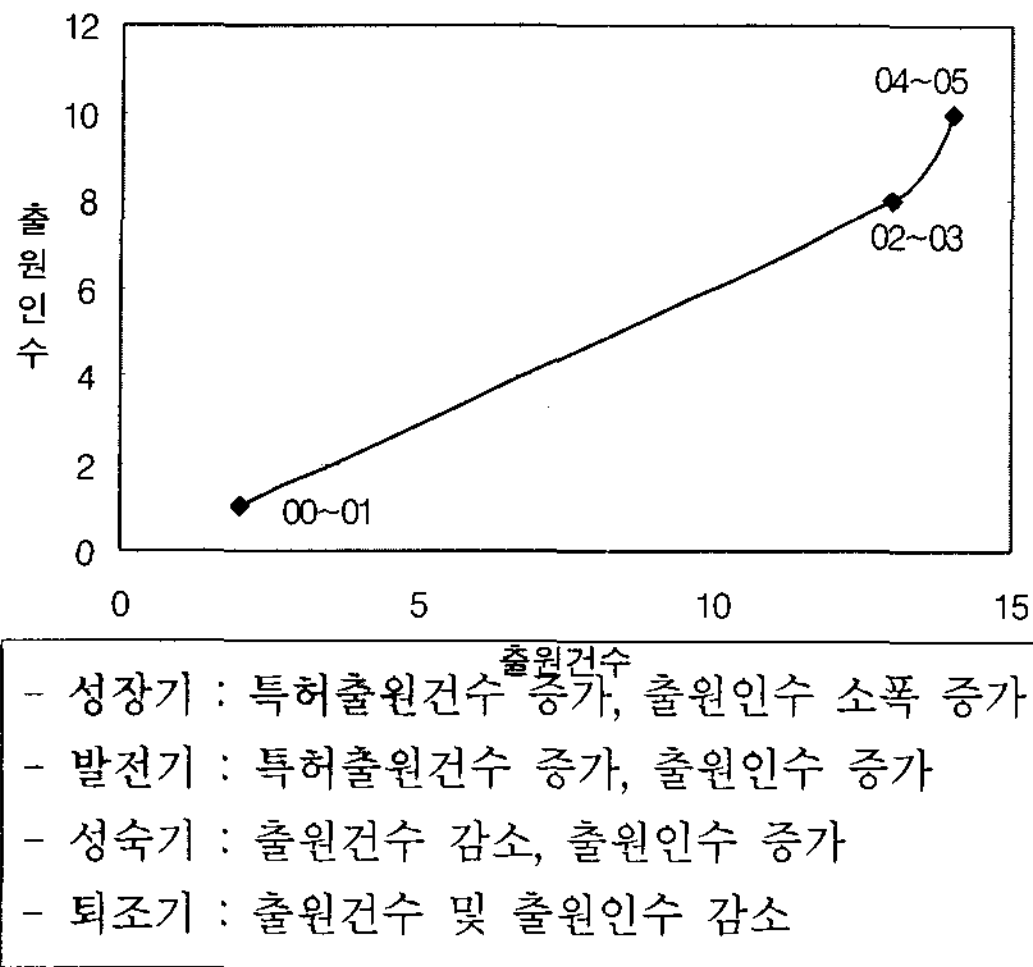


Fig. 14 A position of each technology by portfolio

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

특허보다 빠른 2001년 출원되기 시작하였으나 이후의 경향은 유사함을 알 수 있다.

Fig. 14의 포트폴리오로 본 다공성물질 및 비금속나노재료 수소저장 기술의 위치를 보면, 다공성물질 및 비금속나노재료 기술은 00~01년 구간 이후 특허출원건수와 출원인수가 꾸준히 증가하고 있는 것으로 보아 성장기에 들어선 것으로 보인다. Fig. 15는 각 국가의 상대적 집중도를 살펴보는 그래프로 그 값이 1보다 크면 특허활동이 상대적으로 활발함을 나타낸다. 캐나다, 프랑스, 한국은 다

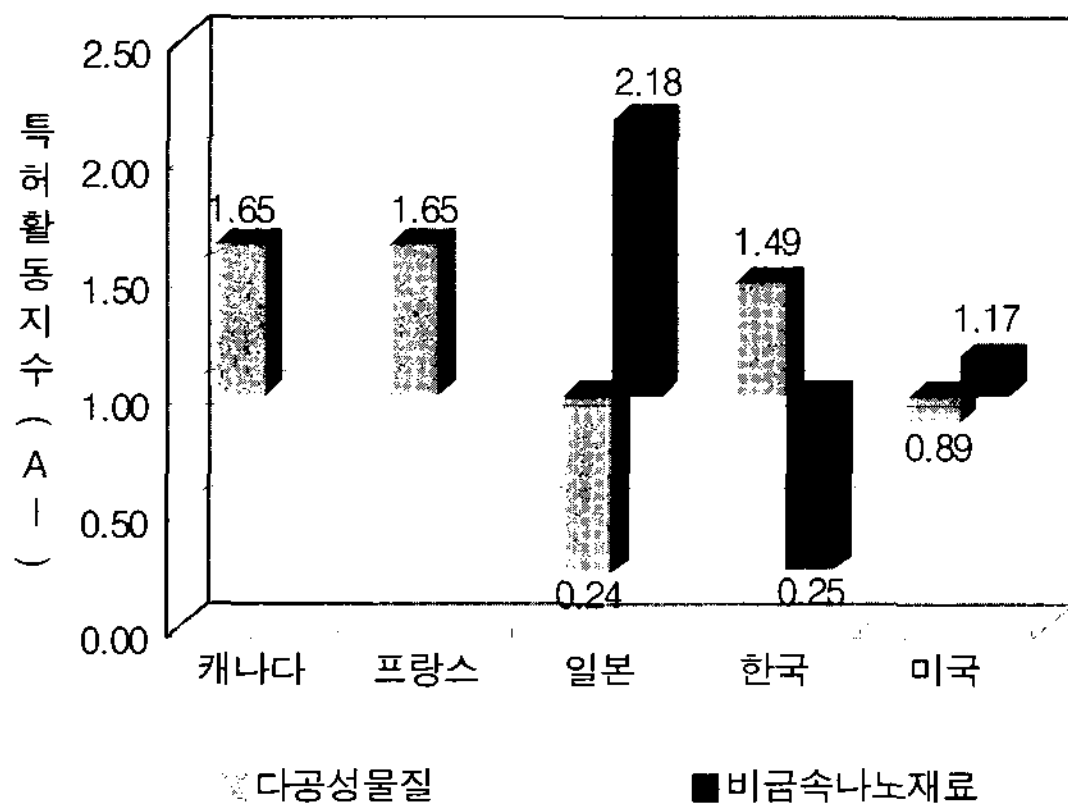


Fig. 15 Patent action index (AI) according to the nationality of an applicant in each technology

공성물질에 대한 특허출원이 활발하며 일본과 미국은 비금속나노재료에 대한 특허출원이 활발함을 보인다.

Fig. 16은 주요출원인의 특허출원 동향을 나타낸 그래프이다. 한국화학연구원은 2003년 금속 함유 니켈 포스페이트 분자체에 대한 특허를 3건 출원하였으며 이에 대한 특허를 미국과 유럽에 2004년 출원하였다. 이후 2005년에는 이에 대한 후속 특허를 2건 출원하였다.

Univ. Michigan은 2002년에서 2006년에 걸쳐 MOFs를 이용한 수소저장 기술에 대한 특허를 출원하였고, NIMS(National Institute for Materials Science)는 2002년에는 BN 나노섬유와 나노튜브에 대한 특허를 2005년에는 BN 나노호른을 이용한 수소저장 기술에 대한 특허를 출원하였다.

CNRS/INPT 은 규소의 나노-구조체를 이용한 특허를 2004년에 유럽과 일본특허에 출원하였으며, General Electric은 붕소를 포함하는 BN 또는 BC에 대한 특허와 실리콘을 포함하는 SiN, SiC에 대한 특허를 2003년에 각각 1건씩 출원하였다. 또, Nanomix, Inc.는 2001년도에 BN 또는 BCN에 수소를 저장하는 기술에 대한 특허를 2건 출원하였다.

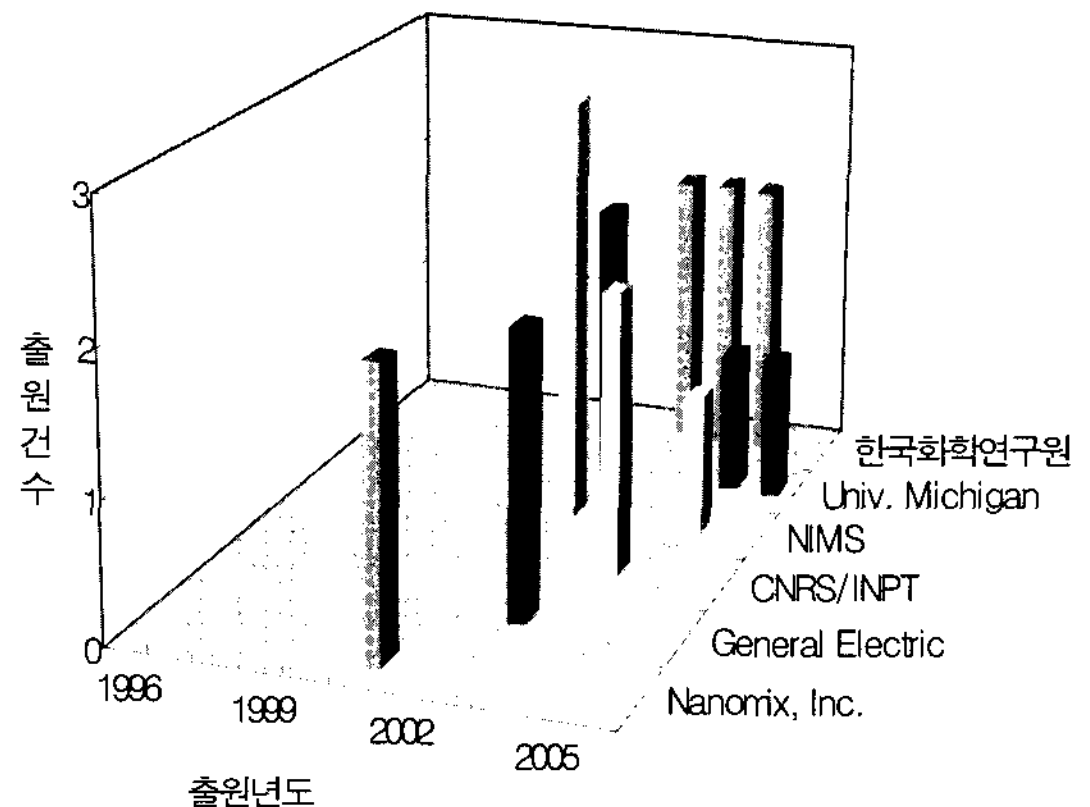


Fig. 16 The number of the applied patent by an main applicant in each year

5.3 기술의 발전도

Fig. 17의 기술의 발전도에서 금속나노재료에 대해 살펴보면, 초기에는 대부분 composite 형태의 마그네슘계 금속나노재료를 제조하는 특허들이 출원되었으며 일정한 모양을 가진 나노소재가 아닌 nano-crystalline 형태를 가진 저장물질에 대한 연구가 진행되었다. Hydro-Quebec과 McGill University는 공동으로 1996년 고온 금속수소화물 (Mg, Na, Cs, Mg₂Ni)과 저온금속수소화물(FeTi, LaNi₅, Ni, V, Mn, Pd)이 nano-crystalline 형태로 복합되어있는 수소저장체를 제조하는 기술에 대한 특허를 출원하였으며 1997년에는 nanocrystalline grains 또는 nano-layered structure 형태의 (M_{1-x}A_x)Dy형 금속수소화물을 제조하는 특허를 1998년에는 마그네슘계 (V, Ti, Nb)을 mechanical grinding하여 nanocomposite 제조하는 특허를 출원하였다. 2000년대 들어서면서부터 금속산화물 나노튜브 형태의 저장물질을 제조하는 특허가 “Japan Science & Technology Corp., AIST”, “포항공과대학교”, “한국기초과학지원연구원” 등에서 연구가 되기 시작하였으며 일본의 “Energy Conversion Devices, Inc.”, “Taiheiyo Cement Corp.” 등에서 리튬계 복합화합물 수소저장 재료에 대한 특허를 출원하였다.

또한 2000년대 들어서면서부터 다공성재료 및 비금속 재료를 이용한 수소저장 기술에 대한 특허가 출원되기 시작하였는데 미국의 “Energy Conversion Devices, Inc.”, “General Electric Company”, GM Global Technology Operations, Inc.“ 등은 BN, BCN, SiN, SiC, SiB 구조를 갖는 수소저장 재료를 제조하는 방법에 대한 특허를 출원하였으며 “The Regents of the University of Michigan”은 MOF, “포항공과대학”에서 계면활성제를 이용한 메조포러스 알루미나 분자체, “Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut National Polytechnique de Toulouse (I.N.P.T)”에서 electrochemical anodization을 이용한 nano-porous silicon을 제조하는 기술에 대한

특허를 출원하였다.

6. 결론 및 향후전망

비탄소계 나노재료 수소저장 재료는 1990년대 중반부터 특허출원이 이루어지기 시작하여 2000년대 초반까지는 매년 1~3건의 특허출원에 불과하였으나 2002년 들어서면서 본격적으로 특허가 출원되기 시작하였으며 꾸준히 성장하고 있는 추세이다. 국가별로는 일본인이 30건(40.0%)의 특허로 가장 많은 특허를 출원하였으며 미국(19건)>한국(15건)>캐나다(7건)>프랑스(2건), 영국(2건) 순으로 특허를 출원하였다.

비탄소계 나노재료 수소저장은 금속나노재료와 다공성물질 및 비금속나노재료로 나눌 수 있다. 기술별로 살펴보면, 금속나노재료에 대한 특허는 마그네슘 금속을 이용한 기술이 14건(33.3%), 리튬을 이용한 기술이 13건(31.0%) 출원되었으며 금속산화물 나노튜브에 대한 특허가 8건(22.2%), 팔라듐 5건(11.9%), 기타로 티타늄 등을 이용한 기술이 2건(4.8%) 출원되었다. 1990년 후반의 특허출원은 마그네슘을 이용한 기술에 대한 특허이며 2000년대 들어서면서 리튬계, 금속산화물나노튜브 등에 대한 특허가 출원되면서 급격한 출원 성장률을 보이고 있다.

다공성물질 및 비금속나노재료에 대한 특허는 2000년대에 이르러서야 출원되기 시작하였으며 2002년 이후 매년 6~8건의 특허가 출원되고 있으며 앞으로도 꾸준히 특허출원이 이루어 질 것으로 보이며 성장기에 들어선 것으로 판단된다.

특히 비탄소계 나노재료 수소저장은 1990년대 마그네슘을 이용한 저장재료에 대한 특허가 주로 출원되었으나 2000년대 들어서면서 무기나노튜브, BN 등 비금속물질, 다공성 물질 등 새로운 수소저장 물질에 대한 특허가 출원되면서 그 수가 증가되고 있는 추세이다. 이들에 대한 수소저장량을 높일 수 있는 다양한 합성기술 및 신물질 개발, 응용 기술에 대한 특허출원을 바탕으로 꾸준한 특허출원이 이루어 질 것으로 판단되어 진다.

특허분석에 의한 비탄소계 나노재료 수소저장 기술 동향

1996	1997	1998	2001	2002
<p>(마그네슘>금속나노재료) US5906792 Hydro-Quebec/McGill University</p> <p>high temperature metal hydride(Mg, Na, Cs, Mg₂Ni) and low temperature metal hydride(FeTi, LaNi₅, Ni, V, Mn, Pd) are in contact with each other and each in the form of a nanocrystalline powder</p>	<p>(마그네슘>금속나노재료) US5964965 Hydro-Quebec/McGill University</p> <p>nanocrystalline grains 또는 nano-layered structure 형태의 (M_{1-x}A_x)D₂형 금속수소화물 -M: Mg, Be -A: Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si... -D: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt</p>	<p>(마그네슘>금속나노재료) US7201789 Hydro-Quebec</p> <p>마그네슘과 (V, Ti, Nb)을 mechanical grinding하여 nanocomposite 제조하는 방법</p>	<p>(BN, BCN>다공성물질) US6672077 Nanomix, Inc.</p> <p>hydrogen desorption temperature가 질소의 액화온도보다 높은 layered network nanostructure BN, BCN 수소저장 물질</p>	<p>(리튬>금속나노재료) US6593017 Energy Conversion Devices, Inc.</p> <p>Ca_{1-x}Li_{2-x} 형태의 nonreversible nanocrystalline metal hydride</p>
				<p>(MOF>다공성물질) US6930193 The Regents of the University of Michigan</p> <p>metal salt(금속이 Be, Zn, Ca, Hg..)와 linear ditopic carboxylate(phenyl group을 갖음)를 이용한 isorecticular metal-organic framework(IRMOF) 제조 방법</p>
				<p>(금속산화물나노튜브>금속나노재료) JP2004-026509 Japan Science & Technology Corp. AIST</p> <p>나선모양 섬유를 이용한 3wt% 수소흡장능을 갖는 규소산화물나노튜브</p>
				<p>Al>다공성물질 KR2004-0015418 포항공과대학교</p> <p>계면활성제를 이용한 메조포러스 알루미나 분자체 제조방법</p>
				<p>알루미나>금속산화물나노튜브 KR2004-0015419 포항공과대학교</p> <p>계면활성제를 이용한 알루미나 나노튜브 제조방법</p>
				<p>(마그네슘 외>금속나노재료) US20040065171 Fuelsell Technologies, Inc.</p> <p>thermal spray법을 이용하여 제조한 nanoparticle 이 micro-sized support 물질에 담지되어 있는 형태의 수소저장물질</p>

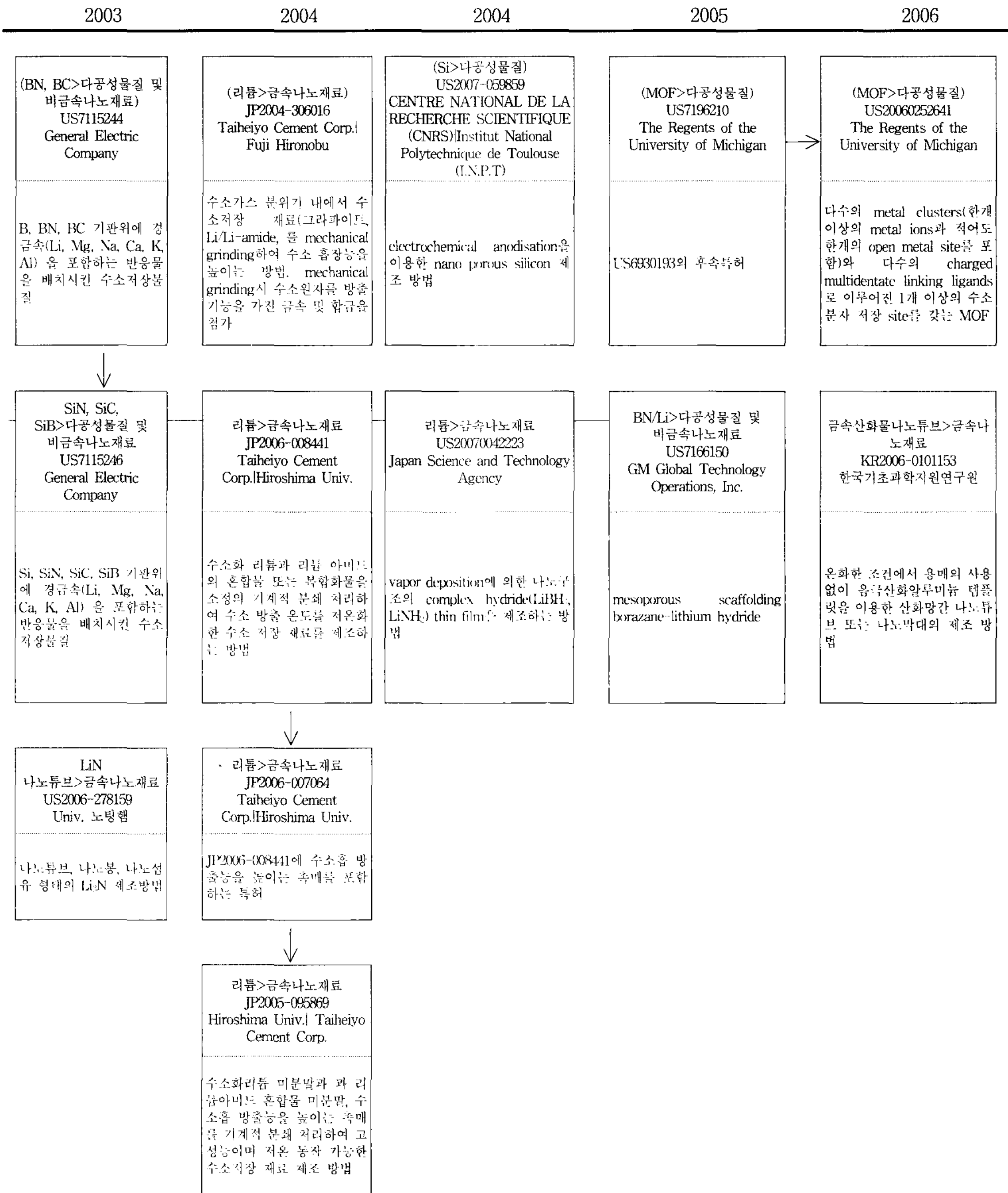


Fig. 17 Technical flow-sheet of the core patent according to the key technology

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) V. Güther, A. Otto, "Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 293-295, 1999, pp. 889-892
- 2) A. Sudik, J. Yang, D. Halliday, and C. Wolverton, "Hydrogen storage properties in $(\text{LiNH}_2)_2\text{-LiBH}_4\text{-(MgH}_2)_x$ mixtures ($X=0.0\text{-}1.0$)", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, 2008, pp. 4384-4390
- 3) R.B. Rakhi, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, "Synthesis and hydrogen storage properties of carbon nanotubes", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 33, 2008, pp. 381-386
- 4) H. Fujii, T. Ichikawa, "Recent development on hydrogen storage materials composed of light elements", *Physica B*, Vol. 383, 2006, pp. 45-48
- 5) X.B. Wu, P. Chen, J. Lin and K.L. Tan, "Hydrogen uptake by carbon nanotubes", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 25, 2000, pp. 261-265
- 6) M. Hirscher, M. Becher, A. Quintel, V. Skakalova, YM Choi, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt and J. Fink, "Hydrogen desorption measurements on carbon nanotubes and graphite", In: *Extended abstracts, Eurocarbon 2000. Berlin (German): German Carbon Group (DKG), 2000, pp. 91-92*
- 7) F. Beguin, E. Frackpwiak, "Storage of energy in carbon nanotubes", In: *Extended abstracts, Eurocarbon 2000. Berlin (German): German Carbon Group (DKG), 2000, pp. 9-10*
- 8) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "Hydrogen storage in microporous Metal-Organic Frameworks", *Science*, Vol. 300, No. 5622. 2003, pp. 1127-1129