

課題名 RFf-1101 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

課題代表者名 大石 哲雄 (独立行政法人 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 金属リサイクル研究グループ)

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 10,530千円 (うち24年度4,680千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード(5～10個以下程度) 太陽電池、リサイクル、高純度シリコン、溶融塩電解、電解精製

研究体制

- (1) 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
((独) 産業技術総合研究所)

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

太陽電池はエネルギー問題のみならずCO₂排出量削減の点からも期待されているが、太陽電池がこれらの問題に実質的に寄与するためにはより広範な普及が不可欠である。現在太陽電池の主流は結晶系Siを用いたものであり、これは発電効率や信頼性、安全性の面で他の太陽電池を大きく上回っているためである。さらに、上記の広範な普及を考慮すれば資源量が豊富なSiを原料としている点も重要である。その反面、結晶Si太陽電池はコスト面で他の方式に劣っており、特に太陽電池用の高純度Si（以下SOG-Si、純度：>99.9999%）の製造コストが問題視されている。一方、太陽光発電協会の試算によると今後廃棄される太陽電池は2015年ごろに1千トン／年、2020年に1万トン／年に達し、その後も指数関数的な伸びが見込まれている。ここで廃棄されるのは主に結晶Si太陽電池であるが、そのリサイクル技術はまだ確立していない。したがって、廃太陽電池からSiを低コストかつ効率的にリサイクルする、あるいはSOG-Siを安価に製造する技術の確立は、低炭素社会実現や廃棄物の適正処理等の環境問題の解決と経済の両立、さらには環境ビジネスにおける国際競争力強化に大きく貢献すると考えられる。

技術的側面から見ると、太陽電池モジュール中のSiは基本的に高純度であり、含まれる不純物も意図的に添加した数種類に限られる。したがって、これら特定の不純物に特化した高純度化プロセスがあれば、廃棄される太陽電池から高純度Siを容易にリサイクルできると考えられる。一方、SOG-Siの製造方法については、現在Siemens法と呼ばれる工程を核とした方法が主であり、これはSi純度の面では極めて優れているが、エネルギー多消費で生産性が低く、結果として製造コストが高いという欠点がある。そのため、現行法に代わり得る新プロセスの研究が世界各地の大学や企業等において基礎レベルからパイロットプラントレベルまでの様々な段階で進められている。本研究で検討する熔融塩電解を用いた方法もその一つであり、大幅な低コスト化や高生産性といった特長が期待されるが、Si純度の達成が当面の大きな課題となっている。

2. 研究開発目的

上述の背景から、本研究ではSiを低コストかつ効率的にリサイクルするプロセスとして熔融塩を用いた新規な電解精製法を検討する。プロセスの詳細は後述するが、Cu-Si液体合金に不純物を含むSiを溶解して陽極とし、Al-Si液体合金を陰極として熔融塩中で電解精製を行う。両電極に液体合金を用いることで、従来の熔融塩電解でしばしば問題になっていた電解浴からの汚染を大幅に低減できるうえ、連続化および工業化が容易である。また、精製効果が十分高ければ安価で低純度なSiから高純度Siを製造する方法としても期待できる。ただし、これまでの研究では原理的な確認に留まっており、不純物挙動などの不明な点が多いため、本研究では以下の課題に取り組んだ。

- ・ 他の手法で除去が困難とされるB、Pや、それ以外の主要な不純物と予想されるAg、Ti、Mgを中心に電解中の不純物挙動を把握する。
- ・ 模擬試料や廃太陽電池パネルから回収したSi、あるいは市販の低純度Siを用いて電解精製を行い、不純物との分離性を評価する。

一方で、リサイクルプロセスとしての実用性を考慮する上で環境負荷の定量評価は不可欠であり、そのためには将来的な需給予測および現行プロセスと比較した本プロセスの環境負荷評価などが必要である。そこで、いくつかのシナリオを想定し、本プロセス導入による環境負荷低減効果を概算した。

3. 研究開発の方法

(1) 熔融塩電解精製

本研究で検討するSiのリサイクルおよび製造プロセスの概念図を図1に示す。本プロセスでは、使用済み太陽電池から回収されたSiあるいは安価な低純度Siを、陽極となるCu-Si液体合金に入れて系内に導入する。陽極ではSiとSiより卑な（イオン化し易い）元素のみが溶解し、Siより貴な（イオン化しにくい）元素が陽極内に濃縮する。電解浴中にはSiとSiより卑な元素が混在するが、陰極での析出は貴な元素から優先的に起こるため、Siが選択的に析出する。これらの結果、Siのみが陽極から陰極に移動し、不純物は陽極あるいは浴中に留まることになる。この電解により得られたSi濃度の高いAl-Si液体合金を次の偏析工程に送り、部分的に冷却することで高純度のSiを晶出させる。同時に、Si濃度の低下したAl-Si液体合金が得られるため、これを電解精製の陰極として再利用する。

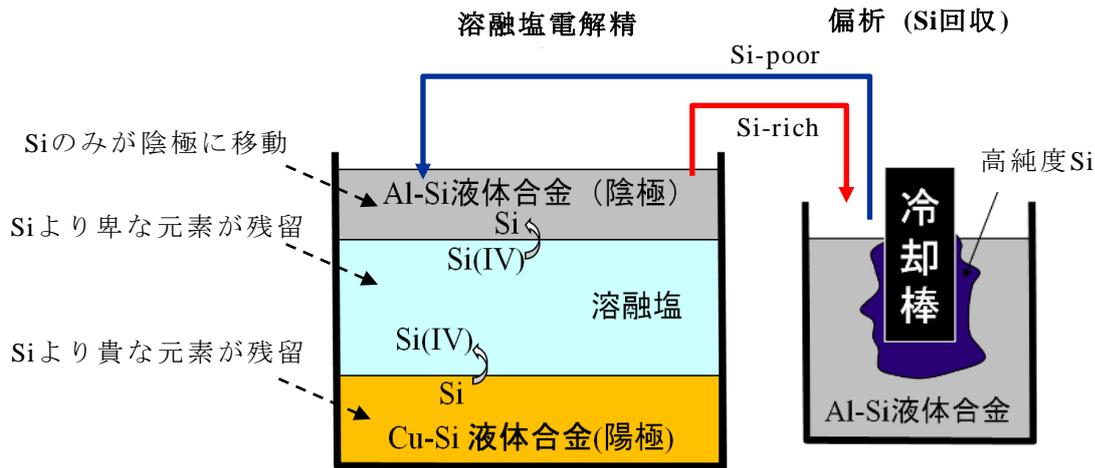


図1 溶融塩中でのSiの電解精製およびSi回収方法の概念

先述のように、本プロセスについて原理的な確認は行っているが、実際の不純物挙動は不明であった。また、電流効率や適用可能な電流密度等も明らかにする必要がある。そこで、下記のように実際の太陽電池モジュールからSiを回収して分析するとともに、電気化学測定や熱力学計算を行い、問題となる不純物を特定した。さらに、回収したSiセルおよび市販の低純度Siを用いた電解試験を行い、精製効果を評価した。

1) 太陽電池モジュールからのSi回収と濃度分析

実際に大手メーカーの太陽電池モジュール2点を購入し、解体・分析した。解体方法の詳細は割愛するが、最終的にはSiセルを埋包している樹脂(エチレンビニルアセテート)を燃焼させて除去し、セルを回収した。回収したSiセルはそのままの状態あるいは微粉碎した状態でGD-MSにより分析した。

2) 電解精製実験

電解精製実験には図2に模式的に示した装置を主に用いた。陰極は純Alからスタートし、電解の進行とともにSi濃度の高いAl-Si合金になる。陽極は目的に応じて太陽電池モジュールから回収したSiや市販のSiとCuを別途合金化させたものを用いた。いずれの合金も、実験温度(1000°C)において単一の液相になる組成範囲で使用し、これらは絶縁性のBNるつぼに入れて炭素棒あるいはW線でリードを取った。参照極には、先端の閉じたBN保護管にAlおよび電解液を入れ、W線でリードを取ったものを用いた。電解液はモル比で2.7:1となるようNaFとAlF₃を混合させたものをベースとし、これにAl₂O₃やSiO₂を適宜添加した。また、図2の装置構成は実験室規模での取扱いが容易などの利点も多いが、原理図(図1)に示したような3層で電解装置を構成できれば、設置面積が小さくなるうえ既存のAl電解精製装置を

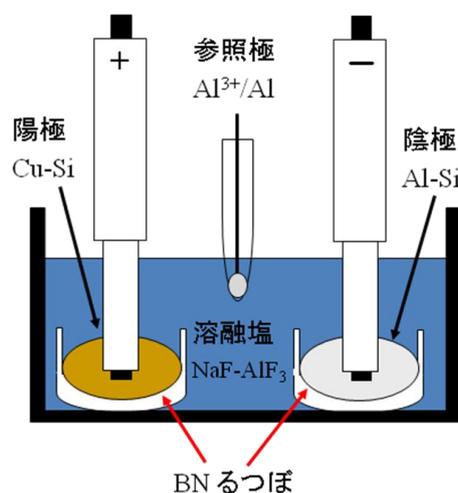


図2 電解精製実験で主に用いた電解セルの模式図

転用できるなど、実用化に際してメリットが多い。そこで、図3に示した電解セルを用いた実験も行った。ここでは比重の管理が重要であり、Al-Si<熔融塩<Cu-Siの序列に保つ必要がある。Cu-Si合金の比重は十分高いため問題ないが、一般的な熔融塩とAl、およびAl-Si合金の比重は2~3 g/cm³であり、浴組成を工夫する必要がある。そこで、いくつかの浴組成で予察的な検討を行った上で、有望な浴を用いて電解精製実験を行った。

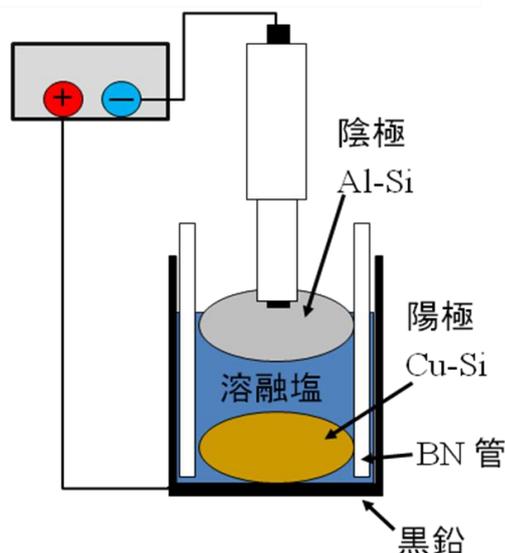


図3 電解精製実験（3層）に用いた電解セルの模式図

（2）環境負荷評価

本プロセスについて、ライフサイクルアセスメント（LCA）とマテリアルフロー解析（MFA）を用いて環境側面から、その有効性を検討した。

LCAでは太陽光発電システムの提供するサービスを機能単位とし、図4で与えられるシステム境界において、太陽光発電システムのライフサイクルにおけるエネルギー消費量を評価した。本プロセスの省エネルギー効果の評価するため、Siがリサイクルされていない現状シナリオ（現状）に加えて、本製造プロセスのみが導入されるシナリオ（製造）、本リサイクルプロセスのみが導入されるシナリオ（リサイクル）両プロセスが同時に導入されるシナリオ（混合）を設定した。そして、各シナリオにおけるライフサイクルエネルギー消費量を推定した。

製品または技術単体の評価に優れたLCAは、評価対象製品の市場がすでに飽和している場合、そのま

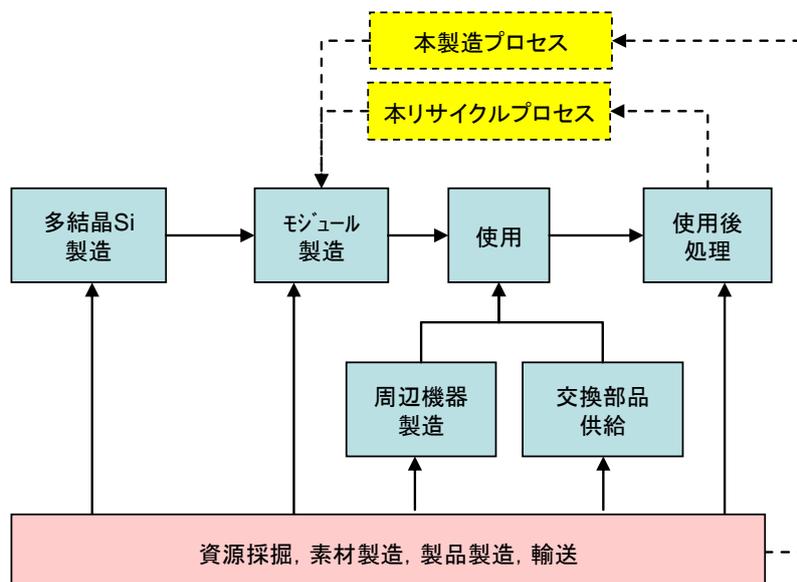


図4 太陽光発電システムのシステム境界

ま当該製品を受容する社会全体の評価と近似できる。しかし、太陽光発電システムのように普及途中段階の製品の場合、時間軸を明示して製品の普及・廃棄過程のダイナミクスを考慮するMFAの方がより社会全体での環境評価に優れている。そこで、MFAを用いて、太陽光発電システムの今後の普及・廃棄過程を反映したエネルギー消費量を推定した。さらに、LCAと同様に本プロセスの導入シナリオによるライフサイクル全体での省エネルギー効果を評価した。

4. 結果及び考察

(1) 太陽電池モジュールからのSi回収と濃度分析

実際に大手メーカーの太陽電池モジュール2点を購入し、解体・分析した。取り外し可能なものを除去したのち、Siセルを埋包している樹脂(エチレン酢酸ビニル)を燃焼させてセルを回収した。回収したSiセルは塩酸で処理し、溶液をICP-AESで、残ったセルをそのままの状態あるいは微粉碎した状態でGD-MSにより分析した。これらの分析結果と、参考として金属級Siと太陽電池用Siの基準値を表1にまとめる。この結果から、太陽電池から回収したSiは、Alに次いでAgやPb濃度が高い点が特徴的であり、金属級Siの主要な不純物であるFeやMnなど多くの不純物濃度は低いことがわかった。別途行った熱力学計算や電気化学測定では、この不純物元素群のうち、太陽電池に特有のAgやPbは電気化学的挙動がSiと大きく異なり電解精製で高い分離性が期待できること、電解浴中の存在形態によってはTi, B, Pなどと十分に分離できない恐れがあることが示された。

表1 太陽電池モジュールから回収した15 cm角Siセルの分析結果

	[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

(2) 電解精製実験

次に、本プロセスによる精製効果を検証した。まずは不純物構成の異なるSi、すなわち市販の金属級Si、高純度Si(純度99.9999%)および太陽電池モジュールから回収したSiセルを塩酸処理したものの3種を用いて比較実験を行った。ここでは、これらのSiと比較的高純度のCu(99.99%)を用いてCu-Si合金を作成してアノードとし、カソードにも高純度のAl(99.9999%)を用いて電解精製を行った。電流効率は多少下がるものの、比較的安定して電解が可能な2 A(約0.3 A/cm²)の条件において約10時間通電し、得られたカソード(Al-Si合金)をそのままGD-MSにより分析した。測定結果をまとめたものを表2に示す。GD-MS分析は半定量分析であるため、例えばBの結果のように値が比較的近い場合は有意な差とは言いがたい。今回の測定では重要な元素のいずれも大きな差異を生じなかったことから、出発物質の不純物濃度よりも他の要素、例えばBNるつぼや黒鉛るつぼ、電極、電解浴中の不純物の影響が支配的であったと判断される。この値をもとに十分な議論はできないが、一つ明らかになったのは、太陽電池モジュールから回収されたSiセルに特徴的な不純物として挙げられるAgやPbといった元素のカソード中の濃度が、他のSi源を使った場合と同様だった点である。あまり強い根拠とは成り得ない

表2 各種Siを用いて得られたカソード(Al-Si合金)のGD-MS分析結果概要

	Unit:ppmw							
	B	P	Ti	Mn	Fe	Cu	Ag	Pb
Siセル	300	2.2	<0.01	2.8	150	42	=<2	<0.5
高純度Si	240	0.95	<0.01	1.6	95	39	=<1	<0.5
金属級Si	240	1.2	<0.01	0.55	35	50	=<2	<0.5

が、この結果は本プロセスがAgやPbに対して一定の精製効果を持つことを示唆している。

続いて、電解精製により得られたCu-Si合金からSiを回収して本プロセス全体の精製効果を評価した。ここでは、太陽電池モジュールから回収したSiセルと、現行の高純度Si製造プロセスの出発原料に用いられている金属級Siを出発物質とし、それとCuを合金化したものをアノードに、カソードに高純度Alを用いて電解精製実験を行った。なお、合金ではなくSiの状態を回収するため、比較的電流効率の高かった3 Aの条件で電解を行った。電解後のAl-Si合金から偏析したSiを収集してGD-MSにより分析した結果を、実験に用いた金属級Siの結果と併せて表3に示す。表2に示した結果と同様、Si源の影響はそれほど顕著ではないが、ZrやAl以外の元素濃度は太陽電池モジュールから回収したSiセルを用いた場合の方が全般に低い値を示した。なお、もう一方の投入原料である金属級Siの分析値と比較すると、一部の例外を除いて高い精製効果が確認された。ここで注意が必要なところは、本プロセスでは熔融塩電解と偏析の両工程に精製効果がある点であり、表3に示した値はこの両者の影響を受けている。Al-Si合金からのSi偏析工程については森田らの報告例があり、精製Si中の不純物分析 (Fe, Ti, P) の報告値を参考までに表3枠外に記載した。条件が異なるため単純比較できないが、FeとTiは報告値よりも低い値を示しており、これは電解精製の効果によるものと考えられる。Pのみは報告値より高い値を示した。現段階でこの理由は明らかでないが、おそらくリードに用いた炭素棒由来のコンタミか、偏析条件の差によるものと考えられる。一方、金属級Siよりも濃度が上がった元素としてCu、B、Cl、Na、Kが挙げられる。BはBNるつぼ由来、NaとClは結晶を洗浄する際に用いた試薬由来と考えられるが、Kは不明である。Cuは金属級Siの方で高い値が検出された。これは陽極由来とも考えられるが、電解中の陽極電位はCuの酸化が起こる領域には至っていないことから考えにくい。太陽電池モジュールから回収したSiのケースでは2ppmw以下であるなど、現時点では不明な点が多い。なお、太陽電池モジュールから回収したSiでは先述のようにAgおよびPbの挙動が重要になるが、これらの値は比較的lowく、精製効果は高いと判断される。

全般に、現時点での不純物濃度は太陽電池級Siの基準値からは程遠いが、これは電解浴にもともと含まれる不純物、電極やるつぼなどの電解セルを構成する材料由来のものも多いと考えられる。したがって、本プロセスの精製効果を正確に評価するには比較的大型の電解セルを用い、プロセス図にあるようにAlを循環利用するなどの実験が不可欠であるが、これは本プロジェクトで実施できる範囲を逸脱するので今後の課題としたい。

表3 各種Siを用いて得られたSi粒子のGD-MS分析結果概要

Unit: ppmw										
元素	Fe	Al	Mn	Ti	V	Ni	Ca	P	Cu	Mg
金属級Si	3000	450	150	130	120	55	50	48	14	9.5
Siセル使用	2.5	500	0.04	0.31	0.04	0.39	< 0.5	4.5	1.9	< 0.05
金属級Si使用	2.2	360	0.15	0.31	0.06	0.33	3.5	3.8	560	2.8
	26			4.8				0.8		
元素	Zr	B	S	Cl	Na	Sn	Ag	Pb	Bi	K
金属級Si	7.2	5.4	0.55	0.3	0.09	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.05
Siセル使用	0.26	250	0.41	~ 10	0.64	< 0.5	=< 0.4	< 0.1	< 0.05	< 0.1
金属級Si使用	0.06	330	0.6	30	35	< 0.5	< 0.2	< 0.1	< 0.05	2.4

(3) 環境負荷評価

1) LCA結果

3 (2) で設定した現状、製造、リサイクル、混合の各シナリオに対する太陽光発電システムのライフサイクルエネルギー消費量を推定した。現状シナリオでは、太陽光発電システムのライフサイクル全体において87,000MJのエネルギー消費量が必要とされる結果が得られた。エネルギー消費量の内訳を見ると、多結晶Si製造が55%を占め、モジュール製造の33%が続く。この結果から、多結晶Si製造を代替する本プロセスの高い省エネルギー効果が期待できる。他のシナリオ評価結果を見ると、本製造プロセスを導入する製造シナリオで56,000MJのエネルギー消費量が推定され、現状シナリオに対して36%の省エネルギー効果が見込まれる。また本リサイクルプロセスを導入するリサイクルシナリオのエネルギー消費量は72,000MJとなり、18%の省エネルギー効果が期待できる。さらに、製造プロセスとリサイクルプロセスを同時に導入する混合シナリオの結果は53,000MJで39%の省エネルギー効果が推定された。製造シナリオに対して、リサイクルシナリオの省エネルギー効果が半分程度になる理由として、太陽電池モジュール製造段階におけるSi歩留りの低い点が挙げられる。つまり、太陽電

池モジュールの製造に要するSi量に対して製品中のSiは少なく、結果として製品からのリサイクルだけでは必要量を確保できないためである。したがって、今回対象としていないが、モジュール製造過程で加工スクラップとして発生するSiをリサイクルできれば、さらなる省エネルギー効果の底上げが期待できる。

2) MFA結果

太陽電池モジュールは使用期間が長いという市場が成長過程にあるため。モジュール製造量と廃棄量の時間変化に大きなギャップがある。これを調整するため、本製造プロセスと本リサイクルプロセスを効率的に組み合わせて導入することが有効と考えられる。これは先述のLCA評価における混合シナリオに対応する。そこで、社会全体における混合シナリオの省エネルギー効果を評価するため、MFAを用いて2020年から2050年までの製造、リサイクルなどの他のシナリオを含めたライフサイクル全体でのエネルギー消費削減量を推定した。製造シナリオにおけるエネルギー消費削減量は、2020年の25百万MJから2030年の47百万MJまでは増加し、その後は減少する結果が得られた。リサイクルシナリオでは、2020年の1.4百万MJから2030年の19百万MJと、エネルギー消費削減量が増加している傾向を把握した。混合シナリオでは、製造シナリオと近い経年傾向が得られるが、2030年以降のエネルギー消費削減量の減少を緩和する傾向が確認できた。例えば2050年におけるエネルギー消費削減量は、製造シナリオの34百万MJに対して混合シナリオでは38百万MJとなり、4百万MJ程度の省エネルギー効果を底上げしている。この混合シナリオでのSi処理量を見ると、当初は製造プロセスでの処理が主流であるが、時間の経過とともにSi廃棄供給量が増加するため、リサイクルプロセスの占める割合が増加している。このように、製造からリサイクルへと導入プロセスをフレキシブルにシフトさせることが、Siの需給ギャップを調整するために重要と判断される。

3) まとめ

太陽光発電システムのLCAの結果より、本プロセスは技術単体として高い省エネルギー効果を持つことを明らかにした。特に、本リサイクルプロセスに関しては、NEDOが開発したリサイクルプロセスより優れた省エネルギー効果を持つことが示唆された。また、本プロセスを導入するにあたって新たに必要となる電力消費量も別途評価した結果、現状では十分な余裕があることも把握した。さらに、太陽光発電システムのMFAの結果より、同じ工程でSiの製造とリサイクルを行うことができる本プロセスは、普及途中段階である太陽光発電システムにおいて今後予想されるSiの必要製造量と廃棄量のギャップにフレキシブルに対応でき、効率的かつ長期的な省エネルギー効果を維持できる可能性を示した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

溶融塩電解を利用したSi製造プロセスの研究例はいくつかあるものの、リサイクルを目的とした研究例はほとんど見られず、特に実際の太陽電池モジュールから回収したSiの組成分析や塩酸による前処理の検討、さらにそれを実際に用いた電解精製実験などは世界的にも先進的な取り組みと言える。また、本プロセスではアノード、カソードともに液体合金を用いた電解精製を採用しており、これは世界的にも類例のないプロセスである。本研究では、これについて電流効率や精製効果を実測し、いくつかの因子の影響も明らかにしている。残念ながら現時点での精製効果は目標とする太陽電池級Siの基準を満たしていないが、ある程度高い精製効果が認められた点、太陽電池モジュールから回収したSiセルに特有のAg, Pbなどの不純物に対し、比較的良好な精製効果が得られた点、工業化に適した3層での電解を実際に行ったうえ電流効率も示した点などは、いずれも世界に先駆けた成果である。

環境負荷評価については、太陽光発電システムのLCA適用例は国内外で数多くある中で、特にリサイクルに着目してLCAを行った事例は世界的に見ても少ない。そのような中で、本研究は製造プロセスとリサイクルプロセスの組み合わせをLCAで評価するとともに、現実の時間軸を考慮しないLCAの限界を解決するために新たにMFAの適用も行った。以上の取り組みは世界的にも先進的であり、得られた結果も本研究で検討したプロセスを実社会に適用する際に貢献するものである。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本研究で検討したプロセスに限らず、廃棄太陽電池からSiをリサイクルする上で問題となる充填剤（EVA：エチレンビニルアセテート）について、これまで定性的な議論に留まりがちであったところを実際のデータとして示した点は、今後太陽電池のリサイクルシステムを設計していくうえで有用なデータになると判断される。また、本研究で検討したプロセスの実用性は現時点で未知数だが、将来的に太陽電池リサイクルシステムの一部として利用されることになった場合は、本研究成果がその基礎的知見として活用されると期待される。

また、本研究のLCA結果を積極的に活用することで、関係する消費者、企業、自治体に対して、本研究で検討したプロセスの環境性能を定量的に示すことができ、本プロセスの実社会への導入を推進することが期待できる。また、本研究で開発したMFAは将来のSi廃棄量を予測することができ、この数値情報は、本技術に限らず類似技術を導入する際に不可欠な施設規模、施設量などの製造・リサイクル計画の基礎情報として貢献することが期待できる。

6. 研究成果の主な発表状況

（1）主な誌上発表

＜査読付き論文＞

特に記載すべき事項はない

＜査読付論文に準ずる成果発表＞

特に記載すべき事項はない

（2）主な口頭発表（学会等）

- 1) T. Oishi, K. Koyama and M. Tanaka, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring (REMT 2011), Kyoto, Japan, 2011
“REFINING OF SILICON BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS “
- 2) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、第62回マテリアルズ・テーラリング研究会、軽井沢、2012/08/10（依頼公演）
“Si熔融塩電解精製”
- 3) 大石 哲雄、第23回電解プロセス研究会、京都、2012/09/18（依頼公演）
“熔融塩と液体合金を用いたSi電解精製”
- 4) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 44th Symposium on Molten Salt Chemistry, Japan, 松島、2012/09/24
“Electrochemical refining of silicon in molten fluoride”
- 5) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、資源・素材学会春季大会、千葉、2013/03/29
“熔融塩を用いたSiの電解精製”

7. 研究者略歴

課題代表者：大石 哲雄

京都大学大学院 エネルギー科学研究科博士後期課程指導認定退学、博士（エネルギー科学）
現在、（独）産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門 金属リサイクル研究グループ 研究員

RFf-1101 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**(1) 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**

(独) 産業技術総合研究所

環境管理技術研究部門 金属リサイクル研究グループ

大石 哲雄

平成23～24年度累計予算額：10,530千円

(うち、平成24年度予算額：4,680千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

現在太陽電池の主流は結晶系Siを用いたものであり、この傾向は当面維持されると予想されている。ここで問題となるのが結晶系Si太陽電池の材料となる高純度Si（純度：>99.9999%）の製造にかかるエネルギーおよび経済コストと、今後指数関数的な増加が懸念される廃棄太陽電池の処理方法である。そこで、本研究では廃棄された太陽電池モジュールから回収されるSiセルの効率的なリサイクルプロセス、あるいは現行法に代わる高純度Si製造プロセスとして、液体合金と溶融塩電解を利用した新規なSi精製プロセスを検討した。これは陽極にCu-Si合金、陰極にAl-Si合金、電解浴に溶融塩を用いてSiを電解精製したのち、SiリッチになったAl-Si合金から偏析等により高純度Siを回収するプロセスである。具体的には、実際の太陽電池モジュールからのSiセル回収や回収したSi中の不純物分析、熱力学計算による不純物の挙動推測、溶融塩電解精製における電流効率や精製効果の検討を行った。その結果、リサイクルする上での大きな問題点の一つが充填剤の除去方法であること、現実的な除去方法と考えられる熱処理を採用した場合、Siセル表面の不純物が比較的深部まで拡散することが示唆された。また、太陽電池モジュールから回収されたSiは、金属級Siと呼ばれる低純度Siに比較して高純度ではあるが、AgやPbといった不純物濃度が特異的に高いことを示した。熱力学計算では、本プロセスでこれら特異的な不純物に対して高い精製効果が期待できること、条件によってTi、B、Pに対する精製効果はあまり期待できないことが示された。実際に電解精製を行ったところ、Ag、Pbをはじめとした大部分の不純物元素に対して精製効果が認められた。更に、工業化に適した3層での電解にも成功した。これに並行して、本プロセスの導入による環境負荷、および本プロセスに許容される電力消費等を評価した。それにより、本プロセスの優位性を示すとともに、本プロセスのようにSiの製造とリサイクルの両方を行えるプロセスが、普及途中段階である太陽光発電システムにおいて重要であることを示した。

[キーワード]

太陽電池、リサイクル、高純度シリコン、溶融塩電解、電解精製

1. はじめに

太陽電池はエネルギー問題のみならずCO₂排出量削減の点からも期待されているが、太陽電池がこれらの問題に実質的に寄与するためにはより広範な普及が不可欠である。現在太陽電池の主流は結晶系Siを用いたものであり、これは発電効率や信頼性、安全性の面で他の太陽電池を大きく上回っているためである。さらに、上記の広範な普及を考慮すれば資源量が豊富なSiを原料としている点も重要である。その反面、結晶Si太陽電池はコスト面で他の方式に劣っており、特に太陽電池用の高純度Si（以下SOG-Si、純度：>99.9999%）の製造コストが問題視されている。一方、太陽光発電協会の試算によると今後廃棄される太陽電池は2015年ごろに1千トン／年、2020年に1万トン／年に達し、その後も指数関数的な伸びが見込まれている¹⁾。ここで廃棄されるのは主に結晶Si太陽電池であるが、そのリサイクル技術はまだ確立していない。したがって、廃太陽電池からSiを低コストかつ効率的にリサイクルする、あるいはSOG-Siを安価に製造する技術の確立は、低炭素社会実現や廃棄物の適正処理等の環境問題の解決と経済の両立、さらには環境ビジネスにおける国際競争力強化に大きく貢献すると考えられる。

技術的側面から見ると、太陽電池パネル中のSiは基本的に高純度であり、含まれる不純物も意図的に添加した数種類に限られる。したがって、これら特定の不純物に特化した高純度化プロセスがあれば、廃棄される太陽電池から高純度Siを容易にリサイクルできると考えられる。一方、SOG-Siの製造方法については、現在Siemens法と呼ばれる工程を核とした方法が主であり、これはSi純度の面では極めて優れているが、エネルギー多消費で生産性が低く、結果として製造コストが高いという欠点がある。そのため、現行法に代わり得る新プロセスの研究が世界各地の大学や企業等において基礎レベルからパイロットプラントレベルまでの様々な段階で進められている。本研究で検討する熔融塩電解を用いた方法もその一つであり、大幅な低コスト化や高生産性といった特長が期待されるが、Si純度の達成が当面の大きな課題となっている。

2. 研究開発目的

上述の背景から、本研究ではSiを低コストかつ効率的にリサイクルするプロセスとして熔融塩を用いた新規な電解精製法を検討する。プロセスの詳細は後述するが、陽極に不純物を含むSiを溶解したCu-Si液体合金、陰極にAl-Si液体合金を用いて熔融塩中で電解精製を行う。両電極に液体合金を用いることで、従来の熔融塩電解でしばしば問題になっていた電解浴からの汚染を大幅に低減できるうえ、連続化および工業化が容易である。また、精製効果が十分高ければ安価で低純度なSiから高純度Siを製造する方法としても期待できる。ただし、これまでの研究は原理的な確認に留まっており、不純物挙動などの不明な点が多いため、本研究では以下の課題に取り組んだ。

- ・ 他の手法で除去が困難とされる B, P や、それ以外の主要な不純物と予想される Ag, Ti, Mg を中心に電解中の不純物挙動を把握する。
- ・ 模擬試料や廃太陽電池パネルから回収した Si、あるいは市販の低純度 Si を用いて電解精製を行い、不純物との分離性を評価する。

一方で、リサイクルプロセスとしての実用性を考慮する上で環境負荷の定量評価は不可欠であり、そのためには将来的な需給予測および現行プロセスと比較した本プロセスの環境負荷評価などが必要である。そこで、いくつかのシナリオを想定し、本プロセス導入による環境負荷低減効果を概算した。

3. 研究開発方法

(1) 熔融塩電解精製

本研究で検討するSiのリサイクルおよび製造プロセスの概念図を図1に示す。本プロセスでは、廃棄された太陽電池から回収されたSiあるいは安価な低純度Siを、陽極となるCu-Si液体合金に入れて系内に導入する。陽極ではSiとSiより卑な（イオン化し易い）元素のみが溶解し、Siより貴な（イオン化しにくい）元素が陽極内に蓄積する。電解浴中にはSiとSiより卑な元素が混在するが、陰極での析出は貴な元素から優先的に起こるため、Siが選択的に析出する。これらの結果、Siのみが陽極から陰極に移動し、不純物は陽極あるいは浴中に留まることになる。この電解により得られたSi濃度の高いAl-Si液体合金を次の偏析工程に送り、部分的に冷却することで高純度のSiを晶出させる。これによりSi濃度の低下したAl-Si液体合金が得られるため、これを電解精製の陰極として再利用する。

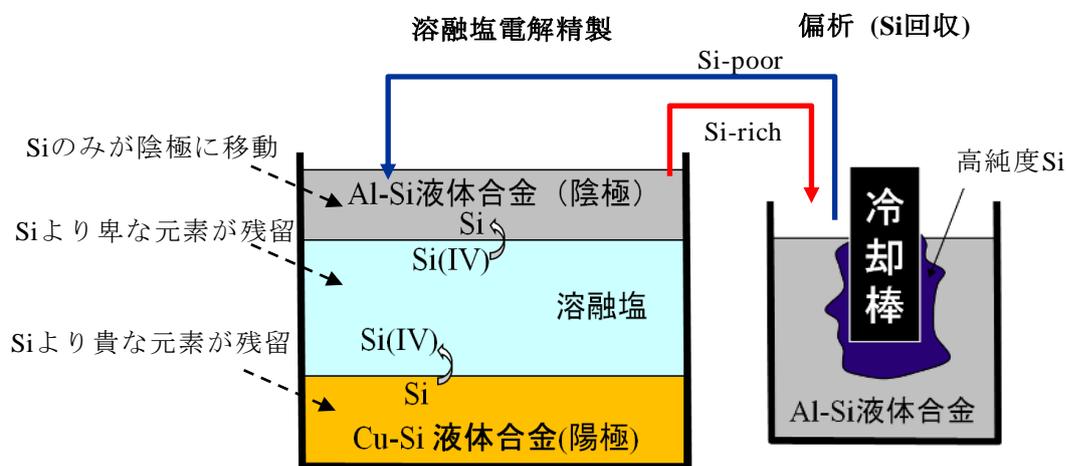


図1 熔融塩中でのSiの電解精製およびSi回収方法の概念図

先述のように、本プロセスについて原理的な確認は行っているが、実際の不純物挙動は不明であった。また、電流効率や適用可能な電流密度等も明らかにする必要がある。そこで、まずは主要な不純物と考えられる銀やチタン等の挙動を、電気化学的手法により測定するとともに熱力学計算をもとに推測した。また、実際に回収したSiセルに含まれる不純物を分析し、上記の測定および計算結果と照らし合わせて問題となる不純物を特定した。これらの結果をもとに、実際に太陽電池モジュールから回収したSiセルおよび市販の低純度Siを用いて電解試験を行い、精製効果等を評価した。

1) 電気化学測定

電気化学測定は一般的な三電極方式により行った。作用極には、主要な不純物として想定される元素のうち単体の金属として使用可能なTiおよびAgの線材、Mo線でリードを取ったn型のSiウェハーを用い、対極はるつぼに使った黒鉛とした。参照極には、ピンホールを開けたアルミナ管にAlおよび電解浴と同組成の塩を詰め、WあるいはMo線でリードを取ったものを使った。この電極

の示す電位は浴中のアルミイオンと金属アルミの平衡電位に対応する。電解浴には、NaFとAlF₃を2.7：1のモル比で混合したものにアルミナ10wt%を添加し、約1000℃で溶解したものをを用いた。電気化学測定システム（HZ3000）により、主に50 mV/secでサイクリックボルタンメトリーを行った。

2) 熱力学計算

ある反応について、反応前後の標準生成ギブス自由エネルギーの差 (ΔG_f^0) が分かれば、その反応による起電力や分解電圧の理論値を以下の式により求められる。

$$\Delta G_f^0 = -nFE^0 \quad (1)$$

ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 E^0 は標準状態での電圧である。本来はSi(IV)など浴中の化学種の標準生成自由エネルギーが必要であるが、これらの値は十分に整備されていないため、ここでは各元素の酸化物およびフッ化物の値を代用した。なお、単体の標準生成自由エネルギーはゼロと定義されていることから、これら酸化物およびフッ化物の値をもとに計算される E^0 の値は各化合物の理論分解電圧に相当し、例えばSiO₂であればこれを分解して単体のSiと酸素ガスを生成するのに最低限必要な電圧が求められる。酸化物やフッ化物など陰イオン側を固定した場合、電気分解の陽極反応が統一されることから、上記のようにして求めた理論分解電圧を比較すれば陰極反応に必要な電位の相対的な差を評価することができ、各元素の電気化学挙動を推測する有力な材料になる。計算には熱力学計算ソフトのHSC Chemistry 7.0 (Outotec Research Oy)を用い、実験温度である1000℃前後における数値を比較した。

3) 太陽電池モジュールからのSi回収と濃度分析

上述の検討により、本プロセスで問題となる元素の定性的な評価ができるが、例えば処理対象となるSi中の濃度が十分低い元素であれば、電解精製における精製効果が不十分であっても実質問題にならない。そこで、大手メーカーの太陽電池モジュール2点を購入し、解体および分析を行った。解体方法の詳細は後述するが、最終的にはSiセルを埋包している樹脂(エチレン酢酸ビニル)を燃焼させて除去し、セルを回収した。回収したSiセルはそのままの状態あるいは微粉碎した状態でGD-MSにより分析した。

4) 電解精製実験

電解精製実験には図2に模式的に示した装置を主に用いた。陰極は純Alからスタートし、電解の進行とともにSi濃度の高いAl-Si合金になる。陽極は目的に応じて太陽電池モジュールから回収したSiや市販のSiとCuをあらかじめ合金化させたものをを用いた。いずれの合金も、実験温度(1000℃)において単一の液相になる組成範囲で使用し、これらは絶縁性のBNるつぼに入れて炭素棒あるいはW線でリードを取った。電極面積は約6 cm²である。各リードと浴との接触を避けるため、リードの浴に浸かる部分はBN製の保護管で覆い、合金との接触部分のみが露出するようにした。参照極には、先端の閉じたBN保護管にAlおよび電解浴を入れ、W線でリードを取ったものをを用いた。この電極の示す電位は、電気化学測定で用いたものと同様に浴中のAl³⁺イオンと金属Alの平衡電位に対応する。また、多孔性のBN保護管を使うことで浴の混合を抑制した。電解浴はモル比で2.7：1となるようNaFとAlF₃を混合させたものをベースとし、これにAl₂O₃やSiO₂を適宜添加した。

図2の装置構成は実験室規模での取扱いが容易などの利点も多いが、原理図(図1)に示したような3層の電解装置を構成できれば、設置面積が小さくなるうえ既存のAl電解精製装置を転用できるなど、実用化に際してメリットが多い。そこで、図3に示した電解セルを用いた実験も行った。ここでは比重の管理が重要であり、Al-Si<熔融塩<Cu-Siの序列に保つ必要がある。Cu-Si合金の比重は十分高いため問題ないが、一般的な熔融塩とAl、およびAl-Si合金の比重は2~3 g/cm³であり、浴組成を工夫する必要がある。そこで、いくつかの浴組成で予察的な検討を行った上で、有望な浴を選択して電解精製実験を行った。陰極、陽極は同じであるが、陽極のリードを黒鉛るつぼとし、陽極と陰極との電気的接触を防止するために絶縁性のBN管を黒鉛るつぼの内側にセットした。

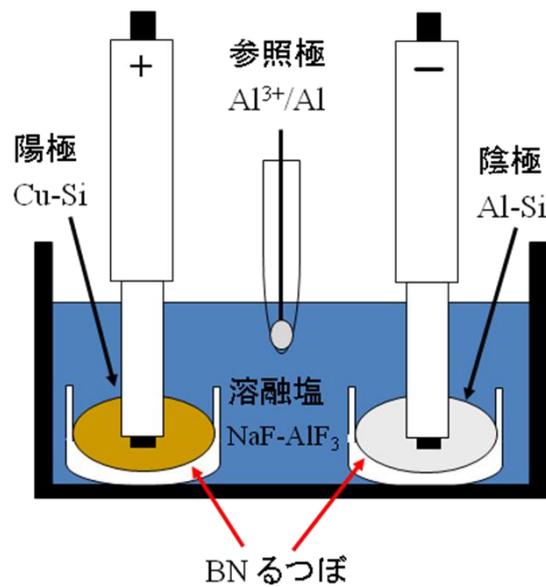


図2 電解精製実験で主に用いた電解セルの模式図

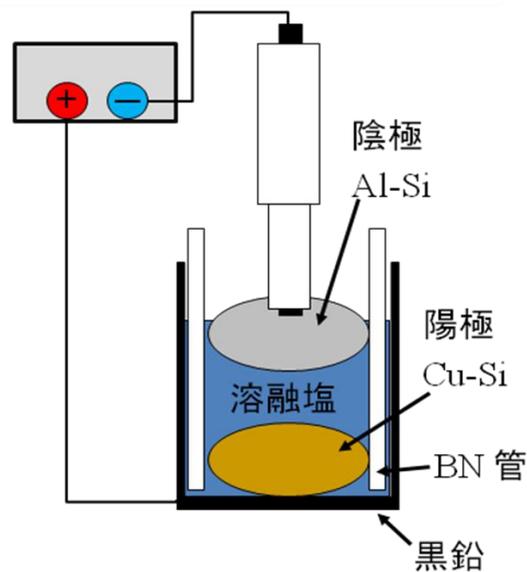


図3 電解精製実験（3層）に用いた電解セルの模式図

用している。そこで、海外の太陽電池LCAのインベントリデータ³⁾を基に素材製造の環境負荷排出係数を更新した。素材資源輸入係数は国連の提供するComTradeデータベース⁴⁾より更新した。また、既存の太陽電池モジュールのリサイクル法のLCAでは、太陽電池モジュールを構成する各素材の回収率を設定している。そこで、鉄、アルミ、銅に関わる回収率の設定が恣意的であったため、既存の鉄、アルミ、銅のMFA事例⁵⁻⁷⁾を基に回収率を修正した。LCAのシナリオ評価に必要となる本プロセスの消費電力とSi回収率は、熔融塩電解の実験結果から想定される値を用いた。以上で述べた、NEDOのリサイクルプロセスの関係資料や、LCAの基本設定などの詳細は補足資料に整理した。

続いてMFAの計算では、太陽電池モジュールの長期の使用年数を考慮して、評価期間を2000年から2050年までとした。また、シナリオ評価では、本プロセスの導入時期を2020年と仮定した。このとき、MFAでは実績値が存在しない2011年以降の太陽電池モジュール普及量については予測が必要となる。そこで、太陽光発電協会の2030年までの予測結果⁸⁾を採用した。2030年から2050年までの普及量は太陽電池モジュールを住宅用と非住宅用に分けて独自に設定した。太陽電池モジュール廃棄量の推定のために普及量は1981年から用意した。太陽電池モジュール廃棄量は得られた普及量にワイブル分布による寿命関数を乗じて推定した。ワイブル分布の平均使用年数と尺度パラメータは、国立環境研究所の製品使用年数データベースLiVESより入手した⁹⁾。以上の普及量と廃棄量の推定結果は、将来予測を含むため、高い不確実性が予想される。そこで、使用したパラメータについて、LiVESのデータ等を基に上下限值を設定した。他の各ライフサイクル段階のマテリアルフロー量とそれに伴うエネルギー消費量はLCAでも用いた基本設定に従い推定した。以上のMFAの詳細と使用した将来シナリオとパラメータについては補足資料に整理した。

4. 結果及び考察

(1) 溶融塩電解精製

1) 電気化学測定

走査速度50 mV/secとして得られたサイクリックボルタンメトリーの代表的な結果を図5に示す。塩の濡れ上がりに加え、Agの場合は融点以上の温度のため液相になったなどの理由から各電極面積は正確に規定できなかったが、実験後の観察結果から、Ti線、Ag線、Siウェハラの電極面積はそれぞれ0.3 cm²、0.1 cm²、2 cm²程度と推定された。まず、Siの測定結果を見ると+0.2 V付近から酸化および還元電流が流れ、それぞれSiの酸化溶解およびAl-Si形成に対応すると考えられる。なお、直線的に変化しているのはリードに用いたMo細線との接触抵抗が大きかったためであり、実際の酸化および還元電流は、いずれも鋭い立ち上がりを持つと推測される。一方、Ag電極ではAl析出とその溶解と見られる電流は見られたものの、+1.8 V付近まで顕著な酸化電流は観測されなかった。AgはSiと比較して十分に貴な金属であり、+1.8 V付近で観測された電流が仮にAgの溶解電流であったとしても1.6 V程度と十分な電位差があることから、本プロセスの陽極反応（Siの酸化溶解）においてSiとの分離が十分に達成されると判断できる。次に、Ti線の結果を見ると、これまでと比較して広い領域で電流が流れており、スキヤンの向きによって電流値が大きく変化した。TiはAlと合金を作ることが知られており、-0.2~+0.4 Vで観測された酸化還元電流は、Ti-Al合金の形成とそれからのAl溶出に対応すると考えられる。さらに貴な方向に電位を走査すると再び酸化電流が増加しており、これがTiの酸化溶解に対応する電流と見られる。浴中のTiイオン濃度を規定

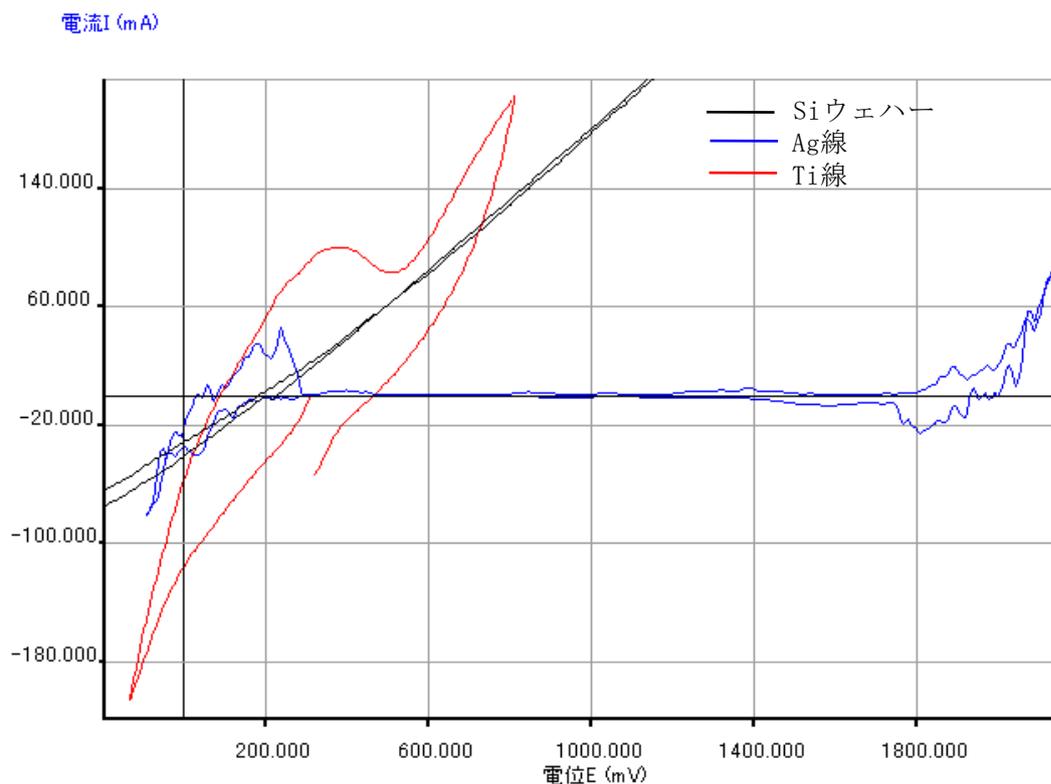


図5 溶融NaF-AlF₃-Al₂O₃浴中におけるサイクリックボルタモグラム

していないので平衡電位を求めることはできないが、スキャン方向を反転させた後に電流値がゼロになった電位をおおよその目安とすると、Siよりも約0.25 V 貴な0.45 Vであった。他の不純物は単体での測定が困難であるため、次の熱力学計算で主に検討した。

2) 熱力学計算

Siおよび想定される不純物について、熱力学計算を行った。不純物は、文献調査および後述するSiセルの分析結果をもとに選定した。3章に記載したように、ある物質の標準生成ギブス自由エネルギー (ΔG_f^0) とその物質の理論分解電圧との関係は式(1)で表現される。ファラデー定数を $1 \times 10^5 \text{C/mol}$ と近似すれば、kJ/mol単位での ΔG_f^0 を反応電子数と百で割った数値が各物質のおおよその理論分解電圧(V)に対応する。なお、本来は陽イオンやオキソアニオンなど、浴中での実際の存在形態に対応した標準生成ギブス自由エネルギーの値を用いるべきであるが、これらは報告値の無いものが多いため、今回は単体のフッ化物あるいは酸化物のデータで代用して大まかな判断材料とした。酸化物を仮定して各金属元素について計算した結果を図6に、BおよびPについて計算した結果を図7にそれぞれ示す。横軸は温度、縦軸はエネルギーであり、各曲線は ΔG_f^0 を反応電子数で割った値で示している。実験温度の1000°C付近においては、図6および7に示したように4価のTiおよび3価のPの値がSiのそれに近く、電位差に換算して0.2 V程度の差であることから電気化学的にはSiに近い挙動を取る、すなわち本プロセスでは分離が困難な元素と推測される。ただ、 P_2O_3 に関しては元の熱力学データの信頼性が低いとの指摘もある。逆に、これら以外の価数が安定な条件下であれば、他の元素と同様に比較的大きな電位差が認められ、良好な分離性が期待できる。

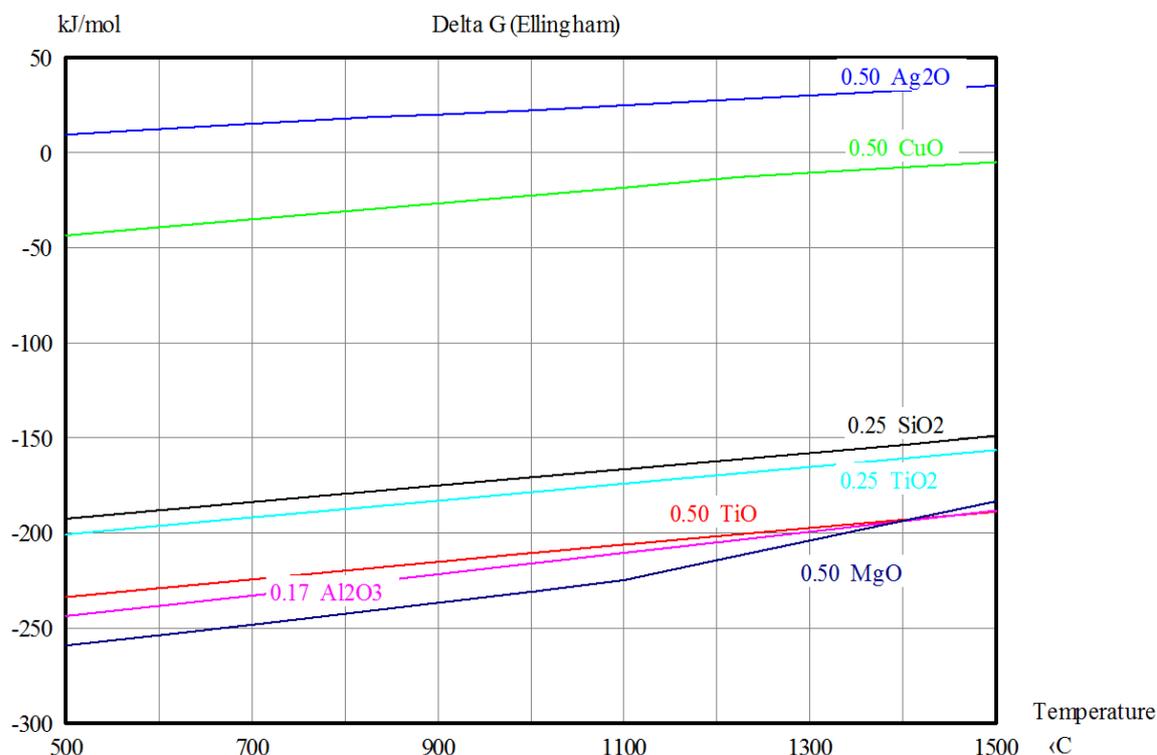


図6 各金属元素について酸化物の値をもとに計算した $\Delta G_f^0/n$ の値

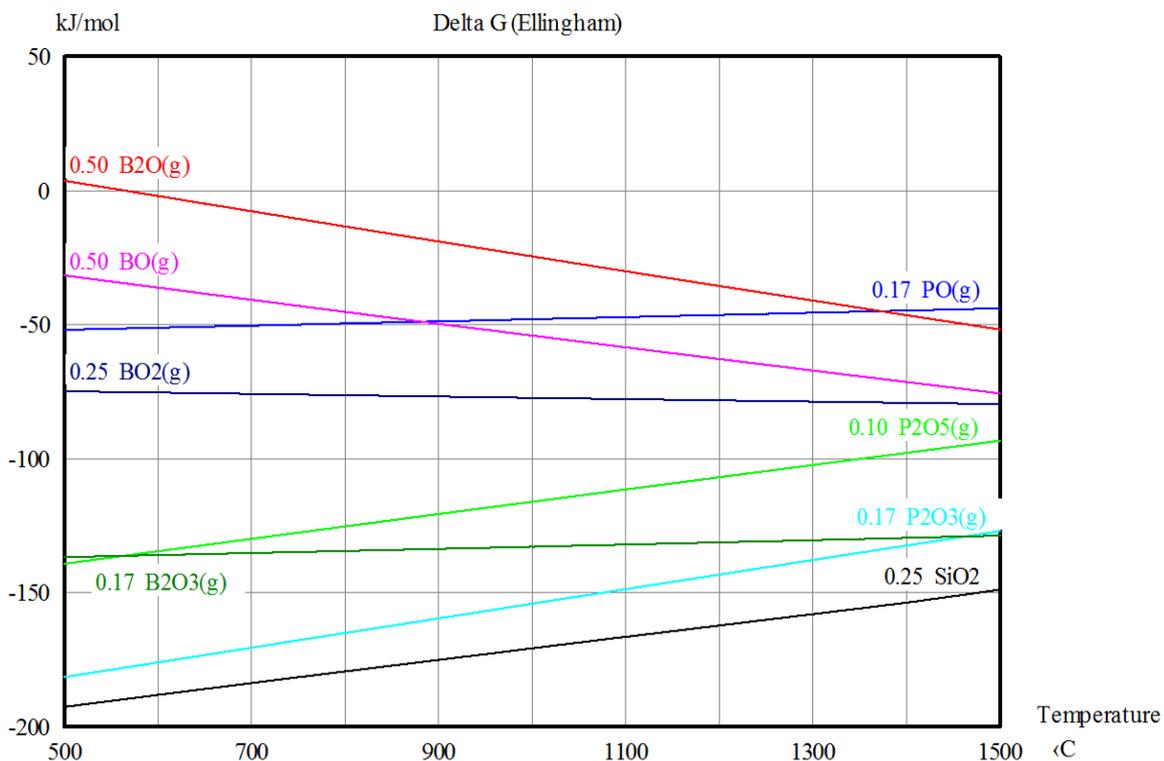


図7 B, Pについて酸化物の値をもとに計算した $\Delta G_f^0/n$ の値

特に、不純物としての濃度が最大になると予想されるAgとの差は約2 Vであり、図5に示したサイクリックボルタモグラムの結果ともほぼ一致する。続いて、フッ化物を仮定した際の結果を図8および9に示す。この場合、2価のTiとP、3価のBなどが比較的Siに近い値を取り、分離性が不十分になる恐れがある。なお、実際にはこれらの元素が浴中でフッ化物あるいは酸化物として存在する可能性は低く、フリーな、あるいは酸化物イオンやフッ化物イオン等が配位した状態で存在すると考えられる。既に述べたように、正確な評価をするためには実際に溶けている化学種の熱力学データが必要であるが、ここまでの熱力学計算の結果が示唆する結果をまとめると、以下のようになる。

- ・ P、B、Ti は Si に近い挙動を取る危険性が高く注意が必要である。
- ・ これらの元素も価数によって挙動が変わるため、条件を適切に制御することで分離性の向上が期待できる。
- ・ 上記以外の元素は電位に換算して 0.5 V 以上の差があるため、一定の精製効果が期待できる。
- ・ 不純物として最大濃度になると予想される Ag とは、特に良好な分離性が期待できる。

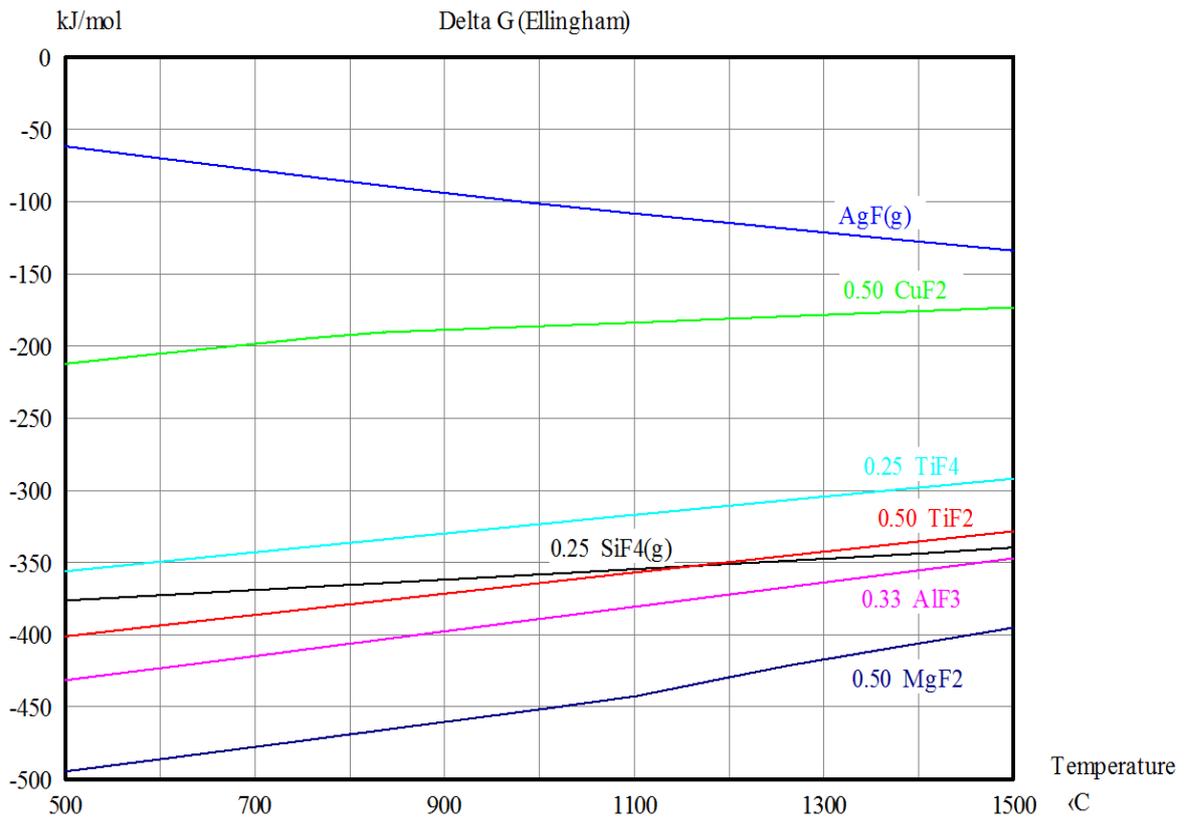


図8 金属元素についてフッ化物の値をもとに計算した $\Delta G_f^\circ/n$ の値

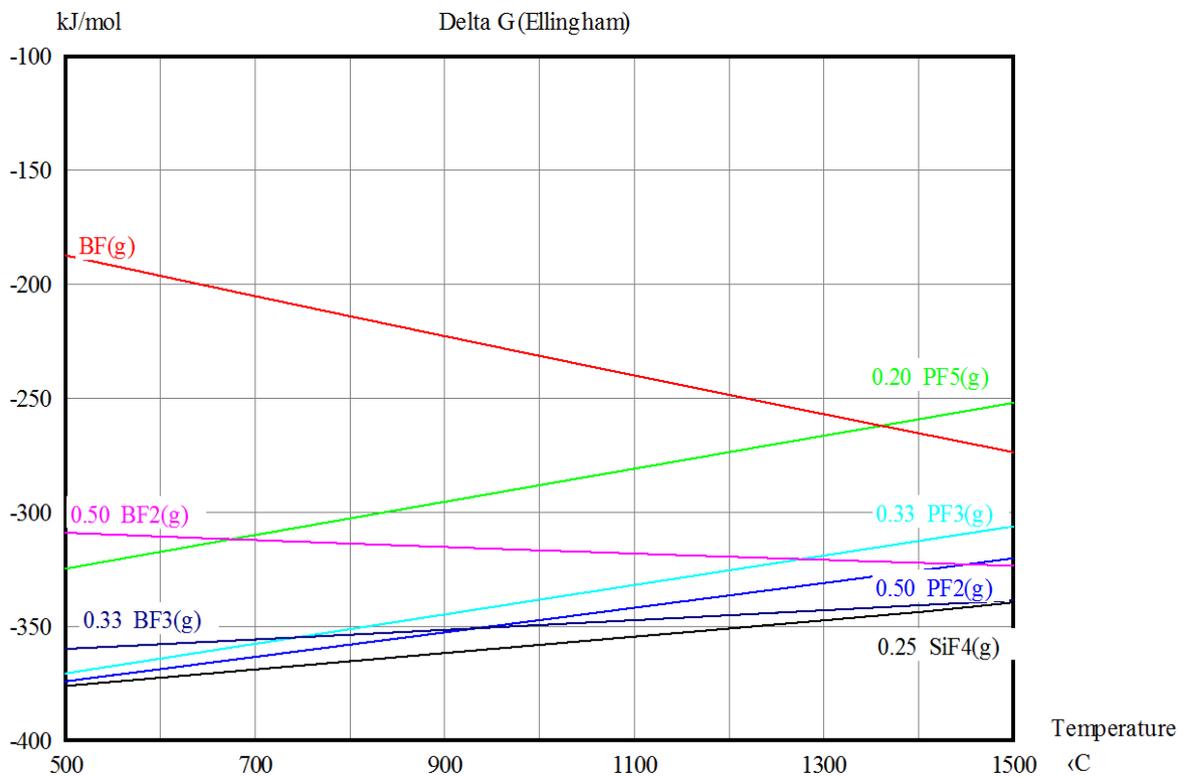


図9 B, Pについてフッ化物の値をもとに計算した $\Delta G_f^\circ/n$ の値

3) 太陽電池モジュールからのSi回収と濃度分析

結晶質Siを用いた太陽電池モジュールに使われるSiセルの基本構造を図10に模式的に示す。Siセルは元々p型の単結晶または多結晶Siであるが、発電に寄与するp/n接合を形成するためにPなどを表面にドーピングし、その上に集電体となる銀線、反射防止膜、導線などが付けられている。これらに含まれる元素は製造元によって異なるが、Ag、Cu、Ti、Mgなどを使う例が多い。また、Siセルの裏側はAlなどで覆い、集電体としている。このセルを用いた太陽電池モジュール全体の一般的な構造を図11に示す。図10に示したユニットセルはエチレン酢酸ビニル（EVA）樹脂で固定・保護され、その太陽光入射側にガラス、反対側にバックフィルムを付け、これら全体をAlフレームで固定してモジュールを形成している。Siセルを回収する上で一番の問題となるのはEVAであり、これは光に対する耐久性や透過性が優れているうえに数十年の屋外使用に耐えるだけの十分な安定性が求められる。しかし、この安定性ゆえに除去が困難であり、リサイクルする際の大きな障害となっている。容易に除去できる代替材料や他の固定・保護方法も検討されているが、当面はEVAを使用したセルが主流と考えられる。また、このEVAの除去方法についても種々の検討がされているが、経済性や処理速度の観点から燃焼あるいはこれに類似した高温処理が現時点では最も合理的と考えられる。この際に問題となるのが高温処理時の汚染であり、上述のSiセル表面に存在する元素群以外にEVAあるいはその他混入物の影響が懸念される。そこで、国内大手メーカー

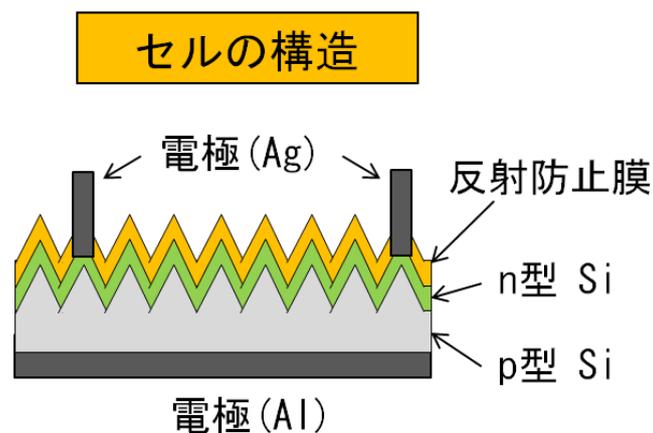


図10 結晶系Si太陽電池用のユニットセルの基本構造

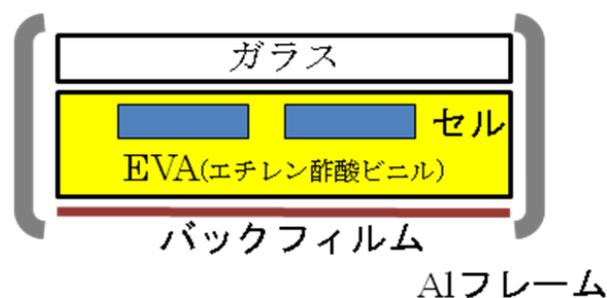


図11 結晶系Si太陽電池モジュールの一般的構造

2社の太陽電池モジュールを購入し、現実的と思われる熱処理法を採用してSiセルの取り出しおよびその分析を行った。その際の様子を図12に示す。上述のように、太陽電池モジュールにはアルミフレームとガラスが使われており、これが全重量の大部分を占める。そのうちアルミフレームは取り外しが容易であったため手解体したが、ガラスはEVAと強固に接着していたため、接着した状態のまま取り扱いが容易な大きさに切断した。その際、ガラスに切れ目を入れるとひび割れが全面に広がり図12の右側の写真のような状態になった。これはEVAを硬化させる過程で生じた応力の影響と考えられるが、ガラス板自体も損傷を抑えた状態での回収・リサイクルが望まれていることから、リサイクルの容易な製品設計を考える際には重要なポイントの一つと判断される。続いて、ハンドリングが容易な大きさに切断したものをさらに熱処理してSiセルを回収した時の様子を図13に示す。EVAは加熱により軟化・更に液化することから、一般的なガスバーナーで試料全体を加熱するとともに液化および気化したEVAを燃焼させた。図13(右)に示すように、処理直後のSiセルはEVA由来と思われるタール状の液体で汚れた状態であったが、これを酸素バーナーで再加熱することで有機物を除去し、図14に示した状態のSiセルを得た。写真に示したものは5 cm角程度の比較的小型のタイプであるが、もう一点は15 cm角程度の一般的なサイズのものを購入してほぼ同様の作業を行った。なお、図14の写真右端に写っている棒状のものはバスバーと呼ばれる導線であり、図14のSiセルではセル中央の縦方向に走っている窪み部分およびその裏側（Al電極側）に配置されていたものである。これは、同図中で横方向に伸びている銀の細線を通して来た電子を集積する幹線の役割を果たしている。

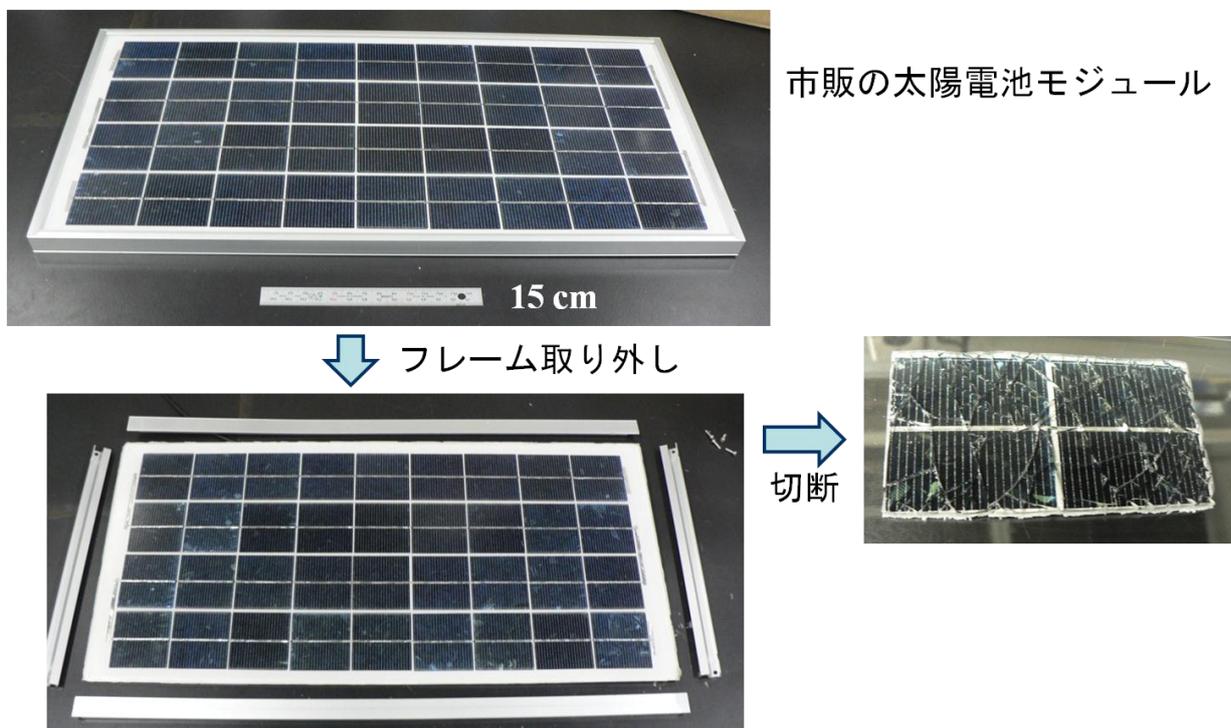


図12 市販の太陽電池モジュール解体の様子



図13 熱処理によるEVA除去の様子(左)と冷却後の試料(右)

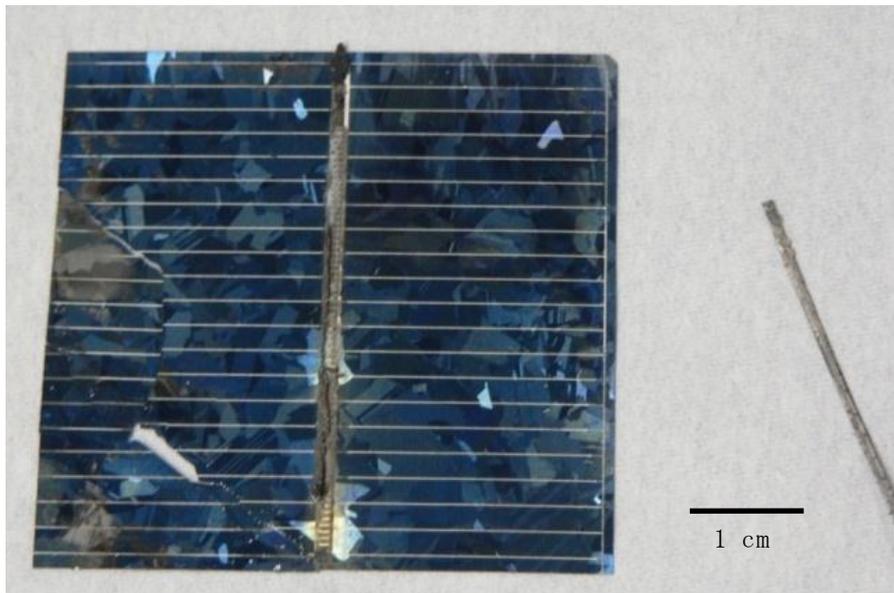


図14 回収されたSiセル

このようにして得られた5 cm角のSiセルをGD-MSにより分析した結果を表1にまとめる。これは、グロー放電を試料に当てて構成物質をイオン化し、マススペクトロメーターにより定量する方法であり、条件や元素にもよるが固体中でppmオーダー以下の元素までを定量することができる。ただし、定量性はそれほど高くないため、半定量分析として扱う必要がある。今回は、深さ方向の情報を得るために、表面付近および20~25 μm 程度の深さの2点で分析を行った。可能な範囲の全て

表1 モジュールから回収した5 cm角SiセルのGD-MS分析結果 (単位:ppmw)

元素	Ag	Pb	Al	P	Zr	Cl	Na	S	Sn	Cu
2-3 μ m	~90,000	~19,000	180	150	100	~60	16	7.3	4.3	3.5
20-25 μ m	~1,000	15	3	4	0.35	~1	0.52	0.21	<0.5	0.15

元素	Hf	Fe	Ca	Ba	Ti	Bi	K	Mg	B
2-3 μ m	3	2.9	2.8	2.5	2.3	1.8	1.4	1.3	0.84
20-25 μ m	<0.05	0.11	<0.5	<0.05	0.27	<0.05	<0.05	<0.05	0.08

の元素を測定したが、ここでは表面近傍での濃度が1ppmw以上のものとBの結果のみを記載している。詳細は補足資料として報告書の末尾に記載した。マーカーで色付けした部分、すなわちAg、Pb、Al、P、Zr、Cl、Na、S、Tiは内部の測定でも0.2 ppmw以上の値を示した元素であり、これが平均組成に近い保証は無いものの、少なくとも注意を要する元素群と見なされる。特にAgはこの深さでも約1000ppmwと、SOG-Siの基準値を大きく超える値を示した。酸素バーナーで赤熱させるなど、今回の処理条件が現実的な熱処理よりもシビアな条件であったことも大きい。熱処理による影響が深部まで及ぶことを示唆している。この元素群の挙動について、この段階で考えられる本プロセスへの影響をまとめると、

- ・ 高濃度であるAgおよびPbは、熱力学計算や電気化学測定の結果からSiより十分に貴な金属であり、アノード中に残留してほぼ溶解しないと考えられる。そのため、得られるSiの純度への影響は少ないと予想される。
- ・ NaおよびClの熱力学計算結果は記載していないが、これらは容易に酸化あるいは化学溶解すると考えられる。ただ、Naの還元析出する電位はSiよりも十分に卑であることからカソード中に析出する恐れは少なく、Clは塩化物イオンとして浴中で安定に存在し、両者とも電解浴中に濃縮していくと予想される。
- ・ Tiは先述のようにSiに近い挙動を取る恐れがある元素である。ただし、その濃度は比較的低いうえ、Al-Si液体合金からSiを偏析させる過程で十分に除去できることも報告されている。そのため、注視する必要はあるがカソードのAl-Si合金中への蓄積量を十分管理すれば対応可能な範囲と判断される。
- ・ ZrもTiとほぼ同様の挙動が期待される。
- ・ Sは加熱に使ったガス中にも含まれることから、それによる汚染の可能性も考えられる。なお、熱力学的にはSiよりもある程度貴な元素であるうえそれほど高濃度でないことから、問題にはならないレベルと思われる。
- ・ Alはカソードに使うため、Si純度の観点からは仮に混入しても問題無い。
- ・ Pについては、既に述べたように価数によってはSiと類似した電気化学挙動を取り、これが本プロセスで最も注意が必要な元素と判断される。

なお、Pはリン酸に代表されるように5価が最も一般的であり、これであれば熱力学計算の章で示したようにSiの平衡電位との差が0.5 V程度で一定の精製効果が期待できる。元々の含有量が比較

的少ないこと、後段の偏析工程でも8～9割の除去が可能であることを考えると、プロセス全体としては十分に除去できるであろう。一方、これも繰り返しになるが2価あるいは3価のPに対しては電解での精製はあまり期待できない。ただ、幸いこれらの化合物は蒸気圧の高いものが多く、例えば酸素富化により酸化物を形成させて除去することも可能と考えられる。更に、リン酸イオンはアルカリ土類金属をはじめ様々な金属と安定な化合物を作ることが知られている。溶融フッ化物中におけるこれらの物質の溶解度は不明だが、難溶性の化合物を形成する条件が確認できれば、これによって浴中の5価のPをリン酸化合物として除去でき、分離性を向上させることができる。

同様に、別メーカーの太陽電池モジュールも解体し、15 cm角のSiセルを回収した。ただし、今回は表面付近の測定に加え、セル全体の組成を測定する目的でAl等を塩酸で溶解し、その残渣を微粉砕してGD-MSにより分析する一方、溶解液をICP-AESで測定した。これは、GD-MSがパーセントオーダーを超える元素の定量を苦手としていることに加え、この濃度領域であればICP-AESで十分な定量性が確保できるためである。これらの分析結果を表2に、GD-MS分析のみの結果詳細を補足資料にまとめた。比較のために、後述の実験で用いた金属級Siの測定値および太陽電池級Siの基準値を示す。いくつかの元素を除いて、太陽電池モジュールから回収したSiの不純物濃度は全般に非常に低いことが見て取れる。粉末にして全体的な不純物濃度を測定した結果と太陽電池級Siの基準値の比較から、本プロセスで除去が必要な元素群は、Fe、Al、Ti、B、P、Ag、Pbと判断され、とりわけAlとAg濃度の高い点が特徴的である。この元素群に対する評価は先述の通りであるが、全体的な組成を分析した結果、Alの含有量が新たな問題として浮上した。AlはSiと比較的近い挙動をとるため、アノードからは容易に酸化溶解し、カソードでも一定量が析出すると予想される。Alはカソードに用いているため少量であれば問題ないが、10%ともなると全体の物質収支を乱し、安定した操業が困難になる。これを避けるためには前処理で塩酸等により除去する必要があるが、ここでも熱処理の弊害が見られた。すなわち、本来Alは塩酸等に容易に溶解する金属であるが、空気中で加熱すると比較的厚い酸化被膜（アルミナ）を形成する。アルミナは優れた耐酸性を持つため、熱処理した試料では反応が遅くなるうえ、アルミナ粉が残渣として残るためその分離も必要になる。さらに、アルミナの存在はSiセルを反応系に導入する際、つまりCu-Si合金の形成段階でも阻害要因となることが確認された。本論からは多少逸脱するため、合金作成時の問題についての詳細は補足資料にまとめた。いずれにしても、セルの10wt%ほどを占めるAlに対

表2 太陽電池モジュールから回収した15 cm角Siセルの分析結果

	[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	---	---

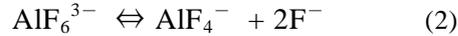
*洗浄液のICP-AES結果と合算

しては、現状であれば熱処理条件を工夫して酸化をできるだけ抑制する、生成したアルミナの除去工程を導入するなどの対応が必要と考えられる。

以上の結果をもとに、廃棄される太陽電池を今後効率的にリサイクルするために必要な事項を考察する。第一は収集ルートの確立であるが、これは社会システムの問題であり本研究の範囲を逸脱するため、その後の処理について議論する。本報告書でも度々言及しており、他の報告書や論文等でも指摘されているように、現時点で一番の問題は充填剤として使われているEVAであり、その除去方法である。これをマイルドな条件で効率的に除去できれば、場合によってはSiセルやガラス板を直接再利用することも可能である。したがって、熱処理することなくSiセルを回収できるような製品設計、例えば安定性は高いが特定の条件で容易に除去できる充填剤の開発や、充填剤そのものを用いない方法の開発が、Siセルのリサイクルを推進する上で重要になると考えられる。次に、本プロセスでリサイクルするとの前提条件を置いた場合、充填剤以外の大きな阻害要因としてはSiセルの1割程の重量を占めるAlの存在が挙げられる。熱処理による酸化の影響も大きいですが、それが無くても前処理により除去する必要があることから、例えばCuなど、Siより十分に貴な金属で代替することが望ましい。Cuに代替しても合金重量が増加することには変わりはないが、アノード合金中には不純物が蓄積するため定期的に交換する必要があり、その際に調整可能と予測される。ただ、Alを別の金属に代替するためには、Siとの接合面の設計を見直す必要が生じるなど様々な問題が付随する。仮に本プロセスが実用化した場合でも、当面は前処理工程で除去するなどの対応が現実的と考えられる。

4) 電解精製実験

電解精製実験には主にNaF-AlF₃系の熔融塩を用いた。過去にいくつかの報告例もあるが、この系ではNa(I)がほぼNa⁺として存在するのに対してAl(III)は錯体を形成し、主に次のような平衡にあると言われている。



そのため、NaFとAlF₃のモル比によって主要なAl(III)イオン種やF⁻の活量が変化し、様々な反応に影響を及ぼす。以前報告した結果であるが¹⁰⁾、AlF₃のモル分率を0~0.5の間で変化させた浴にAlを接触させた際のAlおよび浴の減少量の変化を図15に示す。この結果の解釈に議論の余地はあるが、AlF₃モル分率の高い組成の方がAlの減少量が少なく、AlF₃モル分率が高すぎると浴の減少が顕著になるという傾向は明らかであり、AlF₃モル分率0.3付近が適切な組成領域と判断される。過去のこの系での研究経験から、今回はAlF₃モル分率を0.27に固定して実験を行った。

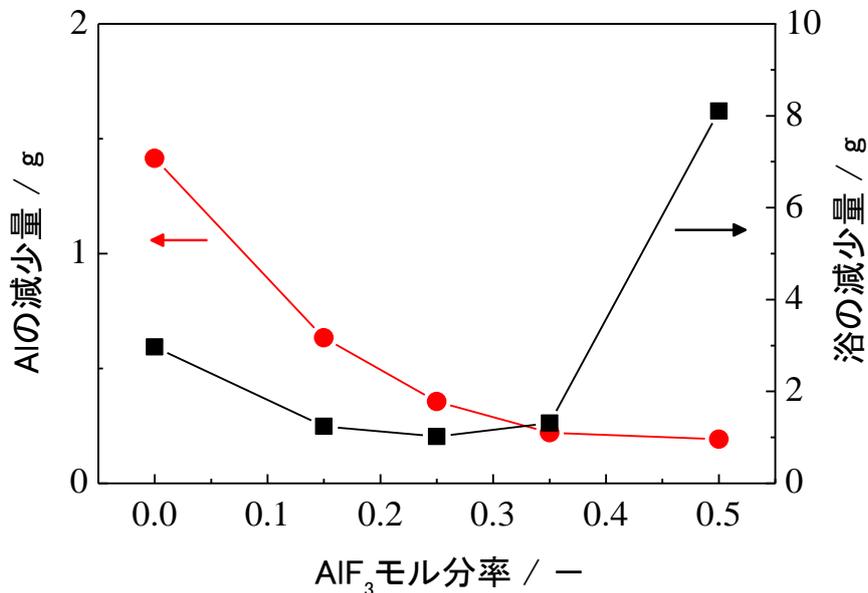
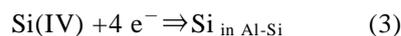


図15 Alおよび浴の減少量に対するAlF₃モル分率の影響¹⁰⁾

電解精製実験用のアノードは市販の金属級Si（純度98~99%）と金属銅から作成したCu-Si合金（Si 21wt%）を用いて種々の条件検討を行い、最終的にはSi源として金属級Si、市販の高純度Si（純度 99.9999%）および前章に記載したように太陽電池モジュールから回収したSiセルを塩酸で洗浄したものをそれぞれ用いて比較実験を行った。まず、金属級SiをSi源として用い、電流値を変化させた際の電流効率の値を図16に示す。ここで、カソード反応は



の二種類の反応を想定している。一方、アノード反応はSiの酸化溶解以外の反応はほぼ無視できるようであったため、以下の反応のみを考慮した。



それぞれの電流効率は、通電量に対するAlあるいはSiの重量変化をもとに算出した。なお、カソー

ドのAl-Si合金は塩酸で容易に溶解でき、固体のSiが残渣として残ることから、残渣の重量分析と溶解液のICP-AES分析の結果をもとに、電解前後のAlおよびSiの重量変化を算出した。一方のCu-Si合金は硝酸や王水で溶解することも可能であるが、溶解速度が低いうえにSiも酸化溶解し、温度や酸濃度の変化によりシリカゲルが析出するなどの理由から分析が非常に困難であったため、ここでは電解前後のCu-Si合金全体の重量変化をもとに計算した。なお、陽極からの溶出する元素がほぼSiに限られることは、蛍光X線分析などにより確認した。まず、アノード電流効率を見ると、電流値によらずほぼ100%の値を示している。これは、今回示した結果に限らず、実施した電解実験の全てに共通する結果であり、このことは本実験系において陽極反応がほぼ理想的に進行することを示している。一方、カソード電流効率は全般に低く、電流値の影響も明確に現れた。電流効率の低い原因は種々挙げられるが、基本的には金属霧による浴中でのSi粒子の形成や、電極近傍での樹枝状のSi析出が原因と考えられ、これらのSiが陰極のAl-Si合金に取り込まれないために電流効率が低く評価されたと考えられる。電解後のカソード付近の様子の一例を図17に示す。図17(a)の写真はカソードの上方から観察したものである。中心付近および外側の白色部分はBNであり、それぞれ炭素棒電極の保護管およびカソード合金のるつぼとして使用したものである。るつぼの内側で炭素棒の右下あたりに一部平滑な部分が見えるが、これがカソードのAl-Si合金表面であり、それ以外の部分は粒子状の黒色粉末と電解浴の混合物で覆われている。図17(b)は、これをBNのるつぼから取り出して横方向から観察したものであり、底部にあるAl-Si合金の上に上述の黒色粒子と電解浴の混合物が確認できる。この部分を回収し、XRDにより分析した結果、浴成分に加えてSiの回折ピークが確認された。また、顕微鏡観察でもSiと見られる金属光沢のある粒子が確認された。このSi粒子を全量回収することができれば、電流効率をより詳細に議論できるが、今回用いたフッ化物塩は難溶性であるうえ耐酸性も高いことから断念した。Si析出の電流効率は、今回の実験範囲では3 Aの時が最大になった。高電流密度域で電流効率が低下する原因は、主に後述の

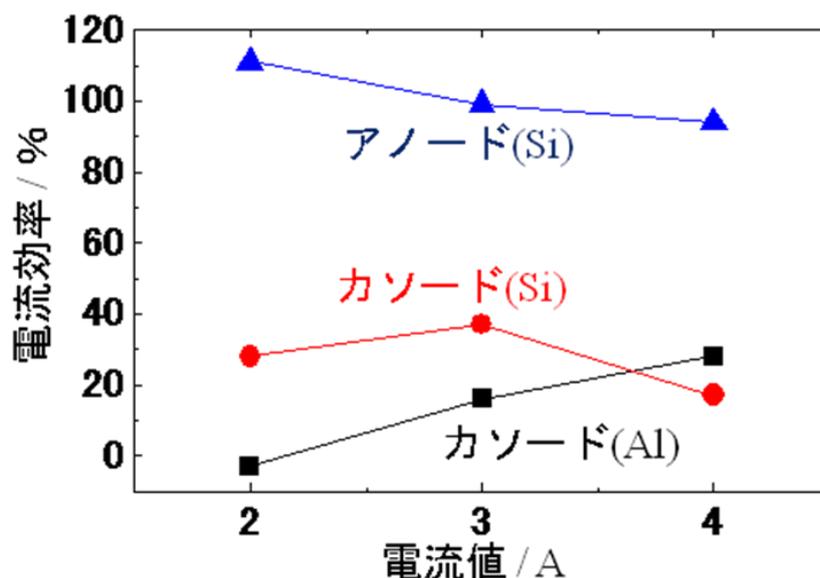


図16 各電流値における電流効率

Al析出反応と考えられる。低電流密度条件で低下する原因は特定できていないが、現段階では低原子価（1価）のAlイオン種の影響と推測している。すなわち、本実験系では条件によってAl(I)が存在し、浴中でSi(IV)を還元してSiを生成する。このAl(I)の安定電位領域は不明であるが、金属Alよりも貴な領域と予想され、電流値の低い条件ではAlの析出よりも3価から1価への還元が優勢になるとともに、電極近傍のSi(IV)イオン種がAl(I)により消費され、結果としてSi析出の電流効率が低下するという説明が成り立つ。一方、Al析出の電流効率は高電流密度ほど高くなっているが、これはSi(IV)イオン種の電極表面への供給が不十分になった影響で電極電位が卑な方向にシフトし、Al析出が優勢になったためと判断される。

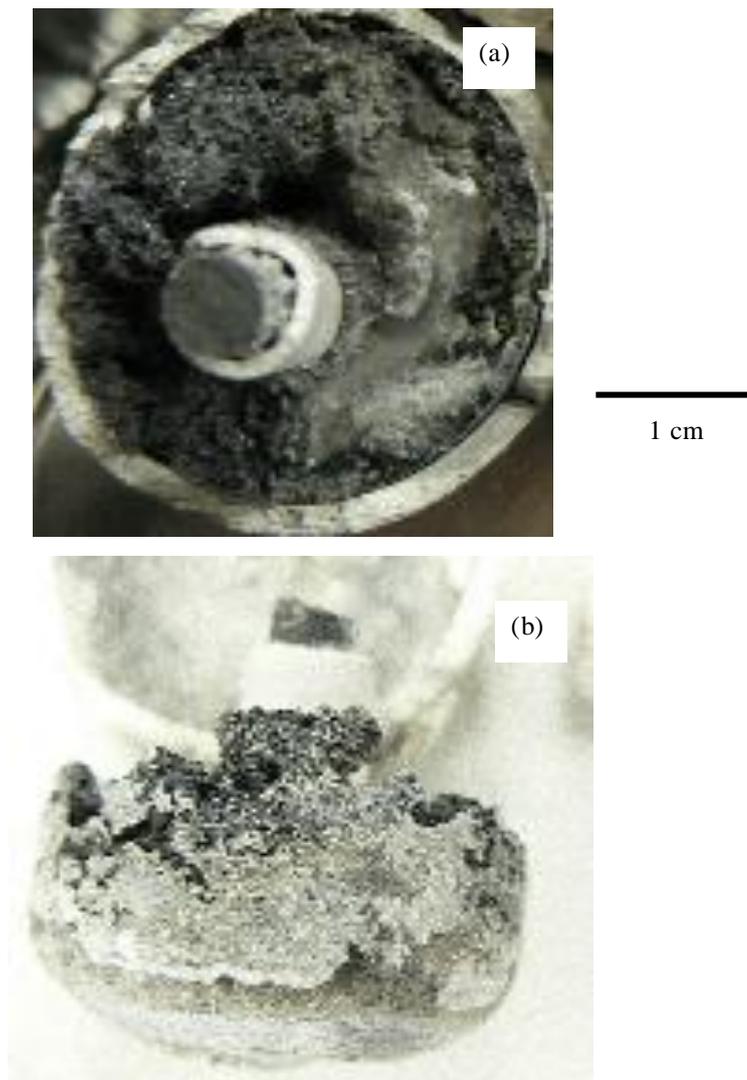


図17 電解後のカソードを上方(a)および横方向(b)から見た様子

次に、本プロセスによる精製効果を検証した。まずは不純物構成の異なるSi、すなわち市販の金属級Si、高純度Si(純度99.9999%)および太陽電池モジュールから回収したSiセルを塩酸洗浄したもの3種を用いて比較実験を行った。ここでは、これらのSiと比較的高純度のCu(99.99%)を用いてCu-Si合金を作成してアノードとし、カソードにも高純度のAl(99.9999%)を用いて電解精製を行

った。電流効率は多少下がるものの、比較的安定して電解が可能な2 Aの条件において約10時間通電し、得られたカソード(Al-Si合金)をそのままGD-MSにより分析した。この時のSi含有量は10wt%程であり、この条件であれば補足資料に記載したAl-Siの二元系状態図から推測されるように、粗大なSi結晶は偏析せず、不純物の分布もほぼ一樣になると期待される。測定結果の概要を表3に、その詳細を補足資料に示す。既に述べたようにGD-MS分析は半定量分析であるため、例えばBの結果のように値が比較的近い場合は有意な差とは判断できない点に注意する必要がある。表に示したように、今回の測定では重要な元素のいずれも大きな差異を生じなかったことから、出発物質の不純物濃度よりも他の要素、例えばBNるつぼや黒鉛るつぼ、電極、電解浴中の不純物などの影響が支配的であったと判断される。したがって、この値をもとに十分な議論はできないが、一つ明らかになったのは、太陽電池モジュールから回収されたSiセルに特徴的な不純物として挙げられるAgやPbといった元素のカソード中の濃度が、他のSi源を使った場合と同程度だった点である。あまり強い根拠とは成り得ないが、この結果は本プロセスがAgやPbに対して一定の精製効果を持つことを示唆している。なお、FeやMn濃度に多少有意な差が出ているように見え、金属級Siを用いた試料で最も低い値を示した。ただ、表2に示したように金属級Si中のこれらの濃度は他のSi源のそれに比較して格段に高いことから、この結果がSi源の違いに由来するものとは考えにくい。

表3 各種Siを用いて得られたカソード(Al-Si合金)のGD-MS分析結果概要

	B	P	Ti	Mn	Fe	Cu	Ag	Pb
Siセル	300	2.2	<0.01	2.8	150	42	=<2	<0.5
高純度Si	240	0.95	<0.01	1.6	95	39	=<1	<0.5
金属級Si	240	1.2	<0.01	0.55	35	50	=<2	<0.5

続いて、電解精製により得られたCu-Si合金からSiを回収して本プロセス全体の精製効果を評価した。ここでは、太陽電池モジュールから回収したSiセルと、現行の高純度Si製造プロセスの出発原料に用いられている金属級Siを使い、それとCuを合金化したものをアノードに、カソードに高純度Alを用いて電解精製実験を行った。なお、合金ではなくSiの状態を回収するため、比較的電流効率の高かった3 Aの条件で電解を行った。

電解後のAl-Si合金から偏析したSiを収集してGD-MSにより分析した結果を表4に示す。表2に記載した測定値と同一であるが、実験に用いた金属級Siの分析結果も比較のため併記する。表3に示した結果と同様、Si源の影響はそれほど顕著ではないが、CaやMg、Na濃度は太陽電池モジュールから回収したSiセルを用いた場合の方が低い値を示し、他の元素もほぼ同程度かそれ以下であった。電解精製によって得られたSiと実験に用いた金属級Siの分析値と比較すると、一部の元素を除いて高い精製効果が確認できる。ここで注意すべき点は、本プロセスでは熔融塩電解と偏析の両工程に精製効果があり、表4に示した値はこの両者の影響を受けている点である。Al-Si合金からのSi偏析工程については森田らの報告例があり¹¹⁾、精製Si中の不純物分析値が報告されているFe、Ti、Pの値を参考までに表4枠外に記載した。冷却速度をはじめ、実験条件がだいぶ異なるため単純比較できないが、FeとTiは報告値よりも低い値を示しており、これは電解精製の効果によるものと考えられる。逆に、Pは報告値より高い値を示した。現段階でこの理由は明らかでないが、おそらくリ

ードに用いた炭素棒や電解浴由来のコンタミが原因と考えられる。一方、元の金属級Siよりも濃度が上がった元素としてCu、B、Cl、Na、Kが挙げられる。BはBNるつぼ由来、NaとClは結晶を洗浄する際に用いた試薬由来と考えられるが、Kは不明である。Cuは金属級Siの方で高い値が検出された。これは陽極由来とも考えられるが、電解中の陽極電位はCuの酸化が起こる領域には至っていないことから考えにくい。太陽電池モジュールから回収したSiのケースでは2ppmw以下であるなど、現時点では不明な点が多い。なお、太陽電池モジュールから回収したSiでは先述のようにAgおよびPbの挙動が重要になるが、これらの値は元の値(表2)の1/300以下であり、精製効果は高いと判断される。

陽極について詳細な分析は行っていないが、Agのみは高濃度で測定が容易であったため、電解前後の濃度変化を蛍光X線により分析した。その結果、電解前に比べて電解後の陽極合金中のAg濃度は多少増加しており、Agは陽極のCu-Si合金中に濃縮されることが確認された。

一般に、現時点での不純物濃度は太陽電池級Siの基準値からは程遠いが、これは電解浴にもともと含まれる不純物、電極やるつぼなどの電解セルを構成する材料由来のものも多いと考えられる。したがって、本プロセスの精製効果を正確に評価するには比較的大型の電解セルを用い、プロセス図にあるようにAlを循環利用するなどの実験が不可欠であるが、これは本プロジェクトで実施できる範囲を逸脱するので今後の課題としたい。

表4 各種Siを用いて得られたSi粒子のGD-MS分析結果概要

Unit: ppmw										
元素	Fe	Al	Mn	Ti	V	Ni	Ca	P	Cu	Mg
金属級Si	3000	450	150	130	120	55	50	48	14	9.5
Siセル使用	2.5	500	0.04	0.31	0.04	0.39	< 0.5	4.5	1.9	< 0.05
金属級Si使用	2.2	360	0.15	0.31	0.06	0.33	3.5	3.8	560	2.8
	26			4.8			0.8			
元素	Zr	B	S	Cl	Na	Sn	Ag	Pb	Bi	K
金属級Si	7.2	5.4	0.55	0.3	0.09	< 0.5	< 0.5	< 0.1	< 0.05	< 0.05
Siセル使用	0.26	250	0.41	~ 10	0.64	< 0.5	=< 0.4	< 0.1	< 0.05	< 0.1
金属級Si使用	0.06	330	0.6	30	35	< 0.5	< 0.2	< 0.1	< 0.05	2.4

最後に、図1のプロセス模式図に示したような3層での電解実験を行った。これまで記述したように、実験室規模では図2のような装置構成が扱いやすいものの、実用性を考えれば図3のような3層の装置構成が望ましい。しかし、浴の密度を適正に保つ必要があることから、予察実験として以下の浴組成を試験した。

- LiF-CaF₂ (約78, 22mol%)
- LiF-CaF₂ (約40, 60mol%)
- LiF-CaF₂-BaF₂ (約68, 22, 10mol%)
- CaCl₂-Na₂O (約95, 5mol%)

具体的には、これらの浴中にAlを投入して1000℃付近に保温したのち冷却し、Alを浴上方に保持できるかを確認した。その結果、LiF-CaF₂およびCaCl₂-Na₂Oの系では浴の比重がAlと同程度か低い

ようであり、投入したAlが十分に浮いている様子は確認されなかった。一方、 $\text{LiF-CaF}_2\text{-BaF}_2$ の系は BaF_2 の添加により比重が増したようであり、試験した範囲では最も有望な候補と判断された。そこで、電解浴として $\text{LiF-CaF}_2\text{-BaF}_2$ の系を選択し、浴10 gに対しアルミナおよびシリカをそれぞれ3および1 g投入した条件で図3に示した電解セルを用いて実験を行った。電解は2Aの定電流条件で約6時間行った。電解後の電解セルの様子を図18および19に示す。アノードのCu-Si合金は十分に比重が高いため底部にあり、黒鉛るつぼとも十分な電氣的接触が取れていた。一方のカソードは浴成分より比重が低いとはいえそれほど差が無かったようであり、リードとして用いた黒鉛棒に押される形で多少沈んでいた。この影響で電解中の電圧は不安定であった。アノードの重量変化をもとに算出したアノード電流効率は97%、カソード中のSi含有量をもとに算出したカソード電流効率(Si)は25%以上という値が得られた。カソード電流効率が低い原因は、カソードの合金周辺にSi結晶が散在していて、その回収が困難なためであり、これらを含めればもう少し高い値になると考えられる。また、カソード合金とリードの接触不良の影響でカソード電位が下がり、浴成分のLi, Ca, Baのいずれか(おそらくLi)が析出するといった現象も確認されている。この問題は、装置を大型化してAl-Si合金とリードに用いる黒鉛との接触面積を増やすことで回避できるかもしれないが、浴の比重を更に上げることも必要と考えられる。このように、まだ課題は多々あるものの、工業化に適した3層での電解も可能であること、少なくともアノードは高い電流効率で電解可能なことが確認された。

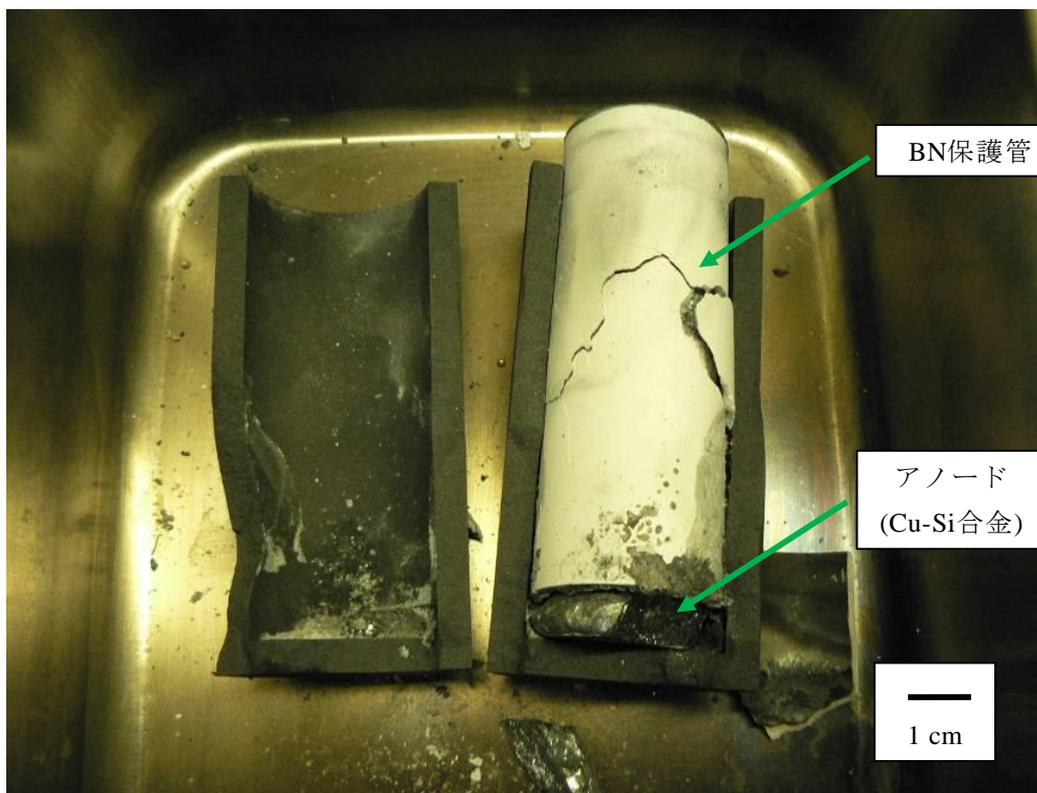


図18 3層電解後の電解セル断面

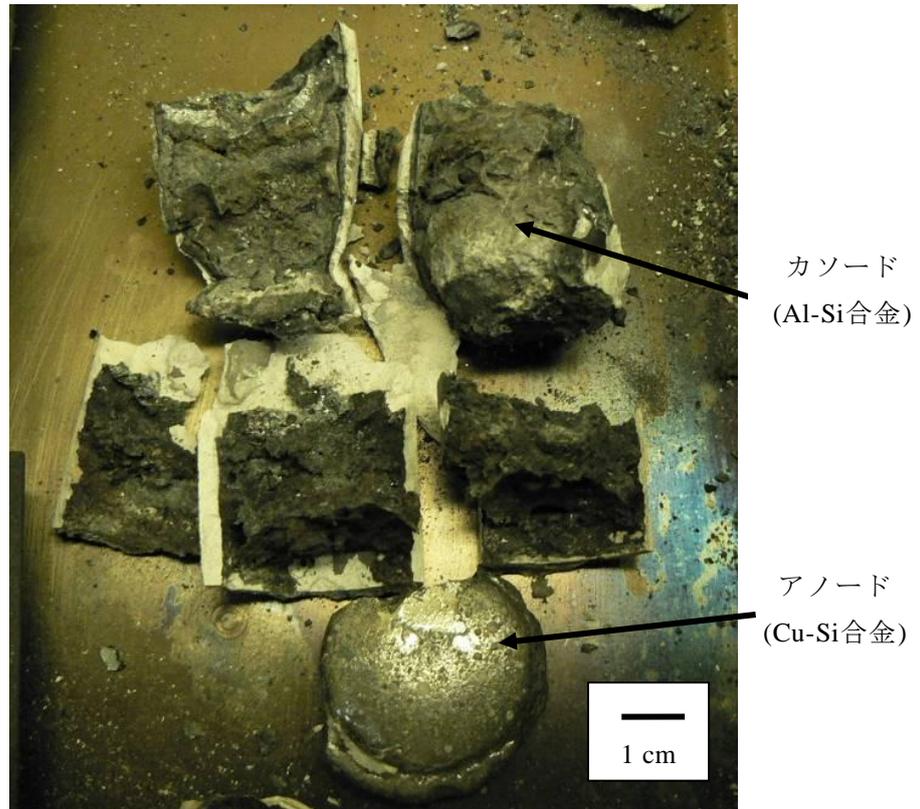


図19 解体した3層電解セルの様子

(2) 環境負荷評価

1) LCA結果

太陽光発電システムのLCA結果を図20に示す。3章(2)で設定した現状、製造、リサイクル、混合の各シナリオに対する太陽光発電システムのライフサイクルエネルギー消費量を推定した。

現状シナリオでは、太陽光発電のライフサイクル全体において87,000 MJのエネルギー消費量が必要とされる結果が得られた。エネルギー消費量の内訳を見ると、多結晶Si製造が55%を占め、モジュール製造の33%が続く。この結果から、多結晶Si製造を代替する本プロセスの高い省エネルギー効果が期待できる。他のシナリオ評価結果を見ると、本製造法を導入する製造シナリオで56,000 MJのエネルギー消費量が推定され、現状シナリオに対して36%の省エネルギー効果が見込まれる。また本リサイクルプロセスを導入するリサイクルシナリオのエネルギー消費量は72,000 MJとなり、18%の省エネルギー効果が期待できる。さらに、製造プロセスとリサイクルプロセスを同時に導入する混合シナリオの結果は53,000 MJで39%の省エネルギー効果が推定された。製造シナリオに対して、リサイクルシナリオの省エネルギー効果が半分程度になる理由として、太陽電池モジュールの製造段階においてSi歩留りの低いことが挙げられる。つまり、太陽電池モジュールの製造には多くのSiを必要とする一方で、廃棄される太陽電池モジュールからSiを全量回収したとしても、製造段階における必要量の一部しか供給できない。このため、リサイクルシナリオでは不足分の多結晶Siを現行法によって製造する必要があり、結果として省エネルギー効果は製造シナリオより低く評価されている。したがって、今回対象としていないが、モジュール製造で加工スクラップとして発生するSiをリサイクルできれば、省エネルギー効果のさらなる底上げが期待できる。図20のLCA結果の詳細は補足資料に譲る。

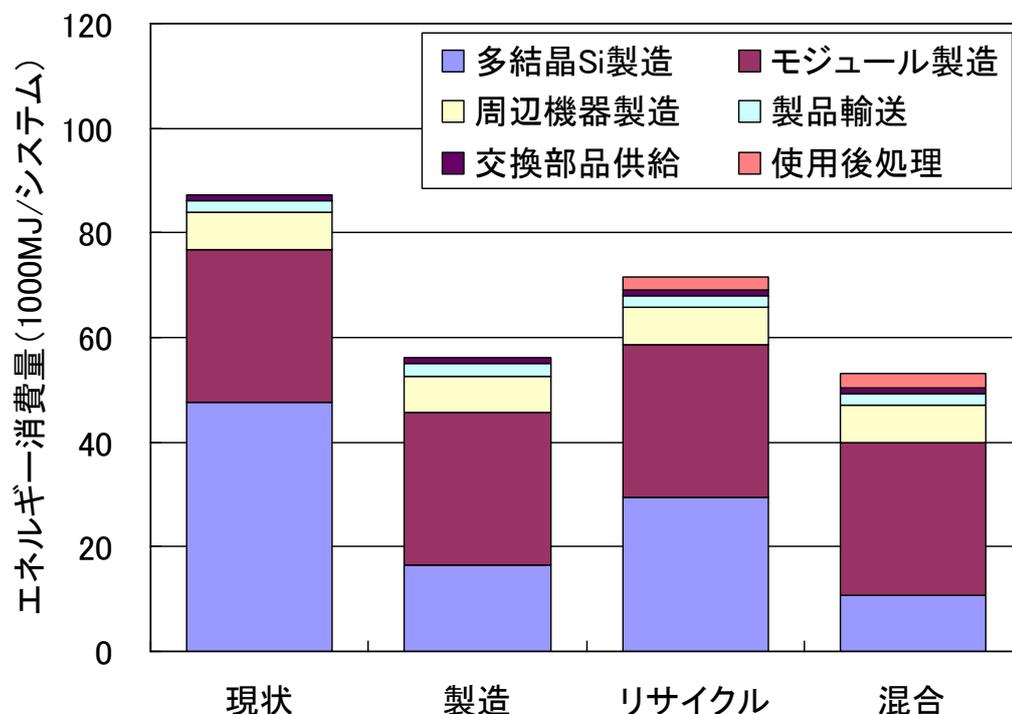


図20 太陽光発電システムのLCA結果

以上のLCA結果より、本プロセスの技術単体としての高い省エネルギー効果が確認できた。しかし、このLCA結果は理想的な前提に基づく潜在的な評価である。実際に本プロセスを導入する場合、当初予定しなかった追加的な作業とそれに伴う電力消費が生じる可能性があり、結果として、当初想定した省エネルギー効果が得られないことも危惧される。そこで、今回のLCAを用いて、最低限の省エネルギー効果が期待できる「許容できる」新たな電力消費量のレベルについて検討した。各シナリオのLCA結果から逆算した「新たな追加が許容できる最大の電力消費量（許容電力消費量）」を図21に示す。図中では、太陽電池モジュールのリサイクル段階におけるSi回収率の結果に与える影響を検討すると同時に、NEDOで開発したリサイクルプロセス（以下、NEDOプロセス）との比較も行った。

個別シナリオの評価結果を見ると、まず製造シナリオの場合、Si回収率と関係なくSi1 kgあたりの許容電力消費量が290 kWhの値で固定される結果が得られた。したがって、本製造プロセスを導入する際に追加的に最大290 kWhの電力消費が可能であることを示す。続いて、リサイクルシナリオの結果を見ると、Si回収率が70%から100%に増加するにつれて、許容電力消費量も120 kWhから160 kWhまで増加する結果が得られた。この結果から、Si回収率を79%と想定するNEDOプロセスに比較して、本リサイクルプロセスの許容電力消費量が高くなると期待される。すなわち、NEDOプロセスの場合Siセルの一部を溶解除去するのに対し、本リサイクルプロセスではそのような工程が不要なため、現時点では90%程度と高い回収率を想定している。この値が現実的であるかは今後精査していく必要があるが、原理的には十分実現可能であることから、より省エネルギー効果

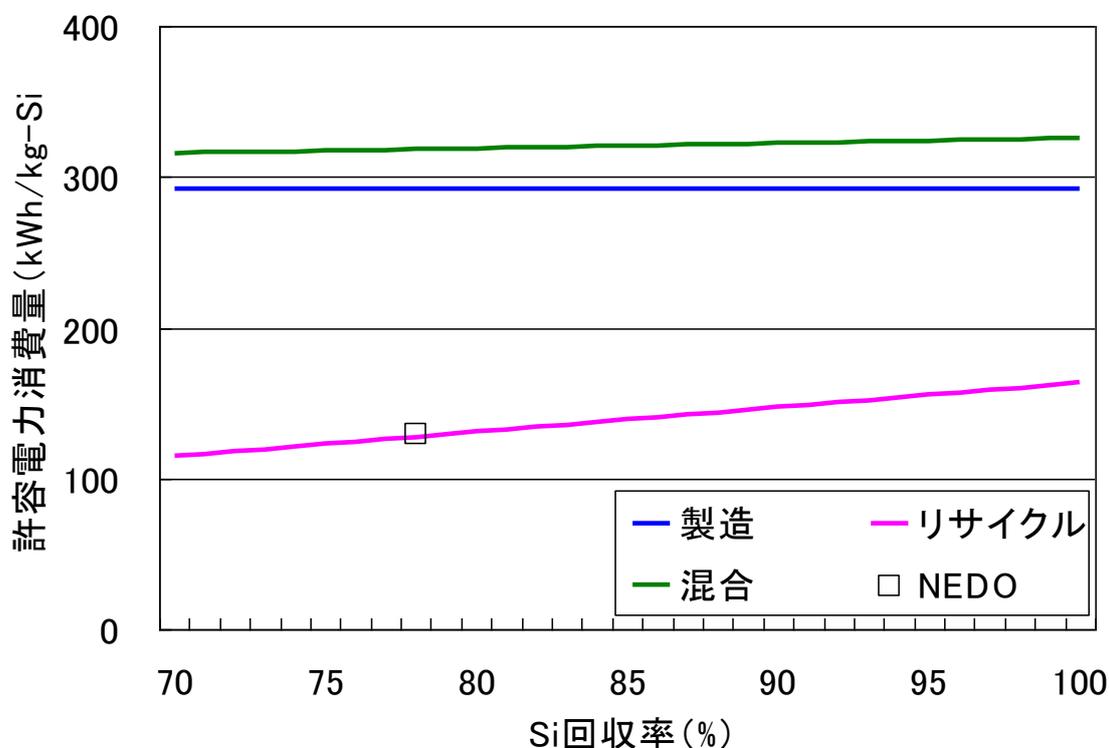


図21 太陽光発電システムの許容電力消費量

が高いリサイクルプロセスとして期待できる。図20のLCA結果で最も省エネルギー効果の高かった混合シナリオの場合、許容電力消費量は320 kWhから330 kWhを推移し、本プロセスで想定される電力消費量の10倍の値となった。これは実際のプロセスの開発について追加可能な電力消費量に十分余裕があることを示している。以上より、図20のLCA結果と連動して省エネルギー効果がそのまま許容電力消費量に反映すること、またSi回収率が許容電力消費量の向上に貢献することが確認できた。したがって、リサイクル段階における解体プロセスの精緻化により新たな電力消費が必要になっても、結果としてSi回収率が向上することによって相殺され、当初想定した省エネルギー効果を維持できる可能性がある。

2) MFA結果

製品単位の評価を目的とするLCAでは現実の時間軸を考慮しないため、市場が飽和して製品の市場投入量とその使用後の廃棄量が一致する定常状態を前提としている。本研究で取り上げた太陽光発電システムは普及途中段階の製品であるため、本プロセスの社会全体での省エネルギー効果を評価するには、時間軸を伴うMFAのアプローチが必要となる。そこで、MFAを活用した各シナリオの省エネルギー効果の結果を示す前にSiの需給構造の経年変化を把握するため、太陽電池モジュールに付随するSiの製造必要量と廃棄供給量（リサイクル可能なSiの総量）の推定結果を図22に示す。図22より、太陽電池モジュールを構成するSiの製造必要量は2008年を境に急増し、2030年の44千トンでピークを向かえ、それ以降は徐々に減少する結果が得られた。ここで、2011年以降の結果は太陽光発電協会の予測シナリオに基づくものであり、多くの不確実性を含むことに留意する必要がある。続いて、太陽電池モジュールの使用後の廃棄段階で発生するSiの廃棄供給量（リサイクルプロセスに投入される前の状態）は2020年頃から本格的に増加し、2050年時点でもその増加傾向は止まっていない。太陽電池モジュールの20年を超える長期使用の影響により、Siの製造必要量と廃棄供給量の間にはタイムラグが生じている。このような時間軸における需給のアンバランスは新たなリサイクルプロセスの導入タイミングを議論する際に重要な知見となる。例えば、太陽光発電システムの普及途中段階では本研究で検討したリサイクルプロセスより製造プロセスを導入する方が効果的であることが分かる。反対に、図20で見られるLCA結果で確認した省エネルギー効果は市場が飽和した状況を前提としているため、評価対象期間として2050年以降を想定していると言える。以上より、最大の省エネルギー効果を得るには長期的な需給構造を予測した上で製造とリサイクルの両プロセスの導入時期を戦略的に決定する必要がある。本研究で検討したリサイクルプロセスと製造プロセスは同じ工程を用いるため、Siの製造とリサイクルにフレキシブルに対応できる。このため、本プロセスは、図22で示されるSiの需給ギャップの調整に優れた方法と言える。

上述のように、製造とリサイクルの両プロセスを効率的に組み合わせて導入することが重要であり、これは本シナリオ評価における混合シナリオに対応する。そこで、社会全体における混合シナリオの省エネルギー効果を見るため、2020年から2050年までの製造、リサイクルなどの他のシナリオも含め、ライフサイクルでのエネルギー消費削減量を図23に示す。また、混合シナリオにおける本プロセスのSi処理量（製造量またはリサイクル量：棒グラフと右軸参照）も同時に示す。

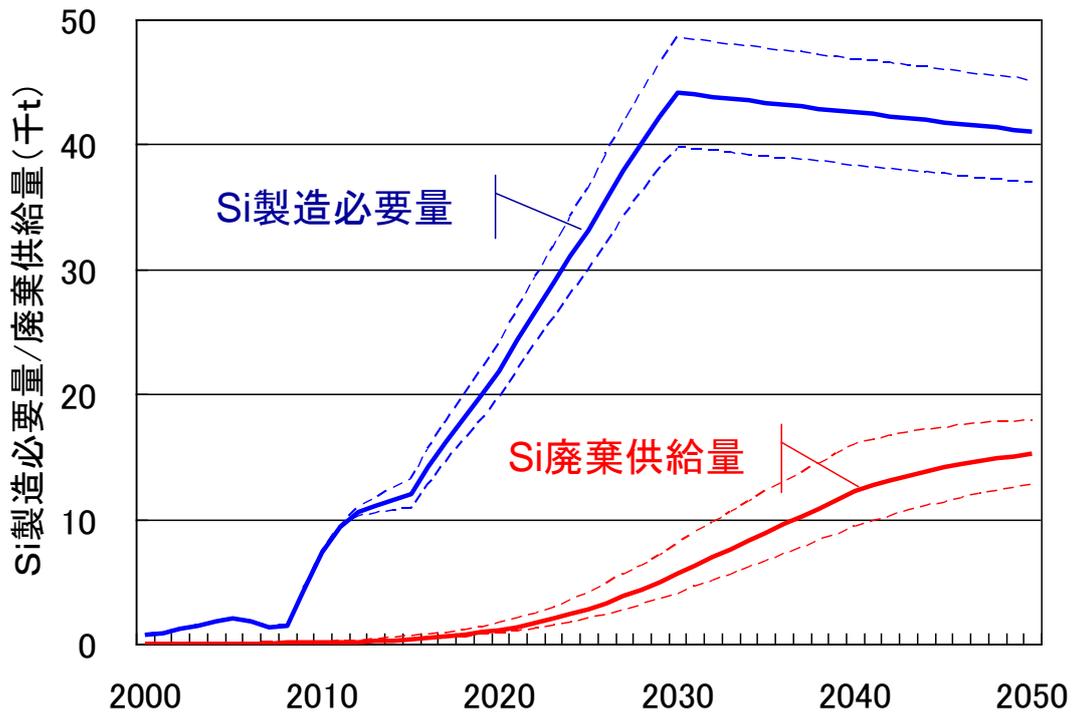


図22 太陽電池モジュールに付随するSiの製造必要量と廃棄供給量の推定結果

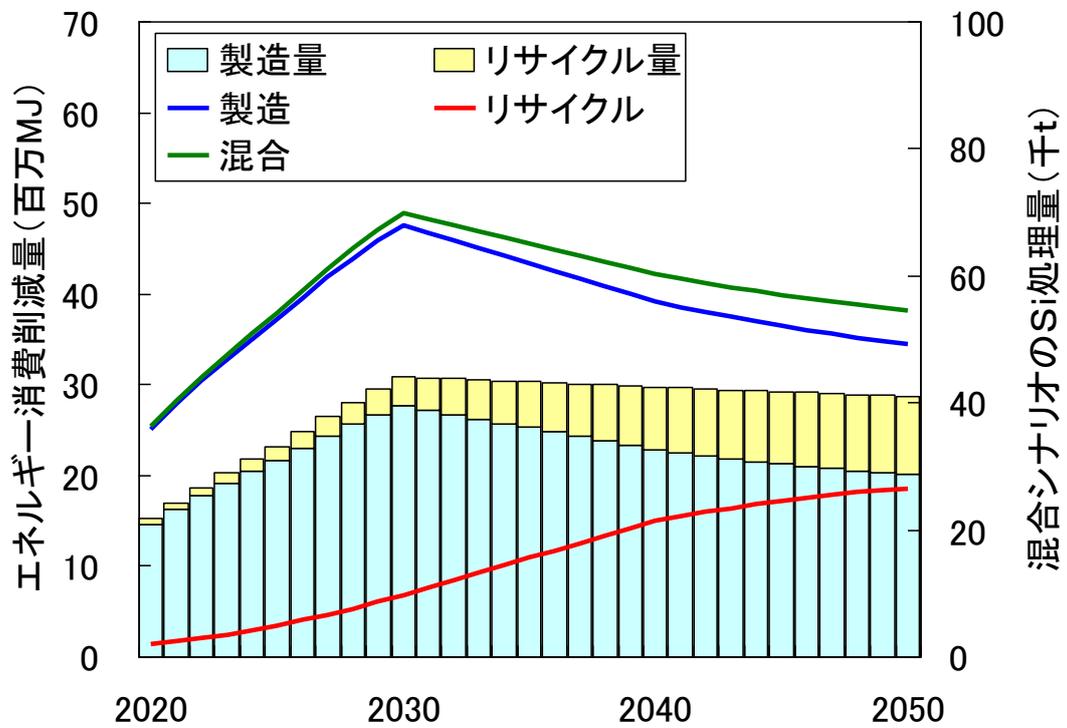


図23 シナリオ別のエネルギー消費削減量の推定結果と混合シナリオにおけるSi処理量

図23より、本製造プロセスを導入する製造シナリオでは、図22のSiの製造必要量と同じ軌跡を描き、2020年の25百万MJから2030年の47百万MJまでエネルギー消費削減量は増加し、その後は減少する結果が得られた。本リサイクルプロセスを導入するリサイクルシナリオに関しては、図22のSi廃棄供給量と比例して、2020年の1.4百万MJから2030年の19百万MJとエネルギー消費削減量が増加している傾向を把握した。本製造およびリサイクルプロセスを同時に導入する混合シナリオでは、製造シナリオと近い経年傾向が得られるが、2030年以降のエネルギー消費削減量の減少傾向を緩和する動きが確認できた。例えば、2050年における製造シナリオのエネルギー消費削減量は34百万MJであるのに対して混合シナリオでは38百万MJとなり、4百万MJ程度の省エネルギー効果を底上げしている。最も効果的な混合シナリオにおける本プロセスのSi処理量を見ると、当初は製造段階での本プロセスの適用が主流であるが、時間にともない増加するSi廃棄供給量の影響を受けて、処理量全体に占めるリサイクル量の割合が4%から30%まで増加する結果が得られた。ここでも、Siの需給ギャップおよびそれに伴う製造量とリサイクル量の変化に対応するために、導入プロセスを製造からリサイクルへとスムーズにシフトすることが重要であり、本プロセスのようにこのシフトが比較的容易なプロセスの優位性が改めて示された。

3) まとめ

太陽光発電システムのLCAの結果より、本プロセスは技術単体として高い省エネルギー効果を持つことを明らかにした。特に、本リサイクルプロセスに関しては、NEDOが開発したリサイクルプロセスより優れた省エネルギー効果を持つことが示唆された。また、許容電力消費の分析より、本プロセスを実際に導入するにあたって新たに必要となる電力消費量については、省エネルギー効果を見込んだ上で十分に余裕があることも明らかにした。さらに、太陽光発電システムのMFAの結果より、同じ工程でSiの製造とリサイクルを行うことができる本プロセスは、普及途中段階である太陽光発電システムにおいて今後予想されるSiの必要生産量と廃棄量のギャップにフレキシブルに対応でき、効率的かつ長期的な省エネルギー効果を維持できる可能性を示した。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

熔融塩電解を利用したSi製造プロセスの研究例はいくつかあるものの、リサイクルを目的とした研究例はほとんど見られず、特に実際の太陽電池モジュールから回収したSiの組成分析や塩酸による前処理の検討、さらにそれを実際に用いた電解精製実験などは世界的にも先進的な取り組みと言える。また、本プロセスではアノード、カソードともに液体合金を用いた電解精製を採用しており、これは世界的にも類例のないプロセスである。本研究では、これについて電流効率や精製効果を実測し、いくつかの因子の影響も明らかにしている。残念ながら現時点での精製効果は目標とする太陽電池級Siの基準を満たしていないが、ある程度高い精製効果が認められた点、太陽電池モジュールから回収したSiセルに特有のAg、Pbなどの不純物に対し、比較的良好的な精製効果が得られた点、工業化に適した3層での電解を実際に行ったうえ電流効率も示した点などは、いずれも世界に先駆けた成果である。

環境負荷評価については、太陽光発電システムのLCA適用例は国内外で数多くある中で、特に

リサイクルに着目してLCAを行った事例は世界的に見ても少ない。そのような中で、本研究は製造プロセスとリサイクルプロセスの組み合わせをLCAで評価するとともに、現実の時間軸を考慮しないLCAの限界を解決するために新たにMFAの適用も行った。以上の取り組みは世界的にも先進的であり、得られた結果も本研究で検討したプロセスを実社会に適用する際に貢献するものである。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で検討したプロセスに限らず、廃棄太陽電池からSiをリサイクルする上で問題となる充填剤（EVA：エチレン酢酸ビニル）について、これまで定性的な議論に留まりがちであったところを実際のデータとして示した点は、今後太陽電池のリサイクルシステムを設計していくうえで有用なデータになると判断される。また、本研究で検討したプロセスの実用性は現時点で未知数だが、将来的に太陽電池リサイクルシステムの一部として利用されることになった場合は、本研究成果がその基礎的知見として活用されると期待される。

本研究のLCA結果を積極的に活用することで、関係する消費者、企業、自治体に対して、本研究で検討したプロセスの環境性能を定量的に示すことができ、本技術の実社会への導入を推進することが期待できる。また、本研究で開発したMFAは将来のSi廃棄量を予測することができ、この数値情報は、本技術に限らず類似技術を導入する際に不可欠な施設規模、施設量などの製造・リサイクル計画の基礎情報として貢献することが期待できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項は無い

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表（学会等）

1) T. Oishi, K. Koyama and M. Tanaka, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring (REMT 2011), Kyoto, Japan, 2011

“REFINING OF SILICON BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS“

2) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、第62回マテリアルズ・テーラリング研究会、軽井沢、2012/08/10（依頼公演）

“Si熔融塩電解精製”

3) 大石 哲雄、第23回電解プロセス研究会、京都、2012/09/18（依頼公演）

“熔融塩と液体合金を用いたSi電解精製”

4) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、4th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 44th Symposium on Molten Salt Chemistry, Japan, 松島、2012/09/24

“Electrochemical refining of silicon in molten fluoride”

5) 大石 哲雄、矢口 未季、田中 幹也、資源・素材学会春季大会、千葉、2013/03/29

“熔融塩を用いたSiの電解精製”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 日野光敏：使用済太陽電池モジュールのリユース・リサイクルの社会システムに関する調査検討, PVTECニュース, **52**(3), 16-22, 2008.
- 2) みずほ情報総研株式会社：平成19-20年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書、太陽光発電システム共通基盤技術研究開発、太陽光発電システムのライフサイクル評価に関する調査研究、2009.
- 3) V. Fthenakis, W. Wang, H. C. Kim : Life cycle inventory analysis of the production of metals used in photovoltaics, Renewable & Sustainable Energy Reviews, **13**, 493-517, 2009.
- 4) United Nation Statistics Division : UN comtrade database, <http://comtrade.un.org/db/>
- 5) I. Daigo, Y. Matsuno, Y. Adachi: Development of methodology for Quantifying Collection Ratio of Post-consumer Products Based on Material Flow of Steel, Materials Transactions, **48**(3), 574-578, 2007.
- 6) H. Hatayama, I. Daigo, Y. Matsuno, Y. Adachi: Assessment of the Recycling Potential of Aluminum in Japan, the United States, Europe and China, Materials Transactions, **50** (3), 650-656, 2009.
- 7) I. Daigo, S. Hashimoto, Y. Matsuno, Y. Adachi: Material stock and flow accounting for copper and copper-based alloys in Japan, Resources Conservation & Recycling, **53**(4), 208-217, 2009.
- 8) 太陽光発電協会：JEPEA PV OUTLOOK 2030、2012.

- 9) 国立環境研究所: 製品使用年数データベース LiVES (Lifespan database for Vehicles, Equipment, and Structures)、<http://www.nies.go.jp/lifespan/index.html>.
- 10) T. Oishi, M. Watanabe, K. Koyama, M. Tanaka and K. Saegusa: Process for Solar Grade Silicon Production by Molten Salt Electrolysis Using Aluminum-Silicon Liquid Alloy, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, E93-99, 2011.
- 11) 森田一樹、吉川健: 太陽電池用シリコン精製における問題点とその新展開, まてりあ, **46**(3), 133-136, 2007.

Development of Recycling and Production Method of Solargrade Si by Molten Salt Electro-refining

Principal Investigator: Tetsuo OISHI

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST)
16-1 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8569, JAPAN
Tel/FAX: +81-29-861-8481
E-mail: tetsuo.oishi@aist.go.jp

[Abstract]

Key Words: Photo-voltaic cell, Recycling, High purity Si, Molten salt electrolysis, Electrorefining

Although many types of photo-voltaic (PV) cells have been invented and/or produced, PV cells using crystalline silicon account for most of the produced PV cells at this time and in the near future. This type of PV cells, however, has some serious disadvantages, i.e., relatively high economic and energy cost to produce pure silicon, called solar-grade silicon (SOG-Si, >6N purity). One of the other important issues we need to consider is how to handle the wasted PV modules in the near future.

Based on this background, we have investigated a new recycling/production process for SOG-Si. In this process, Cu-Si and Al-Si liquid alloys are used as the anode and cathode, respectively, and impure Si is electro-refined using molten salt as an electrolyte. From the Si-enriched Al-Si liquid alloy, pure Si is obtained by precipitation and the remaining Al-Si liquid alloy is reused as the cathode.

First, we took Si cells from commercial PV cell modules and impurity content was measured by glow-discharge mass spectroscopy. The result indicated that the Si cell contains Ag and Pb to a certain extent, while the concentrations of the other impurities like Fe and Ti were sufficiently low. It was also indicated that Si cell contamination proceeded by thermal treatment, which is probably most possible way to remove ethylene-vinyl acetate from the Si cell. Based on thermodynamic data and electrochemical measurement, it was suggested that the present process is effective to remove Ag and Pb from Si.

Second, molten salt electrorefining was carried out using Si cells obtained from the cell module, metallurgical grade Si, and high purity (6N) Si. Although the purity of the obtained Si was lower than that of the standard for SOG-Si, certain effect to remove

impurities, especially for Ag and Pb, were confirmed. In addition, we succeeded in electrorefining using three-layered cell configuration, which is advantageous in commercialization in the future.

In parallel, we explored the environmental loads and allowable power consumption of the present process. The results indicated the effectiveness of the process from the perspectives of environment. It was found that the process which can simultaneously produce and recycle Si is crucial for PV systems at an initial growth stage.

補足資料1：溶融塩電解精製に関する補足資料

・太陽電池モジュールから回収したSiセルの分析結果詳細

補足資料 表1-1 5 cm角SiセルのGD-MS結果詳細

元素	分析深さ 2-3 μ m [ppm wt]	分析深さ 20-25 μ m [ppm wt]		元素	分析深さ 2-3 μ m [ppm wt]	分析深さ 20-25 μ m [ppm wt]
Li	0.16	< 0.01		Sn	4.3	< 0.5
Be	< 0.01	< 0.01		Sb	0.75	< 0.1
B	0.84	0.08		Te	0.3	< 0.1
F	< 1	< 1		I	< 0.5	< 0.5
Na	16	0.52		Cs	< 10	< 10
Mg	1.3	< 0.05		Ba	2.5	< 0.05
Al	180	3		La	< 0.1	< 0.1
Si	Matrix	Matrix		Ce	< 0.05	< 0.05
P	150	4		Pr	< 0.05	< 0.05
S	7.3	0.21		Nd	< 0.05	< 0.05
Cl	~ 60	~ 1		Sm	< 0.05	< 0.05
K	1.4	< 0.05		Eu	< 0.05	< 0.05
Ca	2.8	< 0.5		Gd	< 0.05	< 0.05
Sc	< 0.05	< 0.05		Tb	< 0.05	< 0.05
Ti	2.3	0.27		Dy	< 0.05	< 0.05
V	0.15	< 0.01		Ho	< 0.05	< 0.05
Cr	0.18	< 0.1		Er	< 0.05	< 0.05
Mn	0.05	< 0.01		Tm	< 0.05	< 0.05
Fe	2.9	0.11		Yb	< 0.05	< 0.05
Co	< 0.01	< 0.01		Lu	< 0.05	< 0.05
Ni	0.24	< 0.01		Hf	3	< 0.05
Cu	3.5	0.15		Ta	< 50	< 50
Zn	0.78	< 0.05		W	< 0.05	< 0.05
Ga	< 0.1	< 0.1		Re	< 0.01	< 0.01
Ge	< 0.5	< 0.5		Os	< 0.01	< 0.01
As	< 0.5	< 0.5		Ir	< 0.01	< 0.01
Se	< 1	< 1		Pt	0.5	< 0.1
Br	< 0.1	< 0.1		Au	< 0.5	< 0.5

Rb	< 0.5	< 0.5		Hg	< 0.1	< 0.1
Sr	< 0.5	< 0.5		Tl	< 0.05	< 0.05
Y	0.12	< 0.05		Pb	~ 1.9 wt%	15
Zr	100	0.35		Bi	1.8	< 0.05
Nb	< 0.05	< 0.05		Th	< 0.01	< 0.01
Mo	0.5	< 0.05		U	0.04	< 0.01
Ru	< 0.05	< 0.05				
Rh	0.38	< 0.1				
Pd	0.6	< 0.1				
Ag	~ 9 wt%	~ 0.1 wt %				
Cd	< 0.5	< 0.5				

* Inは試料固定用のバインダーとして使用したため定量不可

* キャリアガスとしてArを使用したため、Arおよびその不純物成分であるO等も測定不可

* 検出下限は、妨害元素濃度等により影響を受ける

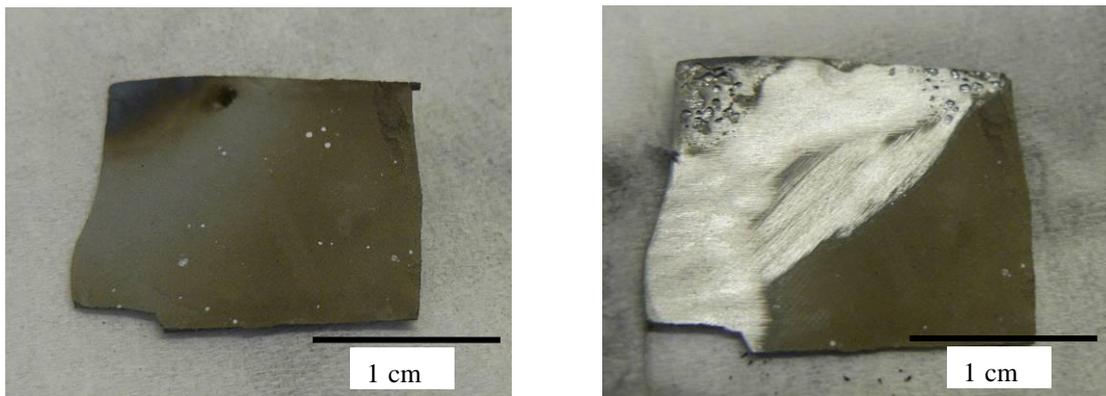
補足資料 表1-2 15 cm角SiセルのGD-MS結果詳細

元素	分析深さ 2-3 μ m [ppm wt]	分析深さ 20-25 μ m [ppm wt]		元素	分析深さ 2-3 μ m [ppm wt]	分析深さ 20-25 μ m [ppm wt]
Li	0.18	< 0.01		Sn	56	< 0.5
Be	< 0.01	< 0.01		Sb	1.6	< 0.1
B	87	0.63		Te	< 0.1	< 0.1
F	< 1	< 1		I	< 0.5	< 0.5
Na	210	0.8		Cs	< 10	< 10
Mg	7	< 0.05		Ba	0.46	< 0.05
Al	270	7.2		La	< 0.1	< 0.1
Si	Matrix	Matrix		Ce	< 0.05	< 0.05
P	~ 0.2 wt%	1.2		Pr	< 0.05	< 0.05
S	3.9	0.33		Nd	< 0.05	< 0.05
Cl	~ 25	~ 4		Sm	< 0.05	< 0.05
K	6.4	=< 2*		Eu	< 0.05	< 0.05
Ca	24	1.7		Gd	< 0.05	< 0.05
Sc	< 0.05	< 0.05		Tb	< 0.05	< 0.05
Ti	300	1.2		Dy	< 0.05	< 0.05
V	0.03	< 0.01		Ho	< 0.05	< 0.05

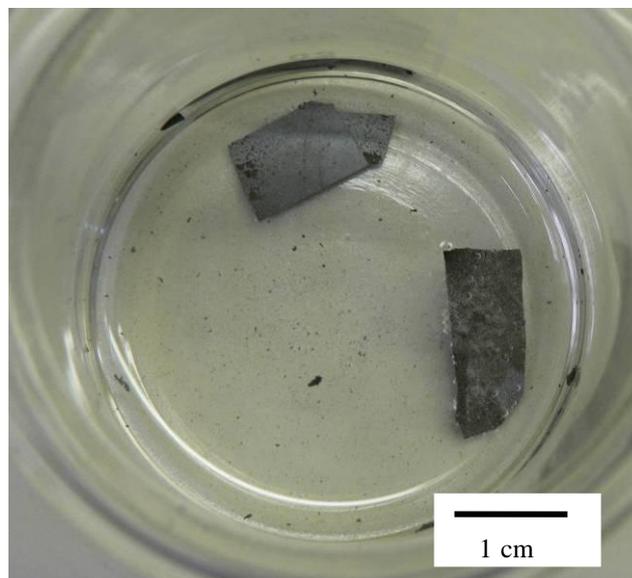
Cr	2.4	< 0.1		Er	< 0.05	< 0.05
Mn	0.23	0.15		Tm	< 0.05	< 0.05
Fe	17	2.7		Yb	< 0.05	< 0.05
Co	0.06	0.03		Lu	< 0.05	< 0.05
Ni	5.5	0.36		Hf	< 0.05	< 0.05
Cu	330	0.2		Ta	=< 150	< 50
Zn	~ 1.3 wt%	0.42		W	< 0.05	< 0.05
Ga	< 0.1	< 0.1		Re	0.12	< 0.01
Ge	< 0.5	< 0.5		Os	0.06	< 0.01
As	< 0.5	< 0.5		Ir	< 0.01	< 0.01
Se	< 1	< 1		Pt	< 0.1	< 0.1
Br	< 0.1	< 0.1		Au	< 0.5	< 0.5
Rb	< 0.5	< 0.5		Hg	< 0.1	< 0.1
Sr	0.93	< 0.5		Tl	< 0.05	< 0.05
Y	0.08	< 0.05		Pb	~ 0.15 wt%	1.7
Zr	0.39	< 0.05		Bi	1.4	< 0.05
Nb	0.16	< 0.05		Th	< 0.01	< 0.01
Mo	< 0.05	< 0.05		U	< 0.01	< 0.01
Ru	< 0.05	< 0.05				
Rh	0.99	< 0.1				
Pd	2.7	< 0.1				
Ag	Matrix	=< 2				
Cd	< 0.5	< 0.5				

・熱処理によるアルミナ形成の影響について

回収したSiセル裏側は金属光沢を失っていた（補足資料 図1-1 左）が、研磨紙等で表面を研磨すると補足資料 図1-1（右）に示すようにAlの金属光沢を示した。回収したままの状態および表面の酸化層のみを除去したSi片を約18wt%の塩酸水溶液で処理した際の様子を補足資料 図1-2に示す。図の上の方が酸化層除去後の、右側が未処理のSi片であり、酸化層除去したものはAlが素早く反応したのに対し、未処理のものはゆっくり反応した。未処理のSi片からは、一定時間処理後に溶け残りのアルミナと見られる薄片が剥離した。この剥離膜およびまだ付着した状態の膜は、超音波洗浄により微粉末になった。



補足資料 図1-1 回収したSiセルの裏側およびそれを部分的に研磨した試料の写真



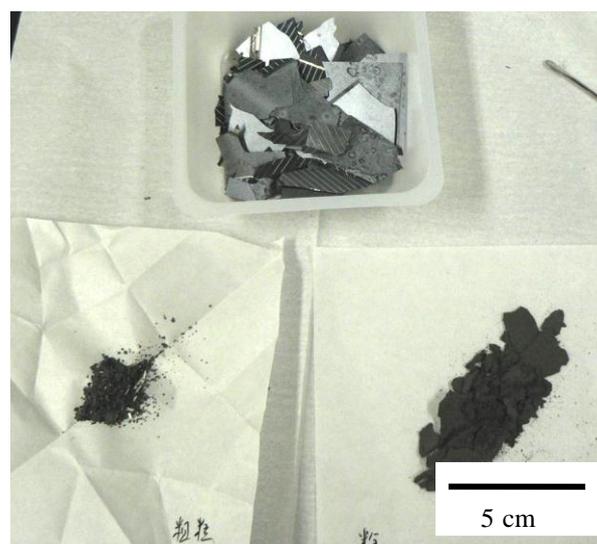
補足資料 図1-2 回収したSiセルを塩酸処理した際の様子

・回収したSiセルを用いたCu-Si合金の作製

実験に供したCu-Si合金は、基本的に石英管にCuおよびSiを真空封入し、電気炉で1250℃に1.5時間保持して作成した。金属級Siや高純度Siなどを用いた場合、この条件で十分に合金化が進行して冷却しても単一の液相が固化した様子であった。しかし、太陽電池モジュールから回収したSiセルの場合、長時間高温保持しても合金化が十分進行せず、補足資料の図1-3に示したように粉末や1 cm以下の小片が大量に残っていた。また、塊状になった部分も一体化はしておらず、元のSiセルの形状を留めたものも多数確認された。粉末を収集してXRDで分析したところアルミナに帰属されるピークが確認されたことから、Siセルを塩酸処理したのち再度合金化を試みた。塩酸洗浄後の様子を補足資料 図1-4に示す。



補足資料 図1-3 回収したSiセルをそのまま使い、Cu-Si合金形成を試みた試料



補足資料 図1-4 回収したSiセルを塩酸洗浄し、粉末等を除去した状態

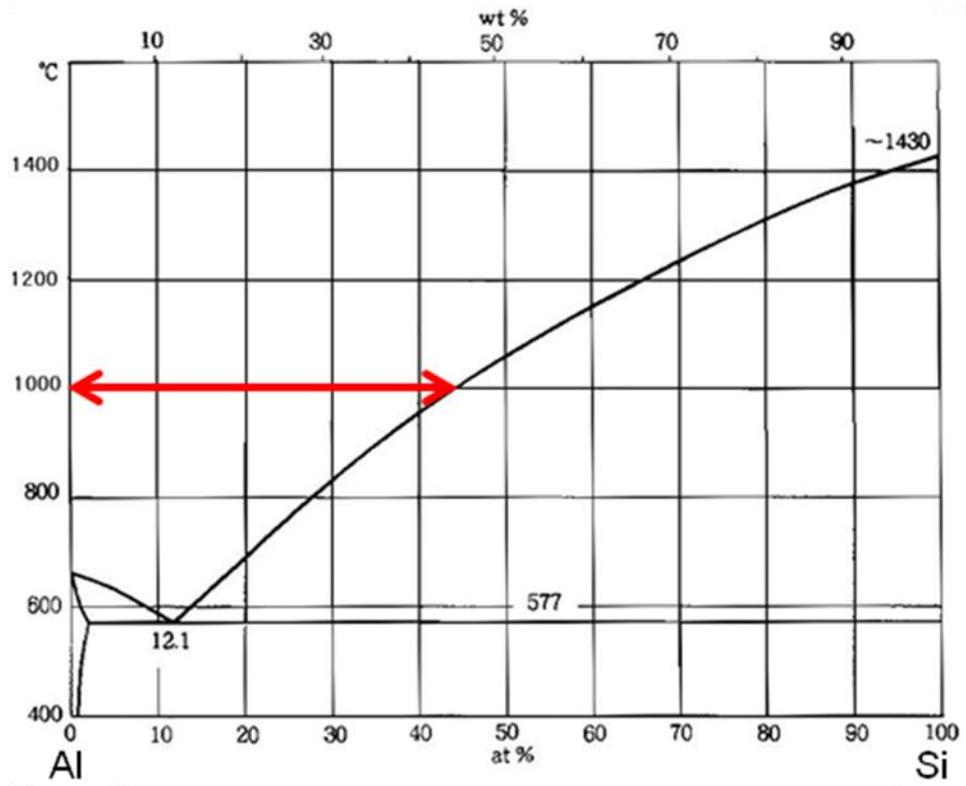
塩酸洗浄により金属Alはほぼ溶解したが、アルミナは塩酸に溶けないためこれとSi片を分離した。具体的には、Al溶解に伴う気泡発生が終息してから超音波洗浄を行い、アルミナを微粉末の状態とした。これを目の粗いメッシュでろ過することで、補足資料 図1-4下側にあるような粉末を分離した。なお、この粉末はアルミナからなる微細な粉末と（図の右下）、超音波洗浄等の過程で相互摩擦等により生じたSiの微結晶、Siセル表面のAg線の一部（図の左下）を含む。このようにしてAlの大部分およびアルミナを除去したSiセルを用い、Cu-Si合金を作成した。試薬のSiを使った場合に比べれば不十分ではあるが、補足資料 図1-5に示すように、ほぼ一体になった合金とわずかな粉末が得られた。なお、このアルミナの影響は酸化物を溶解するフラックスを用いればある程度回避できる。補足資料 図1-6は、補足資料 図1-3に示したようなアルミナの多い試料を熔融塩化カルシウム（1050℃）に投入して3時間保持したものである。酸化物（アルミナ）が溶解するため、ほぼ一体化した合金が得られている。



補足資料 図1-5 塩酸洗浄したSiセルを使い、Cu-Si合金形成を試みた試料



補足資料 図1-6 合金化が不十分であった試料を熔融CaCl₂中に保持した試料



補足資料 図1-7 Al-Si二元系状態図

(矢印は実験温度1000°Cにおいて単一の液相になる組成範囲を示す)

・電解精製実験で得られたAl-Si合金の分析結果詳細

補足資料 表1-3 各種Siを用いた実験で得られたAl-Si合金のGD-MS結果詳細

元素	Si セル 使用 [ppm wt]	6N の Si 使用 [ppm wt]	金属級 Si 使用 [ppm wt]	元素	Si セル 使用 [ppm wt]	6N の Si 使用 [ppm wt]	金属級 Si 使用 [ppm wt]
Li	< 0.01	< 0.01	0.26	Pd	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Be	< 0.01	0.04	0.04	Ag	=< 2	=< 1	=< 2
B	300	240	240	Cd	< 0.5	< 0.5	< 0.5
C				In	Binder	Binder	Binder
N				Sn	< 0.5	< 0.5	< 0.5
O				Sb	< 0.1	< 0.1	< 0.1
F	~ 3	< 1	~ 3	Te	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Na	0.19	0.15	25	I	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mg	< 0.05	< 0.05	2.5	Cs	< 1	< 1	< 1
Al	Matrix	Matrix	Matrix	Ba	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Si	Matrix	Matrix	Matrix	La	0.07	0.22	< 0.05
P	2.2	0.95	1.2	Ce	0.15	0.76	0.06
S	0.12	0.09	0.51	Pr	< 0.05	0.08	< 0.05
Cl	~ 0.6	~ 0.2	~ 1.5	Nd	< 0.05	0.21	< 0.05
K	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Sm	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ca	0.07	< 0.05	1.2	Eu	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Sc	< 0.05	< 0.05	< 0.05	Gd	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ti	< 0.01	< 0.01	< 0.01	Tb	< 0.05	< 0.05	< 0.05
V	0.03	0.01	< 0.01	Dy	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Cr	2.7	1.4	1.8	Ho	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mn	2.8	1.6	0.55	Er	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fe	150	95	35	Tm	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Co	0.21	0.13	0.08	Yb	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ni	5.8	3.9	1.8	Lu	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Cu	42	39	50	Hf	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Zn	86	46	36	Ta	< 50	< 50	=< 200
Ga	53	48	31	W	13	~ 0.1 wt%	~ 0.2 wt%
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Re	< 0.1	< 0.1	< 0.1
As	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Os	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Se	< 5	< 5	< 5	Ir	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Br	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Pt	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Rb	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Au	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Sr	< 0.05	< 0.05	< 0.05	Hg	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Y	< 0.01	< 0.01	< 0.01	Tl	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Zr	0.07	0.68	< 0.05	Pb	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Nb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	Bi	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mo	1.1	0.38	0.21	Th	0.02	0.08	0.02
Ru	< 0.1	< 0.1	< 0.1	U	0.33	0.39	0.11
Rh	< 0.5	< 0.5	< 0.5				

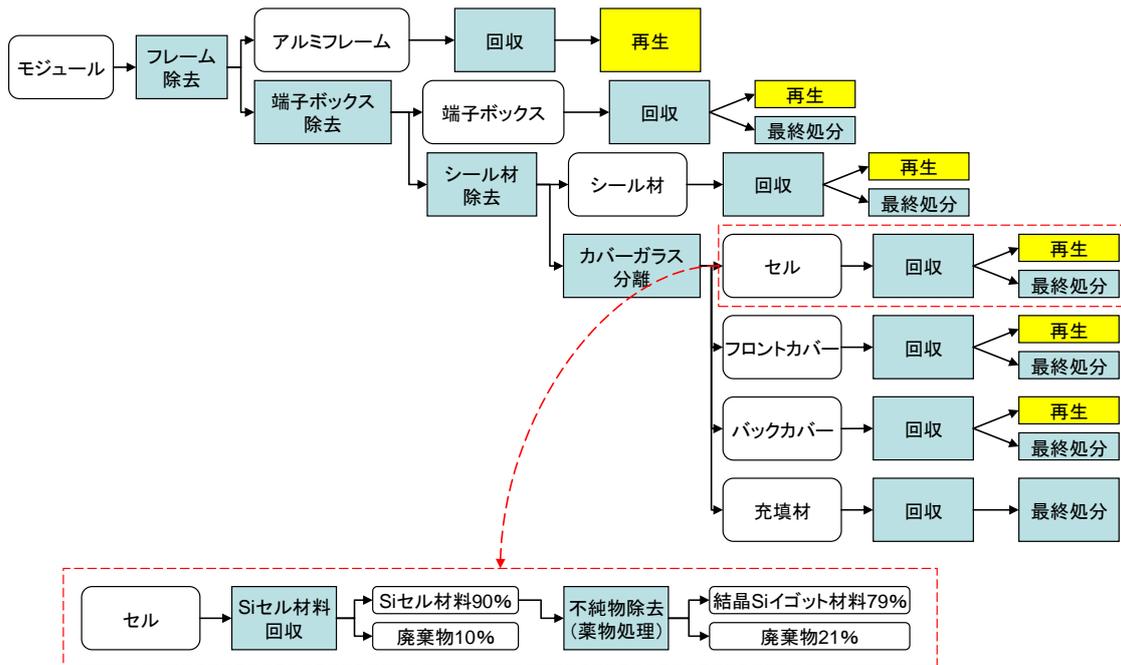
補足資料 表1-4 本プロセスにより回収されたSiおよび使用した金属級SiのGD-MS結果詳細

元素	金属級 Si [ppm wt]	金属級 Si から精製 [ppm wt]	回収した Si セルか ら精製 [ppm wt]	元素	金属級 Si [ppm wt]	金属級 Si から精製 [ppm wt]	回収した Si セルか ら精製 [ppm wt]
Li	0.72	0.08	< 0.01	Pd	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Be	< 0.01	< 0.01	< 0.01	Ag	< 0.5	=< 0.2	=< 0.4
B	5.4	330	250	Cd	< 0.1	< 0.5	< 0.5
C	-		-	In	Binder	Binder	Binder
N	-		-	Sn	< 0.5	< 0.5	< 0.5
O				Sb	< 0.1	< 0.1	< 0.1
F	3	< 1	~ 15	Te	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Na	0.09	35	0.64	I	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Mg	9.5	2.8	< 0.05	Cs	< 10	< 10	< 10
Al	450	360	500	Ba	0.25	0.11	< 0.05
Si	Matrix	Matrix	Matrix	La	2.3	< 0.1	< 0.1
P	48	3.8	4.5	Ce	4	0.07	< 0.05
S	0.55	0.6	0.41	Pr	0.24	< 0.05	< 0.05
Cl	0.3	~ 30	~ 10	Nd	1.5	< 0.05	< 0.05
K	< 0.05	2.4	< 0.1	Sm	0.29	< 0.05	< 0.05
Ca	50	3.5	< 0.5	Eu	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Sc	0.11	< 0.05	< 0.05	Gd	0.3	< 0.05	< 0.05
Ti	130	0.31	0.31	Tb	< 0.05	< 0.05	< 0.05
V	120	0.06	0.04	Dy	0.15	< 0.05	< 0.05
Cr	3.8	< 0.1	0.16	Ho	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mn	150	0.15	0.04	Er	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fe	3000	2.2	2.5	Tm	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Co	2.4	< 0.01	0.02	Yb	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ni	55	0.33	0.39	Lu	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Cu	14	560	1.9	Hf	0.11	< 0.05	< 0.05
Zn	< 0.05	< 0.05	< 0.05	Ta	< 50	< 50	< 50
Ga	< 0.1	< 0.1	0.13	W	0.31	< 0.05	*
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Re	< 0.01	< 0.01	< 0.01
As	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Os	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Se	< 1	< 1	< 1	Ir	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Br	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Pt	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Rb	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Au	< 0.1	< 0.5	< 0.5
Sr	< 0.5	< 0.5	< 0.5	Hg	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Y	0.37	< 0.05	< 0.05	Tl	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Zr	7.2	0.06	0.26	Pb	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Nb	0.75	< 0.05	< 0.05	Bi	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mo	3.4	< 0.05	0.07	Th	0.34	0.02	< 0.01
Ru	< 0.05	< 0.05	< 0.05	U	0.25	0.05	0.02
Rh	< 0.1	< 0.1	< 0.1				

*バラツキが大きく、定量できなかった。

補足資料2：環境負荷評価に関する補足資料

NEDOで開発した太陽電池モジュールのリサイクル法の全体像を補足資料 図2-1に示す。Siリサイクルに関しては、セルからSiセル材料を回収した後不純物除去（薬物処理）を通じて、結晶Siイゴット材料を回収する。不純物除去（薬物処理）によるSi回収が本リサイクル法と対応するプロセスとなる。



補足資料 図2-1 NEDOで開発した太陽電池モジュールのリサイクル法の全体像

続いて、本研究のLCAに用いた基本設定を補足資料 表2-1～2-4に、MFAに用いた太陽電池モジュールの普及量と廃棄量の推定法を補足資料 表2-5に整理する。

補足資料 表2-1 対象とした多結晶Si太陽電池モジュールの基本設定

セル	寸法/厚さ/出力/効率	mm/mm/W/%	155×155/0.2/3.88/16.1	
モジュール	寸法/枚数/出力/効率/重量	mm/枚/W/%/kg	1326×1008/48(=8×6)/186/13.9/16	
	構成材料			
	セル(結晶Si)/フロントカバー(ガラス)	kg	0.5/10	
	フレーム(アルミ)/充填材他(EVA・樹脂)	Kg	2.5/2.8	
	電極材料(銅・はんだ)/端子ボックス(樹脂)	Kg	0.1/0.1	
システム			住宅用	非住宅用
	出力/モジュール数	kW/枚	3.90/21	10.03/54
	使用年数	年	20	

補足資料 表2-2 対象とした周辺機器の基本設定

		住宅用	非住宅用
パワーコンディショナ	定格出力等	4kW、単相2線/3線式AC202V、 トランスレス絶縁方式	10kW、三相3線式AC202V、 トランスレス絶縁方式
	製品重量(kg/台)	13	150
	主要素材	鉄、アルミ、銅、絶縁材料等	
	使用年数(年)	10	
接続箱	製品重量(kg/台)	3.4	12
	主要素材	鉄、アルミ、銅、絶縁材料等	
	使用年数(年)	20	
アレイ架台用鋼材	鋼材所要量(kg/m ²)	7.5	20.35
	鋼材所要量(t/アレイ)	211	1.47
基礎コンクリート	基礎所要量(m ³ /アレイ)		0.015
	基礎所要量(m ³ /m ²)		1.08
	基礎所要量(t/アレイ)		2.28
接続材料	モジュール-接続箱		
	種類	2Φ単芯CV	
	所要延長(m)	56	143
	所要量(kg)	3.6	9.2
	接続箱-インバータ		
	種類	8Φ2芯CV	60Φ2芯CV
	所要延長(m)	40	100
	所要量(kg)	12.7	158

補足資料 表2-3 太陽光発電システムの輸送の基本設定

環境負荷算定式	$E_{tra} = f_{tra}(R) \times Dist \times Mass$ <p>E_{tra} : 輸送対象製品の輸送時環境負荷排出量 (エネルギー消費量) $f_{tra}(R)$: 積載率Rの場合に製品1kgを1k輸送する場合の環境負荷排出量 $Dist$: 輸送対象製品の輸送距離 $Mass$: 輸送対象製品の重量</p>		
輸送条件	4tトラックによる国内輸送を想定。		
輸送距離	大阪-東京間を想定し、片道500kmとした。復路は他製品を輸送するとし、考慮しない。		
輸送重量(kg/システム)		住宅用	非住宅用
	モジュール	335.74	863.32
	架台	210.52	1408.24
	パワーコンディショナ	13	150
	接続箱	3.41	12
積載率	輸送対象は重量密度が高い製品であるため、積載率を100%に設定した。		

補足資料 表2-4 太陽電池モジュールの製造と使用後処理の歩留り率と回収率等の基本設定

製造		歩留り率	備考
	金属Si製造	0.38	珪石を投入。消費電力14kWh/kg-金属Si。
	多結晶Si製造	0.8	金属Siを投入。消費電力150kWh/kg-多結晶Si。
	本研究Si製造法	0.9	金属Siを投入。消費電力32kWh/kg-多結晶Siを想定。
	モジュール製造	0.4	多結晶Si製造後のセル製造を含む工程を対象。多結晶Siを投入。
使用後処理		回収率	備考
	Siリサイクル	0	現状シナリオではSi回収を行わないと設定。NEDOで開発したリサイクルシステムではSi回収率0.71(=0.9×0.79、補足資料-図1参照)。また、消費電力24kWh/kg-多結晶Si。モジュール製造に再投入されるクローズドループリサイクルを採用。
	本研究Siリサイクル法	0.81	廃棄太陽電池中のセルからSiセル材料の回収率0.9(補足資料-図1参照)に本工程で想定されるSi回収率0.9を乗じた値。消費電力32kWh/kg-多結晶Siを想定。クローズドループリサイクルを採用。
	鉄リサイクル	0.9	太陽光発電システムの製造に再投入されず、他の製品製造に再投入されるオープンループリサイクルを採用。
	アルミリサイクル	0.7	同上。
	銅リサイクル	0.88	同上。
	樹脂リサイクル(端子ボックス)	0.65	同上。
	樹脂リサイクル(その他)	0	端子ボックス以外は樹脂回収を行わないと設定。
	ガラス他リサイクル	0	ガラス回収を行わないと設定。

補足資料 表2-5 MFAで用いた太陽電池モジュールの普及量と廃棄量の推定法

		住宅用	非住宅用
普及量	推定式	$MLI_t = mc_t \times cr_t \times LI_t$	$MNI_t = mc_t \times cr_t \times NI_t$
	パラメータ	MLI_t, MNI_t : t年の住宅用、非住宅用多結晶Si太陽電池普及量 LI_t, NI_t : t年の住宅用、非住宅用太陽電池普及量、1981-2010年は太陽光発電協会の統計値、2011-2030年値は同協会の予測値、2030-2050年値の住宅用は2020年から2030年の年間平均減少量を毎年差し引いて算定した。非住宅用は2030年で飽和すると仮定し、2030値で固定した。2011年以降の値は不確実性を含むため、上下限值として推定値の1.1倍と0.9倍を設定した。 mc_t, cr_t : t年の多結晶Si率、結晶Si率、1981-2010年までは太陽光発電協会の統計値太陽光発電協会の統計値より予測式を作成した。 $mc_t=27.189-0.013 \times t$, $cr_t=0.162+0.576 \times t$	
廃棄量	推定式	$LD_t = \sum_{y=t-1981}^{49} (LW_{(y+1)} - LW_y) \times (MLI_t)$ $LW_y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{y}{lm}\right)^{ln}\right]$	$ND_t = \sum_{y=t-1981}^{49} (NW_{(y+1)} - NW_y) \times (MNI_t)$ $NW_y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{y}{nm}\right)^{nm}\right]$
	パラメータ	LD_t : t年の住宅用多結晶Si太陽電池廃棄量 LW_y : y歳の住宅用太陽電池の寿命分布 lm : 住宅用太陽電池の使用年数(19.9±4.5) ln : 住宅用太陽電池の形状パラメータ(1.7) (国立環境研究所の製品使用年数データベースLiVESより住宅のデータで代用、使用年数 は不確実性を考慮して上下限值を設定)	
		ND_t : t年の非住宅用多結晶Si太陽電池廃棄量 NW_y : y歳の非住宅用太陽電池の寿命分布 nm : 非住宅用太陽電池の使用年数(21.9±3.1) ln : 非住宅用太陽電池の形状パラメータ(2.9) (国立環境研究所の製品使用年数データベースLiVESより工場のデータで代用、使用年数 は不確実性を考慮して上下限值を設定)	

環境負荷評価の結果について、本文中の図20に示した結果の詳細を補足資料 表2-6に示す。参考までに、NEDOで開発した既存リサイクルプロセスを導入したシナリオの結果（表中の「NEDO」）も追加した。

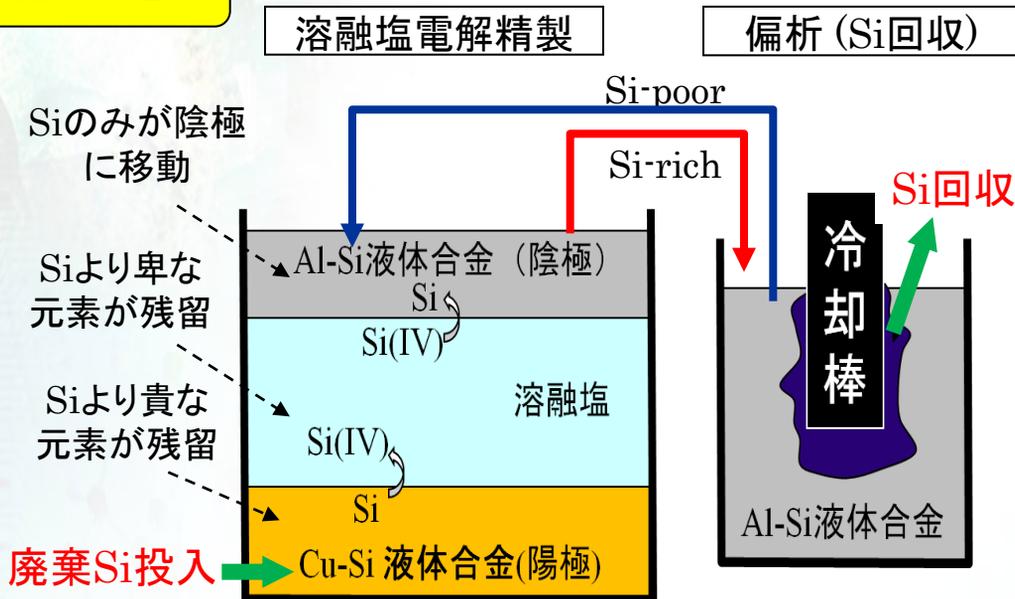
補足資料-表2-6 LCA計算結果の詳細（MJ/システム）

ライフステージ	現状	製造	リサイクル	混合	NEDO
多結晶 Si 製造					
金属 Si 製造	5695	5695	3413	3413	3692
多結晶 Si 粒塊製造	39620	8452	23744	5065	25684
多結晶 Si イゴット製造	2376	2376	2376	2376	2376
小計	47692	16523	29533	10854	31752
モジュール製造					
ウェハ製造	11210	11210	11210	11210	11210
セル製造	1982	1982	1982	1982	1982
モジュール製造	15922	15922	15922	15922	15922
小計	29114	29114	29114	29114	29114
周辺機器製造	7063	7063	7063	7063	7063
製品輸送	2274	2274	2274	2274	2274
交換	1090	1090	1090	1090	1090
使用後処理					
回収・輸送	68	68	68	68	68
カバーガラス分離	51	51	96	96	84
不純物除去	0	0	2429	2429	2129
最終処分	17	17	2	2	2
小計	136	136	2595	2595	2283
計	87368	56200	71668	52989	73576

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 (RFf-1101)

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門

検討したプロセス



- ・ 溶融塩中でSiを電解精製し、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示した。
- ・ 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**
 - ・ 省エネルギー的なりサイクル・製造方法の確立⇒環境政策の推進と経済の両立へ