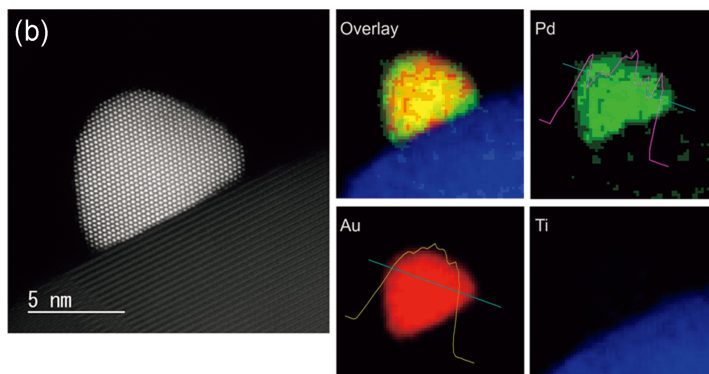


シリーズ「金属素描」

# No. 22 パラジウム (Palladium)

産業技術総合研究所 佐藤 剛 一



元素名：Palladium，原子番号：46，質量数：106.42，電子配置： $[\text{Kr}]4d^{10}$ ，密度： $11.995 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (295 K)，結晶構造：面心立方(室温～融点)，融点：1825 K，沸点：3150 K<sup>(1)</sup>，地殻存在量： $1.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>(2)</sup>。【写真】(a) Pd 水素透過膜(田中貴金属工業株式会社 写真提供)，(b) 0.97% Au-0.22% Pd/TiO<sub>2</sub> 触媒の HAADF-STEM 像と同一粒子の EDS マッピング(産総研 三村直樹氏，日吉範人氏写真提供)

貴金属の一つであるパラジウムはイギリスの化学者、物理学者である W. H. Wollaston によって1803年に発見され、その前年に発見された小惑星パラスにちなんで命名された。用途として最も身近なのは歯科材料だろう。治療に使われる銀歯は金-銀-パラジウム合金であり、硬度調整、銀の硫化防止、耐食性などからパラジウムが 20 mass% 以上含有されている<sup>(3)</sup>。

工業用としては、触媒として利用価値の高い金属である。2010年にパラジウム触媒によるクロスカップリング反応で、鈴木、根岸、ヘックの3氏がノーベル化学賞を受賞したように、有機合成や水素化などの化学工業プロセスに、錯体や塩、担持微粒子などの形で用いられる。

もう一つ重要な触媒用途が自動車排ガス処理で、パラジウム需要の実に80%以上を占めている<sup>(4)</sup>。ガソリンエンジン用の3元触媒は、白金、ロジウム、パラジウムの微粒子を、アルミナ等をコートしたハニカム状のセラミックまたは金属の支持体に分散担持したものであり、排ガス中の炭化水素と一酸化炭素を酸化し、窒素酸化物を還元する。この中でパラジウムは主に酸化触媒として作用し、現在の3元触媒では欠かせない成分となっている。高温など過酷な環境にさらされるため、高分散した金属粒子のシンタリング(焼結)など耐久性や寿命が大きな課題であるが、例えばダイハツ工業(株)は、ランタン、鉄のペロブスカイト型複合酸化物結晶にパラジウムを置換し、還元雰囲気ではナノサイズ粒子として結晶外に析出し、酸化雰囲気ではペロブスカイトに固溶する自己再生メカニズムを利用して粒子の肥大化を防ぎ、長寿命化とパラジウム使用量の削減を図っている<sup>(5)</sup>。

パラジウムは水素吸蔵能を有する金属としても知られ、この性質を活用した例が水素分離膜である。金属格子中を拡散

できる原子は大きさから水素に限られるので、超高純度水素を分離することができる。化学反応と同時に水素分離を行う膜型反応器などの研究も進められている<sup>(6)</sup>。近年では、パラジウムの水素の吸収について、表面を金との合金とすることで吸収速度が促進されるといった報告がある<sup>(7)</sup>。水素の吸着には活性を示さない金と合金化することでの相互作用は興味深い。また、金とパラジウムの組み合わせは触媒としても関心が高い対象である<sup>(8)</sup>。ゼロエミッション、カーボンニュートラルがうたわれる社会情勢において水素利用への期待は大きく、パラジウムの研究もその一端を担うものと考えられる。

ところで、比較的安価な貴金属として利用されてきたパラジウムだが、ここ数年、価格が急騰しており、現在では白金や金よりも高い価格となってしまった。主な理由は、ガソリン自動車用排ガス触媒の需要増加に対し、ニッケルや白金の副生物として産出されるため増産が難しいという需給ギャップであるという<sup>(4)</sup>。自動車の電動化が進むとガソリンエンジンの生産が頭打ちになるときが来るかもしれない。そのときパラジウムの需要と価格はどうなるであろうか。

## 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) R. L. Rundnick and S. Gao: "The Crust", Elsevier Ltd., (2004), 1-64.
- (3) 日本工業規格：JIST6106, "歯科铸造用金銀パラジウム合金".
- (4) 野尻大介：ペトロテック，**43** (2020), 833.
- (5) H. Tanaka, *et al.*: Top. Catal., **16/17**(2001), 63-70.
- (6) 佐藤剛一：まてりあ，**50**(2011), 11-18.
- (7) K. Namba, *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci., **115**(2018), 7896-7900.
- (8) N. Mimura, *et al.*: Catal. Lett., **144**(2014), 2167-2175.

次回！ 金属素描 No. 23 ニッケル