



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0089978

(43) 공개일자 2007년09월04일

(51) Int. Cl.

C22B 11/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7014962

(22) 출원일자 2007년06월29일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년06월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/046438

국제출원일자 2005년12월19일

(87) 국제공개번호 WO 2006/073840

국제공개일자 2006년07월13일

(30) 우선권주장

11/026,067 2004년12월30일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

디베, 마크, 케이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427쓰리엠 센터

해밀톤, 클레이튼, 브이., 주니어

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스33427쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 나노구조 연료 전지 촉매로부터의 백금 회수

(57) 요약

산화 산성 용액에 노출시킴으로써, 나노구조 부재를 포함하는 촉매 코팅 막으로부터 백금 금속을 회수하는 방법 및 장치가 제공된다. 상기 방법은 산화 산성 용액으로부터 백금염을 침전시키는 후속 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 백금염을 하소시키는 후속 단계를 추가로 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 코팅 막을 산화 산성 용액에 노출시키는 단계를 포함하는, 나노구조 부재를 포함하는 촉매 코팅 막으로부터 백금 금속을 회수하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화 산성 용액으로부터 백금염을 침전시키는 후속 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 백금염을 하소시키는 후속 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 1종 이상의 산화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 1종 이상의 과산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 과산화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 염화수소산 및 과산화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 왕수 (aqua regia)인 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 1종 이상의 산화제를 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제3항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 1종 이상의 과산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제3항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 1종 이상의 산 및 과산화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제3항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 염화수소산 및 과산화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제3항에 있어서, 상기 산화 산성 용액이 왕수인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 전기 도금 용액으로서 산화 산성 용액을 사용하는 후속 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 15

제3항에 있어서, 하소된 백금염을 사용하여 연료 전지 촉매를 제조하는 후속 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 16

제2항에 있어서, 플라티늄염이 암모늄 클로로플라티네이트인 방법.

청구항 17

하나 이상의 면에 부착된 뾰족한 분리된 마이크로규모 입자를 갖는 중합체 전해질 막을 포함하고 본질적으로 플라티늄 금속을 포함하지 않는 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 입자가 C.I. 피그먼트 레드 (PIGMENT RED) 149 (PR-149 페릴렌 레드 (perylene red))를 포함하는 것인 물품.

청구항 19

제17항에 있어서, 본질적으로 금속을 포함하지 않는 물품.

명세서

- <1> 본 발명은 DOE에 의해 지원되는 협력 조약 DE-FC36-02AL67621 하에서 미국 정부 지원으로 수행되었다. 미국 정부가 본 발명의 특정 권리를 갖는다.

기술 분야

- <2> 본 발명은 연료 전지 장비에서 촉매로서 사용되는 백금의 회수에 관한 것이다.

배경 기술

- <3> 미국 특허 제5,879,827호에는 뾰족한 (acicular) 나노규모 촉매 입자를 갖는 뾰족한 마이크로구조의 지지 휘스커 (support whisker)를 포함하는 나노구조 부재가 개시되어 있다. 촉매 입자는 조성, 함금도 또는 결정화도가 상이할 수 있는 상이한 촉매 물질의 교호층을 포함할 수 있다.
- <4> 미국 특허 출원 공개 제2002/0004453 A1호에는 교호하는 백금 함유 층과 CO 산화의 빠른 개시를 나타내는 제2 금속의 아산화물 함유 층을 포함하는 연료 전지 전극 촉매가 개시되어 있다.
- <5> 미국 특허 제5,338,430호, 동 제5,879,828호, 동 제6,040,077호 및 동 제 6,319,293호는 또한 나노구조 박막 촉매에 관한 것이다.
- <6> 미국 특허 제4,812,352호, 동 제5,039,561호, 동 제5,176,786호, 및 동 제5,336,558호는 마이크로구조에 관한 것이다.
- <7> 미국 특허 출원 제10/674,594호에는 3원 촉매 (ternary catalyst) 를 형성할 수 있는, 마이크로구조 지지체 상에 제2 층과 백금의 교호층들을 침착시킴으로써 형성되는 나노구조를 포함하는 연료 전지 캐소드 촉매가 개시되어 있다.
- <8> 일본 특허 제60184647A호 (영문 초록)에는 전기 분해 또는 전해질 산화의 단계를 포함하는 특정 방법에 의한 연료 전지로부터의 일정 양의 귀금속의 회수가 기재되어 있는 것으로 알려져 있으며, 여기서 귀금속은 귀금속과 착물 이온을 형성하여 귀금속을 용해성으로 만드는 이온 또는 리간드를 함유하는, 전극에 공급되는 전해질에 녹아나온다.
- <9> 유럽 특허 출원 공개 제1 065 742 A2에는 연료 전지로부터 전해질 막을 회수하는 특정 방법이 개시되어 있는 것으로 알려져 있으며, 이 방법은 연료 전지 스택에서 막 전극 어셈블리를 제거하고 그것을 메탄올 중에 담궈서 전해질 막에서 전극을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- <10> 미국 특허 제4,775,452호에는 전해질 전지 내에서 수행되는 특정 전해질 공정에 의해서 미립자 형태의 촉매로부터 일정 양의 귀금속을 회수하는 것이 기재되어 있는 것으로 알려져 있다.
- <11> 미국 특허 제5,133,843호에는 전기화학 전지의 막 상에서 또는 막 중에서 미립자 형태로 발견되는 일정 양의 금속을 회수하는 특정 방법이 기재되어 있는 것으로 알려져 있으며, 이 방법은 무기산, 예를 들어 왕수 (aqua

regia)로의 처리 단계를 포함할 수 있다.

- <12> 연료 전지 부품으로부터 백금을 회수하는 한 표준 방법은 부품을 연소시켜서 생성된 재료로부터 백금을 회수하는 것이다. 연료 전지 스택과 같은 보다 큰 부품은 연소 이전에 절단하거나 또는 절단하는 것이 필요할 수 있다.
- <13> <발명의 개요>
- <14> 간략하게, 본 발명은 촉매 코팅 막을 산화 산성 용액에 노출시키는 단계를 포함하는, 나노구조 부재를 포함하는 촉매 코팅 막으로부터 백금 금속을 회수하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 산화 산성 용액으로부터 백금염을 침전시키는 후속 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 방법은 백금염을 하소시키는 후속 단계를 추가로 포함할 수 있다. 산화 산성 용액은 전형적으로 1종 이상의 산 및 과산화수소와 같은 과산화물일 수 있는 1종 이상의 산화제를 포함한다. 산화 산성 용액은 전형적으로 염화수소산과 같은 1종 이상의 강산을 포함한다. 산화 산성 용액은 왕수일 수 있다. 본 발명의 방법의 한 실시양태는 전기 도금 용액으로서 산화 산성 용액을 사용하는 후속 단계를 추가로 포함한다. 본 발명의 방법의 한 실시양태는 하소된 백금염을 사용하여 연료 전지 촉매를 제조하는 후속 단계를 추가로 포함한다.
- <15> 다른 양태에서, 본 발명은 C.I. 피그먼트 레드 (PIGMENT RED) 149 (PR-149 페릴렌 레드 (perylene red))를 포함하고 하나 이상의 면에 부착된 입자를 갖는 중합체 전해질 막을 포함하고, 본질적으로 백금 금속을 포함하지 않는 물품을 제공한다.
- <16> 당업계에 기술되어 있지 않고 본 발명에서 제공되는 것은 나노구조 연료 전지 촉매로부터 백금을 제거하기 위한 신속하고 효과적인 방법이다.
- <17> 본 출원에서,
- <18> "막 전극 어셈블리"는 전해질, 전형적으로는 중합체 전해질, 및 막에 접한 하나 이상, 보다 전형적으로는 2개 이상의 전극을 포함하는 막을 포함하는 구조물을 의미하고,
- <19> "나노구조 부재"는 그의 표면의 적어도 일부분 상에서 촉매 물질을 포함하는 뿔쭈한 분리된 마이크로규모 구조물을 의미하고,
- <20> "나노규모 촉매 입자"는 표준 2-세타 x선 회절 스캔의 회절 피크 절반 폭으로부터 측정된 바와 같이, 적어도 하나의 치수가 약 15 nm 또는 그 미만이거나 또는 결정 (crystallite) 크기가 약 15 nm 이하인 촉매 물질의 입자를 의미하고,
- <21> "뿔쭈한"은 평균 횡단면 폭에 대한 길이의 비가 3 또는 3을 초과하는 것을 의미하고,
- <22> "분리된"은 독립된 실체를 갖는 별개의 부재를 나타내나, 부재들이 서로 접촉하고 있는 것을 배제하지는 않고,
- <23> "마이크로규모"는 적어도 하나의 치수가 약 1 마이크로미터 또는 그 미만인 것을 의미한다.
- <24> 본 발명의 이점은 나노구조 연료 전지 촉매로부터 백금을 제거하기 위한 신속하고 효과적이고 선택적인 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- <27> 본 발명은 촉매 코팅 막을 산화 산성 용액에 노출시키는 것을 포함하는 방법에 의해 나노구조 부재를 포함하는 촉매 코팅 막으로부터 백금 금속을 회수하는 방법을 제공한다.
- <28> 연료 전지 촉매는 전형적으로는 상당한 양의 백금을 함유한다. 촉매는 전형적으로는 연료 전지의 막 전극 어셈블리 (MEA)에서 발견된다. MEA는 수소 연료 전지와 같은 양성자 교환 막 연료 전지의 중심 부재이다. 연료 전지는 수소와 같은 연료 및 산소와 같은 산화제의 촉매와 조합물에 의해 사용가능 전기를 생산하는 전기화학 전지이다. 전형적인 MEA는 고상 전해질로서 작용하는 중합체 전해질 막 (PEM) (또한 이온 전도성 막 (ICM)으로서 알려져 있음)을 포함한다. PEM의 한 면은 애노드 전극층과 접촉하고 반대 면은 캐소드 전극층과 접촉한다. 전극층 각각은 전형적으로는 백금 금속을 비롯한 전기화학 촉매를 포함한다. 전형적인 용도에서, 양성자는 수소 산화를 통해 애노드에서 형성되고 PEM을 통해 캐소드로 이송되어 산소와 반응하여 전류를 발생시켜 전극을 연결하는 외부 회로에 흐르게 한다. PEM은 반응물 기체들 사이에서 내구성 비다공성 전기적 비전도성인 기계적 배리어를 형성하지만, 그것은 또한 H^+ 이온은 쉽게 통과시킨다. 기체 확산층 (GDL)은 애노드 및 캐소드 전극 물질로 및 이들 물질로부터 기체 이송을 촉진하고 전류를 전도한다. GDL은 다공성이고 전기 전도성이며, 전형적

으로는 탄소 섬유로 구성된다. GDL은 또한 유체 이송층 (FTL) 또는 확산기/전류 수집기 (DCC)라고 지칭될 수 있다. 일부 실시양태에서, 애노드 및 캐소드 전극층은 GDL에 적용되고 생성된 촉매 코팅 GDL은 PEM과 샌드위치되어 5층의 MEA를 형성한다. 5층의 MEA의 5개의 층은 애노드 GDL, 애노드 전극층, PEM, 캐소드 전극층, 및 캐소드 GDL의 순서이다. 다른 실시양태에서, 애노드 및 캐소드 전극층은 PEM의 한 면에 적용되고, 생성된 촉매 코팅 막 (CCM)은 2개의 GDL 사이에 샌드위치되어 5층의 MEA를 형성한다.

<29> 다양한 실시양태에서, 본 발명은 수소, 개질유, 및 메탄올 등을 비롯한 각종 연료 상에서의 작동을 위해 설계된 연료 전지용 연료 전지 부품을 사용하여 수행될 수 있다.

<30> PEM은 전형적으로는 중합체 전해질로 구성된다. 중합체 전해질은 전형적으로는 술폰산기이지만 또한 카르복실산기, 이미드기, 아미드기, 또는 기타 산 관능기를 포함할 수 있는 일반적인 골격에 결합된 음이온 관능기를 갖는다. 중합체 전해질은 전형적으로는 고도로 불소화되고, 가장 전형적으로는 과불소화되지만 또한 부분적으로 불소화되거나 또는 불소화되지 않을 수 있다. 중합체 전해질은 전형적으로는 테트라플루오로에틸렌과 1종 이상의 불소화된 산 관능성 공단량체의 공중합체이다. 전형적인 중합체 전해질로는 나피온® (Nafion®) (미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 듀폰 케미컬스 (DuPont Chemicals)) 및 플레미온™ (Flemion™) (일본 도쿄에 소재한 아사히 글래스 가부시끼가이샤 (Asahi Glass Co. Ltd.))이 포함된다. 중합체 전해질은 미국 특허 출원 제 10/322,254호, 동 제10/322,226호 및 동 제10/325,278호에 기재된 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ 의 공중합체일 수 있다. 중합체의 당량 (EW)은 전형적으로는 1200 이하, 보다 전형적으로는 1100 이하, 보다 더 전형적으로는 1000 이하이다. 불소화 막 이외에, 막은 방향족 중합체를 비롯한 탄화수소 중합체를 포함할 수 있다. 유용한 탄화수소 중합체의 예로는 술폰화 폴리에테르에테르케톤, 술폰화 폴리술폰, 및 술폰화 폴리스티렌이 포함된다.

<31> 전형적인 연료 전지는 촉매 금속 미분, 통상적인 탄소 지지 촉매, 및 나노구조 부재와 나노구조 촉매 입자를 포함하는 나노구조 박막 촉매를 포함하는 형태로 촉매를 사용한다.

<32> 전형적인 통상적인 탄소 지지 촉매 입자는 50 내지 90 중량%의 탄소 및 10 내지 50 중량%의 촉매 금속이고, 촉매 금속은 전형적으로는 캐소드를 위해서 Pt를 포함하고 애노드를 위해서 2:1의 중량비로 Pt와 Ru를 포함한다. 전형적으로는, 촉매는 촉매 잉크의 형태로 PEM 또는 FTL에 적용된다. 별법으로, 촉매 잉크가 전달 기관에 적용되고, 건조된 후 전사 (decal)로서 PEM 또는 FTL에 적용될 수 있다. 촉매 잉크는 전형적으로는 PEM을 포함하는 동일한 중합체 전해질 물질이거나 또는 동일한 중합체 전해질 물질이 아닐 수 있는 중합체 전해질 물질을 포함한다. 촉매 잉크는 전형적으로는 중합체 전해질의 분산액 중의 촉매 입자의 분산액을 포함한다. 잉크는 전형적으로는 5 내지 30%의 고상물 (즉 중합체 및 촉매), 보다 전형적으로는 10 내지 20%의 고상물을 함유한다. 전해질 분산액은 전형적으로는 알콜 및 글리세린 및 에틸렌 글리콜과 같은 폴리알콜을 추가로 함유할 수 있는 수성 분산액이다. 물, 알콜, 및 폴리알콜 함량을 조정하여 잉크의 레올로지 특성을 변경할 수 있다. 잉크는 전형적으로는 0 내지 50%의 알콜 및 0 내지 20%의 폴리알콜을 함유한다. 또한, 잉크는 0 내지 2%의 적합한 분산제를 함유할 수 있다. 잉크는 전형적으로는 가열하면서 교반한 후 코팅가능 농도로 희석함으로써 제조된다.

<33> 나노구조 부재 및 나노구조 촉매 입자를 포함하는 나노구조 박막 촉매는 미국 특허 제5,338,430호, 동 제5,879,827호, 동 제5,879,828호, 동 제6,040,077호 및 동 제6,319,293호, 미국 특허 출원 제10/674,594호, 및 미국 특허 출원 공개 제2002/0004453 A1호에 기재되어 있다.

<34> 사용 시에, 연료 전지 MEA는 전형적으로는 분리 플레이트, 또한 양극 플레이트 (BPP) 또는 단극 플레이트로서 알려진 두 개의 단단한 플레이트 사이에서 샌드위치된다. GDL과 마찬가지로, 분리 플레이트는 전기 전도성이어야 한다. 분리 플레이트는 전형적으로는 탄소 복합물 (composite), 금속, 또는 플레이팅된 금속 물질로 제조된다. 분리 플레이트는, 전형적으로는 MEA(들)에 대면하는 표면(들)에서 새겨지거나 분쇄되거나 몰딩되거나 또는 스탬핑된 하나 이상의 유체 전도 채널을 통해, MEA 전극 표면에 그리고 MEA 전극 표면으로부터 반응물 또는 생성물 유체를 분배시킨다. 이 채널은 때로는 유동 필드라 불린다. 분리 플레이트는 한 면은 제1 MEA의 애노드에 연료를 안내하고 다른 한 면은 다음 MEA의 캐소드에 산화제를 안내하면서, 스택 내의 두 개의 연속적인 MEA에 및 이 MEA로부터 유체를 분배시킬 수 있으므로 (그리고 생성 수 (product water)를 제거함), "양극 플레이트"라 칭한다. 별법으로, 분리 플레이트는 단지 한 측면 상에만 채널을 갖고 그 측면 상에서만 MEA에 또는 MEA로부터 유체를 분배할 수 있으며, 이것을 "단극 플레이트"라고 칭할 수 있다. 당업계에서 사용되는 바와 같이 양극 플레이트라는 용어는 전형적으로는 단극 플레이트도 포함한다. 또한, 양극 플레이트 또는 단극 플레

이트는 내부 또는 외부 냉각 채널을 포함할 수 있다.

- <35> 전형적인 연료 전지 스택은 양극 플레이트와 교호적으로 스택화된 다수의 MEA를 포함한다. 전형적으로는, 유체 통과와 보전성을 유지시키기 위해서 밀봉 및 가스켓이 제공된다. 또한, 스택 전체는 전형적으로는 유체 통과와 보전성을 유지시키도록 적절한 메커니즘에 의해서 압축하에 유지된다. 스택은 전형적으로는 연료, 산화제 (전형적으로는 산소, 공기 또는 산소를 포함하는 기체 혼합물), 미사용 연료, 미사용 산화제 및 생성 수가 스택을 출입할 수 있는 포트를 포함한다. 가장 전형적으로는, 스택은 연료 주입 포트, 연료 배출 포트, 산화제 주입 포트 및 산화제 배출 포트의 4개의 포트를 포함한다. 전형적으로는, 주어진 설계의 스택은 포트 각각에 대한 부착을 위한 특정 커넥터가 필요할 것이다.
- <36> 본 발명의 한 실시양태에서, 백금은 연료 전지 CCM 내의 나노구조 부재로부터 회수된다. CCM은 MEA 또는 연료 전지 스택에 혼입될 수 있다. 이 방법에서, CCM을 산화 산성 용액에 노출시킨다. 산화 산성 용액의 조건 및 조성은 전형적으로는 CCM 내의 백금이 대부분 용해되도록 하는 정도이다. 산화 산성 용액은 전형적으로는 1종 이상의 산 및 1종 이상의 산화제를 포함한다. 산화제는 과산화수소와 같은 과산화물, 오존 등 및 질산, 인산, 황산 등과 같은 산성 산화제를 비롯한 임의의 적합한 산화제일 수 있다. 산은 임의의 적합한 산일 수 있고, 전형적으로는 HCl 등과 같은 강산이다. 산화 산성 용액은 왕수일 수 있다. 산화 산성 용액은 HCl과 과산화수소의 용액일 수 있다. 산화 산성 용액은 임의의 적합한 용매 중일 수 있고, 전형적으로는 물을 포함한다. 산화 산성 용액은 MEA 또는 연료 전지 스택의 유체 통로 전체에 걸친 및 GDL 내로의 용액의 침투를 도울 수 있는 계면활성제를 추가로 포함할 수 있다. 산화 산성 용액은 용액의 조건을 모니터링하기 위해서 지시계 (indicator)를 추가로 포함할 수 있으며, 이것은 백금 함량, 산도, 및 다른 관련 인자를 위한 지시계를 포함할 수 있다. 산화 산성 용액은 킬레이트화제를 추가로 포함할 수 있다.
- <37> 전형적으로는, CCM을 산화 산성 용액에 노출시키는 단계의 지속시간은 1 시간 이하, 보다 전형적으로는 30분 이하, 보다 전형적으로는 10분 이하, 보다 더 전형적으로는 5분 이하이다.
- <38> 본 발명의 한 실시양태에서, 용해된 백금을 포함하는 산화 산성 용액은 백금을 전기도금하는데 사용할 수 있거나, 또는 전기도금 공정 또는 다른 전기화학 공정에 의해 용액으로부터 백금을 제거할 수 있다.
- <39> 본 발명의 한 실시양태에서, 이어서 용해된 백금을 포함하는 산화 산성 용액을 처리하여 산화 산성 용액으로부터 백금염을 침전시킨다. 본 발명의 한 실시양태에서, 백금과 불용성 염을 형성하는 적합한 반대이온을 첨가할 수 있다. 별법으로, 이온 교환, 킬레이트화제의 사용, 전기도금, 다른 이온의 침전, 및 유사한 방법과 같은 방법에 의한 침전 전에 백금 이온을 다른 이온으로부터 분리할 수 있다.
- <40> 본 발명의 한 실시양태에서, 이어서 전형적으로는 500℃ 이상, 보다 전형적으로는 700℃ 이상, 보다 더 전형적으로는 900℃ 이상의 온도로 가열함으로써 침전된 백금염을 하소시킨다. 하소의 조건은 상대적으로 순수한 백금 금속을 전형적으로는 "스폰지" 또는 "케이크"로서 수득하도록 하는 정도이다. 회수된 백금은 연료 전지 촉매의 제조를 비롯한 임의의 목적을 위해 사용할 수 있다.
- <41> 한 실시양태에서, CCM의 잔류물은 하나 이상의 면에 부착된 C.I. 피그먼트 레드 149 (PR-149 페틸렌 레드) 입자를 갖는 중합체 전해질 막을 포함하고 백금 금속은 본질적으로 잔류하지 않는다. 보다 전형적으로는 CCM의 잔류물은 본질적으로 잔류 금속을 포함하지 않는다. 이 CCM은 MEA의 잔류물 또는 연료 전지 스택의 잔류물을 포함할 수 있다. 처리된 CCM이 이전에 연료 전지에서 사용되지 않은 경우, 즉 CCM 제조 공정에서 거부되거나 또는 폐기 물질 (scrap material)인 경우, 회수된 PEM 물질은 재사용될 것으로 기대된다. PEM은 막으로서 재코팅을 위해서 용매 중에 재용해될 수 있고 페틸렌 레드 휘스커는 여과에 의해 제거될 수 있다.
- <42> 본 발명의 한 실시양태에서, 백금은 스택의 해체없이 연료 전지 스택으로부터 회수된다. 스택에 존재하는 백금은 통상적인 탄소 지지 촉매, 나노구조 박막 촉매, 및 금속 미분 등을 비롯한 임의의 적합한 형태일 수 있다. 이 방법에서, 상기에 기재된 산화 산성 용액을 스택의 하나 이상의 포트를 통해 스택으로 도입한다. 전형적으로는, 이어서 산화 산성 용액을 스택으로부터 회수한다. 일부 실시양태에서, 상기에 언급한 바와 같이 회수된 용액을 처리하며, 이러한 처리는 전기도금 또는 전기화학 공정에서의 용액의 사용 또는 회수된 산화 산성 용액으로부터의 백금염의 침전, 가능할 경우 백금염의 후속 하소를 포함할 수 있다. 전형적으로는 이 단계들은 스택에 잔류를 적용하지 않고 수행한다.
- <43> 산화 산성 용액은 산화 산성 용액이 그를 통해 스택 내로 도입되는 포트와 동일하거나 또는 상이한 포트를 통해서 스택에서 제거될 수 있다. 한 실시양태에서, 연료 주입구 또는 연료 배출구 중 하나를 통해 산화 산성 용액을 도입하고 나머지 다른 곳을 통해 제거한다. 한 실시양태에서, 산화제 주입구 또는 산화제 배출구 중 하나를

통해 산화 산성 용액을 도입하고 나머지 다른 곳을 통해 제거한다. 추가의 실시양태는 순차적으로, 또는 더 전형적으로는 동시에 일어나는 상기 실시양태 모두를 포함한다.

<44> 본 발명의 한 실시양태에서, 연료 전지 스택으로부터 백금 금속을 회수하기 위한 장치를 제공한다. 장치는 스택의 포트에 대한 부착을 위해 개작된 적어도 하나의 커넥터 및 산화 산성 용액을 위한 적어도 하나의 저장기를 포함한다. 저장기는 산화 산성 용액이 제1 포트에 도입될 수 있도록 커넥터에 기능적으로 연결된다. 제1 저장기에서 제1 커넥터로 산화 산성 용액을 이동시키기 위해서 펌프가 제공될 수 있다. 또한, 제2 포트에 대한 부착을 위해서 제2 커넥터가 제공될 수 있으며, 제2 커넥터는 산화 산성 용액이 제2 포트로부터 연결된 저장기 내로 제거될 수 있도록 동일하거나 또는 상이한 저장기에 기능적으로 연결된다. 한 실시양태에서, 장치는 연료 주입구, 연료 배출구, 산화제 주입구, 및 산화제 배출구 각각에 대한 연결을 위해서 4개의 커넥터를 포함하며, 연료 및 스택의 산화제 경로 모두를 통해 산화 산성 용액을 순환시킬 수 있다. 이 장치에는 임의로 각각의 경로를 위한 펌프가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 두 경로 모두를 위한 단일 펌프가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 1개, 2개, 3개 또는 4개의 저장기가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 압력 게이지 및/또는 조절 장치가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 가열, 냉각, 또는 용액의 온도 조절을 위한 장치가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 염소 기체를 포함할 수 있는 배출 기체의 안전한 배기 및/또는 처리를 위한 장치가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 컴퓨터 조정 제어 장치가 탑재될 수 있다. 이 장치에는 임의로 목적하는 반응 종결점을 결정하기 위한 장치, 예를 들어 타이머, Pt 이온 또는 다른 이온의 농도 검출기, 상기에 개시된 바와 같은 임의의 지시계를 위한 검출기 등이 탑재될 수 있다.

<45> 본 발명은 연료 전지 부품을 재생하는데 유용하다.

<46> 본 발명의 목적 및 이점을 하기 실시예로 추가로 설명하지만, 이 실시예에서 언급된 특정 물질 및 이의 양, 또한 다른 조건 및 세부사항에 의해 본 발명이 과도하게 제한되는 것으로 간주해서는 안된다.

실시예

<47> 달리 언급되지 않으면, 모든 시약은 미국 위스콘신주 밀워키에 소재한 알드리치 케미컬 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)에서 입수하였거나 또는 시판되며, 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

<48> 촉매 코팅 막 (CCM)

<49> 하기 실시예 각각에서 두가지 유형의 CCM 중 하나를 사용하였다.

<50> 나노구조 CCM은 30 마이크로미터의 두께 주조 나피온 (NAFION) PEM, 및 애노드 상의 Pt가 0.15 mg/cm²이고 캐소드 상의 Pt가 0.19 mg/cm²인 나노구조 박막 촉매 전극을 포함하였다. 캐소드 촉매는 미국 특허 출원 제 10/674,594호에 기재된 바와 같이 0.19 mg/cm²의 Pt 및 0.067 mg/cm²의 80:20 Ni:Fe (약 0.054 mg Ni/cm² 및 0.0135 mg Fe/cm²)가 적재된 PtNiFe 3원 촉매 형태였다. 촉매 코팅은 일반적으로 미국 특허 제4,812,352호, 동 제5,039,561호, 동 제5,176,786호, 동 제5,336,558호, 동 제5,338,430호, 동 제5,879,827호, 동 제5,879,828호, 동 제6,040,077호 및 동 제6,319,293호에서 교시된 바와 같이 C.I. 피그먼트 레드 149 (PR-149 페틸렌 레드) 유기 안료 (미국 로드아일랜드주 코벤트리에 소재한 클라리언트 (Clariant)에서 상표명 "13-4000 PV 패스트 레드 (FAST RED) 13"으로 입수가가능함)의 휘스커의 박막 상에 지지되어 있었다. 코팅된 휘스커를 건식 적층 이송 공정 (dry lamination transfer process)에 의해 PEM에 적용하였다.

<51> 실시예 1

<52> 작은 시험 스트립의 나노구조 CCM을 3가지 온도 (30℃, 40℃ 및 50℃)에서 탈이온수 중의 상이한 농도 (25%, 50% 및 75% 농도)의 왕수 (3HCl + HNO₃) 중에 침지시키고, CCM에서 Pt를 제거하기 위해 필요한 시간을 기록하였다. C.I. 피그먼트 레드 149 (PR-149 페틸렌 레드) 유기 안료 휘스커에서 Pt 코팅이 제거되자마자 나노구조 CCM의 외관이 흑색에서 적색으로 변하기 때문에, 종말점을 시각적으로 쉽게 감지할 수 있었다. 색상 변화가 종결되었을 때를 종말점으로 하였다. 노출 동안 샘플이 있는 시험 튜브를 가볍게 진탕하였다. 결과를 표 I 및 도 1에 나타내었다.

【표 1】

<53>

실시	농도 (%)	온도 (℃)	시간 (분)
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

<54>

결과는 농도 또는 온도의 증가가 Pt 제거를 위해 필요한 시간을 감소시킴을 나타내었다. 한 실시에서, 40℃에서 75% 왕수를 사용하여 2분 만큼 짧은 시간 내에 나노구조 CCM으로부터 Pt가 제거되었다. 그러나, 고농도의 왕수는 염소 기체를 배출시키는 경향이 있으므로, 약 60℃에서 50% 왕수/수용액의 사용이 용이하고 효과적일 수 있다.

<55>

실시예 2

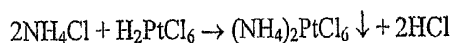
<56>

이 실시예에서, 60℃에서 물 중의 50% 왕수 500 ml를 사용하여 실시예 1에 기재된 바와 같이 나노구조 CCM 물질로부터 Pt를 추출하였다. 이어서 세정 1, 세정 2 및 세정 3이라고 지칭되는, 3개의 연속적인 1 L의 탈이온수의 세정액 중에서 CCM을 행구었다. 유도결합 플라즈마 광학 방출 분광 광도계 (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP))를 사용하여 다양한 용액의 분취액 중에서의 원소의 농도를 측정하였다. 산 추출 용액의 ICP는 총 함량이 Pt 2.17 g, Fe 0.09 g 및 Ni 0.37 g임을 나타내었다. 행금조 각각에 대해 ICP 분석을 또한 수행하였다. 각 행금액 중의 Pt의 양은 CCM으로부터 제거된 총 2.45 g의 Pt에 대해서 Pt 0.263 g (세정 1), Pt 0.012 g (세정 2) 및 Pt 0.6 mg (세정 3)이었다. 산 및 세정 용액 중에서의 교반으로 인해서 유리된 페릴렌 레드 휘스커가 왕수 용액 및 상기 셋 세정액 중에서 감지되었다. 백금 함유 왕수 용액을 유리 필터 패드를 통해 여과하여 유리된 레드 휘스커를 제거하였다.

<57>

비등시켜 여과액을 100 mL의 부피로 감소시켰다. 이어서 염화암모늄 5 몰 용액 (1.5 몰 과량) 9 mL를 첨가하여 클로로플라티닌산을 침전시켰다. 반응은 하기 식과 같다.

<58>



<59>

회수된 암모늄 클로로플라티네이트는 4.1729 g이었다. 잔류하는 표면부유 용액은 ICP에 의해 측정하였을 때 Pt 1.8 mg, Fe 5.3 mg 및 Ni 21 mg을 함유하였다. 따라서, 침전 단계는 클로로플라티닌산 중의 Pt를 약 99.9% 회수하였다.

<60>

건조된 암모늄 클로로플라티네이트 침전물을 머플로 내에서 1000℃에서 하소시켜서 Pt 스폰지를 얻었다. 4.1729 g의 (NH₄)₂PtCl₆로부터의 이론적인 백금 스폰지의 회수량은 1.8348 g이었다. 실제 백금 스폰지의 회수량은 1.8200 g이었다. 이는 하소 공정에서 회수율이 97.7%임을 나타냈다. 이는 하소 공정에서 2.3%의 백금이 손실되었음을 나타냈다. 소량 0.06507 g의 Pt 스폰지를 진한 염화수소산으로 용해시키고, 과산화수소로 처리하고, 50 ml로 희석하고, ICP로 분석하였다. 샘플은 Pt 99.25%, Ni 0.56%와 Fe 0.19% 및 미량의 Si, Na, Ti, Al, K, Zn, Mg와 Zr을 함유한 것으로 발견되었고, Pt가 고순도로 회수될 수 있음을 증명하였다.

<61>

Pt의 회수 이외에, 실시예는 촉매 중에 존재하는 Ni 및 Fe를 비롯한, 다른 원소로부터의 Pt의 분리를 증명하였다. CCM 상에 함유된 Ni 및 Fe의 초기량은 Ni 0.343 g 및 Fe 0.0857 g이었다. 침전물의 여과액 중에서 단지 0.021 g의 Ni 및 0.0053 g의 Fe가 발견되었으므로, 나머지 93.9%의 Ni 및 93.8%의 Fe가 용액 중에 잔류하였다. 이는 다원소 촉매로부터 Pt를 쉽게 정제할 수 있음을 증명하였다.

<62>

실시예 3

<63> H₂O₂와의 조합물 중의 HCl을 왕수에 대한 대체물로서 실험하였고, 이것은 나노구조 박막 촉매 전극으로부터 Pt를 회수하기 위해 보다 낮은 온도에서 보다 짧은 시간에 보다 효과적이며 또한 C.I. 피그먼트 레드 149 (PR-149 페틸렌 레드) 휘스커 지지 입자가 막 상에 남아있는 것을 발견하였다.

<64> 작은 시험 스트립의 나노구조 CCM을 3가지 온도 (30℃, 35℃ 및 40℃)에서 탈이온수 중의 상이한 농도 (산 농도 60%, 70% 및 80%)의 HCl/H₂O₂ (30% H₂O₂ 1 ml에 대해 진한 HCl 2.5 ml) 중에 침지시키고 CCM에서 Pt를 제거하기 위해 필요한 시간을 기록하였다. 실시예 1에서와 같이, C.I. 피그먼트 레드 149 (PR-149 페틸렌 레드) 유기 안료 휘스커에서 Pt 코팅이 제거되자마자 나노 구조 CCM의 외관이 흑색에서 적색으로 변하기 때문에, 종말점을 시각적으로 쉽게 감지할 수 있었다. 색상 변화가 종결되었을 때를 종말점으로 하였다. 노출 동안 샘플이 있는 시험 튜브를 가볍게 진탕하였다. 결과를 표 II 및 도 2에 나타내었다.

【표 II】

실시	농도 (%)	온도 (℃)	시간 (분)
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

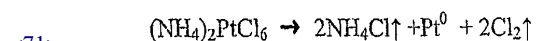
<66> 결과는 농도 또는 온도가 증가하고 왕수 대신에 HCl/과산화물을 사용함으로써 Pt 제거를 위해 필요한 시간이 감소될 수 있음을 나타내었다. 약 20℃ 또는 주변 온도에서 85% HCl/과산화물 용액을 사용하는 것이 용이하고 효과적일 수 있다. 이것은 가열을 위한 추가 에너지가 필요하지 않았다. 실제로, 반응은 약간 발열반응이므로 자가가열되었다.

<67> 실시예 4

<68> 총 면적이 5400 cm²이고 공칭 Pt 함량이 1.836 g인 나노구조 CCM의 조각을 진한 HCl 85%과 물 15% (v/v)의 용액 250 ml에 H₂O₂ 40 ml를 첨가하여 제조한 산화 산성 용액으로 처리하였다. CCM 내의 Pt의 총 함량은 공칭적으로 1.3 g이었다. CCM을 스트립으로 절단하고 주변 온도에서 회수 시약 내에 넣고, 염소 냄새의 기체를 자주 배기시키면서 수분 동안 진탕하였다. 반응이 약하게 발열됨이 주지되었다. CCM 스트립이 (막 상에 남아있는 페틸렌 레드 안료 휘스커로부터) 흑색에서 적색으로 색상이 변하고 산화 산성 용액은 투명한 색에서 암적갈색으로 변하는 것이 관찰되었다.

<69> 생성된 갈색 액체를 반응 용기에서 배출하고, PR149 휘스커 코팅된 나피온의 스트립을 탈이온수가 있는 5개의 50 ml 세정액에 적용시켰다. 매우 소량의 유리된 PR149 휘스커가 산화 산성 시약 또는 후속 세정액에 존재함이 주지되었다. 시약과 세정액을 합하고 개방형 비이커에서 가열하여 부피를 약 132 ml (140 g 중량)로 감소시켰다. 이어서 이렇게 감소된 용액을 여과하였다. 이 형태의 용액은 예를 들어 약세사리 제조에서 Pt를 전기 도금하는데 사용할 수 있다.

<70> 천천히 교반하면서 실온에서 염화암모늄을 1.5 몰 과량인 3.5 몰 당량의 양으로 클로로플라티닌산 용액에 첨가하였다. 표면 부유 용액에서 침전물을 여과하고 건조시켰다. 황색 암모늄 클로로플라티네이트 침전 분말을 제거 없는 (ashless) 여과지 상에 놓고 머플로 내에서 1000℃에서 하소시켰다. 반응 당 1.93 g의 백금 스폰지가 회수되었다.



<72> X선 형광을 사용하여 Pt 스폰지의 순도를 측정하였다. 99.4% 순도의 Pt임이 발견되었다. 따라서 1.918 g, 또

는 CCM의 공칭 함량의 104%가 회수되었다.

<73> 실시예 5 (예측)

<74> 이 실시예에서, 스택을 해체하지 않고, 연료 전지 스택의 MEA로부터 클로로플라틴산 용액으로서 Pt를 추출하였다. 이것은 스택의 가장 가치있는 성분을 회수하고 재생하기 위한 매우 경제적인 방법일 수 있다. 이 방법에서, 실시예 1 내지 4에서 사용한 바와 같은 산화 산성 용액을 연료 전지 스택의 일반적인 애노드 및 캐소드 기체 주입구 및 배출구를 통해 순환시켰다. 용액을 유동 필드 채널에 충전시키고 기체 확산층을 통과시켜 GDL에 인접한 CCM의 표면 상에 함유된 Pt를 용해시켰다. 용액을 임의로는 가압하였다. 적절한 계면활성제 또는 기타 첨가제를 임의로 첨가하여 전극 배킹 및 기체 확산층을 통한 산 용액의 효과적인 투과를 초래하였다. 회수될 귀금속을 용해시키기에 충분한 소정의 시간 동안 펌프 및 임의적 가열 시스템이 스택을 통해 용액을 순환시켰다. 외부 소자는 적절한 배기 장치를 포함하여 임의의 생성된 Cl_2 기체를 배기시키고 분리하였다. 실시예 3은 나노구조 박막 촉매로부터 Pt를 추출하기 위해서 단지 몇 분의 노출 시간이 필요함을 시사하였다. Pt의 제거 후에, 스택을 임의로 조각내고/조각내거나, 용융시키고/용융시키거나 연소시켰다.

<75> 본 발명의 범주 및 원리를 벗어나지 않는 본 발명의 다양한 개질 및 변경은 당업자에게 자명할 것이고, 본 발명이 본원의 상기 예시적인 실시양태로 과도하게 제한되지 않음을 이해해야 한다.

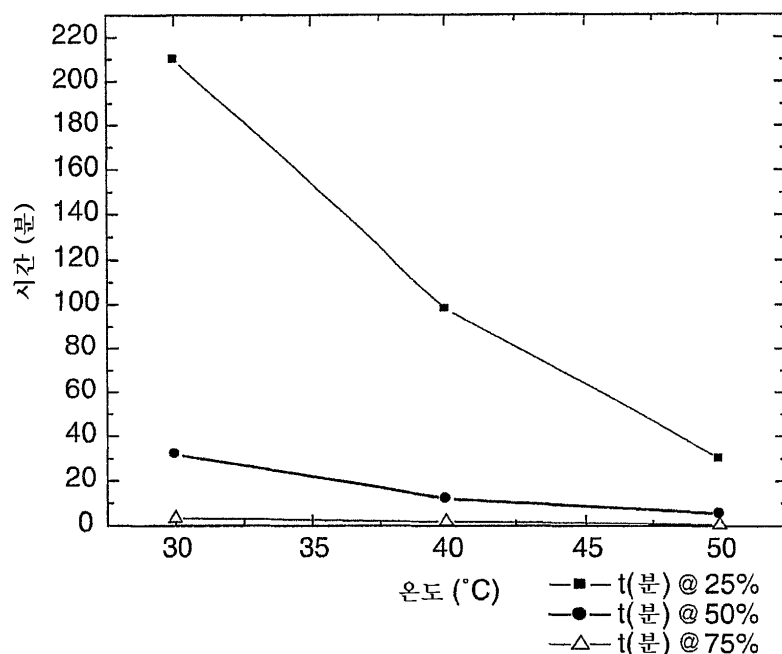
도면의 간단한 설명

<25> 도 1은 하기 실시예 1에 기재된 바와 같이 각각 3가지 농도의 왕수에 대한 온도의 함수로서, 본 발명에 따른 방법에 의해서 촉매 코팅 막 (CCM)으로부터 Pt를 완전히 제거하기 위한 시간의 그래프이다.

<26> 도 2는 하기 실시예 3에 기재된 바와 같이 각각 3가지 농도의 HCl/과산화물에 대한 온도의 함수로서, 본 발명에 따른 방법에 의해서 CCM으로부터 Pt를 완전히 제거하기 위한 시간의 그래프이다.

도면

도면1



도면2

