

수소 이온 전도성 고분자 전해질 막의 특허 정보 조사 및 기술 동향 분석

정호영 · 정용철 · 정호석 · 조기윤 · 박정기

1. 서론

세계는 지금 ‘에너지 전쟁’이라는 큰 물결을 타고 있다. 특히 화석 에너지 중 원유나 천연가스 등과 같이 국가 경제에 미치는 파급 효과가 매우 큰 경우에는 과히 ‘전쟁’이라는 표현이 옳을 것이다. 따라서, 선진 각국들은 자국 경제의 지속적인 발전과 국민들의 운택한 생활을 위해 에너지 자원이 풍부한 국가와 다각적인 교류와 협력을 강화하고 있다. 그러나, 이들 화석 에너지는 수 십년 이내에 고갈될 가능성이 있으며, 최근 유가의 지속적인 상승과 화석 에너지 사용에 따른 환경 오염 문제 등으로 대체 에너지원에 대한 각국의 관심이

고조되고 있는 것이 사실이다. 특히 대체 에너지원 중에서 지구상에서 풍부하고 무한 공급이 가능하면서 환경 친화적인 수소 에너지에 대한 연구가 최근 급속히 진행되고 있는데, 그 중심은 바로 ‘연료 전지’라고 할 수 있다.

연료 전지는 2002년 미국 부시 대통령의 연두 교서와 일본 고이즈미 총리의 연료 전지 자동차 시승, 그리고 지난 해에는 우리나라에서도 대통령이 직접 언급한 수소 에너지 사회로의 진입 등의 사례는 연료 전지에 대한 각국의 관심이 매우 큰 것임을 단적으로 보여 주며 **그림 1**에 나타냈다. 그러나 이러한 높은 관심과 지속적인 정부 정책에도 불구하고 연료 전지의 상용화를 위해서는 아직도 해결

정호영

1995 전남대학교(학사)
1997 전남대학교(석사)
2003~ 현재 KAIST 생명화학공학과(박사과정)

정용철

2002 서강대학교 화학공학과(학사)
2005 KAIST 생명화학공학과(석사)
2005~ 현재 KAIST 생명화학공학과(박사과정)

정호석

1987 한양대학교 전기통신공학과(학사)
1987~ 삼성전자 법무팀
1998 (주)인포베이스 대표이사
1998~ 현재

조기윤

2000 연세대학교 화학공학과(학사)
2002 연세대학교 화학공학과(석사)
2006 KAIST 생명화학공학과(박사)
2006~ 현재 현대자동차 연료 전지개발팀

박정기

1974 서울대학교 화학공학과(학사)
1976 KAIST 화학공학과(석사)
1986 Stanford University 화학과(박사)
1977 LG화학(주) Project Engineer
1979 LG석유화학(주) 기술개발과장
1981 한국기술개발(주) 책임 심사역
1986 제철화학 중앙연구소 수석연구원
1987~ 현재 KAIST 생명화학공학과 교수

정호영



정용철



정호석



조기윤



박정기



Patent Mapping and Technology Trends of Proton Exchange Membrane

한국과학기술원 생명화학공학과(Ho-Young Jung, Yong-Cheol Jung, and Jung-Ki Park, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail : jungpark@kaist.ac.kr
(주)인포베이스(Ho-Seok Chung, INFOBASE Co. Ltd., Suite303 Whajin BLDG, 828, Yeoksam-dong, Kangnam-gu, Seoul 135-935, Korea) e-mail : hschung@infobase.co.kr
현대·기아 연구개발본부(Ki-Yun Cho, Hyundai Motor Company & Kia Motors Corporation, 772-1, Jangduk-dong, Whasung-si, Gyunggi-do 445-706, Korea) e-mail : yycfs@hanmail.net



그림 1. 세계 각국의 연료 전지 개발.

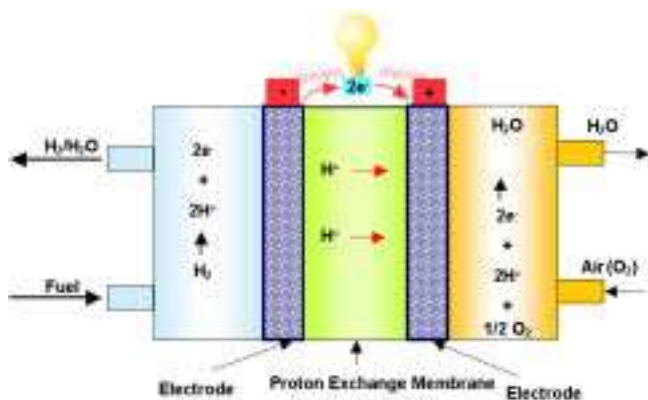


그림 2. 연료 전지 작동 개념도.

해야 할 어려운 문제가 많은 것으로 보인다. 이는 연료 전지에 적용되는 핵심 물질들과 이들의 통합 기술 및 상용화 기술 개발에 대한 완전한 이해가 부족하기 때문이다. 또, 연료 전지의 기술 개발 발전 속도가 생각보다 더디게 진행되는 이유는 기술에 대한 이해, 기술 정보의 적극적인 공유와 활용이 부족해서일 뿐만 아니라 관련 기술을 체계적으로 정리하고 분석하는 과정을 통해 필요한 기술과 전략적으로 개발해야 할 기술을 확실히 구분하지 못하고 있는 점도 그 원인 중 하나인 것으로 판단된다. 이에 본 논문에서는 저온 구동 연료 전지 관련 핵심 기술 중 수소 이온 전도 매체인 고분자 전해질 막에 대한 각국의 특허 정보 기술을 조사하여 기술별 분류 및 최근의 동향과 이를 통해 우리의 나아갈 방향을 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 기술의 개요

연료 전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환해주는 장치로 연료극에서는 연료의 산화 반응이 일어나고, 산소극에서는 산소의 환원 반응이 일어난다. 이의 모식화도 및 작동 개념을 그림 2에 나타냈다. 연료 전지의 기본 구조는 촉매를 담지한 연료극, 산소극 그리고 두 전극 사이에 전해질 막을 넣고 제조된 막/전극 접합체로 구성된다. 막/전극 접합체에서 전해질 막은 촉매 작용에 의해 발생한

수소 이온을 연료극에서 산소극까지 전달해주는 역할과, 연료가 산소와 직접 섞이지 않도록 하는 격리막 역할을 담당한다. 현재 고분자 전해질 연료 전지의 전해질 막으로 주로 사용되는 물질로는 수화 안정성이 뛰어나며, 수소 이온 전도도가 우수한 과불화 고분자 계열의 나피온을 들 수 있다.¹ 그러나 나피온은 단가가 높고, 고온(80 ℃)에서 수소 이온 전도도의 감소가 나타나며,² 또한 직접 메탄올 연료 전지에 적용한 경우 메탄올 투과도가 높은³ 등의 단점 때문에 실용화의 장벽이 되고 있다. 이로 인하여 과불화 계열의 고분자인 나피온을 대체하고, 고온에서 사용이 가능하고 연료의 투과도가 낮은 새로운 수소 이온 전도성 물질에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 따라서, 본 논문에서는 나피온 뿐만 아니라, 새로운 수소 이온 전도성 물질에 대해서도 국내외 특허 정보를 파악하고 분석하고자 한다.

본 논문에서 고분자 전해질 연료 전지용 수소 이온 전도성 막에 대한 분석 대상은 검색 D/B, 검색 키워드, 출원인수, 출원국가, 출원연도, 출원인, 검색 특허 분류 등의 항목을 기초로 하였다. 각 국가별 검색 D/B, 선택 문헌을 정리하면 표 1과 같다.

본 논문에서 수소 이온 전도성 막의 분석 대상 기술은 표 2와 같이 분류하였다.

본 논문에서는 표 1의 검색 D/B를 사용하여 표 2의 열거한 기술을 검색하고자 각 국가별로 표 3과 같은 검색 식을 사용하여 각각의 검색 결과를 얻을 수 있었다.

상기 표 3에서와 같이 각 국가별 검색 식에서 MCFC(molten carbonate fuel cell), SOFC(solid oxide fuel cell), PAFC(phosphoric acid fuel cell), AFC(alkaline fuel cell), 촉매, 전극, 바이폴라 플레이트 등에 관한 특허는 노이즈로 분류하였다. 상기와 같이 노이즈 분류 기준은 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막을 사용하는 DMFC(direct methanol fuel cell)과 PEMFC

표 1. 각 국가별 검색 D/B

국가	사용 D/B	문헌 선택
한국	WIPS D/B	· 특허 공개, 실용 공개 · 서지+요약+청구항
미국	WIPS D/B	· 공개(Applications), 등록(Granted) · 프론트 페이지+대표청구항
일본	WIPS D/B	· 특허 공개, 실용 공개, 등록 실용 · 서지+요약+청구항
유럽	WIPS D/B	· EP-A(Applications) · 프론트 페이지+청구항

표 2. 분석 대상 기술 분류

대분류	중분류	소분류
수소 이온 전도성 고분자 전해질 막	복합 막	다공성 막
		블렌드 막
		유무기복합 막
	불화수소계 막	나피온 막
		비나피온 막
	탄화수소계 막	PEK 막
		PES 막
		PI 막
		PBI 막
		PS 막
		신규 막(Fullerene, Gel)

표 3. 각 국가별 검색식 및 검색 결과

국가	검색식(2006. 5.31 기준)	검색결과
한국	(((((수소* or 프로톤) and 전도*) or (고분자 or 폴리머)) or (전해질 or (아이오노머 or 이오노머 or 막 or 필름 or 필름))) and ((DMFC or PEMFC) or 연료 and 전지)))	514건
미국	((((hydrogen* or proton) and conduct*) and (polymer or macromolecule or electrolyte or ionomer or membrane or film)) and (DMFC or PEMFC or (fuel and cell)))	702건
일본	(((((수소* or 이온 or 프로톤 or 플로톤) and 전도*) and (고분자 or 폴리머 or 전해질 or 아이오노머 or 이오노머 or 멤브레인 or 멤브레인 or 막 or 필름 or 필름))) and (DMFC or PEMFC or(연료 and 전지)))	1005건
유럽	((((hydrogen* or proton) and conduct*) and (polymer or macromolecule or electrolyte or ionomer or membrane or film)) and (DMFC or PEMFC or (fuel and cell)))	182건
소계		2403

표 4. 각 국가별 노이즈 분류 기준 및 유효 데이터 수

국가	최초 Raw Data	노이즈(검색식 포함)	노이즈 제거 후 유효데이터 수
한국	514	((MCFC or 몰튼) or (SOFC or 고체 산화물) or (PAFC or 인산) or 촉매 or 전극 or 바이폴라 플레이트)	121
미국	702	((MCFC or molten) or (SOFC or solid oxide) or (PAFC or phosphoric) or (AFC or alkaline) or catalyst or electrode or bipolar plate)	180
일본	1005	((MCFC or 몰튼) or (SOFC or 고체 산화물) or (PAFC or 인산) or (AFC or 알칼라인 or 알칼리 or 알카라인) or 촉매 or 전극 or 바이폴라 플레이트)	152
유럽	182	((MCFC or molten) or (SOFC or solid oxide) or (PAFC or phosphoric) or (AFC or alkaline) or catalyst or electrode or bipolar plate)	47
계	2403	-	500

proton exchange membrane fuel cell)에 관한 특허를 기준으로 검색하였으며 이들 고분자 전해질 연료 전지용 막 기술 중에서도 촉매, 전극 및 바이폴라 플레이트 등과 같이 막 기술과 연관성이 적은 특허 기술은 본 논문에서 모두 노이즈로 분류하여 표 4와 같은 결과를 얻었다.

검색 결과 고분자 전해질 연료 전지용 수소 이온 전도성 막에 관한 기술과 관련된 특허 데이터는 총 500여 건이었으며, 특허 명세서 상에 기재된 출원인의 명칭이 일정하지 않아 삼성, 마쓰시다, 페메아스, 도요다 등과 같이 표 5로 통일시켰다.

2.2 기술 개발 동향

위에서 검색한 결과를 바탕으로 1986년 이후부터 2006년 5월 현재까지의 특허 정보로 그림 3과 같이 전체 특허 출원 동향을 분석했다. 전체 특허 동향에 있어서, 2000년도를 즈음하여 21세기말 화석 에너지 고갈에 대한 우려와 새로운 대체 에너지에 대한 관심의 고조로 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막에 관한 전체 특허가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 정부 정책뿐만 아니라, 사회 전

표 5. 출원인 명칭 정리

출원인	출원인 정리
페메아스 게엠베하 PEMEAS GMBH	페메아스
스미토모 가가꾸 가부시카이가샤 스미토모 가가꾸 고교 가부시카이가샤 스미토모 가가꾸 고교고교 가부시카이가샤 SUMITOMO CHEM CO LTD Sumitomo Chemical Company, Limited	스미토모
셀라니즈, 펜투레스 게엠베하 셀라니즈, 펜투레스 게엠베하 크레머, 포프 Celanese Ventures GmbH	셀라니즈
삼성에스디아이 주식회사 삼성전자 주식회사 SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD Samsung SDI Co., Ltd.	삼성
도요타 지도샤 가부시카이가샤 와다 아키히로 도요타지도샤가부시카이가샤 TOYOTA CENTRAL RES DEV LAB INC TOYOTA MOTOR CORP Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA TOYOTA MOTOR CORP	도요다
FUJII ELECTRIC CO LTD FUJII PHOTO FILM CO LTD Fuji Photo Film Co., Ltd. Fuji Photo Film Co., Ltd.	후지
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.	마쓰시다
MITSUBISHI CHEMICAL CORP MITSUBISHI CHEMICALS CORP MITSUBISHI GAS CHEM CO INC MITSUBISHI HEAVY IND LTD	미쯔비시

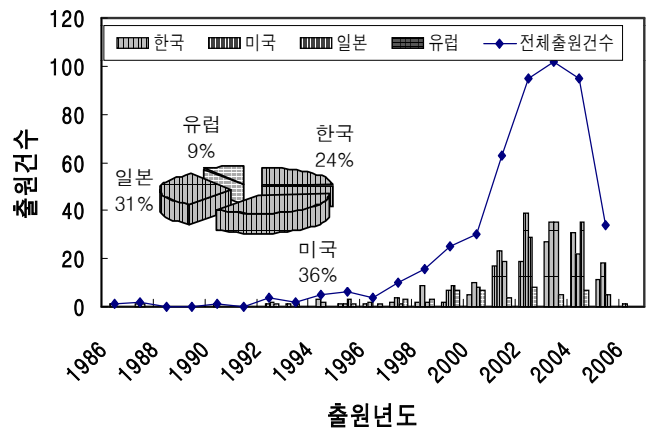


그림 3. 전체 특허 출원 동향.

반에서 수소 경제 사회의 보랏빛 전망으로 관련 연구가 크게 관심을 받았고 그에 따라 관련 특허 출원 건수도 크게 증가하였던 것으로 판단된다. 각 국가별로도 이와 유사한 경향을 보이지만, 미국의 경우 2002년을 기점으로 출원 건수가 다소 감소한 반면, 한국과 일본은 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 대부분의 국가들이 특허 출원시 자국에서의 특허 출원 뿐만 아니라 연료 전지용 막 기술 분야에서 선두를 달리고 있는 미국에 우선적으로 특허를 출원하면서 2002년까지 그 성장세가 계속되었으나 이후 제 3국으로의 특

히 출원을 진행하면서 미국은 다소 주춤한 상태에서 나머지 국가의 특허 출원 건수만 계속 증가한 것으로 판단된다. 또한 미국은 수소 이온 전도성 막 기술 분야의 기술 우위를 자랑하는 듀폰사의 나피온이라는 독점적인 물질을 기초로 하여 원천 특허 및 개량 특허 출원의 장벽이 높은 반면, 일본 및 한국의 경우는 이에 대한 대응 또는 회피 기술을 아직 계속 연구 개발하고 있는 것도 그 원인 중 하나일 것이다. 특히 미국의 경우 2003~2004년을 기점으로 정부 정책이 다소 변화가 일어난 시점이기도 하다. 즉, 정부의 연구비 지원 방침이 민간 주도형으로 바뀐 시점이다.⁴ 정리하면, 미국은 차세대 신기술인 연료 전지 분야에서 기술 장벽을 공고히 진행해가는 반면, 일본과 한국은 이에 대응하기 위한 전략으로 개량 기술 특허 출원이 크게 증가한 것으로 이해된다.

관련 기술의 각 국가별 출원 분포는, 미국(36%), 일본(31%), 한국(24%), 유럽(9%) 순으로 나타났다. 이는 시장 규모와 시장의 잠재력 또는 파괴력과 관계된 것으로 해석된다. 즉, 미국의 경우 기술 우위를 바탕으로 시장 규모가 매우 클 것으로 예상되어 기술 특허 출원이 가장 높게 나타났고, 이러한 현상은 자동차 및 이동용 전원

분야가 크게 발전한 일본과 한국도 마찬가지인 것으로 판단된다.

상기 표 2에서 분류한 각 기술별 동향을 정리하여 그림 4에 나타났다. 각 기술별 동향을 보면, 불화수소계 고분자 막에 대한 특허 기술은 매우 낮은 반면 복합 막 및 탄화수소계막에 관한 특허 비율이 매우 높게 나타난다. 이는 불화수소계 막의 경우, 듀폰과 고어, 아사히 등의 일부 다국적 거대 기업에서 이미 기술을 선점하여 후발 업체가 관련 기술을 개량, 개선하는데 한계가 있기 때문이다. 반면 복합 막 및 탄화수소계막에 대한 연구는 활발한데, 이는 기존 불화수소계 고분자 막을 연료 전지에 도입할 경우 저온에서의 초기 성능은 우수하나 고온 및 장기 성능이 불안정하여 이의 대체 막에 대한 연구가 활발하게 진행되었기 때문이다.

상기 기술별 동향을 기초로 하여, 각 국가별 기술 동향을 연도별로 상세하게 분석하여 그림 5에 나타났다. 한국, 미국, 일본 모두 2000년 이후로 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막에 대한 기술 특허 출원이 지속적으로 증가함을 확인할 수 있다. 또한 나피온 막을 대체하기 위한 탄화수소계 막에 대한 관심이 매우 높음을 알 수 있다.

지금까지는 전체 출원 건수를 기준으로 분석하였으나, 실제 특허 기술이 미치는 영향을 판단하기 위하여 이후부터는 노이즈를 제거한 유효 기술 중에서도 초록과 청구향을 토대로 관련 유효 기술만을 선별하여 분석을 진행하였다. 즉, 기술 소유 국가 및 각 세부 기술별 동향을 유효 데이터를 바탕으로 정리하여 그림 6과 같이 살펴보면, 일본이 전체 기술의 50% 이상을 소유하고 있음을 알 수 있다. 이는 나피온 관련 특허 및 기술의 회피, 대응 또는 문제점을 개량하기 위한 연구가 일본에서 가장 활발하게 이루어지고 있는 것으로 해석되며, 한국과 미국, 유럽(독일)이 나머지를 차지하고 있다. 세부 각 기술별로 살펴보면, 복합 막 기술에서 유무기 복합 막 기술 분야의 출원이 두드러졌으며, 다음으로 다공성 매트릭스에 수소 이온 전도성 물질을 함침한 막 기술 분야의 출원이 뒤를 이었다. 한편 불화수소계 막을 대체하기 위한 탄화수소계 막에 대한 기술적 접근은

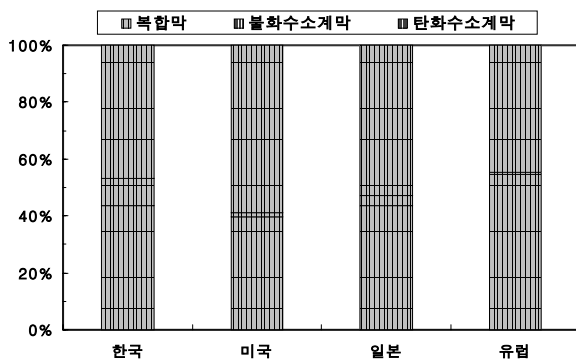


그림 4. 기술별 동향.

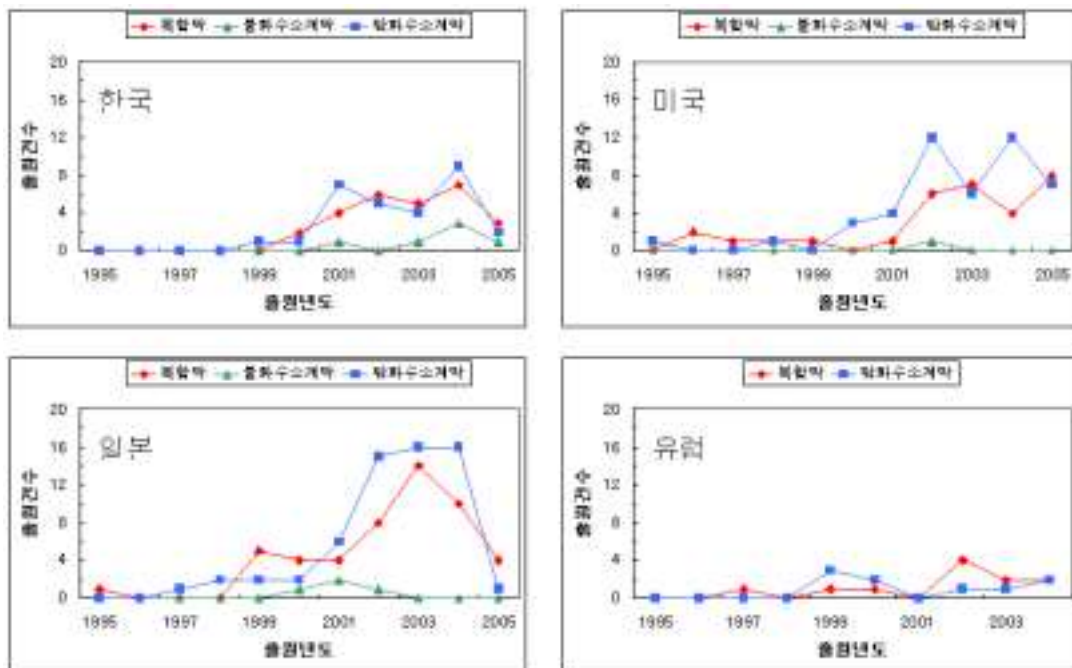


그림 5. 국가별 연도/기술 동향.

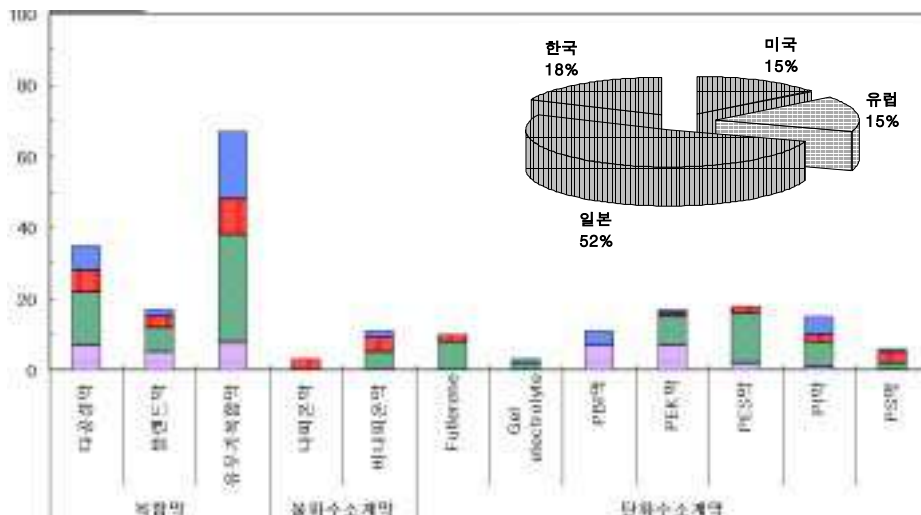


그림 6. 기술 소유 국가/기술별 동향.

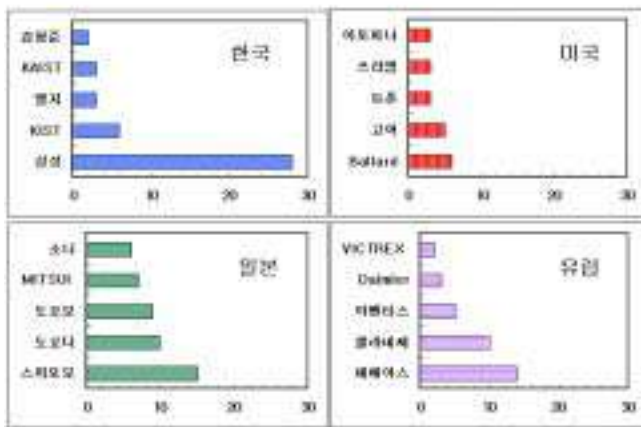


그림 7. 기술 소유 국가별 출원인 동향(국가별 상위 5개 출원인).

다양하게 나타났으며, 이들 또한 일본이 기술을 선도하고 있음을 알 수 있다. 한국은 복합 막 분야의 기술은 일부 확보하였으나 탄소수소계 막에 대한 기술은 아직 미흡한 것으로 판단된다.

그림 7에서는 기술 소유 국가별 상위 5개 출원인에 대하여 분석하였다. 한국은 삼성, KIST, 엘지 순이고, 미국은 Ballard(캐나다 합작), 고어(Gore), 듀폰(DuPont) 순이며, 일본은 스미토모, 도요다, 도요보 순, 그리고 유럽은 페메아스, 셀라니즈(미국, 독일, 합작), 아벤티스 순으로 나타났다. 한국을 제외한 모든 국가에서 출원인별 특허 건수가 비슷하게 나타났으나 한국은 삼성에 집중되는 모습을 보였다. 이는 삼성에서 차세대 이동용 전원으로서 연료 전지에 대한 투자가 대단히 높음을 암시하며 해외 타 업체에 대하여 기술 선점 및 선도라는 장점도 있으나 삼성을 제외한 국내 타 업체의 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막에 대한 관심과 기술 발전은 매우 낮은 수준임을 알 수 있다. 유럽의 경우 상위 그룹이 거의 독일 국적으로 나타나 독일의 연료 전지에 대한 기술 수준과 투자 정도를 가늠할 수 있다.

그림 8은 상위 10개 출원인에 대한 동향을 정리하였다. 삼성과 스미토모, 페메아스의 경우 한국을 비롯한 각국에 특허 출원 건수가 비슷한 가운데 셀라니즈와 Ballard를 제외한 대부분의 출

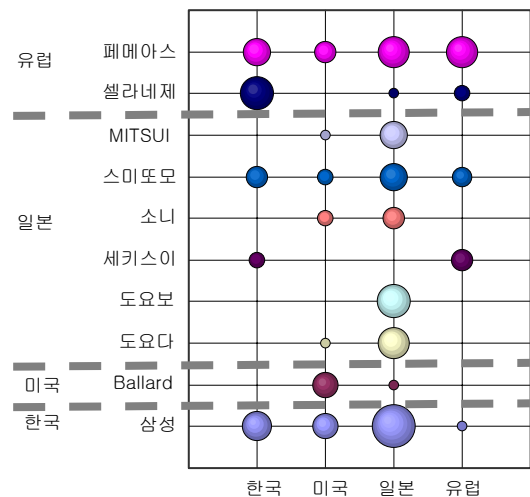


그림 8. 상위 10개 출원인 동향.

원인들이 일본 출원 비율이 매우 높은 경향을 보였다. 이는 선점하고자 하는 국가 또는 시장을 우선적으로 공략하고자 하는 출원인의 전략인 것으로 판단된다. 또한 이를 통해 최근에 수소 이온 전도성 고분자 막 기술에 대한 연구를 활발하게 진행 및 선도하는 국가가 미국에서 일본으로 바뀌었음을 분명히 확인할 수 있다. 그러나 Ballard의 경우 아직 일본 시장보다 미국 시장을 중시하는 경향을 알 수 있다. 한편, 셀라니즈의 경우 특이하게 한국에 집중적으로 특허 출원을 진행하고 있음을 알 수 있다. 이 또한 셀라니즈가 한국에서의 기술 독점 및 시장 선점이라는 기본 전략이라고 판단되며, 또 다른 한편으로는 고온용 막 기술 분야에 관심을 기울이고 있는 국내 자동차 제조업체에 대한 대응 전략인 것으로 해석된다. 즉, 도요다의 경우 자체 막 개발과 이를 통해 자국 내에서 이미 연료 전지 전반에 관련된 기술을 선점한 반면, 국내 자동차 제조업체의 경우 아직 막 개발에 있어서 뚜렷한 진보가 없었고,⁵ 이는 국내 업체가 수소 이온 전도성 막 개발에 있어서 기술적으로 관련 전문 업체에 의존할 가능성이 크다고 셀라니즈는 판단하여 전략적으로 한국에 집중적인 특허 출원을 진행한 것으로 추정된다.

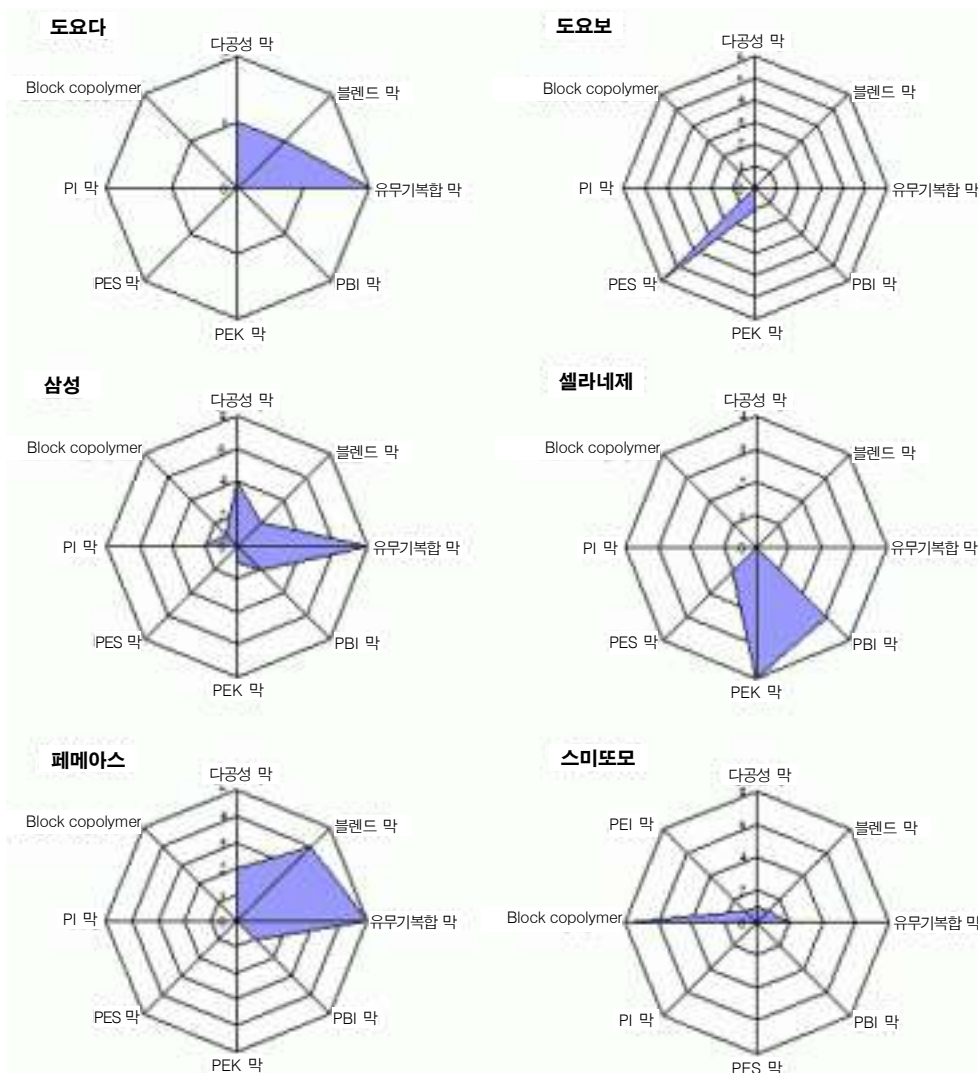


그림 9. 출원인별 구성 기술의 특허 분포도.

그림 9에 상위 각 출원인별 구성 기술의 특허 분포도를 조사하였다. 각 그룹별로 특허 출원 건수가 많은 다공성 막, 블렌드 막, 유무기 복합 막, PBI 막, PEK 막, PES 막, PI 막, Block copolymer 막 만을 비교 대상으로 선정하였으며, 기타 막들은 건수가 적어 연구 그룹별 비교 데이터로는 부적합한 것으로 판단되어 본 분석에서 제외하였다. 본 분석 결과, 도요다, 삼성, 페메아스는 복합 막에 대한 기술을 중점적으로 연구하였으며, 도요보, 셀라니즈, 스미또모 등은 탄화수소계 고분자에 대한 특허를 중심으로 출원하였다. 세부적으로 살펴보면, 도요다는 유무기 복합 막에 대한 특허 출원이 많았으며, 삼성도 복합 막에 대한 연구가 주류를 이루는 가운데에서도 특히 유무기 복합 막에 대한 관심이 높았다. 페메아스는 블렌드 막과 유무기 복합 막에 대한 특허 출원이 높았다. 이들 세 개의 출원인들 모두 공통적으로 유무기 복합 막에 대한 연구를 중점적으로 진행하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 이들 세 그룹 중 페메아스는 고온용 막 제조를 위하여 폴리아졸 및 폴리이미드를 도입한 복합 막 분야에 대하여 특허를 출원하여 도요다나 삼성과는 차별화된 개발 전략을 가지고 있었다. 또한 삼성의 경우, 수소 이온 전도성 고분자에 나노 클레이를 도입한 막 제조 분야로 차별화하여 세 그룹간 특

허 분쟁 가능성은 적은 것으로 예측된다.

도요보는 PES 막에 대한 특허 출원 건수가 매우 높았고, 셀라니즈는 PES, PEK, PBI 막 등 탄화수소계 고분자 전반에 대하여 특허를 출원하는 가운데에서도 특히 고온용 막인 PEK, PBI 막에 대한 연구가 주류를 이뤘다. 이들 두 그룹간에는 PES, PEK 막에 대하여 일부 기술이 중복되는 경우가 발생하여 향후 특허 분쟁 가능성이 예상되며, 이는 도요보, 셀라니즈 각 연구 그룹들에게 기술 분쟁에 대비한 회피 기술과 대응 전략이 요구된다고 할 수 있다. 그리고 스미또모는 수소 이온 전도성 그룹을 갖는 것과 갖지 않는 것을 연결한 block copolymer로 막을 제조한 특허를 중점적으로 출원하였다. 이들 상위 각 출원인들 모두 수소 이온 전도성 막의 기초라 할 수 있는 나피온 막의 회피 또는 대응 기술로서 탄화수소계 막과 복합 막에 대한 기술을 중점적으로 연구하고 있음을 알 수 있다. 그리고, 이들 상위 각 출원인별 구성 기술의 특허 분포도를 통해 각 연구 그룹들의 수소 이온 전도성 고분자 전해질 막에 대한 연구에서 그들의 특정 관심 분야와 기술 발전 정도를 예측할 수 있었다.

그림 10에서 삼성의 중분류 연도별/기술별 특허 출원 동향을 살펴보았다. 앞서 그림 9에서도 분석하였듯이 삼성은 다공성 막, 블

렌드 막, 유무기 복합 막 등 복합 막 분야에 대한 특허 출원이 연도 별로 꾸준히 증가하는 추세를 보였다. 그리고 최근에 2004년을 기점으로 나뉘은 대체 물질로서 탄화수소계 고분자에 대한 연구가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 불화수소계 고분자에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있음을 알 수 있으나, 이에 관한 개량 기술 연구가 필요한 시점이며 개량 기술 특허는 듀폰이라는 다국적 거대 기업의 불화수소계 고분자 기술에 대한 시장 독점 및 그들의 기술 특허를 회피할 수 있는 하나의 방법이 될 수

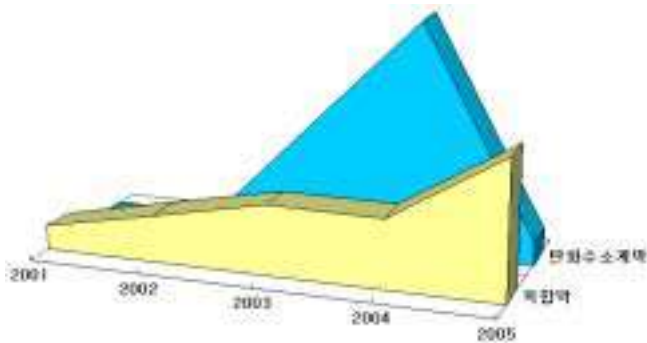


그림 10. 삼성의 연도별/기술별 특허 출원 동향.

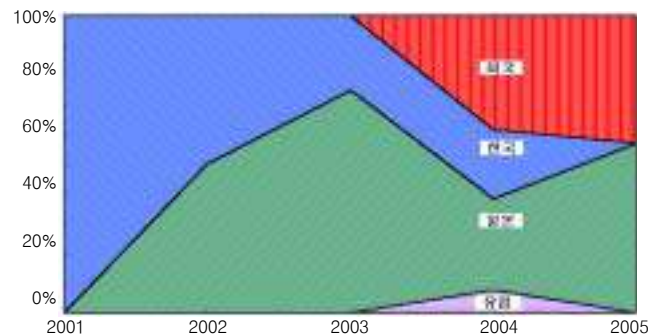


그림 11. 삼성의 연도별/출원국가별 출원 동향.

표 6. 핵심 특허의 심층 분석 대상

목적	해결 수단	관련 특허
수소 이온 전도(불소계 고분자막)	주사슬은 PTFE 구조를 가지면서 측쇄의 말단기에 acid group을 갖는 과불화계 고분자	US 3718627 US 4087394(듀폰)
저가형, 기체 투과도 감소, 기계적 강도 향상	PTFE, PVdF, PI 등의 다공성 막에 수소 이온 전도성 물질 함침	US 5468574 US 1994-247285 JP 1995-530477(GE) US 1996-583638(Ballard) KR 2004-0033038(고어)
연료의 크로스오버 방지	수소 이온 전도성 고분자 막 표면에 Pd를 도입하거나 전도성 무기 나노 입자를 도입	US 1996-640425(휴렛 팩커드) KR 2001-0067148(삼성)
고온 성능	PBI 등의 내열성이 우수한 고분자에 강산(인산, 황산)을 함침하여 수소 이온 전도성을 제공	JP 1998-371554 JP 2000-591108(셀라니즈)
저가형 탄화수소계 고분자	식 $-(O-Ph-O-Ph-CO-Ph)-$ 또는 $-(O-Ph-O-Ph-SO_2-Ph)-$ 에 이온 교환 그룹이 제공된 고분자	GB 20010023109 JP 2003-531548(VICTREX)
융점강하, 인장용저하, 파쇄신장률 증가	상기 US 4087394 특허의 과불화 고분자에서 PTFE 대신 PVdF를 도입하여 측쇄에 플루오로술폰닐 플루오로비닐에테르와의 공중합을 통한 불화수소계 고분자	US 2001-305069 JP 2001-503912 KR 2004-7000458(듀폰)
신규한 수소 이온 전도체	Fullerene, Gel electrolyte	US 2000-619166(소니) JP 2003-408903(삼성)

있기 때문이다.

그림 11에 삼성의 연도별/출원국가별 출원 동향을 살펴보았다. 삼성은 수소 이온 전도성 고분자 막 개발 초기에 시장 선점을 위해 한국에서 우선적으로 특허 출원을 진행하였으며, 이를 바탕으로 이후 2003년을 기점으로 하여 일본에 중점적으로 기술 특허를 출원하였다. 그리고 최근에는 그 영역을 미국으로 점차 확대해가고 있으며 유럽에서도 영역이 점차 증가해가는 것을 확인할 수 있다.

2.3 핵심 특허 심층 분석

상기 고분자 전해질 연료 전지용 막의 특허 기술 정량 분석과 더불어 수소 이온 전도성 막의 정성 분석을 위한 핵심 특허의 심층 분석을 진행하기 위해 다음과 같이 분석 대상 분류 기준을 설정하였다.

- 고분자 전해질 연료 전지용 수소 이온 전도성 막 분야의 기술이 발전하게 된 계기를 마련한 특허인가?
- 수소 이온 전도성 막 기술을 선도하는 상위 주요 출원인들의 관심 분야의 기술이 무엇인가?
- 다양한 온도 범위에서 수소 이온 전도성을 향상시킨 특허인가?

상기 선별 기준을 통해 분류한 특허들은 목적에 따른 해결 수단과 시기를 중심으로 그림 12에 정리하였으며, 표 6에 관련 내용을 요약하여 심층 분석하였다.

고분자 전해질 연료 전지의 기술은 과불화계 수소 이온 전도성 고분자인 나피온에서 시작한다. US 3718627(듀폰)에서 주사슬이 PTFE 구조를 가지면서 측쇄의 말단기에 acid group을 갖는 과불화계 고분자에 대하여 기술하고 있다. 이들 과불화계 고분자의



그림 12. 수소 이온 전도성 고분자의 발전 개략도.

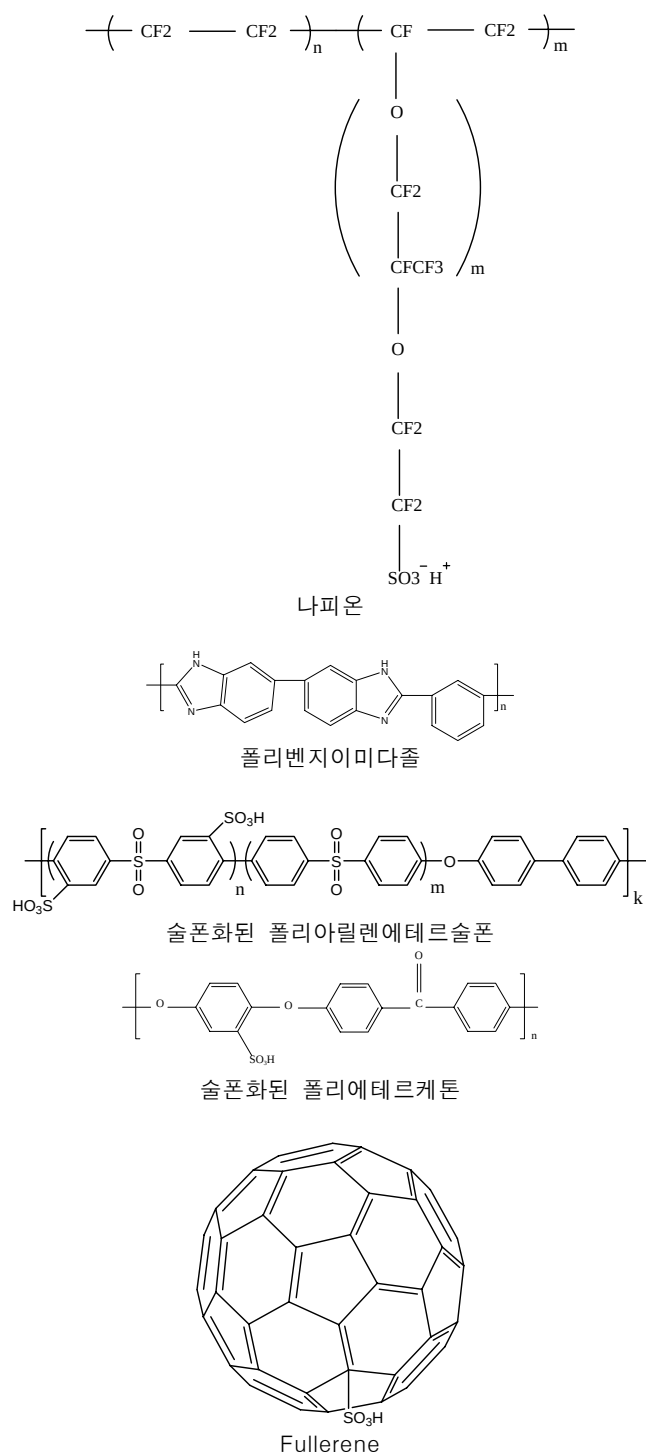


그림 13. 각종 수소 이온 전도성 고분자의 화학 구조식.

특성상 높은 기계적, 화학적 안정성 뿐만 아니라 측쇄의 말단기에 있는 acid group에 의해 높은 수소 이온 전도도를 나타내어 일찍부터 연료 전지용 고분자 전해질 막으로 사용되었다.

이처럼 높은 수소 이온 전도도를 갖게 되는 이유를 **그림 13**에서와 같이 그 화학 구조에서 찾아볼 수 있다. 즉, PTFE 구조로 이루어진 주사슬에 의해 소수성이 강하고 측쇄에는 친수성이 강한 sulfuric acid group으로 연결되어 이들 간에 클러스터를 형성하는 것으로

알려져 있다.⁶ 따라서, 친수기와 비수기가 명확하게 구분되는 구조를 이룸으로 인해 수소 이온 전달 채널 형성이 용이하게 되어 수화 시 높은 수소 이온 전도도를 나타내게 된다.

KR 2004-0033038(고어), US 5468574(JP 1995-530477, GE) 등은 PTFE, PVdF, PI 등의 다공성 막에 수소 이온 전도성 물질을 함침한 고분자 전해질 막을 보고하였다.

- 종래 기술 : 불화수소계 고분자의 경우, 수화시 치수 안정성 및 기계적 물성이 저하되었다.
- 해결 수단 : PTFE, PVdF 또는 PI 등의 고분자에 기공(pore)을 형성한 후 나피온과 같은 수소 이온 전도성 물질을 함침시킴으로써, 수화 시 매트릭스로 사용한 물질의 치수 안정성과 기계적 물성을 유지함과 동시에 기공에 함침한 나피온을 통해 수소 이온을 전달하였다.

US 5734092(US 1996-640425, 휴렛 팩커드), KR 2001-0067148(삼성) 등은 수소 이온 전도성 막 표면에 Pd를 도입하거나 막 내의 이온 클러스터에 전도성 무기 나노 입자를 도입한 고분자 전해질 막을 보고하였다.

- 종래 기술 : 나피온과 같은 불화수소계 고분자의 경우, 메탄을 투과도가 매우 높아 연료의 손실 뿐만 아니라 셀 전압 강하의 주요인으로 나타났다.
- 해결 수단 : 메탄을 등의 연료가 고분자 전해질 막을 통해 투과되는 정도를 낮추고자 수소 이온 전도성 막 표면에 Pd를 도입하거나 막내의 이온 클러스터에 전도성 무기 나노 입자를 도입하였다. 이를 통해 나노 입자층은 새로운 메탄을 차단 막이 될 뿐만 아니라 메탄올이 투과되는 나노 통로(nano pathway)를 길게 해주는 역할을 하여 효과적으로 크로스오버를 방지할 수 있다.

JP1998-371554(JP 2000-591108, 셀라니즈) 등은 내열성이 우수한 고분자에 강산을 함침한 고분자 전해질 막을 보고하였다.

- 종래 기술 : 기존 나피온 막은 고온(80 °C 이상)에서 가습량 감소에 따른 수소 이온 전도도의 저하가 나타났다.
- 해결 수단 : PBI와 같이 내열성이 우수하며 알칼리성인 고분자에 강산을 함침하여 강산을 통해 수소 이온을 전달할 수 있도록 함으로써 고온에서의 수소 이온 전도도를 향상시켰다.

GB20010023109(JP 2003-531548, VICTREX) 등은 PEK 또는 PES에 이온 교환 그룹을 도입한 고분자 전해질 막을 보고하였다.

- 종래 기술 : 기존 나피온 막은 불소화합물 제조 공정상 환경 문제 제기 및 처리 공정상 비용 상승으로 인해 연료 전지 전체 단가에서 고분자 막이 차지하는 비중이 높아 저가형 수소 이온 전도성 막이 요구되었다.
- 해결 수단 : 탄화수소계 고분자인 PEK 또는 PES 등에 이온 교환 그룹을 도입하여 우수한 수소 이온 전도도 및 저가형 고분자 전해질 막을 보고하였다.

US 2000-619166(소니)은 다양한 온도 범위에서 수소 이온 전도도를 나타내는 새로운 수소 이온 전도체를 보고하였다.

- 종래 기술 : 나피온의 경우 고온에서의 수소 이온 전도도 감소, 인산을 도입한 PBI막의 경우 화학적 안정성 등의 문제가 나타났다.
- 해결 수단 : Fullerene(C60)을 술포화시켜 수소 이온 전도체로 적용함으로써 고온 및 저온에서도 수소 이온 전도도를 향상시킨 방법이다.

기술분야		90년 이전	92	94	96	98	00	02	04	06
불화 수소계	과불화수소계 막	Nafion							Nafion과 유사한 PTFE를 함유한 PBI계 막	
	개질 막								Perfluorinated ether-불화수소계 고분자의 개질	
복합 막	다공성 막				PBAF, PTFE를 다공성화한 LLDPE, PS 등을 도입					
	블렌드 막					PEK/PTBI, PBI/PTES, anionomer와 PTFE의 블렌드				
	유무기복합 막					Protonation, sulfolane/acid, ion exchange(Nafion, SBAFPE)				
신규한 전도체	Block Copolymer 막				Styrene-co-butadiene, Epoxico-epoxy or PES계 등					
	PBI 막					SPBI, acid treated PBI				
	PI 막					Sulfonated polyimide				
	PEK 막						SPES, SPPEK, SPPEK, SPAES			
	PES 막						SPES, SPPEK, SPPEK, SPAES			
	PS 막						Sulfonated polystyrene			
신규한 전도체	Fullerene						Fullerene			
	Gel electrolyte									Gel type

그림 14. 기술 발전도.

JP 2003-408903(삼성)은 고온, 무가습 상태에서 수소 이온 전도도를 향상시킨 고분자 전해질을 보고하였다.

- 종래 기술 : 기존 나피온 막은 고온(80 °C 이상)에서 가습량 감소에 따른 수소 이온 전도도의 저하가 나타났다.
- 해결 수단 : PBI의 치환기중 일부를 메틸기로 하고 강산을 함침하여 강산을 통해 수소 이온을 전달할 수 있도록 한 겔 형태의 수소 이온 전도성 고분자로서 고온, 무가습 상태에서 수소 이온 전도도를 향상시켰다.

2.4 기술 발전도

상기 고분자 전해질 연료 전지용 막의 특허 기술에 대하여 정량 및 정성 분석 과정에서 선별된 핵심 특허를 시간에 따라 기술별로 그림 14에 나타냈다. 1990년대 이전에는 과불화 고분자인 나피온이 고분자 전해질 연료 전지용 막으로 연구되었다. 그러나, 에너지 및 환경 문제 등으로 세계 각국의 연료 전지에 대한 관심이 고조되면서 고분자 전해질 연료 전지에 대한 많은 연구를 통해 나피온의 문제점이 제기되면서 90년대 중반 이후로 나피온 대체 물질에 대한 특허 출원이 잇따랐다. 이들을 시대별로 크게 구분하여 나열해보면, 초기 나피온 막 기술에서부터 이들 나피온 전해질을 이용한 다공성 막, 유무기 복합 막, 블렌드 막과 같은 복합 막 기술에 대한 특허 출원이 많았다. 또한 동시에 이들 나피온의 투과도, 단가 및 고온 특성을 향상시키고자 탄화수소계 고분자인 PBI, PI, PEK, PES 등에 관한 특허도 최근까지 이어졌다. 그리고 새로운 전도체로서 겔 형태의 전해질 및 Fullerene 등과 같이 다양한 온도 범위에서 수소 이온 전도도를 나타내는 물질들에 대한 기술을 최근 특허 출원하고 있음을 알 수 있다.

2.5 기술 전개 방향

상기와 같이 정량 및 정성 분석한 내용을 기초로 하여 기술의 발전과정을 요약 정리하였다. 또한 정량 및 정성 분석 결과로부터 공백 기술이 어떤 기술이며, 향후 어떤 기술 방향으로 연구 개발이 진

행되어야 할지 등을 추론하여 기술 전개 방향 등을 정리하였다.

고분자 전해질 연료 전지용 막에 대한 연구는 90년대 이전에는 거의 나피온에 의존하였으며 이에 대한 큰 발전은 전무하였다. 그러나 세계적으로 에너지 수급 및 환경 오염 등의 문제로 선진 각국에서 연료 전지에 대한 연구를 정부 정책적으로 추진하면서 최근 연료 전지용 수소 이온 전도성 막에 대한 연구가 중점적으로 진행됨을 알 수 있었다. 즉, 2000년대 이후로 나피온의 큰 문제점인 연료의 투과도, 단가 및 고온 성능을 개선한 대체 물질에 대한 기술 특허 출원이 급증함을 알 수 있었다. 그 중심은 바로 일본과 한국이었으나, 한국의 경우 삼성에 매우 편중된 모습을 보여 한국의 연료 전지용 막 제조 기술 수준이 기술 선진국에 비해 높다고 판단하기는 어려운 것으로 판단된다. 하지만 삼성의 다수의 특허 보유는 향후 연료 전지 시장에서 국내 기술의 독점적인 시장 점유 측면에서는 매우 긍정적이라 할 수 있다. 또한 삼성의 경우 복합 막에 대한 기술 특허가 주류를 이루고 있었던 점은 매우 아쉬운 측면이 있으며 고분자 구조 설계 등을 통해 새로운 수소 이온 전도성 고분자에 대한 연구도 필요할 것으로 판단된다. 또한 국내 동종 산업 분야의 연구 그룹들도 원천 기술로서 탄화수소계 막 및 불화수소계 고분자의 구조 설계를 등을 통한 개량 특허에 대한 연구도 필요한 시점으로 판단된다. 본 특허 분석을 통해 향후 기술 개발이 요구되는 방향 중 하나는 바로 불화수소계 고분자와 탄화수소계 고분자의 블렌드를 통한 복합 막 제조 기술이다. 또 다른 공백 기술은 아직 미미하지만 고온 구동 연료 전지용 겔 형태의 전해질 제조 기술 또한 새로운 기술이라 할 수 있다. 그리고 이미 시작되었지만 Fullerene 등의 개량 특허 또한 시급히 연구해 볼 가치가 있는 것으로 판단된다. 따라서 국내 기업들의 이들 기술에 대한 관심과 투자가 요구된다. 이는 급변하는 세계 에너지 시장에서 안정적인 기술 확보와 시장 점유를 위해서 연구 개발 물질의 다양성뿐만 아니라 원천 기술 확보 측면에서 매우 중요하다고 볼 수 있다. 이를 통해 타 산업 분야로도 응용이 가능하도록 지속적인 관심과 연구가 이루어져야 할 것이다.

2.6 향후 전망

“수소 경제 사회”가 국제 사회에서 최근 크게 주목을 받으면서 “수소 경제 사회”의 가능성뿐만 아니라 문제점이 IEA의 수소 협력 그룹(hydrogen coordination group, HCG)의 최종 보고서(2005)를 통해 제기되는 가운데, 선진 각국들은 오히려 관련 기술 개발에 더욱 집중적인 투자를 아끼지 않고 있다. 이는 수소 경제 사회 실현이 예상보다 장시간 소요될 것으로 추정되지만 그 기술의 파괴력 또는 파급 효과가 지대할 것으로 판단되어 어느 나라든 쉽게 손을 들지 못하고 있는 것이다. 다행스러운 것은 최근 2년 동안 차량용 연료 전지 가격이 \$275/kW에서 \$200/kW로 감소한 것은 2010년 목표인 \$45/kW 달성을 위해 대단히 고무적인 결과이다. 이러한 결과는 촉매 사용량뿐만 아니라 수소 이온 전도성 막의 성능 향상이 큰 영향을 주었기 때문이다. 지난 2005년 DOE의 R&D 투자 예산에서도 막 개발에 대한 연구비 지출이 가장 높았으며(그림 15), 이는 향후 연료 전지 기술 완성의 핵심 인자로 막 기술 개발이 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

현재 고분자 전해질 연료 전지용 수소 이온 전도성 막은 듀폰 특허인 나피온을 주로 사용하고 있다. 나피온의 높은 수소 이온 전도도와 화학적, 기계적 안정성에도 불구하고, 고온 및 저가습 상황에서의 수소 이온 전도도 저하와 높은 제조 비용으로 인해 다양한 대

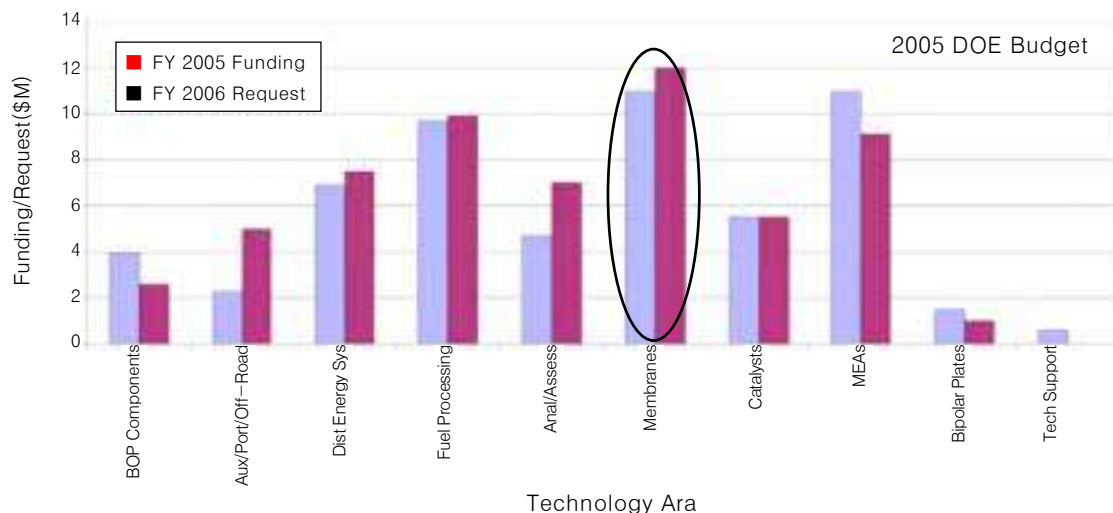


그림 15. 2005년도 DOE 연구 투자비.

체 막 개발 연구가 진행 중 이다. 즉, 다시 정리하면, 수소 이온 전도성 고분자 막의 최종 개발 목표는 저가의 기계적 강도가 높은 내열성 고분자로서 수소 이온 전도성, 치수 안정성 및 연료 차단성이 우수한 고성능, 고기능성 전해질 막을 개발하는 것이라고 할 수 있다. 이러한 목표 달성을 위해 복합 막, 탄화수소 막 등 다양한 기능성 막들이 과불화 고분자를 대체하고자 연구되고 있는 것이다. 또한 연료 전지의 디자인이 이렇게 연구되는 고분자 전해질 막에 의해 변할 수 있으므로 근본적인 이슈가 되고 있는 것이다. 따라서 수소 이온 전도성 고분자 물질은 기술적, 경제적 파급 효과가 가장 크게 발생할 수 있는 기술 분야로 인식되고 있다. 그리고 고분자 전해질의 시장 규모 면에서 미국 시장의 경우 2003년 9월 1억 4천 9백 만불에서 2008년 4억 7천 5백 만불 규모로 확대될 정도로 유망한 시장이 형성될 것으로 예측되고 있다.⁷ 이러한 시장 규모뿐만 아니라 앞서 살펴보았듯이, 관련 기술의 특허도 각국에서 꾸준히 증가 추세에 있다. 따라서, 시장 규모에 맞게 관련 기술 특허도 비례하여 많은 수의 특허 출원이 향후 예상된다. 현재 우리 나라도 많은 투자와 연구 인력을 투입하고 있는 것이 사실이지만, 선진 각국들 모두 이들 관련 기술 개발에 대하여 새로운 기술 개발이 오래 걸리더라도 완벽한 기술이 개발될 때까지 지속적이고 집중한 투자와 연구 개발을 진행할 것으로 예상되므로, 우리도 이에 대하여 단계적인 목표 설정과 달성을 통해 신규한 수소 이온 전도성 물질 개발에 더욱 박차를 가해야 할 것으로 판단된다.

3. 결론

고분자 전해질 연료 전지용 수소 이온 전도성 막에 대한 기술 특허 분석을 통해 이 분야에서의 한국의 기술 수준이 기술 선진국 특히,

일본에 비해 매우 뒤쳐지고 있음을 확인하였다. 이는 향후 에너지 시장에서 또다시 후발 주자로서 어려움을 예견하게 한다. 또한 일본의 경우 나피온을 대체 또는 회피할 수 있는 새로운 물질, 예를 들면 Fullerene 등과 같은 새로운 수소 이온 전도체에 대하여 최근 연구를 진행하고 있는 것으로 판단된다. 한국도 이처럼 고분자 구조 설계 등을 통해 새로운 물질의 합성에 대한 연구를 진행해야 할 것이며, 또 다른 한편으로 탄화수소계 고분자와 불화수소계 고분자의 블렌드 또는 젤 형태의 전해질 기술 개발도 향후 기술 전개 방향의 좋은 사례가 될 수 있을 것으로 기대한다. 이러한 새로운 물질을 개발하기 위한 발상의 전환은 원천 기술 확보뿐만 아니라 파생 기술 또는 주변 기술을 모두 장악할 수 있어 관련 산업 분야에서 매우 유리할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. V. Tricoli, N. Carretta, and M. Bartolozzi, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1286 (2000).
2. C. Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger, *J. Membrane Sci.*, **237**, 145 (2004).
3. S. Xue and G. Yin, *Eur. Polym. J.*, **42** 776 (2006).
4. 신성철, *첨단 신에너지 연구개발동향 정보수집(수소 및 연료 전지 기술)*, 한국에너지기술연구원, 2006.
5. 김세훈, *현대 자동차의 연료 전지 스택 개발 현황*, 현대 자동차, 2005.
6. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
7. "Market for fuel cell PEMs set for strong growth", *Membrane Technology*, **9**, 1 (2003).