J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 20, No. 2, 2011, 67-73

≫ 研究論文 ≪

廢燃料電池스택으로부터 回收된 白金의 나노 粒子 製造†

金榮愛 · 權昡池 · 具貞粉 · ✝郭仁燮 · 申壯植

(株)알티아이엔지니어링 技術硏究所

Platinum Nanoparticles Synthesis using Recovered Platinum from Waste Fuel Cell†

Young-ae Kim, Hyunji Kwon, Jeongboon Koo, ✝In Seob Kwak and Jangsik Sin

RTI Engineering R&D Center, Deajeon 305-500, Korea

요 약

연료전지 폐스택으로부터 백금을 회수하여 재사용하기 위하여 백금의 농도, pH, 환원제, 분산제의 영향을 살펴본 결과 1 mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$:8 mM C14TABr = 1:0.4:0.4(vol.%), pH4, 50°C, 160 rpm, 10분 조건에서 최적 백금 나노 입자 제조 조건을 확립하였다. 사용 후 폐기된 MEA로부터 산침출을 통해 회수되어진 백금 침출 용액으로부터 백금 모사 용액과 동일한 조건에서 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 합성하였다. 백금 모사 용액과 백금 침출 용액으로부터 합성된 백금 나노 입자를 XPS 분석을 통해 백금 이온에서 zero-valent의 백금 나노 입자로 환원되었음을 확인하였다.

주제어 : 연료전지, 막전극접합체, 백금, 회수, 나노입자

Abstract

In this study, for recovery of renewable noble metal from used stack of fuel cell, synthesis of platinum nano particle is established through effect of platinum solution concentration, pH value, reducing agent and dispersing agent at a volume ratio of 1 mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$:8 mM C14TABr = 1:0.4:0.4(vol.%), pH4, 50°C, 160rpm and 10min. Less than 5 nm platinum particles were synthesized using Pt leaching solution from used MEA of stack under same condition of method using simulated Pt solution. The characteristics of synthesized nano particles was illustrated by XPS analysis as the reduction of platinum ions into platinum metals(zero-valent).

Key word : Fuel Cell, Membrane Electrode Assembly(MEA), Platinum, Recovery, Nanoparticles

1. 서 론

연료전지는 석유의 고갈에 따른 대체에너지원으로서 오염물질의 배출이 없고 고효율적이기 때문에 전 세계적으로 많은 연구와 실용화가 진행 중에 있다. 세계적으로 연료 전지 시장은 증가 추세를 보이고 있으며, 일본의 건물용 연료전지는 2009년 상용화 개시와 함께 2010년 회사별 연간 1만대 규모로 계획되었다. 유럽은 2012년 가정용 보일러를 대체할 연료전지 시스템의 양산을 통해 2015년 시장판매를 목표로 약 18억 달러의 시장이 형성될 예정이다. 우리나라는 1 kW급 가정용 연료전지의 경우 2010년 800대를 시작으로 2015년까지 50,000대를 보급할 계획으로 10억규모의 시장이 형성될 예정이다.[1)]

연료전지는 전해질의 종류에 따라 크게 고분자 전해질형, 인산형(PAFC; Phosphoric Acid Fuel Cell), 용융탄산염(MCFC; Molten Carbonate Fuel Cell), 고체산화물형(SOFC; Solid Oxide Fuel Cell), 알칼리형(AFC; Alkaline Fuel Cell) 연료전지로 분류된다. 이중 고분자

† 2011년 2월 16일 접수, 2011년 2월 28일 1차수정
2011년 3월 18일 수리
✝ E-mail: Kwak@rtieng.com

전해질형 연료전지는 사용 연료의 종류에 따라 수소를 사용하는 PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)와 메탄올을 사용하는 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)로 나누어진다. 고분자 전해질 연료전지의 전해질은 액체가 아닌 고체 고분자 막(Membrane)으로서 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형 연료전지에 비해 저온에서 동작되고 출력 밀도가 크기 때문에 소형화가 가능하여 대규모 발전시스템 이외의 자동차, 주거 시설, 노트북 PC, 휴대폰 등의 폭넓은 영역에서 사용 가능하여 그 활용성이 우수하다.[2] 고분자 전해질 연료전지는 셀스택 부분과 운전 부분으로 나누어진다. 셀스택은 공급된 연료와 산화제 가스를 전극촉매에 고루 분산시켜 주는 가스 확산층과 전극촉매 사이에 전해질을 삽입하여 접합한 막-전극접합체(MEA, Membrane Electrode Assembly)로 구성되어 있다. 운전부분은 연료 공급, 산화제 가스 공급, 연료전지에서 발생하는 열을 조절하기 위한 냉각, 전력 변환, 운전 제어 장치로 구성되어 진다.[3]

셀스택의 전극 촉매로는 촉매 제법에 따라 <10nm의 백금 입자가 10wt%에서 40wt%로 사용된다.[3] MEA의 성능은 백금의 함량이 높으면 수명과 안정성은 좋지만 제조비용이 증가하게 된다. 백금 나노 입자는 크기와 형상에 따라 선택성과 활성이 달라지기 때문에 백금 나노 입자의 크기와 형상을 제어하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.[4] Edwad F. Holyby[5]는 최근 음극촉매로 3~5 nm의 백금 입자를 분포시켜 표면적의 변화를 최소화하여 음극에서 PEMFC의 안정화를 유지할 수 있는 연구를 진행하고 있다. 또한 촉매활성은 촉매 형상에 따라 영향을 많이 받는데 6각형의 Pt (111)표면은 정육면체(100)의 표면보다 3~7배 가까이 활성이 우수하다고 보고 되어있다.[5]

본 연구에서는 폐연료전지로부터 재사용 가능한 백금을 회수 후 10 nm 이하의 백금 나노 입자를 제조하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

사용 후 폐기된 MEA는 Anode와 Cathode로 구성된 CCG(Catalyst Coated on GDL; Gas Diffusion Layer) 방식으로 C사에서 제공 받았다. Anode 전극은 PtRu[1:1 wt%]가 혼합된 상태이며 Cathode 전극은 Pt만을 포함하고 있다. Pt loading 양은 0.45 mg/cm^2 이며 활성면적은 125~135 cm^{2}이다.

폐연료전지스택으로부터 백금 침출 용액은 Hydrocloric acid(HCl, 35%, Samchun)와 Sodium hypochlorite (NaOCl)을 사용하였다. 백금 모사 용액은 Chloroplatinic acid hexahydrate($H_2PtCl_6 6H_2O$, Sigma-aldrich)를 증류수에 용해하여 백금염 출발 물질로 사용하였다. 제조된 백금 나노 입자를 분산시키기 위한 분산제로는 Tetradecyltrimethyammonium bromide(C14TABr, $C_{17}H_{38}NBr$, 99%, Sigma)를 사용하였고 백금 나노 입자를 제조하기 위해 환원제는 Sodium borohydride($NaBH_4$, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 그 외 다른 시약은 분석용 등급을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

백금 모사 용액을 이용한 나노 입자를 합성하기 위하여 1,000 ppm H_2PtCl_6, 10 mM $NaBH_4$, 8 mM C14TABr을 C14TABr:$NaBH_4$:H_2PtCl_6 = 1:1:1 비율(부피비)로 pH 값 변화에 따라 50°C에서 10분간 항온교반기에서 160 rpm으로 혼합 반응시켜 백금 나노 입자 형성 여부를 확인하였다.

7M HCl과 5M NaOCl 용액을 3:1의 비율로 혼합하여 MEA로부터 백금을 90°C에서 6시간 항온 교반시켜 침출하였다. 침출된 백금 용액을 이용하여 백금 입자의 합성 여부를 확인하였다. 백금 입자의 합성 여부는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 그리고 백금 나노 입자의 크기와 형태는 TEM(Transmission Electron Microscope; FEI, Pillips, TecnaiG 220 S-Twin)을 이용하여 확인하였다. 백금 나노 입자를 제조 후 원심분리기(14000 rpm)를 이용하여 백금 나노 입자를 분리 후 백금의 농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometery; Spectro CIROS VISION)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

Fig. 1에서와 같이 Madusa program(Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms)[6]을 통해서 백금의 pH 값에 따른 수용액에서의 백금의 형태를 예측할 수 있다. pH 6 이상에서는 백금 이온 형태로 존재하지 않고 백금산화물(PtO) 상태로 존재하여 침전이 발생되기 때문에 백금 나노 입자를 제조하기 위해서는 pH 6 이하에서 실험을 수행해야 한다.

1,000 ppm 백금 용액의 pH 값에 따른 나노입자 형

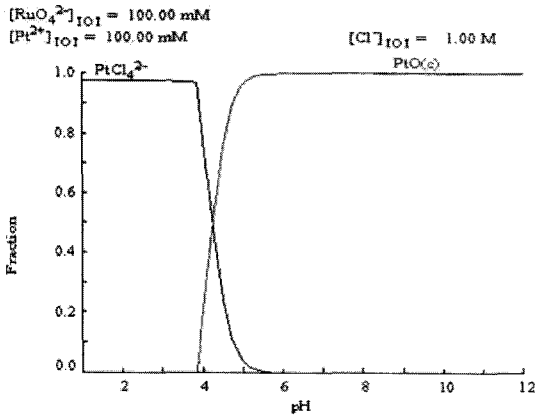


Fig. 1. pH-dependent speciation of platinum in solution at pH 1-12.

성 여부를 조사한 결과 pH 1을 제외하고 pH 2에서 6까지는 백금 나노 입자가 형성됨을 알 수 있다(Table 1, Fig. 2). Fig. 2에서와 같이 pH 6에서는 분산도가 가장 좋으며 pH 4에서는 5 nm 이하의 백금 입자를 얻을 수 있었다. 따라서 분산도와 입자 크기를 고려했을 때 pH 4의 조건이 가장 좋았음을 알 수 있었다.

Table 1. Conversion of Pt synthesis at different pH value

Before synthesis	After synthesis
1	1.72
2	2.66
3	2.94
4	3.28
5	3.22
6	3.35

H_2PtCl_6용액에 8 mM C14TABr 용액을 혼합하여 백금이온에 C14TABr 가 결합하여 $(C_{14}TA^+)_2PtBr_4$가 형성되어 백금 나노 입자를 형성하는 전구체 역할을 담당하는 것으로 판단된다.[7] 백금과 분산제를 혼합한 용액을 50°C에서 교반 혼합한 후 환원제인 10 mM $NaBH_4$를 주입하였을 때 탁한 노란색을 띄던 용액이 흑갈색으로 바뀌었으며 Table 1에서와 같이 교반 직후의 pH 값을 측정한 결과 pH 4 이하로 유지되었다. 이는 H_2PtCl_6 용액과 C14TABr 용액 혼합 시 발생된 H^+와 환원 반

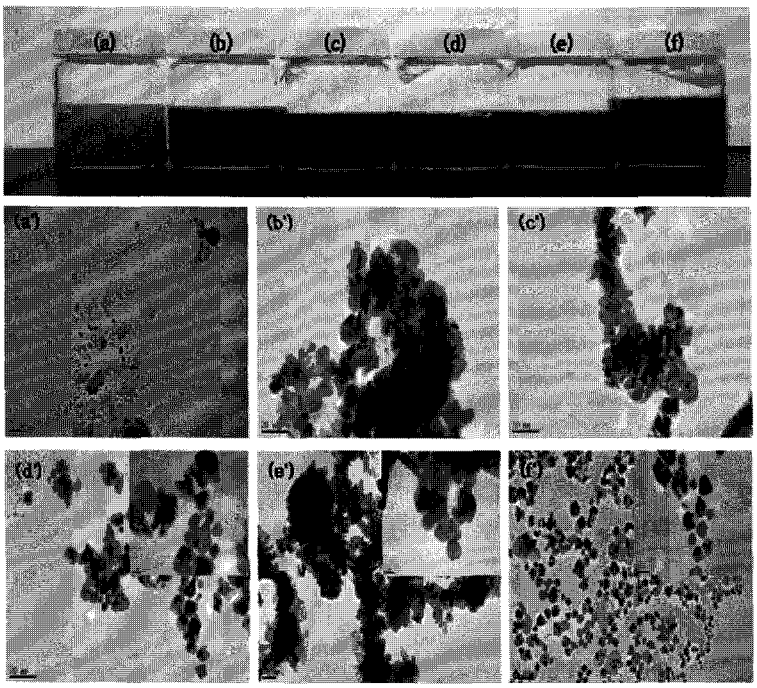


Fig. 2. Photograph and TEM Image of the platinum nano particles at different pH value. Condition: pH 1(a, a'), pH 2(b, b'), pH 3(c, c'), pH 4(d, d'), pH 5(e, e'), pH 6(f, f').

응 시 발생된 H^+에 의해 pH 4 이하로 유지된 것으로 판단되며 백금 나노 입자 형성 단계에서 pH 4 이하를 유지할 때 10 nm 이하의 백금 나노 입자를 형성할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 환원제의 영향

환원제 첨가량에 따른 백금 용액의 백금 나노 입자 합성 전환율을 살펴보기 위하여 분산제를 첨가하지 않고 50°C에서 항온 교반하였다. 1,000ppm의 백금 용액에 0.1~1(vol.%)까지의 환원제 $NaBH_4$를 첨가하여 형성된 백금 나노 입자를 원심분리를 통해 분리 후 상등액에 존재하는 반응하지 않은 백금 농도를 ICP 분석을 통해 분석하여 전환율을 계산하였다(Table 2). 1 mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$ = 1:0.4(vol.%) 이상일 경우 99.16% 이상의 전환율을 나타내어 환원제의 첨가량이 증가할수록 전환율을 증가함을 알 수 있었다.

위의 결과를 바탕으로 백금 용액과 C14TABr의 양을 고정시키고 $NaBH_4$ 의 첨가량을 0.2 ~ 1(vol.%)까지 조절하여 환원제 양에 따른 백금 나노 입자의 형성과 입자 크기의 영향을 평가하였다(Table 3, Fig. 3). 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 형성하여 환원제 첨가량에 따른 입자의 크기 변화는 크지 않지만 1mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$ = 1:0.2(vol.%) 조건에서는 백금 나노 입자 전환율이 상대적으로 낮기 때문에 1 mM H_2PtCl_6:10mM $NaBH_4$:8 mM C14TABr = 1:0.4:0.4(vol.%) 조건이 최적 조건임을 알 수 있었다. 반응초기 백금 나노 입자 핵 형성 수가 증가하여 빠르게 백금 이온이 고갈되고 백금 나노 입자가 더 성장하지 못하고 최종적으로 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 형성하는 것으로 판단된다. 또한 50℃에서 $NaBH_4$가 H_2로 빠르게 생성되기 때문에 규칙적인 Pt 나노 입자 합성할 수 있을 것으로 판단되며 환원제 농도가 증가할수록 불규칙적인 형태를 나타내는 것으로 생각된다.[7,8]

Table 2. Pt nano particle conversion at different reducing agent

Condition	Mixing Solution volume rate (H_2PtCl_6:$NaBH_4$)	Pt particle conversion(%)
pH 4	1:1	99.73
pH 4	1:0.75	99.94
pH 4	1:0.5	99.88
pH 4	1:0.4	99.16
pH 4	1:0.3	98.98
pH 4	1:0.2	67.33
pH 4	1:0.1	30.28

3.3. 분산제의 영향

분산제 첨가량에 따른 백금 나노 입자의 형성 여부 및 입자 크기의 영향에 대하여 조사한 결과를 Table 4와 Fig. 4에 나타내었다. C14TABr의 첨가 비율이 0.4(vol.%) 이하의 조건에서는 백금 나노 입자의 분산이 잘 이루어지지 않고 응집되어 침전이 되었다. 첨가 비율이 0.4(vol.%) 이상의 조건에서는 모두 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 형성하였다. 분산제 첨가량이 0.6(vol.%) 이하일 때 입자의 형태는 구형이 아닌 콩모양 입자가 형성되었다. 분산제 첨가량이 0.6(vol.%) 이상에서는 구형과 콩모양의 입자가 동시에 존재하는 것

Table 3. Pt size at different reducing agent

Condition	Mixing Solution volume rate (H_2PtCl_6:$NaBH_4$:C14TABr)	Pt size(nm)
pH 4	1:1:1	< 5 nm
pH 4	1:0.4:1	< 5 nm
pH 4	1:0.2:1	< 5 nm

Fig. 3. TEM Image of platinum nano particle at different reducing agent. Condition (H_2PtCl_6 : $NaBH_4$: C14TABr): (a) 1:1:1 (b) 1:0.4:1 (c) 1:0.2:1.

Table 4. Pt size at different dispersing agent

Condition	Mixing Solution volume rate (H_2PtCl_6:$NaBH_4$:C14TABr)	Pt size(nm)
pH 4	1: 0.4:1	< 5 nm
pH 4	1: 0.4:0.6	< 5 nm
pH 4	1: 0.4:0.4	< 5 nm
pH 4	1: 0.4:0.1	aggregation
pH 4	1: 0.4:0.05	aggregation

을 확인하였다. 분산제는 첨가량의 비율에 따라 백금 나노 입자의 형태와 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 제조된 백금 나노 입자를 균일하게 분산할 수 있었다.

3.4. 백금 침출액을 이용한 나노 입자 제조

백금 모사 용액이 1 mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$:8 mM C14TABr = 1:0.4:0.4(vol.%)의 비율로 50°C에서 10분간 항온 교반 조건에서 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 합성하는 최적 조건을 바탕으로 MEA로부터 침출된 백금 용액을 이용하여 백금 나노 입자를 제조하였다(Fig. 5). 노란색의 백금 침출 용액이 백금 나노 입자로 환원되면서 검은색으로 색이 변하였고 환원된 백금 입자를 TEM 이미지로 관찰한 결과 5 nm이하의 둥근 형태를 가진 백금 나노 입자가 합성되었다.

3.5. XPS 조사

백금 모사 용액과 MEA로부터 침출된 백금 침출 용액으로 제조된 백금 나노 입자의 존재 형태를 알아보기 위하여 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석하였다.

Fig. 6은 백금 모사 용액과 백금 침출 용액으로부터 제조된 백금 나노 입자를 XPS 통해 분석한 결과로 백금 모사 용액과 백금 침출 용액의 결합에너지(Binding energy)가 일치함으로써 두 용액으로부터 만들어진 백금 나노 입자가 모두 백금 이온으로부터 zero-valent의 백금으로 환원되었음을 확인하였다. 합성된 백금 나노 입자의 결합에너지 71.2eV($4f_{7/2}$)와 74.6eV($4f_{5/2}$)는 백금 이온이 금속형태의 백금임을 확인 하였다.[9,10,11]

4. 결 론

연료전지 폐스택으로부터 백금을 회수하여 재사용하기 위하여 염화백금산의 농도, 염화백금산:분산제:환원

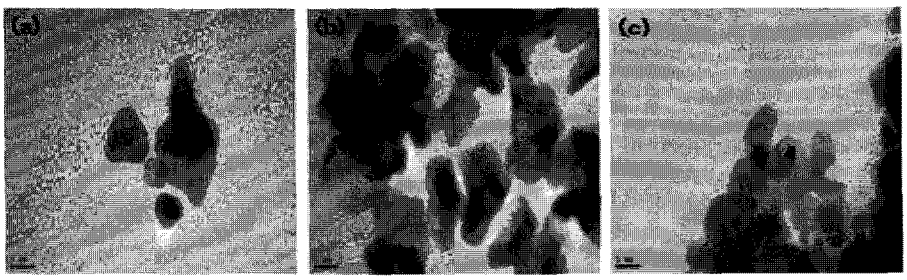


Fig. 4. TEM Image of the platinum nano particle at different dispersing agent. Condition (H_2PtCl_6 : $NaBH_4$: C14TABr): (a) 1:0.4:1.0 (b) 1:0.4:0.6 (c) 1:0.4:0.4.

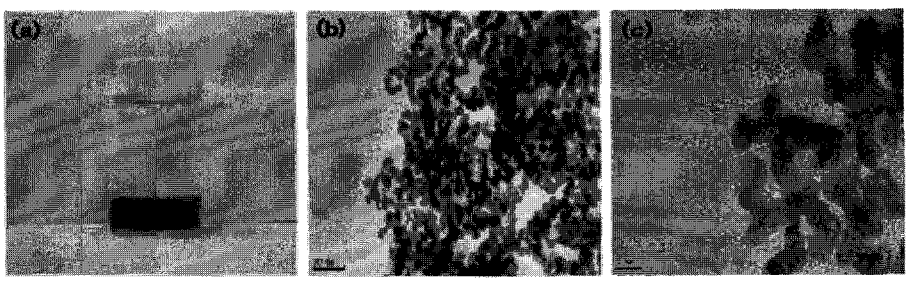


Fig. 5. Photograph and TEM Image of synthesis of platinum nano particles from the leaching of MEA.

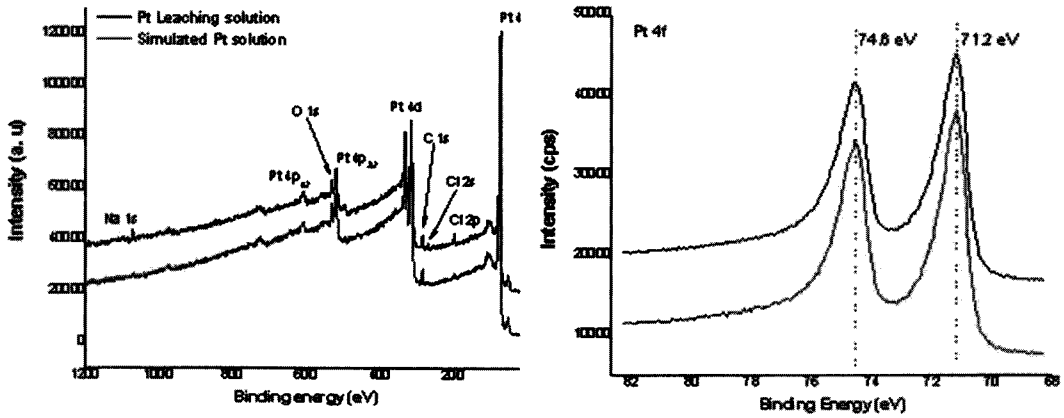


Fig. 6. XPS wide scan(left) and Pt 4f core-level spectra(right) for the Pt nano particles (Black line: Pt leaching solution, Red line: Simulated Pt solution).

제의 부피비, pH, 교반속도, 반응시간 및 반응온도에 따른 백금 나노 입자의 합성 형태 및 크기를 관찰한 결과 1 mM H_2PtCl_6:10 mM $NaBH_4$:8 mM C14TABr = 1:0.4:0.4(vol.%), pH4, 50°C, 160 rpm, 10분 조건에서 5 nm 이하의 둥근형태의 백금 나노 입자를 합성하여 최적 백금 나노 입자 제조 조건을 확립하였다. 사용 후 폐기된 MEA로부터 산침출을 통해 회수되어진 백금 침출 용액으로부터 백금 모사 용액과 동일한 조건에서 5 nm 이하의 백금 나노 입자를 합성하였다. 따라서 본 연구에서는 실제 사용 후 폐기된 MEA로부터 백금이온을 회수하여 재사용 가능한 백금 나노 입자로 합성하는 기초 연구를 확립하였다.

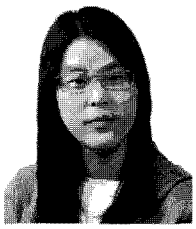
수요가 꾸준히 증가하고 있는 백금족 금속을 안정되게 공급하기 위하여 폐연료전지로부터 재사용 가능한 백금으로 회수하기 위한 기초 연구가 수행되었으며 이는 단순한 백금 회수 공정이 아닌 백금을 회수 후 재사용 가능한 백금 나노 입자를 동시에 제조하는 공정으로 향후 연료전지 스택 혹은 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매로서 성능평가를 수행할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 환경부 "환경융합신기술개발사업"의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

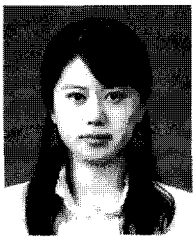
참고문헌

1. 신재생에너지 RD&D사업 수소연료전지 사업단, 2007: 신재생에너지 RD&D 전략 2030, 제1권, pp. 90-91.
2. Vijay R., 2006 : Fuel Cells, The Electrochemical Society Interface, spring2006, pp. 41-44.
3. 손영목, 2010: PEMFC의 저 백금촉매 전극의 제조, Energy, 35권, pp. 3941-3957.
4. 예영진, 이진우, 2009: 백금 나노 입자의 형상 제어의 연구 동향, NICE, Vol. 27, No. 5, pp. 494-499.
5. Edward F. H., Wenchao S., Yang S. H. and Dane M., 2009: Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells, Energy Environ. Sci., **2**, pp865-871.
6. http://www.kemi.kth.se/medusa/.2004
7. Lee H., Susan E. H., Sasha K., Derek B., Gabor A. S. and Peidong Y., 2006: Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals, Angew. Chem. Int. Ed., **45**, pp. 7824-7828.
8. Tsung, C. K., Kuhn J. N., Huang W., Aliaga C., Hung L. I., Somorjai G. A. and Yang P., 2009: Sub-10nm Platinum Nanocrystals with Size and Shape Control; Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation, J. AM. CHEM. SOC., **131**, pp. 5816-5822.
9. Renhong L., Wenxing C., Hisayoshi K. and Chunxia M., 2010: Platinum nanoparticles loaded bismuth oxide, Green Chem., **12**, pp. 212-215.
10. Hfner S. and Wertheim G.K., 1975 : Core-line asymmetries in the x-ray-photoemission spectra of metals, Pyhs. Rev. B **11**, pp. 678-683.
11. Arico A.S., Shukla A.K., Kim H., Park S., Min M. and Antonucci V., 2001: An xps study on oxidation states of pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, Applied Surface Science **172**, pp. 33-40.



金 榮 愛

- 2007년 경상대학교 공학석사 (화학공학)
- 현재 (주)알티아이엔지니어링 기술연구소 전임연구원



權 昡 池

- 2009년 한밭대학교 학사(환경공학)
- 현재 (주)알티아이엔지니어링 기술연구소 연구원

具 貞 粉

- 2007년 인하대학교 이학석사(화학)
- 2007. 11~2008. 11 한국기초과학지원연구원 서울센터
- 2008. 11~현재 (주)알티아이엔지니어링 기술연구소 전임연구원

郭 仁 瑩

- 2008년 전북대학교 공학박사 (화학공학)
- 현재 (주)알티아이엔지니어링 기술연구소 선임연구원

申 壯 植

- 2001년 충북대학교 공학박사 (화학공학)
- 현재 (주)알티아이엔지니어링 기술연구소 연구소장