

エネルギー・環境分野への貴金属の役割とその需給について

阿部 昭彦

田中貴金属工業株式会社 技術・開発部門 新商品推進部

〒100-6422 東京都千代田区丸の内 2 丁目 7-3 東京ビルディング 22 階

1. はじめに

エネルギーの安定確保(石油の枯渇)、地球環境保全(地球温暖化、大気汚染)は地球規模で人類共通の課題である。田中貴金属工業(以下田中貴金属)が掲げる事業展開の柱は、「エネルギー」、「環境」、「リサイクル」、「豊かな社会生活の実現」の4つの分野である。

中でも「エネルギー」と「環境」分野は「貴金属の役割、ポテンシャルを活かせる」ことから、人類共通課題の解決に向けて重要テーマとして研究開発に力を入れている。

貴金属の中でも Pt 系 (Pt, Pd, Rh) 触媒が自動車の排ガス浄化触媒として既に先進国の自動車に実用化されており、特にこれからは中国をはじめとする BRICS なる新興市場大国での自動車の生産増に伴い、大量の Pt 系触媒が使われると予測される。

また、1994 年頃より開発が加速化したクリーンで高効率な新エネルギーを用いる期待の固体高分子型燃料電池 (PEFC) の電極触媒にも Pt 系触媒 (Pt, Pt/Ru) が使われている。

エネルギー・環境分野への役割(応用)が益々期待されている、①Pt 系触媒、材料の利用技術、②Pt の需給、③Pt のリサイクルについて述べることにする。

2. 白金 (Pt) 系触媒、材料の利用技術

日本は世界をリードする環境触媒技術を開発・保有し、将来に向けて更に高性能な触媒開発へと進んでいる。

ここでは、①自動車排ガス浄化触媒、②燃料電池電極触媒、③水素製造分野、④VOC 除去等のエネルギー・環境分野への Pt 系触媒、材料の利用技術について紹介する。

2・1 自動車排ガス浄化触媒

現在、自動車排ガス浄化触媒に、Pt、Pd の 50%、Rh

の 90%が使われている。触媒用貴金属の一台当りの使用量はその浄化性能を向上させるために 10 年前と比べて Pt は約 2 倍、Pd は約 4 倍に増大している。

初期の自動車排ガス浄化触媒は酸化型で炭化水素 (HC) や一酸化炭素 (CO) を CO₂ にまで無害化することが出来、これに用いた触媒は Pt と Pd の組合せであった。

その後、窒素酸化物 (NO_x) についての規制が掛かり、HC、CO、NO_x を同時に除去できる三元触媒 (Pt、Pd、Rh、を使用している) が開発・実用化された。三元触媒は 1971 年にフォードがこの現象を発見、1977 年にトヨタが世界で最初に実用化し、今日に至っている。

近年、世界的に環境規制が厳しくなっていく中で、特に NO_x 除去については、ガソリンエンジンもディーゼルエンジンも高性能な NO_x 還元触媒の開発が強く要望されている。

田中貴金属はこの分野では、従来は触媒用の Pt 系薬化物を開発・供給して来たが、最近では自動車排ガス浄化触媒の開発も積極的に行っている。

2・2 燃料電池電極触媒 (PEFC 用)

PEFC は小型で高効率な利点から、燃料電池自動車 (FCV) や家庭コージェネ定置用の実用化に向けての開発が進み、実証試験が国の予算で進められている (FCV・水素として JHFC 実証試験、家庭用燃料電池大規模実証試験)。

(1) 燃料電池のスタック性能は容積換算で 2.2kW/L (Ballard Mark902) とガソリンエンジンを抜き、将来 FCV の目標値ではディーゼル HV 車より総合効率が良くと計算されている。(図 1)

(2) 電極には Pt 触媒、Pt 合金触媒が使用されている。現在のところ Pt と同等の性能が得られる触媒種は見つかっていない。

・電極触媒の技術ポイントは、①最適な触媒担体 (カーボンブラック) の選定、②触媒粒子 (2~5nm 粒子サイズ) が均一であること、③均一に高分散しているこ

Well to Wheel 計算結果(効率)



図1 総合効率計算結果

とが重要である。

- 最近の燃料電池開発の課題は自動車用も定置用も耐久性の向上であり、電極触媒に対する課題も耐久性の向上が開発のポイントである。
- 特に空気極(カソード)触媒は電気化学的に仕事量が多く、電位の変動幅が大きい(特に自動車では負荷変動の幅が大きい)ため、触媒の負担が大きく、劣化しやすいので耐久性向上が強く要求されている。
- 田中貴金属はこれに対応すべき Pt/Co 合金触媒(カソード用)を開発し、性能向上と耐久性向上で良い成果が出つつある。

(3) 燃料電池電極触媒に使われている Pt 使用量は現在の技術水準で自動車用が 100~300g/100kW・1台、家庭用コージェネ定置用で1~5g/kW・1台と推定される。将来燃料電池の普及時までには、これらを 1/5 以下にする触媒開発も命題となっているが、当面は性能、耐久性の向上が急務な技術課題である。

(4) マイクロ燃料電池の商品開発も進んでいるが、その多くは DMFC 型であり、触媒活性の向上、電解質膜のクロスオーバー等の技術課題を多く抱えているので、商品化には相当時間が掛かると思われる。

(5) 燃料電池の普及については、自動車用、定置用共に耐久性、コスト低減に大きな課題を残しているため、定置用が 2010 年以降、自動車用に至っては 2020 年以降になると思われるが、エネルギー・地球環境問題解決の救世主となる事を強く確信している。

燃料電池技術では日本が世界をリードしていると思われる。電極触媒技術も同様でその中でも田中貴金属は技術、性能、生産量で世界のトップレベルにあると自負している。

2・3 水素製造関連 Pt 系触媒、材料技術

2・3・1 燃料改質系の Pt 系触媒について

燃料改質系触媒での貴金属の使用は①改質触媒 (Ni 系→Pt, Ru 系)、②シフト触媒 (Fe-Cr, Cu-Zn 系→Pt, Ru, Rh 系)、③CO 選択酸化触媒 (Pt, Ru, Pt/Ru 系)がある。改質触媒とシフト触媒はベースメタル系が主流であったが、改質システムの耐久性を確保するために当面は Pt 系触媒 (Pt, Ru, Rh) が使われている。改質機のコスト低減から、いずれはベースメタル系に戻ると考えられる。(図2)

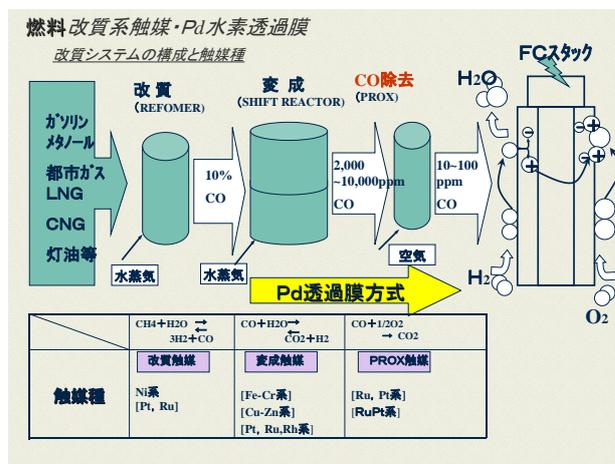


図2 燃料改質系模式図

田中貴金属は改質触媒(Ru 系)と CO 選択酸化触媒(Ru, Pt/Ru 系)を開発・実用化している。

田中貴金属の Pt 系触媒の特徴については、

- (1) 改質触媒 (Ru 系) の特徴
 - 耐硫黄被毒性に強く、耐久性が高い
 - 使用温度範囲が広い (500℃~800℃)
- (2) CO 選択酸化触媒 (Ru, Pt/Ru 系) の特徴
 - 触媒金属を高分散化させ、高空間速度領域で高い浄化性能を達成
 - 低貴金属担持量でも高い活性を維持し、触媒の低コスト化が可能。

2・3・2 Pd 水素透過膜

水素ステーションなどの大型 PSA による水素精製に替わって Pd 水素透過膜が開発されている。現状では 10~20μm の Pd 膜が開発されているが、実用化にはその膜厚の目標値はピンホールの無い数μm のもので、その開発はかなり困難な様である。

田中貴金属も貴金属の圧延、薄膜技術を基に高純度で

ピンホールの少ない Pd 合金水素透過膜を開発・製造している。(図3)

Material Composition	Current	Target
Pd	>0.015mm	>0.010mm
Pd-Ag	>0.015mm	>0.010mm
Pd-Cu	>0.015mm	>0.010mm
Pd-RE	>0.10mm	>0.020mm

図3 加工可能寸法

2・3・3 PEM (固体高分子膜) 型水電解水素製造用の電極

純水を電気分解して水素製造を行う PEM 電極接合体や複極板及び給電板に Pt 系の表面処理技術が利用されている。田中貴金属はこの分野でも開発・製品化を行っている。(図4)

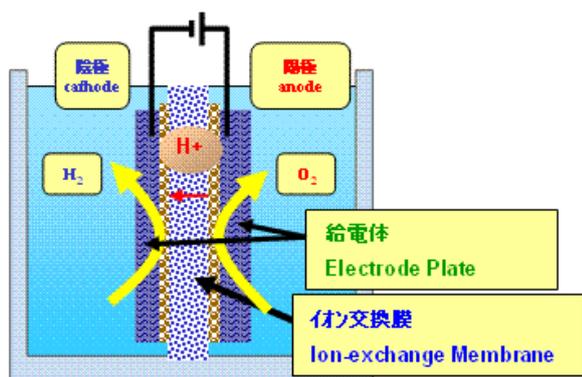


図4 純水の電気分解による水素生成模式図

(1) PEM 型水電解水素製造装置の特徴

- ・電解効率が高い
- ・純度が高い

(2) Pt 系表面処理技術 (田中貴金属)

- ・固体高分子膜電極接合体
- ・複極板 (給電板) 等への Pt めっき処理
- ・給電体、通電板への Pt めっき処理

特徴は従来よりも被膜を微細化できること。

2・4 エネルギー・環境分野への利用技術

2・4・1 VOC の除去技術

環境分野では日本に於いて 2006 年 4 月 1 日よりスタートした VOC 規制の対応技術に Pt 系酸化触媒 (Pt、Pd、Rh) が活躍すると思われる。

VOC は揮発性を有し、大気中でガスとなる有機物の総

称、光化学反応によりオゾン等の酸化物質 (光化学オキシダント)、SPM (浮遊粒子物質) を生成する。

これらは、いずれも人体、生物への悪影響が懸念され排出規制となった。

VOC 除去には、①吸着技術、②一般燃焼技術、③触媒燃焼技術等があり、Pt 系触媒燃焼は希薄な VOC を NOx の発生なく持続的に除去できる利点があり期待されている。

2・4・2 低 NOx 触媒燃焼技術

環境分野でもう 1 つ重要な利用技術に低 NOx 触媒燃焼技術があり、これにも Pt 系触媒 (Pt、Pd) が使われている。最近の都市圏に於ける NOx 規制の厳しさに対し、低 NOx 触媒燃焼式ガスタービンが再注目されつつある。

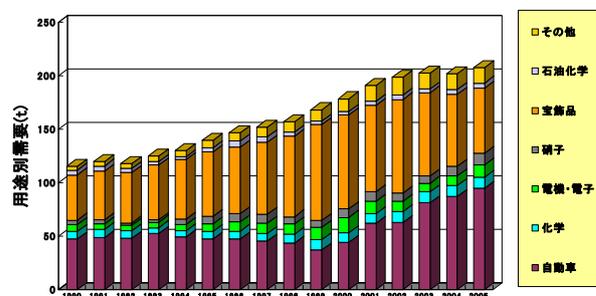
田中貴金属の触媒燃焼技術の特徴は、①安定した希薄燃焼、②超低 NOx の排出、③低圧力損失、④容易で早い起動、⑤無炎燃焼、⑥高温耐久性に優れている。

この触媒燃焼技術が、低 NOx ガスタービンの他、様々な酸化触媒としての VOC 除去、脱臭、DPF 等への基礎技術となっている。

2・4・3 エネルギー分野への応用技術

バイオマス、天然ガス、石炭、廃棄物等をガス合成して GTL、DME を製造する際のガス合成触媒に Pt 系が使われ、Ni 系よりカーボンの析出が少なく安定して長寿命な触媒性能として期待されている。また、植物のセルロースを分解して、バイオエタノール、バイオディーゼルを製造するための分解に Pt 系触媒が研究されており、これも大変期待されている。

Pt 需要の推移



Platinum 2006, Johnson Matthey

図5 Pt 需要の推移

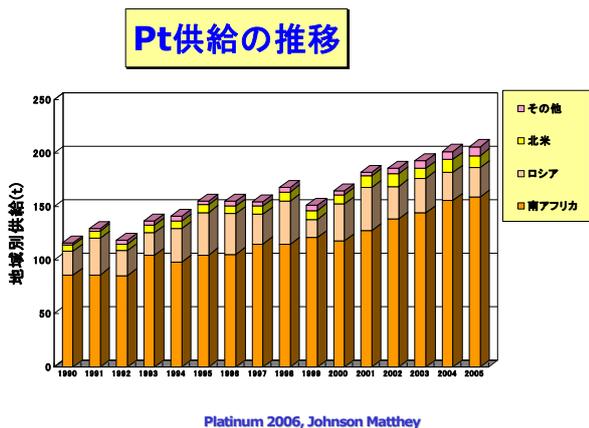


図6 Pt供給の推移

3. 白金 (Pt, Platinum) の需給について

3-1 Pt 需要は増大する

Ptの需要と価格の推移は(図5, 6, 7)のごとく、需要は約200t/年で工業用が60%を占める。自動車排ガス浄化触媒(50%)が世界需要の中心で中長期的には中国、インド、ブラジル、ロシア(BRICS)での自動車生産台数の増加とディーゼル車を含めた世界的環境規制の強化で自動車排ガス浄化触媒としてのPt系貴金属の使用量は増大すると予測される。電子工業、ガラス工業、化学プラント工業等の工業用も伸びるであろう。

エネルギー・環境対策で期待される燃料電池自動車の普及時期(2020年以降)には更に相当な需要増が予測される。



図7 Pt価格の推移

3-2 P.G.M(Platinum Group Metal)の最近の需給について。

Pt系貴金属の最近の需給は、Pt=約200t/年、Pd=約200t/年、Rh=約15t/年、Ru=約25t~30t/年である。Pt, Pdは需給のバランスが取れている。

ルテニウムの需要 (世界)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	Kg
需要														
化学				3,795	2,550	2,706	2,955	2,457	1,807	3,141	4,448	3,826	3,639	
電子	3,849	4,479	5,381	4,914	5,505	5,723	6,127	7,247	4,188	4,354	8,616	12,088	15,738	
電気化学	1,698	4,479	3,421	2,063	1,991	2,302	2,488	3,017	2,962	3,608	3,732	2,986	2,986	
その他	114	995	685	933	1,089	902	1,213	1,120	1,807	1,960	2,395	2,022	2,146	
合計	5,661	9,953	9,487	11,695	11,135	11,633	12,783	13,841	10,824	13,063	19,191	20,902	24,599	

(Johnson Matthey Platinum 2006)

2005年 Ru 生産 (推定)

生産 南ア27ton+ ロシア 2ton+その他 1ton=合計 30ton

図8 Ruの需要

Rh, Ruは2002年までは供給過剰であったが、Rhは2003年以降拮抗し、Ruは2003年以降需要が急激に増加している。Ruの急激な需要増は電子工業に於けるHDDの垂直磁性記録体に超非磁性金属であるRuが使用されていることに起因するものである。価格も3,000円/gを超えている。Ruのリサイクルの能力増強とRuの代替材料も開発されているので、いずれ需給は落ち着くものと予測される。(図8)

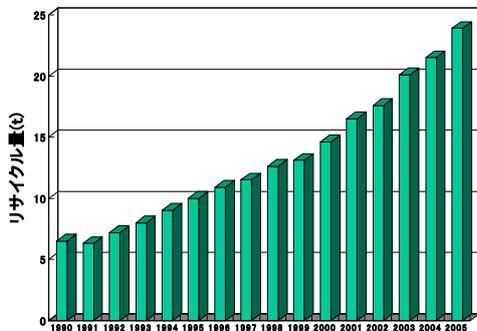
3-3 燃料電池用触媒へのPtの供給、価格高騰は大丈夫か

2020年頃に燃料電池自動車(FCV)、販売台数:100万台/年、Pt使用量:20g/FCV1台、FCV用Pt市場ボリューム:20t/年と仮定すると、2020年頃に於ける20tの需要増には供給面、価格面でそれ程大きなインパクトを与えないと考えられる。その理由は1993年から2002年の10年間でPt供給量は137tから186tへと約50t増加しており、20tの需要増は過去の実績からそれほど大きなものではなく、ここ50年間に於けるPtの供給事業者は石油精製、自動車産業向け及び中国の宝飾品と莫大な需要増に対応してきている。従って、燃料電池という新しい需要増についても心配なく対応されるだろう。その理由は以下の三つである。

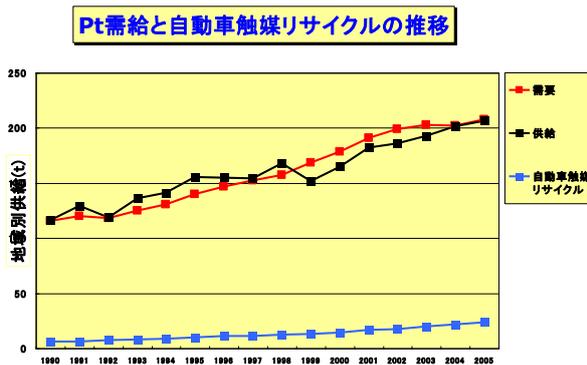
- (1) 南アフリカに於けるPt産業は自動車産業で予測される需要増(おそらく燃料電池分野も含まれる)に対応できる増産余地を持つ。
- (2) Anglo Platinumは2006年迄に2000年比50tの増産予定を発表したが、南ア通貨(ランド)高と宝飾需要の縮小により下方修正している。つまり調整力もある。
- (3) 自動車排ガス浄化触媒から回収されたPtが第2の供給元として成長して行く。

4. Pt 系貴金属のリサイクル (回収・精製) について

世界の自動車台数の増加と、来る水素・燃料電池社会に於いて、今以上の大量使用が見込まれる Pt 系触媒・材料の現在の年間需要量は約 200t/年で、世界全体の Pt 系貴金属の推定埋蔵量は約 6~8 万トンと言われ、大変希少な貴金属であり、Pt 系貴金属のリサイクル (回収) は絶対に必要である。実際に Pt のリサイクルは技術的、生産的、経済的に順調に実行されている。自動車排ガス浄化触媒からの Pt リサイクルは (図 9, 10) のごとく 2004 年には 21t に達し、Pt の新たな供給元となろうとしている。



Platinum 2006, Johnson Matthey
図 9 使用済自動車触媒リサイクル



Platinum 2006, Johnson Matthey
図 10 Pt 需給と自動車触媒リサイクルの推移

4・1 田中貴金属の Pt 系貴金属のリサイクルについて

田中貴金属は、①高性能 Pt 系触媒、材料の開発・製造を行い、②Pt 系地金の売買取引も世界市場で行い、③ Pt 系貴金属リサイクルの技術・生産プラントを持つ日本最大手でもある。特に田中貴金属のリサイクル技術・方法は乾式方法 (図 11) で、一般に多く採用されている化学湿式方法より高効率で経済的である。田中貴金属工業

(株)同和鉱業(株)小坂製錬(株)との合弁会社「(株)日本 PGM」を 1991 年に設立し、単一プラントでは世界一で、年間メタル量で 20t 余の Pt 系貴金属のリサイクルを行っている。

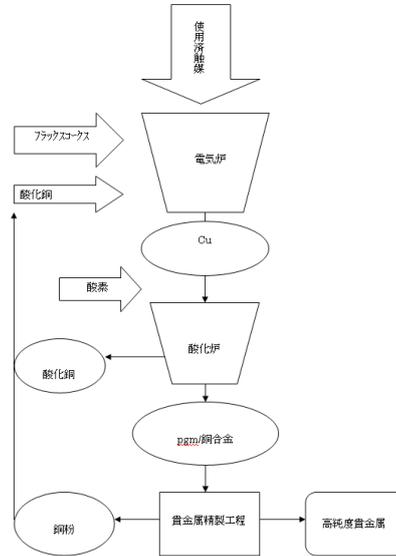


図 11 使用済 Pt 系触媒の回収及び精製工程

この様に三つの要素を有する事業を高い信頼性、技術力を以って迅速かつ経済的に実行している。

従って、循環型 Pt 系貴金属利用システムが構築でき、Pt のように高価で少ない埋蔵量でも、自動車排ガス浄化触媒、将来の燃料電池電極触媒をはじめ、エネルギー・環境問題の解決に対応する Pt 系触媒・材料として、使用し続ける事が出来ると田中貴金属は考えている。(図 12) にリサイクルフローを示す。何の資源リサイクルでも同様であるが、全世界的にリサイクルシステム、ルー

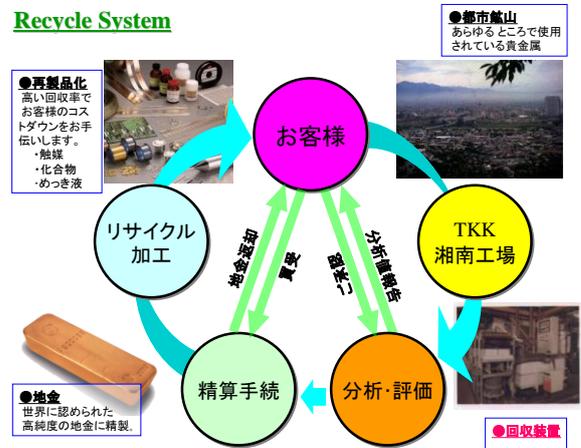


図 12 リサイクルシステム

ト、ネットワークをしっかりと構築する事が大切であり、

これによりリサイクルした Pt をクレジットにして、次回使用の触媒・材料に引当てることにより、相場（価格）の影響をも受けにくくなる。

4・2 水素・燃料電池時代の到来に際して

水素・燃料電池時代において、希少資源の Pt を使う事は、その実用化が制約されるのは問題であるとか、Pt の供給は大丈夫だろうかという事がよく議論、心配されるが、我々は過去の経験から Pt 系触媒・材料が 1950 年代からの石油精製触媒で、1970 年代からの自動車排ガス浄化触媒で、そう困難なく需給のバランスを取ってきている。Pt 系貴金属は確かに希少資源で高価であるが、現在も経済的に純度の高いリサイクルが可能で、リサイクルした Pt は新産 Pt と全く同じ品位で、様々な触媒、材料加工へ直ぐ使用出来る事が Pt 系貴金属の利点でもある。エネルギー・環境問題は一刻も早く対策・改善すべき事は世界共通の認識であり、Pt の供給の心配より、より早く水素・燃料電池時代を実現化することが大切であると考えられる。

5. おわりに

エネルギー・環境分野での問題解決に Pt 系触媒・材料の果たす役割は幅広い分野で増大すると思われる。そこで、Pt 系貴金属の需要増が予測される。これらを前提に田中貴金属は Pt 系触媒・材料の開発・製造、潤達な貴金属の供給、Pt 系貴金属リサイクル、この 3 事業要素を経営基盤として循環型 Pt 系貴金属の利用システムを世界規模で構築し、持続性ある豊かな社会づくりに貢献して行く所存である。

引用文献

- 1) Johnson Matthey 「PLATINUM 2006」
- 2) 「貴金属のおはなし」 田中貴金属工業株編
日本規格協会
- 3) 小沢靖 浦島邦子 「窒素酸化物排出低減用触媒技術の開発動向」
Science & Technology Trends Nov2005
- 4) 「平成 17 年度 JHFC セミナー」 JHFC
<http://www.jhfc.jp>
- 5) 「自動車技術 2002/5 Vo56」

The supply and demand of Precious Metals and their role in

the fields of Energy and Environment

General Manager Akihiko Abe

New Products Marketing

Technical Development Department

TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.

TOKYOBUILDING22F

7-3Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6422 Japan