

PV モジュールリサイクルの実験的検討 (2)

学生員 鰻田 洋章 (東京農工大学)
村田 晃伸 (電子技術総合研究所)
会員 黒川 浩助 (東京農工大学)

会員 津田 泉 (電子技術総合研究所)
会員 作田 宏一 (電子技術総合研究所)

Experimental Investigation of PV Module Recycling (2)

Hiroaki Unagida*, Izumi Tsuda**, Akinobu Murata**,

Koichi Sakuta** and Kosuke Kurokawa*

*Tokyo University of Agriculture & Technology

**Electrotechnical Laboratory

E-mail: unagida@cc.tuat.ac.jp

sakuta@etl.go.jp

Abstract

To solve the waste product problem, PV modules recycling is the most important theme. An organic solvent process is investigated experimentally to recover silicon PV cells from ordinary PV modules with EVA(ethylene vinyl acetate) laminated structure. It is found that trichloroethylene heated up 80 process can dissolve EVA and recover silicon PV cells effectively.

1. はじめに

太陽光発電システムは現在、太陽電池モジュールの低コスト化などによって実用化段階に近づきつつある。これによって太陽電池モジュールは大量普及を伴い、その結果、廃棄物問題が生じる。

太陽電池モジュールは複合材料であり、その耐用年数は一般的に 20 年から 30 年と言われている。

太陽電池セルには電極に鉛などの潜在的に危険な物質が使われていて、廃棄時に環境への影響が懸念される。

また、太陽電池モジュールの寿命の原因として、紫外線による EVA (エチレン酢酸ビニル) の黄ばみ、それによる透過率の減少、さらには熱応力によるセルとセルとの間の導線が断線、などが考えられるが、太陽電池セルそのものの性能劣化が原因では

ない。そこで資源の有効利用という考えが出てくる。このようなことから、太陽電池モジュールのリサイクル技術は重要なテーマとなってくる。

そこで本論文ではリサイクル技術として、有機溶媒法[1]についての実験的検討を行ったのでここに報告をする。

2. モジュールのリサイクル技術の現状

現在、世界各地の研究機関で、太陽電池モジュールのリサイクル技術について研究されている。それを表 1 に示す。

最初に登場したリサイクル手法は、硝酸処理法である。これは 80 に加熱した硝酸によって EVA を分解する方法である。硝酸によって電極や、酸化膜が溶け、太陽電池はウェハの状態でも回収される。この方法は硝酸廃液の処理や、NOx 発生の可能性や、再セル化の作業などの欠点があげられる。

次に熱分解法が提案された。これは不活性ガス(窒素ガス)中において、約 520 まで加熱し、EVA を除去する方法である。この方法は、ワンセルあたりのリサイクルコストが安いと言われ、太陽電池はセル状態で回収される。しかし、これも NOx 発生の可能性や、高温にすることによる太陽電池特性の劣化が欠点としてあげられる。

最近になり、燃焼法が提案された。これは約 450 の流動床により EVA を除去する方法である。流動床によって EVA と裏面シートが燃えることが特徴である。この方法は石英が太陽電池表面を削り取るため、ウェハの状態でも回収される。また砂に鉛が混ざり、その処理も欠点である。

これらが、モジュールのリサイクル技術の現状であると言える。そこで本研究では、世界の研究例の欠点をなくすため有機溶媒法で、セル状態で回収し、

表 1 世界のリサイクルモジュールの研究

方法	特徴	欠点	発表学会
硝酸処理 [2]	ウェハ状態で回収 (P-N接合のみ)	硝酸廃液の処理問題 再セル化の作業 NO _x 発生の可能性	12th EC PVSEC
熱分解 [3]	セル状態で回収 (ただし電極はなし) ワンセルあたり 0.2US \$	太陽電池特性の劣化 NO _x 発生の可能性	26th IEEE PVSC
燃焼 [4]	ウェハ状態で回収 EVAと裏面シートが燃焼	再セル化の作業 鉛の処理問題 NO _x 発生の可能性	WCPEC-2

しかも太陽電池特性の劣化が少ない方法を、試作したモジュールを使って検討した。

3. 試料の作成

今回試料として、ダミーモジュールとワンセルモジュールを試作して使用した。ダミーモジュールの構造はアルミ板 (15mm × 30mm、2 mm 厚) / EVA (0.6mm 厚) / EVA (0.6mm 厚) / アルミ板 (15mm × 30mm、2 mm 厚) のサンドウィッチ構造である。これは、試験管サイズの実験に適して、取り扱いが手軽にできる為使用した。

ワンセルモジュールは、セルに及ぼす影響を調べるために使用した。またワンセルモジュールはスーパーストレート方式の結晶系太陽電池モジュールを擬似して作成した。理由として、一般的な構造であること、結晶系シリコン太陽電池モジュールの場合、コストやエネルギーの削減効果が期待できることが、ライフサイクル分析によってあげられているからである [5]。

この二つの試料の作成方法を以下に述べる。

3.1. ダミーモジュールの作成

ダミーモジュールの構造は先に述べた通り、アルミ板 / EVA / EVA / アルミ板である。これを以下のようにして熱処理して作成した。

熱処理には 2 段階あり、最初の熱処理は仮接着のため、次の熱処理は熱重合のためである。技術資料 [6] を参考に真空袋法を用いて、恒温槽 (ヤマト科学 (株) 製 DN600) の中で熱処理を行った。技術資料には、最初の処理は、100mmTorr 以下の真空において EVA が 95 で 5 分間、次の処理が空気中において 150 で 10 分間となっている。そこで今回は、EVA の熱的な応答遅れがあるものとして、最初の接着は恒温槽内を 100 1 分で、次の熱重合処理は 155 15 分で行った。また、温度を高くす

ることによって重合度を高くした。真空ポンプは東京理化器械 (株) 製 DIVAC0.6L を、真空袋は 0.1mm 厚のポリエチレン袋を使用した。なお、予備実験であるため真空度の測定はしなかった。

3.2. ワンセルモジュールの作成

次にワンセルモジュールであるが、その構造を図 1 に示す。作成したワンセルモジュールの構造は、並板ガラス (125mm 角 3 mm 厚) / EVA (0.6mm 厚) / 多結晶シリコンセル (大同ほくさん (株) 製 100mm 角) / EVA (0.6mm 厚) / アルミ箔のサンドウィッチ構造である。今回、裏面材にアルミ箔を利用した理由として、手軽であることと同時に、膨潤の影響が大きいためである。

これをアルミ板モジュールと同様の熱処理を施して作成した。

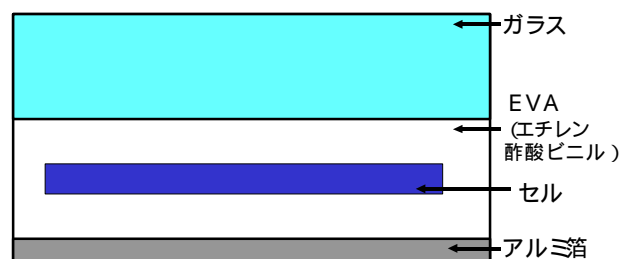


図 1 ワンセルモジュールの構造

4. 実験・結果

4.1. 有機溶媒必要性の確認

太陽電池回収技術としての有機溶媒法 [1] について、有機溶媒の必要性を確認すべく、以下の実験を行った。

試料は、ダミーモジュールを使い、方法としては 21mm の試験管にダブルクリップを両端にはさん

だ試料だけを入れ、アルミ箔でふたをしてオイルバス(井内盛栄堂製 OB-200S)を 200 まで加熱し、その中に試験管を入れた。

200 6 時間で縁の部分の EVA が酸化した。酸化した影響で EVA は流れ出なかったと思われる。

上の結果を踏まえて、熱伝導性ならびに酸化防止を考えて、500ml ビーカーに入れたシリコンオイル(東レ・ダウ コーニング・シリコン(株)SRX310)に、ダブルクリップを両端につけたサンプルを入れ、オイルバスでシリコンオイルを 200 まで加熱して実験を行った。

シリコンオイル中につけたものは、側面の EVA が若干柔らかくなっていた様だったが、これも EVA が流れ出てくるまでには至らなかった。

モジュールの製造工程において、電極の取付け過程の温度が約 200 なので、これを考慮すると、これ以上温度を上げると、セルの性能劣化がおこることが考えられる。

この結果によって、温度を 200 程度で抑える場合、EVA を柔らかくするためには膨潤が必要であり、現段階では有機溶媒が必要となってくると思われる。

表 2 有機溶媒必要性の確認実験結果

条件	結果
加熱空気	モジュールの縁の EVA が酸化
シリコンオイル	流れ出る様子はない
オイルバスで 200 まで加熱	

4.2. ワンセルモジュールでの実験

有機溶媒の必要性確認実験において、現状では有機溶媒が必要であることが判明した。そこで次に有機溶媒とワンセルモジュールを用いて実験を行った。実験は、ワンセルモジュールのアルミ箔の下に並板ガラスをあて、ダブルクリップでモジュールとガラスを 4ヶ所はさみ、5リットルビーカーに入れた。その中にトリクロロエチレンを 3リットル注ぎ、アルミテープでふたをして、80 まで加熱したオイルバスにビーカーを入れて実験を行った。

次に様々な条件を変化させて実験を行った。温度による膨潤度の違いから、先ほどのビーカーをもう一組用意し、それを常温放置した。

最後に、機械的圧力を大きくするため、アルミ箔の下にあてる並板ガラスを 2枚にし、1枚のときと同様の加熱実験を行った。

この 3つの実験結果を表 3 に示す。加熱したトリクロロエチレンに放置しておいた、ガラス 1枚あてたものは、10 日間程度でほとんどの EVA が除去された。その後ガラス板とクリップを外し、溶媒につけながら、ガラスとセルをつないでいる EVA を切断することによって、セルが破損されることがなく回収された。

次に常温下でトリクロロエチレンに数日つけておいたものは、セルの外側部分が 5 日程度で破損した。セルは回収には至らなかった。

最後に、並板ガラスを 2枚あてて、加熱トリクロロエチレンにつけた場合、数日後にセルの破損が目視で確認された。

表 3 ワンセルモジュール実験結果

条件	結果
常温 ガラス 1枚	1週間ほどでセルが破損
加熱 ガラス 1枚	セルを破損することなく EVA を除去
加熱 ガラス 2枚	セルが破損する
オイルバスで 80 まで加熱	

4.3. 溶解性の確認

加熱トリクロロエチレンの場合、ガラスを 1枚あてることによって、セルを損傷させることなく EVA を除去し、セルを回収できた。このとき、大量の EVA の破片がトリクロロエチレンに浮かんでいた。このことから、EVA はトリクロロエチレンに溶けて除去されたのではないことがわかった。

そこで EVA の溶媒に対する溶解性を確かめるため、重合後の EVA (テストプラントで使用されていたモジュールから切り取ったもの、バックシートあり) で実験を行った。使用した溶媒はトリクロロエチレンの他に、比較検討のためにエタノール、トルエンを使用した。また、反応を速めるために、超音波洗浄装置(東京理化器械(株)製 USC-55Z33S 周波数 38kHz)を使用した。実験は 21mm の試験管に EVA と溶媒約 10ml を入れ、アルミ箔でふたをして、超音波振動にかけた。洗浄機の中の水温は約 60 (初期温度 70) にしておいた。

その結果を表 4 に示す。すべての溶媒において EVA は溶解しなかった。しかしトリクロロエチレンだけは、切り取り面の荒い部分が破片として浮いていた。これによって重合後の EVA はトリクロロエチレンに溶解しないこと、また EVA の除去方法が溶解ではなく、別な要素であることが明らかになった。

表 4 溶解性確認実験結果

有機溶媒	結果
エタノール	膨潤なし
トルエン	膨潤する
トリクロルエチレン	EVAの破片が浮く 膨潤する
周波数38kHz 水温56 ~ 61	

5. 考察

ワンセルモジュールの実験と、溶解性確認実験において、EVAがトリクロルエチレンに溶解しないことが明らかになった。ここで、EVAの除去方法を考える際、同じ膨潤度合いのトルエン、トリクロルエチレン、ならびにEVAの比重に着目してみると、EVAが0.95に対し、トルエンが0.87、トリクロルエチレンが1.46である。EVAがトリクロルエチレンに除去されたのは、EVAとの比重差約0.5が、膨潤したEVAを引きちぎったと思われる。

また、1枚ガラスをあてた加熱トリクロルエチレンのみ、うまくセルを破損することなくEVAを除去できた。これは2枚の状態のように、加圧しすぎると上下方向の力が働きすぎてセルが割れてしまう。常温の場合は、膨潤したEVAの流動性が加熱に比べて小さいので、側に押し出される作用がなく、結局上下方向の力だけ加わり最終的にセルが割れてしまったのであると思われる。

表 5 EVAと各溶媒の比重

	比重
EVA	0.95
エタノール	0.79
トルエン	0.87
トリクロルエチレン	1.46

6. おわりに

80 に加熱したトリクロルエチレンによって、並板ガラス1枚とダブルクリップを施したモジュールから太陽電池セルを無傷で回収することができた。今回EVAが良好に除去できたのは、次の三つの条件がそろったためであると考えられる。

- ・ 温度を高めることによって、EVAの流動性を高める
- ・ 適度な加圧を加えることによって、EVAをモジュールの端部に押し出される
- ・ トリクロルエチレンとEVAの比重差によってEVAが引きちぎられる

温度に関しては、トリクロルエチレンの沸点の関

係上、常圧下の実験では、80 が限度である。

また、200 の空気やシリコンオイルの実験結果から、現段階において有機溶媒による膨潤の力が必要であると思われる。

今後、重合後のEVAについて、軟化点等の物性を測定し、有機溶媒の必要性が明らかにする。さらに、環境面、コスト面から、トリクロルエチレンに変わる溶媒の可能性について検討を行う予定である。

< 謝辞 >

最後に、EVAおよび太陽電池セルを供給していただいた大同ほくさん(株)の方々、ならびに本研究の機会を与えていただいた神本正行電子技術総合研究所エネルギー部長に深く感謝する。

参考文献

- [1] 津田、他、「PVモジュールリサイクルにおける有機溶媒法の予備的検討」平成10年電気学会電力・エネルギー部門大会
- [2] T.M.Bruton, et al, "Re-cycling of High Value, High Energy Content Components of Silicon PV Modules", Proceedings of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.303-304, Amsterdam, 1994
- [3] J.R.Bohland, et al, "Possibility of Recycling Silicon Modules", 26th IEEE PV Specialist Conference, Anaheim, 1997
- [4] L.Frisson, et al, "Cost Effective Recycling of PV Modules and The Impact on Environment, Life Cycle, Energy Payback Time and Cost" WCPEC-2, Vienna, 1998
- [5] K.Sakuta et al, "Module Recycling for Saving Resources and Manufacturing Cost", Technical Digest of the International PVSEC-9, pp.205-206, Miyazaki, 1996
- [6] (株)ブリジストン 透明接着剤シート EVASAFE 技術資料