

CIS 系薄膜型太陽電池パネルからの レアメタル回収技術の開発 (第3報) －乾式法によるセレン (Se) の分離回収－*

落合 克紀*¹・竹田 智和*²・久木崎 雅人*³・平山 公夫*⁴・久保田 英世*⁴

Development of Rare-metal Recovery from CIS-based Thin Film Solar Cells
－ Selective Separation of Selenium by Drying Method －

Katsunori OCHIAI, Tomokazu TAKEDA, Masato KUKIZAKI,
Kimio HIRAYAMA and Hideyo KUBOTA

CIS 系薄膜型太陽電池パネルからのレアメタル回収を目的として、アルカリ処理法により太陽電池パネルから剥離・回収した光吸収層 (CIS 膜) の熱処理を行い、CIS 膜に含有されるセレン (Se) を分離回収するための処理条件を検討した。その結果、空気雰囲気において 700℃ で 1 h、CIS 膜を熱処理することにより CIS 膜中の Se を SeO_2 として昇華させた後、約 150℃ まで冷却することにより SeO_2 をほぼ 100% 分離回収できることがわかった。

キーワード：薄膜型太陽電池，リサイクル，乾式法，レアメタル，セレン

1 はじめに

再生可能エネルギーの利用が推進される中、太陽光発電は太陽エネルギーをエネルギー源とし、クリーンで設置場所を選ばないなどの理由から、全国各地で導入が進められており、その市場も拡大している。当県においても世界最大規模の生産量を有する CIS 系薄膜型太陽電池工場が稼働している。CIS 系薄膜型太陽電池は、薄膜系の太陽電池の中で最も変換効率が高く、経年劣化が少ないなど、次世代太陽電池として期待されている。

一般に、CIS 系薄膜型太陽電池パネルは、基板ガラスの上面から、裏面電極層、CIS 光吸収層 (以下 CIS 膜)、バッファ層および透明電極層の順に積層された構造となっている。これらの層の中でも光電変換機能を有する CIS 膜は、厚さが数ミクロンの薄膜状であり、銅 (Cu)、インジウム (In)、ガリウム (Ga) およびセレン (Se) 等から

なるカルコパイライト系化合物半導体が用いられている。

このように CIS 膜には、レアメタルの In、Ga および Se が多量に含まれるため、資源の有効利用や産業廃棄物の低減の観点から、CIS 系薄膜型太陽電池の製造工程中に発生する規格外品、あるいは市場に投入された後に耐用年数を過ぎて廃棄される太陽電池パネルなどから CIS 膜を分離回収し、さらには回収された CIS 膜に含まれるレアメタルを回収する技術開発が強く求められている^{1,2)}。特に、Se は太陽電池の他に、ガラスの着色用、化学薬品向け、整流器・乾式複写機向け、顔料向け等の用途で用いられ、一般的に非鉄金属製錬の電解スライムを約 700℃ で焙焼し、二酸化セレン SeO_2 として昇華させて回収している³⁾。

このため、著者らは太陽電池パネルからレアメタルを分離回収する研究開発に取り組み、パネルをアルカリ処理することによって CIS 膜を固形物として取り出す方法を開発し、特許出願するに至った (特開 2014-79667 号)。本報では、この分離技術によって得られた CIS 膜の固形物 (図 1) から、乾式法により Se を選択的かつ効率的に分離回収することを目的に、熱処理による回収条件の検討を行った結果を報告する。

環境リサイクル技術開発促進対策事業
(公益財団法人宮崎県産業振興機構)

* 1 資源環境部 (現 宮崎県総務部消防保安課)

* 2 資源環境部 (現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

* 3 資源環境部

* 4 西日本環境技研株式会社



図1 回収した CIS 膜の外観写真

2 実験方法

2-1 CIS 膜の TG/DTA 分析

示差熱天秤測定装置 (TG/DTA: (株) リガク, TG/DTA-8120) によって CIS 膜の熱分析を行った。測定では、空気を 200 ml/min の流速で流しながら、室温から 10℃/min の速度で昇温後、1000℃で 30 min 保持した。

2-2 Se 回収実験装置

図2に示す電気炉加熱装置を用いて Se の回収試験を行った。即ち、試料容器に計量した CIS 膜を石英ガラス管内に入れ、ガスを一定の速度で流しつつ昇温し、昇華した Se を管状電気炉出口部に装着した石英ガラスウールに捕集回収した。

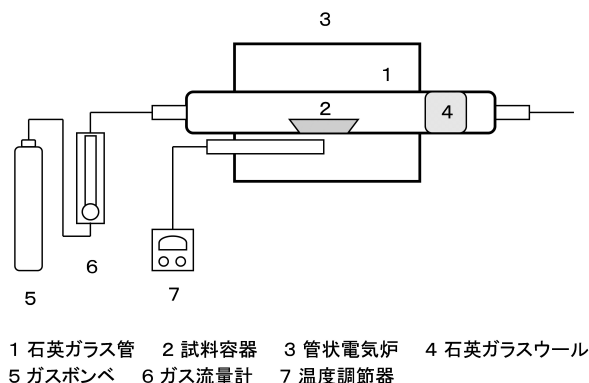


図2 Se 回収用電気炉加熱装置の概念図

2-3 熱処理雰囲気の検討

酸化あるいは還元熱処理雰囲気が Se 回収に及ぼす影響を検討するため、空気または窒素ガスの気流下で回収試験を行った。CIS 膜を 50 mg 精秤し、ガスを流速 100 ml/min で流しながら 800℃で 1 h 熱処理を行った。処理前後の CIS 膜および石英ガラスウール捕集物に含まれる金属成分を高周波プラズマ発光分析装置 (ICP: (株) 島津製作所, ICPS-7510) により分析した。

2-4 熱処理条件 (温度・時間) の検討

熱処理の温度や時間が Se の回収性能に及ぼす影響を調べるため、これらの条件を変化させて Se の回収試験を行った。まず、温度の影響を調べるため空気流量 100 ml/min, 熱処理温度 500 ~ 800℃の条件で、CIS 膜 50 mg を 1 h 熱処理した。

次に、温度を 500℃に固定し、CIS 膜 100 mg を空気流量 100 ml/min の条件で、熱処理時間を 1 ~ 4 h と変えて時間の影響を調べた。処理前後の CIS 膜に含まれる Se 含量を ICP で測定し、CIS 膜からの Se の昇華除去率を求めた。

2-5 Se 回収に係る回収部の温度分布の測定

SeO₂ の析出温度範囲を明らかにすることを目的に、熱処理条件の違いによる Se 回収部の温度分布を詳細に調べた。実験では、空気流量 100 ml/min の条件で、処理温度を 600 ~ 800℃に変化させて、電気炉出口の温度分布を 1 cm 間隔で測定した。

3 結果および考察

3-1 CIS 膜の熱分析による Se 回収の可能性評価

図3に示す TG/DTA 分析の TG 曲線によると、約 350℃から重量減少が始まり、約 800℃で減少が停止した。また、DTA 曲線では 740℃付近に酸化分解反応と思われる大きな発熱ピークが認められた。このため、空气中で加熱することにより CIS 膜中の Se が酸化分解され、約 800℃で完全に SeO₂ として昇華されるものと推定された。

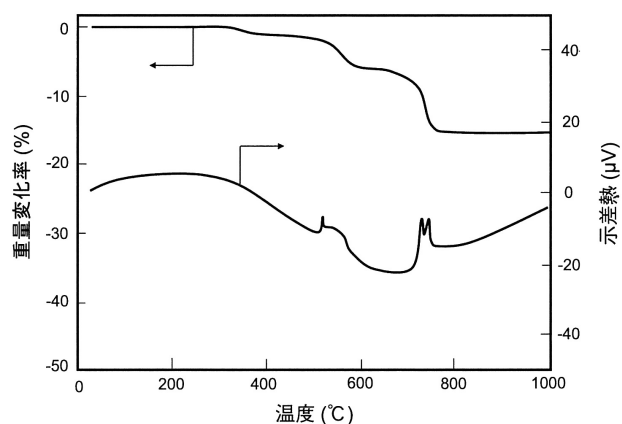


図3 CIS 膜の TG/DTA 分析結果

3-2 熱処理雰囲気の影響評価

空気雰囲気において、電気炉出口に設置した石英ウールからは Se のみが検出され、熱処理後の残渣からは Se が検出されなかった。また、このとき Se の回収率はほぼ 100% であった。加熱による CIS 膜中の Cu, In およ

びGaはほとんど変化せず、処理残渣に残存していた。これらの結果から、CIS膜の固形物を空气中で加熱することによりSeのみを選択的に回収することができた。一方、窒素雰囲気においては、石英ウールからSeのみが検出されたものの、その回収率は約19%と低く、Seの多くは処理残渣に残されたままであった。また、処理後の石英ウールは金属Se特有の赤黒色を呈したことから、窒素気流中では金属Seとして得られたものと推定された。このため、Seの回収方法として空気雰囲気の方が好ましいことがわかった。

3-3 熱処理条件(温度・時間)の影響評価

図4に熱処理温度の違いによるSe回収試験の結果を示す。CIS膜からのSeの昇華除去率は、処理温度500℃においては64%であったが、600℃以上では99%以上であった。また、処理時間を変化させた試験では、図5に示すとおり時間の増加とともに昇華除去率が高くなり、500℃程度の処理においても4h熱処理することにより98%回収された。

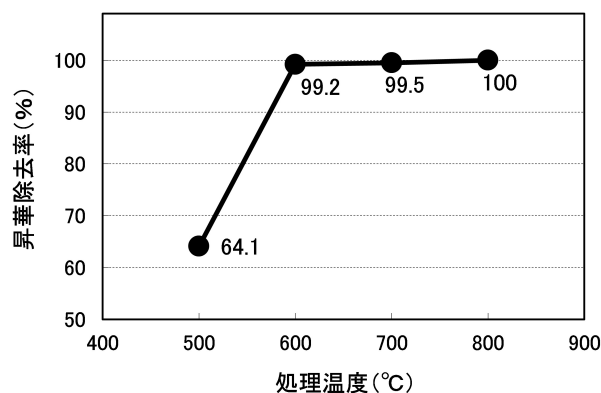


図4 処理温度とSe昇華除去率の関係

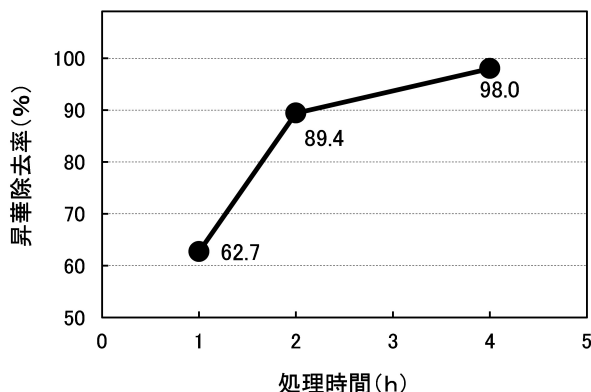


図5 500℃における処理時間と昇華除去率の関係

一方、CIS膜の実用的な回収工程においては、処理操作によって粉状の基板ガラス破片が生じ、結果的に回収するCIS膜への混入が避けられず、Se回収操作の妨げになることが懸念される。従って、ガラス粉を混ぜたCIS膜の熱処理を行い、処理物を電子線マイクロアナライザー((株)島津製作所, EPMA-1720H)を用いて微構造観察したところ、750℃でガラスの軟化が認められ、さらに800℃ではCIS膜とガラス粉の熔着が確認された。これらのことから、実用的な熱処理条件として、Se除去率が高く、基板ガラスが軟化する前の700℃で1h程度の処理が適切であると考えられた。

3-4 Se回収に係る回収部の温度分布の測定

空気流下において処理温度を600～800℃に変えて、図6のように電気炉出口部の温度を1cm間隔で測定し、温度分布を調べた結果を図7に示す。各処理温度とも電気炉出口直後において200～250℃を示した。その後、徐々に温度は下がり、出口7cm位置で約50℃まで低下した。700℃でCIS膜を処理した場合、図6に示すとおり約1～3cmの位置で結晶の大部分が析出しており、その部分の温度である約150℃以下で SeO_2 として捕集可能であることがわかった。

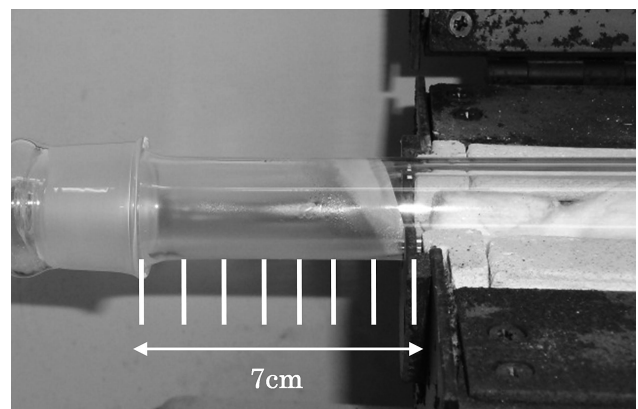


図6 700℃における SeO_2 の析出

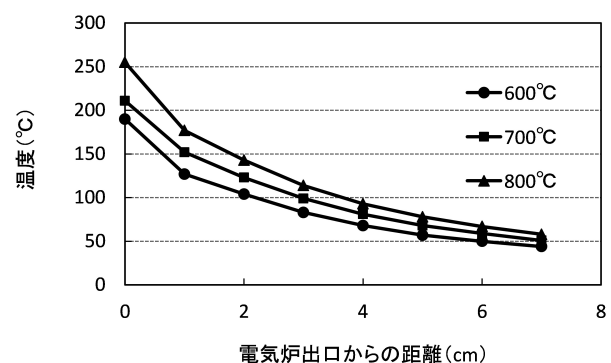


図7 電気炉出口の温度分布

4 まとめ

CIS系薄膜型太陽電池から剥離回収したCIS膜を熱処理することによりSeを分離回収する技術開発を行い、次のことが明らかとなった。

- 1) 空気雰囲気下で効率よく SeO_2 として回収可能であった。
- 2) 温度 600°C 以上、1 hの処理でほぼ全量回収可能であった。
- 3) 混入する基板ガラス粉の軟化を避けるため、処理温度は 700°C 以下が適切と考えられた。
- 4) SeO_2 の回収温度は 150°C 以下が適切であった。

なお、Se回収後のCIS膜残渣からのInおよびGaの分離については、硫化物沈殿法を用いた基盤技術を確立しており⁴⁾、この技術を組み合わせることにより、CIS膜に含まれる全てのレアメタル(In, GaおよびSe)を相互に分離回収することが可能であると考えられる。

5 参考文献

- 1) R. E. Goozner, *et al.*, *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 1161-1163 (1997)
- 2) S. Menezes, *Proceedings of 2nd World on Conference Photovoltaic Energy Conversion*, 6-10, 597-600 (1998)
- 3) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構「鉱物資源マテリアルフロー 2011 セレン」, http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/32.Se_20120619.pdf
- 4) 竹田智和, 小玉誠, 落合克紀, 久木崎雅人: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 57, 51-53 (2012)

謝辞

本研究は、公益財団法人宮崎県産業振興機構の環境リサイクル技術開発促進対策事業において実施したものであり、ここに謝意を表す。