

「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

H24 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) 「野平」グループ (研究機関別)

- 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、また太陽電池セル形状の形成まで連続化できるプロセスの構築することをねらいとしている。本年度は、昨年度に検討を開始した各項目の要素技術の確立とプロセス基盤の構築を念頭に置きながら、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

資源的に豊富に存在する珪藻土をシリカ源とし、水溶液状態での高純度化プロセスの構築を検討している。珪藻土あるいはモデル試料として精製シリカにホウ酸等の不純物種を定量的に添加したものを NaOH 水溶液に溶解し、pH 制御により金属不純物の除去およびシリカの析出を行う基本プロセスを確立した。また軽元素除去のための抽出剤の探索を進めた。

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

上記を基に、2-ethyl-1,3-hexanediol (EHD)のトルエン溶液(油相)およびシリカ溶液(水相)を、新たに設計・試作したマイクロ流路に導入し溶媒抽出を行った。その結果、図 1 に示すように、マイクロ流路(流路長 10mm)を用いると、通常に分液漏斗を用いた抽出(1hr)を 2 段階行った場合に相当する、90%超の除去効率が得られ、6N レベルの高純度化の達成を確認した[1]。

c) シリカ生成プロセスの解析と制御

上記プロセスにおいて、pH 調整によるシリカ析出および P,B との結合状態を解析するために顕微ラマン装置を導入し、in situ 解析を行うための実験系を検討した。次年度よりこれを用いた解析を進める予定である。

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

電解還元後のサンプルの洗浄法として塩酸処理に加えてフッ酸処理が有効であることを明らかとした。また、洗浄後に得られたシリコンの収率に関する検討から、電解還元時の還元率を高くすると収率が向上することも明らかにした。さらに、洗浄後に得られたシリコン粒を原料として、浮遊帯溶融法により結晶 Si 棒の形成にも成功した。今後は、種々の条件下で得られた電解還元シリコンを原料として結晶 Si 棒を作製し、不純物量や種々の物性を測定する。

b) 連続化プロセスの開発

図 2 に示す連続化プロセスの要素研究として、電解槽下部に設置したシリコン基板上でのシリカ電解還元を検討した[2]。粒状シリカの粒径を 0.25-0.5 mm、0.5-1 mm、1-2 mm、5-7 mm と変化させて電解還元速度を検討したところ、1-2 mm のときに最大電流となることがわかった。また、シリカ粒内の O^{2-}

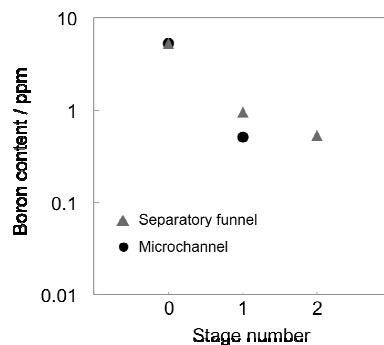


図 1 モデル試料(非晶質シリカ +ホウ酸)からのホウ素抽出。

イオンの拡散が反応の律速過程であることも示された。さらに、従来のシリカ量の5倍となる50 gの電解還元成功した。今後は、還元初期から後期までの種々の状態の試料を分析し、反応メカニズムを明らかにすると共にさらなる電解条件最適化を図る。

c) 電解反応プロセス系の解析

モデル溶液系として常温熔融塩であるイオン液体TMHA-TFSIを用い、Si(V)イオンからの電解還元析出プロセスを検討した。その結果、四電子反応により析出が進行することが示唆された[3-4]。今後は溶媒分子の挙動も含め詳細な解析を進める予定である。

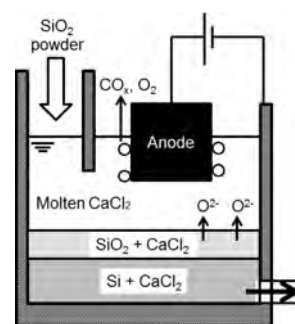


図2 シリカ電解還元の連続プロセスの概念図。

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

工業電気炉内の炭素熱還元反応機構を理解するため、音波浮遊炉を用いてSiO₂-SiCペレットの炭素還元反応進行過程の可視化を試みた。1900℃でレーザー照射後試料を解析したところ、照射部位では結晶Siピークを確認し、その周辺部位ではSiO(g)との不均化反応由来と推定されるSiピークが確認された。今後、ペレット組成比を変化させ、還元反応機構の詳細な検討を進める。

b) 化学還元による新規還元法

CaH₂等を還元剤に用いる新たな化学還元法について、ペレット作成時の還元剤とシリカ粉末の混合割合、反応温度を変化させ検討した。その結果、シリコン収率が最大となる割合および温度を明らかにした。また、反応時のペレットの温度測定の結果、シリコンの融点を超えることも確認した。今後は、新たな還元剤としてマグネシウムおよび水素化マグネシウムを用いる検討を行う。

4. 太陽電池構造形成連続プロセスの開発

a) シリカ電解還元による柱状シリコン結晶形成制御

電解槽下部に設置したシリコン基板上でシリカ粉末を還元すると柱状シリコン結晶が得られることを明らかにした。今後は、電解中の試料の解析より柱状結晶成長のメカニズムを明らかにする。

b) 柱状基体へのシリコン電析

KF-KCl 熔融塩中においてSi(IV)イオンから柱状基体上へのシリコン電析が可能であることを確認した。柱状基体としてMo, W, Agワイヤーを検討し、Agが最もシリコンとの密着性が良いことが分かった。今後電解電位やSi(IV)イオン濃度が電析物形態や密着性へ及ぼす影響を調べる。

c) 連続プロセスのための解析と要素技術の検討

上記のイオン液体系を用いたSiの電解還元析出プロセスを検討し、微細形態を制御した状態での析出形成が可能であることを確認した[5]。今後は還元反応過程および微細形態形成過程の詳細な解析を、種々のin situ手法を併用しながら進める。

以上のように、本年度は基礎的な検討により実験系および要素技術の立ち上げを中心に進めた。これらのさらなる高精度化、安定性・再現性の向上を図ると共に詳細な解析を進めながら、本研究の基盤となるプロセス体系の確立を図ることを念頭に研究を進める。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Nobufumi Matsuo, Yuki Matsui, Yasuhiro Fukunaka, Takayuki Homma, "Solvent Extraction using Microchannel System for High Purification of Silica," *Electrochem. Soc. Trans.*, in press.
2. Tetsuya Toba, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Koki Ichitsubo, Kenta Masuda and Takayuki Homma, "Fundamental Study on Reduction Rate for Electrolytic Reduction of SiO₂ Powder in Molten CaCl₂", *Electrochem. Soc. Trans.*, Vol. 50, No. 11, pp.119-126, 2013 (DOI: 10.1149/05011.0119ecst)
3. Takayuki Homma, Jason Komadina, Yuri Nakano, Takanari Ouchi, Takahiro Akiyoshi, Yoko Ishibashi, Yusaku Nishimura, Yasuhiro Fukunaka, "Templated Electrodeposition of Silicon Nanowires from Ionic Liquid," *Electrochem. Soc. Trans.*, Vol. 41, No. 46, pp.9-15, 2012 (DOI: 10.1149/1.4729177)
4. Jason Komadina, Takahiro Akiyoshi, Yoko Ishibashi, Yasuhiro Fukunaka, Takayuki Homma, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Si Electrodeposition in Ionic Liquid, *Electrochim. Acta.*, in press (DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.043)
5. Yoko Ishibashi, Takahiro Akiyoshi, Jason Komadina, Yasuhiro Fukunaka, Takayuki Hommaa, "The Effect of the Deposition Conditions on the Electrodeposition of Si Nanopillars in TMHATFSI," *Electrochem. Soc. Trans.*, in press.

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)