

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-527628  
(P2008-527628A)

(43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.

H01M 8/04 (2006.01)  
H01M 8/10 (2006.01)

F 1

H01M 8/04  
H01M 8/10

テーマコード(参考)

Z 5H026  
5H027

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-549470 (P2007-549470)  
 (86) (22) 出願日 平成17年12月20日 (2005.12.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月24日 (2007.8.24)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/046157  
 (87) 國際公開番号 WO2006/073807  
 (87) 國際公開日 平成18年7月13日 (2006.7.13)  
 (31) 優先権主張番号 11/026,986  
 (32) 優先日 平成16年12月30日 (2004.12.30)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

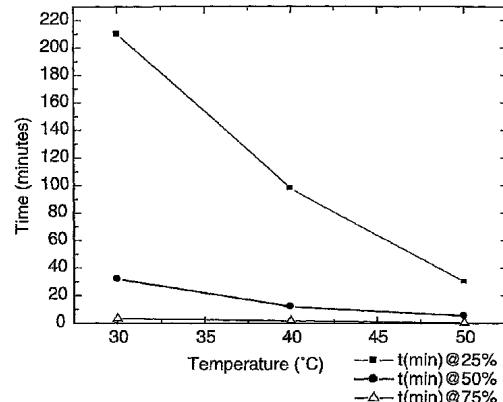
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100098486  
 弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池スタックからの白金の回収

## (57) 【要約】

スタックのポートの少なくとも1つに酸化性酸性溶液を導入することにより、解体したり、燃焼させたり、電解したりすることなく、燃料電池スタックから白金金属を回収するための方法および装置を提供する。本方法は、酸化性酸性溶液から白金塩を沈澱させる後続工程をさらに含みうる。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

白金含有触媒を含み、かつ該白金含有触媒への接近を可能にする1つ以上のポートを含む燃料電池スタックから白金金属を回収する方法であって、該ポートの少なくとも1つに酸化性酸性溶液を導入する工程を含み、該白金含有触媒の電解を含まない、方法。

**【請求項 2】**

前記スタックから酸化性酸性溶液を回収する後続工程と、回収された酸化性酸性溶液から白金塩を沈澱させる後続工程と、をさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記白金塩を焼成する後続工程をさらに含む、請求項2に記載の方法。

10

**【請求項 4】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と少なくとも1種の酸化剤とを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と少なくとも1種の過酸化物とを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と過酸化水素とを含む、請求項1に記載の方法。

20

**【請求項 7】**

前記酸化性酸性溶液が塩酸と過酸化水素とを含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記酸化性酸性溶液が王水である、請求項1に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と少なくとも1種の酸化剤とを含む、請求項3に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と少なくとも1種の過酸化物とを含む、請求項3に記載の方法。

30

**【請求項 11】**

前記酸化性酸性溶液が少なくとも1種の酸と過酸化水素とを含む、請求項3に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記酸化性酸性溶液が塩酸と過酸化水素とを含む、請求項3に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記酸化性酸性溶液が王水である、請求項3に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記酸化性酸性溶液を電気メッキ溶液として使用する後続工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 15】**

燃料電池触媒を製造するために、焼成された前記白金塩を使用する後続工程をさらに含む、請求項3に記載の方法。

40

**【請求項 16】**

燃料電池触媒を製造するために、前記電気メッキ溶液を使用する後続工程をさらに含む、請求項14に記載の方法。

**【請求項 17】**

前記ポートの少なくとも1つから前記酸化性酸性溶液を取り出す工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

**【請求項 18】**

白金含有触媒を含み、かつ該白金含有触媒への接近を可能にする1つ以上のポートを含

50

む燃料電池スタックから白金金属を回収するための装置であって、酸化性酸性溶液を第1のポートに導入しうるように、該第1のポートに取り付けるように構成された第1のコネクターと、該第1のコネクターに機能的に接続された酸化性酸性溶液用の第1のリザーバーと、を含む装置。

【請求項19】

ポンプにより前記第1のリザーバーから前記第1のコネクターに酸化性酸性溶液を移動しうるように、前記第1のリザーバーと前記第1のコネクターとに機能的に接続された該ポンプをさらに含む、請求項18に記載の装置。

【請求項20】

第2のポートに取り付けるように構成された第2のコネクターをさらに含み、該第2のポートから前記第1のリザーバー中に前記酸化性酸性溶液を取り出しうるように、該第2のコネクターが前記リザーバーに機能的に接続される、請求項18に記載の装置。 10

【請求項21】

第2のポートに取り付けるように構成された第2のコネクターをさらに含み、該第2のポートから第2のリザーバー中に前記酸化性酸性溶液を取り出しうるように、該第2のコネクターが該第2のリザーバーに機能的に接続される、請求項18に記載の装置。

【請求項22】

酸化性酸性溶液の圧力を制御するための機器をさらに含む、請求項18に記載の装置。

【請求項23】

酸化性酸性溶液の温度を制御するための機器をさらに含む、請求項18に記載の装置。

【請求項24】

発生したガスを安全に排気するための機器をさらに含む、請求項18に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、D O Eにより認定された協力協定D E - F C 3 6 - 0 2 A L 6 7 6 2 1の下で政府の支援を受けて行われた。政府は、本発明に関する一定の権利を有する。 20

【0002】

本発明は、燃料電池機器で触媒として使用される白金の回収に関する。

【背景技術】

【0003】

米国特許第5,879,827号明細書には、針状ナノスコピック触媒粒子を保有する針状マイクロ構造化担体ウィスカーを含んでなるナノ構造化要素が開示されている。触媒粒子は、組成、合金度、または結晶化度の異なりうるさまざまな触媒材料の交互層を含みうる。

【0004】

米国特許出願公開第2002/0004453A1号明細書には、白金含有層と第2の金属の亜酸化物を含有する層とを交互に含む燃料電池電極触媒が開示されている。この触媒は、CO酸化の早期開始を呈する。

【0005】

米国特許第5,338,430号明細書、同第5,879,828号明細書、同第6,040,077号明細書、および同第6,319,293号明細書もまた、ナノ構造化薄膜触媒に関する。

【0006】

米国特許第4,812,352号明細書、同第5,039,561号明細書、同第5,176,786号明細書、および同第5,336,558号明細書は、マイクロ構造体に関する。

【0007】

米国特許出願第10/674,594号明細書には、マイクロ構造担体上に白金の層と第2の層とを交互に堆積することにより形成されたナノ構造体を含んでなる燃料電池カソ

10

20

30

40

50

ード触媒が開示されている。この触媒は、三成分触媒を形成しうる。

【0008】

特開昭60-184647号公報（英語抄録）には、その意図するところによれば、電極に供給された電解液中に貴金属を浸出させる電解または電解酸化の工程を含む特定の方法により燃料電池からある量の貴金属を回収することが記載されている。この電解液は、貴金属と錯イオンを形成して貴金属を可溶性にするイオンまたはリガンドを含有する。

【0009】

欧州特許出願公開第1065742A2号明細書には、その意図するところによれば、燃料電池から電解質膜を回収する特定の方法が記載されている。この方法は、燃料電池スタックから膜電極集合体を取り出す工程と、それをメタノール中に浸漬して電解質膜から電極を取り出す工程と、を含みうる。

10

【0010】

米国特許第4,775,452号明細書には、その意図するところによれば、電解セル中で行われる特定の電解過程により微粒子形態の触媒からある量の貴金属を回収することが記載されている。

【0011】

米国特許第5,133,843号明細書には、その意図するところによれば、電気化学電池の膜上またはその中に特定の形態で見いだされるある量の金属を回収する特定の方法が記載されている。この方法は、王水のような無機酸で処理する工程を含みうる。

20

【0012】

燃料電池部分から白金を回収する標準的な一方法は、この部分を燃焼させて得られた灰から白金を回収することにより行われる。燃料電池スタックのようなより大きい部分は、燃焼前には細断されうるかまたは細断の必要がありうる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

簡潔に述べると、本発明は、白金含有触媒を含みかつ白金含有触媒への接近を可能にする1つ以上のポートを含む燃料電池スタックから白金金属を回収する方法を提供する。本方法は、ポートの少なくとも1つに酸化性酸性溶液を導入する工程を含む。本方法は、ポートの少なくとも1つから酸化性酸性溶液を取り出す工程をさらに含みうる。本方法は、酸化性酸性溶液から白金塩を沈澱させる後続工程をさらに含みうる。本方法は、白金塩を焼成する後続工程をさらに含みうる。酸化性酸性溶液は、典型的には、少なくとも1種の酸と、過酸化水素のような過酸化物でありうる少なくとも1種の酸化剤と、を含む。酸化性酸性溶液は、典型的には、塩酸のような少なくとも1種の強酸を含む。酸化性酸性溶液は、王水でありうる。本発明に係る方法の一実施形態は、電気メッキ溶液として酸化性酸性溶液を使用する後続工程をさらに含む。本発明に係る方法の一実施形態は、焼成された白金塩を使用して燃料電池触媒を作製する後続工程をさらに含む。

30

【0014】

他の態様において、本発明は、白金含有触媒を含みかつ白金含有触媒への接近を可能にする1つ以上のポートを含む燃料電池スタックから白金金属を回収するための装置を提供する。本装置は、酸化性酸性溶液を第1のポートに導入しうるように、第1のポートに取り付けるように構成された第1のコネクターと、第1のコネクターに機能的に接続された酸化性酸性溶液用の第1のリザーバーと、を含む。装置は、ポンプにより酸化性酸性溶液を第1のリザーバーから第1のコネクターに移動しうるように、第1のリザーバーと第1のコネクターとに機能的に接続されたポンプをさらに含みうる。本装置は、第2のポートに取り付けるように構成された第2のコネクターをさらに含みうる。第2のコネクターは、酸化性酸性溶液を第2のポートから第1のリザーバー中に取り出しうるように、リザーバーに機能的に接続される。他の選択肢として、第2のコネクターは、酸化性酸性溶液を第2のポートから第2のリザーバー中に取り出しうるように、第2のリザーバーに機能的に接続される。

40

50

## 【0015】

当技術分野で報告されておらず本発明により提供されるのは、解体することなく燃料電池スタックから白金を除去するための迅速かつ効率的な方法および装置である。

## 【0016】

本出願では、

「膜電極集合体」とは、電解質、典型的にはポリマー電解質を含む膜と、膜に隣接する少なくとも1つ、ただしそよ典型的には2つ以上の電極と、を含む構造体を意味し、

「ナノ構造化要素」とは、表面の少なくとも一部分上に触媒材料を含む針状個別微細構造体を意味し、

「ナノスコピック触媒粒子」とは、約15nm以下の少なくとも1つの寸法を有するかまたは標準的2X線回折走査の回折ピーク半値幅から測定される約15nm以下の結晶子サイズを有する触媒材料の粒子を意味し、

「針状」とは、長さと平均断面幅との比が3以上であることを意味し、

「個別」とは、異なるアイデンティティを有する識別可能な要素を意味するが、互いに接触した状態にある要素を除外するものではなく、そして

「微細」とは、約1マイクロメートル以下の少なくとも1つの寸法を有することを意味する。

## 【0017】

解体したり燃焼させたりすることなく燃料電池スタックから白金を取り出すための即時の、効率的、かつ選択的な方法および装置を提供することは、本発明の利点である。

10

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

本発明は、触媒で被覆された膜を酸化性酸性溶液に暴露することを含むプロセスにより、触媒で被覆された膜（ナノ構造化要素を含む）から白金金属を回収する方法を提供する。

## 【0019】

燃料電池触媒は、典型的には、有意量の白金を含有する。触媒は、典型的には、燃料電池の膜電極集合体（MEA）中に見いだされる。MEAは、水素燃料電池のようなプロトン交換膜燃料電池の中心要素である。燃料電池とは、水素のような燃料と酸素のような酸化剤との触媒された組合せにより使用可能な電気を生成する電気化学電池のことである。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜（PEM）（イオン伝導性膜（ICM）としても知られる）を含む。PEMの一方の面は、アノード電極層に接触し、反対側の面は、カソード電極層に接触する。各電極層は、典型的には白金金属を含む電気化学的触媒を含んでなる。典型的な使用時、水素酸化を介してアノードでプロトンが形成され、それがPEMを横切ってカソードに輸送されて酸素と反応することにより、電極を接続する外部回路に電流が流れる。PEMは、反応性ガス間で耐久性非ポーラス性電気非伝導性機械的バリヤーを形成するが、それはまた、H<sup>+</sup>イオンを容易に通過する。ガス拡散層（GDL）は、アノードおよびカソードの電極材料へのガス輸送および電極材料からのガス輸送を促進し、電流を伝導する。GDLは、ポーラス性および電気伝導性の両性質を備え、典型的には炭素纖維から構成される。GDLはまた、流体輸送層（FTL）またはディフューザー／電流コレクター（DCC）と呼ばれることもある。いくつかの実施形態では、アノード電極層およびカソード電極層をGDLに適用し、こうして得られる触媒で被覆されたGDLをPEMと共にサンドイッチ状にして五層MEAを形成する。五層MEAの5つの層は、次の順次：アノードGDL、アノード電極層、PEM、カソード電極層、およびカソードGDLである。他の実施形態では、アノード電極層およびカソード電極をPEMの両側に適用し、こうして得られる触媒で被覆された膜（CCM）をGDL間に挟み込んで五層MEAを形成する。

30

40

## 【0020】

種々の実施形態では、水素、改質油、メタノールなどをはじめとする種々の燃料で動作するように設計された燃料電池の燃料電池部分を用いて、本発明を実施することが可能で

50

ある。

【0021】

P E Mは、典型的には、ポリマー電解質で構成される。ポリマー電解質は、典型的には、共通の主鎖に結合されたアニオン性官能基を保有し、アニオン性官能基は、典型的にはスルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基、または他の酸性官能基をも含みうる。ポリマー電解質は、典型的には高フッ素化型、最も典型的には過フッ素化型であるが、部分フッ素化型または非フッ素化型であってもよい。ポリマー電解質は、典型的には、テトラフルオロエチレンと1種以上のフッ素化酸官能性コモノマーとのコポリマーである。典型的なポリマー電解質としては、ナフィオン(Nafion)(登録商標)(デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ケミカル(DuPont Chemicals, Wilmington DE))およびフレミオン(Flemion)(登録商標)(日本国東京の旭硝子株式会社(Asahi Glass Co. Ltd., Tokyo, Japan))が挙げられる。ポリマー電解質は、米国特許出願第10/322,254号明細書、同第10/322,226号明細書、および同第10/325,278号明細書に記載されている、テトラフルオロエチレン(TFE)とFSO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>とのコポリマーでありうる。ポリマーは、典型的には1200以下、より典型的には1100以下、より典型的には1000以下の当量(EW)を有する。フッ素化膜のほかに、膜は、芳香族ポリマーをはじめとする炭化水素ポリマーを含みうる。有用な炭化水素ポリマーの例としては、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリスルホン、およびスルホン化ポリスチレンが挙げられる。  
10

【0022】

典型的な燃料電池では、触媒金属微粉を含む形態の触媒、従来の炭素担持触媒、およびナノ構造化要素やナノ構造化触媒粒子を含むナノ構造化薄膜触媒が使用される。

【0023】

典型的な従来の炭素担持触媒粒子は、重量基準で50～90%の炭素および10～50%の触媒金属であり、触媒金属は、典型的には、カソード用としてPtを、アノード用として2:1の重量比でPtおよびRuを含む。典型的には、触媒は、触媒インクの形態でP E MまたはFTLに適用される。他の選択肢として、触媒インクは、転写基材に適用され、乾燥され、その後、デカールとしてP E MまたはFTLに適用される。触媒インクは、典型的には、P E Mを構成するのと同一のポリマー電解質材料であってもなくてもよいポリマー電解質材料を含む。触媒インクは、典型的には、ポリマー電解質の分散体中に触媒粒子を分散して含む。インクは、典型的には5～30%の固体分(すなわちポリマーおよび触媒)、より典型的には10～20%の固体分を含有する。電解質分散体は、典型的には、アルコールおよびポリアルコール、たとえば、グリセリンおよびエチレングリコールをさらに含有していてもよい水性分散体である。インクのレオロジー特性を変化させるために、水、アルコール、およびポリアルコールの含有量を調整することが可能である。インクは、典型的には、0～50%のアルコールおよび0～20%のポリアルコールを含有する。さらに、インクは、0～2%の好適な分散剤を含有しうる。インクは、典型的には、加熱しながら攪拌した後で被覆可能な粘稠度に希釈することにより作製される。  
30

【0024】

ナノ構造化要素やナノ構造化触媒粒子を含むナノ構造化薄膜触媒については、米国特許第5,338,430号明細書、同第5,879,827号明細書、同第5,879,828号明細書、同第6,040,077号明細書、および、同第6,319,293号明細書、米国特許出願第10/674,594号明細書、ならびに米国特許出願公開第2002/0004453A1号明細書に記載されている。

【0025】

使用時、燃料電池MEAは、セパレータープレートとして知られる、バイポーラープレート(BPP)またはモノポーラープレートとしても知られる2枚の剛性プレートに挟まれる。GDLのように、セパレータープレートは、電気伝導性でなければならない。セパレータープレートは、典型的には、炭素複合材料、金属材料、またはメッキされた金属材  
40

10

20

30

40

50

料で作製される。セパレータープレートは、典型的には、エングレービング、ミリング、モールディング、またはスタンピングによりMEAに対向する表面内に設けられた1つ以上の流体伝導性チャネルを介して、反応物流体または生成物流体をMEA電極表面からまたはMEA電極表面に分配する。これらのチャネルは、ときには流動領域と称される。セパレータープレートは、一方の面が第1のMEAのアノードの方向に燃料を方向付け、他方の面が次のMEAのカソードの方向に酸化剤を方向付ける（および生成水を除去する）ようにスタック中の2つの連続したMEAにまたはMEAから流体を分配することが可能であるので、「バイポーラープレート」という用語が用いられる。他の選択肢として、セパレータープレートは、一方の側にのみチャネルを有して、その一方の側でのみMEAにまたはMEAから流体を分配することが可能であり、これは、「モノポーラープレート」と称されることもある。当技術分野で使用されるバイポーラープレートという用語は、典型的には、モノポーラープレートを包含する。そのほか、バイポーラープレートまたはモノポーラープレートは、内部または外部の冷却チャネルを含みうる。

#### 【0026】

典型的な燃料電池スタックは、バイポーラープレートと交互にスタッキングされたいくつかのMEAを含む。流体流路の完全性を保持するために、典型的には、シールおよびガスケットが提供される。このほか、流体流路の完全性を保持するために、全スタックは、典型的には、適切な機構により圧縮下で保持される。スタックは、典型的には、燃料、酸化剤（典型的には、酸素、空気、または酸素を含むガス混合物）、未使用燃料、未使用酸化剤、および生成水をスタックに送入したりスタックから送出したりすることが可能であるポートを含む。最も典型的には、スタックは、4つのポート：燃料入口ポート、燃料出口ポート、酸化剤入口ポート、および酸化剤出口ポートを含む。典型的には、所与の設計のスタックは、各ポートに取り付けるための指定のコネクターを必要とする。

#### 【0027】

本発明の一実施形態では、白金は、燃料電池CCM中のナノ構造化要素から回収される。CCMは、MEA中または燃料電池スタック中に組込み可能である。この方法では、CCMは、酸化性酸性溶液に暴露される。酸化性酸性溶液の状態および組成は、典型的には、CCM中の大部分の白金が溶解されるよう設定される。酸化性酸性溶液は、典型的には、少なくとも1種の酸と少なくとも1種の酸化剤とを含む。酸化剤は、過酸化水素、オゾンなどの過酸化物、および硝酸、リン酸、硫酸などの酸性酸化剤をはじめとする任意の好適な酸化剤である。酸は、任意の好適な酸であるが、典型的にはHClなどの強酸である。酸化性酸性溶液は、王水である。酸化性酸性溶液は、HClと過酸化水素との溶液である。酸化性酸性溶液は、任意の好適な溶媒中の溶液であるが、典型的には、水を含む。酸化性酸性溶液は、GDL中およびMEAまたは燃料電池スタックの流体流路全体にわたり溶液が浸透するのを支援しうる界面活性剤をさらに含みうる。酸化性酸性溶液は、溶液の状態を監視するための指示薬をさらに含みうる。指示薬としては、白金含有量、酸性度、および他の関連因子に対する指示薬が挙げられる。酸化性酸性溶液は、キレート化剤をさらに含みうる。

#### 【0028】

典型的には、CCMを酸化性酸性溶液に暴露する工程は、1時間以下、より典型的には30分間以下、より典型的には10分間以下、より典型的には5分間以下の持続期間を有する。

#### 【0029】

本発明の一実施形態では、溶解された白金を含む酸化性酸性溶液は、白金の電気メッキに使用可能であるか、または白金は、電気メッキプロセスもしくは他の電気化学的プロセスにより溶液から取り出すことが可能である。

#### 【0030】

本発明の一実施形態では、溶解された白金を含む酸化性酸性溶液は、次に、酸化性酸性溶液から白金塩を沈澱させるように処理される。本発明の一実施形態では、白金と共に不溶性塩を形成する好適な対イオンを添加しうる。典型的には、選択される対イオンは、白

金選択性である。他の選択性として、沈殿前に、イオン交換、キレート化剤の使用、電気メッキ、他のイオンの沈殿のような方法および類似の方法により、白金イオンを他のイオンから分離することが可能である。

#### 【0031】

本発明の一実施形態では、沈殿した白金塩は、次に、典型的には500以上、より典型的には700以上、より典型的には900以上の温度に加熱により焼成される。焼成の条件は、典型的には、比較的純粋な白金金属が典型的には「海綿」または「ケーキ」として得られるように設定される。回収された白金は、より多くの燃料電池触媒の製造をはじめとする任意の目的に使用可能である。

#### 【0032】

一実施形態では、CCMの残留物は、1つ以上の面に付着したC.I.ピグメントレッド149(PR-149ペリレンレッド)粒子と共にポリマー電解質膜を含み、本質的に残留白金金属を含まない。このCCMは、MEAまたは燃料電池スタックの残留物を含みうる。処理されるCCMがすでに燃料電池で使用されたものではなかった場合、すなわち、CCM製造プロセスからの不合格材またはスクラップ材である場合、回収されたPEM材は、再使用可能であると予想される。膜として再被覆するためにPEMを溶媒中に再溶解させて、濾過によりペリレンレッドウィスカーを除去することが可能である。

#### 【0033】

本発明の一実施形態では、白金は、スタックを解体することなく燃料電池スタックから回収される。スタック中に存在する白金は、従来の炭素担持触媒、ナノ構造化薄膜触媒、金属微粉などをはじめとする任意の好適な形態をとりうる。この方法では、上記に記載の酸化性酸性溶液は、スタックの1つ以上のポートを介してスタック中に導入される。典型的には、酸化性酸性溶液は、次に、スタックから回収される。いくつかの実施形態では、回収された溶液は、上記に述べたように処理される。この処理は、電気メッキプロセスもしくは電気化学的プロセスにおける溶液の使用、または回収された酸化性酸性溶液からの白金塩の沈殿、続いて、場合により白金塩の焼成を含みうる。典型的には、これらの工程は、スタックに電流を印加することなく行われる。

#### 【0034】

酸化性酸性溶液は、スタック中に導入するときに通過するポートと同一のまたは異なるポートを介してスタックから取り出すことが可能である。一実施形態では、酸化性酸性溶液は、燃料入口または燃料出口のうちの一方を介して導入され、他方を介して取り出される。一実施形態では、酸化性酸性溶液は、酸化剤入口または酸化剤出口のうちの一方を介して導入され、他方を介して取り出される。さらなる実施形態は、逐次的にまたはより典型的には同時に行われる上記の実施形態の両方を含む。

#### 【0035】

本発明の一実施形態では、燃料電池スタックから白金金属を回収するための装置が提供される。装置は、スタックのポートに取り付けるように構成された少なくとも1つのコネクターと、酸化性酸性溶液用の少なくとも1つのリザーバーと、を含む。リザーバーは、酸化性酸性溶液を第1のポート中に導入しうるようにコネクターに機能的に接続される。酸化性酸性溶液を第1のリザーバーから第1のコネクターに移動させるために、ポンプを提供しうる。そのほか、第2のポートに取り付けるべく、第2のコネクターを提供しうる。この場合、第2のコネクターは、接続されたリザーバー中に第2のポートから酸化性酸性溶液を取り出しうるように同一のまたは異なるリザーバーに機能的に接続される。一実施形態では、装置は、燃料入口、燃料出口、酸化剤入口、および酸化剤出口のそれぞれに接続するための4つのコネクターを含み、スタックの燃料流路および酸化剤流路の両方を介して酸化性酸性溶液を循環させることが可能である。この装置は、場合により、各通路に対してポンプを備えうる。この装置は、場合により、両通路に対して単一のポンプを備えうる。この装置は、場合により、1つ、2つ、3つ、もしくは4つのリザーバーを備えうる。この装置は、場合により、圧力ゲージおよびまたは制御機器を備えうる。この装置は、場合により、溶液の加熱、冷却、または温度調節を行うための機器を備えうる。この

10

20

30

40

50

装置は、場合により、塩素ガスを含んでいる可能性のある発生ガスの安全な排気および/または処理を行うための機器を備えうる。この装置は、場合により、コンピュータ利用制御装置を備えうる。この装置は、場合により、所望の反応終点を決定するための装置、たとえばタイマー、Ptイオンまたは他のイオンの濃度の検出器、上記に開示されるような任意の指示薬の検出器などを備えうる。

## 【0036】

本発明は、燃料電池部分の再循環を行うのに有用である。

## 【0037】

本発明の目的および利点について以下の実施例によりさらに説明するが、これらの実施例に記載の特定の材料およびその量ならびに他の条件および細目は、本発明を過度に限定するように解釈すべきものでない。

## 【実施例】

## 【0038】

別段の記載がないかぎり、試薬はすべて、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッヂ・ケミカルCo. (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) から入手したものもしくは入手可能な物または公知の方法により合成可能なものである。

## 【0039】

## 触媒で被覆された膜(CCM)

2つのタイプのCCMのうちの1つを以下の実施例のそれぞれで使用した。

## 【0040】

ナノ構造化CCMは、厚さ30ミクロンのキャストされたナフィオン(NAFION)PEMと、アノード上に0.15mg/cm<sup>2</sup>のPtおよびカソード上に0.19mg/cm<sup>2</sup>のPtを有するナノ構造化薄膜触媒電極と、を備えたものであった。カソード触媒は、米国特許出願第10/674,594号明細書に記載されるように0.19mg/cm<sup>2</sup>のPtおよび0.067mg/cm<sup>2</sup>の80:20のNi:Fe(約0.054mgのNi/cm<sup>2</sup>および0.0135mgのFe/cm<sup>2</sup>)を担持したPtNiFe三成分触媒の形態をとるものであった。触媒コーティングは、米国特許第4,812,352号明細書、同第5,039,561号明細書、同第5,176,786号明細書、同第5,336,558号明細書、同第5,338,430号明細書、同第5,879,827号明細書、同第5,879,828号明細書、同第6,040,077号明細書、および同第6,319,293号明細書中に一般に教示されるように、C.I.ピグメントレッド149(PR-149ペリレンレッド)有機顔料(ロードアイランド州コベントリーのクラリアント(Clariant, Coventry, RI)から「13-4000PVファストレッド13(13-4000 PV FAST RED 13)」という商品名で入手可能)のウィスカーの薄膜上に担持される。被覆されたウィスカーは、乾式積層転写プロセスによりPEMに適用される。

## 【0041】

## 実施例1

3つの温度(30、40、および50)で脱イオン水中の異なる濃度(25%、50%、および75%の濃度)の王水(HCl+HNO<sub>3</sub>)にナノ構造化CCMの小さい試験ストリップを浸漬し、CCMからPtを取り出すのに必要な時間を記録した。PtコーティングをC.I.ピグメントレッド149(PR-149ペリレンレッド)有機顔料ウィスカーから取り出した後でナノ構造化CCMが黒色から赤色に変化するので、終点は視覚的に容易に検出された。終点を完全な色変化であるとみなした。暴露時、サンプルを保持する試験管を軽く振盪した。結果を表Iおよび図1に示す。

## 【0042】

10

20

30

40

## 【表1】

表1

実験	濃度(%)	温度(°C)	時間(分)
1	25	30	210
2	75	30	3.50
3	25	50	30.0
4	75	50	0.72
5	25	40	98
6	75	40	2.00
7	50	30	32
8	50	50	5.5
9	50	40	12.2
10	50	40	12.5
11	50	40	12.0

10

20

30

## 【0043】

結果から示唆されるように、濃度または温度のいずれかを増加させると Pt の取出しに必要な時間は減少する。1つの実験では、40で75%の王水を用いることにより、2分間程度の短い時間でナノ構造化CCMからPtが取り出された。しかしながら、高濃度の王水は塩素ガスを発生する傾向を有するので、約60で50%の王水／水の溶液を使用するほうが使いやすくもあり効果的であろう。

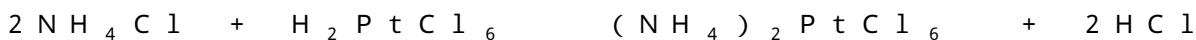
## 【0044】

## 実施例2

この実施例では、60で水中50%の王水500mlを用いて、実施例1に記載のナノ構造化CCM材料からPtを抽出した。次に、脱イオン水よりなる1リットルの洗浄液でCCMを灌ぐ処理を逐次的に3回行った（洗浄液1、洗浄液2、および洗浄液3と記す）。誘導結合プラズマ発光分光測定（ICP）を用いて種々の溶液のアリコート中の元素の濃度を決定した。酸性抽出剤溶液のICPから、2.17gのPt、0.09gのFe、および0.37gのNiの全含有量であることが示された。それぞれのリンス浴についてもICP分析を行った。各リンス液中のPtの量は、CCMから取り出された合計2.45gのPtに対して0.263gのPt（洗浄液1）、0.012gのPt（洗浄液2）、および0.6mgのPt（洗浄液3）であった。酸性溶液中および洗浄溶液中における攪拌が原因で、王水溶液および3つの洗浄液のいずれにおいても、遊離したペリレンレッドウィスカーが認められた。白金を含有する王水溶液をガラスフィルターパッドに通して濾過し、遊離したペリレンレッドウィスカーを除去した。

## 【0045】

煮沸することにより、濾液を100ミリリットルの体積に減少させた。次に、塩化アンモニウムの5モル溶液9ミリリットル（1.5モル過剰）を添加することにより、クロロ白金酸を沈殿させた。反応は、以下のとおりである。



## 【0046】

クロロ白金酸アンモニウムの回収量は、4.1729gであった。残留する上澄み溶液は、ICPによる測定では、1.8mgのPt、5.3mgのFe、および21mgのNiを含有していた。したがって、沈殿工程により、クロロ白金酸中のPtの約99.9%が回収された。

## 【0047】

乾燥させたクロロ白金酸アンモニウム沈殿をマッフル炉中1000で焼成してPt海

40

50

綿を得た。4.1729gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>からの白金海綿の理論回収量は、1.8348gである。白金海綿の実際の回収量は、1.8200gであった。このことから、焼成プロセスの回収率は97.7%であることが示される。これは、焼成プロセスで2.3%の白金が失われることを意味する。濃塩酸を用いて少量(0.06507g)のPt海綿を溶解させ、過酸化水素で処理し、50mlに希釈し、そしてICPにより分析した。サンプルは、99.25%のPt、0.56%のNi、および0.19%のFe、ならびに無視しうる量のSi、Na、Ti、Al、K、Zn、Mg、およびZrを含有することが判明した。このことから、Ptを高純度で回収しうることが実証される。

#### 【0048】

Ptの回収のほかに、触媒中に存在するNiやFeをはじめとする他の元素からPtが分離されることが実施例から実証される。CCM上に含まれるNiおよびFeの初期量は、Niが0.343gおよびFeが0.0857gであった。わずか0.021gのNiおよび0.0053gのFeが沈殿の濾液中に見いだされたにすぎないので、残分(93.9%のNiおよび93.8%のFe)は、溶液中に残存した。多元素触媒からPtを容易に精製しうることがこのことから実証される。

10

#### 【0049】

##### 実施例3

王水の代わりにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と組み合わされたHClについて検討したところ、より低い温度でより短い時間でナノ構造化薄膜触媒電極からPtが回収され、しかもそれに加えてPR149ウイスカー担体粒子が膜上に残存するという点で、より有効であることが判明した。

20

#### 【0050】

3つの温度(30、35、および40)で脱イオン水中の異なる濃度(60%、70%、および80%の酸濃度)のHCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1mlの30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に対して2.5mlの濃HCl)にナノ構造化CCMの小さい試験ストリップを浸漬し、CCMからPtを取り出すのに必要な時間を記録した。実施例1のときと同様に、PtコーティングをC.I.ピグメントレッド149(PR-149ペリレンレッド)有機顔料ウイスカーから取り出した後でナノ構造化CCMが黒色から赤色に変化するので、終点は視覚的に容易に検出された。終点を完全な色変化であるとみなした。暴露時、サンプルを保持する試験管を軽く振盪した。結果を表IIおよび図2に示す。

30

#### 【0051】

#### 【表2】

表II

実験	濃度(%)	温度(°C)	時間(分)
1	60	30	5.65
2	80	30	1.98
3	60	40	2.20
4	80	40	0.90
5	60	35	3.35
6	80	35	1.43
7	70	30	2.55
8	70	40	1.42
9	70	35	2.15
10	70	35	2.20
11	70	35	2.33

40

#### 【0052】

50

濃度または温度のいずれかを増加させることによりかつ王水の代わりに H C l / 過酸化物を用いることにより P t の取出しに必要な時間を減少させうることが結果から示唆される。約 20 でまたは周囲温度で 8 5 % H C l / 過酸化物溶液を使用すれば、使いやすくもあり効果的であろう。これは、加熱するために追加のエネルギーを必要とすることはないであろう。実際上、反応は、わずかに発熱的であるので、自己加熱を伴う。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 実施例 4

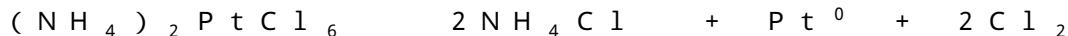
8 5 % の濃 H C l と 1 5 % の水 ( v / v ) とよりなる溶液 2 5 0 m l に 4 0 m l の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加することにより調製された酸化性酸性溶液で、1 . 8 3 6 g の公称 P t 含有量を有する合計 5 4 0 0 c m<sup>2</sup> の面積のナノ構造化 C C M の部片を処理した。C C M 中の P t の全含有量は、公称 1 . 3 g であった。C C M をストリップの形態に切断し、周囲温度で回収試薬中に配置し、そして塩素臭を有する気体を頻繁に排気しながら数分間振盪した。反応は、いくらか発熱的であることが認められた。C C M ストリップは黒色から赤色（膜上に残存するペリレンレッド顔料ウイスカーに由来する）に、酸化性酸性溶液は透明から暗赤褐色に色が変化することが、観測により確認された。

#### 【 0 0 5 4 】

得られた帯褐色液体を反応槽から排出し、P R 1 4 9 ウィスカーで被覆されたナフィオン ( N a f i o n ) のストリップを 5 回にわたり脱イオン水を用いる 5 0 m l 洗浄機にかけた。酸化性酸性試薬または後続の洗浄液のいずれかで、ごくわずかの遊離した P R 1 4 9 ウィスカーが認められた。試薬および洗浄液を組み合わせて開放ビーカー中で加熱することにより、約 1 3 2 m l の体積（重量で 1 4 0 g ）に減少させた。次に、この減少した溶液をろ過した。この形態の溶液は、たとえば、宝石類製造会社で P t 電気メッキに使用可能であろう。

#### 【 0 0 5 5 】

塩化アンモニウムを 3 . 5 モル当量（1 . 5 モル過剰）の量で軽く攪拌しながら室温でクロロ白金酸溶液に添加した。上澄み溶液から沈殿を濾過し、乾燥させた。黄色のクロロ白金酸アンモニウム沈澱粉末を無灰濾紙上に配置し、マッフル炉中 1 0 0 0 で焼成した。以下の反応により 1 . 9 3 g の白金海綿を回収した。



X 線蛍光を用いて P t 海綿の純度を決定した。純度 9 9 . 4 % の P t であることが判明した。したがって、1 . 9 1 8 g ( 公称含有量の 1 0 4 % ) の C C M が回収された。

#### 【 0 0 5 6 】

##### 実施例 5 ( 予測的 )

この実施例では、スタックを解体することなく燃料電池スタックの M E A からクロロ白金酸溶液として P t を抽出する。これは、スタックのほとんどの価値ある要素を回収し再生利用するきわめて経済的な方法でありうる。この方法では、実施例 1 ~ 4 で使用されるような酸化性酸性溶液を燃料電池スタックの通常のアノードおよびカソードのガス入口およびガス出口を介して循環させる。溶液を流動領域チャネルに満たし、ガス拡散層に浸透させ、G D L に隣接する C C M の表面上に含まれる P t を溶解させて取り出す。場合により溶液を加圧する。場合により、電極パッキングおよびガス拡散層を介して酸性溶液を効率的に浸透させるために、適切な界面活性剤または他の添加剤を添加する。回収される貴金属を溶解するのに十分な所定の時間にわたり、ポンプおよびオプションの加熱システムによりスタックを介して溶液を循環させる。外部装置は、発生した C l<sub>2</sub> ガスを排気し捕獲するのに適した排気設備を備える。ナノ構造化薄膜触媒から P t を抽出するのにわずか数分の暴露時間が必要とされるにすぎないことが、実施例 3 から示唆される。P t を取り出した後、場合により、スタックの細断、溶融、および / または燃焼を行う。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明の種々の修正形態および変更形態は、本発明の範囲および原理から逸脱することなく当業者に自明なものとなろう。また、当然のことながら、本発明は、上記に記載の例示的な実施形態に過度に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】実施例1に記載されるように3つの濃度の王水のそれぞれについて触媒で被覆された膜(CCM)からPtを本発明に係る方法により完全に取り出すための時間を温度の関数として示したグラフである。

【図2】実施例3に記載されるように3つの濃度のHCl/過酸化物のそれぞれについて本発明に係る方法によりCCMからPtを完全に取り出すための時間を温度の関数として示したグラフである。

【図1】

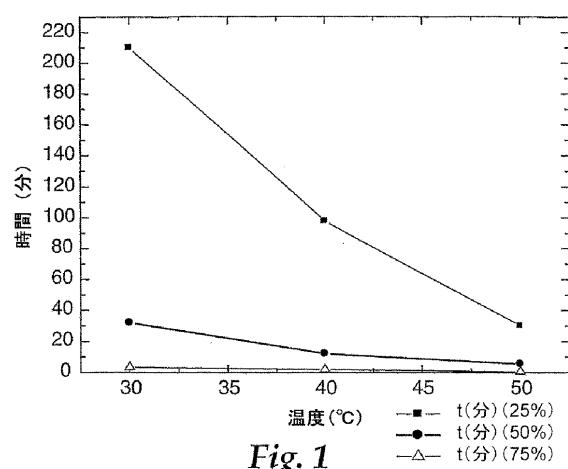


Fig. 1

【図2】

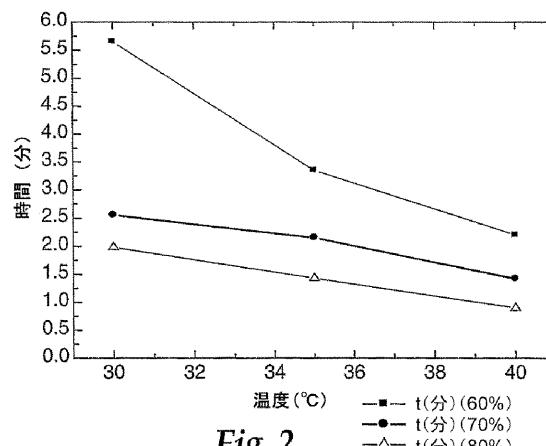


Fig. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2005/046157

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C22B11/00 C22B7/00 C22B3/10 H01M8/00 H01M10/54				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B H01M				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
Y	US 5 133 843 A (EISMAN ET AL) 28 July 1992 (1992-07-28) column 3, line 11 – line 41; claims 8,9,11			1-17
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198544 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1985-273057 XP002380104 & JP 60 184647 A (HITACHI LTD) 20 September 1985 (1985-09-20) cited in the application abstract			1-17
X				18-23 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
Date of the actual completion of the International search  9 May 2006		Date of mailing of the International search report  24/05/2006		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Bombeke, M		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2005/046157

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197711 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 1977-18710Y XPO02380105 &amp; JP 52 012619 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 31 January 1977 (1977-01-31) abstract</p> <p>-----</p>	4-13
1		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2005/046157

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5133843	A 28-07-1992	NONE	
JP 60184647	A 20-09-1985	NONE	
JP 52012619	A 31-01-1977	JP 56013775 B	31-03-1981

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デーベ,マーク,ケー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボック  
ス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ハミルトン,クレイトン,ブイ.,ジュニア

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボック  
ス 33427,スリーエムセンター

F ターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB10 EE11

5H027 AA06