

太陽電池パネル及び合わせガラスの解体とリサイクル  
—巨大分子におけるラジカル伝播が演じる「半導体の熱活性」技術—

1. 信州大学繊維学部、2. (株) ジンテック 水口仁<sup>1,2</sup>、金子正彦<sup>1,2</sup>、高橋宏雄<sup>1,2</sup>

## 要旨

我々の新規技術である「半導体の熱活性」を概説し、太陽電池パネル及び合わせガラスの解体とリサイクルに応用した。本技術の特色は、簡便な手法で、短時間、しかもクリーンに有価物を回収できることである。

## はじめに

「半導体の熱活性（以下、TASC（Thermal Activation of Semi-Conductors）と略記）」は我々が開発した新規技術であり、ポリマーを瞬時にして水と炭酸ガスに分解する<sup>(1-3)</sup>。その主役は、ポリマー内を伝播するフリー・ラジカルである。TASCは、我々が全く予期しなかった現象で、室温では不活性である半導体を、350-500°Cに加熱すると、突如として、強力な酸化効果が発現する効果である<sup>(1)</sup>。“酸化”とは、電子を引き抜く力が強いと言う意味である。半導体の強力な酸化力は、熱励起により価電子帯に生成する大量の“電子が抜けた孔”（正孔：hole）に起因し、生成した正孔が引き金となり、第1図に示すようなプロセスで、巨大分子は裁断化される<sup>(1-2)</sup>。このラジカルを介した分解プロセスは、高分子のラジカル重合の逆反応に見立てることができる。

TASC技術を使って、複合化合物からポリマー母体のみを完全分解し、短時間に、極めてクリーンな形で、有価物を取り出すことが出来る。本稿では、太陽電池パネルならびに合わせガラスの解体ならびにリサイクルを紹介する<sup>(4)</sup>。

## 1 TASC 技術<sup>(1-4)</sup>

第1図に示したTASCプロセスでは、まず、ポリマーから結合電子を引き抜き、ポリマー内に不安定なカチオン・ラジカルを生成する（プロセス1）。ラジカルはポリマー内を伝播し、直ちにポリマー全体を不安定化する。その結果、ポリマーは自らの高い安定性を維持できずに、小さな分子に裁断化され、ドミノ効果により、逐次、裁断化が進行して、エチレンやプロパンのレベルまで小分子化される（プロセス2）。このように裁断化された小分子は、空気中の酸素と反応し、水と二酸化炭素になる（i.e. 完全燃焼：プロセス3）。つまり、分解過程は3つの素反応から構成される：①ラジカルの生成、②ラジカル開裂（radical splitting）による巨大分子の裁断化、③小分子の空気中の酸素との反応（i.e. 完全燃焼）。このようなポリマーの分解プロセスは、正に、ポリマーの「ラジカル重合」プロセスの逆反応と見立てることができる。この技術の素晴らしいところは、第1図に示すように、半導体がポリマーと1点でも接触していれば、ここに種ラジカルが生成し、これが増殖・伝播してポリマーを一瞬にして分解することである。このプロセスの主役は、ポリマーの伝播現象であり、

330mm 以上を優に走破することが確認されている<sup>(4)</sup>。さらに、温度さえ十分に上がっていれば、ホイヘンスの波動原理に従い、逐次、ラジカル波がポリマー内を伝播する。

TASC プロセスは高温下、空气中 (i.e. 酸素雰囲気) で行なわれるので、この条件で安定な半導体となると、基本的には酸化物半導体が対象となる。特に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物が好ましい。これらの半導体は繰り返し使用できるので、本稿では“触媒 (catalyst)”と呼ぶことにする。この中で、我々は融点が約  $2200^\circ\text{C}$  で最も安定な  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を好んで用いている。さらに、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は生態的 (ecologically) にも安全で、緑色の着色剤としての無機顔料や、緑色のガラス染色材 (ウイスキー、ワイン、日本酒の瓶) としても広く用いられている。また、TASC 法により分解される物質は、熱可塑性ならびに熱硬化性ポリマー、ベンゼンやトルエンを含む PM (黒色粒状物質)、タール、タバコ煙、VOC (揮発性有機化合物)、悪臭等である。

## 2 太陽電池パネルと合わせガラスの構造と解体<sup>(4)</sup>

光起電力太陽電池セル (photovoltaic solar cell) は近年、再生可能エネルギーの最も有力なエネルギー源として注目を浴びている<sup>(5)</sup>。昨今では、政府主導の電力買い上げ政策 (Feed-in-Tariff) の支援も受けて、夥しい数の太陽電池パネルが市場に導入されている。しかし、太陽電池産業が真に持続可能なエネルギー源となる為には、寿命を終えた廃太陽電池パネルの処理問題を避けて通ることは出来ない。

第2図太陽電池パネルの断面図を示す。太陽電池パネルにおいては、心臓部の太陽電池セルはパネル ( $1500\times 2000\times 50\text{mm}$ ; 約 20kg) の全重量の僅か 4%に過ぎない。残りの 96%は太陽電池セルの保護システムであり、主として、電気的な絶縁性や使用環境の腐食対策である。シリコン太陽電池は直列に結線され、モジュール内で透明なポリマー層の中に埋め込まれている。典型的な太陽電池セルは、第2図に示すように、透明なフロント・カバー (厚さ: 3mm)、透明ポリマー層 (1mm)、太陽電池セル (0.25mm)、バック・シートの4つから構成されている。フロント・パネルはガラスであり、充填物である透明ポリマー層はフロント・ガラスとバック・シートを接着している。この透明ポリマー層は通常、エチレンビニルアセテート (EVA) が使われ、紫外線の照射によっても黄変することはなく、さらに湿気にも耐性がある。EVAの代わりに、ポリビニルブチラール (PVB) が用いられることもある。一方、バック・シートは様々な天候に耐性のあるポリフッ化ビニル (PFV) 使用されている。

一方、自動車やガラス張りのビルで広く使われている合わせガラスも太陽電池パネルと同様の廃棄物処理の問題を抱えている。合わせガラスは複数枚のガラスを樹脂で貼り合わせた構造を持ち、ガラスが割れた場合にも、樹脂層がガラス破片を保持し、破片が飛散することがない。中間膜としての樹脂には、通常ポリビニル・ブチラール (PVB) が用いられている。合わせガラスは安全ガラスとしてばかりでなく防犯ガラスとしての利用も盛んである。合わせガラスのリサイクルには、ポリマー中間膜の除去が必須であるが、この有効技術がまだ確立されていない現状では埋立処理が大半である。

第3図に自動車のフロント・パネルに使用されている合わせガラスの構造を示す。太陽電池パネルと比較すると構造は極めてシンプルである。2枚の2mm程度の厚みのガラスをPVBで熱圧縮して貼り合わせたものである。中間膜のPVBは厚みが約0.8mmである。現行の合わせガラスの処理方法は、ローリング・ミルの中で、裁断化され、大きなカレットを中間膜から機械的に引っ掻くようにして剥離する。また、合わせガラスを加熱してPVBを分解し、ガラスをリサイクルする試みもあるが、熱処理中に、中間膜樹脂(PVB)が炭化して残渣となることや、有害なアルデヒド類の悪臭を放つことが避けられない。

上述の太陽電池パネルや合わせガラスの解体は、ポリマー母体のみを、簡便にかつクリーンに取り除く技術があれば、廃棄物処理の問題は一挙に解決する。この技術がTASC技術である。

## 2-1 太陽電池パネルの解体とリサイクリング

### (1) 太陽電池パネルの解体

2節のポリマー分解のメカニズムの項で述べたように、半導体がポリマーと1箇所でも接触していれば、ラジカルの伝播により、ポリマー母体を分解除去することが出来る。周知のように、太陽電池パネルの解体の際には、Alフレームを取り外すことが煩雑な作業である。現状では、パネルの縦横4方向から、機械的に引っ張り、強引に取り外すようである。この課題を含めて、TASC技術を使えば、パネルのポリマー母体のみを分解除去し、有価物を簡便にかつクリーンに回収することが出来る。

第4図にAlフレームと端子が付いた太陽電池パネルのブロック図を示す。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を担持したハニカムをバック・シートに接触させる方法である。別の方法として、パネルのバック・シートに $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層をスプレー、あるいはディップ・コーティングしても良い。

第5図に500°Cで20分間処理をした分解結果を示す。シリコン・ウエーハー、ガラス・カレット、Alフレーム、インター・コネクター等の有価物は驚くほどクリーンな状態で回収され、TASC技術の有効性を如実に示している。Alフレームが外されたモジュール片を斜めに傾け、軽く指で叩くとガラス・カレットは一度に落下する。さらに強く叩くと今度は、太陽電池セルが落ちる。触媒担持ハニカム上には、蛍光X線の分析結果から $\text{CaCO}_3$ や $\text{TiO}_2$ と判明した無機物の充填剤(フィラー)が残存する。

### (2) ガラス塊、金属、シリコン・ウエーファ어의有価物

太陽電池パネルの受光部のガラス・カバーは、パネルの全重量の約65%を占める。このガラスは、純度や品質を失うことなく回収され、そのまま、リサイクル業者に受け入れられる。特に、パネルのガラスは液晶ディスプレイ等のフラット・ディスプレイや自動車業界で使われているハイテク・ガラスと同等品である。

金属回収品として、まず、Alの外枠がある。太陽電池セルでは、セルの受光面上に格子状のAg電極、裏側はAlが背面電極として、スクリーン印刷法で塗布されている。さらに、セル同士を直列に結線する電極(interconnector)として、Cu/Sn=2/1の合金(幅1.6mm、厚み0.14mm:成分比は蛍光X線で分析)が使われている。これらの電極はパネルの全コスト

の約 20%を占めると言われている。太陽電池セルから Ag の回収は、まず濃硝酸で Ag 電極を溶解し、次に濃塩酸を滴下して塩化銀の形で単離した。これを  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  で還元して純銀とした。収率は約 95%程度であった。Ag の回収後のシリコン・ウエーハ―は、太陽電池セルの製造の原材料として使われるか、あるいは、ガラス材料として利用される。

## 2-2 合わせガラスの解体<sup>(4)</sup>

同様に、自動車（トヨタ自動車：クラウン車種）のフロント・パネルから、合わせガラス片 [110×130×5mm：第 6(a)図]を切り出し、解体実験を行った。合わせガラスの 4 端面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  をディップ法で塗布し、500°C、30 分電気炉中で加熱した。端面で生成したラジカルは、PVB の中間層内を伝播して分解し、2 枚のガラスを首尾よく分離した[第 6(b)図]。特に、合わせガラスを縦に立てて処理をすると 2 枚のガラスは TASC 処理により、自動的に分離され、取り出しが極めて容易となる。

## おわりに

本稿では、ラジカルが演じる TASC 技術を解説し、その応用例として、太陽電池パネル及び合わせガラスの解体とリサイクルについて述べた。ラジカルを介した TASC プロセスは、高分子のラジカル重合の逆反応に見立てることができる。TASC 技術は FRP の分解<sup>(6)</sup>やボンド磁石からレア・アースの回収<sup>(7)</sup>にも有効で、さらに VOC の浄化でも絶大な効果が確認されている<sup>(8)</sup>。尚、文献 4 は TASC 技術の総合論文で、TASC 技術の理論的な背景を含め、一連の応用技術も記載されているので、適宜ご参照いただきたい。

## <参考文献>

- (1) J. Mizuguchi and T. Shinbara: J. Appl. Phys. **96** (2004) 3514-3519.
- (2) T. Shinbara, T. Makino, K. Matsumoto and J. Mizuguchi: J. Appl. Phys. **98** (2005) 044909 1-5.
- (3) T. Makino, K. Matsumoto, T. Ebara, T. Mine, T. Ohtsuka, and J. Mizuguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 6037-6042.
- (4) J. Mizuguchi, S. Suzuki, M. Kaneko, and H. Takahashi: Mater. Trans. **56** (2015) 1615-1625.
- (5) [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_panel](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_panel)
- (6) J. Mizuguchi, Y. Tsukada, and H. Takahashi: Mater. Trans. **54** (2013) 384-391.
- (7) Y. Tsukada, H. Takahashi, M. Kaneko, and J. Mizuguchi: Mater. Trans. **55** (2014) 616-621.
- (8) Y. Tsukada, Y. Suzuki, H. Takahashi, and J. Mizuguchi: J. Imag. Soc. Jpn, **53** (2014) 28-34.

## 図の説明

- 第1図 ポリマーの TASC 分解メカニズム
- 第2図 太陽電池パネルの断面図
- 第3図 合わせガラスの断面図
- 第4図 Al フレーム/端子付きの太陽電池パネルと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  担持ハニカムの接触
- 第5図 シリコン太陽電池、ガラス塊、Al フレーム、インター・コネクターの回収
- 第6図 合わせガラス（サイズ：110×130×5mm）： (a) TASC 処理前 (b) TASC 処理後

## 筆者紹介

水口 仁

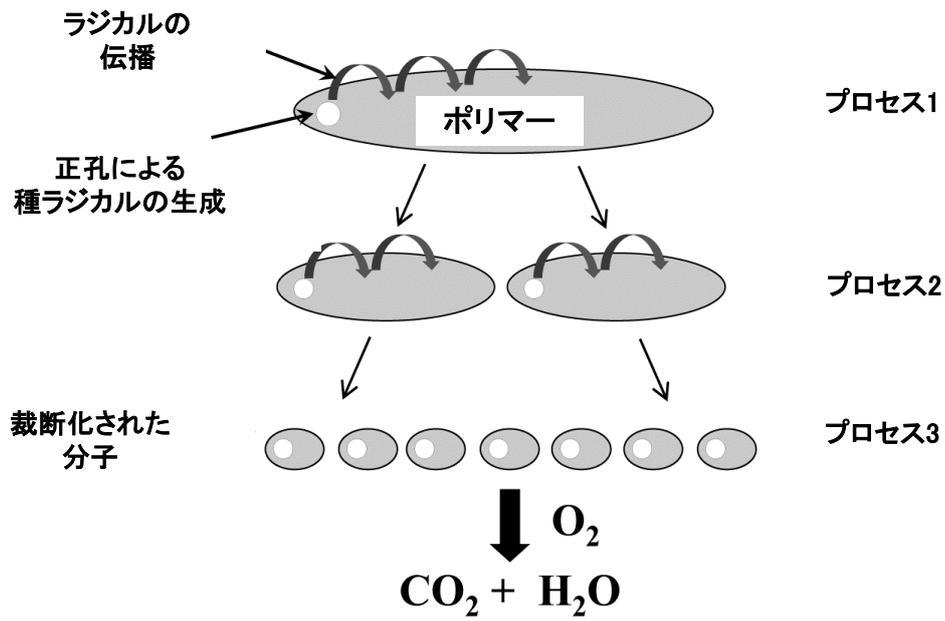
1. 信州大学、繊維学部 Fii 施設、特任教授、理学博士  
〒386-8567 上田市常田 3-15-1  
Tel & Fax 0268-71-0868、[jinmizu@shinshu-u.ac.jp](mailto:jinmizu@shinshu-u.ac.jp)
2. 株式会社ジンテク、代表取締役  
住所・電話番号は同上

金子正彦

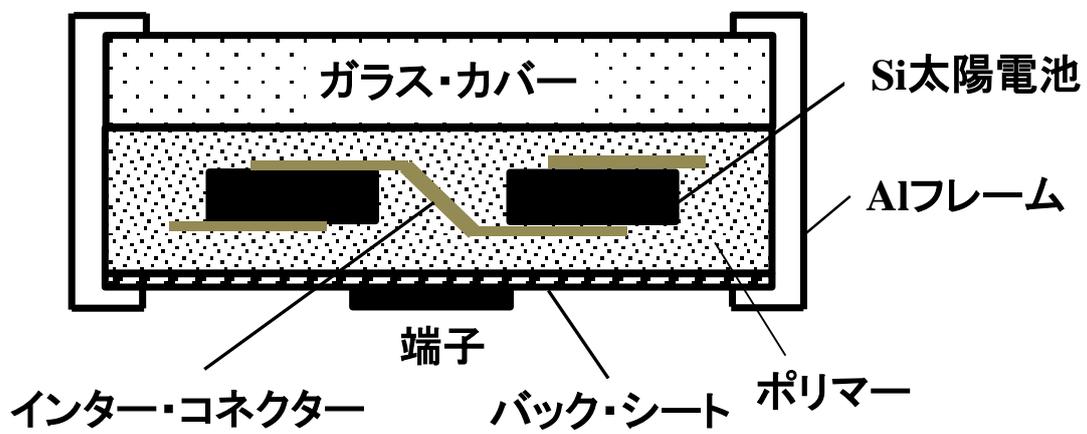
1. 信州大学、繊維学部 Fii 施設、特任教授、理学博士、弁理士  
〒386-8567 上田市常田 3-15-1  
Tel & Fax 0268-71-0868、[m\\_kaneko@shinshu-u.ac.jp](mailto:m_kaneko@shinshu-u.ac.jp)
2. 株式会社ジンテク、知材・法務部長  
住所・電話番号は同上

高橋宏雄

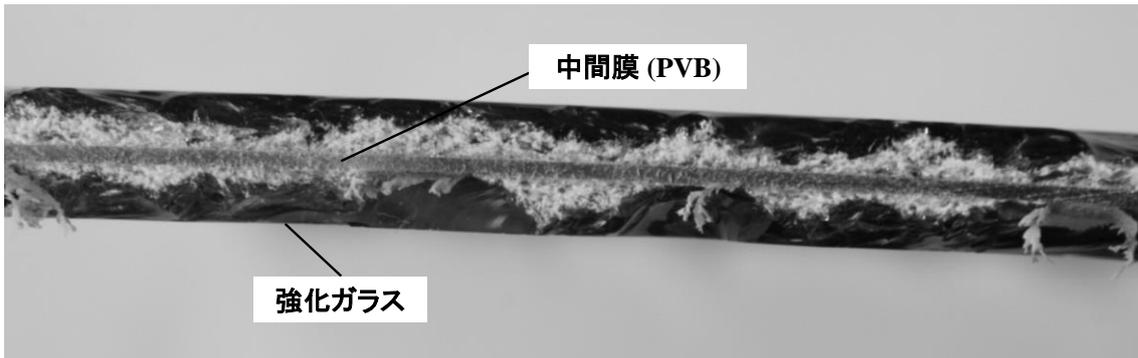
- 信州大学、繊維学部 Fii 施設、特任教授、工学博士  
〒386-8567 上田市常田 3-15-1  
Tel & Fax 0268-71-0868、[hirotaka@shinshu-u.ac.jp](mailto:hirotaka@shinshu-u.ac.jp)
2. 株式会社ジンテク、開発・製造部長  
住所・電話番号は同上



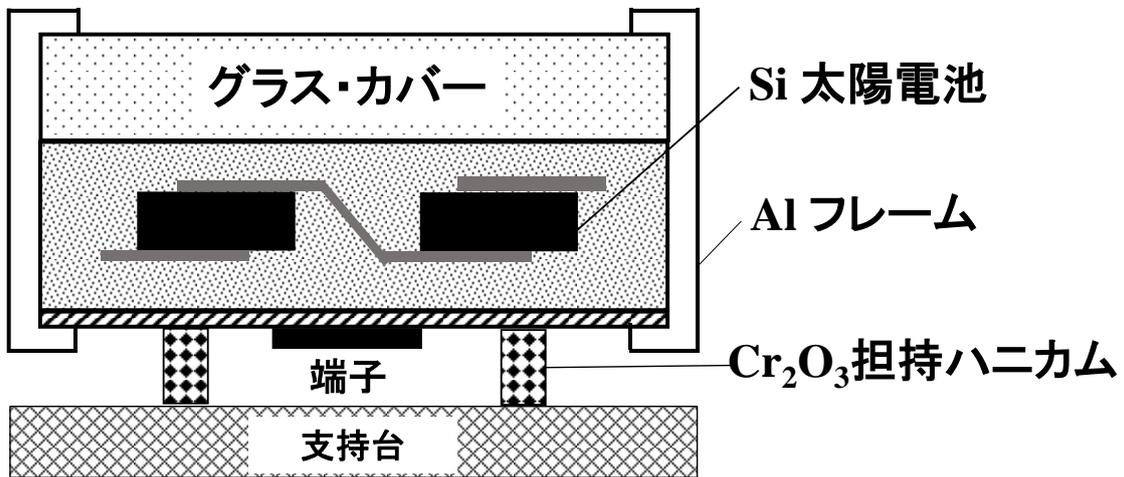
第1図 ポリマーのTASC分解メカニズム



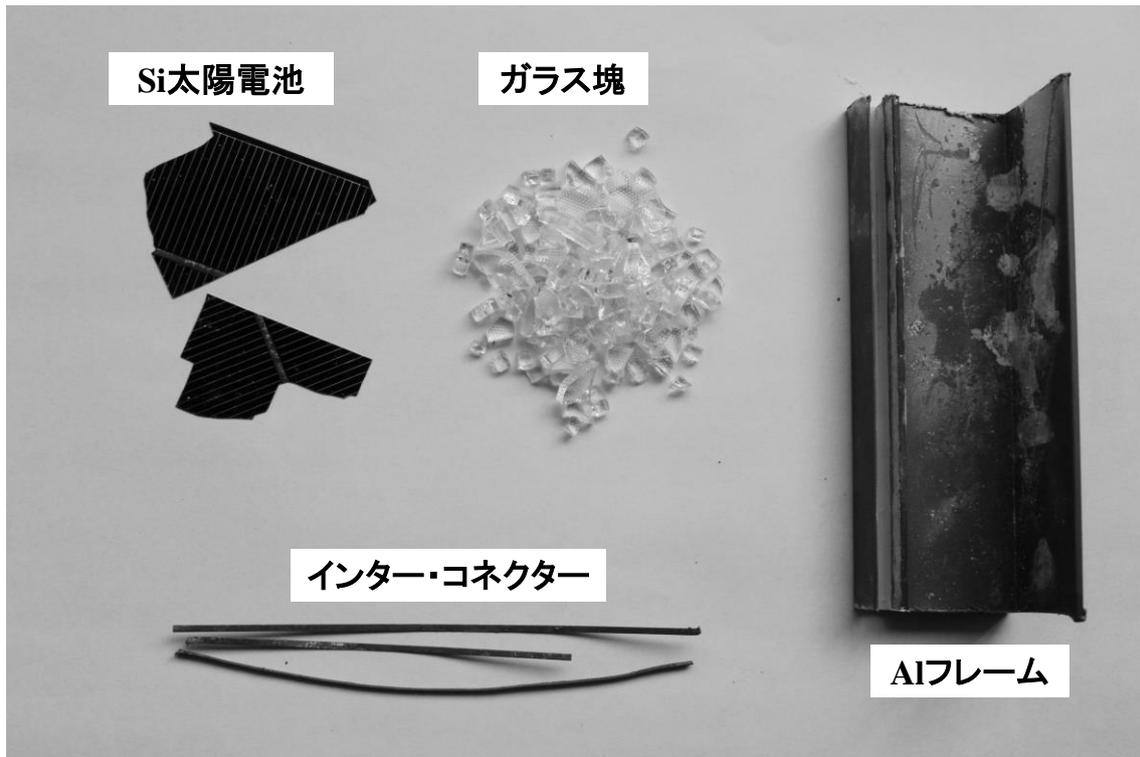
第2図 太陽電池パネルの断面図



第3図 合わせガラスの断面図

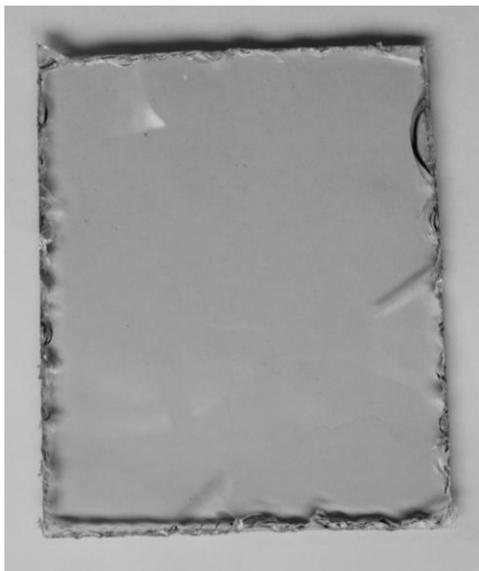


第4図 Al フレーム/端子付きの太陽電池パネルと Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持ハニカムの接触

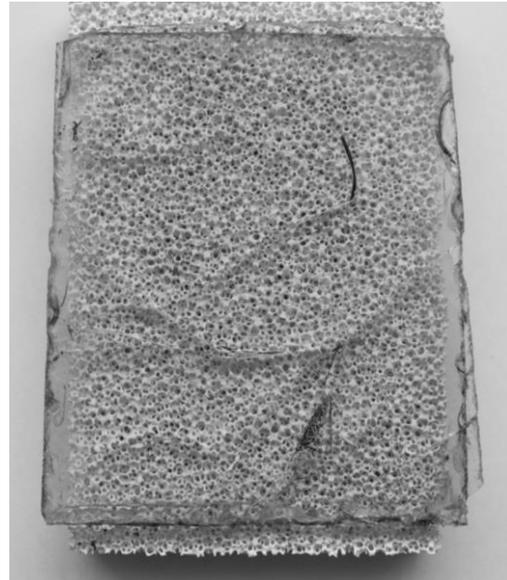


第5図 シリコン太陽電池、ガラス塊、Alフレーム、インター・コネクターの回収

(a) 処理前



(b) 処理後



第6図 合わせガラス (サイズ: 110×130×5mm) : (a) TASC 処理前 (b) TASC 処理後