

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05652

研究課題名(和文)酸化シリコンからのシリコン薄膜電解形成機構の解明と応用

研究課題名(英文)Electrochemical formation Si film in LiF-KF

研究代表者

後藤 琢也 (Goto, Takuya)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60296754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：新たなSiの製造プロセスとして溶融塩電解法が注目されている。しかし溶融塩電解法ではそのメカニズムは明らかになっておらず、様々な特性をもつSiを作り分けることが難しい。そこで本研究では、Si核生成・核成長過程の解明を目的とし、SEMによる基板の観察などを行った。600℃の溶融LiF-KF中で0.70Vの定電位電解を行った場合、0.0002秒でSi核の生成が確認された。電解時間を長くすると核数の増加が確認され、これらの核の凝集に起因すると考えられる核のサイズの増加も確認された。さらに電解時間を長くすると、Si核上にSi核が析出することで、Siがデンドライト状に3次元成長することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical formation of silicon film has been studied in LiF-KF. The silicon nucleation process has been observed after conducting potentiostatic electrolysis at 0.7 V for 0.0002 seconds. The numbers of nucleation sites have increased with increasing the electrolysis durations. We confirmed that dendrites formation of silicon by prolonging the electrolysis times.

研究分野：エネルギー科学

キーワード：核形成 核成長

1. 研究開始当初の背景

シリコンは、太陽電池、導体デバイスなどに利用されている。また、Li 電池用の次世代アノードとしても期待されており、利用価値の高い資源である。現在、いずれのシリコン製造プロセスにおいても、二酸化ケイ素（シリカ）を出発物質としている。一方、シリカを原料とするシリコンの製造プロセスとして溶融塩電解法が注目されており、申請者らの研究室においても、鉄電極上にシリコン薄膜を形成することに成功している。本手法は、シリカを溶融塩に添加すること、溶融塩中で Si(IV)と酸化物イオンに乖離する。この乖離した Si(IV)を陰極で電解還元することで Si 膜を得ることができる電気化学プロセスである。利点として、電気化学パラメータを操作することで析出物の組成や形態を制御できることなどがあげられる。さらに本手法の工業的利用を考慮した場合シリコン薄膜の構造制御は重要な意義を持つため、電解による薄膜形成過程を注意深く検討する必要がある。しかし溶融塩電解法ではそのメカニズムは明らかになっておらず、結果的に様々な特性をもつシリコン薄膜を作り分けることが難しい。そこで Si 生成メカニズムを明らかにするために、その核生成・核成長過程に関する研究が必要である。溶融塩中における Si の生成メカニズムに関する先行研究として、Bieber ら^[1]による 820-950℃の温度領域における溶融 NaF-KF-Na₂SiF₆ 中の Si の形成がある。しかしながら、その研究結果の多くは Scharifker-Hills の理論ありきの解析であり、電解初期における Si 核生成・核成長の観察は全くなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、Si 核生成・核成長過程の解明を目的とし、SEM による基板の観察などを行い、電解条件と初期成膜過程の関連を

検討することを目的とした。

3. 研究の方法

電解浴には 600℃の溶融 LiF-KF 共晶塩 (51:49 mol%) に Si 源として SiO₂ もしくは K₂SiF₆ を実験に応じて適宜添加したものをを用いた。作用極に Ag、対極に G.C.、参照極に Ni を用いた三電極方式で、Ar 雰囲気下で実験を行った。Si の電気化学的挙動の解析はサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて行った。また、得られた結果を基に電解条件を決定し、Si 核生成および核成長過程を解析した。電解後の試料には SEM・EDS による表面・断面分析を実施した。シリコン結晶核の観察は、顕微ラマン分光測定により行った。

4. 研究成果

シリコンと合金形成しない銀を作用極に用いてえられた CV からシリコンイオンの還元析出に由来する還元電流が 0.20 V ~ 1.0 V の範囲で確認された。そして 0.20 V ~ 1.0 V の範囲で 0.1 V ごとに、1000 秒の電解を行った試料を分析したところ、0.70 V で電解した試料は EDS による Si 元素の割合が最も高く、さらに XRD 分析によって Si に起因する回折ピークが確認された。

そこで、0.70 V において 0.0002 秒から 2000 秒の間の種々の電解時間で定電位電解を行った。試料表面の SEM 像を図 1 に示す。SEM によって試料表面の観察を行ったところ、0.0002 秒の定電位電解を行った試料において Ag 板上に数 100 nm の球状の析出物が見られた。さらに EDS 分析結果により Si の形成が確認され、この析出物は Si の核であると考えられる。電解時間を長くすると、基板上の核数と核のサイズが増加した。10.0 秒の電解を行った試料では、SEM・EDS 結果より膜状の Si 上に Si 核の析出が確認された。電解時間をさらに長く

すると、Si が 3 次元成長することが確認された。

さらに、SEM・EDS による断面分析を行った。その結果を図 2 に示す。0.0002 秒の電解を行った試料では Ag 板上に Si が電析していることが確認された。0.010 秒の電解を行った試料では数 nm の Si 膜上に半球状の核が析出していた。1000 秒の電解を行った試料では Ag 上に Si がデンドライト状に 3 次元成長することが確認された。試料に析出したシリコンについてその結晶状態について詳細な検討を加えるため、ラマン分光分析を実施した。その結果を図 3 に示す。定電位電解を行った時間が 1.0 秒以下の試料では、Si に起因したピークは確認されなかった。これは Si が析出していないか、析出した Si のサイズが小さいためと考えられる。一方で定電位電解を 10 秒以上行った試料では、約 520 cm^{-1} において Si に起因したピークが確認された。さらに電解時間の増加とともに Si に起因するピークが強くなる傾向が見られた。以上の結果から、0.70 V で 10 秒以上の定電位電解を行った Ag 基板には結晶性 Si が析出していることが確認された。さらにそのピーク強度から、電解時間の増加とともに Si 析出量が増加していることが明らかとなった。

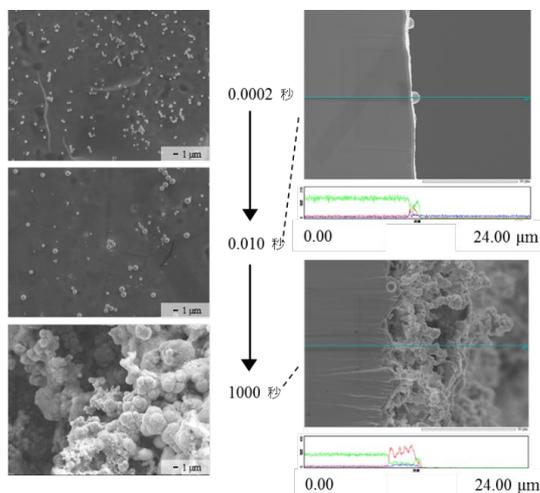


図1. 試料の表面SEM像

図2. 試料の断面SEM像

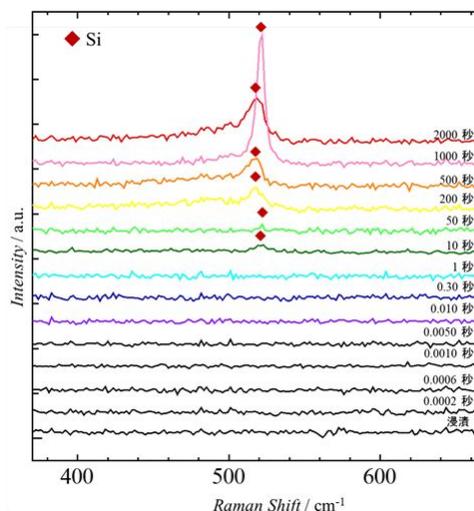


図3 . ラマン分光測定結果

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

Y. Suzuki, M. Yokota, Y. Sakanaka, Y. Fukunaka, T. Goto, Electrodeposition of Si in Molten LiF-NaF-KF Mixed with Various Sized SiO_2 Particles, *ECS Trans.*, 査読有、vol. **80**, pp. 823-831 (2017)

Y. Sakanaka, E. Watanabe, Y. Hayashi and T. Goto, "New Route of the Formation of Ordered FeNi by Electrochemical Nitriding and De-Nitriding Processes", *J. Electrochem. Soc.* 査読有、vol. **164**, pp. E525-E528 (2017)

Y. Sakanaka, A. Murata, T. Goto, K. Hachiya, "Electrodeposition of porous Si film from SiO_2 in molten $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ ", *J. Alloy. Comp.* 査読有、vol. **695**, pp.2131-2135 (2017)

T. Mifune, Y. Kato, H. Miyamoto, H. Fujiwara and T. Goto, "Nanocrystalline Nickel Dispersed with Hydrolyzed Nano Size Tungsten Oxide Particles by Electrodeposition", *J. J. Inst. Met. Mater* 査

読有、vol. 80 , pp. 109-113(2016)

〔学会発表〕(計 6 件)

「電析により作製したシリコン電極上における リチウムイオンの電気化学挙動」中島健太郎、村田 照、坂中佳秀、折笠有基、内本喜晴、後藤琢也、第 56 回電池討論会(名古屋)

"Electrochemical Formation of Carbon Nitride in Molten Salt" T. Goto, T. Nakamura, K. Hachiya, International Workshop of Electrochemical/Materials Processing for Renewable Energy, Kyoto Japan (Invited talk) (2016)

"Electrochemical Behavior of Lithium on Liquid Gallium Electrodes" Y. Suzuki, T. Goto, International Workshop of Electrochemical/Materials Processing for Renewable Energy, Kyoto Japan(2016)

"Electrochemical Behavior of Boride Electrode in Molten Salt" S. Kimura, T. Goto, Y. Sakanaka, K. Hirota, M. Kato, International Workshop of Electrochemical/Materials Processing for Renewable Energy, Kyoto Japan(2016)

「有機溶媒中における液体ガリウム上でのリチウム電析」鈴木祐太、後藤琢也、第 48 回溶融塩化学討論会(新潟)(2016)

「溶融塩電解法により作製した Cu-Si 電極上におけるリチウムイオンの電気化学挙動」中島健太郎、坂中佳秀、後藤琢也、山本健太郎、内本喜晴、第 48 回溶融塩化学討論会(新潟)(2016)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

後藤琢也 (GOTO. Takuya)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：6 0 2 9 6 7 5 4

(2)研究分担者なし

()

研究者番号：

(3)連携研究者なし

()

研究者番号：

(4)研究協力者なし

()