

Récupération du platine contenu dans les piles à combustible basse température par voie hydrométallurgique

Platinum Recovery from used PEMFC by hydrometallurgy

Denis Vincent, Emmanuel Billy et Richard Laucournet

CEA Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France

Abstract. The recovery of platinum in the catalyst layers of PEMFCs (proton exchange membrane fuel cells) is required to allow a transfer in industry.

In this study, hydrometallurgical route was preferred to pyrometallurgical process, reducing both the destruction of the other components of the cell (membrane, ...) and the formation of hazardous gas.

In this work, the process includes a leaching step from a diluted aqua regia solution, followed by a precipitation step of platinum under the $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ form. This salt can be used either for the synthesis of a new catalyst or to obtain a metallic platinum.

Considering these steps the recovery efficiency has been found to be over 80 %, which bring out the potential of this strategy.

Résumé. La récupération du platine contenu dans la couche catalytique des piles à combustible est nécessaire pour viabiliser cette technologie vers le secteur industriel.

Dans cette étude la voie purement hydrométallurgique a été privilégiée au procédé de récupération pyrométallurgique, évitant la destruction des autres constituants de la pile (membrane, ...) et limitant la formation de gaz toxique.

Le procédé mise en œuvre est constitué d'une étape de lixiviation à partir d'un mélange HCl/HNO₃, suivie par la précipitation d'un sel de platine $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ pouvant soit servir à la synthèse d'un nouveau catalyseur soit à l'obtention de platine métallique.

Sur l'ensemble de la chaîne un rendement de récupération de plus de 80 % a pu être obtenu mettant en avant le potentiel de cette stratégie.

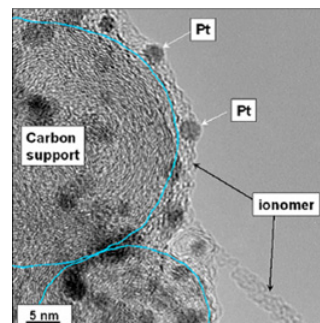
INTRODUCTION

Les projections de développement du marché des piles à combustible basse température réalisées par IPHE [1] (International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy) prévoient un développement de masse qui émergerait dès 2015 pour se développer considérablement à partir de 2020. L'automobile représenterait la majeure partie de ce marché. En prenant une hypothèse basse, nous pouvons estimer qu'environ 500 000 m² d'électrode pour piles à combustible seront produits en 2015 et 2 millions de m² à l'horizon 2020.

Les composants pour piles à combustible et tout particulièrement du cœur de piles ou AME (assemblage membrane exchange) sont actuellement très onéreux. Parmi ceux-ci nous pouvons citer 1) les catalyseurs utilisés qui sont généralement à base de métaux noble et rare tel que le platine, avec un chargement de l'ordre de 4 g_{Pt}/m² (40 €/g) ; 2) les membranes échangeuses de protons, polymères perfluorosulfonés (250 €/m²) ; 3) les couches de diffusion gazeuse (900 €/m²). Ainsi, à elle seule, une AME représente près de 50 % du coût global d'une pile à combustible.

Sur l'ensemble de ces composants, le coût du catalyseur est un facteur clé du coût du système final car à lui seul il représente 25 % du coût globale.

Pour diminuer les coûts de cette technologie il y a un fort intérêt à mettre en place une filière de recyclage efficace et économiquement viable pour traiter le platine contenu dans les AME des produits en fin de vie et/ou les rebuts de production.



A ce jour il existe des procédés industriels permettant la récupération des métaux nobles contenus dans des systèmes catalytiques, mais ils reposent sur la pyrométallurgie, ce qui limite la récupération des autres composants de l'AME et induit la production massive de gaz toxiques complexes à traiter en raison notamment de la présence d'HF provenant de la combustion de la membrane.

Une nouvelle voie doit donc être développée basée sur des traitements de type hydrométallurgique qui propose un protocole de recyclage des catalyseurs avec un faible impact environnemental et permet d'élargir le nombre de composants récupérables (membranes, graphite ou électrodes de carbone).

La chimie du platine et notamment sa lixiviation est étudiée depuis plusieurs années. L'eau régale (mélange concentré HCl/HNO₃ dans un rapport 1/3) est présentée comme le milieu réactif le plus efficace (en dehors

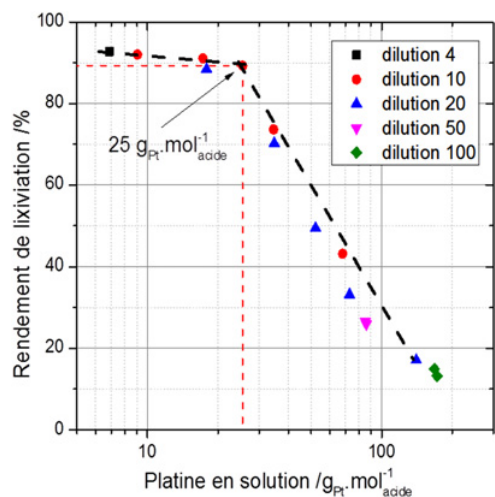


Figure 1. Rendement de recuperation du platine en fonction de la quantité de platine et d'acide.

des milieux cyanurés) pour lixivier le platine [2-4], mais l'utilisation d'acides concentrés pose des problèmes sécuritaires et environnementaux non négligeables.

Dans le cadre de ce travail nous avons étudié les effets de la composition et de la concentration en acide vis-à-vis de l'étape de lixiviation du platine.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Lixiviation du platine

L'optimisation du procédé de lixiviation passe par la détermination du ou des facteurs limitant la réaction de dissolution. Dans le milieu réactionnel considéré (l'eau régale) plusieurs paramètres ont été pris en compte, 1) la concentration, 2) la température, 3) le taux de charge (ratio solide/liquide), 4) le temps de réaction

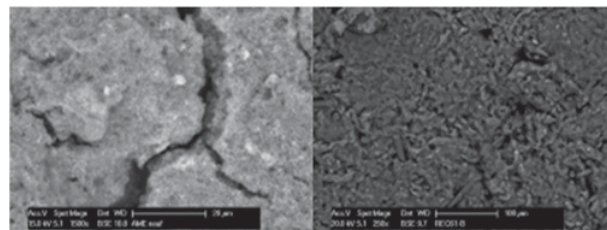
La première étape à consister à étudier l'influence de la concentration et du taux de charge du milieu sur le rendement de dissolution. Pour cela, des essais ont été menés à partir d'une poudre de nanoparticules de platine supportées par du noir de carbone, utilisée dans l'élaboration des électrodes des AME. La Figure 1 présente les résultats de rendement en fonction de la quantité de platine présent dans la solution par mole d'acide.

Cette représentation graphique permet de mettre en évidence une chute de rendement de dissolution au-delà d'une quantité de platine supérieure à 25 g/mole d'acide, mettant en évidence une limitation induite par la concentration d'acide présent dans le milieu. A noter que cette valeur est proche de la quantité de platine contenu dans un stack d'une PEMFC de 80 kW (environ 30 g de platine) nécessaire à la propulsion d'une voiture électrique.

Transposition à une AME

Ces résultats obtenues sur une poudre de noir de carbone platiné ont ensuite été transposés à des AME afin d'être

validés en conditions réelles. Pour limiter la quantité de déchet à traiter, l'AME est préalablement plongée dans un mélange eau/éthanol dans le but de séparer les couches actives de la membrane perfluorée, ne contenant que des traces infimes de platine. Les rendements de dissolution obtenus dans les conditions décrites ci-dessus, sont supérieurs à 95 % conformément à nos attentes.



AME non traité ER catalyseur

AME traité ER catalyseur

Par la suite le platine mis en solution est purifié par des technique de précipitation.

Récupération du Pt

Une fois lixivié le platine en solution peut être récupéré soit par précipitation soit par l'utilisation de résine échangeuse ions. Nos travaux se sont principalement concentrés sur la précipitation par l'ajout de chlorure d'ammonium permettant la formation du sel $(NH_4)_2PtCl_6$ réutilisable dans la synthèse de nouvelle couche catalytique [5].

À partir d'une solution lixiviante de 20 g_{Pt}/l nous avons obtenu un rendement de précipitation de 90 % en sel de platine. Ce résultat est cohérent avec une solubilité du sel $(NH_4)_2PtCl_6$ voisine de 2 $g_{équivalent Pt}/l$. Soulignons que le rendement peut être amélioré en concentrant le platine au moyen d'une résine échangeuse.

Sur la base de ces résultats, le rendement de récupération en platine est supérieur à 80 %. Ce rendement tient compte, des étapes de lixiviation et précipitation. Le sel obtenu peut-être soit valorisé par une utilisation dans la boucle de fabrication, soit calciné pour obtenir du platine métal, réutilisable dans des filières tel que la bijouterie.

Références

- [1] IPHE:FUEL CELL COST ANALYSIS SUMMARY Based on a study conducted during 2007 and 2008 among contributing members of the International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy.
- [2] J. CUI, Journal of hazardous Materials, 158, 2008, 228-256.
- [3] P. BLAZY, les technique de l'ingénieur, M2 394-1.
- [4] L.RIZET, Les technique de l'ingénieur, M 2 235-1.
- [5] Y Verde, Applied Catalysis A, 277, (2004) 201-207.