

廢棄物類

矽晶型太陽能光電模組資源化技術研究

陳偉聖*、陳彥融**

摘 要

近年來，國內外太陽能設備安裝量逐年上升，預估未來將有大量太陽能廢棄物產生，為及早防治廢棄物堆積對國內產生環境危害等問題，本文針對市占率最高之矽晶型太陽能光電模組進行資源化技術開發，將太陽能模組層層分離回收，並純化其金屬產物至可循環回產業應用，其技術分為 4 大部分，包含模組前處理、矽晶型太陽能電池片雜質去除與純化、鍍錫銅帶金屬分離純化與太陽能電池金屬產物析出。前處理以有機溶劑與熱處理將模組鋼化玻璃、塑膠背板與 EVA 樹脂（乙烯-醋酸乙烯共聚物）去除回收；太陽能電池片雜質去除則是利用溶劑浸漬電池片將雜質溶出，回收高純度矽資源，其純度可達 99.84%；鍍錫銅帶金屬分選先以濕法冶金技術中的酸溶浸漬和溶媒萃取方式分離回收銀、銅、錫與鉛，最後以沉澱煅燒或還原法製成金屬銀、氧化銅、氧化錫與氧化鉛，回到產業端進行應用，其純度分別為 98.85%、99.7%、99.68%、99.47%。

【關鍵字】矽晶型太陽能光電模組、資源再生、濕法冶金、溶媒萃取

* 國立成功大學資源系 副教授

** 國立成功大學資源系 研究生

一、前言

隨著全球能源需求量快速增加導致石化燃料污染，促使綠色能源迅速發展，以替代具高污染性的發電設施。其中，太陽能產業因為其發電無污染、無噪音且使用壽命長等優點，於世界各地廣泛安裝。根據國際可再生能源機構 (IRENA) 統計，截至 2019 年底，全球太陽能安裝容量高達 586.4GW(IRENA, 2020)，而國內也已完成 3.559GW 之建置 (台灣電力公司, 2020)，就意味著未來國際與國內將有大量太陽能廢棄物產出，不僅浪費貯存空間，未妥善處理的廢棄物亦會造成土壤與水質的破壞。現代社會強調資源再生循環，與降低環境污染，如何有效回收太陽能廢棄物中的有價物質與再利用，成為即將面對的一大挑戰 (Paiano, 2015)。

市面上最常見的太陽能板材料主要分為以結晶矽 (Crystalline silicon) 為主的材料與薄膜材料 (Thin-film) 兩大類。結晶矽型太陽能模組因晶格排列較一致，具有較高的轉換效率而被廣為安裝，近 20 年來占總太陽能產業 90%；而薄膜型材料由於光電轉換效率低且材料昂貴，市占率不高。太陽能電池使用年限約為 20-25 年，IRENA(圖 1) 由此推估於 2030 年將會有第一波太陽能廢棄物產生，在 2050 年更高達 600 萬噸 (ISE, 2020)。矽晶型太陽能模組廢棄物之體積較龐大且結構緊密，導致不易回收太陽能板內的有價與有害物質，利用掩埋、焚化方式處理，又將造成環境與人體危害 (T. Doi, 2001)，因此針對矽晶型太陽能模組廢棄物開發有效的資源再生技術尤其重要。

矽晶型太陽能板主要回收目標金屬皆存在於矽晶片 (Photovoltaic cell) 與做為傳遞電子橋梁的鍍錫銅帶 (Photovoltaic ribbon)，太陽能廢棄物內的金屬回收技術主要以物理分選與冶金方式處理，其中冶金技術包含火法冶金 (Pyrometallurgy) 及濕法冶金 (Hydrometallurgy)，文獻指出矽晶片資源化的處理方式有研磨拋光 (Park J, 2014)、金屬浸出 (Ewa RADZIEMSKA, 2010) (Kang S, 2012)(Klugmann-Radziemska E, 2010) 與火法冶金；鍍錫銅帶資源化的處理方式則包含物理分選、火法冶金、酸溶浸出、溶媒萃取等方式。本研究主要以濕法冶金方式處理，藉由連續性處理與化學藥劑回用等優勢，能有效分選與回收廢棄物內有價物質，降低資源再生成本。

目前國際針對矽晶型太陽能廢棄物資源化實廠技術僅進行至外殼鋁框、鋼化玻璃、接線盒與背板分離回收，對板內矽晶片與鍍錫銅帶資源化技術開發仍在實驗階段且缺乏統整性，面對未來太陽能模組廢棄物大量產生情況，研發一套能有效資源化太陽能模組廢棄物之技術，並將分選純化後的有價物質循環再利用，有助於地球環境友善發展。本研究以礦物分選技術將太陽能廢棄物比喻做礦山，利用濕法冶金技術有效的將各有價物質分離並循環回產業。

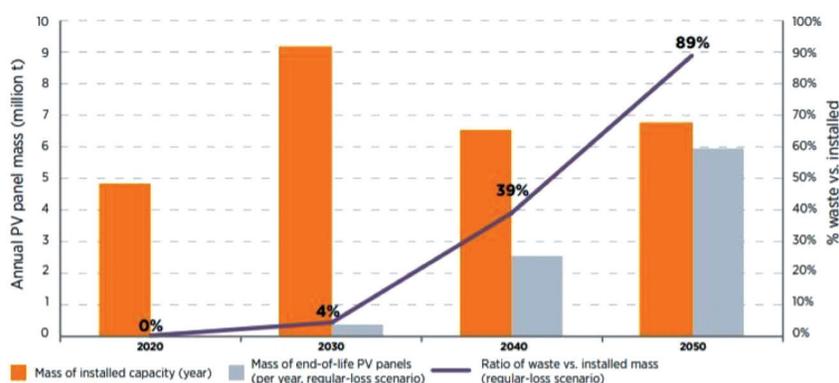


圖 1 太陽能模組安裝量與廢棄量預估圖 (2020-2050)

二、矽晶型太陽能電池

2.1 矽晶型太陽能模組介紹

太陽能電池為利用太陽光照射發電材料產生光伏效應 (photovoltaic effect) 發電，與一般電池不同，太陽能電池是以光做為發電來源，使半導體材料吸收光子能量產生自由電子，利用電壓差發電。此特點可以降低火力發電燃煤消耗導致的空氣污染問題，也讓太陽能光電模組被譽為目前最環保的綠色能源。

太陽能電池依照不同材料可分為矽基材料型與其他化合物型兩大類，矽晶材料型太陽能又可依照基板矽結晶型態分為單晶矽 (Single crystalline silicon) 與多晶矽 (Poly-crystalline silicon) 太陽能電池，化合物型則可區分為 III-V 族 (如氮化鎵、砷

化鎵、磷化銮與磷化鎵銮等)、III-VI 族(如硒化鎘、銅銮鎵硒等)或其他材料(生物材料)。矽的能隙僅 1.12eV，是屬於間接能隙型材料，跟大部分其他化合物相比吸光性較差，但由於矽資源豐富、氧化物穩定且不易溶於水，故被現今半導體與太陽能產業廣為使用，矽晶型太陽板近 20 年市占率占 90%，為太陽能產業最大宗。從矽晶型太陽能電池結構圖(圖 2)可了解太陽能電池片結構，從上到下分別為銀漿製成的頂接觸電極(Front contact)、抗反射層(Antireflection later)與表面粗糙層(texturization)、p-n junction 發射層、矽太陽能基板(Substrate)與鋁漿製成的背面電極網印(Back surface field metallization, BSF)。抗反射層與表面粗糙層主要成分為柱狀氮化矽，用以減低光反射、增加光子吸收與電池效率。銀漿與鋁漿製成的接觸電極網印主要用作提高太陽能元件電流密度並藉此提升光轉效率，銀漿做為上層電極需具有對氮化矽抗反射層有良好的反應性，而鋁電極網印則是需要對矽有良好的反應性，並提供太陽能電池均勻的背面電場(吳耀杉, 2018)(William R, 1960)。矽晶型太陽能電池模組是由多個太陽能電池片互相串並聯組成的，如圖 3 所示，電池片與電池片之間會以鍍錫銅帶做為橋梁、從正面電極接到另一片的背面電極，拼接完後以電池片為中心上下兩層均以乙烯-醋酸乙烯共聚物(Ethylene-vinyl-acetate, EVA resin)高分子塑料做為保護層，上層再以具高透光性與機械強度的鋼化玻璃與下層不透光高分子化合物塑料(PVDF、PET、PVDF)連同矽晶型太陽能電池放入層壓機封裝，外層以鋁殼包覆後接上接線盒即成為現在最常見的矽晶型太陽能模組結構。太陽能模組在發電過程中僅利用太陽進行光伏效應即可發電，過程中無額外副產物產出，能有效減少火力發電燃煤使用與有毒氣體排放，可廢棄太陽能模組因為其結構完整不易分解回收，廢棄物累積問題便會浮出，其中的有價物質如銅、銀、錫等將會被浪費，矽晶型太陽能板內含有鉛金屬，惡意丟棄恐導致鉛中毒，而鉛中毒將會導致智能障礙與行為問題，是永久性的影響，嚴重甚至會死亡。

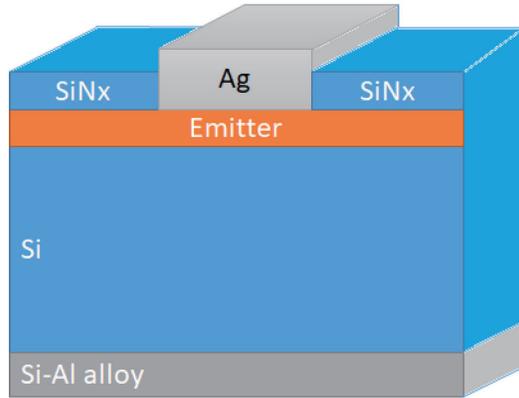


圖 2 矽晶型太陽能電池結構圖

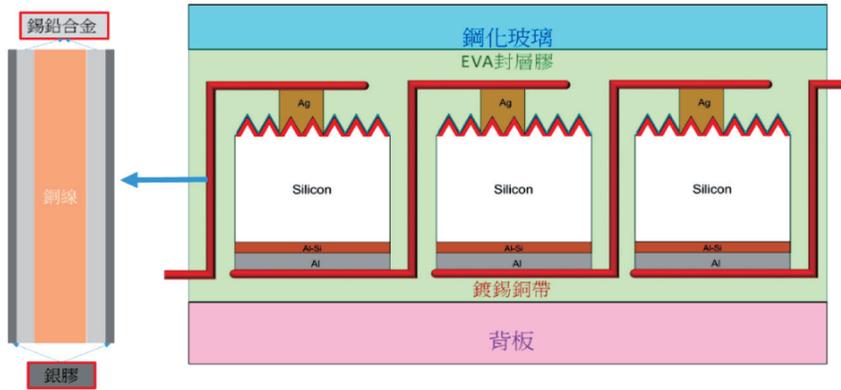


圖 3 矽晶型太陽能電池模組剖面圖

2.2 矽晶型太陽能模組資源化技術

目前國際間對於太陽能模組資源循環技術開發成果有限，僅在鋼化玻璃去除、鋁框 自動化去除兩大部分有進入到商業化範疇，對太陽能電池片與鍍錫銅帶兩項具高價值金屬與矽資源元件仍在實驗室開發階段。目前針對矽晶型太陽能廢棄物資源化技術文獻主要分為三大部分，分別為太陽能模組鋼化玻璃與 EVA 樹脂去除、矽晶片純化、鍍錫銅帶金屬分選與純化。本節將介紹矽晶電池片與鍍錫銅帶的資源化處理方法。

2.2.1 太陽能矽晶電池片矽資源純化

鋼化玻璃與 EVA 樹脂去除後，將太陽能矽晶片與鍍錫銅帶分開處理。由於廢棄太陽能矽晶片矽純度高，且雜質分佈位置集中在電池片上層發射層、氮化矽表面粗糙層、表層銀膠和下層鋁膠電極網印，故多數文獻以表面處理方式即可得到高純度矽。文獻中常見的表面處理技術包含物理研磨與濕式蝕刻，而太陽能矽晶片濕式蝕刻常用方法則包含氫氟酸混合藥劑蝕刻(Teng, 2012)(Frisson L, 2000)(Park J, 2014) (Chang Y, 2018)與酸、鹼兩段式金屬溶出(Shin J, 2017)(E Bombach, 2006)(Yousef S, 2019)(Yi Y, 2014)。使用氫氟酸進行蝕刻能夠一次性去除表面雜質，且能夠防止電池片表面在蝕刻過程中被氧化成二氧化矽，但由於氫氟酸成本較高、需要搭配其他無機酸增加電池片表面銀漿與鋁膠溶出率且具有高污染性與高毒性，故本研究使用酸、鹼兩段式金屬溶出來純化矽資源。針對矽晶電池片表面銀、鋁、氮化矽，使用酸浸漬僅能處理銀、氮化矽和下層部分鋁電網，而鹼浸漬則是用以去除電池片在鋁製程中沉降在底層的矽 - 鋁合金。Rong Deng 等人(Deng R, 2019)整理了使用酸、鹼兩段式金屬溶出常用藥劑，酸浸漬常見的有硝酸(HNO_3)與磷酸(H_3PO_4)；鹼浸漬常見的則以氫氧化鉀(KOH)居多，依據處理量與處理效率需求調整濃度、操作時間與溫度皆可有效去除矽晶型太陽能電池片表面雜質，浸漬後的銀離子(Ag^+)則與氯離子(Cl^-)形成氯化銀(AgCl)白色沉澱析出回收。

2.2.2 鍍錫銅帶金屬分選

鍍錫銅帶功能為太陽能板中負責傳導光伏效應後產生的電子，其主要成分為銅(Cu)、錫(Sn)、鉛(Pb)與在電池片分離時沾黏在銅帶表面的銀漿(Ag)。目前利用濕法冶金分別以銅、錫、鉛、銀為回收目標的文獻很多，但針對鍍錫銅帶回收的文獻較少。現有鍍錫銅帶分選與純化文獻中，主要使用物理分選、酸溶浸漬與溶媒萃取來回收鍍錫銅帶內的銅金屬與銀漿。以下介紹鍍錫銅帶內金屬物理分選與濕法冶金回收文獻。

1. 鍍錫銅帶物理分選

Jin-Seok Lee 等人(Lee J, 2018)利用高溫氧化鍍錫銅帶表面錫、鉛鍍層，使表面從具有延展性的鉛錫合金轉化成結構較硬且不具延展性的氧化金屬，再使用球磨分

選，將表層氧化物去除，留下內層銅帶，最後利用甲烷製造還原環境，將銅帶純化蒐集成 4N 的銅錠。此方法能夠有效分離表面鍍層與銅帶，藉此回收高純度銅金屬。

2. 鍍錫銅帶濕法冶金技術

Jung B 等人 (Jung B, 2016) 以硝酸和氫氧化鉀做浸漬液，將矽晶片與鍍錫銅帶內銅、錫、鉛、銀、鋁金屬溶出，並利用 LIX84-I 萃取劑回收銅；利用鹽酸將銀離子沉澱回收。Kim Soolyung 等人 (Kim S, 2014) 則是以硝酸將無鉛鍍錫銅帶內金屬溶出，將錫金屬轉變為 H_2SnO_3 ，再以氯離子將銀離子沉澱。Moon 等人 (G.H. Moon, 2017) 則是使用鹽酸選擇性浸漬無鉛銅帶，將金屬銀以氯化銀固體沉澱蒐集，並在溶液內加入過多的錫離子，利用電位差異將銅離子還原成金屬銅，並利用磷酸三丁酯 (TBP) 做為萃取劑將使用後的錫離子萃取純化。

三、研究方法與步驟

3.1 研究樣品

本研究處理之太陽能廢棄物來源於屏東尼伯特、莫蘭蒂颱風吹落之廢棄模組，如圖 4 所示，總重約 18.5kg，總發電面積為 $1,636 \times 983 \text{mm}^2$ ，發電效率為 250W。



圖 4 本研究所使用之矽晶型太陽能模組

3.2 研究架構

圖 5 為本研究架構圖，本研究蒐集因颱風災害而淘汰的矽晶型太陽能模組後剝除鋁框與接線盒，利用不同有機溶劑分選背板與鋼化玻璃後運用熱處理將 EVA 樹脂從矽晶電池片與鍍錫銅帶表層剝除並探討其效率。剝除後的矽晶電池片以兩階段浸漬純化矽資源，鍍錫銅帶則是運用酸溶浸漬與物理分選方式將各金屬分離且離子化，以利後續金屬分選流程進行。最後將太陽能模組內各個有價金屬離子沉澱後以煅燒法與還原法得到最終金屬產品。

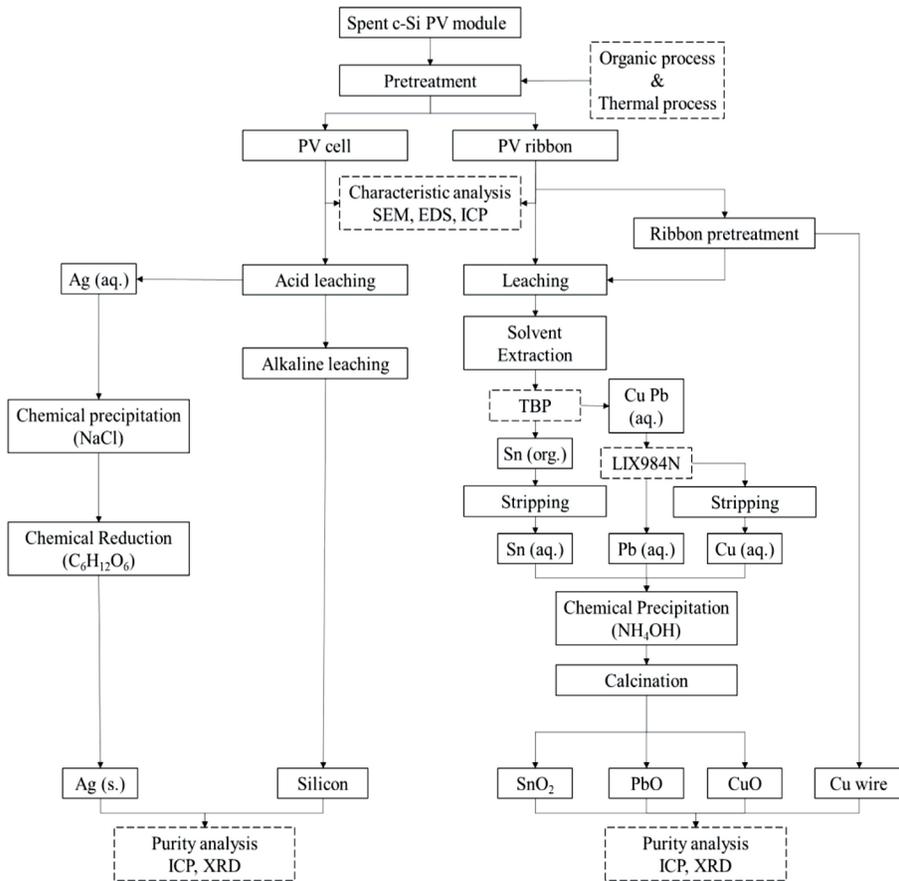


圖 4 本研究所使用之矽晶型太陽能模組

3.3 研究流程

3.3.1 太陽能模組前處理

本研究將矽晶型太陽能模組切割至 10cm^2 大小，以利於後續研究進行。利用有機藥劑 - 甲苯 (Toluene)、右旋 - 檸檬烯 (D-Limonene)、氯仿 (Chloroform)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)、乙醇 (Ethanol)、丙酮 (Acetone) 做為分選鋼化玻璃的膨潤劑，並觀察各有機溶劑玻璃去除能力，選出最具分選效益的有機溶劑。將鋼化玻璃與背板去除後，以純水利用超音波震盪將分選後的太陽能模組水洗 60 分鐘後，以熱差 / 熱重分析儀 (TG/DTA)，分別以有氧環境與無氧環境模擬煅燒法與裂解法對 EVA 樹脂的去除效率，並過篩分選矽晶型太陽能電池片與鍍錫銅帶。

3.3.2 矽晶型太陽能電池片純化

在酸、鹼溶浸漬步驟中，矽晶型太陽能電池片上下兩層金屬將會轉變成水溶液，形成金屬離子態，以利後續金屬離子分選。浸漬過程中受原料成分、浸漬液種類、浸漬環境所影響，為求出電池片最佳酸鹼浸漬條件，本研究將會針對浸漬液種類、浸漬液濃度、浸漬液與原物料比例、浸漬反應溫度與浸漬反應時間進行探討。

1. 矽晶電池片酸浸漬

酸浸漬最佳參數實驗首先以 7M 固定濃度的硫酸、鹽酸、硝酸在液固比 100(L/kg)、反應溫度 80 度、時間 12 小時環境下探討各金屬溶出效率。結果顯示，各酸類對鋁金屬溶出效率差異不大，但以硝酸對銀金屬溶出效率最佳，故本實驗以硝酸做為酸溶浸漬液。接著探討浸漬液濃度、浸漬液與原物料比例、浸漬反應溫度、浸漬反應時間對電池片金屬浸漬效率影響。

2. 矽晶電池片鹼浸漬

鹼浸漬最佳參數實驗首先以 5M 固定濃度之氫氧化鈉與氫氧化鉀在液固比 100(L/kg)、反應溫度 80 度、時間 12 小時環境下探討各金屬溶出效率。實驗結果得知，氫氧化鈉在反應完成後較容易因為溫度浮動導致鋁離子在檢測前先行沉澱沾黏在電池片表面，

不利於結果測量，因此本實驗以氫氧化鉀做為鹼浸漬液。接著探討浸漬液濃度、浸漬液與原物料比例、浸漬反應溫度、浸漬反應時間對矽晶電池片金屬浸漬效率影響。

以上流程為本研究矽晶型太陽能電池片酸、鹼溶浸漬實驗流程，其浸漬效率皆以 ICP-OES 分析浸漬液中 Al、Ag、Si 含量與王水 + 氫氟酸消化法進行全溶金屬含量比較得到結果。兩階段浸漬結束後，矽資源將以 3 次純水水洗 20 分鐘後回收，獲得冶煉級矽資源。

3.3.3 太陽能鍍錫銅帶金屬資源化

本研究以將鍍錫銅帶溶出，以利於後續金屬分選進行，並探討其效率與可行性。

1. 鍍錫銅帶浸漬

首先以 5M 的鹽酸、硫酸、硝酸在液固比 100(L/kg)、反應溫度 80 度、時間 12 小時環境下探討各金屬溶出效率。結果顯示，硫酸對鍍錫銅帶內金屬浸漬效率趨近於零；硝酸環境中，銅、鉛、銀皆有良好的溶出率而錫僅有約 30% 的溶出率；鹽酸環境中，銅、鉛皆有良好的溶出率，錫金屬約 70% 溶出率而銀金屬浸漬效率趨近於零，為了能夠有效提高浸漬效率且初步分選銀金屬，本研究選擇使用鹽酸並添加雙氧水做為氧化劑，探討其添加量與浸漬效率關係。藉由上述實驗接續探討浸漬酸液濃度、廢棄物與浸漬液比例、反應時間與反應溫度對浸漬效率的影響。

2. 鍍錫銅帶金屬離子分選

經過酸溶浸漬過程後，由於鍍錫銅帶中各項金屬成份並非固定，因此溶媒萃取實驗將根據酸溶浸漬實驗結果進行濃度模擬。以 CuCl_2 、 SnCl_4 、 PbCl_2 配置金屬濃度 $\text{Cu}^{2+}:\text{Sn}^{4+}:\text{Pb}^{2+}=2,000:200:100\text{mg/L}$ 模擬液後，進行金屬分離溶媒萃取實驗。本研究之溶媒萃取採用兩階段式萃取分離，第一階段以 TBP 做為萃取劑，將酸溶浸漬過後的錫離子分離，減少調整 pH 值藥劑使用亦防止銅、鉛離子後續共萃取與共沉澱負面現象產生。第二階段以 LIX984N 做為萃取劑，將銅離子分離。本研究主要探討溶媒萃取效率參數為萃取系統中的反應 pH 值、萃取劑濃度、油水比、反應時間與反萃取系統之反萃取劑濃度、油水比、反應時間。

3.3.4 金屬化合物析出

經過前述電池片與鍍錫銅帶金屬分選所得的離子水溶液，本研究利用化學沉澱結晶法，藉由添加沉澱劑與金屬離子反應成難溶化合物後煅燒成金屬氧化物回收。含銀之硝酸水溶液利用化學沉澱結晶法，藉由添加氯化鈉與氫氧化鈉使銀離子沉澱成氧化銀 (Ag_2O) 後蒐集；銅、鉛、錫離子水溶液同樣使用化學沉澱結晶法，藉由添加氨水觀察金屬離子沉澱範圍，最大化金屬沉澱效果，再利用熱重分析銅、鉛、錫氧化物理想煅燒溫度，將銅、鉛、錫氫氧化物除水後得到最終產物 CuO 、 PbO 、 SnO_2 回收再利用，並以 ICP-OES、XRD、SEM、EDS 分析最終產物純度與性質。

四、結果與討論

4.1 矽晶型太陽能廢電池模組預處理與特性分析

4.1.1 物理預處理與重量分析

本研究所使用的廢矽晶型太陽能電池模組，其構造由上至下為鋁框、鋼化玻璃、EVA 樹脂、太陽能電池、EVA 樹脂、背板、接線盒。本研究以砂輪機切割太陽能模組鋁框，將鋁框與太陽能板分離，再以砂輪機切割大小約 10 cm^2 太陽能板後分離各層物質並回推完整板各層重量比例。結果如表 1 所示，與茂迪 2015 年 X-72 型模組提供比例和 Latunussa 等人 (Cynthia E.L. Latunussa, 2016) 對每千公斤太陽能板廢料各部分比例相近，由各界太陽能模組重量比例來看，鋼化玻璃占近 7 成的廢模組重量，故可知若有效處理鋼化玻璃將能減少 70% 以上的模組廢棄物重量。本研究拆解接線盒內主要成分為上下兩塑膠外殼、3 顆鋁電解電容與 4 顆導電架橋，其重量百分比分別為 84.9%、4.9% 與 10.3%，經過拆解後即能重複使用。

表 1 矽晶型太陽能電池模組重量分析

成份	本研究模組組成比例 (wt%)	茂○ 2015 年模組組成比例 (wt%)	Latunussa 文獻組成比例 (wt%)
鋼化玻璃	70.8	68.4	70
太陽能電池	70.8	3.1	3.65
鍍錫銅帶	3.3	1.3	1
EVA 樹脂	1.1	7.6	5.1
背板	5.7	3.6	1.5
接線盒	3	1.3	--
鋁框	1.1	14.7	18

4.1.2 鋼化玻璃與塑膠材料分解回收方法

本節目標為處理太陽能電池片外層塑膠材料與鋼化玻璃，方便後續金屬分選流程進行。如圖 6 所示，太陽能電池與背板、鋼化玻璃間皆以 EVA 樹脂黏牢固定，外層 EVA 樹脂亦會影響後續矽晶型電池片與鍍錫銅帶濕法冶金處理，故進行塑料與鋼化玻璃去除處理，回收後的鋼化玻璃則有機會進行資源化研究。本節探討各有機溶液對鋼化玻璃回收效率與鋼化玻璃分離後有氧燃燒、無氧裂解對 EVA 樹脂去除效果差異。

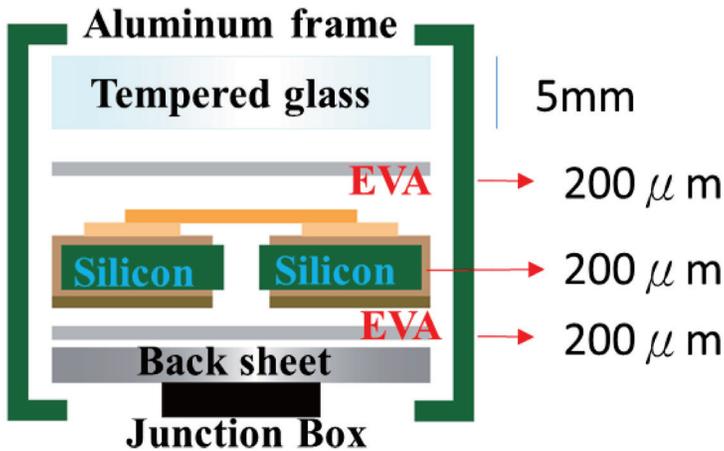


圖 6 矽晶型太陽能模組層析圖

1. 有機溶劑回收鋼化玻璃與背板

根據 Sukmin Kang 等人 (Kang S, 2012) 研究得知，有機溶劑反應機構為透過外界加入有機物質中的具極性官能基，讓聚合的乙烯醋酸 - 乙烯酯間的聚合鍵通過酯交換分開成雙鍵氧與氫氧根，藉此達到鋼化玻璃與太陽能電池片分離。本研究利用右旋 - 檸檬稀、甲苯、氯仿、四氫呋喃、乙醇與丙酮做為剝除劑，在室溫攝氏 50 度環境下記錄 1、30、60、120、1,440 分鐘鋼化玻璃與背板分離程度。結果如表 2 所示，右旋 - 檸檬稀與甲苯於 30 分鐘後能有效剝除鋼化玻璃與背板、氯仿與四氫呋喃；於 60 分鐘後即可有效剝除鋼化玻璃與背板，乙醇與丙酮則是完全無法剝除鋼化玻璃。剝除後的鋼化玻璃可重新製造成玻璃產品。剝除後的太陽能背板則是蒐集後集中資源化處理。

表 5 有機溶劑對鋼化玻璃與背板剝除效果

有機溶劑	1 分鐘	30 分鐘	60 分鐘	120 分鐘	1,440 分鐘
右旋 - 檸檬稀	無法剝除	可剝除	可剝除	可剝除	可剝除
甲苯	無法剝除	可剝除	可剝除	可剝除	可剝除
氯仿	無法剝除	無法剝除	可剝除	可剝除	可剝除
四氫呋喃	無法剝除	無法剝除	可剝除	可剝除	可剝除
乙醇	無法剝除	無法剝除	無法剝除	無法剝除	無法剝除
丙酮	無法剝除	無法剝除	無法剝除	無法剝除	無法剝除

2. 高溫去除 EVA 樹脂

剝除鋼化玻璃後仍有 EVA 樹脂沾黏於太陽能電池與鋼化玻璃表面，此部分利用高溫去除有機物特性，對矽晶型太陽能電池進行高溫處理去除 EVA 樹脂，藉此增加後續矽晶型電池片與鍍錫銅帶濕法冶金效率，藉由 TG/DTA 分析在氧化 (空氣) 與裂解 (氬氣) 環境下不同溫度變化所導致重量變化，以此得知最佳熱處理環境溫度，圖 7(a) 與 (b) 為 EVA 樹脂在不同載體 TG/DTA 分析圖。

由 TG 分析可得知在氧化環境中，300°C 後重量開始損失，代表 EVA 樹脂中的有機物斷鍵形成含碳氣體開始逸散，溫度達到 520°C 後達到重量平衡；裂解環境中，重量於 200°C 即開始發生重量損失，同樣於 500°C 後達到重量平衡。殘餘重量在氧化環

境中由於 EVA 樹脂均氧化成碳氧氣體逸散，占原重量 65%；而在無氧環境中由於 EVA 樹脂在裂解過程中進行碳化反應，有較多碳粒沾黏電池片表面，因此殘餘重量稍高於氧化環境，約為 74%，經過裂解處理的太陽能電池以水洗後能夠去除大部分殘碳。

從 DTA 分析中可得知，在氧化環境下階為放熱反應，其中以 460° C 有一最大的放熱峰值，推測為 EVA 樹脂完全反應前所放出的；在裂解環境下起初為放熱反應，於 330° C 左右出現第一個吸熱峰值，推測為具極性聚合物醋酸根 (VA) 裂解，而在 500° C 重量平衡前 (480° C 左右) 有一明顯吸熱峰值變化，推測為裂解反應劇烈進行區段，將 EVA 樹脂主鏈乙炔聚合物 (E) 長鏈斷裂後對短鏈進行裂解成碳粒。

實際利用 500° C 去除 EVA 樹脂，兩者皆能有效去除太陽能電池表層 EVA 樹脂，裂解後形成的碳粒可經過清水沖洗震盪去除；以操作溫度環境而言，兩者平衡溫度皆為 500° C 左右，並無優劣之分，但從重量開始損失溫度而言，無氧環境中所需溫度較低，意味著反應進行速率較快，對於後續嘗試以較低溫度搭配物理分選方式而言較具有發展效益，且過程中由於沒有氧氣參與裂解過程，較少廢氣排出，故推薦以裂解方式處理 EVA 樹脂。圖 8 為本研究前處理後的各元件。

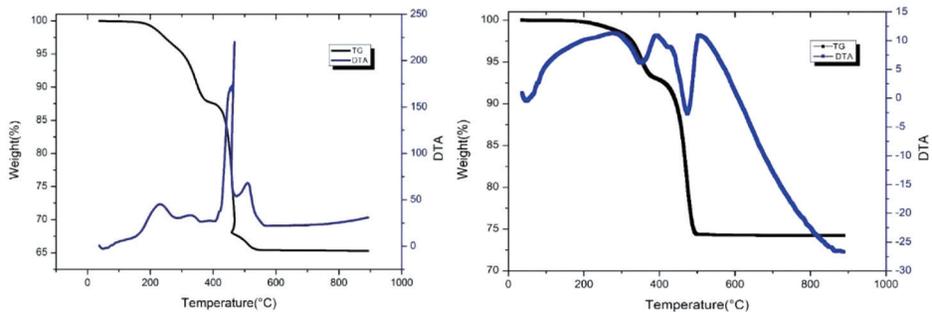


圖 7 EVA 樹脂 TG/DTA 分析結果 (載體：(a) 空氣、(b) 氮氣)



圖 8 經本研究前處理後之背板、鋼化玻璃、太陽能電池片與鍍錫銅帶

4.2 矽晶型電池片與鍍錫銅帶特性分析

由於矽晶型太陽能模組有價金屬皆存在於太陽能電池片與鍍錫銅帶中，本小節為矽晶型太陽能模組分離拆解後之矽晶型電池片與鍍錫銅帶特性分析，經過前處理後電池片與鍍錫銅帶均已分離且去除表層 EVA 樹脂層，藉由分析結果訂定後續濕法冶金步驟，分析項目包含電池片與鍍錫銅帶表層元素分布、表面性質、組成成分。

4.2.1 矽晶型電池片

為了解矽晶型太陽能電池片各層特性，本研究以 SEM 與 EDS 進行表面特性分析，SEM-EDS 結果如圖 9 至圖 11 所示，電池片表層組成為抗反射層、導電銀膠與半導體擴散製程遮蔽層，主要元素有 Si、Ag、N、O，抗反射層主要化合物為氮化矽；遮蔽層則為氧化矽；根據圖 10 所示銀膠主要組成物質是 Ag 金屬，中間半導體層則是高純度矽，下方鋁電極網印層則是根據圖 11 所示，以矽鋁合金組成，主要元素為 Si 和 Al。為有效純化矽資源與回收電池片表層銀膠，在後續研究將採用酸溶後鹼溶金屬浸漬方式，針對銀、鋁、矽元素進行分離純化，並得到高純度的矽與銀化合物。

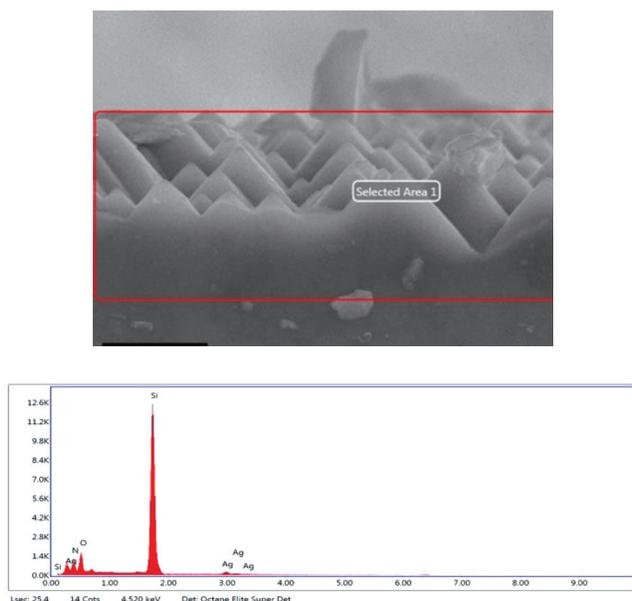


圖 9 矽晶型電池片表層 SEM-EDS 分析圖

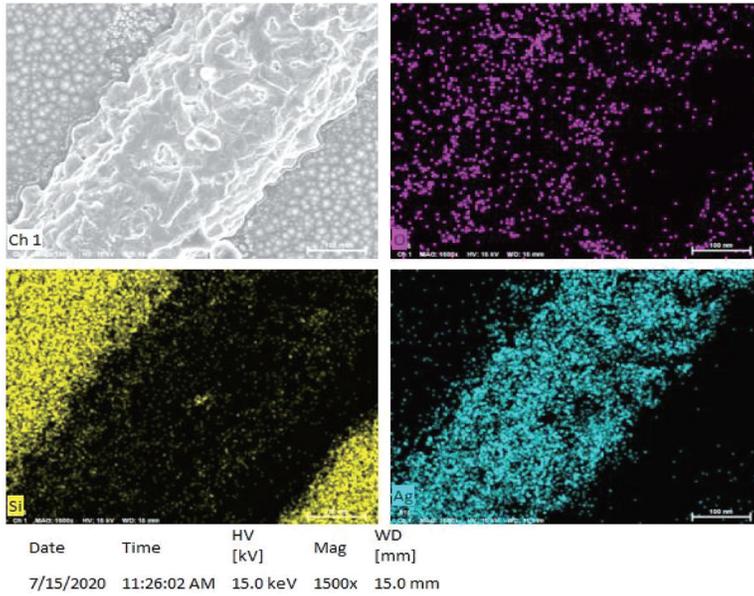


圖 10 銀膠 SEM-EDS 元素分析圖

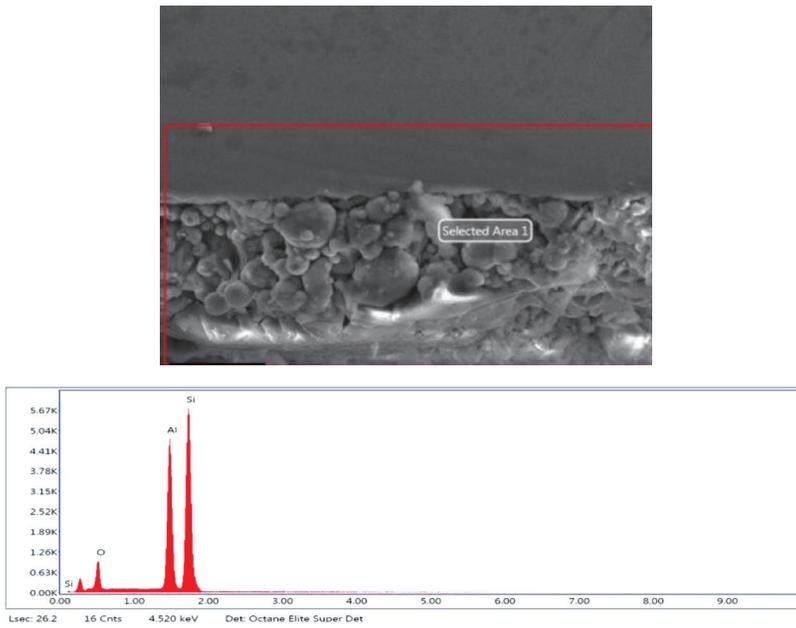


圖 11 鋁電極網印 SEM-EDS 分析圖

為了解矽晶型電池片各金屬種類與比重，本研究利用 XRF 進行化學成份半定量分析後，依據主要元素種類與成份比重，利用王水與氫氟酸消化全溶分解，以 ICP-OES 進行化學成份定量分析，得到較準確金屬組成比例，結果如表 3 所示。由分析結果得知，在矽晶型太陽能電池片中，元素矽占 93.38% 重量比例，若能有效將其他元素去除即可提升矽資源純度，電池片表面銀金屬雖僅占 0.91% 重量比例，但銀金屬具有高單價，亦具有高回收價值。根據研究得知，以金屬溶出方式將電池片雜質元素溶出瓶頸為鋁電極網印內層的矽鋁合金，故在後續研究中將著重探討矽、鋁、銀溶出效率。

表 3 矽晶型太陽能電池電池片成份分析

Element	Si	Al	Ag	Bi
wt%	93.38	5.25	0.91	0.011

4.2.2 鍍錫銅帶

為了瞭解鍍錫銅帶金屬元素分布比例，以 SEM-EDS 對經過 Cross-section 處理鍍錫銅帶表層錫鉛鍍層進行分析，SEM-EDS 分析結果如圖 12 所示。主要金屬元素為 Cu、Pb、Sn、Ag，其鍍錫銅帶組成為於銅線表層鍍上鉛錫焊料，以增加結構強度與耐腐蝕性，表面錫鉛鍍層厚度約 24.14 μm ，而最上層的銀元素來源自矽晶電池片表層銀膠，在分離過程中被扯成兩部分，分別黏在鍍錫銅帶與電池片表面。由於鍍錫焊料與銅線金屬分布差異明顯，Pb、Sn、Ag 均集中於鍍錫銅帶表層，Cu 則集中在鍍錫銅帶內層。Jin-Seok Lee 等人 (Lee J-K, 2018) 對鍍錫銅帶分析結果與本研究結構相似，均為鍍層於外層、銅帶於內層，故可嘗試使用研磨或選擇性浸漬，降低資源化成本。本研究分別探討鍍錫銅帶酸溶浸漬與鉛、錫鍍層剝除後浸漬之間差異，以此來得到高純度金屬化合物。

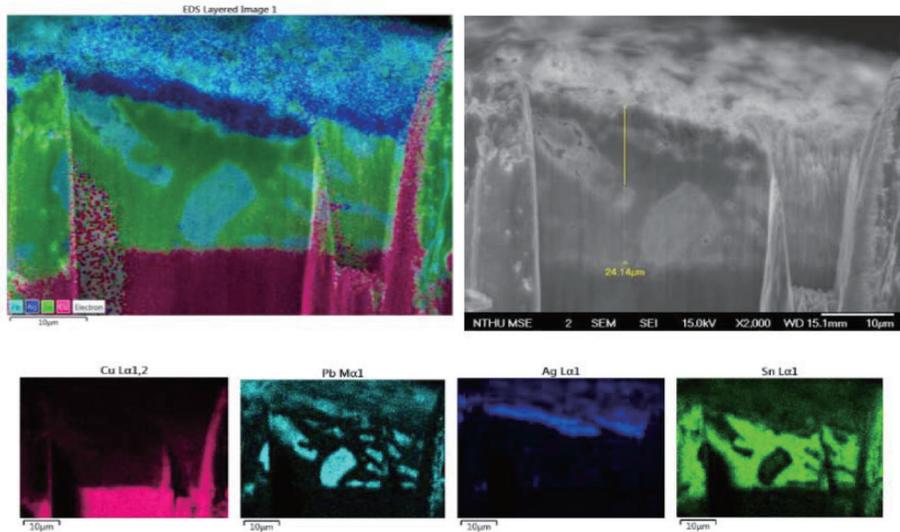


圖 12 鍍錫銅帶 SEM-EDS 分析圖

為了解鍍錫銅帶中所含金屬元素與成分比例，本研究利用王水消化法將鍍錫銅帶全溶後，以 ICP-OES 進行化學成份定量分析，以此得到準確的金屬成分比例，結果如表 4 所示。根據分析結果得知，鍍錫銅帶中 Cu 元素占總重量 79.6%、Ag 占 3.02%、Sn 占 8.64% 與 Pb 占 5%。Jin-Seok Lee(Lee J-K, 2018) 鍍錫銅帶資源化研究中，銅帶金屬元素成分比例為 Cu : Ag : Sn : Pb=86.5% : 0.94% : 6.94% : 5.999%，其比例與本研究有些微差距，但主要組成物質相同，其中的銀金屬具有回收效益。根據圖 12 切面分析得知，銅元素與鍍層元素分布位置明顯，無嚴重參雜，藉此特性利用濕法冶金技術將鍍錫銅帶各金屬成份分離純化為本研究主題。

表 4 鍍錫銅帶金屬成分分析

Element	Cu	Pb	Sn	Ag
wt%	79.6	5	8.64	3.02

4.3 矽晶型電池片矽資源純化

矽晶型太陽能電池片內含有高純度的矽資源與具高單價的銀金屬，為太陽能模組中最有價物質之一，為有效純化電池片，本研究進行兩段式浸漬以確保矽晶圓表層

雜質 去除，本節探討浸漬溶液對電池片浸漬反應影響，根據研究結果得到最佳浸漬參數與 效率。

4.3.1 矽晶型電池片表層雜質去除

本小節利用酸溶浸漬將銀、鋁膠從電池片表層去除，藉此純化太陽能板矽資源。實驗參數設定為浸漬液濃度、液固比、浸漬溫度、反應時間，依據三種實驗參數設定對浸漬液中 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 濃度變化，觀察電池片酸溶浸漬反應。首先以 7M 固定濃度的硫酸、鹽酸、硝酸在液固比 100(L/kg)、反應溫度 80 度、時間 12 小時環境下探討各金屬溶出效率，各酸類對鋁金屬溶出效率皆在 76% 左右，而以硝酸對 Ag 溶出效率最佳，達 99.2% 遠勝於鹽酸 42.79%，因此本研究以硝酸做為電池片酸浸漬液，以達到最佳浸漬效率。圖 13 顯示第一階段硝酸浸漬的最佳參數，以 5M 濃度的硝酸在液固比 25(L/kg)、反應時間 1 小時與反應溫度 80°C 能夠浸漬 99.4% 的銀與 76% 的鋁，而剩餘較難處理的矽鋁合金部分則是利用後續鹼浸漬方式來去除。

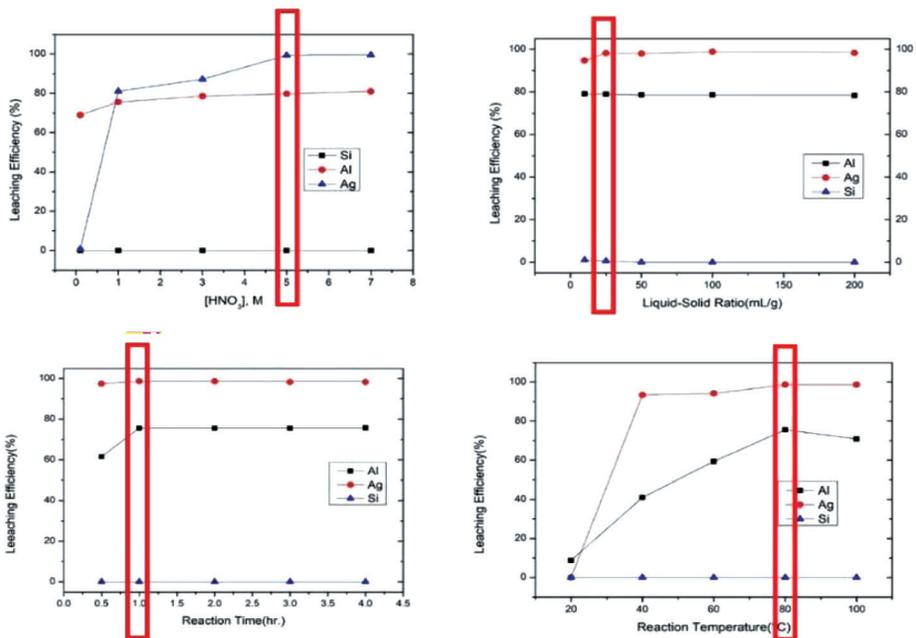


圖 13 第一階段硝酸浸漬最佳參數 (硝酸濃度、液固比、反應時間、反應溫度)

為能有效去除第一階段未能去除的鋁元素，本研究以氫氧化鉀做為第二階段浸漬液，能夠有效去除電池片表層剩餘 97.4% 鋁元素，圖 14 顯示第二階段氫氧化鉀浸漬最佳參數，以 1M 氫氧化鉀在液固比 50(L/kg)、反應時間 1 小時、反應溫度 80°C 條件下即可達到最佳浸漬效果。經過兩階段浸漬去除電池片表層雜質，本研究如表 5 所示得到近 3N 的矽 (99.84%)，且矽資源回收率達 99.9%，其效率不亞於使用氫氟酸做為浸漬液方式，但由於使用氫氧化鉀做為浸漬液導致有 0.03% 的鉀離子滲入。

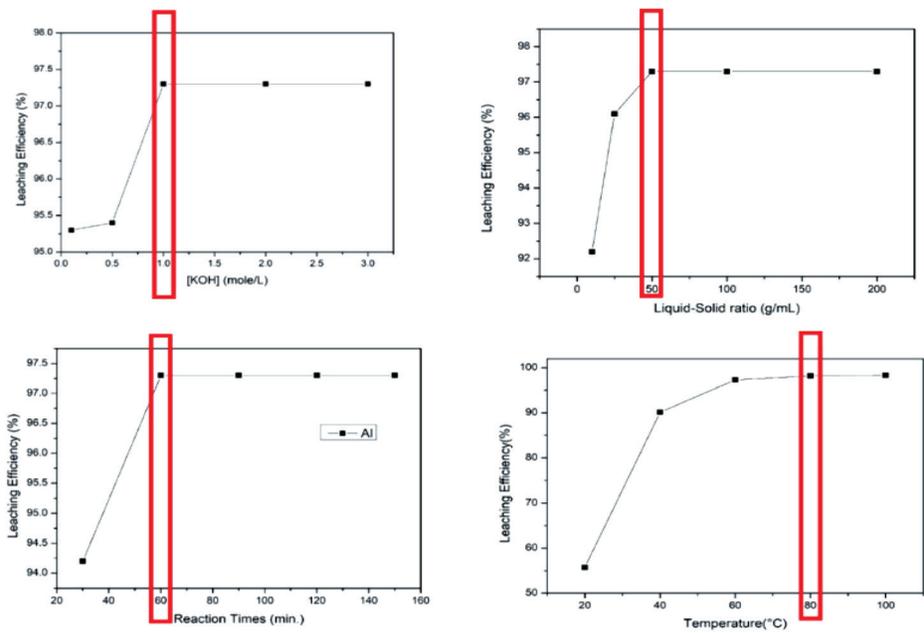


圖 14 第二階段氫氧化鉀浸漬最佳參數 (硝酸濃度、液固比、反應時間、反應溫度)

表 5 太陽能電池片在各階段雜質重量比例

Element	PV cell(ppm)	1 st leaching	2 nd leaching
Al	567.5	189.85	12.82
Ca	0.7925	0.45	0.19
Zn	0.907	N.D.	N.D.
Fe	0.344	0.03	0.07
Ag	98.37	0.59	0.1

Element	PV cell(ppm)	1 st leaching	2 nd leaching
Bi	1.0795	N.D.	N.D.
K	N.D.	N.D.	2.97
Si(purity%)	93.38%	98.8%	99.84%

4.4 鍍錫銅帶有價金屬的資源化

4.4.1 鍍錫銅帶資源化前處理

如圖 12 所示，鍍錫銅帶各金屬分布分散，增加表面處理的可行性，故本研究以 3 種方式對鍍錫銅帶做前處理，以利於後續金屬分選，分別為直接浸漬溶出、以反應時間控制表層溶出與物理研磨方式。圖 15 為直接浸漬溶出的最佳參數，以 3M 鹽酸搭配 6% 的雙氧水在液固比 50 (L/kg)、反應時間 1 小時、反應溫度 60°C 條件下可以有效將鍍錫銅帶內銅、鉛、錫金屬離子化成水溶液與 Ag 沉澱物分離，其浸漬效率分別為銅 99.65%、鉛 98.3%、錫 99% 與銀 0%。

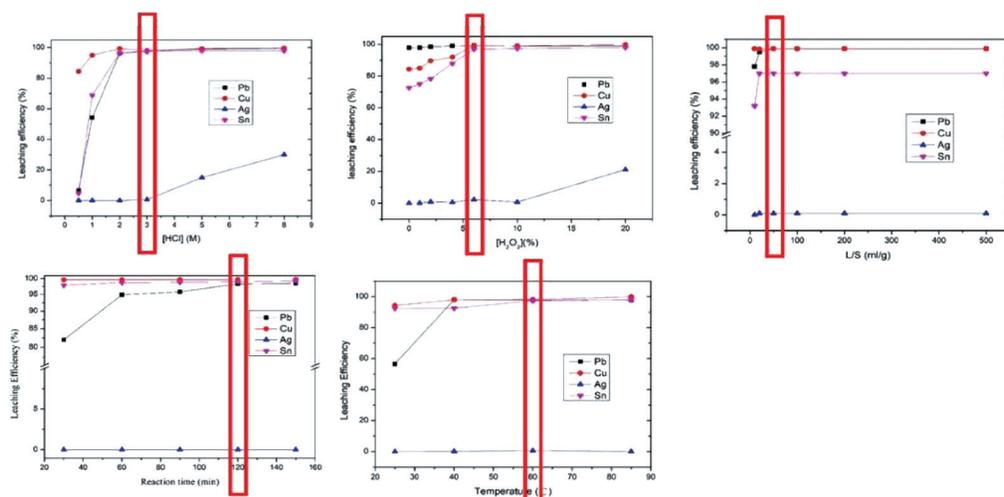


圖 15 鍍錫銅帶鹽酸浸漬最佳參數 (鹽酸濃度、氧化劑濃度、液固比、反應時間、反應溫度)

經過上述直接浸漬研究後得知，鍍錫銅帶在溶出過程中會傾向先溶出表層鉛錫度層 後溶出銅帶，故本研究以反應時間控制鹽酸溶出效率藉此剝除表層鍍層，並回收銅帶。以 3M 鹽酸搭配 6% 雙氧水在 80° C 下做短時間反應時間參數如 圖 16(a) 所示，在反應時間 90 秒時鉛的溶出效率雖僅有 80.8%，但銅離子溶出率與 120 秒相比僅 10% 溶出於水溶液，能夠減少銅帶的消耗，故選擇 90 秒為最佳參數；未完全溶出的鉛則藉由添加氯離子來增加其溶出效率，其結果如圖 16(b) 所示，添加 1.5M 的氯離子後鉛的溶出率及提高到 99.9% 且銅離子溶出效率僅提升 2% 至 12%，最終各金屬溶出效率為鉛 99.9%、錫 99.7%、銅 12%，產出的銅帶純度為 99.56%。

物理分選銅帶是利用氧化物與金屬延展性差異來分離銅帶鍍層的方式，本研究在 1 大氣壓下對鍍錫銅帶做 20° C-1,000° C 的熱重 / 熱差 (TG/DTA) 分析後發現在 600° C 與 830° C 有兩段明顯的熱重變化 (圖 17)，故推測第一段為表面鉛錫鍍層開始氧化、第二段為內部銅帶開始氧化所造成的熱重變化，因此本研究將鍍錫銅帶在大氣環境下加溫至 800° C，氧化表面度層，而後利用研磨方式將表面鍍層研磨剝除，在剝出總重量 27% 後即可得到 99.63% 純度的銅帶。表 6 為利用反應時間控制與物理分選方式回收銅帶後銅帶的純度比較，可發現由於添加氯離子會有鈉鹽滲入問題，但是化學法相較於物理分選法有較好的 能力去除金屬雜質，故未來仍是具有開發潛力的技術。

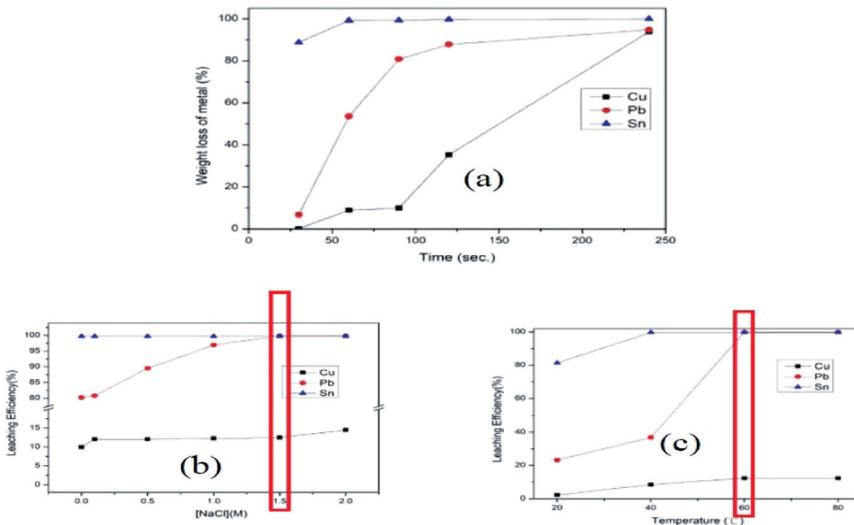


圖 16 以反應時間控制鍍錫銅帶溶出效率最佳參數
 (a) 反應時間 (b) 氯化鈉添加濃度 (c) 反應溫度

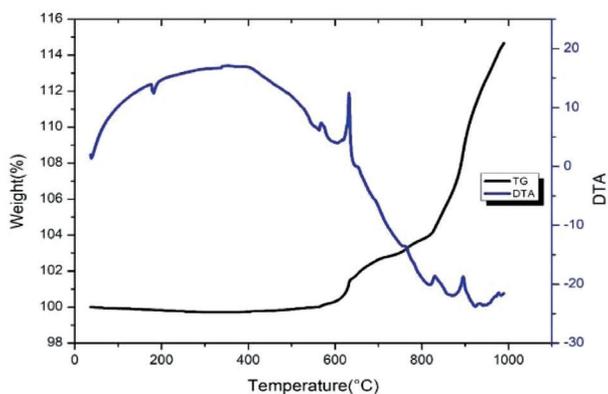


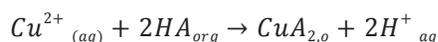
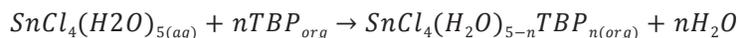
圖 17 鍍錫銅帶熱重 / 熱差分析結果

表 6 以反應時間與物理分選方式分離鍍層後銅帶雜質重量分析

Element	Cu wire purity	
	chemical separation	physical separation
Pb	0.05%	0.1%
Sn	0.15%	0.27%
Ag	N.D.	N.D.
Na	0.23%	N.D.
Cu (purity)	99.57%	99.63%

4.4.2 鍍錫銅帶金屬分選

鍍錫銅帶經過前處理後離子化成銅、鉛、錫水溶液，本研究使用磷酸三丁酯 (TBP) 做為錫離子萃取劑與 LIX984N 做為銅離子萃取劑，以兩階段萃取將金屬分離回收，其化學反應式如下方所示：



TBP 萃取過程中需要以氯離子來促使反應發生，與本研究浸漬過後環境符合，且圖 18(a) 指出 TBP 在高酸性環境下擁有較好的萃取效率，故使用 TBP 可以直接將前處理後的銅鉛錫浸漬液萃取。圖 18(c) 顯示 TBP 在水油比為 2 時錫萃取效率達 98.5%，

往後則隨之降低，但由於在水油比為 10 時，錫萃取效率可達 86.22% 且與銅、鉛離子分離效率優，將水油比最佳參數設定為 10 可藉由高水油比富集約 8.6 倍濃度錫離子，後續則利用 McCabe-Thiele Diagram 模擬多階萃取將剩餘錫離子萃出回收，其結果如圖 18(e) 所示，經過 3 階段萃取即可達到 99.9% 錫離子萃取效率，最佳參數為 $\text{pH} = -0.75$ 、萃取劑濃度 30%、水油比 10、反應時間 5 分鐘。

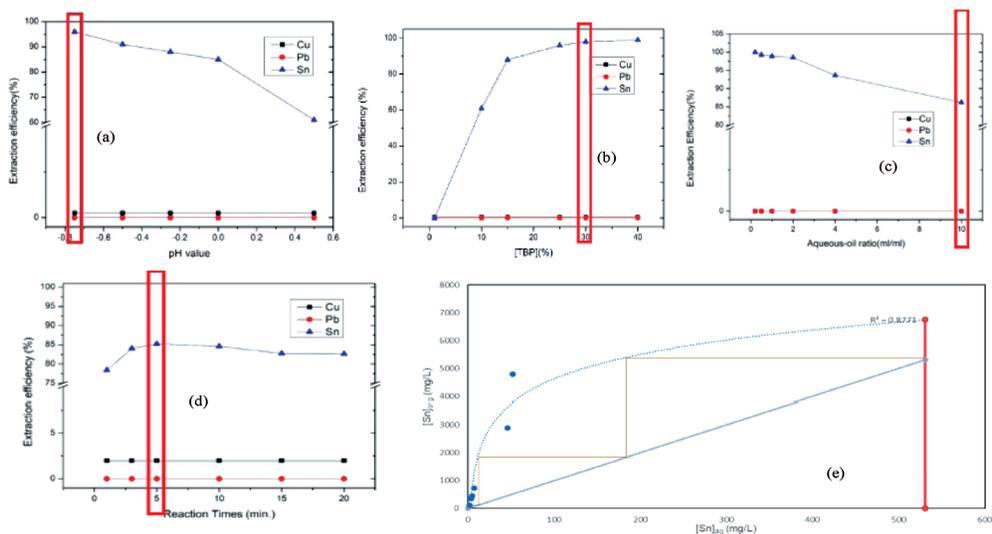


圖 18 以 TBP 做為錫離子萃取劑參數 (a) pH 值 (b) TBP 濃度 (c) 水油比 (d) 反應時間 (e) McCabe-Thiele Diagram

經過 TBP 萃取後的浸漬液僅剩下鉛離子與銅離子在水溶液中，本研究以常見的螯合型銅萃取劑 LIX984N 將水溶液中的銅離子與鉛離子分離。LIX984N 雖然為螯合型萃取劑，但是由於其反應機構仍需要有氫離子來驅動反應進行，故氫離子的濃度也是需要探討的參數。圖 19(a) 顯示 30% 濃度的 LIX984N 在 pH 值為 1 時即達到最高萃取效率，故設其為最佳參數，但由於初始配置萃取劑濃度過高，導致鉛離子有近 30% 的共萃效應，因此在圖 19(b) 本研究將萃取劑濃度調整至 5%，降低鉛離子共萃問題至 10% 以下，藉此防止後續產品純化困難。最終銅離子萃取最佳參數為以 5% 萃取劑在 pH 值為 1、水油比 1、反應時間 30 秒即可有效萃取 99.4% 的銅離子。

經過兩階段萃取後可有效將銅、鉛、錫三金屬離子分離，但仍需要進行反萃取將錫離子與銅離子從萃取劑中脫去，方便後續產品製造。表 7 顯示本研究反萃取最佳參數，利用 1M 的硝酸與 3M 的硫酸可將錫離子與銅離子從萃取劑中脫除，其反萃取效率分別為 97.3% 與 99.4%。

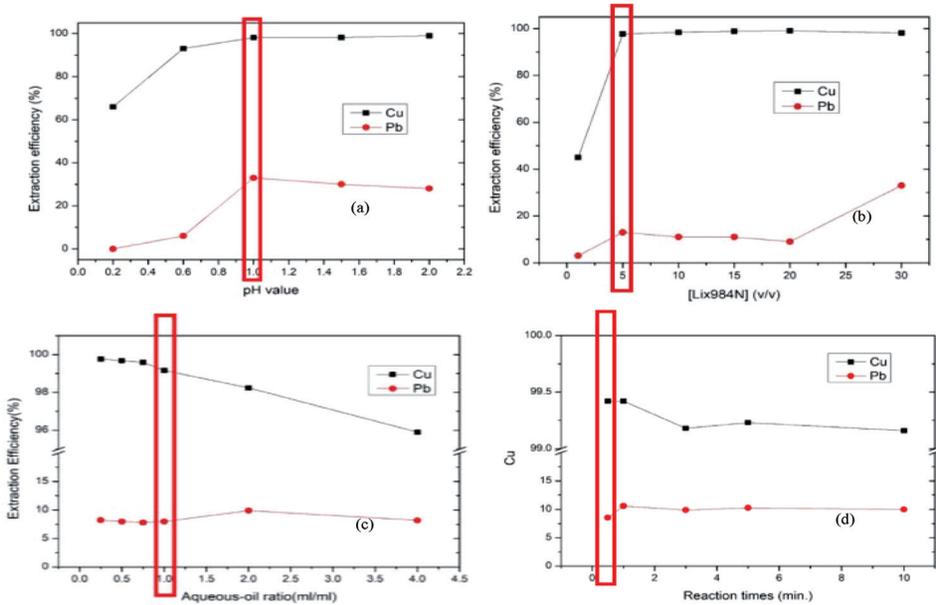


圖 19 LIX984N 萃取銅離子最佳參數 (a)pH 值 (b) 萃取劑濃度 (c) 水油比 (d) 反應時間

表 7 TBP 與 LIX984N 反萃取最佳參數

	concentration of stripping liquid		O/A	reaction time (min)	Efficiency
Tin	HNO ₃	1M	1	10	97.3%
Copper	H ₂ SO ₄	3M	1	10	99.4%

4.5 金屬化合物採取與分析

經過鍍錫銅帶浸漬後的銀渣以太陽能電池片第一階硝酸浸漬溶液溶出後加入氯離子沉澱，而後以氫氧化鈉將其轉變為氧化銀 (Ag₂O) 後以葡萄糖做為還原劑還原成金屬銀，其純度為 98.85%、回收率為 99.7%。

銅鉛錫金屬離子經過溶媒萃取分離後以氨水做為沉澱劑將其沉澱，並如圖 20 所示以 TGA 從 20° C-1,000° C 分析尋找煅燒平衡溫度，其平衡溫度分別為銅 700° C、錫 400° C 與鉛 550° C。最後以 X 光繞射分析儀 (XRD, Haoyuan DX-2000) 與電感耦合電漿體原子發射光譜儀 (ICP-OES) 做最終產品純度與晶項分析，其結果如圖 21 所示，最終純度分別為氧化銅 99.7%、氧化錫 99.47% 與氧化鉛 99.68%，各金屬回收率分別為銅 98.5%、錫 96.5% 與鉛 88.9%。

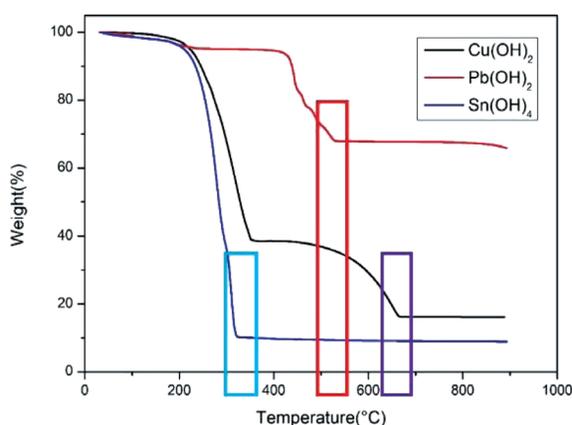


圖 20 金屬沉澱物熱重分析結果

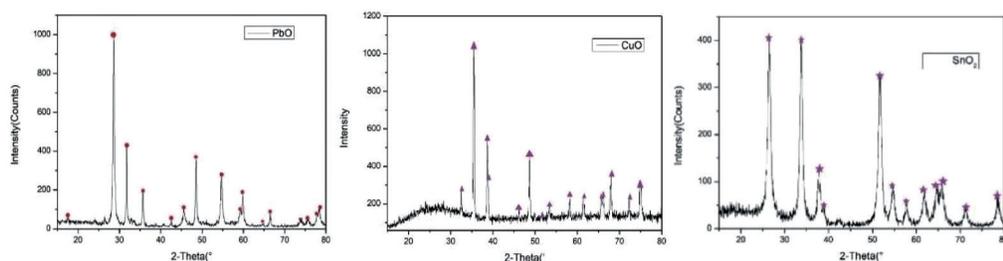


圖 21 金屬氧化物產品 XRD 分析結果 (氧化銅、氧化錫、氧化鉛)

五、結論

1. 電池片主要元素含 Si 93.38%、Al 5.25%、Ag 0.91%，矽晶型電池片純化流程中以 5M 硝酸與 1M 氫氧化鉀進行酸溶浸漬後鹼溶浸漬，可去除 99.7% 銀與 98.9% 鋁並得到 99.84% 純度矽資源，矽資源的回收率為 99.9%。

2. 鍍錫銅帶主要元素含 Cu 79.6%、Pb 5%、Sn 8.64%、Ag 3.02%。鍍錫銅帶前處理以 3M 鹽酸、6% 雙氧水能溶出 Cu 99.65%、Pb 98.3%、Sn 99%、Ag 0%，將鍍錫銅帶溶出並分離銀金屬。由於鍍錫銅帶分層明顯，因此可以藉由時間參數控制浸漬效率將鍍層先行溶出，回收銅帶純度為 99.57%，或經 800°C 熱處理後將鉛錫鍍層氧化並與銅帶分離，回收銅帶純度為 99.74%。
3. 鍍錫銅帶金屬分選流程中金屬離子分選第一階段溶媒萃取為 TBP 系統，用以萃取錫離子，最佳萃取效率分別為：Sn 86.22%、Cu 2%、Pb 0.6%，再經由 McCabe-Thiele Diagram 計算錫離子理論萃取階數，以三階萃取可將 99.9% 錫離子萃出。而利用 1M 硝酸做為反萃取劑可反萃 97.6% 錫離子。第二階段溶媒萃取為 LIX984N 系統，用以萃取銅離子，可萃取 99.4% 銅離子。而利用 3M 硫酸做為反萃取劑可反萃 99.4% 銅離子。
4. 將鍍錫銅帶分選後的銀沉澱物以電池片純化流程中 5M 硝酸溶出後沉澱還原回收金屬銀，得到純度 98.85% 銀金屬，其回收率為 99.7%。鍍錫銅帶內銅、鉛、錫離子以沉澱劑調整 pH 值至完全沉澱後以煅燒法得到氧化物產品，煅燒後得到 CuO、PbO、SnO₂，純度分別為 99.7%、99.47%、99.68%，回收率為 98.5%、96.5%、88.9%。
5. 本研究透過物理與濕法冶金將矽晶型太陽能廢模組層層分離並回收鋼化玻璃，純化矽、銀、銅、錫、鉛資源，利用本研究技術能處理 95% 以上鋼化玻璃、EVA 樹脂、太陽能電池片與鍍錫銅帶，可有效減少太陽能廢棄物體積，各金屬經由純化後的產品可運用於各產業使用，達到資源循環目的，為環境與未來廢棄太陽能板回收產業做出一些貢獻。

參考文獻

- 台灣電力公司，歷年再生裝置容量 (97-108)，2020。
- 吳耀杉，王雨筠，鄭隆藤，姜暉先，林福銘，日本太陽光電模組回收技術解析，工業材料雜誌 381 期，2018。
- IRENA (2020), Renewable capacity statistics 2020 International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi.

- Paiano, A. Photovoltaic waste assessment in Italy. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 41, 99–112, 2015.
- Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Photovoltaic report, 2020.
- S.Weckend, A.Wade, and G.Heath, End-of-life management: Solar photovoltaic panels. 2016.
- T. Doi, I. Tsuda, H.Unagida, A.Murata, K.Sakuta, and K.Kurokawa, “Experimental study on PV module recycling with organic solvent method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 397–403, 2001.
- Park J, Kim W, Cho N, Lee H, Park N. An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: from separation to cell fabrication. *Green Chemistry.* 18(6):1706- 1714, 2016.
- Yousef S, Tatariants M, Denafas J, Makarevicius V, Lukošiusis S, Kruopien J. Sustainable industrial technology for recovery of Al nanocrystals, Si micro-particles and Ag from solar cell wafer production waste. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 191:493-501, 2019.
- Yi Y, Kim H, Tran T, Hong S, Kim M. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *J Air Waste Manage Assoc.* 64(7):797-807, 2014.
- Fiandra V, Sannino L, Andreozzi C, Corcelli F, Graditi G. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials. *Waste Management.* 87:97- 107, 2019.
- Klugmann-Radziemska E, Ostrowski P, Drabczyk K, Panek P, Szkodo M. Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 94(12):2275-2282, 2010.
- Kang S, Yoo S, Lee J, Boo B, Ryu H. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renew Energy.* 47:152-159, 2012.

- Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI, Adam CENIAN and Mirosław SAWCZAK. Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules. *Ecological chemistry and engineering*, Vol. 17, No. 3, 2010.
- Park J, Park N. Wet etching processes for recycling crystalline silicon solar cells from end-of-life photovoltaic modules. *RSC Adv.* 2014;4(66):34823-34829.
- Deng R, Chang N, Ouyang Z, Chong C. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 109:532-550, 2019.
- Lee J-K, Lee J-S, Ahn Y-S, Kang G-H, Song H-E, Kang M-G, et al. Simple pretreatment processes for successful reclamation and remanufacturing of crystalline silicon solar cells. *Prog Photovoltaics Res Appl* 26:179–87, 2018.
- Lee J, Ahn Y, Kang G, Wang J. Recovery of 4N-grade copper from photovoltaic ribbon in spent solar module. *Materials Technology.* 31(10):574-579, 2016.
- Jung B, Park J, Seo D, Park N. Sustainable system for raw-metal recovery from crystalline silicon solar panels: from noble-metal extraction to lead removal. *ACS Sustainable Chem Eng.* 4:4079-4083, 2016.
- G.H. Moon, and K.K. Yoo, 2017: Separation of Cu, Sn, Pb from photovoltaic ribbon by hydrochloric acid leaching with stannic ion followed by solvent extraction, *Hydrometallurgy* 171, p.123-127, 2017.
- Williams R. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *J Chem Phys.* 1960;32(5):1505-1514, 1960.
- Chang Y, Lee C, Popuri S et al. Recovery of silicon copper and aluminum from scrap silicon wafers by leaching and precipitation. *Environ Eng Manag J.* 17(3):561-568, 2018.
- Teng-Yu Wang, Jui-Chung Hsiao, Chen-Hsun Du, Recycling of materials from silicon wafer solar cell module, 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 2012.

- Frisson L, Lieten K, Bruton T, Declereq K, Szlufcik H, De Moor H, et al. Recent improvements in industrial PV module recycling. 16th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. vol. 5, 2000.
- Park J, Park N. Wet etching processes for recycling crystalline silicon solar cells from end-of-life photovoltaic modules. RSC Adv. 4(66):34823-34829, 2014.
- Shin J, Park J, Park N. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. Solar Energy Materials and Solar Cells. 162:1-6, 2017.
- E. Bombach, I. Röver, A. Müller, S. Schlenker, K. Wambach, R. Kopecek, E. Wefringhaus, Technical experience during thermal and chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on pellworm island. 21st Eur. Photovlt. Sol. Energy Conf., 2006.
- Yousef S, Tatarians M, Denafas J, Makarevicius V, Lukošiusis S, Kruopienis J. Sustainable industrial technology for recovery of Al nanocrystals, Si micro-particles and Ag from solar cell wafer production waste. Solar Energy Materials and Solar Cells. 191:493-501, 2019.
- Yi Y, Kim H, Tran T, Hong S, Kim M. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. J Air Waste Manage Assoc. 64(7):797-807, 2014.
- Cynthia E.L. Latunussa, Fulvio Ardente, Gian Andrea Blengini, Lucia Mancini. Life cycle assesment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. Solar Energy Materials & Solar cells 156(2016), 101-111, 2016.
- Kim S, Lee J, Lee K, Yoo K, Alorro R. Separation of Tin, Silver and Copper from Waste Pb-free Solder Using Hydrochloric Acid Leaching with Hydrogen Peroxide. Materials Transactions. 55(12):1885-1889, 2014.