

「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

H23 年度 実績報告
----------------

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科学研究科、准教授)
- 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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究は固液界面反応系に着目し、その原子レベルからの解明と精密な反応設計により、低エネルギーかつ高速に高純度シリコンを生成するプロセスを構築し、シリカ原料から太陽電池セル形状の形成までを高精度・高純度かつ低コストで連続的に製造できるプロセスの構築を図ることをねらいとしている。本年度は初年度であり、各研究項目における実験系の立ち上げ、および基礎的な検討を着実に進めることにポイントを置きながら、以下の検討を進めた。

### 1. 珪藻土を原料とする高純度シリカ生成プロセスの開発

#### a) 溶媒抽出によるシリカからの軽元素不純物除去プロセスの高度化

従来用いられている白珪石に替わり、資源的にも豊富な珪藻土を出発原料とし、溶媒抽出や晶析技術により高純度化し新シリコン資源として活用する研究を進めた。従来の検討を基に、水溶液中での析出形態制御や、軽元素不純物除去のための溶媒抽出操作と組み合わせるなど、反応系の更なる高純度化のための種々の条件について基礎的検討を行った。その結果、最適化した系により、1hr の反応により 4-5N レベルのシリカを得ることができた。これに基づき次年度は更なるプロセスの高度化を進める。

#### b) マイクロリアクターによる連続高純度化プロセスの構築

当研究室の従来の知見に改良を加えた 2 段 Y 字型マイクロ流路を試作し、上記の実験(通常に分液ロートを使用)と同様の溶媒抽出反応系への適用を試みた。その結果、100  $\mu$  L/min 程度の流速において、上記の実験と同等の高純度化が達成できることを明らかにした。次年度は流路設計の高度化および核発生・成長過程における界面活性剤の役割を制御しながら、より高純度化精製ができる条件への展開を図る。

### 2. 新規電解法によるシリカ直接電解還元反応の解析と連続プロセスの開発

#### a) 電解反応プロセス系の高度化

不純物混入のない電解方法と後処理方法の開発を目的とした検討を行った。まず、ペレット形状を種々検討した結果、ペレットを粉砕した場合でも電解還元が進行することを見出し、不純物混入源となり得るペレット作成工程自体を省略可能であることが分かった。さらに、電解還元後の試料の洗浄法として塩酸処理が有効であることを確認した。

#### b) 連続化プロセスの開発

量産化を考える上で重要となる連続プロセスの開発を目的とした検討を行った。初期検討として、図 1 に示すように、電解

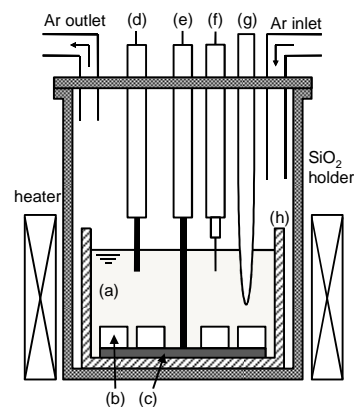


図 1 電解槽下部の Si 板上で電解還元を行う実験装置。(a)溶融 CaCl<sub>2</sub>, (b)SiO<sub>2</sub>ペレット, (c)Si 板.

槽下部に設置した Si 板上で SiO<sub>2</sub> ペレットを還元する実験を行った。850℃の熔融 CaCl<sub>2</sub> 中において、SiO<sub>2</sub> 還元が進行する電位である 0.8 V (vs. Ca<sup>2+</sup>/Ca) で定電位電解を行ったところ、200-300 mA の還元電流が流れた。得られた試料を XRD 分析した結果、図 2 に示すように、(a) SiO<sub>2</sub> が (b) Si へ還元されたことが確認された。次に、CaCl<sub>2</sub> を熔融させた後にセル上方よりペレットを浴に投入する手法を試みた。図 2(c) に示すように、この方法でも同様に、Si への還元が可能であることが確認された。今後は、SiO<sub>2</sub> の形状として粒状のものを中心とし、電解還元的高速化を検討する予定である。

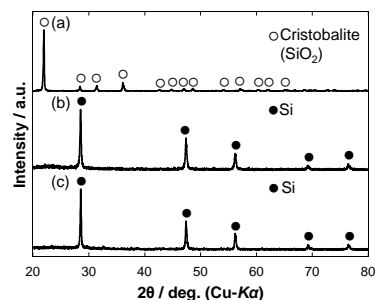


図 2 試料の XRD パターン。  
(a) SiO<sub>2</sub> ペレット, (b) 電解還元後 (予め載置), (c) 電解還元後 (熔融後に投入)。

### 3. 新規高温迅速反応の解析とプロセスの検討

#### a) 電気炉内の炭素熱還元反応解析

不明点の多い工業電気炉内の炭素熱還元反応の機構を明らかにするため、従来の検討結果を基に反応系を熱力学的に検討した。その結果、まず炭素熱還元反応経路を SiO<sub>2</sub>-SiC-C と SiO<sub>2</sub>-SiC-Si の 2 種類の三元型状態図に基づき考察すべきであるとの結論に至り、これに沿った解析を進めると共に、工業炉内で融体中に落下する粒子群への非定常伝熱反応速度解析実験を行った。これとは独立に音波浮遊炉に分光学的手法を組合せて SiO<sub>2</sub>-SiC ペレット等の放射伝熱物性の *in situ* 計測を実施するとともに還元反応機構の解明を進める。

#### b) 化学還元による新規還元法

新たなシリカ還元プロセス技術の開発を目的として、CaH<sub>2</sub> 等を還元剤に用いる可能性について検討を行った。SiO<sub>2</sub> 粉末と CaH<sub>2</sub> 粉末をモル比 1:1 で混合・ペレット化し、900℃もしくは 1100℃に加熱した。比較のために、SiO<sub>2</sub> 粉末と金属 Ca をモル比 1:1 で混合したペレットも作成し、1100℃に加熱した。得られた試料を塩酸およびフッ酸で処理した後に、XRD 測定を行った結果、1100℃加熱の試料で Si の生成が確認された。一方、Si 収率を求めたところ、表 1 に示すように、CaH<sub>2</sub> の方が金属 Ca よりも良い値を示した。今後は、モル比、反応温度、反応時間をパラメータとした検討を行い、還元速度および Si 収率向上を進める。

表 1 還元剤および反応温度と Si 収率

試料	還元剤	反応温度(℃)	収率(%)
a	CaH <sub>2</sub>	900	0
b	CaH <sub>2</sub>	1100	18.6
c	Ca	1100	1.1

### 4. 太陽電池構造形成連続プロセスの開発

#### a) 連続プロセスのための解析と要素技術の検討

シリカの還元・高純度化からセル形状成型までの連続プロセス実現のための基礎検討として、まずイオン液体系からの電解法による Si 層形成やその反応制御に関する基礎的検討を行った<sup>1)</sup>。インピーダンス EQCM 法を適用し固液界面における Si 種への電荷移動反応の *in situ* 解析を行った<sup>2)</sup>。これに基づき、反応系の解明や形状制御などの検討も進める予定である。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

1. T. Homma, J. Komadinaa, Y. Nakano, T. Ouchi, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Nishimura, T. Nishida, Y. Fukunaka, "Templated Electrodeposition of Silicon Nanowires from Ionic Liquid," *Electrochem. Soc. Trans.*, submitted.
2. T. Homma, J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, "EQCM and cyclic voltammetry of  $\text{SiCl}_4$  electroreduction in trimethyl-n-hexylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide," *Electrochim. Acta*, submitted.

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)