

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2001 - 3238**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.09.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.09.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/00119751**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.04.2002**  
(Věstník č. 4/2002)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**H 01 L 31/18**

**C 22 B 17/02**

**C 22 B 11/00**

(71) Přihlašovatel:

**ANTEC SOLAR GMBH, Arnstadt/Thür., DE;**

(72) Původce:

**Campo Manuel Dieguez, Hanau, DE;**

**Bonnet Dieter, Friedrichsdorf, DE;**

**Gegenwart Rainer, Erfurt, DE;**

**Beier Jutta, Hofheim, DE;**

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273, Praha 4,  
14000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob recyklování modulů solárních článků s  
tenkým filmem CdTe/CdS**

(57) Anotace:

Při způsobu recyklování se moduly solárních článků s tenkým filmem CdTe/CdS mechanicky rozdrtí na fragmenty modulů, fragmenty modulů se vystaví působením atmosféry obsahující kyslík při teplotě nejméně 300 °C, při níž dochází k pyrolýze adhezivního plastového materiálu na uhlovodíkovém základě, a plynné produkty rozkladu, které vznikají během pyrolýzy, se odvádějí pryč. Potom se fragmenty modulů, zbavené adhezivních materiálů, vystaví působení atmosféry obsahující chlór, a to při teplotě nad 400°C, kterou se navodí proces leptání a podrobí se kondenzaci a srážení chlazením.

**CZ 2001 - 3238 A3**



### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu recyklování modulů solárních článků s tenkým filmem CdTe/CdS.

### Dosavadní stav techniky

Solární články s tenkým filmem CdTe ve formě solárních článků s tenkým filmem CdTe/CdS jsou popsány např. v patentu EP 0535 522 A2, který odpovídá patentu US 5 304 499. Postupem podle tohoto vynálezu mohou být úspěšně zpracovány velkoplošné moduly takových nebo podobných článků. Tyto moduly mají skleněný substrát (s výhodou z okenního sodnovápentokřemičitého skla), který je povlečen vrstvou TCO (výhodně vrstvou ITO), tenkou vrstvou CdS (tloušťky např. 100 nm) a vrstvou CdTe (tloušťky např. 3 až 7  $\mu\text{m}$ ), na níž se metodou odpařování par nanese zadní kontaktní vrstva kovu (např. niklu) nebo dvojvrstva ve formě polovodičové vrstvy (např. telurid antimonu) a ještě jedna další vrstva kovu. Modul má strukturu a úpravu např. podle principu uvedeného v patentu US 4 243 432 takovou, že sestává asi ze 100 jednotlivých článků na metr jeho délky. Na své zadní straně oproti straně vystavené světlu je modul chráněn zadním sklem, které je přilepeno plastovým lepidlem. Tímto lepidlem je bezchlorové plastové adhezivum na uhlovodíkovém základě, a ve většině případů tímto adhezivem jsou kopolymery ethyleny a vinylacetátu (E/VA nebo EVA). Zadní sklo lze připevnit k povlečenému a strukturovanému skleněnému substrátu vrstvou EVA standardním postupem. Elektrické vodiče připevněné ke kontaktům vnějších článků např. formou kovových pásků jsou vyvedeny z modulu otvory vyvrtanými v zadním skle.

Podobný modul je popsán v patentu US 5 997 718, v němž je zmínka např. o US 5 453 111. Tento modul může být rovněž zpracován způsobem podle tohoto vynálezu. Tento US patent podává dobrý přehled různých, z části dosti nákladných způsobů recyklování modulů solárních článků (mokrá chemický způsob, pyrometalurgický způsob, hydrometalurgický způsob, atd.). Články podle US 5 997 718 se rozdrtí na částičky velikosti hrášku např. v běžném drticím zařízení, a potom se zpracují mokrou chemickou cestou při

teplotách mezi teplotou místnosti a maximální teplotou 120 °C, výhodněji 80 °C, a to nejprve působením zředěné kyseliny dusičné, aby obsažený kov oxidoval a byl převeden do zpracovacího roztoku. Přitom se delaminuje vrstva lepidla EVA, které lze setřít spolu s pěnou na vyluhovacím roztoku. Vrstva povlaku SnO<sub>2</sub> na skleněném substrátu se zředěnou kyselinou dusičnou nerozpustí. Zpracovací roztok obsahující kovy se potom podrobí elektrolyze na platinových elektrodách, při níž se telur určený k regeneraci vysráží na katodě a kadmium zůstane v roztoku.

Předmětem tohoto vynálezu je alternativní nový postup recyklování, který je možno uskutečnit ekonomickým způsobem.

### Podstata vynálezu

Daný problém je vyřešen v předmětu nároku 1. Další výhodné charakteristiky vynálezu jsou definovány v závislých nárocích.

Podle tohoto vynálezu způsob recyklování modulů solárních článků s tenkým filmem CsTe/CsS nespočívá v separaci komponent modulů mokrou chemickou cestou, nýbrž místo toho se úspěšně použije výlučně plynné atmosféry. Moduly se nejprve mechanicky dezintegrují (trhají) nebo drtí, při čemž požadavky na stupeň dezintegrace a homogenity fragmentů jsou malé. Díky použití plynného média postačuje hrubé drcení na fragmenty velikosti od několika centimetrů do cca 10 cm.

Fragmenty modulů se nejprve vystaví působení atmosféry obsahující kyslík při teplotě nejméně 300 °C, při níž se pyrolyticky rozkládají organická adheziva obsažená ve fragmentech ve formě bezchlorového adheziva na uhlovodíkové bázi (normálně je to kopolymer ethylenu a vinylacetátu – EVA). V ideálním případě během tohoto pochodu se tvoří H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>. Vznikají-li během tohoto postupu zbytky uhlovodíků, jako je plynný methan a podobné látky, není to kritickým momentem, protože všechny produkty rozkladu při pyrolýze se jednoduše odsají a mohou být dokonale spáleny. Z ekonomických důvodů se jako nosný plyn kyslíku použije vzduch. Způsob podle tohoto vynálezu tím ovšem není omezena může se pracovat i s jinými druhy nosného plynu (např. s argonem), a s vyšším podílem parciálního tlaku kyslíku, než jaký se vyskytuje ve vzduchu. Je výhodné, aby pyrolýza probíhala při teplotách v rozmezí 400 °C až 520 °C. Tím je zajištěno, že jednak spalování

probíhá tak opatrně, že telurid kadmia se ještě neodpařuje, a jednak že spalování se při teplotách nad 400 °C urychluje, a tím je možno dobu zpracování zkrátit až na pět minut.

Tlak ve zpracovací komoře během pyrolýzy není kritickou veličinou. V jednom výhodném provedení vynálezu se vzduch vháněl jednoduchým membránovým čerpadlem s čerpací kapacitou asi 1 litr/min do ohřívané reakční zóny trubkové pece.

Fragmenty modulů zbavené adheziv se vystaví působení plynného chloru a výhodně i dusíkové atmosféry při teplotách nad 400 °C, a tím se navodí proces leptání. Při tomto procesu leptání se tvoří plynný  $\text{CdCl}_2$  a  $\text{TeCl}_4$ , které se podrobí kondenzaci a vysrážení chlazením. Proces leptání je v podstatě možný i při teplotě pod 400 °C, avšak je tak neúčinný, že spotřeba energie a doby zpracování jsou příliš vysoké, než aby to bylo přijatelné. Tudíž v tomto stupni zpracování se tedy použijí výhodně teploty nad 450 °C, kdy k odleptání vrstvy kovu postačuje jen pár minut.

#### Podrobný popis vynálezu

Výhodná horní mez teploty kolem 500 °C pro proces leptání (jakož i pro předcházející pyrolýzu) je důsledkem skutečnosti, že vynálezecké testy byly konány na modulech, u nichž materiálem substrátu bylo sodnovápenatokřemičité sklo (tabulové, okenní sklo). V případě vysokoteplotních skel, jako je např. sklo borosilikátové, je možno použít přiměřeně vyšší teplotu. V podstatě by bylo možno na jednotlivých stupních zpracování použít mnohem vyšších teplot, avšak vzhledem k tepelné odolnosti a teplotě tání skleněného substrátu příslušného recyklovaného modulu existuje určitá horní mez.

Plynnou atmosféru v kroku c) nároku 1 je výhodné nastavit na redukovaný nebo podatmosférický tlak. Je to proto, aby se průtok plynu snížil na minimum, a aby se snížila rychlost leptání. Při provedené sérii zkoušek se ukázalo, že vhodné tlakové rozmezí je 100 hPa až 600 hPa (100 mbarů až 600 mbarů). Avšak rozmezí tlaku můžeme zvolit volně v širokých mezích, a to zejména tehdy, akceptujeme-li vyšší spotřebu materiálu.

Krok c) je výhodné provést s přidavkem dusíku. Z hlediska reaktivity plynného chloru se tím zjednoduší řízení pochodu a postup se tím stává zřetelně méně znečišťující. Výhodný parciální tlak chloru činí více než 1 % parciálního tlaku dusíku v plynné směsi, protože v případě ještě nižší hodnoty pro chlor značně poklesne rychlost leptání. Hodnoty přes 10 %

jsou v podstatě možné, nejsou však vhodné vzhledem k vyšší spotřebě materiálu, protože se značně zvýší rychlost leptání, zvýšíme-li tento parciální tlak ještě nad hodnotu 10 % parciálního tlaku dusíku. Mimo to parciální tlak chloru je při vyšší teplotě možno snížit.

Leptání v plynné atmosféře chloru a dusíku lze provést v době 0,5 až 5 minut. Tyto hodnoty byly potvrzeny pro teploty v rozsahu 450 °C až 500 °C za různých podmínek tlaku. V podstatě lze říci, že zvýšení teploty vede ke kratším dobám leptání.

$\text{CdCl}_2$  vzniklý při procesu leptání a  $\text{TeCl}_4$  se vhodně regenerují na studených površích jako sraženiny (precipitáty). K tomu účelu jsou horké plyny vedeny do chladicích nebo studených jímek, které jsou umístěny mimo vlastní zpracovací komoru. Možné provedení studených jímek je velmi prosté vzhledem k tomu, že oba chloridy mají extrémně nízké napětí par: kondenzují totiž při 150 °C až 200 °C. V jednom výhodném provedení vynálezu bylo použito jímek chlazených vodou.

Chlorid  $\text{CdCl}_2$  vzniklý při procesu leptání a  $\text{TeCl}_4$  je možno nechat kondenzovat odděleně. Za tím účelem horké plyny, odváděné čerpacím systémem do studených jímek, se ochladí nejprve na teplotu kolem 350 °C, při níž se sráží pouze  $\text{CdCl}_2$ , a potom se chladí dále na teplotu kolem 150 °C nebo méně, při níž se sráží  $\text{TeCl}_4$ . Místo 350 °C lze použít také např. 300 °C, a místo 150 °C lze použít také např. 200 °C. Tím se však nevýhodně redukuje rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami teploty.

Neodleptaná vrstva TCO (výhodnější ITO) může na skle zůstat, nebo může být odstraněna plynným HCl, čímž se vytvoří příslušné chloridy a voda ( $\text{InCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_{2,4}$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ) (viz nárok 4).

Kroku leptání podle tohoto vynálezu k odstranění vrstev CdTe/CdS v atmosféře chloru a výhodně i dusíku je možno použít i bez předcházejícího provedení pyrolýzy podle kroku b), a to ke zpracování skleněných substrátů, které ještě nebyly rozděleny na části, avšak byly již povlečeny s CdTe/CdS (avšak nebyly ještě opatřeny zadním sklem). Tímto způsobem je možno výhodně bez použití mokrého chemického postupu zlikvidovat výrobní odpad, vzniklý nedostatečným povlečením skleněných substrátů.

Podobně: mají-li být odstraněny vrstvy CdTe a CdS jiným postupem než krokem c) dle vynálezu (např. již instalovaným mokrým chemickým postupem nebo opískováním), potom je možno výhodně také aplikovat krok b) – pyrolytický rozklad plastových adheziv – bez použití kroku c) dle vynálezu.

### Příklad provedení vynálezu

V následující části je na jednom provedení podrobněji vysvětlen způsob postupu podle vynálezu.

Moduly solárních článků typu popsaného na začátku této specifikace se rozdrtí libovolným nárazovým nástrojem (např. v kladivovém mlýně) na fragmenty velikosti několika cm, a vloží se do křemenné komory. Komora je vybavena čerpacím zařízením (2033 CP<sup>+</sup> a CFF Turbo společnosti Alcatel), několika tlakoměry (Thermovac TM20S a Penningvac PM310 společnosti Leybold Heraeus) a systémem plynového potrubí. Takovéto komory jsou používány např. na aktivaci modulů solárních článků.

Pro úspěšné provedení způsobu podle vynálezu nemusí být odstraňovány kovové kontakty modulů.

V kroku b) byl komorou hnán vzduch rychlostí 1 litr/min při atmosférickém tlaku. Vyhřívát lze libovolným typem ohřívacího prostředku. V uváděném provedení bylo použito trubkové pece vlastní konstrukce s odporovým vyhříváním. Teplota byla nastavena na 400 °C. Vznikající spalné plyny se odčerpávaly. Po uplynutí 10 až 15 minut se kopolymer ethylenu a vinylacetátu (EVA) v podstatě rozložil na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.

Potom se komora evakuovala a vháněla se do ní předmísená směs dusíku a chloru při parciálním tlaku dusíku 200 hPa (200 mbarů) a plynného chloru 5 hPa (5 mbarů). Systémem potrubí opatřeného pro tento účel se plyny CdCl<sub>2</sub> a TeCl<sub>4</sub>, vytvořené v procesu leptání, přečerpávaly do jiné komory se studenými jímkami, na jejichž chladicím povrchu se srážely.

Krok c) postupu dle vynálezu je možno uskutečnit také v samostatné komoře. Pro tento účel v dalším experimentu bylo použito jiné komory s vyhříváním halogenovými zářiči.

Alternativně plynné chloridy CdCl<sub>2</sub> a TeCl<sub>4</sub> se nejprve chladí v první studené jínce na teplotu 350 °C, při níž se sráží pouze CdCl<sub>2</sub>, a potom se chladí na teplotu 150 °C nebo méně, při níž se pořadím ve druhé studené jínce vysráží TeCl<sub>4</sub>.

Zbylé skleněné fragmenty s vrstvou TCO nebo bez ní mohou být předány např. společností zpracujícím sklo. Avšak obzvláště výhodné je odleptat vrstvu TCO plynným HCl v dalším kroku d), který následuje po kroku c). Tvoří-li vrstvu TCO oxid cínu, vzniká pouze chlorid cínu, tvoří-li ji ITO, dodatečně vzniká chlorid india v kroku d). Tímto způsobem je možno regenerovat vzácné indium dalším zpracováním příslušného precipitátu

obsahujícího indium. Chlorid cínu je také možno izolovat s pomocí studené jímky jako precipitát. Mimo to sklářské společnosti dnes dávají přednost skleněným fragmentům, které jsou bez jakýchkoliv vrstev.

Je výhodné, aby reaktivní plynný HCl byl také zředěn dusíkem, aby se použilo směsi HCl/N<sub>2</sub>, v níž by minimální poměr parciálních tlaků HCl a dusíku byl výhodně nastaven na hodnotu 1 : 100. Výhodná teplota je zde opět vyšší než 400 °C, a v případě skleněného substrátu ve formě sodno-vápenatého skla je nižší než 520 °C.

Vhodným prostředkem pro uskutečnění způsobu podle vynálezu jsou zařízení na manipulaci se sypkým materiálem, jako jsou např. rotační bubny, umožňující vířivý pohyb fragmentů uvnitř během reakčního zpracování.

Moduly zpracovávané způsobem podle uvedeného provedení vynálezu měly zadní kontaktní vrstvu obsahující nikl. V leptacím kroku podle kroku c) vynálezu byly již odleptány i jiné materiály zadní kontaktní vrstvy, a to např. molybden nebo vanadiové komponenty. Je-li třeba, tyto materiály mohou být také selektivně vysráženy v dalších studených jímkách, které se nastaví na různé teploty.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob recyklování modulů solárních článků s tenkým filmem CdTe/CdS, vyznačující se tím, že a) moduly se mechanicky rozdrťí na fragmenty modulů, b) fragmenty modulů se vystaví působení atmosféry obsahující kyslík při teplotě nejméně 300 °C, při níž se pyrolyticky rozkládají ve fragmentech modulů obsažená plastová adheziva na uhlovodíkové bázi, a plynné produkty vznikající během pyrolýzy se odtahují, a c) fragmenty modulů zbavené adhezivních materiálů se vystaví působení plynné atmosféry obsahující chlor při teplotě nad 400 °C, kterou se navodí proces leptání, a potom chloridy CdCl<sub>2</sub> a TeCl<sub>4</sub>, vznikající při procesu leptání, se podrobí kondenzaci a srážení chlazením.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v kroku c) se použije plynná atmosféra obsahující chlor a dusík.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že plastový adhezivní materiál na uhlovodíkovém základě obsahuje kopolymery ethylenu a vinylacetátu (EVA).
4. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že v dodatečném kroku d) následujícím po kroku c) se odleptá vrstva TCO zbylá na skle fragmentů modulů, a to s použitím plynného HCl, který se výhodně zředí dusíkem.
5. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že krok b) pyrolýzy a krok d) leptání se uskuteční při teplotách nad 400 °C.
6. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že plynná atmosféra v kroku c) a d) se nastaví na redukováný tlak.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 2 až 6, vyznačující se tím, že atmosféra s plynným chlorem a dusíkem obsahuje chlor a dusík v poměru parciálních tlaků chloru k dusíku v rozmezí 0,01 až 0,1.
8. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že pyrolýza v kroku b) se uskuteční během 1 až 15 minut.
9. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že proces leptání dle korku c) a d) v plynné atmosféře obsahující chlor, a výhodně i dusík, se provede při teplotách 450 °C nebo vyšších.

10. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že chloridy  $\text{CdCl}_2$  a  $\text{TeCl}_4$  vzniklé v leptacím procesu se srážejí na studených površích jako precipitáty.
11. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že chloridy  $\text{CdCl}_2$  a  $\text{TeCl}_4$  vznikající v leptacím procesu se vedou do studených jímek.
12. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že chloridy  $\text{CdCl}_2$  a  $\text{TeCl}_4$  vznikající v leptacím procesu se nejprve chladí na teplotu, při níž tvoří precipitát pouze  $\text{CdCl}_2$ , a potom se dále chladí na teplotu, při níž se sráží  $\text{TeCl}_4$ .
13. Použití způsobu podle kteréhokoliv z předešlých nároků, a to kroku a), c) a volitelně d), na skleněné substráty ještě nepokryté zadním sklem, avšak již opatřené povlakem  $\text{CdTe/CdS}$ .