

铂族金属的应用、供需和循环利用

邢正杰, 常雨乐, 吴王平*

(常州大学 机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 庄信万丰(Johnson Matthey)在 2023 年 7 月 18 日至 7 月 20 日举行了以铂族金属(PGM)为主题的线上会议, 这次会议以铂族金属供需变化的全球影响、铑和钯的未来应用、铂族金属: 循环经济和铂族金属技术实现净零转型为主要内容, 重点讨论了铂族金属在未来技术中将发挥关键作用。本文将围绕此会议以及其他文献对铂族金属的应用、供需和循环利用综述性进行报道。

关键词: 铂族金属; 未来应用; 铑

中图分类号: TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0040-06

Applications, supply, demand and recycling of platinum group metals

XING Zhengjie, CHANG Yule, WU Wangping*

(School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Johnson Matthey held a virtual conference on Platinum Group Metals (PGM) from 18 July to 20 July 2023. Focusing on the global impact of PGM supply and demand changes, future applications of rhodium and palladium, PGM: Circular Economy and PGM technology towards net-zero transition, the discussion focused on the key role PGM will play in future technologies. This article will provide a comprehensive report on the application, supply and demand, and recycling of platinum group metals based on this conference and other literatures.

Key words: platinum group metals; future applications; Rh

铂族金属包括钌、铑、钯、铱、铂和钨, 是地球上最稀有的金属元素(本文不讨论钨)^[1-3]。由于其优异的催化活性、高熔点和稳定的化学性质, 铂族金属广泛应用于汽车催化剂、珠宝、医疗和化工等领域^[4-5]。特别是在过去的十年里, 超过 56% 的铂族金属被用于汽车催化转化器的生产, 通过将废气中的一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物转化为二氧化碳, 最大限度减少废气排放对环境和人类健康的不利影响^[6]。自从 1750 年铂被首次认为是一种新元素之后, 人们对铂族金属的研究便揭开了序幕^[7]。ElGuindy^[8]对铂族金属的合金化、性能和应用进行研究, 综述了铂族金属在各个领域的应用。Seymour 等^[9]对铂族金属在地球上的存在状态进行了总结。王治中^[10]叙述了铂族金属部分用途和研发情况。

图 1 是铂族金属的基本性质。在元素周期表中, 钌是过渡元素第五周期第 VIII 族第一个元素, 如图 1 所示, 其原子序数为 44, 相对原子质量为 101.07, 密度为 12.45 g/cm³。钌的熔沸点较高, 熔点为 2334 °C、沸点为 4150 °C^[11]。钌具有优异的催化活性, 且导热及导电性能良好, 能够抵抗王水等的腐蚀^[12]。铑的原子序数为 45, 相对原子质量为 102.9055, 密度为 12.41 g/cm³。在铂族元素中铑的电阻系数最小, 对可见光的反射率最高^[13-14]。铑具有较高的硬度、美观的颜色、极佳的抗腐蚀能力和较好的导热性与电催化性能^[15-17]。钯的原子序数为 46, 相对原子质量为 106.42, 密度为 12.023 g/cm³。它具有独特的物化性能和高催化活性, 被多国列为战略金属, 广泛应用于环境保护、医疗、新能源、

收稿日期: 2023-09-15

第一作者: 邢正杰, 男, 硕士研究生; 研究方向: 贵金属及难熔合金涂层; E-mail: 18811957443@163.com

*通信作者: 吴王平, 男, 博士, 副教授; 研究方向: 贵金属及难熔合金涂层、金属增材制造、机械失效分析; E-mail: wwp3.14@163.com

新材料等领域^[18-19]。铱的原子序数为 77，相对原子质量为 192.217，密度为 22.56 g/cm³。图 2 是铂族金属的性能对比，可知铱具有高密度、高硬度、高熔点、优异的耐腐蚀性等物理性能^[20-21]，除了硬度之外，其他性能在铂族金属均为最优。铂的原子序数为 78，相对原子质量为 195.084，密度为 21.45 g/cm³。与其他铂族金属一样，同样具有良好的催化、耐腐蚀等优良性能^[22-23]。

由于铂族金属具有一系列卓越的物理和化学特性，因此在各种领域中发挥着重要作用。本文将探讨铂族金属在不同领域的应用以及其供需要求和循环再利用。

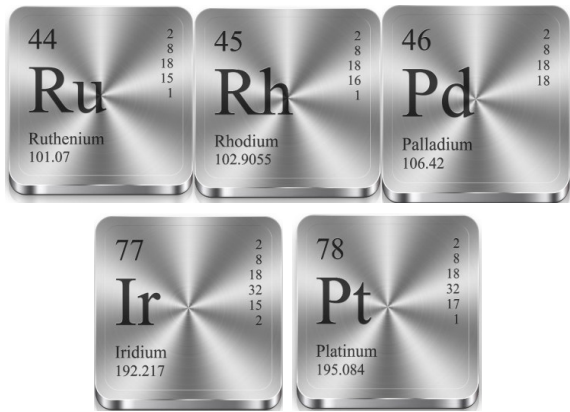


图 1 铂族金属的基本性质
Fig.1 Basic properties of PGM

表 1 铂族金属在汽车尾气处理中的作用

Tab.1 The role of PGM in automobile exhaust treatment

技术	燃料种类	污染物	铂族金属
柴油氧化催化剂	柴油	一氧化碳、碳氢化合物	铂、钯
颗粒过滤器	柴油和汽油	颗粒物	铂、钯
三元催化器	汽油	一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物	铂、钯、铑
四元催化器	汽油	一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物、颗粒物	铂、钯、铑

保法规，改善空气质量石油工业还以负载催化剂的形式使用铂族金属，例如氧化铝或沸石上的铂或钯，在重整、裂化和异构化过程中生产高辛烷值产品。铱和铂常用作燃料电池的催化剂，在质子交换膜燃料电池中，铂和铱常被用来促使氢和氧的电化学反应以生成电能和水。铂和铱还广泛应用于水电解制氢过程中的电催化剂。它们有助于降低电解制氢的能量成本，提高效率，并减少氢气制备的碳足迹。这对于可再生能源的存储和利用至关重要。

1.2 玻璃制造

铂族金属在玻璃工业中有多种应用，包括温度

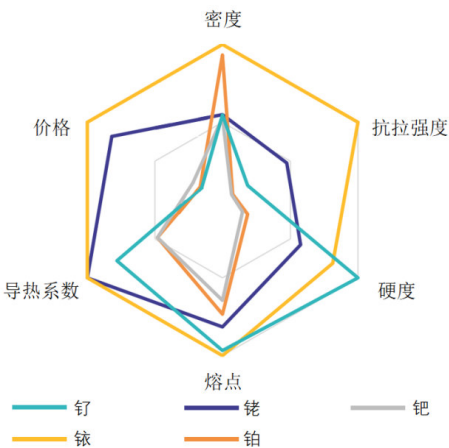


图 2 铂族金属的性能对比
Fig.2 Comparison of properties of PGM

1 铂族金属的应用

1.1 催化剂

铂族金属在汽车工业中有广泛的应用，主要用作汽车尾气处理的催化剂。表 1 是铂族金属在汽车尾气处理中的作用。铂和钯可作为柴油氧化催化剂和颗粒过滤器中的催化剂，铂、钯和铑被用作三元和四元催化转化器的关键催化剂，用于将有害气体如一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物和颗粒物等转化为无害的气体。这有助于减少尾气排放，满足环

测量、玻璃制造和玻璃工艺控制。铑凭借其高光高的反射率，常被用于制作反光镜和显微镜的反光镀层；铂族金属温度传感器广泛用于控制玻璃加工和成型过程，这些传感器可以测量和监测玻璃工件的温度，确保工艺参数得以维持在所需的范围内，以获得高质量的玻璃制品；铂-铑热电偶常用于测量玻璃熔化炉中的温度，这些热电偶能够承受极高的温度，从而确保精确的温度测量，这对于玻璃熔化和成型过程的控制至关重要。铱也用作制造高熔点玻璃的模具材料。

1.3 电气和电子

铂族金属在电子器件和电子工程中发挥着重要的作用。铂和钌常用于硬盘驱动器中的读写头,帮助读取和存储数据;铑和铂常用于半导体制造中的靶材,用于薄膜沉积和蚀刻过程。不仅如此,铂-铑合金是常用的热电偶材料,用于测量温度;铂广泛用于各种传感器中,用于测量温度、压力、化学成分和其他参数;钯常用于多层陶瓷电容器的内部电极,用于电子电路中的电容储能,也有时用于制造半导体封装中的引线框架,用于连接芯片和电路板。这些应用涵盖了电子工业、半导体制造、仪器仪表和电子元件制造等多个领域,铂族金属在其中发挥着关键的作用。它们的特性,如高温稳定性、电导率和耐腐蚀性,使其成为这些应用的理想材料。

1.4 牙科和医疗应用

铂族金属在医疗行业中有多种重要应用,这些应用涵盖了牙科、医疗设备,癌症治疗等不同领域见图 3。

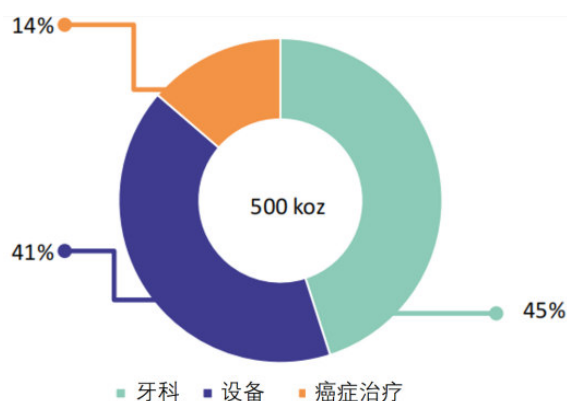


图 3 铂族金属在医疗领域的应用

Fig.3 Applications of PGM in the medical field

在牙科方面,铂和钯被用作修复牙齿的材料,通常用于牙科充填或修复龋齿、牙齿缺损或其他牙齿问题;在医疗设备方面,铂和铑被用于制造心脏

病支架以及起搏器的电线和针脚;在治疗方面,铂被用于制备放射治疗源,用于癌症放射治疗以及用于人工耳蜗植入技术。总之,铂族金属在医疗行业中具有广泛的应用,从医疗设备到治疗方法,都受益于它们的卓越性能特点,如生物相容性、耐腐蚀性和电导率。

1.5 珠宝首饰领域

铂金首饰约占可用金属的 40%,尽管大部分铂金首饰消耗在日本(约 50%),但根据最近的数据,西半球地区的需求正在上升。钯比铂轻,因此制作的珠宝通常更轻便,同样具有白银色的外观,并且钯也是一种抗过敏金属,适合那些对其他金属过敏的人。铑具有出色的耐腐蚀性和外观,它可以增加饰品的光泽,同时提供额外的保护层。

2 铂族金属的全球需求和供应

图 4 是 2023 年全球铂、钯和铑的需求量及需求领域,图 5 是 2023 年全球钌和铱的需求量及需求领域。如图所示,2023 年全球对铂族金属的需求量达到 602.4 t,包括 223 t 的铂、305 t 的钯、33 t 的铑、34 t 的钌和 7.2 t 的铱。其中铂、钯和铑的需求基本来自汽车、珠宝、石油化工和玻璃等行业,钌和铱的需求来自电化学、电子和化工行业,且需求量远小于铂和钯。

图 6 是 2023 年全球铂族金属的供应量及来源。可见,2023 年全球对铂族金属的供应为 604.9 t,包括 228 t 的铂、305 t 的钯、33.3 t 的铑、31.1 t 的钌和 7.5 t 的铱。表面上除了铱之外,其余的铂族金属的供应都满足需求,但是有 157 t 的铂族金属是回收利用得到的,也就是说,自然界开采的铂族金属仅能满足 3/4 的需求。具体来说,铂、钯和铑的生产仅覆盖相应消耗的 81.7%、67%和 68.6%,因此,需求和供应之间存在明显的冲突。

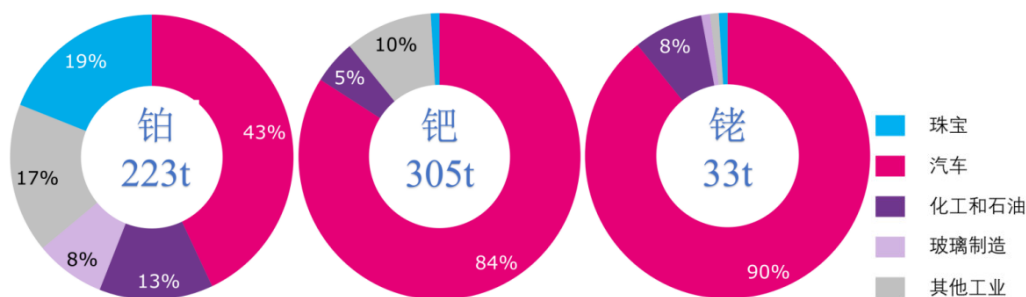


图 4 2023 年全球铂、钯和铑的需求量及需求领域

Fig.4 Global demand for Pt, Pd and Rh in 2023 and demand areas

3 铂族金属的循环再利用

需求和供应之间的不平衡是由许多因素造成的，其中矿石资源的稀缺性和不平衡分布是主要原因^[24]。矿石开采是铂族金属的最主要来源，根据美国地质调查局的报告，全球仅识别出 7 万吨铂族金属的自然储量，其中超过 99%集中在南非(90%)、俄罗斯(6.4%)、北美(1.7%)和津巴布韦(1.7%)。因此，绝大多数的铂族金属的生产来自这些地区。

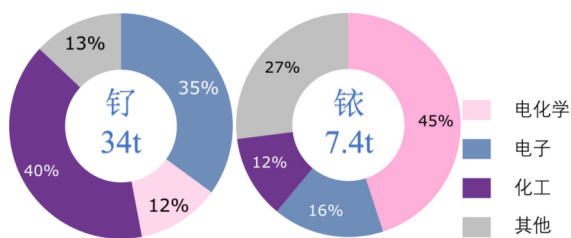


图 5 2023 年全球钌和铱的需求量及需求领域

Fig.5 Global demand for Ru and Ir in 2023 and demand areas

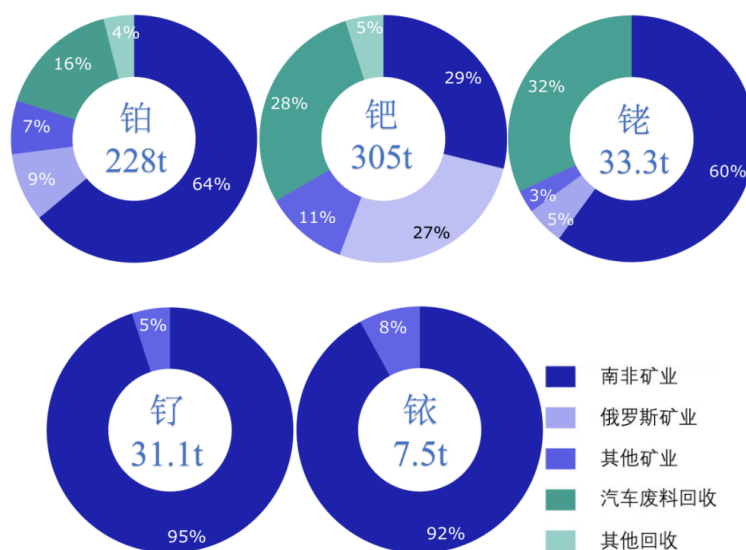


图 6 2023 年全球铂族金属的供应量及来源

Fig.6 Global supply and sources of PGM in 2023

图 7 是铂族金属全球各区域供应比例，可知南非和俄罗斯提供了 80%以上的铂族金属生产量，其中铂、铑、钌和铱的资源基本由南非垄断供应^[25-26]。北美和津巴布韦的铂族金属年产量约占供应的 16%，而世界其他地区仅产生 1%的铂族金属。显然，世界各地的许多地区都面临着严重的铂族金属供应风险。

随着自然资源的不断枯竭，铂族金属的循环再利用越来越重要。例如，南非最大的成产国的铂平均含量降到 2-6 g/t^[27]。为了满足铂族金属的需求，2023 年从废料中回收了 157 t 的铂族金属，达到了需求量的 1/4(图 6)。随着对铂族金属需求的增加，供需之间的冲突越来越大，这也推进了铂族金属循环再利用的发展。铂族金属在其使用寿命期间在催化剂中保持稳定，汽车催化剂工作 8~15 年后，铂族金属仍然可以回收在其他应用中使用^[28]。与自然资源(2~10 g/t)相比，废旧汽车催化剂是一种更为集中

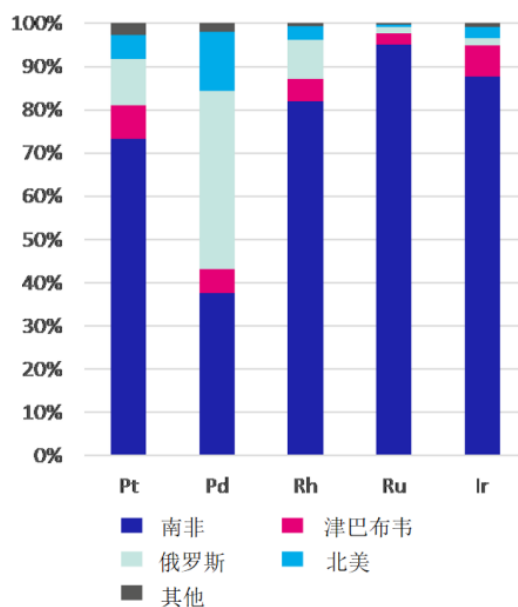


图 7 铂族金属全球各区域供应比例

Fig.7 Global supply proportion of PGM by region

的资源,因为它含有较高含量的铂族金属(2000~15000 g/t)^[29-31]。因此,废旧汽车催化剂也被称为“移动的铂族金属矿山”。从废旧汽车催化剂中回收铂族金属不仅有助于弥补供应短缺,还有助于减轻环境压力,从废旧汽车催化剂中回收铂族金属的能耗远低于从不断枯竭的矿石中采矿所需的能耗^[32-33]。此外,从废旧汽车催化剂中回收铂族金属还减少了在铂族金属矿石的熔炼和精炼过程中排放不利气体的数量,如SO₂和CO₂,这些气体对设施周围数百公里内的环境和健康产生重大影响^[34]。因此,循环再利用铂族金属是一项可持续的实践,对环境 and 经济都有积极影响。

4 结语与展望

与黄金数千年的历史相比,铂族金属的历史只有200余年,这给了我们了解发掘它的空间和机会。对人类而言,铂族金属是珍贵的稀有金属,在多个领域发挥着作用。首先,铂族金属在推动能源转型方面发挥着重要的作用,它们有助于环境的保护。其次,铂族金属在电子领域的应用有助于提高存储和处理能力,推动了科技的进步。并且铂族金属在改善现有的癌症治疗药物和制造医疗器材方面至关重要。此外,铂族金属重新定义了珠宝设计的可能性,促进多元化的财富增长,为经济财富的增长做出贡献。

随着科技的进步和可持续发展的需求,铂族金属的应用前景十分广泛。未来,随着对清洁能源的需求增加,氢能源技术有望进一步发展,这将提高对铂族金属的需求。随着对可持续和绿色化学品生产的需求增加,铂族金属在催化剂方面的应用将更加广阔。铂族金属的独特性质将继续吸引科学家和工程师进行研究,可能会涌现出新的材料和应用,以满足不断变化的需求。但由于铂族金属的供应有限,未来将更加关注它们的可持续性和再循环。为了满足铂族金属不断增长的需求,回收和再利用将成为重要的话题。

参考文献:

- [1] XUN D, HAO H, SUN X, et al. End-of-life recycling rates of platinum group metals in the automotive industry: Insight into regional disparities[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 266: 121942.
- [2] DING Y, ZHANG S, LIU B, et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 141: 284-298.
- [3] YAKOUMIS I, PANOU M, MOSCHOVI A M, et al. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review[J]. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021, 3: 100112.
- [4] SUN S, JIN C, HE W, et al. A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 305: 114383.
- [5] TANG H, PENG Z, LI Z, et al. Recovery of platinum-group metals from spent catalysts by microwave smelting[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128266.
- [6] TANG H, PENG Z, TIAN R, et al. Platinum-group metals: Demand, supply, applications and their recycling from spent automotive catalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023: 110237.
- [7] DARLING A S. Some properties and applications of the platinum-group metals[J]. *International Metallurgical Reviews*, 1973, 18(3): 91-122.
- [8] ELGUINDY M. Platinum group metals: Alloying, properties, and applications[J]. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001: 7117-7121.
- [9] SEYMOUR R J, O'FARRELLY J I, Potter L C. Platinum-group metals[J]. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [10] 王治中. 铂族金属的应用与前景[J]. *中国资源综合利用*, 2001(8): 35-38.
- [11] 张仁耀, 郭俊梅, 阐明, 等. 贵金属钌的制备、性能及应用研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(21): 21243-21248.
- [12] 邓瑞, 阐明, 陈家林, 等. 钌粉提纯和钌靶制备的研究进展[J]. *贵金属*, 2019, 40(1): 82-87.
- [13] WEISBERG A M. Rhodium plating[J]. *Metal Finishing*, 1999, 1(97): 297-301.
- [14] 李一冉, 姚力笋, 董梓凝, 等. “铑”有所“铑”[J]. *大学化学*, 2021, 36(10): 23-27.
- [15] 唐萌圣. 电沉积贵金属铑[J]. *材料保护*, 1998, 31(4): 19-21.
- [16] GOLVANO-ESCOBAL I, SURINACH S, BARÓ M D, et al. Electrodeposition of sizeable and compositionally tunable rhodium-iron nanoparticles and their activity toward hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 194: 263-275.
- [17] SATHE B R. High aspect ratio rhodium nanostructures for tunable electrocatalytic performance[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(20): 7866-7872.

- [18] 刘时杰. 铂族金属提取冶金技术发展及展望[J]. 有色冶金, 2002, 31(3): 4-8.
- [19] 刘贵清, 刘昱辰, 张帆, 等. 钯工业化应用及市场分析[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(07): 108-111.
- [20] 王松, 谢明, 张吉明, 等. 铱及其合金制备工艺的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 84-88.
- [21] OHSAKA T, GOTO Y, SAKAMOTO K, et al. Effect of intensities of ultrasound sonication on reduction of crack formation and surface roughness in iridium electrodeposits[J]. Transactions of the IMF, 2010, 88(4): 204-208.
- [22] 杜继红, 李晴宇. 稀有金属表面电镀铂研究现状[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 65-69.
- [23] 杨丽婷. 贵金属钌, 铂, 钯复合催化剂制备及电催化固氮性能研究[D]. 天津理工大学, 2020.
- [24] TANG H, PENG Z, TIAN R, et al. Platinum-group metals: Demand, supply, applications and their recycling from spent automotive catalysts[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023: 110237.
- [25] SAGURU C, NDLOVU S, MOROPENG D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters[J]. Hydrometallurgy, 2018, 182: 44-56.
- [26] PAIVA A P, PIEDRAS F V, RODRIGUES P G, et al. Hydrometallurgical recovery of platinum-group metals from spent auto-catalysts-Focus on leaching and solvent extraction[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 286: 120474.
- [27] MOSCHOVI A M, GIULIANO M, KOURTELESIS M, et al. First of its kind automotive catalyst prepared by recycled pgms-catalytic performance[J]. Catalysts, 2021, 11(8): 942.
- [28] RASMUSSEN K D, WENZEL H, BANGS C, et al. Platinum demand and potential bottlenecks in the global green transition: a dynamic material flow analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(19): 11541-11551.
- [29] TRINH H B, LEE J, SUH Y, et al. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy[J]. Waste Management, 2020, 114: 148-165.
- [30] DONG H, ZHAO J, CHEN J, et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 145: 108-113.
- [31] LIU C, SUN S, ZHU X, et al. Feasibility of platinum recovery from waste automotive catalyst with different carriers via cooperative smelting-collection process[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2021, 23: 581-590.
- [32] GRANADOS-FERNÁNDEZ R, MONTIEL M A, DÍAZ-ABAD S, et al. Platinum recovery techniques for a circular economy[J]. Catalysts, 2021, 11(8): 937.
- [33] BAHALOO-HOREH N, MOUSAVI S M. Comprehensive characterization and environmental risk assessment of end-of-life automotive catalytic converters to arrange a sustainable roadmap for future recycling practices[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123186.
- [34] SAURAT M, BRINGEZU S. Platinum group metal flows of europe, part 1: Global supply, use in industry, and shifting of environmental impacts[J]. Journal of Industrial Ecology, 2008, 12(5/6): 754-767.