様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　６ 月 ２１ 日現在

機関番号：１１１０１
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：２０Ｋ０５１７８

研究課題名（和文）太陽電池応用を目指した金属微量添加による新しいシリコン炭素熱還元プロセス

研究課題名（英文）Next-generation carbothermal reduction process of silicon with the metal additive for solar cell application

研究代表者
伊高　健治（Itaka, Kenji）

弘前大学・地域戦略研究所・教授

研究者番号：４０４２２３９９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,400,000円

研究成果の概要（和文）：太陽電池用シリコンは、SiO2から熱炭素還元反応で製造される。しかしながら、二酸化ケイ素の熱炭素還元は一酸化珪素や炭化ケイ素を介して、生成されることが知られており、複雑な副生成物の制御が重要である。相図を用いた試算から、シリコンにおける炭素の固溶限界は非常に小さく、一酸化ケイ素ガスの損失が大きくなっていることがわかった。ニッケルなどの金属やニッケルシリサイドNiSi2を入れることで炭素の固溶限界は大きく広がることが試算されており、2重量パーセントのニッケル金属やニッケルシリサイドは、ニッケルフラックスとして作用し、生成物中のシリコンが大きく増加することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
学術的意義は、シリコンという共有結合性の強い材料系でみられる、中間状態の気相・固相を介した炭素熱還元反応プロセスにおいて、フラックスによる固溶限の増大と反応収率の関係性の解明である。気相を介する化学反応では密度が極度に低下するために、収率低下につながりやすいが、固溶限の増大によって、気相から固液相に出来るだけはやく化学変化させることが効率向上につながる。
また、社会的意義としては、近年の脱炭素社会・再生可能エネルギー社会の鍵を握っている太陽光発電について、その主要原材料であるシリコンの生産公立向上につながることである。

研究成果の概要（英文）：Silicon for solar cells is dioxide, but the thermal carbon reduction of silicon dioxide through silicon monoxide and silicon carbide is known to produce silicon dioxide, so control of the complex by-products is important. Based on phase diagram estimates, the solid solution limit of carbon in silicon is very small and the loss of silicon monoxide gas is significant. It is expected that the addition of metals such as nickel and nickel silicide NiSi2 will greatly extend the solid solution limit of carbon and that 2wt% nickel metal or nickel silicide will act as a nickel flux. In fact, the introduction of such fluxes greatly increased silicon.

研究分野：材料科学

キーワード：シリコン　熱炭素還元　太陽電池　フラックス　ニッケル

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

現行の太陽電池の９割以上を占めるシリコン太陽電池(結晶系及び薄膜系)の原料は、シリカ（二酸化シリコン、SiO_2）である。シリカを利用可能なシリコンにするには、大量の炭素（コークス・木材など）を用いて還元しており、結果として大量の二酸化炭素を排出している。シリコン太陽電池の無秩序な普及は、実は皮肉にも地球温暖化を促進している側面もないわけではない。一般に還元反応には、炭素・水素などの還元剤を用いる方法や電気分解法などがあるが、電気分解は大量の電力消費を伴うため、低コストプロセスには還元剤が用いられる。シリカ SiO_2 は熱力学的には水素での還元が厳しいため、炭素が還元剤として利用されている。シリカ炭素熱還元プロセスは、単純に酸素が炭素によって逐次的に除去される訳ではなく、図１のように固体→気体→固体・液体という複雑な経路をとるためにかなり無駄が発生しやすい。特に一酸化ケイ素(SiO)ガスは副生成物として投入シリカに対しておよそ 30 モル%程度も排出され、再酸化されて原料と同じシリカ SiO_2 に戻ってしまうという問題点があった。この損失はエネルギーロス

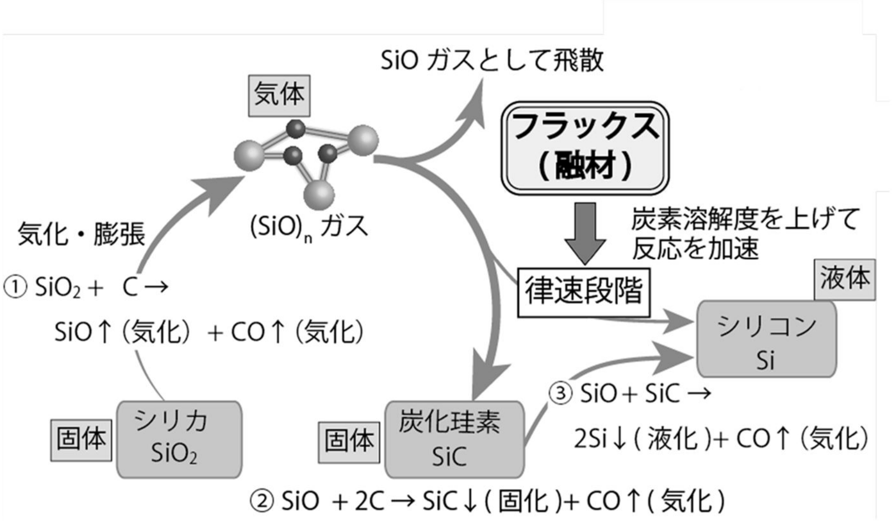

図１　シリカ炭素熱還元における素反応群とフラックス反応。

を伴うともに、損失した SiO ガスと等モルの炭素も消費されて一酸化炭素を排出し、最終的には二酸化炭素となる。つまり、いかに SiO ガスの損失を抑制するかが重要であり、律速段階である一酸化ケイ素ガスからシリコンが生成するプロセスの反応速度を上げることができれば、反応収率が向上し、結果として地球温暖化ガスである二酸化炭素の排出削減につながる。この律速段階の制御が収率の鍵を握っており、阻害要因を解明し、取り除くことが重要であった。

シリカの炭素熱還元プロセスでは、主に以下の素反応が進行することが知られている。

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO\uparrow + CO\uparrow \quad (1)$$

$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO\uparrow \quad (2)$$

$$SiO + SiC \rightarrow 2Si + CO\uparrow \quad (3)$$

反応式(3)の左辺は、原料がまったく含まれておらず、中間生成物のみで構成されており、中間生成物が十分に生成されるまで全く進行しない。そこで、ニッケル系金属を微量添加することにより、フラックスを形成して、反応速度を向上させることをねらった。

２．研究の目的

シリコン製造時のエネルギーコストの低減と二酸化炭素の排出抑制を実現する革新的な還元プ

ロセスを確立し、環境負荷が小さい低コストシリコン太陽電池の普及に寄与することである。具体的には、金属の微量添加によって素反応の進行状況を変化させ、中間副生成物を抑制することにより、既存の還元プロセスを超える全く新しい還元プロセスを開拓することであり、金属の微量添加によって生成されるフラックスがどの素反応に寄与しているのかを解明していくことである。また、学術的には、鉄と比較して「シリコンという共有結合性の強い元素における炭素熱還元反応で、フラックスがどのように作用している」を解明していくことである。

３．研究の方法

フラックスの役割を理解するためには、以下のようなサブプロセスを考慮する必要がある。

SiO → Si + O in Si 融液＋フラックス (3a)

SiC → Si + C in Si 融液＋フラックス (3b)

(3a) (3b)のような反応式の分解が必要なのは、生成物である Si は生成後液体であり、固相と気相を隔てる形で存在することと考えられるからである。そのため、SiO ガスと SiC は直接反応することがないことが示唆される。すると、それぞれが液体 Si 中に溶け込むときには、酸素 O や炭素 C も溶け込む必要がある。

しかしながら、シリコン液体中の O や C の溶解度は高くなく、特に C の溶解度が低いことが知られている。そのため、C のシリコン融液中への溶解過程が律速段階であるという仮説を立て、炭素溶解度を向上させるために、ニッケルを添加してフラックスを形成することで素反応(3)の反応速度が向上することを目指した。

ニッケルとシリコンの二元系では、合金相図がすでに知られているので、ニッケル金属単体を添加した場合とニッケルシリサイド $NiSi_2$ を添加して収率がどのように変化するかを調べた。ニッケルシリサイドには Ni_2Si も知らいるが、純シリコンに近いフラックス相でなければ、逆にシリサイドが生成されてしまうので、$NiSi_2$ を用いた。

４．研究成果

図２は、シリカ炭素熱還元反応においてフラックスの有無による生成物中のシリコン含有率を示したものである。フラックスの有無による違い顕著に見えており、特に反応温度１６４０℃においてもっともシリコン含有量が高くなることが判明した。NiSi2 でも同様の効果が得られている。Ni 元素の含有量換算ではでは同じ程度のフラックス量で高いシリコン生成量を示した。このように、ニッケルフラックス、ニッケルシリサイドフラックスでも高いシリコン生成量を示すことから、

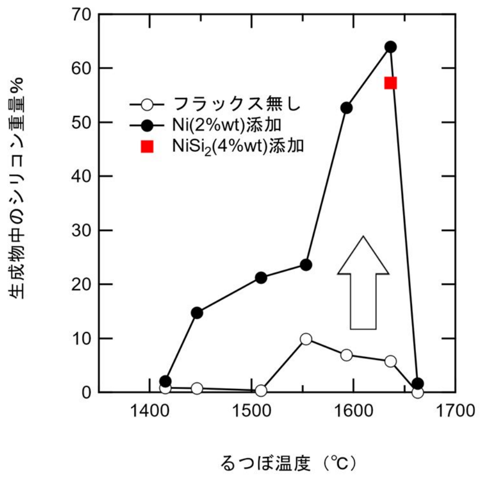

図 2 フラックスの有無（0 重量 %と 2 重量%Ni、4 重量%$NiSi_2$、）によるシリカ還元実験における生成物シリコン含有量の違い。

律速段階での素反応プロセスが促進されていると考えられる。素反応の詳細については、大量の SiO ガスが発生するため、いまだ不明な点が多いが、今後も素反応プロセスの解明と収率向上に向けて進めていく必要がある。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　0件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Lihaowen Zeng, Rabie Benioub Kenji Itaka	４．巻 23
２．論文標題 Effect of K2CO3 additive on crystallinity and piezoelectric properties of KNNS-BZ-BKH ceramics	５．発行年 2022年
３．雑誌名 JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH	６．最初と最後の頁 62-68
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.36410/jcpr.2022.23.1.62	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計8件（うち招待講演　1件／うち国際学会　4件）

１．発表者名 Z. Lihaowen, R. Benioub, S. Harako, H . Kamiya, H. Kobatake K. Itaka
２．発表標題 Effect of lattice constant on piezoelectric cons tant d33 in PZT materials 0.02)Bi 0.5 K 0.5 HfO 3 (0.025)BaZrO 3 (0.955)K 0.48 Na 0.52 Nb 0.9 Sb 0.1 O 3
３．学会等名 The Japan Society of Applied Physics 2021 Autumn
４．発表年 2021年

１．発表者名 Kenji Itaka
２．発表標題 Simulation for for Solar Sharing: Symbiosis with photovoltaics and Agricultures
３．学会等名 2021 INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE in Turkmenistan（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 Z. Lihaowen, R. Benioub, S. Harako, H. Kamiya, H. Kobatake, K. Itaka
２．発表標題 Effect of lattice constant on piezoelectric constant d33 in PZT materials (0.02)Bi0.5K0.5HfO3 (0.025)BaZrO3 (0.955)K0.48Na0.52Nb0.9Sb0.1O3
３．学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
４．発表年 2021年

１．発表者名
伊髙 健治，森谷 慈宙

２．発表標題
ソーラーシェアリング用日射解析プログラムによる 温室形状配置シミュレーション

３．学会等名
日本太陽エネルギー学会

４．発表年
2021年

１．発表者名
Kenji Itaka

２．発表標題
THE SUNSHADE SIMULATION PROGRAM FOR AGROPHOTOVOLTAICS IN GREEN HOUSE

３．学会等名
グランド再生可能エネルギー2022国際会議（GRE2022）（国際学会）

４．発表年
2022年

１．発表者名
Kenji Itaka

２．発表標題
Lead-free Piezoelectric Materials (0.02)Bi1/2K1/2HfO3 (0.025)BaZrO3 (0.955)K1/2-aNa1/2+a (Nb0.9Sb0.1)O3 for Energy Harvesting Application

３．学会等名
2022 the International scientific-practical conference in Turkmenistan（国際学会）

４．発表年
2023年

１．発表者名
伊髙 健治

２．発表標題
積雪した太陽光パネル裏面からの熱流入と滑雪現象の関係

３．学会等名
第19回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム （第2回日本太陽光発電学会学術講演会）

４．発表年
2022年

１．発表者名 Kenji Itaka
２．発表標題 Solar Breeding System with photovoltaics and agricultures on semi desert area
３．学会等名 2020 INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE in Turkmenistan（国際学会）
４．発表年 2020年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	角谷　正友 (Sumiya Masatomo) (20293607)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主席研究員 (82108)	

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
アルジェリア	オラン科学技術大学			