백금 및 고분자 전해질 연료전지

주혜숙 · 윤종열* · 최한신*

한국생산기술연구원 희소금속산업기술센터, “재료연구소 분말기술연구그룹

Pt and Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Hyesook Joo, Jung Yeul Yun^a and Hanshin Choi*

Department of Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 7-47 Songdo-dong,

Yeosu-gu, Incheon 406-130, Republic of Korea

^aPowder Technology Group, Korea Institute of Materials Science,

Sangnam-dong 66, Changwon-si 641-831, Korea

1. 서 론

탄소사회에서 수소사회로 전환은 불연속적이며 사회전반의 근원적 변화(disruptive changes)를 동반하기 때문에 기존의 산업과 경제 체제가 근본적으로 변화할 필요가 있다. 이러한 종류의 변화는 사회, 산업, 경제 전반에서의 불확실성을 유발할 수 밖에 없어 수소 에너지를 기저 에너지로 사용하는 수소사회 전환에 대해서는 여전히 많은 논란이 지속되고 있다. 그러나, 화석연료에 기반한 성장중심의 고탄소 사회는 향후 저탄소 사회를 거쳐 지속가능한, 성장이 가능한 수소사회로 전환될 것이며 실질적으로 '20년대 산업·경제적인 측면에서 의미 있는 진전을 거쳐 '50년대에 수소사회로 전환이 가능할 것이라는 전망을 대체적으로 동의하고 있다.

수소에너지 생산, 저장 및 활용과 관련된 기술의 확보와 관련 산업의 활성화 및 사회전반의 인프라 구축과 소비자의 인식전환이 모두 만족되는 경우에만 비로소 수소사회로의 전환이 가능하다고 할 수 있다. 다시 말해서, 수소사회로의 전환과 같이 새롭고 급진적인 변화는 일반적으로 기술, 산업, 경제, 사회적인 측면에서 상호보완적인 관계에서 동시에 전개되는 특징을 가진다. 예를 들어, 기술적인 측면에서의 발전이 기술의 가치와 생산성을 확보하여 산업화의 경제성이 확보된다 하더라도 사회적 합의를 도출하지 못하는 경우 변화가 지연되거나 소멸될 수 있다. 혹은 반대의

경우로 사회적 요구가 경제 패러다임의 변환을 유발하고 기술과 산업화를 견인하고자 하나 기술의 부족으로 변화가 지연되거나 불가능할 수도 있다.

사회적인 에너지 비용은 현재 기준으로 수소 에너지원이 화석연료에 비해서 제조단가가 높으나 중장기적으로 화석연료의 유한성에 따라 가격이 증가 기조에 있으며, 이산화탄소, NO_x, SO_x, 입자상 유해물질(particulate matter)에 대한 환경비용 등이 화석연료의 사회적 비용을 높이는 반면, 신재생 에너지 발전단가 하락을 포함한 수소제조 단가의 하락이 수소 에너지의 에너지 비용 저감을 주도하여 에너지 비용적 측면에서 수소가 보다 유리한 에너지원으로 자리 잡게 될 것이다. 그러므로, 수소 사회로의 전환은 사회경제적 측면에서 이루어질 것으로 판단되나 문제는 얼마나 빠른 속도로 전환이 이루어질 것인가 하는 점이다.

수소사회로의 전환에 있어 수소의 활용 기술로 분류되는 고분자 전해질 연료전지는 이미 상당기간 연구개발을 통해서 산업화의 가능성이 검증된 발전원으로서 수송용 연료전지와 가정 등의 분산발전용 연료전지가 제시되고 있으며, 산업화를 촉진하기 위한 산업원천기술의 확보를 위한 선진국가 경쟁이 치열한 상황이다. 고분자 연료전지의 궁극적인 목표는 수송기기 분야에서의 상용화라 할 수 있으며, 이를 위해서는 수소 스테이션 등 사회기반 시설의 확충, 안정적인 수소저장 매체의 보급 및 소비자의 인식전환 등

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-850-0135; E-mail : hschoi@kitech.re.kr]

Fig. 1. Economy changes of a hydrogen energy in socio-economics¹⁾.

이 선결되어야 할 문제이지만 무엇보다도 상용화에 있어 연료전지 자체의 경제성과 내구성이 확보될 필요가 있다. 그리고, 그 중심에는 백금이 있다고 해도 과언이 아닐 것이다. 백금은 수소의 산화반응과 산소의 환원반응을 유발하는 촉매소재로 고분자 전해질 연료전지의 원천소재이다. 결론적으로, 연료전지의 양산화를 위해서는 백금소재의 안정적인 수급이 담보되어야 할 필요성이 있지만 백금은 희소금속으로 자원이 유한하다는 근원적인 한계가 있다.

따라서, 본고에서는 백금의 세계 수급동향과 고분자 연료전지를 중심으로 한 백금 사용량 저감을 위한 기술개발 동향을 소개하고자 한다.

2. 백금 세계 자원현황 및 생산현황

은백색의 특징으로 ‘Platina del Pinto’라는 스페인어에 어원을 두고 있는 백금 (Pt: platinum)은 원자

[천연자원 공급과 순환자원 공급 현황]

Fig. 2. The World resources possession present situation of the platinum group metals(PGM2)) which included Pt (USGS 2009).

¹⁾ 사회 · 경제학 (socio-economics): 경제과학의 정치 · 사회 · 문화와의 상호관계를 연구하는 학문분야로 경제적인 변화의 사회적인 영향 혹은 사회적인 요구에 따른 경제적 변화를 연구

²⁾ PGM (platinum group metals): Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os

Fig. 3. Elements of the global supply of platinum and a top producer (South Africa) share of production.

번호 78번 전이금속으로 화학적 안정성이 매우 높고 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir), 로듐 (Rh), 오스뮴 (Os), 그리고 루테튬 (Ru)와 함께 백금족(PGMs: platinum group metals) 원소로 분류된다. 백금은 대표적인 희소금속으로 지각내 함유량이 0.03 ppb 수준으로 자원의 유한성이 매우 높은 특징을 가지고 있고, 희소성과 더불어 자원 보유의 지역적 편중성이 극단적으로 높다. 이러한 특성은 백금의 수요-공급이 단순한 시장 기능 외에 보유국가의 자원전략이나 수요 국가간의 경쟁등의 시장 외적요인이 수급에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다. 실제로, USGS 자료에 의하면 백금족의 원소의 세계 자원보유량은 71,210톤 규모로 남아프리카공화국의 자원보유량이 88.5%를 차지하는 것으로 보고하고 있다. 자원의 지역적 편중성은 실질적인 생산 및 공급의 독과점 구조에 직접적인 원인이 되고 있다. 그림 3에는 천연자원으로부터 매년 생산되는 백금의 생산량 추이와 1위 생산국가인 남아프리카 공화국의 생산점유율을 나타낸다. '03년에서 '08년 평균 생산량은 연간 210 톤 규모이며 생산량의 변동폭이 평균 생산량 기준으로 10% 범위내로 상대적으로 공급의 탄력성이 낮음을 알 수 있다. 천연자원의 생산기업의 경우도 J&M와 앵겔하드가 각각 30% 시장 점유율을 가지고 테구사가 20%, 그리고 텔파이가 10%의 점유율을 가지므로 원소재 기준 세계 4대 기업의 시장이 공급량의 90%를 점하는 극단적 독점구조를 가지고 있다.

례를 나타낸다. 수급 자체의 불안정성은 '80년대 코발트의 사례와 최근의 희토류를 사례로 들 수 있다. 코발트의 수급 불안정성은 당시 콩고 자국의 정치적 불안정성이 고조됨에 따라서 생산 자체가 위축되면서 초경합금 수요가 높은 국가를 중심으로 단기적으로 급격한 가격증가와 수급 차질이 발생한 사례가 되며, 희토류의 경우 세계 생산의 98%를 생산하는 중국이 생산량 제한과 수출 쿼터를 통해서 공급을 제한하는 형태의 사례가 된다. 백금의 경우 보유국가의 자국 정세와 생산 독점 공급구조, 글로벌 투기자본의 유입 등의 복합적인 요인이 있어 수요의 급격한 상승에 따른 수급 불안정성이 다양한 형태로 표출될 개연성이 높다. 백금과 관련한 국내의 현황은 '02년 백금 함유 물질의 총 수입량이 629톤, 182 백만달러 규모에서 '08년 총 수입량이 778톤, 632 백만달러 규모로 총량적 측면에서 수입량의 증가대비 금액적인 측면에서 크게 증가한 형태를 나타낸다. 결과적으로,

우리나라의 경우 백금소재의 국외 의존도가 높아 외환경적 요인에 따른 영향이 상대적으로 크므로 이에 대한 적극적인 대응이 필요하다는 것을 알 수 있다.

수송기기용 백금 수요로 제한하는 경우에도 그림 6에 나타난 바와 같이 그린카 로드맵을 참조하는 경우 '20년경 자동차 분야에서 연료전지 자동차가 본격적인 성장기에 진입할 것으로 예상되며, 연료전지는 기존의 내연기관에 대비하여 백금의 사용량이 25배 이상 높아 자동차 대당 사용량이 큰 쪽으로 상승할 것이라 점과 표 2에 나타난 바와 같이 자동차 산업은 우리나라의 대표적인 주력산업이자 신성장동력 산업이란 점에서 범 국가적 전략의 중장기적 추진이 필요하다고 할 수 있다. 국가적 전략은 크게 자원탐사, 광산개발 및 투자, 비축 등 천연자원의 확보적 측면과 제품화 과정 및 사용 후 제품으로부터 발생하는 백금의 순환 소재화 기술이 요구되며, 산업기술

Table 1. Supply and demand of Pt (Platinum 2009 interim review)

[Unit: 1,000 oz, %]		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Gross	Balance	-390	-370	-500	-330	-50	-55	355	-80	-380
	Supply	5,290	5,860	5,970	6,200	6,490	6,640	6,830	6,600	5,970
	Demand	5,680	6,230	6,470	6,530	6,540	6,695	6,475	6,680	6,350
Auto-catalysts	Demand	1,890	2,520	2,590	3,270	3,490	3,795	3,905	4,145	3,700
	Market share	33.3	40.4	40.0	50.1	53.4	56.7	60.3	62.1	58.3
	Recycle	470	530	565	645	690	770	860	935	1,120
	Recycle rate	24.9	21.0	21.8	19.7	19.8	20.3	22.0	22.6	30.3

Table 2. The present state productive of Korea car

연도		2005		2007			2008		
순위	국 가	생산대수	비율	국 가	생산대수	비율	국 가	생산대수	비율
1	미국	11,946,653	23.3%	일본	11,596,327	21.0%	일본	11,563,629	22.1%
2	일본	10,799,659	21.1%	미국	10,780,729	19.5%	중국	9,345,101	17.9%
3	독일	5,757,710	11.2%	중국	8,882,455	16.1%	미국	8,696,216	16.6%
4	중국	5,700,638	11.1%	독일	6,213,460	11.2%	독일	6,045,730	11.6%
5	한국	3,699,350	7.2%	한국	4,086,308	7.4%	한국	3,826,682	7.3%
6	프랑스	3,549,008	6.9%	프랑스	3,015,854	5.5%	브라질	3,220,475	6.2%
7	스페인	2,752,500	5.4%	브라질	2,977,150	5.4%	프랑스	2,568,978	4.9%
8	캐나다	2,687,892	5.2%	스페인	2,889,703	5.2%	스페인	2,541,644	4.9%
9	브라질	2,528,300	4.9%	캐나다	2,578,790	4.7%	인도	2,310,234	4.4%
10	영국	1,803,109	3.5%	인도	2,253,275	4.1%	멕시코	2,169,771	4.1%
1~10위 생산국 합계		51,224,819	100%	합계	55,274,051	100%	합계	52,288,460	100%

출처: 한국자동차공업협회 '2009 한국의 자동차산업'

Fig. 5. The fluctuation in prices of international standards on platinum (2010 prices based on October 2010 prices).

적인 측면에서는 사용량을 저감하거나 전면적으로 대체하는 기술의 개발이 요구된다. 배기가스 정화용 백금의 저감은 백금입자의 미세화에 따른 촉매 활성의 개선이나 백금입자 성장을 억제하는 기술을 통한 수명개선 등을 통해 사용량을 저감소재기술의 개발이 다양하게 시도되고 있다. 반면에, 대체소재의 경우에는 팔라듐이나 금을 대체소재로 사용하는 경우가 있으나 대체소재 역시 희소금속이라는 한계점이 있다. 연료전지 분야의 경우에는 배기가스 정화용 촉매의

소재기술을 적용하는 연구와 더불어 MEA 계통의 소재 성능의 개선과 구조의 최적화 기술을 통해 백금의 사용량을 저감하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으나 여전히 높은 백금사용량을 요구하고 있어 보다 획기적인 개선이 요구된다.

4. 고분자 전해질 연료전지

기술의 주기(technological revolution)는 발생기(emergence), 전환기(transition) 및 성숙기(maturity)로 구분될 수 있다. 발생기는 새로운 개념의 출현(genesis)과 기술의 정립(emergence)으로 사회적 가치를 충족하며 산업화가 가능한 경제성과 대량생산의 기술적인 니즈를 충족하는 단계로 정의할 수 있을 것이다. 전환기는 기존의 경쟁적인 관계의 기술과의 경쟁이나 새롭게 전환되는 다양한 기술간의 경쟁 및 이 경쟁과정에서의 시장전환과 표준화가 발생하는 과정이며 최종적인 성숙기는 전환기를 통해 정립된 기술이 점진적으로 발전하는 과정이다.

현재 연료전지는 기술진화적 관점에서 발생기(emergence)로 간주할 수 있다. 1839년 영국의 W.R.

Fig. 6. Green car road map.

3. 백금 세계 수요현황

수요국가에 따라서 자국의 보유산업과 산업규모가 서로 상이하여 백금에 대한 수요분야가 상이한 특징을 가지나 전 세계적으로 백금의 수요분야와 수요분야별 점유율은 그림 4에 나타난 바와 같다. 자동차 분야의 촉매시장이 전체 수요의 55%로 높은 시장점유율을 나타내며 보석 등 귀금속류와 LCD 유리 등 고부가 광학산업에 6% 등이 있다. 자동차 수요 촉매는 내연기관용 배기가스 정화 컨버터용 백금촉매와 연료전지용 촉매가 있으나 연료전지 촉매는 산업자체가 도입기에 있어 시장은 무시할 만한 수준이다. J&M 사의 '09년 세계 백금 수급동향 자료를 통하면 표 1에 제시된 바와 같이 2000년 이후로 현재까지 수요대비 공급이 부족한 상태가 지속되고 있다는 것을 알 수 있다. 동시에, 자동차용 백금 수요가 '03년 이후 전체 시장점유율의 50% 이상을 점유하는 것으로 보고되고 있다. 결론적으로, 현재까지의 백금의 수요는 내연기관 자동차 부문의 환경규제의 강화에 따라 배기가스정화용 백금촉매의 수요증가가 전체 백금의 수요를 견인하였고, 향후 수송기기에 대한 환경규제가 세계적으로 보다 강화되는 추세에 있어 백금촉매의 수요는 양적인 증가가 지속될 것으로 예상되며 청정 분산전원으로서의

연료전지가 발전원과 수송용 기기의 동력원등으로 진입함에 따른 신규 백금의 수요가 크게 증대될 것으로 예상된다.

이상으로 백금의 공급적 측면과 수요적인 측면을 살펴보고, 이미 상당한 수요-공급의 불균형이 전개되었고, 향후 수급의 불안정성은 더욱 확대될 것이라는 것을 예측할 수 있다. 실제로, 이러한 수급의 불안정성은 크게 가격의 불안정성과 공급 자체의 불안정성으로 현실화 될 수 있다. 전자의 가격 불안정성은 백금 자체의 가격변동 추이를 통해서 확인할 수 있다. 그림 5에는 백금의 가격의 거시적인 변동에 대해서 나타냈다. 그림에서 나타난 바와 같이 '03년 이후 가격이 지속적으로 증가하는 양상을 보이며 '08년 백금 세계 표준가격이 '03년 대비 2.4배 상승한 것으로 나타났고, 2010년 10월에는 온스당 국제 기준가격이 1,700 달러를 넘어 가격상승이 선행적인 증가를 나타내고 있다. 문제는, 이러한 가격변동이 단기적으로 예측가능하지 못하고 미시적으로 큰 폭의 상승과 하락이 반복적으로 일어날 수 있다는 점이다. 반면에, 후자의 공급 자체 불안정성은 아직 구체적인 백금의 수급 불안정 사례는 보고되고 있지 않지만, 지역적 편중성과 보유국가의 정세의 불안정성으로 수급 자체가 어려워질 가능성은 언제나 존재한다는 점이다. 그림 6은 대표적인 희소금속의 수급 불안정 사

• LCD glass making equipment

• Sputtering target, paste...

• 자동차 배기가스정화 촉매

• 연료전지 촉매전극

Fig. 4. The present state demand of World platinum.

Fig. 7. The flow on platinum in industry of PEMFC.

Grove가 개념을 정립하고 1952년 베이컨이 특허를 취득한 이후 아폴로 우주선에 활용되므로써 개념이 완성되었다. 이후에 다양한 개념의 연료전지가 제시되고 다양한 디자인과 특성의 제시과정을 통해서 산업화의 기반성과 기술적 완성도가 입증되었다. 그러나, 경제성이나 대량생산의 기술적 해법이 정립되지 않아 아직 전환기로의 전환이 이루어지지 않은 것으로 판단한다. 다시 말해서, 연료전지 특히 고분자 전해질 연료전지는 IT 제품, 분산전원 및 자동차용 발전원으로서 적용가능성을 검증하였으나 산업화를 위해 선결되어야 할 경제성과 내구성에 대한 기술적 해결방안이 모색 중이다.

고분자 전해질 연료전지(PEMFC: proton exchange membrane fuel cell)는 수소와 산소의 전기화학반응의 과정에 전기를 발생하는 발전원으로서 고분자 물질을 전해질로 사용한다는 측면에서 타 연료전지 기술과 차별화 된다. 연료전지와 관련된 백금 물질흐름은 그림 7에 나타났다. 백금, 백금 화합물을 이용하여 Pt/C 촉매를 제조하고 Pt/C 촉매가 적용된 전극 소재가 포함된 전해질-전극 모듈소재(MEA: membrane electrode assembly)가 핵심소재가 된다. PEMFC는 타 연료전지에 비해 에너지 출력 밀도가 높아 수송 기기나 모바일용 제품에 응용성이 높다. 주로 수백 W 이하 수준은 이동형 기기의 전원, ~수십 KW 까지는 건물용 분산전원, 수십 KW 이상의 경우 수송용으로 적용될 수 있다.

전해질-전극 모듈 소재는 고분자 연료전지의 핵심 소재로 고분자 전해질(proton exchange membrane)을 중심으로 전극(catalyst electrode)과 가스 확산층(gas diffusion layer)이 샌드위치 구조를 형성한 5층 구조를 가지며 최근에는 5층 MEA의 양 끝에 가스켓을 부착한 7층 구조를 MEA로 지칭하기도 한다.

Fig. 8. Membrane-electrode assembly.

연료전지의 단위 셀(stack)은 7층 MEA의 양면에 bipolar plate가 부착된 형태를 가지며, bipolar plate는 MEA 대향면에 기상이 이동하는 채널이 구성되고 반대 면에는 온도제어를 위한 공극이 형성되어 있으며, 기상 물질 공급외 스택의 지지체 역할을 수행하게 된다. 전지의 구성은 양극반응과 음극반응이 각각 수소 산화반응과 산소 환원반응이 짝 반응으로 이루어지는 구조이며 3상 물질(가스상, 양이온, 전자)이 반응에 관여한다. 수소를 함유하는 연료가스가 가스 확산층을 통해 전극에 도달하면 백금촉매에서 산화반응을 통해 수소 양이온과 전자를 발생(HOR: hydrogen oxidation reaction)하게 된다. 수소 양이온은 이온 전도성 고분자 물질을 통해서 환원 반응극으로 이동하게 되며, 전자는 촉매 네트워크를 통해서 가스 확산층을 거쳐 외부 회선을 통해 상대 전극으로 이동하게 된다. 환원반응 전극에서는 전해질을 통해 이동한 양이온과 탄소입자 네트워크를 통해 전달된 전자 및 기공을 통해 공급된 산소가 산소 환원반응(ORR: oxygen reduction reaction)을 유발하고 이 과정을 통해 반응 생성물인 물이 생성된다. 연료전지 기전력(EMF: electromotive force)은 수소의 산화반응과 산소의 환원반응을 반쪽반응으로 구성되며 1.229 V를 나타낸다. 그러나, 실질적으로 연료전지 셀의 전압-전류거동은 3상의 물질전달과 반응속도 측면에서의 그림 9에 제시된 바와 같은 전형적인 거동이 관찰된다. I-V 곡선은 크게 [I] 활성화 분극(activation polarization), [II] 저항손실(ohmic loss), 그리고 [III] 농도 분극(concentration polarization) 3개의 영역으로 구분 가능하다. 활성화 분극(activation polarization): 활성화분극은 촉매반응 kinetics에 의한

Fig. 9. I-V curve of PEMFC.

Table 3. PEMFC MEA major corporations and technology trends

핵심소재	주요기능	주요기업	기술동향
백금촉매	양극, 음극 전극소재로 촉매에 의한 전기화학반응	Johnson & Matthey, Engelhard, Tanaka, E-Tek	<ul style="list-style-type: none"> - 백금저감 하이브리드촉매 - 백금촉매전극제조공정 기술 - 내구성개선소재기술
고분자 전해질	수소이온 (proton)의 선택적 확산경로	Gore, DuPont, 3M, Solvico, Honda, E-Tek	<ul style="list-style-type: none"> - 고분자전해질내구성개선 - 경제성 (불소계탄화수소계)
가스 확산층	연료가스와 산소가스 및 물의 확산경로	도레이, 토호, 미쯔비시	<ul style="list-style-type: none"> - 성능개선 - 기공도, 소수성, 구조제어

전압손실로 일반적으로 수소를 연료가스로 사용하는 경우 산소환원반응(ORR: oxygen reduction reaction)의 느린 반응속도에 기인한다. 따라서, 활성화 분극에 의한 전압강하를 줄이기 위해서는 촉매반응의 활성을 높일 필요가 있다. 촉매활성은 촉매 자체특성, 촉매 사용량, 촉매 효율, 촉매반응 표면적(ECSA), 탄소지지체 특성 등이 포괄적으로 영향을 미치며 온도, 압력, 반응가스 농도 등의 운전조건의 영향을 받는다. 저항 손실(ohmic loss): 저항손실부는 선형적인 I-V 거동 특성을 가지며, 셀과 스택단위에서 저항손실 요인이 더소 상이하다. 셀 단위의 경우에는 주로 셀을 통한 수소이온의 이동도(membrane ionic conductivity)와 관련되는 반면 스택 수준에서는 분리판(bipolar plate)과 같은 스택 구성요소에서의 전기전도와 관련한 저항손실이 주 요인이 된다. MEA 수준에서 저항

손실부는 전해질의 이온 전도도, 두께와 PEM-CL 계면의 접촉저항과 전극층과 가스확산층에서의 전기저항 등이 주요한 요인이 된다. 농도 분극(concentration polarization): 대전류 조건에서는 반응물의 농도가 분극을 유발하는 주요 요인이 될 수 있다. 다시 말해서, 빠른 반응속도에 따라서 음극에서의 연료가스 유입이나 양극에서의 산소유입이 평형농도조건 이하로 떨어짐에 따라서 반응이 반응물질의 확산속도에 영향을 받게 되는 상태이다. 이러한 현상은 양극에서의 산소가스 대신 공기를 이용하는 경우 농도 분극이 관찰된다. 농도 분극은 특히 산소환원 반응 전극에서 산화가스의 변화외에도 생성물인 물의 원활한 제거가 이루어지지 않아 응축된 물이 산소의 확산을 방해하는 것이 원인이 되기도 한다. 결론적으로, 가스상의 원활한 이동이 농도분극을 유발하는 직접적인

Fig. 10. World trends of polymer-electrolyte.

원인이 되므로 가스 상의 이동경로인 기공과 관련한 미세조직이 농도분극 거동을 결정짓는다. 결론적으로, 고분자 연료전지의 성능은 반응 속도를 얼마나 효율적으로 제어하는가에 따라서 결정되며, 이는 전달 대상물질과 물질전달 경로와의 상관관계를 이해하고 물질전달반응에서의 저항을 최소화하는 구조제어기술이 중요하다는 것을 알 수 있다. 표 3은 MEA의 전반적인 개요와 기술동향에 대해서 요약하였고, 실제로 소재개발의 동향이 반응의 최적화와 더불어 경제성의 확보 측면에서 원천소재기술을 개발하고자 한다는 것을 확인할 수 있다.

세계 기술동향을 Sciencedirect를 통해서 분석한 결과 1990년에서 2000년까지 누적 연구결과에서 고분자연료전지는 2000년 이후에 크게 증가하는 양상을 보이고, MEA의 경우 2000년 이후 고분자전해질 연구와 유사한 연구활동을 보이며 MEA 제조공정기술은 2006년 이후 연구가 활발히 증가하는 양상을 나타냄을 확인 할 수 있다. 그림 10의 계열 1조건에서 고분자전해질 연료전지는 총 5,861 건의 연구결과를 나타내며 MEA는 2,198건, 그리고, MEA 제조기술은 662건으로 나타났다. 누적연구결과를 중심으로 MEA 관련연구가 전체의 37.5%, MEA 제조기술이 11.3%로 나타났다. 결과적으로 고분자전해질 연료전지의 연구는 2000년대 이후에 연구 활동이 크게 증가하였고, 이후 핵심소재인 MEA에 대한 연구와 MEA 제조공정에 대한 연구가 점차적으로 강화되고 있다.

5. 백금 사용량 저감기술 개발 동향

고분자 연료전지는 기본적으로 수소 산화반응과 산소 환원반응이 백금을 촉매로 발생하게 되며, 촉매반응 자체와 촉매반응 속도 및 촉매의 안정성이 MEA

Fig. 11. Technology development direction of PEMFC.

Fig. 12. Loading (Pt loading) according to the change in particle size and surface area of electrochemical reaction.

및 스택의 성능을 결정짓게 되므로 연료전지의 성능, 경제성과 내구성이 백금에 크게 의존한다고 볼 수 있다. 결론적으로, 양산측면에서 연료전지의 경제성과 내구성의 확보를 동시에 해결할 수 있는 기술적인 방안이 모색되어야 한다. 그림 11은 고분자 전해질 연료전지의 기술개발 방향에 대해서 제시하였다. 백금의 사용량과 관련하여 백금 자체를 전극소재로 사용하던 방식 (platinum black)에서 탄소 지지체를 이용한 나노 백금촉매기술의 개발을 통해 10배 이상의 백금 사용량을 감소하게 되었으나 여전히 사용량이 높다. 현재까지 상당한 기술적 발전이 이루어져 왔지만 여전히 산업화에 있어 해결되어야 할 문제점이 많다. 그림에 제시된 바와 같이 백금 사용량 저감을 통한 경제성 확보, 고밀도 출력을 통한 경박단소화 및 사용과정에서의 내구성이 동시에 만족될 필요가 있다.

우선적으로 현재 연료전지는 비용적 측면에서 MEA가 전체의 45% 수준을 차지하고 MEA내 백금을 사용하는 전극소재가 2/3를 차지한다. 다시 말해서, 전체비용의 30% 수준이 백금을 함유한 전극이 차지하고 있다. 향후 백금가격은 지속적으로 증가할 수밖에 없으므로 타 소재의 비용을 혁신적으로 절감한다 하더라도 백금가격증가에 따라 연료전지 가격의 감소효과는 크지 않을 것으로 판단된다. 이러한 요인이 백금 사용량 저감기술을 연료전지의 핵심기술로 간주하는 주요인이다. 실제로, 미국 에너지부

(US DoE)는 궁극적으로 음극전극의 백금 사용량을 0.05 mg/cm^2 이하로 줄인 PEMFC의 개발 로드맵을 제시하고 있다. 성능과 관련해서는 출력밀도의 상승이 특히 수송기기용 발전원으로 적용하기 위해서는 더욱 향상될 필요가 있다. 출력밀도의 상승은 단위체적의 감소를 통해서 경량화가 가능하고, 연료전지 부피 감소에 따른 차량 설계의 자유도가 높아지기 때문이다. 연료전지의 산업화 전환국면에서 가격과 성능 외에 내구성이 주요한 요인으로 평가되고 있다. 내구성의 경우 가정용과 수송용에서 각기 구동조건이나 사용환경에 따라 상이한 특성을 나타내며 응용분야에 따라서 내구수명의 기준이 달라질 수 있다. 목표 내구수명은 승용차의 경우 5,000 시간, 버스의 경우 20,000 시간, 분산전원의 경우 40,000 시간동안 내구성을 확보하는 것이 목표로 제시되고 있다 [4]. 따라서, 응용분야에 따라 표준화된 기준의 설정과 운전조건에 부합하는 성능이 내구수명 기준을 충족할 수 있도록 소재의 열화를 억제할 수 있는 소재 기술과 더불어 최적운전조건을 개발할 필요가 있다.

백금 사용량 저감을 위한 백금 촉매 관련연구는 백금의 촉매반응 특성과 사용 중 백금촉매의 열화기구에 기초하고 있다. 다시 말해서, 촉매반응을 더욱 활성화하거나 비 백금계 원소를 이용하여 촉매반응을 구현하는 방법과 열화현상을 억제하는 방법이 백금의 사용량을 저감하는 근간이 된다. 촉매반응 활성화를 위한 연구는 여전히 촉매활성을 높이기 위한 입

Table 4. Summarization of electrocatalyst synthesis methods [5]

합성 방법	기술비교	장점	특성 사례		
			평균 입도	Pt 함량	Pt 효율
Electroless deposition process		Effective for Pt/Ru binary electrocatalyst	4	19.6	44
Polyol process		Possibility to obtain high loading of Pt with narrow size distribution.	2.8	39.5	-
Electrodeposition process		Relatively high-Pt-utilization; same narrow Pt particle size distribution at high Pt content.	5.3	-	-
Sputter deposition process		Good way to deposit small and uniform Pt nanoparticles; also can generate a thin catalyst layer.	2	-	-
γ -irradiation process		Effective to disperse PtRu alloy particles on carbon substrate	2.7	-	-
Micro-emulsion process		Very narrow size distribution of metal particles, with a small average size.	4	40	-
Aerosol assisted deposition process		Deposition of uniform coatings of highly oriented, pure Pt nanoparticles without the need of any substrate pretreatment. No need to use of expensive vacuum equipment.	4	-	-
Pechini process		Easy manipulation; low cost production. Insensitive to water presence.		-	-
Super-critical deposition process		Uniformly dispersed particles on the carbon supports; the best performance for electro-oxidation and hydrogen reduction; Strong control on particle size by adjusting operating condition.	2	10	93
Hydrothermal process		Production of highly dispersed and size-controlled Pt nanoparticles. Process simplicity and low environmental load.	3	20	-
Colloid process		Effective to disperse homogenously small-sized Pt particle on the SWNH.	2	30	-

Table 5. Reduction of platinum usage, technology trends

구성	분류	연구배경	연구내용
촉매	백금입자미세화	<ul style="list-style-type: none"> 백금 사용량 저감 촉매반응이 백금 표면반응 	<ul style="list-style-type: none"> 입자 미세화 및 입도제어 공정기술 개발
	백금계 bimetallic NPs	<ul style="list-style-type: none"> 백금 사용량 저감 백금 용해에 의한 열화억제 	<ul style="list-style-type: none"> Pt-전이금속 합금 나노촉매 나노입자 구조제어
		<ul style="list-style-type: none"> 백금 피독등 활성표면적 감소 	<ul style="list-style-type: none"> 피독현상 억제 촉매 (Pt-Ru)
	비백금계 촉매	<ul style="list-style-type: none"> 백금 전면대체 	<ul style="list-style-type: none"> 전이금속/N/C 화합물 촉매 (Fe/N/C) Non-noble metal 촉매 (CoWC, NoWC)
지지체	탄소계	<ul style="list-style-type: none"> 탄소지지체 산화반응 억제 	<ul style="list-style-type: none"> 탄소 내구성 개선 (graphitization) 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유로 대체
	비탄소계	<ul style="list-style-type: none"> 탄소지지체 산화반응 억제 	<ul style="list-style-type: none"> Ti_xO_y, WC, ITO 비탄소계 지지체

자 미세화와 입도분포 제어기술에 중심이 있다. 일반적인 침전환원법에 의한 Pt/C 나노촉매의 특성을 평가한 결과를 그림 12에 나타냈다. 탄소(carbon black) 표면 내 백금의 함량(Pt loading)을 증가함에 따라서 백금의 평균입도가 커지고 입도분포가 넓어지는 현상이 관찰된다. 또한, 전기화학반응 표면적(electrochemical surface area)을 측정한 결과에서도

백금의 장입량 증가에 따른 ESA 증가가 효과적이지 못하다는 것을 알 수 있다. 이는 백금 장입량의 증가에 따른 나노입자의 입도와 입도분포 제어가 기존의 공정으로는 효과적이지 못하다는 것을 확인한 결과이며 이러한 입도의 미세화와 백금함량의 증가를 위한 공정의 연구가 실질적으로 백금의 사용량을 저감하기 위한 주요한 연구배경이 되고 있으며 실제로 표

4에 백금 사용량 저감을 위한 촉매 제조기술 현황을 나타냈다[5].

백금의 열화반응은 백금자체의 열화와 지지체의 열화가 원인이 된다. 고분자 전해질 연료전지의 경우 강한 산성, 높은 전류와 전압구배, 산화성 분위기 등 백금의 용해가 발생할 수 있는 극심한 환경을 나타낸다. 백금의 열화는 백금의 용해($\text{Pt dissolution: Pt} \rightarrow \text{Pt}^{n+} + ne$)와 용해된 백금이 다른 백금입자와 성장(Pt growth)하거나 전극과 고분자 전해질 계면이나 고분자 전해질 내에 백금이 형성($\text{Pt}^{n+} + n/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + n\text{H}^+$) 되는 백금손실 (Pt loss)의 형태를 나타낸다. 또한, 연료가스의 사용이 궁극적으로는 신재생에너지에너지를 이용한 물의 전기분해와 결과적인 순수 수소의 이용을 추구하고 있으나, 현재는 천연가스나 타 탄화수소가스를 개질한 연료(reformed gas)를 사용하는 것이 경제적이다. 그러나 개질된 연료내의 일산화탄소가 백금촉매의 피독(CO poisoning)을 유발하면 촉매의 활성이 저하되는 문제가 있다. 즉, 백금은 일산화탄소와 강한 결합을 하는 특성을 가지고 있어 연료가스 내 일산화탄소가 함유되는 경우 수소의 산화반응의 촉매효율이 감소하게 된다. 탄소 지지체의 경우 지지체의 표면에서 발생하는 탄소의 산화반응을 통한 손실($\text{C (solid)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (gas)}$)은 지지체 표면에 분산-고착된 백금입자의 분리를 유발하게 되고 지지체로부터 분리된 백금입자는 촉매반응을 유발하지 못하게 되어 실질적으로 백금손실을 유발하게 된다. 표 5에는 백금촉매의 백금 사용량 저감을 위한 연구개발 동향을 요약하였다.

백금계 촉매의 백금 사용량 저감과 백금을 전면적

으로 대체할 수 있는 비백금계 촉매소재의 개발로 구분할 수 있다. 비백금계 촉매의 경우 대표적으로 Metal(Fe, Co)/N/C 형 촉매소재[6]와 CoWC, MoWC와 같은 탄화물계 촉매소재[7]가 제시되고 있다. 전면대체 촉매소재의 경우 백금을 사용하지 않으므로 가격적인 요인을 개선할 수 있는 장점과 열화반응이 발생하지 않음에 따라 높은 내구성을 확보할 수 있는 장점을 가진 반면 현재까지 성능적인 측면에서 백금에 필적한 성과를 나타내지 못하고 있다. 백금 사용량 저감을 위한 촉매 연구는 다양한 공정연구를 통해서 상당한 진전을 이루어 왔다. 촉매반응이 발생하는 위치가 백금촉매의 표면이라는 점에서 백금 단위 질량당 표면적을 넓히기 위해 입자의 크기를 미세화하여 촉매반응의 표면적을 확대하는 것이 원천적인 접근방법이 된다. 그러나, 내구성 측면에서 입자가 미세화됨에 따라서 입자 성장을 위한 구동력이 증가되고 또한 백금 열화반응 역시 촉진되는 문제점이 있어, 시스템의 신뢰성 측면에서 입자 성장억제 방안과 입도 최적화가 요구된다. 백금-전이금속 나노촉매(bimetallic NPs)를 통한 백금의 부분대체 및 촉매 활성향상을 통한 백금 사용량 저감의 가능성도 높다. Co, Cr, Fe, Ni, Pd 등을 첨가하여 Pt용해 억제제를 통한 촉매특성 개선이 보고되고 있다. 기상 및 이온상 불순물에 의한 백금의 피독(Pt poisoning)과 결과적인 백금 반응효율 저감될 수 있다. Ru은 수산화기에 대한 친환성이 높아 일산화탄소를 이산화탄소로 산화하는 특징을 가지고 있다. 따라서, 백금의 CO 피독을 억제하기 위해서 Pt-Ru 촉매가 제시되고 있으나, 문제점은 Pt와 Ru이 백금족으로 분리가 용이

Fig. 13. Platinum materials reconsideration efficiency.

하지 않다는 점이 재활용 측면에서 물질회수율을 저감하는 문제가 될 수 있다는 점이다. 백금 사용량 저감을 위한 촉매소재의 연구는 백금촉매의 연구와 함께 지지체(support)의 성능향상을 위한 연구가 함께 진행되고 있다. 현재 가장 널리 사용되는 촉매 지지체는 탄소(carbon black) 지지체로 사용 중 산화에 의한 열화가 촉매특성 저하의 주요한 요인 중의 하나이다. 따라서 탄소의 산화를 억제하는 탄소처리 기술(graphitization), 탄소나노튜브 혹은 탄소 나노섬유를 지지체로 이용한 나노촉매 기술과 산화티타늄, 탄화티타늄, 산화티타늄 등과 같은 비 탄소계 지지체를 이용하는 기술이 연구되고 있다. 탄소의 산화에 따른 백금입자의 분리는 백금의 전기적인 고립을 유발하게 되므로 백금의 사용효율을 떨어뜨리는 원인이 되므로 이러한 지지체 연구는 백금 사용량 저감의 다른 접근방법으로 활발히 연구되어지고 있다.

6. 맺음말

고분자 전해질 연료전지는 수소사회의 전환과 그 과정에서 다양한 제품군으로 응용 가능한 신성장동력산업의 활성화에 있어 파급효과가 클 것으로 예상된다. 협의의 관점에서 고분자 전해질 연료전지와 관련하여 현재까지의 연구가 주로 연료전지의 다양한 산업적 응용을 검증하는 단계의 연구였다면 향후 연료전지는 산업화를 위한 양산기술과 이를 위한 원천기술의 개발이 주를 이룰 것으로 예상되며, 궁극적인 목표는 백금 의존성을 최소화한 고성능 연료전지의 대량생산기술이 될 것이다. 희소금속인 백금을 부분적으로 대체하거나 전면적으로 대체할 수 있는 새로운 촉매소재의 개발이 백금 수급 안정성과 연료전지 경제성 측면에서 최종적인 해결방법이 될 수 있으나 전혀 새로운 소재의 개발은 장주기 기술개발을 특징으로 한다. 따라서 백금의 물질 사용 효율측면에서 백금의 실제 사용량을 저감할 수 있는 고기능성 백금촉매 소재와 백금 부분대체 촉매소재 및 전면대체 촉매소재의 개발이 고르게 전개될 필요가 있다. 또한, 소재연구와 더불어 전극 내 백금촉매의 위치를 자유롭게 제어하므로 반응효율과 물질효율을 높일 수 있는 전극 및 MEA 제조공정기술의 개발이 병행될 필요가 있다. 아울러, 내구성과 신뢰성의 측면에서 촉매, 전극, MEA의

특성평가와 최적의 운전조건을 도출 및 시스템기술의 개발은 연료전지라는 신수종 사업을 조기에 견인할 수 있는 방법론을 제시할 것이다. 아울러 광의의 관점에서 지속가능한 녹색성장을 지향하는 새로운 패러다임에 부합하기 위해서는 새롭게 제시되는 산업이 그림 13에 제안된 바와 같이 거시적으로 자원-소재-제품-사용후 제품의 물질 전주기적 측면에서 물질효율을 극대화하며 유해물질을 최소화할 수 있는 녹색순환의 경로를 형성할 수 있어야 한다. PEMFC의 경우 희소한 백금에 기초한 제품으로 천연자원 보유 측면에서 공급의 위축과 녹색사회를 위한 수요의 확대라는 패러독스를 극복하기 위해서는 사용 후 제품을 천연자원의 대체 소재공급원으로 사용하고, 제조 과정에서 백금의 손실을 최소화하며, 단위 제품 당 백금의 사용량을 저감하거나 부분 혹은 전면대체가 가능한 소재를 개발하는 노력이 필요하다. 아울러, 최종제품 내 백금은 타 재생가능한 소재와 더불어 가능한 환경의 부하를 최소화할 수 있는 상태로 사용되도록 설계(DFE: design for environment)될 필요가 있으며, 사용 후 제품에 대한 수거율이 극대화될 수 있도록 사회 구성원 전체의 적극적 참여가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] U. S. geological survey, 2009, USGS.
- [2] Platinum 2009 interim review.
- [3] 한국자동차공업협회 '2009 한국의 자동차 산업'
- [4] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu and W. Mérida: J. Power Sources, **184** (2008) 104.
- [5] A. Esmailifar, R. Rowshanzamir and M. H. Eikani: Energy., **35** (2010) 3941.
- [6] F. Charretier, S. Ruggeri, F. Jaouen and J. P. Dodelet: Electrochim. Acta, **53** (2008) 6881.
- [7] S. Izhar, M. Yoshida and M. Nagai: Electrochim Acta, **54** (2009) 1255.
- [8] S. Mukerjee, S. Srinivasan and A. J. Appleby: Electrochim Acta, **38** (1993) 1661.
- [9] N. Rajalakshmi, H. Ryu, M. M. Shaijumon and S.

- Ramaprabhu: J. Power. Sources, **140** (2005) 250.
- [10] K. D. Beard, M. T. Schaal, J. W. Van Zee and J. R. Monnier: Environ., **72** (2007) 262.
- [11] Y. Xing: J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 19255.
- [12] Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen and J. Y. Lee: J. Power Sources., **139** (2005) 73.
- [13] H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong and H. Kim: Electrochim Acta, **52** (2007) 7278.
- [14] D. J. Guo and H. L. Li: J. Electroanal. Chem., **573** (2004) 197.
- [15] X. Sun, R. Li, D. Villers, J. P. Dodelet and S. Desilets: Chem. Phys. Lett., **379** (2003) 99.
- [16] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang and L. Chang: Chem Mater., **17** (2005) 3749.
- [17] D. F. Silva, A. O. Neto, E. S. Pino, M. Linardi and E. V. Spinacé: J. Power Sources, **170** (2007) 303.
- [18] M. J. Escudero, E. Hontanón, S. Schwartz, M. Bou-tonnet and L. Daza: J. Power Sources, **106** (2002) 206.
- [19] W.-Y. Kim, H. Hayashi, M. Kishida, H. Nagata and K. Wakabayashi: Appl. Catal., **169** (1998) 157.
- [20] M. Kishida, K. Umakoshi, J. Ishiyama, H. Nagata and K. Wakabayashi: Catal. Today, **29** (1996) 355.
- [21] O. Paschos, P. Choi, H. Efstathiadis and P. Haldar: Thin. Solid. Films, **516** (2008) 379.
- [22] R. G. Freitas, R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, L. O. S. Bulhões and E. C. Pereira: Mater. Lett., **60** (2006) 1906.
- [23] A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Türker and I. Eroglu, et al.: J. Power. Sources, **179** (2008) 532.
- [24] M. Wang, K. D. Woo and D. K. Kim: Energy Convers Manage, **47** (2006) 3235.
- [25] L. Chen and G. Lu: Electrochim Acta, **53** (2008) 4316.
- [26] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kudo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka and S. Iijima: Physica B, **323** (2002) 124.