

## 廃太陽光パネルのリサイクルのための構造調査と特性評価

### Structural survey and characterization of waste photovoltaic panel for recycling

#### ABSTRACT

稲野 浩行\*・富田 恵一\*

INANO Hiroyuki\*, TOMITA Keiichi\*

受付：2021年11月22日

受理：2022年5月19日

\* 循環資源部 環境システムグループ

Corresponding Author INANO Hiroyuki

inano-hiroyuki@hro.or.jp

Photovoltaic (PV) panel becomes popular recently, its lifetime is about 25 years. And it is expected mass emission of the used panel near future. PV panel is composed of cover glass, Si cell, Cu wire, backsheet, and EVA resin as encapsulant. Recycling of each materials needs study of separation and recovery methods based on PV panel structure and each material properties. In this study, a cross-section structure of most popular crystalline Si type PV panel was observed and analyzed with an optical digital microscope and a scanning electron microscope. And each material was characterized. The chemical compositions of several cover glasses were categorized into soda-lime silicate glasses similar to sheet glass. It was found by thermal analysis that EVA resin disappeared over 500°C in air and N<sub>2</sub> flow. This information contributes development of PV panel recycling technology.

*Keywords: Photovoltaic panel, Cover glass, EVA, SEM/EDS analysis*

#### はじめに

2011年の東日本大震災以降、日本では太陽光パネルの設置が急速に普及した。太陽光パネルの耐用年数は25年程度と言われており、2030年代後半には大量廃棄が予想される。これについて、いくつかの試算が示されており、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）推計によれば、2035～37年頃にピークを迎え、全国で年間17～28万トンの太陽光パネルが排出されると予想されている<sup>6)</sup>。

回収された太陽光パネルの資源化についてはいくつかの課題がある。2016年には、「太陽光発電設備のリサイクル等に向けたガイドライン（第一版）<sup>3)</sup>」が環境省から公表され、2018年には第二版<sup>2)</sup>が公表された。この中で、太陽電池モジュールは、多くの種類があり、実用化されているものとしてはシリコン系（結晶系、薄膜系）と化合物系に大別され、それぞれ構造が異なること、ガラス、金属、プラスチックなどで構成され、それらがEVA（Ethylene vinyl acetate, エチレン酢酸ビニル）樹脂で封止された複雑な構造であること、鉛等の有害物質を含むことが指摘されている。

リサイクルのためには、太陽光パネルを解体し各素材に分別することが必要である。現在検討されている主な解体、分別方法としては、シュレッダーによる破碎後、風力あるいは

湿式比重選別機による選別<sup>7)</sup>、加熱した刃で封止剤を切断するホットナイフ分離法<sup>4)</sup>、粒状の投射材料をカバーガラスに吹き付けて剥離するブラスト工法<sup>2)</sup>、加熱して封止剤を分解することで各部材を分離する熱分解法<sup>5)</sup>などがある。素材の分別方法検討のためには、太陽光パネルの構造を詳しく知ることが必要である。

環境負荷の低減を考えると、パネルの中で重量割合が一番大きいガラスを再資源化することが重要になるが、ガラスはその化学組成、性質、異物の割合などのカレット（屑ガラス）品質により再資源化できる方法が異なる。そのため、まずガラスについて化学組成を調べる必要がある。また、解体し各素材を分離するためには、封止剤であるEVAの性質を調べることが重要となる。

本研究では、太陽光パネルの再資源化のために、一番普及している結晶シリコン系太陽光パネルの構造についてのマイクロスコプや電子顕微鏡観察による調査と、カバーガラスの化学成分分析やEVA樹脂の熱分析による評価を行ったので、その結果について報告する。

## 実験

### 1. 試料

現在実用化され普及している太陽光パネルは、図1のようにシリコン系と化合物系に大別される。さらにシリコン系には、結晶系である単結晶、多結晶と、アモルファス（非晶質）や微結晶の薄膜系がある。国内で一番普及しているのはシリコン系結晶系パネルであり、国内市場の約90%を占めると推定される<sup>4)</sup>。

本研究の対象としては、シリコン系結晶系パネルとした。表面および断面の観察、強熱減量測定、シリコンセルの評価、EVA樹脂の熱分析は、メガソーラーに使用されたシリコン系結晶系多結晶パネルを使用した。

ガラスの成分分析には、それに加えシリコン系結晶系単結晶、多結晶パネルを使用した。

### 2. PVパネルの構造調査

パネルの一部を切断し、ポリエステル樹脂に埋没させて固定し、パネル断面に対し垂直に切断した。自動研磨機を使い断面を耐水ペーパーにより鏡面研磨し、最終的に粒子径9  $\mu$  mのダイヤモンド含有研磨液を浸み込ませた研磨布により研磨し、観察試料とした。

その試料をデジタルマイクロスコープ（ハイロックス社製KH-1300）で観察し、計測を行った。

同じ試料を炭素で蒸着し、走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子製JSM-6610LA）で観察し、付属のエネルギー分散型X線分光分析装置（EDS、日本電子製JED-2300）によって元素分析と面分析（マッピング）を行った。

太陽光パネルの強熱減量を測定した。切断した太陽光パネル300gをアルミナ95%のつぼに入れ、2か所に穴を開けムライト管を高温用無機系接着剤で接着した蓋のをセファイバーキャストでつぼと密閉させた。電気炉に設置し、ムライト管の一方から空気を500 ml/minで流し、もう一方から排気しながら600℃1時間加熱した。室温まで冷却後、残渣の質量を測定し、強熱減量を求めた。600℃で加熱した理由は、後述する熱分析の結果、500℃でEVA樹脂が燃焼す

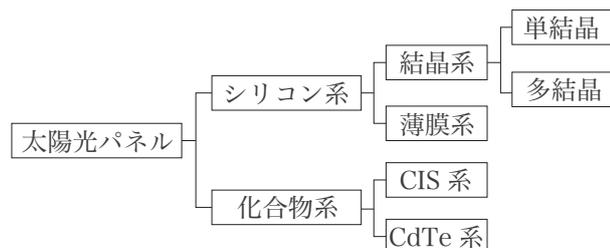


図1：太陽光パネルの分類

Fig. 1 Types of photovoltaic panels.

ることがわかったことと、700℃以上の温度では残渣成分のガラスが溶着するためである。

### 3. カバーガラス、シリコンセル、EVA樹脂の評価

試料に用いたパネルは使用中に衝撃等によって表面のカバーガラスが破損したものである。通常太陽光パネルには強化ガラスが使用されるため、一点に強い衝撃を与えた場合、全体が細かく割れる。強化の程度とガラス破片の大きさを評価するために10 cm角の部分2か所について破片の数を数えた。

成分分析は、全自動蛍光X線分析装置（リガク製ZSX Primus II）を使用し蛍光X線分析法（XRF）によりファンダメンタルパラメーター法で半定量分析を行った。パネルを直径50 mmの試料ホルダーに入る大きさに切断し、サンドブラストにより表面コーティングを除去し、さらに超音波洗浄により砂を除去したものを測定試料とした。構造調査に用いたものの他に、3種類のシリコン系太陽光パネルも同様に測定した。また、同様に建築用板ガラスも測定し、結果を比較した。

また、強熱減量を求めたときに得られた残渣ガラスについて、表と裏の表面形状をデジタルマイクロスコープで観察した。加熱後、分離して得られたシリコンセルについては、デジタルマイクロスコープで観察し、銀色の線の間隔および線幅を計測した。また電子顕微鏡観察を行い、EDSによって銀色の線の元素分析を行った。

封止材として使われているEVA樹脂の熱特性を評価するために示差熱熱重量同時測定装置（セイコーインスツルメンツ社製TG/DTA6300）を用いて熱分析（TG/DTA）を行った。直径5mm、高さ2.5mmのアルミニウム製試料容器を用い、試料量2.5 mg、昇温速度5℃/min、空気通気量100 ml/min（酸化雰囲気）および窒素通気量300 ml/min（不活性雰囲気）の条件で測定を行った。

## 結果

### 1. PVパネル構造

#### ○ デジタルマイクロスコープによる観察

断面全体を観察した写真を図2に示す。全体の厚みは4.5mmであった。PVパネルは、カバーガラス、EVA樹脂、インターコネクタ（銅配線）、シリコン、バックシート等が層状に積層されている構造をしていることがわかった。また、ガラスの下からバックシートまでを拡大した写真を図3に示す。ガラスの上部は平面であったが、EVA樹脂と接している下部は平面ではなく波打っていた。各部材について厚みを計測したところ（図4）、カバーガラス3 mm、シリコンセル0.2 mm、インターコネクタ（銅配線）0.27 mm、（幅1.24 mm）EVA樹脂0.5 mm、バックシート0.3 mmであった。

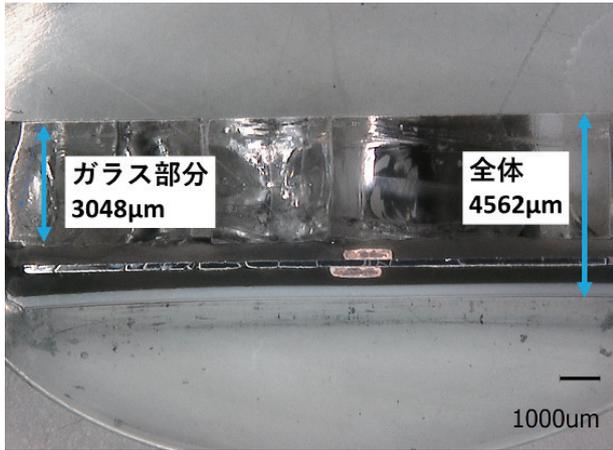


図2：太陽光パネル断面全体のマイクロSCOPE像  
Fig. 2 Microscopic image of cross-section of photovoltaic panel.



図3：太陽光パネル断面のガラス下部からバックシートまでのマイクロSCOPE像  
Fig.3 Microscopic image of cross-section of photovoltaic panel(from lower part of glass to backsheet).

### ○ SEM/EDS による観察と元素分析

SEM による太陽光パネル断面の二次電子像と C, O, Si, Cu の元素マッピングを図5に示す。この像は上記マイクロSCOPE画像と同様に上がカバーガラス、下がバックシートである。画像の左横にあるカラーバーが図中の元素濃度を示しており、バーの上方にある色ほど濃度が高いことを示している。

炭素Cが存在するのは樹脂部分である。シリコンセルの上下にある EVA 樹脂と、その下にあるバックシートの樹脂では炭素の濃度が異なっている。銅 Cu が存在するのはインターコネクタの部分であった。酸素Oが存在するのはガラス部分と、バックシートの部分である。ケイ素Siが存在するのはシリコンセル部分と、ガラス部分である。

さらに、シリコンセル、インターコネクタ部分を拡大し、その部分について、元素マッピングを行った結果を図6に示す。アルミニウム Al がシリコンセルの下に存在した。上記結果と同様に、炭素 C は EVA 樹脂部分に、銅 Cu はインターコネクタ部分に、Si はシリコンセル部分に存在した。鉛 Pb は銅の周りを囲うように存在していた。

### ○ PV パネルの焼成と強熱減量測定

太陽光パネルの破片をるつぼにいたもの、電気炉への設置、加熱後の写真を図7に示す。加熱前 300g だった試料は、加熱後 258g になっていた。インターコネクタは黒くなっており銅が酸化したことがわかる。しかしその量は全体からするとわずかであり、それを無視すると、空気中の加熱によって消失した EVA 樹脂やバックシート等の樹脂分は 42g であり、全体の 14% である。残渣を目開き 2mm の篩いで篩い分けしたところ、篩上に残ったのは、銅線を除くとほとんどがカバーガラスの破片であり、その質量は 228g であった。これより太陽光パネルの構成物質としてガラスは 76% 以上あることがわかった。

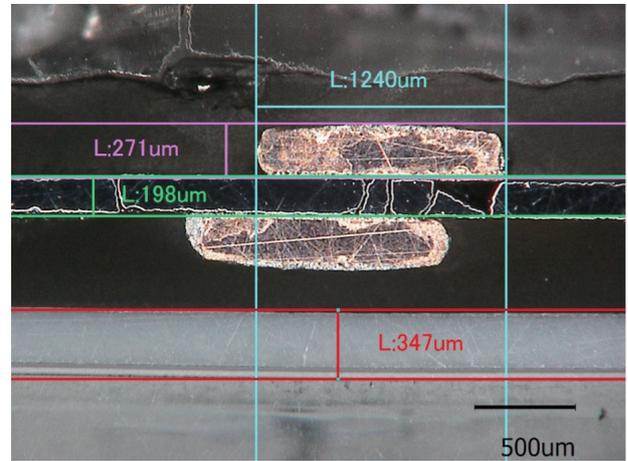


図4：上記図3についての寸法計測結果  
Fig. 4 Results of dimensional measurement of Fig. 3 area.

## 2. ガラスの評価

### ○ 割れ方、破片計数

図8に割れたカバーガラスの写真を示す。カバーガラスは全体的に細かく割れており、強化ガラスが割れたときの特徴的な破損パターンを示していた。割れたカバーガラス 100mm × 100mm 中の破片の個数は 568 個であった。「JIS R3206 強化ガラス」では、厚さ 4 mm および 5 mm 以上の場合、「50 × 50mm の正方形の領域内の破片数は、40 個以上とする」<sup>1)</sup> となっているため、このカバーガラスは厚さ 3 mm で適応範囲外ではあるが、十分に強化されているといえる。また面積と破片の数から計算すると、1 破片あたりの平均面積は 17.6mm<sup>2</sup> である。現在回収されている太陽光パネルはガラスが破損したものが大半であるが、そこから分離したガラスはさらに粉碎しなければこの程度の大きさになる。

### ○ カバーガラスの化学成分分析

A ~ D まで 4 社の太陽光パネルに使われていたカバーガラスおよび比較のため建築用板ガラスの蛍光 X 線分析法に

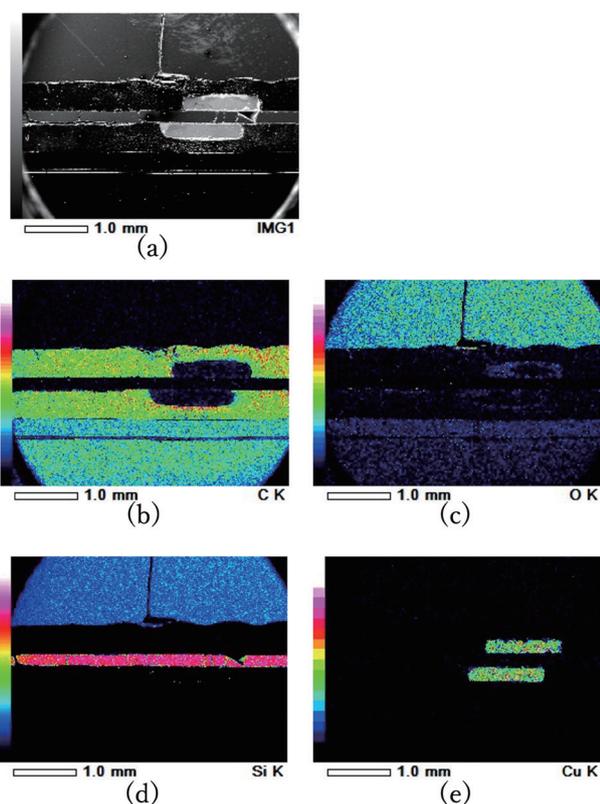


図5：太陽光パネル断面の走査型電子顕微鏡二次電子像 (a) と EDS による元素マッピング像 (b) 炭素 C, (c) 酸素 O, (d) ケイ素 Si, (e) 銅 Cu

Fig.5 Scanning electron microscopic secondary electron image of cross-section of photo voltaic panel(a), and its elemental mapping results of (b) C, (c) O, (d) Si, (e) Cu.

よる分析値を表 1 に示す。太陽光パネルカバーガラスはいずれも  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  が主成分のソーダ石灰ガラスであり、板ガラスと似た化学組成である。

主成分は板ガラスと似ているが、微量成分に違いが見られる。板ガラスに比べ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が少ない。これは、太陽光パネルが太陽光の透過を高めるために着色成分である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が少ないガラス組成となっているためと考えられる。また、板ガラスには含まれていない  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が 4 試料すべてに含まれており、また 2 試料には微量の  $\text{As}_2\text{O}_3$  が含まれていた。

### ○ 表面形状

カバーガラスの表面と EVA 樹脂に接している裏面をマイクロスコプで観察した。表面は平坦な構造であった。EVA 樹脂と接している裏面は図 9 に示すように窪みが並んだ構造となっていた。断面観察でガラスと EVA 樹脂が接している面が波打っていたのはこのためである。

また、太陽光パネルを  $600^\circ\text{C}$  で加熱し EVA 樹脂を焼いた後に残ったシリコンセルの表面をマイクロスコプで観察した写真を図 10 に示す。シリコンセル表面の銀色の線は、間隔が  $1.7\text{mm}$  であった。銀色の線部分を拡大し線幅を計測し

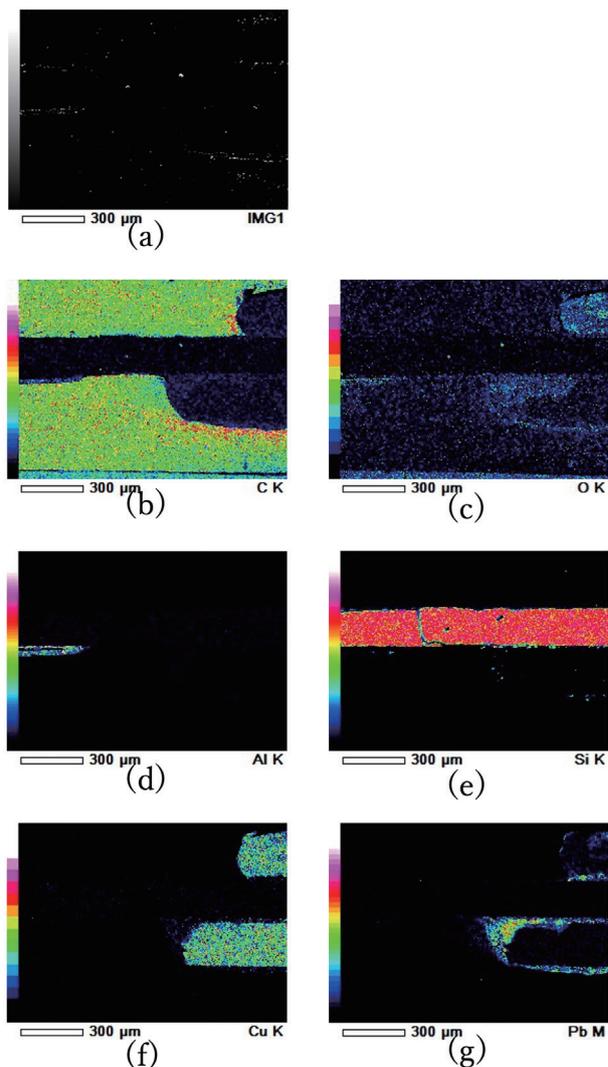


図6：太陽光パネル断面の走査型電子顕微鏡二次電子像 (a) と EDS による元素マッピング像 (高倍率) (b) 炭素 C, (c) 酸素 O, (d) アルミニウム Al, (e) ケイ素 Si, (f) 銅 Cu (g), 鉛 Pb.

Fig. 6 Scanning electron microscopic secondary electron image of cross-section of photo voltaic panel(a), and its elemental mapping results of (b) C, (c) O, (d) Al, (e) Si, (f) Cu, (g) Pb.

たところ (図 11) 約  $70\ \mu\text{m}$  であった。

焼成後取り出した発電部分シリコンセルの SEM/EDS による分析を行った。SEM 像と EDS マッピング結果を図 12 に示す。シリコンセル表面の銀色の線の部分は Ag であった。

### 3. TG/DTA 結果

EVA 樹脂の TG/DTA 結果で、酸化雰囲気を図 13 に、不活性雰囲気を図 14 示す。酸化雰囲気では、 $200\sim 350^\circ\text{C}$  にかけて小さな発熱があり、約 40% の重量減少がみられた。 $430^\circ\text{C}$  から  $530^\circ\text{C}$  にかけて燃焼による大きな発熱と重量減少があり、重量減少は合計で 90% となった。

不活性雰囲気では、 $300^\circ\text{C}$  付近から  $350^\circ\text{C}$  にかけて約 20% の重量減少が見られた。さらに  $380^\circ\text{C}$  から  $480^\circ\text{C}$  にかけて約 80% の重量減少が見られ、ほぼ 100% の重量減少となった。 $440^\circ\text{C}$  で小さな発熱が見られたが、酸化雰囲気の測



図7 太陽光パネルの焼成前後の写真 (a) 焼成前, (b) 電気炉に設置, (c) 焼成後  
 Fig. 7 Photo of before and after firing of photo voltaic panel. (a) Before firing, (b) Installation in an electric furnace, (c) After firing.

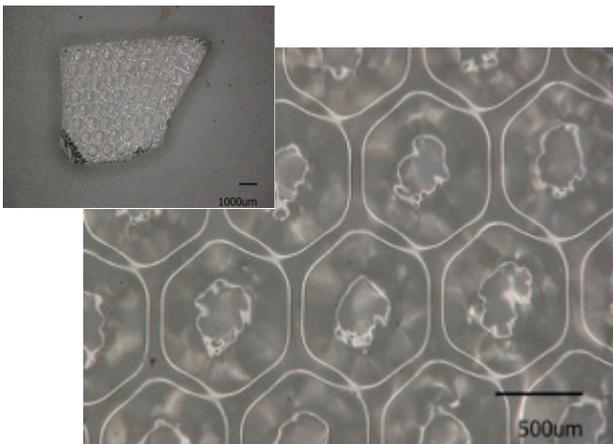


図9：カバーガラス裏面のマイクロコップ像  
 Fig.9 Microscopic photo of bottom side of cover glass.

表1：太陽光パネルに使われていたカバーガラスおよび建築用板ガラスの蛍光X線分析法による分析値（酸化物換算値，半定量値）

Table 1 XRF results of PV panel cover glasses and architectural sheet glass (Oxide formula, semi-quantitative values).

酸化物	化学組成(mass%)				板ガラス
	A	B	C	D	
Na <sub>2</sub> O	14	15	14	14	12
MgO	4.5	3.3	3.7	3.8	3.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	1.2	1.3	1.4	1.7
SiO <sub>2</sub>	70	70	70	70	73
CaO	9.6	10	11	11	10.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.034	0.031	0.036	0.027	0.11
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0035	0.0041			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.30	0.31	0.30	

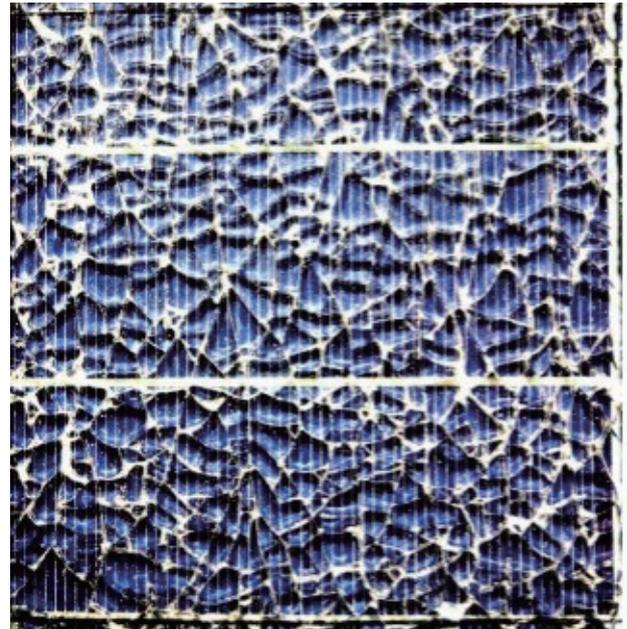


図8：太陽光パネルの割れたカバーガラス 100mm × 100mm.  
 Fig. 8 Broken cover glass of photo voltaic panel 100mm × 100mm.

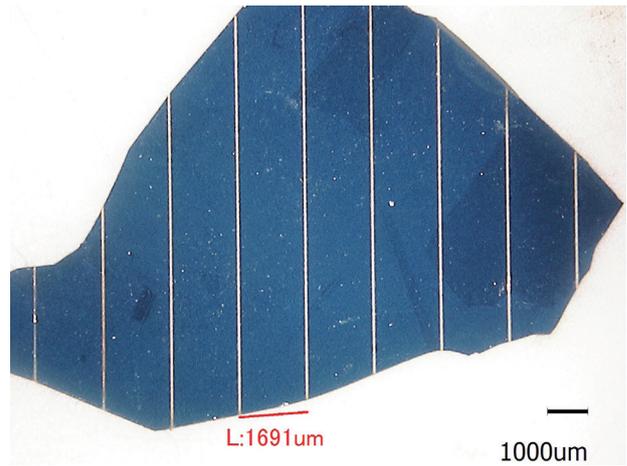


図10：シリコンセル表面のマイクロコップ像  
 Fig.10 Microscopic photo of Si cell surface.

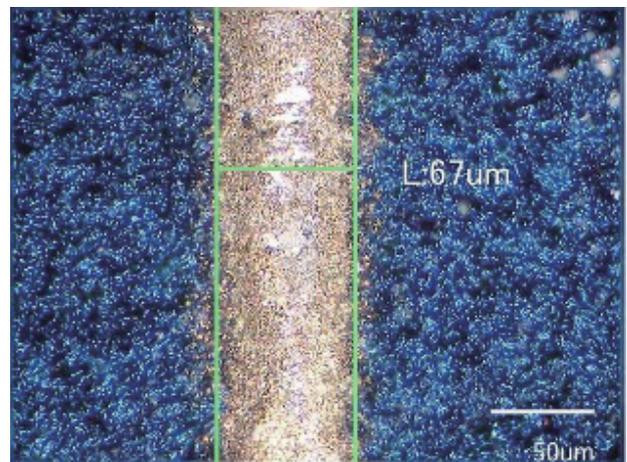


図11：シリコンセル表面銀線のマイクロコップ像  
 Fig.11 Microscopic photo of silver line on Si cell surface.

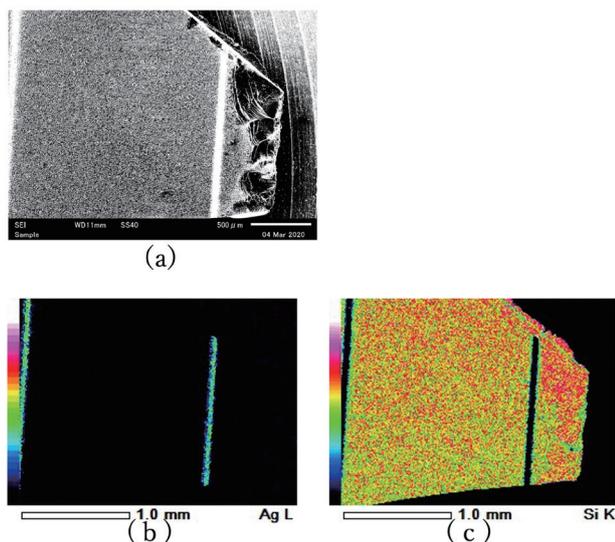


図 12：Si セルの走査型電子顕微鏡二次電子像 (a) と EDS マッピング像 (b) 銀 Ag, (c) ケイ素 Si

Fig.12 Scanning electron microscopic secondary electron image of Si cell(a), results of elemental mapping (b) Ag, (c) Si.

定時に見られた大きな発熱は見られなかった。そのため、不活性雰囲気では、2段階の樹脂の熱分解が起こっていると考えられる。

### まとめ

本研究では、今後大量廃棄が予想され、処理が課題となるであろう太陽光パネルのうち、一番普及している結晶シリコン型の構造と各部材の評価（調査）を行った。

構造については、ガラス、シリコンセル、インターコネクタ、バックシートが EVA 樹脂で接着された構造であった。EDS で元素分析を行った結果、インターコネクタの周辺部分に鉛が存在した。

600℃加熱によって強熱減量を調べたところ、大まかに樹脂は 14% で、ガラスは 76% 以上と考えられる。

カバーガラスはソーダ石灰ガラスであるが、板ガラスとは微量成分が異なることがわかった。

EVA の熱分析から、酸化雰囲気では燃焼によって、不活性雰囲気では熱分解により樹脂が消失し、どちらも完全に消失させるためには 500℃以上が必要であることがわかった。

これらの得られたデータは、太陽光パネルの解体や各部材の分離、および再資源化や安全な処理方法を考える上で利用できると思われる。

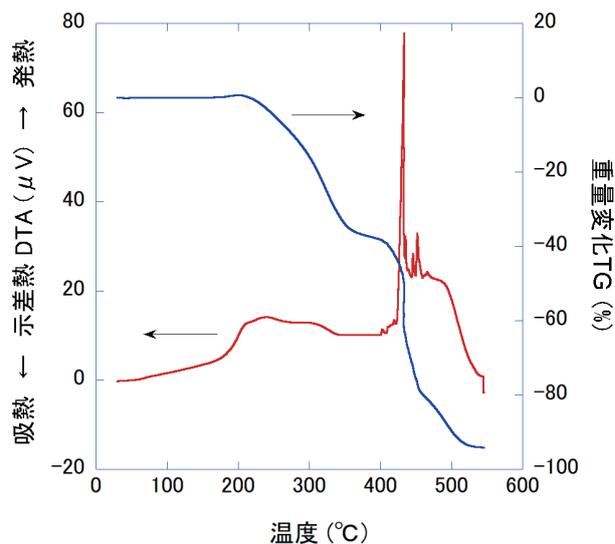


図 13：酸化雰囲気での EVA 樹脂の TG/DTA 結果  
Fig. 13 TG/DTA curve of EVA in oxidized atmosphere.

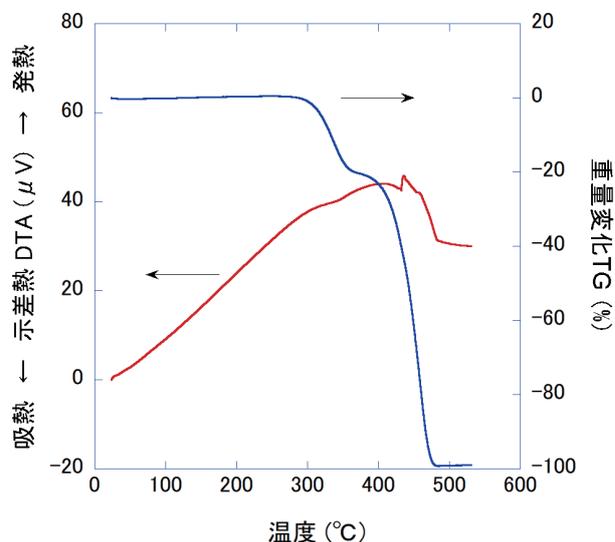


図 14：不活性雰囲気での EVA 樹脂の TG/DTA 結果。  
Fig. 14 TG/DTA curve of EVA in inert atmosphere.

### 引用文献

- 1) 日本産業標準調査会 (2003) JIS R3206
- 2) 環境省環境再生・資源循環局総務課リサイクル推進室 (2018) 太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けたガイドライン (第二版) <https://www.env.go.jp/press/files/jp/110514.pdf>
- 3) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部企画課リサイクル推進室 (2016) 太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けたガイドライン (第一版) <https://www.env.go.jp/press/files/jp/102441.pdf>
- 4) 村越まり (2018) ホットナイフ分離法によるガラスと金属のリサイクルについて, 化学工学, 82 (8) 447-449.
- 5) 齊藤寛 (2018) 太陽光発電システム低コスト汎用リサイクル処理手法, 化学工学, 82 (8) 452-454.

6) 資源エネルギー庁(2018)資料3 太陽光発電設備の廃棄対策について, 第10回 総合資源エネルギー調査会 省エネルギー・新エネルギー分科会/電力・ガス事業分科会 再生可能エネルギー大量導入・次世代電力ネットワーク小委員会 [https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/denryoku\\_gas/saisei\\_kano/pdf/010\\_03\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/denryoku_gas/saisei_kano/pdf/010_03_00.pdf)

7) 使用済再生可能エネルギー設備のリユース・リサイクル・適正処分に関する検討会(2015) 太陽光発電設備等のリユース・リサイクル・適正処分に関する報告書, <https://www.env.go.jp/press/files/jp/27519s.pdf>

## 要 旨

太陽光パネルは近年急速に普及してきたが, その耐用年数は約25年であり, 今後大量廃棄が予想される。太陽光パネルは, カバーガラス, シリコンセル, 銅配線, バックシート, EVA樹脂などで構成されている。各部材の資源化のためには, 太陽光パネルの構造を知った上で, 各部材の分離回収方法を検討することが必要である。本研究では, 一般的に普及している結晶系シリコン型太陽光パネルの構造を, デジタルマイクロスコープや走査型電子顕微鏡で観察, 分析した。さらに各部材の評価を行った。カバーガラスは板ガラスと類似のソーダ石灰ガラスであった。熱分析により, EVA樹脂は空気および窒素気流中で500℃以上で消失することがわかった。これらの情報を今後の太陽光パネルリサイクル技術開発に活用する。