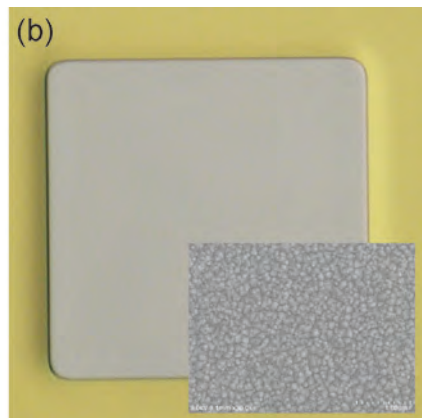




シリーズ「金属素描」

## No. 28 ロジウム (Rhodium)

熊本大学 芳田嘉志



元素名: Rhodium, 原子番号: 45, 質量数: 102.91, 電子配置:  $[\text{Kr}]5s^14d^8$ , 密度:  $12.42 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (293 K), 結晶構造: 面心立方 (室温~融点), 融点: 2233 K, 沸点: 3900 K<sup>(1)</sup>, 地殻存在量:  $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>(2)</sup>. 【写真】(a)ロジウムを含有する自動車排ガス浄化触媒の一例 (写真提供 田中貴金属工業株式会社), (b)ロジウムのパンプめっきが施された半導体関連材料. 右下は表面 SEM 像 (写真提供 EEJA 株式会社).

金属塩の水溶液が鮮やかなバラ色を呈することから、この金属には rhodeos (ギリシャ語でバラの意) の名が与えられた。白金 (Pt) 鉱石の副産物であるロジウム (Rh) は、その希少性が常に悩みの種となっているものの、美しい語源に恥じぬ魅力的な特性を有するこの金属を、人類はもうしばらく手放せない。

世界に偏在するレアメタル鉱山の中でも白金鉱山は特に局的であり、産出される白金族元素は、ほぼ全量が南アフリカカロシアの鉱山を供給源としている。Rh に限っては南アフリカの独占状態に近いが、その埋蔵量は Pt のさらに 10% 程度と極めて小さく、1 t の土から精錬される Rh は、わずか 0.5 g にも満たないという驚異的な希少性である<sup>(3)</sup>。また、この金属が Pt の副産物であることも市場価格の不安定性に拍車をかけている。すなわち、Pt 価格が下落すると供給過多を防ぐために白金鉱山が一時的に閉山され、この巻き添えを食らって Rh 供給までストップするために市場バランスが崩れてしまうのである。このような経済マーケットのカラクリによって、7 年前は 2,978 円/g [2015 年 12 月] と Pt よりも安価だった Rh が、一時 101,190 円/g [2021 年 4 月] まで暴騰した<sup>(4)</sup>。現在は少しずつ落ち着きを取り戻しているものの、Pt 価格が据え置かれる中、依然として 56,816 円/g [2022 年 12 月]<sup>(4)</sup> と他の白金族元素を圧倒する異常な高値で推移しており、後述する多くの利用分野において省 Rh 技術の開発が求められている。

高い希少性に加えてモース硬度 6.0 と非常に硬い Rh は、加工が困難でありバルク体としての利用には適していないが、王水にも溶けない堅牢性、難酸化性、耐食性、さらに Pt を上回る高い反射率などの特性から、カメラ部品や宝飾品のメッキ材料として重宝されている。特に反射特性は可視光のみならずエネルギーの高い硬 X 線域においても有効で

あり、SPring-8 などの放射光施設において X 線集光用の全反射ミラーに採用されるなど、活躍の場は多岐に渡る。

Rh の産業利用において、ガソリン自動車の排ガス浄化技術への貢献は欠かすことができない。現行の排ガス浄化システムには一酸化炭素 (CO)、未燃炭化水素 (HCs)、および窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を同時浄化する三元触媒が採用されているが、Rh は特に  $\text{NO}_x$  浄化に対して有効な触媒成分として必須要素であり、工業利用の実に 80% 以上が投じられている。三元触媒の構成要素である Pd や Pt は主に CO、HCs の酸化を担っており、これらの金属も高温では  $\text{NO}_x$  還元能を示すものの、実用条件においては Rh の足元にも及ばない。Rh の特異な  $\text{NO}_x$  還元活性は、その優れた NO 解離吸着能に起因するとされているが、最近の研究において Rh 表面における解離 N 同士の N-N 再結合過程が律速段階であること、またその反応加速にはむしろ配位飽和な平面構造が有効であることなど、Rh の固体触媒としての新たな側面が少しずつ明らかになっている<sup>(5)</sup>。

カーボンニュートラルの潮流に押されてガソリン自動車市場に向かい風が吹きすさぶ昨今、将来的な Rh の市場価値を読み切るのは困難だが、科学的観点から間違いなく稀有な存在であるこの金属の特性をこれからも紐解いていきたい。

### 文 献

- (1) 金属データブック改訂 4 版: 日本金属学会, 丸善 (2004).
- (2) B. Mason: Principles of geochemistry, Wiley (1958).
- (3) U. S. Geological Survey, Minerals Year Book, USGS (2016).
- (4) 田中貴金属グループ産業事業グローバルサイト: 産業用相場情報, <https://tanaka-preciousmetals.com/jp/library/rate/> (閲覧日 2023 年 2 月 28 日)
- (5) H. Yoshida *et al.*: J. Phys. Chem. C, **123** (2019), 6080–6089.

次回! 金属素描 ビスマス