

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

本間 敬之

早稲田大学 先進理工学部
教授

固液界面反応設計による新規高純度シリコン材料創製プロセスの構築

§ 1. 研究実施体制

(1) 早大グループ

- ① 研究代表者: 本間 敬之 (早稲田大学先進理工学部・教授)
- ② 研究項目
 - ・珪藻土を原料とする高純度シリカ生成プロセスの開発
 - ・新規高温迅速反応の解析とプロセスの検討
 - ・太陽電池構造形成連続プロセスの開発

(2) 京大グループ

- ① 主たる共同研究者: 野平 俊之 (京都大学エネルギー理工学研究所・教授)
- ② 研究項目
 - ・シリカ直接電解還元反応における反応プロセス系の高度化
 - ・シリカ直接電解還元反応における連続化プロセスの開発
 - ・新規化学還元プロセスの開発

§ 2. 研究実施の概要

シリコン太陽電池の需要が一層高まる中、その原料となる高純度シリコンをより低コストでかつ安定に供給するプロセスの構築は最重要な課題の一つである。本研究では固液界面反応プロセスに着目し、反応系の高精度制御を実現することにより従来手法に代わる新たな高純度シリコン生産プロセスを構築するための要素技術の開発を推進している。具体的なターゲットとしては、以下に示すように(1)シリカの高純度化プロセスの開発、(2)シリコン生成のためのシリカ還元プロセスの開発、(3)太陽電池構造連続形成プロセスの開発、の3項目を中心に研究を進めている。

(1)シリカの高純度化プロセスの開発

本研究では資源的に豊富で偏在性の低い珪藻土を新たなシリカ源とし、高度に制御した溶液反応によりシリカ源から不純物を除去する高純度化プロセスを開発している。特に軽元素の高精度抽出プロセスの確立のために流路型リアクターの適用を試みているが、前年度までの検討で 7N (99.99999%)レベル純度を達成した。このプロセスの実用化への展開を見据えたりアクターの最適化に向け、今年度は不純物除去反応機構とそれを基にしたリアクター設計指針を検討した。特に *in situ* 顕微ラマン分析による分光測定と量子化学計算による理論解析から反応が物質移動律速であることを明らかにし、物質移動の制御により不純物除去の高度化が図れることを示した。

(2)シリコン生成のためのシリカ還元プロセスの開発

(2)-1 電解還元プロセス

今年度は、プロセスのさらなる最適化に向けた粒状シリカの還元反応、およびイオン液体を用いた Si(IV)イオンの還元反応のメカニズムの解析を中心に検討を進めた。前者では、シリカ粒径が小さく、電解電位が卑になるほど還元速度が増加することを確認した。また、提案する連続化プロセスが原理的に可能であることをモデル実験により確認した。後者では、Si(IV)イオンの還元時に生じる Si 電析膜内部へのイオン液体の混入に着目し、そのメカニズムの解析に必要となる、良好な再現性を得るための電気化学測定セルを形成した。

(2)-2 熱還元プロセス

前年度までに確立した、電気炉内環境のモデル実験として SiO₂と SiC、SiO 等の混合物ペレットをレーザー照射加熱する手法を用い、種々の系について得ていた予備的知見を基に系統的解析を行った。ラマン分光解析から、レーザー加熱により発生する気相 SiO の周辺域への拡散と Si 結晶生成反応、さらにそれに伴う表面微細構造変化の相関を明らかにした。

(2)-3 化学還元プロセス

今年度は特に、Mg および MgH₂を還元剤としたプロセスの検討に注力し、どちらの還元剤でも 950℃の加熱によって Si が生成することを確認した。

(3)太陽電池構造形成連続プロセスの開発

本研究では、連続的な太陽電池セル形状形成プロセスの開発を目的に、平板基体及び微細パターン構造へのシリコン電析技術を検討している。平板基体への電析では、約 50μm 厚の緻密かつ高結晶性の Si 膜の形成に成功した。また微細構造への電析では、還元反応機構の詳細な解析を実現しており、熱処理プロセス併用による高純度化、結晶化の手法を見出した。

代表的な原著論文

- [1] T. Homma, N. Matsuo, X. Yang, K. Yasuda, Y. Fukunaka, T. Nohira, “High purity silicon materials prepared through wet-chemical and electrochemical approaches”, *Electrochim. Acta*, Vol. 179, pp. 512-518 (2015).

- [2] Y. Tsuyuki, T. A. P. Huynh, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, “Electrochemical quartz crystal microbalance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analysis of SiCl₄ reduction in ionic liquids”, *Electrochim. Acta*, Vol. 183, pp. 49-55 (2015).

- [3] X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "The role of granule size on the kinetics of electrochemical reduction of SiO₂ granules in molten CaCl₂", *Metall. Mater. Trans B*, Vol.47, pp. 788-797 (2016).