

4. 研究結果および考察

4.1 燃料電池のリサイクル法の確立(城石英伸, 加藤 格, 国松 昌幸担当)

4.1.1 燃料電池中のレア金属の存在割合

表 4.1.1 に, Nafion 膜に塗布した場合と, カーボンペーパーに塗布して形成した MEA を分解した場合における, 白金触媒の存在割合を示す。これより, 作製時にカーボンペーパー側に触媒を塗布したものは, MEA 分解時に 53%がカーボンペーパー側に 47%が Nafion 側に残ることが明らかとなった。また, 触媒量を増加させていくと, Nafion 膜側に残存する量が増加するものと思われる。一方 Nafion 膜側に触媒を塗布したものは, 分解時にほぼ 100%Nafion 膜に付着していることが示された。

このように MEA の作製法によって, レア金属を含む触媒の分布が異なることから, リサイクルの円滑化のために, MEA 作製法を燃料電池に明示することが望まれる。

4.1.2 燃料電池の化学的手法によるリサイクル

4.1.2.1 王水, 塩酸-過酸化水素混合溶液を用いた Pt 溶解量の経時変化測定

王水および塩酸-過酸化水素混合液を用いた Pt 溶出試験における Pt 溶出量の経時変化を図 4.1.1 に示す。Pt 溶解速度は王水, 11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 溶液の順で速かった。塩酸の濃度が 1 M の場合は過酸化水素の濃度を高くしても前者のような溶解速度を得ることができなかった。また, 王水による Pt の溶解は通常加熱下において行われるが, このように室温でも高い溶解速度が得られたのは, Pt が微粒子であるために溶解が進行しやすかったためだと考えられる。しかし, 2 時間以上の測定で得られた最終的な Pt 溶解量は 79 %で, 20 %以上の Pt を残す結果となった。また, 塩酸濃度を 1 M となるように調製した塩酸-過酸化水素混合溶液

の Pt
果とな

表 4.1.1 作製法の違いによる白金触媒の存在割合		
作成時触媒塗布部位	分解時存在量 /mg	
	カーボンペーパー	Nafion 膜
カーボンペーパー	0.16	0.14
Nafion 膜	0.00	0.30

では多量
を残す結
った。

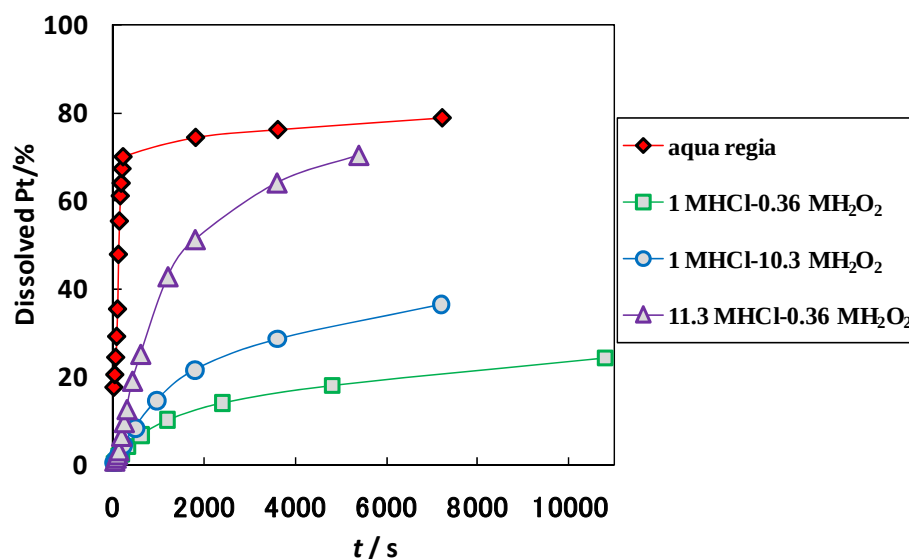
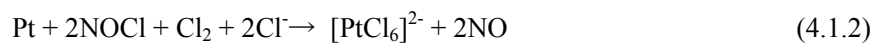
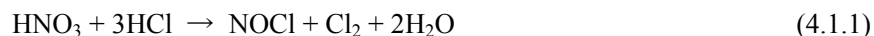


Fig. 4.1.1. Time dependence of Pt dissolution with aqua regia (◆), 1M HCl-0.36M H₂O₂ (□), 1M HCl-10.3M H₂O₂ (○), and 11.3M HCl-0.36M H₂O₂ mixture (△) at RT.

一般に Pt が王水によって溶解するメカニズムは、



で表され、ヘキサクロロ白金酸として溶液に溶解するとされる。燃料電池の膜電極接合体から白金を回収する際に最も問題となるのは、Pt 触媒微粒子担持担体が、図. 4.1.2 のように電解質であるプロトン交換樹脂に内包されているということである。燃料電池に一般的に用いられている Nafion 等のプロトン交換樹脂は末端がスルホン酸化された全フッ素化型の高分子である。水溶液中では末端

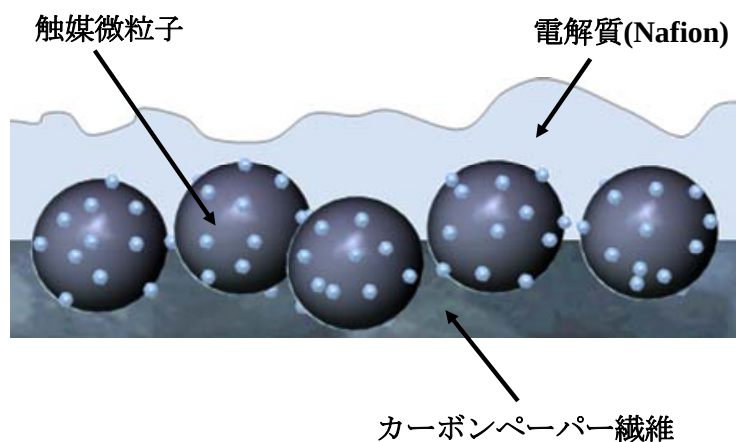


Fig. 4.1.2. Scheme of three-phase interface in PEFCs

のスルホン酸基は全解離して負に帯電しており，陰イオンを極めて通しにくい
ため，(4.2)式の Cl^- イオンが反応に関与できず，反応が進行しない部位が出てく
ると考えられる。

そこで，化学的手法で最も溶解速度が速かった王水の実験結果において，王
水にさらされて溶解しやすい部位の触媒微粒子のサイトおよび，高分子電解質
に厚く内包されて溶解しにくい触媒微粒子のサイトの 2 種類のサイトがあると
仮定し，溶解曲線を以下の式を用いて解析した。

$$R = R_1 \exp(-t / \tau_1) + R_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (4.1.3)$$

ここで， R は溶解した白金の割合， R_1 ， R_2 はそれぞれのサイトに存在する触
媒微粒子の割合， τ_1 (s) および τ_2 (s) はそれぞれのサイトに存在する触媒微粒子

表 4.1.2 Result of the analysis based on eq. 3.3.

R_1	R_2	τ_1 (s)	τ_2 (s)	R^2
0.74	0.26	94	4.2×10^4	0.886

の寿命であり， R_1 と R_2 の間には次式の関係がある。

$$R_1 + R_2 = 1 \quad (4.1.4)$$

これらの式を用いて非線形最小二乗法で実験値とカーブフィットした結果を
表 4.1.2 に示す。また，下記の式より決定係数 R^2 を算出した。

$$R^2 = 1 - R_e / R_{yy} \quad (4.1.5)$$

ここで， R_e は残差平方和， R_{yy} は偏差平方和である。

この結果，26 % が溶解しにくい部位に存在し，その寿命は， 4.2×10^4 (s) (≈ 12 時
間) 以上かかることが明らかとなった。また，溶解しやすいサイトにある Pt 触媒
の寿命も 94 (s) と，電気化学的手法を用いた Pt 溶出試験の実験結果と比べると低
い値となった。

王水を用いた場合 (4.1.1) 式にあるように，有毒で腐食性が高く，非常に酸化
力の強い揮発性の塩化ニトロシルと塩素を発生し，これが酸化剤となって働く
ことで Pt を溶解する。王水を用いた Pt 溶解試験では非加熱下においても，実験
中に多量の気泡の発生が目視で確認でき，溶解に長時間かかってしまうと多量
の塩素や塩化ニトロシルが揮発してしまうことから，揮発ガスの処理，化学量
論的使用が困難であること，酸化力が低下してしまう等の問題が考えられ，膜
電極接合体からレアメタルを回収する場合このような溶解しにくい部位を如何
に速く溶解させることができるようにするかということが重要である。

また、塩酸-過酸化水素混合溶液による Pt 溶解の反応機構を次式に示す^{2,3)}。

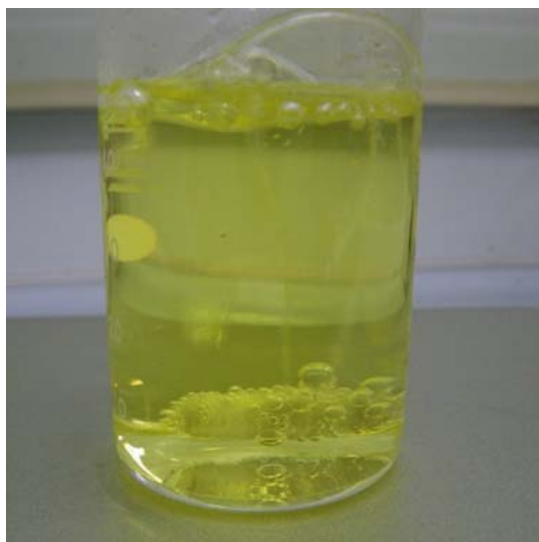
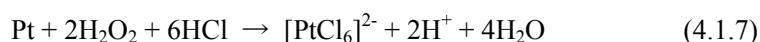
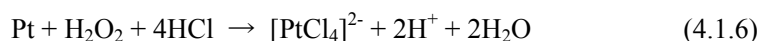


図 4.1.3. Picture of a 11.3MHCl-0.36 MH₂O₂ mixture solution prepared immediately.

塩酸と過酸化水素の反応では、(4.5)、(4.6)式による Pt の溶解反応の他、(4.7)式のように過酸化水素による塩素イオンの酸化反応が進行し、塩素ガスの生成が起こる。特に 11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 溶液を作成した直後は、溶液は黄色くなり、図 4.1.3 に示すように、多量の気泡が発生し、塩素臭がしたため多量の塩素ガスが発生していると考えられ、高濃度塩酸に過酸化水素を添加して作製した混合溶液も王水と同様に、発生した塩素ガスの取り扱いや化学量論的使用が難しいと考えられる。また、1MHCl-10.3MH₂O₂ 溶液の使用の際には、過酸化水素の分解反応と思われるガスの発生が確認されており、化学的手法を用いた Pt 回収法の共通の課題として、Pt 回収量の向上が必要である点と化学量論的使用が困難である点が挙げられる。

4.1.2.2 加熱塩酸による Pt 溶出試験

種々の温度における 1.0 M の塩酸溶液を用いた Pt 溶解試験の、Pt 溶解量の経過時変化を図 4.1.4 に示す。1.0 M 塩酸においても Pt 触媒微粒子を溶解することが可能であることが分かり、実験温度を高くすることで Pt 溶解速度が高くなることが明らかとなった。70℃に加熱した 1.0 M 塩酸においては、11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 溶液に匹敵する溶解速度が得られたが、2 時間後の Pt 溶解

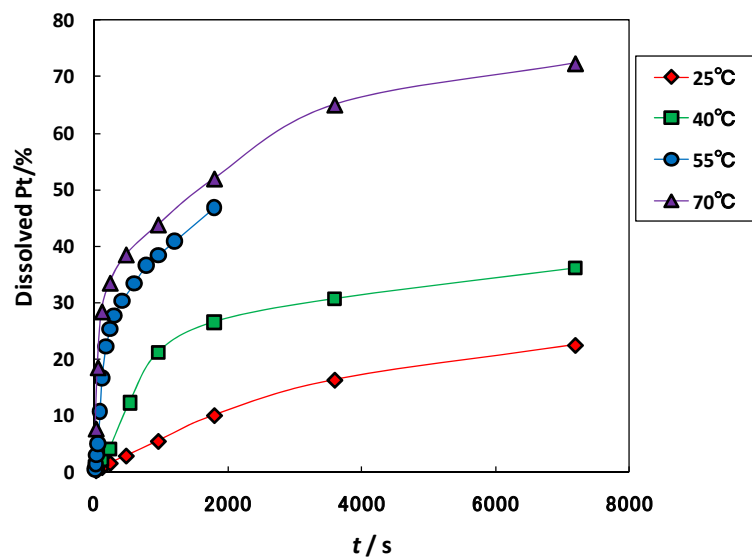


図 4.1.4. Time dependence of Pt dissolution with 1.0 M HCl at 25 °C(◆), 40 °C(■), 55 °C(●), and 70 °C(▲).

量は 72 %にとどまった。このように、塩酸のみで Pt を溶解することができたのは、触媒を構成している Pt 微粒子が数ナノのサイズであることが原因として考えられる。

4.1.2.3 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

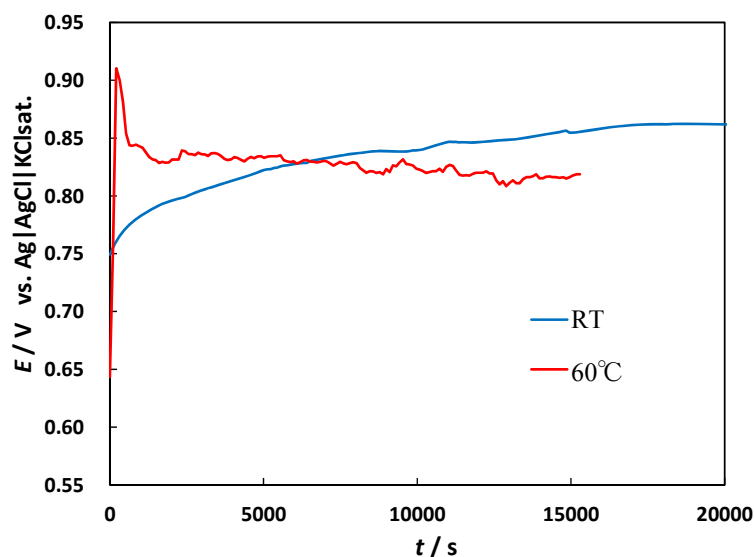


図 4.1.5. Time dependence of equilibrium potential in aqua regia using Ta wire at RT(—), and 60 °C(—).

王水の酸化力の指標となる平衡電位を王水の調製直後から室温および 60 °C 加熱下において測定した結果を図. 4.1.5 に示す。その結果、25°Cにおいては王水を調製してから 2×10^4 (s)(≈ 6 時間後)に酸化力が最大になるのに対して、60 °C に加温したものは約 3 分で最大となり、その後、徐々に低下した。王水の平衡電位は、溶液中の塩化ニトロシルや塩素の酸化還元化学種に由来する混成電位であると考えられる。王水を 60 °C に加熱すると、王水の酸化力の根源である塩化ニトロシルガスや塩素ガスの発生が盛んに起こり、溶液中のこれらの物質の濃度が低下し、結果として酸化力が数時間で低下してしまうことが示された。

図 4.1.6 に常温における 1 M HCl および 11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 混合溶液の酸化

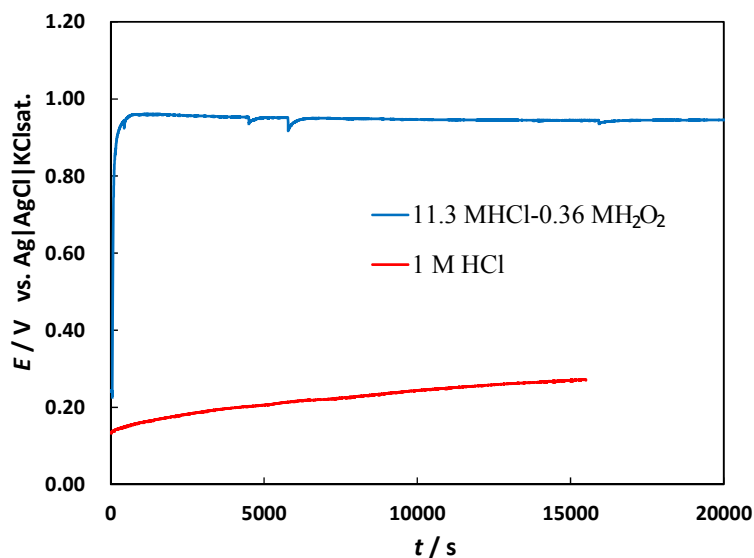


図 4.1.6. Time dependence of equilibrium potential in 1 M HCl (—) and 11.3MHCl-0.36MH₂O₂ mixture (—) using Ta wire at RT.

還元電位の経時変化を示す。1 M HCl においては、時間の経過と共にわずかに平衡電位が上昇していったが、大きな増減はなかった。11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 混合溶液は、調製直後に急激な平衡電位の増加が見られ、約 1 分で酸化力は最大となり、その後は徐々に酸化力が低下していくことが明らかとなった。また、11.3MHCl-0.36MH₂O₂ 混合溶液は非加熱下においても急激な酸化力の増加と最大電位到達後の平衡電位の減少が見られたため、加熱下では王水以上に酸化力の低下が速いと考えられる。

4.1.2.4 王水の酸化剤成分の揮発速度の測定

ガスクロバイアルから流出した酸化剤量 n_{obs} の時間依存性を図 4.1.7 に示す。また、(3.1.5)式を用いて、非線形最小二乗法を用いて Fitting した結果を図 4.1.7 の実線に示す。また、Fitting の結果得られたおおよび表 4.1.3 に示す。これより、温度を 25℃から 60℃まであげることにより、揮発速度は 40 倍になることが明らかとなった。

表 4.1.2 Volatization rate constant estimated by non-linear least square method.

$T / ^\circ\text{C}$	$10^7 k_1 / \text{mol}^{-1}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
25	1.0
60	40

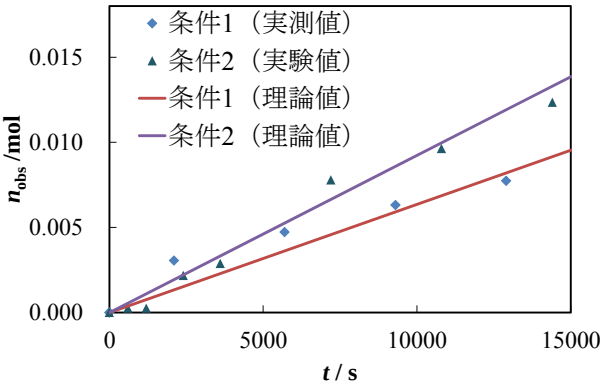


図 4.1.7 Time dependence of the amount of evaporated NOCl and Cl₂

4.1.3 燃料電池の電気化学的手法によるリサイクル

4.1.3.1 CV による Pt 溶出試験

Pt/C 触媒を担持したディスク電極を、1 M H₂SO₄ および 1 M HCl 水溶液中での交互に Cyclic Voltammetry を行い、得られた CV 図を図 4.1.8 に示す。それぞれの CV の水素吸脱着ピークより求められた触媒 Pt の実表面積は、H₂SO₄ 水溶液では 19.6 cm²、HCl 水溶液では 18.8 cm² となり、その差は 4% 程度であるので、HCl 中で CV 測定を行っても、Pt 表面への塩素イオンの吸着による大きなピークの減少はないことが分かった。これより、本実験系においては HCl 中においても、CV 白金実表面積を測定できることが明らかとなった。これは、Pt 触媒が図 4.1.2 に示すように Nafion に被われており、Nafion 末端のスルホン酸基の酸解離定数 pK_a が 0 に近く、そのため陰イオン透過性が極めて低いため、短時間しかかからない表面積測定では塩素イオンの Pt 表面への吸着がブロックされたためであると考えられる。

続いて、1 M HCl 中で掃引速度 100 mVs⁻¹、掃引範囲を -0.15 V から 1.0 V (vs. Ag|AgCl sat. KCl) で Cyclic Voltammetry による電位掃引を行い、得られた CV 図を図 4.1.9 に示す。また図 4.1.10 には、掃引速度を 50 mVs⁻¹、100 mVs⁻¹ で CV 測定を行った際の Pt 相対表面積の変化を示す。これらの実験結果より、HCl 中では CV による電位走引だけで Pt が大きく溶解することが分かった。また、掃引速度を小さくすると 1 サイクルあたりの Pt の溶解量が増加することが明らかとなった。従って、電位掃引による Pt 溶出試験の合間に行う CV 測定が実験結果に影響してしまうことが考えられる。そこで、CV の掃引範囲を -0.15 V から 0.4 V とし、高電位側の掃引範囲を省くことで CV による Pt の溶解を抑制し、水

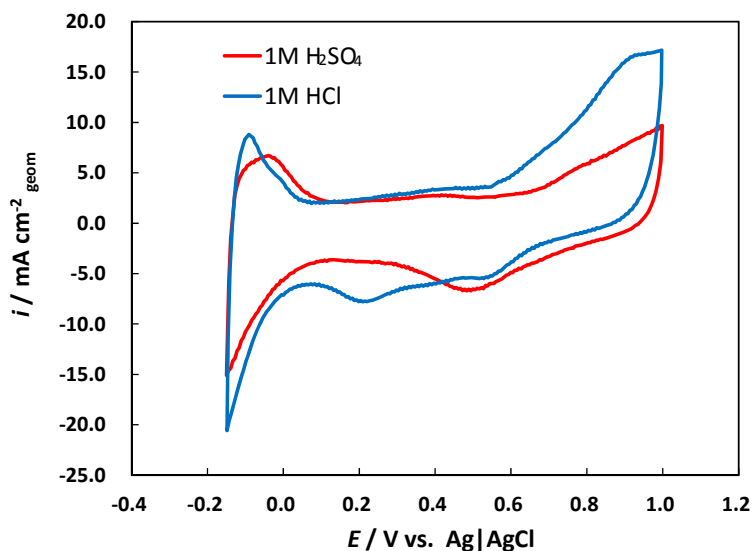


図 4.1.8. Cyclic Voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst at 3rd cycle on GC in 1M H₂SO₄ (—) and 1M HCl (—) under N₂. Scanrate is 50 mVs⁻¹.

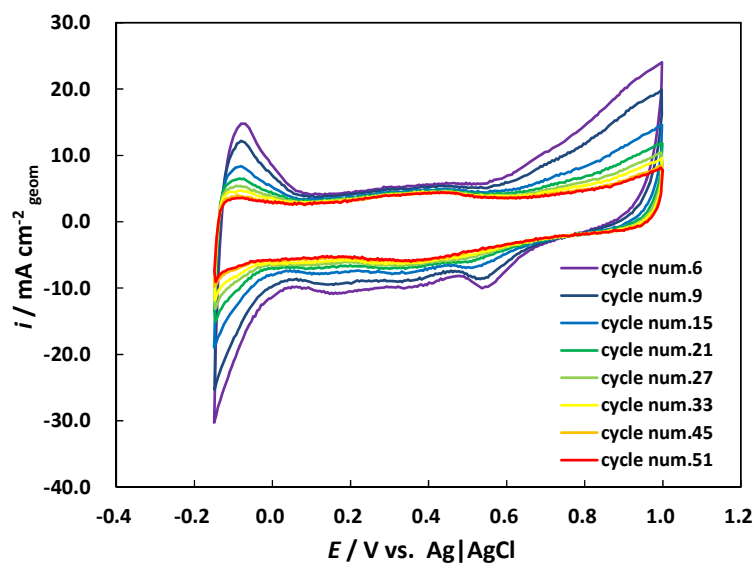


図 4.1.9 Cyclic voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst at 3rd cycle on GC in 1M HCl under N_2 at RT. Scan rate is 100mV/s.

素吸脱着ピークを同様に測定できるか実験を行った。

図 4.1.11 に掃引速度 50 mVs^{-1} , 掃引範囲を -0.15 V から 0.4 V としたときの CV 図を示す。これより, $-0.15 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ の範囲で測定したときと同様に水素吸脱着ピークを得ることができ, ピーク減少を伴わずに測定することができた。そこで, 電位掃引による Pt 溶出試験における CV 測定では, 電解質溶液に HCl を用いる際は $-0.15 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ の範囲測定を行い, CV による Pt 溶解を防いだ。また, $-0.15 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$ の範囲で CV を行くと, ピークが一定になるまで, 3~5 サイクル以上要

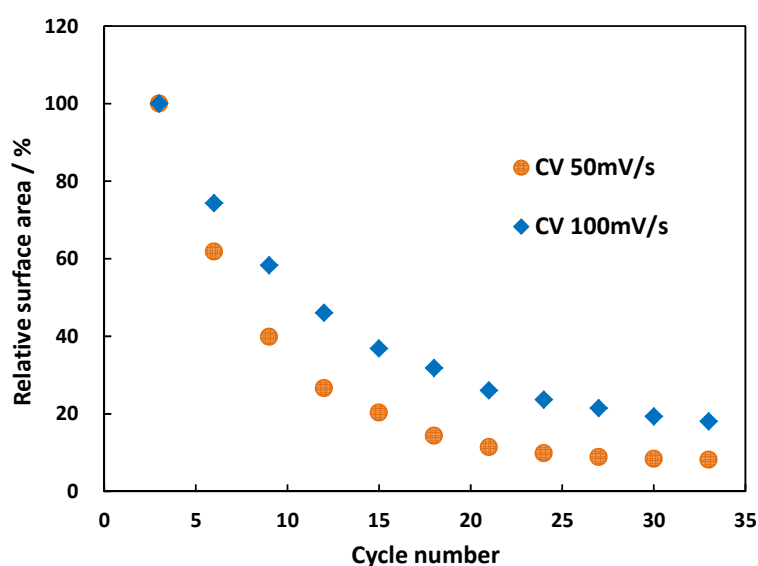


図 4.1.10 Time dependence of relative surface area during potential cycling by CV.

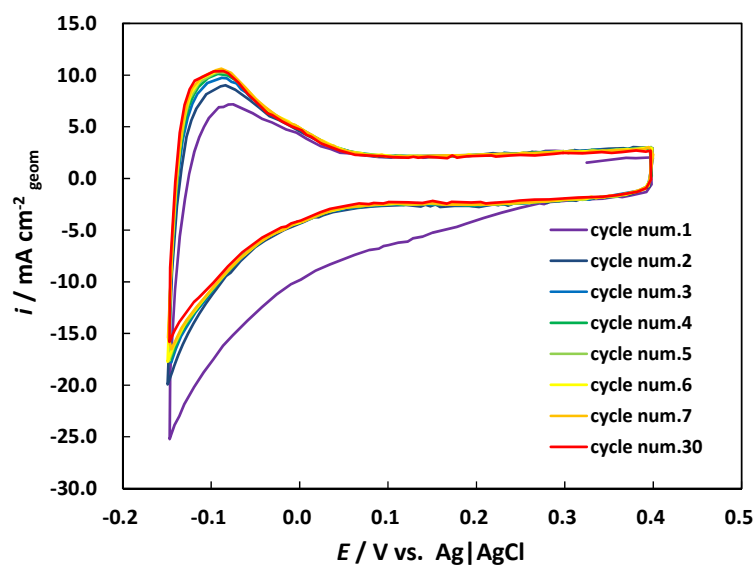


図 4.1.11 Cyclic voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst at 7th cycle on GC in 1M HCl under N₂ at RT. Scan rate is 50mV/s.

することが分かったので、測定は7サイクル行った。

4.1.3.2 Pt 溶出速度の電解質依存性^{22, 23)}

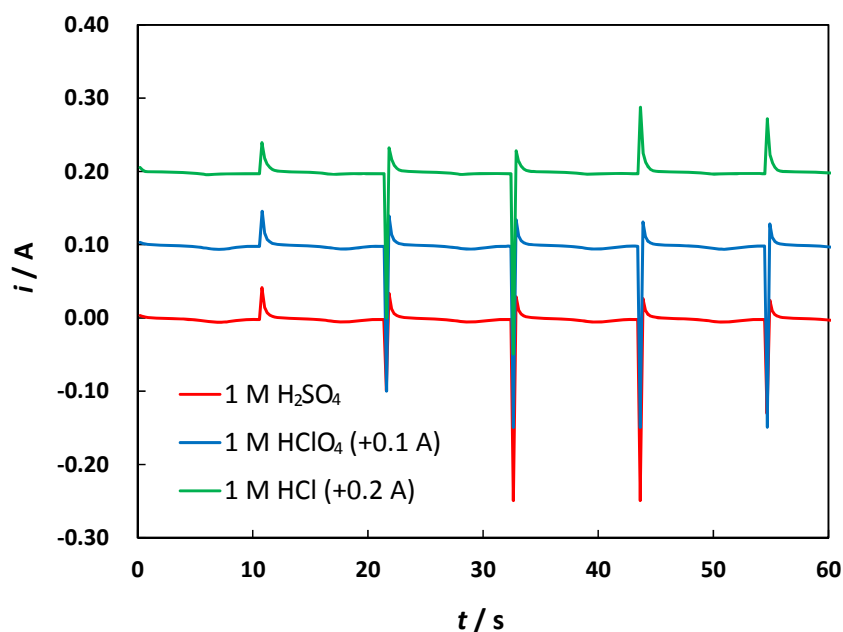


図 4.1.12 Time dependence of current generated by sawtooth wave (cathode scan : 100 mVs⁻¹, anode scan : step).

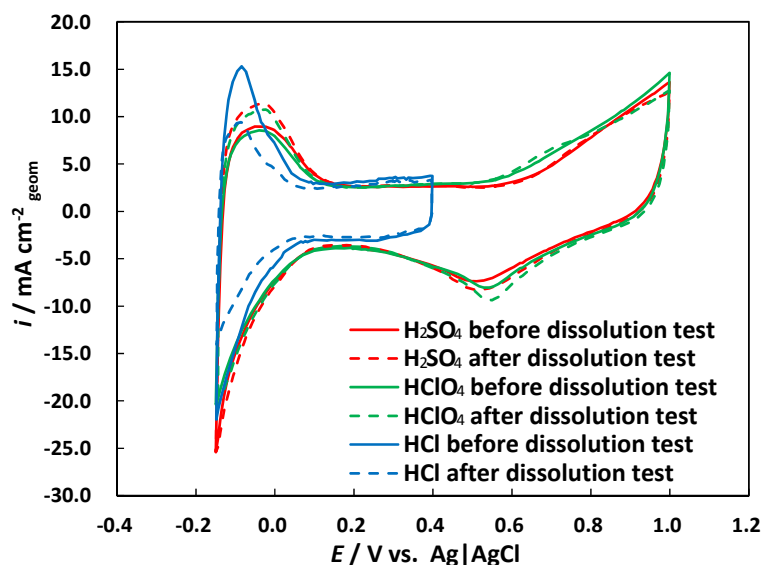


図 4.1.13 Cyclic voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst on GC in 1 M H_2SO_4 (red line), 1 M HClO_4 (green line) and 1 M HCl (blue line) under N_2 at RT. Scan rate is 100mV/s. Solid line is before dissolution test. And dotted line is after dissolution test with sawtooth wave(cathode scan : 100 mVs^{-1} , anode scan : step)

電解質溶液に H_2SO_4 , HClO_4 , HCl を用いて、のこぎり波(カソード走引 : 100 mVs^{-1} , アノード走引 : step)を印加して溶出試験を行った際の時間-電流曲線のグラフを図 4.1.12 に示す。これより、溶解試験中の電流値曲線は電解質によらず、ほとんど一定であることが分かる。また、0.1 V から 1.2 V への電位のステップは 11 秒周期で起きており、0.1 V から 1.2 V にステップする際にスパイク電流が観測された。

図 4.1.13 に各電解質中における溶解試験前と溶解試験 1 分後の CV を示す。実線は Pt 溶出試験前の CV を、点線はのこぎり波を 1 分間印加した後に測定した CV の結果を示す。電解質に HCl を用いた際は、溶出試験により Pt 表面の水素吸脱着ピークが大きく減少していることが見て取れるが、電解質に H_2SO_4 , HClO_4 を用いた際には水素吸脱着ピークが増加していることが分かる。このような、ピークの増加は溶出試験を 2~3 分間行った後の CV まで確認することが

表 4.1.3. Electrolyte dependence of amount of platinum dissolution.

電解質	溶解量/%
H_2SO_4	17
HClO_4	20
HCl	94

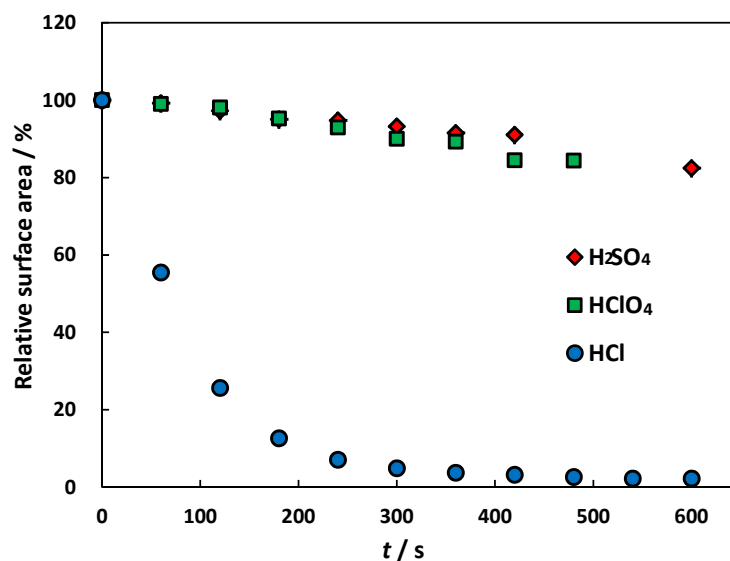
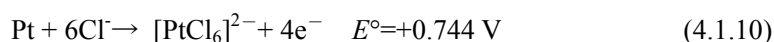
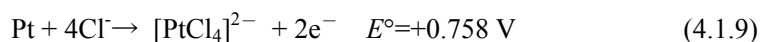


図 4.1.14 Time dependence of Pt dissolution with sawtooth wave (cathode scan : 100 mVs⁻¹, anode scan : step) at RT in 1 M H₂SO₄ (◆), 1 M HClO₄ (■) and 1 M HCl (●).

でき、その後は減少する傾向が確認できた。このようにピークが増加する原因として、ノコギリ波の印加により不純物の除去されるなどして実表面積が増加してしまったこと等が考えられる。

続いて、図. 4.1.14 に電気化学的 Pt 溶出試験における Pt 溶出速度の電解質依存性の実験結果を示す。なお、電解質に H₂SO₄, HClO₄ を用いた際の実験結果においては、Pt 溶出試験を始めてから Pt の実表面積が減少し始めた時点を Pt 溶出試験 0 秒として解析を行っている。硫酸、過塩素酸を電解質溶液として用いた場合と比べ、塩酸を用いた場合では、電位掃引による Pt 溶出試験において、約 50 倍の速度で Pt を溶解することが可能であることが明らかとなった。また、表 4.1.3 に ICP 測定によって得られた、溶出試験 20 分後の Pt 溶解量を示す。塩酸中では、以下に示す(4.1.9), (4.1.10)式の反応によって塩化物イオンが Pt と錯形成するため Pt の溶解を促進すると考えられる。



4.1.3.3 Pt 溶出速度の塩酸濃度依存性

0.5 M, 1.0 M, 2.0 M HCl 溶液中でのこぎり波(カソード掃引 : 100 mVs⁻¹, アノード掃引 : step)を印加して溶出試験を行った際の時間-電流曲線のグラフを図. 4.1.15 に示す。電解質濃度が高くなるにつれ、酸化電流値が微増していることが明らかとなった。

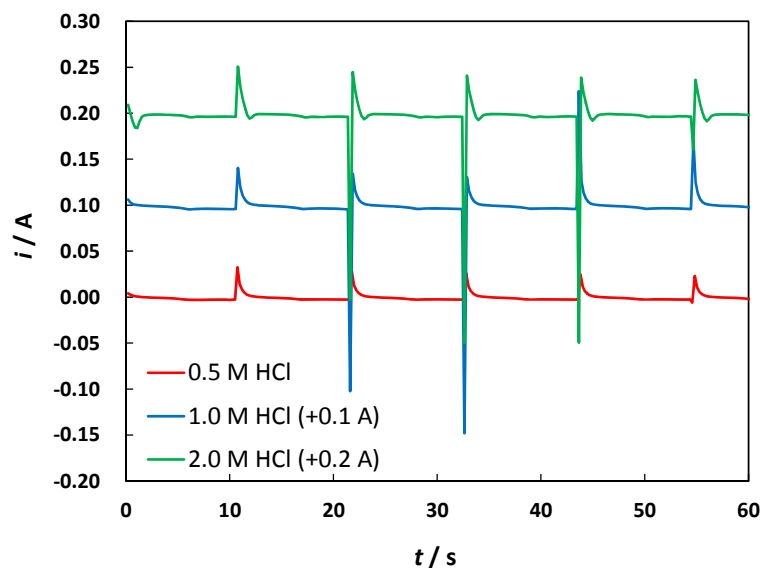


図 4.1.15 Time dependence of current generated by sawtooth wave (cathode scan : 100 mVs^{-1} , anode scan : step).

また、図 4.1.16 に各濃度の HCl 溶液における溶解試験前と溶解試験 1 分後の CV を示す。これより、塩酸濃度が高い程、Pt 溶出試験後の Pt の水素吸脱着ピークの減少が大きいことが明らかとなった。

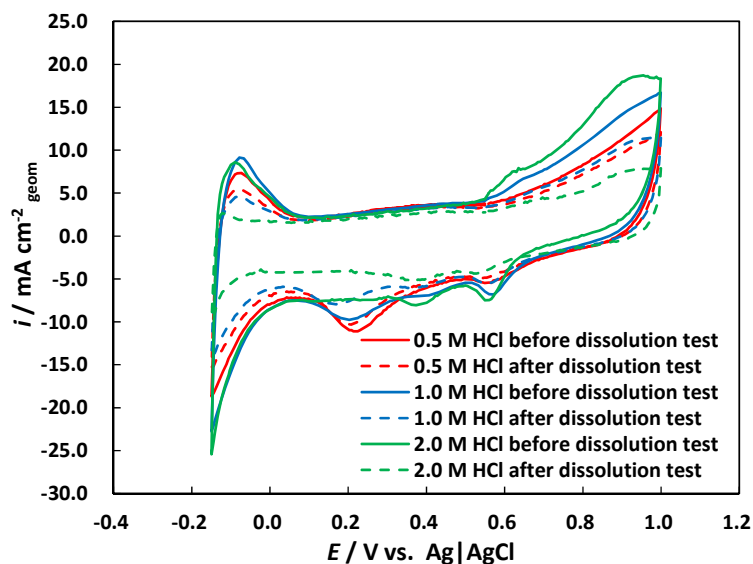


図 4.1.16. Cyclic voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst on GC in 0.5 M (red line), 1.0 M (green line) and 2.0 M HCl (blue line) under N_2 at RT. Scan rate is 100 mV/s . Solid line is before dissolution test. And dotted line is after dissolution test with sawtooth wave (cathode scan : 100 mVs^{-1} , anode scan : step) 1 min.

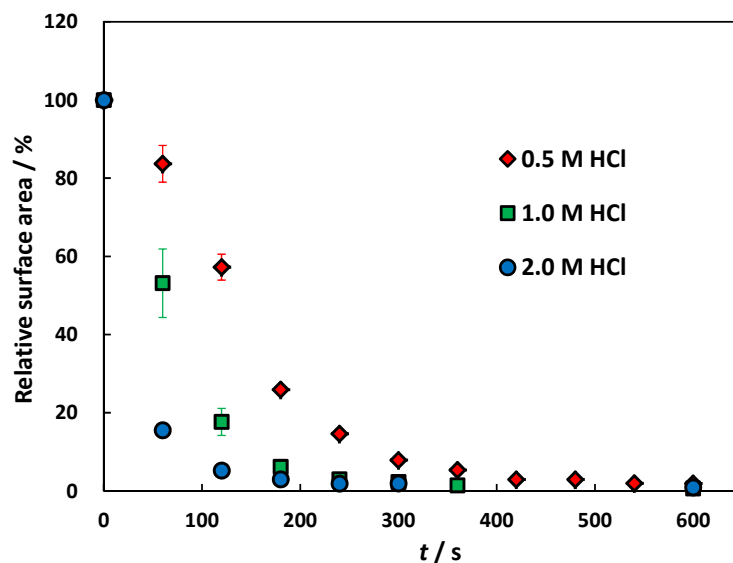


図 4.1.17. Time dependence of Pt dissolution with sawtooth wave (cathode scan: 100 mVs^{-1} , anode scan : step) at RT in 0.5 M (◆), 1.0 M (■) and 2.0 M (●) HCl.

続いて、図 4.1.17 にそれぞれ 0.5 M, 1 M, 2 M の HCl 中での電気化学的 Pt 溶解試験による相対表面積の経時変化を示す。希塩酸の濃度が高いほど、Pt の溶解速度は速くなることが示され、塩酸濃度に比例して Pt 溶解速度が上昇することが明らかとなった。さらに、希塩酸の各濃度における Pt の回収率は、それぞれ平均 95 % (0.5 M), 94 % (1 M), 96 % (2 M) となり、電気化学的手法を用いた Pt 回収法では、最大で 95 % 前後の Pt を回収可能であると考えられる。回収率が 100 % に達しなかった原因については、溶出した Pt イオンが Nafion に捕捉されてしまった可能性がある。さらには、図 4.1.18 に示す Pt/C 担持カーボンペーパー

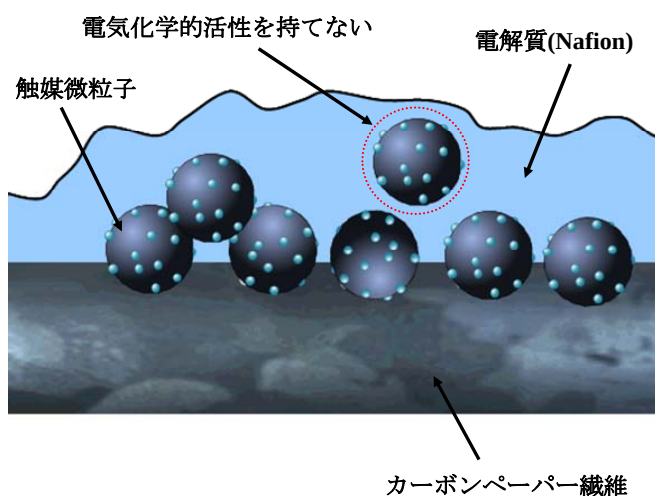


図 4.1.18. Scheme of solid/liquid interface in CP/catalyst assembly.

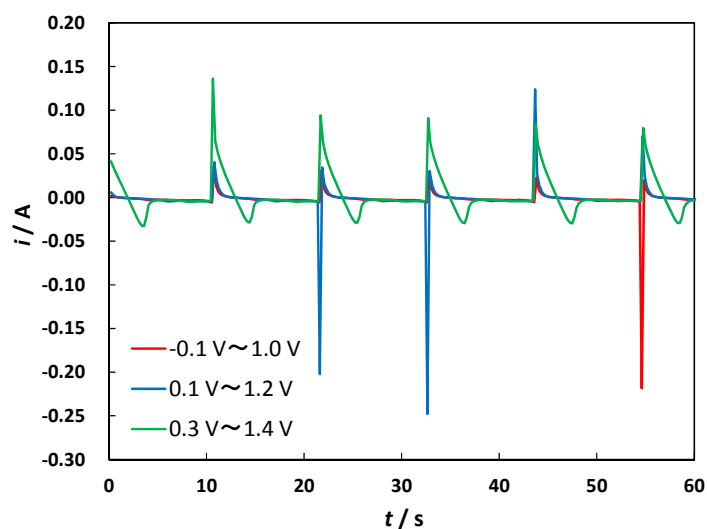


Fig. 4.1.19. Time dependence of current generated by sawtooth wave (cathode scan : 100 mVs^{-1} , anode scan : step).

一のモデル図のように触媒が電極から遊離して、電気化学的活性を失ったために溶解できなかった箇所があることが考えられる。

4.1.3.4 Pt 溶出速度の電位走査範囲依存性

印加電位波形に、のこぎり波(100 mVs^{-1})を用い、走引範囲を $1.0 \text{ V} \sim -0.1 \text{ V}$, $1.2 \text{ V} \sim 0.1 \text{ V}$, $1.4 \text{ V} \sim 0.3 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl sat. KCl}$)として、Pt 溶出試験を行った際の時間-電流曲線のグラフを図 4.1.19 に示す。走引範囲が高電位側にシフトする

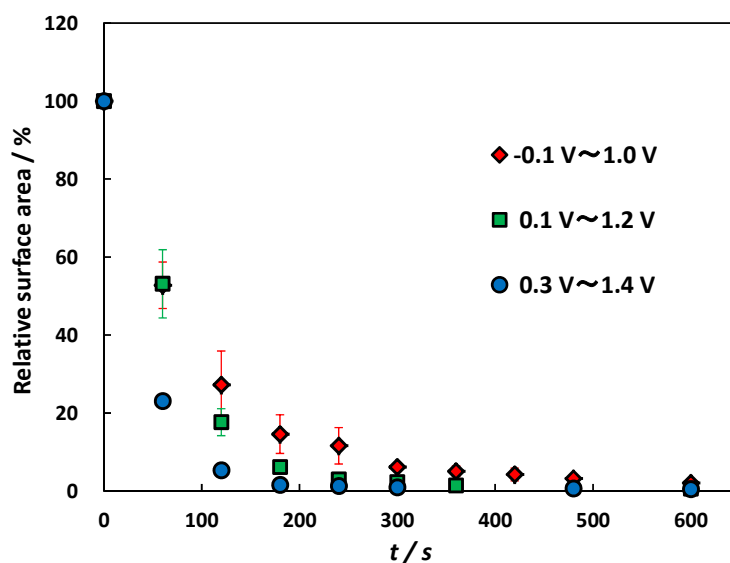


Fig. 4.1.20. Time dependence of Pt dissolution in 1M HCl with sawtooth wave at RT. Scan range is $-0.1 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ (◆), $0.1 \text{ V} \sim 1.2 \text{ V}$ (■) and $0.3 \text{ V} \sim 1.4 \text{ V}$ (●).

ことで電流値が増加し、特に上限電位が 1.4 V までシフトした際に高い酸化電流値が観測され、その後電流が振動していることが観測された。

Pt 相対表面積変化を図 4.1.20 に示す。これらの結果より、走引速度 100mVs^{-1}

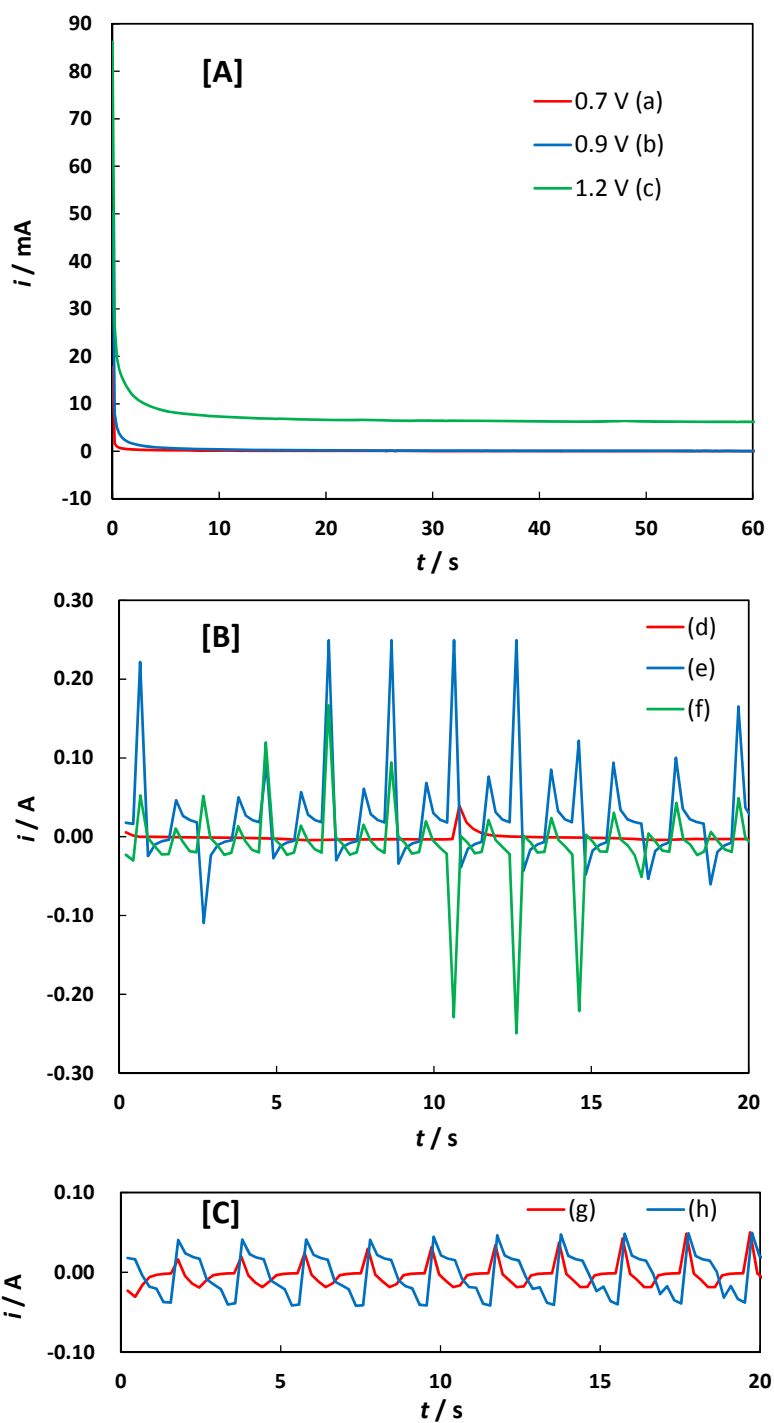


図 4.1.20. Time dependence of current generated by various potential wave of (a)~(f).

の、のこぎり波において、走引範囲を高電位側にシフトすることで、Pt の溶解速度が増加することが明らかとなった。

4.1.3.5 Pt 溶出速度の掃引波形依存性

図 3.1.7 に示す(a)～(h)の電位波形を用いて、Pt の溶解試験を行った際の時間-電流曲線のグラフを図 4.1.20 に示す。図 4.1.20 [A] を見ると、印加した電位が高いほど、大きなスパイク電流が観測された。さらに、電位波形(a), (b)を用いた際には、徐々に電流値が下がっていき、数秒間電位を印可し続けると電流は流れなくなるが、電位波形(c) を用いた際には、連続的な酸化電流が流れている。これは酸素発生による電流であると考えられる。さらに、図 4.1.20 [B], [C] を見ると、電位波形(e), (h)を用いた Pt 溶出試験では電位波形(f), (g)と比べると、周期的に多くの酸化電流が観測された。

続いて、1 M 塩酸中で図 3.1.7 に示した一定電位 (0.7 V (a), 0.9 V (b), 1.2 V (c) vs. Ag|AgCl), のこぎり波(e)および矩形波(d)を用いた電気化学的 Pt 溶出試験による Pt 相対表面積の経時変化を図 4.1.21 示す。これより、一定電位を与え続けるよりも、一定間隔で低電位に電位走査することで、Pt を速く溶解できること

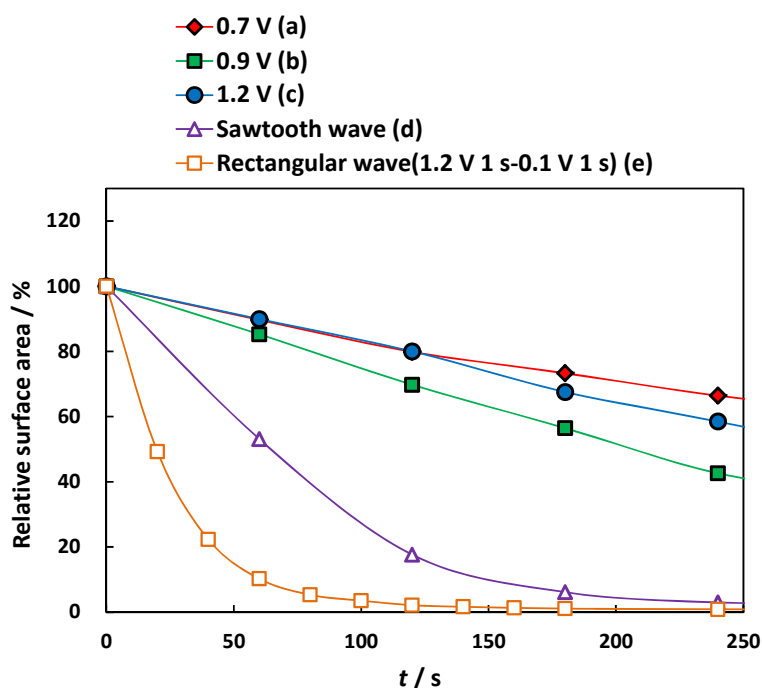


図 4.1.21. Time dependence of Pt dissolution with fixed electrical potential(0.7 V (◆), 0.9 V (■), 1.2 V (●)), sawtooth wave (d) (△) and rectangular waveform (e) (□) in 1 M HCl at RT.

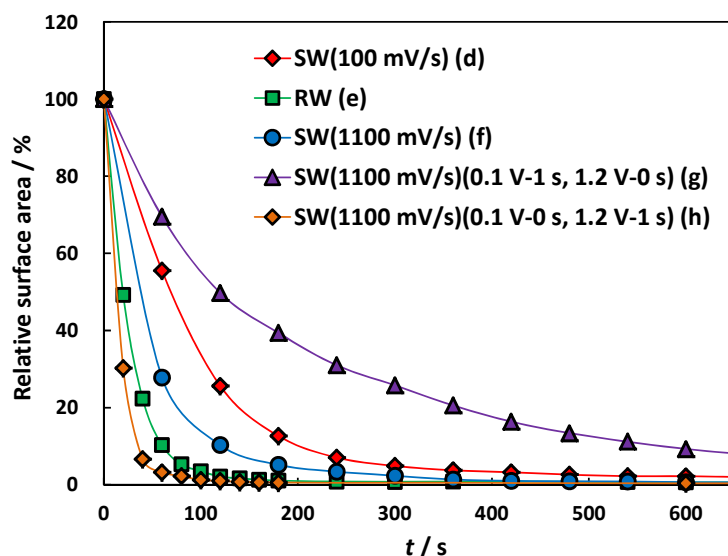


図 4.1.22. Time dependence of Pt dissolution with sawtooth waves (d) (◆), (f) (●), (g) (▲), (h) (◇) and rectangular waveform (e) (■) in 1 M HCl at RT.

が明らかとなった。これは 0.8 V(vs. RHE)以上で Pt の溶解反応と競争的に生成する Pt の酸化被膜が低電位に戻すことで除去されるためだと考えられる。

図 4.1.22 には、図 3.1.7 に示した(e)~(h)の電位振動を伴う電位波形による Pt 溶出試験の実験結果を示す。図 3.1.7 に示した波形の中で、最も早く Pt を溶解することができた電位波形が、波形(h)の、のこぎり波という結果となった。電位波形(h)を Pt 溶出試験に用いると、1 分間の印加で表面積比 97 %の Pt を溶解することができ、実験した波形の中で最も溶解速度が速く、続いて波形(e), (f), (d), (g)の順で Pt 溶解速度が速かった。さらに、20 分間のこぎり波(h)を掃引した後の Pt の溶解量を ICP-AES 測定により求めた結果、97 %の Pt を回収できたことが明らかとなった。

表 4.1.4 Lifetime analysis of Pt dissolution by eq. 4.1.11 using non-linear least square method.

Potential waveform	τ / s	R^2
0.7V (a)	1006	0.9500
0.9V (b)	337	0.9895
1.2V (c)	385	0.9988
Sawtooth wave (d)	86	0.9973
Rectangular wave (e)	31	0.9884
Sawtooth wave (f)	53	0.9946
Sawtooth wave (g)	263	0.9897
Sawtooth wave (h)	20	0.9495

Pt の実表面積の減少速度が表面積に対して一次であると仮定すると、表面積の経時変化は(4.1.11)式で表される。

$$S = S_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.1.11)$$

ここで $S(\text{cm}^2)$ は時間 $t(\text{s})$ における Pt の表面積、 $S_0(\text{cm}^2)$ は白金の初期表面積、 $\tau(\text{s})$ は白金の寿命である。この式を用いて、非線形最小二乗法により、各電位波形の τ 値を算出した(表 4.1.4)。

これにより、0.7 V から 0.9 V に電位を上げることで Pt 溶解速度は上昇したが、さらに 1.2 V まで上げると今度は溶解速度が減少した。これについても、白金の酸化皮膜の生成がより高電位になることで促進されることによるとためだと考えられる。また一定電位を Pt 溶出試験に用いた時と比べ、電位波形(h) を用いることで 15 倍以上の溶解速度を得ることができた。

4.1.3.6 王水による Pt 溶出試験後の残 Pt 量測定

図 4.1.23 に、常温の王水に 46 時間浸した後の Pt/C 担持 CP の CV 測定結果を示す。また、同触媒に図 3.1.7 の矩形波(e)を 3 分間印加し、Pt 溶出試験を行った後の結果もあわせて示す。これより、常温で 46 時間王水にて触媒 Pt を溶解させた CP に、電気的活性を持つ Pt の溶け残りを確認することができた。また矩形波の印加により、この溶け残りの Pt を溶出させることができた。

王水により溶出した Pt 量は ICP の測定結果より 82 %と求められ、さらに矩形波を印加したことにより、溶け残りの Pt の内 14 %の Pt が回収されたことが明ら

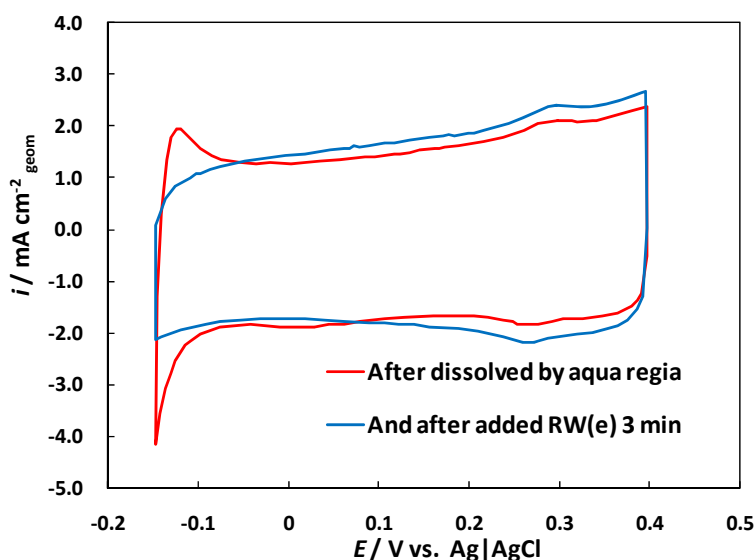


図 4.1.23. Cyclic voltammograms of CP-supported Pt/C catalyst on GC in 1M HCl at RT. The catalyst was dissolved by aqua regia at RT for 46h.

かとなった。残りの4%のPtについては、先に述べたように溶出したPtイオンがNafionに捕捉されていたり、電気化学的活性を失ったために溶解できなかった箇所があることが考えられる。

これらの結果より、王水を用いた化学的手法を用いたPt回収法より、電位走引による負荷を与える電気化学的手法の方が高いPt溶解能を有することが明らかとなった。

4.1.3.7 Pt 溶出液の紫外可視吸収スペクトル測定

図 4.1.24 に電気化学的手法により、Pt/C 触媒担持 CP から溶出させた Pt 溶出液の UV 測定の結果ならびに Pt 濃度を約 10 ppm に調製した $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 水溶液、 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 水溶液、白金標準液の3種類の UV 測定の結果を示す。電気化学的手法による Pt 溶出液、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 水溶液、白金標準液で 260nm 付近に吸収ピークが観測された。電気化学的手法、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 水溶液、白金標準液の吸収スペクトルの 260nm 付近のピークは $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ のものであると考えられる。

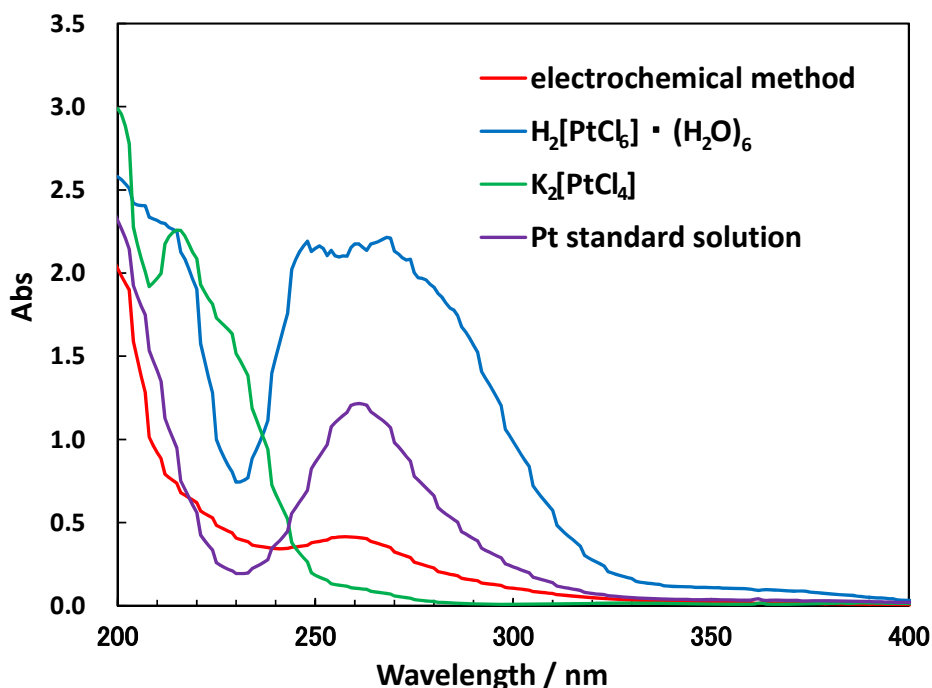


図 4.1.24. UV spectra of Pt leaching solution with electrochemical method(—), 10 ppm $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (—), $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (—) and Pt standard solution (—).

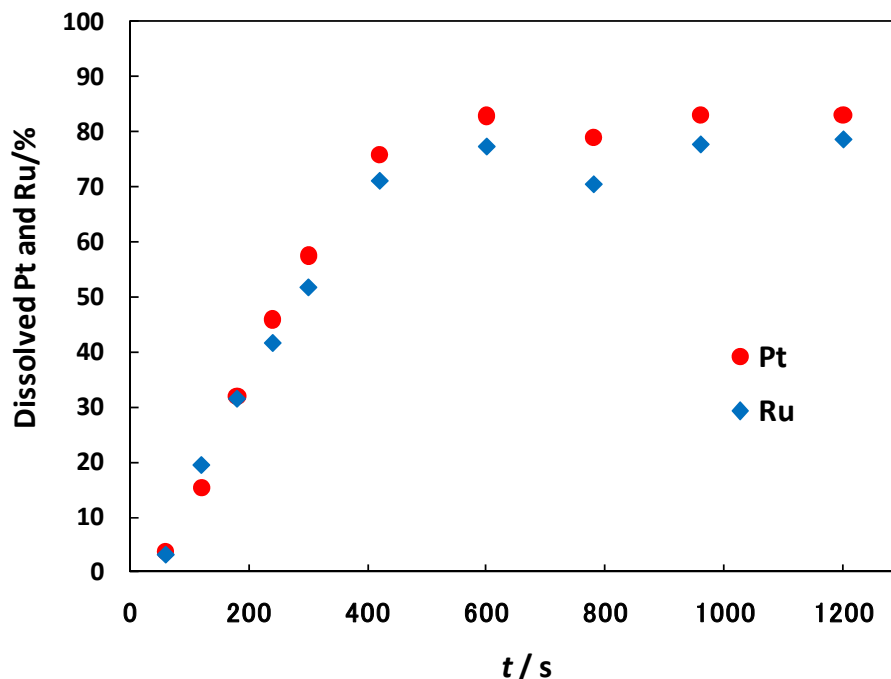


図 4.1.25. Time dependence of Pt(●) and Ru(◆) dissolution with SW(e) at RT.

4.1.3.8 電気化学的手法による PtRu 溶出試験

電気化学的 PtRu 溶出試験を行った際の Pt, Ru の溶解量の経時変化を図 4.1.25 に示す。これより、ほぼ Pt と等しい溶解速度で、PtRu 触媒を電気化学的手法に溶解可能であることが明らかとなった。最終的な Pt の溶解量が 83%, Ru の溶解量が 79% となり、溶出試験を始めて 10 分以降からそれぞれの溶解量はほぼ一定となった。また、最終的な Pt および Ru の溶解量が 80% 前後となり、Pt/C 触媒 (0.3 mg/cm^2) に対する電気化学的 Pt 溶出試験の溶解量と比べると 15% 前後低い値となってしまったのは、今回使用した PtRu/C 触媒の担持量が 2.9 mg/cm^2 と多いために、触媒層が厚くなり、溶解した触媒が Nafion 内に留まってしまったことが考えられる。さらに、担持触媒量が多いため、触媒が剥がれやすくなっていたので、PtRu 溶出試験に使用した PtRu/C 触媒担持 CP の実質担持触媒量が減少し、測定結果に影響を与えたのではないかと考えられる。

4.1.4 LCIA による各 Pt 回収法の環境影響評価

表 4.1.5 に過酸化水素の製造、および電気化学的手法を用いて Pt を溶解する際に必要な電力エネルギーを無視した際の、Pt1g の回収に掛かる環境影響評価のダイアグラムを示す。電気化学的手法では(3.1.9)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、(3.1.11)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、評価を行ったものである。

表 4.1.5. Comparison of environmental burden of Pt dissolution method without electrical energy.

影響領域	特性化モデル	電気化学的手法	王水	塩酸-過酸化水素
地球温暖化	IPCC-100年指数(2001) / 10^{-3}	1.05	1.61	4.74
人間毒性(発癌性)	HTP_cancer / 10^{-7}	5.65	7.68	15.3
人間毒性(慢性疾患)	HTP_chronic disease / 10^{-9}	0.842	1.15	2.28
水生生態毒性	AETP / 10^{-6}	1.46	1.99	3.96
陸生生態毒性	TETP / 10^{-5}	3.32	4.52	8.99
酸性化	DAP / 10^{-6}	1.19	1.79	21.2
富栄養化	EPMC / 10^{-8}	0.974	1.40	8.72
光化学オキシダント	OECP / 10^{-8}	3.62	4.96	22.2
廃棄物	$m^3 / 10^{-8}$	0.000862	0.00117	150
資源消費	1/R(Sb基準) / 10^{-7}	0.100	0.155	145
化石エネルギー資源消費	MJ / 10^{-2}	1.35	2.44	7.75

電力エネルギーを考慮しない算出結果では、塩酸-過酸化水素混合溶液が最も環境負荷が大きく、続いて王水が大きく、電気化学的手法が一番環境負荷が小さい結果となった。

さらに、電気化学的手法による Pt 溶解において (3.1.8), (3.1.9) 式の反応が 1 対 1 の割合で進行すると仮定し、塩酸-過酸化水素混合溶液を用いた Pt 溶出法では (3.1.10), (3.1.11) 式の反応が 1 対 1 の割合で進行すると仮定した際に、王水の環境負荷指数を 1 としたときの相対的な環境負荷値を図 4.1.26 に示す。このグラフ中で電気化学的手法、塩酸-過酸化水素混合溶液の相対的環境負荷値に示した正方向のエラーバーは、それぞれ(4.1.9), (4.1.10)式の反応のみで Pt が溶解すると仮定したとき

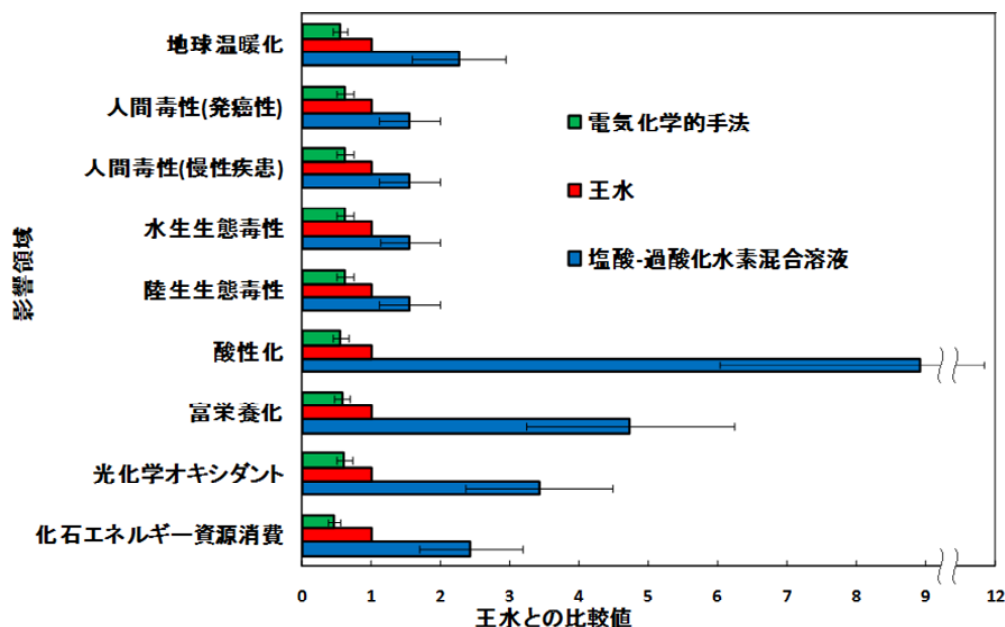


図 4.1.26. Relative comparison of environmental burden of Pt dissolution method without electrical energy.

表 4.1.6. Comparison of environmental burden of Pt dissolution method.

影響領域	特性化モデル	電気化学的手法	王水	塩酸-過酸化水素
地球温暖化	IPCC-100年指数(2001) / 10^{-3}	4.17	1.61	8.28
人間毒性(発癌性)	HTP_cancer / 10^{-7}	32.76	7.68	46.0
人間毒性(慢性疾患)	HTP_chronic disease / 10^{-9}	4.88	1.15	6.86
水生生態毒性	AETP / 10^{-6}	8.5	1.99	11.93
陸生生態毒性	TETP / 10^{-5}	19.27	4.52	27.06
酸性化	DAP / 10^{-6}	2.95	1.79	23.15
富栄養化	EPMC / 10^{-8}	2.8	1.40	10.79
光化学オキシダント	OECE / 10^{-8}	11.69	4.96	31.38
廃棄物	m^3 / 10^{-11}	5.0	1.17	150473.00
資源消費	1/R(Sb基準) / 10^{-8}	4.976	1.55	1453.19
化石エネルギー資源消費	MJ / 10^{-2}	5.42	2.44	12.36

の環境負荷値で、負方向のエラーバーは、(4.1.9)、(4.1.6)式の反応で Pt が溶解すると仮定した際の王水との相対的環境負荷値を示している。

また、表 4.1.6 には電力エネルギーを考慮した場合の算出結果を示す。電力エネルギーを Pt 溶解プロセスで用いることで、地球温暖化係数、人間、生態毒性等に大きな負荷を与えることが明らかとなった。表 4.1.5 の算出結果より、電気エネルギーを考慮することで、電気化学的手法の環境負荷が王水より大きくなった。化学量論的使用効率の面を考慮すると、王水および塩酸-過酸化水素混合溶液の環境負荷はこの算出結果より大きくなると考えられる。また、電気化学的手法においては、電位幅を最適化するなど 50%程度電力使用量を削減可能であると考えられる。

4.1.5 貴金属触媒溶解溶液から直接燃料電池用触媒の再生

再生した触媒の XRD 測定結果を図. 4.1.27 に示す。25° のピークは、カーボンナノチューブ由来のピークである。若干の不純物が残ってしまったが、白金の fcc 構造のピークが見られるとともに、それぞれのピークがブロードであるため、ナノサ

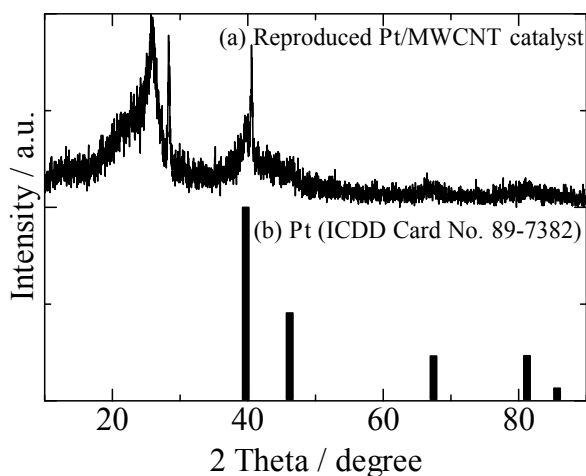


図 4.1.27 XRD patterns of (a) reproduced Pt/MWCNT catalyst and (b) Pt (ICDD Card No. 89-7382).

イズの粒子が担持されたことが明らかとなった。これより、白金触媒担持カーボンペーパーより白金を溶解した溶液から直接触媒が再生できることが明らかとなった。触媒の粒子径は、ピークの幅から以下の Scherrer 式を用いて算出することができる。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.1.10)$$

ここで、 t (Å)は粒子径、 λ (Å)は X 線の銅の平均波長(1.54184 Å)、 θ_B は Bragg 角、 B (rad)は半波長であり、下記の(2)式により算出される。

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) \quad (4.1.11)$$

これより、粒子径は 1.9nm と算出され、市販の触媒と同等の粒子径をもつ触媒が作製できることが明らかとなった。

4.1.6 燃焼法による貴金属触媒リサイクルの問題点

4.1.6.1 燃焼ガスの発生時における酸性度分析

燃焼したガスをイオン交換水および 0.05M NaOH で回収した結果、イオン交換水の pH は 1.46 となり、強酸性を示した。二酸化炭素などの弱酸性の気体成分はほぼ追い出されて、次のチャンバーの 0.05M NaOH に吸収されたと結論付けられる。強酸成分は Nafion 1g あたり約 1.6×10^{-2} mol であり、これは Nafion に元から存在するスルホン酸基の量の約 26 倍の強酸成分が発生している。このことから Nafion を燃焼させると環境負荷の大きいガスが大量に発生することが示された。また、約 5.9×10^{-3} mol の弱酸成分が発生した。こちらは二酸化炭素に由来すると考えている。

4.1.6.2 燃焼ガスの成分分析

燃焼ガスを陰イオンクロマトグラフィーによって分析したところ、陰イオン成分の大部分がフッ化物イオンと、硫酸イオンであることが明らかとなった。Nafion 膜のフッ素原子は燃焼によって大部分がフッ化物イオンとして気化することが示された。フッ化物イオンは毒物として知られ、皮膚に接触しただけで容易に体内に浸透し、骨を侵すという特性を持っている。また、フッ化物イオンは、ガラス、石英といった酸化ケイ素や、金属酸化物を腐食するため、貴金属の燃焼法によるリサイクルの場合、燃焼炉の素材の選択に注意する必要があることが示された。

4.2 固体高分子形燃料電池を廃棄にともなう環境影響評価(庄司良担当)

4.2.1 pH の変化に伴う NiCoFe/C 燃料電極触媒の溶出量の変化

合成した NiCoFe/C 燃料電池電極触媒を XRD で測定し、Scherrer 式より粒子径を算出したところ 28.6 nm であった。

この NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の pH 変化による Ni, Co の溶出量の変化を図 4.2.1 に示す。この結果から pH5.0 で溶出した時, Ni, Co の溶出量が最も多く, Ni に関しては pH9.0 が pH7.0 よりも溶出量が多いという結果になっていることが分かる。pH9.0 の方が pH7.0 よりも溶出量が多い原因としては, pH9.0 で溶出試験した NiCoFe/C 燃料電極触媒への Ni の担持率は 15%であり, pH5.0, 7.0 では 1%程度であったため, pH9.0 は pH5.0, 7.0 と比較する Ni の担持量が多いことから溶出量が pH9.0 の方が多くなったと考えられる。しかし, 担持量に対する溶出量の割合は pH が高いほど減少するという結果になった。このことから, 初期の担持量に関わらず pH が上昇すると溶出する割合は減少するということが分かる。pH が増加すると溶出率が減少する理由としては pH が低いほど水素イオン(H^+)は多く(1)式の反応が促進するため, Ni や Co の溶出量が増加したと考えられる。実際に酸化ニッケル(NiO)の物性は水には不溶であり, 溶解度積は $K_{sp}=10^{-16} (M^2)$ である。しかし, 酸化ニッケルは塩酸に可溶, 硝酸・硫酸では温めると徐々に溶ける。また, 酸化コバルト(CoO)の物性は無機酸には冷時に可溶である²⁶⁾。Ni, Co の酸化物は pH が低い場合では可溶だが, 中性条件下では不溶であることが分かる。このことより, 実際に Ni や Co

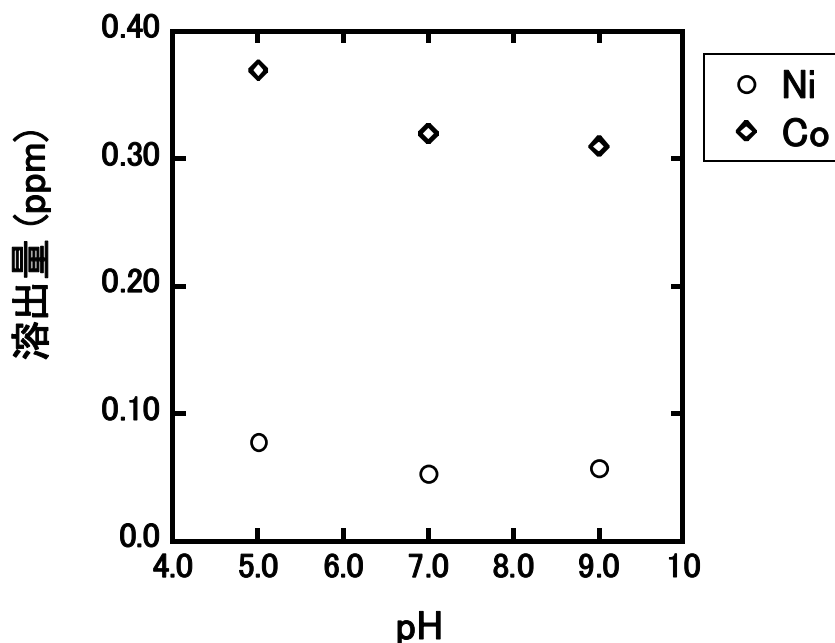


図 4.2.1 燃料電池の電極触媒からの pH 変化による Ni, Co の溶出量の変化

の酸化物は溶出しないが、溶出試験は 50 年間の溶出量を予測する試験方法といわれ²⁷⁾、大量の純水と接触することで Ni, Co が徐々に溶出したと考えられる²⁸⁻²⁹⁾。



[M は Ni, Co, MO は NiO, CoO を示す。]

また、水溶液中に安定して溶存できる Ni, Co の割合をスペシエーション解析ソフト MINEQL+(ENVIRONMENTAL RESEARCH SOFTWARE)を用いて計算した。MINEQL+で計算した結果、pH が上昇すると水溶液中に安定して溶存する Ni, Co の割合が減少することが分かった。このことから pH が上昇すると安定して溶存する割合が減少するので、溶出する Ni, Co の割合が減少したと考えられる。加えて高速液体クロマトグラフィーにて溶出液中のメラミンとホルムアルデヒドを定量した結果、メラミンは 6.0 ± 0.4 ppm, ホルムアルデヒドは 3.8 ± 0.1 ppm 検出された。メラミン樹脂は塩酸や硫酸、硝酸などの酸に弱く、pH が低い程メラミン樹脂からメラミンやホルムアルデヒドが溶出すると考えられる³⁰⁻³²⁾。メラミンの pH 変化によるオクタノール/水分配係数の変化を物性計算ウェブサイト SPARC(SPARC Performs Automated Reasoning in Chemistry, <http://sparc.chem.uga.edu/sparc/>)を用いて計算したところ、メラミンは pH が上昇するに従いオクタノール/水分配係数が上昇することから、pH が上昇すると溶解しづらくなることが確認された。SPARC の結果より pH が減少するとメラミンは溶けやすくなることが確認され、ホルムアルデヒドは元々水溶性が大きいので pH が減少するほどメラミン樹脂からメラミンとホルムアルデヒドが多く溶出すると考えられる。それに伴ってメラミン樹脂に担持されている重金属も溶出していくとも考えられる。実際の最終処分場では有機酸の影響などにより pH が 4.0 程度まで低下することがあるので²⁰⁾、重金属や有機物の溶出量が中性条件下よりも多くなることも考えられる。

4.2.2 淡水性藻類を用いた Ni、Co 単体毒性及び NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の溶出液の毒性試験の結果

pH 変化に伴う Ni、Co の藻類への生長阻害率の変化を図 4.2.2、図 4.2.3 に示す。図 4.2.2 の結果より 1.0×10^{-7} から 1.0×10^{-3} (M) の p 値を算出したところ pH6.2 と pH7.9 の $p=0.0088$ を除いて $p>0.05$ であるため、有意差がないということが分かる。pH6.2 と 7.9 では有意差が見られるが、Logistic 回帰曲線を用いて回帰したところ、pH6.2、7.0、7.9 では曲線に差が見られないことから、Ni は pH 変化により毒性に変化が見られないことが考えられる。また、図 4.2.3 の結果より 1.0×10^{-7} から 1.0×10^{-3} (M) の pH6.2 と pH7.0 の有意差 p 値と pH7.0 と pH7.9 の有意差 p 値を算出したところ pH7.0 と pH7.9 では 1.0×10^{-3} から 1.0×10^{-7} (M) で有意な差が見られなかった。pH6.2 と pH7.9 では 1.0×10^{-5} と 1.0×10^{-4} (M) の時 $p<0.05$ と算出されたため有意な差があるといえる。p 値の算出結果より pH 変化に伴う Co の藻類への毒性は pH6.2 では毒性の軽減が見られ、pH7.0 と 7.9 では毒性の違いが見られない結果となった。

毒性が変化する要因に AAP 培地中の成分による影響が考えられるが、AAP 培地

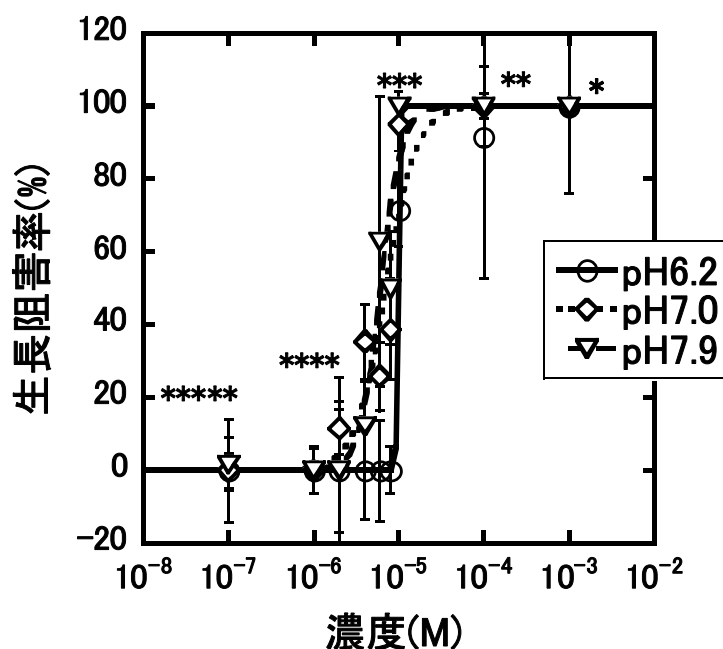


図 4.2.2 Ni 単体の藻類への pH6.2, 7.0, 7.9 における濃度変化に伴う生長阻害率の変化

: *pH6.2-7.0, pH7.0-7.9, pH6.2-7.9 $p=0.79, 0.053, 0.94$

**pH6.2-7.0, pH7.0-7.9, pH6.2-7.9 $p=0.27, 0.95, 0.27$

*** pH6.2-7.0, pH7.0-7.9, pH6.2-7.9 $p=0.054, 0.1, 0.0088$

**** pH6.2-7.0, pH7.0-7.9, pH6.2-7.9 $p=0.079, 0.42, 0.42$

*****pH6.2-7.0, pH7.0-7.9, pH6.2-7.9 $p=0.36, 0.42, 0.42$

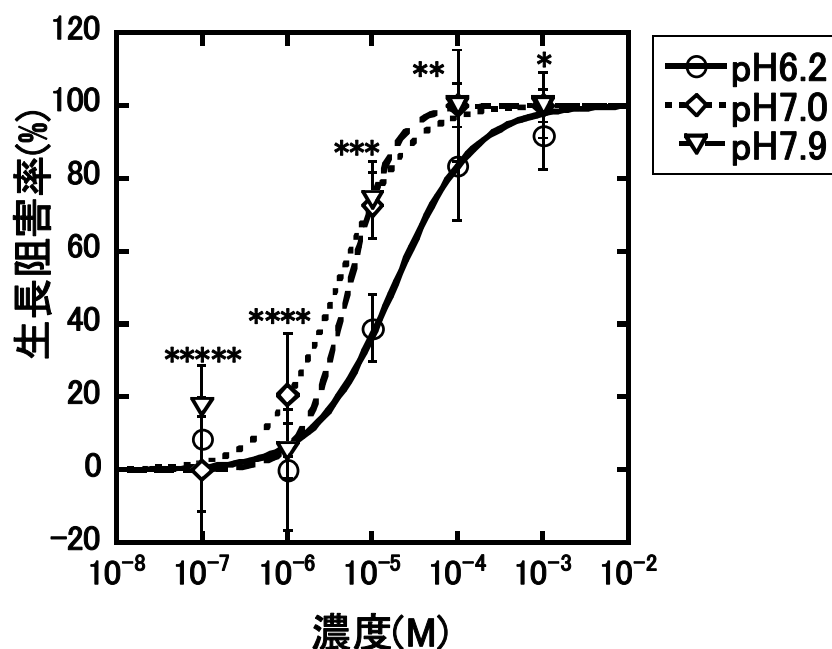


図 4.2.3 Co 単体の藻類への pH6.2, 7.0, 9.0 における濃度変化に伴う生長阻害率の変化

: *pH6.2-7.0, pH7.0-7.9 $p=0.29, 0.39$
 **pH6.2-7.0, pH7.0-7.9 $p=0.021, 0.42$
 ***pH6.2-7.0, pH7.0-7.9 $p=0.86, 0.012$
 ****pH6.2-7.9 $p=0.21$
 *****pH6.2-7.0 $p=0.51$

$8.06 \times 10^{-7}(\text{M})$ と毒性試験を行った濃度と比較すると低濃度であるため EDTA の影響はないものとして考えられる。

このように藻類への毒性が pH 変化によって Ni と Co で毒性の発現が異なる原因としては、FIAM と BLM の概念より pH 変化による重金属の自由イオン濃度の変化と他の陽イオンである水素イオン(H^+)との競争的吸収による毒性の変化が考えられる。pH 変化による Ni, Co の AAP 培地中での自由イオン濃度を計算するためスペシエーション解析ソフト WHAMVI(NATURAL ENVIRONMENT RESEARCH COUNCIL)を用いて AAP 培地中での Ni, Co の自由イオン濃度の変化を計算した。自由イオン濃度を計算した理由としては FIAM より生物に毒性を発現する金属形態は自由イオンであるとされているためである³³⁾。WHAMVIの計算結果より $1.0 \times 10^{-3}(\text{M})$ の時の pH6.2, 7.0, 7.9 の Ni の自由イオン濃度は 9.88×10^{-4} , 9.82×10^{-4} , $8.74 \times 10^{-4}(\text{M})$ と算出され, Co の自由イオン濃度は 9.87×10^{-4} , 9.82×10^{-4} , $9.12 \times 10^{-4}(\text{M})$ と算出され

た。WHAMVIの計算結果より pH 変化による重金属の自由イオン濃度の変化は大きくないため、pH 変化による自由イオンの濃度変化による毒性の変化ではなく、 H^+ との競争的吸収による毒性の変化が考えられる。

H^+ との競争的吸収による毒性の変化を考えると、Co に関しては pH6.2 では H^+ との競争的吸収によりリガンドとの結合が阻害され、毒性が軽減したと考えられ、pH7.0 と pH7.9 では H^+ の濃度が低く競争的吸収の影響が小さいため、pH7.0 と pH7.9 の毒性に差が見られなかったと考えられる。実際に pH6.2, 7.0, 7.9 の 1.0×10^{-3} (M)の時の Co のリガンド占有率は、 2.64×10^{-1} , 5.27×10^{-1} , 6.46×10^{-1} (-)と算出された。リガンド占有率の算出結果より、pH6.2 のリガンド占有率は pH7.0, 7.9 と比較して低いことが分かる。リガンド占有率が低いことから Co が H^+ に阻害されリガンドと結合できず、毒性が低いことを表している。また、pH7.0 と 7.9 ではリガンド占有率は変わらないことから毒性の変化が見られなかったと考えられる。Ni に関しては pH 変化に伴う自由イオンの濃度の減少が見られず、 H^+ との競争的吸収が起こらないため pH6.2, 7.0, 7.9 で毒性に差が見られないと考えられる。実際に pH6.2, 7.0, 7.9 の 1.0×10^{-3} (M)の Ni のリガンド占有率は、 6.45×10^{-2} , 1.07×10^{-1} , 1.09×10^{-1} (-)と算出された。pH6.2 ではリガンド占有率は減少しているが毒性に変化が見られないことが分かる。Ni は植物であるオオムギ(*H. vulgare*)に対しても pH 変化による毒性の変化が見られないという報告がある³⁴⁾。この報告から Ni は淡水性藻類に対しても pH 変化による毒性の変化が見られないと考えられる。

以上のことより Co の pH 変化による藻類への毒性の変化は H^+ との競争的吸収により毒性が変化することが考えられる。Ni は pH 変化による自由イオン濃度の変化が見られず、 H^+ との競争的吸収も起こらないため淡水性藻類に対して pH 変化による毒性の変化が見られないことが考えられる。

次に NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の溶出時の pH が 5.0, 7.0, 9.0 それぞれの溶出液の毒性試験を行った結果を表 4.2.1 に示す。pH5.0 で溶出させた溶出液では培地中の溶出液の含有率が 10 %以上で毒性の発現が有意に見られたが、pH7.0, 9.0 の時の溶出液では含有率を 100 %にしても有意な毒性は見られなかった。

pH5.0, 7.0, 9.0 の溶出量のモル濃度には大きな差は見られないが、pH7.0, 9.0 で

表 4.2.1 燃料電池電極触媒の各 pH で得られた溶出液の含有率変化に伴う淡水性藻類の生長阻害率の変化

溶出液の含有率	1.0% (%)	10 % (%)	100% (%)
pH 5.0	0	14.5	100
pH 7.0	0	0	0
pH 9.0	0	0	0

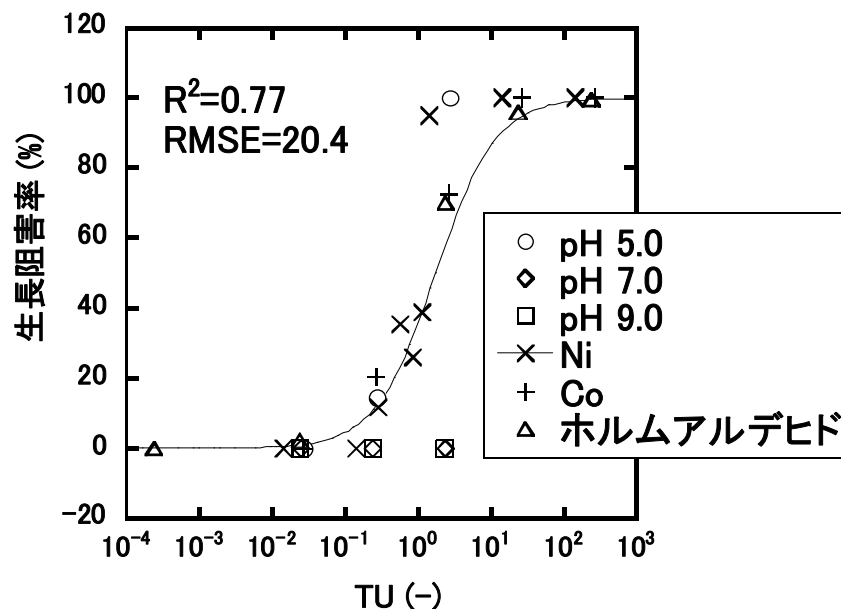


図 4.2.4 Ni, Co の濃度から求めた TU にてプロットした藻類の生長阻害率の変化 (曝露時の pH=7.0)

毒性が見られなかった原因として pH5.0 では重金属以外にカーボンナノ粒子に Ni, Co を担持させるため、重合したメラミン樹脂からホルムアルデヒドやメラミンが溶出したからであると考え。メラミンの EC_{50} は 940 ppm であり、ホルムアルデヒドの EC_{50} は 4.25 ppm であるからホルムアルデヒドは藻類に 50 %の生長阻害を与える濃度が溶出していることがわかる。

4.2.3 TU を用いた NiCoFe/C 燃料電池電極触媒の溶出液の毒性原因の推定

燃料電池電極触媒の溶出液の藻類を用いた毒性試験結果から TU(Toxicity Unit)値を求め、横軸に TU, 縦軸に生長阻害率をプロットしたものを図 4.2.4 に示す。図 4.2.4 の結果より Ni, Co の溶出液の毒性試験結果と単体の毒性試験結果を TU で整理することにより、Ni, Co, ホルムアルデヒド単体の毒性と同じ Logistic 回帰曲線上にプロットすることができる事が分かる。

以上より求めた TU の結果から NiCoFe/C 燃料電池電極触媒中の Ni と Co, メラミン, ホルムアルデヒドが毒性に与える寄与を算出した結果 Co が毒性に与える寄与が 20%であり, Ni は 2.2%, メラミンが 0.075%, ホルムアルデヒドが 11%と算出された。寄与率の算出結果より Co の方が Ni よりも寄与が大きい原因としては図 4.2.1 の結果からわかるように Co の方が Ni よりも溶出量が多いことからコバルト Co の

方がニッケル Ni よりも毒性に与える寄与が大きくなったといえる。また, Ni, Co, ホルムアルデヒドは EC_{50} と同等の濃度が溶出していたにもかかわらず寄与率が合計して 50%にも満たない結果から機器分析により測定した濃度でも, 実際に生物に曝露しなければ毒性を正しく評価することは困難であることがいえる。

毒性試験の結果より毒性を発現する物質間の相互作用を検討するために等効果線法を用いて $\Sigma C_i/G_i$ を求めた結果, 1.59 (-)と算出された。算出結果より $\Sigma C_i/G_i$ が 1 (-) 以上であることから毒性を発現する物質間の相互作用は拮抗であることがいえる。

BLM の理論より毒性物質同士が Biotic Ligand と結合するときの競争的相互作用が関係してくることが考えられる³⁵⁾。また, ホルムアルデヒドやメラミンを用いたデンドリマーで重金属を吸着する報告がある^{36,37)}。この報告よりホルムアルデヒドやメラミンが溶出液中の重金属を吸着することにより, 毒性が軽減すると考えられる。

以上の結果から燃料電池の電極触媒から得られた溶出液の毒性物質の寄与率と相互作用を検討した結果, 機器分析により測定した濃度で毒性を正しく評価することは毒性物質間の相互作用などにより困難であるため, 生物に曝露する毒性試験が必要であることがいえる。