

2017 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 200012
參展科別 環境工程科
作品名稱 晶圓廢棄物處理新方法
得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 臺北市立麗山高級中學
指導教師 張堯卿、嚴思羽
作者姓名 許富淳

關鍵字 矽晶型太陽能板、EVA

作者簡介



我是許富淳，目前就讀台北市立麗山高中三年級。

最喜歡化學，平時會主動探究課本外知識，有不瞭解或不同見解時也常與師長、同學討論，同時也參加化學競賽。專題對我同樣重要，希望以化學方法處理、解決環境問題，對環境保護做出貢獻。過程中時有挫折，但還是能憑著熱誠繼續前進。

很榮幸能參與此次展覽，期望能與國內外同學們交流、參觀他們的研究，砥礪自己且增進能力。

作品摘要

近幾年已進入太陽模組退役的高峰期，比較現行主要回收方法，在乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)處理過程中會產生危害環境物質，因此研究低毒性、易處理的 EVA 移除技術，減低環境負擔，是值得開發的技術。研究以上層利用高溫燒斷交聯鍵結，失去交聯的 EVA 再以二甲苯溶解；下層使用鹽酸輔助水分子與 EVA 碰撞，破壞聚合單體間的鍵結。水解的過程中產生的溶液，則根據離子特性以沉澱、氧化還原鑑定，以利規劃完整回收再利用。

破壞上層交聯結構所需鍛燒兩次各 200°C、1.5 小時，再置入二甲苯中震盪 2 小時，同時可去除背板。水解最佳條件為 90°C、10M 的鹽酸，在裂隙越多的模組效果越快。使用後的鹽酸中，必定有鋁、鎳離子釋出，導線破損還會溶出銅。依模組狀態分為較完整與破碎，破碎模組水解下層，輔助歐盟回收法；較完整的模組先破壞上層。水解時，產生的鹽酸溶液則利用離子交換樹脂處理，回收並減少二次傷害環境。

Abstract

During the past few years, the number of the used PV module has reached its highest. This research is aimed to develop a method to remove EVA (ethylene vinyl acetate) form module. Compared to the recycling method in use, it can avoid producing exhaust gas and using carcinogenic solvent. Besides, it decreases the cost of dealing with the by-product and recycles the metal from them. To prevent trichloroethylene from having a bad impact on all creatures, I give up the dissolution to cross-linked EVA. This research tries to find the proper temperature which can destroy cross-link structure, but won't gasify EVA. Then, put it into xylene and vibrate to dissolve EVA above the solar wafers. Also, I plan another experiment to remove EVA above the solar wafers. The module is immersed in hydrochloric acid, then concentration and temperature are adjusted to find the best condition to get rid of the EVA below solar wafers. During the experiment, some metals might dissolve from panels, so a test is to identify ion in the aqueous solution.

According to the experiments, PV module can remove EVA by heating to 200°C for one and a half hours twice and vibrating with xylene for two hours. Then, it will be put into 10M hydrochloric acid in 90°C. The aqueous solution can be collected metals by ion exchange resin. Although it takes more longer than the thermal method, it is easier to control the by-product. Thus, this method can save the cost. In conclusion, this research provides a new choice to recycle the solar wafer in an environmental-friendly way.

壹、前言

一、研究動機

現今環保、節能減碳意識抬頭的社會中，再生能源將成為未來供電來源的必然選項，而其中又以太陽能模組具有高度發展的焦點。大約在三十年前，太陽能產業達能量轉換效率穩定期，全世界對於太陽能模組的接受度提高，年產量也大幅度成長。

目前市售的太陽能模組，依照主要材料可分為：矽晶型、無機化合物、非晶矽薄膜三種，其中以轉換效率高的矽晶型具有超過八成的高市占率。試以模組使用年限來計算，近幾年已開始有為數不少的矽晶型模組陸續除役，若是沒有經過妥善回收而隨意棄置，會有內部物質滲出的風險，可能導致環境汙染造成人體危害；而模組內亦含有稀有金屬，可以回收再利用，以減少開採金屬所造成環境汙染。所以要如何處妥善的理廢棄模組、進而再生資源化，必然成為我們要面對的挑戰。

太陽能電池在製程後，會利用 EVA 封裝，保護晶片不受外界損害，然而緊密的封裝卻造成了回收處理時的困難，文獻發現 EVA 的移除為回收時的關鍵環節。現行回收矽晶模組的技術主要利用熱分解，將 EVA 置於氮氣中提高溫度超過 480°C，使之氣化分解，但過程中需耗費大量能源，並產生大量高溫廢氣，貯存、分解時也較難控制，一旦外洩將造成汙染。有機溶劑法則利用三氯乙烯將已交聯的 EVA 直接溶解，可避免晶圓電極在強熱的過程中融化，亦無氮氧化物生成，惟因處理時間過長，且三氯乙烯極具致癌性，使用前後均會對人體、環境產生嚴重傷害。因此期望能開發出對環境較為有益的回收處理法，避免二次公害，使太陽能真正成為綠色產業！

二、研究目的

目前產業界上廢棄矽晶模組回收有熱分解、有機溶劑兩種技術，主要差別就是在 EVA 的處理方式，熱分解與有機溶劑溶解 EVA，但是兩種方法都會產出不易處理、控制的物質，造成環境汙染與生態浩劫。為了減少對環境的傷害，本研究計畫使用較為低毒性、產物易控制的水解法與交聯結構破壞法處理，藉此找出較友善環境的回收流程，並能檢驗出有價值的副產物。

研究問題：

- (一) 研究破壞上層 EVA 交聯結構的鍛燒溫度、時間與震盪條件
- (二) 尋找下層 EVA 水解技術最佳的溫度、鹽酸濃度與加熱時間等條件。
- (三) 檢驗實驗副產物，試將其分離減低對環境的威脅並回收有價金屬。
- (四) 依研究結果歸納出一套模組回收方法。

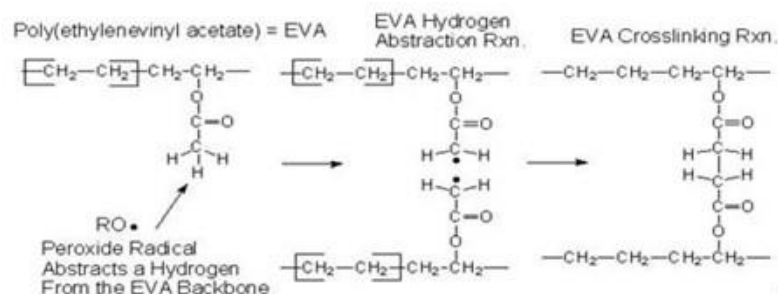
貳、研究方法或過程

本研究將模組分為上下兩層討論，上層針對交聯結構設計，破壞 EVA 結構並去除。下層則利用水解法，使 EVA 聚合單體間的共價鍵斷裂；水解過程後，所產生的鹽酸水溶液，在檢測所自模組中溶出的離子，以利進行回收法之改良。

一、 去除 EVA 層

EVA，乙烯/醋酸乙烯酯，為乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物，透明度高、防衝撞，且有良好的耐熱耐酸鹼的特性，成為封裝矽晶行太陽能電池的首選。加成聚合物，與縮合聚合物對照，聚合時沒有損失小分子，例如乙烯聚合時，雙鍵斷裂後兩個電子會各自與鄰近其他單體型成共價鍵，聚合物的分子量會等於所有單體質量的總和，因此構成加成聚合物的單體至少要有一個以上的雙鍵。

在太陽能模組製程中，會將 EVA 加入交聯劑並升至特定溫度，交聯形成三圍網狀結構，使 EVA 固化，成為熱固性材料、並不溶於多數溶劑，僅三氯乙烯等可以直接處理。交聯劑，為有機過氧化物，特定溫度之下，會分解產生自由基，使聚合長鏈間結合。交聯度測定實驗，交聯前後 EVA 對二甲苯溶劑的溶解度有顯著差異，可用於檢測模組中 EVA 的交聯程度。

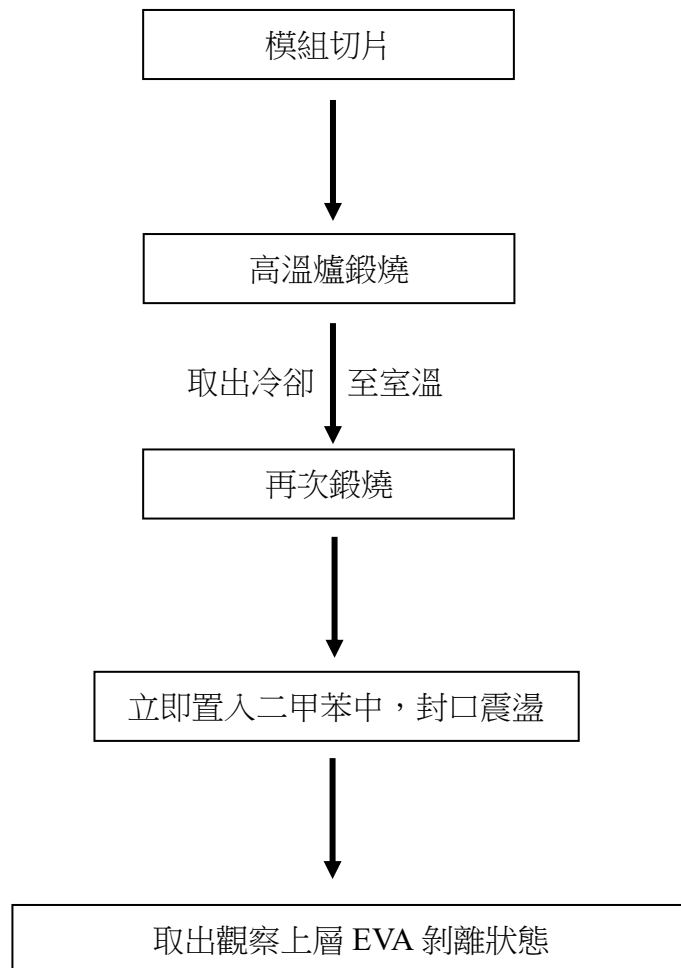


交聯示意圖 (圖片來源：www.newenergy.org.cn)

(一) 上層 EVA 破壞

為了避免三氯乙烯對環境、生態造成的危害，實驗捨棄直接溶接交聯後的 EVA，設計使用低毒性的二甲苯溶劑處理上層交聯結構。

根據交聯度檢測實驗，交聯之後的 EVA 不會溶於二甲苯中，實驗先以高溫爐鍛燒一定時間，使交聯鍵結斷裂、破壞結構，取出冷卻至室溫後，再次置入高溫爐鍛燒，熔融失去交聯鍵結的 EVA。取出直接置入二甲苯中，以保鮮膜封口震盪不等時間，讓已被破壞交聯的 EVA 溶入二甲苯，取得去除上層 EVA 的模組切片。實驗控制鍛燒時間、溫度以及震盪時間。



控制變因

鍛燒溫度	150°C		200°C	
鍛燒時間	各 30 分鐘	各 1 小時	各 1.5 小時	
震盪時間	30 分鐘	1 小時	1.5 小時	2 小時以上

交聯反應溫度為 145°C，為了要破壞 EVA 的交聯鍵結，將鍛燒溫度設計為 150°C、200°C，另因 EVA 開始氣化溫度為 350°C，為防止廢氣的產生溫度控制在 200°C。

實驗流程

1. 先設定鍛燒溫度 150°C，震盪 1 小時，比較兩次鍛燒時間：各 30 分鐘、各 1 小時、各 1.5 小時。
2. 再以實驗所求得的鍛燒時間固定，震盪仍為 1 小時。控制鍛燒溫度，求 150°C、200°C 何者效果最好。
3. 最後調控震盪時間，比較上層 EVA 剝落的程度。

（二）下層 EVA 移除

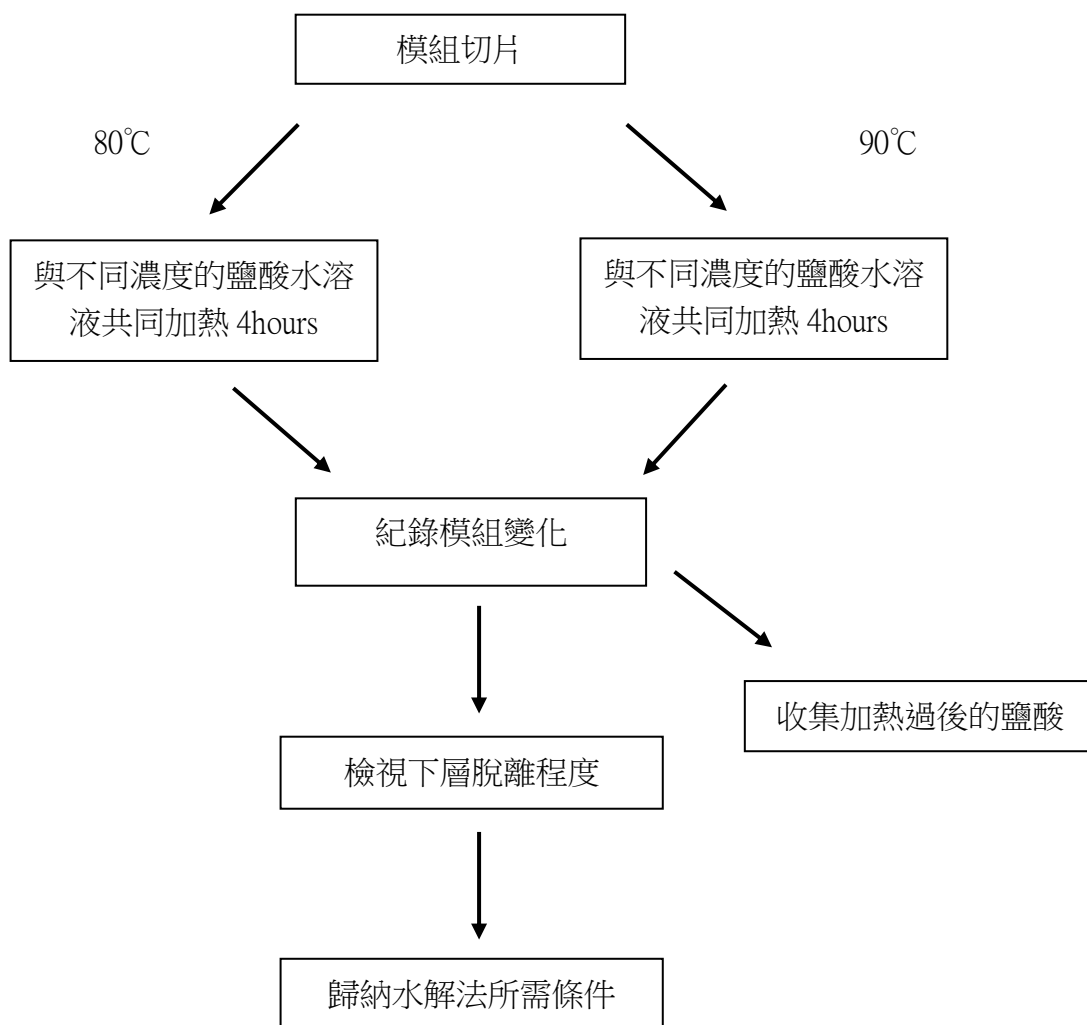
以鹽酸增加水分子與模組碰撞的機會，水分子與 EVA 發生反應，使鍵結斷裂，因此可與太陽能電池分離。針對鹽酸用量實驗，期待能找出幾個效率較高的比例，再調整加熱溫度，與反應時間取得平衡，最後綜合其他因素歸納出系統性的回收法。

1. 靜置分解

將 1M、5M、10M 的鹽酸水溶液分別浸泡模組切片，了解三種濃度分離下層大致需要的時間差異；必要時可以再追加其他濃度的鹽酸水溶液。

2. 加熱水解

取靜置分解實驗中速度較快的區段濃度，調控加熱溫度，觀察且紀錄在 4 小時間，模組掀起的程度，並檢視溫度與濃度對反應速率影響程度。



二、副產物檢測

太陽能電池內含有多種金屬，例如網印製成的銀導線與焊接使用的錫，在酸洗過程中可能會溶解至溶液中，甚至會與氯離子發生反應沉澱。為了增進回收的完整性並且減低對環境的傷害，必須鑑定釋出的離子種類，且與水解條件的相關性，才能規劃出完善的回收法。

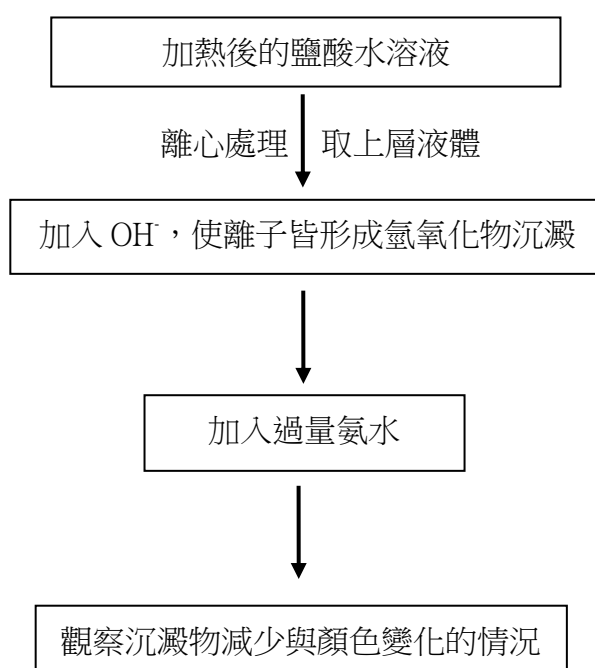
文獻指出模組中占比例最大幾種易溶解釋出的金屬為：銅、鋁、鎳，依照離子特性，本研究規劃離子沉澱法與醛基還原法鑑定此三種離子。

(一) 鋁離子沉澱檢定

溶液中的三種離子的氫氧化物皆會形成沉澱，其中卻只有鋁不會與過量氨水形成錯離子，利用此性質，藉由通入氨水後殘留沉澱與否即可鑑別鋁離子是否從模組溶出。

實驗流程

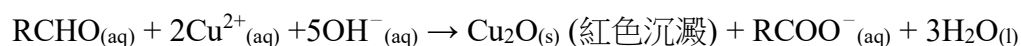
- 1.加 OH 到形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱
- 2.加入過量氨水與 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 反應，生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- 3.再判斷是否還有剩下的沉澱。



(二) 氧化還原分辨銅鎳

酸洗過後，鹽酸從無色轉變為黃綠色，明顯有離子溶出。根據離子特性，鋁離子在鹽酸中不會顯現出顏色，銅離子會與鹽酸中的氯形成黃色錯離子；文獻中，也有提到模組含有鎳，而鎳離子也會與氯形成錯離子，顏色為黃綠色。且鎳離子與氨水亦會形成深藍錯離子，因此無法用前一個實驗確定造成溶液變色的離子到底是銅或鎳，因此設計利用斐林試劑的原理鑑定前項實驗溶於氨水的金屬離子。

斐林試劑，醛基具有還原力，可將銅離子、銀離子還原並顯現肉眼可變的顏色與相態變化，同時被氧化成酸。若反應使用銅離子，即為斐林試劑。藉由銅離子、氫氧根離子與待測化合物共熱，發生還原反應形成紅色一價氧化亞銅，醛基氧化成酸，在化學領域此性質常用來鑑別醛基的存在。



研究設計利用醛基的還原力，讓含有醛基的葡萄糖水溶液與酒石酸鉀鈉、氫氧化鈉混合，再加入待測的溶液，共同隔水加熱，即可根據紅色沉澱出現與否，分辨在造成鹽酸水溶液變色的離子。

配置試劑：

實驗組 待測溶液，經離心處理後取澄清液體。

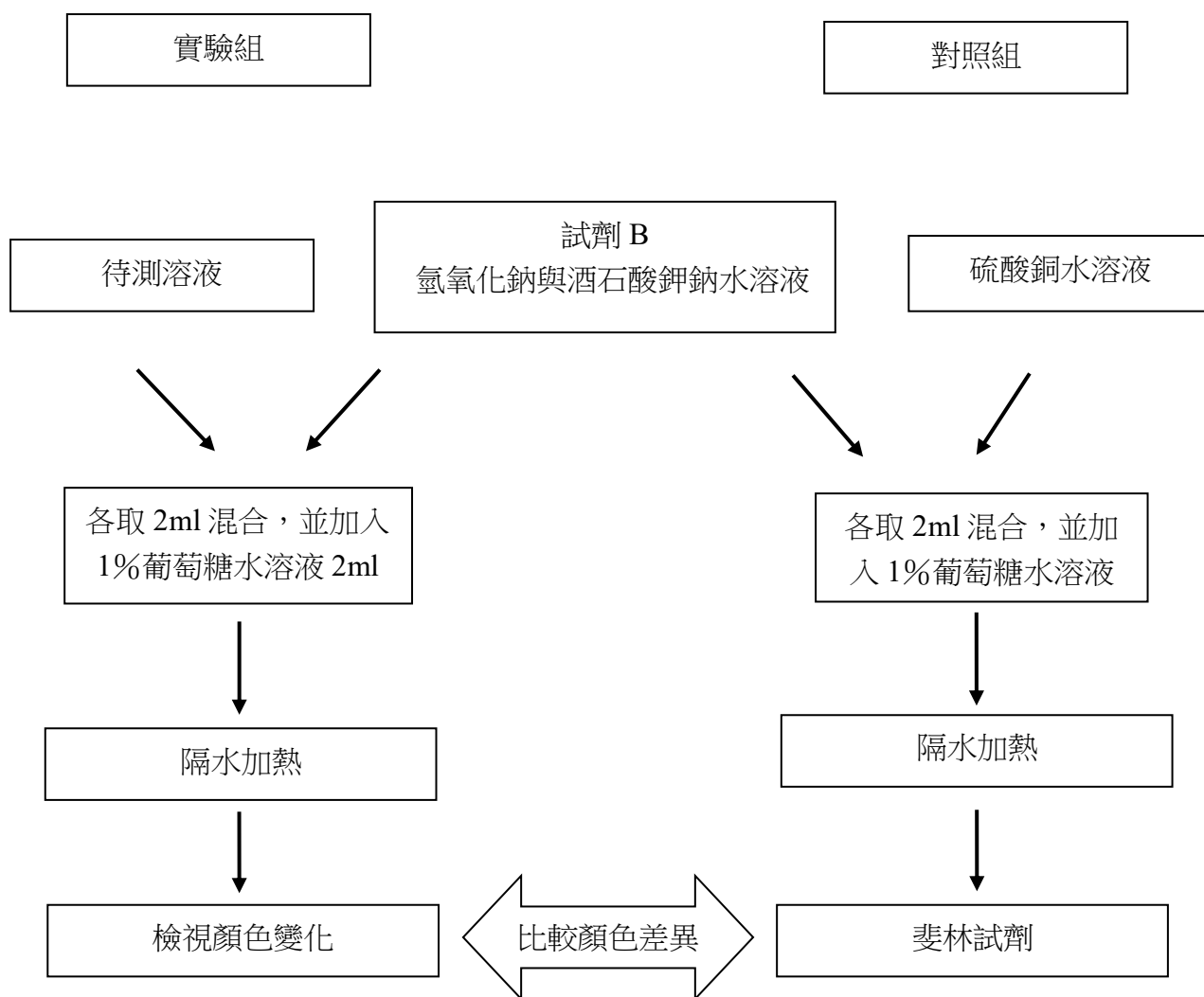
對照組 硫酸銅水溶液 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4.2g 加水至 60ml

斐林試劑 B 氫氧化鈉與酒石酸鉀鈉($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)水溶液

NaOH 7.8g & $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20.8g 加水至 60ml

1%葡萄糖水溶液

待測溶液與試劑 B 等體積混合之後與葡萄糖水溶液共同隔水加熱，水沸騰之後觀察顏色變化。



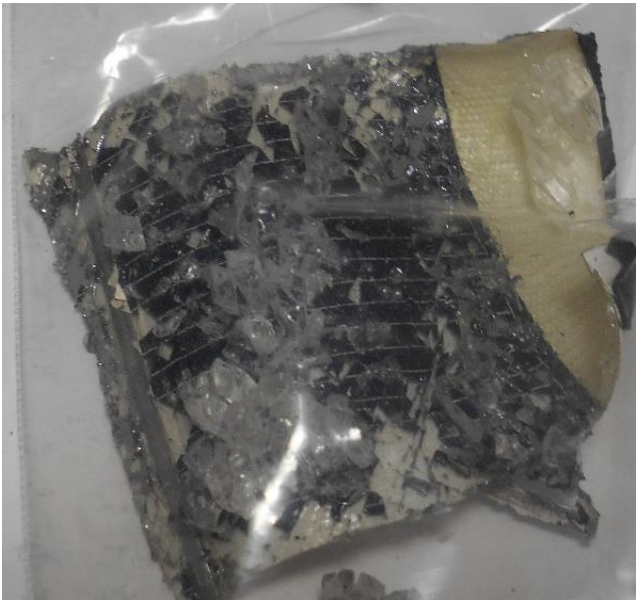

參、研究結果與討論

一、破壞上層 EVA

(一) 鍛燒溫度

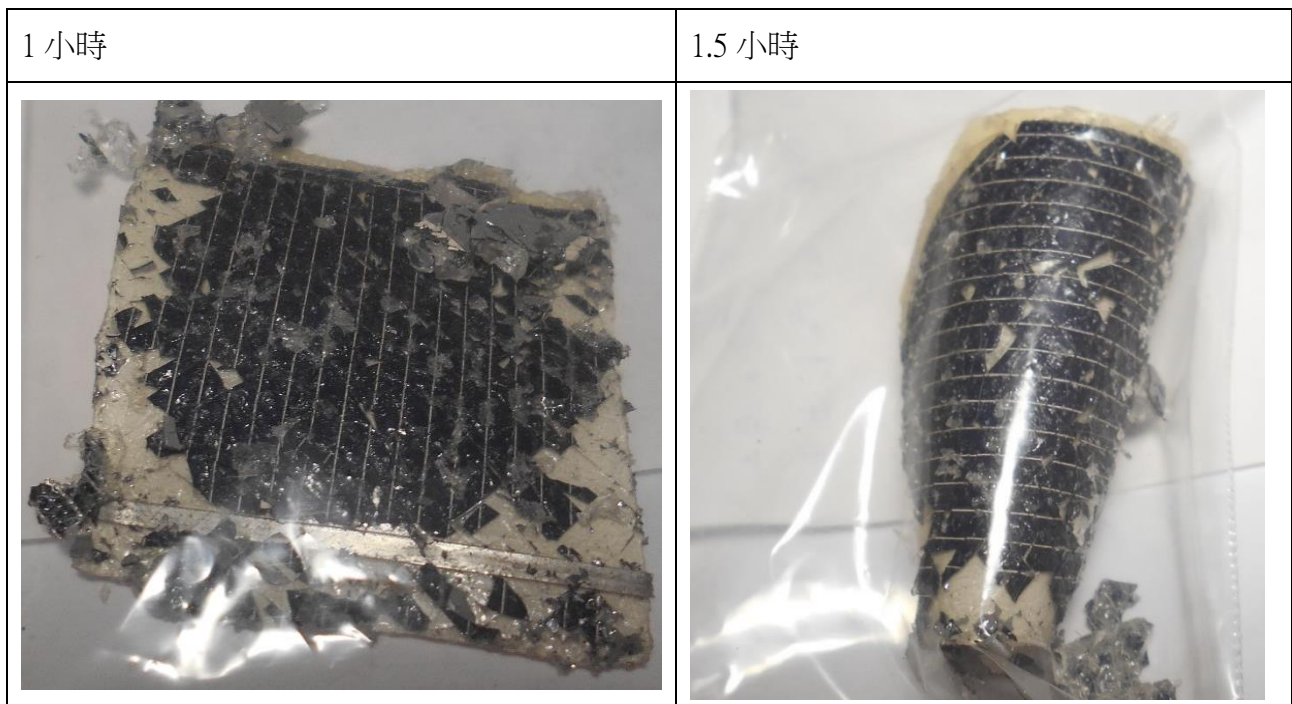
根據文獻，EVA 交聯反應溫度為 145°C

200°C 為佳。若以 150°C 鍛燒，在震盪時會有數量較多的晶片連著上層 EVA 剝落，上層 EVA 也有比較大的機會留在晶片上。不期望繼續加高溫度，因為 200°C 鍛燒後段，已經產生些微塑膠廢氣，推測為背板塑料氣化造成。

150°C	200°C
EVA 剝除時仍緊黏晶圓，破壞模組完整度	模組蜷曲、大多數 EVA 與晶圓分離
	

(二) 鍛燒時間

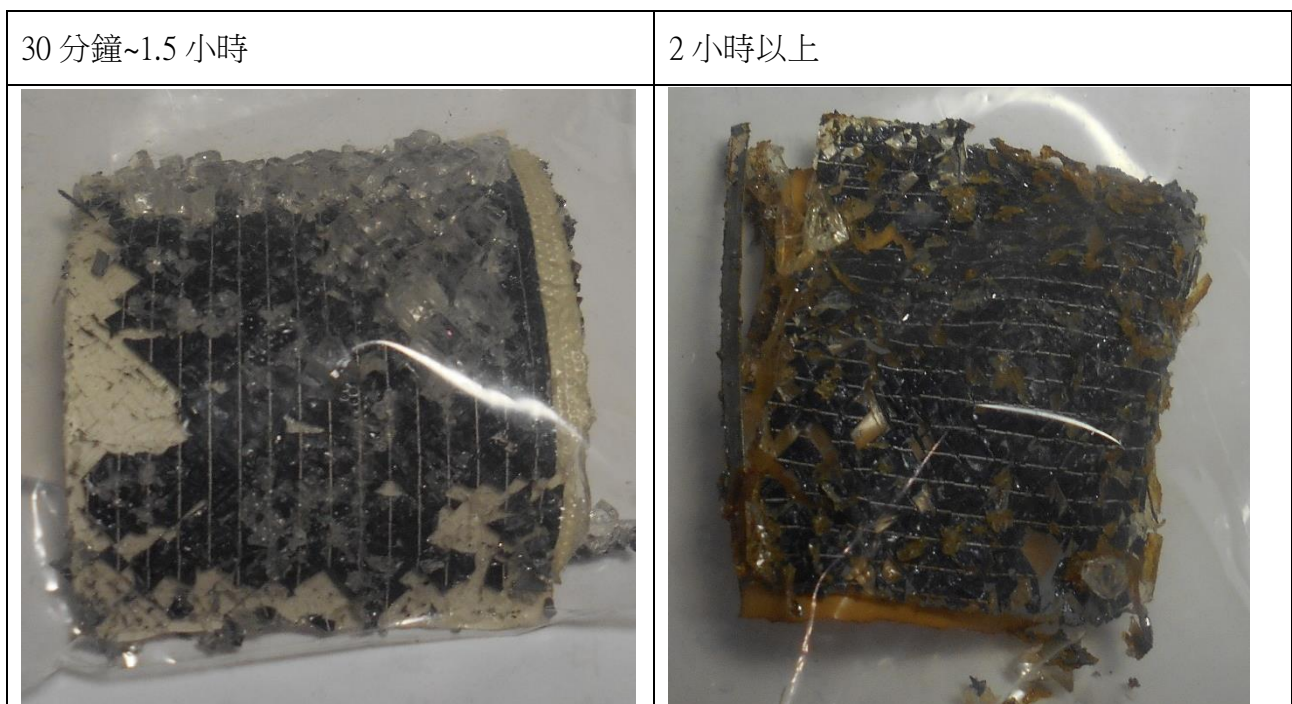
利用前一個實驗得到的 200°C 鍛燒，發現以各 1.5 小時鍛燒兩次為佳，跟隨 EVA 剝落的晶片最少，模組的完整度最高。



鍛燒 30 分鐘無效果，因此僅列舉鍛燒 1 小時、1.5 小時

(三) 震盪時間

鍛燒後的 EVA 置入二甲苯中都會膨脹、剝落。震盪時間在 30 分鐘~1.5 小時之間，大部 EVA 分仍然黏在晶片上，需要以人工刮除，自行剝落的部分往往也黏附著晶片。震盪 2 小時以上 EVA 附著率低，剝落的上層較少夾帶晶片。同時，晶片上的導線，也會與電池分離。





實驗中發現，只要經 200°C 鍛燒過後的晶片，若是震盪一小時以上，背板會逐漸從下層 EVA 脫落。

二、剝離下層 EVA

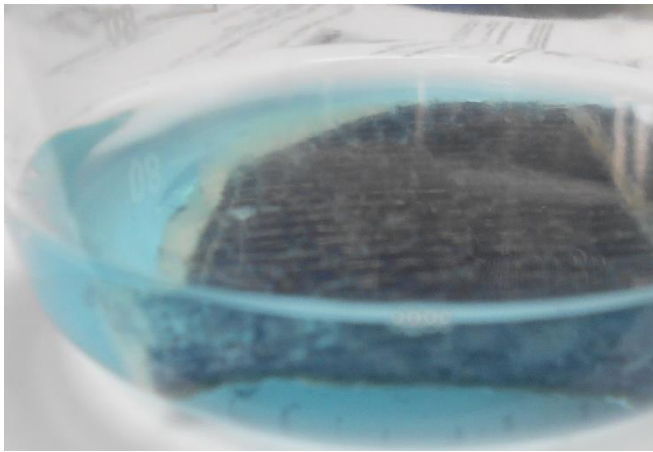
(一) 靜置浸泡

鹽酸濃度	1M	5M	8M	10M
所需時間	10 週	4 週	22 天	5 天
顏色變化	浸泡至第 8、9 週時，鹽酸呈淡藍色	淡黃色	淡黃色	淡黃色
浸泡後混濁度	清澈			混濁

大致可看出濃度與變色百分比的正相關性。

備註：追加 8M 鹽酸浸泡。

1M 鹽酸中，淡藍色經離子檢驗確認為銅離子，應是由導線破裂處溶出。



(一) 加熱反應

依照靜置實驗結果選擇 8M、9M、10M 作為實驗濃度。

80°C

鹽酸條件	8M	9M	10M
總面積	2472.814	2019.485	2450.057
剝落面積	747.131	862.96	1094.401
剝落比率	30.20%	42.70%	44.60%
溶液顏色	黃色	黃色	黃色

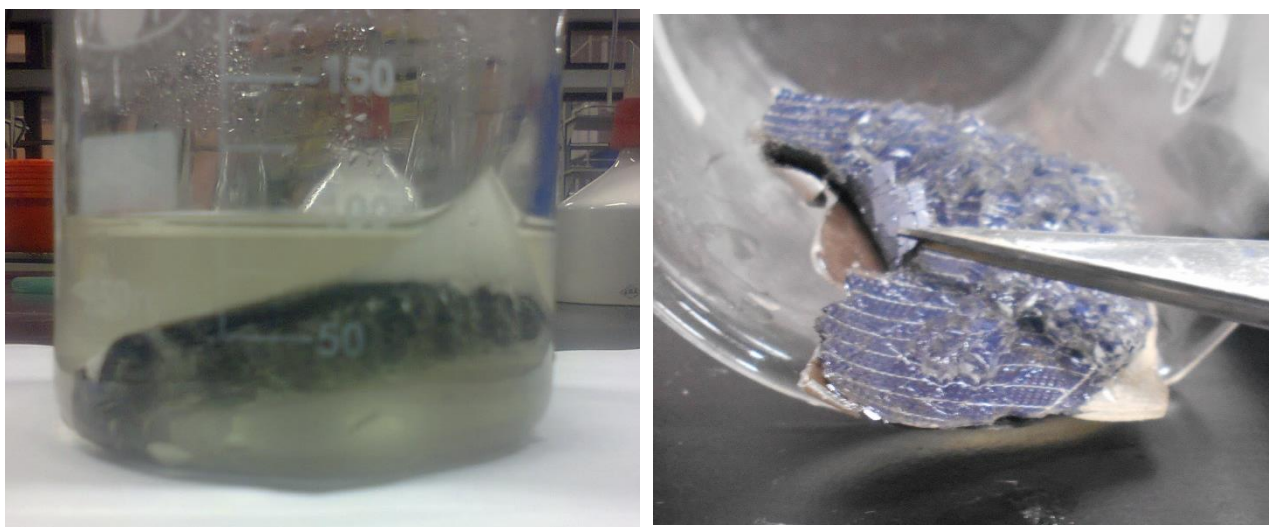
90°C

鹽酸條件	8M	9M	10M
總面積	1846.964	1701.795	2044.224
剝落面積	1102.651	1061.302	1377.051
剝落比率	59.70%	62.30%	67.30%
溶液顏色	黃綠色	黃綠色	黃綠色

比較 80°C 組與 90°C 組，可知 90°C 為較佳的反應溫度。

實驗觀察到，以 90°C、10M 的鹽酸水溶液加熱的模組切片，在加熱期間有最快且最大面積的剝落，因此採用 90°C、10M 的鹽酸做為後續酸洗的條件。

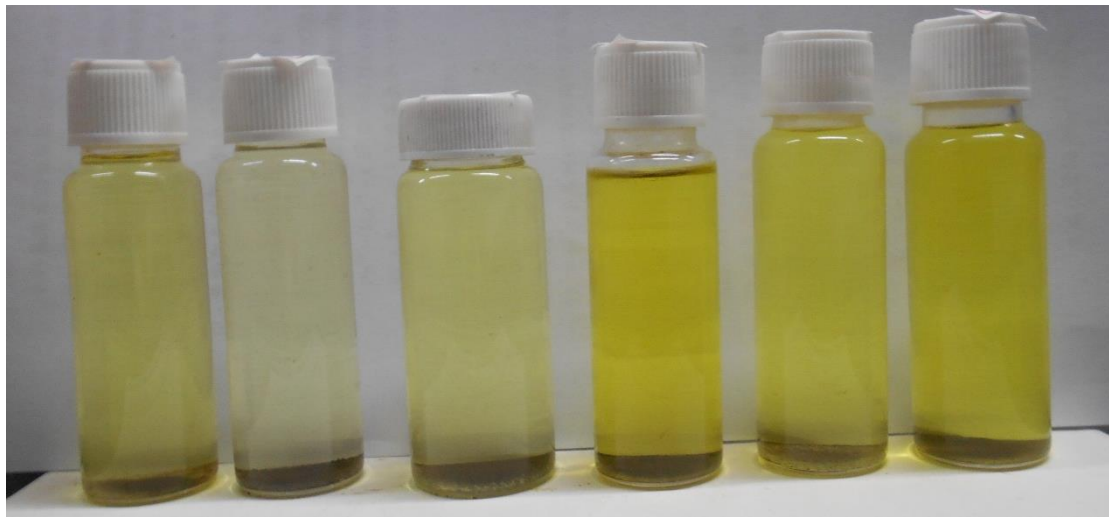
實驗中發現，EVA 並不是整片水解掉而是掀起，推測為 EVA 交聯後無法以簡單的碰撞水解；造成 EVA 脫落的真正原因是鹽酸進入下層 EVA 與晶圓的交界碰撞，破壞 EVA 與晶圓間的緊密封裝。晶圓封裝時僅利用溫度與機械壓力讓 EVA 密合的包覆，並無使用接著劑，所以透過鹽酸分子的碰撞就能移除下層 EVA。



在加熱時模組的切割點會冒出大量的泡泡，而且下層 EVA 分離的起始點必定在此，推測鹽酸須經由空隙進入才能與下層反應。意即模組切割處、破碎點越多，分解速率越快，因此可應用在破碎模組回收法。

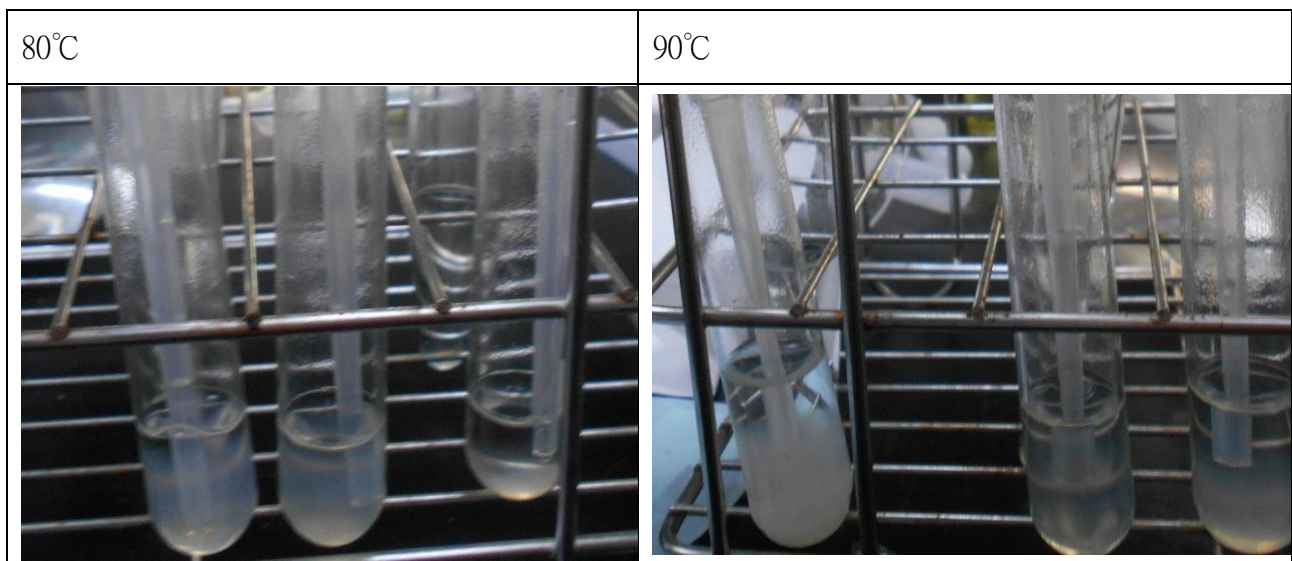
三、離子分析

鹽酸條件	8M 80°C	8M 90°C	9M 80°C	9M 90°C	10M 80°C	10M 90°C
鋁	存在	存在	存在	存在	存在	存在
銅	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
鎳	存在	存在	存在	存在	存在	存在



(一) 鋁、銅

鋁離子經檢驗之後確定會溶出，沉澱明顯可見；可在模組酸洗後，利用離子交換樹脂收集。加入過量氨水後，有部分沉澱物溶解，但是顏色變化成很淡的淺藍色，可能是因為銅離子濃度不大，錯離子生成不多。



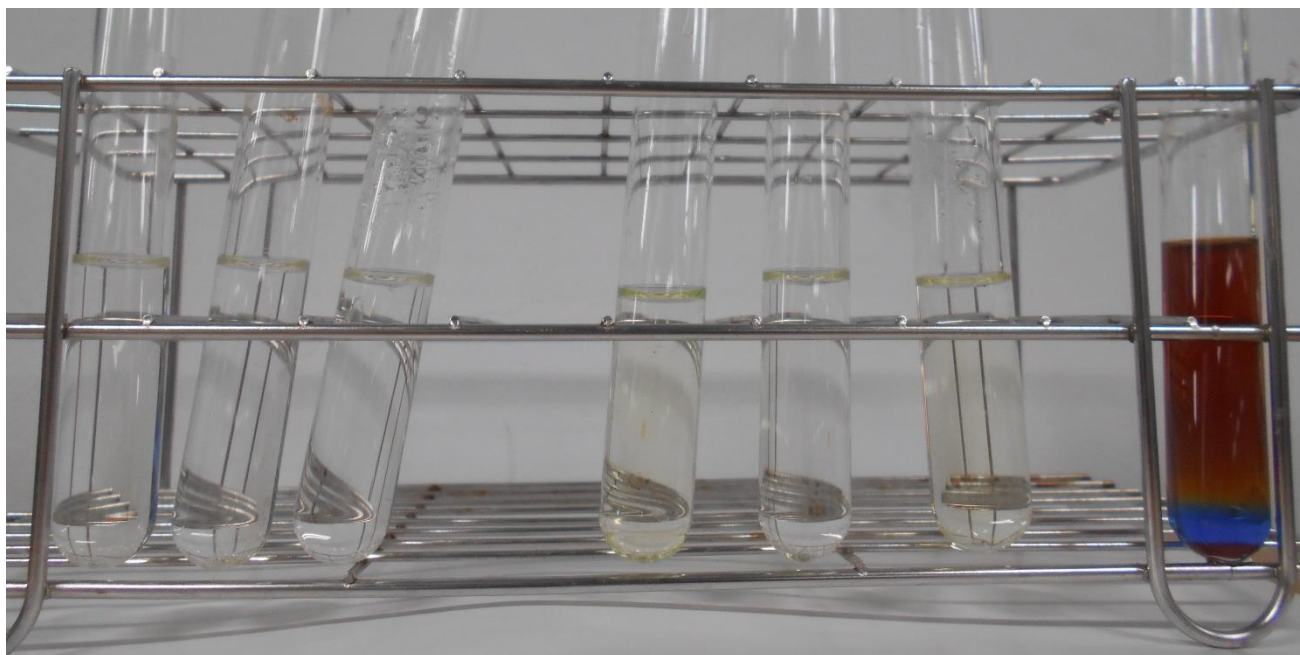
(二) 斐林試劑檢驗銅離子實驗

待測六組溶液與斐林 B 劑混合時，顏色即非對照組的深藍色，隔水加熱後顏色亦無變化，因此可推測，銅主要存在導線，在導線防護層未脫落的狀態酸洗，並不會溶出。

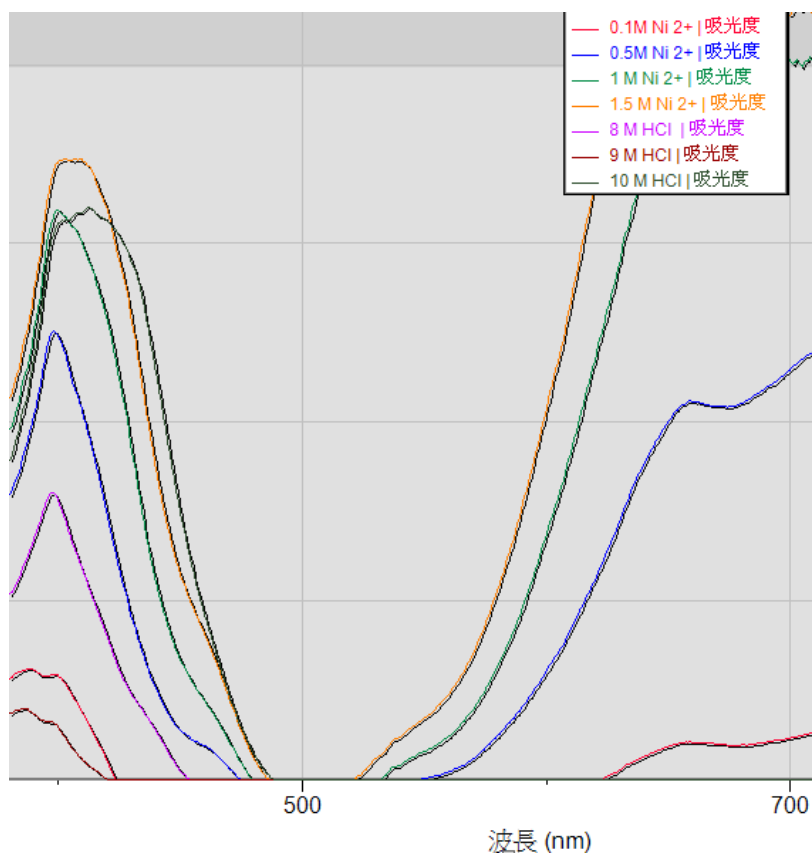
酸洗後，溶液變成黃綠色的主因為鎳離子溶出，綜合下層剝離實驗結果，溫度較高，顏

色會較明顯；相同溫度下，不同濃度的溶液顏色幾乎相近，可知鎳離子受溫度影響較大。

對照組：右一，左一至左三：80°C組，右四到右二 90°C組，每組左至右濃度遞增。

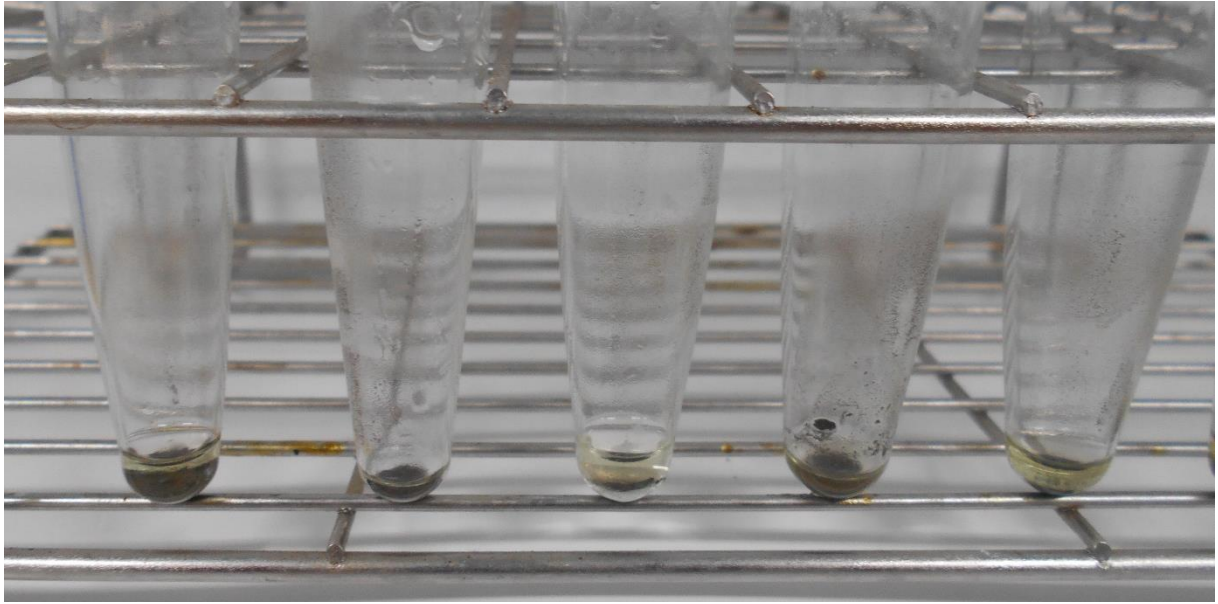


90°C 加熱鹽酸



利用分光光度計測量吸光值，發現 10M 90°C 加熱的鹽酸可以溶出約 1 的鎳離子。

(四) 沉澱物



經過離心，下層沉澱大部分為晶圓粉末，經純化、分離後，矽材可回收再次長晶。

四、回收順序

實驗中發現，若是先將下層 EVA 水解去除，則上層 EVA 在震盪時會破裂，但是晶片仍然緊密黏附 EVA，無法達到去除上層的效果。推測上層 EVA 在經由震盪剝除的步驟中，需要下層 EVA 提供附著及支撐點，因此回收步驟必須先破壞上層交聯結構，才能移除下層。



肆、結論與應用

一、結論

- (一) 破壞 EVA 交聯劑最佳條件，200°C 1.5 小時鍛燒兩次，震盪 2 小時，可使上層 EVA 脫落。
- (二) 移除下層以 90°C 10M 鹽酸為佳，最適合應用在破碎模組。
- (三) 模組加熱時，會溶出鎳、鋁離子，若導線受損，還會釋出銅離子。
- (四) 較完整的模組，先破壞交聯劑去除上層 EVA，水解法再使下層剝落。破碎的模組可利用水解技術輔助，在浮力分選前，先去除下層。

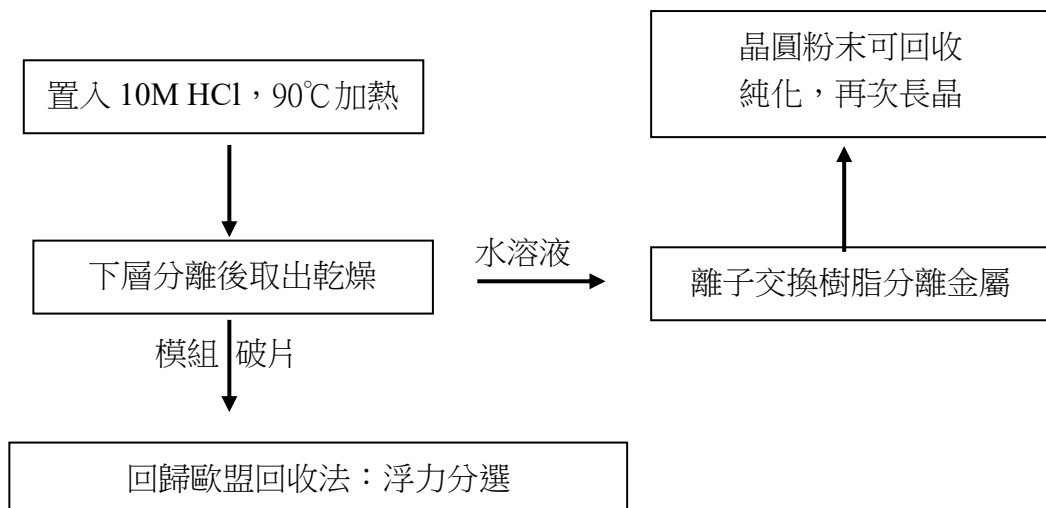
二、回收法改良

依照模組狀態分為較完整與破碎兩種，分別歸納回收改良方式。

(一) 破碎模組

現行處理破碎模組方法為歐盟法，將電池磨碎形成粉末，再以浮力選取晶片矽材，回收再次利用長晶。改良歐盟回收法，在機械磨洗前，先將下層 EVA 去除，可提高晶片占比，利於進行後續浮力分選。

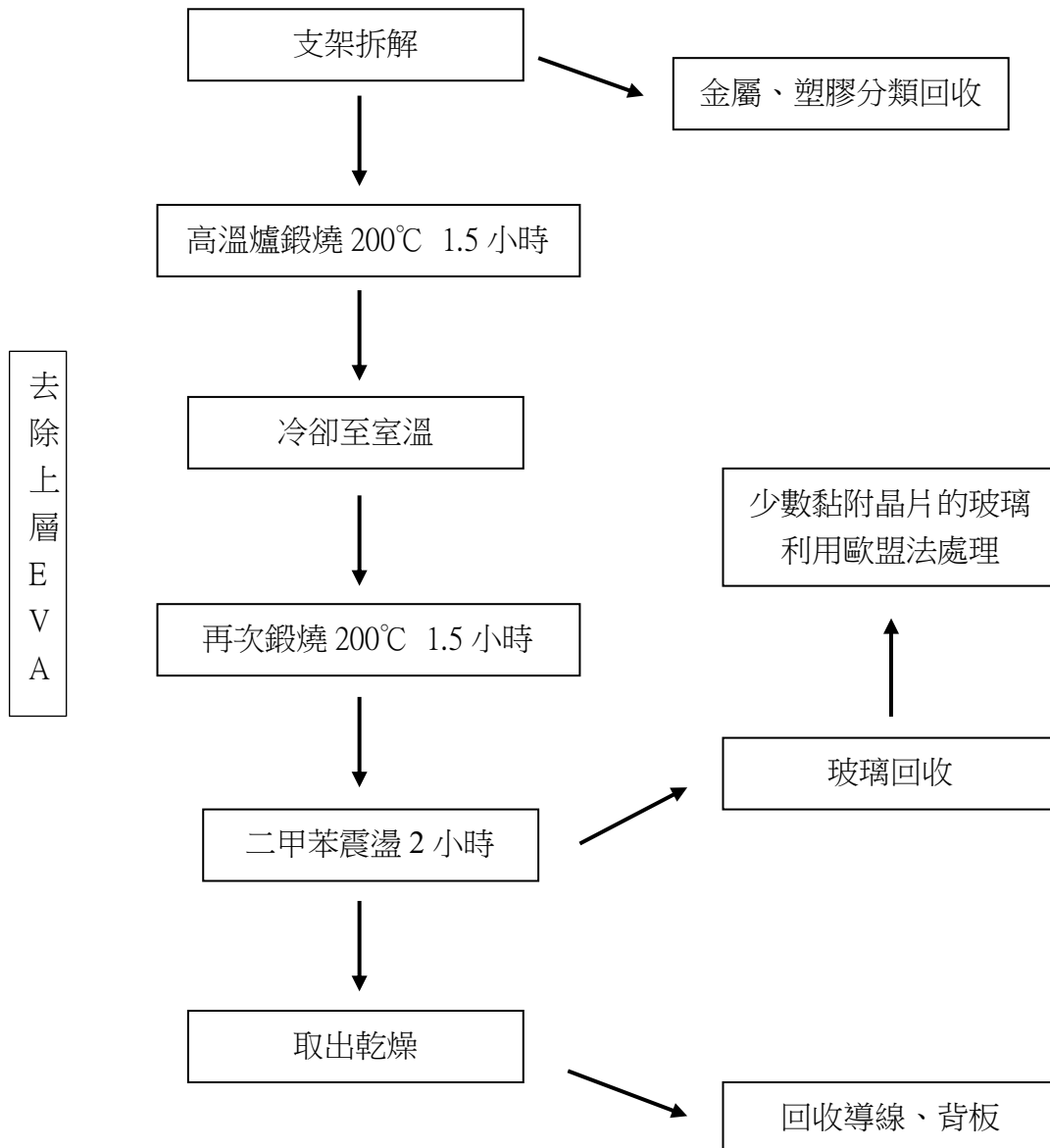
將模組浸入 10M 鹽酸水溶液中，以 90°C 加熱。待下層 EVA 脫落，即分離出下層太陽能電池晶片。

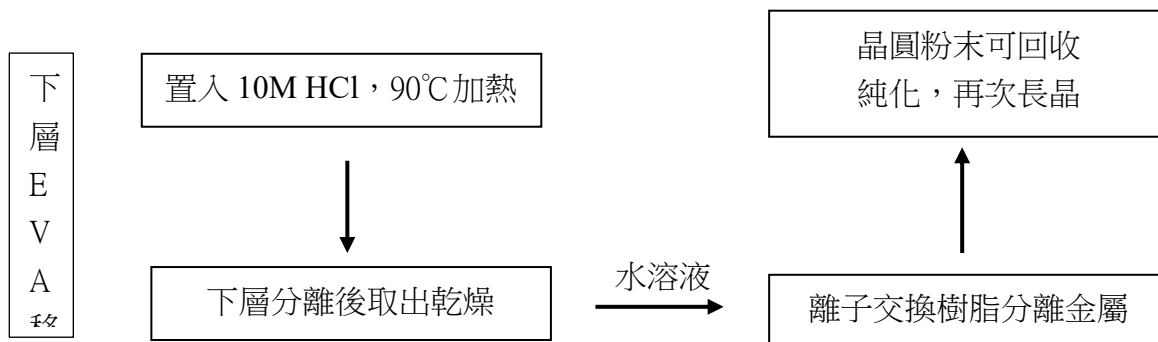


(二) 較完整的模組

若以交聯結構破壞法，搭配水解除去上下層 EVA，不會產生難處理的高溫氣體，亦可避免三氯乙烯的急毒性，對環境較友善。

先將模組與支架拆解，再將太陽能板置入高溫爐中加熱 200°C、1.5 小時，取出冷卻至室溫，再次送入高溫爐以相同溫度、時間加熱。取出立即置入二甲苯溶劑中震盪 2 小時，就可分離出電線、背板，並取出模組乾燥。其餘黏附晶片的上層 EVA，以歐盟法處理。再把模組置入 10M 鹽酸水溶液中，90°C 加熱至下層掉落。離子交換處之分離金屬，剩餘粉末分離矽材回收重新利用。





(三)、綜合評估

回收方法	新方法	熱分解處理法	有機溶劑法
處理機制	破壞 EVA 交聯結構，並以二甲苯溶解；再水解處理下層 EVA	高溫氣化 EVA	三氯乙烯直接溶解交聯的 EVA
處理程序	鍛燒 200°C 1.5 小時兩次，二甲苯震盪 2 小時，再置入 10M 90°C 鹽酸	在氮氣中將模組加熱至 480°C	模組置於三氯乙烯溶劑中 80°C 浸泡 10 天
優點	1.二甲苯溶劑較低毒性 2.過程中不產生廢氣 3.副產物可回收再利用	處理所需時間短	可完整回復晶圓
缺點	處理時間較長	產生廢氣(NO _x) 耗能	三氯乙烯為致癌物 耗時
對環境的影響	較少	嚴重	最嚴重

(四)、研究貢獻

本研究以處理太陽能矽晶源廢棄物為主，開發一個較為環保且安全的處理過程，有鑒於過去處理技術過於簡化與不環保，新技術提供一個新的選擇，處理過程還可將副產品加以再回收利用，真正達到對環境友善的作法，雖然比傳統來得費時，但是後續的回收產值，卻是可觀的一筆經濟效益，是一個值得開發的技術。

伍、參考文獻

- 吳貴淳（2006）。太陽能電池的材料回收處理與再利用研究，國立交通大學精密與自動化工學程碩士論文，新竹。
- 林昱宏（2013）。使用可逆加成斷裂鏈轉移劑製備醋酸乙烯酯與丙烯酸甲酯寡聚物與在 EVA 熱熔膠增黏劑之應用，逢甲大學化學工程學碩士論文，台中。
- 陳子秦（2014）。太陽能電池產業製程及污染防治簡介。
- 洪明哲（2016）。紡織用無車縫無溶劑 TPU/EVA 共押出熱熔膠膜之研究，國立臺灣科技大學材料科學與工程研究所碩士論文，台中。
- 李清華、洪基恩、蔡尚林、廖靖華（2012）。廢單晶矽太陽能電池中系資源回收之研究，科學與工程技術期刊，8(3)，9-13。
- 壹讀（2016）。太陽能光伏組件重要輔料：EVA，壹讀。2016年5月7日，
取自 <https://read01.com/8xRemg.html>
- 蘇卡奇（2006）。觀念化學 III（第一版）（蔡信行譯）。台北市：天下遠見出版股份有限公司。
- Takuya Doi, Izumi Tsuda, Hiroaki Unagida, Akinobu Murata, Koichi Sakuta, Kosuke Kurokawa, 2001
Experimental study on PV module recycling with organic solvent method, Solar Energy Materials & Solar Cells, 67, 397-403
- Jozef Szlufcik, Maurice Goris, 2000, Recent improvements in industrial PV module recycling, 16th
European Photovoltaic Solar Energy Conference
- United Solar Systems Corporation, 1993, Method of encapsulating a photovoltaic device,

【評語】 200012

本研究結合熱處理及化學處理法，解決即將大量產生之太陽能板廢棄物問題，此在廢棄物處理議題上算是新興議題，目前該領域研究不多，且多以高溫高耗能方式或是較具毒性之溶劑來處理，本研究採用之方法有其價值性，後續可再深入進行參數最佳化研究。