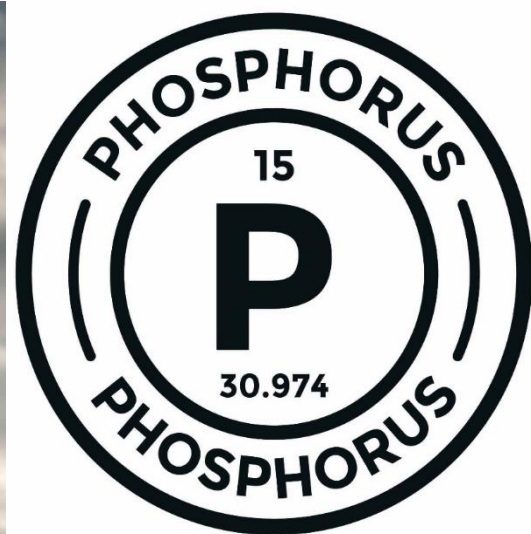


一般社団法人リン循環産業振興機構2024年4月発行

# 一般社団法人リン循環産業振興機構

## 2023年度報告書

－ 特集 脱炭素社会とリン －



一般社団法人リン循環産業振興機構

**PIDO**

The Phosphorus Industry Development Organization of Japan

**HOME PAGE** <http://www.pido.or.jp/>

**E-MAIL** [office@pido.or.jp](mailto:office@pido.or.jp)

執筆者

大竹久夫 一般社団法人リソ循環産業振興機構 理事長  
大阪大学名誉教授  
広島大学名誉教授

2024年3月末日

## まえがき

昨年、政府は経済安全保障法制を確立し、食料安全保障強化大綱を策定しました。2023年の経済安全保障法制の確立では、黄リンの国内生産のための技術開発への支援が開始され、肥料用リン安の国内備蓄への取組も始まりました。また、食料安全保障の強化では、未利用資源の肥料利用を拡大するための実証事業が行われています。

具体的には、半導体原料の黄リン、ヘリウム、希ガス、蛍石等が国内需要の大半を海外からの輸入に依存していることから、国内でのリサイクルを可能とする技術の開発が取組の対象となり、住友商事㈱の提案による「黄リンのリサイクル技術の確立及び国内生産」が、経済産業省の半導体の安定供給の確保に係る取組として、本年度より事業が開始されています。一方、未利用資源の肥料利用拡大では、農林水産省による「ペレット堆肥流通・下水汚泥資源等の肥料利用促進モデル実証事業」が実施されていますが、下水汚泥などからリンを分離回収するにはコストが掛かり過ぎるとして、未利用資源からリンを分離回収せずに、できるだけそのまま有機性肥料として利用する方向での検討が行われています。また、国土交通省の B-DASH プログラムでは、令和4年度補正予算および5年度予算により、下水汚泥から効率的にリンを回収する技術や下水汚泥の肥料化技術に関する実証事業などが行われています。

この様なわが国におけるリンについての関心の高まりとともに、リンが経済安全保障の確立のために指定された特定重要物資の半導体、蓄電池および金属等鉱産物に係る重要元素であることを鑑み、本冊子「一般社団法人リン循環産業振興機構 2023年度報告書」では、これまでほとんど語られることのなかった、脱炭素社会形成において高純度リンマテリアルが果たす役割と、わが国の製造業分野におけるリンフローの実態について特集することに致しました。

本報告書第1章の「リン問題総点検」は、2024年1月24日に開催された2023年度第7回機構セミナーでの講演「リン問題総点検－注目度・素材価値・供給リスク・未来貢献・イノベーション」の内容をもとに執筆した解説論文です。当機構も2018年11月の設立総会から5年が経ち、これまでのリン問題への取組みについて総点検をしてみました。

第2章の「脱炭素社会とリン」は、2023年度に当機構が三井住友信託銀行株式会社様より委託を受けて実施しました「脱炭素黄リン製造技術開発の可能性に関する調査」の報告書をもとに作成した解説論文です。第2章の前半では、脱炭素社会の形成における高純度リンマテリアルの役割について解説しています。また本章の後半では、炭素を還元剤に用いずに黄リンを生産するためのシンプルな化学プロセスの提案を行っています。高純度リンマテ

リアルのほとんどは、リン元素の単体である黄リンを出発原料として製造されます。黄リンを製造することは、リンを元素のレベルで精製することを意味しており、黄リンの製造技術は究極のリン精製技術でもあります。また第3章の「製造業分野におけるリンフロー分析」は、国立研究開発法人産業技術総合研究所様より委託頂きました「製造業分野におけるリンフロー調査」の報告書をもとに作成した解説論文です。

第2章および第3章のいずれも、調査を委託頂きました三井住友信託銀行株式会社様ならびに国立研究開発法人産業技術総合研究所様のご了解を得て、調査報告書の縮小版を掲載させて頂いております。なお本報告書には、付録として2023年11月14日(火)に東京都千代田区永田町の星陵会館で開催されました第5回持続的リン利用シンポジウムの報告書も掲載しております。本シンポジウムでは、食料生産、地球環境、資源リスク、脱炭素社会の産業活動や持続可能な循環型経済など、リンに関連する広範な話題が取り上げられ、持続可能なリン利用の実現をめざす立場から総合議論が行われました。

最後になりましたが、本冊子が会員の皆様とリンの持続可能な循環利用に関する情報共有の一助となり、わが国におけるリン循環産業の振興に少しでも貢献することができれば幸いです。

2024年3月末日

大竹久夫

一般社団法人リン循環産業振興機構理事長

## 目次

まえがき	i-ii
第1章 リン問題総点検	
－注目度・素材価値・供給リスク・未来貢献・イノベーション－	1-20
1. はじめに	
2. リン問題への注目度	
3. リンの素材価値	
4. リンの供給リスク	
5. リンの未来貢献	
6. リンイノベーション	
7. おわりに	
8. 文献	
第2章 脱炭素社会とリン	
－脱炭素黄リン製造技術開発の可能性－	21-84
要約	
1. はじめに	
2. 脱炭素社会の形成に貢献する高純度リンマテリアル	
2.1 経済安全保障の確保のための特定重要物資に指定された半導体とリン	
2.1.1 シリコン半導体	
2.1.2 化合物半導体	
2.2 脱炭素社会の形成に必要な様々な装置とリン	
2.2.1 太陽電池	
2.2.2 光触媒水素発生装置	
2.2.3 燃料電池	
2.2.4 二酸化炭素還元装置	
2.2.5 蓄電池	
2.2.6 スーパーキャパシタ	
3. 深刻化する黄リンおよびその誘導品の供給リスク	
3.1 世界最大の規模を誇る中国のリン産業の現状	
3.2 わが国の極端な中国およびベトナムへのリン製品輸入依存	
3.3 国際市場における黄リンの争奪戦	
3.4 リンの供給リスクは今後さらに深刻化する	
4. 欧州の重要原料物質リストの見直しとその問題点	

5. 脱炭素、省エネかつシンプルな黄リン製造技術の開発
  - 5.1 従来の黄リン製造法の問題点
  - 5.2 リン鉱石の代わりにリン酸液を原料とする改良型の黄リン製造技術
  - 5.3 電解法による脱炭素黄リン製造技術
  - 5.4 水素化物による縮合リン酸の亜リン酸への還元技術
  - 5.5 水素化物による脱炭素黄リン製造法
  - 5.6 遷移金属リン化物触媒の製造法
  - 5.7 ホットワイヤー法による水素ラジカルの発生法
  - 5.8 シンプルな化学プロセスとしての脱炭素黄リン製造技術の提案
6. おわりに
7. 文献

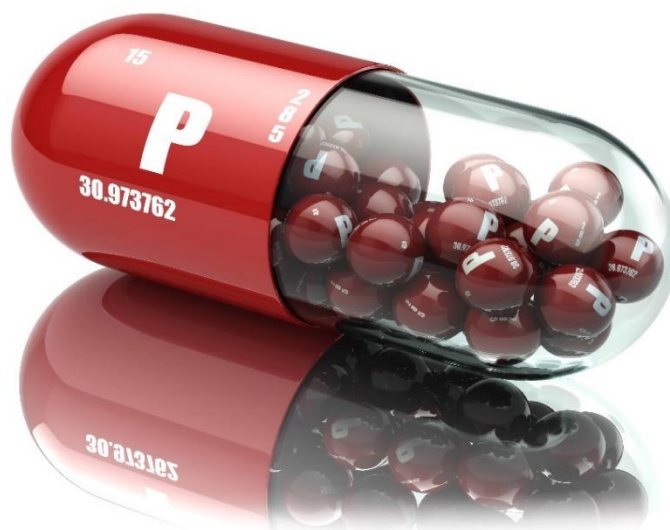
第3章 製造業分野におけるリンフロー分析 ..... 85-134

1. はじめに
2. 調査方法
3. 調査結果
4. 調査結果の分析
5. おわりに

補 足

1. わが国の脆弱なリンサプライチェーン—その実態と求められる根本的な強靱化策—
2. リンの産業用途
3. リンショック

付 録 第5回持続的リン利用シンポジウム報告書 ..... 135-158



# リン問題総点検

## － 注目度・素材価値・供給リスク・未来貢献・イノベーション －

当機構も 2018 年 11 月の設立総会から 5 年が経ち、そろそろ最初の点検の時期かと思えます。今回は、注目度、素材価値、供給リスク、未来貢献とイノベーションの 5 点に絞り、これまでの取組の状況について点検をしてみたいと思えます(図 1)。



図 1. 脱炭素社会の形成に貢献する高純度リンマテリアルのイメージ

### リン問題の注目度

リン問題への社会的な注目度は今も高くはありません。学者にとっては「知の空白」は大変魅力的で歓迎すべきことですが、もしリンが本当に重要な鉱物資源であるのであれば、「政策の空洞化」は実害があり問題です。

平成 26 年資源エネルギー庁の「鉱物資源をめぐる現状と課題—鉱物資源の全体像」[1]では、リンは鉱物資源の全体像から完全に抜け落ちています。また、令和 3 年同庁の「2050 年カーボンニュートラル社会実現に向けた鉱物資源政策」[2]でも、必要な鉱物資源のリストにリンは含まれていません。昨年 1 月に公表された経済産業省「重要鉱物に係る安定供給確保を図るための取組方針」[3]では、リンは施策の対象品目には含まれていますが、当面の対象であるバッテリーの原材料には含まれていません。昨年文藝春秋社から、「半導体有事」という半導体の専門家が書かれた本[4]が出版されていますが、この本の中では半導体製造の前工程で使われる主な高純度薬液として、過酸化水素、アンモニア水、塩酸、硫酸、フッ化水素酸およびポリマー除去液が挙げられていますが、なんと乾式リン酸についての記載は全くありません。多少大袈裟な言い方をすれば、わが国における「リンに関する知の空白と政策の空洞化」は、この国の文化的かつ歴史的の問題とも言えるようで、リンの注目度を高めることは思うほど簡単な作業ではないようです。

### リンの素材価値

リンは世界の食料生産に不可欠な重要元素であり、人体を構成する多量元素の中でも、リンだけは将来的に枯渇が懸念されている資源鉱物でもあります。リンほど、資源、食料、環境および

---

産業など広範な分野で重要な元素はありません。しかし、そのことが逆にリンを行政や学問の従来の枠組みの中で取扱うことを難しくして、「知の空白と政策の空洞化」を生んでいるのかもしれない。

最近の国連貿易統計や財務省貿易統計によれば、わが国のリンの輸入量はほとんどのレアメタルやレアアースよりも多く、リン製品の輸入金額はスズ、亜鉛や鉛製品の輸入金額よりも大きくなっています。とりわけ黄リンの輸入金額は、ほとんどのレアメタルやレアアースにとどまらず、シリコン以外の半導体原料(蛍石や希ガス)と較べても少なくありません。世界市場で取引されている主要な商品ごとに、その輸入国の数と輸出国の数の比を調べてみますと、この比が 10 を越える商品は黄リンぐらいしか見当たりません。ほとんどの商品は、輸出国の数に対して輸入国の数がせいぜい 2 倍程度ですので、この点を見ても黄リンの供給リスクは際立っているようです。

### **リンの供給リスクと対策**

世界でも黄リンを生産している国は、中国、米国、カザフスタンおよびベトナムの 4 カ国しかありません。最近、中国は黄リンを輸出せず次亜リン酸塩などの誘導品を一部輸出しています。米国は、国内唯一の黄リン製造会社であるモンサント社がブラジルの子会社で除草剤を生産するために、黄リンをブラジルに移動させているだけで、むしろ不足分をベトナムとカザフスタンから買っています。カザフスタンは、ロシアのウクライナ侵攻により、鉄路による黄リンの欧州向け輸出が難しくなり、2022 年の黄リン輸出量は最盛期の 2018 年と較べて半減しています。このため、わが国の黄リン輸入は今、ベトナム一國頼りという大きなリスクを抱えています。

リン製品全体の輸入で見ても、日本が中国とベトナムに強く依存していることは明らかです。2022 年の日本のリン製品全体の輸入における中国への依存率は 89%(金額ベース)であり、これはリン製品の輸入総額が 10 億米ドルを越える国の中で最も高くなっています。こうした状況の中で、2008 年には中国の四川省で大地震が発生し、その影響でリン製品の品薄と価格高騰が引き起され、わが国もリンの確保に苦勞した「リンショック」が発生しています。2021 年には中国の厳しいエネルギー政策により、電力を大量消費する黄リンの生産が制限され、再び黄リン価格が高騰して半導体などの国内製造業分野への供給に影響が出ました。これらの出来事は、わが国が黄リンを初めとするリン製品の確保に大きなリスクを抱えていることを如実に物語っています。

昨年、政府は経済安全保障法制を確立し、食料安全保障強化大綱を策定しました。肥料については、リン安の国内備蓄と未利用資源の肥料利用拡大に取り組むこととなり、黄リンについては国内生産のための技術開発への支援を決めています。未利用資源の肥料利用拡大については、農林水産省による「ペレット堆肥流通・下水汚泥資源等の肥料利用促進モデル実証事業」が実施されていますが、下水汚泥などからリンを分離回収するにはコストが掛かり過ぎるとして、未利用資源からリンを分離回収せずに、できるだけそのまま有機性肥料として利用する方向で検討が行われています[5]。一方、黄リンの国内生産技術の開発では、住友商事(株)の提案による「黄リンのリサイクル技術の確立及び国内生産」計画が、経済産業省の半導体の安定供給の確保に係る取組として認定され、本年度より事業が開始されています[6]。

### **未来貢献**

リンはシリコン半導体や化合物半導体の製造原料であり、EV 車載用電池や再エネ発電用の定置型蓄電池においても、正極材や電解質として広く使われています。また、水素発生装置などにおいては、プラチナなどの貴金属に代わる補助触媒として、より安価で資源量も豊富な遷移金属のリン化合物の利用が考えられています。シリコン半導体では、赤リンやホスフィンが n 型半導体製造のためのリンドーパントとして、また極めて純度の高い乾式リン酸が窒化膜やアルミ薄膜の処理のためのエッチング剤として使われています。また、光回路と電気回路を融合した光電融合デバイスを使い情報処理の高速化と省エネ化を図る技術が NTT などで開発されていますが、光電融



合デバイスの製造にはリン化インジウムなどが必要です[7]。リン化インジウムのように複数の元素からなる化合物半導体は、高速通信機器に限らず人工衛星用の太陽電池などにも広く使われており、わが国の化合物半導体の販売総額の約 4 割をリン化物(InP および GaP)が占めています[8]。

EV 車載用電池では、トヨタのバイポーラ型 LFP 電池のように、正極材にリン酸鉄リチウム(LFP)を使う蓄電池の使用が拡大しており、電解液には六フッ化リン酸リチウムが広く使われています。全固体電池でも、LGPS や LPS などのリンを含む硫化物系固体電解質の開発が進んでいます[9]。また、太陽光や風力発電のための電力系統用蓄電池、高速通信ネット基地局やデータセンター等のバックアップ電源などにも、LFP を正極材とする電池の利用が拡大しています。前にも述べましたように、CO<sub>2</sub> 固定やグリーン水素発生装置などの補助触媒に、高価なプラチナなどの貴金属に代えて鉄やニッケルなどの遷移金属のリン化物を使用する研究開発も急増しています。さらには蓄電池よりも高速に充放電できるスーパーキャパシタの電極材にも、遷移金属リン化物を使う研究が進められています。

## イノベーション

以上のような高純度リンマテリアルのほとんどは、リン元素の単体である黄リンを出発原料として製造されます。黄リンを製造することは、リンを元素のレベルで精製することを意味しており、黄リンの製造技術は究極のリン精製技術でもあります。しかし、今も黄リンの製造には 19 世紀後半に開発された電気抵抗溶融炉法が用いられています。世界の黄リン生産は、高品位リン鉱石の枯渇進行、リン鉱石に含まれる天然放射性物質や有害重金属類による環境汚染、リン鉱石の炭素還元による膨大な電力消費と二酸化炭素の排出などのため、今や存続の危機すら囁かれています。わが国が黄リンの国内生産を実現するためには、これらの難題を解決できる高度な技術イノベーションが必要です。

リンは、酸化数+5 のリン酸から-3 のホスフィンまで変化します。リン酸から亜リン酸への還元は容易に進みませんが、一旦亜リン酸ができれば 300-400°C 程度の加熱でも黄リンができる可能性があります(最大変換率は約 20%程度)[10]。また、リン酸の脱水縮合により形成される P-O-P 結合であれば、比較的容易に還元的に切断できることも分かっています[11]。この様なリンの重要な性質をうまく活用できれば、従来の製錬型の黄リン製造法をシンプルな化学プロセスへ転換できる可能性があります。例えば、リン酸塩を加熱・脱水して縮合リン酸塩をつくり、これをアルカリ金属水素化物(KH や NaBH<sub>4</sub> など)を用いて還元的に切断して亜リン酸を製造することができます[11]。生成した亜リン酸を 200°C に加熱すれば、亜リン酸分子どうしの不均化反応によりホスフィンができますが、ホスフィンは 300°C 付近で熱分解しますので、加熱するだけで黄リンができる可能性が考えられます(図 2)。

一方、鉄、ニッケルやタングステンなどの遷移金属のリン化物は、硬く導電性があり熱安定性も高く、酸や塩基に対する耐性もあるため、様々な反応の触媒としての利用が注目されています。最近、遷移金属リン化物を硫黄含有芳香族ニトロ化合物の水素化触媒として活用する研究も行われています[12]。同様に、遷移金属リン化物を水素化触媒に活用して、縮合リン酸塩から亜リン酸を生成することはできないでしょうか。また、半導体製造などの分野で使われている化学気相成長法(CVD 法)の一つであるホットワイヤー(Hot Wire)法[13]を用いて、通電加熱した遷移金属に水素分子を当て、生成した原子状水素で縮合リン酸塩の P-O-P 結合を還元的に切断して、亜リン酸を製造することも考えられます。もし、この様な方法が確立できれば、リン酸から黄リンを製造する化学プロセスは、図 2 に示すような 3 の工程にわけて運転することが可能になるかもしれません。これにより、ホスフィンや黄リンが生成する第 3 工程を、リン酸から亜リン酸を生成する第 1 工程と第 2 工程から切り放し、第 3 工程のみをより安全管理のしやすい工場に運転することが可能になるかもしれません。

## おわりに

黄リンをシンプルな化学プロセスで生産しようという試みは、世界でもまだどこでも行われていません。リン酸の亜リン酸への還元は、二酸化炭素の一酸化炭素への変換(炭素固定)や窒素ガスからのアンモニア合成(グリーンアンモニア生産)とともに、脱炭素未来社会において重要な還元反応のひとつとして、これから注目を集めることになるかもしれません。なお、今回紹介した黄リン製造のための化学プロセスは、まだ筆者の構想の域を越えるものではありません。これから大学、国研や民間企業などの研究者を訪ね歩き協力者を集めて、できるだけ早期に技術開発に着手したいと考えています。もし皆様の中でもこの技術イノベーションに興味をお持ちの方がおられましたら、ぜひ当機構事務局<office@pido.or.jp>までご一報頂けますと幸いです。

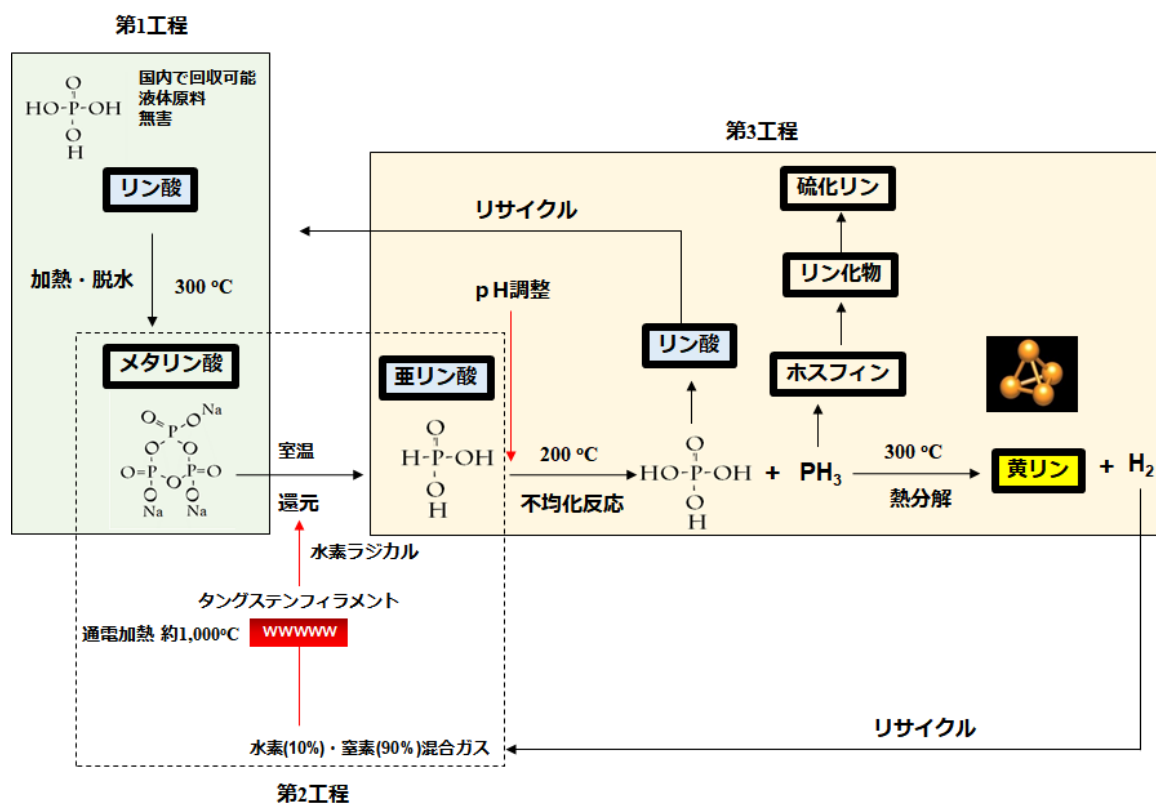


図2 リン酸からの黄リン製造は3つの工程に分離することができるかもしれない。

## 文献

- [1] 資源エネルギー庁: [鉱物資源をめぐる現状と課題](#) (2014)
- [2] 資源エネルギー庁: [2050年カーボンニュートラル社会実現に向けた鉱物資源政策](#) (2021)
- [3] 経済産業省: [重要鉱物に係る安定供給確保を図るための取組方針](#) (2023)
- [4] 湯之上隆: 半導体有事、文春新書 1345、文藝春秋 (2023)
- [5] 農林水産省: [下水汚泥資源の肥料利用シンポジウム資料](#) (2023)
- [6] 経済産業省: [半導体の安定供給の確保に係る取組の認定について](#) (2023)
- [7] NTT: [オールフォトンクス・ネットワーク実現に向けた光電融合技術](#) (2020)
- [8] 一般社団法人新金属協会化合物半導体部会: [結晶別販売額統計](#) (2022)
- [9] 菅野了次: [イオン導電体創出から固体電池構築へ](#)、応用物理 第90巻 第1号 (2021)
- [10] D. Liu et al.: Disproportionation of hypophosphite and phosphite, Dalton Trans., 46: 6366–6378, (2017)
- [11] F. Zhai et al.: Sustainable production of reduced phosphorus compounds: mechanochemical hydride phosphorylation using condensed phosphates as a route to phosphite, ACS Cent. Sci., 8: 332–339 (2022)
- [12] H. Ishikawa et al.: Robust ruthenium phosphide catalyst for hydrogenation of sulfur-containing nitroarenes, ACS Catalysis, 13(8):5744-5751 (2023)
- [13] H. Umemoto: Production and detection of H atoms and vibrationally excited H<sub>2</sub> molecules in CVD processes, Chemical Vapor Deposition, 16: 275-290 (2010)

# PIノベーションとリン循環産業ビジョンの実現



2018年9月19日設立

## 機構の主な業務

情報提供(シンクタンク)、助言(コンサルティング)および協業(コラボレーション)

一般社団法人リン循環産業振興機構は、わが国唯一の持続的リン利用に取り組む産官学連携のプラットフォームです。本機構は、リン資源リサイクル推進協議会が発展的に組織改変して平成30年9月19日に設立されました。

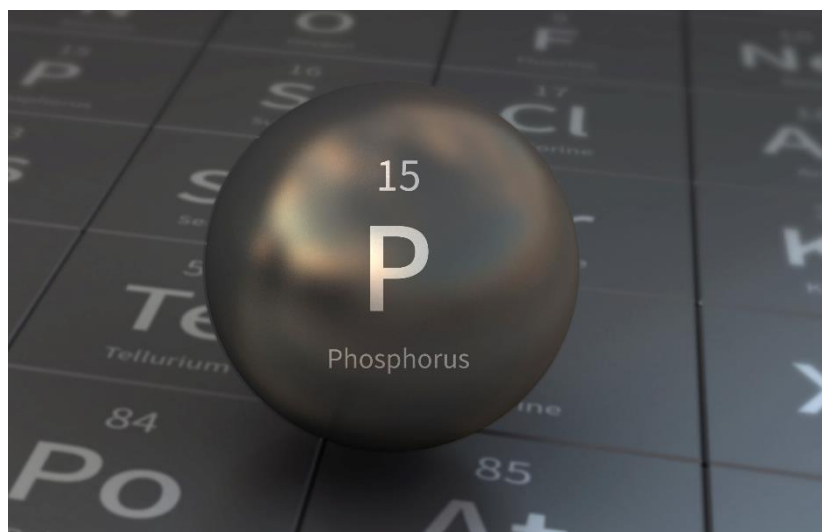
### 「設立の目的」

リン循環産業の振興を図り、もって持続的なリン利用の実現をめざす事業を推進致します。

### 「活動の内容」

- ・産官学連携によるリン循環産業の振興と推進。
- ・戦略構築、産官学交流、国内および国際事業の提案と参画、政策提言ほか。
- ・国内外における技術開発成果の展開、シンポジウムおよび講習会等の開催。
- ・リン全般に関連する情報収集、国内外動向調査と分析ほか。
- ・技術開発、特許化、事業化等への支援などの技術・事業コンサルタント。
- ・啓発・解説書の出版、ホームページ運営ほかの普及啓発活動。
- ・経験豊富なシニア人材の活用、調査および講習会等の業務への協力要請ほか。

会員申込み等のお問い合わせは、機構事務局 [office@pido.or.jp](mailto:office@pido.or.jp) までメールをお送り下さい。



## 連絡先

一般社団法人リン循環産業振興機構 事務局

〒105-0004 東京都港区新橋6丁目7番9号 アイランドビル3階 事務センター内

電子メール：[office@pido.or.jp](mailto:office@pido.or.jp)

ホームページ：<http://www.pido.or.jp/>