

## 循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題・研究番号＝固体高分子形燃料電池の廃棄およびリサイクルに関する基礎研究  
(K2143, K22064)

・国庫補助金精算所要額（円）＝5,875,000

・研究期間（西暦）＝2009～2010

・研究代表者名＝城石 英伸（東京工業高等専門学校）

・共同研究者名＝庄司 良（東京工業高等専門学校）、加藤 格（東京工業高等専門学校）、  
国松 昌幸（神奈川産業技術センター）

・研究目的＝（400字）これまでの燃料電池の研究開発は、小型化、耐久性の向上やコストの低減といった早期実用化を目指したものが中心であったが、これらは次第に達成されつつあり燃料電池の普及が始まろうとしている。このような状況の中、今後は燃料電池の環境適応性やリサイクルに目を向け、予め対策を検討しておくことが必要である。

そこで当該研究においては、今後大規模な普及が見込まれる固体高分子形燃料電池(ダイレクトメタノール型燃料電池を含む)のリサイクル及び廃棄における問題点を明らかにし、

- 1) 固体高分子形燃料電池のリサイクル法を確立する
- 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を評価することを目的とする。

・研究方法＝（800字）燃料電池のリサイクル法の確立については、膜電極接合体の作製方法の違いによる貴金属の分布の違いを重量法によって求めた。また、化学的手法として、王水、塩酸-過酸化水素混合溶液および希塩酸中での白金触媒担持カーボンペーパーからの白金の溶出速度を図1に示す実験装置を用いて測定した。これらの溶液の酸化力を測定するため Ag|AgCl 電極を参照電極として、電位の経時変化を測定した。希積酸を用いる電気化学的手法による白金の溶出試験では、図2に示す電気化学セルを用いて希積酸中で電位振動による Pt の溶解試験を行った。触媒を溶解するのに最適な条件を検討するために電解液の種類、濃度、電位範囲や電位波形(図3)を種々に変え、溶解試験を行った。また、白金以外の触媒として白金ルテニウム触媒についても、電気化学的に溶解できるか同様の方法で実験を行った。高分子電解質である Nafion を燃焼させたときの発生ガスの酸性度および成分を陰イオンクロマトグラフィにより分析した。溶出させた白金溶液から直接燃料電池触媒を選択析出-マイクロウェーブハイブリッド法によって再生させる試みを行った。

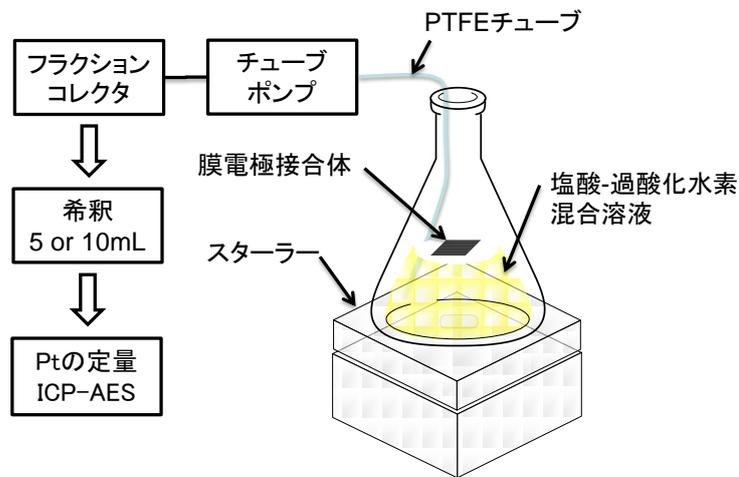


図 1 Experimental scheme of Pt collection from a membrane electrode assembly.

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については、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。

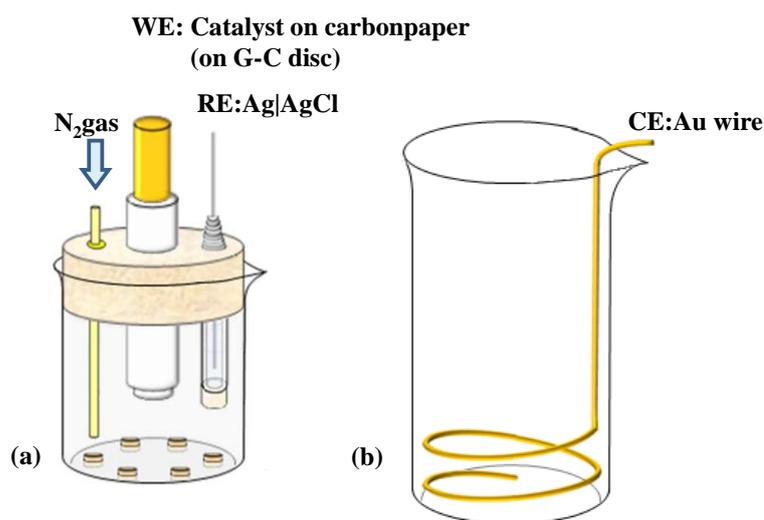


図 2 Scheme of a two-compartment electrochemical cell.

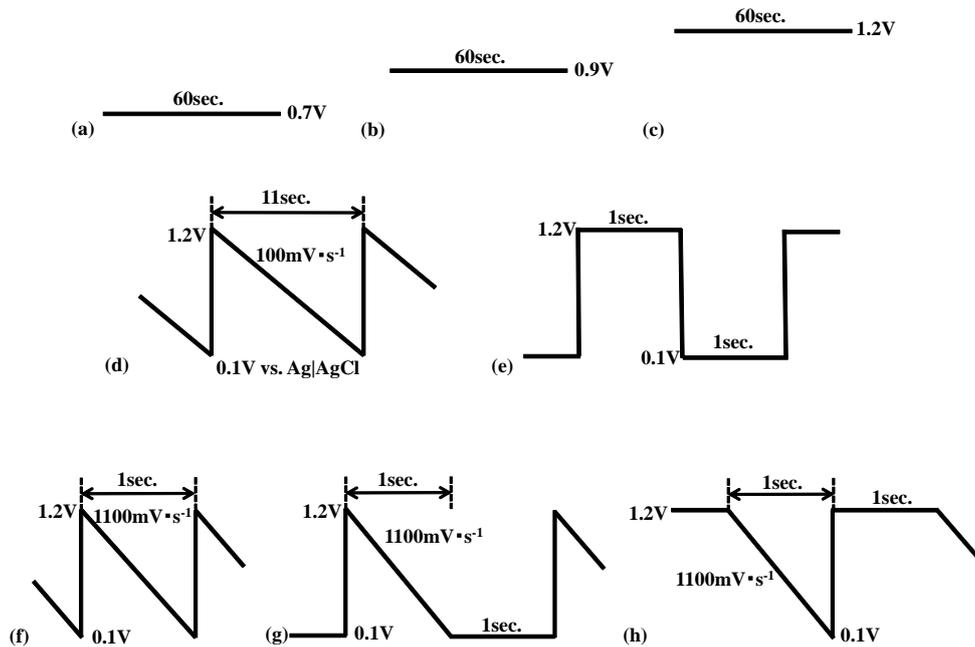
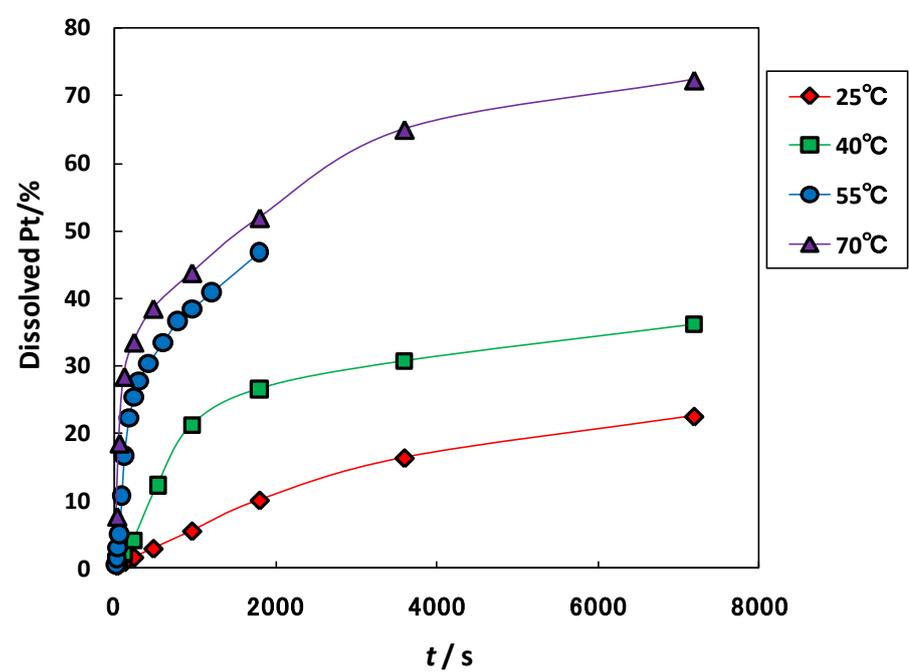
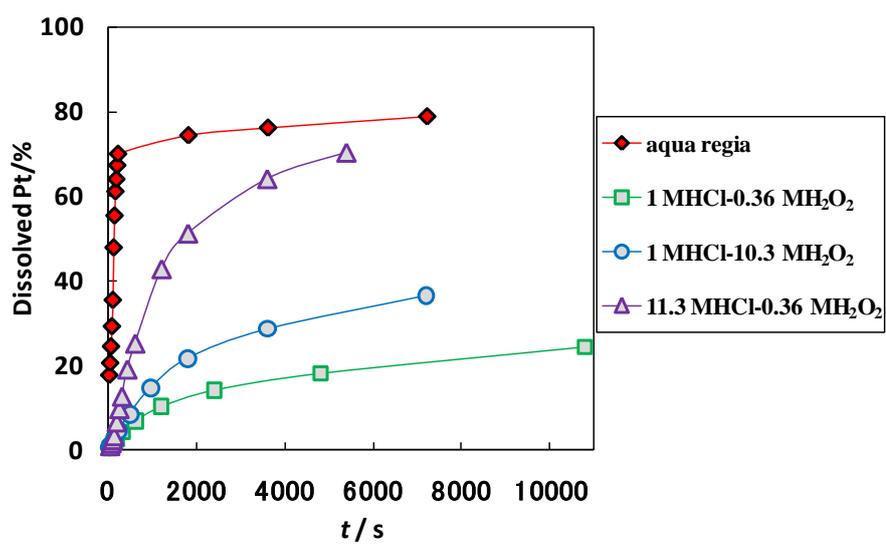
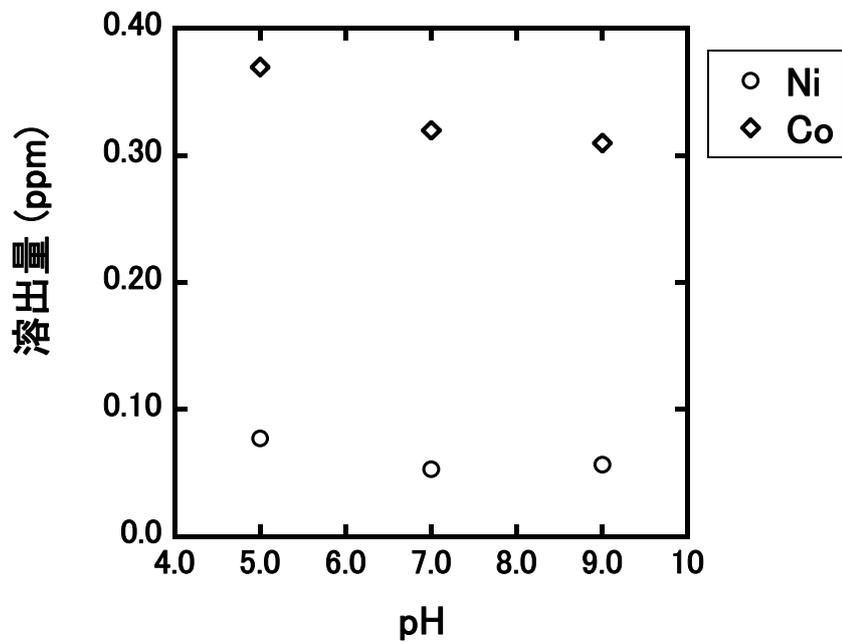
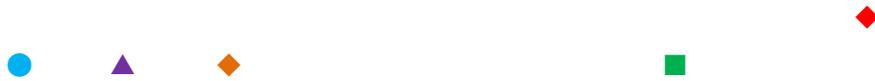
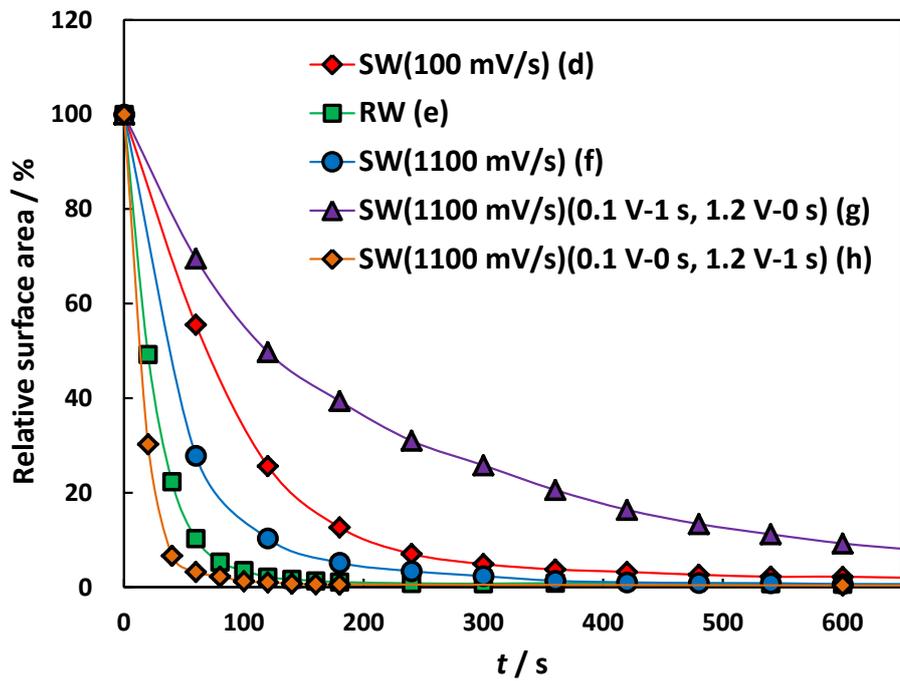


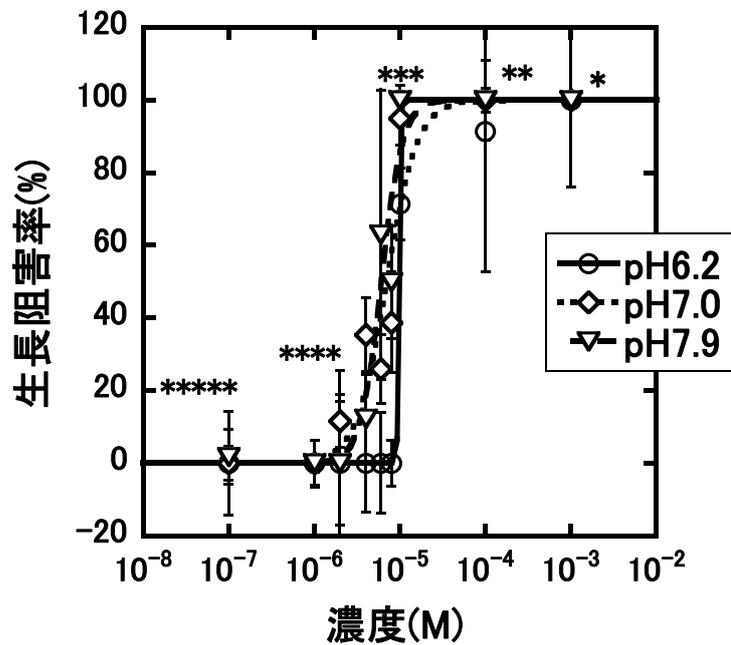
図 3. Waveform used in the experiment.

・結果と考察＝（４００字）燃料電池のリサイクルに関する研究においては、まず、膜電極接合体の作製方法によって、貴金属の存在分布が大きく異なることが明らかとなった。王水および塩酸-過酸化水素混合液(図 4)および希塩酸(図 5)を用いた白金回収実験を行ったが、回収に長時間かかり、全量は回収困難であることが明らかとなった。電気化学的手法を用いて種々の波形で白金回収実験を行ったところ波形(h)を用いたものが最も溶解速度が速いことが示された(図 6)。溶解させた白金溶液から直接再生した触媒の粒子径は 1.9nm と市販の触媒と同等であった。

燃料電池の廃棄にともなう環境影響評価においては、まず 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(図 7)より pH が低いほど Ni および Co の溶出量が多くなることが明らかとなった。また、pH の低下に伴ってメラミン樹脂の溶解が起こると同時に、重金属も溶出していくことが示された。pH 変化に伴う Ni の藻類への生長阻害率の変化(図 8)より Ni は pH 変化により毒性に変化が見られないことが示された。藻類を用いた毒性試験結果から、毒性に与える寄与を算出した結果、Co は 20%, Ni は 2.2%, メラミンが 0.075%, ホルムアルデヒドが 11%であった。







・結論＝（400字）燃料電池のリサイクル法の確立については、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や希塩酸による白金触媒溶解法では、すべての白金を溶解させるには、長時間かかることが明らかとなった。また、電気化学的手法によって溶解した白金溶液から、白金触媒を直接再生することに成功した。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については、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。NiCoFe/C燃料電池の電極触媒を合成し、溶出試験を行った。その結果、pHが高くなると溶出する割合が増加するという結果が得られたことから、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ことが明らかとなった。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。

## 英語概要

・研究課題名 = 「Elemental Study of Recycling and Disposal for Polymer Electrolyte Fuel Cells」

・研究代表者名及び所属 = Hidenobu Shiroishi (Tokyo National College of Technology), Ryo Shoji (Tokyo National College of Technology), Itaru Kato (Tokyo National College of Technology), Masayuki Kunimatsu (Kanagawa Industrial Technology Center)

・要旨 = (200 語以内) The subjects for recycling rare metal in a polymer electrolyte fuel cell were studied from the chemical and environmental aspects. It is clarified that the distribution of platinum depends on the preparation methods for membrane electrode assembly. Platinum catalyst in the membrane electrode could not be dissolved completely with chemical methods. The platinum dissolution using an electrochemical method was optimized with various electrical waveforms. The platinum catalyst was reproduced directly with a selective reductive deposition-microwave hybrid method.

Fuel cells are composed of separator, electrolytes, electrodes, catalysts made of metals such as Co, Ni. Leaching of Co, Ni, and other catalytic heavy metals from waste fuel cells poses possible environmental risk during dumping. The individual Co and Ni toxicity to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (*P. subcapitata*) were investigated. Acute 72 h growth inhibition assays with *P. subcapitata* were performed according to the OECD ecotoxicity test guideline 201. The NiCoFe/C fuel cell catalyst was assessed for their leaching properties under various pH conditions. Toxicity of Co and Ni leached from the real fuel cells were also observed with *P. subcapitata*. Our result indicates that the tested fuel cell catalyst was significantly toxic to ecosystems when dumping.

・キーワード = (5 語以内) rare metal, fuel cell, recycling, disposal, toxicity