

5. 結論

5.1 燃料電池のリサイクル法の確立

貴金属触媒の分布について測定したところ、膜電極接合体の作製法によっても貴金属の存在割合が異なることから、リサイクルの観点から市販する際には作製法を燃料電池に明示することが望まれる。塩酸-過酸化水素混合溶液、加熱塩酸を用いた Pt 溶出試験を行い、Pt 溶解速度を求めた結果、王水が最も Pt を速く溶解できたが、電気化学的手法を用いた Pt 溶解速度には及ばず、最大 Pt 溶解量も 80%前後に留まってしまうことが明らかとなった。さらに溶液を調製した直後から、多量の酸化剤ガスの発生が確認され、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。

電気化学的手法による Pt 溶出試験を行い、電位走査範囲依存性を調べた結果、電位走査範囲が-0.1~1.0V から、0.3~1.4V へシフトすることで Pt の溶解速度が上昇したことから、今回測定した条件の中で、上限電位が高いほど、Pt を効率よく溶解可能であることが示唆された。また、電位走査波形の Pt 溶解速度依存性について詳しく調べたところ、一定電位を長時間与え続けるよりも、のこぎり波、矩形波の様に電位を振動させることで、10 倍以上の速度で Pt を溶解できることが明らかとなった。これは、0.8V (vs RHE)付近で Pt 表面に生成する Pt 酸化皮膜が Pt の溶解を抑制するところを、電位を低電位側に絶えずシフトすることで、Pt 酸化皮膜が除去され、結果として、Pt 溶解速度が上昇したと考えられる。また、実験を行い最も早い Pt 溶解速度が得られた波形が、図 2.1.6 (h)に示すのこぎり波であった。

さらに LCIA を用いて各 Pt 回収方法を環境負荷の面で比較したところ、電気エネルギーを考慮すると電気化学的手法の環境負荷が大きくなった。電位幅を最適化するなどで電力使用量を低減させていくことが今後の課題である。

5.2 固体高分子形燃料電池を廃棄にともなう環境影響評価

本研究では廃燃料電池中に含まれる触媒重金属の溶出性と溶出液の毒性について検討した。

溶出性については現在、燃料電池の電極触媒として研究されている NiCoFe/C 燃料電池の電極触媒を合成し、pH を 5.0, 7.0, 9.0 と変化させて溶出試験を行った。結果として pH5.0, 7.0, 9.0 の順で溶出する割合が増加するという結果が得られた。メラミンとホルムアルデヒドは 6.0, 4.8 ppm 検出された。

また、Ni, Co の単体毒性試験では Ni は pH 変化による毒性の変化は見られなかったが、Co の pH6.2 では pH7.0, 7.9 と比較すると毒性が軽減されている結果となった。NiCoFe/C 燃料電池触媒の pH5.0, 7.0, 9.0 で溶出させたときに得られた溶出液の毒性は pH5.0 では毒性の発現が見られたが、pH7.0, 9.0 では毒性の発現が見られなかった。

溶出液の Ni, Co, メラミン, ホルムアルデヒドの毒性への寄与を計算した結果 2.2%,

20 %, 0.075 %, 11 %であった。また, Ni, Co, ホルムアルデヒドは EC50 と同等の溶出濃度にも関わらず, 寄与が 50%にも満たないことから, 機器分析による濃度の測定だけではなく, 生物に曝露する毒性試験も行う必要があることが示唆された。Ni, Co, メラミン, ホルムアルデヒドの相互作用を等効果線法により計算したところ $\Sigma Ci/Gi$ が 1.59 と 1(-)以上の値を示し, 毒性物質間の相互作用は拮抗であった。

以上のことより現在研究されている NiCoFe/C 燃料電池電極触媒は pH が減少すると重金属の溶出量が増加し, 有機物も溶出するので環境に悪影響を与えることが示唆された。また, 溶出試験による環境影響の評価だけでなく生物に曝露する毒性試験の必要性も示唆された。燃料電池の電極触媒からは毒性を発現する懸念があるため, 電極で使用されている重金属の再資源化を行う必要がある。

参考文献

- [1] James Larminie, 解説 燃料電池システム, (2004), オーム社.
- [2] S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, T. Fujita, *Materials Trans.*47 (2006) 129.
- [3] L. P. Wang, D. Sato, G. Dodbiba, J. Sadaki, T. Fujita and H. Hishita, *Resources Processing* 56 (2009) 165.
- [4] H. Shiroishi and T.Okada,*J. Comput. Chem.J.* 3 (2004) 71.
- [5] V. S. Bagotskii, “Fundamentals of Electrochemistry”, Plenum Pub Corp (1993), pp.289.
- [6] E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani,,*J. Power Sources* 106 (2002) 245-248.
- [7] S. H. Lim, E. J. Woo, H. Lee, C. H. Lee, *App. Catal. B* 85 (2008) 71.
- [8] D. G. Heijerck, K. A. C. De Schamphelaere, C. R. Janssen, *Comparative Biochemistry and physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 133 (2002) 207.
- [9] N. M. E. Deleebeeck, K. A. C. De Schamphelaere, D. G. Heijerick, B. T. A. Bossuyt, C. R. Janssen,*Ecotoxicology and Environmental safety*, 70 (2008) 67.
- [10] L. P. Gupta, H. Kawahata, M. Takeuchi, H. Ohta, Y. Ono, *Resource Geology* 56 (2006) 191.
- [11] R. C. Santoro, D. M. Di Toro, P. R. Paquin, H. E. Allen, J. S. Meter, *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (2001) 2397.
- [12] 田中信壽 : 環境安全な廃棄物埋立処分場の建設と管理, 技報堂出版, pp.123-157 (2000).
- [13] L. P. Gupta, H. Kawahata, M. Takeuchi, H. Ohta, Y. Ono, *Resource Geology*, 55 (2005) 357.
- [14] R. L. Hough, A. M. Tye, N. M. J. Crout, S. P. McGrath, H. Zhang, S. D. Young, *Plant and Soil* 270 (2005) 1.
- [15] D. M. Di Toro, H. E. Allen, H. L. Bergman, J. S. Meyer, P. R. Paquin, R. C. Santore, *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (2001) 2383.
- [16] V. I. Slaveykova, K. J. Wilkinson, *Environmental Chemistry* 2 (2005) 9.
- [17] N. Park, T. Shiraishi, K. Kmisugi, Y. Hara, K. Iizuki, T. Kado, S. Hayase, *Journal of Applied*

Electrochemistry 38 (2008) 371.

- [18] 上本道久, 阿部孝, 稲垣和三, 井上達也, 岡田章, 川田哲, 貴田晶子: ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, pp. 146-158 (2008)
- [19] H. E. Mash, Y. P. Chin, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 671.
- [20] J. B. Sprague, B. A. Ramsay, *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 22 (1965) 425.
- [21] C. N. Haas, K. Cidambi, S. Kersten, K. Wright, *Environmental Toxicology & Chemistry* 15 (1996) 1429.
- [22] 日本化学会編, 化学便覧基礎編改訂 5 版, 丸善出版 (2004) pp.538, pp.749.
- [23] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7444.
- [24] C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 520.
- [25] A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7444.
- [26] 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典, 東京化学同人, pp.909-930 (1978).
- [27] 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘: 溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, 第 5 巻, 第 7 号, pp. 383-393 (1996)
- [28] E. A. Abdel-Aal, M. M. Rashad, *Hydrometallurgy* (2004) 189.
- [29] M.A. Rabah, F.E. Farghaly, M.A. Abd-El Motaleb, *Waste Management*, 28 (2008) 1159.
- [30] 三輪一郎, 松永英夫: ユリアメラミン樹脂, 日刊工業新聞社, pp. 157, (1969).
- [31] 長野宏子, 馬路泰蔵, 河合聡, 栄養学雑誌, 46(5) (1988) 217.
- [32] 檜崎幸範, 平河博仙, 大津隆一, 深町和美, 食品衛生学雑誌, 30(1) (1988) 59.
- [33] X. S. Luo, L. Z. Li, D. M. Zhou, *Chemosphere*, 73 (2008) 1.
- [34] K. Lock, K. A. C. De Schamphelaere, S. Because, P. Criel, H. Van Eeckhout, C. R. Janssen, *Environmental Pollution*, 147 (2007) 626.
- [35] J. H. Yim, K. W. Kin, S. D. Kin, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 16.
- [36] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, *Chemical Engineering Journal*, in press.
- [37] A. Örnek, M. Özacar, A. Şengil, *Biochemical Engineering Journal*, 37 (2007) 192.