J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 21, No. 3, 2012, 15-20

≫ 研究論文 ≪

燃料電池用 膜電極接合體의 膜分離 및 鹽酸에 의한 白金과 루테늄의 浸出에 關한 硏究†

李珍雅 · 姜洪潤* · ✝柳鎬鎭

韓國化學硏究院 에너지素材硏究센터,
*韓國生産技術硏究院 資源循環技術支援센터

A Study on the Separation of Membrane and Leaching of Platinum and Ruthenium by Hydrochloric Acid from MEA of Fuel Cell†

Jina Lee, 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 연료전지 막전극접합체에서 막분리 및 염산침출법을 이용하여 백금과 루테늄을 침출하는 연구를 하였다. 증류수, 10 vol.% 부탄올 용액, 15 vol.% 양이온 계면활성제(Koremul-LN-7)를 이용하여 연료전지 막전극접합체의 전해질막과 확산층을 침지법으로 촉매입자의 분산 없이 분리하였다. 그리고 질산 또는 과산화수소를 산화제로 하고 사용하는 염산에 의해 분리된 가스확산층의 촉매에 함유된 백금과 루테늄 금속을 침출하는 연구를 하였다. 과산화수소를 산화제로 사용하였을 때 백금과 루테늄의 침출율이 더 높았으며 최적 조건은 90°C에서 염산 농도 8 M, 과산화수소 첨가량 5 M, 침출시간 6시간이었다. 이 조건에서 백금의 침출률은 98%, 루테늄의 침출율은 71.5%였다.

주제어 : 연료전지, 막전극접합체, 염산침출, 백금, 루테늄

Abstract

In this paper, we carried out separation of membrane and leaching of Pt and Ru using hydrochloric acid from MEA(membrane-electrode assembly) of fuel cell. In this method, these were separated from MEA of fuel cell using the distilled water, 10 vol.% butanol solution and 15 vol.% cationic surfactant(Koremul-LN-7) by dipping method without the dispersion of catalyst particles. And the leaching of Pt and Ru containing in the separated carbon paper catalysts has been studied by hydrochloric acid using HNO_3 or H_2O_2 as a oxidant. The leaching ratio of Pt and Ru were higher when H_2O_2 was used as a oxidant and the optimum conditions were obtained in 8M HCl, the amount of H_2O_2 5M and 6 hours of leaching time at 90°C. In this condition, extraction of Pt and Ru were 98% and 71.5%, respectively.

Key words : Fuel cell, Membrane-electrode Assembly(MEA), Hydrochloric acid leaching, Platinum, Ruthenium

1. 서 론

백금족 금속(Platinum Group Metals, PGMs)들은 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 등 여섯 원소의 총칭하며 서로 성질이 비슷한 귀금속이며 천연으로 혼합된 원광으로 산출되지만 양이 적다. 또한 우수한 물리·화학적 성질을 지니고 있는데 특히 산화·환원반응의 뛰어난 촉매로 공업적 용도로 널리 개발되고 있다. 백금족 금속을 함유하고 있는 광물자원은 매우 희

†2011년 11월 9일 접수, 2012년 1월 30일 1차수정
2012년 3월 23일 2차수정, 2012년 4월 16일 수리
✝E-mail: hjryu@krict.re.kr

귀하며 일부 국가에서만 산출되어 자원 보유국과 선진국이 자원 정제기술을 독점하고 있으며 우리나라의 경우는 백금을 함유한 자원이 전무한 실정으로 대부분의 수요량을 수입에 의존하고 있다.[1] 특히, 연료의 산화에 의해서 생기는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 연료전지가 차세대 에너지원으로 각광 받으면서 자동차 산업에서 연구가 활발히 진행됨에 따라 연료전지 전극촉매용 백금의 수요가 크게 증가할 것으로 예상되고 있다. 하지만 백금족 금속은 고가일 뿐만 아니라 매장량이 제한되어 있으므로 이를 확보하기 위해 백금족 금속의 회수에 관심이 높아지고 있다.[2,3]

연료전지는 전해질막과 전극(anode, cathode), 스택을 구성하기 위한 분리판(separator)으로 이루어져 있으며 두 전극을 전해질막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 막전극접합체(membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데 이러한 막전극접합체의 구성과 성능이 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다.[4] 양극은 Pt-Ru/C로 음극은 Pt/C 촉매로 구성되어 폐연료전지에서 백금과 루테늄을 분리·회수하는 일은 큰 가치가 있는 일이다. 연료전지의 전해질막은 양극과 음극 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.[5] 이 불소계 수지의 사용 때문에 가열에 의한 백금족 금속 회수 시에 불화수소산이 발생하고, 대규모 시설에 있어서 건식정련, 소규모 시설에 있어서 소각 농축을 용이하게 실시할 수 없다. 또 연료전지 막전극접합체를 직접 왕수 등에 의하여 습식법으로 백금족 금속을 용해하려고 한다면 전극제와 접촉하고 있는 불소 폴리머가 장애 역할을 하여 효과적인 용출이 곤란하다. 또한 분리된 가스확산층의 백금족 금속을 회수하기 위해서는 적절한 침출제를 사용하여야 하는데 산에 난용성인 백금족 금속은 주로 산화제의 존재하에 염산을 침출제로 사용하여 용해시킨다. 산화제로는 질산(HNO_3), 과산화수소(H_2O_2), 하이포아염소산나트륨(NaOCl), 염소산나트륨($NaClO_3$), 염소가스(Cl_2) 등을 사용하는 것으로 알려져 있으며 고가인 백금족 금속의 회수율을 향상시키기 위한 연구들이 많이 시도되고 있다.[3]

본 연구에서는 백금계 원소가 포함된 연료전지 막전극접합체를 재활용하기 위해 연료전지 막전극접합체로부터 사전에 가스확산층(carbon paper)과 전해질막을 분리하고 분리된 가스확산층에서 백금족 금속(백금, 루테늄)을 회수하기 위한 침출실험을 수행하였다. 연료전지 막전극접합체에 증류수와 부탄올이 섞여있는 용액에 계면활성제를 첨가하여 전해질막과 가스확산층을 깨끗하게 분리하였다. 분리된 가스확산층은 건조시켜 침출제로 염산을 사용하고 산화제로는 질산과 과산화수소를 사용하여 염산농도, 반응 시간, 산화제의 종류와 주입량 등 백금과 루테늄의 침출율에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약

본 연구에서 사용한 연료전지 막전극접합체(MEA)는 전해질막이 16.6 cm × 9.8 cm, 가스확산층이 14.9 cm × 8.4 cm로 양극은 Pt-Ru/C, 음극은 Pt/C로 구성되어 있으며 백금은 평균 84.483 mg, 루테늄은 평균 28.161 mg 함유 되어있다. 연료전지 막전극접합체 분리 용매로는 부탄올, 증류수, 계면활성제를 혼합하여 사용하였다. 사용한 비이온성 계면활성제는 Triton X-100(제조사: 시그마), NP-1018(제조사: 동남합성), NP-1025(제조사: 동남합성)이며 양이온성 계면활성제는 Koremul-LN-2(제조사 : 한농화성), Koremul-LN-7(제조사 : 한농화성), Koremul-TN-5K(제조사: 한농화성), Koremul-TN-15(제조사 : 한농화성), Koremul-SN-10(제조사 : 한농화성)를 이용하였고 음이온성 계면활성제는 Eu-DO113(제조사 : 동남합성)를 사용하였다. 침출실험의 침출제로는 35% 염산(HCl)을 사용하였고 산화제로 60% 질산(HNO_3)과 35% 과산화수소(H_2O_2)를 사용하였다.

2.2. 연료전지 막전극접합체의 분리

전해질막과 가스확산층을 분리하기 위하여 부탄올을 증류수와 혼합하여 10 vol.%의 비율로 제조하여 여러 가지 계면활성제(15 vol.%)를 첨가하여 2 cm × 2 cm로 자른 연료전지 막전극접합체를 교반 없이 침지시켜 분리시간과 촉매입자의 분산정도를 살펴보았다.

2.3. 연료전지 막전극접합체의 염산침출

500 ml 3구 pyrex를 이용하여 6~10 M로 조절된 염산용액에 건조된 가스확산층을 넣어 90에서 교반하면서 산화제로 질산 또는 과산화수소를 1~1.6 ml/min의 속도로 주입하였으며 반응시간은 6~7시간으로 하였다. 일정시간마다 용액의 시료를 채취하여 백금과 루테늄의 농도를 ICP로 분석하여 침출율을 계산하였다.

Table 1. Separation time and degree of dispersion by various surfactant

Butanol (ml)	Distilled water (ml)	Surfactant(ml)		Sepatration time (sec.)	Degree of dispersion
2	18	-	0	40	high
2	15	nonionic - Triton X-100	3	47	high
2	15	nonionic - NP-1018	3	83	high
2	15	nonionic - NP-1025	3	119	high
2	15	cationic - Koremul-LN-2-	3	170	absence
2	15	cationic - Koremul-LN-7-	3	112	absence
2	15	cationic - Koremul-TN-5K	3	116	absence
2	15	cationic - Koremul-TN-15	3	165	absence
2	15	cationic - Koremul-SN-10	3	120	absence
2	15	anionic - Eu-DO113	3	115	absence

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료전지 막전극접합체의 분리

Table 1에서 2 cm × 2 cm 크기로 자른 연료전지 막전극접합체를 여러 가지 계면활성제를 첨가하여 분리시간과 촉매 분산정도를 나타내었다. 계면활성제를 넣지 않은 경우는 분리시간은 빠르나 촉매입자의 분산이 많았고 비이온 계면활성제인 Triton X-100, NP-1018, NP-1025은 촉매입자의 분산이 많았으며 양이온 계면활성제인 Koremul-LN-2, Koremul-LN-7, Koremul-TN-5K, Koremul-TN-15, Koremul-SN-10는 촉매입자의 분산이 없었으며 음이온 계면활성제인 Eu-DO113도 역시 촉매입자의 분산이 없었으나 거품이 다른 계면활성제에 비해 많이 일어났다. Fig. 1에 양이온 계면활성제 Koremul-LN-7를 이용하여 전해질막과 가스확산층의 분리 후 모습을 사진으로 나타내었다. (a)는 연료전지 막전극접합체를 혼합용액에 침지시킨 모습이고 (b)는 전해질막과 가스확산층이 촉매 입자의 분산 없이 분리된 모습이며 (c)는 회수된 전해질막의 모습이다. 전해질막과 가스확산층이 분리되는 원리는 전해질막이 부탄올을 흡수하면서 팽윤되기 때문이다. 팽윤되어 크기가 커지면 전해질막 사이에 붙어있던 가스확산층이 떨어져 둘 사이의 분리가 쉽게 일어나며 그 사이에 붙어있는 탄소입자와 촉매입자는 계면활성제에 의해 용액 속에서 분산이 일어나지 않고 가스확산층에 붙어있게 된다. 이러한 인력 현상이 일어나는 이유는 용액의 조건에 따라 표면전기가 작아져 반발력이 감소되어 인력이 우세한 작용권 내에 들어가게 되어 입자가 쉽게 응집되기 때문이다.[6,7] 또한 위 세 가지 비이온 계면활성제가 촉매의 분산을 막지 못하였다고 모든 비이온 계면활성제에 해당하는 것이 아니며 CMP-M02와 같은 비이온 계면활성제 또한 촉매입자의 분산을 막아준다.[8]

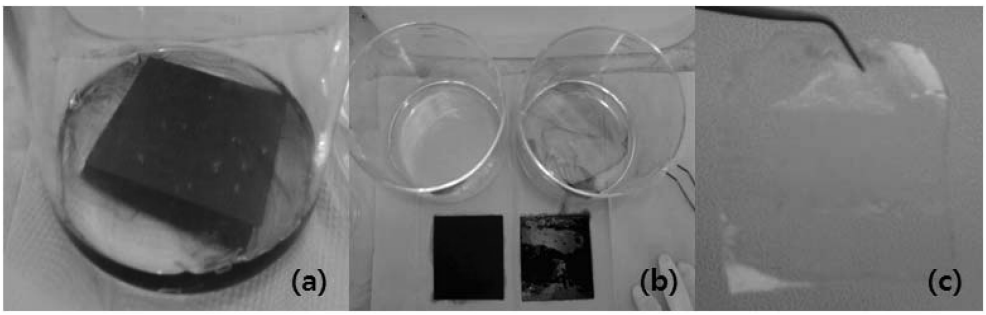

Fig. 1. Separation process of MEA (a) immersed MEA in mixed solution, (b) separated MEA, (c) recovered electrolyte membrane.

3.2. 연료전지 막전극접합체의 염산침출

일반적으로 백금족 금속은 산에 매우 난용성이므로 산화제의 존재하에 염산에 의하여 용해된다.[1] 산화제의 효과를 비교하기 위하여 Fig. 2는 90°C에서 8 M 염산 용액만을 사용하여 연료전지 막전극접합체의 가스확산층으로부터 백금과 루테늄을 침출 실험한 결과이다. 사용한 연료전지 막전극접합체에는 백금이 평균 84.483 mg, 루테늄이 평균 28.161 mg이 함유되어있다. 침출 시간이 길어질수록 백금과 루테늄의 침출율은 서서히 증가하였으며 6시간 이후에는 거의 일정하였다. 이때 백금의 침출율은 46.7%이며 루테늄의 침출율은 21.5%였다. 이렇게 염산용액만으로 침출율이 낮은 이유는 백금족 금속을 용해시키기 위해서는 침출용액의 산화포텐셜과 함께 백금족 금속이온과 착물을 형성하려는 경향이 강한 이온이 첨가 되어야하기 때문이다.[1] 이러한 산화제로 질산, 과산화수소, 하이포아염소산나트륨, 브롬산소다, 염소가스 등이 있다.[3]

Fig. 3에 질산을 산화제로 사용하여 90°C, 8 M 염산용액에서 6시간 동안 교반하면서 13.14 M 질산을 1 ml/min로 주입하였을 때 연료전지 막전극접합체의 백금과 루테늄의 침출율을 나타내었다. 질산을 계속 주입함에 따라 백금과 루테늄의 침출율이 증가하였고 질산을 7 M 넣었을 때 가장 높은 침출율을 나타내었고 그 이상으로는 거의 일정한 침출율을 얻었다. 산화제로 질산을 넣지 않았을 때와 비교하면 백금은 46.7%에서 98.1%로 루테늄은 21.5%에서 43.5%로 증가하였다.

Fig. 4에 과산화수소를 산화제로 사용하여 연료전지 막전극접합체의 백금과 루테늄의 침출율을 나타내었다. 90°C, 8 M 염산용액에서 6시간동안 교반하면서 10.29 M의 과산화수소를 1.6 ml/min.의 속도로 주입하였다. 산화제로 질산을 주입했을 때와 마찬가지로 과산화수소를 주입할수록 백금과 루테늄의 침출율이 증가하다가 5 M일 때 최고 침출율을 보이면서 그 이상으로는 거의 일정한 침출율을 얻었다. 과산화수소를 넣지 않았을 때와 비교하면 백금은 46.7%에서 98%로 루테늄은 21.5%에서 71.5%로 증가하였다.

산화제로 질산을 사용한 경우와 과산화수소를 사용한 경우 백금의 침출율은 비슷하였지만 루테늄의 침출율은 질산보다는 과산화수소를 사용하였을 때가 높았다. 또한 백금의 침출율보다 루테늄의 침출율은 26.5% 정도 낮았다. 그 이유는 루테늄은 대부분의 산과 왕수에 잘 녹지 않는 물질로 알려져 있으며 현재 루테늄의 회수에 관한 연구는 계속 진행 중이다.[9] 또한 루테늄은 차아염소산 소다(NaClO)의 존재하에 용해한다고 알려져 있는데[10] Fig. 4의 결과처럼 염산에 과산화수소를 첨가하면 생성되는 염소가스(Cl_2)나 차아염소산(HClO)의 산화작용에 의해서 침출이 잘되어 질산을 산화제로 첨가하였을 때 보다 루테늄의 침출율을 더 높였다. 또한 질산을 사용하지 않으면 침출 후 정제공정을 하기 전에 염산을 첨가하면서 질산을 제거하는 작업을 거치지 않아 편리할 것이다.

Fig. 5에는 염산의 농도가 침출율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 6~10 M의 염산용액과 10.29 M의 과산화수소 5 M을 넣어 6시간 동안 침출한 결과를 나타내었다. 산의 농도가 증가할 수 록 백금과 루테늄의 침

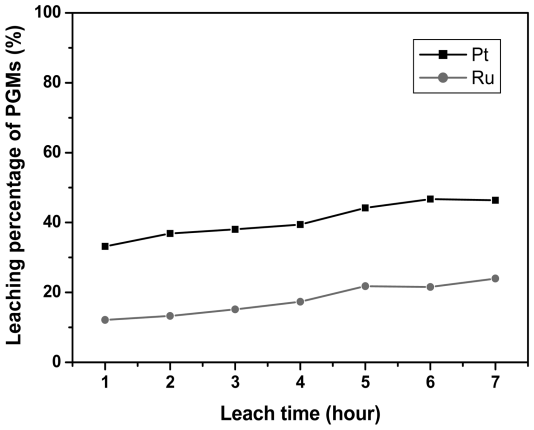

Fig. 2. The leaching behavior of PGMs as a function of reaction time from MEA with 8 M HCl solution at 90°C for 7 hours.

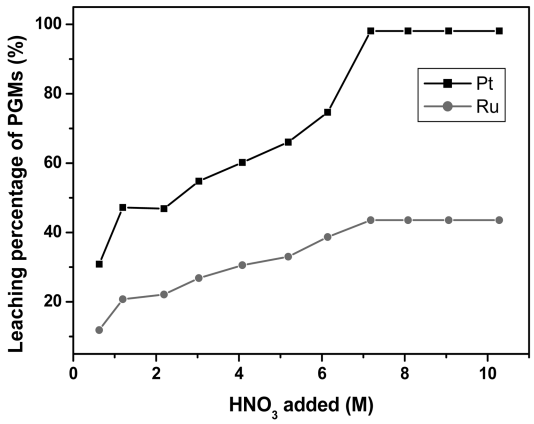

Fig. 3. The leaching behavior of PGMs as a function of HNO_3 concentration from MEA with 8 M HCl solution at 90°C for 6 hours.

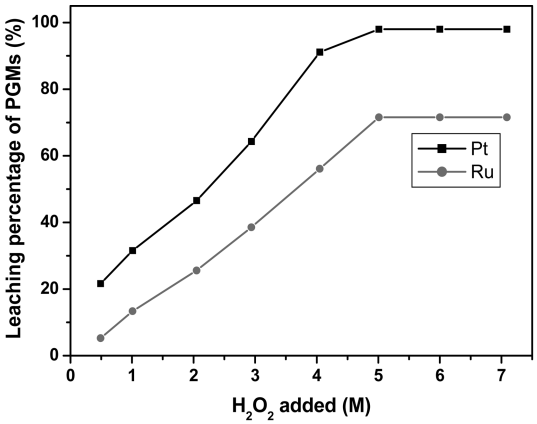

Fig. 4. The leaching behavior of PGMs as a function of H_2O_2 concentration from MEA with 8 M HCl solution at 90°C for 6 hours.

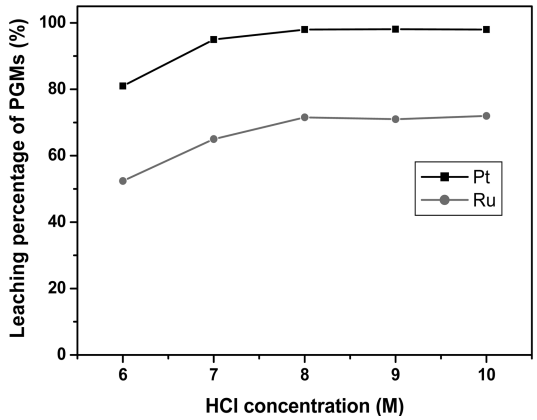

Fig. 5. The leaching behavior of PGMs as a function of HCl concentration from MEA at 90°C for 6 hours.(H_2O_2 added : 5 M)

출율도 증가하다가 8 M 일 때 최대 침출율을 나타내며 그 이상의 농도에서도 8 M 일 때와 비슷한 침출율을 얻었다. 본 연구 결과 연료전지 막전극접합체의 촉매 성분인 백금과 루테늄의 염산침출실험 결과 90°C, 8 M 염산용액에서 산화제로 과산화수소를 5 M 사용하여 6시간 동안 침출하였을 때 백금이 98%, 루테늄이 71.5% 침출되는 최적의 조건임을 알았다.

4. 결 론

연료전지 막전극접합체를 증류수와 부탄올의 혼합용액(10 vol.%)에 15 vol.% 양이온 계면활성제(Koremul-LN-7)를 첨가하여 전해질막과 가스확산층을 혼합용액내에 촉매입자의 분산 없이 깨끗하게 분리하였다. 이 후 가스확산층에 붙어있는 촉매인 백금과 루테늄을 회수하기 위하여 염산침출법으로 백금과 루테늄의 최적침출조건을 조사하였다. 산화제로 과산화수소를 사용하였을 때가 질산을 사용하였을 때 백금의 침출율은 비슷하였지만 루테늄의 침출율이 더 높았다. 최적 조건은 90°C의 8 M 염산용액에서 산화제로 과산화수소를 5 M 사용하여 6시간 동안 침출하였을 때이며 이때 백금이 98%, 루테늄이 71.5% 침출된다.

이 같은 연구결과는 연료전지 막전극접합체의 분리가 유기용매만 사용하였을 때 보다 계면활성제를 첨가하여 촉매입자가 분산되지 않아 간단하고, 가스확산층의 백금과 루테늄을 회수하기 위해 최적 침출조건을 제시하여 회수에 도움이 될 것이며 이를 바탕으로 재활용하여 백금족 금속의 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. 2010501010006C)

참고문헌

1. 이만승, 2010: 용액에서 백금족 금속의 화학적 특성 및 용해기술, 자원리싸이클링학회지, **19**(5), pp. 3-12.
2. Jin Young, Lee, *et al*., 2010: Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst, Separation and Purification Technology, **73**, pp. 213–218.
3. 이재천, 정진기 외 3인, 2004: 자동차 폐촉매로부터 염산침출에 의한 백금족 금속의 회수, 자원리싸이클링학회지, **13**(5), pp. 28-36.
4. 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.
5. 강세구, 백동연 외 8인, 2009: 방사선 그라프트 PFA-폴리스티렌 멤브레인으로 제조한 직접 메탄올 연료전지용 MEA의 성능과 특성, 한국전기화학회지, **12**(2), pp. 173-180.
6. 강인숙, 정선영, 2004: 음/비이온 혼합 계면활성제 용액에서 계면 전기적 현상이 a-Fe_2O_3 입자의 분산안전성에 미

치는 영향, 한국섬유공학회지, **41**(6), pp. 476-482.
7. Hogg, R., Healy, T. W., Ferstenau, D. W., 1966: Mutual coagulation of colloidal dispersion, Transactions of the Faraday Society, **62**, pp. 1638-1642.
8. 이진아, 강석민 외 3인, 2011: 연료전지 막전극접합체의 막 분리 및 백금 회수에 관한 연구, 자원리싸이클링학회지, **20**(4), pp. 52-57.
9. 안종관, 이기웅 외 1인, 2008: 루테늄 및 오스뮴의 응용, 재료마당, **21**(6), pp. 33-36.
10. Harjanto, S., *et al*., 2006: Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions, Mat erials Transactions, **47**(1), pp. 129-135.

李 珍 雅

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

姜 洪 潤

• 현재 한국생산기술연구원 자원순환기술지원센터장
• 당 학회지 제20권 4호 참조

柳 鎬 鎭

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