

氏 名	やす だ こう じ 安 田 幸 司
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 116 号
学位授与の日付	平 成 17 年 7 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学位論文題目	Direct Electrolytic Reduction of Solid SiO ₂ to Si in Molten Chlorides (熔融塩化物中における固体 SiO ₂ の Si への直接電解還元)

論文調査委員	(主 査) 教 授 尾 形 幸 生 教 授 八 尾 健 教 授 萩 原 理 加
--------	---

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、太陽電池級純度シリコンの低コスト製造プロセスの構築を目指し、熔融塩中で二酸化ケイ素 (SiO₂) を直接電解還元してシリコンを製造する新規プロセスの可能性を論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は序論で、太陽電池用シリコン製造の現状と安価な太陽電池級純度シリコン製造プロセス開発の必要性について述べた後、熔融塩中における SiO₂ の電解還元によるシリコン製造の可能性を論じ、関連する熔融塩中での電気化学還元プロセスを紹介している。さらに、本論文の構成を示している。

第2章では、媒体として用いる熔融塩化カルシウムの電気化学的性質を検討し、熔融塩の分解反応を明らかにして電位窓を決めると共に、同熔融塩系で用いる参照電極として銀電極使用の妥当性を検討している。

第3章では、850℃の熔融塩化カルシウム中にて絶縁体である SiO₂ にモリブデン金属線を集電体として接触させた「接触型電極」を用いて電気化学測定、生成物の顕微鏡観察およびX線回折を行い、SiO₂ がシリコンに電解還元され、シリコン部が SiO₂ 基板内部にまで成長することを見出している。これは、SiO₂ の電気化学的直接還元によるシリコン生成の世界における最初の成功例である。さらに、シリコンへの還元が可能な電位範囲を確定している。

第4章では、本法による SiO₂ の還元過程の詳細を検討している。導電体—SiO₂—熔融塩三相界面で SiO₂ からシリコンへの還元が起こる。この際、体積減少により生成した空隙に熔融塩が浸入する。生成したシリコンは高温においては十分な導電性を持つために、新たな導電パスが形成され、三相界面が SiO₂ 内部へ移動する。以上の過程を経て、シリコンへの還元が内部まで進行するという反応機構を提案している。生成するシリコンの状態観察および電子線回折、X線回折測定を行い、{111} 双晶面を持つ結晶であることを確認している。また、モリブデン線の先端と SiO₂ 板を一点で接触させた「点接触型電極」を用いることにより位置選択的なシリコン生成が可能であることを示している。さらに、反応の律速過程が酸化物イオンの拡散であることを明らかにし、シリコンの成長が放物線則に従うことを見出している。工業的な視点からは、得られるシリコンの純度分析を行い、太陽電池級純度シリコン製造に向けた純度向上への指針を与えている。

第5章では、より低温熔融塩中における SiO₂ の還元挙動を知るために用いる LiCl-KCl-CaCl₂ 系熔融塩の電位窓測定を行うと共に、参照電極としての銀電極使用の妥当性を確認している。

第6章においては、熔融 LiCl-KCl-CaCl₂ 系を用いて、500℃で SiO₂ 還元により生成するシリコンのラマン分光結果を解析し、高温時とは異なりアモルファスおよび微結晶相からなるスポンジ状シリコンが生成することを見出している。この結果に基づき、SiO₂ 直接電解還元反応では、電解により Si-O-Si 結合から酸素が除去されて、まずアモルファスシリコンが生成し、アモルファスシリコンが操作温度に応じて結晶化すること、さらに、生成するシリコンは結晶性を反映した形状を持つことを明らかにしている。

第7章では、実プロセスにおいては高純度 SiO₂ が粉末状で供給されることをふまえて、SiO₂ 粉末の電解還元に関する検討を行っている。SiO₂ 粉末をペレット状に成形して「接触型電極」を構成し、熔融塩化カルシウム中で電解を行うと、

SiO₂ 板使用の場合と同様に SiO₂ がシリコンへと還元されることを確認している。さらに、シリコンをペレット中に混合することによって、導電パスが広がるために還元速度が大幅に向上すること、ならびに生成するシリコンの形状が柱状から板状に変化することを見出し、SiO₂ 板状基板と同様に被還元材料として用いることができると結論している。

第8章は結言で、各章の内容を要約した後、本研究で提案した新規プロセスの太陽電池級純度シリコン製造における意義と可能性を述べ、実用化に向けての課題を挙げている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、シリコン系太陽電池の一層の普及のための大きな課題となっている低コスト化に向けて、熔融塩中で電気化学的に二酸化ケイ素 (SiO₂) を直接還元して太陽電池級純度シリコンを製造する新規プロセスを提案し、その可能性を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) 絶縁体である SiO₂ にモリブデン線を集電体として接触させた「接触型電極」を用い、850°C の熔融塩化カルシウム中において陰極還元を行うことで、世界に先駆けて SiO₂ の電気化学的直接還元によるシリコン生成に成功した。生成するシリコンが {111} 双晶面を持つ結晶であることを確認した。また、モリブデン線の先端と SiO₂ 板を一点で接触させた「点接触型電極」を用いることにより位置選択的なシリコン生成が可能であることを示した。

2) シリコンへの還元機構を検討した。導電体—SiO₂—熔融塩三相界面で SiO₂ からシリコンへの還元が起こる。この際、体積減少により生成した空隙に熔融塩が浸入する。生成したシリコンは高温であるために導電性を持つ。その結果、新たな導電パスが形成され、三相界面が SiO₂ 内部へ移動する。以上の過程を経て、シリコンへの還元が内部まで進行するという反応機構を提案した。さらに、反応の律速過程が酸化物イオンの拡散であること、および高温熔融塩中で得られる結晶相はアモルファス相を経由して結晶化することを確認した。

3) 電解還元速度の向上を目指して SiO₂ 粉末試料のペレットの還元を行い、シリコン粉末を混合させることで SiO₂ 板を用いた場合よりも大きな還元速度が得られることを明らかにした。また、シリコンを混合することで、生成シリコン形状が柱状から板状に変化することを見出した。

これらの研究は、太陽電池級純度シリコンの新規製造法を提案し、その可能性を示したものであり、エネルギー科学分野に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、平成17年6月20日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。