

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの選択的破碎と物理選別技術

(3K162004)

平成 28 年度～平成 29 年度

Selective Fragmentation of Photovoltaic Panels by High Voltage Pulse
and Subsequent Physical Separation

東北大学多元物質科学研究所 飯塚 淳

平成 30 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	1
2. 研究開発目的	1
3. 研究方法	2
3.1. 実験試料について	2
3.2. 高電圧パルス破碎実験	3
3.3. 分級による選別	4
3.4. 重液選別による選別	4
4. 結果及び考察	4
4.1. 高電圧パルス破碎実験結果（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）	4
4.2. 分級による選別	6
4.3. 重液選別による選別	9
4.4. 多結晶タイプ太陽光発電パネルに対する結果	9
4.5. アモルファスタイプ太陽光発電パネルに対する結果	9
4.6. 最適処理フローの選定	9
5. 本研究により得られた主な成果	11
6. 研究成果の主な発表状況	12
7. 研究者略歴	12
II. 成果の詳細	13
II-1 高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの選択的破碎と物理選別技術 要旨	13
1. はじめに	14
2. 研究開発目的	14
3. 研究開発方法	15
3.1. 実験試料について	15
3.2. 高電圧パルス破碎実験	27
3.3. 分級による選別	30
3.4. 重液選別による選別	32
4. 結果及び考察	33
4.1. 高電圧パルス破碎実験結果（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）	33
4.2. 分級による選別	48
4.3. 重液選別による選別	56
4.4. 多結晶タイプ太陽光発電パネルに対する結果	60
4.5. アモルファスタイプ太陽光発電パネルに対する結果	70
4.6. 最適処理フローの選定	74

5. 本研究により得られた成果	76
6. 国際共同研究等の状況	76
7. 研究成果の発表状況	76
8. 引用文献	77
III. 英文 Abstract	78

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 28 年度～平成 29 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの選択的破碎と物理選別技術

課題番号 3K162004

研究代表者名 飯塚淳（東北大学多元物質科学研究所）

国庫補助金 22,795,861 円（うち平成 29 年度：11,382,861 円）

研究期間 平成 28 年 6 月 1 日～平成 30 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 太陽光発電パネル、高電圧パルス破碎、物理選別技術、多結晶タイプ、単結晶タイプ、アモルファスタイプ、重液選別、ガラス、電極、Ag

研究分担者 柴田悦郎（東北大学多元物質科学研究所）

1. はじめに（研究背景等）

太陽光発電パネルによる発電は 1990 年代から導入が開始され、その発電量は増加傾向にある。初期に導入された太陽光パネルが更新時期を迎えつつあることから、今後廃棄される太陽光発電パネルの量は大幅に増加すると見込まれている。

太陽光発電パネルは複合材料であり、発電のためのシリコン層、多層の樹脂から構成されるバックシート、表面のガラス層等から構成される。非鉄金属としては、電導のための銅や銀、集光率向上のためのアルミニウム、樹脂に含有されるチタン、接着のための鉛等が含有される。これらの多種の材料を高効率で分離しつくりサイクルに回せるような要素技術が求められている。しかし、当然のことながらこれらの多種材料の選択的分離は非常に困難であり、現在は主に化学的な処理を組み合わせた手法が検討されている。しかし、より太陽光発電パネルリサイクルの経済性を向上させるためには、コストが低廉な物理選別技術によってこれらの複合材料の分離、選択的回収を行えることが望ましい。

2. 研究開発目的

本研究では近年効率的な装置が開発され、複合材料の選択的破碎を可能とする要素技術である高電圧パルス破碎を太陽光発電パネルリサイクルに適用することを検討した。高電圧パルス破碎は、水中で破壊対象試料に高電圧を引加することで、複合材の界面に発生するプラズマ由来の衝撃波による引っ張り応力、及び水中で発生する衝撃波によって多種複合材料の選択的破碎を行う技術である。高電圧パルス破碎のリサイクル材料への適用は近年盛んに検討されており、電子基板やタンタルコンデンサ、液晶パネルディスプレイ等に適用され、非常に高い選択的破碎性能が得られている。

本研究では、この高電圧パルス破碎技術を太陽光パネルの粉碎に適用し、かつその他の物理選別技術（磁力選別や重液選別等）と組み合わせることで、パネル中の多種材料を選択的に分離回収する手法の確立を目的とした。

3. 研究方法

3.1. 実験試料について

本研究では、多結晶タイプ、次いで多い単結晶タイプ、さらには多結晶・単結晶タイプとは構造の異なるアモルファスタイプを研究の対象とした。

多結晶タイプのパネルでは、リサイクラーから提供を受けた単一ロットの廃太陽光発電パネルを使用した。パネルからフレームと端子ボックスを取り外した後、サンプルを切り取り、パネル断面の構造分析、高電圧パルス破碎実験および破碎実験用サンプル中の各材料の含有率分析に使用した。分析結果から作成したパネル断面の概略図を図1に示す。分析の結果、①側断面と②側断面の概略図に示すように、黒色の基板はSiであり、その下にはAl電極があることが明らかとなった。また、Si基板とAl電極の上下にある封止材の材料はEthylene Vinyl Acetate (EVA)であった。さらに、封止材上のガラスはSi、Na、Ca、Mg、Al、Oから構成されており、ソーダ石灰ガラスと推察された。バックシートを構成する樹脂には、PEとPETが使用されていた。①側断面に示すように、実体顕微鏡で観察された茶色の電極はCu電極（バスバー電極）であり、Cu電極の周囲はハンダ（Sn、Pb）付けされていた。また、バスバー電極でのAgの含有は後述の成分分析で明らかとなり、Si基板およびAl電極との接着部に使用されていると推察される。一方、②側断面に示すように、実体顕微鏡でSi基板に見られた半円状の電極はAg電極（フィンガー電極）であった。以上の結果から、パネルの表面から見られる青色の部分はSi基板、セル内に3本並んでいるラインはCu電極（バスバー電極）、バスバー電極と垂直に存在する細いラインはAg電極（フィンガー電極）であることがわかった。

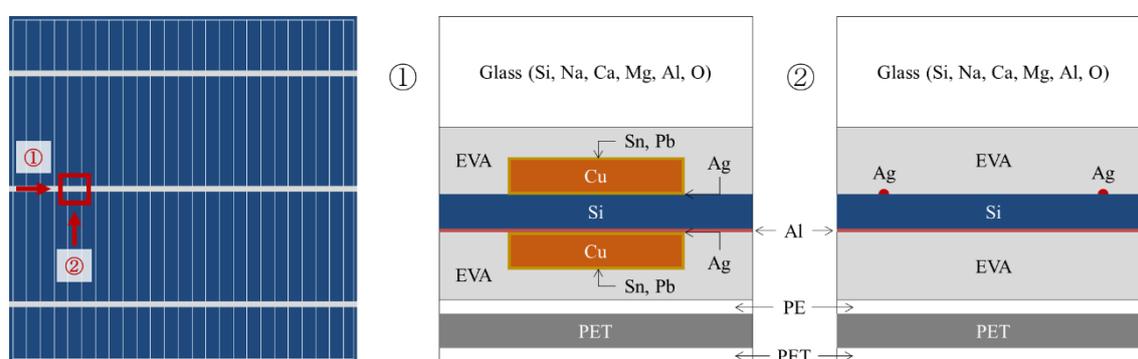


図1 本研究で対象とした多結晶タイプのパネル断面の概略図

表1に多結晶タイプにおける破碎実験用サンプルに占める各材料の含有率を示す。構成材料の中でガラスが最も多く、全体の78.4 wt%を占めていた。次いで割合の大きい材料はSi基板であり、4.0 wt%となっていた。Cu、Sn、Pbについては、上下のバスバー電極でほぼ同じ割合含まれていることがわかった。Agに着目すると、Agの6割以上がその他に含まれており、これはフィンガー電極に由来していると考えられる。また、Agは上下のバスバー電極で含有量が異なり、表面側のバスバー電極は底面側のバスバー電極に比べて3倍以上含有していることが明らかとなった。

また、単結晶タイプのパネルは多結晶タイプとほぼ同様の構造であった。アモルファスタイプについては、全ての箇所封止材の上と下にガラスが存在しており、表面のガラスの下部に透明電極由来の元素が検出された。アモルファスタイプの封止材の材料は、多結晶タイプ、単結晶タイプと同様にEVAであった。

表 1 多結晶タイプにおける破砕実験用サンプルに占める各材料の含有率 (wt%)

	Glass	Si substrate	Cu	Sn	Pb	Ag	Al electrode
Glass	77.7	-	-	-	-	-	-
Bus bar electrode (Upper surface side)	0.00009	0.001	0.55	0.057	0.042	0.010	0.000008
Bus bar electrode (Bottom side)	0.0002	0.004	0.55	0.056	0.040	0.003	0.00007
Other	0.62	4.0	0.0006	0.0009	0.0008	0.025	0.19
Total	78.4	4.0	1.1	0.11	0.083	0.038	0.19

3.2. 高電圧パルス破砕実験

上述した太陽光発電パネル試料を対象に、高電圧パルス破砕実験を行った。研究の初年度には多結晶タイプのパネルを対象に、各条件が破砕に及ぼす影響を集中的に検討した。その後、対象を単結晶タイプ及びアモルファスタイプに広げ、検討を進めた。以下に高電圧パルス破砕実験の方法等についてまとめた。

3.2.1. 高電圧パルス破砕装置および破砕機構

本研究では、SEFRAG 社製 SELFRAG Lab S2.0 を用いて高電圧パルス破砕実験を行った。高電圧パルス破砕とは、水中で破壊対象試料に高電圧を印加することで、複合材料の選択的破砕を可能とする技術である。図 2 に高電圧パルス破砕装置の概略図を示す。本装置は、パルス発生器、高電圧供給装置、上部電極、下部電極を含む容器等から成っている。パルス発生器は高電圧供給装置から連続的に充電され、既定の電圧に達した時にパルス発生器のエネルギーは上部電極から固体試料を通り、容器の底にある下部電極に放電される¹⁾。

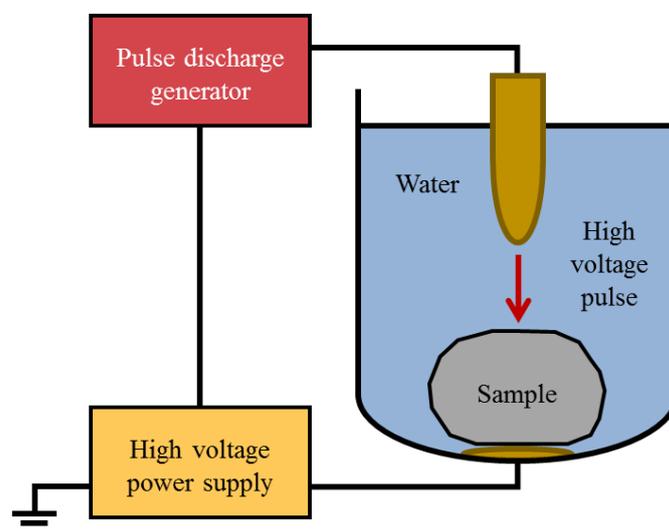


図 2 高電圧パルス破砕装置の概略図

高電圧パルス破砕には、Electrical Disintegration (ED) と ElectroHydraulic Disintegration (EHD) の 2 種類の破壊機構があると言われている²⁾。ED は、水中の固体試料に高電圧パルスを印加させることで界面に沿った破壊を起こし、選択的な破壊を行う方法である。一方、EHD は水の絶縁破壊によって発生する衝撃波によって粉砕を行う方法である³⁾。このように、高電圧パルス破砕は従来の粉砕手法とは異なる機構を持つ

ており、高い選択的破碎性能を有している。さらに、圧縮力を主体とする他の粉碎方法に比べて、EDは基本的に引張力による破壊であるため、理論的には消費エネルギーも少なくなると考えられている⁴⁾。

3.2.2. 高電圧パルス破碎実験方法（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）

高電圧パルス破碎実験に使用するサンプルのサイズは50×50 mmに設定した。破碎実験の結果については後述するが、多結晶タイプおよび単結晶タイプの太陽光発電パネルにおいては、第一段階の高電圧パルス破碎において、パネルが2層（ガラス層とバックシート層）に大きく分離することが確認された。そこで、パネルを大きく2層に分離させる「第一段破碎」と2層のそれぞれに対する「第二段破碎」を行った。

第一段破碎については、放電電圧の影響および破碎メカニズムの検討を行った。また、得られたガラス層を対象とした第二段破碎については、放電電圧の影響および放電周波数の影響の検討を行った。バックシート層を対象とした第二段破碎では、3層に積層しているバックシート層の相互剥離について観察を行った。

単結晶タイプおよびアモルファスタイプの太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎実験については、多結晶タイプで最適化した破碎条件を参考としながら、破碎の結果を確認しつつ行った。

3.3. 分級による選別

本研究では、簡易な物理選別技術として、篩による分級を選定し、分級後の各粒群の性状の把握を行った。対象試料は多結晶タイプの太陽光発電パネルである。特にガラス層の第二段破碎によって得られた破碎物を、篩を用いて分級し、各粒群の成分分析を行うことで、それぞれの粒群に含有される元素を定量し、それぞれの部材の分配を推定した。

3.4. 重液選別による選別

後述の結果より、ガラスとSi粉末の分離およびAgの濃縮がそれぞれの材料の回収率を向上させるための課題として挙げられた。この2点の課題を解決する物理選別として、材料の密度差を利用して選別を行う重液選別が有効だと考え、実験を行った。対象試料は多結晶タイプの太陽光発電パネルである。

ガラスとSi粉末の分離のための試験では、ソーダ石灰ガラスの密度が2.5 g/cm³、Siの密度が2.3 g/cm³である⁵⁾ことから、ポリタングステン酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、比重2.4の溶液を作製し、重液選別の試験を行った。また、Agの濃縮のための試験では、Agの密度が10.5 g/cm³、ソーダ石灰ガラスの密度が2.5 g/cm³、Siの密度が2.3 g/cm³である⁵⁾ことから、比重3.0の溶液を作製し、重液選別の試験を行った。

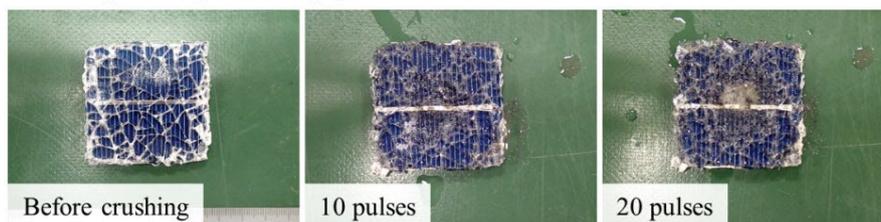
4. 結果及び考察

4.1. 高電圧パルス破碎実験結果（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）

4.1.1. 第一段破碎（放電電圧の影響）

図3に多結晶タイプにおける第一段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）を示す。放電電圧110 kV、電極間距離20 mm、パルス回数20回と放電電圧180 kV、電極間距離20 mm、パルス回数10回の2条件でパネルが二層（左：ガラス層、右：バックシート層）に分離されたことがわかる。特に、放電電圧110 kVの場合には、より形を保ちながら二層に分離していることが見て取れる。この結果を受け、パネルを二層に分離するためには放電電圧110 kV、電極間距離20 mm、パルス回数20回が最適であり、二層に分離後、それぞれの層に対して第二段破碎を行うことでより効果的な結果が得られると考えた。

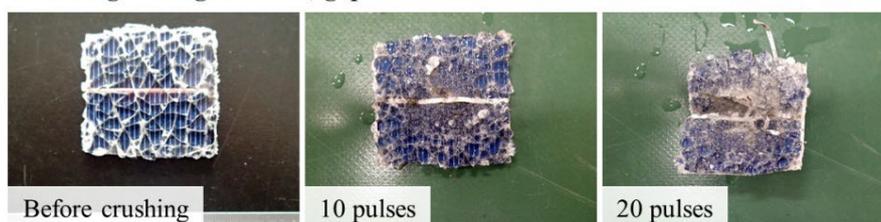
Discharge voltage: 90 kV, gap between electrode: 10 mm



Discharge voltage: 110 kV, gap between electrode: 20 mm



Discharge voltage: 130 kV, gap between electrode: 20 mm



Discharge voltage: 180 kV, gap between electrode: 20 mm



図3 多結晶タイプの第一段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）

4.1.2. 第一段破碎のメカニズムの検討

破碎面の観察から、太陽光パネルはAl電極および直上のSi基板で上下に分離していると考えられた。破碎面に観察されるAl粒子の中には粒径が増大しているものがあったことから、第一段破碎ではAl電極およびSi基板においてマイクロ爆発の発生もしくは衝撃波の伝播が起こり、パネルが分離したと推察した。

4.1.3. ガラス層の第二段破碎（放電電圧の影響）

図4に多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）を示す。いずれの条件においてもガラス層からガラスの剥離が起こっているが、放電電圧が高い場合には剥離に優先して封止材の破壊が進んでいることが見て取れる。材料の単体分離を考えると、それぞれの材料の破壊が進行する前に相互分離が生じた方が望ましいと考えられる。したがって、放電電圧が最も低い90 kV、バスバー電極が封止材から分離したパルス回数250回が最適だと決定した。放電エネルギーからバスバー電極が分離するまで破碎した際の処理コストを試算した結果、放電電圧90 kVでは0.11円/W、放電電圧130 kVでは0.17円/W、放電電圧180 kVでは0.08円/Wであった。

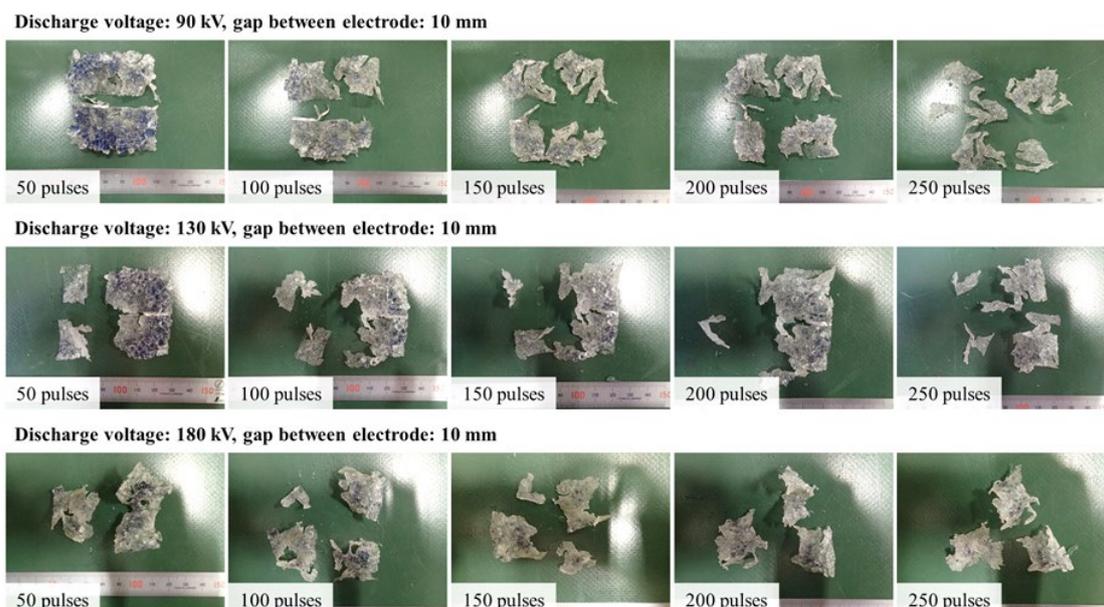


図4 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電周波数の影響）

4.1.4. ガラス層の第二段破碎（放電周波数の影響）

放電周波数 1 Hz では、封止材の破壊が少ないパルス回数で進行し、バスバー電極はパルス回数 100 回で封止材から分離したことが確認できた。一方、放電周波数 5 Hz では、パルス回数 250 回でバスバー電極は封止材から分離していることから、放電周波数 1 Hz の方が少ないパルス回数で分離することができた。しかしながら、処理時間に着目すると放電周波数 1 Hz では 5 Hz に比べて封止材からのバスバー電極の分離に 2 倍の時間を要している。また、放電周波数 5 Hz の方が、封止材の形を保ちながらガラスを剥離できていることがわかる。したがって、放電周波数 5 Hz が最適だと考えられた。

4.1.5. バックシート層の第二段破碎

いずれの条件においてもバックシートからバスバー電極が分離することが確認できた。バスバー電極は、放電電圧 90 kV ではパルス回数 200 回、放電電圧 130 kV ではパルス回数 100 回、放電電圧 180 kV ではパルス回数 50 回でバックシートから分離した。一方で、多層の樹脂から構成されるバックシートの相互分離に着目すると、放電電圧が小さい方が樹脂間の剥離が起こりながら破壊が進行する傾向が強いことが見て取れた。放電電圧が高い場合には、樹脂間の剥離が進行する前にバックシートの破壊が進み、細分化が進んだ。

4.2. 分級による選別

4.2.1. 篩による分級

図 5 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物を示す。各粒群の構成物を目視で確認した結果、45 μm 以下では灰色の粉末であり、45–500 μm ではガラスと青色の Si 粉末が混在していることが確認できた。500–1000 μm ではガラスが主となっていた。1.0–4.0 mm になるとガラスの他に封止材も混在しており、4.0 mm 以上ではガラスと Si 粉末が付着した封止材が主となった。また、バスバー電極は 1.0–8.0 mm に存在していた。

SEM-EDX による観察結果から、45 μm 以下の灰色の粉末にはガラスと Si 粉末が混在していることが明らかとなり、この他にも Al や Cu の粒子が存在していることも確認できた。また、Ag や Al は Si と共存していることが明らかとなった。

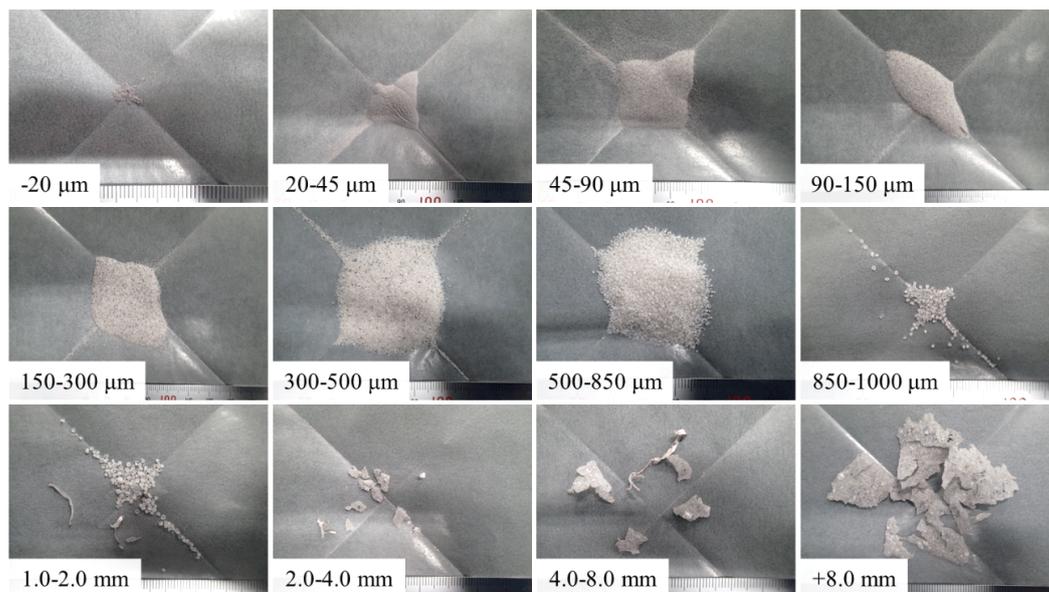


図5 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物

4.2.2. 各粒群の成分の分析

図6に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度を示す。また、図7に粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度を示す。1.0-8.0 mm ではバスバー電極が存在するため、Cu、Sn、Pb 濃度が高くなっている。また、Ag は微細な粒群とバスバー電極が存在する粒群で濃度が高くなっていることがわかる。特に、-20 μm と 2.0-8.0 mm で Ag 濃度は 3,000 mg/kg を超えていた。

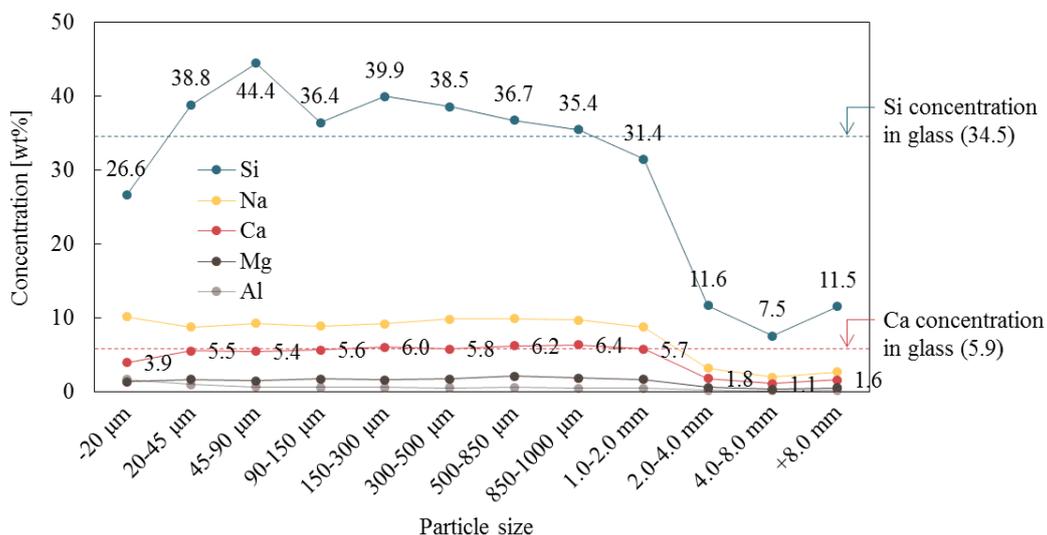


図6 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度

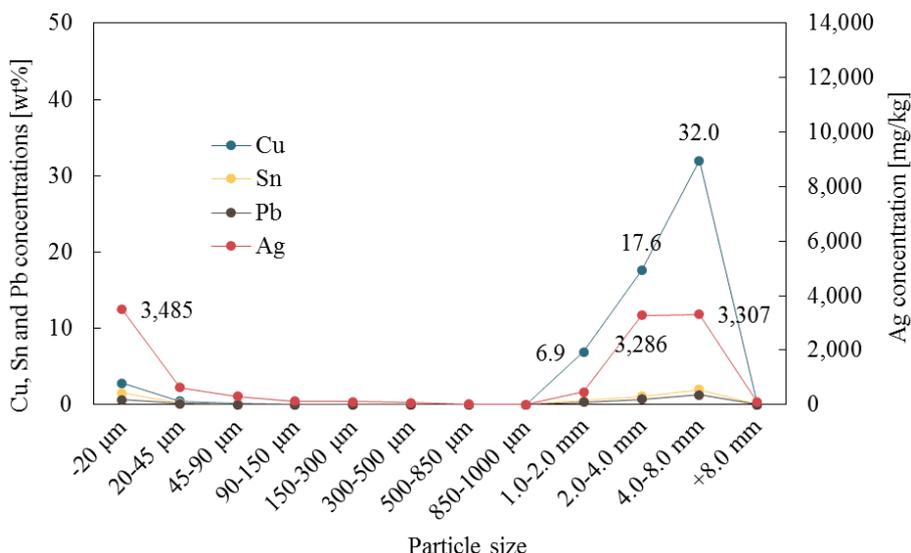


図 7 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度

4.2.3. 破碎前後でのマテリアルバランスおよびガラス層における分配率の分析

図 8 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で破碎した際の各材料のマテリアルバランスを示す。ガラスについては、分配が上から三番目までの 150-300 μm、300-500 μm、850-1000 μm の合計で全体の 7 割以上を占めていることがわかった。また、ガラス単体になっていると見られる 4.0 mm 以下の粒群は全体の 97 wt%以上を占めており、高い分離率を達成することができた。Cu、Sn、Pb は、バスバー電極に由来している。したがって、バスバー電極が存在する 1.0-2.0 mm、2.0-4.0 mm、4.0-8.0 mm の 3 粒群の合計で 9 割以上が分配していることが明らかとなった。Ag については、微細およびバスバー電極が存在する粒群に濃縮されているものの、分配重量で見ると特定の粒群への偏りはなかった。そのため、Ag の回収率を向上させるためにも分級以外の物理選別を組み合わせる必要があると言える。

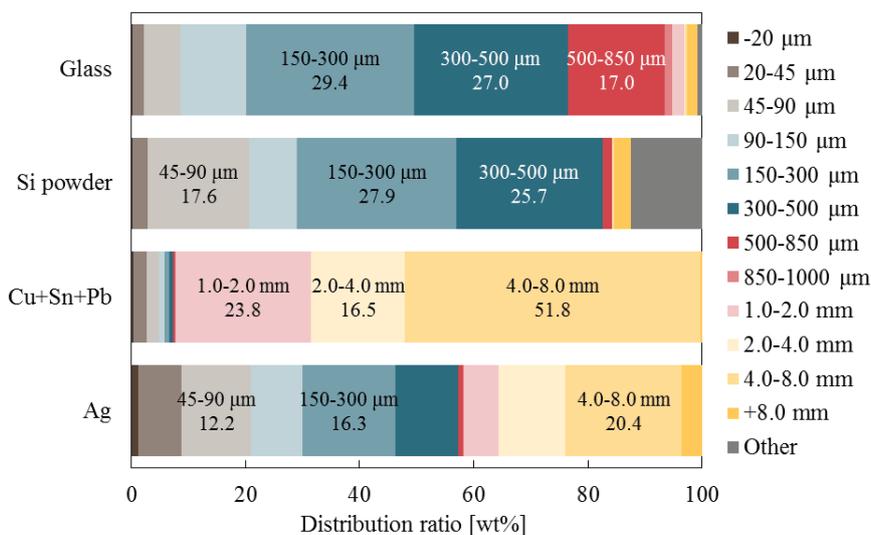


図 8 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で破碎した際の破碎前後のマテリアルバランスおよびガラス層での分配率（ガラス、Si 粉末：マテリアルバランス、Cu+Sn+Pb、Ag：分配率）

4.3. 重液選別による選別

(ガラスと Si 粉末の分離)

分級後のガラス層の破砕物の組成を確認したところ、ガラスは少量の Si を不純物とし、主に 45-850 μm の粒径に分布していた。そこで、比重 2.4 の重液選別を試みたところ、重産物ではほぼガラスとなり、不純物濃度は 0.1 wt%程度まで低減した。Ag 濃度に着目すると、選別前は 38.5 mg/kg であったのに対し、選別後には軽産物で 154.2 mg/kg と濃縮されていることがわかった。

(Ag の濃縮)

また、20 μm 以下の粒群に対して比重 3.0 の重液選別を試みたところ、重産物での Ag 濃度は 9.7 wt%と 30 倍以上濃縮することができた。

4.4. 多結晶タイプ太陽光発電パネルに対する結果

多結晶タイプのパネルにおいて最適化した破砕条件を用いて単結晶タイプの太陽光発電パネルの破砕と破砕物の分析を行った。その結果、多結晶タイプのパネルと構造が類似する単結晶タイプのパネルにおいては、ほぼ同様の結果が得られた。多結晶タイプと同様に、第一段破砕において、ガラス層とバックシート層の 2 層に分離が生じ、分離箇所も同様であった。また、破砕時に使用した水の分析を行ったところ、多結晶タイプと同様に排水基準を超えるような濃度は測定されなかった。ガラス層に対する第二段破砕の結果も同様であり、ガラス、Ag、各種金属類の分布の傾向も同様であった。以上から、単結晶タイプの太陽光発電パネルについては、構造が多結晶タイプの太陽光パネルと類似しているため、同様の処理フローにて同様の結果が得られることが確認できた。

4.5. アモルファスタイプ太陽光発電パネルに対する結果

さらに、多結晶タイプのパネルにおいて最適化した破砕条件を用いて多結晶タイプ・単結晶タイプとは構造が異なるアモルファスタイプのパネルの破砕と破砕物の分析を行った。アモルファスタイプにおいても高電圧パルス破砕によって、ガラスが封止材から効率的に剥離することが確認できた。また、放電エネルギーからのコスト試算や破砕に用いた水の分析も同様に行い、同様の結果を得た。

4.6. 最適処理フローの選定

図 8 に実験結果から考案した高電圧パルス破砕を利用した太陽光発電パネル（多結晶タイプ）の最適処理フローを示す。このフローによって構造の類似する単結晶タイプのパネルの処理も可能であると期待される。

まず、パネルから Al や Fe 製のフレームを取り外した後、装置に投入できるように適切な大きさに裁断する。次に、高電圧パルスによる第一段破砕を行うことにより、ガラス層とバックシート層の二層に分離し、それぞれの層に対して高電圧パルスによる第二段破砕を行う。ガラス層については高電圧パルス破砕後、篩による分級を行う。多結晶タイプおよび単結晶タイプの結果から、分級により微細粒群から①ガラス・Si・Ag が混在する粒群、②ガラスが主である粒群、③バスター電極・ガラス・封止材が混在する粒群の 3 種類に大別できると推察される。篩による選別では②ガラスが主である粒群が存在するため、ガラスを不純物が少ない状態で一定量回収することができる。ガラスの回収率向上と他の材料の回収を達成するために、①ガラス・Si・Ag が混在する粒群と③バスター電極・ガラス・封止材が混在する粒群については、さらに重液選別や簡単な比重選別を組み合わせることが有効だと考えられる。①ガラス・Si・Ag については、重産物でガラス、軽産物で Si・Ag を回収することができると予想される。なお、軽産物には Ag が濃縮するため、Ag 原料として取引されると推察される。③バスター電極・ガラス・封止材が混在する粒群についても各材料の密度

が異なることから、それぞれを回収することが可能だと考えられる。バックシート層については、高電圧パルス破碎によりバスバー電極がバックシートから分離することが明らかとなっている。バックシート層破碎後は、重液選別によってバスバー電極とバックシートのそれぞれを回収することが可能だと考えられる。以上によって主要ターゲット材であるガラス、Ag、電極金属について 80%以上の回収率が可能となると期待される。

また、このフローにおける高電圧パルス破碎の際に要する処理コストを多結晶タイプでの実験結果から試算した。なお、使用した条件は、第一段破碎は放電電圧 110 kV、パルス回数 20 回、ガラス層の第二段破碎は放電電圧 90 kV、パルス回数 250 回、バックシート層の第二段破碎は 90 kV、パルス回数 200 回である。試算の結果、高電圧パルス破碎の処理コストは 0.2 円/W となり、NEDO で設定されている 5 円/W⁶⁾ を大きく下回ることから、実用化の可能性を示した。

さらに、破碎後の水に含まれる各元素の濃度は、前述の通り、分析したいずれの条件においても排水基準を超えていないことから、排水処理においても問題はないと考えられる。

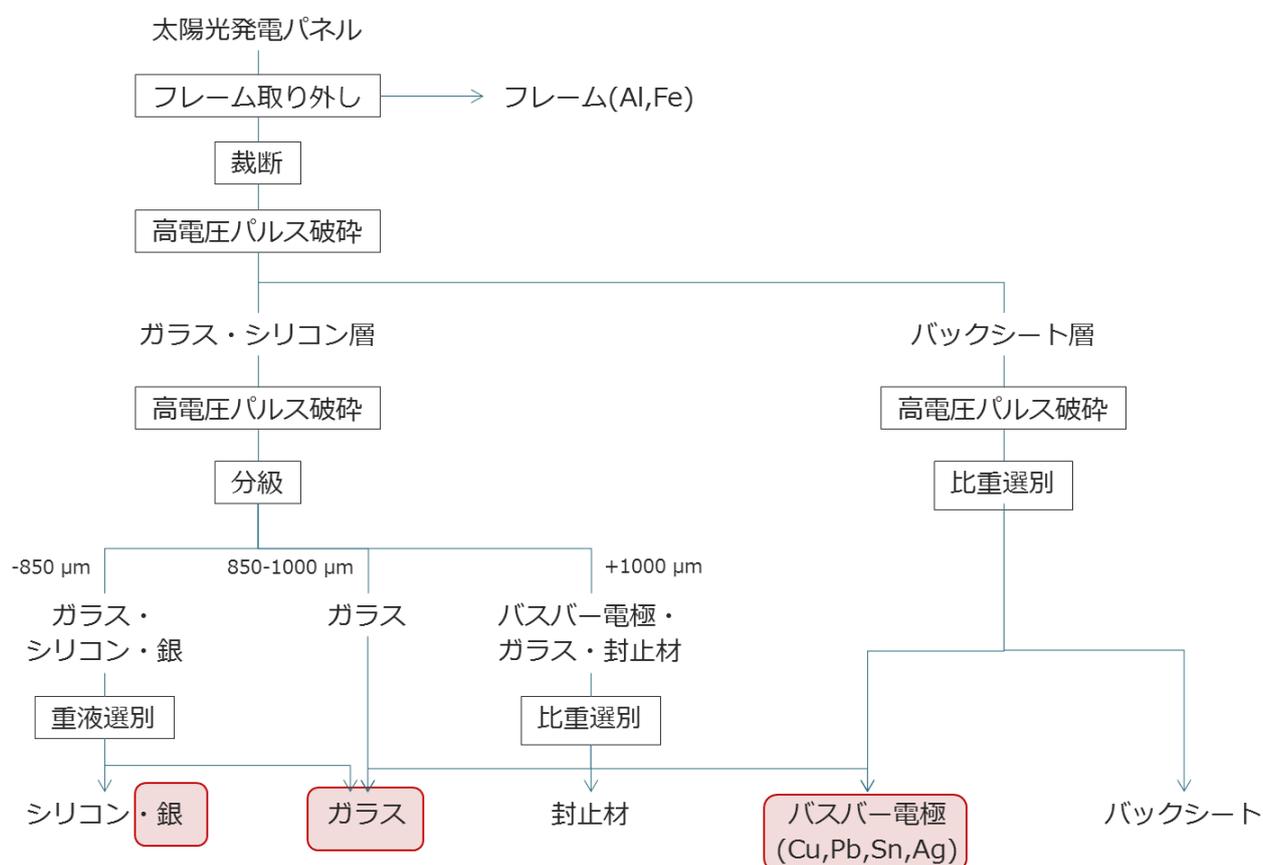


図 9 高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの最適処理フロー

【引用文献】

- 1) E. Wang, F. Shi, E. Manlapig: Minerals Engineering 24 (2011) 455-462.
- 2) 藤田豊久, 柴山敦: 資源処理技術 49 (2002) 187-196.
- 3) 東北大学多元物質科学研究所 希少元素高効率抽出技術: 拠点東北発素材先導技術プロジェクト希少元素高効率抽出技術領域の紹介および成果概要 (2014).

- 4) 大和田秀二：資源・素材学会秋季大会講演集（2013）443-446.
- 5) 日本化学会：化学便覧基礎編 改訂5版，丸善株式会社（2004）.
- 6) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会：「太陽光発電リサイクル技術開発プロジェクト」中間評価報告書（2017）.

5. 本研究により得られた主な成果

（1）科学的意義

重要なリサイクル対象であり、複雑な積層材である太陽光パネルに対する高電圧パルス破碎効果を定量的に確認した。また、高電圧パルス破碎のメカニズムに関する検討を行った。本研究では、流通量が大きく構造が類似する多結晶タイプと単結晶タイプの太陽光発電パネル、流通量が少なく構造が異なるアモルファスタイプの太陽光発電パネルに対してそれぞれ破碎試験を行い、結果の比較を行った。

高電圧パルス破碎は、封止材からのガラスやバスバー電極の剥離に特に効果的であることが分かった。

また、高電圧パルス破碎によって得られる破碎物に対して分級と重液選別を行い、それぞれの粒群の性状を把握し、定量的に評価した。

また、ターゲット材料であるガラス、銀、電極金属類（Cu, Pb, Sn）の分離回収に最適と考えられる処理フローの提案を行った。高電圧パルス破碎に掛かるコストの定量的把握を行い、目標値との比較を行った。

（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ない。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

- ・ 流通量の多い多結晶太陽光パネルに対して、高電圧パルス破碎技術とその他の物理選別技術（重液選別等）と組み合わせることで、パネル中の主要な材料（ガラス、Ag、電極（Cu, Pb, Sn））を効率的に分離回収する手法を実証した。
- ・ 太陽光パネルからの各材料の分離回収に最適と考えられる全体処理フローの提案を行った。
- ・ 高電圧パルス破碎処理に掛かるコストを定量的に把握し、目標値よりも十分に小さいコストであることを確認した。
- ・ 多結晶タイプ・単結晶タイプ・アモルファスタイプの発電パネルに関して破碎実験を行い、パネルタイプによる破碎効果の相違について確認した。
- ・ 高電圧パルス破碎は、封止材からのガラスやバスバー電極の剥離に特に効果的である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) Yuta Akimoto, Atsushi Iizuka, and Etsuro Shibata, High-voltage pulse crushing and physical separation of polycrystalline silicon photovoltaic panels, Minerals Engineering, in press.

<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)

- 秋元 裕太, 飯塚 淳, 柴田 悦郎, 高電圧パルスによる多結晶シリコン系太陽光発電パネルの破碎に関する研究 (Basic Study on High-voltage Pulse Crushing of Polycrystalline Silicon Photovoltaic Panel), 資源・素材学会 平成 29(2017)年度春季大会, 千葉工業大学 津田沼キャンパス, 2017/3/27-29, 3/27.

7. 研究者略歴

研究代表者: 飯塚 淳

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 博士課程修了、博士 (環境学)、現在、東北大学多元物質科学研究所 准教授

研究分担者

- 1) 柴田 悦郎

九州大学 大学院工学研究科 博士後期課程修了、博士 (工学)、現在、東北大学多元物質科学研究所 教授

II. 成果の詳細

II-1 高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの選択的破碎と物理選別技術

本研究は、課題内容としては、「高電圧パルス破碎による太陽光発電パネルの選択的破碎」と「選択的破碎後の物理選別技術の検討」に分かれているが、両者は相互に関連しているため、以下ではまとめて成果を報告した。

[要旨]

本研究では、太陽光発電パネル中の多種材料を選択的に分離・回収する手法の確立を目的として高電圧パルス破碎および破碎物の物理選別を行った。

まず、多結晶タイプのパネルを対象として高電圧パルス破碎実験を行った結果、第一段破碎ではガラス層、バックシート層の二層に分離した。破碎面に対して観察および分析を行い、破碎のメカニズムを考察した。得られたガラス層およびバックシート層のそれぞれに対して第二段破碎を行ったところ、ガラス層では、バスバー電極とガラスが封止材から効率的に分離していくことが確認された。バックシート層においてもバスバー電極は高電圧パルス破碎によってバックシートから分離することができた。分級後のガラス層の破碎物の組成を確認したところ、ガラスは少量の Si を不純物とし、主に 45-850 μm の粒径に分布していた。Si は比重 2.4 の重液選別によって除去可能であり、ガラスの含有率を増加させることができた。Cu, Sn, Pb 等の金属類は 1.0-8.0 mm の大きな粒群に分配していた。フィンガー電極等に使用されている Ag は 20 μm 以下、2.0-8.0 mm の粒群に濃縮しており、その含有率は 3000 mg/kg 以上であった。しかしながらこれらの粒群に含有される Ag はパネル中の Ag 総量の 33.2% にすぎなかった。そこで、本研究では Ag の回収率を増加させるための手法として比重 3.0 の重液選別を検討し、Ag の濃縮が可能であることを確認した。

<非公開>

多結晶タイプのパネルにおいて最適化した破碎条件を用いて単結晶タイプおよびアモルファスタイプのパネルの破碎と破碎物の分析も行った。その結果、多結晶タイプのパネルと構造が類似する単結晶タイプのパネルにおいては、ほぼ同様の結果が得られた。また、構造が異なるアモルファスタイプの場合には、ガラスが封止材から効率的に剥離することが確認できた。

以上の高電圧パルス破碎の結果から処理の最適フローを提案した。また、高電圧パルス破碎に関するコストを試算したところ、約 0.2 円/W となった。以上の結果から、高電圧パルス破碎と分級および重液選別の組み合わせは太陽光発電パネルのリサイクルへの適用に有効であると期待された。

1. はじめに

太陽光発電パネルによる発電は1990年代から導入が開始され、その発電量は増加傾向にある。初期に導入された太陽光パネルが更新時期を迎えつつあることから、今後廃棄される太陽光発電パネルの量は大幅に増加すると見込まれている。

太陽光発電パネルは複合材料であり、発電のためのシリコン層、多層の樹脂から構成されるバックシート、表面のガラス層等から構成される。非鉄金属としては、電導のための銅や銀、集光率向上のためのアルミニウム、樹脂に含有されるチタン、接着のための鉛等が含有される。これらの多種の材料を高効率で分離しつくりサイクルに回せるような要素技術が求められている。しかし、当然のことながらこれらの多種材料の選択的分離は非常に困難であり、現在は主に化学的な処理を組み合わせた手法が検討されている。しかし、より太陽光発電パネルリサイクルの経済性を向上させるためには、コストが低廉な物理選別技術によってこれらの複合材料の分離、選択的回収を行えることが望ましい。

2. 研究開発目的

本研究では近年効率的な装置が開発され、複合材料の選択的破碎を可能とする要素技術である高電圧パルス破碎を太陽光発電パネルリサイクルに適用することを検討した。高電圧パルス破碎は、水中で破壊対象試料に高電圧を引加することで、複合材の界面に発生するプラズマ由来の衝撃波による引っ張り応力、及び水中で発生する衝撃波によって多種複合材料の選択的破碎を行う技術である。高電圧パルス破碎のリサイクル材料への適用は近年盛んに検討されており、電子基板やタンタルコンデンサ、液晶パネルディスプレイ等に適用され、非常に高い選択的破碎性能が得られている。

本研究では、この高電圧パルス破碎技術を太陽光パネルの粉碎に適用し、かつその他の物理選別技術（磁力選別や重液選別等）と組み合わせることで、パネル中の多種材料を選択的に分離回収する手法の確立を目的とした。なお、本研究では、太陽光発電パネルの中で最も出荷量の多い多結晶タイプ、次いで多い単結晶タイプ、さらには多結晶・単結晶タイプとは構造の異なるアモルファスタイプを対象として実験を行った。本研究ではガラス、Ag、さらには電極金属（Cuなど）を主なターゲット材料とした。

3. 研究開発方法

3.1. 実験試料について

本研究では、多結晶タイプ、次いで多い単結晶タイプ、さらには多結晶・単結晶タイプとは構造の異なるアモルファスタイプを研究の対象とした。本項では試料の詳細についてまとめた。

3.1.1. 多結晶タイプの太陽光発電パネル

(太陽光発電パネル試料)

多結晶タイプでは、リサイクラーから提供を受けた単一ロットの廃太陽光発電パネル(サイズ 1650×988×45 mm、重量 18.54 kg)を使用した。図1に本研究で対象とした多結晶タイプのパネルの全体図を示す。図1のパネルからフレームと端子ボックスを取り外した後(図2、サイズ 1643×983×4.2 mm、重量 15.14 kg)、サンプルを切り取り、パネル断面の構造分析、高電圧パルス破碎実験および破碎実験用サンプル中の各材料の含有率分析に使用した。



図1 本研究で対象とした多結晶タイプのパネルの全体図

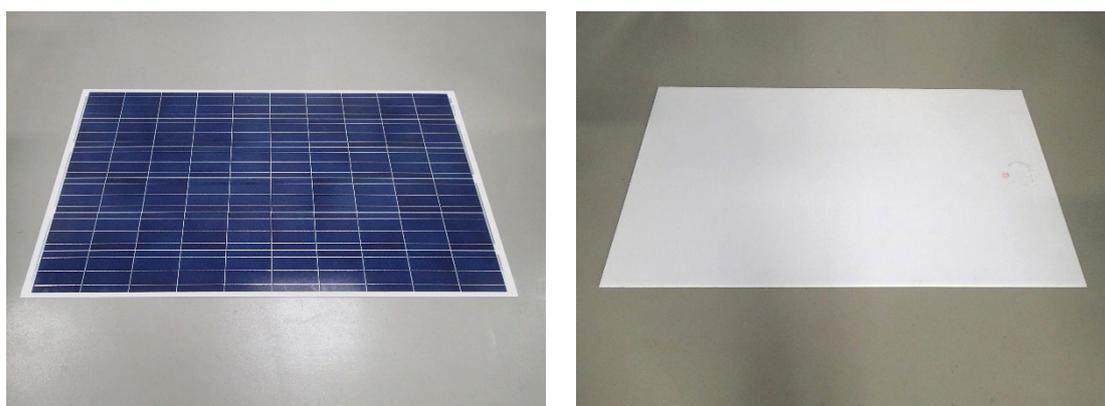


図2 フレームと端子ボックスを取り外した後の多結晶タイプのパネル

(パネル断面の構造)

パネル断面の構造分析用に切り出したサンプルは樹脂埋めを行い、表面を研磨した後、実体顕微鏡(KEYENCE製 VH-5500)を用いて構造の観察、Scanning Electron Microscope(SEM、KEYENCE社製 VE-9800)

ならびに Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX、EDAX 社製 GENESIS) を用いて元素分析、ラマン分光装置 (RENISHAW 社製 inVia Reflex) を用いて樹脂の同定を行った。なお、SEM-EDX による分析の前にはカーボンコーティングを行った。

実体顕微鏡で観察した多結晶タイプパネルの断面図を図 3 に示す。図 3(a)からは、黒色の基板の上下に茶色の電極が存在することが見て取れる。さらに基板と電極の上下は封止材で挟まれており、封止材の上にはガラス、下には 3 層の樹脂から成るバックシートが確認できる。図 3(b)では、黒色の基板、封止材、ガラス、バックシートという構造は図 3(a)と一致していたが、茶色の電極は確認できなかった。図 3(c)は図 3(b)の赤色で囲んだ領域を拡大した図である。図 3(c)からは、黒色の基板の上に数十 μm の半円状の電極が観察された。

実体顕微鏡でパネルの断面を観察した後、SEM-EDX およびラマン分光装置で分析を行い、分析結果から作成したパネル断面の概略図を図 4 に示す。分析の結果、①側断面と②側断面の概略図に示すように、黒色の基板は Si であり、その下には Al 電極があることが明らかとなった。また、Si 基板と Al 電極の上下にある封止材の材料は Ethylene Vinyl Acetate (EVA) であった。さらに、封止材上のガラスは Si、Na、Ca、Mg、Al、O から構成されており、ソーダ石灰ガラスと推察された。バックシートを構成する樹脂には、PE と PET が使用されていた。①側断面に示すように、実体顕微鏡で観察された茶色の電極は Cu 電極 (バスバー電極) であり、Cu 電極の周囲はハンダ (Sn、Pb) 付けされていた。また、バスバー電極での Ag の含有は後述の成分分析で明らかとなり、Si 基板および Al 電極との接着部に使用されていると推察される。一方、②側断面に示すように、実体顕微鏡で Si 基板に見られた半円状の電極は Ag 電極 (フィンガー電極) であった。以上の結果から、パネルの表面から見られる青色の部分は Si 基板、セル内に 3 本並んでいるラインは Cu 電極 (バスバー電極)、バスバー電極と垂直に存在する細いラインは Ag 電極 (フィンガー電極) であることがわかった。

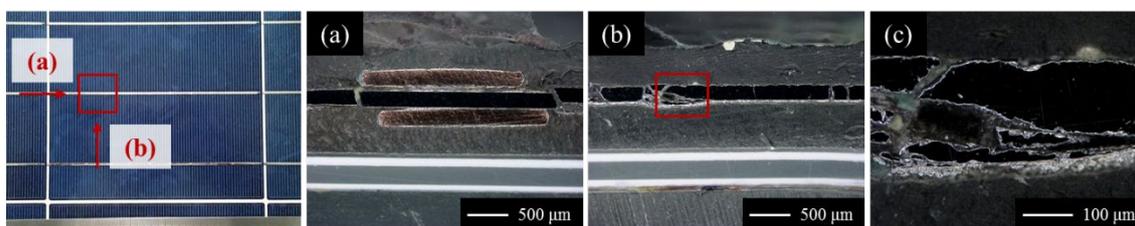


図 3 本研究で対象とした多結晶タイプのパネル断面の観察結果

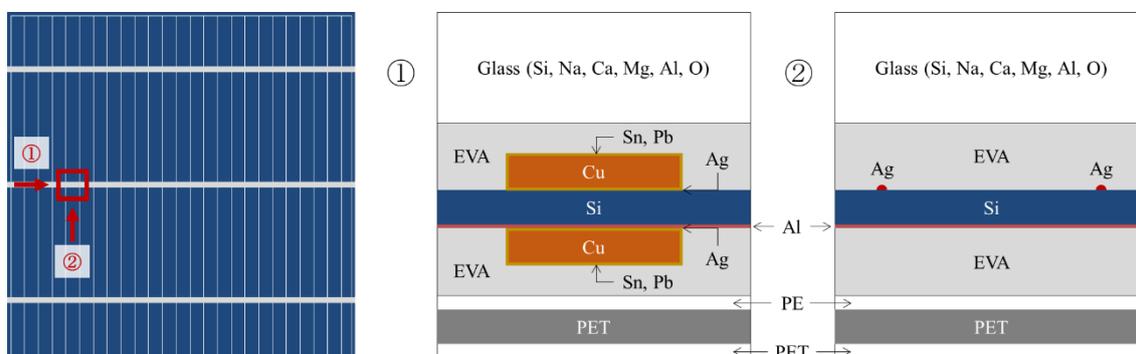


図 4 本研究で対象とした多結晶タイプのパネル断面の概略図

(破碎実験用サンプル中の各材料の含有率)

本研究では、高電圧パルス破碎実験に使用するサンプルのサイズは 50×50 mm に設定した。図 5 に多結晶タイプにおける高電圧パルス破碎実験用サンプルの作製方法を示す。多結晶タイプでは、図 5 のように 1 セルから 9 点のサンプルを作製した。本項では、廃太陽光発電パネルを切り出した後、研磨を行うことで 50×50 mm のサンプルを作製した。作製したサンプルは、アセトンに浸した後、ガラスを取り出した。その後、さらに上下 2 本のバスバー電極を取り出した。バスバー電極を取り出した後のパネルは、はさみを用いて同じ大きさになるように 4 点に切り、硝酸とフッ酸の混合溶液で加熱溶解した。また、各材料を分離した際に生じた粉末と 2 本のバスバー電極についても、硝酸とフッ酸の混合溶液で加熱溶解を行った。溶解の途中では、ホウ酸を約 1 g 添加した。試料溶解後、残渣がない溶液はそのまま、残渣がある溶液は濾過後、メスアップを行った。その後、Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES, SPECTRO 社製 ARCOS) を用いて成分分析を行った。成分分析後、得られた結果からガラス、Si 基板、Al 電極の含有率を算出した。各材料の含有率の算出は以下の手順で行った。なお、取り出したガラスには他の材料は混入していないものと見なした。

- ① サンプル中の Ca 濃度はガラス中の Ca 濃度の何割に相当するかを算出した。なお、ガラスは別途パネルを切り出し、アセトンに浸した後、取り出した。その後、乳鉢で粉碎し、約 100 mg を硝酸とフッ酸で加熱溶解した。試料溶解後、メスアップを行い、ICP-AES を用いてガラス中の各元素の濃度を分析した。ガラス中の各元素の濃度分析は 2 回行い、その平均値を使用して計算を行った。
- ② ①で算出した値にガラス中の Si 濃度を掛け合わせた。
- ③ サンプル中の Si 濃度から②で算出した値を引いた。この値を Si 基板の含有率とした。
- ④ ①で算出した値にガラス中の Al 濃度を掛け合わせた。
- ⑤ サンプル中の Al 濃度から④で算出した値を引いた。この値を Al 電極の含有率とした。
- ⑥ ②、④で算出した値とサンプル中の Na、Ca、Mg 濃度を使用してガラスの含有率を算出した。

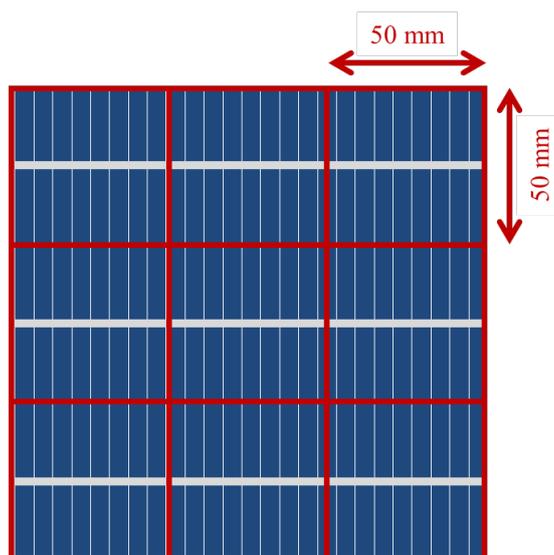


図 5 多結晶タイプにおける高電圧パルス破碎実験用サンプルの作製方法

表 1 に多結晶タイプにおける破砕実験用サンプルに占める各材料の含有率を示す。構成材料の中でガラスが最も多く、全体の 78.4 wt%を占めていた。次いで割合の大きい材料は Si 基板であり、4.0 wt%となっていた。Cu、Sn、Pb については、上下のバスバー電極でほぼ同じ割合含まれていることがわかった。Ag に着目すると、Ag の 6 割以上がその他に含まれており、これはフィンガー電極に由来していると考えられる。また、Ag は上下のバスバー電極で含有量が異なり、表面側のバスバー電極は底面側のバスバー電極に比べて 3 倍以上含有していることが明らかとなった。

表 1 多結晶タイプにおける破砕実験用サンプルに占める各材料の含有率 (wt%)

	Glass	Si substrate	Cu	Sn	Pb	Ag	Al electrode
Glass	77.7	-	-	-	-	-	-
Bus bar electrode (Upper surface side)	0.00009	0.001	0.55	0.057	0.042	0.010	0.000008
Bus bar electrode (Bottom side)	0.0002	0.004	0.55	0.056	0.040	0.003	0.00007
Other	0.62	4.0	0.0006	0.0009	0.0008	0.025	0.19
Total	78.4	4.0	1.1	0.11	0.083	0.038	0.19

3.1.2. 単結晶タイプの太陽光発電パネル

(太陽光発電パネル試料)

単結晶タイプでは、リサイクラーから提供を受けた単一ロットの廃太陽光発電パネル（サイズ 1649×990×39 mm、重量 18.54 kg）を使用した。図 6 に本研究で対象とした単結晶タイプパネルの全体図を示す。多結晶タイプと同様に図 6 のパネルからフレームと端子ボックスを取り外した後（図 7、サイズ 1644×986×4.8 mm、重量 15.64 kg）、サンプルを切り取り、パネル断面の構造分析、高電圧パルス破碎実験および破碎実験用サンプル中の各材料の含有率分析に使用した。



図 6 本研究で対象とした単結晶タイプのパネルの全体図

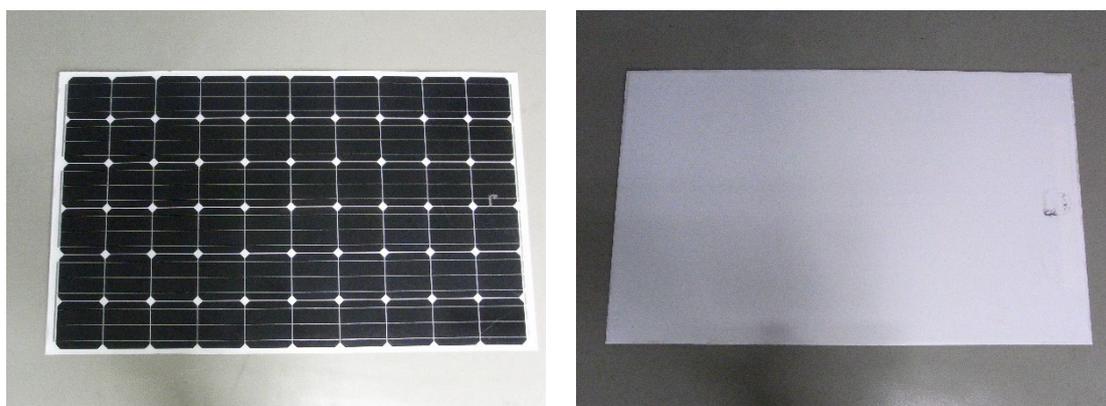


図 7 フレームと端子ボックスを取り外した後の単結晶タイプのパネル

(パネル断面の構造)

パネル断面の構造分析用に切り出したサンプルは樹脂埋めを行い、表面を研磨した後、実体顕微鏡を用いて構造の観察、SEM-EDX を用いて元素分析、ラマン分光装置を用いて樹脂の同定を行った。なお、SEM-EDX による分析の前には白金コーティングを行った。

実体顕微鏡で観察した単結晶タイプパネルの断面図を図 8 に示す。図 8(a)では、黒色の基板の上下に茶色の電極が存在し、その上下は封止材、封止材の上はガラス、下は 3 層の樹脂から成るバックシートで構成されていることが見て取れ、この点は多結晶タイプと一致していた。さらに、図 8(b)では茶色の電極は確認できず、図 8(b)の赤く囲んだ領域を拡大した図 8(c)からは黒色の基板上に数十 μm の半円状の電極が見られる点も多結晶タイプと一致していた。

実体顕微鏡でパネルの断面を観察した後、SEM-EDX およびラマン分光装置で分析を行い、分析結果から作成したパネル断面の概略図を図 9 に示す。①側断面と②側断面の概略図に示すように、黒色の基板は Si で

あり、その下には Al 電極があることが明らかとなった。また、Si 基板と Al 電極の上下にある封止材の材料は EVA であった。さらに、封止材の上のガラスは Si、Na、Ca、Mg、Al、O から構成されており、ソーダ石灰ガラスと推察された。これらの点は多結晶タイプと同様であった。一方、バックシートを構成する樹脂には PET、EVA、フッ素樹脂の 3 種類が使用されており、この点は多結晶タイプと異なっていた。①側断面に示すように、実体顕微鏡で観察された茶色の電極が Cu 電極（バスバー電極）である点、Cu 電極の周囲はハンダ（Sn、Pb）付けされている点は多結晶タイプと一致していた。また、バスバー電極での Ag の含有は後述の成分分析で明らかとなり、多結晶タイプと同様に Si 基板および Al 電極との接着部に使用されていると推察される。さらに、②側断面に示すように、実体顕微鏡で観察された半円状の電極が Ag 電極（フィンガー電極）である点も多結晶タイプと一致していた。このように、多結晶タイプと単結晶タイプでは、バックシートを構成する樹脂の種類に異なる部分はあるものの、全体の構造に大きな違いは見られなかった。また、以上の結果から、パネルの表面から見られる紺色の部分は Si 基板、セル内に 3 本並んでいるラインは Cu 電極（バスバー電極）、バスバー電極と垂直に存在する細いラインは Ag 電極（フィンガー電極）であることがわかった。

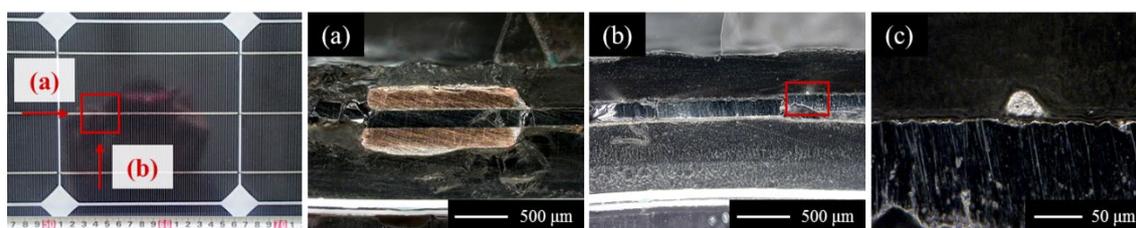


図 8 本研究で対象とした単結晶タイプのパネル断面の観察結果

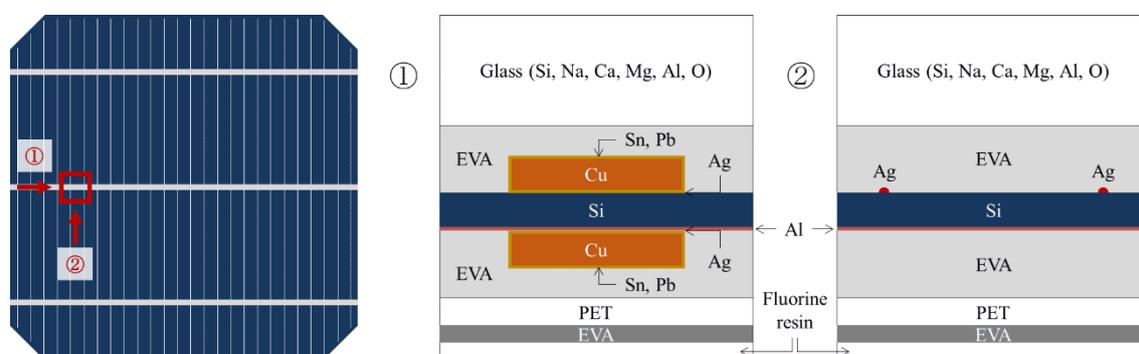


図 9 本研究で対象とした単結晶タイプのパネル断面の概略図

（破碎実験用サンプル中の各材料の含有率）

図 10 に単結晶タイプにおける高電圧パルス破碎実験用サンプルの作製方法を示す。単結晶タイプでは、図 10 のように 1 セルから 5 点のサンプルを作製した。本項では、廃太陽光発電パネルを切り出した後、研磨を行うことで 50×50 mm のサンプルを作製した。作製したサンプルは、アセトンに浸した後、ガラスを取り出した。その後、さらに上下 2 本のバスバー電極を取り出した。バスバー電極を取り出した後のパネルは、はさみを用いて同じ大きさになるように 4 点に切り、硝酸とフッ酸の混合溶液で加熱溶解した。また、各材料を分離した際に生じた粉末と 2 本のバスバー電極についても、硝酸とフッ酸の混合溶液で加熱溶解を行った。溶解の途中では、ホウ酸を約 1 g 添加した。試料溶解後、残渣がない溶液はそのまま、残渣がある溶液は濾

過後、メスアップを行った。その後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。成分分析後、得られた結果からガラス、Si 基板、Al 電極の含有率を算出した。各材料の含有率の算出は以下の手順で行った。なお、取り出したガラスには他の材料は混入していないものと見なした。

- ① サンプル中の Ca 濃度はガラス中の Ca 濃度の何割に相当するかを算出した。なお、ガラスは上記の手順で取り出した後、一部を乳鉢で粉砕した。その後、四分法によって縮分し、硝酸とフッ酸で加熱溶解を行った。試料溶解後、メスアップを行い、ICP-AES を用いてガラス中の各元素の濃度を分析した。ガラス中の各元素の濃度分析は 3 回行い、ばらつきの大きい 1 回の分析値を除いた後、2 回の分析値の平均を使用して計算を行った。
- ② ①で算出した値にガラス中の Si 濃度を掛け合わせた。
- ③ サンプル中の Si 濃度から②で算出した値を引く。この値を Si 基板の含有率とした。
- ④ ①で算出した値にガラス中の Al 濃度を掛け合わせた。
- ⑤ サンプル中の Al 濃度から④で算出した値を引いた。この値を Al 電極の含有率とした。
- ⑥ ②、④で算出した値とサンプル中の Na、Ca、Mg 濃度を使用してガラスの含有率を算出した。

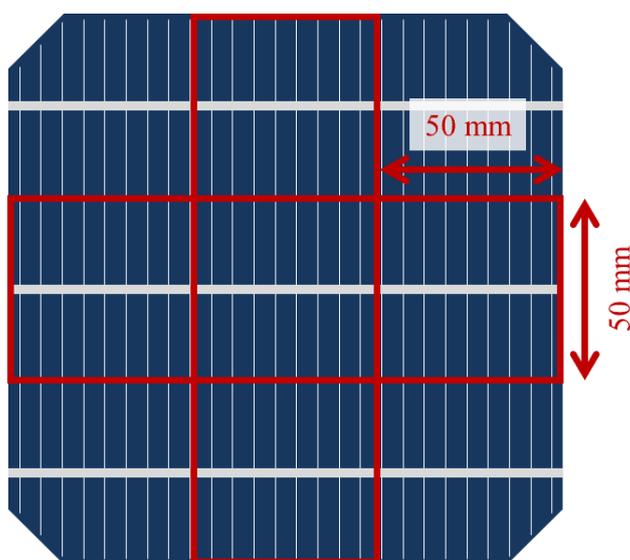


図 10 単結晶タイプにおける高電圧パルス破碎実験用サンプルの作製方法

表 2 に単結晶タイプにおける破碎実験用サンプルに占める各材料の含有率を示す。構成材料の中でガラスが最も多く、全体の 79.2 wt%を占めていた。次いで割合の大きい材料は Si 基板であり、4.0 wt%となっていた。Cu、Sn、Pb については、多結晶タイプと同様に上下のバスバー電極でほぼ同じ割合で含まれていることがわかった。Ag に着目すると、Ag の 6 割以上がその他に含まれており、これはフィンガー電極に由来していると考えられる。また、Ag は上下のバスバー電極で含有量が異なり、表面側のバスバー電極は底面側のバスバー電極に比べて 4 倍以上含有していることが明らかとなった。多結晶タイプの結果（表 1）と比較すると、全体の傾向に大きな違いは確認されなかった。

表 2 単結晶タイプにおける破碎実験用サンプルに占める各材料の含有率 (wt%)

	Glass	Si substrate	Cu	Sn	Pb	Ag	Al electrode
Glass	78.6	-	-	-	-	-	-
Bus bar electrode (Upper surface side)	0.0003	0.003	0.57	0.059	0.037	0.013	0.0002
Bus bar electrode (Bottom side)	0.0002	0.0007	0.57	0.057	0.036	0.003	0.00005
Other	0.59	4.0	0.001	0.002	0.002	0.034	0.23
Total	79.2	4.0	1.1	0.12	0.075	0.050	0.23

3.1.3. アモルファスタイプの太陽光発電パネル

(太陽光発電パネル試料)

アモルファスタイプでは、購入した太陽光発電パネル（サイズ 924×313×22 mm、重量 4.555 kg）を使用した。図 11 に本研究で対象としたアモルファスタイプの全体図を示す。図 11 のパネルからフレームと端子ボックスを取り外した後（図 12、サイズ 914×306×5.7 mm、重量 3.775 kg）、サンプルを切り取り、パネル断面の構造分析および高電圧パルス破碎実験に使用した。

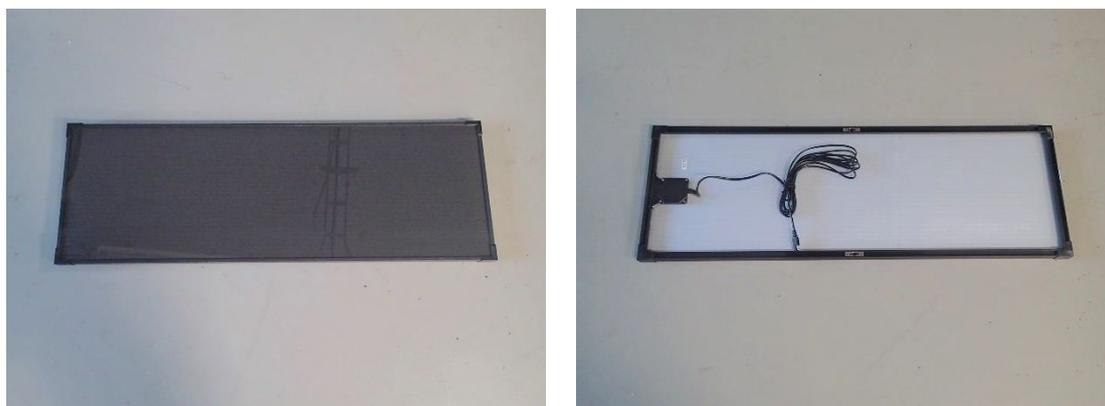


図 11 本研究で対象としたアモルファスタイプのパネルの全体図

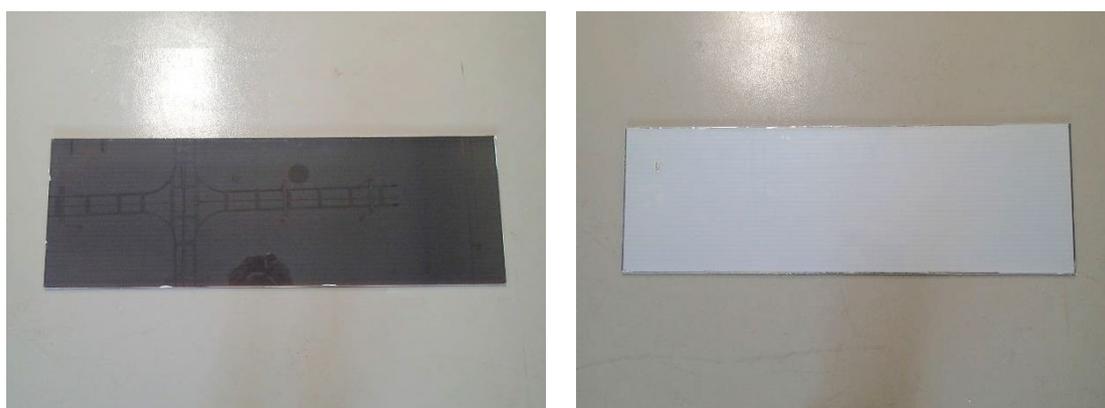


図 12 フレームと端子ボックスを取り外した後のアモルファスタイプのパネル

(パネル断面の構造)

パネル断面の構造分析用に切り出したサンプルは樹脂埋めを行い、表面を研磨した後、実体顕微鏡を用いて構造の観察、SEM-EDX を用いて元素分析、ラマン分光装置を用いて樹脂の同定を行った。なお、SEM-EDX による分析の前には白金コーティングを行った。

図 13 に実体顕微鏡で観察したアモルファスタイプのパネル断面の構造を示す。Area 1 と Area 2 は同じサンプルの異なる箇所を観察している。また、Area 3 と Area 4 も同じサンプルの異なる箇所を観察しており、Area 1 と Area 2 とは 90°回転させた観察面となっている。全ての箇所で見ても封止材の上と下にガラスが存在していることが見て取れ、その他の材料が含有していることは確認できなかった。

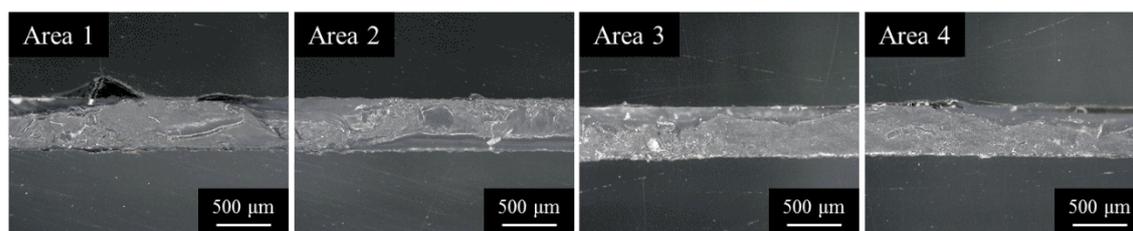


図 13 アモルファスタイプのパネル断面の構造

図 14 に SEM-EDX で分析したアモルファスタイプのパネル断面の二次電子像と元素マッピング像を示す。(a)はパネル全体、(b)-(d)は表面側のガラスと封止材の境界を分析した図となっている。図 14(a)のマッピング像からは、封止材由来の C の上下に Si、Na、Ca、Mg、O が重なっていることがわかる。このことから、本タイプのガラスについても多結晶タイプ、単結晶タイプと同様に Si や Na などで構成されていることが明らかとなった。また、SEM 像の上にある表面側のガラスと封止材の境界で Sn がライン状に存在していることが確認できる。拡大した図 14(b)-(d)からもガラスと封止材の境界で Sn がライン状に存在しており、その厚さは数 μm であった。アモルファスタイプでは表面のガラスに透明電極が付着している¹⁾ことから、検出された Sn は透明電極由来のものだと考えられる。一方、パネル断面の構造分析結果から Si の含有は確認できなかった。

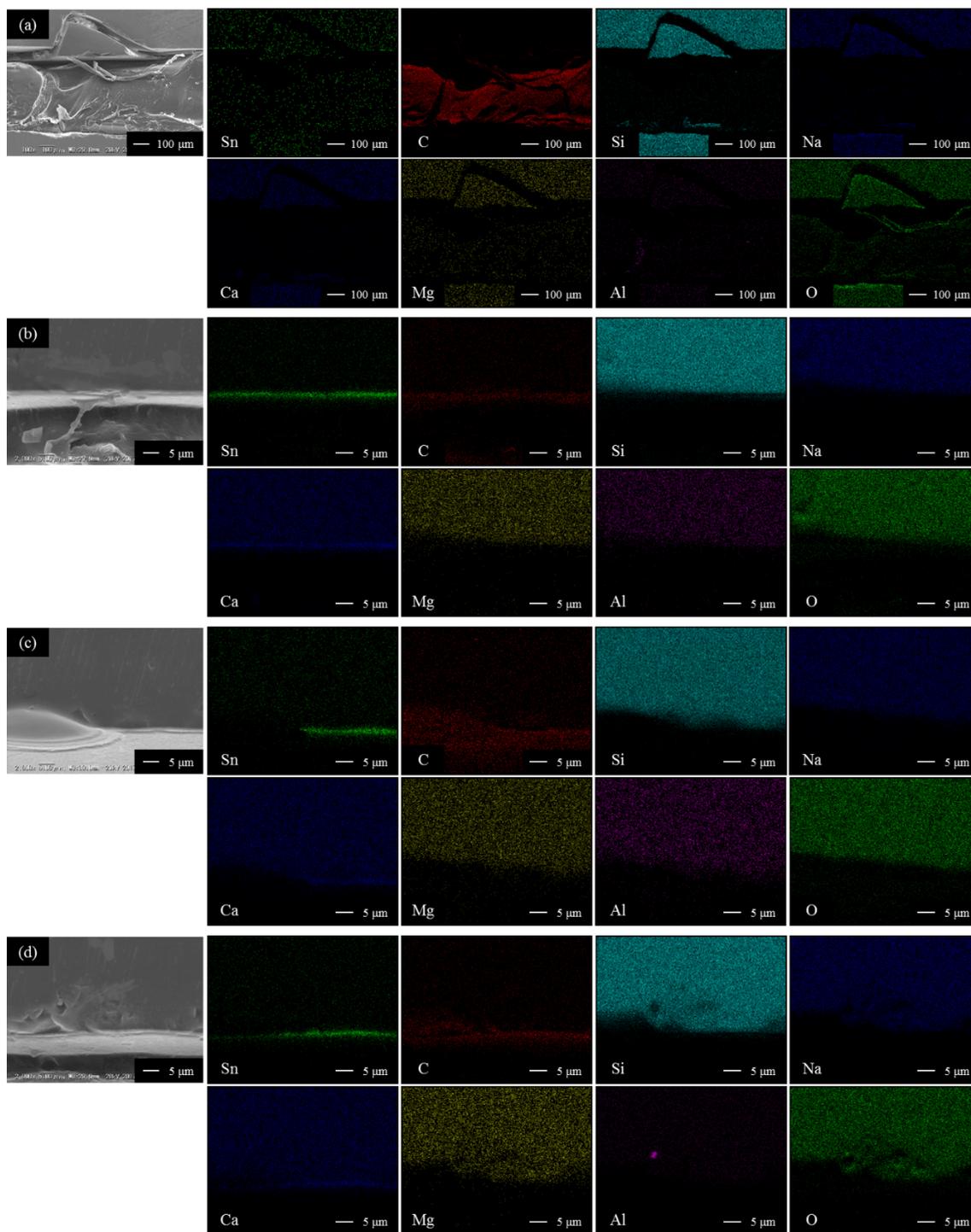


図 14 アモルファスタイプのパネル断面の二次電子像と元素マッピング像

図 15 にラマン分光装置による分析で得られたアモルファスタイプの封止材のスペクトルを示す。分析結果からアモルファスタイプの封止材の材料は、多結晶タイプ、単結晶タイプと同様に EVA であることが明らかとなった。

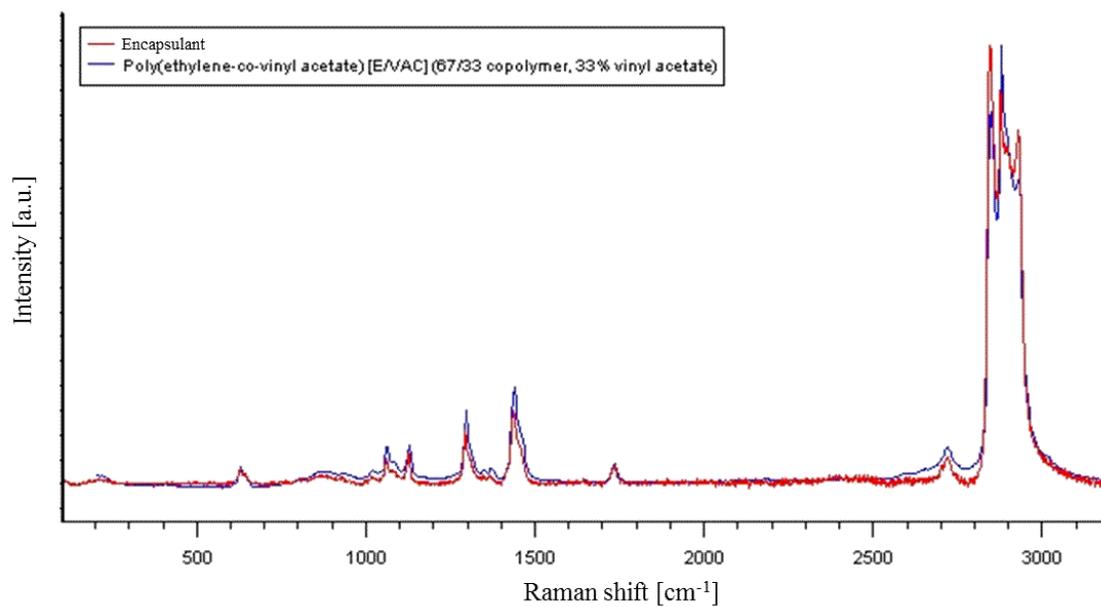


図 15 アモルファスタイプの封止材のラマンスペクトル

3.2. 高電圧パルス破碎実験

本研究では上述した太陽光発電パネル試料を対象に、まず、高電圧パルス破碎実験を行った。研究の初年度には多結晶タイプのパネルを対象に、各条件が破碎に及ぼす影響を集中的に検討した。その後、対象を単結晶タイプ及びアモルファスタイプに広げ、検討を進めた。以下に高電圧パルス破碎実験の方法等についてまとめた。

3.2.1. 高電圧パルス破碎装置および破碎機構

本研究では、SELFRAG 社製 SELFRAG Lab S2.0 を用いて高電圧パルス破碎実験を行った。高電圧パルス破碎とは、水中で破壊対象試料に高電圧を印加することで、複合材料の選択的破碎を可能とする技術である。図 16 に高電圧パルス破碎装置の概略図を示す。本装置は、パルス発生器、高電圧供給装置、上部電極、下部電極を含む容器などから成っている。パルス発生器は高電圧供給装置から連続的に充電され、既定の電圧に達した時にパルス発生器のエネルギーは上部電極から固体試料を通り、容器の底にある下部電極に放電される²⁾。

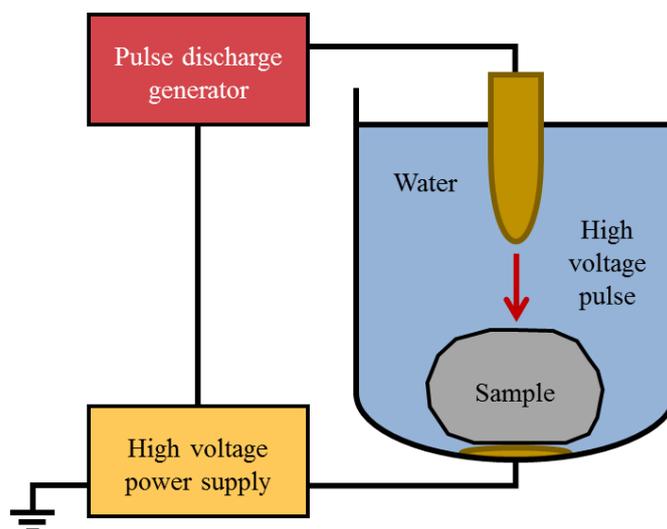


図 16 高電圧パルス破碎装置の概略図

高電圧パルス破碎には、Electrical Disintegration (ED) と ElectroHydraulic Disintegration (EHD) の 2 種類の破壊機構があると言われている³⁾。この 2 種類の破壊機構の概略図を図 17 に示す。ED は、水中の固体試料に高電圧パルスを印加させることで界面に沿った破壊を起こし、選択的な破壊を行う方法である。一方、EHD は水の絶縁破壊によって発生する衝撃波によって粉碎を行う方法である⁴⁾。このように、高電圧パルス破碎は従来の粉碎手法とは異なる機構を持っており、高い選択的破碎性能を有している。さらに、圧縮力を主体とする他の粉碎方法に比べて、ED は基本的に引張力による破壊であるため、理論的には消費エネルギーも少なくなると考えられている⁵⁾。

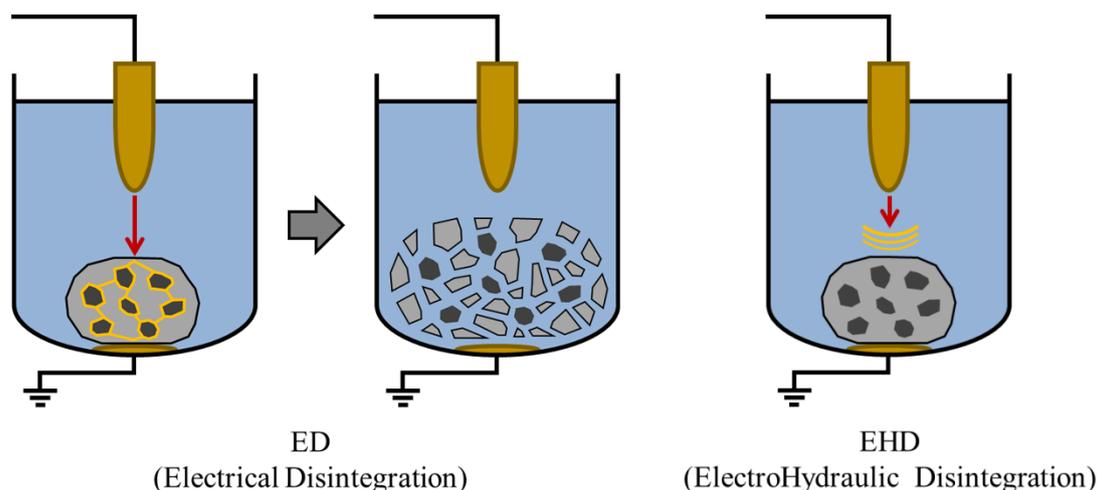


図 17 ED と EHD の概略図

3.2.2. 高電圧パルス破碎実験方法（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）

高電圧パルス破碎実験の結果については後述するが、多結晶タイプおよび単結晶タイプの太陽光発電パネルにおいては、第一段階の高電圧パルス破碎において、パネルが 2 層（ガラス層とバックシート層）に大きく分離することが確認された。そこで、パネルを大きく 2 層に分離させる「第一段破碎」と 2 層のそれぞれに対する「第二段破碎」を行った。以下では多結晶タイプのパネルを対象とした試験条件の詳細をまとめる。単結晶タイプおよびアモルファスタイプの太陽光発電パネルの高電圧パルス破碎実験については、多結晶タイプで最適化した破碎条件を参考としながら、破碎の結果を確認しつつ行った。

（第一段破碎（放電電圧の影響））

本研究では、SELFRAG 社製 SELFRAG Lab S2.0 を用いて高電圧パルス破碎実験を行った。廃太陽光発電パネルは前述のように 50×50 mm に切り出し、ガラスを上向きにして下部電極上に横置きした。放電電圧の影響を調べるため、表 3 に示す 4 条件で破碎実験を行い、適宜得られた産物を目視によって確認した。

表 3 多結晶タイプの第一段破碎での条件（放電電圧の影響）

Discharge voltage [kV]	Gap between electrodes [mm]	Discharge frequency [Hz]
90	10	5
110	20	5
130	20	5
180	20	5

（第一段破碎のメカニズムの検討）

後述の結果のように、パネルを大きく二層に効率的に分離するためには、ガラスを上向きにし、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 20 回で破碎を行うことが最適だと決定した。二層に分離したメカニズムを解明するため、最適条件で破碎を行ったサンプルを用いて破碎面の観察を行った。具体的には、ガラ

ス層およびバックシート層を適切な大きさに切り取り、白金コーティングを行った後、SEM-EDX を用いて観察と元素分析を行った。

(ガラス層の第二段破碎 (放電電圧の影響))

第一段破碎で分離したガラス層に対して、表 4 に示す放電電圧を変化させた 3 条件で高電圧パルス破碎実験を行った。まず、第一段破碎として、最適条件としたガラスを上向きにし、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、放電周波数 5 Hz、パルス回数 20 回で破碎を行った。その後、二層に分離したことを確認し、バックシート層を取り出して容器に残っているガラス層の第二段破碎を行った。なお、サンプルは下部電極上に横置きし、パルスを 50 回印加するごとに目視によって得られた産物を観察した。また、得られた産物を観察する際には、放電エネルギーの確認と容器内の水の温度、電気伝導率の測定を行った。

表 4 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎での条件 (放電電圧の影響)

Discharge voltage [kV]	Gap between electrodes [mm]	Discharge frequency [Hz]
90	10	5
130	10	5
180	10	5

(ガラス層の第二段破碎 (放電周波数の影響))

放電周波数の影響を調べるため、放電周波数 1 Hz と 5 Hz の 2 条件で高電圧パルス破碎実験を行った。その他の破碎条件は、前項で第二段破碎の最適とした放電電圧 90 kV、電極間距離 10 mm に設定し、パルスを 50 回印加するごとに目視によって得られた産物を観察した。また、得られた産物を観察する際には、放電エネルギーの確認と容器内の水の温度、電気伝導率の測定を行った。なお、第一段破碎として、最適条件としたガラスを上向きにし、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、放電周波数 5 Hz で破碎を行い、二層に分離した (放電周波数 1 Hz の実験に用いたサンプルはパルス回数 30 回、放電周波数 5 Hz の実験に用いたサンプルはパルス回数 20 回で分離した)。その後、バックシート層を取り出し、容器に残っているガラス層の第二段破碎を行った。第一段破碎、第二段破碎を通してサンプルは下部電極上に横置きした。

(バックシート層の第二段破碎)

第一段破碎で分離したバックシート層に対して、表 5 に示す放電電圧を変化させた 3 条件で高電圧パルス破碎実験を行った。まず、第一段破碎として、最適条件としたガラスを上向きにし、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、放電周波数 5 Hz で破碎を行い、二層に分離した (放電電圧 90 kV の実験に用いたサンプルはパルス回数 10 回、放電電圧 130 kV、180 kV の実験に用いたサンプルはパルス回数 20 回で分離した)。容器を洗浄後、バックシート層を下部電極上に横置きし、第二段破碎を行った。なお、適宜目視によって得られた産物を観察し、観察の際には放電エネルギーの確認と容器内の水の温度、電気伝導率の測定を行った。

表 5 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎での条件

Discharge voltage [kV]	Gap between electrodes [mm]	Discharge frequency [Hz]
90	10	5
130	10	5
180	10	5

3.3. 分級による選別

本研究では、簡易な物理選別技術として、篩による分級を選定し、分級後の各粒群の性状の把握を行った。以下にその方法をまとめる。対象試料は多結晶タイプの太陽光発電パネルである。

3.3.1. 篩による分級

第一段破碎（放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、放電周波数 5 Hz、パルス回数 20 回）で二層に分離した後、ガラス層に対して放電電圧 90 kV と 180 kV の 2 条件の第二段破碎（電極間距離 10 mm、放電周波数 5 Hz、パルス回数 250 回）を行い、得られた産物についてそれぞれを分級した。具体的には、第一段破碎および第二段破碎を行い、フィルタープレスによる濾過と得られた産物の乾燥の後、目開き 20 μm 、45 μm 、90 μm 、150 μm 、300 μm 、500 μm 、850 μm 、1.0 mm、2.0 mm、4.0 mm、8.0 mm の篩を用いて分級を行った。

3.3.2. 各粒群の成分の分析

前項で分級した破碎物のうち、前節でガラス層の第二段破碎の最適条件と決定した放電電圧 90 kV の各粒群について ICP-AES を用いて成分分析を行った。成分分析の前処理として、各粒群のサンプリングを行った後、硝酸とフッ酸で加熱溶解し、溶解の途中でホウ酸を約 1 g 添加した。試料溶解後、残渣がない溶液はそのまま、残渣がある溶液は濾過後、メスアップを行った。なお、各粒群のサンプリングは以下の手法で行った。

- -20 μm : 全量を供した。
- 20-45 μm 、45-90 μm 、90-150 μm 、150-300 μm 、300-500 μm : 四分法によって縮分した。
- 500-850 μm : 四分法を行った後、乳鉢で粉碎した。
- 850-1000 μm : 全量を乳鉢で粉碎した後、約 100 mg を供した。
- 1.0-2.0 mm : バスバー電極と封止材は同時に全量を供した。ガラスは全量を乳鉢で粉碎した後、約 100 mg を供した。
- 2.0-4.0 mm : 全量を供した。
- 4.0-8.0 mm : バスバー電極と封止材のそれぞれを全量供した。
- +8.0 mm : Si 粉末の付着が多い封止材と少ない封止材に分け、それぞれを約 100 mg 供した。

成分分析後、得られた結果からガラス、Si 粉末、Al 粉末の含有率を算出した。その後、各材料の含有率から重量を算出した。なお、各材料の含有率は以下の手順で算出した。

- ① サンプル中の Ca 濃度はガラス中の Ca 濃度の何割に相当するかを算出した。

- ② ①で算出した値にガラス中の Si 濃度を掛け合わせた。
- ③ サンプル中の Si 濃度から②で算出した値を引いた。この値を Si 粉末の含有率とした。
- ④ ①で算出した値にガラス中の Al 濃度を掛け合わせた。
- ⑤ サンプル中の Al 濃度から④で算出した値を引いた。この値を Al 粉末の含有率とした。
- ⑥ ②、④で算出した値とサンプル中の Na、Ca、Mg 濃度を使用してガラスの含有率を算出した。

3.3.3. 破碎前後でのマテリアルバランスおよびガラス層における分配率の分析

本項では、ガラス層の第二段破碎で最適とした条件(放電電圧 90 kV、パルス回数 250 回、放電周波数 5 Hz)で破碎した後、篩による分級を行った破碎物については破碎前後のマテリアルバランスおよびガラス層における分配率を算出する。ガラスと Si 粉末については、破碎後に全てがガラス層に分配すると考えられるので破碎前後でのマテリアルバランスを算出し、Cu+Sn+Pb と Ag については、破碎後にバックシート層にも分配することからガラス層における分配率を算出した。

破碎前後でのマテリアルバランスは次の手順で算出した。まず、破碎前のサンプルに含まれる各材料の重量については、各材料の含有率に破碎前のサンプルの重量を掛け合わせ、破碎前の各材料の重量とした。表 6 に破碎前のサンプルに含有する各材料の重量を示す。また、破碎後のサンプルに含まれる各材料については、前項で算出した重量を使用した。以上の値から、マテリアルバランスの算出を行った。

ガラス層における分配率は、前項で算出した値を用いて算出した。具体的には、材料ごとに各粒群の重量を足し合わせ、その値をガラス層中の全重量とすることで計算を行った。

表 6 多結晶タイプにおける破碎前のサンプルに含有する各材料の重量

	Glass [g]	Si powder [g]	Cu [mg]	Sn [mg]	Pb [mg]	Ag [mg]
Before crushing	17.0	0.9	238.6	24.9	17.9	8.3

3.4. 重液選別による選別

前節の結果から、ガラスと Si 粉末の分離および Ag の濃縮がそれぞれの材料の回収率を向上させるための課題として挙げられた。この 2 点の課題を解決する物理選別として、材料の密度差を利用して選別を行う重液選別が有効だと考え、実験を行った。以下にその方法をまとめる。対象試料は多結晶タイプの太陽光発電パネルである。

(ガラスと Si 粉末の分離)

ガラスと Si 粉末の分離では、分液ロートを用いた手法と超音波洗浄を用いた手法の 2 種類で重液選別実験を行った。実験の対象は、前節で分級した 300-500 μm の粒径とし、四分法によって実験対象サンプルを縮分した。重液は、ソーダ石灰ガラスの密度が 2.5 g/cm^3 、Si の密度が 2.3 g/cm^3 である⁶⁾ことから、ポリタングステン酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、比重 2.4 の溶液を作製した。分液ロートを用いた手法では、分液ロートの中に作製した重液を入れた後、実験対象サンプルを上から投入し、24 時間静置した。24 時間経過後、分液ロートのコックを開いて重産物を回収した後、軽産物の回収を行った。回収した軽産物と重産物はそれぞれを濾過し、乾燥させた後、硝酸およびフッ酸で加熱溶解した。溶解の途中ではホウ酸を約 1 g 添加し、試料溶解後はメスアップを行った。その後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。超音波洗浄を用いた手法では、遠沈管の中に作製した重液を入れた後、上から実験対象サンプルを投入した。その後、1 時間の超音波洗浄を行い、終了後、軽産物を回収した後、重産物を回収した。回収した軽産物および重産物は、分液ロートを用いた手法と同様に濾過、乾燥、溶解、メスアップし、ICP-AES により成分分析を行った。

(Ag の濃縮)

Ag の濃縮では、分液ロートを用いた手法で重液選別実験を行った。実験の対象は -20 μm の粒径とし、別途多結晶タイプのガラス層における最適条件での破碎を 3 回行った後、篩による分級を行うことで得た。得た粉末は四分法により二分し、一方を実験対象サンプルとした。重液は、Ag の密度が 10.5 g/cm^3 、ソーダ石灰ガラスの密度が 2.5 g/cm^3 、Si の密度が 2.3 g/cm^3 である⁶⁾ことから、ポリタングステン酸ナトリウムを蒸留水に溶解し、比重 3.0 の溶液を作製した。作製した重液は分液ロートの中に入れた後、上から実験対象サンプルを投入し、24 時間静置した。その後、ガラスと Si 粉末の分離における分液ロートを用いた手法と同様に軽産物と重産物を回収し、濾過、乾燥、溶解、メスアップ、ICP-AES による成分分析を行った。

成分分析後、得られた結果からガラス、Si 粉末、Al 粉末の含有率を算出した。その後、各材料の含有率から重量を算出した。各材料の含有率は以下の手順で算出した。なお、選別前の値は、軽産物と重産物の値を合計することにより算出を行った。

- ① サンプル中の Ca 濃度はガラス中の Ca 濃度の何割に相当するかを算出した。
- ② ①で算出した値にガラス中の Si 濃度を掛け合わせた。
- ③ サンプル中の Si 濃度から②で算出した値を引いた。この値を Si 粉末の含有率とした。
- ④ ①で算出した値にガラス中の Al 濃度を掛け合わせた。
- ⑤ サンプル中の Al 濃度から④で算出した値を引いた。この値を Al 粉末の含有率とした。
- ⑥ ②、④で算出した値とサンプル中の Na、Ca、Mg 濃度を使用してガラスの含有率を算出した。

4. 結果及び考察

4.1. 高電圧パルス破碎実験結果（多結晶タイプ太陽光発電パネルを対象）

4.1.1. 第一段破碎（放電電圧の影響）

図 18 に多結晶タイプにおける第一段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）を示す。図 18 から放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 20 回と放電電圧 180 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 10 回の 2 条件でパネルが二層（左：ガラス層、右：バックシート層）に分離されたことがわかる。特に、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 20 回は、放電電圧 180 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 10 回に比べて形を保ちながら二層に分離していることが見て取れる。この結果を受け、パネルを二層に分離するためには放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、パルス回数 20 回が最適であり、二層に分離後、それぞれの層に対して第二段破碎を行うことでより効果的な結果が得られると考えた。

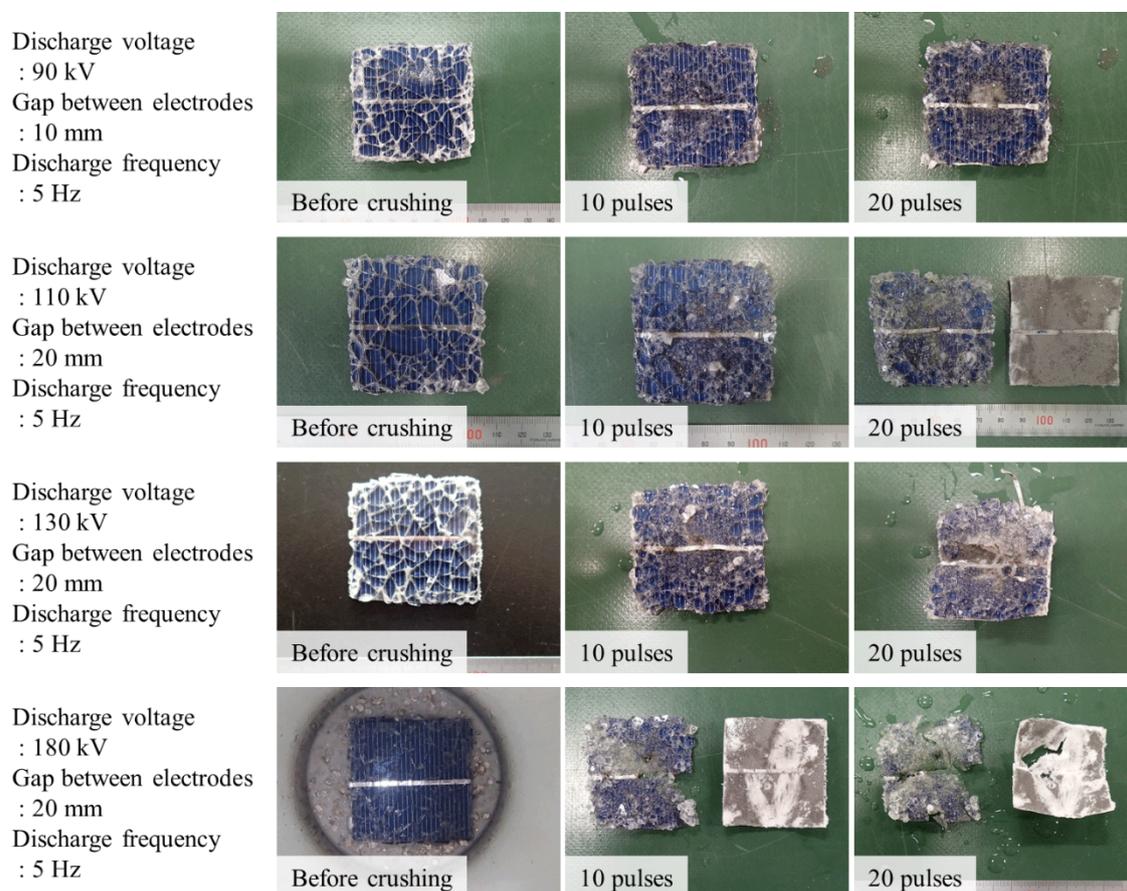


図 18 多結晶タイプの第一段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）

4.1.2. 第一段破碎のメカニズムの検討

図 19 に多結晶タイプにおけるバックシート層およびガラス層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像（20 倍）を示す。バックシート層は Al の上に Si、ガラス層は Si の上に Al が付着していることが確認できる。このことから、バックシート層およびガラス層の破碎面の青色の粉末は Si、灰色の粉末は Al であることがわ

かった。以上の結果から推察した第一段破碎による分離箇所を図 19 に示す。パネルは Al 電極および直上の Si 基板で上下に分離していると考えられる。

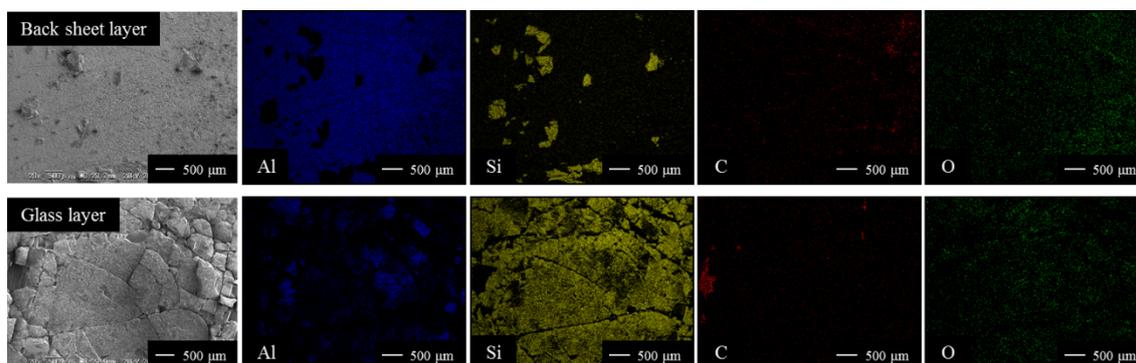


図 19 多結晶タイプにおけるバックシート層およびガラス層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像 (20 倍)

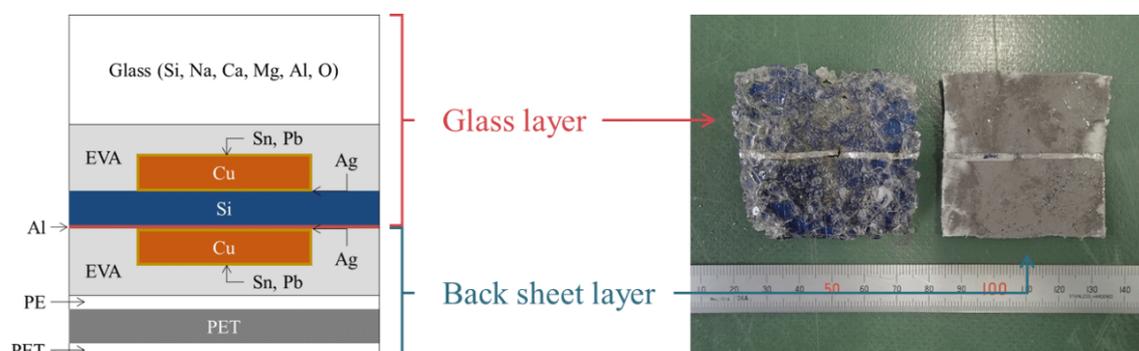


図 20 多結晶タイプにおける第一段破碎による二層への分離箇所

図 21 に多結晶タイプにおけるバックシート層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像 (500 倍) を示す。図 21 の Area 1 から Area 3 は Al 粉末が均一に付着している箇所、Area 4 から Area 6 は Al 粉末が消えかかっている箇所を観察した。その結果、Area 1 から Area 3 では、数 μm の球状の Al 粒子が一面に存在していることが見て取れる。一方で、Area 4 から Area 6 では、Al 粒子が結合していることが確認できた。

図 22 に多結晶タイプにおけるガラス層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像 (500 倍) を示す。図 22 の Area 7 では数 μm の球状の Al 粒子が存在しているのに対し、Area 8 では Al 粒子が結合していることが図 21 と同様に観察できる。

以上の結果から、破碎前は Area 1 から Area 3 のような数 μm の Al 粒子が熱もしくは応力により結合し、Area 4 から Area 6 のような状態になったと考えた。熱の場合はマイクロ爆発、応力の場合は衝撃波に由来していると考えられる。したがって、第一段破碎では Al 電極および Si 基板においてマイクロ爆発の発生もしくは衝撃波の伝播が起こり、パネルが分離したと推察した。

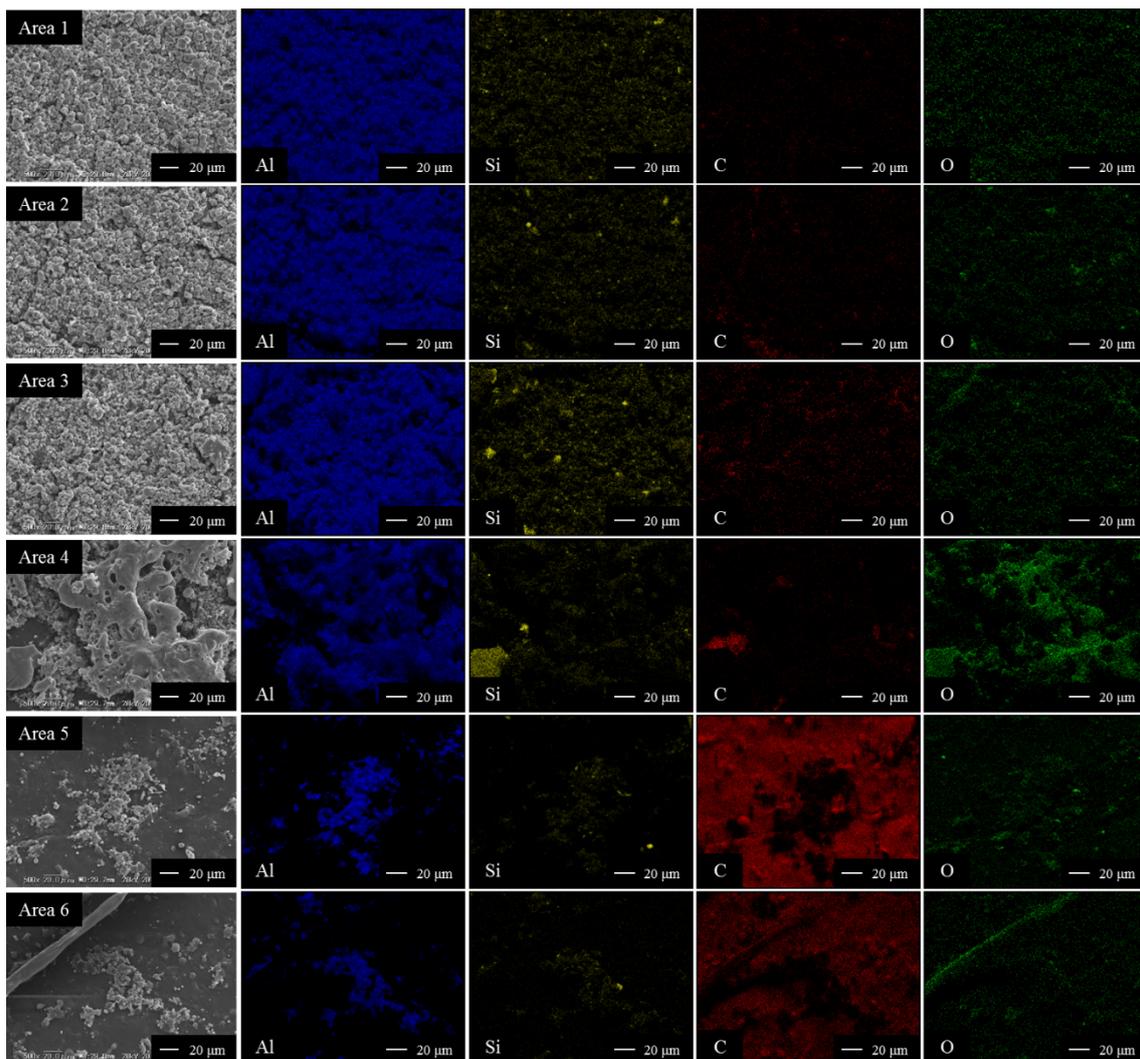


図 21 多結晶タイプにおけるバックシート層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像 (500 倍)

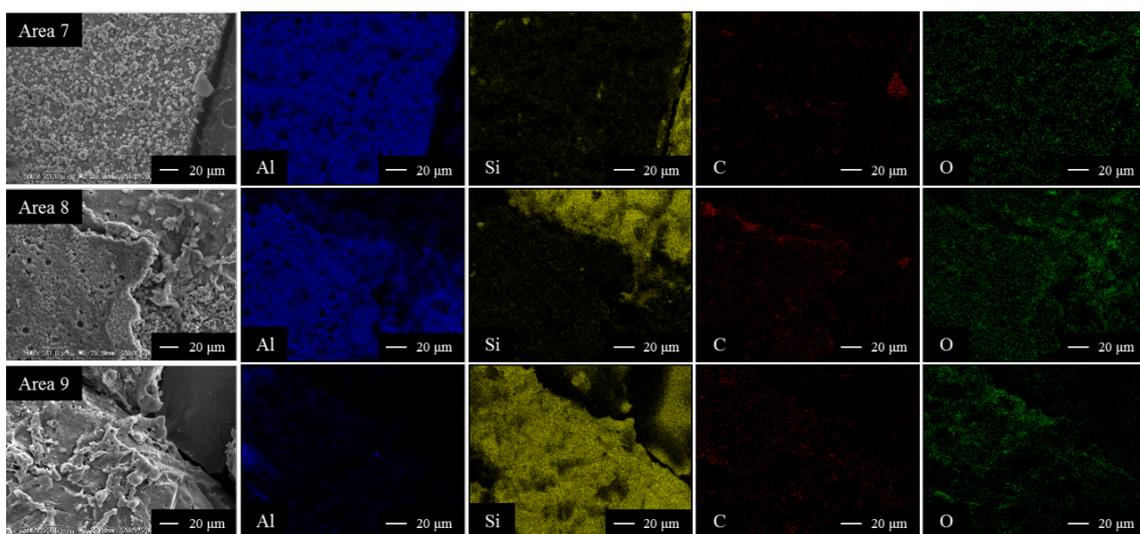


図 22 多結晶タイプにおけるガラス層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像 (500 倍)

4.1.3. ガラス層の第二段破碎（放電電圧の影響）

図 23 に多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）を示す。いずれの条件においてもガラス層からガラスの剥離が起こっているが、放電電圧が高い場合には剥離に優先して封止材の破壊が進んでいることが見て取れる。一方、バスバー電極が分離したパルス回数に着目すると、放電電圧 90 kV、130 kV では 250 回、放電電圧 180 kV では 50 回であり、放電電圧が高い方が少ないパルス回数でバスバー電極の分離が起こることがわかった。材料の単体分離を考えると、それぞれの材料の破壊が進行する前に相互分離が生じた方が望ましいと考えられる。したがって、放電電圧が最も低い 90 kV、バスバー電極が封止材から分離したパルス回数 250 回が最適だと決定した。

多結晶タイプのガラス層の第二段破碎における放電電圧を変化させた際のパルス回数と放電エネルギーの関係を図 24、パルス回数と水温の関係を図 25、パルス回数と電気伝導率の関係を図 26 に示す。放電エネルギーは、全ての条件においてパルス回数にほぼ比例して大きくなっていることがわかる。また、放電電圧が大きい方がパルス回数 1 回あたりの放電エネルギーも大きいことが見て取れる。放電エネルギーからバスバー電極が分離するまで破碎した際の処理コストを試算した結果、放電電圧 90 kV では 0.11 円/W、放電電圧 130 kV では 0.17 円/W、放電電圧 180 kV では 0.08 円/W であった。図 25 からは、パルス回数の増加に伴って水温も上昇していることがわかる。このことから、破碎の際のエネルギーは熱エネルギーにも変換されていることが確認された。図 26 からはパルスの印加回数が増えても電気伝導率は大きくは変化しないことがわかる。このことから、いずれの条件においても破碎時に使用した水は繰り返し利用することが可能だと考えられる。

最適条件とした放電電圧 90 kV、パルス回数 250 回で破碎後、容器内から水を採取した。採取した水は濾過後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。ICP-AES による分析結果を表 7 に示す。水道水と比較すると破碎後は様々な元素が溶出しており、特に Si と Na の濃度が増加していた。しかしながら、排水基準⁷⁾を上回る元素はないことから、排水処理において問題がないことが確認された。

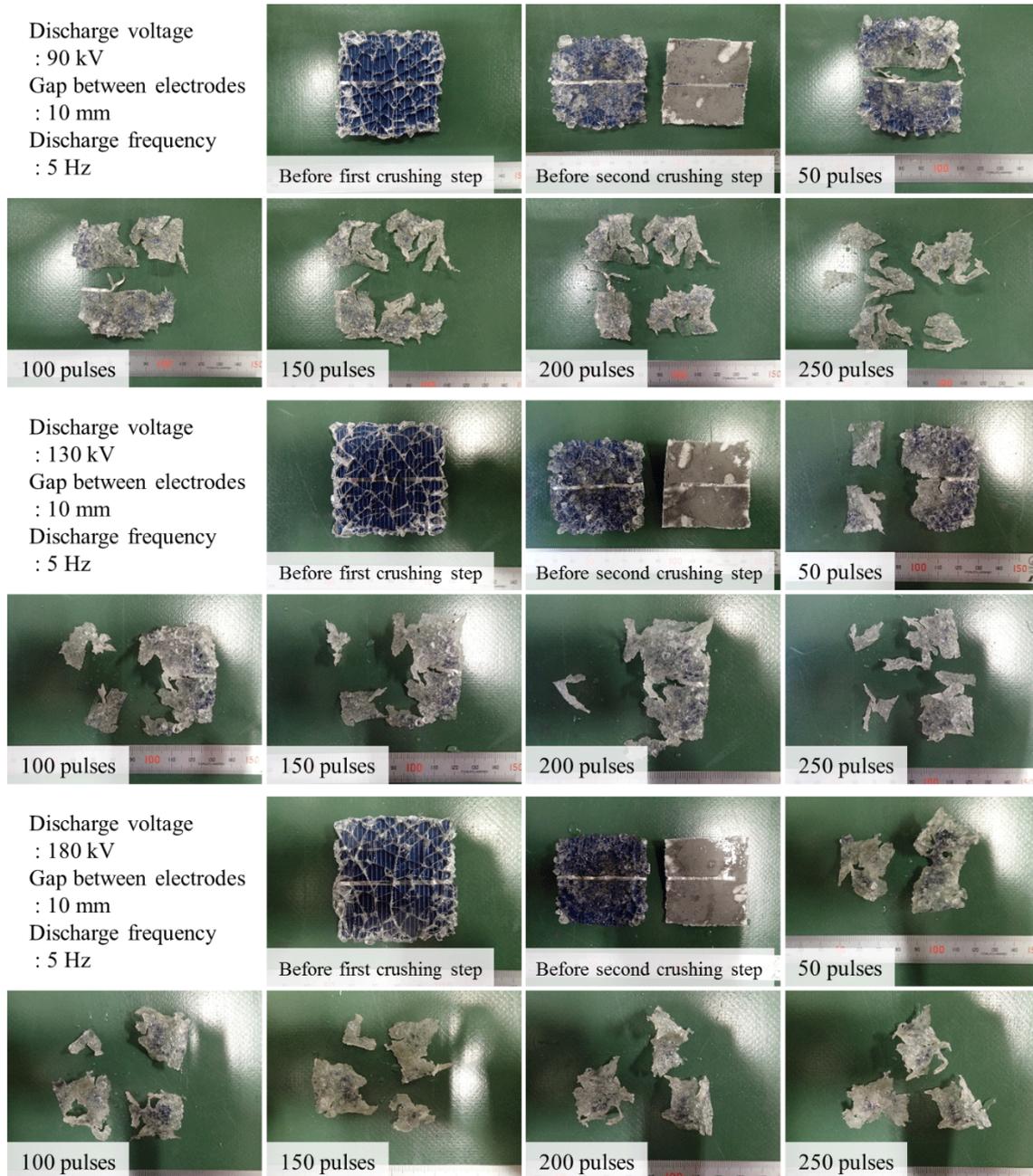


図 23 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電電圧の影響）

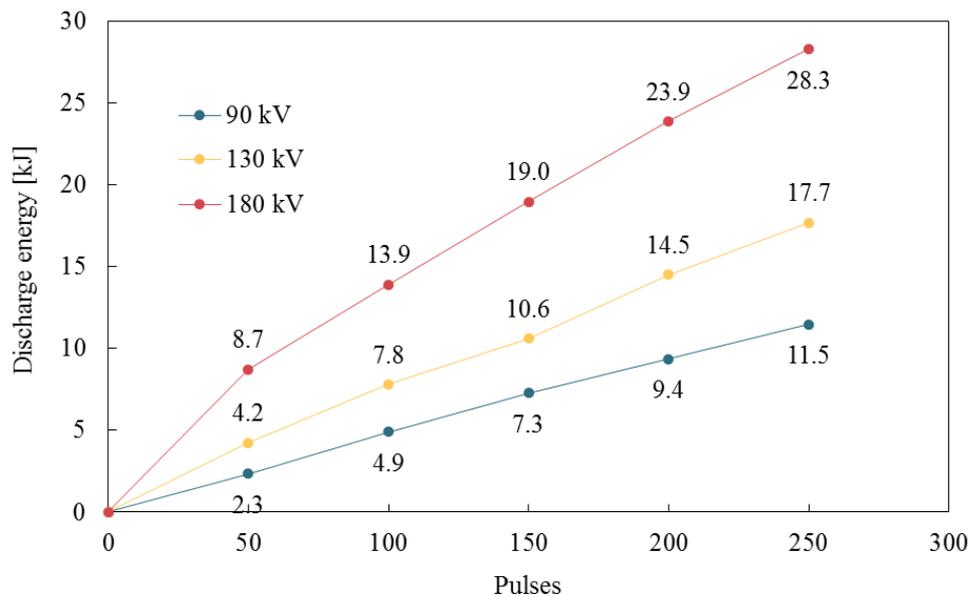


図 24 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と放電エネルギーの関係(放電電圧の影響)

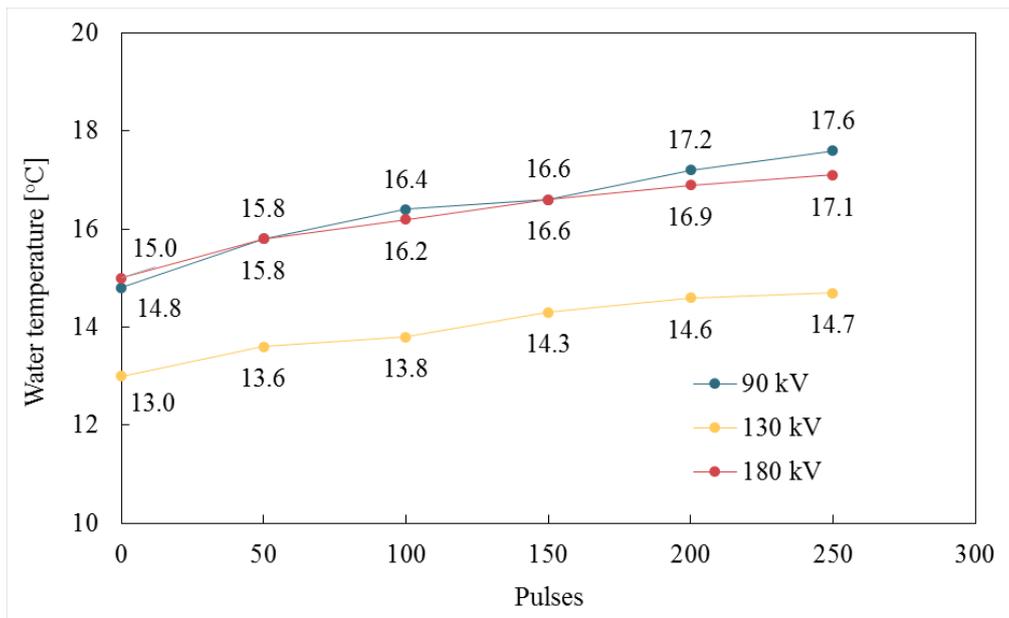


図 25 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と水温の関係 (放電電圧の影響)

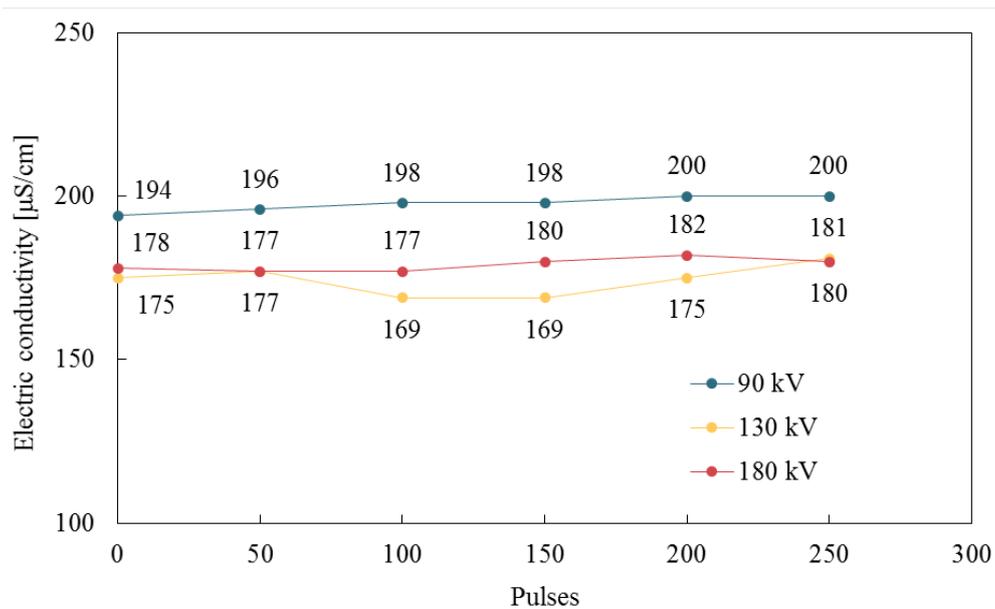


図 26 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と電気伝導率の関係（放電電圧の影響）

表 7 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎後の水に含有する各元素の濃度（mg/L）

	Si	Na	Ca	Mg	Al	Cu	Sn	Pb	Ag
Tap water	21.7	25.8	4.8	1.0	0.009	0.005	0.008	< 0.003	0.002
After crushing	31.9	31.9	6.0	1.5	0.08	0.09	0.04	0.03	0.009

4.1.4. ガラス層の第二段破碎（放電周波数の影響）

図 27 に多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電周波数の影響）を示す。どちらの条件においても、ガラス層からガラスの剥離が起こっていることが見て取れる。放電周波数 1 Hz では、封止材の破壊が少ないパルス回数で進行しており、バスバー電極はパルス回数 100 回で封止材から分離したことが確認できる。一方、放電周波数 5 Hz では、パルス回数 250 回でバスバー電極は封止材から分離していることから、放電周波数 1 Hz の方が少ないパルス回数で分離することができた。しかしながら、処理時間に着目すると放電周波数 1 Hz では 5 Hz に比べて封止材からのバスバー電極の分離に 2 倍の時間を要している。また、放電周波数 5 Hz の方が、封止材の形を保ちながらガラスを剥離できていることがわかる。したがって、短い時間で処理を行うことができ、封止材の形も保つことができる放電周波数 5 Hz が最適だと考えた。

多結晶タイプのガラス層の第二段破碎における放電周波数を変化させた際のパルス回数と放電エネルギーの関係を図 28、パルス回数と水温の関係を図 29、パルス回数と電気伝導率の関係を図 30 に示す。放電エネルギーはどちらの条件でもパルス回数とほぼ比例して増加しており、5 Hz の方がエネルギーの消費が大きかった。放電エネルギーからバスバー電極が分離するまで破碎した際の処理コストを試算した結果、放電周波数 1 Hz では 0.05 円/W、放電周波数 5 Hz では 0.11 円/W であった。水温はどちらの条件でもパルス回数の増加に伴って上昇しており、放電エネルギーの消費が大きい 5 Hz の方が水温の上昇が大きかった。電気伝導率は、どちらの条件においても破碎による影響は見られなかった。

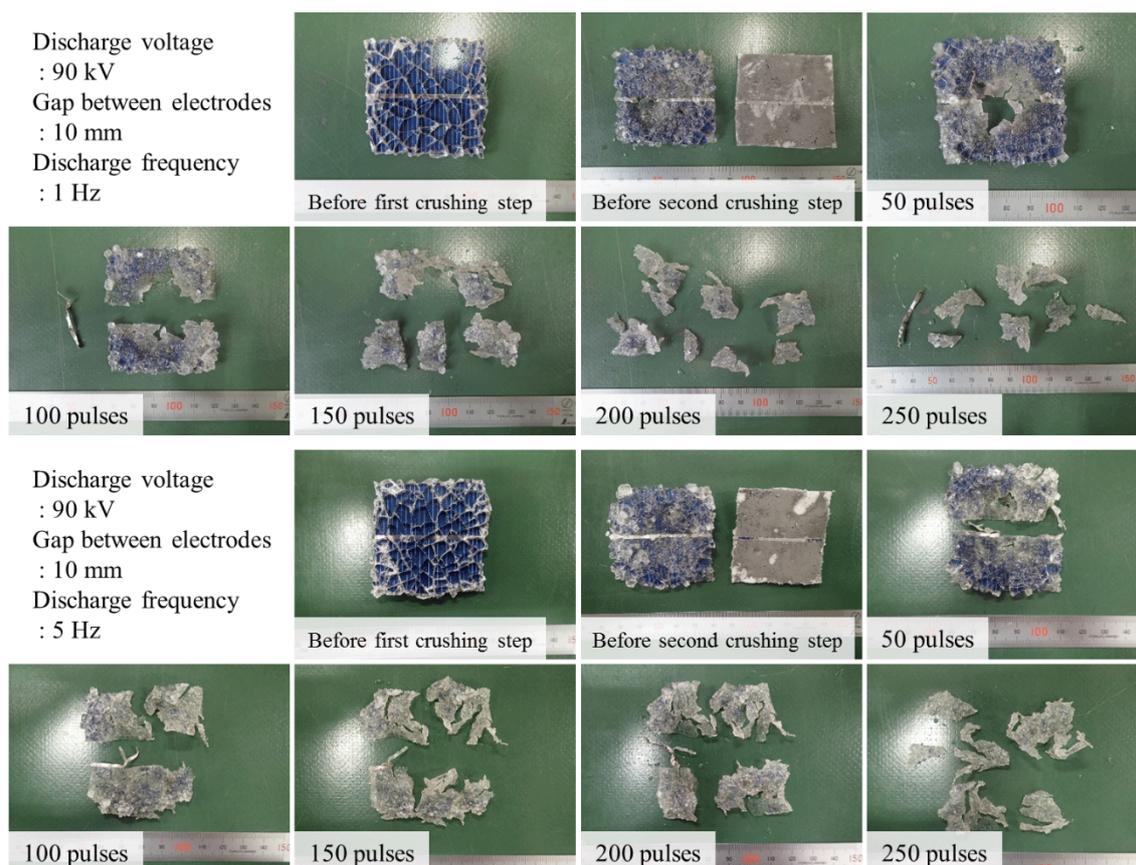


図 27 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物（放電周波数の影響）

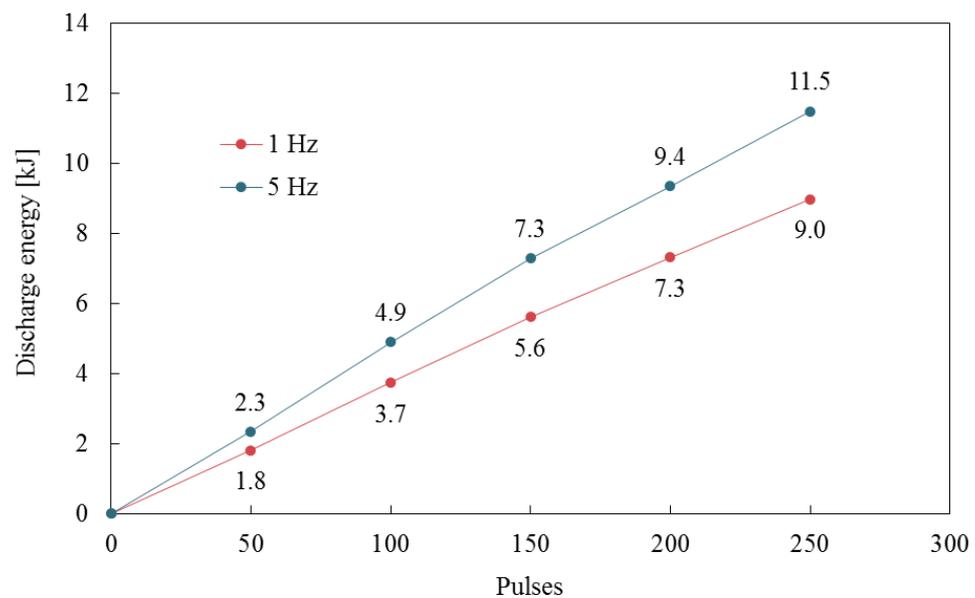


図 28 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と放電エネルギーの関係（放電周波数の影響）

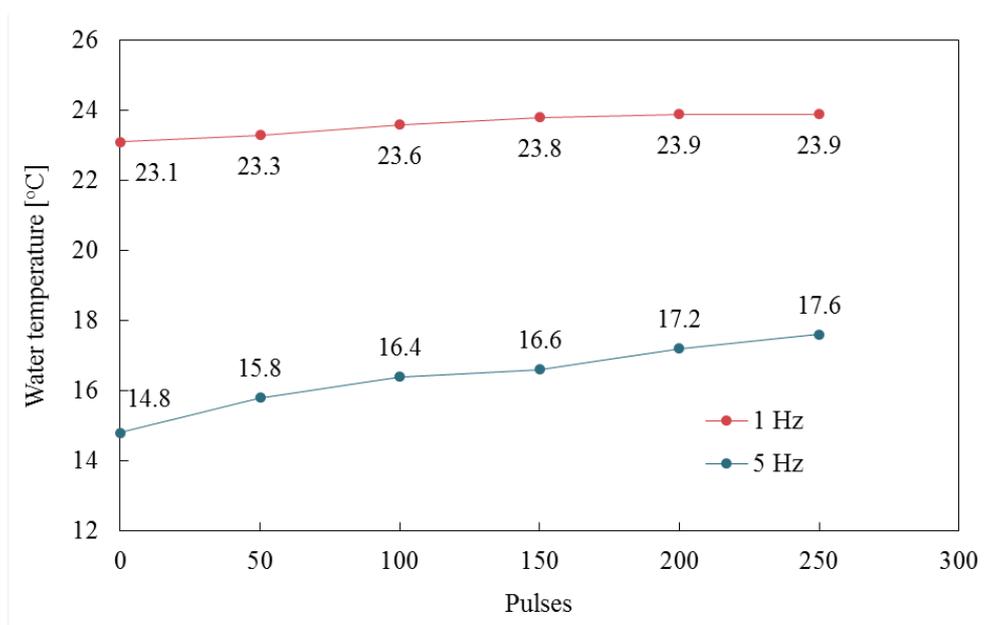


図 29 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と水温の関係（放電周波数の影響）

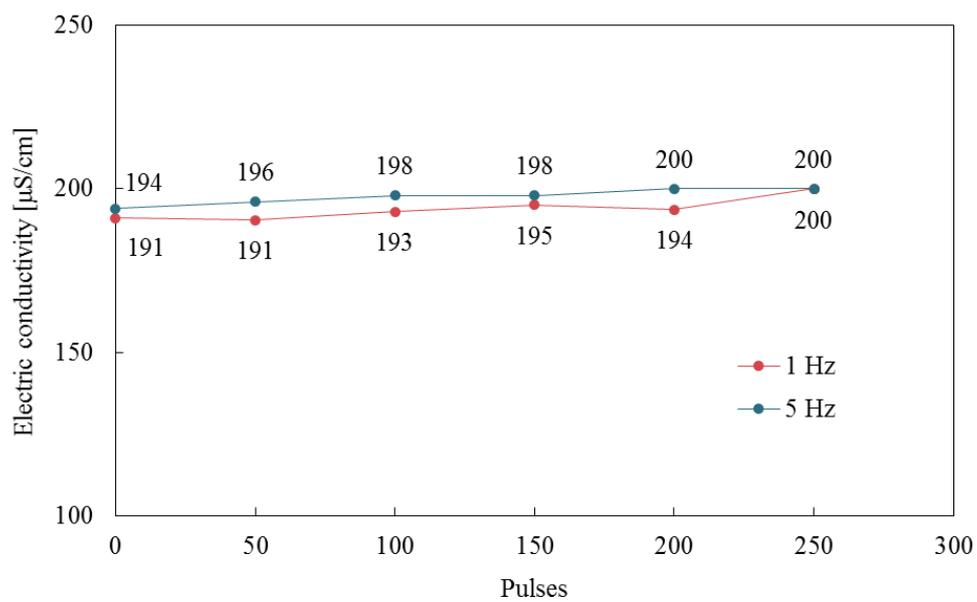


図 30 多結晶タイプのガラス層の第二段破碎におけるパルス回数と電気伝導率の関係（放電周波数の影響）

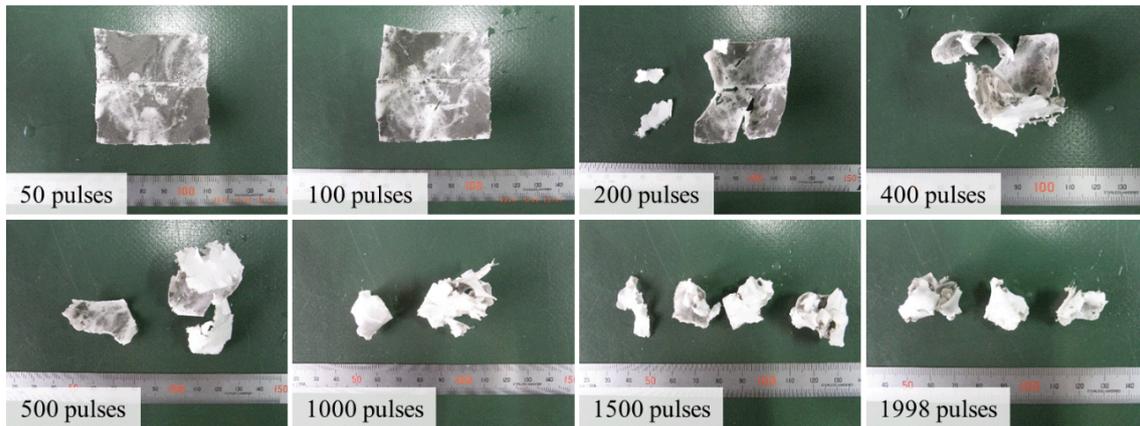
4.1.5. バックシート層の第二段破碎

図 31 に多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎で得られた産物を示す。いずれの条件においてもバックシートからバスバー電極が分離することが確認できた。バスバー電極は、放電電圧 90 kV ではパルス回数 200 回、放電電圧 130 kV ではパルス回数 100 回、放電電圧 180 kV ではパルス回数 50 回でバックシートから分離した。一方で、多層の樹脂から構成されるバックシートの相互分離に着目すると、放電電圧が小さい方が樹脂間の剥離が起りながら破壊が進行する傾向が強いことが見て取れた。放電電圧が高い場合には、樹脂間の剥離が進行する前にバックシートの破壊が進み、細分化されていく様子が観察された。

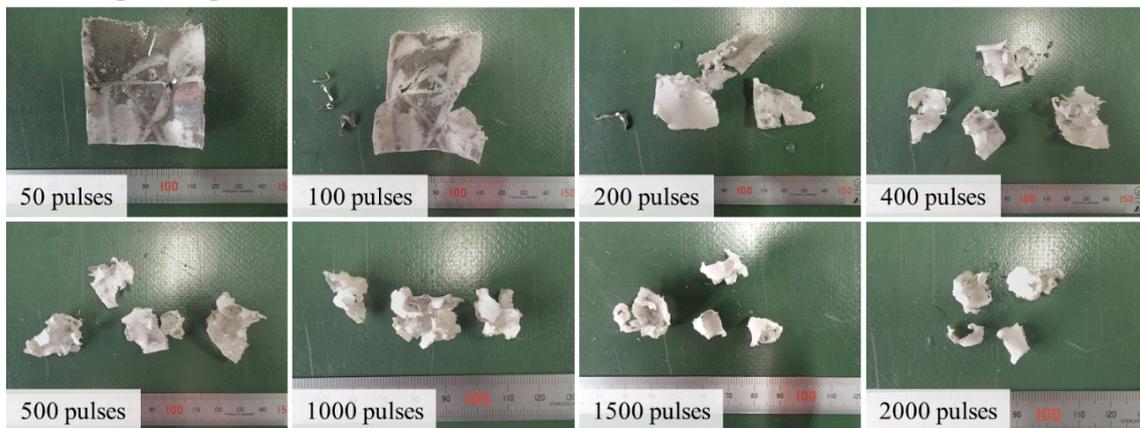
多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎におけるパルス回数と放電エネルギーの関係を図 32、パルス回数と水温の関係を図 33、パルス回数と電気伝導率の関係を図 34 に示す。放電エネルギーはガラス層の第二段破碎と同様に、パルス回数の増加に伴ってほぼ比例して増加しており、パルス回数 1 回あたりのエネルギー消費量は放電電圧が高い方が大きかった。放電エネルギーからバスバー電極が分離するまで破碎した際の処理コストを試算した結果、放電電圧 90 kV では 0.07 円/W、放電電圧 130 kV では 0.08 円/W、放電電圧 180 kV では 0.09 円/W であった。水温についてもガラス層の第二段破碎と同様にパルス回数の増加に伴って上昇しているが、放電電圧 130 kV ではパルス回数 1625 回で水温が下がっている。これはパルス回数 1625 回で容器内の水位が下がったことに起因して放電できなくなったため、実験を継続するために容器内に水を追加したことによるものである。さらに電気伝導率についても、ガラス層の第二段破碎と同様にいずれの条件においても破碎前の値と大きく変化していないため、バックシート層についても破碎時に利用した水を繰り返し利用することが可能だと考えられる。なお、放電電圧 130 kV、パルス回数 1625 回で電気伝導率は下がっているが、これは前述の理由で容器内に水を追加したためである。

放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回で破碎後、容器内から水を採取した。採取した水は濾過後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。ICP-AES による分析結果を表 8 に示す。ガラス層の第二段破碎後の水の濃度と比較すると溶出した元素は少ないものの、溶出が確認できる元素もあり、Cu と Ag についてはガラス層よりも溶出量が多かった。しかしながら、排水基準⁷⁾を上回る元素はないことから、排水処理において問題がないと考えられる。

Discharge voltage : 90 kV



Discharge voltage : 130 kV



Discharge voltage : 180 kV



図 31 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎で得られた産物

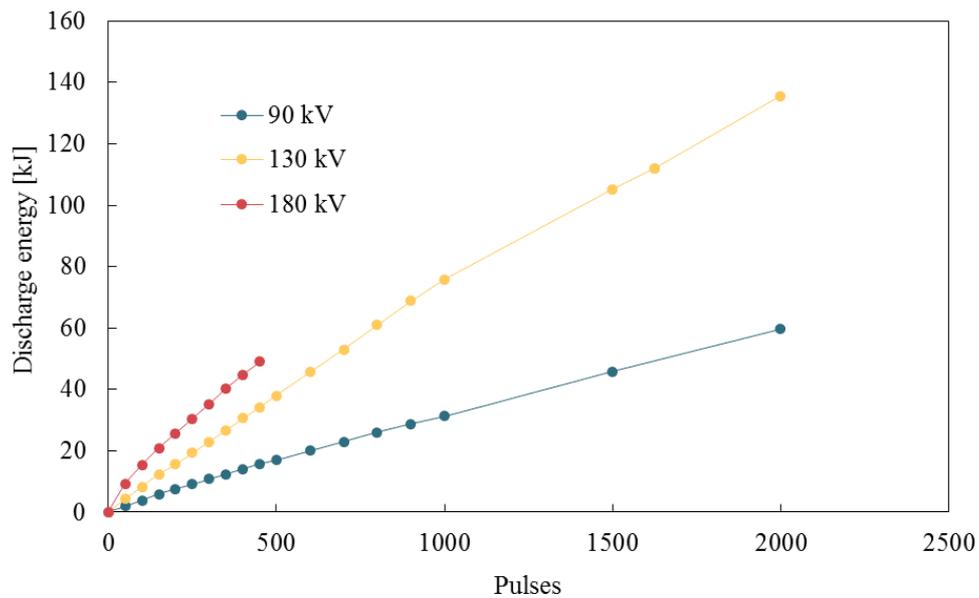


図 32 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎におけるパルス回数と放電エネルギーの関係

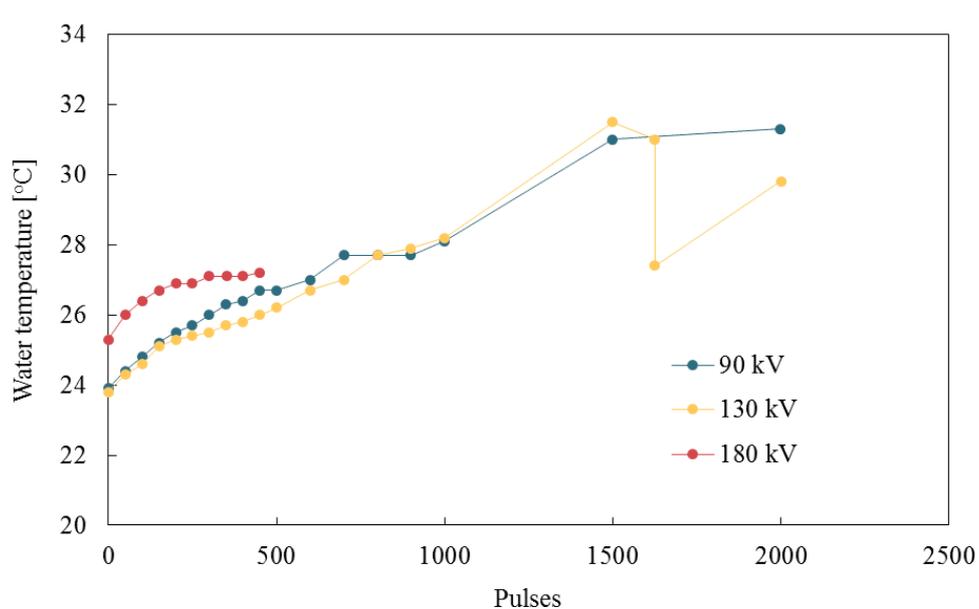


図 33 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎におけるパルス回数と水温の関係

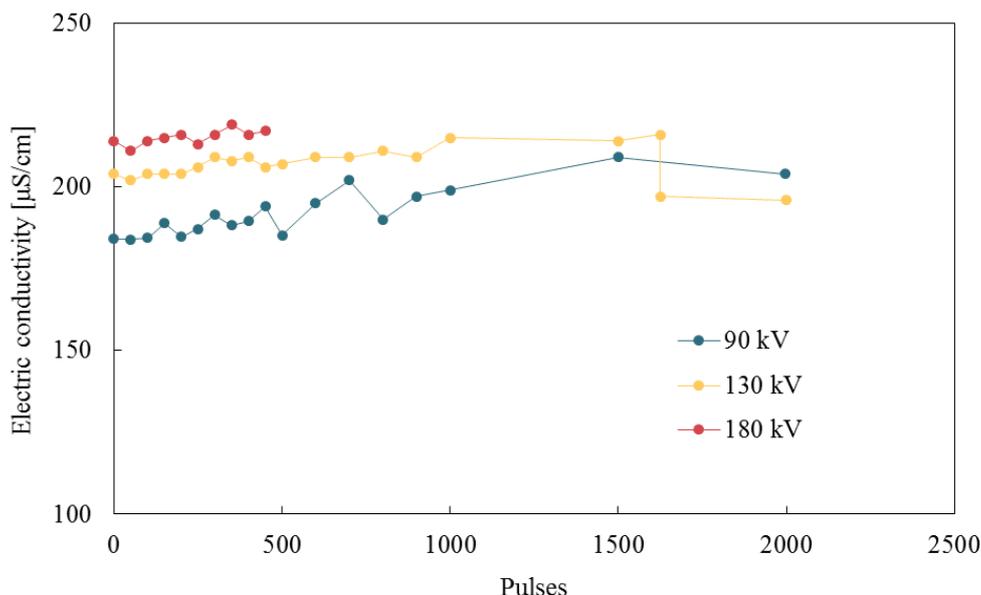


図 34 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎におけるパルス回数と電気伝導率の関係

表 8 多結晶タイプのバックシート層の第二段破碎後の水に含まれる各元素の濃度 (mg/L)

	Si	Na	Ca	Mg	Al	Cu	Sn	Pb	Ag
Tap water	21.7	25.8	4.8	1.0	0.009	0.005	0.008	< 0.003	0.002
After crushing	13.8	25.2	5.5	1.1	0.03	0.11	0.01	< 0.003	0.014

放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回と放電電圧 130 kV、パルス回数 2000 回の 2 条件で得られた産物について樹脂の単体分離が起きたか確認を行った。具体的には、それぞれの産物から 20 枚を取り、目視によって樹脂が単体に分離しているか観察した。図 35 に放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回、図 36 に放電電圧 130 kV、パルス回数 2000 回で得られた産物を示す。左の図は単体に分離している破碎物、右の図は樹脂同士が接着している破碎物である。観察の結果、放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回では、20 枚のうち単体に分離した破碎物は 7 枚だった。また、放電電圧 130 kV、パルス回数 2000 回では、20 枚のうち単体に分離した破碎物は 8 枚だった。

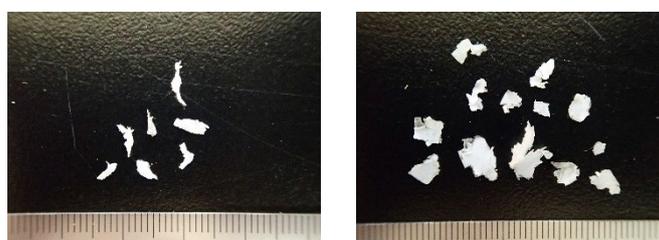


図 35 多結晶タイプにおけるバックシート層の第二段破碎 (放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回) で得られた産物 (左：単体に分離、右：樹脂同士が接着)

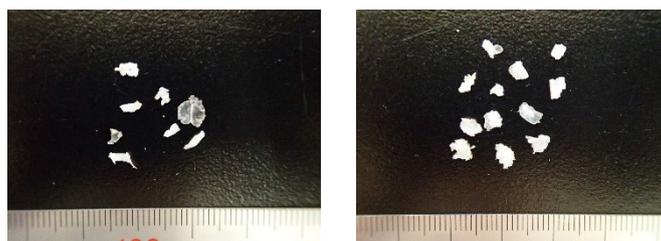


図 36 多結晶タイプにおけるバックシート層の第二段破碎（放電電圧 130 kV、パルス回数 2000 回）で得られた産物（左：単体に分離、右：樹脂同士が接着）

放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回で目視によって単体に分離したと判断した破碎物の中から 3 枚を、実体顕微鏡を用いて断面を観察した。図 37 に観察対象の破碎物とそれぞれの断面の観察結果を示す。その結果、②と③の樹脂は単体であるのに対し、①は樹脂同士が接着していることがわかった。

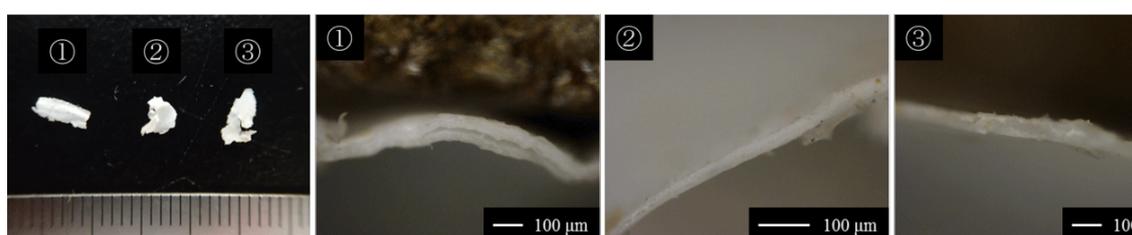


図 37 多結晶タイプにおけるバックシート層の第二段破碎（放電電圧 90 kV、パルス回数 1998 回）で得られた産物の断面

以上の結果から、バックシートを構成する樹脂についても単体分離が起きていることが確認できた。しかしながら、単体になる確率は低く、単体に分離した樹脂も小さいことから実プロセスにおいてバックシートを構成する樹脂間の分離を実現することは難しいと考えられる。

4.2. 分級による選別

4.2.1. 篩による分級

図 38 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物を示す。各粒群の構成物を目視で確認した結果、45 μm 以下では灰色の粉末であり、45-500 μm ではガラスと青色の Si 粉末が混在していることが確認できた。500-1000 μm ではガラスが主となっていた。1.0-4.0 mm になるとガラスの他に封止材も混在しており、4.0 mm 以上ではガラスと Si 粉末が付着した封止材が主となった。また、バスバー電極は 1.0-8.0 mm に存在していた。

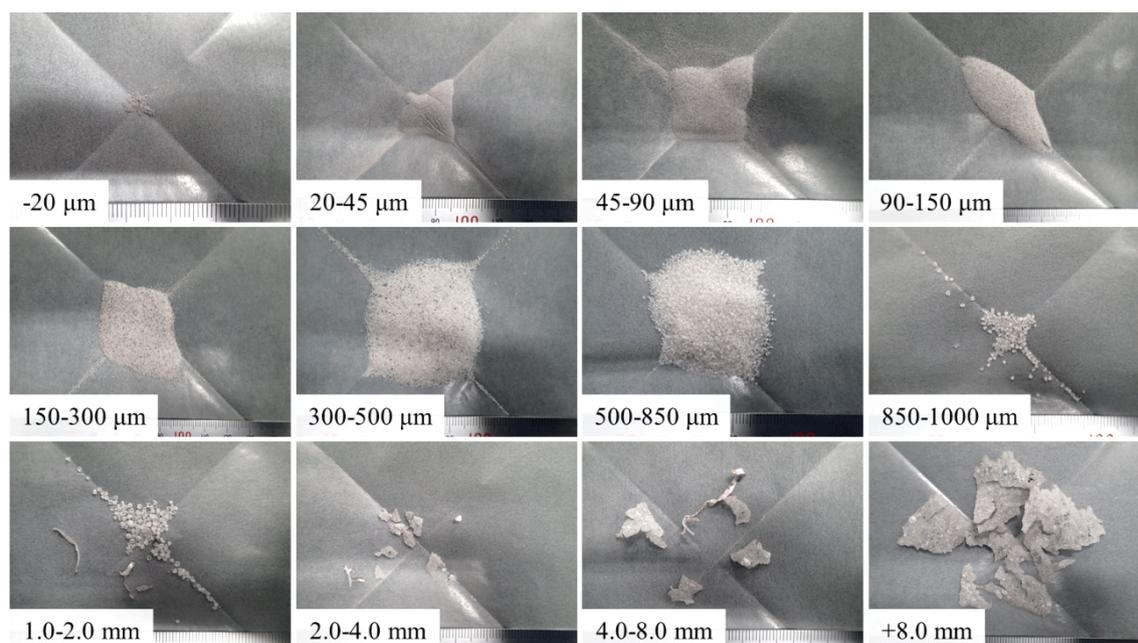


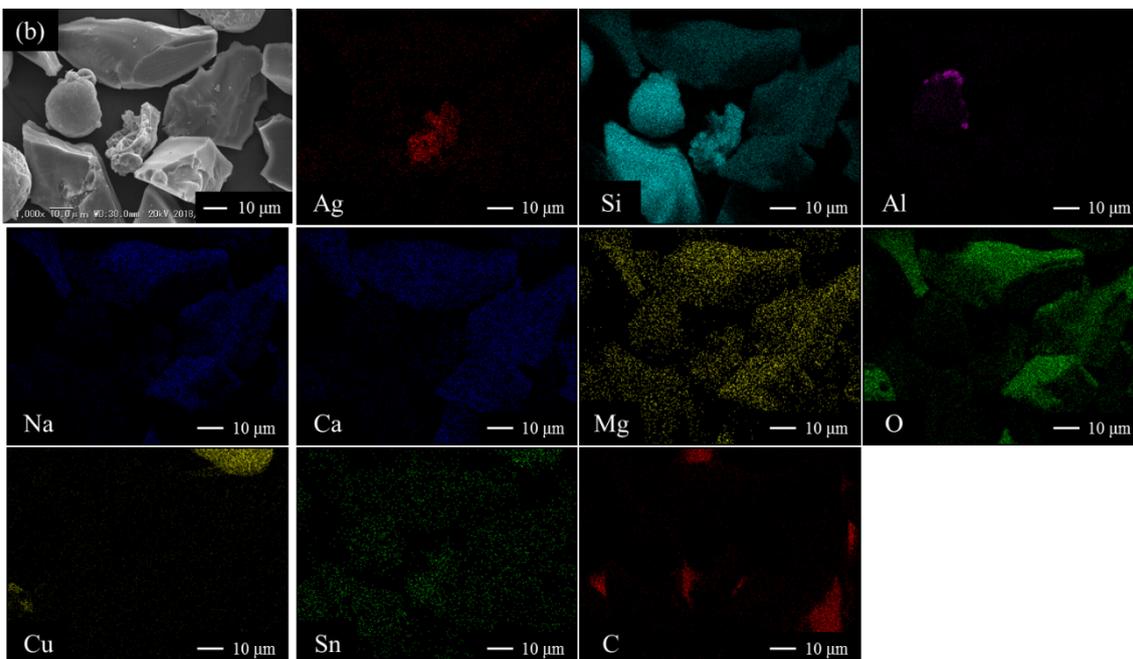
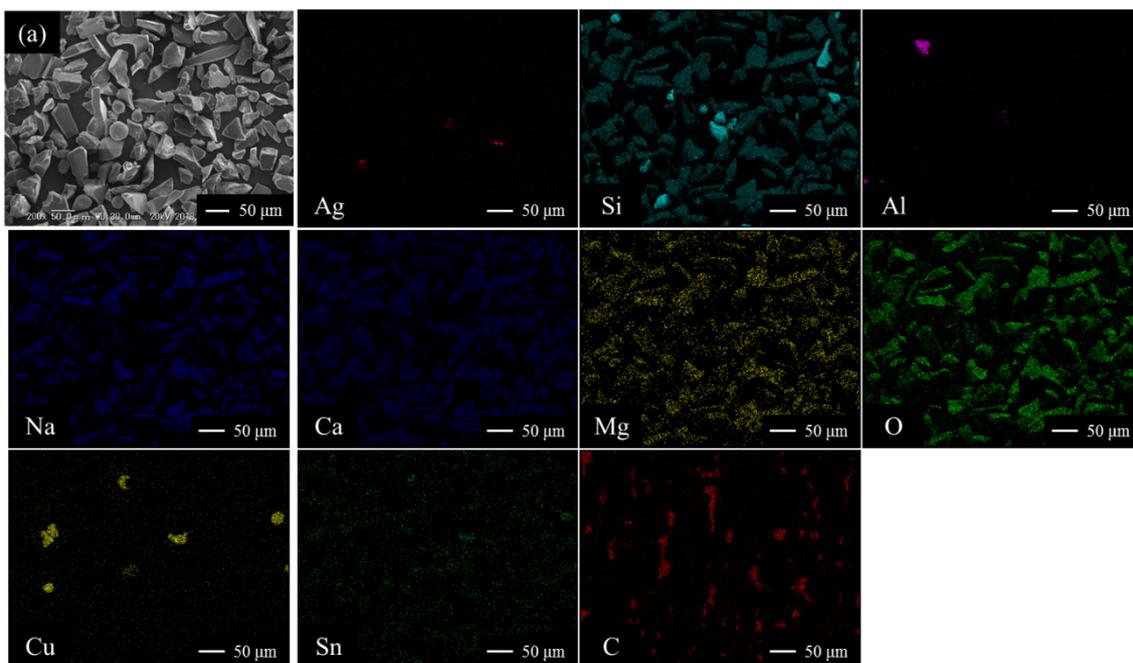
図 38 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物

45 μm 以下で見られた灰色の粉末の構成物を明らかにするため、20-45 μm について SEM-EDX を用いて元素分析を行った。元素分析の結果を図 39 に示す。

図 39(a)の Si のマッピング像に着目すると、色が濃く他の元素との重なりがない粒子と色が薄く Na や O などのマッピング像と重なる粒子が存在していることが見て取れる。多結晶タイプで対象としたガラスは Si、Na、Ca、Mg、Al、O で構成されていることから、Si のマッピング像が薄く Na や Ca などのマッピング像と重なっている粒子はガラスであることがわかる。したがって、灰色の粉末にはガラスと Si 粉末が混在していることが明らかとなり、この他にも Al や Cu の粒子が存在していることも確認できた。また、Ag の存在も確認できたため、Ag の存在状態を明らかにするためにさらに観察を行った。

図 39(b)は(a)の中央の粒子、図 39(c)は(a)の左の粒子、図 39(d)は(a)の右の粒子を拡大した結果である。いずれの結果においても、Ag には Si の粒子が付着していることが見て取れる。Ag はフィンガー電極やバスバー電極の接着部由来であり、どちらの部位も Si 基板に付着して存在しているため、このような結果になったと考えられる。

また、図 39(b)-(c)で確認できる Al のマッピング像が濃い箇所についても、Si と同じ粒子に存在していることが確認できる。これは、Al 粒子は Al 電極由来であり、Si 基板に付着しているためだと考えられる。一方で、図 39(a)で確認できる Al については他の元素の付着はなく、単体で存在していることが見て取れる。



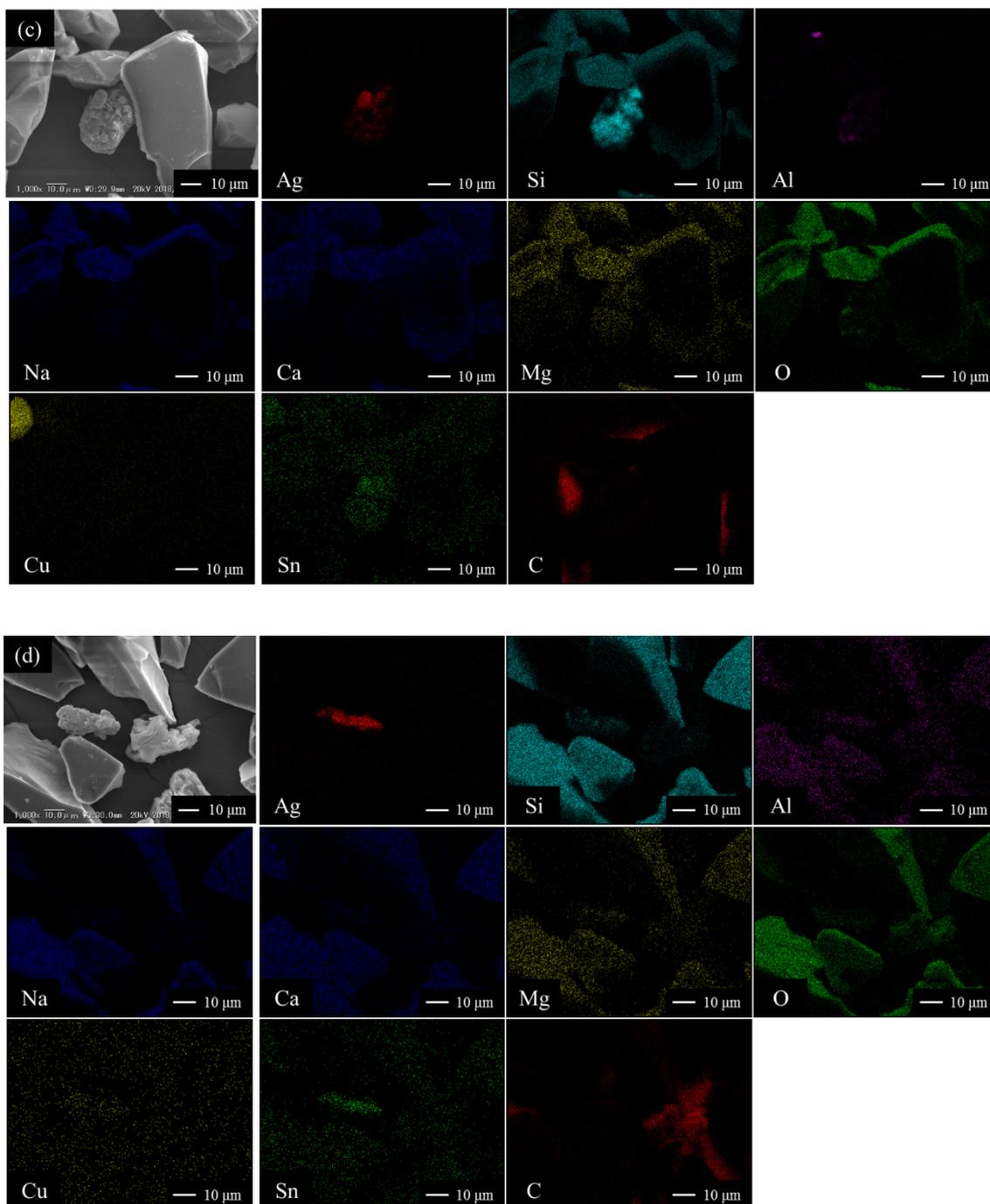


図 39 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の 20-45 μm の二次電子像と元素マッピング像

図 40 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 180 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物を示す。各粒群の構成物を目視で確認したところ、45 μm 以下では灰色の粉末、45-500 μm ではガラスと青色の Si 粉末が混在していることが確認でき、この点は放電電圧 90 kV の結果と一致していた。500-1000 μm でガラスが主であることは放電電圧 90 kV と一致していたが、放電電圧 180 kV では封止材の混入が比較的多く見られた。放電電圧 90 kV では 1.0-4.0 mm でガラス、バスバー電極、封止材の 3 種類となっていたが、放電電圧 180 kV では 1.0-2.0 mm でガラス、バスバー電極、封止材の 3 種類、2.0-4.0 mm でバスバー電極と封止材の 2 種類となっていた。4.0 mm 以上でガラスと Si 粉末が付着した封止材となる点は、放電電圧 90 kV と一致していた。また、バスバー電極が存在する粒群は放電電圧 90 kV では 1.0-8.0 mm であったが、放電電圧 180 kV では 1.0-4.0 mm となっていた。

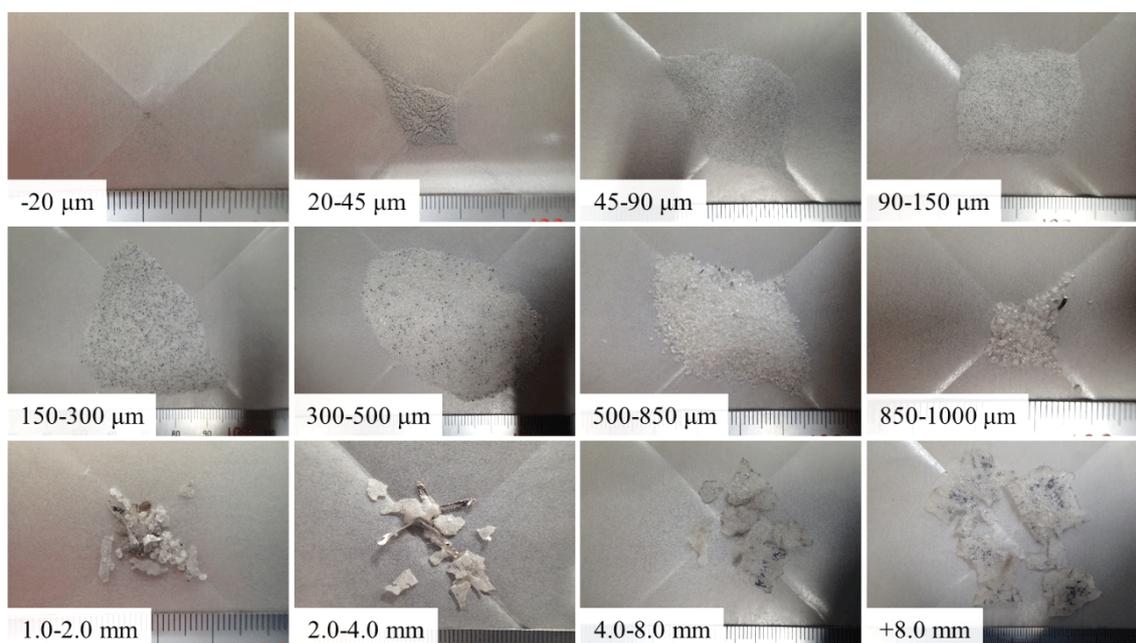


図 40 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 180 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成物

図 41 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の重量の分配を示す。どちらの条件においても各粒群の重量は 150-300 μm が最も多く、次いで 300-500 μm が多かった。また、-20 μm から 150-300 μm までは重量が徐々に多くなり、150-300 μm から 850-1000 μm までは重量が徐々に少なくなることも一致していた。粒群ごとに占める割合を比較すると、45-300 μm の各粒群は放電電圧が高い 180 kV の方が大きく、300-2000 μm の各粒群では放電電圧の低い 90 kV の方が大きかった。

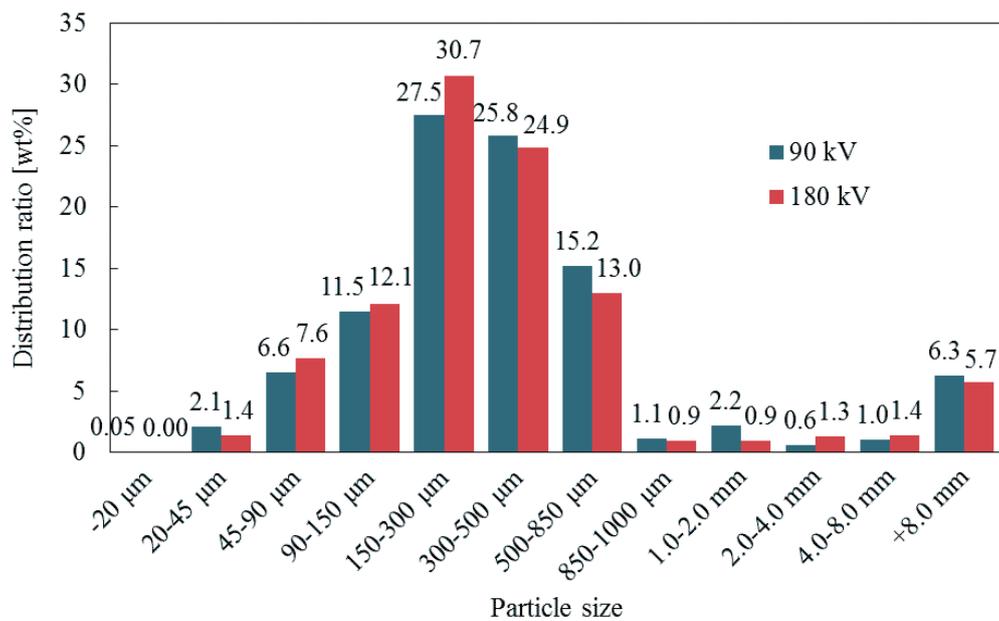


図 41 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の重量の分配

4.2.2. 各粒群の成分の分析

図 42 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度を示す。各粒群の組成とガラスの組成の Si 濃度と Ca 濃度を比較すると、目視で青色の粉末の混入が確認された 45-500 μm の各粒群において、ガラス中の Si 濃度と Ca 濃度の比に対して Si 濃度が高いことがわかる。これはガラスの他に Si 基板由来の粉末が含まれているためだと考えられ、目視で確認された青色の粉末は Si であることが化学分析の結果からも明らかとなった。また、20-45 μm での灰色の粉末についてもガラスと Si 粉末が混在していることが化学分析の結果からも確認された。一方、500-1000 μm の Si 濃度と Ca 濃度の比はガラス中の濃度比とほぼ等しいことから、500-1000 μm は目視の結果と同様にガラスが主であると言える。

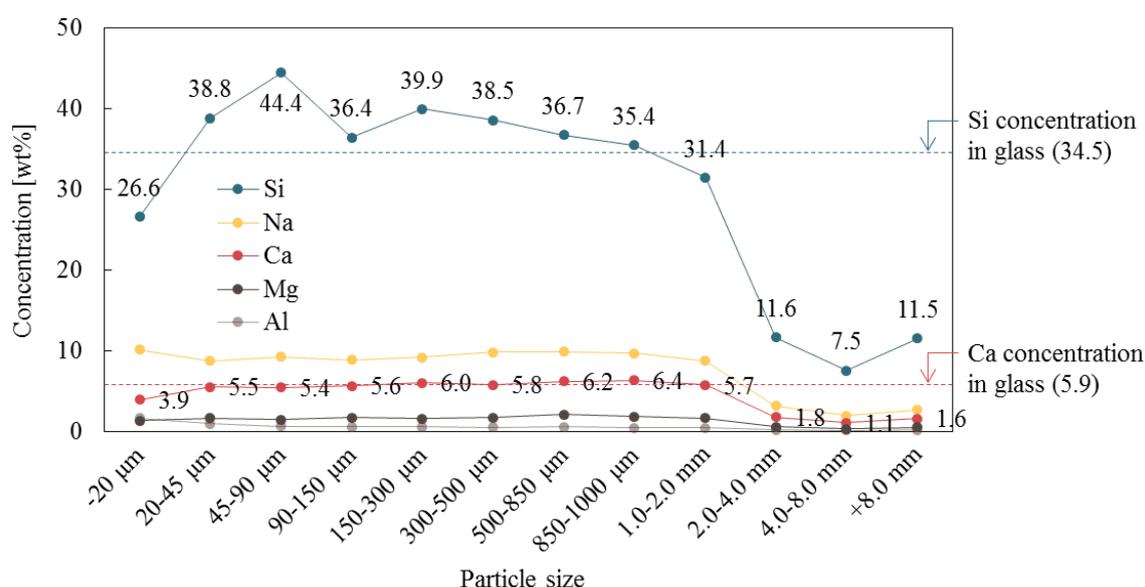


図 42 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度

図 43 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度を示す。1.0-8.0 mm ではバスバー電極が存在するため、Cu、Sn、Pb 濃度が高くなっている。また、Ag は微細な粒群とバスバー電極が存在する粒群で濃度が高くなっていることがわかる。特に、-20 μm と 2.0-8.0 mm で Ag 濃度は 3,000 mg/kg を超えていた。

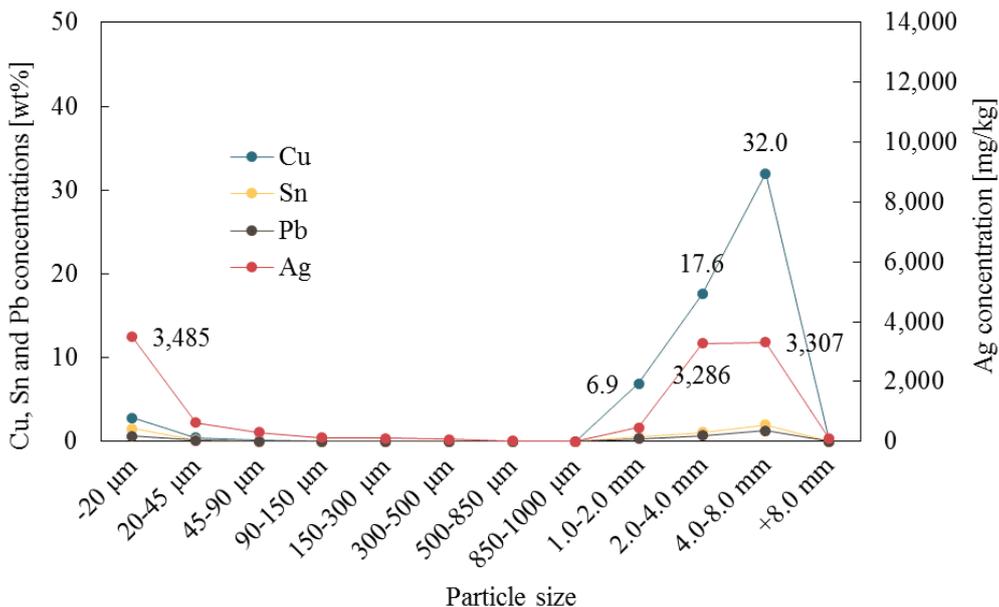


図 43 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度

図 44 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎（放電電圧 90 kV）で得られた産物の粒群ごとの構成材料を示す。ガラスの重量は 150-300 μm で最も多く含有しているが、Si 粉末も最も多く含まれていることがわかる。次いでガラスの重量の多い 300-500 μm についても Si 粉末の分配が二番目に多いことがわかる。一方、500-1000 μm ではガラス以外の材料の混入は少ないことが明らかとなった。

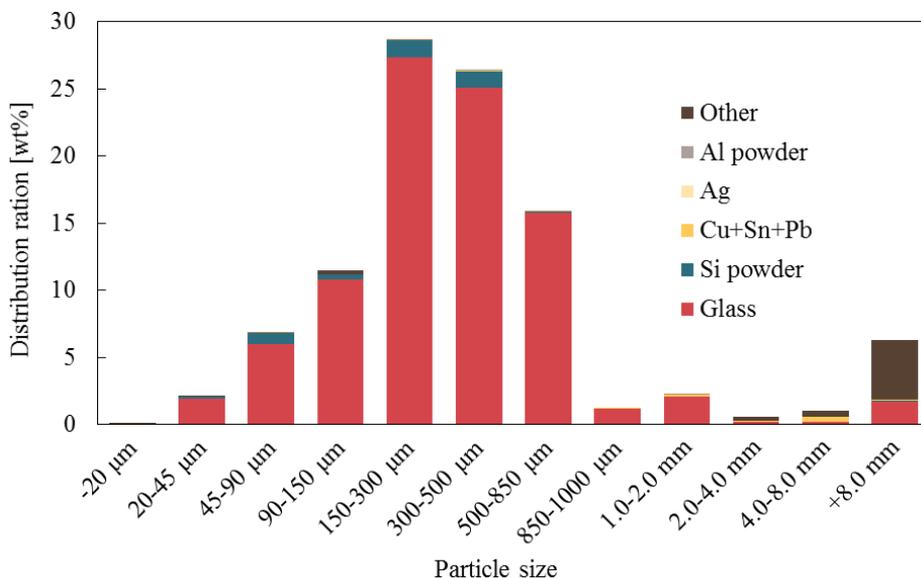


図 44 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で得られた産物の粒群ごとの構成材料

4.2.3. 破碎前後でのマテリアルバランスおよびガラス層における分配率の分析

図 45 に多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で破碎した際の各材料のマテリアルバランスを示す。ガラスについては、分配が上から三番目までの 150-300 μm、300-500 μm、850-1000 μm の合計で全体の 7 割以上を占めていることがわかった。また、ガラス単体になっていると見られる 4.0 mm 以下の粒群は全体の 97 wt%以上を占めており、高い分離率を達成することができた。さらに、ガラスの不明分は 0.8 wt% と少ないことが確認できる。

Si 粉末は、ガラスと同様に分配が上から三番目までの 45-90 μm、150-300 μm、300-500 μm の合計で 7 割以上を占めていることが明らかとなった。しかしながら、ガラスと Si 粉末は 150-300 μm が一番目、300-500 μm が二番目に分配が多いことが共通している。したがって、それぞれで高い回収率を達成することやガラスの純度を向上させるためには、分級以外の物理選別を組み合わせる必要があると考えられる。

Cu、Sn、Pb は、バスバー電極に由来している。したがって、バスバー電極が存在する 1.0-2.0 mm、2.0-4.0 mm、4.0-8.0 mm の 3 粒群の合計で 9 割以上が分配していることが明らかとなった。

Ag については、微細およびバスバー電極が存在する粒群に濃縮されているものの、分配重量で見ると特定の粒群への偏りはなかった。そのため、Ag の回収率を向上させるためにも分級以外の物理選別を組み合わせる必要があると言える。

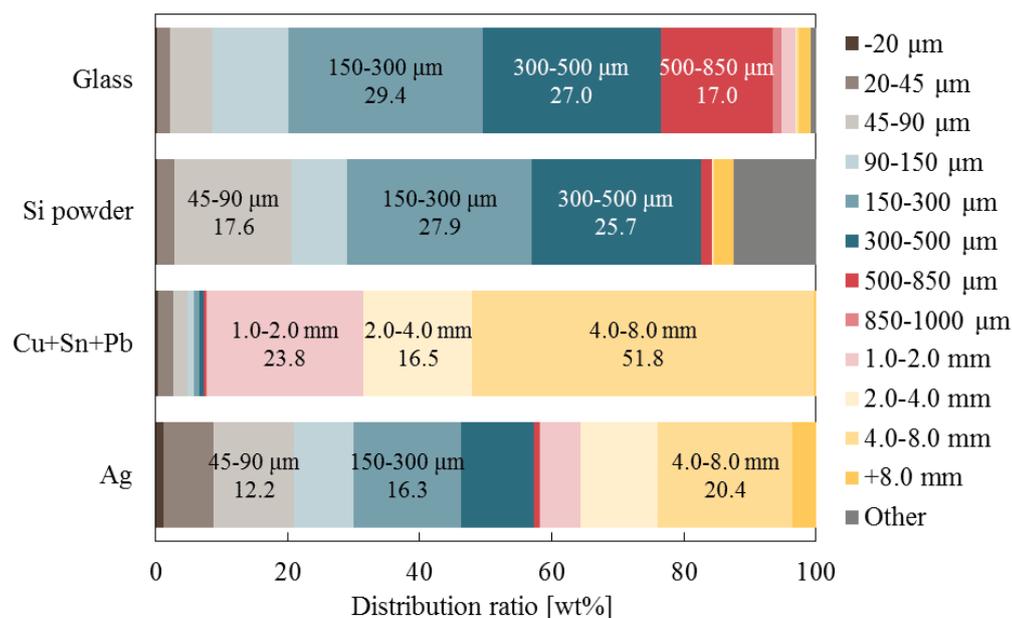


図 45 多結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎の最適条件で破碎した際の破碎前後のマテリアルバランスおよびガラス層での分配率（ガラス、Si 粉末：マテリアルバランス、Cu+Sn+Pb、Ag：分配率）

4.3. 重液選別による選別

(ガラスと Si 粉末の分離)

図 46 にガラスと Si 粉末の分離（分液ロート）における選別前、軽産物、重産物、図 47 にガラスと Si 粉末の分離（分液ロート）における各産物の構成材料、図 48 にガラスと Si 粉末の分離（分液ロート）における各材料の分配を示す。目視による確認を行った結果、選別前はガラスと青色の Si 粉末が混在していることがわかる。選別後、重産物はガラスのみになっているように見えるのに対し、軽産物では選別前よりも Si の割合が多いもののガラスと共存していることが確認できる。成分分析から算出した各産物の構成材料に着目すると、軽産物と重産物は目視の結果と同様であった。軽産物には Si 粉末が 6.1 wt%含まれており、ガラスの割合は大きいものの選別前よりも Si 粉末の割合が増加していた。重産物ではほぼガラスであり、不純物濃度は 0.1 wt%であることが明らかとなった。Ag 濃度に着目すると、選別前は 38.5 mg/kg であったのに対し、選別後、軽産物で 154.2 mg/kg と濃縮されていることがわかった。Ag の密度は 10.5 g/cm³ と比重 2.4 より重いにもかかわらず、軽産物側に濃縮された理由として、Ag が Si に付着しているためだと考えられる。Ag は Si 基板上に存在しており、破碎後も Ag が Si に付着していたため、Si 粉末と同じ軽産物に濃縮されたと推察した。各材料の分配では、ガラスは 8 割以上が重産物に分配されており、Si 粉末は全てが軽産物に分配されていることがわかった。また、Ag も Si 粉末と同様に軽産物に分配する割合が大きかった。



図 46 ガラスと Si 粉末の分離（分液ロート）における選別前、軽産物、重産物

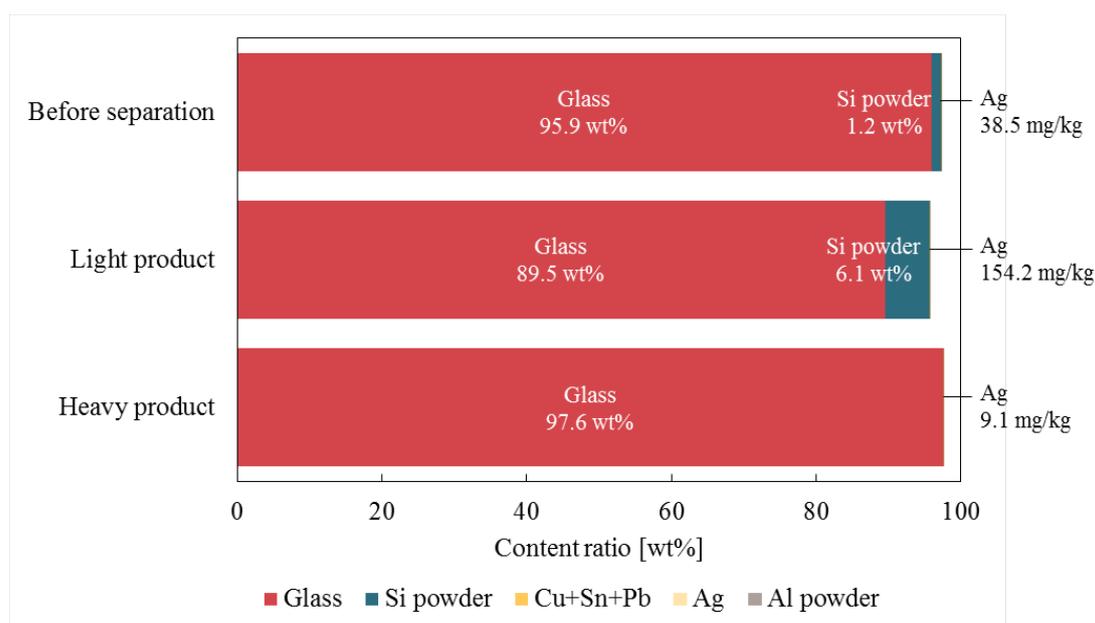


図 47 ガラスと Si 粉末の分離（分液ロート）における各産物の構成材料

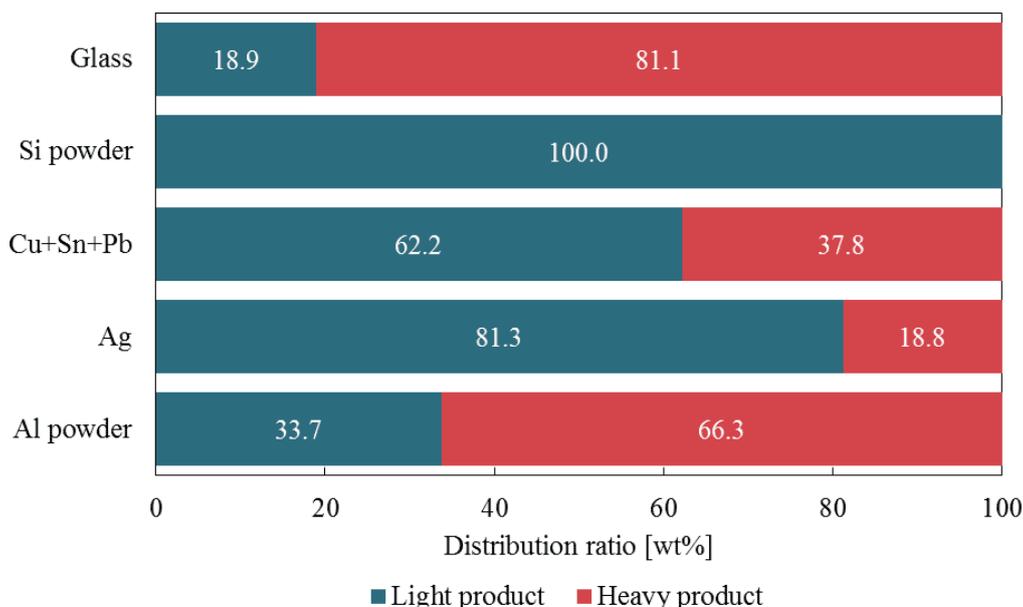


図 48 ガラスと Si 粉末の分離（分液ルート）における各材料の分配

図 49 にガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における選別前、軽産物、重産物、図 50 にガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における各産物の構成材料、図 51 にガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における各材料の分配を示す。目視による確認を行った結果、選別前はガラスと Si 粉末が混在しているのに対し、選別後は軽産物でほぼ Si 粉末、重産物ではガラスのみになっているように見えた。成分分析から各産物の構成材料を算出した結果、軽産物で Si 粉末は 77.9 wt%と分液ルートを用いた場合よりも Si 粉末の割合が大きく向上していた。また、重産物は分液ルートを用いた場合と同様にほぼガラスであり、不純物濃度は 0.7 wt%であることがわかった。Ag 濃度に着目すると、選別前が 54.9 mg/kg であったのに対し、選別後、軽産物で 1,900 mg/kg と分液ルートを用いた場合よりも濃縮率が向上した。これは Ag が Si に付着しているため、軽産物での Si 粉末の割合が増加したことに起因していると考えられる。また、軽産物の Ag 濃度から、軽産物は Ag 原料として利用することが可能だと考えられる。各材料の分配では、ガラスが重産物に 99.8 wt%分配しており、分液ルートを用いた場合よりも高い分配率を示した。また、Si 粉末と Ag は分液ルートを用いた場合と同様に軽産物に分配する割合が大きかった。

以上の結果から、どちらの手法でも重産物でガラスを不純物 1 wt%以下で回収できることがわかった。特に、超音波洗浄を使用した際は、重産物でガラスの純度を高めるだけでなく、軽産物で Si 粉末の濃度を大きく向上させるとともに、Ag も高い濃縮率を達成できることが明らかとなった。したがって、重液選別によってガラスと Si 粉末を分離でき、Ag の濃縮も可能であることを示した。

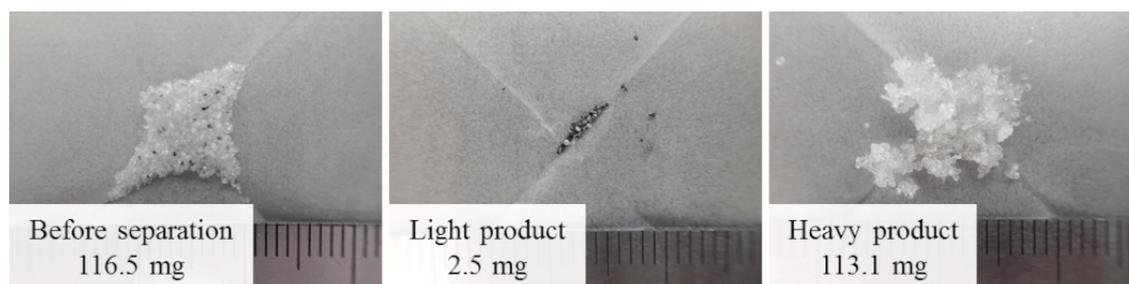


図 49 ガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における選別前、軽産物、重産物

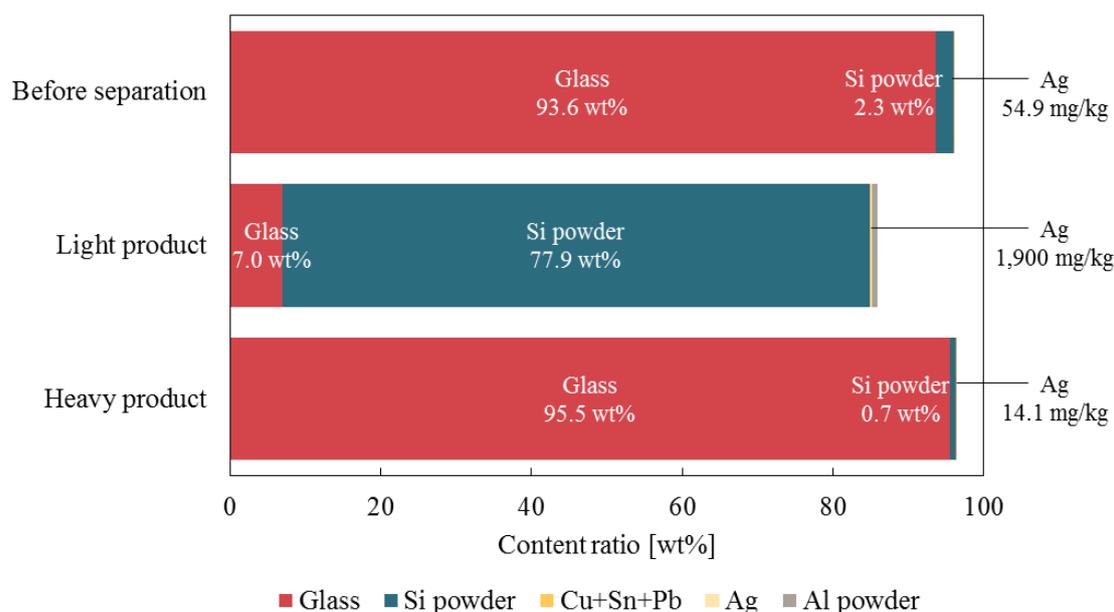


図 50 ガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における各産物の構成材料

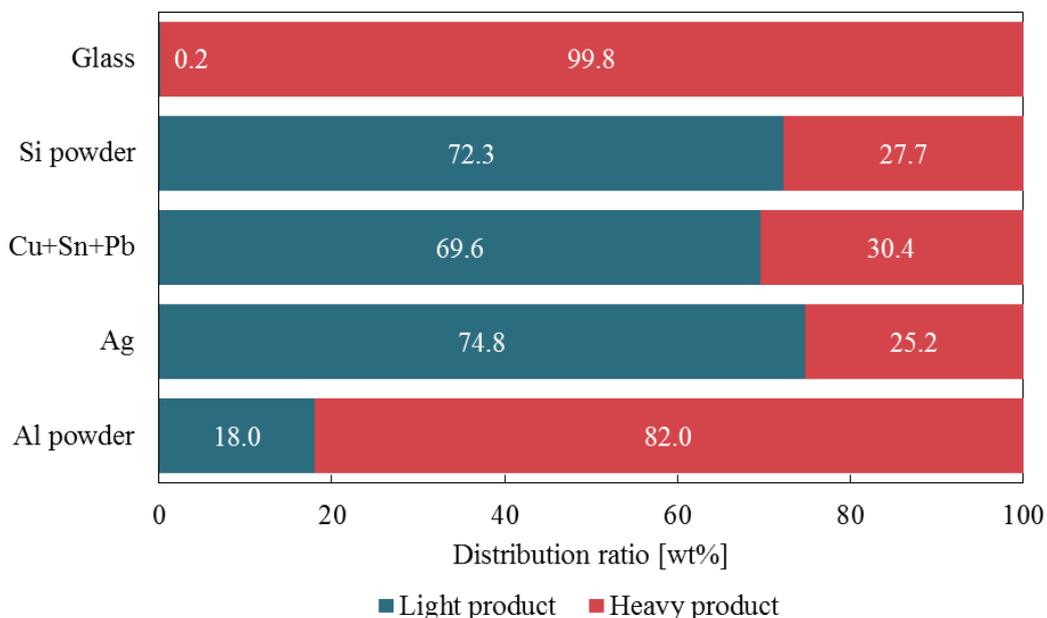


図 51 ガラスと Si 粉末の分離（超音波洗浄）における各材料の分配

(Ag の濃縮)

図 52 に Ag の濃縮における選別前、軽産物、重産物、図 53 に Ag の濃縮における各産物の構成材料、図 54 に Ag の濃縮における各材料の分配を示す。目視では選別前、軽産物、重産物は全て灰色の粉末であり、違いは確認できなかった。成分分析から各産物の構成材料を算出した結果、選別前と軽産物の構成材料の割合に大きな違いはなく、Ag 濃度は 0.3 wt%であった。一方、重産物での Ag 濃度は 9.7 wt%と 30 倍以上濃縮されていた。しかしながら、Ag の分配に着目すると軽産物が 9 割近くを占めていた。

以上の結果から、重液選別によって Ag を濃縮できることを示したが、Ag の分配では課題が残った。

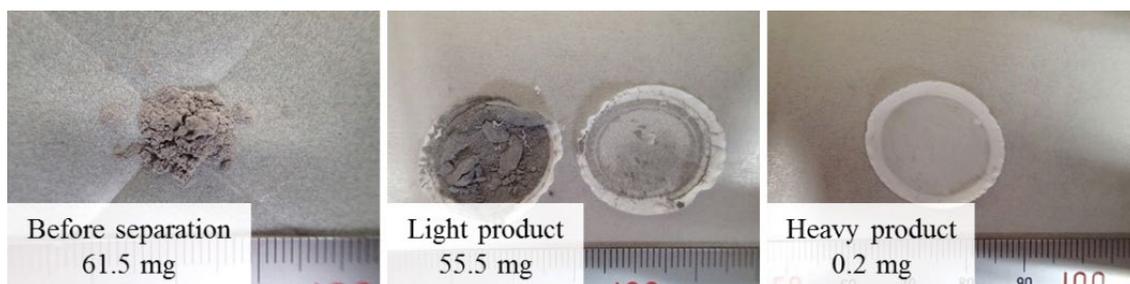


図 52 Ag の濃縮における選別前、軽産物、重産物

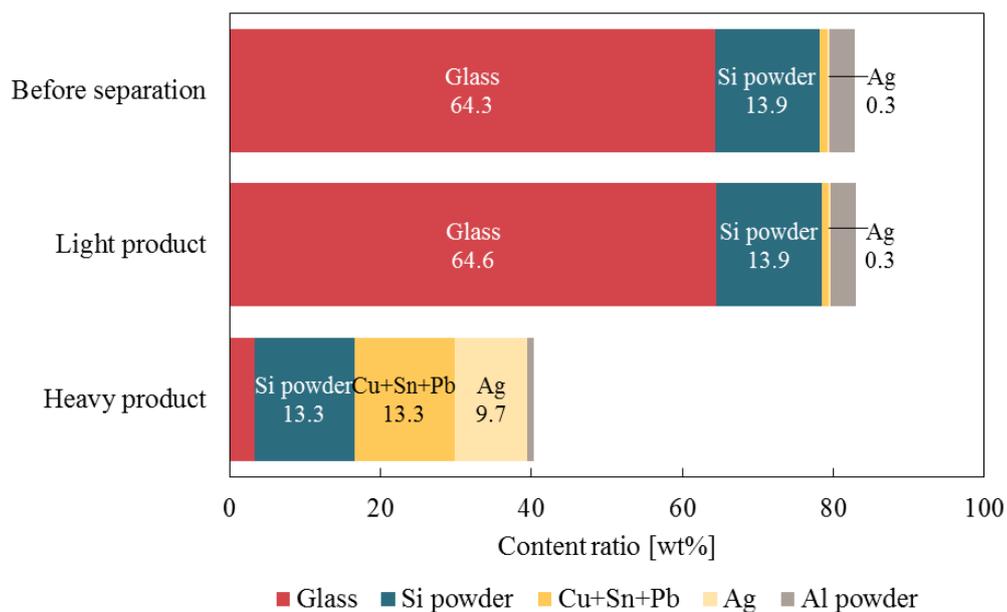


図 53 Ag の濃縮における各産物の構成材料

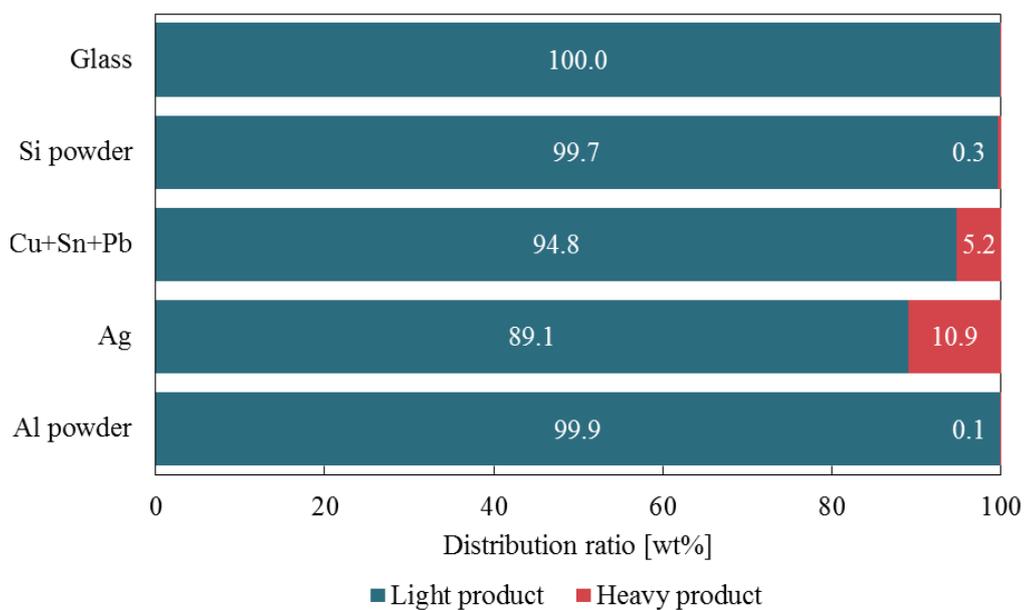


図 54 Ag の濃縮における各材料の分配

4.4. 多結晶タイプ太陽光発電パネルに対する結果

4.4.1. 第一段破碎の結果とそのメカニズム

多結晶タイプでは、第一段破碎の最適条件はガラスを上向きにし、放電電圧 110 kV、電極間距離 20 mm、放電周波数 5 Hz と決定した。単結晶タイプにおいても同一の条件で高電圧パルス破碎実験を行った。廃太陽光発電パネルは前述のように 50×50 mm に切り出した後、下部電極上に横置きした。なお、パルスを 10 回印加するごとに目視によって得られた産物の確認を行った。

図 55 に単結晶タイプにおける第一段破碎で得られた産物を示す。上に単結晶タイプの結果、下には比較として多結晶タイプの結果を示している。パルス回数 10 回ではサンプル中央部のガラスが封止材から分離しており、パルス回数 20 回においてガラス層とバックシート層の二層に分離することが見て取れる。このことから、単結晶タイプと多結晶タイプの第一段破碎は、破碎の起こり方が同様であることがわかった。

第一段破碎後に容器内から採取した水について濾過後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。ICP-AES による分析結果を表 9 に示す。水道水と比較すると溶出が確認される元素もあったが、全ての元素で排水基準⁷⁾を下回っており、排水処理において問題はないと考えられる。

• Monocrystalline silicon-type



• Polycrystalline silicon-type



図 55 単結晶タイプにおける第一段破碎で得られた産物

表 9 単結晶タイプの第一段破碎後の水に含有する各元素の濃度 (mg/L)

	Si	Na	Ca	Mg	Al	Cu	Sn	Pb	Ag
Tap water	21.7	25.8	4.8	1.0	0.009	0.005	0.008	< 0.003	0.002
After crushing	19.7	21.9	5.3	1.1	0.13	0.03	0.03	0.007	0.04

図 56 に単結晶タイプにおけるバックシート層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像を示す。図 565 の Area 1 から Area 3 は Al 粉末が均一に付着している箇所、Area 4 から Area 6 は Al 粉末が消えかかっている箇所を観察した。その結果、多結晶タイプと同様に Area 1 から Area 3 は数 μm の球状の Al 粒子が一面に存在していることが見て取れる一方、Area 4 から Area 6 では、Al 粒子が結合していることが確認できた。この結果から、単結晶タイプにおいても破碎前は Area 1 から Area 3 のような数 μm の Al 粒子が熱もしくは応力に

より結合し、Area 4 から Area6 のような状態になったと考えた。したがって、単結晶タイプと多結晶タイプの第一段破碎では、Al 電極および Si 基板においてマイクロ爆発の発生もしくは衝撃波の伝播が起こり、パネルが分離したと推察した。

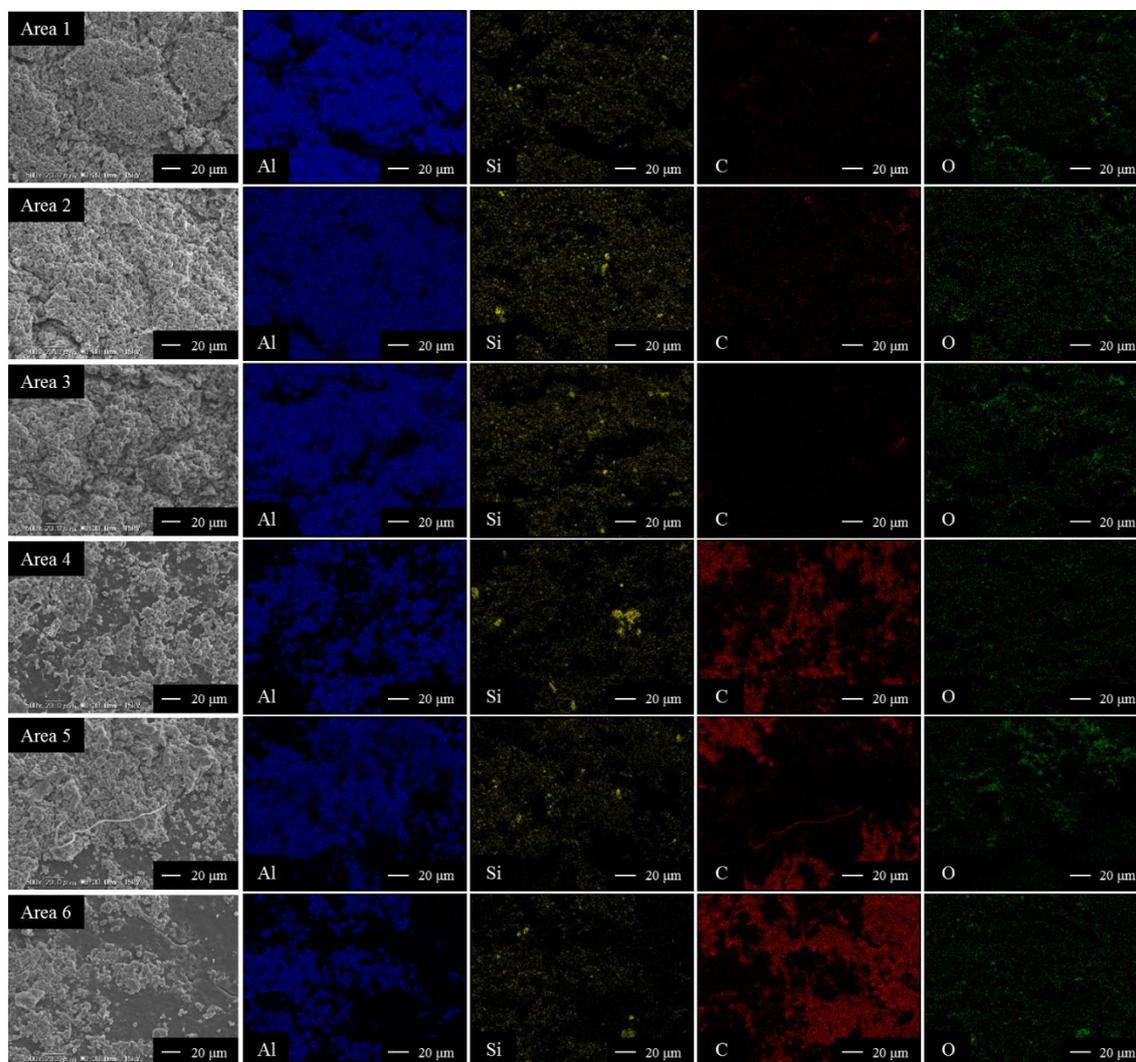


図 56 単結晶タイプにおけるバックシート層の破碎面の二次電子像と元素マッピング像

4.4.2. 第二段破碎

図 57 に単結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物を示す。上に単結晶タイプの結果、下には比較として多結晶タイプの結果を示している。パルス回数 50 回の産物に着目すると、多結晶タイプでは封止材にバスバー電極が付着しているのに対し、単結晶タイプではバスバー電極が封止材から分離したことが見て取れる。このことから、単結晶タイプではパルス回数 50 回で破碎を終了した。また、封止材は単結晶タイプの方が細かくなっていることが確認された。

単結晶タイプにおけるパルス回数と放電エネルギーの関係を図 58、パルス回数と水温の関係を図 59、パルス回数と電気伝導率の関係を図 60 に示す。なお、グラフは第一段破碎と第二段破碎の両方の結果を表しており、パルス回数 20 回までが第一段破碎、パルス回数 20 回以降は第二段破碎の結果となっている。また、グラフには第一段破碎および第二段破碎において同じ条件で破碎を行った多結晶タイプの結果を併記している。グラフ内のパルス回数 70 回は第二段破碎のパルス回数 50 回を表しており、放電エネルギーは第一段破碎と

第二段破碎の合計値となっている。放電エネルギーは、第一段破碎と第二段破碎の両方で単結晶タイプの方が大きい値となった。なお、両タイプにおいて第一段破碎を示すパルス回数 20 回までは第二段破碎を示すそれ以降に比べてグラフの傾きが大きかった。これは、第一段破碎の放電電圧が 110 kV、第二段破碎の放電電圧が 90 kV と放電電圧が第一段破碎の方が大きいことに由来すると考えられる。また、放電エネルギーから単結晶タイプの第二段破碎まで行った際の処理コストを試算した結果、0.05 円/W となった。水温は、多結晶タイプと同様にパルス回数の増加に伴って上昇していた。また、電気伝導率も多結晶タイプと同様にパルス回数が増加しても破碎前の値と大きく変化しないことが確認された。このことから、単結晶タイプについても破碎に使用した水を繰り返して利用することが可能だと考えられる。

第二段破碎後に容器内から採取した水について濾過後、ICP-AES を用いて成分分析を行った。ICP-AES による分析結果を表 10 に示す。水道水と比較すると破碎後は多くの元素で溶出が見て取れるが、これまでと同様に排水基準⁷⁾を上回る元素はないことから、排水処理において問題がないことが確認された。

• **Monocrystalline silicon-type**



• **Polycrystalline silicon-type**

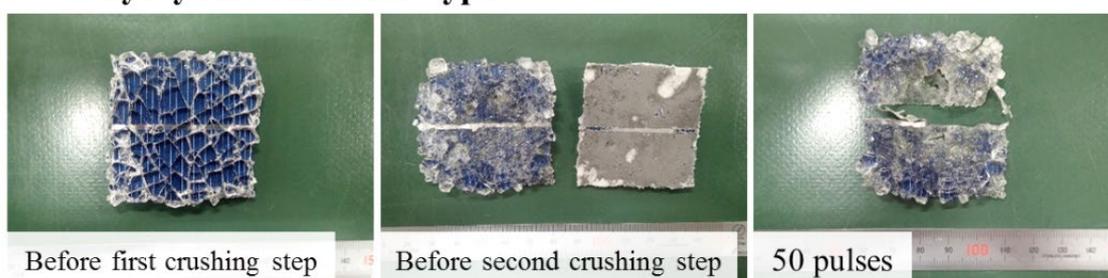


図 57 単結晶タイプのガラス層の第二段破碎で得られた産物

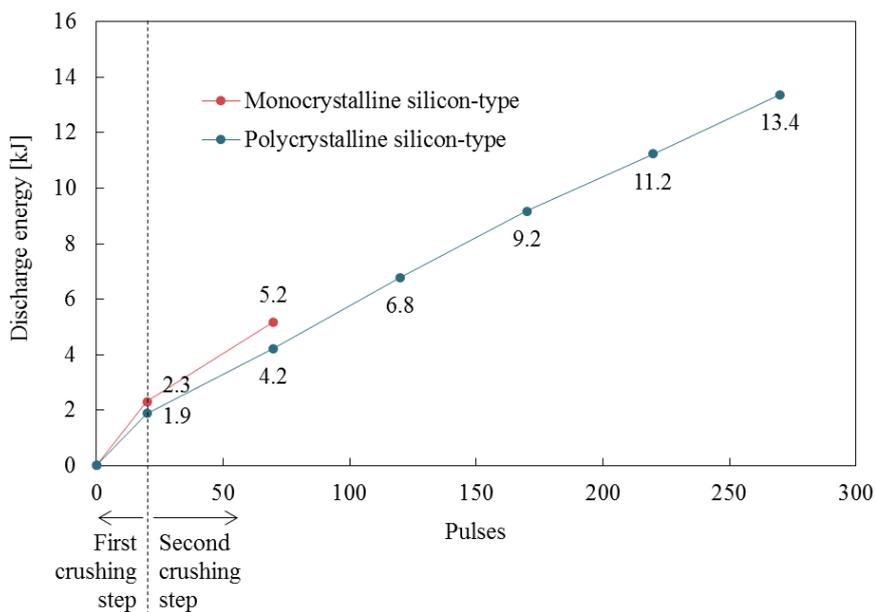


図 58 単結晶タイプにおけるパルス回数と放電エネルギーの関係

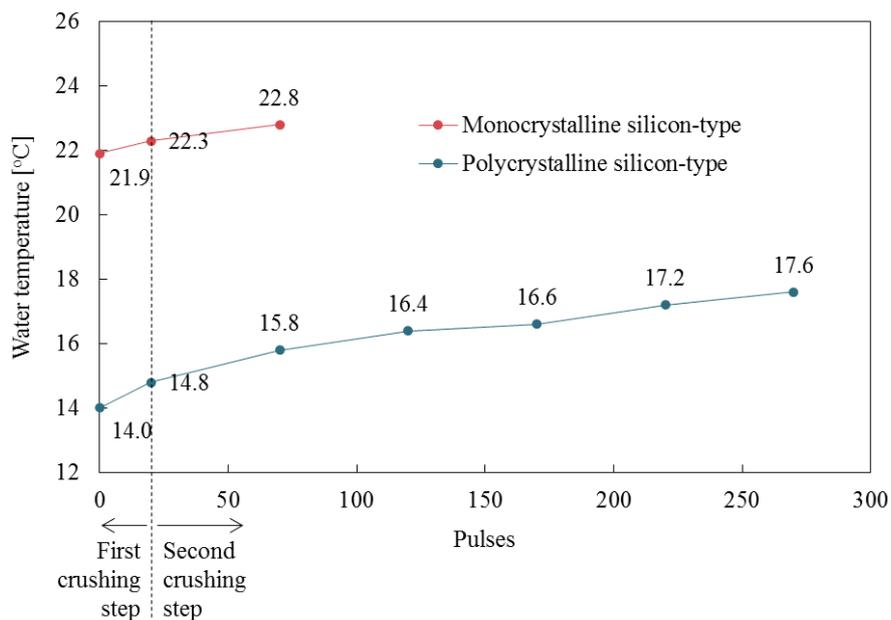


図 59 単結晶タイプにおけるパルス回数と水温の関係

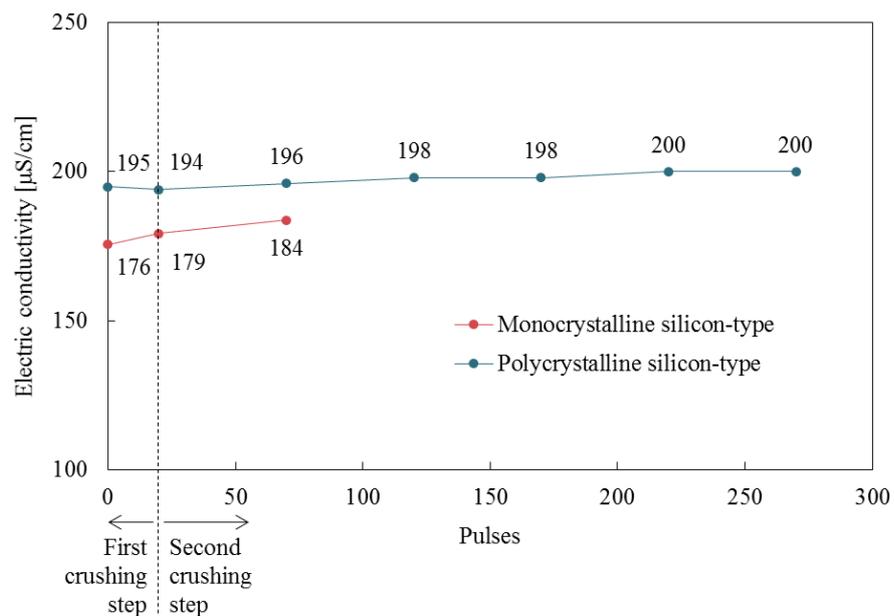


図 60 単結晶タイプにおけるパルス回数と電気伝導率の関係

表 10 単結晶タイプの第二段破碎後の水に含有する各元素の濃度 (mg/L)

	Si	Na	Ca	Mg	Al	Cu	Sn	Pb	Ag
Tap water	21.7	25.8	4.8	1.0	0.009	0.005	0.008	< 0.003	0.002
After crushing	23.8	23.8	5.2	1.1	0.12	0.06	0.03	0.05	0.02

4.4.3. 分級による選別

(篩による分級)

図 61 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの構成物を示す。各粒群の構成物を目視で確認した結果、微細な粒群から灰色の粉末、ガラスと青色の Si 粉末の混在、ガラスが主となる点は多結晶タイプと同じであった。単結晶タイプでは、灰色の粉末が 45 μm 以下、ガラスと Si 粉末の混在が 45-850 μm 、ほぼガラスが 850-2000 μm であった。2.0-4.0 mm ではガラス、バスバー電極、封止材の 3 種類、4.0 mm 以上ではガラスと Si 粉末が付着した封止材となっていた。バスバー電極は、多結晶タイプでは 1.0-8.0 mm の 3 粒群に存在していたのに対し、単結晶タイプでは 2.0-4.0 mm の 1 粒群のみに存在していた。また、4.0 mm 以上の封止材には、単結晶タイプは多結晶タイプに比べてガラスの付着量が多いことが見て取れる。バスバー電極と封止材の違いについては、両タイプの構造に大きな違いはないことからパルス回数の違いに起因していると考えられる。

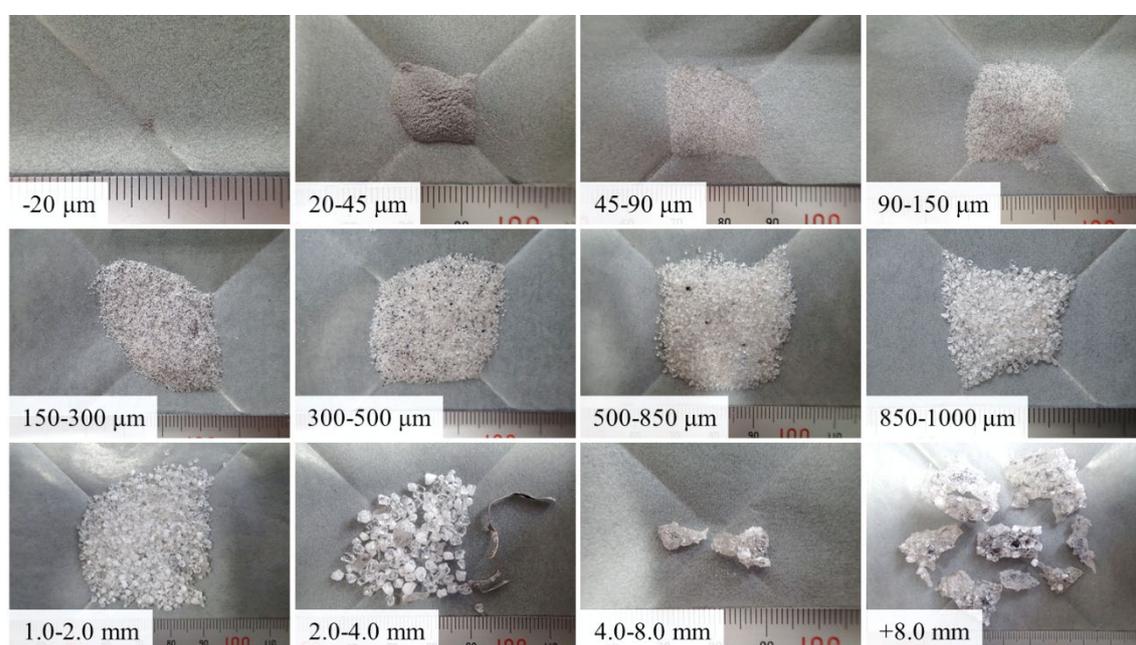


図 61 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの構成物

単結晶タイプについても 45 μm 以下で見られた灰色の粉末の構成物を明らかにするため、20-45 μm について SEM-EDX を用いて元素分析を行った。元素分析の結果を図 62 に示す。図 62(a) から Si のマッピング像が濃い粒子と Si のマッピング像が薄く Na や O などのマッピング像と重なっている粒子が存在することが確認できる。単結晶タイプで対象としたガラスも Si、Na、Ca、Mg、Al、O で構成されていることから、Si のマッピング像が薄く Na や Ca などのマッピング像と重なっている粒子はガラスであることがわかる。また、Al については他の元素との付着はなく、単体で存在していた。これらの結果から、灰色の粉末にはガラスと Si 粉末が混在しており、Al 粉末も含まれていることが明らかとなった。

図 62(a) で確認された Ag について拡大した結果を図 62(b) に示す。図 62(b) から単結晶タイプについても多結晶タイプと同様に Ag は Si 粒子に付着していることが見て取れる。単結晶タイプは多結晶タイプと同様の構造であり、Ag の由来と考えられるフィンガー電極とバスバー電極はいずれも Si 基板と接していることから、得られた結果が一致していたと考えられる。

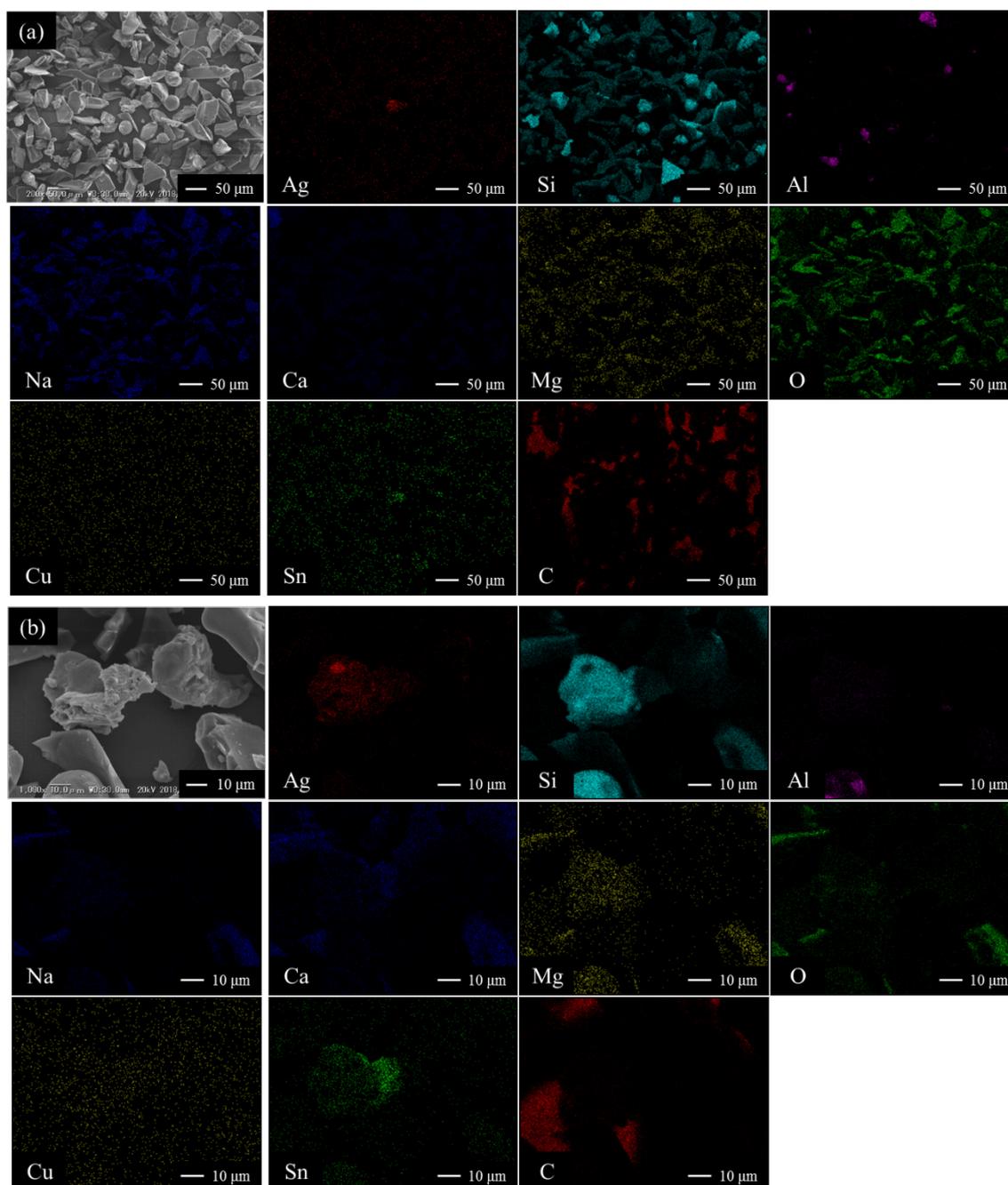


図 62 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の 20-45 μm の二次電子像と元素マッピング像

(各粒群の成分)

図 63 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の重量の分配を示す。各粒群の分配率は 1.0-2.0 mm が 20.3 wt%と最も多く、次いで+8.0 mm が 17.6 wt%と多かった。また、-20 μm から 500-850 μm までは重量が徐々に多くなり、500-850 μm から 850-1000 μm までは重量が少なくなることがわかった。単結晶タイプと多結晶タイプでは各粒群の構成物はほぼ一致していたが、重量の分布は異なり、パルス回数の少ない単結晶タイプの方が粗大な粒群に占める割合が大きかった。

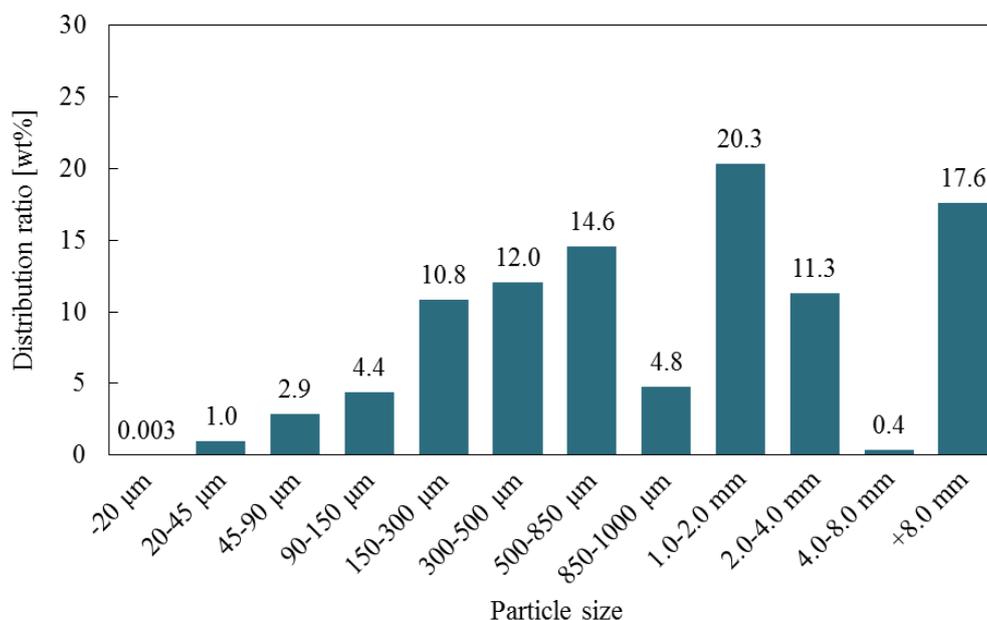


図 63 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の重量の分配

図 64 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度を示す。各粒群の組成とガラスの組成の Si 濃度と Ca 濃度を比較すると、多結晶タイプと同様に 45-500 μm の各粒群では、ガラス中の Si 濃度と Ca 濃度の比に対して Si 濃度が高いことがわかる。これはガラスの他に Si 基板由来の粉末が混入しているためだと考えられ、目視で確認された青色の粉末は Si であることが化学分析の結果からも明らかとなった。また、20-45 μm での灰色の粉末についてもガラスと Si 粉末が混在していることが化学分析の結果からも確認された。一方で、500-2000 μm の Si 濃度と Ca 濃度の比はガラス中の濃度比とほぼ等しかった。このことから、850-2000 μm は目視の結果と同様にガラスが主であると言える。500-850 μm は、目視では Si 粉末の混入も確認されたが、混入は僅かであったため、成分分析の結果からは確認できなかった。

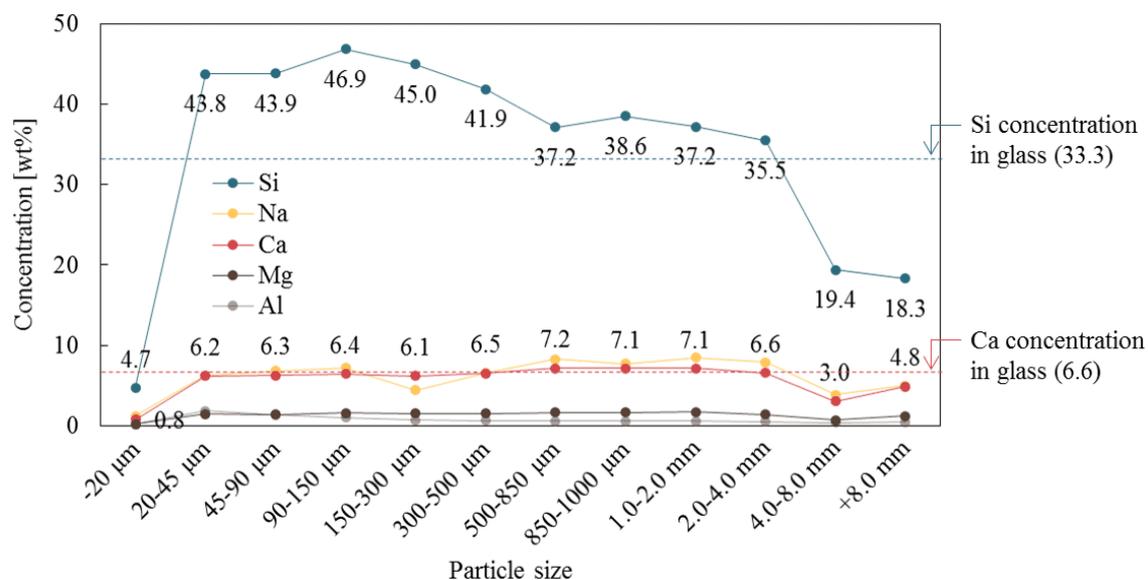


図 64 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの Si、Na、Ca、Mg、Al 濃度

図 65 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度を示す。Cu、Sn、Pb 濃度は 20 μm とバスター電極が存在する 2.0-4.0 mm が高くなっている。また、Ag は多結晶タイプと同様に微細な粒群とバスター電極が存在する粒群で濃度が高くなっていることが確認できる。特に、Ag 濃度は 20 μm では 12,083 mg/kg を示しており、20-45 μm で 3,000 mg/kg、45-90 μm、2.0-4.0 mm で 1,000 mg/kg を超えていた。

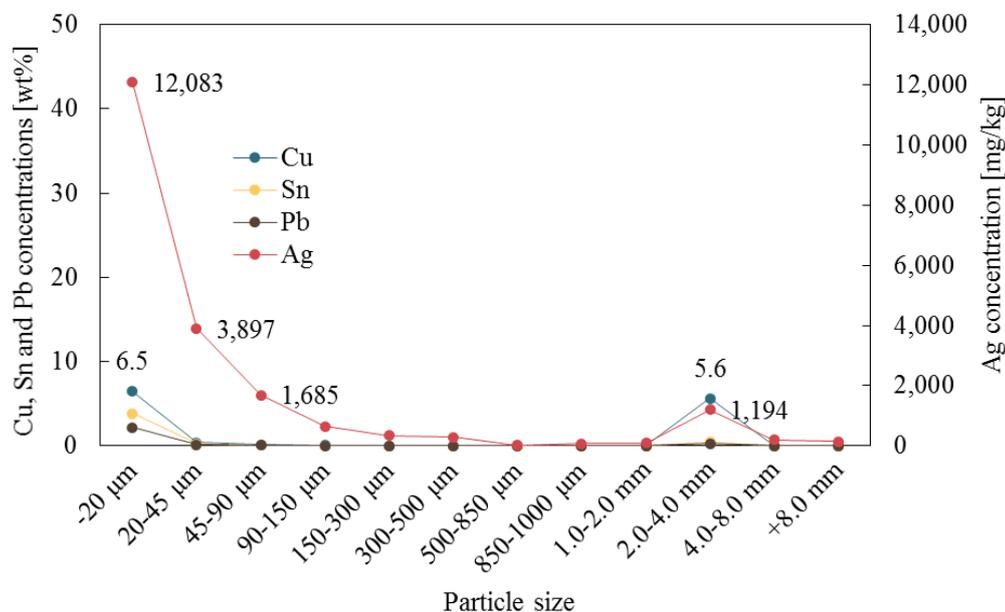


図 65 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの Cu、Sn、Pb、Ag 濃度

図 66 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの構成材料を示す。ガラスの重量は 1.0-2.0 mm で最も多く、この粒群ではガラスが主であることがわかる。次いでガラスの多い粒群は 500-850 μm であり、この粒群についてもガラスが主であることが確認できる。一方、500 μm 以下の粒群では、ガラスに Si 粉末が含有していることが定量的に明らかとなった。

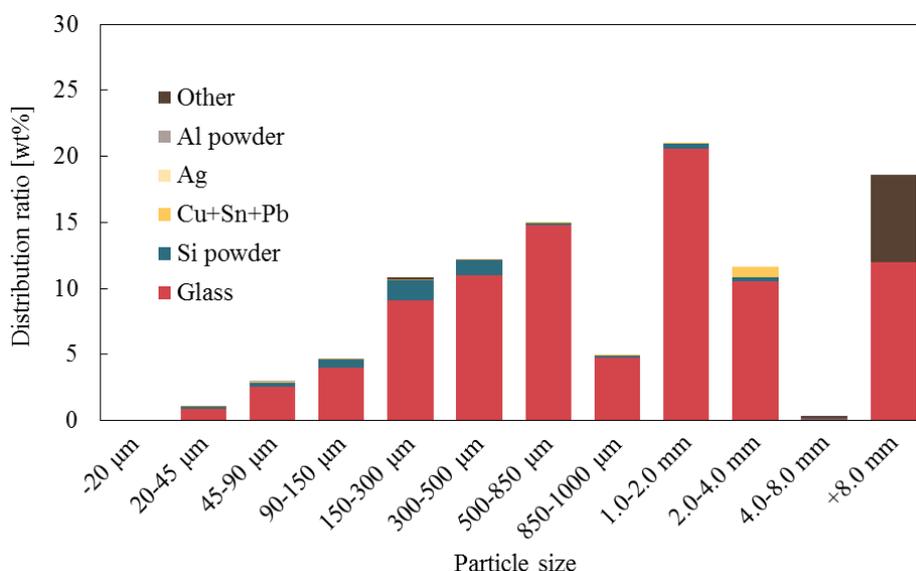


図 66 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎で得られた産物の粒群ごとの構成材料

(破碎前後でのマテリアルバランスおよびガラス層における分配率)

図 3-67 に単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎を行った際の破碎前後のマテリアルバランスとガラス層の分配率を示す。ガラスと Si 粉末はマテリアルバランス、Cu+Sn+Pb と Ag は分配率を表している。

ガラスに着目すると、ガラス層に単体に分離したと見られる 4.0 mm 以下の粒群の合計は、多結晶タイプよりも減少するものの 8 割を超えていた。また、ガラスの分配は多結晶タイプに比べて粗大な粒群が占める割合が大きいことが見て取れる。これらは、単結晶タイプの方がパルスの印加回数が少ないためだと考えられる。単体に分離した割合を増加させることはパルス回数を増やすことにより可能だと思われるが、同時にガラスが細くなることや Si 粉末と混在することも予想される。なお、ガラスの不明分は 1.0 wt% と少ないことが確認できる。

Si 粉末は、分配が上から三番目の 90-150 μm、150-300 μm、300-500 μm の合計で全体の 7 割以上を占めており、最も多い粒群が 150-300 μm、次いで多い粒群が 300-500 μm という点は多結晶タイプと共通していた。また、目視による観察の結果、Si 粉末は 850 μm 以下で封止材から分離していることが確認され、これらの粒群で全体の 8 割を占めていることが明らかとなったが、ガラスと共存していたため、それぞれを回収するためには重液選別などの選別を行う必要がある。なお、Si 粉末については各粒群の合計値が破碎前の値を超えていたが、これは ICP-AES による分析の際の分析誤差だと考えられる。

Cu、Sn、Pb はバスバー電極に由来しているため、バスバー電極が存在する 2.0-4.0 mm のみに 97.2 wt% が分配していることが明らかとなった。

Ag については 2.0-4.0 mm に占める割合が最も大きく、これは Ag がバスバー電極に付着しているためだと考えられる。しかしながら、バスバー電極が存在しない粒群に対しては、多結晶タイプと同様に特定の粒群への偏りはないため、回収率を向上させるためには重液選別などの物理選別を組み合わせる必要がある。

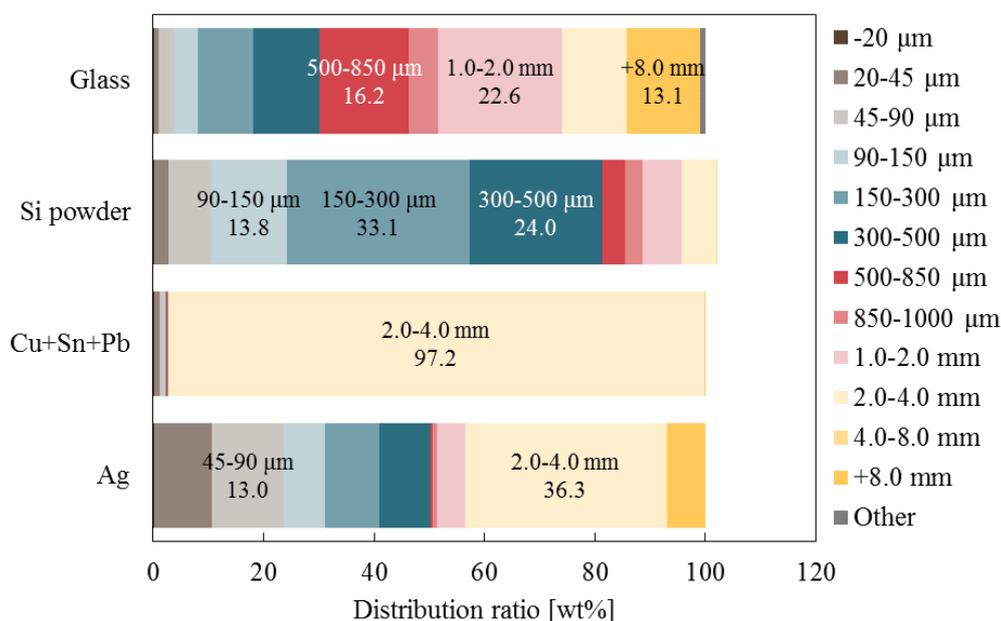


図 67 単結晶タイプにおけるガラス層の第二段破碎を行った際の破碎前後のマテリアルバランスおよびガラス層での分配率 (ガラス、Si 粉末 : マテリアルバランス、Cu+Sn+Pb、Ag : 分配率)

4.5. アモルファスタイプ太陽光発電パネルに対する結果

図 68 に放電電圧 90 kV、パルス回数 5 回で得られた産物を示す。図 68 から表面側のガラスが封止材から分離していることが見て取れる。また、分離した表面側のガラスには黒色の付着物があることが確認できる。分離した表面側のガラスの破砕面について SEM-EDX で分析した結果を図 69 に示す。

図 69(a)の二次電子像からは灰色が濃い箇所と薄い箇所が確認できる。元素分析の結果、灰色が濃い箇所は Si と Al のマッピング像が重なっており、薄い箇所は Sn と O のマッピング像が重なっていることが明らかとなった。この結果から灰色が薄い箇所は透明電極であり、本研究で対象としたアモルファスタイプのパネルの透明電極は SnO_2 であると推察した。図 69(b)は灰色が濃い箇所と薄い箇所の境界面を拡大した結果、図 69(c)は灰色が濃い箇所を拡大した結果である。図 69(b)から灰色が濃い箇所 (Si、Al) は薄い箇所 (Sn、O) の上に存在していることが確認できる。また、図 69(c)から Al は Si の上に存在していることが観察できる。以上の結果から、表面側のガラスの下には SnO_2 の透明電極が存在し、透明電極の下には Si が付着していることがわかった。さらに Si の下には、裏面電極と推察される Al が存在していることも明らかとなった。この構造は文献¹⁾からも確認され、推察は妥当であると言える。

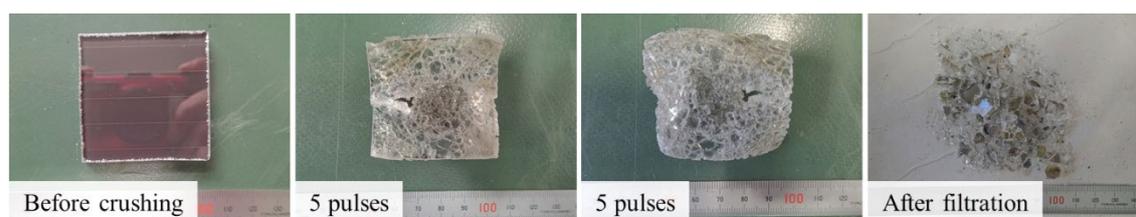


図 68 アモルファスタイプの高電圧パルス破碎実験（放電電圧 90 kV、パルス回数 5 回）で得られた産物

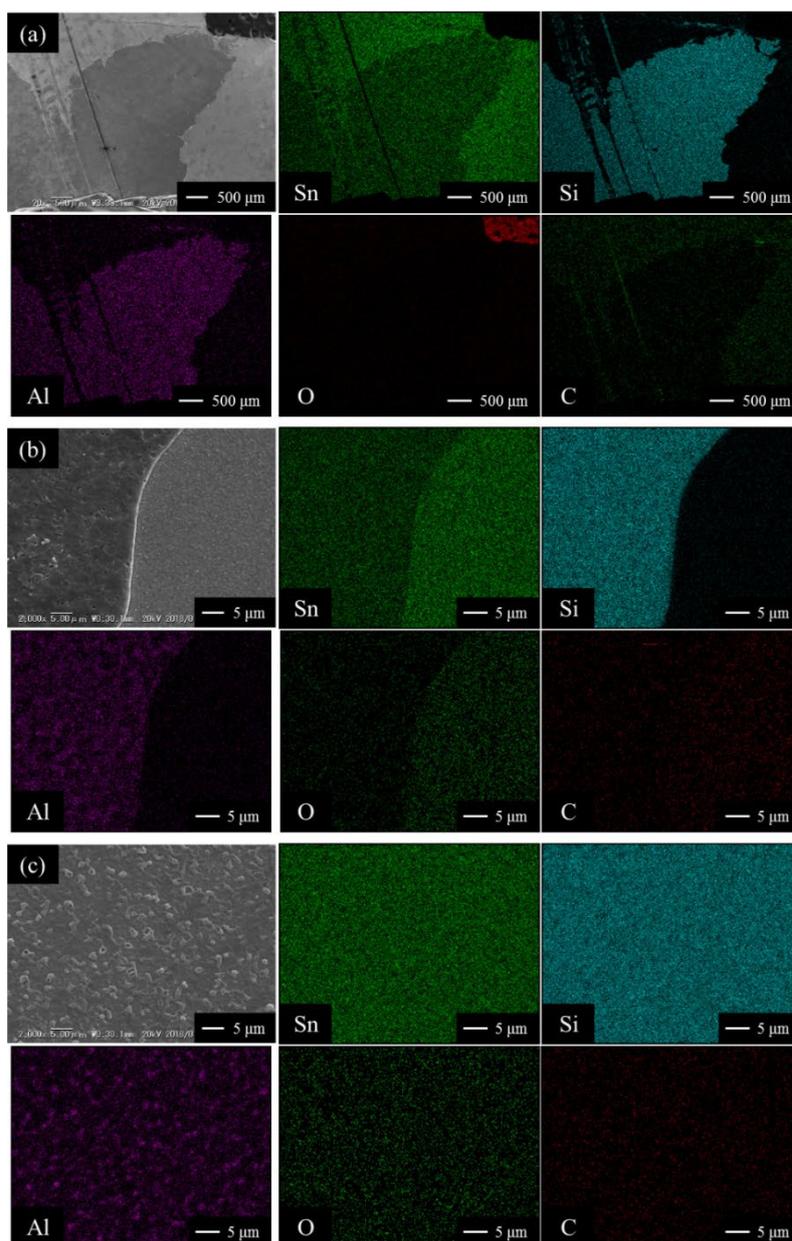


図 69 アモルファスタイプの高電圧パルス破碎実験（放電電圧 90 kV、パルス回数 5 回）で得られた産物の破碎面の二次電子像と元素マッピング像

図 70 にアモルファスタイプの高電圧パルス破碎実験で得られた産物（放電電圧の影響）を示す。どちらの条件においても、図 468 と同様にパルス回数 5 回で表面側のガラスが封止材から分離していることがわかる。また、その後は分離したガラスが小さくなるとともに底面側のガラスが封止材から分離することが確認できる。異なる点としては、放電電圧が高い 180 kV の方が封止材の破壊が起こっていること、分離したガラスが少ないパルス回数で小さくなることが挙げられる。これらの異なる点は多結晶タイプでも確認されており、高電圧パルス破碎の特徴であると言える。

アモルファスタイプにおける放電電圧を変化させた際のパルス回数と放電エネルギーの関係を図 71、パルス回数と水温の関係を図 72、パルス回数と電気伝導率の関係を図 73 に示す。放電エネルギーは放電電圧が大きい 180 kV の方が大きく、どちらの条件でもパルス回数の増加にほぼ比例して増加していた。水温についてもパルス回数の増加に伴って上昇していた。電気伝導率は破碎を行っても大きく変化しなかった。このことから、アモルファスタイプについても破碎に使用した水を繰り返し利用することが可能だと考えられる。

また、パルス回数と放電エネルギー、水温、電気伝導率の関係は多結晶タイプ、単結晶タイプと同じ傾向を示した。放電エネルギーからパルス回数 100 回まで破碎した際の処理コストを試算した結果、放電電圧 90 kV では 0.05 円/W、放電電圧 180 kV では 0.15 円/W となった。



図 70 アモルファスタイプの高電圧パルス破碎実験で得られた産物（放電電圧の影響）

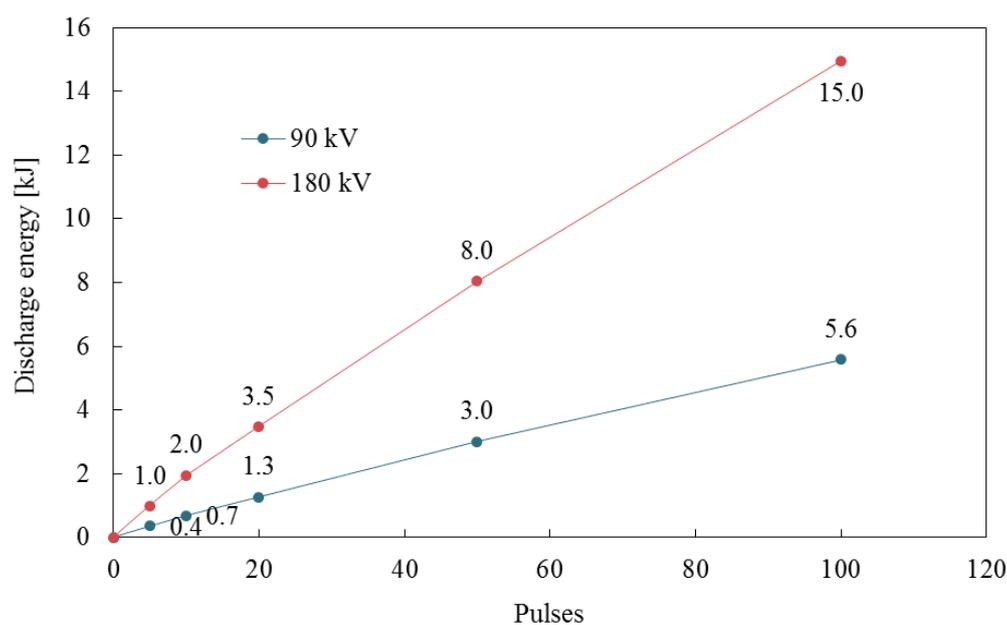


図 71 アモルファスタイプにおけるパルス回数と放電エネルギーの関係（放電電圧の影響）

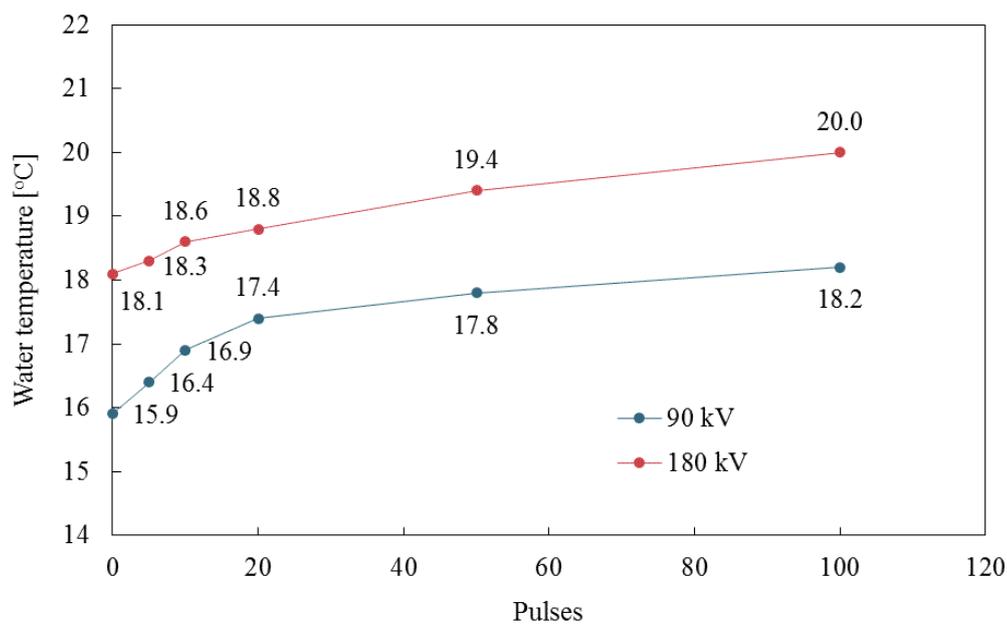


図 72 アモルファスタイプにおけるパルス回数と水温の関係（放電電圧の影響）

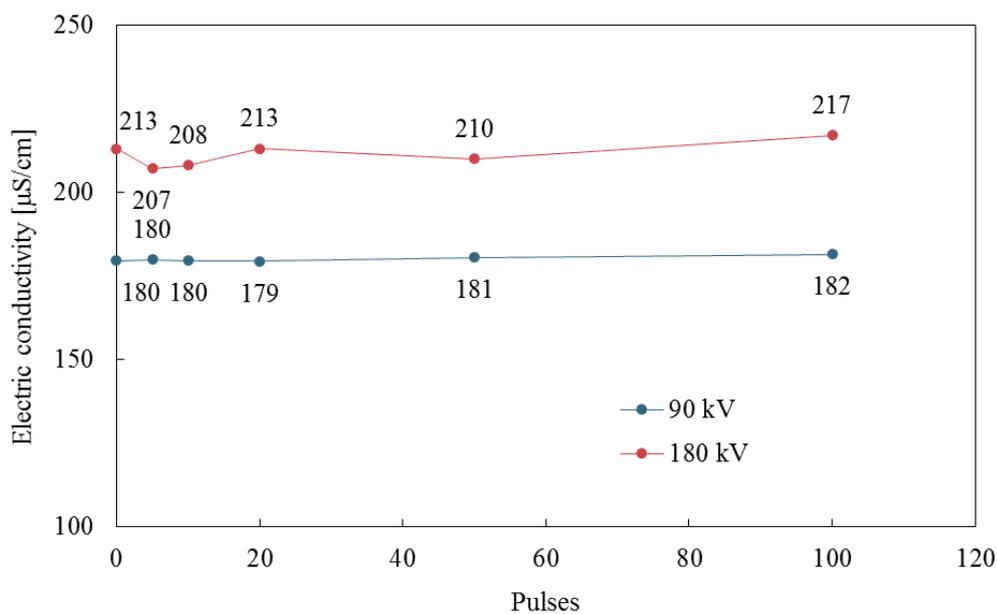


図 73 アモルファスタイプにおけるパルス回数と電気伝導率の関係（放電電圧の影響）

4.6. 最適処理フローの選定

図 74 に実験結果から考案した高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネル（多結晶タイプ）の最適処理フローを示す。尚、このフローによって構造の類似する単結晶タイプのパネルの処理も可能であると期待される。

まず、パネルから Al や Fe 製のフレームを取り外した後、装置に投入できるように適切な大きさに裁断する。次に、高電圧パルスによる第一段破碎を行うことにより、ガラス層とバックシート層の二層に分離し、それぞれの層に対して高電圧パルスによる第二段破碎を行う。ガラス層については高電圧パルス破碎後、篩による分級を行う。多結晶タイプおよび単結晶タイプの結果から、分級により微細粒群から①ガラス・Si・Ag が混在する粒群、②ガラスが主である粒群、③バスバー電極・ガラス・封止材が混在する粒群の 3 種類に大別できると推察される。篩による選別では②ガラスが主である粒群が存在するため、ガラスを不純物が少ない状態で一定量回収することができる。ガラスの回収率向上と他の材料の回収を達成するために、①ガラス・Si・Ag が混在する粒群と③バスバー電極・ガラス・封止材が混在する粒群については、さらに重液選別や簡単な比重選別を組み合わせることが有効だと考えられる。①ガラス・Si・Ag については、重産物でガラス、軽産物で Si・Ag を回収できると予想される。なお、軽産物には Ag が濃縮するため、Ag 原料として取引されると推察される。③バスバー電極・ガラス・封止材が混在する粒群についても各材料の密度が異なることから、それぞれを回収することが可能だと考えられる。バックシート層については、高電圧パルス破碎によりバスバー電極がバックシートから分離することが明らかとなっている。バックシート層破碎後は、重液選別によってバスバー電極とバックシートのそれぞれを回収することが可能だと考えられる。以上によって主要ターゲット材であるガラス、Ag、電極金属について 80%以上の回収率が可能となると期待される。

また、このフローにおける高電圧パルス破碎の際に要する処理コストを多結晶タイプでの実験結果から試算した。なお、使用した条件は、第一段破碎は放電電圧 110 kV、パルス回数 20 回、ガラス層の第二段破碎は放電電圧 90 kV、パルス回数 250 回、バックシート層の第二段破碎は 90 kV、パルス回数 200 回である。試算の結果、高電圧パルス破碎の処理コストは 0.2 円/W となり、NEDO で設定されている 5 円/W⁸⁾を大きく下回ることから、実用化の可能性を示した。

さらに、破碎後の水に含まれる各元素の濃度は、前述の通り、分析したいずれの条件においても排水基準を超えていないことから、排水処理においても問題はないと考えられる。

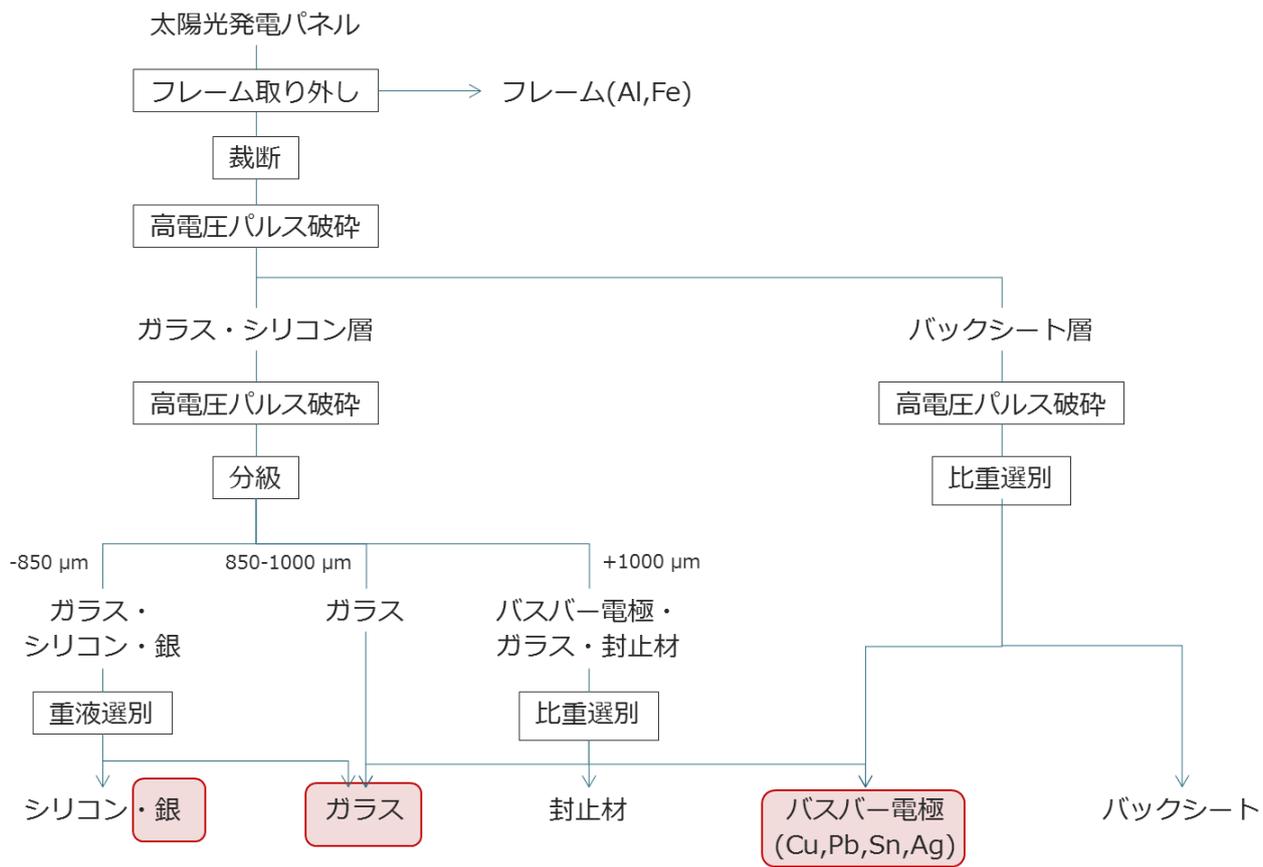


図 74 高電圧パルス破碎を利用した太陽光発電パネルの最適処理フロー

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

重要なリサイクル対象であり、複雑な積層材である太陽光パネルに対する高電圧パルス破碎効果を定量的に確認した。また、高電圧パルス破碎のメカニズムに関する検討を行った。本研究では、流通量が大きく構造が類似する多結晶タイプと単結晶タイプの太陽光発電パネル、流通量が少なく構造が異なるアモルファスタイプの太陽光発電パネルに対してそれぞれ破碎試験を行い、結果の比較を行った。

高電圧パルス破碎は、封止材からのガラスやバスバー電極の剥離に特に効果的であることが分かった。

また、高電圧パルス破碎によって得られる破碎物に対して分級と重液選別を行い、それぞれの粒群の性状を把握し、定量的に評価した。

また、ターゲット材料であるガラス、銀、電極金属類 (Cu, Pb, Sn) の分離回収に最適と考えられる処理フローの提案を行った。高電圧パルス破碎に掛かるコストの定量的把握を行い、目標値との比較を行った。

(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ない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- ・ 流通量の多い多結晶太陽光パネルに対して、高電圧パルス破碎技術とその他の物理選別技術（重液選別等）と組み合わせることで、パネル中の主要な材料（ガラス、Ag、電極 (Cu, Pb, Sn)）を効率的に分離回収する手法を実証した。
- ・ 太陽光パネルからの各材料の分離回収に最適と考えられる全体処理フローの提案を行った。
- ・ 高電圧パルス破碎処理に掛かるコストを定量的に把握し、目標値よりも十分に小さいコストであることを確認した。
- ・ 多結晶タイプ・単結晶タイプ・アモルファスタイプの発電パネルに関して破碎実験を行い、パネルタイプによる破碎効果の相違について確認した。
- ・ 高電圧パルス破碎は、封止材からのガラスやバスバー電極の剥離に特に効果的である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Yuta Akimoto, Atsushi Iizuka, and Etsuro Shibata, High-voltage pulse crushing and physical separation of polycrystalline silicon photovoltaic panels, Minerals Engineering, in press.

＜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。

＜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）

- 秋元 裕太, 飯塚 淳, 柴田 悦郎, 高電圧パルスによる多結晶シリコン系太陽光発電パネルの破砕に関する研究 (Basic Study on High-voltage Pulse Crushing of Polycrystalline Silicon Photovoltaic Panel), 資源・素材学会 平成 29 (2017) 年度春季大会, 千葉工業大学 津田沼キャンパス, 2017/3/27-29, 3/27.

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 平成 29 年度循環型社会形成推進研究発表会 「高電圧パルス破砕を利用した太陽光発電パネルの選択的破砕と物理選別技術」, 中央大学駿河台記念館 (2017 年 12 月 18 日)

(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) 佐藤勝昭：太陽電池のキホン，ソフトバンククリエイティブ株式会社（2011）.
- 2) E. Wang, F. Shi, E. Manlapig: Minerals Engineering 24 (2011) 455–462.
- 3) 藤田豊久, 柴山敦：資源処理技術 49 (2002) 187-196.
- 4) 東北大学多元物質科学研究所 希少元素高効率抽出技術：拠点東北発素材先導技術プロジェクト希少元素高効率抽出技術領域の紹介および成果概要 (2014).
- 5) 大和田秀二：資源・素材学会秋季大会講演集 (2013) 443-446.
- 6) 日本化学会：化学便覧基礎編 改訂 5 版, 丸善株式会社 (2004).
- 7) 環境省 HP, <http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- 8) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会：「太陽光発電リサイクル技術開発プロジェクト」中間評価報告書 (2017).

III. 英文 Abstract

Selective Fragmentation of Photovoltaic Panels by High Voltage Pulse and Subsequent Physical Separation

Principal Investigator: Atsushi IIZUKA
Institution: Center for Mineral Processing and Metallurgy,
Tohoku University
2-1-1 Katahira Sendai, 980-8577, JAPAN
Tel: +81-22-217-5214 / Fax: +81-22-217-5214
E-mail: atsushi.iizuka.e4@tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Photovoltaic panel, High-voltage pulse crushing, Physical separation, Polycrystalline silicon, Single crystal silicon, Amorphous silicon, Dense medium separation, Glass, Electrode, Silver

We applied high-voltage pulse crushing to treat photovoltaic panels, selectively separating and recovering constituent materials.

A polycrystalline silicon photovoltaic panel was first separated into its glass and back sheet layers by high-voltage pulse crushing through microexplosions or shock waves transmitted in the Al electrode and Si substrate. Then the glass and bus-bar electrode were separated from the encapsulant by high-voltage pulse crushing of the glass layer. The bus-bar electrode of the back sheet layer could also be separated by further high-voltage pulse crushing. After sieving the products obtained from the second crushing step of the glass layer, glass was mainly distributed in the size fraction range of 45-850 μm with a small amount of Si powder. Purification of the glass (i.e., removal of Si powder) was achieved by dense medium separation at a specific gravity of 2.4. Base metals, such as Cu, Sn, and Pb could be recovered in the large size fraction (1.0-8.0 mm). Ag used in the finger and bus-bar electrodes was highly condensed in the sieved product fraction with particle sizes of less than 20 μm , 2.0-4.0, and 4.0-8.0 mm, and its content exceeded 3000 mg/kg. However, the amount of Ag in these fractions represented only 33.2% of the total amount of Ag in the panel. Thus, to increase the Ag recovery ratio, other separation methods will be needed. We confirmed that dense medium separation at a specific gravity of 3.0 could achieve Ag condensation from the Si and glass, and that this represents a promising option for enhanced Ag recovery from crushed photovoltaic panels.

We also optimized the crushing of monocrystalline- and amorphous-type silicon photovoltaic panels and analyzed the crushed materials of polycrystalline-type panels. We obtained almost the same results as those for single crystal-type silicon panels, which had a structure similar

to that of the polycrystalline-type panel. Furthermore, in the case of amorphous-type silicon panels, having different structures, we confirmed that glass was efficiently peeled off from the encapsulant. On the basis of our experimental results we propose an optimum process for photovoltaic panel treatment. In addition, the cost for high-voltage pulse crushing was calculated to be approximately 0.2 Yen/W. We expect that a combination of high-voltage pulse crushing and classification with heavy liquid sorting will be effective for recycling of photovoltaic power panels.