

熔融塩電解精製による太陽電池用Siの リサイクルおよび製造方法の開発

(独)産業技術総合研究所

大石 哲雄 (研究代表者)

布施 正暁 (研究協力者)

実施期間: 2011年4月~2013年3月

累積予算額: 1,053万円 (間接費・消費税込み)

1

研究体制

サブテーマ1

熔融塩電解精製による太陽電池用Siのリサイクル
および製造方法の開発

研究実施機関、担当者

(独) 産業技術総合研究所

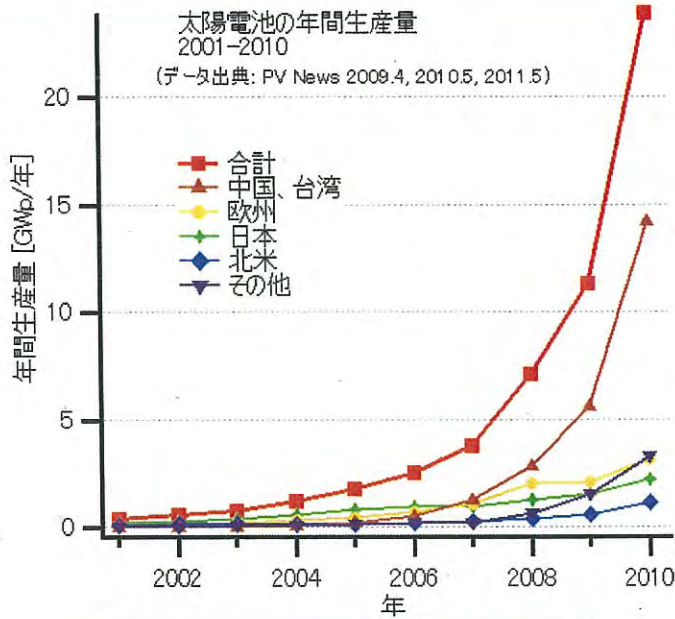
大石哲雄 (研究代表者)

主な研究課題

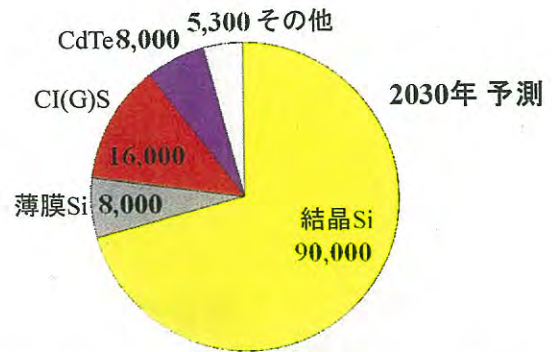
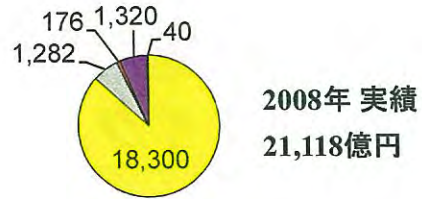
- ①不純物元素の挙動把握 . . . 大石 哲雄
- ②不純物との分離性評価 . . . 大石 哲雄
- ③環境負荷評価 . . . 布施 正暁 (研究協力者)

2

研究背景① 太陽電池について



太陽電池の世界市場予測 *2



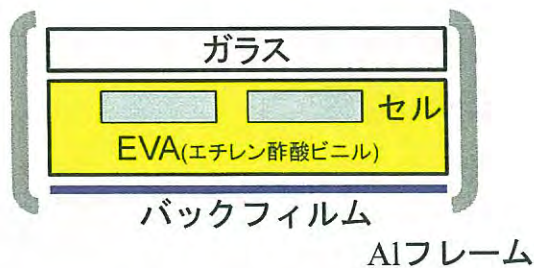
- ・太陽電池市場が急速に拡大
- ・当面はSi系太陽電池が主流

効率、安定性、安全性に優れる
資源が豊富

*1 出典: PV news
*2 富士経済調べ

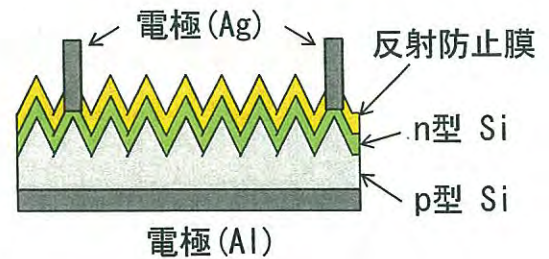
研究背景② 廃棄太陽電池の状況

モジュール構造



- ガラス：リサイクル可
- Alフレーム：リサイクル容易
- セル：適切な技術無し
(Agのみは回収可能)

セルの構造



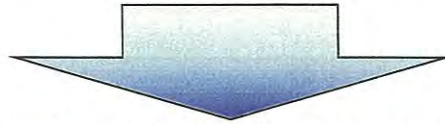
含有元素

Si, P, B, Ag, Ti, Mg, Al, Cu etc.

- ・高価 (Si系太陽電池の欠点)
- ・製造に大量のエネルギーを要する。
- ・リサイクル方法は未確立
- ・基本的に高純度だが特定の不純物が混入⇒二次資源として有望?

研究目的

- ・太陽電池の需要急増（当面はSi系太陽電池が主流）
- ・数年後から廃棄量が急増すると予測される（Si系が主流）
- ・廃太陽電池中のSiは高純度だが特定の不純物が混在
- ・既存の製造プロセスは高コストでエネルギー多消費



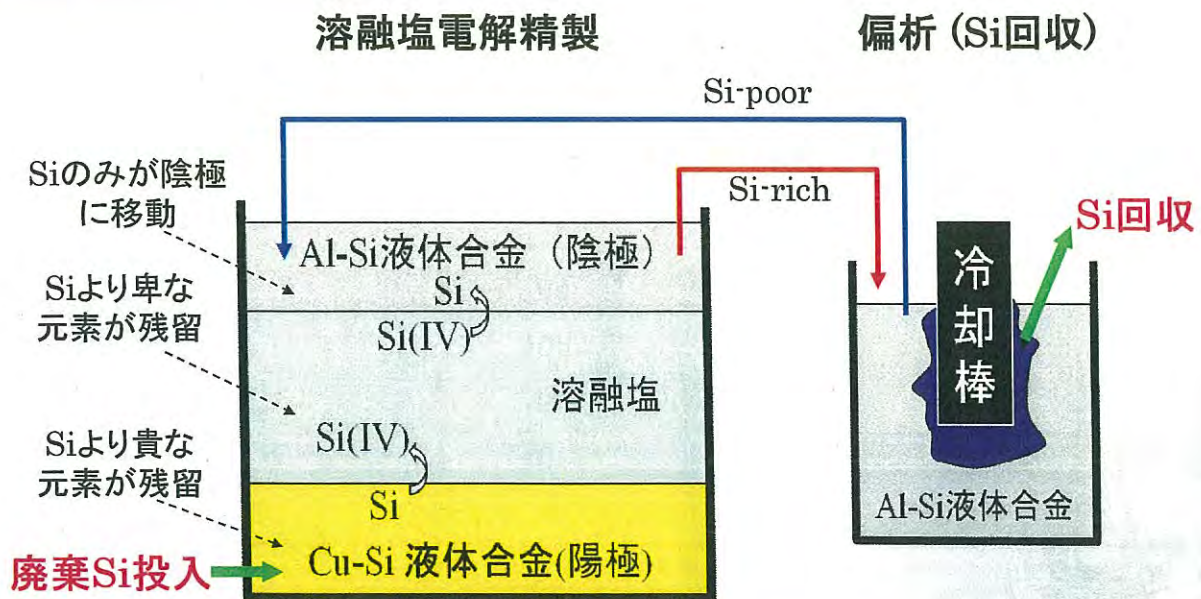
効率的なSiリサイクルプロセスの確立が必要

熔融塩電解精製による太陽電池用Siのリサイクルおよび製造方法の開発

- 不純物挙動の把握や分離性能、環境負荷評価など基礎的検討
 ⇒安価で省エネルギー的なりサイクル・製造技術の確立
 ⇒太陽電池製造に伴う環境負荷抑制、自然エネルギー利用促進

5

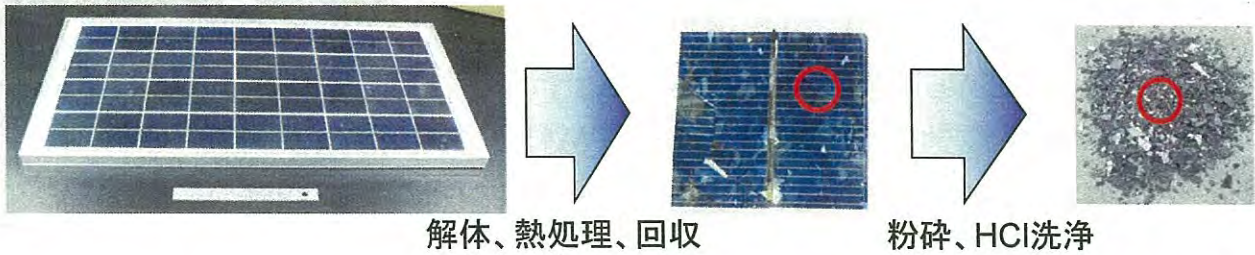
検討したプロセスの概要



- ・液体合金を用いることで電解浴からの汚染リスクを大幅に低減
- ・理論上必要な電圧はほぼゼロであり、省電力化が見込める

6

研究成果① 不純物の評価と挙動



[Unit: ppmw]

	Fe	Al	Mn	Ti	V	Ni	B	P	Ag	Pb
表面付近	17	270	0.23	300	0.03	5.5	87	0.2 wt%	Matrix	0.15 wt%
全体*	0.65	10wt%	< 0.01	33	0.02	0.04	2.8	54	1 wt%	30
金属級Si	3000	450	150	130	120	55	5.4	48	< 0.5	< 0.1
太陽電池級Si	<0.1	<0.1	---	<0.1	---	---	0.1~0.3	<0.1	---	---

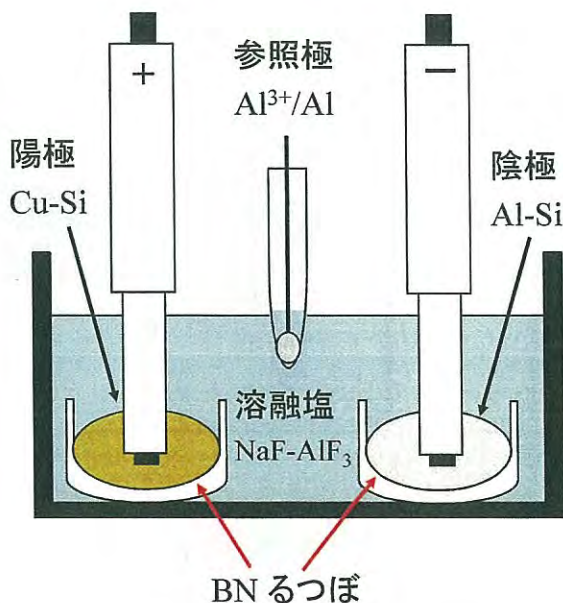
*洗浄液のICP-AES結果と合算

- ・回収したSiの特徴: 大部分の元素は低濃度、Al, Ag, Pb が高濃度
- ・Alは物質収支に影響するので前処理が必要
- ・樹脂は除去困難なうえ、熱処理によりAlが酸化して後工程を妨害
- ・熱力学計算や電気化学測定結果から、P, Tiに注意が必要

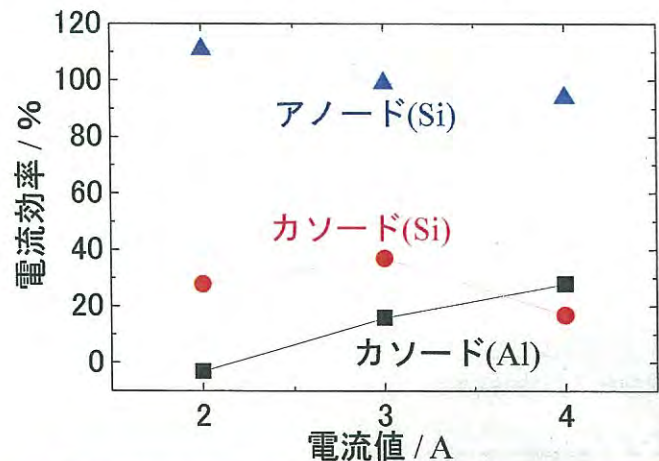
7

研究成果② 電解精製の結果

電解セル模式図



電流効率の変化



- ・アノード反応はほぼ理想的に進行
- ・カソードは高電流密度域でAl電析が進行
- ・カソード電流効率(Si)は最大で40%
⇒改善の余地あり

8

研究成果③ 精製効果の評価(暫定版)

電解(3A)により得られたSi結晶をGD-MSで分析

[Unit: ppmw]

Element	Fe	Al	Mn	Ti	V	Ni	Ca	P	Cu	Mg
MG-Si	3000	450	150	130	120	55	50	48	14	9.5
Purified	2.2	360	0.15	0.31	0.06	0.33	3.5	3.8	560	2.8
	26			4.8				0.8		

Element	Zr	B	S	Cl	Na	Sn	Ag	Pb	Bi	K
MG-Si	7.2	5.4	0.55	0.3	0.09	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.05
Purified	0.06	330	0.6	30	35	< 0.5	< 0.2	< 0.1	< 0.05	2.4

*森田らの実験値(偏析時の精製効果のみの場合)

- ・全般に良好な精製効果を示した
- ・Bはるつぼ由来、Clは洗浄液由来と考えられる
- ・Cuはアノード由来の可能性あり ⇒ 精査必要
- ・使用材料由来のコンタミを今後評価する必要あり

9

研究成果④ 省エネルギー効果の検討

LCAの基本設定

機能単位: 住宅用多結晶Si太陽電池システム
 環境負荷: エネルギー消費量
 システム使用年数: 20年(部品交換10年)
 インベントリ: みずほ情報総合研究所(2009)
 シナリオ: 通常 → Siリサイクルのない現状
 製造 → 本製造法の導入
 リサイクル → 本リサイクル法の導入
 混合 → 製造+リサイクル

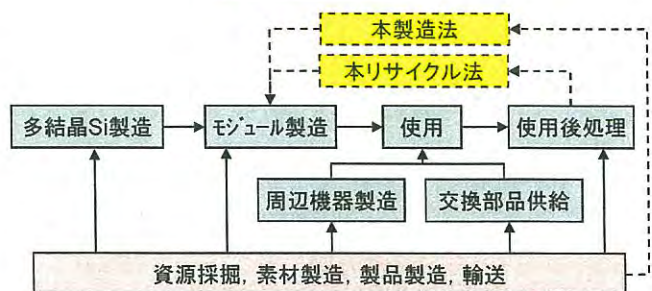
LCA結果の整理

多結晶Si製造は太陽電池システムのライフサイクルエネルギー消費量の55%を占める。

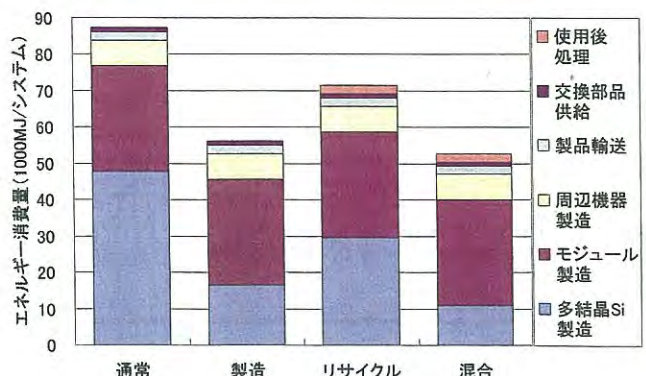
消費電力の少ない本製造・リサイクル法の導入には省エネルギー効果が期待できる。

製造法で36%, リサイクル法で18%, また両法同時で40%のエネルギー削減が期待できる。

システム境界

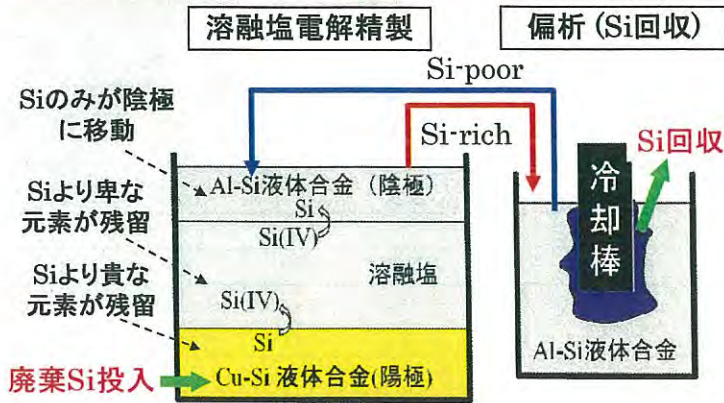


ライフサイクルエネルギー消費量



10

溶融塩電解精製による太陽電池用Siの リサイクルおよび製造方法の開発



主な特徴

- ・溶融塩電解によりSiを精製し、偏析工程で高純度Siを回収する。
- ・廃太陽電池等からのSiリサイクル、省電力型のSi製造プロセスとして期待できる。
- ・液体合金を使うため、溶融塩からの汚染を抑制できる。
- ・Si融体を使うケースと比較して低温で操業できる。

学術的成果

- ・廃太陽電池等から回収したSiの性状を把握し、除去対象となる元素群を明らかにした。
- ・本プロセスによる精製効果と、現状のモジュールに適用する上での問題点を示した。
- ・実用に有利な三層での電解にも成功した。
- ・モジュール製造時のエネルギー消費のうち、高純度Si製造の占める割合が高いこと、本プロセスの導入によりこれを大幅に低減できることを示した。

環境政策への貢献

- 短期的貢献
- ・研究成果の積極的な発信⇒太陽電池リサイクルの問題提起、リサイクル配慮設計等の研究促進へ
- 長期的貢献
- ・省エネルギー的なリサイクル・製造方法の確立⇒環境政策の推進と経済の両立へ