

廢單晶矽太陽能電池中矽資源回收之研究

李清華¹ 洪基恩^{1*} 蔡尙林² 廖靖華¹

¹大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²永源化工原料股份有限公司

33759 桃園縣大園鄉中山北路 280 巷 13 號

摘要

全球太陽能電池日益普及，因此於製程中衍生之廢棄太陽能電池數量亦逐年增加，廢矽晶類太陽能電池之主要成分為矽、銀、鋁，由於這些有價資源值得進一步回收，於是本研究將利用研磨篩分，浸漬溶蝕等方法來回收廢單晶矽太陽能電池中矽、銀、鋁有價資源金屬。根據本研究成果所示，廢太陽能電池中之鋁可以硫酸予以 100% 去除，另於上述條件完成後，再將含矽、銀殘渣以硝酸予以 100% 去除溶銀金屬，因此經硫酸與硝酸溶蝕後僅剩矽有價資源。

關鍵詞：廢單晶矽，太陽能電池，矽，銀，鋁，回收

Silicon Resource Recovery of Spent Monocrystalline Silicon Solar Batteries

CHING-HWA LEE¹, CHI-EN HUNG^{1*}, SHANG-LIN TSAI² and CHING-HUA LIAO¹

¹*Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University*

No.168 University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

²*Consultant, Yung Yuan Chemical Materials Crop*

No. 13, Lane 280, Zhongshan North Road, Dayuan, Taoyuan 33759, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

As solar batteries become increasingly popular worldwide, increasing numbers are manufactured annually, leading to the accumulation of spent batteries. The chief element of spent silicon solar batteries is silicon, which is a valuable resource worth recovering. In addition to silicon, these batteries contains small amounts of silver and aluminum. This study uses techniques such as grinding, screening and leaching to remove the impurities of silver and aluminum from these batteries to obtain a high-purity of silicon. In this study, 100% of the aluminum impurities were removed by sulfuric acid, and 100% of the silver impurities were removed by nitric acid. Following removal in sulfuric acid and nitric acid, a high purity of silicon was achieved.

Key Words: spent monocrystalline, solar battery, silicon, silver, aluminum, recycle



一、前言

原油、天然氣、煤炭等傳統能源屬於耗竭性化石能源，這些能源在世界蘊藏量有限，依目前世界總消費量來估算，約可再使用 100 年左右[6]，另這些傳統化石能源燃燒後所產生的溫室氣體，使地球越來越熱，造成氣候變遷問題，嚴重影響人類生存[4]，因此找尋可替代的乾淨再生能源已成為世界各國能源發展的重要課題，故可預期再生能源佔全世界總能源的比例只會越來越高。目前世界各國所發展出的各種再生能源，包括太陽能、風力、潮汐等，其中以太陽能最具潛力，而台灣位處於北迴歸線上，日照充足且日照量大，故台灣非常適合利用太陽能作為再生能源發展之依據[2,3,5]。

由於台灣太陽能電池產業的蓬勃發展，每年之太陽能電池產量將大增，但於製程中衍生之廢棄（不良品）太陽能電池亦隨之增加。根據多位學者調查顯示[1,2,3,5]，若以不良率平均值 4% 進行推估，全國廢棄太陽能電池約為 191,000 kg/年，其中矽晶類佔 89.5%（單晶矽 33.2%、多晶矽 56.3%）。

根據本研究實際初步調查台灣太陽能電池廠家顯示，這些廢棄太陽能電池於國內尚未進行任何回收處理，其中廢單晶矽太陽能電池中含有大量的『矽』及有價金屬銀及鋁，故廢單晶矽太陽能電池應極具回收再生價值，另如能被妥善回收，亦可降低其最終處置成本，減低其對環境之危害。故本研究將以濕式冶煉法來回收廢單晶矽太陽能電池中之矽、銀、鋁金屬。

二、研究方法與設備

本研究將以濕式冶煉法來回收廢單晶矽太陽能電池中之矽、銀、鋁金屬，其方法一一介紹如下：

（一）樣品收集與成份分析

本研究採用之實驗樣品為台灣廠商所提供之廢單晶矽太陽能電池，另將藉由各種分析儀器，如感應耦合電漿原子發射光譜儀(簡稱 ICP)，及掃描式電子顯微鏡(簡稱 SEM)等儀器來分析樣品中所含之金屬成份及含量。

（二）破碎研磨

本研究將使用 PM100 行星式球磨機 (Retsch PM100) 進行破碎方式，並將樣品完全破碎過篩至小於 50mesh (< 0.297mm) 之廢單晶矽太陽能電池粉末。

（三）浸漬溶蝕

將廢單晶矽太陽能電池樣品置於各種不同酸液或鹼液中，根據濕式冶煉法利用氧化還原之原理，將有價金屬從固相溶蝕成液相，因此選擇使用硫酸（95~97%，GR 試藥分析級，默克製藥）、硝酸（65%，GR 試藥分析級，默克製藥）、鹽酸（37%，GR 試藥分析級，默克製藥）、以及氫氧化鈉（GR 試藥分析級，片山試藥）等四種溶蝕溶液，並改變其各種不同操作條件（例如：濃度、固液比、浸漬時間、浸漬溫度等），其找出最佳之浸漬劑及各種操作條件，以利後續有價金屬之純化分離研究。各項浸漬實驗進行完成後經 ICP 檢測，計算其各金屬浸漬去除率之公式如(1)所示：

$$\text{金屬浸漬去除率(\%)} = \left(\frac{\text{浸漬液中之金屬重量}}{\text{原始樣品中之金屬重量}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

三、結果與討論

本研究主要研究目的為探討廢單晶矽太陽能電池中有價矽之回收方法，以下將針對上述研究成果予以一一介紹與討論。

（一）收集及性質分析

本研究所收集之實驗樣品為台灣廢棄物清除公司所提供之廢單晶矽太陽能電池，為銀金屬（1.67%）、鋁金屬（7.68%），因此本研究將以此結果作為後續銀、鋁金屬去除率計算之基準；因此本研究分析太陽能電池為鋁金屬附著在矽金屬上。綜合上述廢單晶矽太陽能電池主要組成矽、銀、鋁，以單晶矽太陽能電池整體大多以矽作為主要材質，正面灰白色線條則經分析後為銀金屬，背面材質經分析後則以鋁金屬做為材料。

（二）研磨篩分

浸漬實驗進行時，主要使用浸漬劑浸漬溶蝕樣品，若樣品粒徑太大，則會造成浸漬效果不好，故為了往後浸漬實驗能順利進行，欲將廢單晶矽太陽能電池樣品完全破碎研磨並過篩至小於 50mesh (< 0.297mm)，以做為進行後續實驗之樣品。

（三）浸漬劑種類之選擇

本研究選定之浸漬劑為硫酸、硝酸、鹽酸、氫氧化鈉四種溶劑對廢單晶矽太陽能電池粉末進行浸漬。其浸漬條件為 27°C、固液比 1g/50ml（浸漬樣品 1g，浸漬液體積 50ml）各別浸漬劑之結果如下：



1. 硫酸之浸漬溶蝕：

本項實驗以 1N、6N、12N 及 18N 濃度之硫酸作為浸漬劑，在硫酸濃度 1N、6N、12N 及 18N，銀之浸漬去除率皆為 0%、鋁之浸漬去除率分別為 10.16%、11.18%、24.39%、95.51%，其上述結果亦列於圖 1 所示。

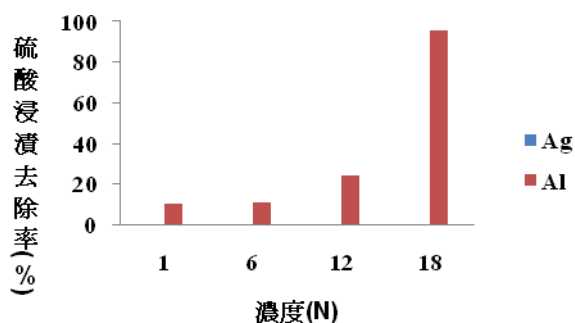


圖 1. 27°C 下不同硫酸濃度之銀、鋁金屬浸漬去除率 (固液比：1g/50ml；時間 1 小時)

2. 硝酸之浸漬溶蝕：

本項實驗以 1N、2N、4N 及 6N 濃度之硝酸作為浸漬劑，根據圖 2 硝酸浸漬溶蝕去除率所示，在硝酸濃度為 1N、2N、4N 及 6N 時，銀之浸漬去除率分別為 0%、49.81%、98.19%、100%，鋁之浸漬去除率分別為 27.04%、49.72%、73.38%、87.4%。

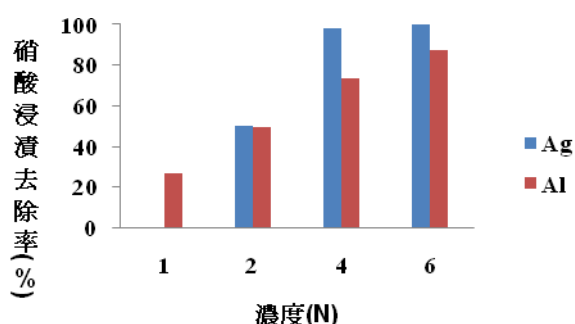


圖 2. 27°C 下不同硝酸濃度之銀、鋁金屬浸漬去除率 (固液比：1g/50ml；時間 1 小時)

3. 鹽酸之浸漬溶蝕：

本項實驗以 1N、2N、4N 及 8N 濃度之鹽酸作為浸漬劑，在鹽酸濃度 1N、2N、4N 及 8N 時，銀之浸漬去除率皆為 0%、而鋁之浸漬去除率分別為 36.12%、61.33%、100%、

100%，其上述結果亦列於圖 3 所示。

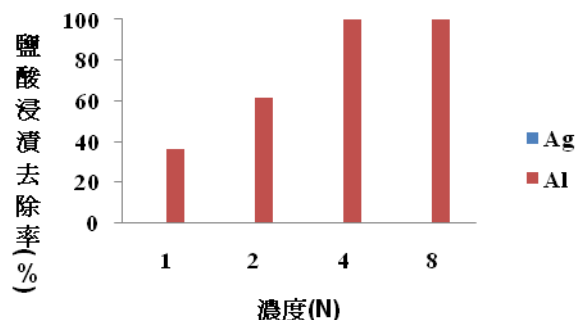


圖 3. 27°C 下不同鹽酸濃度之銀、鋁金屬浸漬去除率 (固液比：1g/50ml；時間 1 小時)

4. 氫氧化鈉之浸漬溶蝕：

本項實驗以 1N、4N、8N 及 12N 濃度之氫氧化鈉作為浸漬劑，在氫氧化鈉濃度 1N、4N、8N 及 12N 時，銀之浸漬去除率皆為 0%、鋁之浸漬去除率皆為 100%，其上述實驗結果亦列於圖 4 所示。

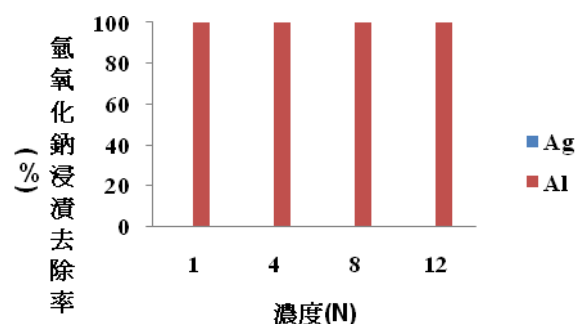


圖 4. 27°C 下不同氫氧化鈉濃度之銀、鋁金屬浸漬去除率 (固液比：1g/50ml；時間 1 小時)

綜合上述之結果得知，硫酸對銀並不會產生溶解，只與鋁產生反應，硝酸則會對銀、鋁產生反應，另鹽酸會產生氯氣及氯化銀沉澱，以至於後續浸漬溶蝕不好去除，氫氧化鈉則不溶銀金屬，但在浸漬溶蝕發現會與矽產生矽酸鈉，導致矽無法純法回收，因此本研究後續探討溶蝕鋁浸漬劑為硫酸，溶蝕銀浸漬劑為硝酸。

(四) 硫酸浸漬溶蝕

根據圖 1 硫酸浸漬溶蝕去除率所示，以 18N 硫酸浸漬溶蝕鋁去除率可達 95.51%，且不溶銀金屬及矽，則以達到初步將鋁金屬單一分離目的，但由於鋁浸漬去除率未達到



100%，故本研究決定選擇硫酸做為第一次浸漬劑，並且在硫酸濃度為 18N 及溫度 70°C 下進行後續浸漬溶蝕研究，以尋找最佳之廢單晶矽太陽能電池樣品與浸漬劑體積間之固液比，以得目標金屬鋁之最佳浸漬液。

1. 時間

本項實驗以上述硫酸最佳條件浸漬液 18N 硫酸，固液比：1g/50ml（浸漬樣品 1g，浸漬液體積 50ml），將溫度變化為 70°C，時間 4 小時，其銀、鋁金屬之浸漬去除率如圖 5 所示。經上述圖 5 得知實驗結果當在硫酸浸漬時間一至四小時鋁浸漬去除率將可達到 100%，而浸漬溶蝕時間在三小時銀之浸漬去除率為 0.31%、四小時銀之浸漬去除率為 0.51%，因此本實驗以硫酸濃度 18N 溫度 70°C 時間為一小時將可得到 100% 最佳含鋁浸漬液。

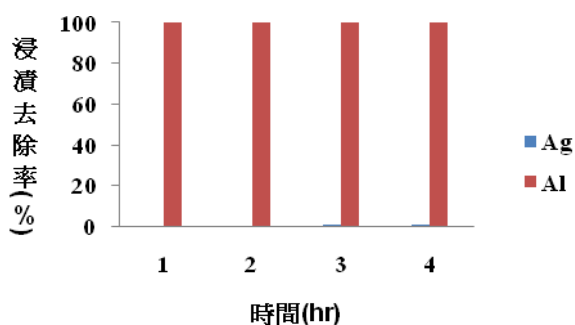


圖 5. 70°C 下不同浸漬時間之銀、鋁金屬浸漬去除率 (時間四小時；浸漬液：18N 硫酸)

2. 固液比

根據上述實驗結果，以硫酸濃度 18N、溫度 70°C 作為浸漬溶蝕條件，因浸漬時間過久會與銀金屬產生反應，故浸漬時間為 1 小時，浸漬樣品分別為 1g、3g、5g、10g，浸漬劑液體積為 50mL（及固液比分別為 0.02、0.06、0.1、0.2）。

由圖 6 可知，當固液比 0.02 時，目標金屬鋁之浸漬去除率為 100%、銀之浸漬去除率為 0%；固液比 0.06 時，目標金屬鋁之浸漬去除率為 99.57%、銀之浸漬去除率為 0%；固液比 0.1 時，目標金屬鋁之浸漬去除率為 96.53%、銀之浸漬去除率為 0%；固液比 0.2 時，目標金屬鋁之浸漬去除率為 95.84%、銀之浸漬去除率為 0%，由實驗數據可知，在固液比 0.02 時，鋁之浸漬去除率可達 100%，因此將以 0.02 作為最佳固液比。

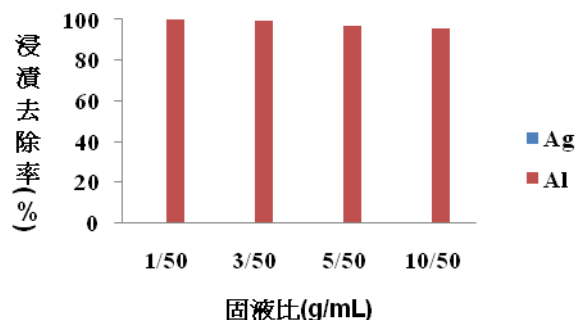


圖 6. 70°C 下不同固液比之銀、鋁金屬浸漬去除率 (時間：1 小時；浸漬液：18N 硫酸)

(五) 硝酸浸漬溶蝕

根據圖 2 硝酸浸漬去除率得知，6N 硝酸於一小時將可銀金屬浸漬去除率達到 100%，故本研究將以硝酸作為溶銀最佳浸漬液，針對固液比、時間 1 小時，探討對銀金屬浸漬去除效率之影響。

1. 固液比

根據上述以濃度 6N 之硝酸作為浸漬溶蝕劑，浸漬時間一小時，銀浸漬去除率可達到 100%，故浸漬樣品重量條件分別為 1g、3g、5g、10g，浸漬劑液體積為 50mL（及固液比分別為 0.02、0.06、0.1、0.2）。

由圖 7 不同固液比含銀浸漬去除率所示，固液比 0.02、0.06、0.1 時，目標金屬銀浸漬去除率為 100%；固液比 0.2 時，目標金屬銀的去除率為 93%，由上述結果可知，最佳含銀浸漬去除率條件為時間 1 小時，固液比為 0.1，銀之浸漬去除率可達 100%。

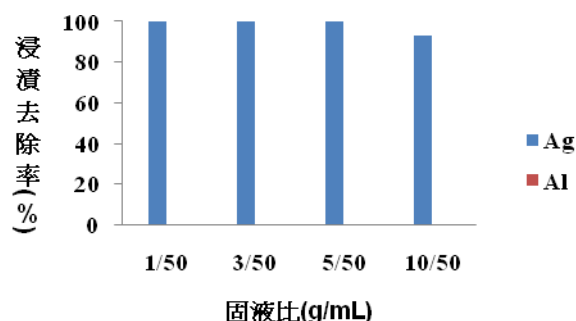


圖 7. 27°C 下不同固液比之銀浸漬去除率 (時間：1 小時；浸漬液：6N 硝酸)



(六) 殘渣分析

本研究主要針對廢單晶矽太陽能電池中之有價矽進行回收，在經硫酸、硝酸浸漬溶蝕鋁、銀後之殘渣，即為高純度矽金屬，故本研究將針對最佳浸漬後殘渣進行 EDS 性質分析，圖 8 為高純度矽 EDS 測定顯示矽純度為 100%無任何雜質。

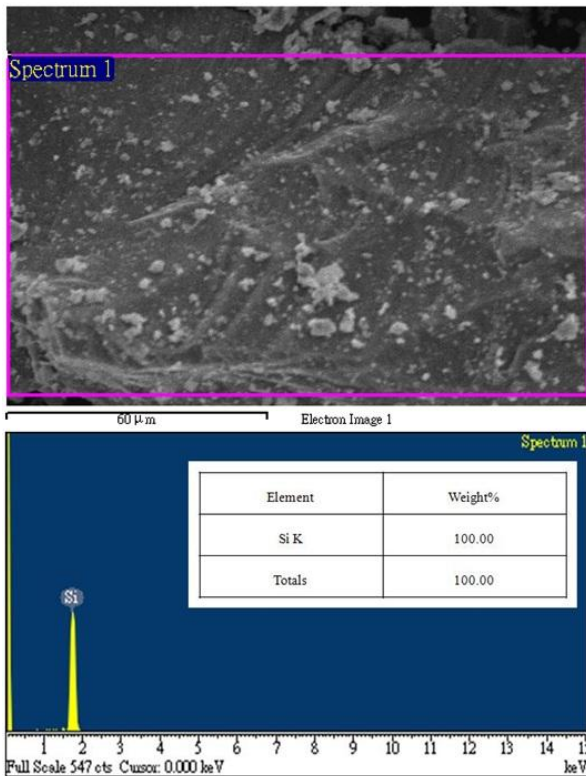


圖 8. 浸漬後殘渣矽 SEM-EDS 分析結果

四、結論

本研究所得之具體成果與結論如下：

1. 本研究金屬全含量檢測結果得知廢單晶矽太陽能電池，其銀含量為 1.67%，鋁含量為 7.68%。
2. 本研究最佳鋁浸漬溶蝕操作條件為：18N 硫酸、廢單晶矽太陽能電池粉末 1g (<50 mesh)、固液比

1g/50ml (樣品/浸漬液)、溫度 70°C、攪拌時間 1 小時，可達成鋁之浸漬去除率為 100 wt%。

3. 本研究最佳銀浸漬溶蝕操作條件為：6N 硝酸、室溫取最佳鋁浸漬後過濾之濾渣，以固液比 5g/50ml (樣品/浸漬液)、浸漬時間 60 分鐘，可達成銀之浸漬去除率為 100%。
4. 另經硫酸、硝酸浸漬溶蝕後之殘渣，其本研究經 EDS 分析為 100%之矽。
5. 綜合上述本研究建議最佳資源回收流程為：將廢單晶矽太陽能電池破碎至 50 mesh 以下，先以 18N 硫酸、溫度 70°C、固液比 1g/50ml、予以浸漬一小時，可達成 100%之鋁浸漬去除率。另鋁浸漬溶蝕後之殘渣中仍含矽、銀有價物，本研究以 6N 硝酸、室溫、固液比 5g/50ml、再予以浸漬一小時，以達成 100%之銀浸漬去除率。最後另經硫酸、硝酸浸漬溶蝕後之殘渣，經以 SEM-EDS 分析結果為 100% 高純度矽。

參考文獻

1. 李季達 (民 91)，「太陽能電池產業發展現況」，財團法人光電科技工業協進會，台北。
2. 林明獻 (民 96)，太陽電池技術入門，全華出版社，台北。
3. 張添晉 (民 97)，廢棄物資源化技術暨附加價值提升研究計畫，行政院環境保護署，台北。
4. 陳子秦 (民 96)，太陽能電池產業製程及污染防治簡介，財團法人台灣產業服務基金會，台北。
5. 陳金德 (民 96)，綠色產業-推動太陽能產業之策略目標與具體措施，行政院經濟建設委員會，台北。
6. 楊素華、蔡泰成 (民 94)，太陽能電池，科學發展，390，51-55。

收件：101.04.12 修正：101.06.13 接受：101.07.04

