

燃料電池 膜電極接合體의 膜分離 및 白金 回收에 關한 研究†

李珍雅* · 姜錫旻* · 劉成烈* · 姜洪潤** · †柳鎭鎭*

*韓國化學研究院 에너지소재센터, **韓國生產技術研究院 資源循環技術支援센터

Experimental Study for Separation of Membrane and Recovery of Platinum from MEA†

Jina Lee*, Sukmin Kang*, Sungyeol Yoo*, Hong-Yoon Kang** and †Hojin Ryu*

*Korean Research Institute of Chemical Technology, Energy Materials Research Center, Daejeon 305-600, Korea

**Korea Institute of Industrial Technology, Center for Resources Information and Management, Seoul 135-918, Korea

요 약

본 논문에서는 초음파나 교반 없이 전해질막과 확산층을 분리하기위한 새로운 방법에 대해 연구하였다. 증류수, 부탄올, 계면활성제를 이용하여 연료전지 막전극접합체의 전해질막과 확산층을 침지법으로 촉매입자의 분산 없이 분리하였다. 또한 분리된 확산층의 촉매와 연료전지 Pt/C 촉매를 왕수에서 80~85°C로 가열하여 촉매입자를 녹여 침전제를 첨가하였다. 이후 소성하여 백금 금속을 회수하였고 이는 새로운 연료전지용 전극촉매를 만드는데 사용될 것이다.

주제어 : 연료전지, 막전극접합체, 분리, 백금, 회수

Abstract

Present paper reports a new method to separate the electrolyte membranes and carbon paper without using ultrasonic waves and stirring. In this method, these were separated from fuel cell membrane-electrode assembly(MEA) using the distilled water, butanol and surfactant by dipping method without the dispersion of catalyst particles. Separated carbon paper catalysts and fuel cell Pt/C catalysts were heated in aqua regia at 80~85°C and added to precipitant. After calcination, Pt metal was recovered which might be used in fabricating new fuel cells.

Key words : fuel cell, membrane-electrode assembly(MEA), separation, platinum, recovery

1. 서 론

일반적으로 백금족 금속(Platinum Group Metals, PGM)들은 우수한 물리·화학적 성질로 인해 촉매 소재원료로 사용되고 있으며, 산업이 발달함에 따라 그 수요가 급증하고 있다. 특히, 연료의 산화에 의해서 생기는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 연료전지가 차세대 에너지원으로 각광 받으면서 자동차 산업에서 연구가 활발히 진행됨에 따라 연료전지 전극촉매

용 백금의 수요가 크게 증가할 것으로 예상되고 있다. 하지만 백금족 금속은 고가일 뿐만 아니라 매장량이 제한되어 있으므로 백금족 금속의 재활용에 대한 관심이 높아지고 있다.^{1,2)}

연료전지의 기본구조는 전해질막을 중심으로 양쪽에 다공질의 애노드(anode)와 캐소드(cathode)가 부착되어 있는 형태이며 애노드(산화전극 또는 연료극)에서는 연료인 수소의 전기 화학적 산화가 일어나고 캐소드(환원전극 또는 공기극)에서는 산화제인 산소의 전기화학적 환원이 일어나 이때 발생하는 전자의 이동으로 인해 전기에너지가 발생된다. 주요 구성 요소는 전해질막과 전극(anode, cathode), 스택을 구성하기 위한 분리판

† 2011년 4월 11일 접수, 2011년 6월 23일 1차수정

2011년 7월 11일 수리

*E-mail: hjryu@kriect.re.kr

(separator)으로 이루어져 있으며 특히 애노드와 캐소드의 두 전극을 전해질막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 막전극접합체(membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데 이러한 막전극접합체의 구성과 성능이 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다.³⁾ MEA 제조 공정에서 촉매를 코팅하는 방법에는 전사법, 스프레이 코팅법, 스크린 프린팅법, 브러싱법 등이 있다.⁴⁻⁶⁾ 연료전지 스택(stack)은 전기화학반응이 일어나는 단위전지(single cell)를 수십, 수백 개씩 적층함으로써 구성되며 전해질막은 애노드와 캐소드 사이에서 수소이온 전달체 역할을 하는 동시에 산소와 수소의 접촉을 막는 역할을 하며 현재 Du Pont에서 개발한 perfluorinated sulfonic acid 계통의 Nafion 막이 주로 사용되고 있다.⁷⁾ 이 불소계 수지의 사용 때문에 가열에 의한 백금족 금속 회수시에 불화수소산이 발생하고, 대규모 시설에 있어서 건식정련, 소규모 시설에 있어서 소각 농축을 용이하게 실시할 수 없다. 또 연료전지 막전극접합체를 직접적으로 왕수 등에 의하여 습식법으로 백금족 금속을 용해하려고 한다면 전극제와 접촉하고 있는 불소 폴리머가 장애되어 이상적인 용출이 곤란하다.

또한 백금계 촉매에서 백금을 회수하는 방법에는 왕수를 가하여 염화백금산 용액을 만들고, 여기에 염화암모늄을 첨가하여 암모늄 염화백금산(ammonium hexachloroplatinate)의 침전물을 형성시킨 후, 침전물을 여과하고 소성함으로써 백금을 회수하는 방법이 대부분이다.²⁾ 그러나 이러한 방법의 경우 소성온도가 600~800°C 이상이며, 인체에 유독하고 부식성이 높아 반응로 장치에 영향을 끼치는 염소가스(Cl₂)가 발생한다는 문제가 있었다.

이상과 같은 이유로 백금계 원소가 포함된 연료전지 막전극접합체를 재활용하기 위해서는 연료전지 막전극

접합체로부터 사전에 확산층(carbon paper)과 전해질막을 분리할 필요가 있으며 소성과정에서 염소가스가 발생하는 문제를 해결해야한다. 본 연구에서는 연료전지 막전극접합체에 증류수와 부탄올이 섞여있는 용액에 계면활성제를 첨가하여 전해질막과 확산층을 깨끗하게 분리하여 분리된 확산층에서 염화암모늄 침전제를 이용하여 백금과 루테튬을 회수하고자 하였고 또 암모늄 염화백금산의 소성시 염소가스가 발생하는 문제를 해결하고자 분리된 확산층의 음극과 같은 성분인 상용 연료전지용 Pt/C 촉매를 왕수에 녹여 아세톤을 첨가한 후 트리페닐포스핀(triphenylphosphine, TPP) 침전제를 사용하여 백금 금속을 회수하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약

본 연구에서 사용한 연료전지 막전극접합체(MEA)는 전해질막이 16.6 cm × 9.8 cm, 확산층이 14.9 cm × 8.4 cm 로 양극은 Pt-Ru/C, 음극은 Pt/C로 구성되어 있으며 연료전지 막전극접합체 분리 용매로는 아세톤, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올을 사용하였다. 계면활성제는 CMP-M02(비이온 계면활성제)의 관동화학 제품이 며 연료전지용 촉매는 De Nora North America사의 19.7% Pt/C를 사용하였으며 왕수는 35% 질산과 62% 염산의 비율 3:1로 섞어서 사용하였다. 침전제인 염화암모늄(ammonium chloride)은 증류수에 녹여서 사용하였고 트리페닐포스핀(triphenylphosphine, TPP, Sigma, 99%)은 클로로포름으로 녹여서 사용하였다.

2.2. 연료전지 막전극접합체의 분리

연료전지 막전극접합체의 구조를 Fig. 1에 나타내었

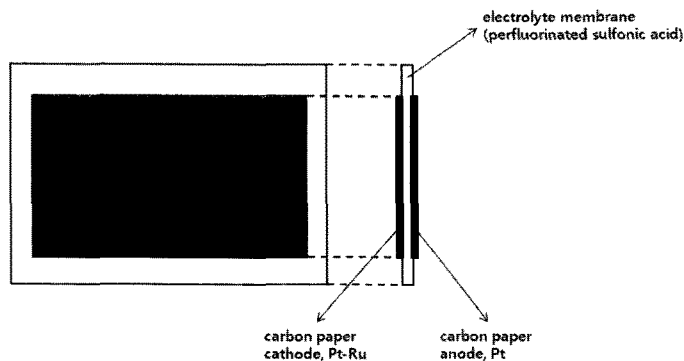


Fig. 1. General structure of MEA.

Table 1. Reaction conditions by concentration of acetone

	Solvent	Reaction time(h)	Volume of acetone (ml)	Volume rate of acetone for aqua regia
1	chloroform	1	0	0
2			1	0.1
3			2	0.2
4			4	0.4
5			6	0.6
6			8	0.8

다. 전해질막과 확산층을 분리하기 위하여 아세톤, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올을 증류수와 혼합하여 10 부피%의 비율로 제조하여 연료전지 막전극접합체를 교반 없이 침지시켜 분리 시간을 측정하였다. 이중 가장 분리 시간이 빠른 부탄올의 증류수와 혼합 비율을 1부피%, 5부피%, 10부피%, 20부피%로 제조하여 연료전지 막전극접합체를 넣어 분리시간을 측정하였다.

또 부탄올과 증류수의 혼합 용액에 계면활성제를 5~30부피%를 넣어 분리시간과 반응 특징을 살펴보았다.

2.3. 백금족 금속 회수

증류수, 부탄올, 계면활성제의 혼합용액에서 깨끗하게 분리된 전해질막은 꺼내어 증류수에 담가 넣어 보관하고 확산층은 꺼내어 건조 한 후 왕수 160 ml에 80~85°C에서 2시간 동안 가열하였다. 이 후 반응 용액을 상온으로 식힌 후 멤브레인 필터를 사용하여 확산층과 탄소를 걸러내고 걸러진 여액을 농축하여 2M NH₄Cl 2 ml를 넣은 후 암모늄 염화백금산으로 침전시켰다. 이 침전물을 여과액이 무색, 투명해질 때까지 에탄올로 세정한 후 80°C 오븐에서 1시간 건조하였다. 이후 전기로에서 H₂ 5% + N₂ 95% 분위기, 200 ml/min, 600°C로 3시간동안 소성하였다.

또한 연료전지 막전극접합체 음극 성분과 같은 Pt/C 촉매(Pt 담지량 19.7 중량%) 500 mg를 왕수 10 ml에 넣고 80~85°C 온도에서 1시간 유지하여 담지된 백금을 완전히 녹인 염화백금산 용액을 제조하여 상온까지 식히고 이를 멤브레인 필터를 사용하여 여과한 후, 걸러진 불용성 탄소담체는 다시 아세톤으로 세정하면서 여과하여 담체를 분리하였다. 여액인 염화백금산 용액은 3 시간 동안 상온에 방치하여 세정 시 유입된 아세톤을 모두 증발시켰다. 아세톤을 모두 증발시킨 다음, 같이 증발된 왕수를 보충하기 위해 왕수를 염화백금산 용액

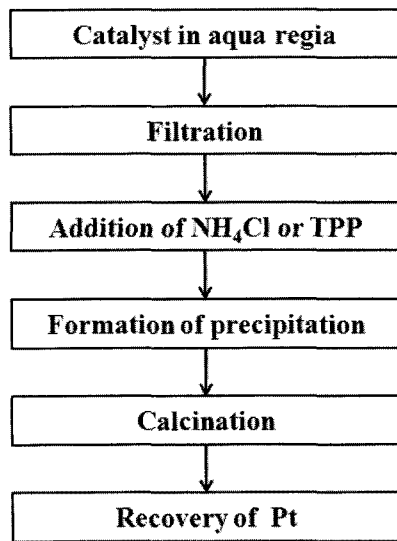


Fig. 2. Experimental process for recovery of Pt.

에 첨가하여 염화백금산 용액의 총 부피를 10 ml로 맞추고, 아세톤을 첨가하지 않은 경우와 아세톤 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml를 첨가한 후에 트리페닐포스핀이 용해된 클로로포름 용액(농도 2M)을 1 ml 첨가하여 테트라키스(트리페닐포스핀)플래티늄을 침전시켰다. 이후, 멤브레인 필터로 여과한 후 걸러진 테트라키스(트리페닐포스핀)플래티늄을 여과액이 무색, 투명해질 때까지 에탄올로 세정한 후 80°C 오븐에서 1시간 건조하였다. 이후 전기로에서 400°C로 3 시간동안 소성하였다. 반응 조건과 실험과정을 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다.

2.4. 회수한 백금의 분석

회수한 백금 금속은 80°C로 가열된 왕수에 녹여서 증류수로 희석시키고 용액 상태로 회수된 루테튬은 용액 그대로 유도결합 플라즈마 분광 분석기(ICP-AES)로

측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료전지 막전극접합체의 분리

Table 2는 증류수에 대해 10부피%의 비율로 제조한 유기용매에 교반 없이 2 cm × 2 cm 크기로 자른 연료전지 막전극접합체를 침지하여 전해질막과 확산층의 분리 시간을 나타낸 것이다. 전해질막이 유기 용매를 흡수하여 팽윤(swelling)을 하면서⁸⁾ 확산층과 분리가 되는데 부탄올의 경우가 가장 빠른 시간에 분리되었다.

Table 2에서 같은 크기의 연료전지 막전극접합체로 분리 시간이 가장 빠른 부탄올의 농도에 따른 분리 시간을 Table 3에 나타내었다. 부탄올의 농도가 증가 할수록 분리가 빠르게 일어났다. 그러나 20부피%가 넘으면 물과 부탄올의 혼합력이 떨어져 두 층간 분리가 일

어나게 되고 밀도가 낮은 층인 부탄올 층에 연료전지 막전극접합체가 침지되어 혼합용액이 100%의 부탄올을 사용하는 것과 다름없게 되며 이는 전해질막의 팽윤이 심하며 냄새가 좋지 않다.

Table 4에서는 전해질막이 16.6 cm × 9.8 cm, 확산층이 14.9 cm × 8.4 cm 인 연료전지 막전극접합체를 증류수에 대해 부탄올의 비율이 10부피%인 혼합용액에 계면활성제를 0~30부피%의 비율로 첨가하여 부피를 300 ml로 맞춘 혼합용액에서 교반 없이 침지하여 전해질막과 확산층의 분리시간과 반응 특징을 나타내었다. 계면활성제를 첨가하지 않은 경우가 가장 빨리 분리가 되지만 전해질막이 팽윤하면서 촉매 입자도 같이 떨어져 나왔다. 이 촉매입자가 혼합용매에 분산이 되어 촉매 회수시 멤브레인 필터로 여과하는 시간이 오래 걸렸다. 또한 계면활성제의 양을 많이 첨가 할수록 전해질막과 확산층의 분리시간은 길어졌지만 혼합용액에 촉매 입자의 분산 정도가 낮아졌고 계면활성제의 비율이 15부피% 이상 되면 촉매 입자의 분산이 일어나지 않고 깨끗하게 분리되었다. 이러한 결과는 촉매 회수시에 멤브레인 필터를 사용하는 긴 여과 과정을 거치지 않게 하여 반응 처리 시간을 줄일 수 있다.

본 실험에 사용한 계면활성제는 비이온 계면활성제로 물에 이온화되지 않고 용해되는 계면활성제이다. 폴리옥시에틸렌알킬에테르(polyoxyethylene alkyl ether) 같은 소수성 단위체와 친수성 단위체와의 블록중합 또는 그래프트중합에 의하여 합성된 고분자 활성제가 해당되며 전해질막과 확산층 사이는 부탄올에 의해 전해질막이 팽윤되면서 분리가 쉽게 일어나고 그사이에 붙어있는 탄소입자와 촉매입자는 이 비이온 계면활성제에 의해 용액 속에서 분산이 일어나지 않고 확산층에 붙어있게 된다. 이러한 인력 현상이 일어나는 이유는 용액의 조건에 따라 표면전기가 작아져 반발력이 감소되어 인

Table 2. Separation time of MEA by variety of 10% solvent

Solvent(volume%)	Separation time(h)
10% acetone	18
10% ethanol	estimation impossible
10% methanol	estimation impossible
10% propanol	1
10% butanol	0.05

Table 3. Separation time of MEA by concentration of butanol

Butanol(volume%)	Separation time(min)
1%	estimation impossible
5%	15
10%	3
20%	0.1

Table 4. Separation time and degree of dispersion by concentration of surfactant

Butanol (volume%)	Surfactant (volume%)	Separation time (min)	Degree of dispersion
10	0	3.0	high
10	5	3.5	low
10	10	4.0	low
10	15	5.0	absence
10	20	6.5	absence
10	25	8.5	absence
10	30	14.6	absence

력이 우세한 작용권 내에 들어가게 되어 입자가 쉽게 응집하게 된다.^{9,10)} 또한 비이온 계면활성제는 거품 일어남이 적어서 혼합용액을 만들기가 용이하다.

3.2. 백금 금속 회수

Table 5는 분리된 확산층을 왕수에 가열하여 염화암모늄 침전제로 회수한 백금과 루테튬의 질량 및 회수율이다. ICP로 측정된 초기 값과 비교해 백금은 91.8%로 고체로 얻어졌으며 루테튬은 93.3%로 용액으로 얻어졌다. 이 경우 소성시 염소 가스가 배출되는 문제가 있다.

앞선 경우의 문제를 해결하기 위하여 Fig. 3에서는 연료전지 막전극접합체의 음극 성분과 같은 상용 Pt/C 촉매에서 트리페닐포스핀 침전제로 회수한 백금의 회수율을 나타내었다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이, 아세톤을 첨가하지 않는 경우 회수율이 50.7%로 가장 낮았으며, 아세톤을 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml를 첨가하면 각 60.2%, 74.8%, 97.1%, 81.7%, 74.1%의 회수율로 백금을 얻었다. 아세톤을 조금씩 첨가할수록 회수율이 증가하다가 염화백금산 용액과 아세톤의 부피비가 1 : 0.4 (아세톤 4 ml) 일 때 백금의 회수율이 97.1%로 가장 높는데 이는 아세톤을 첨가함으로써 물에 잘 녹고 유기용매와 잘 섞이는 아세톤의 물성으로 인해 염화백금산

용액과 유기용매인 클로로포름에 녹아있는 트리페닐포스핀이 잘 섞이게 되어 테트라키스(트리페닐포스핀)플래티늄의 침전 활성도가 증가되는 효과를 얻을 수 있어 소성에 이용된 침전물의 질량이 증가하였기 때문이다. 그러나 아세톤의 첨가량이 0.4 부피비를 넘어 0.6, 0.8 부피비로 증가할 경우 희석효과로 인해 테트라키스(트리페닐포스핀)플래티늄의 침전 활성도 및 이에 따른 회수율은 다시 떨어져, 첨가되는 아세톤의 양과 회수율은 비례하지 않았다. 또한 회수한 백금 10mg을 80°C로 가열된 왕수 3 ml에 녹여 분석한 결과, 백금의 순도가 4N 정도인 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

연료전지 막전극접합체를 증류수와 부탄올의 혼합용액에 15부피% 이상의 계면활성제를 첨가하여 전해질막과 확산층을 혼합용액내에 촉매입자 분산 없이 깨끗하게 분리하였고 분리된 확산층을 왕수에 녹여 백금과 루테튬을 회수하였다. 또 확산층의 음극과 같은 성분인 연료전지 Pt/C 촉매를 왕수에 녹이고 왕수와 아세톤의 부피비가 1 : 0.4 일 때 트리페닐포스핀을 이용하여 침전시킨 후 소성하여 백금을 회수하였다. 이 같은 연구결과는 연료전지 막전극접합체를 교반이나 초음파 사용 없이 침지만으로 간단하게 분리 할 수 있고 촉매입자를 여과하는 과정이 필요하지 않아 경제적이며 트리페닐포스핀 침전제의 경우 백금 회수시 염소가스의 배출이 없어 작업환경을 개선시키고 설비 부식의 문제를 예방할 수 있으며 소성온도가 비교적 낮은 반응 온도 조건에서 백금을 회수할 수 있으므로 에너지 소비를 줄일 수 있다. 특히 폐기되거나 헐값에 수출되던 백금 함유 촉매로부터 고가의 회유금속인 백금을 회수함으로써, 백금의 수요가 급격히 늘고 있는 연료전지용 전극촉매 분야에 대응이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No. 2010501010006B)

참고문헌

1. Jin Young, Lee, et al., 2010: Solvent extraction separation

Table 5. Contents of Pt and Ru using ammonium chloride with recovery rates

	Pt	Ru
Before recovery (mg)	126.35	4.6
After recovery (mg)	116	4.26
Recovery rate (%)	91.8	93.3

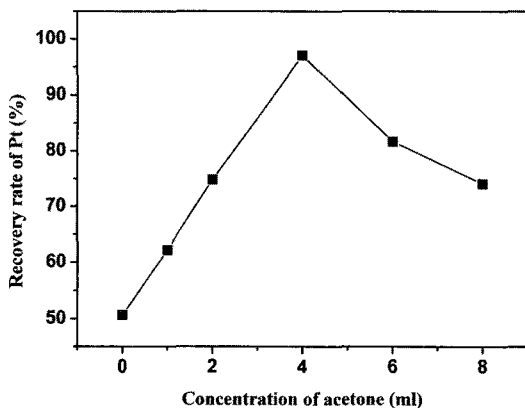


Fig. 3. Effect of concentration of acetone on the recovery rate of Pt using triphenylphosphine.

- and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst, Separation and Purification Technology, **73**, pp. 213-218.
2. Jae-chun, Lee, et al., 2004: Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts by hydrochloric acid leaching, Journal of Korean Institute of Resources Recycling, **13**(5), pp. 28-36.
 3. Ticianelli, E. A., et al., 1988: Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, Journal of The Electrochemical Society, **135**(9), pp. 2209-2214.
 4. Ren, X., et al., 2000: Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, Journal of Power Sources, **86**, pp. 111-116.
 5. Zhang, J., et al., 2006: Effects of MEA preparation on the performance of a direct methanol fuel cell, Journal of Power Sources, **160**, pp. 1035-1040.
 6. Wilson, M. S., Valerio, J. A., Gottesfeld, S., 1995: Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers, Electrochimica Acta, **40**, pp. 355-363.
 7. Segoo, Kang, et al., 2009: Characterization and performance of MEA for direct methanol fuel cell prepared with PFA grafted polystyrene membranes via radiation-grafting method, Journal of the Korean Electrochemical Society, **12**(2), pp. 173-180.
 8. Randava, A., et al, 2008: Swelling of Nafion in methanol-water-inorganic salt ternary mixtures, Journal of Electroanalytical Chemistry, **616**, pp. 117-121.
 9. In Sook, Kang, Sun Young, Jung, 2004: Effect of Electrokinetic phenomena on the dispersion stability of particles in anionic/nonionic surfactant mixed solution, Journal of the Korean Fiber Society, **41**(6), pp. 476-482.
 10. Hogg, R., Healy, T. W., Ferstenau, D. W., 1966: Mutual coagulation of colloidal dispersion, Transactions of the Faraday Society, **62**, pp. 1638-1642.

李 珍 雅

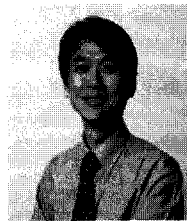
- 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 연구원
- 당 학회지 제20권 2호 참조

姜 錫 旻

- 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 박사과정연구원
- 당 학회지 제20권 2호 참조

劉 成 烈

- 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 석사과정연구원
- 당 학회지 제20권 2호 참조



姜 洪 潤

- 1996년 The University of Queensland 공학박사
- 1996년~1997년 University of Delaware, Post-Doctoral Researcher
- 현재 한국생산기술연구원 자원순환 기술지원센터장

柳 鎬 鎭

- 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제16권 5호 참조