BMBF-Förderprogramm

„r³ - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien“:

Photorec - Rückgewinnung von seltenen strategischen Metallen aus EOL Dünnschicht-PV-Modulen

Schlussbericht
Teilprojekt 033R083B

Zu dem vom BMBF geförderten Verbundprojekt der Partner:

Unternehmen

- Accurec Recycling GmbH
- Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH

Forschungseinrichtungen

- RWTH Aachen, Institut und Lehrstuhl für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME)

Laufzeit: 01.05.2012 – 31.10.2015

Autoren:

Dipl.-Ing. Marek Bartosinski
Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich, IME

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter den Förderkennzeichen 033R083A, 033R083B, 033R083C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung 3

2 Voraussetzungen 4
2.1.1 Rechtliche Rahmenbedingungen 4
2.1.2 Rücklaufmengen und prognostiziertes Abfallaufkommen 5
2.1.3 Vorstellung des Konsortiums 7

3 Planung und Ablauf des Vorhabens 8
3.1 Technologie Mikrowellen-Vakuum-Destillation (MVD) 8
3.2 Mechanische Vorkonditionierung und Separation 9
3.3 Prozesstheorie 10
3.4 Prozessentwicklung MVD 10
3.5 Materialcharakterisierung/Verwertbarkeitsprüfung 11

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens 11
4.1 Recycling von Dünnschicht-Solaranlagen – State of the Art 11
4.1.1 PV Cycle – Freiwillige Initiative der Photovoltaik-Wirtschaft 12
4.1.2 Loser Chemie 13
4.1.3 Saperatec GmbH 14
4.1.4 5N Plus (Kanada) 17
4.1.5 Umicore 18
4.1.6 ANTEC Solar GmbH 19
4.1.7 Lobbe Industrie Service 19
4.1.8 Fazit 19

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 20

6 Ergebnisdarstellung 20
6.1 Materialcharakterisierung 20
6.2 Prozesstheorie 25
6.2.1 Dampfdrücke 25
6.2.2 Glasstabilität 28
6.2.3 Thermochemische Modellierung 28
6.3 Vorversuche 32
6.4 Mikrowellen-Vakuum-Destillation 36
6.4.2 Vorversuche zur Feldverteilung im Mikrowellenofen 39
6.4.3 Mikrowellenvakuumdestillation 40
6.4.4 Ergebnisse der Analyse der Feldverteilung 43
6.4.5 Ergebnisse der MVD von CdTe- und CIGS-Modulen 44
6.5 Auswertung der Versuchsergebnisse 64
6.5.1 Auswertung der Versuchsreihe zur selektiven Erwärmung 64
6.5.2 Auswertung der Versuchsreihe zum Abtragsverhalten 64
6.5.3 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss der Korngröße- und form 66
6.5.4 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss der Probenmenge 67
6.5.5 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss von Druck und Atmosphäre 69
6.5.6 Auswertung der Versuchsreihe – Langzeitversuche 70
6.5.7 Auswertung der Versuchsreihe zur Erprobung einer Hybriderwärmung 71
6.5.8 Fazit zur Versuchsauswertung 72
6.6 Zusammenfassung und Ausblick des Gesamtvorhabens 73

7 Literaturverzeichnis 76

1 Aufgabenstellung

Durch das Inkrafttreten des Erneuerbare-Energien-Gesetzes und den dadurch wachsenden, installierten Photovoltaikmodulen ist zukünftig mit einem stetig zunehmenden Aufkommen (Abbildung 1) entledigter Altmodule zu rechnen. Zudem erfolgte 2015 die Integration von PV-Modulen in die WEEE-Richtlinie, als Folge dessen für Solarmodule eine festgeschriebene Erfassungsquote (85 Gew.-%) als auch Recyclingquote (80 Gew.-%) gilt. Diese Änderung ist europaweit bis Mitte 2018 in nationales Recht zu überführen [Euro 2012] [Bund 2015]. In 2011 wies der Bestand der installierten Photovoltaik-Module überwiegend Module auf Siliziumbasis aus. Für die Zukunft wurde der Dünnschicht-Photovoltaik aufgrund ihrer einfacheren, kosten-effizienteren Herstellung eine vergleichbare Rolle zugesagt. Hierbei gelten Module auf Cadmiumtellurid- (CdTe) sowie auf Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Basis (CIGS) als die aussichtsreichsten Technologien, in welchen die Zielmetalle Indium, Gallium sowie Tellur zum Einsatz kommen. So besitzen die Elemente Gallium und Indium laut einer Studie des Instituts für Zukunftsstudien und Technologiebewertung IZT eine hohe Kritikalität hinsichtlich Vulnerabilität und Versorgungsrisiko [Erdmann 2011]. Bisherige Recyclingmethoden für Dünnschicht-Solarpanels befinden sich hauptsächlich in der Entwicklungsphase und basieren auf komplexen hydrometallurgischen Prozessschritten mit einer vorgeschalteten mechanischen Aufbereitung der Panels. Wesentliche Herausforderung beim Recycling dieser Panelarten ist die Tatsache, dass die Funktionsschichten nur wenige Mikrometer dick sind und somit nur ca. 0,1 % der Gesamtmasse ausmachen. Hohe Selektivität bei der Wiedergewinnung ist dementsprechend essenziell.

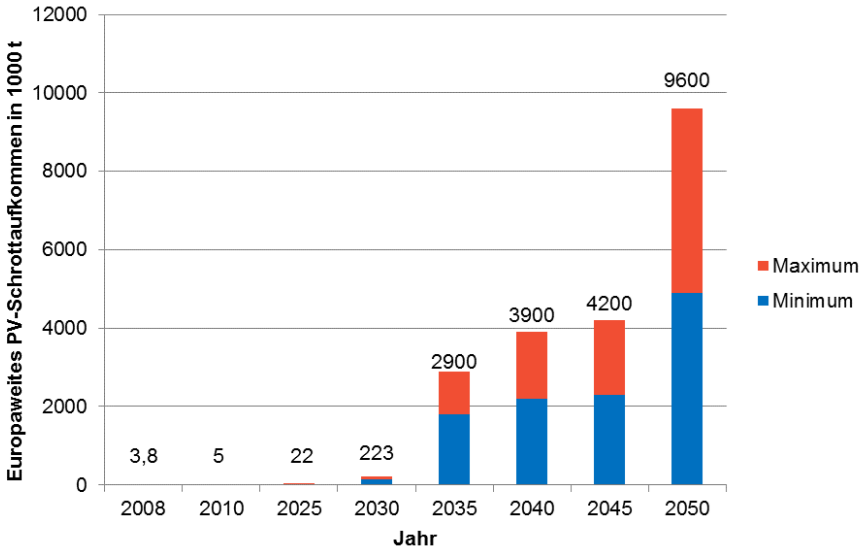

Abbildung 1: Abfallprognosen für Dünnschicht PV-Schrott bis 2050 [Green 2013]

Mikrowellentechnik stellt eine vergleichsweise neue Technologie für Hochtemperaturanwendungen dar, und bietet eine bis dato noch nicht erprobte Methode für das Recycling von Dünnschicht-Solarmodulen. Hauptmerkmal der Mikrowellenerwärmung ist die Selektivität, da die einfallende Strahlung nur in Material zu

Wärme umgewandelt wird, welches entsprechende dielektrische Eigenschaften aufweist und Mikrowellen absorbiert. Während Oxide wie Al_2O_3 und SiO_2 transparent sind, werden Mikrowellen von Leitern mit freien Elektronen aufgrund der geringen Eindringtiefe größtenteils an der Oberfläche reflektiert. Ist das Oberflächen-zu-Volumen-(O/V) Verhältnis wie bei Partikeln, Metallfolien oder mit leitenden Schichten bedampften Oberflächen jedoch sehr groß, kann es zu einer signifikanten Anregung der Elektronen an der Oberfläche kommen. Die dadurch erzeugte Wärme kann aufgrund des geringen Volumens nicht ausreichend über den Körper abgeführt werden und staut sich im angeregten Volumen. Da Dünnschicht-Panels aus (halb-)leitenden Schichten bestehen (deren Dicke ungefähr gleich der MW-Eindringtiefe ist), die auf ein silikatisches Substratglas aufgedampft sind, sollte im Rahmen des Projektes eine selektive Einkopplung der Mikrowellen in die (Halb-)Leiterschichten erreicht werden. Im Vakuum sollen diese Schichten verdampft und wiedergewonnen werden. Eigene Entwicklungsvorleistungen im Gramm-Maßstab hatten bereits gezeigt, dass die Mikrowellenenergie überwiegend in die Metall- bzw. Halbleiterschicht eingekoppelt wird, und so ein gezieltes Einbringen der Heizleistung zur Flash-Verdampfung der Dünnschichtmetalle führt [Metaxas 1983] [Meredith 1998] [Agrawal 2006] [Yoshikawa 2010]. Insgesamt lässt sich das im Rahmen des geförderten Vorhabens zu entwickelnde Recyclingkonzept für die wirtschaftliche Rückgewinnung strategischer Metalle durch folgende Entwicklungsziele charakterisieren:

- eine prozessstufenarme und Reststoff-minimierte Behandlungstechnik
- hohe Ressourceneffizienz
- eine Stoffsystem-flexible Recyclingtechnik
- geringstmöglicher Betriebsmitteleinsatz
- geringstmöglicher Energieaufwand
- eine geringe Störgrößenempfindlichkeit
- eine „zero waste/zero emission“-Technologie durch hermetisch geschlossenes Vakuumsystem

2 Voraussetzungen

2.1.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

Der Einsatz und das Recycling von Dünnschicht-PV-Modulen berührt eine Vielzahl von geltenden Rechtsvorschriften, Gesetzen und Richtlinien – in europarechtlichem wie deutschem Kontext. In diesem Zusammenhang sind vor allem das Kreislaufwirtschaftsgesetz vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), das zuletzt durch § 44 Absatz 4 des Gesetzes vom 22. Mai 2013 (BGBI I S. 1324) geändert worden ist (im Weiteren KrWG) und die Richtlinie 2002/96/EG über Elektro- und Elektronik-Geräte (im Weiteren WEEE-Richtlinie), ratifiziert in deutsches Recht durch das Elektro-Gesetz, von

entscheidender Bedeutung. Ersteres stellt die Ratifizierung der europäischen Abfallrahmenrichtlinie (Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle) dar und ist ein Schlüsselelement des deutschen Abfallrechtes [Bund 2015] Bezüglich der Dünnschicht-PV spielen der schonende und effiziente Umgang mit Ressourcen, vor allem der Halbleiter-Metalle und ggf. Aluminium aus dem Rahmen der Module, sowie die Einhaltung der mehrstufigen Abfallhierarchie eine Rolle. Der § 6 des KrWG gliedert die „Maßnahmen der Vermeidung und der Abfallbewirtschaftung“ wie folgt:

1. Vermeidung von Abfällen
2. Vorbereitung zur Wiederverwendung
3. Recycling (stoffliche Verwertung)
4. Sonstige Verwertung (energetische Verwertung und Verfüllung)
5. Beseitigung

Hinsichtlich des Recyclings von Photovoltaik-Anlagen gab es im Jahre 2012 eine bedeutsame Novellierung der WEEE-Richtlinie (Richtlinie 2012/19/EU über Elektro-und Elektronik-Geräte, im Folgenden WEEE II). Diese Novelle ist bis einschließlich 15.08.2018 in deutsches geltendes Recht zu überführen. Fielen PV-Module in der ersten Fassung nicht unter die WEEE-Richtlinie, so sind sie nun Teil von WEEE II und den entsprechenden Regelungen. Hierfür wurde eine neue Gerätekategorie 4 des Anhangs I zur WEEE II neu geschaffen, die Photovoltaik-Module erfasst. Diese waren bis dato nicht in der entsprechenden Liste des ElektroG (§ 2 Abs. 1. Ziffer 1 – 10 ElektroG) vertreten. Somit gilt eine Registrierungspflicht bei Inverkehrbringung nebst Hinterlegung einer insolvenzsicheren Versicherung (bzw. deren Nachweis) zwecks des späteren Recyclings des Moduls. Im Weiteren gelten somit auch für PV-Module Erfassungsquote (85 %, bezogen auf die Masse der anfallenden Altgeräte in Deutschland) sowie Recyclingquote (80 %). Darüber hinaus soll eine eigene Sammelgruppe auf Wertstoffhöfen für PV-Module eingeführt werden. [Euro 2012] [Bund 2015]

2.1.2 Rücklaufmengen und prognostiziertes Abfallaufkommen

Trotz ihrer hohen technischen Lebensdauer von bis zu 30 Jahren erreichen bereits jetzt erste PV-Module EoL-Status. Gemessen an der gesamten installierten Menge sind die aktuellen Rücklaufmengen jedoch gering. Für das Jahr 2013 verzeichnete PV Cycle, Zweckverband zur Rücknahme und Recycling von PV-Modulen eine Rücknahmemenge von rund 3.067 t. Für das Jahr 2014 wurden immerhin 2.099 t erreicht [PVCycle 2015]. Im Vergleich zum Abfallaufkommen aus Elektro- und Elektronikschrotten von rund 800.000 t/a (Stand 2010) in Deutschland erscheint diese Menge verhältnismäßig gering [Bernhard 2015]. Mit der zunehmenden Marktdurchdringung der PV und entsprechend wachsenden Neuinstallationen kann jedoch von einer (zeitlich verzögerten) Steigerung der Material- und Abfallströme ausgegangen werden. Generell besteht für das Abfallaufkommen eine

eindeutige Korrelation mit der Entwicklung des PV-Marktes.
Hinsichtlich der zukünftig erwarteten Abfallmengen bestehen – je nach Quelle teils erhebliche Unterschiede. Neben ausgedienten Modulen, die das Ende ihrer technischen Lebensdauer erreicht haben, spielen außerdem Produktionsabfälle, Neuschäden sowie Garantiefälle, etwa Module, die während des Transportes oder der Lagerung zu Schaden kommen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Bis zum Jahre 2030 machen diese mit 50 % – 70 % den Hauptanteil des Abfallaufkommens aus. Die Höhe der zu erwartenden Mengen ist überdies abhängig von der Produktionsmenge und ist infolgedessen nur schwer exakt zu beziffern. Eine Studie zur Überarbeitung der WEEE-Richtlinie vor dem Hintergrund der Photovoltaik der Europäischen Kommission aus dem Jahr 2011 (Study on Photovoltaic Panels Suplementing the Impact Assessment for a Recast of the WEEE Directive) schätzt das Abfallaufkommen der PV technologiespezifisch ab. Ausgehend vom Jahr 2030 werden für Europa rund 8.000 t Abfall mit Herkunft von CdTe-Modulen erwartet. Bis zum Jahre 2050 beziffern sich selbige auf rund 1,5 Mio. t. Module mit CIGS-Technologie fallen der Studie zufolge erst ab dem Jahre 2035 europaweit in Höhe von rund 46.000 t/a an. 2050 werden etwa 1,9 Mio. t prognostiziert. Die genaue Entwicklung der prognostizierten Abfallmengen kann der folgenden Abbildung 2 entnommen werden. [Euro 2015]

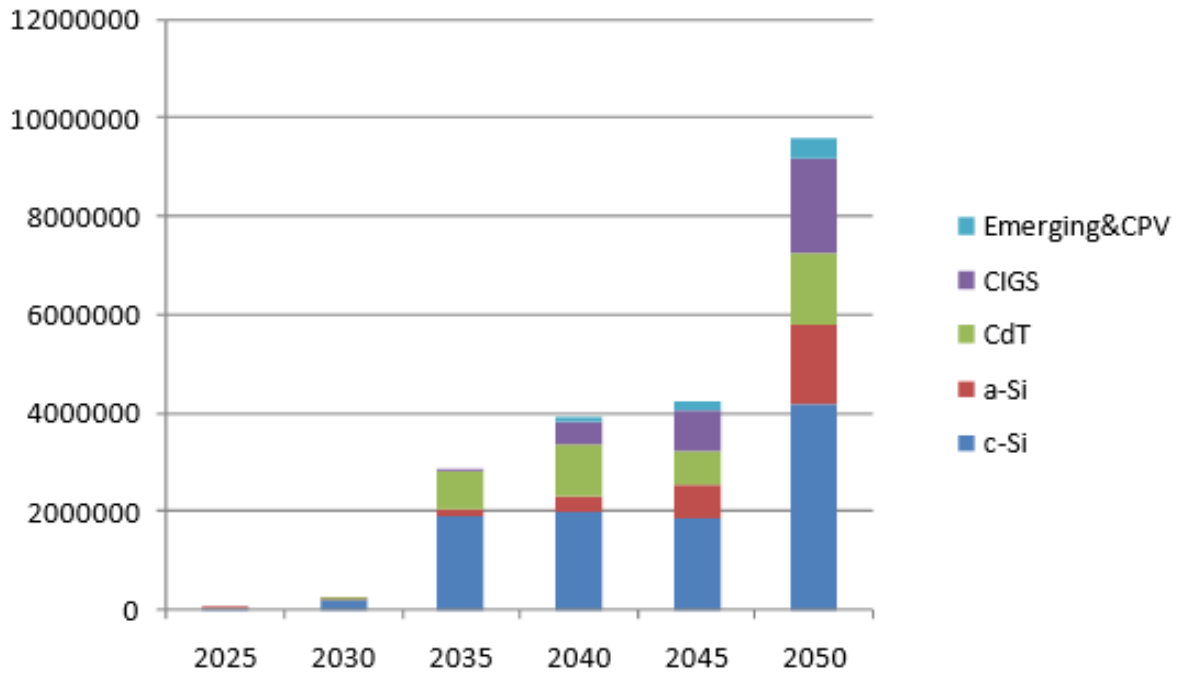

Abbildung 2: Erwartetes Abfallaufkommen aus der PV in den EU 27 Staaten (in Tonnen/Jahr) nach [PVCycle 2015]

Eine Studie von Ökopol [Ökopol 2007] untersucht ebenfalls das zukünftige Abfallaufkommen aus der PV. Diese kommt teils zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen. Auf Basis einer pauschalen angenommen Abfallmenge von 75 t je MWp installierter Leistung und einer jährlichen Wachstumsprognose von 17 % geht Ökopol für das Jahr 2020 von einem Abfallaufkommen aus der Dünnschicht-PV von 7.433 t in Europa aus. Für das Jahr 2030 werden 43.808 t prognostiziert.

2.1.3 Vorstellung des Konsortiums

IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, Institut der RWTH Aachen University

Das IME ist mit über 20 promovierenden Wissenschaftlern, einigen Post-Doc´s und insgesamt über 50 Mitarbeitern Europas größtes universitäres Institut für Nichteisenmetallurgie und vertritt seine Kernkompetenzen in der praxisbezogenen Ausbildung von Prozessingenieuren sowie in der Entwicklung nachhaltig umweltschonender und kosteneffizienter Verfahren zur Herstellung und zum Recycling metallischer Werkstoffe. Der Institutsleiter, Prof. Friedrich, richtet den Großteil der Forschungsschwerpunkte des IME stetig an die sich verändernden Bedürfnisse und Prioritäten von Gesellschaft und verbundener Industrieunternehmen aus. Etwa 10% der Kapazität wird für strategische Grundlagenforschung eingesetzt. Für die Prozessentwicklung zählt das Technikum bis in den Tonnenmaßstab weltweit zu den größten und modernsten an einer Universität. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen und Forschungsprojekten des IME (über 300 in den letzten 10 Jahren) wird auf eine Auflistung verzichtet und auf die Internetseite des IME (www.ime-aachen.de) verwiesen. Das Institut war in dieser Zeit als Koordinator wie auch als Partner in mehr als 50 öffentlich geförderten Projekten (EU, BMBF, AIF, DBU, GTZ, DFG, SFB) aktiv.

ACCUREC Recycling GmbH / Mülheim a.d.R.

ACCUREC ist ein mittelständisches, konzernunabhängiges, deutsches Unternehmen, das 1995 mit dem Ziel gegründet wurde, eine innovative Recyclingtechnologie für komplexe metallische und metallorganische Sekundärrohstoffe zu entwickeln. Dies wurde zunächst für umweltsensible Nickel-Cadmium Akkumulatoren angewendet, deren mittlerweile industriell optimierte, langjährig erprobte Anlagentechnik als international umweltfreundlichste und beste verfügbare Technologie (BAT) gilt. In Zusammenarbeit mit universitären Forschungseinrichtungen wie dem IME/Aachen wurden weitere Recyclingverfahren für bspw. Nickel-Metallhydrid Batterien entwickelt und industriell umgesetzt. Die erfolgreiche Hochschulkooperation drückt sich auch in dem durch Bundesumweltminister a.d. Sigmar Gabriel verliehenen Kaiserpfalzpreis der Metallurgie im März 2008 aus. ACCUREC hat sich mit diesem jungen Werdegang auf die stoffliche Verwertung moderner, wiederaufladbarer Batteriesysteme spezialisiert. ACCUREC gehört heute mit 4000 Jahrestonnen Verarbeitungskapazität zur Gruppe der großen und innovativsten Batterierecyclingunternehmen in Europa. Darüber hinaus nutzt Accurec die Erfahrung aus dem eigenen Anlagenbau, aber auch aus den langjährigen produzierenden Anwendungen von Vakuum-basieren Spezialöfen, um neue Applikationen und Geschäftsfelder zu finden. In diesem Zusammenhang ist auch die Projektmotivation zur sehen, die eine weitere innovative Anwendung vakuum-thermischer Techniken darstellt. Das Unternehmen verfügt über ein umfangreiches Labor für Vakuum-Thermische Behandlungs- und Schmelzanlagen, mechanische Aufbereitungsanlagen im technischen Maßstab, sowie ein eigenes, röntgenspektroskopisches Analysenlabor. Gerade im Ressourcen-relevanten Recyclingsektor hat der Verbundpartner ACCUREC durch konsequente Forschung und Entwicklung von Recyclingverfahren ein

Alleinstellungsmerkmal in der Sekundärrohstoffwirtschaft verwirklicht. Die ebenfalls auf Verbund-FuE-Projekten basierenden, implementierten Recyclinganlagen repräsentieren heute die emissionsärmsten, Energie- und materialeffizientesten Behandlungstechniken im Wettbewerb

Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH

Die Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH wurde 1995 gegründet. Die Fricke und Mallah GmbH ist mit ihren insgesamt 24 Mitarbeitern einer der führenden deutschen Lieferanten von Mikrowellenöfen für die Industrie und den öffentlichen Forschungsbereich. Im Bereich der Durchlaufanlagen und Kammeröfen wurden Projekte bis zu einer Gesamtmikrowellenleistung von 500 kW realisiert. Haupteinsatzgebiete der Anlagen sind die Bereiche Keramik, Gießerei, Holz, Nahrungsmittel, Pharmazie und Chemie. Die Entwicklung und der Betrieb der Anlagen werden stets von einer verfahrenstechnischen Beratung begleitet, ohne die eine effektive Nutzung der Mikrowellenenergie nicht möglich ist. Die eingesetzten Mikrowellengeneratoren und -antennen mit bis zu 100 kW Einzelleistung stammen aus eigener Produktion. Sie werden als Komponenten auch an zahlreiche namhafte Ofenbauer in Europa und den USA geliefert. Zu den weiteren Tätigkeiten gehört die Entwicklung von Leistungselektronik und mikrowellenspezifischer Messtechnik. Für Voruntersuchungen und Entwicklungsaufgaben stehen ein Mikrowellenmessplatz, eine EMV-Kammer sowie zahlreiche Mikrowellenlaboröfen und Temperaturmessgeräte zur Verfügung. Es besteht zudem ein sehr enger Kontakt zum Institut für Elektrothermische Prozesstechnik der Universität Hannover, das sich u. a. intensiv mit der Simulation thermischer und elektromagnetischer Felder befasst. Trotz dieser guten Voraussetzungen sowie erheblicher Eigenanteile sind zur teilweisen Finanzierung der Entwicklungskosten Fördermittel notwendig.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Technologie Mikrowellen-Vakuum-Destillation (MVD)

Aufgabenstellung/Ziele:

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes soll zunächst ein Konzept für einen MVD-Prototypen unter Berücksichtigung anlagenspezifischer Kennwerte ausgearbeitet werden. Der Fokus dieses „basic engineerings“ liegt dabei neben der Anlagengeometrie auf den elektrischen Parametern wie Leistung und Frequenz. Auf Basis dieser Spezifikationen erfolgt im anschließenden Schritt die Konstruktion der Anlage durch die Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH. Kern dieses Arbeitspaketes ist die Aufstellung und Inbetriebnahme der entwickelten MVD-Anlage inklusive Kondensator am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling in Aachen. Im Verlauf des Gesamtprojekts erfolgt auf Basis der experimentellen Ergebnisse aus Arbeitspaket 4 eine Modifikation bzw. Optimierung der Anlagentechnik und der Prozesssteuerung.

Lösungsweg Arbeitspaket 1	beteiligte Projektpartner		
	ACC	FM	IME
1.1 Auslegung der Anlage	x	x	x
1.2 Anlagenfertigung		x	
1.3 Aufbau und Inbetriebnahme		x	x
1.4 Modifikation Hard/Software	x	x	x

3.2 Mechanische Vorkonditionierung und Separation

Aufgabenstellung/Ziele:
In diesem Prozessschritt wird eine mechanische Vorbehandlungskette bestehend aus Demontagelinie und anschließender Mehrwalzen-Druckbehandlung zur Einbringung flächendeckender Mikrorisse im Glassubstrat ausgelegt. Zusätzlich erfolgt der Entwurf einer mechanischen Verbund-Trennanlage zur Separation von gereinigtem Modulglas und EVA-Verbindungslaminaten aus dem MVD-Prozess. Zur Realisierung der Konzepte sind zunächst die Anlagen- sowie Geräteparameter zu bestimmen, worauf im nächsten Schritt eine Ausschreibung bzw. Anfrage folgt. Nach technischer Klärung erfolgt Aufbau und Installation bei der Accurec Recycling GmbH. Wissenschaftliches Ziel dieses Arbeitspaketes ist einerseits die Bestimmung, Auswertung und Optimierung der Flächenporösitätsparameter zur Minimierung des Dampfaustrittswiederstandes sowie die Durchführung von mechanischen Trennversuchen zur Generierung von anhaftungsfreiem, verkaufsfähigem Flachglassubstrat nach Spezifikationen aus Arbeitspaket 5. Für die Beschaffung und Bereitstellung von vorkonditionierten Dünnschichtmodulen der unterschiedlichen Bauformen und Bautypen über den gesamten Versuchszeitraum ist die Accurec GmbH zuständig.

Lösungsweg Arbeitspaket 2	beteiligte Projektpartner		
	ACC	FM	IME
2.1 Projektierung der Aufbereitungstechnik	x		
2.2 Ausschreibung/Vergabe/Verfolgung	x		
2.3 Aufbau/Installation	x		
2.4 Inbetriebnahme/Vortest	x		
2.5 Materialbeschaffung/Bereitstellung	x		

3.3 Prozesstheorie

Aufgabenstellung/Ziele:
Als Grundlage für die experimentellen Arbeiten steht in dieser Prozessphase die Modellierung der physikalischen sowie chemischen Vorgänge in der MVD-Anlage im Vordergrund. Es sollen computergestützte thermochemische Modellierungsarbeiten (FactSage) zwecks Ermittlung eines geeigneten Prozessfensters bezüglich Druck und Temperatur im Hinblick auf die Selektivität der zu erwarteten Einsatzmaterialien bei Verdampfung und Kondensation durchgeführt werden. Durch numerische Strömungssimulation sollen zudem Aussagen über die Kinetik des Destillationsprozesses getroffen werden. Eine Überprüfung der so gewonnenen Erkenntnisse soll mit einer Verifikation („proof of principle“) am IME anhand von Laborversuchen stattfinden, während gleichzeitig ein universelles Prozessmodell auf Basis der Resultate unter kontinuierlicher Rückkopplung der Beobachtungen aus Arbeitspaket 4 aufgestellt wird.

Lösungsweg Arbeitspaket 3	**beteiligte Projektpartner**		
	ACC	**FM**	**IME**
3.1 Modellierung Verdampfung/Gasreaktion			**x**
3.2 Laborverifikation der Modellierungsergebnisse			**x**
3.3 Bestimmung Prozessmodell und -parameter			**x**

3.4 Prozessentwicklung MVD

Aufgabenstellung/Ziele:
Gegenstand dieses Arbeitspaketes ist die Prozessvalidierung bzw. –optimierung in Hinblick auf die Recyclingfähigkeit von TF-Solarpanels in der entwickelten MVD-Anlage. In dieser werden zunächst Kopplungs- bzw. Verdampfungsverhalten der jeweiligen Reinsubstanzen zwecks Verifizierung der Annahmen aus den in Arbeitspaket 3 durchgeführten Modellierungsrechnungen analysiert. Die anschließende Evaluierung der Prozessparameter fließt in die Entwicklung des Prozessmodells aus Arbeitspaket 3 ein. Auf Basis aller bisher gewonnenen Erkenntnisse sollen im Folgenden in zwei Versuchsreihen mit CIS-, CdTe- Material und weiteren TF-Systemen unter Variation aller Einflussgrößen (Vormaterial, Anlagentechnik, Prozessparameter) durchgeführt werden. Ziel ist eine bestmögliche Materialausbeute bei maximaler Selektivität. Das Ziel einer abschließenden Versuchsauswertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung stellen unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Arbeitspaket 5 folgende Gesichtspunkte dar:

- Aufstellen einer Massenbilanz
- Abschätzung der Energiebilanz für den MVD-Prozess
- Benchmarking des Prozesses mit bestehenden Verfahrensansätzen anhand von Ressourceneffizienz und Rentabilität

Lösungsweg Arbeitspaket 4	beteiligte Projektpartner		
	ACC	FM	IME
4.1 Test Ankopplung/Verdampfung Reinsubstanzen	x	x	x
4.2 Prozessvalidierung/-optimierung CIS-Panels	x	x	x
4.3 Prozessvalidierung/-optimierung CdTe-Panels	x	x	x
4.4 Versuchsauswertung/Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	x		x

3.5 Materialcharakterisierung/Verwertbarkeitsprüfung

Aufgabenstellung/Ziele:
Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sollen alle Eingangs-/Zwischenmaterialien bzw. die Zielprodukte aus den Arbeitspaketen 3 und 4 untersucht werden. Hierbei ist vor allem die Analyse des produzierten Kondensats sowie des verbleibenden Glassubstrats hervorzuheben, deren Qualität bzw. Zusammensetzung maßgeblich ihre Verwertbarkeitsmöglichkeiten beeinflusst. Da die Halbleiterschicht in den Solarpanels aufgrund ihrer Schichtbauweise ein komplexes Konstrukt darstellt, sind Begleitelemente im Kondensat zu erwarten. Im Rahmen einer Literaturrecherche sollen zunächst, ausgehend von der Kondensatzusammensetzung, Möglichkeiten zur metallurgischen Weiterverarbeitung bzw. Separation der strategischen Metalle aufgezeigt und anschließend ein Konzept für diesen Zweck ausgearbeitet werden. Die Analysen des Kondensats werden am IME mittels ICP-OES, Funkenspektrometrie, AAS, RFA, Gasanalytik (C,S,N,O,H), DTA, DSC, GDOS und Lichtmikroskopie durchgeführt. Das in der MVD-Anlage verbleibende Glassubstrat wird von der Accurec Recycling GmbH mittels Transmissionsmessung auf ihre Reinheit geprüft

Lösungsweg Arbeitspaket 5	beteiligte Projektpartner		
	ACC	FM	IME
5.1 Analyse Eingangs-/Zielprodukte	x		x
5.2 Verwertbarkeitsprüfung Glassubstrat	x		
5.3 Verwertbarkeitsprüfung Kondensat	x		x

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

4.1 Recycling von Dünnschicht-Solaranlagen – State of the Art

Zwar besitzen die verwendeten strategischen Metalle in Dünnschicht Solarmodulen einen relativ geringen Massenanteil, sind aber sehr wertvoll. Im Weiteren bedarf es für eine ökologische und nachhaltige Stromproduktion auch möglichst nachhaltiger und „grüner“ Rohstoffe [Asset 2015]. Das Recycling ebendieser Metalle entlang der gesamten Wertschöpfungskette leistet hierbei einen entscheidenden Beitrag. [Alba 2015] Bereits in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden erste Strategien für das Recycling von Dünnschicht-PV-Modulen entwickelt. Mit dem stetigen Ausbau der PV in

Deutschland in der ersten Dekade des 21. Jahrhunderts wuchs ebenfalls das Bestreben, ein nachhaltiges und ökologisches Recycling zu gewährleisten. Hinsichtlich der Herkunft und Art der Abfälle der Dünnschicht-PV werden drei Quellen unterschieden: [Marwede 2013]

- PV-Module, welche entweder Garantiefälle sind oder **E**nd-**o**f-**L**ife-Status (EoL) erreicht haben sowie (laminierte) Produktionsabfälle
- Produktionsrückstände der Abscheidungsprozesse (z.B. Filterrückstände, Schleifrückstände)
- Rückstände der Input-Rohstoffe, welche nicht vollständig verbraucht wurden

4.1.1 PV Cycle – Freiwillige Initiative der Photovoltaik-Wirtschaft

Um den zukünftig anfallenden Mengen an End-of-Live (EoL) PV-Modulen zu begegnen, hat sich die europäische PV-Industrie bereits im Jahre 2007 für die Gründung eines eigenen gesamteuropäischen Rücknahme- und Recyclingprogramms namens European Association for Voluntary Take Back and Recycling of Photovoltaic Modules, kurz: PV Cycle, entschieden. [PVCycle 2015] Eine nachhaltige Abfallbeseitigung mit entsprechender Rechtskonformität sind die primären Ziele des seit 2010 betrieblich tätigen Verbandes. Laut eigenen Angaben ist PV Cycle „eindeutige(r) Marktführer bei der Abfallbeseitigung von PV-Modulen und beim Anbieten von umfassenden, praktischen WEEE-Konformitätsservices.“[PVCycle 2015a]
Organisatorisch gliedert sich PV Cycle als ein Industrie-Verband mit entsprechenden (europäischen) Landesvertretungen, welche das operative Geschäft leiten. Darüber hinaus besteht ein „umfassendes Netzwerk aus Hunderten von Sammelstellen, Abfalltransporteuren und zertifizierten PV-Modulrecyclern.“ Die anfänglich 80 t per annum (2010) konnten somit auf über 10.000 t für das aktuelle Jahr 2014 gesteigert werden. Dazu wurde in 20 europäischen Ländern nebst 350 Sammelstellen EoL-PV-Module gesammelt. Mitglieder sind ausschließlich Inverkehrbringer, d.h. nationale Produzenten (Hersteller, Importeure). Des Weiteren unterscheidet PV Cycle assoziierte Mitglieder (z.B. Forschungsinstitute) und Partner, z.B. lokale Servicepartner.
Hinsichtlich des Recyclings bietet PV Cycle Recyclinglösungen für alle derzeit kommerziell erhältlichen PV-Technologien an. Hierbei orientiere man sich gemäß der EU Richtlinie 2010/75/EU an der „Beste verfügbaren Technik, die keine übermäßigen Kosten verursacht“ (BATNEEC). Bis zum Jahre 2015 hat sich PV Cycle zum Ziel gesetzt, Recyclingraten von 80 % zu erreichen. Dies soll bis 2020 noch auf 85 % gesteigert werden. Neben den Hauptmaterialien Glas und Aluminium werden bereits ein „großer Prozentsatz“ weiterer eisen- und nicht eisenhaltiger Metalle, Verteilerkästen und Kabel sowie „bestimmte Halbleitermaterialien“ erfolgreich recycelt, so PV Cycle in einer Eigendarstellung. Wandern Si-basierte PV-Module nach vorgeschalteter Entfernung des Rahmens und des Verteilerkastens sowie einer anschließenden Zerkleinerung per Schredder in das Flachglas-Recycling, so wurden für die Dünnschicht-Anwendungen CdTe sowie CIGS eigens Recyclingverfahren entwickelt. Diese hydrometallurgischen

Verfahren verwenden zur Verbundtrennung Chemikalienbäder und erfolgen in den folgenden fünf Hauptschritten:

1. Schreddern (optional)
2. Solubilisierung (Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes) im Chemikalienbad
3. Ablösen (optional) der verschiedenen Stoffkomponenten
4. Sortierung
5. Weiterverarbeitung in speziellen Glas- und Halbleiter-Recyclinganlagen

Nach eigenen Angaben können so 95 % der eingesetzten Materialien als Recyclate in die Stoffströme zurückgeführt werden.
Neben den eigenen Rücknahme- und Recyclingprozessen fördert PV Cycle ferner eine Anzahl von Forschungs- und Entwicklungsprojekten (im Weiteren F&E). So wird z.B. das „**F**ull **R**ecovery **E**nd-Of-**L**ife **P**hotovoltaic"-Projekt (FRELP) unterstützt. Dieses hat die Entwicklung und Erprobung von neuen Recyclingverfahren für PV-Module verbunden mit einer Steigerung der Recyclingquoten auf 100 % zum Ziel. Außerdem soll der kumulierte Energieaufwand sowie die CO_2-Emissionen reduziert werden. Ein weiteres, von PV Cycle gefördertes F&E-Projekt namens „Mobile Recyclinganlage für PV-Module" (kurz PV MOREDE) ist der Entwicklung und Nutzung einer mobilen Recyclinglösung für PV-Module gewidmet. [PVCycle 2015] [PVCycle 2015a]

4.1.2 Loser Chemie

Das 1998 gegründete sächsische Unternehmen Loser Chemie beschäftigt sich, neben den Kerngeschäftsfeldern Abwasser- und Papierindustrie, mit dem Recycling von Solaranlagen. Standen ursprünglich Si-basierte Zellen im Vordergrund, so liegt der Fokus heute hauptsächlich auf CdTe- und CIGS-Solarmodulen. Zum Ziel hat sich Loser Chemie dabei gesetzt, für beide Dünnschicht-Zelltypen ein universelles Verfahren zu entwickeln, welches sich auf alle Zelltypen gleichermaßen gut anwenden lässt [Palitzsch 2015]. Hierbei sollen neben Produktionsabfällen ebenfalls Solarmodule, die den EoL Status erreicht haben, erfolgreich verwertet werden. Verfahrenstechnisch gestaltet sich das Recycling wie folgt: Für EoL Module beginnt das von Loser Chemie entwickelte Verfahren mit einer mechanischen Behandlung, die eine selektive Zerkleinerung der spröden Komponenten (Glassubstrat, Halbleiterschichten) ermöglicht. Die Plastik-Laminierfolie (z.B. aus **P**oly**v**inyl**b**utyral, im Weiteren PVB) bleibt aufgrund ihres elastischen Charakters intakt und kann somit abgetrennt werden. Für Produktionsabfälle entfällt dieser erste Verfahrensschritt, da diese in der Regel nicht laminiert sind. Im Weiteren werden die Plastik- und Glasfraktionen parallel getrennt behandelt. Beide Fraktionen durchlaufen in einem zweiten Prozessschritt eine nass-chemische Behandlung unter Zuhilfenahme von 15 %-iger Salzsäure und Wasserstoffperoxid-Lösung (Katalysator). Dieses Verfahren läuft bei Raumtemperatur ab. Jedoch können durch Heraufsetzen der Badtemperatur oder der Konzentration des Katalysators die Reaktionszeiten verkürzt werden. Anschließend erfolgt

eine fest-flüssig Trennung mit nachgeschalteter Trocknungsstufe. Als Ergebnis erhält man sowohl eine gereinigte und ungereinigte Kunststofffraktion, eine Glasfraktion und eine Lösung, die die Halbleitermetalle enthält. Die Zusammensetzung der Lösung ist abhängig vom recycelten Modultyp und variiert entsprechend in ihrer Zusammensetzung. Für eine CIGS-Zelle wurden beispielsweise Kupfer (0,97 g/l), Indium (1,4 g/l), Selen (2,9 g/l), Gallium (0,25 g/l) und Molybdän (2,9 g/l) zurückgewonnen. Eigenen Angaben zufolge erreichte Loser Chemie für CdTe-Abfälle eine Recyclingquote von 98,25 %.
Eine weitere Aufreinigung und Anreicherung der einzelnen Metalle findet jedoch nicht bei Loser Chemie statt, da man nicht zum Chemikalienproduzent werden möchte, um der damit verbundenen, finanziell aufwendigen Registrierung der Produkte zu entgehen.

4.1.3 Saperatec GmbH

Die im nordrhein-westfälischen Bielefeld ansässige Firma Saperatec GmbH spezialisiert sich auf das Recycling von Verbunden und Verbundwerkstoffen. Das im Jahre 2010 gegründete Start-Up Unternehmen sei „Technologieführer für das Auftrennen von verklebten und beschichteten Strukturen und die dadurch ermöglichte Rückgewinnung von wertvollen Rohstoffen“, beschreibt sich die Firma in einer Eigendarstellung. Neben anderen Elektro- und Elektronikschrotten stehen bei Saperatec ebenfalls Photovoltaik-Module im Fokus. Dazu wurde im Februar 2014 eine industrielle Pilotanlage mit Kapazität für 500 t Modulabfälle pro Jahr am Standort Bielefeld eingeweiht. Recycelt werden hierbei ausschließlich Solar-Module auf CdTe-Basis. Dazu verwendet Saperatec ein nass-chemisches Verfahren und erreicht nach eigenen Angaben eine Recyclingquote von 100 %, bezogen auf das gesamte Modul. Die angewandten Verfahren basieren auf der Trennung von Verbundmaterialien durch den Einsatz einer tensidhaltigen Mikroemulsion auf Wasserbasis. Diese sind in der Lage, Verbunde und Mehrschichtsysteme sowie Verklebungen zu lösen und die verbauten Materialien freizusetzen. Zunutze macht man sich dabei die Fähigkeit der Tenside, Grenzflächenspannungen herabzusetzen sowie kapillare Kräfte. Chemische Reaktionen finden Angaben Saperatecs zufolge nicht statt, die Trennung der verschiedenen Schichten erfolgt alleine durch physikalische Prozesse. Neben der Entwicklung entsprechender Trennmedien und Verfahren spezialisiert sich Saperatec weiterhin auf der Entwicklung einer automatisierten Anlagentechnik, zur industriellen und wirtschaftlichen Umsetzung des Separationsprozesses. Zu Beginn werden die Module einer Zerkleinerung zugeführt um eine definierte Korngrößenverteilung (Korngröße stellt hierbei den kleinsten Durchmesser der Probe dar) zu erhalten. Bis zu 87,2 % Recyclingquote für die CdTe-Halbleitermaterialien wurden laut Saperatec erreicht. Geplant ist eine Recyclingquote für Dünnschichtmodule jenseits der 95 %. Die eingesetzte Mikroemulsion wird nach einer Reinigungsstufe überdies im Kreis gefahren, sodass diese nicht verbraucht wird. Der genaue Verfahrensablauf gliedert sich folgendermaßen:

1. Zerkleinerung und Klassifizierung
2. Weitere Vorbehandlungsstufe (optional), z.B. Siebklassierung
3. Saperatec Waschung mit einer tensidhaltigen Mikroemulsion
4. Fest/Flüssig-Trennung

5. Sortierung z.B. Dichtesortierung

6. Ggf. weitere Aufbereitungsschritte (optional), z.B. Trocknung

Eine weitere Anreicherung der einzelnen Metalle findet, analog zu Loser Chemie, nicht bei Saperatec statt. Abbildung 3 zeigt eine Verbundtrennung durch Emulsion von Saperatec.

Abbildung 3: Verbundauftrennung, Saperatec Emulsion Recycling nach [Kernblum 2015]

4.1.3.1 First Solar

Das im Jahre 1999 gegründete Unternehmen First Solar ist eigenen Angaben zufolge Weltmarktführer im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik. In Sachen Recycling und Rücknahme von ausgedienten CdTe-PV-Modulen stellt sich First Solar der in der WEEE2-Richtlinie formulierten erweiterten Herstellerverantwortung und etabliert als erster und bislang einziger Hersteller von PV-Modulen ein eigenes Rücknahme- und Recyclingsystem. Bereits im Jahre 2005 etablierte First Solar das eigene Recyclingprogramm, welches seitdem an allen Produktionsstandorten betrieben wird. Nach erfolgter Sammlung beginnt das Recycling mit einer zweistufigen Zerkleinerung. Zunächst wird ein grober Aufschluss durch einen Schredder erreicht. Daran schließt eine weitere Zerkleinerung in einer Hammermühle an. Hier werden Korngrößen im Bereich von 4 – 5 mm erzielt. Somit wird ein Aufschluss der Laminierung sichergestellt. Im Anschluss erfolgt die Ablösung der Schichten der Solarzellen. Dies erfolgt unter Zugabe von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid in einer drehenden Edelstahltrommel. Hierbei gehen die Metallschichten in Lösung. Daraufhin folgt eine Fest/Flüssig-Trennung der gelösten Metallfraktion und der Glasfraktion durch einen Schneckenabscheider. Die metallreiche Lösung durchläuft anschließend eine dreistufige Ausfällung mit ansteigendem pH-Wert und abschließend zu einem Filterkuchen eingedickt. Als Ergebnis werden so ca. 95 % des Halbleiters zurückgewonnen. Die weitere Aufbereitung des Filterkuchens und Aufreinigung des Cadmiums und Tellurs zur Wiederverwendung in Solarzellen erfolgt bei einem externen Unternehmen. Das verbleibende Glas wird weiter aufbereitet und für eine anschließende Verwendung in der Produktion von neuem Glas vorbereitet. Circa 90 % des verwendeten Glases werden auf diese Weise recycelt. Pro Tag können in diesem

Verfahren rund 10 t recycelt werden.

Seit dem Jahr 2011 bietet First Solar ein leicht modifiziertes Verfahren an. Dieses orientiert sich im Gegensatz zum oben beschriebenen Verfahren nicht an der Bergbauindustrie sondern basiert auf der Chemiebranche. Der Hauptunterschied in der Prozessführung besteht im Wesentlichen darin, dass das Glassubstrat fixiert bleibt und die Prozessflüssigkeiten durch das Material geleitet werden. Im Gegensatz dazu werden sowohl die Flüssigkeiten als auch das Glassubstrat im oben beschriebenen Verfahren von Prozessstufe zu Prozessstufe transportiert. Die Auflösung der dünnschichtigen Halbleitermetalle sowie die Fest/Flüssig-Trennung erfolgen in Reaktorkolonnen. Die weitere Verarbeitung der Laminierfolie und des Glases sowie der Halbleitermetalle erfolgt analog zu dem Verfahren aus dem Jahre 2005. Auch hier gibt First Solar Recyclingquoten von 95 % für die Halbleitermaterialien sowie 90 % für das Glas an. Der Durchsatz pro Tag soll von 10 t/d auf 30 t/d verdreifacht werden. Für die Zukunft sieht First Solar mittelfristig ein kontinuierliches Verfahren vor, welches ebenfalls einen Durchsatz von rund 30 t pro Tag erzielen soll, jedoch mit höheren Reinheiten. Außerdem werden bis 2015 geringere Kosten als jene einer Entsorgung von gefährlichen Abfällen angepeilt. Langfristig plant First Solar kleinere und mobile Recyclingeinrichtungen, welche einen Output von bis zu 350 t pro Tag erzielen sollen.

Die weitere Aufbereitung des entstandenen Filterkuchens gliedert sich wie folgt: Zu Beginn erfolgt eine Herabsetzung der Korngröße der Filterkuchen. Daran schließt eine Aufmahlung und Laugung des Materials an. Nachfolgend durchläuft das gelaugte Material die Stufe der Kupferrückgewinnung. Das enthaltene Tellur wird zu TeO_2 reduziert und der elektrolytischen Gewinnung zugeführt. In einem letzten Schritt wird das Cadmium ausgefällt und somit Cadmiumhydroxid ($Cd(OH)_2$) erzeugt. Abbildung 4 gibt einen Überblick über das von First Solar angewandte Recycling-Verfahren.

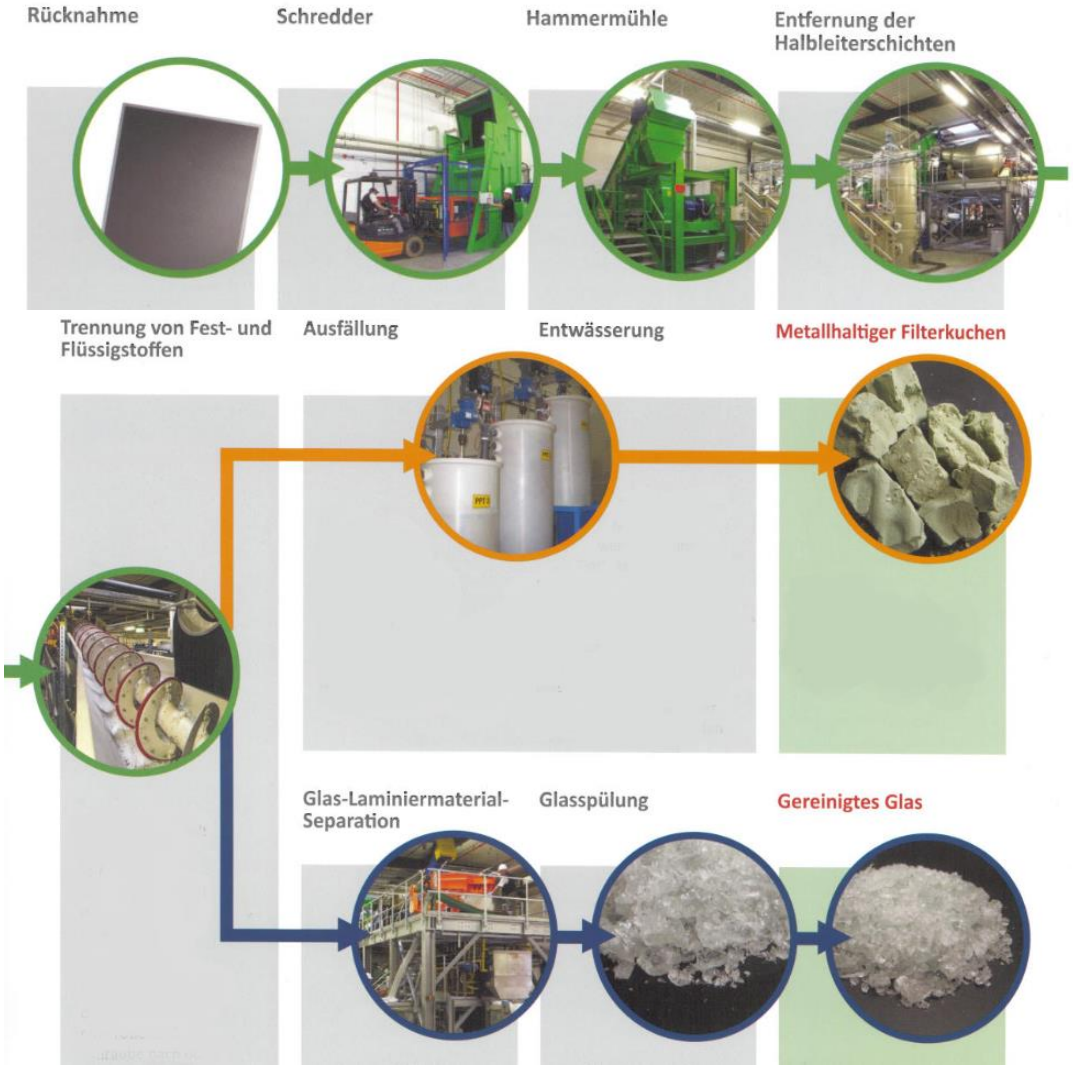

Abbildung 4: Übersicht über das Recycling-Verfahren von First Solar nach [First 2014]

4.1.4 5N Plus (Kanada)

Als einer der wichtigsten Zulieferer der US-amerikanischen Firma First Solar übernimmt das kanadische Unternehmen 5N Plus (Montreal, Québec) die Versorgung mit dem Halbleiter CdTe bis 2019. 5N Plus ist auf die Produktion und Veredelung einer Reihe von strategischen Metallen und deren Verbindungen spezialisiert. Neben Bismut, Gallium, Germanium oder Indium stellen darüber hinaus Halbleiter-Verbindungen, u.a. CdTe und CdS, die Kerngeschäftsfelder von 5N Plus dar. Neben der Primärroute für besagte Verbindungen entwickelt der kanadische Chemie-Konzern eigene Recyclingverfahren für die Dünnschicht-Photovoltaik. CdTe- als auch CIGS-Module stehen hierbei im Mittelpunkt. Sowohl für Produktionsabfälle, delaminierte als auch laminierte Module beider Dünnschichttechnologien bietet 5N Plus Recyclingverfahren an. Diese gliedern sich in drei Teilschritte:

1. Delaminierung von laminierten Modulen

2. Entfernung von restlicher Organik

3. Metallextraktion und Anreicherung

Für den ersten Schritt, der Delaminierung, bieten sich laut 5N vier verschiedene Verfahren: Wärmebehandlung, physikalische Separation, chemische Behandlung sowie Strahlungsbehandlung via Laser. Für die anschließende Entfernung der verbliebenen Organik stehen unter anderem physikalische Entfernung und Wärmebehandlung zur Verfügung. Weitere Verfahren werden seitens 5N angedeutet, es wird jedoch nicht weiter darauf eingegangen. Die Extraktion der Metalle kann theoretisch durch Wärmebehandlung, physikalischer Entfernung oder chemischer Behandlung erfolgen. Jedoch bietet sich laut 5N bislang kein adäquates Verfahren zur Wärmebehandlung an. Die physikalische Entfernung ist nur bei intakten Modulen anwendbar und erzeugt erhebliche Mengen an Stäuben. Aus diesen Gründen bedient sich 5N zwecks des Recyclings der Halbleitermetalle der chemischen Behandlung. Hierbei wird, im Gegensatz zu anderen Ansätzen der o.g. Unternehmen, kein universelles Verfahren verwendet. Für CIGS und CdTe stehen jeweils spezielle Verfahren zur Verfügung. CdTe-Schrotte werden zunächst gelaugt, durchlaufen anschließend eine Fest/Flüssig-Trennung um die in der flüssigen Phase gelöste Cd-Fraktion abzuscheiden. Letztere wird einer Gewinnungselektrolyse mithilfe einer Säure zugeführt und somit Cd angereichert. Die bei der Fest/Flüssig-Trennung verbliebene feste Fraktion beinhaltet das Tellur und wird in einem weiteren Schritt erneut gelaugt. Darauf folgt abermals eine Fest/Flüssig-Trennung mit abschließender basischer Gewinnungselektrolyse zur Aufreinigung des Tellurs. Die festen Rückstände der zweiten Fest/Flüssig-Trennung werden im Kreis gefahren und dem CdTe-Schrott-Input beigemischt.
Die Metallabscheidung bei CIGS-Solar-Modulen beginnt zunächst mit der Abtrennung des Selens (Deselenisierung). Daran anschließend werden in einer weiteren Prozessstufe das Kupfer und der Schwefel zurückgewonnen. Abschließend werden Indium und ggf. Gallium getrennt und abgeschieden. Leider erlaubt die aktuelle Quellenlage keine genauere Beschreibung der Vorgänge. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich hierbei, analog zum CdTe-Recycling, um einen hydrometallurgischen Prozess handelt. [Huot 2011]

4.1.5 Umicore

Die belgische Materialtechnik-Gruppe Umicore ist eines der führenden Recycling-Unternehmen mit Bezug auf strategische Metalle. Neben der Primärproduktion von hochreinen Metallen zum Einsatz in CIGS-Modulen werden diese ebenfalls recycelt. Allerdings beschränkt sich die Rückgewinnung der Metalle Selen, Indium, Gallium und Kupfer bislang auf Produktionsabfälle (Chamber Scrapings). Module mit EoL-Status werden nicht dem Recyclingprozess zugeführt, da deren Recycling mit einem Anteil von über 99 % Glassubstrat bislang nicht wirtschaftlich rentabel sei. Alle anderen Quellen stünden nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung. Aufgrund schlechter Erträge für Indium und Gallium wird seitens Umicore ein hydrometallurgisches Verfahren und nicht ein pyrometallurgischer Prozess angewandt. Dieser findet in der sog. „Special Metals Refinery“ statt und zielt auf eine möglichst hohe Ausbeute und Separation der Halbleiter-Metalle ab. Hierfür werden die Produktionsrückstände zunächst in einem sauren Milieu bei

einem niedrigem pH gelaugt. Anschließend werden die Metalle Selen, Kupfer, Gallium und letztlich Indium in Form von Indium-Hydroxid abgeschieden. Hierbei liegt ausschließlich Selen in ausreichender Reinheit vor. Kupfer wird einem Kupferschmelzprozess zugeführt, das Gallium-Konzentrat einer Nachbehandlung in einer externen Raffinerie. Das Indium-Hydroxid wird intern einer Raffination zugeführt. Mit diesem Prozess schafft Umicore einen Durchsatz von bislang 50 t/a. Jedoch lasse sich diese Kapazität am belgischen Standort Hoboken auf bis zu 100 t/a verdoppeln. Die Quellenlage erlaubt auch hier keine genauere Beschreibung der Verfahrensschritte. [Oosterhof 2011]

4.1.6 ANTEC Solar GmbH

Das thüringische Unternehmen Antec Solar GmbH entwickelt, produziert und vertreibt Solar-Module auf CdTe-Basis. Um der eigenen Produkt- und Umweltverantwortung gerecht zu werden, wurde bei Antec ein eigenes Rücknahme- und Recyclingsystem für EoL-Solar-Module entwickelt. Hinsichtlich des Recyclingprozesses besitzt das thüringische Unternehmen ein eigenes Patent. Der Prozess beginnt mit einer mechanischen Zerkleinerung (z.B. durch eine Hammermühle) der CdTe/CdS-Module, um ein geeignetes Körnungsband im Bereich von einigen Zentimetern bis zu circa 10 cm zu erhalten.Im Anschluss an die Zerkleinerung werden die Modul-Fragmente einer sauerstoff-haltigen Gasatmosphäre bei 300 °C ausgesetzt um die Laminierung pyrolytisch zu entfernen. Die entstehenden Pyrolysegase werden abgezogen und zwecks Nachreinigung verbrannt.Nach erfolgter Delaminierung werden die freigelegten Modul-Fragmente einer chlorhaltigen Gasatmosphäre bei 400 °C ausgesetzt. Durch diesen Ätzprozess werden die gasförmigen Verbindungen $CdCl_2$ und $TeCl_4$ erzeugt, welche später an kälteren Oberflächen niederschlagen. Das verbleibende Glassubstrat wird entweder bei einem externen Glasrecycler behandelt oder erst von der TCO-Schicht durch Einsatz von gasförmiger Salzsäure befreit. [Campo 2001]

4.1.7 Lobbe Industrie Service

Das Unternehmen Lobbe Industrie Service GmbH & Co. KG aus dem westfälischen Iserlohn betreibt am Standort Espenhain (Sachsen) eine Anlage zum Recycling von Dünnschicht-PV-Modulen. Mit Hilfe eines kryotechnischen Prozesses werden die verschiedenen Schichten des Verbundmaterials voneinander getrennt. Neben der Behandlung von Dünnschicht-PV-Modulen werden ebenfalls kristalline Solarzellen sowie LCD-Bildschirme recycelt. Zu Beginn des kryotechnischen Recycling-Prozesses werden die Solarzellen mittels flüssigen Stickstoffes mit einer Temperatur von – 196 °C kälteversprödet. Zweck dieser Schockgefrierung ist die saubere Auftrennung der Verbunde. Glasbruch sowie Folienrückstände werden einer Säurewäsche zugeführt. Die verbleibenden Halbleiterschichten werden über eine mehrstufige Fällung mit anschließender Elektrolyse zurückgewonnen.

4.1.8 Fazit

Um den zukünftig anfallenden Mengen an ausgedienten Dünnschicht-Modulen zu begegnen, bedarf es sowohl einer entsprechenden Rücknahmeinfrastruktur als auch

geeigneten, ökologisch wie ökonomisch sinnvollen Recyclingverfahren. Hinsichtlich der Recyclingverfahren gibt es derzeit noch erheblichen Forschungs- und Entwicklungsbedarf. So haben einige Hersteller bzw. Entsorgungsunternehmen zwar Verfahren entwickelt, doch müssen diese erst noch ihre Wirtschaftlichkeit beweisen (Lobbe, Saperatec) und/oder verwenden hydrometallurgische Verfahren (First Solar, Umicore, Antec, 5N Plus), welche einhergehen mit dem Einsatz von ökologisch bedenklichen Chemikalien (z.B. Lösungssäuren, Basen, sonstige Betriebsmittel zur Neutralisation, Ausfällung etc.). Erschwerend kommt hinzu, dass der hydrometallurgische Betriebsmittelaufwand zur Rückgewinnung der enthaltenen Metalle verhältnismäßig groß ist, da neben den Metallen, die in der Regel weniger als 5 % Massenanteil besitzen ebenfalls 95 % Glassubstrat behandelt wird. Anna M. K. Gustafsson [Gustafsson 2014] untersucht ein alternatives Recycling-Verfahren für CIGS-Solarmodule, welches jedoch ebenfalls auf einem hydrometallurgischen Verfahren beruht. Zwar besitzen Verfahren der Hydrometallurgie i.d.R. eine höhere Selektivität als pyrometallurgische. Demgegenüber stehen jedoch eine Reihe von Nachteilen. Nass-chemische Prozesse sind neben dem bereits genannten bedenklichen Einsatz von Prozesschemikalien verbunden mit einer im Vergleich zur Pyrometallurgie verhältnismäßig schlechten Raum/Zeit-Ausbeute sowie einer notwendigen Entsorgung von anfallenden Prozessabfällen und –abwässern. Des Weiteren fallen die Möglichkeiten von Hochtemperaturreaktionen oder Behandlung des Materials in schmelzflüssiger Phase weg. Darüber hinaus gelten hydrometallurgische Verfahren gegenüber der Pyrometallurgie als weniger robust und anfällig hinsichtlich kleinster Veränderungen der Prozessparameter.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen dieses Teilprojektes erfolgten Rasterelektronenmikroskop-Analysen am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen. Ferner fand ein intensiver Austausch mit der Abteilung ganzheitliche Bilanzierung (GaBi), namentlich Herrn Dr. Peter Brandstetter, statt, um eine übergeordnete Beurteilung des Projektes – bzw. der Projektergebnisse in eine ganzheitliche ökologische Betrachtung einfließen zu lassen. Darüber hinaus nahmen die Projektteilnehmer regelmäßig an den öffentlichen R3-Veranstaltungen teil und konnten das Projekt in verschiedenen Phasen vorstellen. Die Wahrnehmung und das Interesse waren dabei erwähnenswert und unerwartet groß.

6 Ergebnisdarstellung

6.1 Materialcharakterisierung

Da Solarpanelhersteller hinsichtlich der genauen Materialzusammensetzung nur konservative Informationen leisten, wurde in einem ersten Schritt eine Literaturrecherche zum Aufbau von Dünnschicht-Solarpanels durchgeführt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde am IME eine vollständige Materialcharakterisierung durchgeführt und die Zusammensetzung der einzelnen Funktionsschichten ermittelt. Die Analyseergebnisse stellten im Verlauf des Projektes eine Referenz zur Bewertung des Destillationserfolges

bzw. der Verdampfung der Metallschichten dar. Als Analysemethode der Wahl stellte sich die Röntgenfluoreszenzanalyse heraus, welche die für das Projekt relevanten Elemente (Cd, Te, Cu, In, Ga) im benötigten Spektrum messen kann.

Im Rahmen des Vorhabens „Photorec“ wurden ausschließlich Cadmiumtellurid (CdTe) und Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) Dünnschicht Solarpanels betrachtet. Generell sind unter Dünnschichtmodulen Solarzellen zu verstehen, die aus wenigen Mikrometern dicken Funktionschichten bestehen, welche zwischen zwei Glasscheiben hermetisch eingebettet sind. Die verschiedenen Dünnschicht-Solarzellen werden nach der Hauptkomponente im Substrat benannt. Der Schichtaufbau der jeweiligen Typen ist in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Überblick über den Schichtaufbau verschiedener Solarzelltypen: CdTe-Solarzelle, CIS-Solarzelle, CIGS-Solarzelle

	CdTe	[µm]	CIGS	[µm]
Glasverkapselung	Frontglas	1000-4000	Frontglas	4000
Verkapselungsstoff			Verkapselungsstoff	700
Frontkontakt: transparentes, leitfähiges Oxid (TCO)	$In_2O_3{:}SnO_2$ oder flourdotiertes Zinnoxid	0,1-0,5	ZnO:Al	0,3-1
			i-ZnO	0,05-0,1
Anpassungsschicht/ Puffer	CdS	0,08-0,2	CdS oder ZnS	0,05
Absorber	CdTe	5-8	CIGS: $Cu(In,Ga)Se_2$, $CuInS_2$	1,5-2,5
Primärer, metallischer Rückkontakt	Te	0,05	Mo	0,3-0,4
Sekundärer, metallischer Rückkontakt	Mo oder Ni/V	0,25		
Verkapselungsstoff	EVA-Folie	k. A.	PVB-Folie*	k. A.
Substrat/ Trägerplatte	Rückglas	2000-3000	Trägerglas	3000

Auf Basis der Daten aus Tabelle 1 sind auf 1 m² Photovoltaikzelle für CdTe 34,6 g, und für CIGS 21,6 g Wertmetalle zu erwarten. Die jeweiligen Schichtdicken und -zusammensetzungen variieren von Hersteller zu Hersteller und geben hier nur eine grobe Einschätzung. Abbildung 5 zeigt die Aufnahme eines CIGS-Moduls und liefert eine Vorstellung der Größenverhältnisse.

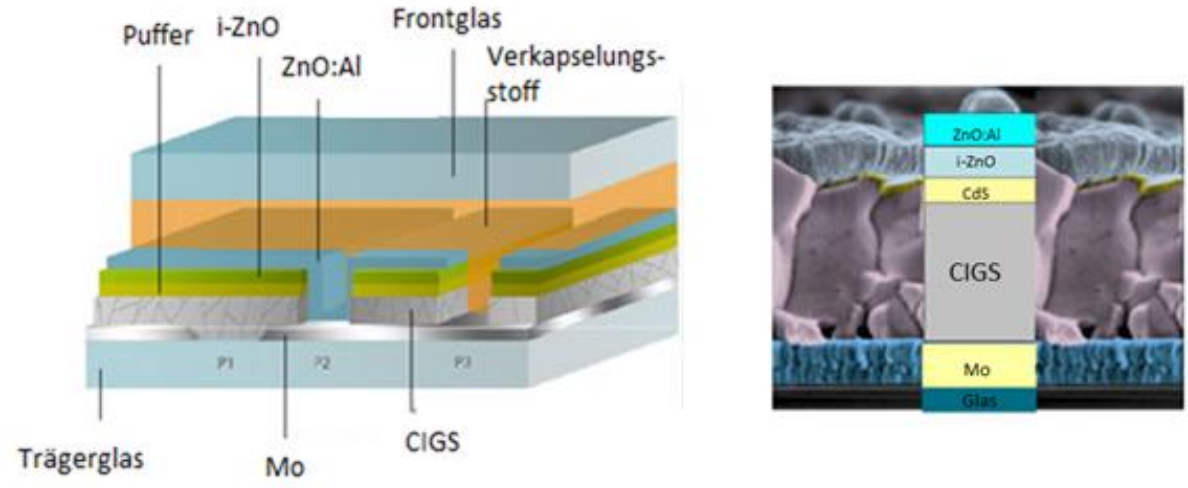

Abbildung 5: Schichtaufbau einer CIGS Solarzelle [Solarserver 2014]

Detaillierte Angaben zu den Mengenverhältnissen des Einsatzmaterials zeigen die nachfolgenden Abbildungen.

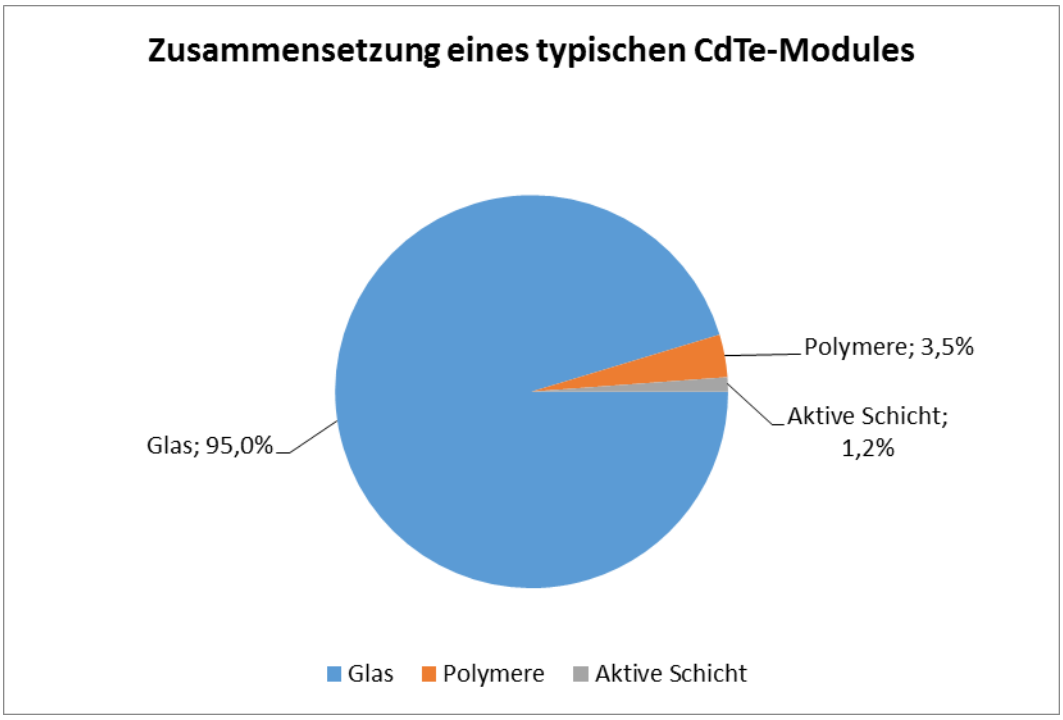

Abbildung 6: Durchschnittliche Zusammensetzung eines typischen CdTe-Modules [PVCycle 2015]

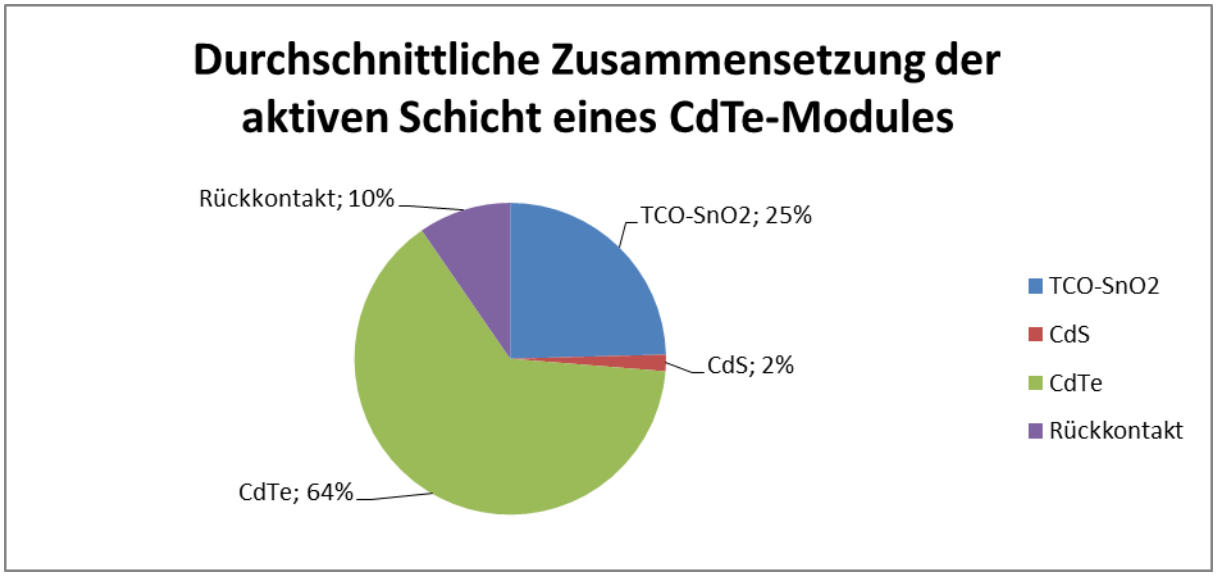

Abbildung 7: Durchschnittliche Zusammensetzung der aktiven Schicht eines CdTe-Modules [PVCycle 2015]

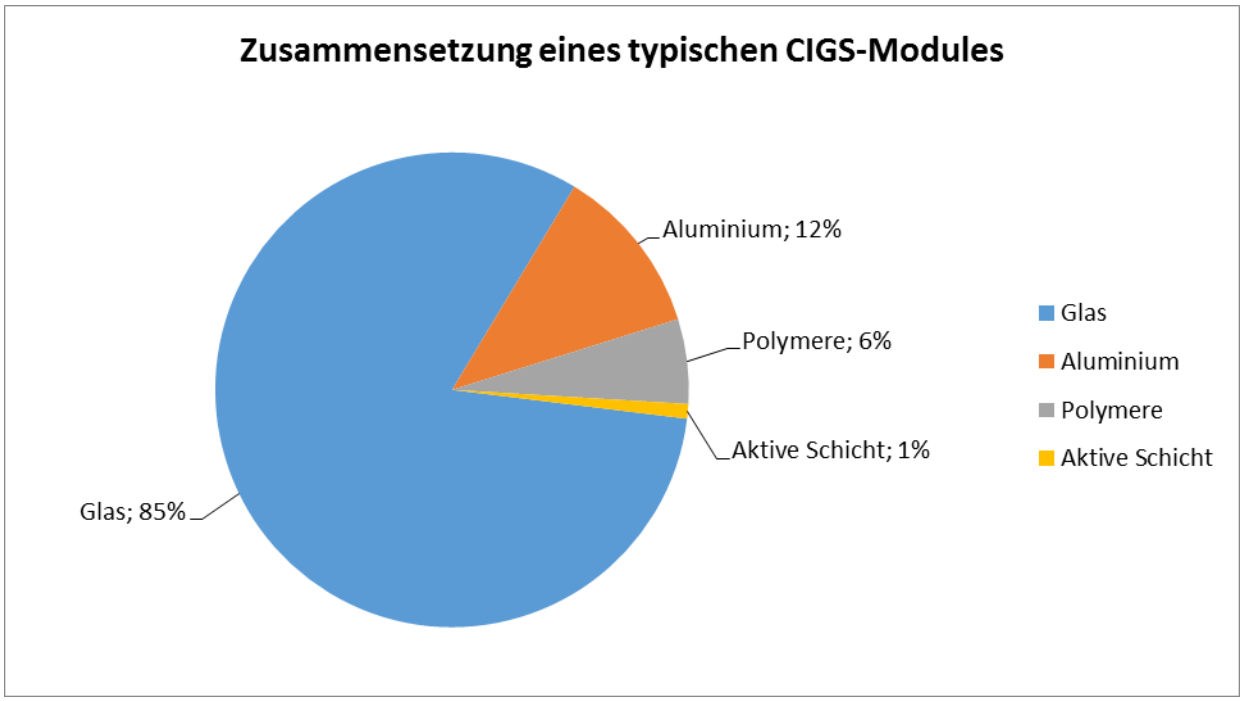

Abbildung 8: Durchschnittliche Zusammensetzung eines typischen CIGS-Modules [PVCycle 2015]

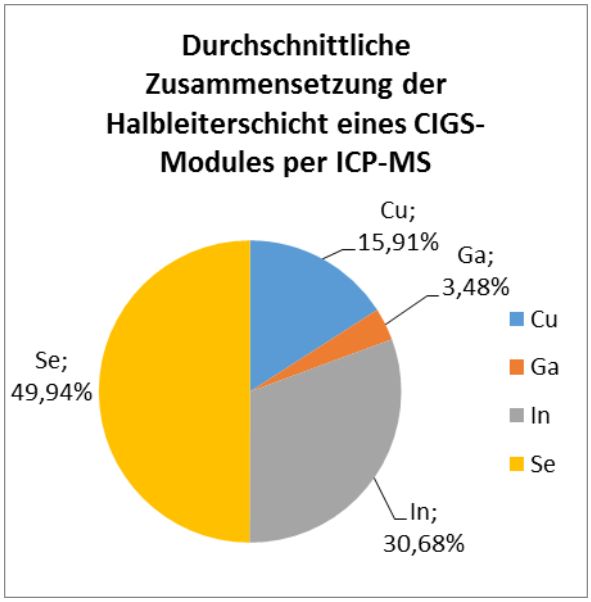

Abbildung 9: Per RFA ermittelte Zusammensetzung der aktiven Schicht der CIGS-Module

Beide Modultypen wurden am IME vor den Hauptversuchskampagnen entweder händisch oder maschinell (mechanische Vorkonditionierung) delaminiert und zerkleinert. Dies wurde durchgeführt, um einen möglichst realistischen Verfahrensablauf zu simulieren, welcher analog zu einem potenziellen Recyclingverfahren mit vorgeschalteter mechanischer Vorkonditionierung ebenfalls vorzerkleinerte und delaminierte Modulstücke nutzt. Das Material lag somit in einem Körnungsband von circa 20 – 150 mm vor und bestand zum überwiegenden Teil aus Kalk-Natron-Glas mit einer dünnen Halbleiterschicht aus CdTe beziehungsweise CIGS. Zu erwähnen sei an dieser Stelle die Rillung der Oberfläche beider Stoffsysteme. Diese parallelen Rillen im Abstand von circa 5 mm dienen der Zellenverschaltung. Die folgende Abbildung 10 zeigt typisches Inputmaterial, das in den Versuchskampagnen zum Einsatz kam.

Abbildung 10: Typisches Inputmaterial: links) CIGS; rechts) CdTe

Die folgende Tabelle 2 gibt die mittels RFA ermittelte stoffliche Zusammensetzung des CIGS/CdTe-Ausgangsmaterials in Gew-%. wieder.

Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung der Halbleiterschichten der untersuchten Modul-Typen

	Cd [ppm]	Te [ppm]	Sn [ppm]	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Ga [ppm]	Se [ppm]	Zn [ppm]	In [ppm]
CIGS	8	2	40	279	97	35	261	10	140
CdTe	780	787	273	9	5	< 1	< 1	2	-

Bei der Träger-Glasfraktion machen die Komponenten (sortiert nach absteigendem Anteil) SiO_2, Na_2O, CaO und Al_2O_3, den Hauptanteil der Module aus. Die Zusammensetzung entspricht handelsüblichem Kalk-Natron Glas. Genaue Mengenangaben sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Modul-Zusammensetzung in Gew-% (ohne Absorberschicht)

	SiO2 [%]	CaO [%]	Na2O [%]	Al2O3 [%]	S [%]
CIGS	74,4	9,59	13,2	0,63	0,12
CdTe	74,3	9,49	14,2	0,59	0,10

Die Halbleiterelemente sowie die Verbindungen des Front- und Rückkontaktes liegen erwartungsgemäß lediglich im ppm-Bereich vor. Im Falle des CdTe-Modul-Typs machten Cadmium und Tellur den Hauptbestandteil der Halbleiterschicht aus. Des Weiteren weisen die Anwesenheit von Molybdän und Zinn auf einen metallischen Rückkontakt aus Molybdän und einen Frontkontakt aus reinem Zinnoxid hin. Alle weiteren Elemente (Ga, Se, Cu, Zn) lagen in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vor. Die sehr geringe Konzentration von Molybdän ist auf das Anhaften an der PVB-Folie bei der manuellen Auftrennung zurückzuführen. Das Ausbleiben von Nickel oder Vanadium, gängige Alternativen zu Molybdän als metallischer Rückkontakt, unterstreichen dies. Das Anhaften der Molybdänschicht an der Verkapselungsfolie macht somit ein vollständiges (wertstoffliches) Recycling aller Modulkomponenten zur Rückgewinnung sämmtlicher enthaltener Metalle unumgänglich .
Bei Analyse der CIGS-Module ergaben die gemessenen Konzentrationen erwartungsgemäß eine Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid Halbleiterschicht. Die Abwesenheit von Cadmium legt die Vermutung nahe, dass die Pufferfunktion von CdS entweder von einer modifizierten Zinkoxidschicht oder einer Schicht aus In_2Se_3 übernommen wird. Die Molybdänkonzentration weist auch hier auf einen metallischen Rückkontakt aus Molybdän hin. Der Frontkontakt besteht jedoch in diesem Falle bei Betrachtung der Zinkkonzentration aus Zinkoxid. Die Konzentrationsverhältnisse beider Zelltypen entsprechen somit den gängigen Literaturangaben.

6.2 Prozesstheorie

6.2.1 Dampfdrücke

Die Destillation der Halbleiter-Metalle durch Mikrowellenstrahlung wird im Wesentlichen von der Ankopplung bzw. Absorption der Mikrowellenstrahlung sowie den jeweiligen Dampfdrücken der Metall- bzw. Halbleiterschichten, der Reaktionskinetik bei Anwesenheit

einer Gasphase und dem Schichtaufbau der Panels bestimmt. Die Schichtstärken für beide Stoffsysteme liegen in einer Größenordnung von wenigen µm vor (was ungefähr der Eindringtiefe von Mikrowellen entspricht) und kann somit als hinreichend klein bewertet werden, um eine signifikante Erwärmung zu gewährleisten zu können.

Der Dampfdruck eines Stoffes ist definiert als der Partialdruck der Gasphase eines Stoffes, der sich im Falle eines thermodynamischen Gleichgewichtes über dessen fester bzw. flüssiger Oberfläche einstellt. Auch unterhalb des Siedepunktes liegt eine gewisse Anzahl von Atomen aufgrund ihrer größeren kinetischen Energie gasförmig über der Oberfläche des Stoffes vor. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die durchschnittliche kinetische Energie der Atome zu, sodass eine Verschiebung in den gasförmigen Zustand erfolgt. Ist der Siedepunkt erreicht, so entspricht der Dampfdruck dem Umgebungsdruck und der betrachtete Stoff liegt im Gleichgewicht vollständig gasförmig vor. Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen jeweils die Dampfdruckkurven der erwarteten Stoffe in CIGS/CdTe-Modulen. Die Kurven wurden mittels des Programmes FactSage™ 6.4 erstellt. Jedoch gilt es an dieser Stelle zu beachten, dass jeweils nur die Dampfdrücke der jeweiligen CIGS-Halbleiter-Elemente in Reinform und nicht in Form eines Mischkristalles abgebildet sind, da hierzu die nötige Datengrundlage fehlt. Dargestellt wurden die jeweiligen Partialdrücke der Elemente über der Temperatur.

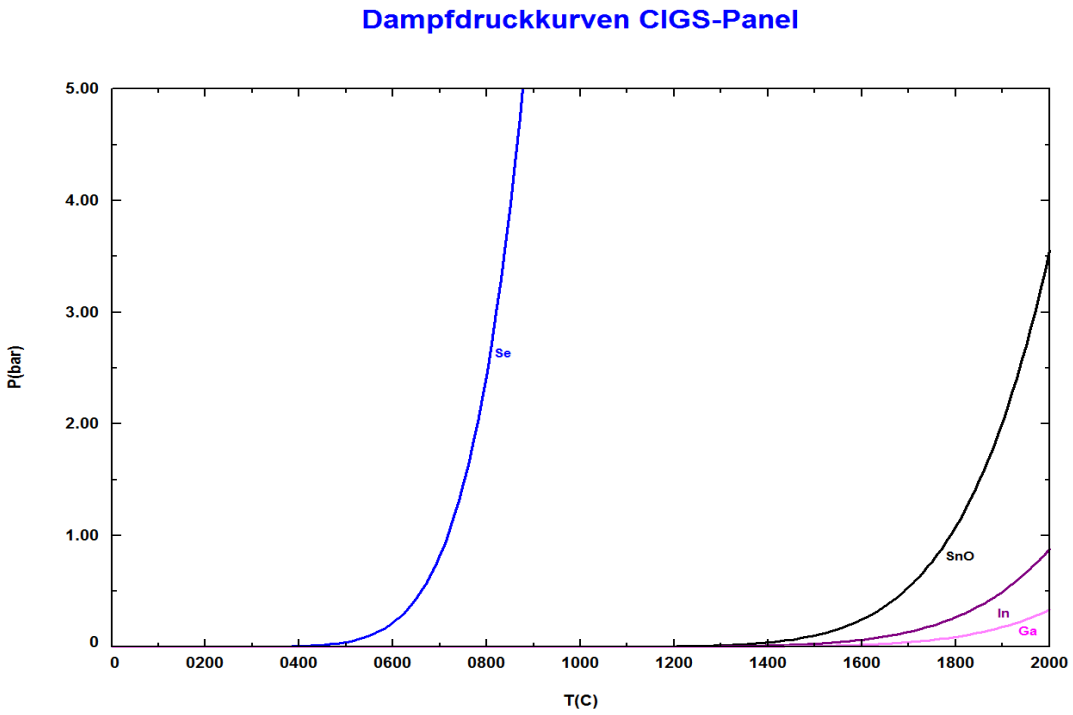

Abbildung 11: Dampfdruckkurven der Elemente der aktiven Schicht eines CIGS-Moduls

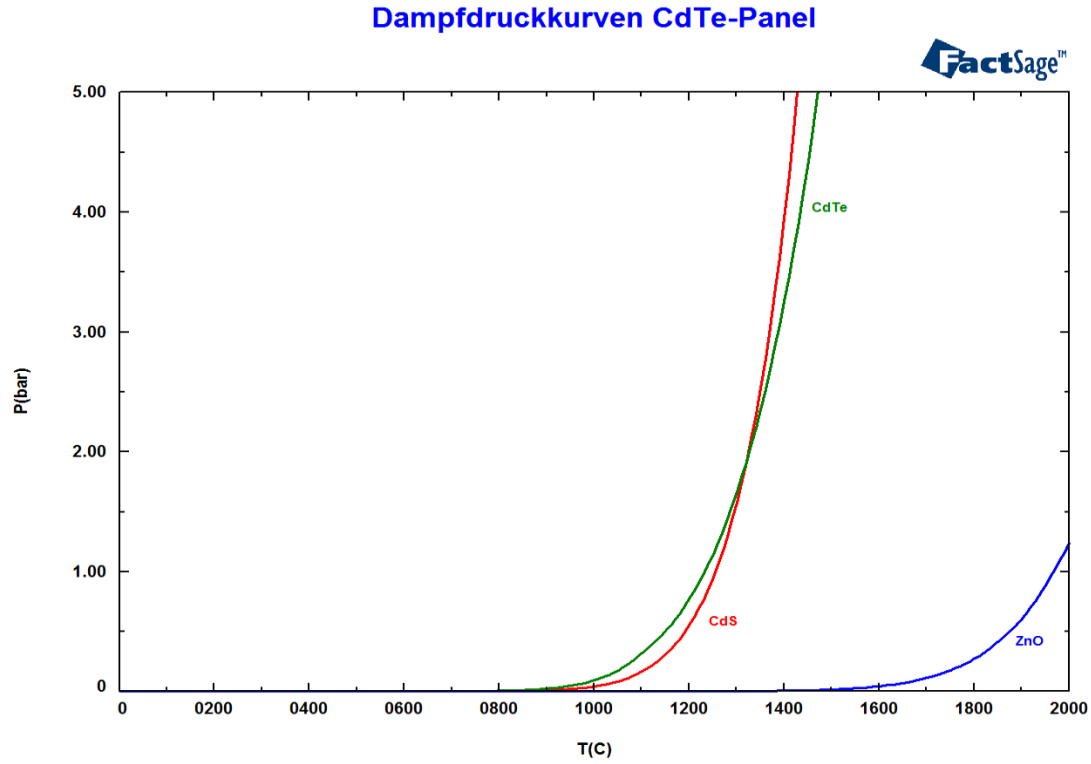

Abbildung 12: Dampfdruckkurven der Elemente der aktiven Schichten eines CdTe-Moduls

Weder das Element Kupfer noch Molybdän sind in der oberen Grafik aufgeführt. Beide Elemente besitzen im abgebildeten Temperaturbereich einen äußerst niedrigen Dampfdruck (Siedepunkt Cu: 2562 °C, Mo: 4639 °C), sodass sie jeweils als Horizontale entlang der x-Achse vorliegen würden. Bezüglich der CIGS-Module kann eine Verdampfung der Elemente bzw. Verbindungen theoretisch in folgender Reihenfolge erwartet werden: Se – SnO – In – Ga- Cu – Mo. Auffällig sind die sehr niedrigen Partialdrücke der Metalle Indium (bei 2000 °C ca. 800 mbar), Gallium (bei 2000 °C < 500 mbar), Molybdän, Zink-Oxid und Kupfer, sodass eine destillative Abtrennung als eine Herausforderung erscheint. Angesichts der sehr hohen nötigen Temperaturen würde das Glassubstrat aufgrund der Abwärme gegebenfalls aufschmelzen und die Halbleiterschichten einschließen, was eine Verdampfung entschieden behindern würde. Im Fall von Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid sind jedoch bislang die Reaktionsmechanismen bzw. Kinetik bei Anwesenheit von Luft nicht hinlänglich bekannt, sodass die Bildung von Zwischenprodukten durch Oxidation nicht ausgeschlossen werden kann. Eine beispielhafte Berechnung für CIGS Panels mit Reinstoffen ergab in dem zu erwartenden Temperaturintervall zwischen 700 °C und 1400 °C bei Atmosphärendruck und Luft-Atmosphäre eine Oxidation von Selen zu Selenoxid und dessen vollständige Verdampfung aufgrund seines äußerst hohen Dampfdruckes.
Bei Behandlung von CdTe-Modulen verflüchtigen sich die Elemente/Verbindungen theoretisch in folgender Reihenfolge: CdTe – CdS – ZnO – Mo. Für Cadmiumtellurid und Cadmiumsulfid kann eine Überführung in die Gasphase erwartet werden. Beide Verbindungen erfahren bei Erreichen der entsprechenden Temperaturen eine Dissoziation in ihre jeweiligen Bestandteile Cadmium und Tellur bzw. Schwefel. Die Siedepunkte der

drei Elemente liegen jeweils unterhalb der Dissoziationstemperaturen, sodass ein gasförmiger Zustand erwartet wird.

6.2.2 Glasstabilität

Eine wesentliche Herausforderung im Rahmen des Projektes bestand darin, die Funktionsschichten möglichst ohne Wechselwirkungen mit dem Glassubstrat abzutrennen. Aufgrund der Zusammensetzung stellt Flachglas, im Gegensatz zu reinem Quarzglas, keinen mikrowellentransparenten Stoff dar, so dass ein gewisser Grad der Ankopplung nicht vermieden werden kann. Eine Literaturrecherche ergab, dass das im Silikatgitter eingebaute Natriumoxid als Mikrowellensuszeptor gilt. Zudem ändern sich die sogenannten dielektrischen Eigenschaften (ein quantitatives Maß für die Absorption von Mikrowellen) mit steigender Temperatur hin zu höheren Werten, so dass eine Erwärmung des Glases über 300°C vermieden werden sollte. Höhere Temperaturen führen in den Mikrowelle zu einem thermal runaway, was ein Aufschmelzen und Aufschäumen des Glases und somit eine dissipative Verschleppung der Wertmetalle zur Folge hätte. Eigene Voruntersuchungen im Vakuumdestilationsofen haben gezeigt, dass für CdTe-Proben die Grenztemperatur des Glassubstrates bei ≤ 745 °C und für CIGS- Panels Temperaturen ≤ 720 °C liegt. Diese Temperaturen dürfen nicht überschritten werden, da das Glas andernfalls aufschmilzt oder aufschäumt und Halbleiterreste von der Glasmasse eingeschlossen und nicht mehr destillativ abgetragen werden können (Abbildung 13).

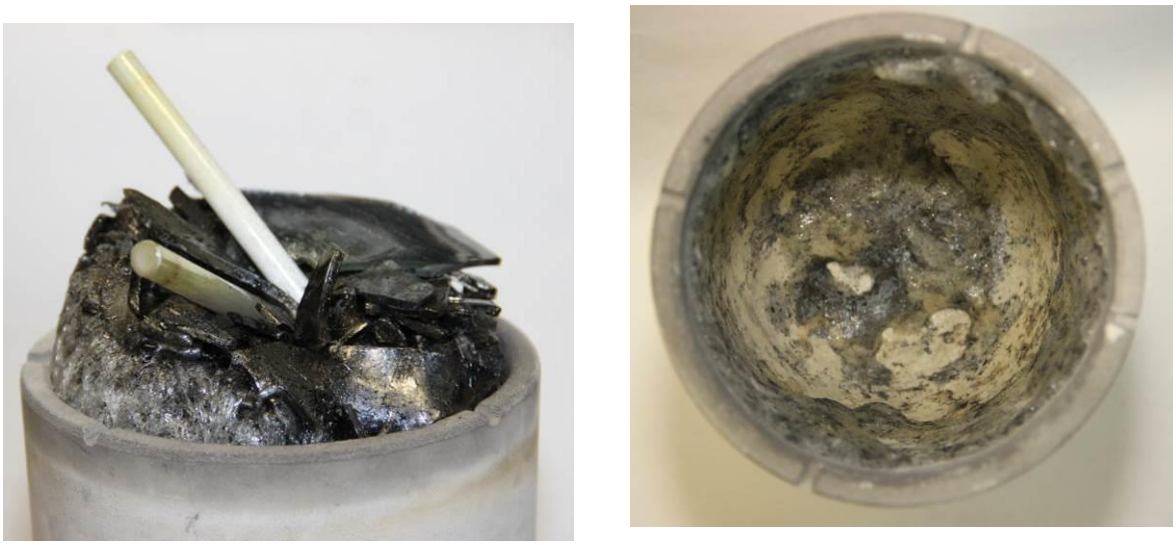

Abbildung 13: a) Aufnahme der destillierten, aufgeschäumten CIGS-Probe aus Versuch 4 b) Aufnahme des hohlen Tiegels nach Entfernung der Glasdeckschicht

6.2.3 Thermochemische Modellierung

Ein Bestandteil der Forschungen am IME im Rahmen des Photorec-Projektes war die Entwicklung einer Strategie zur thermochemischen Beschreibung der zu behandelnden Stoffsysteme. Ziel war die Simulation des Mikrowellen-Vakuum-Destillationsprozesses

hinsichtlich des Abdampfverhaltens der Dünnschichten bzw. der Identifikation von möglichen Reaktionen der abdampfenden Metallschichten untereinander.
Hierfür wurde das Equilib-Modul des Programms FactSage hinzugezogen, welches den thermodynamischen Gleichgewichtszustand für ein bestimmtes System als Funktion der Stoffmengen, des Druckes und der Temperatur nach dem Prinzip der Gibbs Energie-Minimierung berechnet. Als Inputparameter für die Berechnungen dienten die zuvor durchgeführten RFA-Ergebnisse. Die Glasphase wurde aufgrund der sonst zu hohen Komplexität im Rahmen der Berechnungen nicht betrachtet. Während das Stoffsystem für CdTe Panels komplett betrachtet werden konnte, existieren noch keine offiziellen thermochemischen Datensätze für CIGS-Systeme. Im letzteren Fall wurde auf eine vom Access e.V. Aachen entwickelte eigene Datenbank herangezogen um das thermische Verhalten von CIGS abschätzen zu können.

Die beiden unten stehenden Abbildungen zeigen die Gleichgewichtszusammensetzung des Stoffsystems eines CdTe Panels als Funktion der Temperatur bei 1 mbar Umgebungsdruck. Es wird deutlich, dass das CdTe Halbleitermaterial bei Temperaturen oberhalb von 700°C vollständig in der Gasphase vorliegt. Materialverluste durch Verschleppung ins Glas oder Nebenreaktionen sind demnach nicht zu erwarten. Hochschmelzende Stoffe wie Zinnoxid oder Molybdän verbleiben als Feststoff auf dem Glassubstrat

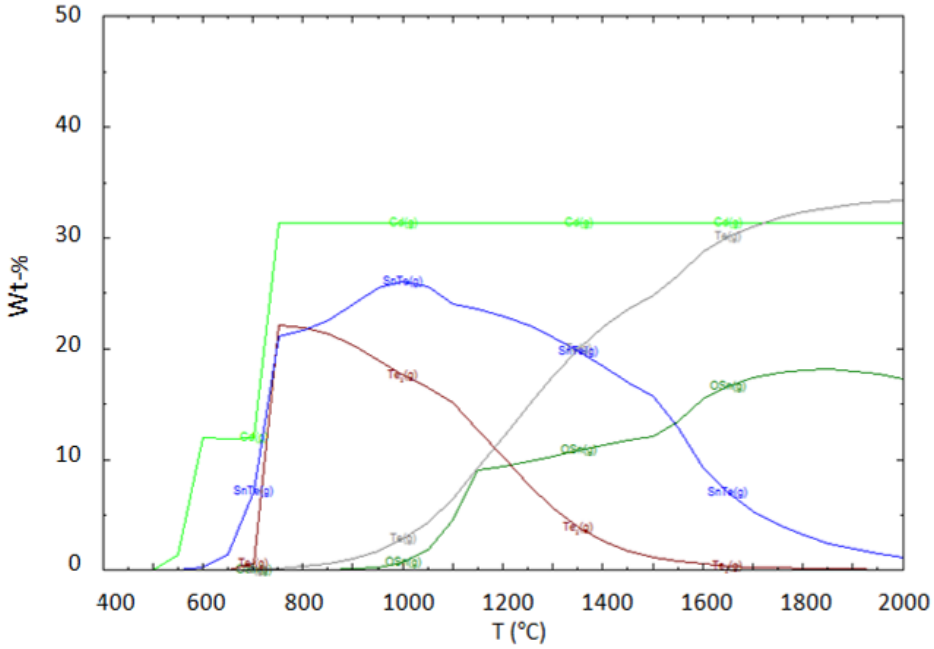

Abbildung 14: Anteile der Hauptkomponenten der Gasphase bei 1 mbar und 400-2000 °C

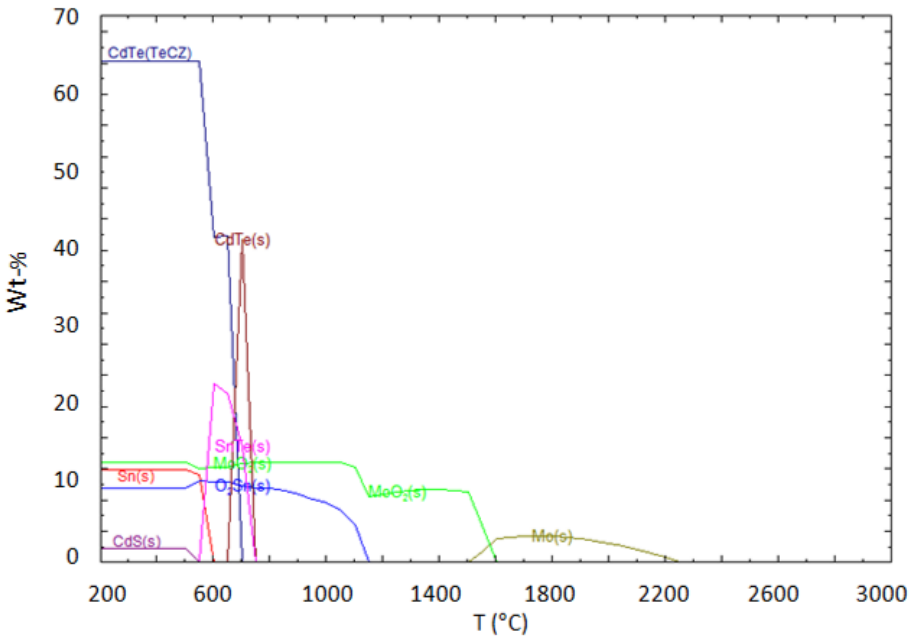

Abbildung 15: Anteile der festen Phase bei 1 mbar und 200-3000 °C

Das Stoffsystem eines CIGS-Panels konnte lediglich für die Halbleiterschicht Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid selbst ohne Berücksichtigung der weiteren Komponenten (Front- bzw. Rückkontakt) modelliert werden. Es zeigt sich, dass eine Destillation von CIGS den angestrebten Prozess der Mikrowellenbehandlung vor eine Herausforderung stellt. Die beiden unten stehenden Abbildungen zeigen, dass durch den geringen Dampfdruck eine vollständige Überführung in die Gasphase bei einem Prozessdruck von 10^{-3} mbar erst ab Temperaturen oberhalb von 1100°C möglich ist (grüne Linie). Elementares Selen wird dabei zuerst und bereits ab 800°C in die Gasphase überführt. Wesentliche Voraussetzung für die Destillation sind demnach schnelle Heizraten in der Halbleiterschicht bei geringstmöglichem Energieeintrag in das Trägerglas. Andernfalls würde das Glas, wie bereits beschrieben aufschäumen bzw. aufschmelzen. Dies kann jedoch nur experimentell validiert werden.

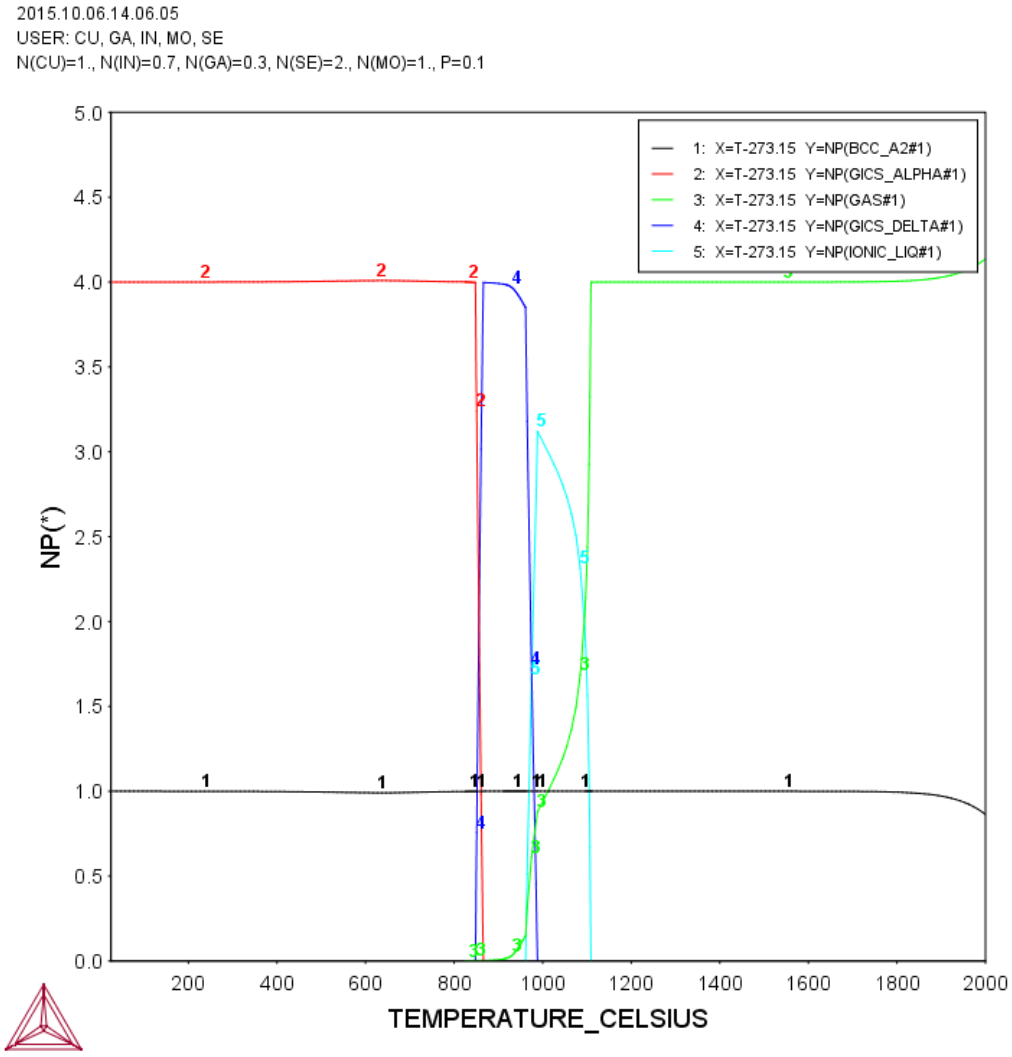

Abbildung 16: Phasenübergänge von Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid als Funktion der Temperatur bei 10-3 mbar

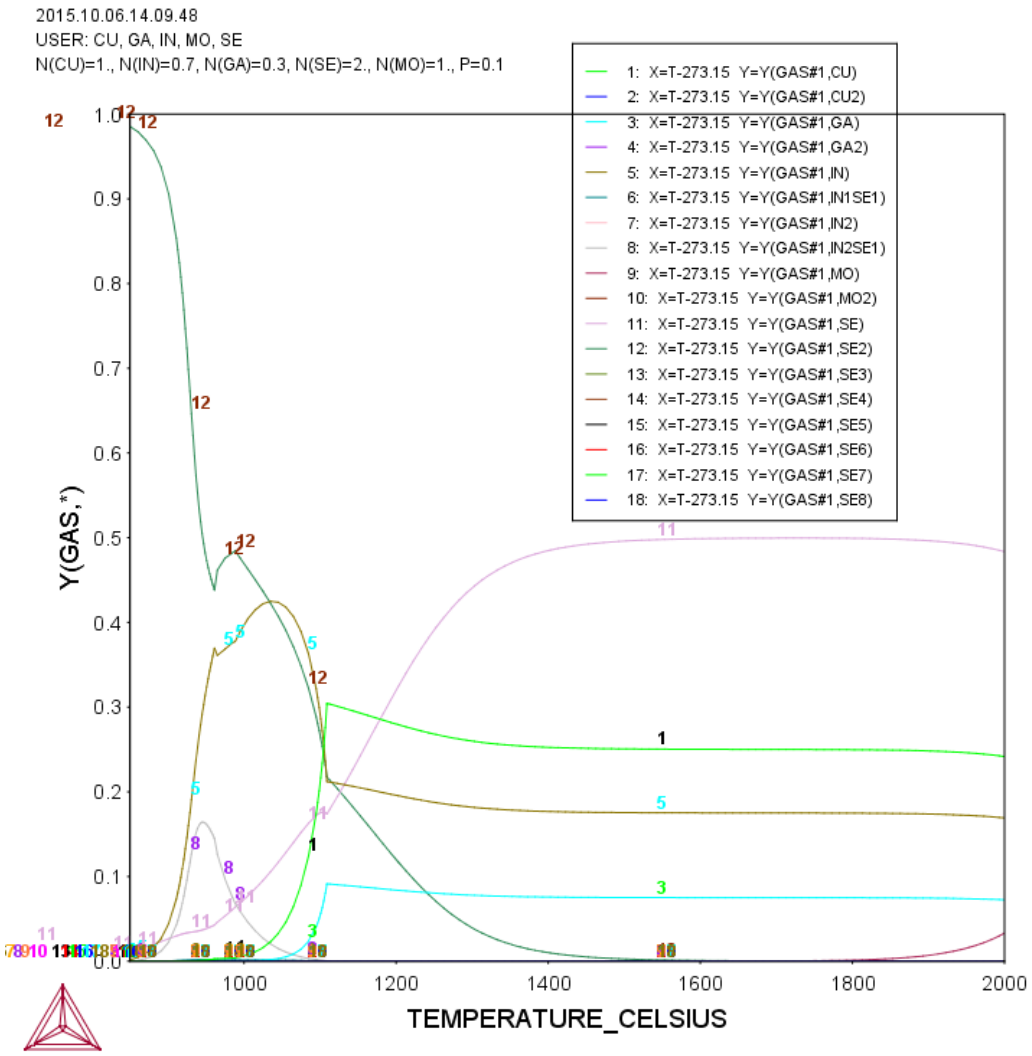

Abbildung 17: Gasphasen-Zusammensetzung des Stoffsystems Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid als Funktion der Temperatur bei 10-3 mbar

6.3 Vorversuche

Zwecks Auslegung der Mikrowellen-Vakuum-Destillationsanlage wurden erste Untersuchungen im Kleinmaßstab durchgeführt. Hierzu kam eine modifizierte Panasonic NE-2740 Mikrowellenanlage zum Einsatz, die um eine Durchführung für einen Gasanschluss erweitert wurde. Hierbei sollten vor allem das optimale Prozessfenster zur Destillation als auch erste Einflussfaktoren auf den Erfolg der Abtragung ermittelt werden. Dabei wurden Panel-Stücke in einen Glaskolben chargiert, dieser anschließend in der Mikrowelle platziert und evakuiert (Abbildung 18).

Abbildung 18: Verwendeter Versuchsaufbau zur experimentellen Validierung der Mikrowellen-Destillation

Zur Untersuchung wird eine Probe (Abbildung 19) mit geeigneten Abmessungen in den Kolben gelegt und idealerweise im Hotspot der Mikrowelle ausgerichtet. Im Anschluss wird der Kolben mit dem jeweils angeschlossenen Schutzgas gespült. Hierfür werden verschiedene Schutzgase gewählt, die aufgrund ihrer Ionisierungsenergie (He 24,587 eV, Ar:15,759 eV und N:14,534 eV) mit weniger oder mehr Energie in den Plasmazustand versetzt werden können. Die Spülung geschieht indem ein Vakuum durch das Öffnen des Schutzgasventils eingestellt wird und der Kolben im Anschluss durch das Öffnen des Schutzgasventils geflutet wird. Durch teilweises Öffnen beider Ventile lässt sich der für den Versuch benötigte Druck zwischen 0,5 bar und Minimaldruck des Systems einstellen. Zuletzt werden an der Mikrowelle die gewünschte Leistung und die Versuchszeit eingestellt. Die Untersuchungsparamter wurden wie folgt gewählt:

- Leistung: 1350 W, 2700 W
- Schutzgas: He, N_2, Ar
- Druck: 0,05 mbar – 500 mbar
- Versuchszeit: 16 s, 30 s, 60 s, 120 s

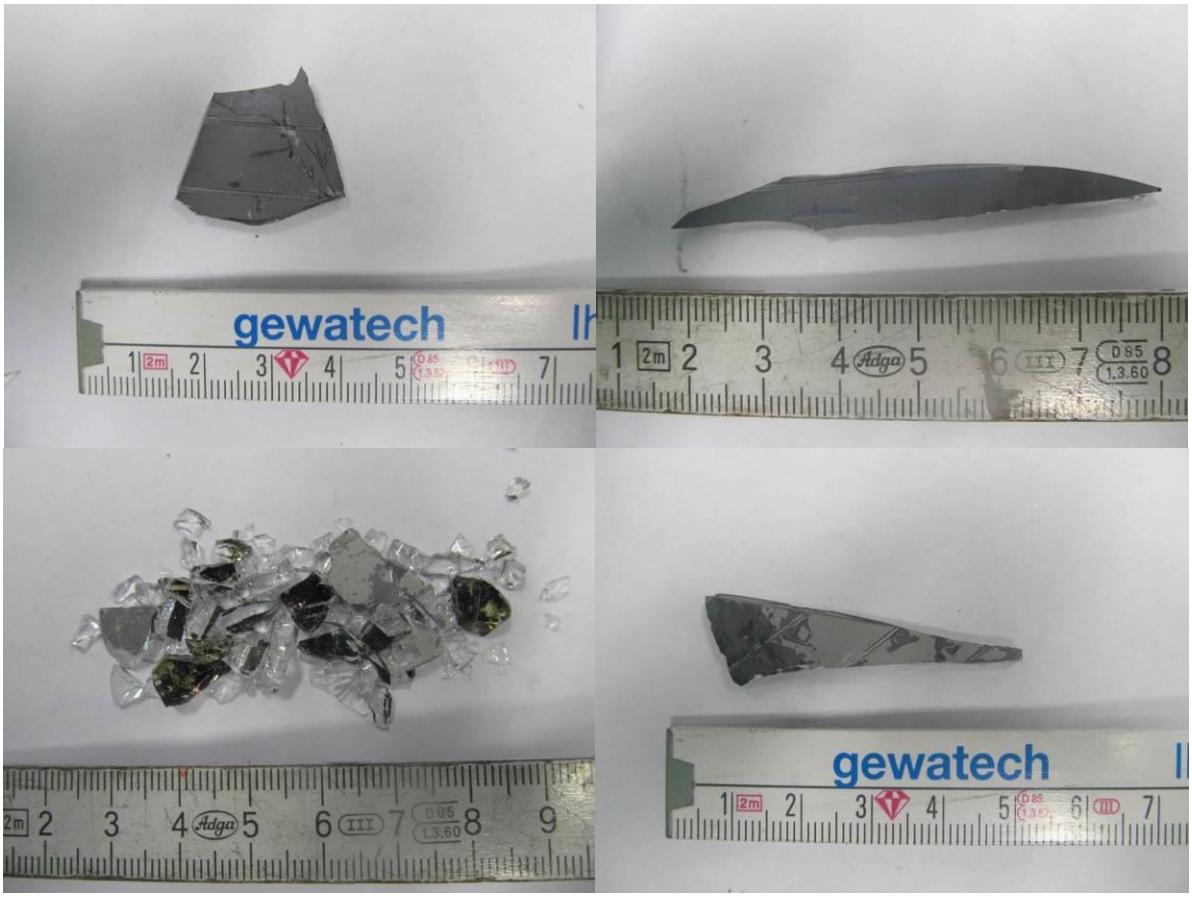

Abbildung 19: Verschiedene Probenformen: oben: links: breit; rechts: spitz; unten: links Schüttung; rechts: mit teilweiser Entfernung der obersten Schicht

Während einiger Versuche bildet sich ab bestimmten Felddichten und Drücken ein Plasma (Abbildung 20) aus. Unmittelbar nach dem Versuch kann die Temperatur der Probe mit einem Pyrometer gemessen werden. Die Beurteilung der Versuchsergebnisse findet statt, indem der Abtrag der Halbleiterschichten optisch analysiert wird. Aufgrund des Abtrages von der Probe bildet sich am Kolbenrand ein Kondensat aus den abgeschiedenen Halbleitern.

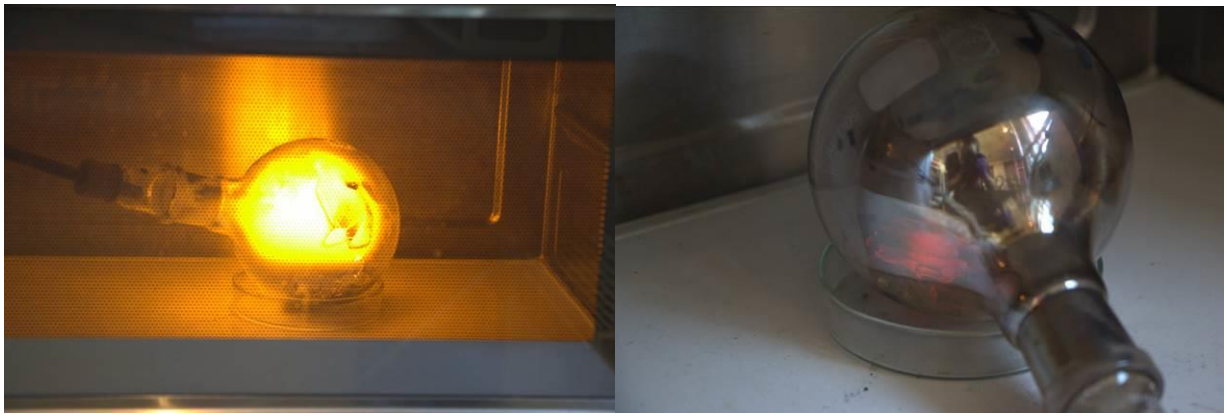

Abbildung 20: Plasmabildung im Kolben während der Mikrowellen-Behandlung (links), Nachglühen des Trägerglases nach Abschaltung der MW-Leistung (rechts)

Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Halbleiterschichten von CdTe-Solarzellen mittels Mikrowellen-Vakuumdestillation entfernt werden können und dass dies mit Argon, Helium und Stickstoff als Schutzgas möglich ist. Die Versuchsdrücke müssen hierfür unter 0,2 mbar liegen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass sich der Abtrag verbessert, je geringer der Versuchsdruck war. Es konnte außerdem belegt werden, dass es für den Abtrag vorteilhaft ist spitze Proben zu verwenden. Bei breiten Proben oder Schüttungen ist zwar auch ein Abtrag vorhanden, welcher im Vergleich zu spitzen Proben jedoch geringer ausfällt. Die verwendete Leistung sollte nicht zu hoch sein, da sonst die Proben aufschmelzen und die Versuchsapparatur beschädigen.
Die Versuche zeigen zudem einen Zusammenhang der Plasmabildung und des Abtrages der Halbleiterschicht. Versuche in denen sich kein Plasma bildete, wiesen auch einen deutlich geringeren Abtrag auf. Versuche mit Plasmabildung hatten jedoch nicht zwangsweise einen Abtrag zur Folge. Die Untersuchung der Abtragsmechanismen ist dementsprechend ein wichtiger Bestandteil der Hauptuntersuchungen. Beispiele für den Grad des Abtrags als Funktion einiger Parameter zeigt Abbildung 21. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sowohl breite, als auch spitze Proben von der Halbleiterschicht befreit werden konnten. Lediglich Schüttungen wiesen einen nicht zufriedenstellenden Abtrag auf.

Abbildung 21: Vergleich des Abtrages verschiedener Drücke unter N2-Atmosphöre oben: 1350 W, 120 s; links: 0,06 mbar; rechts 0,1 mbar; unten: links: 2700W, 0,1 mbar, 30 s; rechts: 1350 W, 20 mbar, 120 s

Hinsichtlich der Zusammensetzung zeigt Tabelle 4 leichte Abnahmen von Cd und Te nach der Mikrowellenbehandlung als Funktion des Druckes. Anzumerken ist, dass die Versuchsdauer nicht länger als 2 Minuten gewählt werden konnte, da ansonsten das Equipment Schaden nahm. Die Ergebnisse legen dar, dass die chemikalienfreie Entfernung von Halbleiterschichten von CdTe Solarpanels prinzipiell möglich ist. CIGS Panelproben hingegen wiesen nur eine unvollständige Veränderung nach einer Mikrowellen-Behandlung auf (Abbildung 22). Somit wurde die im Projekt entwickelte MVD-Anlage für wesentlich höhere Leistungen ausgelegt.

Tabelle 4: Leichte Abnahme von Cd und Te in den Proben nach Mikrowellen-Behandlung

Probe	Cd/ ppm	Te/ ppm
CdTe 7 mbar 1	382	396
CdTe 7 mbar 2	580	589
CdTe 1bar 1	506	409
CdTe 1bar 2	459	468
CdTe vor Behandlung	780	787

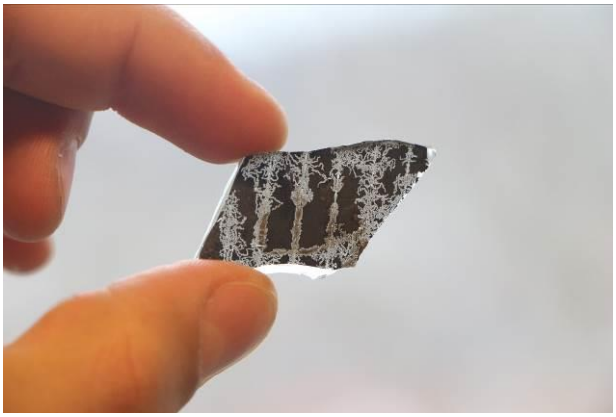

Abbildung 22: Oberflächenveränderung bei CIGS Panels unter Normaldruck

6.4 Mikrowellen-Vakuum-Destillation

Die experimentelle Validierung der Projektidee zur Destillation wurde in einer Mikrowellen-Vakuum-Destillationsanlage durchgeführt und vom Projektpartner Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH im Rahmen des Verbundvorhabens auf Basis aller zuvor dargestellten Ergebnisse entwickelt. Wesentliches Ziel des Teilprojektes am IME war neben einer Machbarkeitsstudie die Untersuchung der Wechselwirkungs-Mechanismen von Mikrowellen und des Inputmaterials. In einer anschließenden Sensitivitätsanlayse wurde der Einfluss des Druckes, der umgebenden Atmosphäre, der Probenmenge, -Korngröße und -Geometrie sowie der Prozessdauer und Leistung auf den Destillationsprozess untersucht.

6.4.1 Aufbau

Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen die für die Untersuchungen verwendete Mikrowellenanlage. Diese besteht aus einer zylinderförmigen, wassergekühlten

Vakuumkammer aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 600 mm. Die Mikrowellen werden von acht Generatoren mit einer Einzelleistung zu je 6 kW erzeugt, die um die Kammer herum montiert sind. Als Mikrowellenerzeuger dienen hier Magnetrons. Die erzeugten Mikrowellen werden zunächst vertikal über einen Rechteckhohlleiter und daran anschließend horizontal über einen Hohlleiter mit rundem Profil in den Reaktorinnenraum geleitet. Dazu weist die Mantelfläche des Reaktors radial acht runde Öffnungen auf, welche mit einem mikrowellendurchsichtigen Schutzglas versehen sind um Mikrowellendurchlässigkeit bei Gleichzeitiger Vakuumdichtheit zu gewährleisten. Sowohl Mantelfläche der MW-Vakuumkammer als auch die Magnetrons werden durch einen eigenen Kühlkreislauf auf Wasserbasis gekühlt, welcher die Temperatur konstant auf ca. 20 °C hält um eine Kondensation von Wasser aus der Luft zu vermeiden und die empfindliche Elektronik zu schützen. Zwecks der optimalen Leistungseinbringung und Minimierung von Reflexionen dient ein Regelungssystem bestehend aus einem halbautomatischen Dreistabtuner und einem Kurzschlussschieber je Generator. Um eine Überhitzung und Beschädigung der Magnetrons zu verhindern, werden reflektierte Mikrowellen direkt in eine an den Kühlkreislauf angeschlossene Wasserlast eingeleitet. Überdies werden die gemessenen Reflexionen in der Betriebssoftware ausgegeben. Zur Überwachung und Dokumentation der Temperaturen im Reaktorinnenraum dient eine Infrarot-Wärmebild-Kamera, welche außerhalb auf der Reaktoroberseite zentral angebracht ist. Die Messung der Temperaturen erfolgt durch eine Glasscheibe hindurch. Die Live-Bilder der Infrarot-Wärmebildkamera werden mittels einer externen CPU aufgezeichnet und mit einem angeschlossenen Monitor ausgegeben, sodass eine Überwachung des Reaktorinnenraums möglich ist.

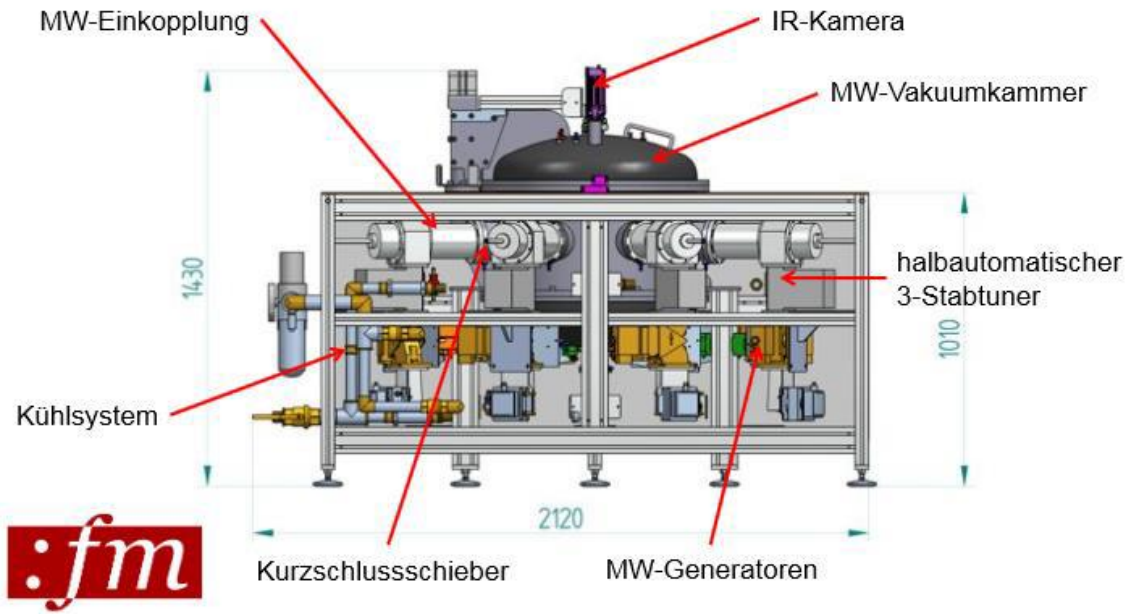

Abbildung 23: Technische Skizze der entwickelten MVD-Anlage

Abbildung 24: MVD-Anlage am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling

Zur Evakuierung des Ofens dient ein externer Pumpenstand bestehend aus Drehschieber- und Wälzkolbenpumpe, der über eine Flanschverbindung mit dem Ofen verbunden ist. Der minimal einstellbare Druck liegt bei rund 10^{-2} mbar. Die Steuerung der gesamten Anlage erfolgt mittels einer Software auf LabVIEW™ - Basis. Alle Generatoren können bezüglich ihrer Leistung und Laufzeiten individuell gesteuert werden. Des Weiteren ist sowohl ein automatischer als auch manueller Betriebsmodus der Anlage möglich. Abbildung 25 zeigt einen Screenshot der Steuer-Software während des Betriebes

Abbildung 25: Exemplarische Abbildung eines Bedienfeldes des Mikrowellen-Aggregats

Als Probenaufnehmer kamen insgesamt drei verschiedene Keramiken zum Einsatz, die sich hinsichtlich ihrer Dimensionen, Profil und Zusammensetzung unterschieden. Vor

Gebrauch der Probenkammern mussten diese erst vollständig bis zur Gewichtskonstanz in einem Trockenschrank getrocknet werden, um das enthaltene Restwasser zu entfernen. Aus Gründen der Ergonomie wurde ein Keramikquader aus Calciumsilikat im Reaktorinnenraum platziert, auf dem die Probenkammer gestellt wurde. Abbildung 26 zeigt einen typischen Versuchsaufbau mit CIGS-Material und Probenkammer aus Calciumcilikat.

Abbildung 26: Draufsicht eines typischen Versuchsaufbaus mit CIGS-Material

6.4.2 Vorversuche zur Feldverteilung im Mikrowellenofen

Vor Beginn der Hauptversuchsreihen zur Mikrowellenvakuumdestillation von Solar-Modulen wurden zunächst eine Reihe von Vorversuchen zur Feld- bzw. Wärmeverteilung (Hot-Spots bzw. Hot-Spot Zonen) innerhalb des Ofens durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine runde Holzplatte mit 60 cm Durchmesser in den Ofen gelegt, der Ofen verschlossen und mehrere Generator Sequenzen, die nach Anzahl und eingesetzter Generatoren variierten, für jeweils 40 Sekunden bei einer Leistung von 600 W je Generator unter Luftatmosphäre und Umgebungsdruck durchgeführt und die Erwärmung der Holzplatte mittels der Wärmebildkamera dokumentiert. Die Generatorleistung wurde deshalb so gering gewählt, um die Aufheizung der Holzplatte zu begrenzen und eine potentielle Entzündung zu verhindern. Im weiteren Verlauf wurde die Wärmeverteilung innerhalb der verwendeten Probenkammern untersucht. Dazu wurde eine ca. 2 cm hohe Schicht aus Graphitpulver gleichmäßig im Inneren der Probenkammer verteilt sowie ein Siliciumcarbid-Tiegel im Zentrum der Probenkammer platziert, um eine ausreichende Leistungsabnahme zu gewährleisten. Nach Verschluss des Ofens wurde eine sequentielle Schaltung von jeweils drei oder vier laufender unterschiedlicher Generatoren mit einer Einzelleistung zu je 50 % für 30 sec je Sequenz bei einer Gesamtdauer von 500 sec initiiert. Diese getaktete Schaltung wurde gewählt, um eine möglichst gleichmäßige Feld-

bzw. Wärmeverteilung im Ofeninneren zu gewährleisten. Nach Ende der Behandlung wurde die Wärmeverteilung im Inneren der Probenkammer mit der Wärmebildkamera aufgenommen. Die folgende Abbildung 27 zeigt die verwendete Holzplatte im Reaktor.

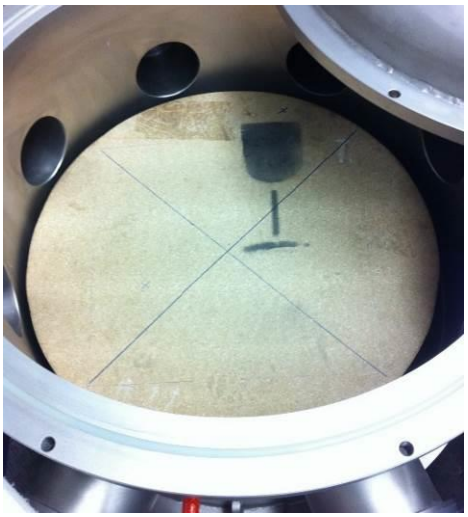

Abbildung 27: Verwendete Holzplatte (Draufsicht) zur Hotspot-Bestimmung im Reaktor

6.4.3 Mikrowellenvakuumdestillation

Hinsichtlich der Vakuumdestillation der Solar-Panels stand jeweils die generelle Machbarkeit der selektiven Verdampfung durch Mikrowellen sowie die Findung optimaler Prozessbedingungen in Bezug auf Druck, Atmosphäre, Korngröße und Probenmenge sowie Leistung und Prozessdauer im Vordergrund. Letztlich wurden im Rahmen des Projektes auch die Möglichkeiten einer indirekten Erwärmung (=Hybriderwärmung) aus konventioneller konvektiver und mikrowellengestützer Erwärmung erprobt. Wesentlicher Vorteil einer Hybrid-Erwärmung ist die verbesserte Ankopplung mit steigender Temperatur, sodass eine konvektive Erwärmung die Mikrowellenankopplung erleichtert. Die folgende Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Untersuchungsreihen und den variierten Parametern.

Tabelle 5: Überblick über die durchgeführten Versuchsreihen

Untersuchung	Zu variierende(r) Parameter	Beschreibung
Selektive Erwärmung	-	Vergleich des Ankopplungsverhalten zwischen reinem Trägerglas und CdTe/CIGS-Panelschrott
Abtragsverhalten	Generatorleistung, Dauer	Untersuchung des Ankoppelverhaltens in Abhängigkeit der Generatorleistung und Dauer
Korngröße	Korngröße des Inputmaterials	Variation der Korngröße des Inputmaterials von Pulverform – 150 mm (Größtkorn)
Probenmenge	Masse des Probenmaterials	Variation der Probenmenge im Bereich von 500 g – circa 7000 g

Druck und Atmosphäre	Kammerdruck und umgebende Gasatmosphäre	Variation des Druckes von 10^-2 bar – Umgebungsdruck; Variation der Gasatmosphäre mittels Stickstoff, Argon, Helium, Luft
Langzeitversuch	-	Ausdehnung der Versuchsdauer auf 600 s
Hybriderwärmung	-	Erprobung einer Hybriderwärmung mittels SiC-Suszeptormaterial

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Ankoppelverhalten der Halbleiterschichten untersucht. Hierfür wurden jeweils eine Glasscherbe sowie fünf (CIGS) bzw. drei (CdTe) Halbleiter-Glas-Verbunde für 60 Sekunden bei einer Generatorleistung von 7 laufenden Generatoren zu je 20 % (= je 1,2 kW) Generatorleistung (sieben einsatzbereite Generatoren) bei Luftatmosphäre und Atmosphärendruck im Mikrowellenofen behandelt. Im Anschluss wurde die Temperatur der jeweiligen Stücke gemessen. Die fünf CIGS-Proben wurden jeweils in den Ecken des Probenkammerdeckels und im Zentrum neben der ebenfalls im Zentrum platzierten Glasreferenz positioniert. Aufgrund der starken Neigung zur vollständigen Zersplitterung wurde für das CdTe-Material eine tiefe, runde Probenkammer aus Aluminiumoxid gewählt und Probenmaterial und Glasreferenz in unmittelbarer Nähe im Zentrum platziert. Sowohl der Deckel der Probenkammer als auch die runde Probenkammer waren aus Gründen der Ergonomie auf einem Bock aus Calciumsilicat positioniert. Abbildung 28 zeigt die drei verwendeten Probenkammern.

Abbildung 28: Verwendete Probenkammern: links) Probenkammer aus Aluminiumoxid mitte) Probenkammer aus Mulit (Aluminiumoxid/Siliciumoxid); rechts) Probenkammer aus Calciumsilikat;

Nach Platzierung der Materialien wurde der Reaktordeckel in Position gebracht und pneumatisch verschlossen. Danach wurde das jeweilige Generator-Programm initiiert und die Anlage in Betrieb genommen. Nach einem von der Software vorgegebenen Countdown von 15 sec. beginnt die Behandlung und nach Erreichen der gewählten 60 sekündigen Versuchsdauer fahren die Generatoren automatisch herunter. Anschließend kann der Reaktordeckel pneumatisch geöffnet und die Resultate des Versuches analysiert werden. Dieses Vorgehen wurde im Folgenden für alle weiteren Untersuchungsreihen eingehalten.
Die zweite durchgeführte Untersuchungsreihe beinhaltete die Ermittlung der Möglichkeiten des vollständigen Abtrages der Halbleiterschichten. Ausgesuchte CIGS- und CdTe-Proben (jeweils ca. 200 g) im Korngrößenbereich von 20 mm – 120 mm für 40 sec. wurden bei 7

laufenden Generatoren zu je 20 % Leistung bzw. bei 7 laufenden Generatoren zu jeweils 30 % Generatorleistung in einer Keramikprobenkammer behandelt. Der potentiell erfolgte Abtrag wurde per RFA analysiert.

In einer dritten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Korngröße in einem Bereich von 150 mm bis < 1 mm sowie der Kornmorphologie (flächige bzw. längliche Kornform) der CdTe- bzw. CIGS-Stücke untersucht. Die Korngröße kann – je nach mechanischer Vorbehandlung – teils erheblich schwanken. Gesetzt den Falles, die Korngröße hat einen signifikanten Einfluss an Ankopplung und Abtrag, können somit Rückschlüsse auf eine optimale mechanische Vorbehandlung gezogen werden. Hierfür wurden jeweils vier Probenstücke in den Ecken der Probenkammer (Vorversuche wiesen hier die höchste Felddichte und somit Temperaturen auf) platziert und für 40 Sekunden bei Atmosphärendruck und Luftatmosphäre bei einer Generatorleistung von 7 laufenden Generatoren à 13 % (sieben einsatzbereite Generatoren) erwärmt. Im Anschluss wurde der erfolgte Abtrag der Proben verglichen und mittels RFA analysiert. Durchgeführt wurden die Versuche für die folgenden Körnungsbänder (Tabelle 6)

Tabelle 6: Untersuchte Körnungsbänder

	Körnungsbänder					
CIGS	120 mm – 100 mm	100 mm – 65 mm	60mm	50 mm	30 mm	< 20 mm
CdTe	120 mm – 100 mm	100 mm – 80 mm	80 mm – 60 mm	60 mm – 40 mm	40 mm – 20 mm	< 20 mm

Im weiteren Verlauf wurde das Ankoppelverhalten von CdTe- bzw. CIGS-Modulen in Pulverform (Korngröße ca. 90 µm) untersucht. Ausgewählte CdTe- bzw. CIGS-Proben wurden vorbereitend mittels einer Kugelmühle vollständig aufgemahlen. Die Pulver (ca. 100 g) wurden jeweils in einen Keramik-Tiegel gefüllt und bei Luftatmosphäre und Atmosphärendruck 20 s bei 7 laufenden Generatoren à 20 % Generatorleistung untersucht Die Generatorleistung wurde im Laufe des Versuches schrittweise im 20 Sekunden-Takt um 20 % bis zu einer Maximalleistung von 80 % erhöht.

In einer vierten Versuchsreihe waren die Auswirkungen der Probenmenge auf die Ankopplung und den destillativen Abtrag der Halbleiterschichten Gegenstand der Analyse. Die Dimensionen des Reaktors sowie die verwendeten Probenkammern erlauben eine Spannweite von einer Einzelkornuntersuchung bis circa 7 kg Probenmaterial.. Dazu wurden, im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe, keine einzelnen Probenstücke untersucht sondern jeweils ein Haufwerk unterschiedlicher Masse (jeweils ca. 500 g, 1000 g, 1500 g) mittig in der Probenkammer aufgehäuft. Die Generatorleistung wurde im Laufe der Versuche schrittweise von 7 laufenden Generatoren zu jeweils 13 % (20 s) über 7 Generatoren bei 30 % (30 s) auf 7 Generatoren zu 50 % (30 s) gesteigert. Im weiteren Verlauf wurden in Abhängigkeit der bis dato erzielten Ergebnisse die Probenmenge auf ein Maximum von ca. 7000 g sowie die Leistung und Laufzeiten auf 80 % je Generator und 240 sec. erhöht. Alle Versuche wurden bei Atmosphärendruck und umgebender Luftatmosphäre durchgeführt.

Der Einfluss der umgebenden Gasatmosphäre und des Druckes auf das Ankoppel- und

Abtragverhalten wurde in einer fünften Versuchskampagne analysiert. Neben Luft wurden ebenfalls Versuche unter Argon-, Stickstoff- und Heliumatmosphäre bei variierenden Drücken und Generatorleistungen durchgeführt. Zur Einstellung der jeweiligen Drücke und Atmosphären wurde der Reaktor nach Platzierung des Probenmaterials evakuiert und im Anschluss mit der entsprechenden Gasphase bis zum Einstellen des gewünschten Zieldruckes aufgefüllt.
In einer sechsten Versuchsreihe wurde das Abtragverhalten in einer Langzeitbehandlung analysiert. Die Ergebnisse der vorherigen Versuchsreihen zeigten, dass eine lokale Plasmabildung den Abtrag bzw. die vermutete Verdampfung der Halbleiterschichten maßgeblich bestimmt hat. Um einen potentiellen Abtrag ohne das Zünden von Plasmen an der Probenoberfläche zu untersuchen, wurde die Generatorleistung auf jeweils 3 laufende Generatoren zu 60 % limitiert und im Gegenzug die Versuchszeiten auf 600 s. erhöht. CdTe- und CIGS-Proben einer Masse von je ca. 3500 g wurden analysiert. Ein sequentielles Programm der einzelnen Generatoren wurde zwecks einer gleichmäßigen Feldverteilung im Ofen initiiert.
Abschließend wurden in einer siebten Versuchsreihe die Möglichkeiten einer Hybrid-Erwärmung erprobt. Zu diesem Zwecke wurden zunächst vier Siliciumcarbid-Ringe mittig in der Probenkammer platziert und im Weiteren CIGS- bzw. CdTe-Probenstücke (breites Körnungsband von 30 mm – 350 mm) einer Gesamtmasse von ca. 1000 g (CIGS) bzw. 2000 g (CdTe) auf und neben den Ringen positioniert. Als Versuchsprogramm wurde eine Generatorleistung bei 7 Generatoren von 60 % für 240 s bei Luftatmosphäre und ein Druck von 1 bar gewählt.

6.4.4 Ergebnisse der Analyse der Feldverteilung

Sowohl die Untersuchungen mittels einer Holzplatte (Abbildung 29) als auch mit einem Graphitpulver (Abbildung 30) ergaben eine inhomogene Feldverteilung mit klaren Hotspots innerhalb des Reaktors. Variationen hinsichtlich der Anzahl (jeweils zwei, vier oder sieben laufende Generatoren) und betriebener Generatoren (alle mit Ausnahme des nicht einsatzfähigen Generators 6 waren Teil der Untersuchung) bestätigten die räumlich unterschiedliche Feldverteilung. Die Generatorleistung (je 13 % im Falle der Holzplatte und 60 % bei der Untersuchung mittels Graphitpulver) zeigte keinerlei Einfluss auf die Ausbildung von Hotspots. Es zeigte sich ein klarer Trend hin zu einer radial zunehmend stärkeren Feldkonzentration mit einem Maximum in unmittelbarer Nähe der Mantelfläche und einer Abnahme in Richtung Ofenzentrum. Eine weitere Feldkonzentration schwächerer Ausprägung war mittig etwa 10 cm rechts des Zentrums (bei Draufsicht) erkennbar. Die radiale Feldkonzentration und infolgedessen Temperatur- bzw. Ankoppelspitzen waren in den nachfolgenden Versuchsreihen eindeutig feststellbar.

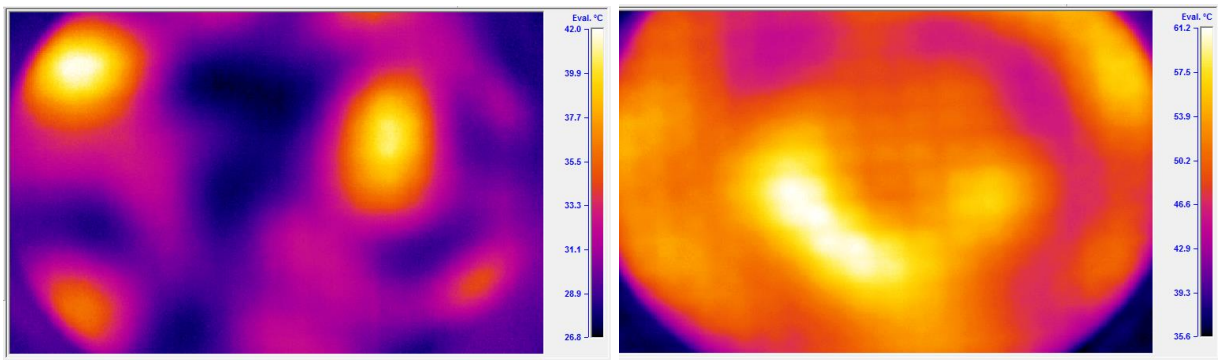

Abbildung 29: Feldverteilung bei Untersuchung einer Holzplatte (links: ein Generator, rechts: einminütige Generatorsequenz aller Generatoren)

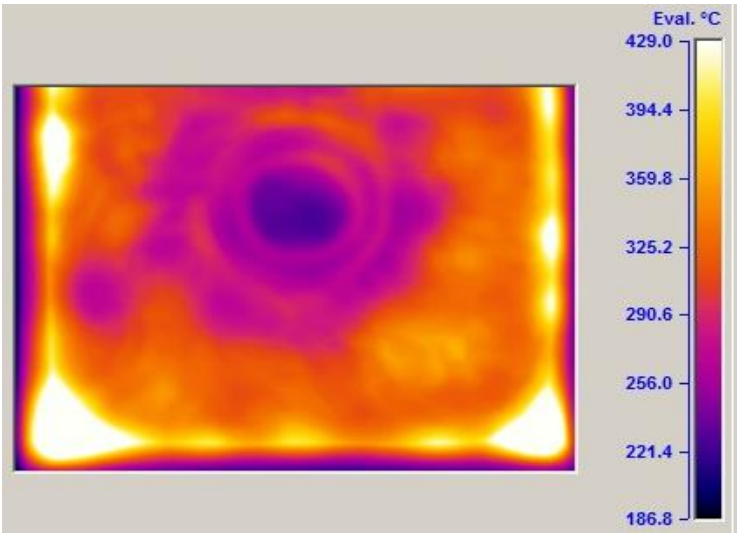

Abbildung 30: Feldverteilung bei Untersuchung einer Graphitschicht in der Calciumsilikat-Probenkammer

6.4.5 Ergebnisse der MVD von CdTe- und CIGS-Modulen

6.4.5.1 Ergebnisse der Untersuchungen zur selektiven Erwärmung

Sowohl bei einer Leistung von 20 % je Generator, als auch bei einer Leistung von 40 % je Generator wies die zuvor mittels Säure von der aktiven Schicht befreiten Glasreferenz keine nennenswerte Temperaturzunahme auf. Die CIGS/CdTe-Proben zeigten eine deutliche Ankopplung an die Mikrowellenstrahlung und infolgedessen eine Temperaturzunahme, welche im Falle der CdTe-Proben zum Zersplittern sämtlicher Proben und im Falle von CIGS zum teilweisen Zersplittern der Proben führte. Generell konnte im weiteren Verlaufe der Versuchsreihen wiederholt eine starke Zersplitterung der untersuchten Proben festgestellt werden. Weiterhin konnte ein Aufschmelzen je einer Teilprobe des CdTe- bzw. CIGS-Materials beobachtet werden, was auf sehr hohe Temperaturen > 600 °C zurückzuführen ist. Eine optische Veränderung infolge der entstandenen Wärme – teilweise Transparenz des Materials, Verwerfungen und oberflächliche Aufrauung – der Halbleiterschichten war visuell sehr gut erkennbar, jedoch lokal begrenzt und nicht vollständig. Temperaturmessungen nach Versuchsende und dem Öffnen des Ofens zeigten eine Restwärme von ca. 650 °C (Messung per IR-Pyrometer) für

die CIGS-Proben und ca. 30 °C für die Glasreferenz an. Zwar lag die Temperatur der Glasreferenz ebenfalls leicht erhöht über der Ausgangstemperatur von 25 °C, jedoch ist diese graduelle Erwärmung auf Abwärme der CIGS-Proben zurückzuführen. Bei Versuchsende maßen die CdTe-Proben eine Temperatur von rund 600 °C. Die Glasreferenz wies eine Temperatur von ca. 50 °C auf, was jedoch auf die räumliche Nähe zum CdTe/CIGS-Probenmaterial oder auf eine schwache Ankopplung zurückgeführt werden kann. Bei allen Proben konnte eine bevorzugte Ankopplung in den Rillen der Halbleiterschichten beobachtet werden. Aufzeichnungen der Wärmebildkamera bestätigten die Rillen als Ausgangspunkt der Ankopplung und Temperaturentwicklung. Dies war im Falle des CIGS-Materials stärker ausgeprägt. Im Weiteren war die visuelle Veränderung an den radial-positionierten CIGS-Proben teilweise deutlich stärker und vollständiger als die Probe, die im Zentrum des Ofens positioniert wurde. Dies bestätigt die in den Vorversuchen festgestellte inhomogene Feld- und folglich ebenfalls die Temperaturverteilung. Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen jeweils die Veränderung und Spuren einer Ankopplung einer CIGS-Probe infolge einer Mikrowellenbestrahlung. Die Glasreferenz wies keinerlei Veränderung auf. Abbildung 33 zeigt das selektive Einkoppeln in Spitzen und Kanten des Probenmaterials.

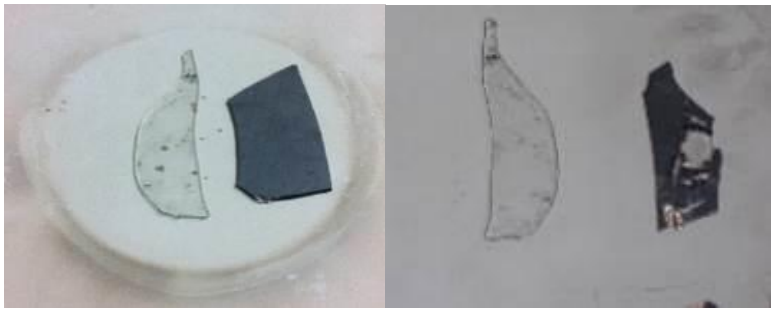

Abbildung 31: Links) Probenmaterial und Glasreferenz vor der Behandlung; Rechts) Nach Behandlungsende

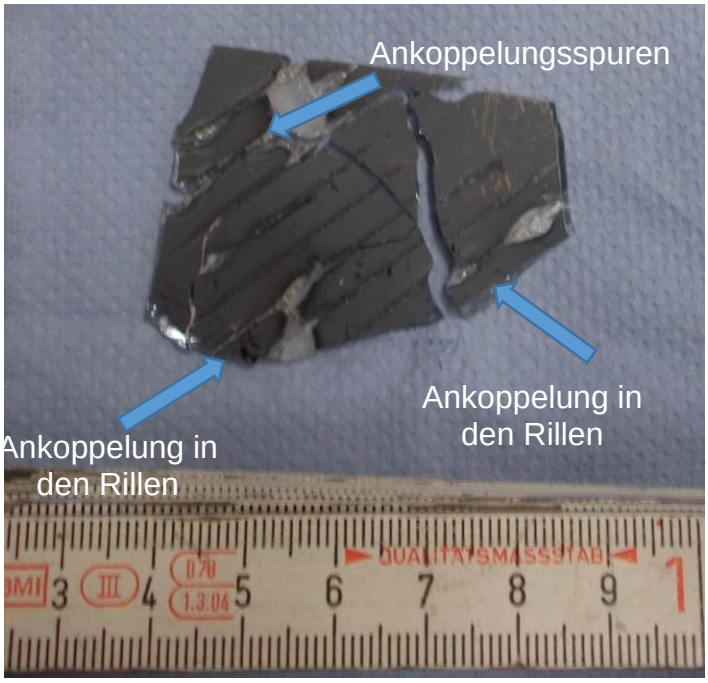

Abbildung 32: Detailaufnahme einer behandelten CIGS-Probe

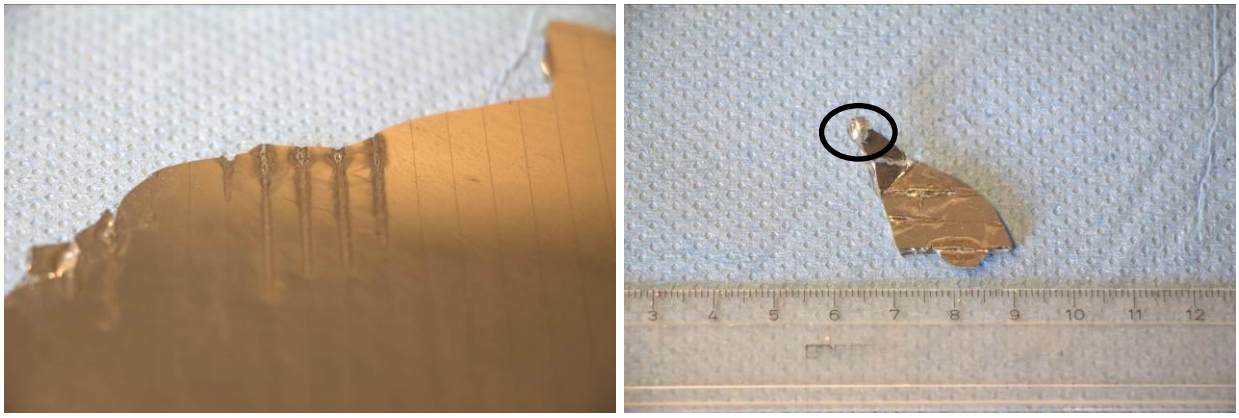

Abbildung 33: Spitzen und Kanteneffekte aufgrund der Probengeometrie bzw. Oberflächenstruktur führen zu lokalen Feldmaxima und bevorzugter Ankopplung

6.4.5.2 Ergebnisse der Untersuchungen zum Abtragsverhalten

Zwar ließen sich innerhalb der ersten Versuchsreihe eine eindeutige Ankopplung an die dünnen Halbleiterschichten nachweisen, doch war die optische Veränderung und somit eine mögliche Verdampfung der Metallschichten nicht vollständig, sondern lokal begrenzt. Ein möglichst vollständiger Abtrag bei dennoch kurzen Verweilzeiten < 40 sec. sollte in der zweiten Versuchsreihe simuliert werden. Die genauen Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe können der folgenden Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7: Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe

Versuchs-nummer	Material	Generator-leistung (Anzahl * Leistung)	Laufzeit [sec]	Atmosphäre / Druck [bar]
2 a)	CIGS	7 * 20 %	40	Luft / 1
2 b)	CIGS	7 * 30 %	40	Luft / 1
2 c)	CdTe	7 * 20 %	40	Luft / 1
2 d)	CdTe	7 * 30 %	40	Luft / 1

Trotz der bewusst kurz gewählten Verweilzeiten von je 40 sec. konnte eine großflächige, wenn auch nicht vollständige optische Veränderung der Probenoberfläche erzielt werden, welche durch die folgenden Abbildungen illustriert werden soll. Auffällig war dabei eine helle Lichtemission im Reaktor, die von den Proben ausging. In darauf folgenden Versuchsreihen konnte die Anwesenheit eines Plasmas an der Probenoberfläche bis hin zur Bildung von Stichflammen beobachtet werden. Die Vermutung liegt nahe, dass die hier beobachteten Lichtemissionen ebenfalls auf eine Plasmaentladung zurückzuführen sind. Des Weiteren entsprach die Form der optischen Oberflächenveränderung – Transparenz, Aufrauung bzw. Verwerfungen der Probenoberfläche - der typischen Plasmawirkung, die in folgenden Versuchen festgestellt werden konnte. Die behandelten Proben wurden nach Abkühlen in einer Planetenkugelmühle auf eine Korngröße von < 90 µm aufgemahlen und

der Anteil der Spurenelemente (im ppm-Bereich) anschließend per RFA analysiert. Die folgende Abbildung 34 zeigt jeweils einen Vorher-Nachher-Vergleich von CIGS (oben)- und CdTe-Material (unten).

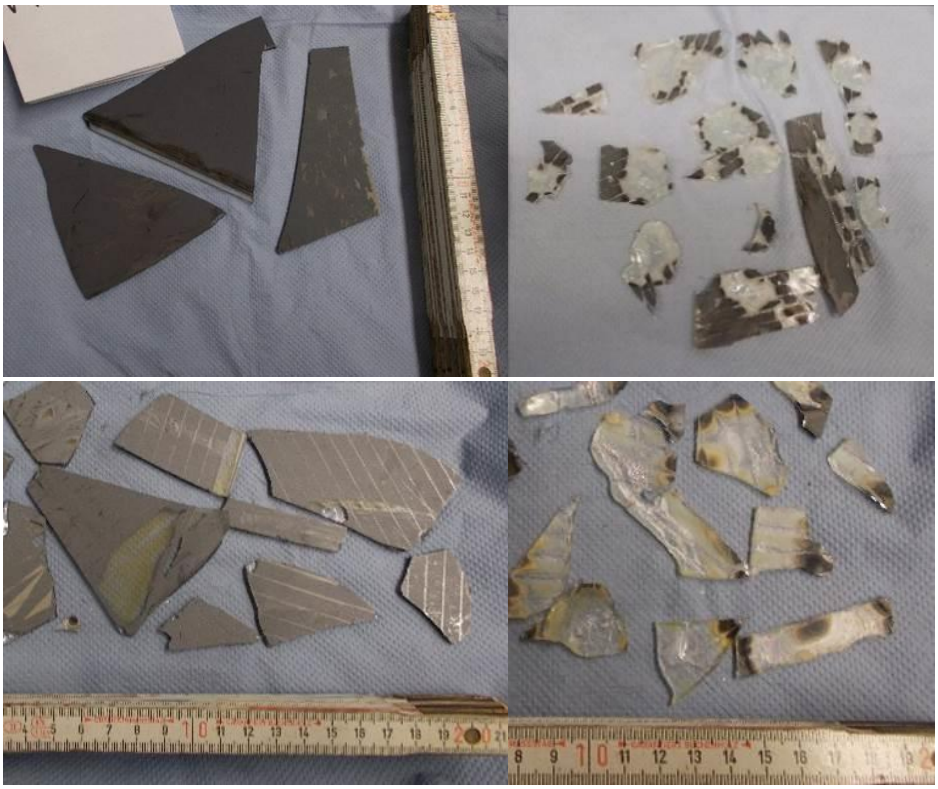

Abbildung 34: Oben: CIGS-Input (links) und CIGS-Output nach Behandlung (rechts); Unten: CdTe-Input (links) und CdTe-Output nach der Behandlung (rechts)

6.4.5.3 Ergebnisse der Versuchsreihe zur Korngröße

Um möglichst eindeutige Ergebnisse zu erzielen, wurden die zu untersuchenden Proben aufgrund der höheren Feldkonzentration jeweils in den Ecken der Probenkammer platziert. Die Leistung wurde mit 13 % je Generator bewusst niedrig angesetzt, um die Bildung eines Plasmas aufgrund der geringen Leistungsabnahme im Reaktor zu verhindern. Des Weiteren sollte eine Zersplitterung der Proben unterbunden werden, um möglichst einheitliche Korngrößen über die Dauer des Versuches zu gewährleisten. Jedoch war die Minimal-Leistung von 13 % bereits ausreichend, um zum Zersplittern einzelner Probenstücke zu führen.
Die CIGS-Proben wiesen in allen Korngrößenbereichen > 20 mm eine teils deutliche Ankopplung und optische Veränderung auf. Die Ankopplung in den Rillen der Zelloberflächesowie ein Maximum an oberflächlicher Veränderung (Transparenz, Aufrauung, Verwerfungen) im Probenzentrum bzw. -Inneren konnte bestätigt werden. Tendenziell war die Ankopplung in flächigen Proben gegenüber dünnen, stabförmigen Proben besser. Eine bessere Wärmeabfuhr an die Umgebung kann hierbei ausschlaggebend sein. Für kleine Korngrößen im Bereich < 20 mm konnte bei den gewählten geringen Leistungen keine Einkopplung und Temperaturzunahme festgestellt

werden. Somit stellt die Korngröße von 30 mm die Grenzkorngröße für CIGS-Proben dar. In diesem Korngrößenbereich konnte zwar eine Ankopplung festgestellt werden. Jedoch war diese im Vergleich zu den Ergebnissen der größeren Korngrößen sehr gering und vollständig auf die Rillen begrenzt. Die Proben < 20 mm blieben gänzlich unverändert, sodass selbst eine Ankopplung in den Rillen ausblieb. Die Gründe hierfür sind unklar. Eventuell hat die mit den geringen Korngrößen verbundene geringe Probenmasse in Kombination mit der hohen Felddichte zu einer Ionisierung der Atmosphäre geführt, sodass die Mikrowellenenergie, dem Weg des geringsten Widerstands folgend, in das entstandene Plasma eingekoppelt wurde und deswegen keine Einkopplung in die kleinen Proben stattfand. Jedoch konnten an dieser Stelle keine Anzeichen einer Plasmabildung festgestellt werden.

Die Untersuchung des CIGS-Pulvers erfolgte infolge des abnehmenden Ankopplungsverhaltens mit abnehmender Korngröße mit höheren Leistungen. Jedoch konnte selbst bei einer Generatorleistung von 7 laufenden Generatoren zu je 80% keinerlei Einkopplung noch Erwärmung des Pulvers festgestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich für CIGS-Module für eine erfolgreiche Ankopplung eine Mindestkorngröße von 30 mm feststellen. Des Weiteren wies die Ankopplung bei Probenstücken mit einer flächigen Geometrie gegenüber dünnen, stabförmigen Proben bessere Ergebnisse auf.

Hinsichtlich der Untersuchungen der CdTe-Proben waren die Ergebnisse für die Korngrößen > 30 mm analog zu denen der CIGS-Proben. Jedoch war die Zersplitterung in allen Korngrößen deutlich größer, was auf eine bessere Ankopplung (bei Annahme von vernachlässigbaren qualitativen Unterschieden der verwendeten Trägergläser) schließen lässt. Des Weiteren wurden höhere Temperaturen gemessen. Im Bereich < 30 mm zeigten sich jedoch gegenüber der CIGS-Proben eine deutlich bessere Ankopplung, sodass sowohl für Proben im Bereich von 20 mm und 30 mm eine teils vollständige Oberflächenveränderung beobachtet werden konnte. Hierbei ist jedoch eine Trendumkehrung hin zur wesentlich besseren Ankopplung in dünnen, stabförmigen Probenstücken erkennbar. Das CdTe-Pulver wiederum wies, analog zum CIGS-Pulver, ebenfalls keinerlei Temperaturzunahme auf. Zusammenfassend konnte gegenüber der CIGS-Referenz eine stärkere Zersplitterung der Proben, eine deutlich bessere Ankopplung in kleinen Korngrößen < 30 mm und hinsichtlich der restlichen Körnungsbänder ein analoges Verhalten beobachtet werden. Die folgenden Abbildungen illustrieren die oben beschriebenen Beobachtungen für beide Probentypen. Die geringe Leistung von 13 % je Generator und die kurze Behandlungsdauer von 40 s. waren ausreichend, um sowohl CdTe- als auch CIGS-Probenstücke stellenweise zum Aufschmelzen zu bringen. Ankopplung und große Temperaturzunahmen erfolgten umgehend binnen weniger Sekunden und hatten ihren Ausgangspunkt in den Rillen der Zellenoberfläche. Abbildung 35 (CIGS) und Abbildung 36 (CdTe) zeigen den Versuchsaufbau und die Resultate nach Behandlung (unten). Auch hier sind Spuren einer Ankopplung und großflächige Zersplitterung der Proben gut erkennbar.

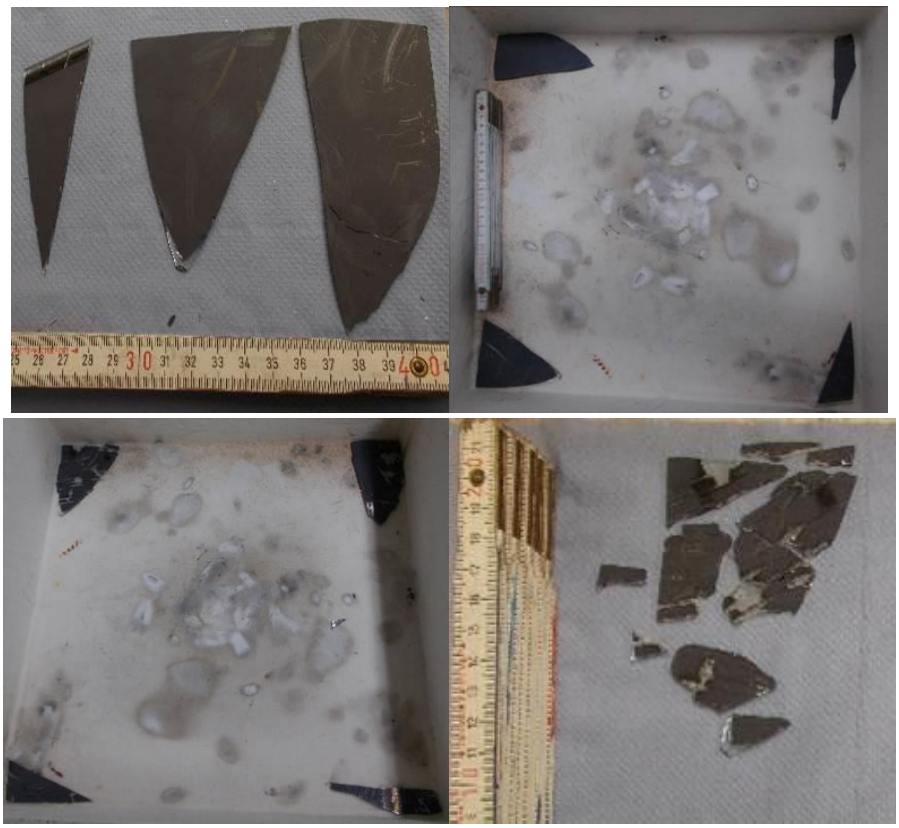

Abbildung 35: Oben: CIGS-Inputmaterial; Unten: behandeltes CIGS-Material mit Spuren einer Ankopplung und Zersplitterung

Abbildung 36: links: CdTe-Inputmaterial; rechts: CdTe-Proben nach Versuchsende

6.4.5.4 Ergebnisse der Versuchsreihe zur Probenmenge

Das verwendete Probenmaterial wurde im Falle von CIGS vor Beginn der Mikrowellenbestrahlung mittels eines Hammers händisch vorzerkleinert und lag in einem breiten Körnungsband von 5 mm – 120 mm vor. Hinsichtlich CdTe wurden Teile des Outputmaterials der mechanischen Vorkonditionierung (Teilprojekt Accurec) verwendet, um ein vergleichbares Körnungsband zu verwenden. Die Generatorleistung wurde gegenüber den vorherigen Versuchen schrittweise auf 50 % gesteigert. Dies wurde bewusst gewählt, da es bei vorherigen Versuchen wiederholt zu Systemausfällen und Abstürzen der Anlage gekommen ist, sobald die Leistung erhöht wurde. Die genauen Versuchsparameter sind der folgenden Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Versuchsparameter der vierten Versuchsreihe

Versuchsnr.	Probenmasse CIGS [g]	Probenmasse CdTe [g]	Generatorleistung/ Dauer [%/s]	Atmosphäre / Druck [-/bar]
4 a)	513	500	7 * 13 / 20 7 * 30 / 30 7 * 50 / 30	Luft / 1
4 b)	1016	1000	7 * 13 / 20 7 * 30 / 30 7 * 50 / 30	Luft / 1
4 c)	1521	1506	7 * 13 / 20 7 * 30 / 30 7 * 50 / 30	Luft / 1
4 d)	Ca.1500	-	7 * 20 / 120	Luft / 1
4 e)	Ca.1500	Ca.1500	7 * 50 / 120	Luft / 1
4 f)	Ca. 7000	Ca. 5000	7 * 80 % / 240	Luft / 1

Das Probenmaterial wurde jeweils im Zentrum der Probenkammer lose aufgehäuft. Der Versuch 4 a, CIGS (Parameter: 513 g, Luft, Umgebungsdruck, maximale Leistung 50 % für 30 s) musste aus Sicherheitsgründen nach ca. 70 sec. abgebrochen werden. Bei Öffnen des Ofens wurde eine gelblich-ockerfarbene Gasentwicklung festgestellt. Hinsichtlich der Ankopplung zeigten sich teils sehr unterschiedliche Ergebnisse. Einzelne Proben im Randbereich zeigten eine gute Ankopplung und waren teilweise nahezu vollständig transparent und aufgeschmolzen, wohingegen der Hauptteil der Probe keine oder nur eine punktuelle Ankopplung in den Rillen der Zelloberfläche, dennoch aber eine umfassende Zersplitterung aufwies. Die Temperaturen betrugen im äußeren Bereich bis zu 400 °C und lagen im Zentrum bei rund 250 °C. Die Ankoppelmechanismen der Probenstücke waren gleich der bisher im Vorfeld beobachteten. Eine Schichtung von Proben übereinander blieb ohne erkennbare Folgen, eine Ankopplung in der Tiefe der Schüttung fand nicht statt.
Der Versuch 4 a, CdTe (500 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 30 s) konnte ohne die bei Verwendung von CIGS festgestellten Störungen bis zum Ende durchgeführt werden. Bei Öffnung des Ofens war jedoch ebenfalls eine Gas- bzw. Geruchsentwicklung feststellbar. Wie bereits in den vorangegangen Versuchsreihen beobachtet, wies das Probenmaterial eine teils erhebliche Zersplitterung auf. Bezüglich des Abtrages konnte lediglich an einzelnen Probenstücken am äußeren Rand der Probenkammer eine Veränderung der Probenoberfläche festgestellt werden. Verglichen mit der CIGS-Referenz war diese jedoch erheblich geringer und punktueller. Ein Aufschmelzen des Glases fand nicht statt. Das im Zentrum der Probenkammer aufgehäufte Material wies lediglich eine schwach ausgeprägte Ankopplung in den Rillen auf. Ein Temperaturgefälle von außen (ca. 250 °C) in Richtung Zentrum der Probenkammer (ca. 110 °C) wurde beobachtet. Analog zu CIGS blieb die Schichtung des Materials folgenlos. Abbildung 37 zeigt zum einen einen Vorher-Nachher-Vergleich des

gesamten Probenmaterials (oben) und eine Detailaufnahme von Spuren einer Ankopplung (unten).

Abbildung 37: Aufnahmen des Versuches 4 a, CIGS) oben: Vorher (links)-Nachher (rechts)-Vergleich des gesamten Materials. Unten) Detailaufnahmen von Spuren einer Ankopplung und transparente Teilstücke (rechts)

Versuch 4 b, CIGS (1016 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 30 s) konnte ohne die bei 4 a) festgestellten Störungen vollständig durchgeführt werden. Ankopplung und potentieller Abtrag waren ähnlich zu Versuch 4 a), mit einer teilweise vollständigen Transparenz der Probenstücke am Rand der Schüttung und Spuren einer Ankopplung in den Rillen im Zentrum und im Inneren der Schüttung, jedoch ohne nennenswerter optischer Veränderung der Halbleiterschichten. Hinsichtlich der gemessenen Temperaturen nach der Behandlung konnte wieder ein Temperaturgefälle von außen (ca. 500 °C) nach innen (ca. 280 °C) festgestellt werden. In der Tiefe der Schüttung wurde die entstandene Wärme gespeichert, sodass die Temperatur nach 10 minütiger Abkühldauer immer noch bei rund 45 °C lag.
Die Verdopplung der Probenmenge von Versuch 4 a, CdTe) zu 4 b, CdTe (1000 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 30 s) blieb ohne nennenswerte Folgen. Bezüglich Zersplitterung des Materials, Ankopplung und Abtrag sowie der gemessenen Temperaturen zeichnete sich dasselbe Bild wie bei 4 a, CdTe). Ferner konnte weder eine erhöhte Temperatur noch eine längere Speicherung der Temperatur in der Tiefe der Schüttung gemessen werden. Wie in 4 a) beschränkte sich die Ankopplung im Zentrum auf die Rillen der Zelloberfläche. Auch hier war ein deutlicher Temperaturgradient von außenliegenden Probenstücken (250 °C) zum Zentrum (120 °C) feststellbar.
Auch Versuch 4 c, CIGS (1521 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 30 s) verlief hinsichtlich der beobachteten Störungen des Versuches 4 a, CIGS) reibungslos und vollständig. Des Weiteren blieb eine sichtbare Gasentwicklung aus. Bezüglich der Ankopplung setzte sich der in 4 a, CGIS) und 4 b, CIGS) festgestellte Trend – Ankopplung in der Peripherie stärker ausgeprägt als im Zentrum und teilweise vollständige Transparenz des Probenmaterials bis hin zum punktuellen Aufschmelzen, Ankopplung im Zentrum auf die Rillen der Zelloberfläche beschränkt und kein nennenswerter Abtrag – bestätigt werden.
Der bei 4 a,b CdTe) beobachtete Trend einer strikten Limitierung des Abtrages auf am äußeren Rande liegende Probenstücke konnte in 4 c, CdTe (1506 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 30 s) ebenfalls bestätigt werden. Erneut waren

die Zersplitterung von Teilproben sowie ein deutliches Wärmegefälle von außen nach innen klar erkennbar. Verglichen zu 4 a, b CdTe) war jedoch die Ankopplung im äußeren Rand des Haufwerkes gleichmäßiger verteilt und weniger punktuell auf einzelne Körner begrenzt. Vereinzelt konnte eine starke Ankopplung einzelner Körner samt Aufschmelzen und Verformung des Trägerglases festgestellt werden.

Aufgrund der räumlichen Beschränkung der Verdampfung auf Areale am Rand und der limitierten Ankopplung im Zentrum sowie in der Tiefe der Schüttung wurden zunächst für den Versuch 4 d) die Laufzeiten auf 120 s erhöht, die Leistung jedoch auf 20 % je laufenden Generator (sieben) begrenzt, um zu evaluieren, ob der vermutete destillative Abtrag primär eine Funktion der Zeit ist. Jedoch konnte festgestellt werden, dass die Erhöhung der Laufzeit bei Begrenzung der Generatorleistung auf 20 % je Aggregat mehrheitlich folgenlos blieb und keine nennenswerte Ankopplung erzielt werden konnte. Aufgrund der bisher wesentlich geringfügigeren Ankopplung in der CdTe-Versuchsreihe wurde deshalb auf einen Versuch bei 20 % Generatorleistung verzichtet. In Reaktion auf den Versuch 4 d, CIGS) wurde die Generatorleistung auf 50 % je Generator bei einer Versuchsdauer von 120 s eingestellt. Erstmals konnte ein starkes Ankoppelverhalten auch in der Tiefe der Schüttung und im Zentrum der Probenkammer samt einer Wärmespeicherung im Gut bis 15 min. nach Versuchsende festgestellt werden. Eine vollständige Transparenz konnte jedoch wieder nur in äußeren Arealen der Schüttung festgestellt werden. Im Zentrum bzw. in der Tiefe der Häufung hingegen unterschied sich der beobachtete Abtrag optisch teils deutlich zu den bisher beobachteten Resultaten vorangegangener Versuche, was auf einen zweiten, alternativen Abtragsmechanismus schließen lässt. Hatten bisherige Versuche meist einen lokalen Schwerpunkt von welchem aus sich die oberflächliche Veränderung (Transparenz) der Probe ausgebreitet hat, so wiesen einige Teilproben aus dem Zentrum der Schüttung einen globalen wenn auch teilweise unvollständigen potentiellen Abtrag der oberen Schichten auf. Anstelle der Transparenz bzw. milchig-weißlichen Färbung der Probenstücke trat hierbei eine teils rötliche, teils blass-bläuliche Färbung auf. Einige Teilstücke wiesen stellenweise sowohl blaue, rote und milchig-weißliche Färbungen auf, was auf lokale Unterschiede bzw. Unvollständigkeiten in der Ankopplung und Temperaturverteilung hinweist. Des Weiteren zeigten die meisten Probenstücke aus der Tiefe der Schüttung eine deutliche optische Veränderung, ohne das bisher charakteristische (partielle) Aufschmelzen des Trägerglases aufzuweisen. Die folgenden Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen jeweils das Ergebnis des Versuchs 4 d, CIGS.

Abbildung 38: 4 d, CIGS) I, Oben) Probenmaterial vor Behandlung; unten) Probenmaterial nach Behandlung zu sehen sind deutliche Spuren einer Ankopplung und teilweise Transparenz ganzer Teilstücke

Abbildung 39: 4 d, CIGS) II, Detailaufnahmen von Probenmaterial im Zentrum und der Tiefe der Schüttung. Ankopplungsspuren sin an der Verfärbung (rötlich) bis hin zur Transparenz mancher Stücke gut zu erkennen.

Abbildung 40: 4 d, CIGS) III: Aufnahme in der Tiefe der Schüttung. Zu sehen ist, dass die Ankopplung nicht auf einzelne Teilstücke begrenzt war, sondern nahezu das gesamte Probenmaterial erfasst hat.

Auch in Versuch 4 d, CdTe (1500 g, Luft, Umgebungsdruck, max. Leistung 50 % für 120 s) konnten bessere Ergebnisse hinsichtlich Ankopplung und Temperatur erzielt werden. Jedoch blieb die Ankopplung weiterhin auf eine äußere Randzone begrenzt, welche im Vergleich zu 4 a,b,c CdTe) deutlich besser ausgeprägt war. Des Weiteren war eine vollständige Transparenz samt Aufschmelzen des Trägerglases vermehrt feststellbar. Unmittelbar nach Öffnung des Ofens glühten einzelne außen liegende Probenstücke und wiesen Temperaturen > 700 °C auf. Erstmals konnte eine erhöhte Temperatur im Zentrum und der Tiefe der Schüttung (ca. 300 °C) gegenüber der Oberfläche (180 °C) des

Haufwerkes festgestellt werden, wenn auch keinerlei Anzeichen von Ankopplung erkennbar war. Das Temperaturgefälle von außen (> 400 °C) nach innen blieb weiterhin bestehen. Ein zweiter, alternativer Abtragsmechanismus in der Tiefe der Schüttung wie unter 4 d, CIGS) beobachtet, konnte nicht festgestellt werden. Abbildung 41 zeigt Input (links) und Abbildung 42 eine Detailaufnahme am Rande der Schüttung nach Behandlung.

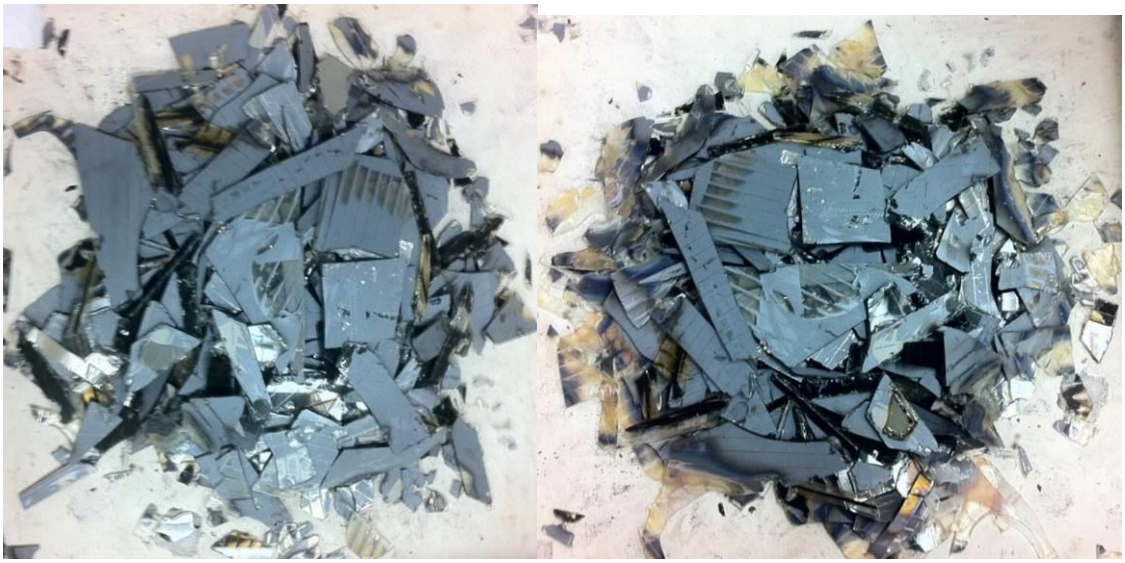

Abbildung 41: 4 d, CdTe) I: Inputmaterial

Abbildung 42: 4 d, CdTe) II: Detailaufnahme an der Peripherie

Um die Vermutung der verschiedenen Abtragsmechanismen im Falle der CIGS-Proben näher zu untersuchen, wurden an dieser Stelle eine Reihe von Zwischenversuchen mit einerseits wenigen Einzelproben und andererseits einem Probenhaufwerk durchgeführt. Die Wärmebildkamera des Versuchsstands wurde, um einen besseren Einblick in das Ofeninnere zu gewährleisten, durch eine konventionelle Kamera ersetzt. Zunächst wurden einige CIGS/CdTe-Probenstücke (ca. je 200 g, Korngröße 40 mm – 150 mm) bei einer Leistung von 30 % je laufenden Generators für 90 sec unter Luftatmosphäre und Atmosphärendruck behandelt. Dabei konnten nach wenigen Sekunden lokal sehr helle

Lichtemissionen auf der Oberfläche der CIGS-Probenstücke beobachtet werden, teilweise gar eine Stichflamme, welche zu einem Abbruch des Versuches nach ca. 40 sec. geführt hat. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um die Ausbildung von Plasmen handelt, die sich an der Oberfläche der Halbleiterschichten durch eine Entladung zeigen. Die in der vorangegangenen Versuchsreihe zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße (zweite Versuchsreihe) beobachteten Lichtemissionen bei der Behandlung von wenigen Einzelstücken einer geringen Gesamtmasse weisen ebenfalls auf eine Plasmawirkung hin. Die oberflächlichen Vertiefungen der Zellenverschaltung stellen aufgrund ihrer spitzen Ecken einen geeigneten Ausgangspunkt für eine Entladung dar.. Die behandelten Proben wiesen eine zu den Ergebnissen der vorheringen Versuchsreihen zur Untersuchung der Ankopplung (Versuchsreihe 1), des Abtragverhaltens (Versuchsreihe 2) sowie der Korngröße (Versuchsreihe 3) vergleichbare Ankoppelform (lokales Zentrum bzw. Schwerpunkt, kreisförmige Ausbildung, lokales Aufschmelzen des Trägerglases) auf. Eine Reihe von weiteren Zwischenversuchen bestätigte diese Beobachtung, wobei eine Korrelation in des Ausmaßes der Entladung und der Generatorleistung festgestellt werden konnte. Es wird vermutet, dass das entstehende Plasma die Hauptwärmequelle der optischen Veränderung der Probenoberfläche und des vermuteten Abtrages der Halbleiterschichten darstellt. Im Weiteren wurden Versuche mit einem Haufwerk mit einer Masse von rund 3500 g mit der herkömmlichen Kamera anstelle der Wärmebildkamera bei Luftatmospähre und Atmosphärendruck durchgeführt. Die Generatorleistung (Ausgangsleistung 20 % je Generator, 7 laufende Generatoren) wurde schrittweise jeweils um 10 % pro Generator erhöht, bis eine Plasmabildung in Form von Lichtemissionen bzw. Blitzen sichtbar wurde. Ab einer Leistung von 50 % je Generator war erstmals eine Plasmabildung feststellbar und der Versuch wurde infolgedessen abgebrochen. Um eine etwaige Korrelation zwischen dem Ausbilden eines Plasmas und der Probenmasse festzustellen, wurde die Masse weiter auf rund 5000 g erhöht und der Versuch wiederholt. Dabei zeigten sich erst ab einer Generatorleistung von je 70 % Plasmen auf der Oberfläche der Schüttung. Das Ergebnis konnte in einem weiteren Versuch reproduziert werden. Versuch 4 e) sollte unter Berücksichtigung der bisherigen Beobachtungen den vermuteten alternativen zweiten Abtragsmechanismus abbilden. Zu diesem Zwecke wurde die Probenmasse auf ein Maximum von rund 7000 g (CIGS) bzw. 5000 g (CdTe) erhöht und eine Generatorleistung von 7 * 80 % für 240 sec. gewählt. Die Probenmasse wurde deswegen maximiert, um die Ausbildung von Plasmen zu unterdrücken, da eine Korrelation zwischen Plasmaausbildung und Probenmenge festgestellt werden konnte Während des Versuches 4 e, CIGS) konnten keinerlei Plasmen beobachtet werden. Bei Öffnung des Ofens war eine starke Rauchentwicklung feststellbar, jedoch ohne eine Färbung. Ankopplung und optische Veränderung einzelner Schichten waren sehr deutlich sichtbar, sowohl in der Tiefe der Schüttung als auch oberflächlich. Probenstücke ohne deutliche Spuren einer Ankopplung stellten die Ausnahme dar. Generell zeigten sich wieder die unter 4 d, CIGS) beobachtete dreifache Farbausprägungen bläulich, rötlich und milchig-weiß/gelblich. Von jeder der drei Fraktionen „Blau“, „Rot“ und „Weiß“ wurden einzelne Teilstücke für eine RFA-Analyse ausgewählt. Auffällig war auch hier eine lange Speicherung der Wärme im Schüttgut nach Beendigung des Versuches. Im Folgenden ist in Abbildung 43 die Probenkammer nach

Behandlung sowie in Abbildung 44 die drei Fraktionen „Weiß“, „Rot“ sowie „Blau“ dargestellt.

Abbildung 43: 4 e, CIGS) I: Draufsicht auf die Probenkammer nach Versuchsende

Abbildung 44: 4 e, CIGS) II: Fraktionen "Weiß", "Rot" und "Blau"

Der Versuch 4 e, CdTe) wies ein fundamental unterschiedliches Ergebnis auf, als 4 e, CIGS). Am äußersten Rand in unmittelbarer Nähe zur Probenkammer konnte eine sehr starke Ankopplung nebst Glühen des Probenmaterials und Temperaturen > 800 °C nebst starker Rauch- und Geruchsentwicklung festgestellt werden. Dies führte zu einem großflächigen Aufschmelzen und Verbacken des Materials in einer ca. 3 cm breiten Randzone in den Ecken der Probenkammer. Im Inneren dieser Hot-Spot Randzone konnten weder an der Oberfläche noch in der Tiefe der Schüttung Anzeichen einer Ankopplung oder eines Abtrages festgestellt werden. Die gemessenen Temperaturen betrugen an der Oberfläche rund 180 °C und in der Tiefe etwa 200 °C. Des Weiteren wurde eine runde, schwarze Verfärbung mit einem Durchmesser von rund 100 mm an der Probenkammer beobachtet (Abbildung 66, röter Kreis) welche in Kombination mit dem charakteristischen stechenden Geruchs brennender Organik auf die Anwesenheit einer nicht vollständig abgetrennten Kunststofffolie hindeutet. Die folgende Abbildung 45 zeigt einen vorher (links) – nachher (rechts) - Vergleich der Probenkammer des Versuches 4 e,

CdTe. Abbildung 46 stellt verschmolzene Probenstücke in den Ecken der Probenkammer dar.

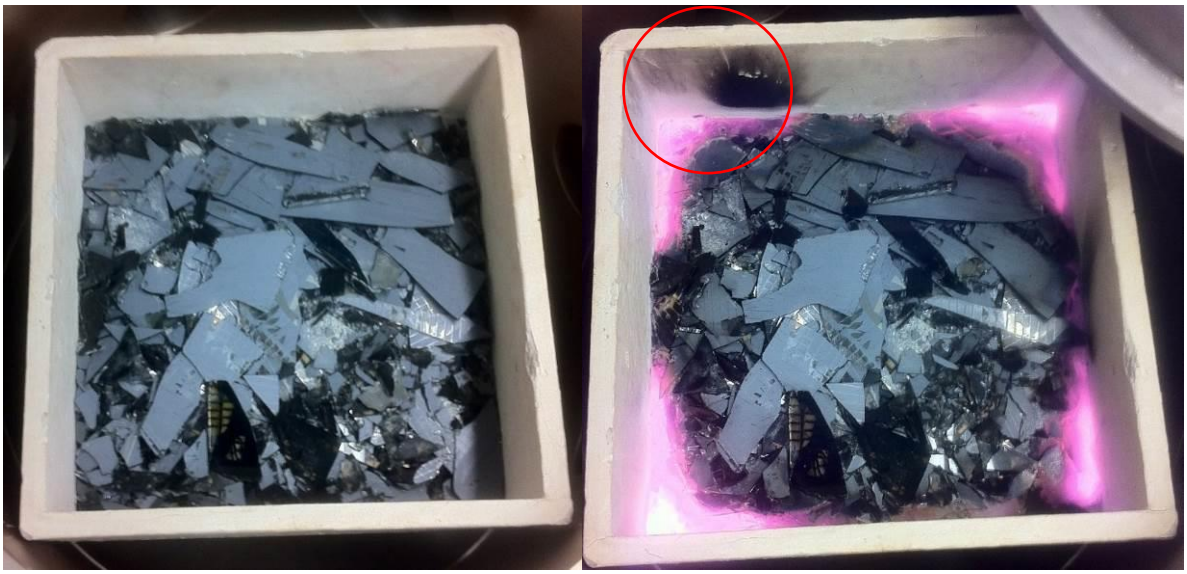

Abbildung 45: 4 e, CdTe) links: Inputmaterial (Draufsicht), rechts: Draufsicht auf die Probenkammer nach Versuchsende

Abbildung 46: 4 e, CdTe) II: Aufnahmen der verschmolzenen Probenstücke in den Ecken der Probenkammer

6.4.5.5 Ergebnisse der fünften Versuchsreihe – Druck und Atmosphäre

Um den Einfluss des umgebenden Drucks und der Gasatmosphäre im Ofeninneren zu untersuchen, wurden für jede Atmosphäre jeweils fünf verschiedene Druckbereiche analysiert. Die Leistungszufuhr wurde schrittweise im Takt von 20 Sekunden um 10 % je Generator erhöht. Aus anlagentechnischen Sicherheitsgründen wurden die Versuche bei

Ausbildung eines Plasmas abgebrochen. Genaue Versuchsparameter können der folgenden Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Versuchsprogramm zur Untersuchung der Atmosphäre und des Druckes

Versuch	Material / Masse [g]	Atmosphäre	Druck [mbar]	Generator-leistung [%]	Dauer
5 a 1 / a 2 / a 3	CIGS / 1500	Luft / Argon / Helium	2,5	20 - 80	20 s je Leistungsbereich
5 b 1 / b 2 / b 3	CIGS / 1500	Luft / Argon / Helium	200	20 – 80	20 s je Leistungsbereich
5 c 1 / c 2 / c 3	CIGS / 1500	Luft / Argon / Helium	500	20 – 80	20 s je Leistungsbereich
5 d 1 / d 2 / d 3	CIGS / 1500	Luft / Argon / Helium	800	20 – 80	20 s je Leistungsbereich
5 e 1 / e 2 / e 3	CIGS / 1500	Luft / Argon / Helium	1000	20 – 80	20 s je Leistungsbereich

Generell konnte festgestellt werden, dass sich unter Argon- und Heliumatmosphäre in allen Druckintervallen bevorzugt Plasmen an der Verbindung zwischen Flansch und Glas bilden, die eine Einkopplung der Mikrowellenenergie in das Probenmaterial effektiv verhinderten. Gleichzeitig führte die Plasmaentwicklung zu einer Schädigung der Anlage (starkes Erhitzen der Gläser und partielles Schmelzen der Gläser sowie der Dichtringe an verschiedenen Generatoren). Im Allgemeinen waren höhere Drücke und niedrige Leistungen zum Zwecke der Verhinderung von Plasmen von Vorteil. Helium zeigte jedoch sowohl bei sehr geringen Leistungen (nur ein laufender Generator einer Leistung von 60 %) in allen Druckbereichen, auch bei Atmosphärendruck, umgehend eine Plasmabildung, sodass von weiteren Versuchen abgesehen wurde. Aufzeichnungen der Wärmebildkamera zeigten für Argon in allen Versuchen keine nennenswerte Wärmeentwicklung oder Ankoppelung. Das behandelte Probenmaterial blieb sowohl bei Argon als auch Helium gänzlich ohne Spuren einer Wärmeentwicklung oder optischen Veränderung. Bei Luftatmosphäre konnte nur bis etwa 600 mbar eine Ankopplung und Wärmeentwicklung festgestellt werden, welche aber im Vergleich zu Versuchen unter Atmosphärendruck geringer ausfiel. Des Weiteren nahmen Ankopplung und Wärmeentwicklung mit sinkendem Druck ab, was auf Bildung von lokalen Plasmen zurückzuführen ist. Versuche mit Stickstoffatmosphäre wiesen ein ähnliches Ergebnis auf. Eine Ankopplung und Wärmeentwicklung waren auf ein Druckintervall von 1 bar – ca. 650 mbar feststellbar. Jedoch waren Ankopplung und Wärmeentwicklung in allen Druckbereichen im Vergleich zu Luftatmosphäre deutlich geringer ausgeprägt. Eine optische Veränderung des Probenmaterials konnte auch bei Stickstoffatmosphäre nicht festgestellt werden. Generell zeigte sich eine klare Korrelation zwischen Zündung von Plasmen und Druck. Je niedriger der Druck, desto größer die Wahrscheinlichkeit einer Plasmazündung. Die Herabsetzung des Druckes führt somit zur bevorzugten Bildung von Mikrowellenplasmen, die die Mikrowellenenergie absorbierten. Dadurch wurde eine

Einkopplung in das Probenmaterial unterbunden. Aus Sicherheits- und anlagentechnischen Gründen wurden an dieser Stelle keine weiteren Versuche zum Einfluss des Druckes und der Atmosphäre durchgeführt. Zielführend im Fall von CdTe Panels war es jedoch, das Material bei höheren Drücken auf Prozesstemperatur zu bringen und nach Abschaltung der Generatorleistung den Druck rasch abzusenken. Abbildung 47 zeigt sich die dabei ausbildenden Fraktionen einer Charge, die auf ein erfolgreiches Abtrennen der CdTe Halbleiterschicht hindeuten.

Abbildung 47: Unterschiedlicher Abtragserfolg als Folge inhomogener Temperaturverteilung in einer Charge

6.4.5.6 Ergebnisse der sechsten Versuchsreihe – Langzeitversuche

In einer sechsten Versuchsreihe sollten die Auswirkungen von längeren Prozesszeiten (600 sec) untersucht werden. Bisherige Prozesszeiten betrugen maximal 240 Sekunden, um einen möglichst ökonomischen Betriebszustand zu simulieren. Zudem wurde das Probenmaterial in einer Probenkammer aus … chargiert, da die Standard-Probenkammer aus … aus technischen Gründen nicht zur Verfügung stand. Des Weiteren wurden die Versuchsparameter so gewählt, dass eine Plasmaentwicklung, sowohl auf der Probenoberfläche des CIGS-Materials als auch an den Flanschen/Gläsern der Hohlleiter verhindert werden sollte, sodass eine Verdampfung der Halbleiterschichten rein auf dem zweiten beobachteten, „plasmalosen“ Ankoppelmechanismus beruhen sollte. Die Versuche wurden bei einer Generatorleistung von 60 % bei je 3 laufenden Generatoren und Atmosphärendruck und Luftatmospähre für 600 Sekunden durchgeführt. Um eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Ofen zu garantieren, rotierten die drei jeweils betriebenen Generatoren sequentiell im Takt von 20 Sekunden. Während des Versuches konnte keine Plasmaentwicklung beobachtet werden. Bei Öffnung des Ofens konnte in beiden Fällen eine starke Gasentwicklung sowie im Falle des CIGS-Probenmaterials ein rötlicher Niederschlag an der Ofenwand festgestellt werden. Die erzielte optische Veränderung des CIGS-Probenmaterials war teilweise sehr deutlich erkennbar, wenn auch nicht vollständig. Jedoch fand eine Trendumkehrung hinsichtlich der lokalen Verteilung des Grades der Veränderung statt. Waren radiale Gebiete, die näher zum Reaktormantel gelegen waren meist wesentlich stärker verändert bzw. aufgeschmolzen, so wiesen dieses Mal das Zentrum der Probenkammer und der Schüttung die besten Ergebnisse auf. Vermutlich ist diese Trendumkehrung in der besseren Speicherung der Wärme im Zentrum bzw. der Tiefe der Schüttung begründet. Die gemessenen Temperaturen (> 650

°C) unmittelbar nach Versuchsende waren auch hier, verglichen mit der Peripherie (ca. 350 °C), am höchsten. Des Weiteren war die in Versuch 4 d) erstmals beobachtete dreifache Farbausprägung (rot, bläulich, milchig-weiß) des Probenmaterials nach erfolgter Behandlung abermals deutlich erkennbar. Analog zu Versuch 4 e) wurde die Restwärme nach Beendigung des Versuches für einen längeren Zeitraum (ca. 15 min) im Schüttgut gespeichert. Abbildung 48 zeigt CIGS-Input (links) und -Output (rechts) der sechsten Versuchsreihe.

Abbildung 48: Langzeitversuch CIGS: Links) Inputmaterial (Draufsicht) und rechts) Outputmaterial

Bei Untersuchung des CdTe-Materials wurde wiederum die Probenkammer aus Mullit benutzt, da zu diesem Zeitpunkt die Probenkammer aus Al_2O_3 aufgrund eines Risses nicht genutzt werden konnte. Es zeigte sich nach Versuchsdurchführung das in den vorangegangenen Versuchsreihen charakteristische Bild einer starken Erwärmung und Veränderung bis hin zum Glühen von großen verschmolzen Probenstücken, Aufschmelzen und Verbacken multipler Probenstücke in der ca. 3 cm breiten Hot-Spot Randzone. Darüber hinaus konnten keinerlei Anzeichen einer optischen Veränderung oder Ankopplung mit Ausnahme einzelner Rillen auf der Zelloberfläche festgestellt werden. Abermals bestand ein klares Temperaturgefälle von der äußeren Hot-Spot Zone (>> 700 °C) zum Zentrum der Probenkammer (ca. 300 °C) hin. Auch in diesem Versuch konnte eine leicht erhöhte Temperatur in der Tiefe der Schüttung gegenüber der Oberfläche (ca. 250 °C) gemessen werden. Abbildung 49 zeigt exemplarisch ein aufgeschmolzenes und verbackenes Probenkonglomerat aus der Randzone.

Abbildung 49: Langzeitversuch CdTe: Detailaufnahmen der Randzone (links) und eines verbackenen Probenstückes (rechts)

6.4.5.7 Ergebnisse der siebten Versuchsreihe – Hybriderwärmung

Die Hybriderwärmung mittels Siliciumcarbid als Suszeptormaterial konnte bezüglich des CIGS-Probenmaterials erfolgreich durchgeführt werden. Eine Ankopplung und Wärmeentwicklung von Suszeptor und Probenmaterial konnte festgestellt werden. Im Falle des CdTe-Materials fand keine ausreichende Aufheizung des Suszeptors statt. Verglichen mit allen vorherigen Versuchsreihen waren nach Öffnung des Ofens die höchsten Temperaturen an den CIGS-Probenstücken (>800 °C) messbar. Erstmals war neben dem bisher beobachteten Zerspringen größerer Probenstücke eine plastische Verformung einzelner Probenstücke feststellbar (vgl. Abbildung 75), was auf sehr hohe Prozesstemperaturen zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Verteilung der optischen Veränderung war ein deutliches Gefälle von außen in Richtung Zentrum erkennbar. Hierbei fiel eine deutliche Grenze, die äußere Mantelfläche der SiC-Tiegel, auf. Lag der Halbleiter-Trägerglas-Verbund „außerhalb“ – zwischen der äußeren Mantelfläche der SiC-Tiegel und der Innenseite der Probenkammer, so war eine optische Veränderung bis hin zur Transparenz nahezu für alle Probenstücke erkennbar. Weiterhin führten die hohen Prozesstemperaturen zum großflächigen Verschmelzen mehrerer Probenstücke. Sobald Probenmaterial auf den SiC-Tiegeln an der inneren, von der Probenkammer abgewandten Seite der SiC-Tiegel positioniert wurde, so erfuhren sie nur in unmittelbarer Nähe der äußeren Mantelfläche eine optische Veränderung und Aufschmelzen. Beides war in Richtung Zentrum wesentlich schwächer ausgeprägt und nach wenigen Zentimetern nicht mehr feststellbar war. Abbildung 74 stellt diese räumliche Trennung mit der äußeren Mantelfläche der SiC-Tiegel als Grenzfläche dar. Eine mögliche Ursache dieser teils deutlichen räumlichen Diskrepanz der optischen Veränderung des CIGS-Materials könnte zum einen in der in den Versuchsreihen 1 – 5 festgestellten größeren Feldkonzentration in mantelnahen Gebieten liegen. Zum anderen zeigte die äußere Mantelfläche der SiC-Tiegel eine deutlich höhere Temperatur auf (750 °C), als die Innenfläche (ca. 500 °C) oder

die dem Zentrum der Probenkammer zugewandte Mantelfläche der Tiegel (ca. 350 °C). In einer Reihe von Zwischenversuchen zum Ankoppel- und Erwärmungsverhalten der SiC-Tiegel konnte hier stellenweise eine Temperaturdifferenz von 400 °C gemessen werden. Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen jeweils Aufnahmen vor und nach der Hybrid-Erwärmung.

Abbildung 50: CIGS Hybrid-Erwärmung: Inputmaterial (links) und Probenkammer nach Versuchsende (rechts)

Abbildung 51: CIGS Hybrid-Erwärmung: Detailaufnahme der Ecke der Probenkammer (links) und Detailaufnahme plastisch verformter Probenstücke (rechts)

Wie bereits erwähnt, konnte bei Untersuchung des CdTe-Materials keine nennenswerte Erwärmung der SiC-Tiegel festgestellt werden. Deren Temperatur betrug nach Öffnung des Ofens mit rund 150 °C lediglich ein Bruchteil der bei Analyse der CIGS-Proben gemessenen (Ca. 750 °C an der äußeren Mantelfläche). Hinsichtlich der Erwärmung und Ankopplung bestätigte sich der Trend einer äußeren Hot-Spot Randzone, welche in derselben Form in den vorherigen Versuchsreihen beobachtet wurde. Nach Öffnen des Reaktors konnte in den Ecken der Probenkammer ein Glühen des Materials nebst sehr

hohen Temperaturen (> 750 °C) festgestellt werden, wohingegen die Temperaturen außerhalb der Randzone im Bereich zwischen 150 °C und 280 °C lagen. Proben außerhalb der Hot-Spot Zone wiesen äußerlich keinerlei optische oder plastische Veränderung auf. In den Ecken der Probenkammer konnten die Auf- und Verschmelzerscheinungen beobachtet werden (siehe Abbildung 52).

Abbildung 52: CdTe Hybrid-Erwärmung: Inputmaterial und Suszeptoren vor (links) und nach der Hybrid-Erwärmung (rechts)

6.5 Auswertung der Versuchsergebnisse

6.5.1 Auswertung der Versuchsreihe zur selektiven Erwärmung

Sowohl CIGS- als auch CdTe-Probenmaterial wies eine eindeutige und schnelle Temperaturzunahme auf, wohingegen das Glas ohne Beschichtung lediglich eine geringfügige Erwärmung zeigte, welche auf die Abwärme der CdTe/CIGS-Proben oder sehr geringe Ankopplung zurückzuführen ist. Innerhalb weniger Sekunden nach Beginn der Mikrowellenbestrahlung wurden Temperaturen > 350 °C erreicht, die im Laufe der weiteren Bestrahlung stetig anstiegen. Weiterhin sind die sehr deutliche optische Veränderung der Materialoberfläche sowie die teils vollständige Zersplitterung der Teilproben neben der gemessenen Temperatur weitere Indizien der selektiven Einkopplung in dünne Metallschichten. In beiden Materialien waren die Rillen der Zelloberfläche Ausgangspunkt der Wärmeentwicklung. Die Reaktorwand aus massivem Edelstahl blieb überdies ebenfalls kalt. Somit konnte die Theorie der selektiven Erwärmung dünnster Metallschichten durch Mikrowellen bestätigt werden.

6.5.2 Auswertung der Versuchsreihe zum Abtragsverhalten

Zwar konnte abermals die Einkopplung und Wärmeerzeugung in den Metallschichten durch Mikrowellenstrahlung dokumentiert werden, doch führte die rapide Aufheizung nebst vermuteter Plasmazündung nicht zur vollständigen Verdampfung der metallischen Halbleiterschichten. Es wird vermutet, dass die erzeugten Temperaturen nicht hoch genug waren, um Gallium, Indium, Kupfer und Molybdän zu verdampfen oder etwa das Aufschmelzen des Trägerglases eine Verschleppung und Fixierung der

Halbleiterschichten im geschmolzenen Trägerglas zufolge hatte. Eine effektive Auswertung der Aufzeichnungen der Wärmebildkamera war aufgrund des Detektionsmaximums von 419 °C in dieser Sache nicht möglich. Bei Vergleich der Konzentration der Elemente einer unbehandelten Referenz und den Produkten der Versuchsreihe zur Untersuchung des Abtragsverhaltens zeigte sich nur für das Element Selen eine wirkvolle Minderung. Dies bestätigt die erwarteten Herausforderungen hinsichtlich der Verdampfung aller weiterer Elemente bei Atmosphärendruck aufgrund ihrer sehr niedrigen Dampfdrücke im Temperaturbereich < 2000 °C. Die Ergebnisse der RFA-Analyse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: RFA-Ergebnisse der behandelten Proben der zweiten Versuchsreihe

Versuchs-nummer	Cd [ppm]	Te [ppm]	Sn [ppm]	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Ga [ppm]	Se [ppm]	Zn [ppm]	In [ppm]
2 a)	5	12	36	258	198	96	73	9	220
2 b)	4	13	37	255	206	91	80	10	260
CIGS Input	3	9	36	288	111	62	364	10	200
2 c)	774	702	269	7	5	< 1	< 1	1	-
CdTe Input	780	787	258	9	5	< 1	6	< 1	-

Lediglich für das Element Selen konnte in beiden analysierten CIGS-Proben eine wesentliche Reduktion um ca. 80 % erreicht werden. Alle anderen Werte liegen entweder im Bereich des unbehandelten Ausgangsmaterials (Zink, Molybdän, Zinn, Tellur, Cadmium) oder weisen sogar teils deutlich höhere Werte auf (Kupfer, Gallium). Gründe hierfür sind nicht klar, könnten aber in Verunreinigungen der verwendeten Aggregate der Probenvorbereitung (Kugelmühle, Siebturm) liegen. Darüber hinaus könnten die unterschiedlichen Konzentrationen auf lokal unterschiedlich hohe Konzentrationen der Elemente des Ausgangsmaterials zurückzuführen sein. Des Weiteren konnte der Trend der Start-Ankopplung in den Rillen der Halbleiterschicht bestätigt werden. Zu Beginn der Mikrowellenbestrahlung verzeichnen die Rillen einen enormen Temperaturzuwachs binnen weniger Sekunden auf > 300 °C. Die weitere temperaturbedingte Oberflächenveränderung erfolgt schwerpunktmäßig um das Zentrum (Rillen) herum und breitet sich quasi kreisförmig aus. Es zeigte sich eine tendenziell bessere Ankopplung im geometrischen Schwerpunkt der jeweiligen Proben als in der Peripherie, analog zur gängigen Wärmeerzeugung im geometrischen Zentrum des Stoffes mit Temperaturgefälle nach außen. Zum Teil führten die hohen Temperaturen zum lokalen Aufschmelzen des Kalk-Natron-Trägerglases. Sowohl CdTe- als auch CIGS-Proben zersplitterten infolge der Erwärmung. Hierbei wiesen feine bzw. kleine Splitter keine bis nur sehr geringe optische Veränderungen auf, was einen Einfluss der Korngröße auf die Ankopplung schließen lässt. Des Weiteren konnte eine Korrelation des Generatorleistung und Ankopplung bzw. Temperaturentwicklung festgestellt werden. Jedoch resultierte dies nicht in einer gesteigerten Abnahme der untersuchten Elemente.

6.5.3 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss der Korngröße- und form

Auch in der dritten Versuchsreihe konnte trotz minimaler Leistungseinstellung eine Ankopplung und Aufheizung des Materials festgestellt werden. Bezüglich des CIGS-Materials war die Ankopplung und Wärmeentwicklung in flächigen Probenstücken besser als in dünnen, stabförmigen Geometrien. Eine bessere Wärmeabfuhr an die Umgebung kann hierbei ausschlaggebend sein. Diese könnte zu einer weniger starken Zunahme des temperaturabhängigen spezifischen Widerstandes des Materials führen und somit zu einer geringer ausfallenden magnetischen Aufheizung. Die ausbleibende Ankopplung und Erwärmung von sehr kleinen Probenstücken einer Korngröße < 30 mm unterstreicht dies. Eine Analyse der stofflichen Zusammensetzung der behandelten Proben mittels RFA ergab – trotz teils gut erkennbarer und großflächiger optischer Veränderung der Oberfläche - keine signifikante Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial. Gewählte Leistung und Prozessdauer waren hierfür nicht ausreichend. Einen genauen Überblick über die durchschnittlichen Elementkonzentrationen im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist der folgenden Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Durchschnittliche Elementkonzentrationen der Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße

	Cd [ppm]	Te [ppm]	Sn [ppm]	Mo [ppm]	Cu [ppm]	Ga [ppm]	Se [ppm]	Zn [ppm]	In [ppm]
CIGS (ø)	5	11	39	278	135	75	360	11	260
CIGS Referenz	3	9	36	288	111	62	364	10	200
CdTe (ø)	623	536	271	9	1	< 1	< 1	1	-
CdTe Referenz	780	787	258	9	5	< 1	6	< 1	-

Die bessere Ankopplung in kleinen Korngrößenbereichen < 30 mm bei Behandlung der CdTe-Proben könnte mit der vergleichsweise schlechten Wärmeleitfähigkeit erklärt werden. Jedoch waren auch hier die erzeugten Temperaturen nicht ausreichend, um einen destillativen Abtrag der Metallschichten – abermals trotz teils vollständiger Veränderung der Oberflächenmorphologie – zu bewirken. Eine RFA wies keine signifikante Abnahme einer Fraktion erkennen.
Die ausbleibende Ankopplung und Wärmeentwicklung beider Pulverfraktionen selbst bei äußerst hohen Leistungen kann als Indiz für eine Mindestkorngröße verstanden werden. Zwar wiesen pulverförmige Proben in anderen Studien eine deutliche Ankopplung und Wärmeentwicklung auf. Es wurden jedoch jeweils ein Metallpulver und nicht, wie im vorliegenden Falle, Pulver aus Metall-Glas-Verbunden mit einem auf die Masse bezogenen wesentlich höheren Anteil seitens der Glas-Fraktion behandelt. Folglich kann ein Mindestmaß an zusammenhängender Fläche der Halbleiterschichten als essentiell für eine Ankopplung und Aufheizung durch Mikrowellen vermutet werden.

6.5.4 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss der Probenmenge

Die zu Beginn der vierten Versuchsreihe festgestellte Gasentwicklung ist auf ein restliches Ausgasen der Probenkammer zurückzuführen und konnte bei erstmaliger Benutzung nach Lagerung der Probenkammer bei atmosphärischen Bedingungen wiederholt festgestellt werden.
Das Ergebnis des radial besseren Ankoppelverhaltens in beiden Fällen ist mit der ungleichmäßigen Feldkonzentration zu erklären. Art und Form der oberflächlichen Veränderung der Probenstücke in der Peripherie weisen hier auf eine Plasmazündung an einzelnen Stücken als Ursache der Veränderung hin, die sich mit einer Erhöhung der Probenmenge effektiv begrenzen lässt. Folglich nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Plasmabildung mit der Erhöhung der Probenmasse ab, was im Weiteren den mäßigen Abtrag in den Versuchen 4 a) – 4 c) erklärt. Die zunehmend bessere Speicherung der Wärme im Falle der CIGS-Proben ist verbunden mit der Steigerung der Probenmenge und der Aufhäufung. Somit besteht eine geringere Wärmetauschfläche und die Wärme in der Tiefe der Schüttung bleibt länger erhalten, als am Rande, der Oberfläche oder bei Betrachtung von Einzelstücken. Die Erhöhung der Versuchsdauer bei gleichzeitiger Reduktion der Leistung auf 20 % je Generator blieb hinsichtlich der erzielten Temperaturen und Ankoppelungserscheinungen erfolglos. Somit besteht eine direkte Korrelation zwischen Probenmenge und Leistungsabgabe, die nötig ist, um das Material effektiv zu erwärmen. Die Anhebung der Leistung auf 50 % für eine Dauer von 120 sek ausreichend, um erstmals einen zweiten, plasmalosen Abtragsmechanismus zu initiieren. Dieser ist nicht auf eine peripher erhöhte Feldkonzentration zurückzuführen und sowohl in der Tiefe der Schüttung als auch oberflächlich in zentrumsnähe beobachtet worden. Das Ausbleiben des Aufschmelzens des Glases sowie die Morphologie der Oberfläche der betroffenen Teilstücke weisen keinerlei vergleichbare Spuren eines Plasmas auf. Die höhere Leistung in Kombination mit der Speicherung bzw. Stauung der erstandenen Wärme waren hierfür sowie für eine Ankopplung in der Tiefe der Schüttung ausschlaggebend. Jedoch führte der plasmalose Abtrag ebenfalls lediglich zu einer Abnahme des Selens. Eine zusätzliche Analyse des Probenmaterials mittels REM-EDX ergab eine Abnahme des Kupfers und eine teilweise Abnahme des Galliums. Dies konnte jedoch nicht mit den Ergebnissen der RFA bestätigt werden. Verglichen mit einer Referenz lag die Kupferkonzentration in allen analysierten Proben teils deutlich oberhalb der der unbehandelten Referenz. Die Galliumkonzentration der behandelten Proben lag ebenfalls deutlich über dem Referenzwert, jedoch noch im Bereich der Messabweichung von 20 %. Die genauen Gründe hierfür sind unklar. Gegebenfalls könnte eine Probenverunreinigung oder eine fehlerhafte Analyse ausschlaggebend sein. Eine weitere Ursache hierfür kann in der Tatsache liegen, dass das per REM-EDX analysierte Probenstück nicht identisch mit dem der RFA zugeführten Probe war und hierbei lokale Unterschiede trotz hoher optischer Ähnlichkeit vorlagen. Die nachfolgende Tabelle 12 stellt die per RFA ermittelte stoffliche Zusammensetzung der aktiven Schicht nach Behandlung sowie der unbehandelten Referenz dar. Abbildung 53 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer REM-EDX-Analyse der vierten Versuchsreihe.

Tabelle 12: Ergebnis der RFA zur Zusammensetzung der aktiven Schicht (CIGS) nach Behandlung

Proben-bezeichnung	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te	In
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CIGS I „Blau“	320	46	144	282	5	12	39	7	190
CIGS II „Weiß“	218	68	8	269	6	10	39	10	240
CIGS III „Rot“	152	49	8	285	3	10	37	9	160
CIGS Referenz	97	35	261	279	8	10	40	2	140

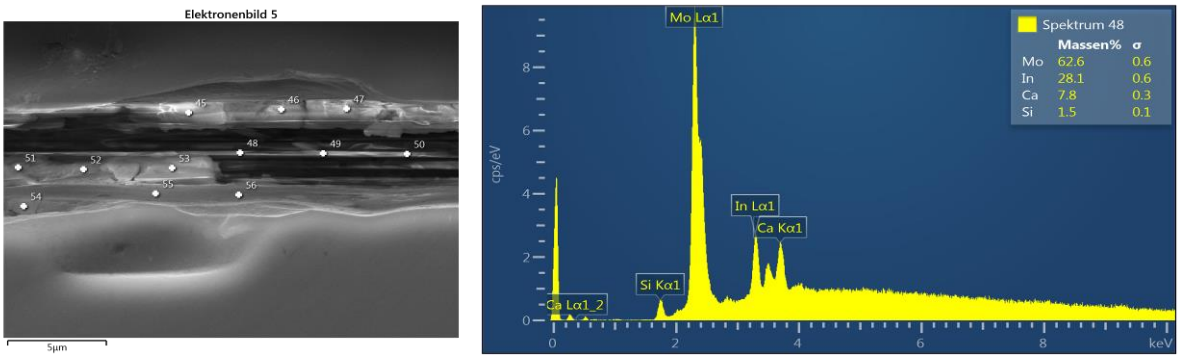

Abbildung 53: Exemplarische Aufnahmen und Auswertung der REM-EDX Analyse für eine CIGS-Probe der vierten Versuchsreihe

Bezüglich des CdTe-Materials lässt sich die jeweils lediglich auf die Peripherie beschränkte Ankopplung und Temperaturentwicklung mit der sehr schlechten Wärmeleitfähigkeit des Materials erklären. Somit folgte ein „Thermal Runaway“ infolgedessen das am Rande liegende Material das Gros der Mikrowellenstrahlung absorbierte. Somit hatte das am Rande liegende Material eine abschirmende Wirkung auf das restliche innenliegende Probenmaterial. In einer Reihe von weiteren Versuchen mit einer Platzierung von CdTe-Proben im Zentrum des Reaktors konnte durchaus eine signifikante Ankopplung und Erwärmung bei Proben im Zentrum des Reaktors festgestellt werden, was diese These bestätigt. Die Analyse der stofflichen Zusammensetzung des behandelten CdTe-Materials per RFA ergab jedoch lediglich eine fast vollständige Verschleppung der Halbleiter-Elemente in das Glassubstrat und nur eine geringfügige Verdampfung. So gingen für alle im Rahmen der Versuchsreihe zur Probenmenge untersuchten CdTe-Proben (es wurden Proben, die Spuren einer Ankopplung aufwiesen, analysiert) durchschnittlich lediglich rund 19 % des Cadmiums und 32 % des Tellurs in die Gasphase über. Das großflächige Aufschmelzen des Glases ist hierfür ausschlaggebend. Somit fand - trotz hoher Temperaturen - keine effektive Verdampfung des CdTe-Halbleiters statt. Tabelle 13 gibt Übersicht über die per RFA festgestellte Zusammensetzung aktiven Schicht (CdTe) nach Behandlung.

Tabelle 13: Ergebnis der RFA zur Zusammensetzung der aktiven Schicht (CdTe) nach Behandlung

Proben-bezeichnung	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CdTe Referenz	5	<1	6	9	780	< 1	258	787
CdTe (Durchschnitt)	7	<1	1	12	630	2	270	534

6.5.5 Auswertung der Versuchsreihe zum Einfluss von Druck und Atmosphäre

Die starke Plasmaentwicklung bei Verwendung von Argon und Helium als Atmosphäre ist mit der niedrigen Durchschlagsfestigkeit beider Gase zu erklären. Somit bildete sich bereits bei Atmosphärendruck ein deutlich sichtbares Plasma außerhalb der Probenkammer. Untersuchungen des Reaktorinneren zeigten eine sehr deutliche Erhitzung der Quarzgläser an den Flanschen der Hohlleiter. Einige der Gläser zeigten infolge der Plasmawirkung eine partielle Aufschmelzung und Risse, sodass vier der acht Gläser gewechselt werden mussten. Des Weiteren führte die Ausbildung von Plasmen neben einer Schädigung des Versuchsaufbaus ebenfalls dazu, dass keine Mikrowellenenergie mehr in das Probenmaterial eingekoppelt wird. Eine Modellierung der Feldverteilung des Mikrowellenherstellers Fricke und Mallah ergab eine erhöhte Feldkonzentration und Plasmazündung an den Flanschen/Quarzglasscheiben. Bei Luft als Atmosphäre konnten bei entsprechender Leistungsabnahme und geringer Mikrowellenreflexion in einem Druckbereich zwischen 600 mbar und Atmosphärendruck Plasmen an den Flanschen/Gläsern erfolgreich unterdrückt werden. Bei einem Druck < 600 mbar waren auch hier deutliche Plasmabildungen an den Flanschen erkennbar. Aus anlagentechnischen Gründen sowie aus Sicherheitsgründen wurden keine weiteren Versuche in Druckbereichen < Atmosphärendruck durchgeführt, sodass an dieser Stelle keine Bewertung der Ankopplung bzw. des erwarteten destillativen Abtrages gemacht werden kann. Jedoch konnte die Verdampfung von CdTe durch unmittelbare Evakuierung des Reaktorraumes nach Erreichen von ca. 700°C in der Kammer erreicht werden, was die RFA Analyse (Tabelle 14) bestätigt.
Abbildung 54 zeigt eine von Fricke & Mallah durchgeführte Simulation der Feldverteilung in einem Hohlleiter (Schnitt). Die Farbe Rot stellt in diesem Zusammenhang Feldmaxima dar.

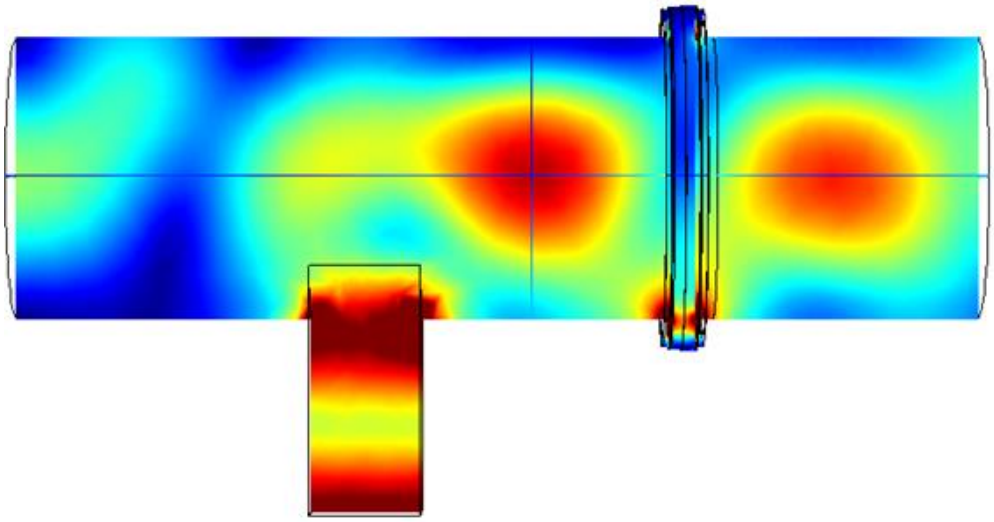

Abbildung 54: Simulation der Feldverteilung in einem Hohlleiter

Tabelle 14: Deutliche Abnahme von Cd und Te bei Evakuiertung auf > 10mbar bei 700°C

Probenbezeichnung	Cd	Te
	ppm	ppm
CdTe Vakuum 1	250	239
CdTe Vakuum 2	51	35
CdTe Vakuum 3	19	3
CdTe vor Behandlung	780	787

6.5.6 Auswertung der Versuchsreihe – Langzeitversuche

Das Ergebnis der Langzeitversuche ergab im Falle des CIGS-Materials eine stärkere Ankopplung und Veränderung der Oberfläche im Zentrum der Schüttung als außen bzw. an der Oberfläche. Der genaue Hintergrund dieser Trendumkehrung ist nicht bekannt. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass die bessere Speicherung der erzeugten Wärme im Zentrum der Schüttung, gerade angesichts längerer Prozesszeiten, dafür verantwortlich ist. Gegebenfalls kann die verwendete kleinere Probenkammer, welche folglich die Bereiche einer erhöhten Feldkonzentration in Mantelnähe nicht abdeckte, ebenfalls für die Trendumkehrung verantwortlich gewesen sein. Eine Untersuchung mit der größeren eckigen Probenkammer wäre an dieser Stelle sinnvoll, um den Einfluss der unterschiedlichen Probenkammern zu minimieren. Das wesentlich bessere Ankoppelverhalten in der Tiefe der Schüttung verglichen mit aufliegenden Probenstücken (vgl. Abbildung 68) unterstützt diese These. Abbildung 68 zeigt einen graduellen Übergang der Veränderung vom Zentrum aus in Richtung Peripherie. Eine thermische Isolation des Probenmaterials scheint bezüglich der Ankopplung von Vorteil. Die festgestellte dreifache Farbausprägung (rot, bläulich, milchig-weiß) weist wieder auf eine plasmalose Ankoppelung und Abtrag einzelner Schichten hin. Jedoch ergab das Ergebnis einer RFA auch diesem Falle lediglich eine signifikante Reduzierung des Selengehaltes. Alle weiteren Elemente lagen in einer ähnlichen oder teils höheren Konzentration vor als in einer unbehandelten CIGS-Referenzprobe. Das Ergebnis der stofflichen Zusammensetzung kann der folgenden Tabelle 15 entnommen werden.

Tabelle 15: Stoffliche Zusammensetzung der aktiven Schicht einer CIGS-Probe nach Langzeitbehandlung

Probe	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te	In
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CIGS Referenz	97	35	261	279	8	10	40	2	140
CIGS Langzeit	143	68	36	305	8	9	43	8	250

.

Für das CdTe-Material war abermals ein typischer „Thermal Runaway“ erkennbar. Die Reduzierung der Ankopplung und des Abtrages auf eine äußere Randzone hatte eine vollständige Abschirmung des Großteils des Materials im Inneren zufolge. Auch hier fand eine primäre Verschleppung der Halbleiterschicht in die Glasfraktion statt. Das Aufschmelzen des Trägerglases hat auch hier eine Verdampfung effektiv verhindert. Der Abtrag betrug für Cadmium rund 28 % und für Tellur 36 %. Die stoffliche Analyse mittels RFA ergab für die ausgewählten Probenstücke die folgende Zusammensetzung:

Tabelle 16: Ergebnis der RFA zur Zusammensetzung der aktiven Schicht (CdTe) nach Behandlung - Langzeitversuch

Proben-bezeichnung	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CdTe Referenz	5	<1	6	9	780	< 1	258	787
CdTe Langzeit	2	<1	< 1	15	558	< 1	269	507

6.5.7 Auswertung der Versuchsreihe zur Erprobung einer Hybriderwärmung

Die starke plastische Verformung und das in vorherigen Versuchsreihen nicht beobachtete vollständige Verschmelzen mehrerer CIGS-Probenstücke in Kombination mit den hohen gemessenen Temperaturen an Probenstücken und Suszeptoren bei Ende des Versuches lassen die Hybrid-Erwärmung als erfolgreich erscheinen. Jedoch auch hier konnte eine Art Abschirmungseffekt festgestellt werden, der eine Ankopplung der CIGS-Proben innerhalb der SiC-Ringe verhinderte. Die stoffliche Zusammensetzung als Ergebnis der RFA ergab ein zu den vorherigen Versuchsreihen analoges Ergebnis: Wirkvolle Reduzierung des Selengehaltes, keine Veränderung oder aber eine Zunahme bei allen anderen analysierten Elementen. Der folgenden Tabelle 17 können die genauen analysierten Werte entnommen werden.

Tabelle 17: Stoffliche Zusammensetzung der aktiven Schicht einer CIGS-Probe nach Hybriderwärmung

Probe	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te	In
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CIGS Referenz	97	35	261	279	8	10	40	2	140
CIGS Hybrid	127	67	3	272	9	11	42	7	220

Wie auch in den vorangegangenen Versuchsreihen weist die Beschränkung der Ankopplung und Temperaturverteilung auf einen starken „Thermal Runaway“ des CdTe-Materials hin. Die Tatsache, dass das Suszeptormaterial SiC, ein ausgesprochen guter Mikrowellenabsorber, keine nennenswerte Erwärmung aufwies unterstreicht die These eines Abschirmungseffektes. Auch hier gilt eine Abdampfung der Metallschichten als prinzipiell möglich, doch nicht für eine größere Probenmenge. Aufgrund der nur geringfügigen Erwärmung des Suszeptors kann keine Aussage über den Einfluss einer Hybrid-Erwärmung gemacht werden. Das Ergebnis der RFA-Analyse der ausgewählten Proben zeigte auch hier eine fast vollständige Verschleppung der aktiven Schicht in der Glasfraktion. So nahm Cadmium um lediglich 7 %, Tellur um 22 % ab. Zinn wies auch hier keinerlei Abnahme auf. Nachfolgend gibt Tabelle 18 einen Überblick über die Zusammensetzung der aktiven Schicht (CdTe) nach Hybrid-Erwärmung.

Tabelle 18: Ergebnis der RFA zur Zusammensetzung der aktiven Schicht (CdTe) nach Behandlung - Hybriderwärmung

Proben-bezeichnung	Cu	Ga	Se	Mo	Cd	Zn	Sn	Te
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CdTe Referenz	5	<1	6	9	780	< 1	258	787
CdTe Hybrid	3	<1	1	7	728	< 1	273	610

6.5.8 Fazit zur Versuchsauswertung

Generell konnte eine Wechselwirkung zwischen Probenmaterial und Mikrowellen festgestellt werden. Wesentliche Einflussparameter waren die Korngröße, die Probenmenge sowie Leistungsdarbietung, Prozessdauer, Druck und Atmosphäre. Gemäß der Korngröße zeigte sich eine tendenziell bessere Ankopplung mit steigender Korngröße. Die Probenmenge hat sowohl für die Ausbildung von Plasmen sowie für den Abtragsmechanismus (CIGS) entscheidenden Einfluss. Steigt die Probenmenge, so sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Plasmazündung und desto eher zeigt sich im Falle des CIGS-Materials der plasmalose Abtragsmechanismus durch Oxidation von Selen. Bei

Verwendung von CdTe findet bei einer großen Probenmenge ein Abschirmungseffekt statt, der eine Ankopplung des innenliegenden Materials effektiv verhindert. Argon und Helium führten zu einer starken Plasmaentwicklung außerhalb der Probenkammer. Längere Prozesszeiten und Hybriderwärmung hatten für CdTe keinerlei Einflüsse, da auch in diesen Fällen eine Abschirmung und „Thermal Runaway“ eine Ankopplung im Zentrum der Probenkammer verhindert haben. Jedoch führte das Heizen bei moderaten Leistungen und einer raschen Evakuierung des Reaktors nach Versuchsende zu einer nachweislichen Entfernung von CdTe. Für CIGS führten längere Prozesszeiten abermals lediglich nur zu einer Reduzierung des Selengehaltes. Bei der CIGS-Hybriderwärmung konnten zwar sehr hohe Temperaturen erzielt werden, jedoch als Resultat ebenfalls nur eine Abnahme des Selens festgestellt werden.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick des Gesamtvorhabens

Hinsichtlich der wirtschaftlichen Erfolgsaussichten stellt zum einen der steigende Bedarf an seltenen bzw. kritischen Metallen für die PV-Industrie eine Verknappung und damit potenziellen Preissteigerungen dar. Andererseits steigt auch das Volumen der zu rezyklierenden PV-Module. Um einzuschätzen, welche Materialmengen zukünftig zur Verwertung anstehen, wurden in einer Ökopol-Studie [Ökopol 2004] zunächst die Entwicklung des PV-Marktes seit 1990 und die zu erwartende Entwicklung in Deutschland und in der EU untersucht. Mit Hilfe einer simulierten Absterbekurve wurde die zur Entsorgung anstehende Abfallmenge in 2015 bereits auf ca. 5000 t und 2040 ca. 33.000 t alleine in Deutschland prognostiziert. Bezogen auf Europa ist in 2030 laut einer weiteren Ökopol-Studie [Ökopol 2007] zufolge, mit einem PV-Abfallaufkommen von über 130.000 t zu rechnen. Unter Annahme eines Zielmetallgehaltes von 0,1%, einer Stabilität der Rohstoffpreise von 2007 (berücksichtigt werden In, Ga und Te; Cd und Se werden in dieser Kalkulation aufgrund des geringeren Materialwerts vernachlässigt), ergibt sich für 2030 in erster Näherung ein Zielmetallmaterialwert von über 40 Mio. € allein in Europa. Hinzu gezählt werden könnten noch weitere 15% Produktionsausschuss mit einem Erlös von 100 €/t rezykliertem Flachglas und einer z.Zt. marktüblichen Entsorgungsgebühr von 150 €/t. Daraus ergibt sich ein Gesamtumsatzwert von über 87 Mio. €.

Die 2011 Krisen-bedingte Konsolidierung des Herstellermarktes führte eher zu einer weiteren Ausdifferenzierung der Recyclingaktivitäten. So hat Bosch-Solar das Business-Segment verkauft, Herstellungskapazitäten geschlossen oder in den asiatischen Raum verlagert. First-Solar hat die gesamte Fertigung in Frankfurt (Oder) 2014 liquidiert und abgebaut. Dazu zählt auch die – bisher einzig verfügbare – spezifische Demonstrationsanlage zur Aufbereitung von CdTe-Dünnschichtmodulen. Ebenso wurde unmittelbar nach Gründung und Ankündigung einer signifikanten Recycling-Investition durch Sunicon wegen der Zuspitzung der Krise das Vorhaben zurückgenommen. Eine Wiederaufnahme ist nicht geplant, da sich die Recyclingkapazitäten auch durch Produktionsschrotte der Solarworld AG decken sollten, die nunmehr wegen der Marktkonsolidierung nicht mehr gegeben sind. Ankündigungen der Saperatec GmbH und Loser Chemie GmbH nach Weiterentwicklung der nasschemischen Verfahren eine Demonstrationsanlage bzw. Fertigungsstätte aufzubauen wurden bisher nicht umgesetzt. Dies liegt zum einen am bisherigen Entsorgungspreisniveau von PV-Solarmodulen (< 150

€/t), und der Tatsache das hier die bisher verfügbare geringe Menge von Dünnschicht-Modulen im Gros der Siliziumbasierten Altmodule verdünnend verschwindet, aber auch an der geringen Mengenprognose der einschlägigen Fachverbände, die für die nahe Zukunft keinen Geschäftsfall insbesondere für TF-Module erkennen können. Insgesamt waren im Bereich des TF-Recyclings, auch international, während der Projektlaufzeit die Aktivitäten rückläufig.

Nach weiteren vergangenen 4 Jahren Erfahrung zur Betrachtung des PV-EOL-Marktes kann der Rücklauf von alten Solarmodulen noch nicht hinreichend sicher kalkulierbar werden, insbesondere im Hinblick auf Dünnschicht-Solarmodule. Dennoch plant die Accurec Recycling GmbH konkret zunächst eine Pilotanlage für Silizium basierte PV-Module in Deutschland. Hier ist zunächst die bedeutendste Menge schnell anwachsender Jahrestonnagen zu erwarten, wobei erste Erfahrungen im halbtechnischen Maßstab gesammelt werden konnten, und sie eine für Dünnschicht-Module fördernde Erfahrungszunahme darstellen.

Das vorgeschlagene Verfahren kommt in regionaler Hinsicht unmittelbar jungen deutschen, innovativen Mittelstandsunternehmen zugute. Es hat zunächst einerseits intensiv den universitären Knowhow-Transfer und anderseits den Aufbau von fachspezifischem Wissen durch eigene Entwicklungsleistungen innerhalb der beteiligten Mittelstandsunternehmen gefördert. Hinsichtlich Forschung und Lehre kam das Verbundprojekt ebenso unmittelbar den Auszubildenden an Universität bzw. Industrie, sowie der Ingenieurausbildung des beteiligten Institutes zu gute. Im Detail konnte für die vorgeschlagene Thematik eine begleitende Dissertation eines Ingenieurs/in erfolgen, sowie Studenten mit dieser zukunftsorientierten Materie mittels Bachelor-/Masterarbeiten angeleitet werden. Die Forschungsergebnisse wurden in Fachzeitschriften (Photon, etc.) veröffentlicht und sollen auf internationalen Tagungen (PV-Recycling Conference) mit Breitenwirkung zur Diskussion gestellt werden.

Die theoretischen und praktischen Erkenntnisse aus diesem Forschungsprojekt lassen eine grundsätzlich positive Erwartungshaltung zu. Die erfolgreiche Auslegung und Bau der MVD-Anlage durch Fricke und Mallah Microwave Technology GmbH hat der Umsetzung dieser Technologie ein vielversprechendes zusätzliches Anwendungsgebiet der Mikrowellentechnologie gesichert. Darüber hinaus wird dieses Verfahren der nicht verbreiteten Mikrowellen-Vakuum-Erwärmungstechnologie und die dazugehörigen Messtechnik einen erheblichen Vorschub im Anwendungssektor Recycling leisten.

Darüber hinaus soll der technische Ansatz einer Mikrowellenverdampfung mit anschließender Kondensation insgesamt am IME weiterentwickelt werden, um den Prozessvorteil hoher Selektivität und Energieeffizienz auch in branchenübergreifenden Anwendungsfällen nutzbar zu machen. Die abschließende technische Beurteilung der Projektergebnisse weißt aber auch darauf hin, dass unterschiedliche Prozessdetails noch nicht hinreichend erklärt oder verbessert werden konnten. So muss zunächst Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Wertmetallabtragung gewährleistet werden. Eine allgemeingültige Prozessführung zum vollständigen Abtrag der Wertmetallschichten konnte bislang noch nicht erzielt werden. Hintergrund sind Temperaturgradienten, die sich aufgrund der Materialgeometrie an Spitzen und Kanten ausbilden. Folglich schmilzt das

Glas lokal auf, was nicht nur zu einer Verschleppung der Wertmetalle zur Folge haben kann, sondern auch einen erhöhten Energiebedarf, da Mikrowellen zunehmend aufgrund der veränderten dielektrischen Eigenschaften in das heiße Glassubstrat einkoppeln. Hierzu soll der Einsatz eines kontinuierlichen Mikrowellen-Drehrohrs getestet werden. Wesentlicher Vorteil ist eine definierte Verweilzeit des Aufgabeguts bei Durchlaufen derselben Feldverteilung. So sollen Hotspots und folglich auch Thermal Runaways (lokale unkontrollierte Überhitzung) vermieden werden. Ein weiterer kritischer Aspekt ist das Eintreten von Plasmaeffekten, was mit hohen elektrischen Felddichten einhergeht. Bedingt durch die benötigten Energiedichten zur Abtrennung der Halbleiterschichten bei weitestgehender Vermeidung des Energieeintrages ins Glas, kann es zur Ausbildung von Plasmen kommen. Nachteil ist die Einkopplung der MW-Strahlung ins Plasma und ein „Abschirmungseffekt“ der zu behandelnde Charge. Wesentliche Einflussparameter sind Einerseits die Anlagengeometrie, andererseits die Menge und Geometrie des Input-Materials. Zur Sicherstellung eines plasmafreien Betriebes sind weitere Simulationsrechnungen nötig.

Sind diese Hürden überwunden, ließe sich ausreichend Wertmetallkondensat sammeln, um eine finale Bewertung des Gesamtprozesses durchzuführen.

Die aufgeführten technologischen Schwierigkeiten weisen darauf hin, dass vor einem Upscaling in einen industriellen Maßstab – gerade durch die Empfindlichkeit der MVD-Technik – eine Zwischenstufe in der Übertragung der Ergebnisse erforderlich ist. Eine Auslegung, Bau und Test einer angepassten Demonstrationsanlage für Inputkenndaten (Bautyp, Zustand und max. Abmessungen der Dünnschicht-Module sowie Durchsatz) sollte das Verständnis aller Prozessschritte und ihre gegenseitigen Abhängigkeiten so verbessern, dass ein weiteres Upscaling in den Produktionsmaßstab für Mittelstandsunternehmen mit einem wirtschaftlich tragbarem bzw. minimalem Risiko verbunden ist. Eine Förderung über diesen Demo-Zwischenschritt hinweg im Sinne eines Folgeprojektes halten die Projektteilnehmer für unbedingt empfehlenswert.

7 Literaturverzeichnis

[Green 2013] Green Jobs Austria, „Recycling von PV-Modulen; Hintergrundpapier zum Round Table 2013," 2013.

[Bund 2015] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland: "Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten", unter: http://www.gesetze-im-internet.de/elektrog/, Stand: 15.05.2015

[Euro 2012] Europäisches Parlament: " Richtlinie 2012/19/EU des europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte (Neufassung)", unter: http://eur-lex.europa.eu/

[Erdmann 2011] Erdmann, L, Bernhardt, S, Feil, M: „Kritische Rohstoffe für Deutschland", Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT) unter: https://www.izt.de/, Stand: 19.05.2015

[Wirth 2015] Wirth, H: Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, unter www.pv-fakten.de, Stand: 25.12.2015

[Metaxas 1983] Metaxas, A.C. and R.J. Meredith, Industrial microwave heating. IEE power engineering series. 1983, London, UK: P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers. xv, 357 p.

[Meredith 1998] Meredith, R.J. and Institution of Electrical Engineers., Engineers' handbook of industrial microwave heating. IEE power series. 1998, London: Institution of Electrical Engineers. xiv, 363 p.

[Yoshikawa 2010] Yoshikawa, N., Fundamentals and applications of microwave heating of metals. Journal of Microwave Power and Electromagnatic Energy, 2010. 44(1): p. 4-13.

[Agrawal 2006] Agrawal, D., Microwave sintering, brazing and melting of metallic materials. Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals and Materials, Vol 4, 2006: p. 183-192.

[Ökopol 2004] Institut für Ökologie und Politik GmbH: Stoffbezogene Anforderungen an Photovoltaik-Produkte und deren Entsorgung, Umwelt-Forschungs-Plan, FKZ 202 33 304 Endbericht, 2004

[Ökopol 2007] Institut für Ökologie und Politik GmbH: Studie zur Entwicklung eines Rücknahme- und Verwertungssystems für photovoltaische Produkte, Endbereicht, 2007

[PVCycle 2015] http://germany.pvcycle.org/wp-content/uploads/2013/09/OPS-Status-Report- December-1.pdf, Stand: 14.05.2015

[Bernhard 2015] Bernhardt, Siegfried; Erdmann Lorenz; Marwede, Max; Caporal, Sophie: „Roadmap: Ressourceneffiziente Photovoltaik 2020+", unter: http://ressourcen.wupperinst.org/downloads/MaRess_AP9_1.pdf, Stand: 13.05.2015

[Euro 2015] Europäische Kommission: "Study on Photovoltaic Panels Supplementing the Impact Assessment for a Recast of the WEEE Directive", unter:

http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Study%20on%20PVs%20Bio%20final.pdf Stand: 13.05.2015

[Asset 2015] Asset Management DEXIA: “Bergbau und grüne Technologie: Ein Widerspruch an sich? Ist die Zukunft der Metalle grün?“, unter: http://sri.candriam.com/LibrarySRI/SUMMARY_DE.pdf, Stand: 15.05.2015

[Alba 2015] ALBA Group: “Recycling für den Klimaschutz”, unter: https://www.alba.info/fileadmin/alba/pressemappe/recycling_fuer_den_klimaschutz/Recycling_fuer_den_Klimaschutz.pdf, Stand: 15.05.2015

[Marwede 2013] Marwede, Max; Berger, Wolfgang; Schlummer, Martin; Mäurer, Andreas; Reller, Armin: Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste – current feasible processes, Elsevier, Renewable Energy, Vol. 55 (2013), S. 220 – 229, doi: 10.1016/j.renene.2012.12.038

[PVCycle 2015a] PV Cycle: “Die WEEE-Lösung für Ihren PV-Altmodulabfall“, unter: http://www.eab-gruppe.de/download/info_flyer_pv_cycle.pdf, Stand: 13.05.2015

[Palitzsch 2015] Palitzsch, Wolfram; Loser, Ulrich: “Waste minimisation with an universal chemical recycling procedure for CIS, CIGS and CdTe photovoltaic waste – an approach for sustainable materials use”, unter: http://www.loserchemie.de/pdf/25pvsec.pdf, Stand: 13.05.2015

[Kernblum 2015] Dr. Kernbaum, Sebastian; Dr. Lovis, Florian; Surmann, Thomas: “Entwicklung von nanoskaligen Trennmedien und Konstruktion einer kontinuierlichen Anlage für die Aufbereitung von PV-Modulen“, unter: https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29682.pdf, 13.05.2015

[First 2014] First Solar, „http://www.iea-pvps-task12.org/fileadmin/IEA-PVPS_Docs/Documents/Thin%20Film%20-%20CdTe.pdf.“, März 2014.

[Huot 2011] Recycling of solar Thin Film PV modules and scraps, and closed-loop use of metals, Innovation Forum, Life-cycle strategies and Recycling of Rare Metals with a strategic importance, 1-2 March 2011, Freiberg

[Oosterhof 2011] Oosterhof, Harald: Recycling of scarce metals at Umicore, Innovation Forum, Life-cycle strategies and Recycling of Rare Metals with a strategic importance, 1-2 March 2011, Freiberg

[Campo 2001] Process for recycling CdTe/Cds thin film solar cell modules, US Patent No. US6572782 B2

[Gustafsson 2014] Gustafsson, Anna: Recycling of CIGS solar cell waste materials, Göteborg, Chalmers University of Technology, ISBN: 978-91-7597-080-6

[Solarserver 2014] http://www.solarserver.de/solar-magazin/anlage-des-monats/photovoltaik-produktion-in-der-cigsfab-integrierte-fabriken-sorgen-fuer-wettbewerbsfaehigen-solarstrom.html, Photovoltaik-Produktion in der CIGSfab: Integrierte Fabriken sorgen für wettbewerbsfähigen Solarstrom, Stand: März 2014.