

3. 研究方法

3.1 燃料電池のリサイクル法の確立(城石, 国松, 加藤担当)

3.1.1 燃料電池中のレア金属の存在割合

固体高分子形燃料電池の膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)作製法には種々の方法があり, 大別すると主に Nafion 膜に触媒を塗布する方法と, カーボンペーパーに塗布する方法に分けられる。本実験では, スプレー塗布法を用いて, 触媒を Nafion 側に塗布した場合と, カーボンペーパー側に塗布した場合について, MEA を組み立てたあとに分解し, それぞれの場合について白金触媒の重量分布を計測した。

3.1.2 燃料電池の化学的手法によるリサイクル

3.1.2.1 試薬

王水の調製に用いた濃塩酸(純正化学), 濃硝酸(純正化学)は特級試薬を用いた。また, 塩酸-過酸化水素混合溶液の作製に使用した 30%過酸化水素(キシダ化学)は特級試薬を用いた。

3.1.2.2 王水による膜電極接合体からレア金属の回収

王水から生じる塩化ニトロシルガスならびに塩素ガスともに非常に有毒であり, 労働衛生環境や地球環境への負荷の観点からも望ましくない。また, 王水の製造や使用, 廃棄に関する環境負荷はきわめて大きいことから, できる限り化学量論的に王水を反応させることが望まれる。燃料電池触媒は, 幸い微粒子であり, 表面積が極めて大きいことから, 通常の白金では難しいとされる室温で王水と反応する可能性も高い。そこで, 室温で王水による膜電極接合体中の白金触媒の溶解速度を測定するために以下の溶解試験を行った。

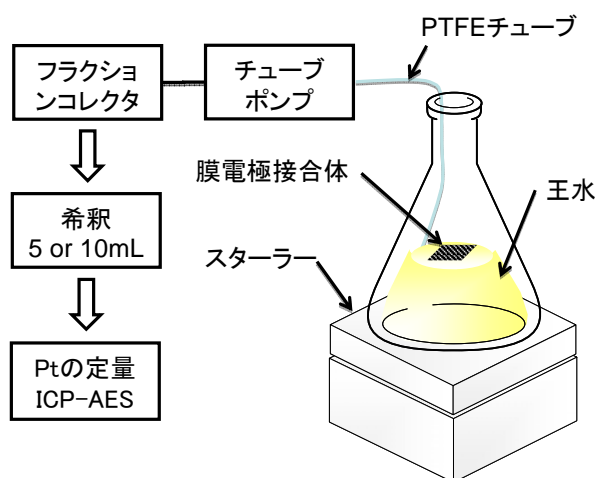


図 3.1.1 Experimental scheme of Pt collection from a membrane electrode assembly.

まず、三角フラスコに濃塩酸 30 mL、濃硝酸(純正化学)10 mL を混合して王水を調製した。実験の概略図を図 3.1.1 に示す。王水調製直後に 2 cm×2 cm に切断したカーボンペーパーを白金触媒塗布面が王水に浸るように加え、300rpm で攪拌しながら溶解試験を行った。はじめの 4 分間は、フラクションコレクターを用いて、20 秒間隔(1 サンプル 1 mL)で試験管に分離した。以降、王水にカーボンペーパーを浸してから 30 分後、60 分後、120 分後に溶液 2 mL をマイクロピペッターで採取した。その後、採取した溶液を 5 mL または 10 mL メスフラスコによりメスアップして、ICP-AES で Pt の溶解量を測定した。

3.1.2.3 塩酸-過酸化水素混合溶液によるレア金属の回収

貴金属含有製品からの貴金属回収法として、王水を用いた回収法の他に、塩酸と過酸化水素の混合溶液による貴金属回収手法の研究も多くの報告がなされている^{2, 3)}。そこで、塩酸-過酸化水素混合溶液を用いた Pt 溶出試験を行い、王水を用いた Pt 回収法と比較した。

表 3.1.1 に示す濃度になるように HCl-H₂O₂ 混合溶液 40 mL を三角フラスコに作製した。直後に 2 cm×2 cm に切断した Pt/C 触媒担持 CP を白金塗装面が王水に浸るように加え、300 rpm 攪拌下で溶解を開始した。以降一定時間おきに溶液 2 mL をマイクロピペッターにて採取し、10 mL メスフラスコによりメスアップして、ICP-AES で Pt の溶解量を測定した。また、溶液の採取の際には気泡の発生が激しく正確に 2 mL 採取できなかつたため、一度目盛付き試験管に採取することで正確な採取量を求めた。

表 3.1.1 Concentration of HCl-H₂O₂ mixed solution.

[HCl] / M	[HNO ₃] / M
1.0	0.36
1.0	10.3
11.3	0.36

3.1.2.4 加熱塩酸による Pt 溶出試験

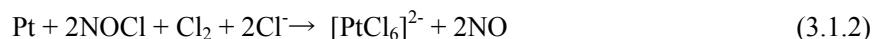
通常、Pt は希塩酸により溶解することはないが、本研究を進めるにあたり、Pt/C 触媒担持 CP 中の Pt が加熱塩酸により溶解する可能性が見出された。また、微量 Pt からの塩酸のみによる浸出の研究が報告されていることなどから、微小 Pt に対しては希塩酸により溶解する可能性が考えられる³⁾。そこで、加熱塩酸を用いた Pt 溶出試験を行った。

今回はホットスターラーを用いて、25 °C、40 °C、55 °C、70 °C に加熱した 1.0 M 塩酸を用いて Pt/C 触媒担持 CP 中の Pt 溶解試験を行い、Pt 溶解量速度を求め

た。測定は 300 rpm 攪拌下で行い、溶液の採取にはマイクロピペット、目盛り付き試験管を用い、ICP-AES で Pt の溶解量を定量した。

3.1.2.5 王水，塩酸，塩酸-過酸化水素混合溶液の酸化還元電位の経時変化測定

王水が化学量論的に白金を溶解すると考えると，以下の式より王水 1 L あたり約 1.13 mol(224g)の白金を溶出できることになる



一般に王水を用いて白金を溶解する場合，室温ではきわめて反応が遅く加熱下で行われる。しかしながら，王水を加熱してしまうと，王水の酸化力の根源である塩素や塩化ニトロシルガスが発生し，時間の経過とともに急速に酸化力が衰え，化学量論から予想される白金溶解量には到達しないと考えられる。

そこで，王水の酸化力の指標として，以下の実験方法により王水の酸化還元電位の経時変化を測定した。まず，Ag|AgCl (sat. KCl)電極を参照電極として，作用極に王水に溶解しないタンタル線を用い，蓋に二つ穴をあけたスクリュービンに差し込み固定した。スクリュービンに王水 20 mL を作成し，直後に電気化学測定ソフト ECHAN⁴⁾にて王水の酸化還元電位の経時変化を測定した。実験は，室温および 60°C 加熱下で行った。

さらに，同様の実験方法で，1 M HCl，11.3M HCl-0.36M H₂O₂ 混合溶液の酸化還元電位の経時変化を常温で測定した。

3.1.2.6 王水の酸化剤成分の揮発速度の測定

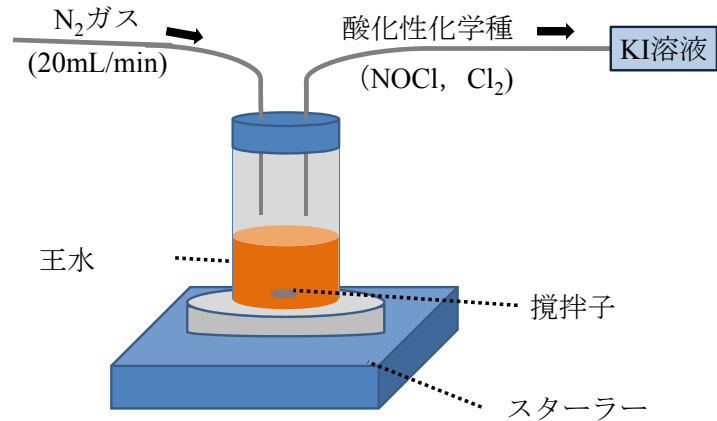
王水を調製すると，NOCl や Cl₂ 等の酸化剤が揮発して酸化力が低下していくことが予想される。王水からの酸化剤成分の揮発速度を次の方法を用いて測定した。

V_s mL の王水をガスクロバイアルに調製し，N₂ ガスを 20mL/min でガスクロバイアルの気相(V_G mL)に流しながら，溶出ガスを KI 水溶液(25°C のとき 0.5mol/L，でトラップした。酸化性ガスの量は生成した I₂ の量を吸光光度法で測定することによって定量した(図.3.1.2)。

揮発速度は以下のように仮定して解析を行った。王水中の酸化剤の濃度を C_1 molcm⁻³ とすると

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{k_1 S C_1}{V_s} \quad (3.1.3)$$

ただし， k_1 (mol⁻¹cm²s⁻¹)は揮発速度定数， S (cm²)は気液界面の面積， t (s)は時間とする。ガスクロバイアル気相中の酸化剤の濃度を C_2 molcm⁻³ とすると



$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{k_1 S C_1 - C_2 F}{V_G} \quad (3.1.4)$$

ここで、 $F(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$ は窒素ガスの流量(cm^3s^{-1})である。これらの微分方程式を解くと

$$C_1(t) = C_T \exp\left(-\frac{k_1 t S}{V_S}\right) \quad (3.1.5)$$

$$C_2(t) = \frac{k_1 C_T S V_S}{F V_S - k_1 S V_G} \left\{ \exp\left(-\frac{k_1 S t}{V_S}\right) - \exp\left(-\frac{F t}{V_G}\right) \right\} \quad (3.1.6)$$

と算出される。ガスクロバイアルから流出した酸化剤の量を $n_{\text{obs}}(\text{mol})$ とすると

$$n_{\text{obs}} = F \int_0^t C_2(t) dt \quad (3.1.7)$$

$$= \frac{C_T V_S}{F V_S - k_1 S V_G} \left\{ k_1 S V_G \exp\left(-\frac{F T}{V_G}\right) - F V_S \exp\left(-\frac{k_1 S T}{V_S}\right) + F V_S - k_1 S V_G \right\}$$

(3.1.8)

となる。この式を用いて、実験結果と非線形最小二乗法により揮発速度定数を算出した。

なお、測定条件を表に示す。

表 3.1.2 Experimental conditions of measurement of volatile portions for aqua regia.

	V_S / mL	V_G / mL	S / cm^2	$F / \text{cm}^3\text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
条件 1	4.0	9.2	3.6	0.33	25
条件 2	4.0	32.8	5.2	0.33	25
条件 3	4.0	32.8	5.2	0.33	60

3.1.3 燃料電池の電気化学的手法によるリサイクル

本研究で我々は、環境負荷の大きな王水を使わない新たな化学的回収法の開発を

目指した。特に希釈酸中で白金を溶解することができれば、労働衛生環境を向上し、地球環境への影響を低下させることができるだけでなく、処理施設の簡素化や低価格化に貢献できると考えている。

そこで我々は燃料電池の構成部材が優れた導電性を有するという事を利用して、希釈酸中で電気化学的方法と併用したレアメタル回収への基礎科学的アプローチを行った。

3.1.3.1 試薬

銀-塩化銀電極の作製に使用した塩化カリウム(和光純薬工業)は電気伝導度測定用の高純度のものを使用した。電気化学的溶解試験に用いた塩酸(和光純薬工業)、硫酸(キシダ化学)、過塩素酸(和光純薬工業)は有害金属測定用のグレードのものを使用し、実験には Milli-Q 水を使用した。また、触媒を電極に接着するのに VulcanXC72R 懸濁 5 wt% Nafion 溶液(Aldrich 社)を用いた。

3.1.3.2 二室式電気化学セルの作製

図 3.1.3 に本研究で用いた二室式の電気化学セルを示す。対極で生じる物質による汚染や、対極への Pt の析出を防ぐため、本研究では作用電極を別室とした二室式の電気化学セルを用いた。テフロン製の 10 mL ビーカーの底部に穴を空け、バイコールガラスを差し込むことで図 3.1.3 (a)のセルとした。図 3.1.3 (a)のセルには、電極の差し込み、ガスの通気を行えるように加工したゴム栓で蓋を

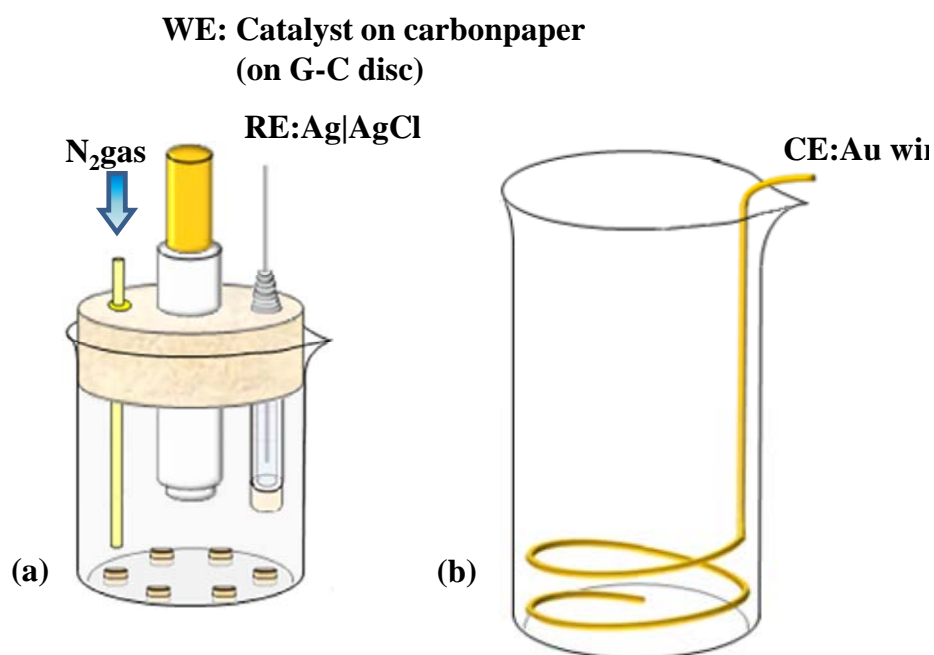


図 3.1.3. Scheme of a two-compartment electrochemical cell.

して、参照電極と作用電極(貴金属触媒を担持したカーボンペーパーを接着したグラッシーカーボンディスク電極)を差し込んで使用した。また、図 3.1.3 (b)のセルは 50 mL トールビーカーである。図 3.1.3 (a)を図 3.1.3 (b)に重ねることで二室式の電気化学セルとした。電解セルは、対極からの Pt のコンタミを防ぐために金線を用いており、参照電極には銀-塩化銀電極を用いた三電極方式である。

3.1.3.3 電気化学的測定

CV 測定、ならびに電位掃引による貴金属触媒溶解試験等の電気化学測定は、ファンクションジェネレーター(北斗電工株式会社, HB-105)およびポテンシオスタット(北斗電工株式会社, HA-1510)を用いて行った。また、測定には電気化学測定ソフト ECHAN⁴⁾を用いた。

3.1.3.4 電位掃引による Pt 溶出試験

5wt%Nafion 溶液(Aldrich 社)2 mL と VulcanXC72R を 0.2 g, Milli-Q 水 0.8mL を遊星ボールミルの回転台にとり、ジルコニア製の玉石を 5 つ加え、30 分間混合した。得られた懸濁液 2 μ L を、マイクロピペットを用いてカーボンディスク電極(5mm ϕ)上にキャストし、その上に直径 5mm の円形にくり抜いた、Pt/C 触媒を 0.3 mg/cm² となるようにスプレー法で塗布したカーボンペーパー(TGP-H-060)を触媒面が上になるように乗せた。さらにカーボンペーパーが浮かないようにするため、上から 10g の分銅を乗せて押さえつけ、30 分以上風乾させて、カーボンペーパーをディスク電極上に固定した。カーボンペーパーを固定した回転ディスク電極を、上述した 2 室式の電気化学セルに組み込み、対極に金線、参照電極に Ag|AgCl(sat. KCl)電極を用いた。また、対極は、Pt の析出を防ぐため別室とした。

電解質溶液には H₂SO₄, HClO₄, HCl を用い、作用極側のセルには溶液を 10 mL, 対極側のセルには 25 mL 加え、作用極側の溶液に対して 30 分以上の窒素バブリングを行った。

その後、各種実験条件にて電位掃引による Pt 溶解試験を窒素雰囲気下で行った。溶解試験の途中 1 分ごとに CV 測定を行い、水素の吸脱に由来する電荷量を 210 μ Ccm⁻² で除することにより、Pt 表面積の変化を解析した。また、測定後終了後にセル内の溶液を 5 mL ずつ 10 mL メスフラスコに採取し、メスアップした後 Pt 濃度を ICP-AES(セイコーインスツルメンツ株式会社, SPS7800)で測定した。

3.1.3.4.1 CV 測定による Pt 実表面積解析

本研究では、電位掃引による Pt 溶解試験前後の有効白金表面積を、CV 測

定を行うことにより解析し、溶解試験による減少 Pt 表面積を算出することにより、Pt の溶解速度を求めた。

測定条件は掃引速度 50 mVs^{-1} 、掃引範囲を -0.15 V から 1.0 V (vs. Ag|AgCl sat. KCl) とし、溶存酸素を除くため、窒素雰囲気下で行った。また、電解質に HCl を用いた実験においては、電解質に H_2SO_4 , HClO_4 を用いた場合と比べ、CV による電位掃引で Pt が大きく溶解することが分かったので、掃引範囲 -0.15 V から 0.4 V (vs. Ag|AgCl sat. KCl) とし、上限の電位を低くすることで CV による Pt の溶解を抑制し、測定を行った。

Pt 実表面積は、電気化学測定ソフト ECHAN⁴⁾ の解析機能を用い、図 3.1.4 に示すように CV 曲線における水素吸脱着領域 ($-0.15 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$ 付近 (vs. Ag|AgCl sat. KCl)) の電荷量をそれぞれ見積もり、平均化した後 Pt の単位面積当たりの電荷量 $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ で除算することで算出した。

また、通常塩素イオン存在下では Pt 表面に塩素イオンが吸着し、水素の吸脱着に伴うピークが消失してしまう。そこで、本研究で電解質溶液に HCl を用いた際に CV の水素吸脱着ピークが減少してしまうか検証するために以下の実験を行った。

まず、今回行った電気化学的 Pt 溶解試験に用いた Pt/C 触媒を担持したディスク電極に対し、電解質溶液に $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ を用いて、 -0.15 V から 1.0 V (vs. Ag|AgCl sat. KCl) の掃引範囲で CV 測定を行った。この際、参照電極として用いた Ag|AgCl (sat. KCl) 電極から Cl^- イオンの遊離を防ぐため、ダブルジャンクションホルダーを被せて測定を行った。その後、 H_2SO_4 溶液から Pt/C 触媒担持電極を取り出し、Milli-Q 水で電極全体を洗浄した後、 1M HCl 溶液

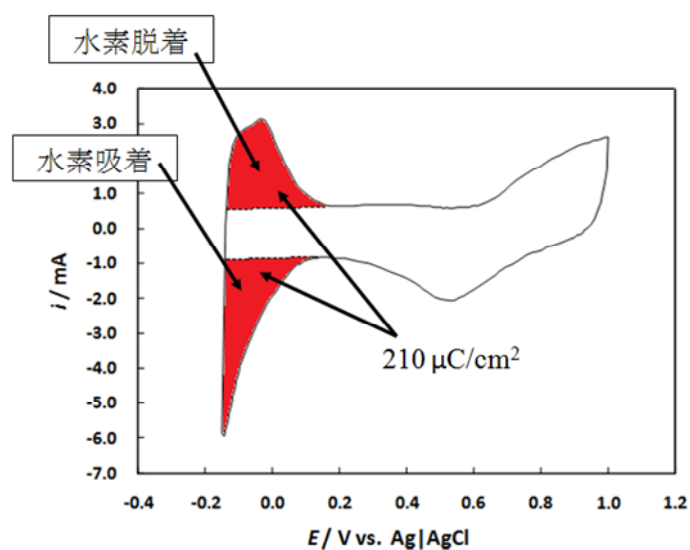


図 3.1.4. Cyclic Voltammogram of CP-supported Pt/C catalyst on GC in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

中で CV 測定を行った。H₂SO₄, HCl 溶液中でそれぞれ得られた CV 曲線における水素吸脱着に伴うピーク面積を比較した。

3.1.3.4.2 Pt 溶出速度の電解質依存性

電解質溶液に、1.0 M H₂SO₄, 1.0 M HClO₄, 1.0 M HCl を用い、電位掃引による Pt 溶出試験を行った。Pt 溶出試験には図 3.1.5 に示す、のこぎり波(カソード掃引：100 mVs⁻¹，アノード掃引：step)を印加することにより行い、室温にて実験を行った。Pt 溶出試験前と試験後には CV 測定を行い、Pt 実表面積の変化を測定し、Pt の溶解速度を求めた。

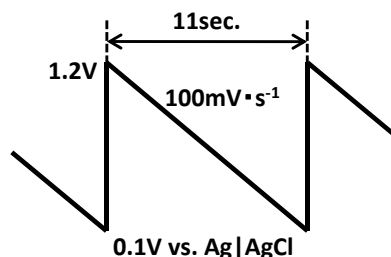


図 3.1.5 Waveform used in the Pt dissolution.

3.1.3.4.3 Pt 溶出速度の塩酸濃度依存性

電解質溶液に、0.5 M, 1.0 M, 2.0 M と濃度の異なる HCl を用いて Pt 溶出試験を行った。また、Pt 溶出試験には図. 2.4 に示した電位波形を用いた。また、CV の掃引範囲は-0.15 V から 0.4 V(vs. Ag|AgCl sat. KCl), 掃引速度を 50 mVs⁻¹ とし、7 サイクル行った。

3.1.3.4.4 Pt 溶出速度の電位走査範囲依存性

電位波形(掃引速度 100mVs⁻¹)の掃引範囲を変えて Pt 溶出試験を行った(図. 3.1.6)。掃引範囲は 1.0 V ~ -0.1 V, 1.2 V ~ 0.1 V, 1.4 V ~ 0.3 V (vs. Ag|AgCl sat. KCl)とし、3 種類の電位走査範囲の Pt 溶出速度を比較した。

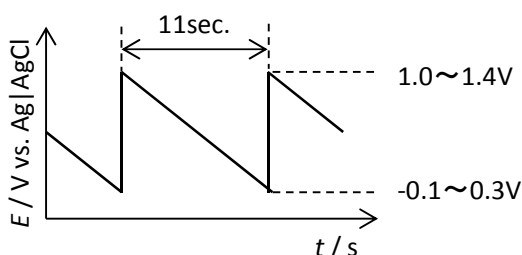


図 3.1.6. Waveform used in the Pt dissolution.

3.1.3.4.5 Pt 溶出速度の掃引波形依存性

1.0 M の塩酸中で、図 3.1.7 に示す(a) ~ (h)の電位波形を 1 分間印加し、Pt

の溶解試験を行った。また、溶解速度が非常に大きかった電位波形については、Pt 溶解試験 20 秒ごとに CV 測定を行った。CV の走査速度は 50mV/s、走査範囲は-0.15~0.4V (vs. Ag|AgCl)として7サイクル行い、合計 20 回 Pt 溶解試験を繰り返した。

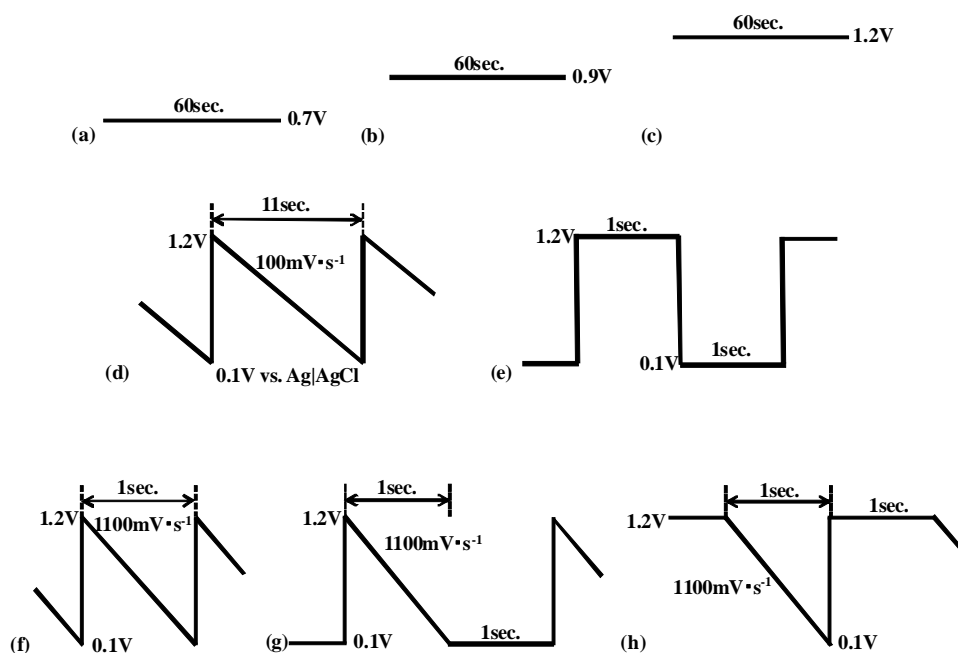


図 3.1.7 Waveforms used in the Pt dissolution test.

3.1.3.5 王水による Pt 溶出試験後の残 Pt 量測定

常温で 46 時間(攪拌なし)王水に Pt/C 担持 CP の触媒面を浸した後、CP を洗浄して保存しておいたものを 5mm の円形にくり抜き、実験 3.1.3.4 と同様に回転ディスク電極に担持し、CV の測定および図 3.1.7 の電位波形(e)の矩形波による Pt 溶解試験を行った。矩形波による Pt 溶解は合計 3 回行い、測定後、セルの溶液を採取し、ICP-AES により Pt 濃度を測定した。

3.1.3.6 Pt 溶出液の紫外可視吸収スペクトル測定

電気化学的手法を用いて溶出させた Pt 溶解酸溶液の UV スペクトルを、イオン交換水をバックグラウンドとして測定した。また、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (6\text{H}_2\text{O})$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, それぞれの試薬を 1 M 塩酸に溶解させ、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ については、1 M 塩酸に 30 分以上窒素置換を行った後に溶解させた。さらに、10 ppm に希釈した白金標準溶液を作製し、これらの Pt 溶解水溶液について UV スペクトル測定を行った。

3.1.3.7 電気化学的手法による PtRu 溶出試験

固体高分子形燃料電池の一つであるダイレクトメタノール燃料電池の場合、PtRu 合金触媒がアノード触媒として使用されている。本研究によって開発された電気化学的手法が PtRu 合金触媒に対して適用可能かどうかを以下の手順で検討した。カーボンディスク電極に接着する触媒を PtRu/C 触媒担持カーボンペーパー(2.9 mg・cm²)に置き換え、図 3.1.3 のセル(a)に 1.0 M の塩酸を 20 mL、セル(b)に 25 mL 加え、図 3.1.5 に示すノコギリ波(上限 1.2V、下限 0.1V)を用いて、PtRu の電気化学的溶解試験を行った。また、白金の時と同様に CV のピークから Ru の表面積変化を求めることができないため、CV 測定は行わず、1 分間電位波形を印加した直後にセル(a)の溶液を 2 mL、もしくは 1 mL 採取し、5 mL、10 mL のメスフラスコでメスアップして、ICP-AES にて Pt、Ru の溶解量を測定した。また、PtRu の電気化学的溶解試験は合計 20 分間行った。

3.1.4 LCIA による各 Pt 回収法の環境影響評価

本研究では、日本版被害算定型影響評価手法(LIME: Life cycle Impact assessment Method based on Endpoint Modeling)を用いて各 Pt 回収方法における環境影響評価を算出した。日本版被害算定型影響評価手法とは、日本の環境条件を基礎として環境負荷を評価する手法として、LCA 国家プロジェクトにおいて開発された手法である。各 Pt 回収方法における負荷量比較は 1 g 相当の Pt を溶解するのに要する溶出液原料とし、各 Pt 回収法における塩酸、硝酸、過酸化水素の理論量を製造する際の環境負荷をインパクト評価にて実施した。また、水などの物質については環境負荷も微量であると考え無視した。また、投入エネルギーについても今回考慮に入れずに評価を行った。インパクト分析および LCA 統合指標化は、(独)産業技術総合研究所ライフサイクルアセスメント研究センターの開発したソフトウェア「JEMAI-LCA Pro Ver. 2」を用いた。

また、過酸化水素についてのインベントリデータを入手することができなかったため、独自に過酸化水素の製造に関する環境負荷のシミュレートを行った。まず、過酸化水素の製造方法として、硫酸または硫酸水素アンモニウムの水溶液を電気分解して生じるペルオキシ二硫酸 H₂(SO₄)₂ を加水分解することによる電解法による製造方法の環境負荷を算出した。

文献⁵⁾によると、電解法を用いて過酸化水素を生成するメカニズムは、3.0V~3.2V で電解すると、アノードにおいて



という反応が起こり、生成した過硫酸イオン(S₂O₈²⁻)が水を 2 電子酸化して過酸化水素が生成するというものである。また、電解効率は 70%~75%であり副生成物は酸素と H₂SO₅ である。

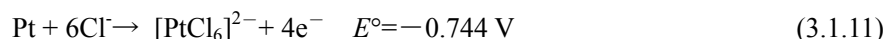
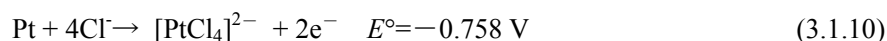
よって、1mol の H₂O₂ を生成するために必要なエネルギーは

$$2 \times 96485 \times 3.1V \div (72.5/100) = 825 \text{kJmol}^{-1}$$

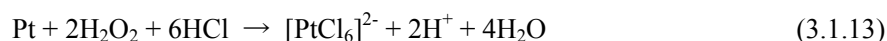
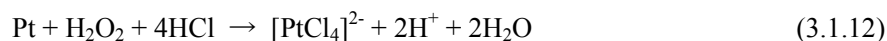
であり、過酸化水素 1 kg あたりに換算すると 24.3MJ のエネルギーが必要となる。これを電力量に換算すると 6.74 kWh である。この結果と、過酸化水素の原料となる硫酸、アンモニア、酸素の製造に要するインベントリデータより、過酸化水素の製造に要する環境負荷を推定した。

また、LCA ソフトウェアの「JEMAI-LCA Pro Ver. 2」のプロセスデータには、塩酸をとっても、塩酸、塩酸(CFC 副生)、塩酸(合成塩酸、35%)等、製造過程により、計 9 種類の塩酸のデータが存在するが、今回インプットした Pt 溶出液原料および使用エネルギーのプロセスには、塩酸(合成塩酸、35%)、硝酸、硫酸(合成)、アンモニア、酸素、電力 kWh を用いた。

なお、希塩酸中での電気化学的手法による白金溶解では、



のうち(3.1.11)式の反応が主に進行し、4 価の Pt として溶解すると仮定し、塩酸-過酸化水素混合溶液を用いた Pt 溶出法では、

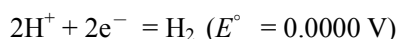


のうち(3.1.13)式の 4 価の Pt が溶出する反応が主反応であると仮定して、評価を行った。

また、電気化学的手法を用いて Pt を溶解する際の消費電力エネルギーは以下の様に計算した。

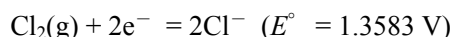
使用する電位波形は、図 3-1-4 に示した波形(e)の矩形波と仮定し、Pt 溶解試験中のアノード電流とカソード電流の電荷量を、時間-電流曲線から解析した。また、その際の電極間電位差を以下の様に仮定した。

印加電位 1.2 V(vs. Ag|AgCl)の時の対極電位：



$$\therefore \Delta E = (1.2 + 0.199) - 0.0000 = 1.399$$

印加電位 0.1 V(vs. Ag|AgCl)の時の対極電位：



$$\therefore \Delta E = |(0.1 + 0.199) - 1.3583| = 1.0593$$

Pt 溶出試験は寿命 τ の 3 倍の時間(約 95 %溶解)まで行うこととして、電位差と電荷量から、Pt 1 g を溶解するのに必要な電力エネルギーを求めた結果、 6.92×10^{-3} kWh と算出された。

3.1.5 貴金属触媒溶解溶液から直接燃料電池用触媒の直接再生

溶解した触媒を金属に戻すことなく、その溶液から直接燃料電池触媒を再生できれば、プロセスが大幅に合理化できるだけでなく、省エネルギー・低環境負荷で再生することができると考えられる。本研究では、以下の手順で触媒を再生することを試みた。

電気化学的手法によってカーボンペーパー担持白金触媒から溶出させた白金水溶液(200ppmの白金を含む)に KOH 水溶液を加えていき pH を 6 とし、48 時間静置した。多層カーボンナノチューブ(MWCNT, 和光純薬)を 34mg を加え 30 分間超音波分散し、48 時間還流した。還流後にロータリーエヴァポレーターで蒸発乾固した。乾固後、エチレングリコール 25mL, 水 20mL を加え、超音波分散の後マイクロウェーブを照射(500W, 2.5min)することにより、白金をカーボンナノチューブ上に析出させた。その後、デカンテーションによって洗浄し、XRD で分析を行った。

3.1.6 燃焼法による貴金属触媒のリサイクル

3.1.6.1 燃焼ガスの発生時における酸性度分析

膜電極接合体の構成部材のひとつである Nafion 膜を燃焼させたときの発生ガスの酸性度を測定した。石英環状炉に、石英ボートに積載した 4.0 cm^2 の Nafion 膜を入れ、1 気圧の酸素下および空気下で 800°C に加熱した。発生した酸は 20mL のイオン交換水および 20mL の 0.05M NaOH に通して回収した。イオン交換水に溶解させた酸は 0.05M NaOH を用いて、0.05M NaOH に溶解させた酸は標定した 0.05M HCl を用いてそれぞれ燃焼によって生じた酸を定量した。

3.1.6.2 燃焼ガスの成分分析

膜電極接合体の構成部材のひとつである Nafion 膜を燃焼させたときの発生ガスの成分を陰イオンクロマトグラフィーにより分析した。石英環状炉に、石英ボートに積載した 4.0 cm^2 の Nafion 膜を入れ、1 気圧の酸素下および空気下で 800°C に加熱した。発生した酸は 20mL のイオン交換水および 20mL の 0.05M NaOH に通して回収した。回収した酸成分は陰イオンクロマトグラフィーにより分析した。

3.2 固体高分子形燃料電池を廃棄した場合の環境への影響評価(庄司 良担当)

3.2.1 緒言

近年、排気ガスを排出しない燃料電池が従来の化石燃料などのエネルギー源より環境負荷が小さいことから注目されている¹⁾。燃料電池には発電の効率を向上させるために電極表面に触媒が使用されている⁶⁾。燃料電池の電極触媒としては白金やパラジウムなどのレアメタルが使用されているが、最近では量産化、低コスト化に

向けてレアメタルの代替としてニッケルやコバルトなどの重金属を用いた燃料電池の電極触媒の研究が行われている⁷⁾。レアメタルも例外ではないが、特にニッケルやコバルトなどの重金属は環境中に溶出すると周辺に生息する動物や植物に悪影響を与えることが知られている^{8,9)}。一般家庭に重金属を用いた燃料電池が普及した場合、当該する燃料電池を含む家電が使用された後に廃棄物として埋め立て処理や不法投棄され、雨水などにより燃料電池中の重金属が土壌や河川に溶出し、周辺環境に悪影響を与えることが懸念される。

重金属は pH の変化によって溶出量や生物に与える毒性が異なることが知られている^{10,11)}。すなわち重金属などの環境汚染物質の生態系や周辺環境に対する影響は、単純に機器分析などによる濃度測定だけでは予測することが困難な場合があることを意味する。加えて、最終処分場などの実環境では酸性雨や生物分解性有機物の酸発酵による有機酸(酢酸など)の生成により pH が低下し、重金属の溶出量が上昇することが報告されている¹²⁾。既往の研究では pH 変化などの環境の変化を考慮した重金属の溶出量を予測する研究が行われている¹³⁾。

また、重金属の毒性は pH や共存する陽イオンの濃度により変化し、毒性の変化を予測するため FIAM (Free Ion Activity Model) や BLM (Biotic Ligand Model) が開発されている。FIAM とは重金属の毒性は自由イオンが生物に取り込まれることにより発現すると仮定して pH 変化による重金属の自由イオン濃度の変化を考慮した毒性予測を行うモデルである¹⁴⁾。FIAM では回帰曲線の横軸を重金属の自由イオンにすることにより、pH 変化による毒性の変化は解決される。しかし、FIAM では重金属以外の共存する他の陽イオンの影響による毒性の変化までは考慮されていない。他の陽イオンの影響を考慮するため BLM というモデルが開発された。BLM は生物の体内に Biotic Ligand が存在すると仮定して Biotic Ligand に重金属の自由イオンが結合した時に毒性を発現する。Biotic Ligand は自由イオンのみと結合し、重金属以外にも他の陽イオンも Biotic Ligand と結合するため、競争的結合により他の陽イオンの影響を考慮し、毒性の変化を予測することができるとしている^{15,16)}。

そこで、本研究では燃料電池の電極触媒の溶出試験と毒性試験より溶出液に含まれる重金属の毒性への寄与を算出し、燃料電池の電極触媒が毒性を発現する可能性を確認することを目的とし、実際に重金属を使用したアルカリ燃料電池の電極触媒として研究されている NiCoFe/C 燃料電池電極触媒を合成し、pH を変化させた溶出試験を行った。また、燃料電池に用いられる重金属単体の毒性と得られた溶出液の毒性を測定するために淡水性藻類(*Pseudokirchneriella subcapitata* 以下藻類)を用いて毒性試験を行い、pH 変化による毒性の変化を FIAM と BLM を用いて考察した。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の合成

メラミン($C_3N_6H_6$)[Wako 特級]を 0.45 g, ホルムアルデヒド(HCHO) [Wako 特級]を 2 mL 加えて混合した。調製後, 水酸化ナトリウム(NaOH) [Wako 特級]0.05 g を加え, 水酸化ナトリウム(NaOH)が溶解した後, 加熱しながら攪拌し, 白濁したら酢酸ニッケル(II)四水和物 0.05 g[Wako 特級], 酢酸コバルト(II)四水和物 0.05 g[Wako 特級], トリス(2,4-ペンタンジジオナト)鉄(III)0.05 g[Wako 特級], カーボンナノ粒子 0.5 g[キャボットロット 626014], 35 wt%濃塩酸 120 μ L[Wako 特級], イオン交換水 4 mL を加えて加熱しながら攪拌してゲル状にした。ゲル状にした後, 乾燥器にて 80 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥させ, メノウ鉢で粉碎して 800 $^{\circ}$ C 窒素雰囲気下にて 30 分焼成した¹⁷⁾。

NiCoFe/C 燃料電極触媒を合成した後, XRD(X-Ray Diffraction:D8ADVANCE; Bruker axs)を用いてスペクトルを測定し, 測定結果を Fityk0.9.0(version 2, [Marcin Wojdyr](#))を用いて解析した。解析結果よりピークの出た角度, ピークの半値幅を読み取り NiCoFe/C 燃料電極触媒の粒子径を算出した。

3.2.2.2 NiCoFe/C 燃料電極触媒の pH を変化させた溶出試験

合成した NiCoFe/C 燃料電極触媒を液固比(L/S)が 10 になるように緩衝剤を入れたイオン交換水を加えた。イオン交換水は触媒に加える前に初期 pH を 5.0, 7.0, 9.0 に硝酸と水酸化ナトリウムで調整した。pH 調整には塩酸を用いるのが一般的であるが, 溶出液の重金属の定量分析を行うにあたり ICP-AES を用いるため, 塩酸から発生する塩化物イオンは ICP-AES の定量分析に影響を与えることを考慮して, 本研究では pH を調整するにあたり硝酸を用いた¹⁸⁾。溶出試験時また毒性試験時に pH 変動を抑えるために重金属と錯体を形成せず¹⁹⁾, 中性付近である pH6.5~7.9 で緩衝作用のある MOPS(3-Morpholinopropanesulfonic acid) 緩衝液($C_7H_{15}NO_4S$, DOJINDO)を緩衝剤として使用した。

溶出方法としては環境省告示 13 号法に準拠して, 常温, 常圧下で振とう速度 200 rpm で 6 時間平行振とうして溶出し, 1.0 μ m グラスファイバーフィルターペーパー(GS-25 GFP, ADVANTEC)を用いて吸引ろ過を行った。

ろ液はそのまま ICP-AES(SII SPS7800)にて Ni, Co の定量分析を行い, 担持していた Ni, Co の量を測定するため, ろ物に 60 wt%の濃硝酸を 4mL 加えて, ホットプレートで 8 時間加熱して硝酸分解し, 硝酸分解した液体を 20 mL にメスアップしたものを 1000 倍希釈して ICP-AES(SII sps7800)にて Ni, Co の定量分析を行った。また, 溶出液中のメラミンとホルムアルデヒドの定量を行うため, 高速液体クロマトグラフィー(Agilent1290 InfinityLC)を用いてメラミンとホルムアルデヒドの定量を行った。

3.2.2.3 淡水性藻類を用いた Ni, Co 単体及び NiCoFe/C 燃料電池電極触媒溶出

液の毒性試験

淡水性藻類を用いた毒性試験に際して OECD テストガイドラインで推奨される *Pseudokirchneriella subcapitata*(以下藻類)を使用した。試験方法としては OECD テストガイドラインに準拠して行った。

試験条件としては 72 時間曝露(ブランクの生育状態が悪ければ 96 時間), 72(96)時間連続日照, 平行振とうで行った。試験培地は AAP(Algal Assay Procedure)培地を使用した。表 3.2.1 に AAP 培地の組成を示す。毒性試験に使用した藻類は試験に使用する培地と同じ条件で前培養したものを使用し, 一つの濃度区 10mL の試料に 2.0×10^5 cells/mL になるように調製した。試験前に吸光度と溶液中の細胞数から検量線を作成し, 検量線を用いて試験後の吸光度から細胞数を測定した。今回は藻類の生長率である細胞の数を吸光度にて測定したため, 細胞の生死については言及していない。

測定した細胞数から各濃度の 24 時間から 72(96)時間の生長速度(μ ,/hr)と生長阻害率(I_m ,%)算出した。

試験液は Ni, Co の単体毒性試験では重金属の濃度範囲は $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ (M) に調製し, pH は実環境の pH 変化と藻類が生育できる範囲を考慮して 6.2, 7.0, 7.9(± 0.05)とした。NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の pH5.0, 7.0, 9.0 で溶出した溶出液を含有率が 100%, 10%, 1.0%になるように AAP 培地にて希釈を行い, pH を 7.0 に調製した。溶出液を希釈する AAP 培地では EDTA が金属錯体を形成するため EDTA を除いたものを使用した。今回, 一つの濃度区につき 3 反復行い, それらの平均で生長阻害率を示した。また, 標準偏差を求めエラーバーを記載した。p 値を求め, 有意差があることを確認した。

3.2.2.4 溶出液の TU と TU を用いた寄与率の算出方法

本研究では溶出液中の重金属による毒性への寄与を算出するために Toxicity

表 3.2.1 AAP 培地の組成

成分名	濃度 (mol/L)	成分名	濃度 (mol/L)
NaNO ₃	2.94×10^{-4}	MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.33×10^{-6}
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	4.56×10^{-6}	ZnCl ₂	2.40×10^{-7}
MgCl ₂ · 6H ₂ O	3.40×10^{-5}	CoCl ₂ · 6H ₂ O	3.28×10^{-9}
MgSO ₄ · 7H ₂ O	5.99×10^{-5}	CuCl ₂ · 2H ₂ O	5.28×10^{-11}
CaCl ₂ · 2H ₂ O	3.00×10^{-5}	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	3.00×10^{-7}
NaHCO ₃	1.79×10^{-4}	FeCl ₃ · 6H ₂ O	3.55×10^{-7}
H ₃ BO ₃	3.01×10^{-6}	Na ₂ EDTA · 2H ₂ O	8.06×10^{-7}

Unit(TU ; -)を用いて重金属による毒性の寄与を算出した。TU を用いる利点としては毒性試験において毒性物質の強さを知るための指標に半数影響濃度(EC₅₀)や半数致死濃度(LC₅₀)では値が小さいと毒性が強いことを表すので混乱を招きやすく、複合的な毒性を考える場合に複雑になるので、値が大きければ毒性も強く、複合毒性の際も値を加算によって求められる点である。TUはEC₅₀, LC₅₀の逆数を用いて規格化するので値が大きくなると毒性も強くなり、複合的な毒性を考える場合、それぞれの TU を加算することによる毒性の総和を算出することが可能である²⁰⁾。燃料電池電極触媒の毒性及び燃料電池電極触媒中の Ni と Co の TU を算出した。今回、Ni, Co の溶出液中の濃度から TU を算出して整理を行った。以上の計算を元に燃料電池電極触媒の TU に対する Ni, Co, メラミン, ホルムアルデヒドの TU を百分率で表した寄与率を算出した。

また、重金属同士の相互作用(相加, 相乗, 拮抗)が毒性にどのように影響するのかを検討した。重金属同士の相互作用を検討するにあたり溶出液中の重金属と有機物の相互作用を検討した。検討する方法として Haas らが提唱している等効果線法²¹⁾は C_i/G_i の総和が 1 以下であると相乗であり, 1 であると相加であり, 1 以上であると拮抗である。