

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

Electrolytic Reduction of SiO₂ at Liquid Zn Cathode in Molten Salts and
Precipitation of Si from Liquid Si-Zn Alloy

(溶融塩中における液体 Zn 陰極上での SiO₂ の電解還元および
液体 Si-Zn 合金からの Si 析出)

申請者 馬 元嘉 (バ ゲンカ)

最終学歴 令和 4 年 3 月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士後期課程
研究指導認定見込

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 野平 俊之

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	馬 元嘉
論文題目	Electrolytic Reduction of SiO ₂ at Liquid Zn Cathode in Molten Salts and Precipitation of Si from Liquid Si-Zn Alloy (溶融塩中における液体 Zn 陰極上での SiO ₂ の電解還元および液体 Si-Zn 合金からの Si 析出)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、溶融塩中における液体 Zn 陰極上での SiO₂ の電解還元および液体 Si-Zn 合金からの Si 析出について検討した結果をまとめたものである。本論文では、O²⁻イオン溶解度の高い溶融 CaCl₂ と、融点が比較的低い共晶溶融 NaCl-CaCl₂ を用い、固体 SiO₂ と溶解 SiO₂ の電解還元について検討を行っている。また、液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時における不純物元素の偏析挙動についても検討している。本論文は、全 7 章より成っている。</p> <p>第 1 章は序論であり、現行の太陽電池級 Si の製造プロセス上の問題点を踏まえ、これまでに研究・提案されている太陽電池級 Si の新規製造法についてまとめている。それらの中から、溶融塩中における SiO₂ の電解還元注目し、液体 Zn 陰極上での SiO₂ 電解還元を用いた太陽電池級 Si の新規製造法について、その特徴を述べている。また、本研究の目的および各章の内容について述べている。</p> <p>第 2 章では、1123 K の溶融 CaCl₂ 中において、液体 Zn 電極上での固体 SiO₂ の電解還元挙動について検討を行った。サイクリックボルタンメトリーでは、1.55 V (vs. Ca²⁺/Ca) より卑な電位で SiO₂ の電解還元が、0.85 V より卑な電位で液体 Ca-Zn 合金の生成が示唆された。これを踏まえて定電位電解等を行い、0.60 V における SiO₂ の還元が、直接電解還元と液体 Ca-Zn 合金による間接還元の両方で進行することを確認した。電解で得られた Si 中の不純物濃度を分析した結果、多くの金属元素および P については、一方向凝固精製前の一次原料に求められる許容濃度を達成した。特に Ca についても許容濃度を達成しており、液体 Ca-Zn 合金による SiO₂ の間接還元は Si 中の Ca 濃度を増加させないことを示した。</p> <p>第 3 章では、1123 K の溶融 CaCl₂ 中において、溶解 SiO₂ の電解還元挙動を検討した。まず、O²⁻イオン源として CaO を、シリケートイオン源として CaSiO₃ を添加し、Raman 分光を用いて、O²⁻/SiO₂ 比の異なる溶融塩中におけるシリケートイオン種を同定した。その結果、O²⁻/SiO₂ 比が 1.0 の溶融塩において SiO₃²⁻ が優勢イオン種であり、その比が 2.0 になると SiO₄⁴⁻ が優勢になることを明らかにした。また、O²⁻/SiO₂ 比がこれらの中間の 1.5 の場合、SiO₄⁴⁻ が第一優勢イオン種、Si₂O₇⁶⁻ が第二優勢イオン種であることも明らかにした。次に、それぞれの浴において、固体グラファイト電極を用いてサイクリックボルタンメトリーおよび定電位電解を行った結果、O²⁻/SiO₂ 比が 1.0 の溶融塩が Si 電析に適していることを示した。これらを踏まえて、液体 Zn 電極を用いたサイクリックボルタンメトリーおよび 0.90 V における定電位電解を行い、グラファイト電極と同様な傾向を確認した。さらに、液体 Ca-Zn 合金が生成する 0.60 V における定電位電解では、回収した Si の質量から計算した電流効率として、全ての浴中に</p>			

において 80%程度と比較的高い値を得た。これは電解中に生成した液体 Ca-Zn 合金による間接還元が進行したためと考察した。

第 4 章では、融点の低い共晶 NaCl-CaCl₂に着目した。液体 Zn 電極を用いた検討に先立ち、固体グラファイト電極上でのシリケートイオンの電解還元について調べた。まず、第 3 章と同様に Raman 分光を用いて、1023 K の O²⁻/SiO₂ 比の異なる熔融塩中におけるシリケートイオン種を同定した。その結果、O²⁻/SiO₂ 比が 1.0 の場合は SiO₃²⁻が優勢イオン種であり、その比が 2.0 になると SiO₄⁴⁻が優勢になることが分かった。また、O²⁻/SiO₂ 比がこれらの中間の 1.5 の場合は、第一優勢イオン種が SiO₄⁴⁻、第二優勢イオン種が SiO₃²⁻と同定した。全ての浴において、1023 K でサイクリックボルタンメトリーと定電位電解を行った結果、O²⁻/SiO₂ 比が 1.0 の熔融塩が Si 電析に適していることを示し、液体 Si-Zn 合金の生成にも有利であると予想した。1123 K においても、固体グラファイト電極を用いて同様の検討を行ったところ、ほぼ同様の結果を得た。

第 5 章では、1023 K と 1123 K の熔融 NaCl-CaCl₂ 中における液体 Zn 電極上でのシリケートイオンの電解還元について検討を行った。1023 K において、サイクリックボルタンメトリーおよび 0.90 V における定電位電解の結果から、Ca-Zn 合金が生成しない電位範囲では、O²⁻/SiO₂ 比が 1.0 の熔融塩が液体 Si-Zn 合金の生成に適していることを示した。一方、液体 Ca-Zn 合金が生成する 0.60 V における定電位電解では、全ての浴中において 95%以上の高い電流効率を得た。これは第 3 章と同様に、電解中に生成した液体 Ca-Zn 合金による間接還元が進行したためと考察した。次に、1123 K においても液体 Zn 電極を用いて同様の検討を行った結果、0.90 V での電解では 1023 K と同様の傾向が得られた。一方、0.60 V での電解では、80%以上の比較的高い電流効率が得られたが、1023 K の電流効率よりは低い値となった。

第 6 章では、析出工程における不純物元素の偏析挙動について検討した。まず、熱力学データを用いて 923 K における不純物元素の偏析係数を計算し、C、Al、Ca、Fe、B および P の効率的な除去を予想した。次に、原料に金属級 Si を用いた析出実験を行い、得られた Si 中の不純物濃度を分析した結果、熱力学計算の予想どおり、C、Al、Ca、Fe および B は高い除去率を達成した。一方、熱力学計算の予想に反して、O も高い除去率を示した。この原因として、原料である金属級 Si 中の O は金属酸化物として存在しており、これらが熔融塩中に溶解したためと考察した。さらに、精製工程に関する初期検討として、浮遊帯溶融法により、析出実験で得られた Si 粒子から Si イングットを作製した。不純物濃度を分析した結果、金属不純物の濃度は 0.2 ppmw 以下であり、その中の Al と Ca は太陽電池級 Si の許容濃度を達成した。特に Zn の濃度は 0.01 ppmw 以下であり、Si 中に残留しないことを確認した。

第 7 章では、総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、熔融塩中における液体 Zn 陰極上での SiO₂ の電解還元および液体 Si-Zn 合金からの Si 析出について検討した結果をまとめたものである。本論文では、O²⁻イオン溶解度の高い熔融 CaCl₂ と、融点が比較的低い共晶熔融 NaCl-CaCl₂ を用い、固体 SiO₂ と溶解 SiO₂ の電解還元について検討を行った。また、液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時における不純物元素の偏析挙動についても検討した。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 1123 K の熔融 CaCl₂ 中において、液体 Zn 電極上での固体 SiO₂ の還元メカニズムを明らかにした。また、固体 SiO₂ の電解還元で得られた Si 中の不純物濃度を分析した。
2. 1123 K の熔融 CaCl₂ 中に O²⁻イオン源 CaO とシリケートイオン源 CaSiO₃ を添加した系について、O²⁻/SiO₂ のモル比の異なる熔融塩中におけるシリケートイオン種をラマン分光により同定した。また、固体グラファイト電極と液体 Zn 電極上での Si 電析について検討し、O²⁻/SiO₂ のモル比が 1.0 の熔融塩が Si 電析に最適であることを明らかにした。さらに、液体 Zn 電極を用いた場合、シリケートイオン還元の電流効率として約 80% の値を得た。
3. 1023 K の熔融 NaCl-CaCl₂ 中に CaO と CaSiO₃ を添加した系について、O²⁻/SiO₂ のモル比の異なる熔融塩中におけるシリケートイオン種をラマン分光により同定した。また、1023 K および 1123 K において、固体グラファイト電極上での Si 電析について検討し、O²⁻/SiO₂ のモル比が 1.0 の熔融塩が Si 電析に最適であることを明らかにした。
4. 1023 K および 1123 K の熔融 NaCl-CaCl₂ 中に CaO と CaSiO₃ を添加した系において、液体 Zn 電極上での Si 電析を検討した。その結果、CaCl₂ 系と同様に、O²⁻/SiO₂ のモル比が 1.0 の熔融塩が Si 電析に最適であり、1023 K において約 95% の電流効率を達成した。
5. 熱力学計算と析出実験により、液体 Si-Zn 合金から Si が析出する際の不純物元素の偏析挙動を検討し、Si 中の不純物が効果的に除去できることを明らかにした。また、析出実験で得られた Si 粒子を原料として、浮遊帯溶融法により Si インゴットを作製した。不純物濃度の分析により、残留 Zn を含め金属不純物を簡単に除去できることを確認した。

本論文で得られた知見は、太陽電池級 Si の新規製造法を開発する上で有用である。また、固体 SiO₂ やシリケートイオンの電気化学的特性に関する知見は、熔融塩科学の分野において学術的に重要である。以上のように、本論文の成果は、エネルギー科学分野の基礎から応用にわたり、大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 1 月 24 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降