

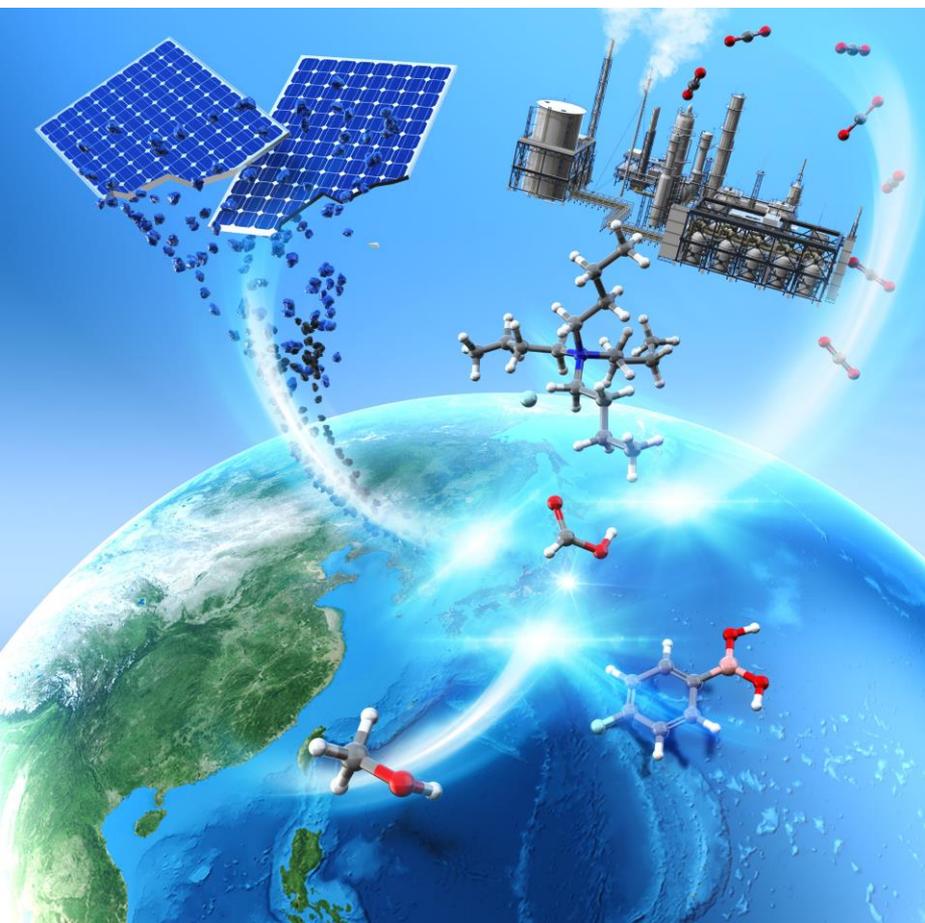
廃棄太陽光パネル由来のシリコンを 還元剤とするCO₂の還元的変換反応

横浜国立大学 大学院工学研究院
機能の創生部門 教授

本倉 健

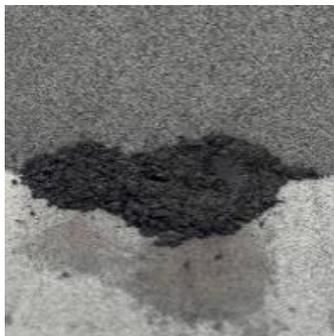
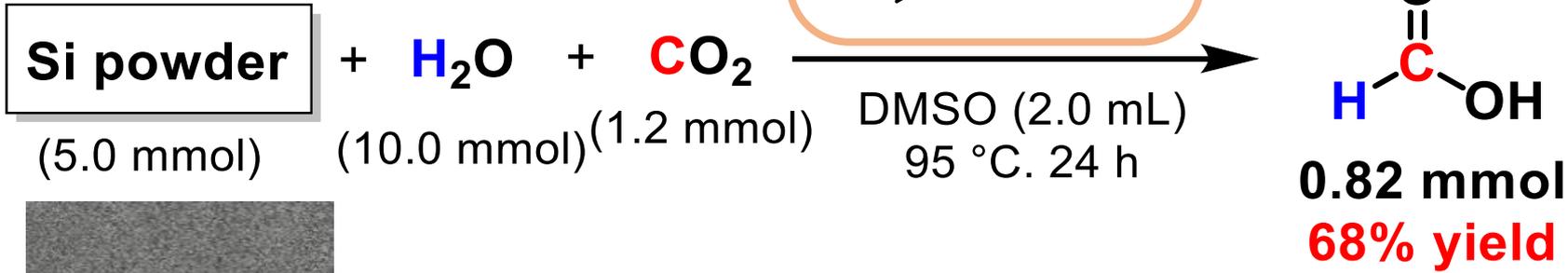
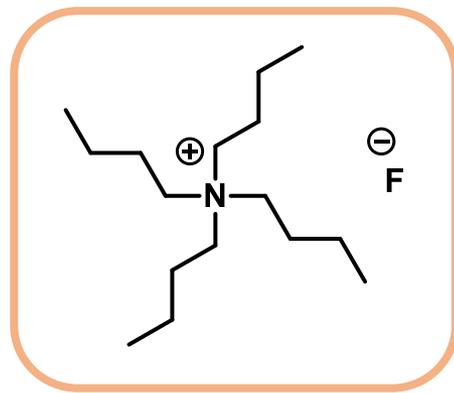
2023年6月6日

廃棄太陽光パネル中のシリコンと 排ガス中のCO₂から 有価物質をつくります！



- 排ガス中のCO₂をギ酸やメタノールに変換します。
- 廃棄太陽光パネルの有価値リサイクルを実現します。

シリコン粉末とCO₂からのギ酸合成を実証



※実際の太陽光パネル作成の際に使用するもの

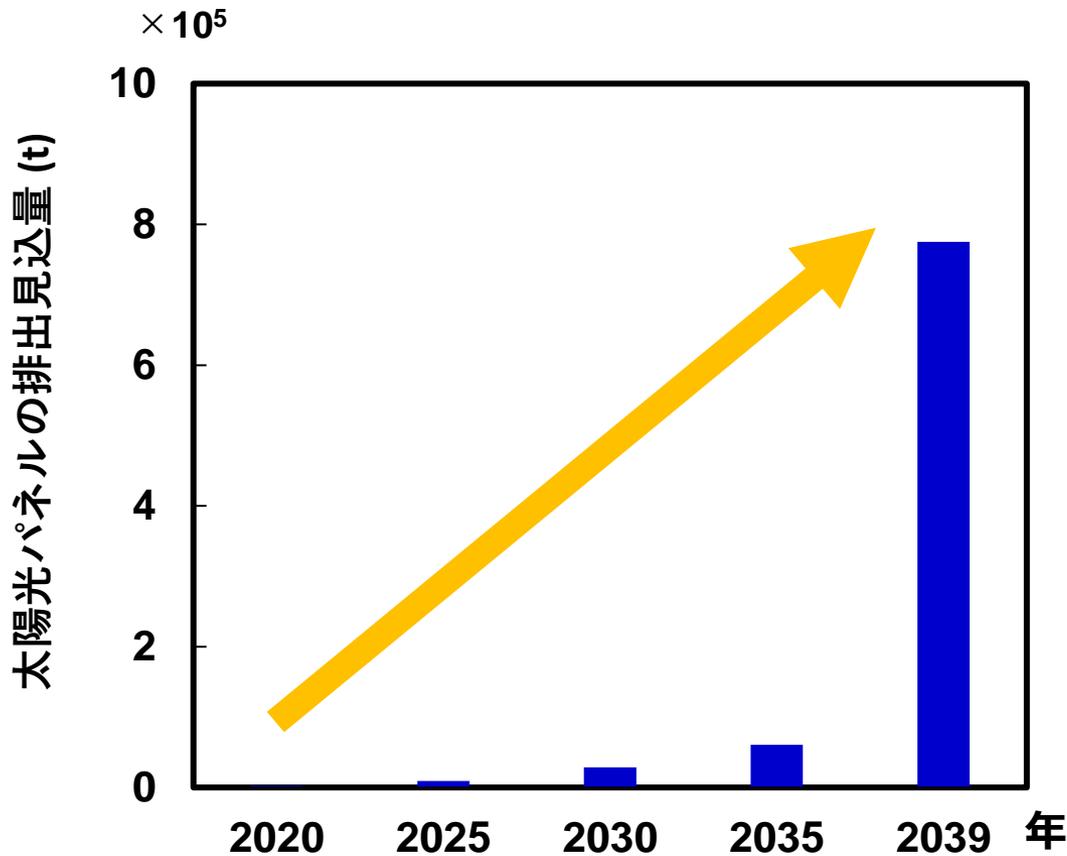
K Motokura et al. *Energy Adv.* **2022**, 1, 385

横浜国大プレスリリース
「CO₂の資源化反応を創出」 (2022年5月27日)

日経産業新聞 (2022年6月24日付)
日本経済新聞 (web版, 2022年6月13日付)
電気新聞 (2022年5月31日付)

Pveye誌で紹介!
(2022年7月号)

太陽光パネル由来の廃棄シリコン



ソーラーパネル
(産業技術総合研究所福島再生エネルギー
研究センター)

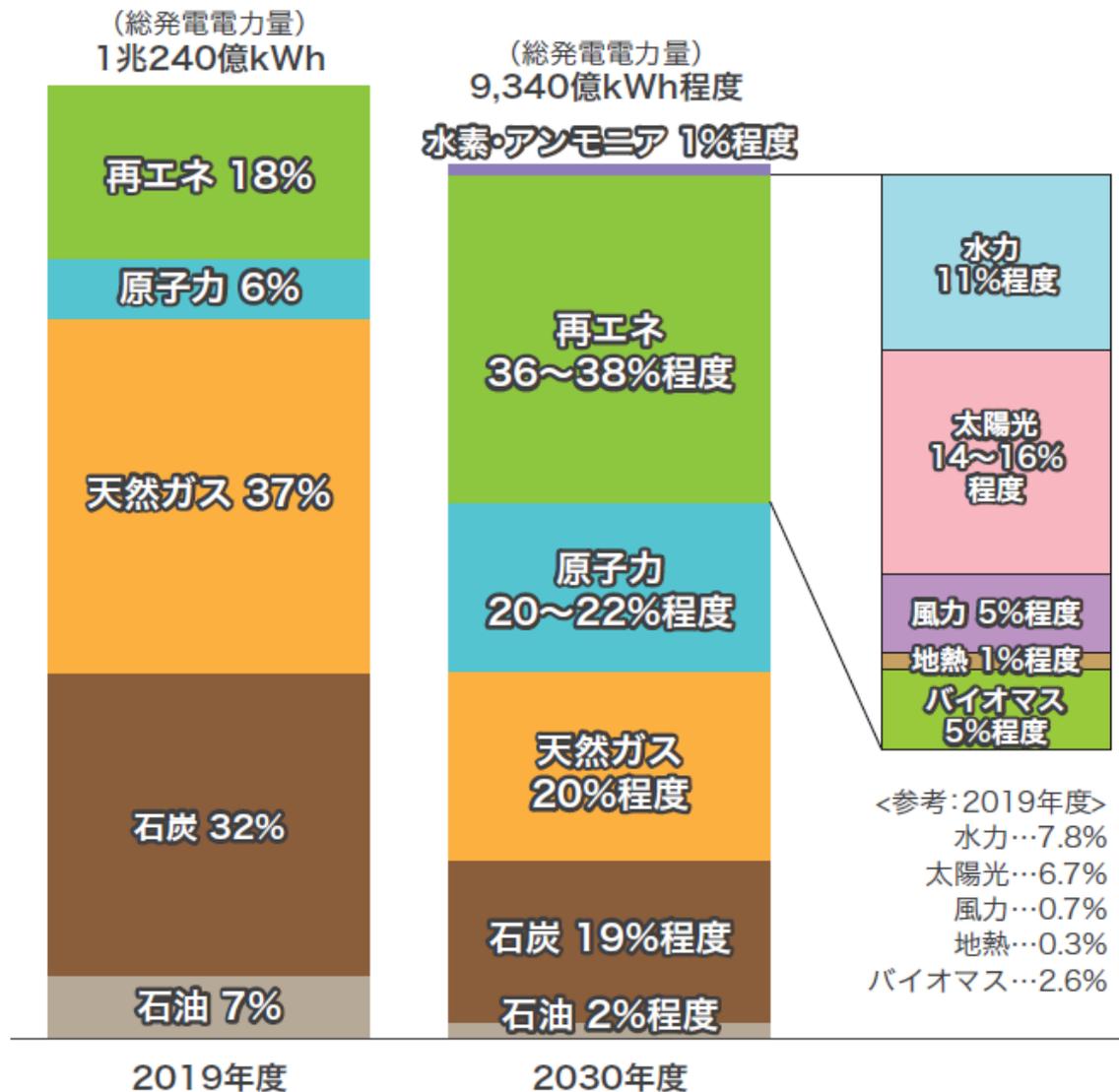
太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けた
ガイドライン (第一版)-環境省

- ・ 太陽光パネルの製造時に金属シリコンの50%は廃棄される
- ・ シリコンウエハはソーラーパネルの製造時や廃棄時に回収が可能 (2~3wt%程度)

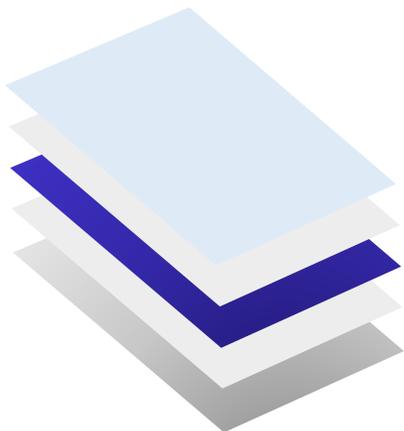
廃棄されるシリコンの有効活用が必要

日本の未来の電源構成（目標）

電源構成

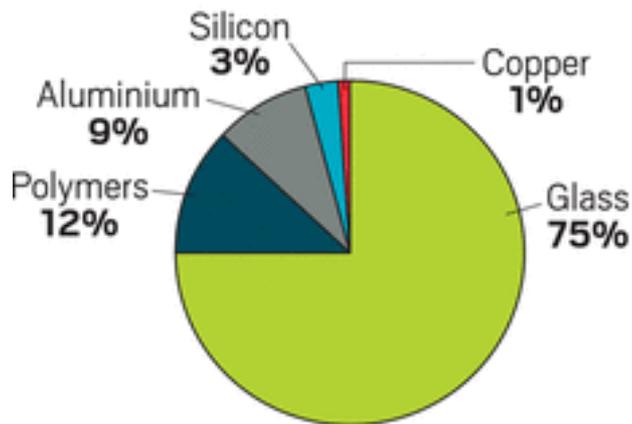


太陽光パネル（シリコン型）の構成

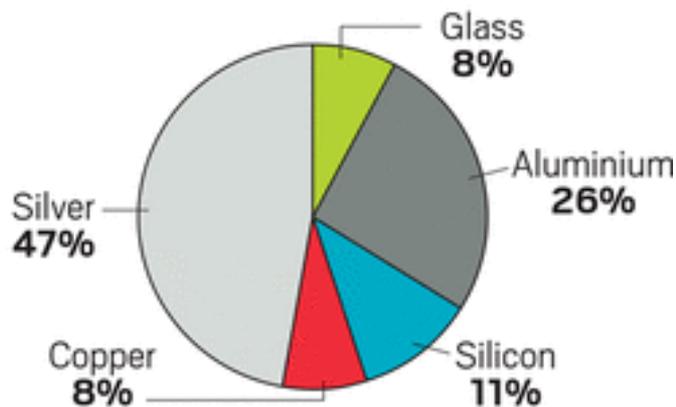


- ← ガラス
- ← 封止剤 (EVA)
- ← **太陽光電池シリコンセル**
- ← 封止剤 (EVA)
- ← バックシート

Materials in a typical silicon photovoltaic cell



Distribution of materials by mass



Distribution of materials by value

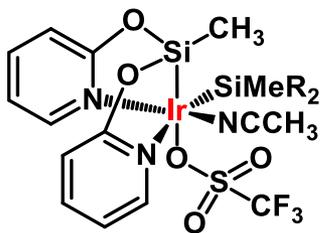
Source: Martin Bellman/Icarus. Note: Silver is less than 1% of the mass.

M. Peplow. *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 299

・ 熱力学的に有利

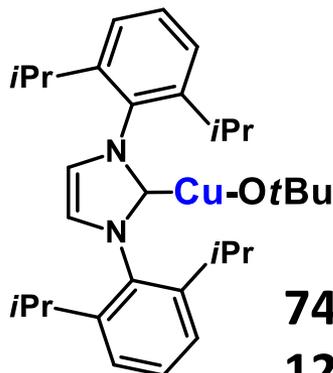


・ CO₂ヒドロシリル化反応に活性な触媒の例



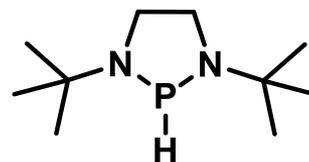
TON = 112
TOF = 0.8 h⁻¹

L. A. Oro et al.,
Angew. Chem. Int. Ed.
2012, 51, 12824.



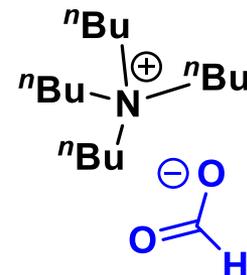
7489
1248 h⁻¹

Z. Hou et al.,
Chem. Commun.
2013, 49, 4782



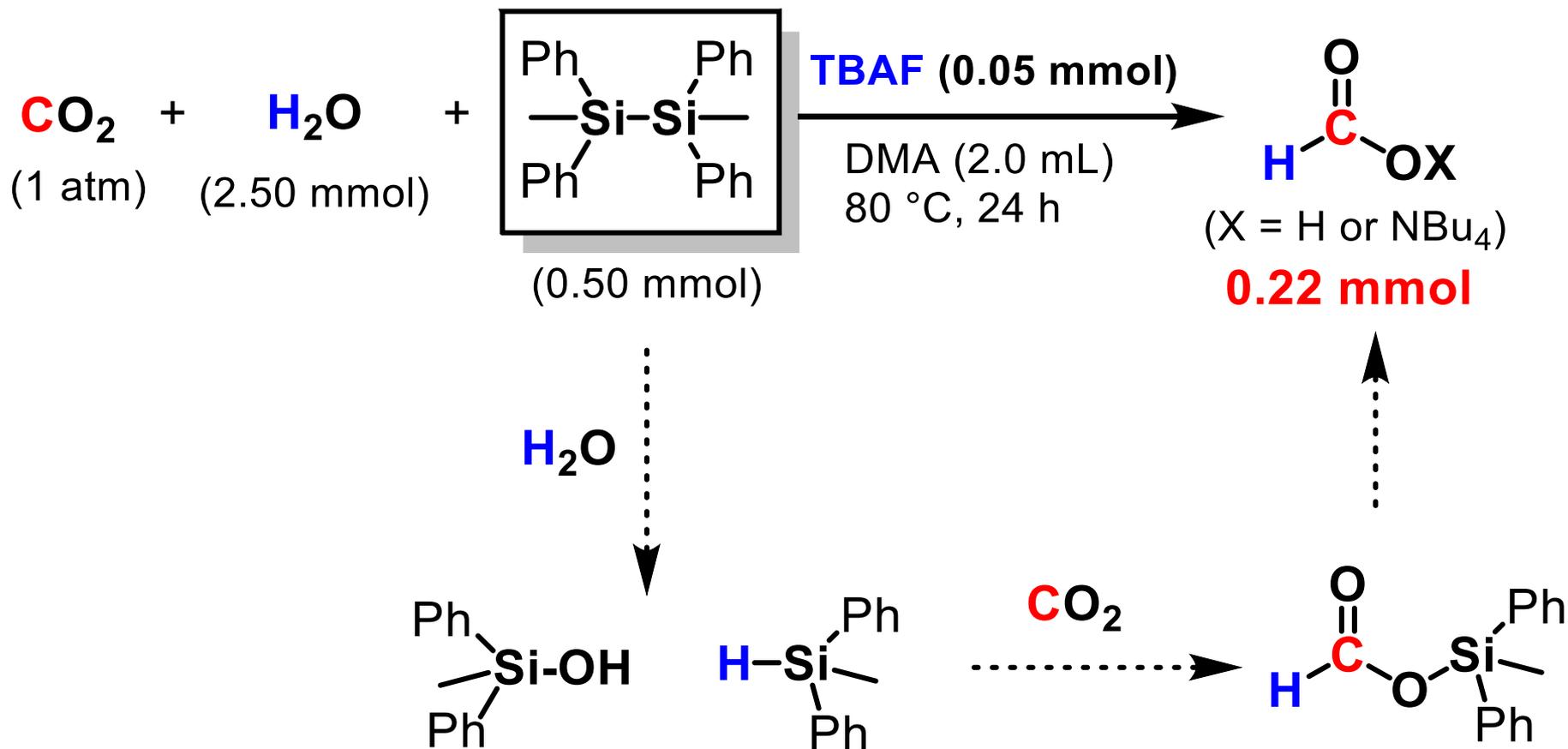
95% TON=40

C. C. Chong et al.
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, 54, 12116.



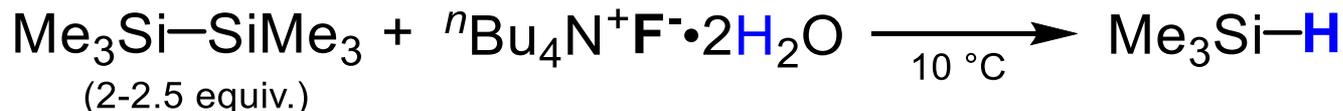
93% TON=1800

K. Motokura et al.
ACS Sustainable Chem. Eng. **2019**, 7, 11056



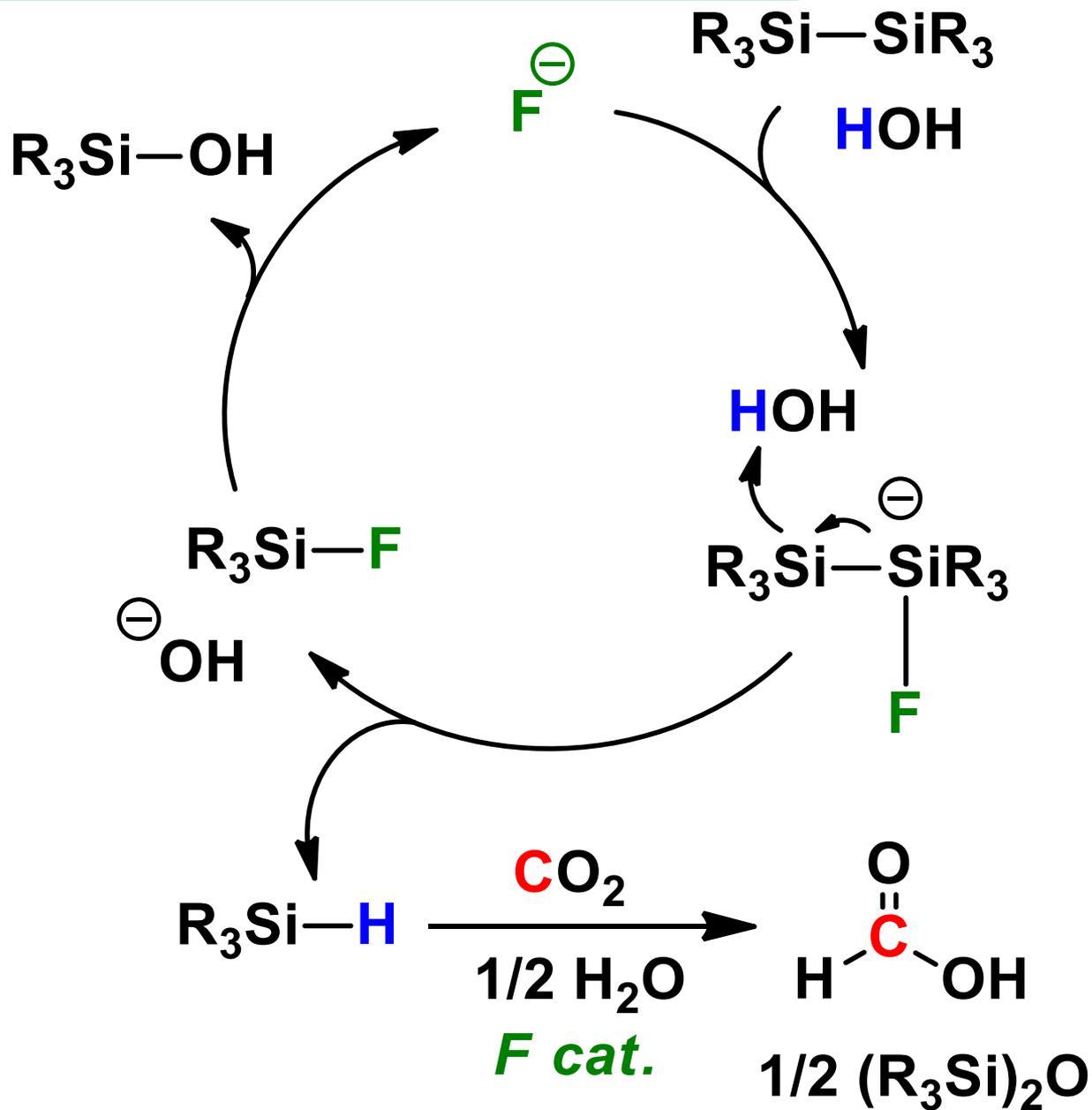
Si-Si結合の開裂を伴う反応が進行

Chem. Lett. (2015)



H. Vorbrüggen K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25. 1259

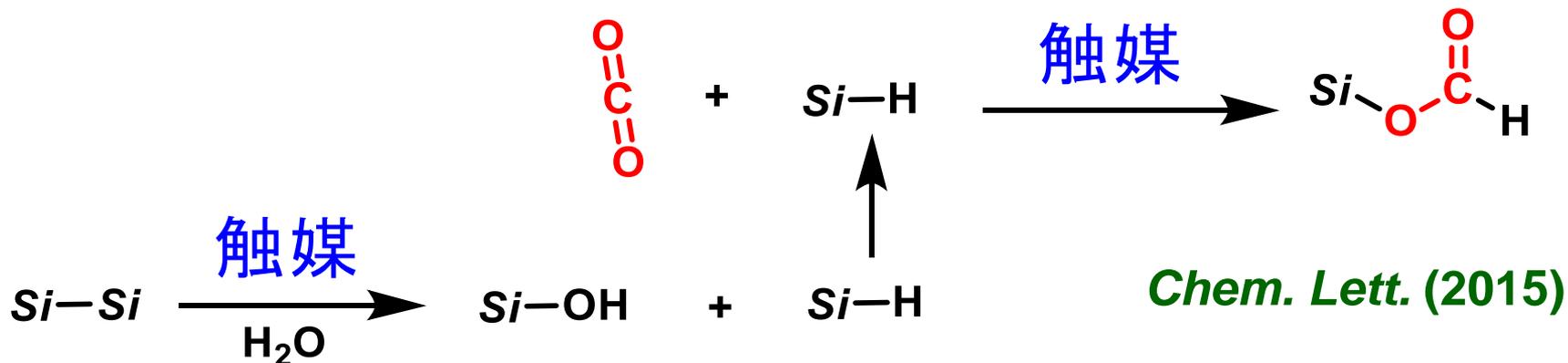
推定反応機構



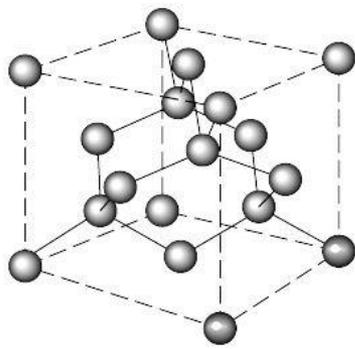
1. ヒドロシランを用いるCO₂の還元



2. ジシランを用いるCO₂の還元

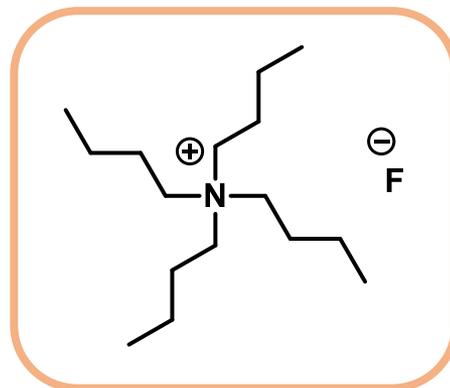


3. シリコン（金属ケイ素）を用いるCO₂の還元？



☆大量のSi-Si結合をもち、
還元剤として有効に機能すると予想

シリコン粉末とCO₂からのギ酸合成を実証



Si powder

(5.0 mmol)

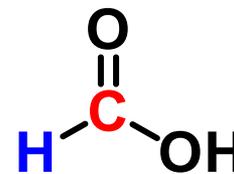
+ H₂O

(10.0 mmol)

+ CO₂

(1.2 mmol)

DMSO (2.0 mL)
95 °C. 24 h



0.82 mmol

68% yield



※実際の太陽光パネル作成の際に使用するもの

K Motokura et al. *Energy Adv.* **2022**, 1, 385

横浜国大プレスリリース

「CO₂の資源化反応を創出」(2022年5月27日)

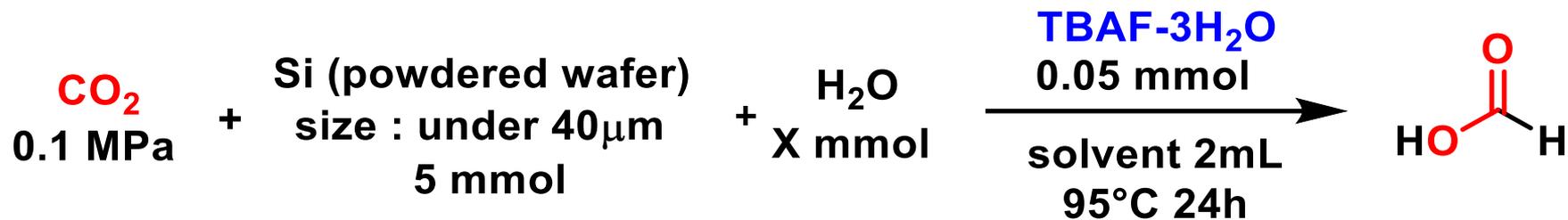
日経産業新聞 (2022年6月24日付)

日本経済新聞 (web版, 2022年6月13日付)

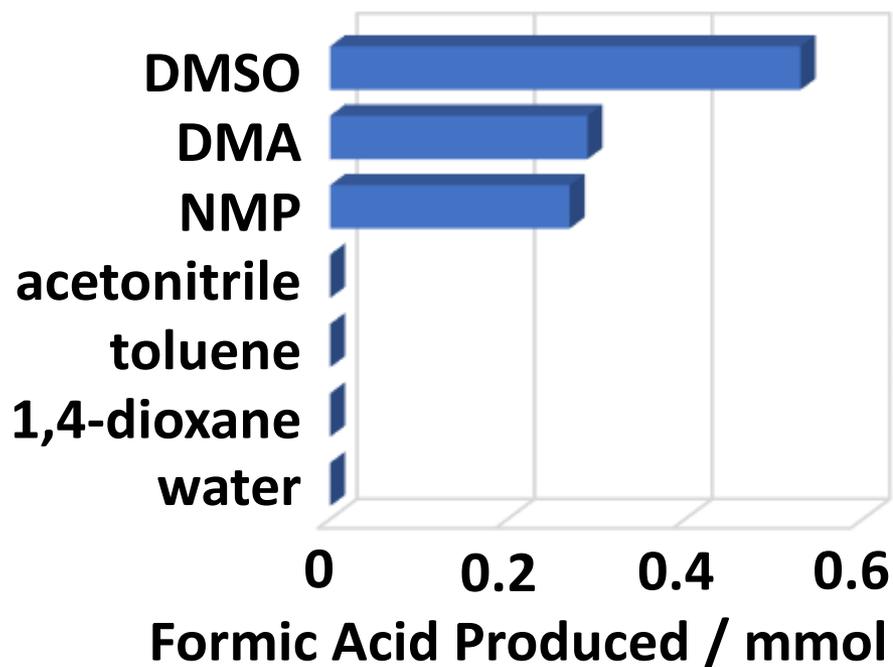
電気新聞 (2022年5月31日付)

Pveye誌で紹介!

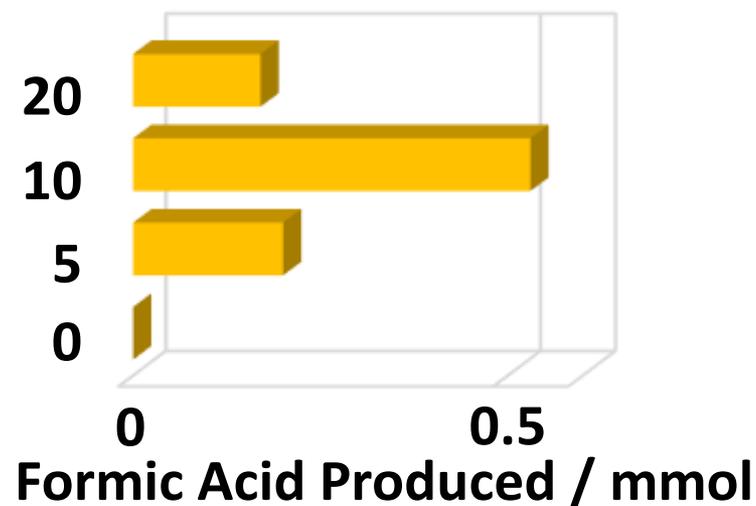
(2022年7月号)

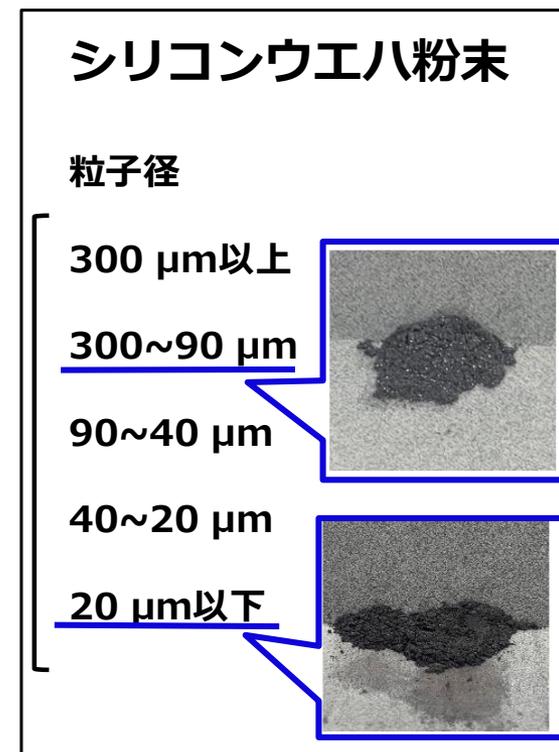
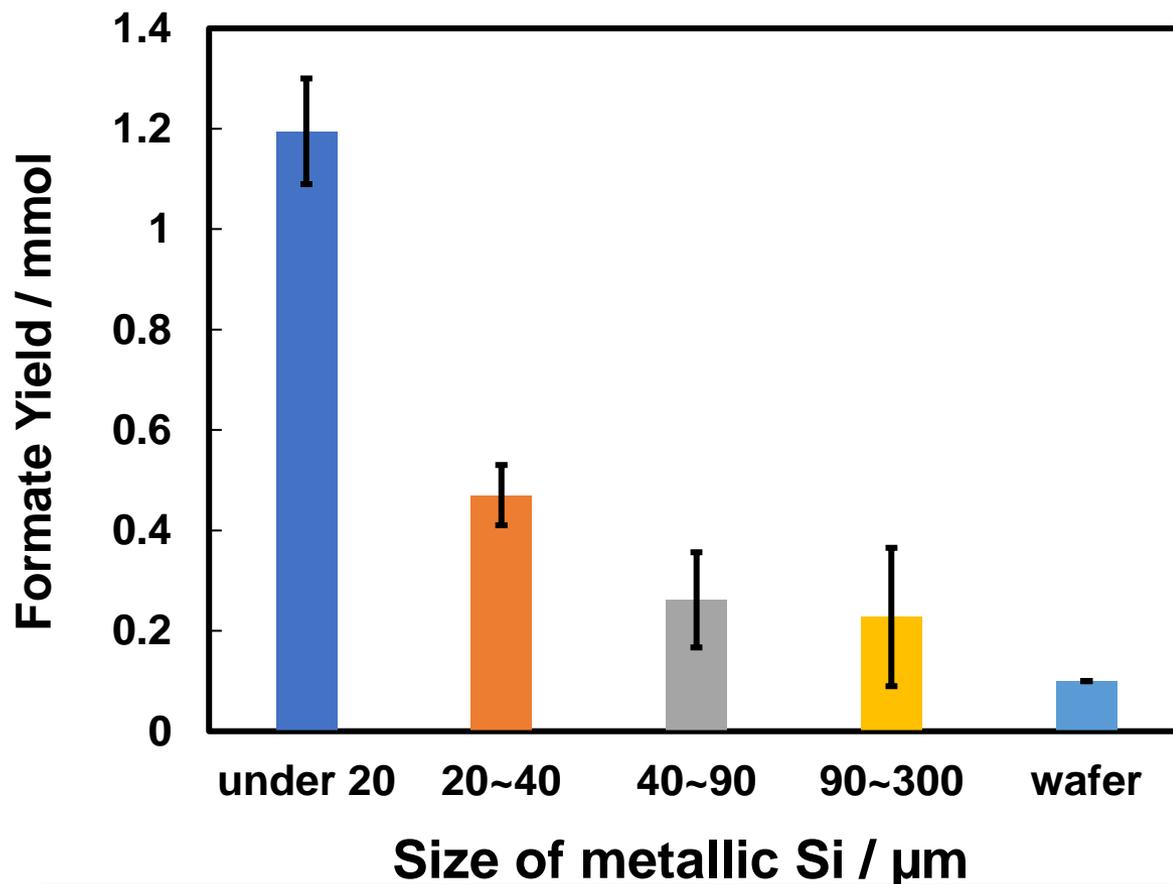
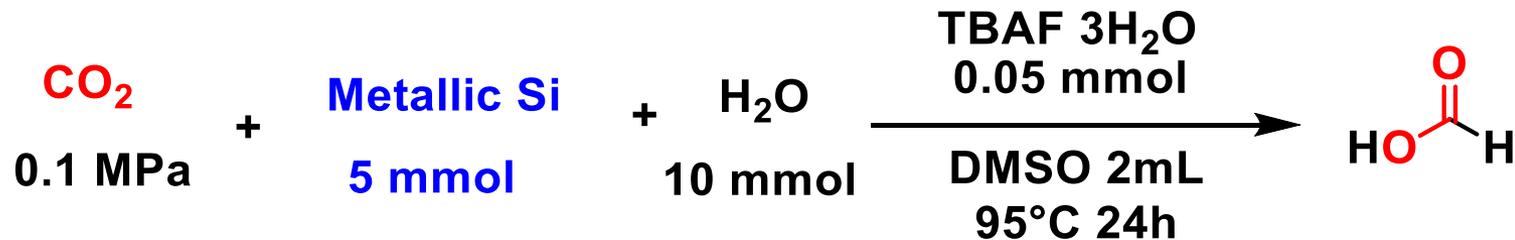


反応溶媒

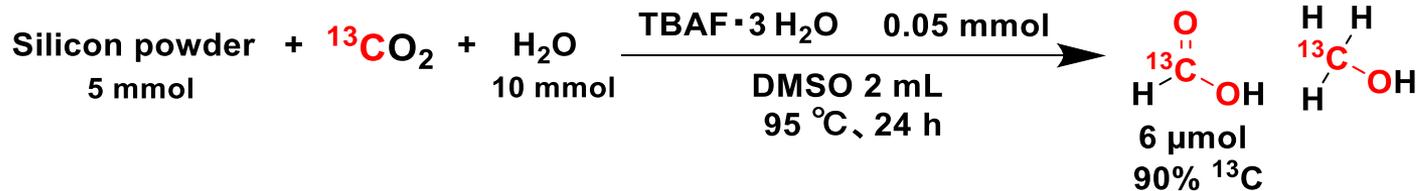


H_2O 添加量 / mmol



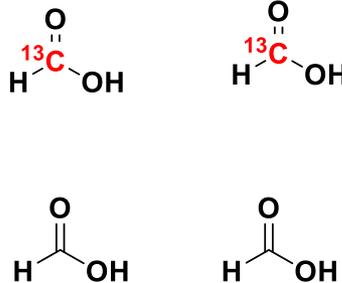
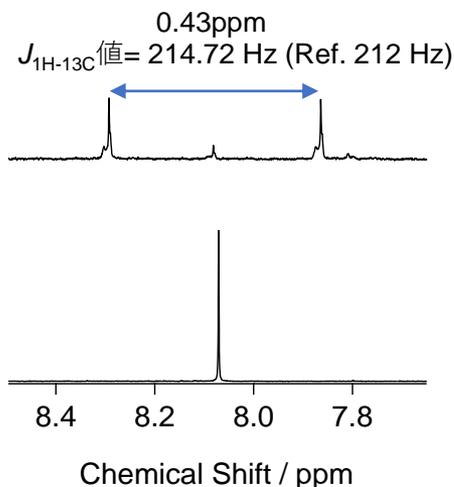


粒子径が小さいほどギ酸量は多くなる

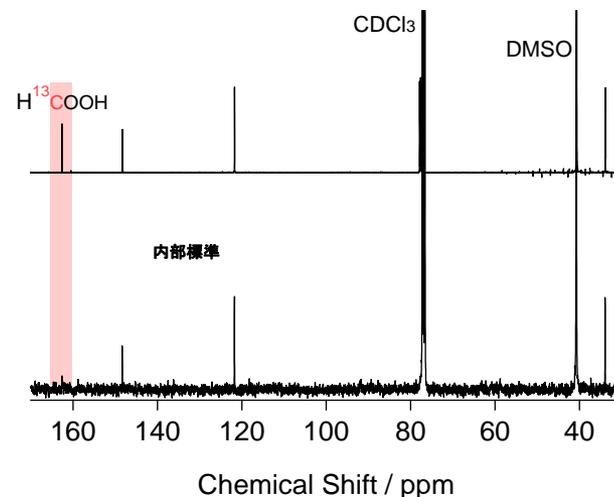


ギ酸

[^1H NMR]

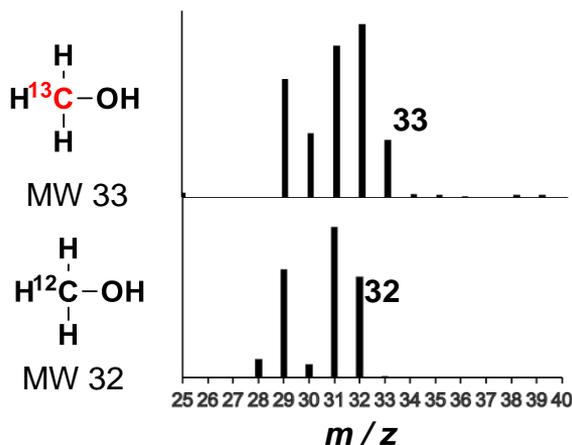


[^{13}C NMR]



メタノール

[GC-MS]



- ・ギ酸に ^{13}C が導入されていることを確認
- ・メタノールの一部に ^{13}C が導入

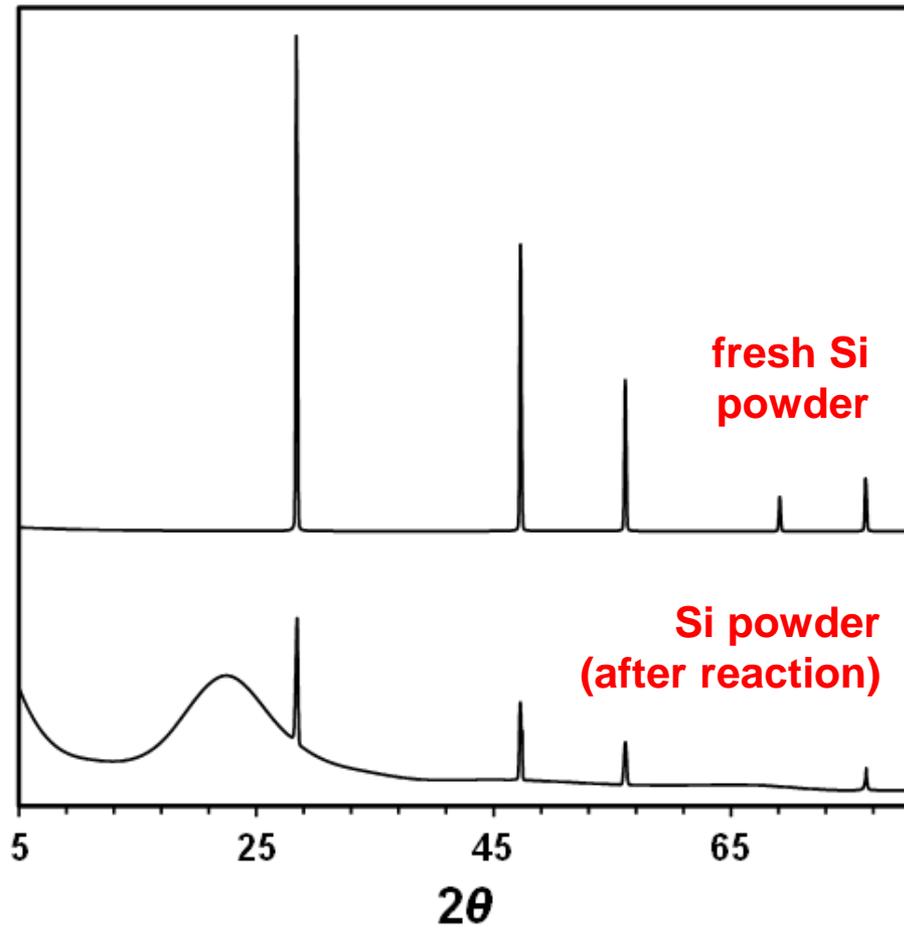
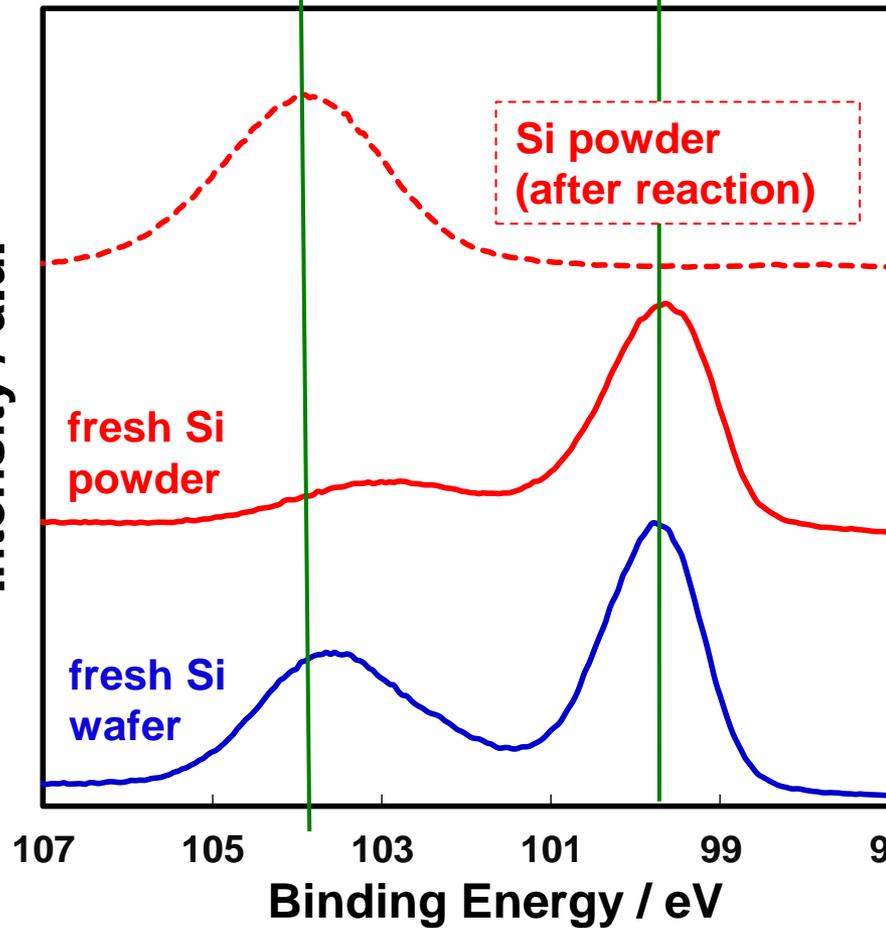
XPS (Si2p)

Si⁴⁺

Si⁰

XRD

Intensity / a.u.



反応後にSiO₂ (Si⁴⁺)が生成

金属ケイ素

処理に必要なフッ化物
(ケイ素に対する重量%)

主な生成物

本研究

太陽光パネル由来
廃棄ケイ素

触媒量のフッ化物塩
(F: **0.68%**)

ギ酸、
メタノール

報告例①

独自に調製した
ケイ素ナノ粒子

48% HF水溶液
(HF: 3700%)

一酸化炭素

報告例②

独自に調製した
ケイ素ナノ粒子

48% HF水溶液
(HF: 220%)

メタノール

報告例① : A. Ozin et al. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12553

報告例② : M. Dasog et al. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3114

シリコンウエハ由来のケイ素を用い、
HFを使わない手法は本研究のみ

ここまでの研究

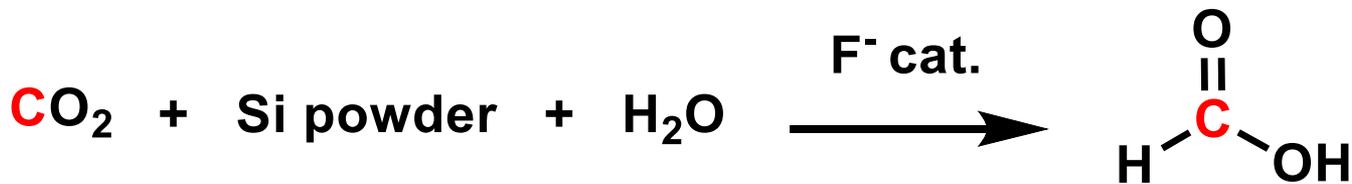
還元剤：
新品のシリコンウエハ



K. Motokura et al,
Energy Adv., 1, 385–390 (2022).

以降、実際の廃棄シリコン

還元剤：**廃棄太陽光パネル由来シリコン**



✓ CO₂の資源化

✓ 廃棄シリコンの有効利用



回収ソーラーパネル



回収シリコン

[シリコン粉末調製]

太陽光パネル

粉砕



シリコン部分を回収・粉砕

(マグネット乳鉢)

アルゴン置換

Si powder



[触媒反応]

反応容器

← Si powder

← **TBAF** [$(n\text{-Bu})_3\text{N}^+ \text{F}^-$]

← H₂O

← NMP

← CO₂ 1~9 atm

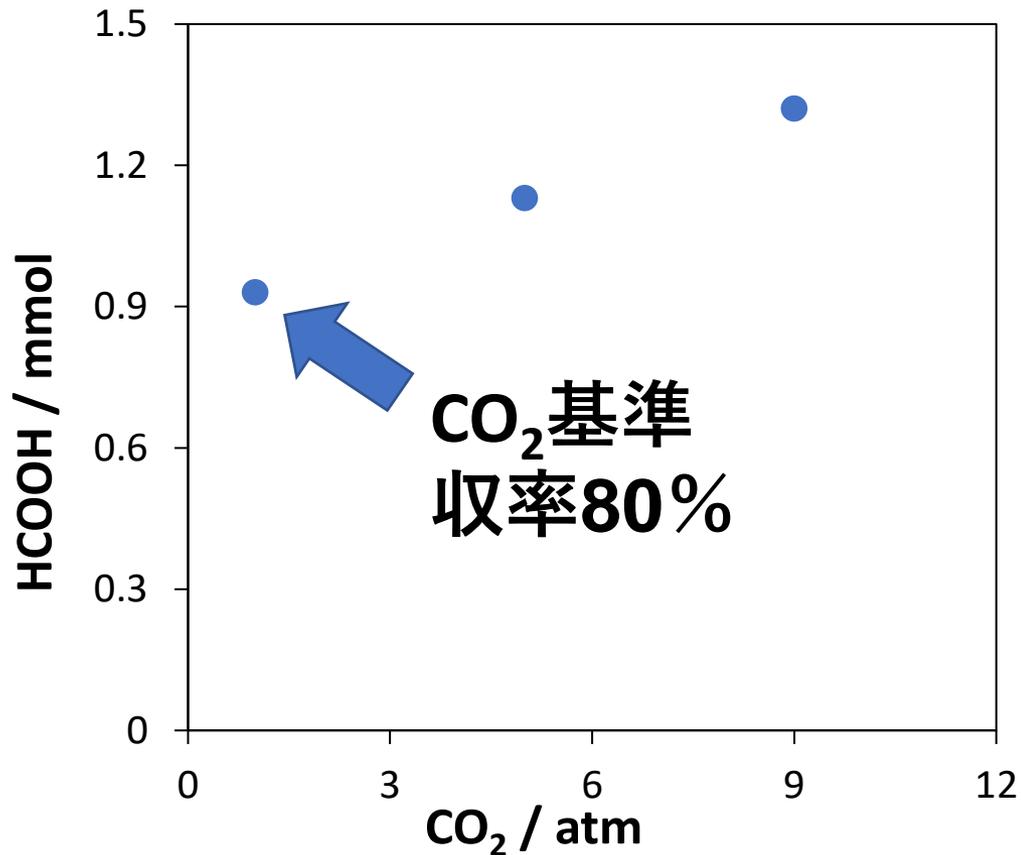
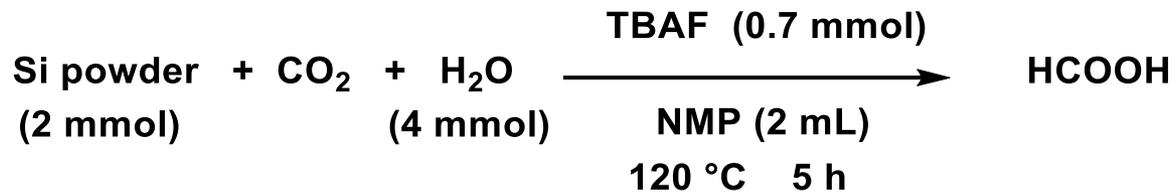


70~170 °C, 5~24 h

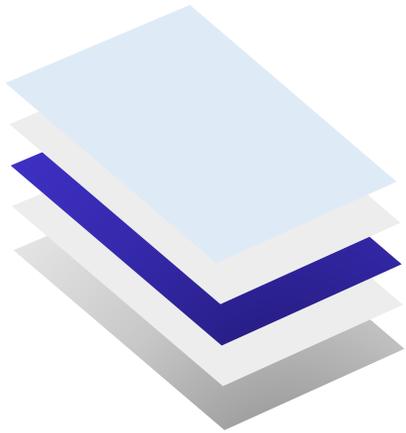
反応溶液

← Mesitylene (内部標準)

¹H NMR



[太陽光パネルの構造]



- ← ガラス
- ← 封止剤 (EVA)
- ← 太陽光電池シリコンセル
- ← 封止剤 (EVA)
- ← バックシート

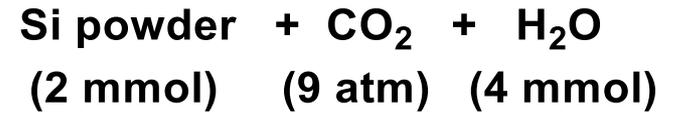
[シリコンの回収方法]

粉砕法：専用の機械で粉砕

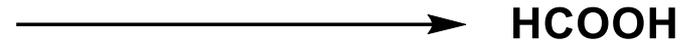
ホットナイフ法：

加熱したナイフで封止剤を切断

熱処理法：高温で加熱し封止剤を除去



TBAF (0.7 mmol)



NMP (2 mL)

100 °C 5 h

太陽光パネル
回収方法

Formic
acid
/mmol

粉砕法

1.25

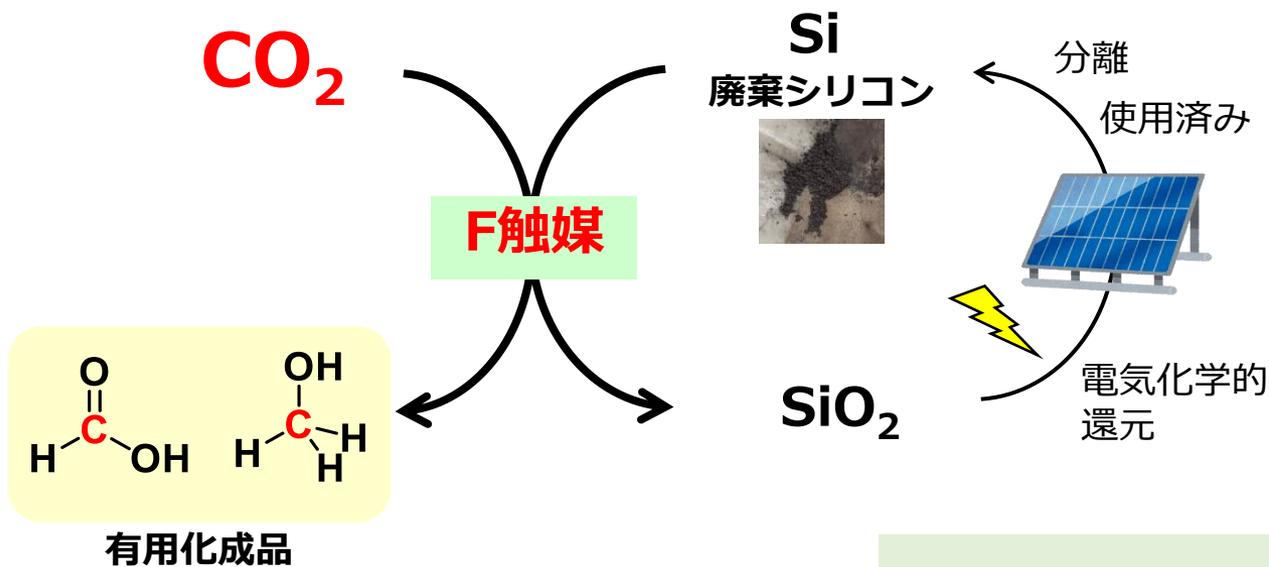
ホットナイフ法

0.83

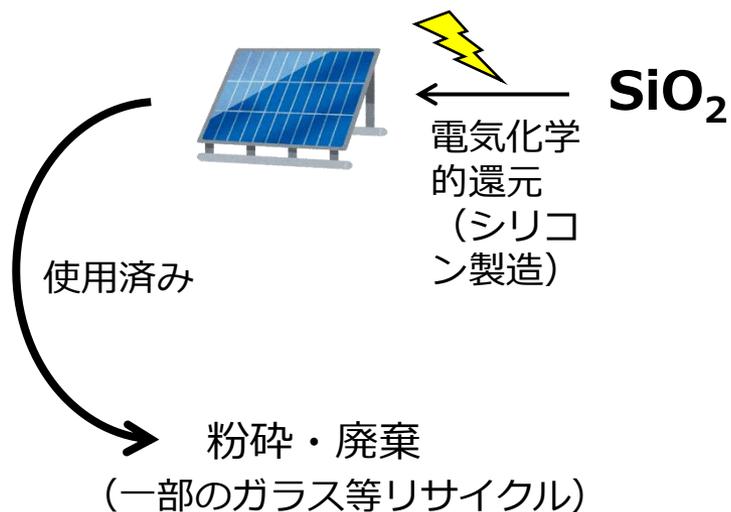
熱処理法

0.80

(A) 未来の循環プロセス提案



(B) 太陽光パネル廃棄の現状



還元反応に活用することで、
(廃棄) シリコンに含まれるエネルギーを有効利用

実用化に向けた課題

- 実際の排気ガス中のCO₂を用いる反応を実施し、触媒反応の有効性を確認する必要がある。
- 実用化に向けて、反応に用いている溶媒の削減が必要と思われる。
- 実用化に向けて、バッチ式に加えて、フ
ロ-型反応器へと展開する必要がある。

企業への期待

- CO₂とシリコンとの反応を実用化へ向けてスケールアップが可能な企業との共同研究を希望。
- また、何らかのCO₂排出源をもちCO₂排出削減を目指している企業や、シリコンリサイクルを含む太陽光パネルの製造から廃棄までの管理を目指している企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ギ酸の製造方法
- 出願番号 : 特願2023-21063
- 出願人 : 横浜国立大学
- 発明者 : 本倉 健、佐々木 ゆりの

お問い合わせ先

横浜国立大学

研究推進機構 産学官連携推進部門

産学官連携支援室

T E L : 045 - 339 - 4450

F A X : 045 - 339 - 3057

e-mail : sangaku-cd@ynu.ac.jp