

1. 氏名	本倉 健
2. 所属機関	東京工業大学 物質理工学院
3. 研究題目	金属ケイ素を還元剤とするCO ₂ 直接変換のための酸塩基触媒の創製

4. 研究の目的:

本研究では、太陽光パネルの製造や廃棄工程において排出される金属ケイ素と、二酸化炭素(CO₂)との反応による、ギ酸やメタノールなどの工業基幹原料の合成を目指す。太陽光パネルの平均耐用年数は30年程度であり、近年の急速な需要増加から、近い将来大量のパネルが廃棄されると考えられている。太陽光パネルのほとんどはシリコン型であり、金属ケイ素を3wt%程度含んでいる。太陽光パネルのリサイクル事業は近年急速に進んでいるが、使用済みパネルから分離されたシリコンに関しては明確なりサイクルの用途は存在しない。

金属ケイ素は高い還元力を有しており、適切な触媒を介在させることができれば、CO₂の還元反応に用いることが可能である。CO₂の還元には従来は高温高圧等のエネルギー投入型のプロセスが必要であるが、ケイ素系還元剤とCO₂との反応は熱力学的に有利に進行すると思われる。そこで、金属ケイ素を活性化してCO₂との反応を加速することのできる酸塩基触媒を開発し、CO₂の還元によってギ酸やメタノールを合成することを目的とする。本研究が成功すれば、廃棄される太陽光パネルの有価値リサイクルと、産業排ガスに大量に含まれるCO₂の資源化反応の両方の達成へ向けて研究を展開することができる。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

(1)シリコン粉末を還元剤とするCO₂の還元反応

シリコンとして太陽光パネルを想定し、太陽光パネルグレードのCzochralski単結晶シリコン(solar grade Si: >99.9999%)を用いた。このシリコンウエハをアルミナ乳鉢を用いて粉碎し、篩分けによって粒子径を整えた。その後、所定量のシリコン粉末にH₂Oを添加し、任意の圧力のCO₂雰囲気下、tetrabutylammonium fluoride (TBAF)をはじめとする種々のフッ化物塩を触媒として添加し、DMSO等の溶媒中で加熱攪拌を行った。CO₂の導入には常圧ではバルーン、加圧条件下ではステンレス製のオートクレーヴを用いた。反応生成物はGC-MSおよび¹H NMRを用いて定性・定量した。

(2)シリコン粉末を還元剤とするCO₂とアミンからのホルムアミド合成

上記(1)と同様のシリコンウエハ粉末を還元剤として用いて、CO₂の還元反応を種々の2級あるいは1級アミンの存在下で実施した。触媒にはTBAFを用いた。反応生成物はGC-MSおよび¹H NMRを用いて定性・定量した。



(3)太陽光パネルから回収したシリコンを用いるCO₂の還元反応

上記(1)と同様の反応条件において、実際の使用済み太陽光パネルから分離されたシリコン粉末を用いて、CO₂の還元反応を実施した。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

触媒量の種々の塩を用いてシリコン粉末と 1 atm の CO₂ との反応を検討した (Fig. 1(A)). 0.05 mmol の TBAF を用いると 0.5 mmol 以上のギ酸の生成が確認された。フッ化物イオン以外の対アニオンをもつ TBA 塩はこの反応に不活性であった。この反応にはフッ化物イオンが必須である。溶媒に関しては DMSO の他に、DMA や NMP といった非プロトン性極性溶媒が効果的であった (Fig. 1(B)). H₂O を全く加えないと反応が進行せず、10 mmol 加えたとき最もギ酸収量が向上した (Fig. 1(C)). シリコン粉末の粒子径に関しては、粒子径が小さくなるにつれてギ酸生成量が向上した。触媒と接触が可能なシリコン表面の増大に起因すると思われる。

生成したギ酸からさらに還元反応を進めることで、メタノールを合成できる可能性がある。種々の添加剤を用いたところ、電子吸引性置換基を有するアリールホウ酸を用いると、メタノール生成量が 9 μmol 程度まで向上した。

これらの反応系にアミンを共存させると、ホルムアミドを得ることができる。Fig. 2 に示す通り、種々の第 2 級および第 1 級アミンを共存させてシリコン粉末による CO₂ 還元反応を行うことで、対応するアミドが得られた。脂肪族・ベンジル型のアミンは良好な反応性を示したが、アニリンを用いると反応性が低下した。

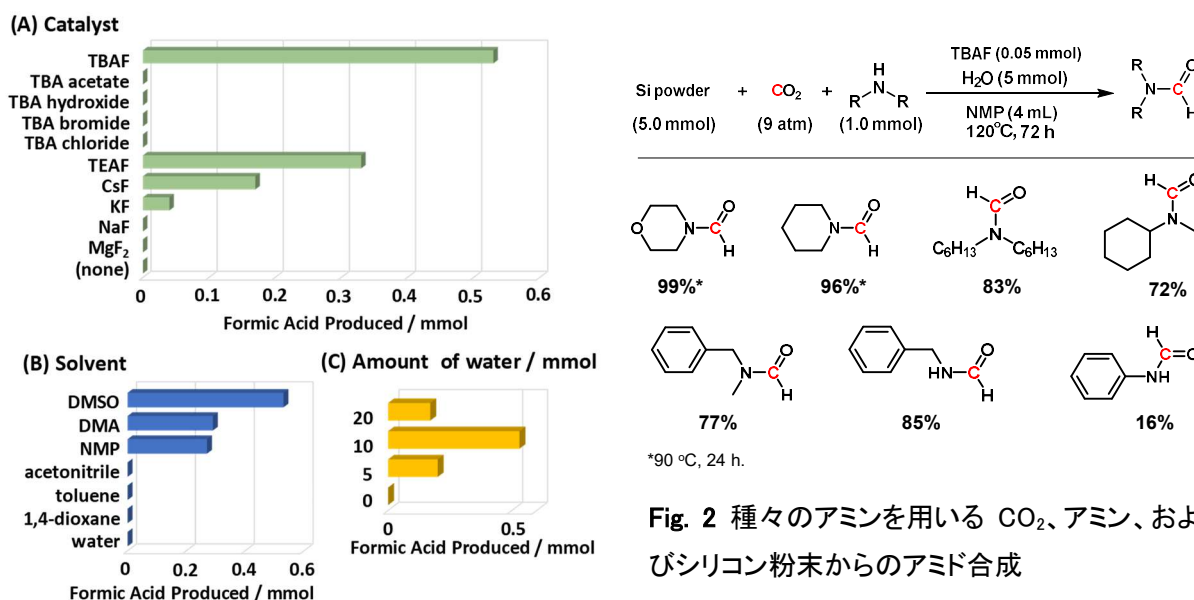


Fig. 1 CO₂ からのギ酸生成反応における (A) 触媒、(B) 溶媒、および (C) H₂O 量の効果

CO₂ の代わりに同位体置換した ¹³CO₂ を用いた反応では、生成したギ酸への ¹³C の導入が確認された。さらに H₂O に代えて D₂O を用いる反応では、ギ酸のホルミル位に D が導入された。これらの結果は CO₂ がギ酸へと変換されていること、水のプロトン由来の水素原子がヒドリドとして CO₂ へ付加していることを示している。反応機構としては、Si-Si 結合が F によって活性化され、結合の電子が H₂O のプロトンを攻撃することで Si-H 種がシリコン表面に生成する。この Si-H 種のヒドリドが CO₂ へ付加することで還元反応が起き、一方で、表面に生成した Si-F 結合は OH と反応することで F イオンとして再生すると考えられる。

最後に、シリコン粉末として実際の太陽光パネルから回収したシリコンを用いて実験を行った。種々条件を検討したところ、1 atm の CO₂ を用いて NMP 溶媒、120°C で反応を実施したところ、CO₂ 基準で 80% の収率でギ酸が得られることを見出した。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

シリコンを還元剤として CO₂を還元する反応において、フッ化物塩が触媒的に機能することを初めて報告した。ケイ素—ケイ素結合の切断と、H₂O との反応に伴う Si-H 種の形成を見出しており、同様の活性化手法において種々の化合物の還元反応へと展開できる可能性を有している。

7.2_社会的価値:

使用済みの太陽光パネルから回収したシリコンを用いる CO₂ の還元反応も進行することがわかっており、このシリコンは従来はそのまま廃棄されているため、太陽光パネルの有価値リサイクルにつながる可能性がある。実際の工場等からの排気ガス中の CO₂ の還元反応への利用を目指して、本反応プロセスの実用化へ向けて引き続き検討を継続する予定です。

7.3_研究成果:

【研究論文(原著)】

1. Ruopeng Wang, Kaiki Nakao, Yuichi Manaka, **Ken Motokura**

"CO₂ conversion to formamide using a fluoride catalyst and metallic silicon as a reducing agent"

Communications Chemistry, **2022**, 5, 150.

2. **Ken Motokura**, Kaiki Nakao, Yuichi Manaka

"Fluoride catalysts and organic additives for the conversion of CO₂ to formic acid and methanol using powdered silicon as reducing agent"

Asian Journal of Organic Chemistry, **2022**, 11, e202200230.

3. Ria Ayu Pramudita, Kaiki Nakao, Chihiro Nakagawa, Ruopeng Wang, Toshimitsu Mochizuki, Hidetaka Takato, Yuichi Manaka, **Ken Motokura**

"Catalytic Reduction and Reductive Functionalisation of Carbon Dioxide with Waste Silicon from Solar Panel as the Reducing Agent"

Energy Advances, **2022**, 1, 385-390.

4. Kei Usui, Yuichi Manaka, Wang-Jae Chun, **Ken Motokura**

"Rhodium-Iodide Complex on Catalytically Active SiO₂ Surface for One-pot Hydrosilylation-CO₂ Cycloaddition"

Chemistry - A European Journal, **2022**, 28, e202104001.

【図書・総説】

1. **本倉健** 「ケイ素系還元剤を用いる二酸化炭素の触媒的変換反応の開発」
触媒, 2022, 64, 174-179.
2. **本倉健** 「二酸化炭素の資源化反応における還元剤としての廃棄シリコンの活用」
クリーンエネルギー, 2022, 31, 11-16.
3. **本倉健** 「第2章 第2節 “有機分子触媒を利用した二酸化炭素からのギ酸誘導体の合成”」
二酸化炭素有効利用技術(監修:杉本 裕、NTS 出版)2022, p 73-81

【特許】

本倉健・佐々木ゆりの、「ギ酸の製造方法」、特願 2023-21063、令和 5 年 2 月 14 日

【マスコミ報道】

- ・プレスリリース 「CO₂ の資源化反応を創出 太陽光パネル製造工程での廃棄シリコンを有効活用」、2022 年 5 月 25 日
横国大 HP https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/28139/34_28139_1_1_220527053034.pdf
東工大 HP <https://www.titech.ac.jp/news/2022/064111>
- ・日本経済新聞(web 版、2022 年 6 月 13 日)「太陽光パネルの廃棄シリコンと CO₂ からギ酸 横国大など」
- ・電気新聞(2022 年 5 月 13 日)「横浜国大、東京工大 ケイ素で CO₂ 資源化 太陽電池の再利用に道」
- ・PVeYe 誌(2022 年 6 月)「横浜国立大学、廃棄パネルのシリコン再資源化に道筋」
<https://www.pveye.jp/serialization/view/1474/>