

Kreislaufwirtschaftliche Nutzung von Silizium: Vom End-of-Use-PV-Modul zu Komponenten mittels Mikrowellenplasmaprozess und laserbasierter additiver Fertigung

Bedeutung von Silizium als Rohstoff

Silizium ist für vielfältige Anwendungen unverzichtbar: In der Elektronik spielt es eine Schlüsselrolle für Halbleiter, Transistoren, Mikrochips und Solarpanels. Als Ausgangsstoff wird Quarz (SiO_2 -haltiges Gestein) verwendet, wobei nur Quarzsorten mit besonders hoher Reinheit (SiO_2 -Gehalt $> 98\%$) geeignet sind. Obwohl weltweite Quarzvorkommen existieren, hat sich die Siliziumproduktion stark auf China konzentriert.

Die wachsende Bedeutung von Silizium für grüne Technologien und Halbleitertechnologie in Europa verdeutlicht die Notwendigkeit, den Markt strategisch abzusichern und Lieferketten zu diversifizieren. Deutschland und die EU verfügen kaum über eigene Siliziumquellen oder Produktionskapazitäten, weshalb die Abhängigkeit von Importen hoch ist. Entsprechend findet sich Silizium auf der Liste der kritischen Rohstoffe der EU-Kommission.

Herausforderungen der Siliziumproduktion

Die Herstellung von Solarsilizium ist energieaufwändig, kostenintensiv und wenig umweltfreundlich. Erforderlich sind Temperaturen von $2000\text{ }^\circ\text{C}$ im Lichtbogenofen zur Abtrennung des Sauerstoffs, der von Kohlenstoff gebunden werden muss, gefolgt von einer Veredelung unter Verwendung von Chlorwasserstoff, um die nötige Reinheit zu erreichen. Dennoch wiegt die Nutzung regenerativer Energie in der Photovoltaik die CO_2 -Bilanz des Herstellungsprozesses innerhalb von 1,3 bis 4 Jahren auf.

Die Photovoltaik spielt für die globale Stromerzeugung eine zunehmend wichtige Rolle. Es wird erwartet, dass bereits bis 2030 mehrere Millionen Tonnen Solarzellenabfall anfallen. Die prognostizierten Mengen sind je nach Szenario unterschiedlich hoch, zeigen jedoch alle, dass in den nächsten Jahrzehnten eine große Menge an Rohstoffen zur Wiedergewinnung anliegt.

Projektziele und Methodik

Ziel der IGF-Vorhaben WISENT (abgeschlossen) und MAMBA (laufend) ist es, Silizium-Abfallmaterial aus End-of-Use-Photovoltaik-Modulen (EoU-PV) verfahrenstechnisch so zu verwerten, dass es in verschiedenen Anwendungen einsetzbar ist. Das Silizium-Abfallmaterial wurde hinsichtlich Verunreinigungen sowie Eignung für spätere Verarbeitungsprozesse mit geeigneten Charakterisierungsmethoden untersucht.

Im Rahmen der Kooperation dreier Forschungseinrichtungen wurden Gasphasensynthese, Laserstrahlschmelzen sowie umfassende Material- und Bauteilcharakterisierung gezielt aufeinander abgestimmt eingesetzt. Insbesondere die Konfektionierung des Ausgangsmaterials war von besonderer Bedeutung, da sie Verunreinigungen reduzieren und die Dotierung des Materials sicherstellen sollte.

Technische Entwicklungen

Pulverförderungssystem

Das eingehauste Pulverförderungssystem (Abbildung 1) ermöglicht die konstante gravimetrische Förderung der prozessierten Siliziumpartikel unter Inertbedingungen. Die Einhausung verhindert dabei, dass Schwingungen anderer Anlagenkomponenten die gravimetrische Förderung negativ beeinflussen. Bei einer Undichtigkeit verhindert die Einhausung zusätzlich eine Exposition durch Partikel. Der Pulverförderer wurde zudem durch ein mehrstufiges Verfahren erfolgreich in die Sicherheitslinie des Technikums integriert.

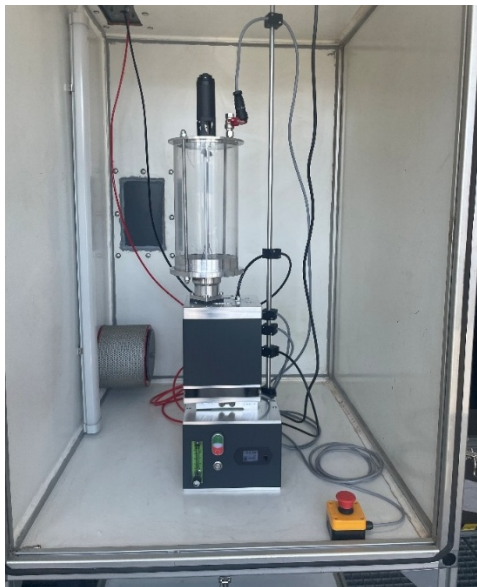


Abbildung 1: Eingehaustes Pulverförderungssystem

Materialaufbereitung und Charakterisierung

Durch Mikronisierung und Fraktionierung auf 25-80 µm erhielten die Partikel eine relativ einheitliche Größe und liegen als grauliches Pulver vor (Abbildung 2). REM-Untersuchungen verdeutlichen allerdings, dass die Partikel auf mikroskopischer Ebene eine sehr kantige und unregelmäßige Struktur aufweisen (Abbildung 3). Die XRD-Analyse zeigt Verunreinigungen des Materials mit Silber und Aluminium (Abbildung 4). Diese Elemente sind bei Silizium-Material aus PV-Modulen erwartbar.

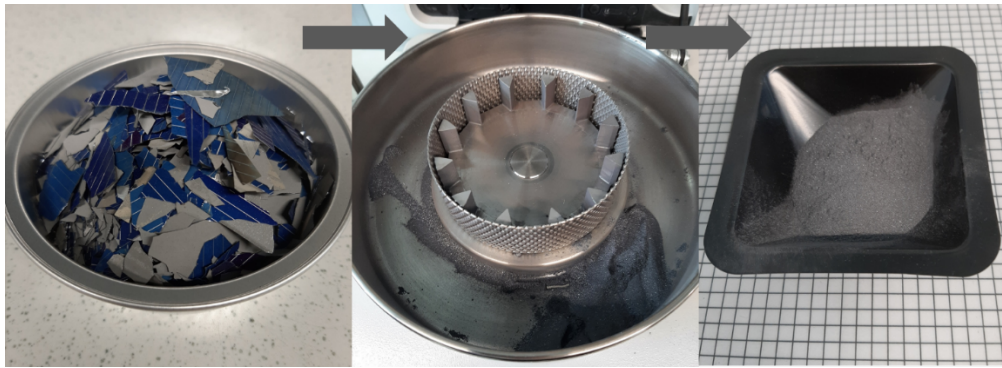


Abbildung 2: Prozesskette zur Mikronisierung des EoU-PV-Siliziums

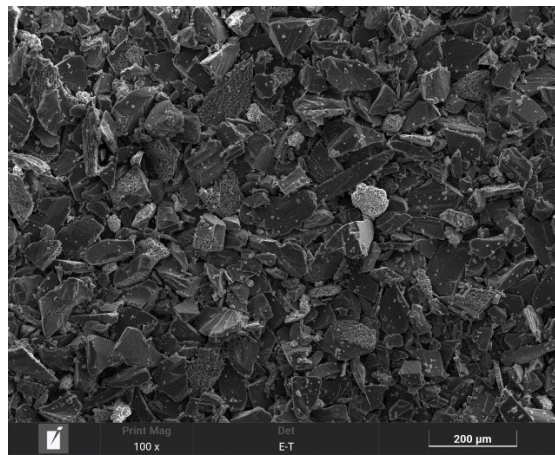


Abbildung 3: REM-Aufnahme der mikronisierten und gesiebten PV-Siliziumpartikel

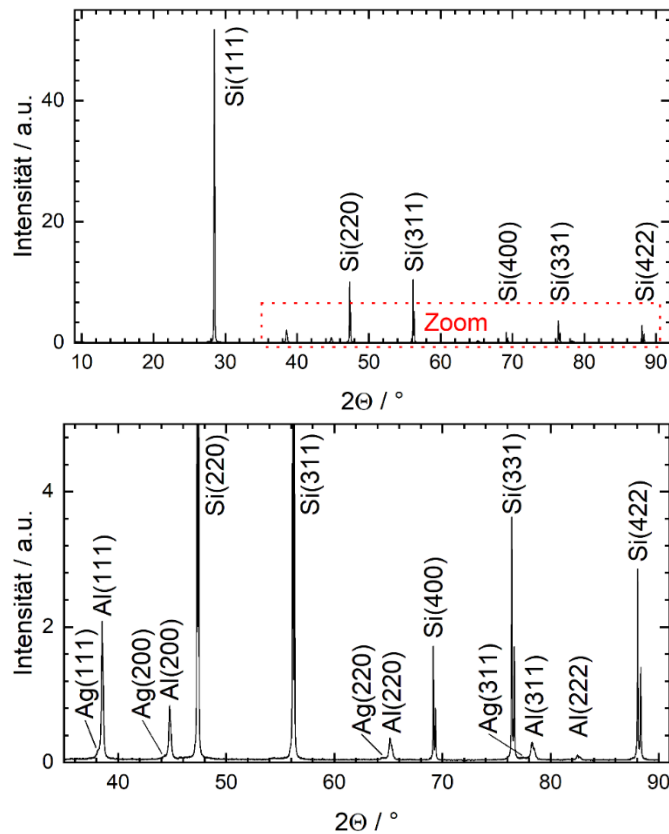


Abbildung 4: XRD-Analyse der mikronisierten und gesiebten PV-Siliziumpartikel im Größenbereich 25-80 μm . Oben: Gesamtes Spektrum; unten: Zoom in interessanten Bereich 35-90.

Die ICP-OES-Analyse des mikronisierten Materials zeigte folgende Ergebnisse: Die Aluminiumkonzentration in der Feinfraktion ($< 25 \mu\text{m}$) betrug 21 mg/g, deutlich mehr als im Ausgangsmaterial (11 mg/g) und in der Zielfraktion (10 mg/g). Das gleiche Phänomen zeigte sich beim Silber: In der Feinfraktion waren 4,9 mg/g und in der Zielfraktion 1,1 mg/g enthalten. Durch diese Anreicherung in der Feinfraktion wird eine zumindest teilweise Aufreinigung des Siliziums erreicht. Demgegenüber steht eine Verunreinigung mit Edelstahl durch das Mikronisieren.

Gasphasenreaktor

Alle Versuche wurden bei der maximal einstellbaren Reaktortemperatur von 1100 °C – und damit deutlich unter der Silizium-Schmelztemperatur von 1414 °C – durchgeführt. Dabei lag der Gedanke zugrunde, dass die geringe Strukturgröße bereits zu einer Absenkung des Schmelzpunktes und damit zu einer oberflächlichen Erweichung der Partikel führen könnte.

Die Versuche ließen sich in zwei Kategorien einordnen: Die erste fokussierte die Variation der Verweilzeit der Siliziumpartikel in der heißen Reaktionszone. Die zweite befasste sich mit der Zugabe von gasförmigem Silizium in Form von Monosilan (SiH_4).

Die Variation der Verweilzeit zeigte keinen Effekt auf die Partikelmorphologie (Abbildung 5). Eine weitere Reduktion der Gasströme würde die Verweilzeit nicht mehr nennenswert vergrößern und die Prozesssicherheit gefährden. Daher muss festgestellt werden, dass eine reine Temperaturbehandlung im vorhandenen Heißwandreaktor nicht zur Modifikation von Siliziumpartikeln geeignet ist.

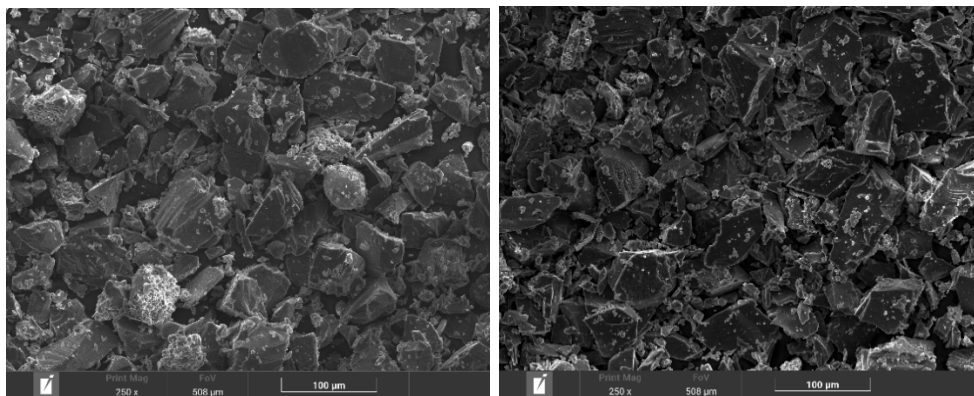


Abbildung 5: REM-Aufnahmen der Si-Partikel nach dem Gasphasenprozess (1100 °C) mit unterschiedlichen Verweilzeiten: links: 4 s, rechts: 20 s.

In einem neuen Versuchsansatz wurde eine Verrundung durch Auffüllen mit neuem Material erprobt. Silan (SiH_4) wurde während der Eindüsung im Verhältnis 1:1 (bezogen auf den Siliziumgehalt) mit den Mikropartikeln gemischt. Durch die thermische Zersetzung des SiH_4 sollten sich Siliziumatome auf den bestehenden Mikropartikeln anlagern und durch Verrundung der Kanten eine gleichmäßigere Oberflächenmorphologie schaffen.

Die Silanzugabe führte zu verschiedenen Auswirkungen: Das gasförmige Silizium nukleierte auf der Oberfläche der Mikropartikel, was zu einem Schichtwachstum mit unregelmäßig angeordneten Inseln führte. Es kam jedoch nicht zu einer signifikanten bevorzugten Anlagerung an den Kanten. Stattdessen bildeten sich durch hohe Übersättigung in der Gasphase Silizium-Nanopartikel, die teilweise auf der Oberfläche der Mikropartikel abschieden (Abbildung 6). Ein größerer Teil dieser Nanopartikel wurde separat im Partikelabscheider abgeschieden. Diese Ergebnisse zeigen, dass

der vorhandene Heißwandreaktor nicht qualifiziert ist, die Morphologie von Silizium-Mikropartikeln für die additive Fertigung zu modifizieren.

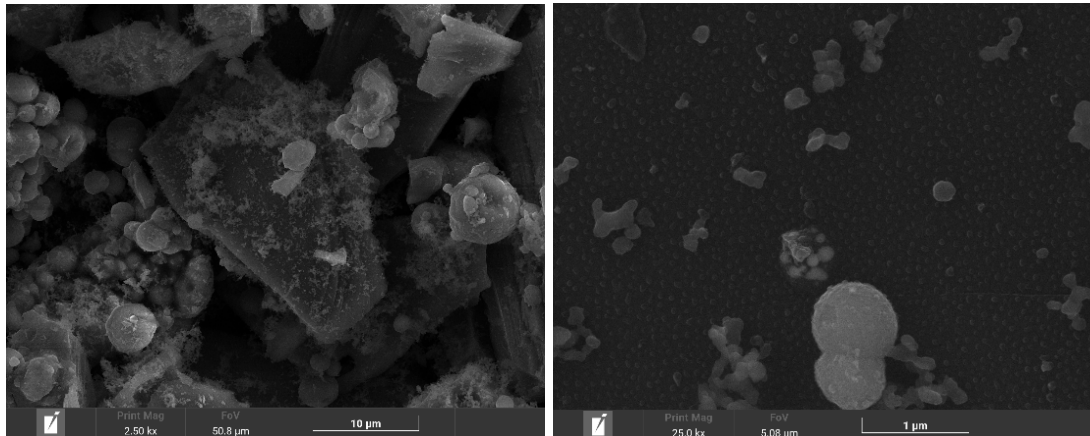


Abbildung 6: REM-Aufnahmen nach Gasphasenprozess mit SiH_4 -Zugabe (SZ1) bei unterschiedlichen Vergrößerungen: links: 2500-fach, rechts: 25000-fach.

Daher wurden mit dem Mikrowellenplasmareaktor des IUTA Versuche durchgeführt, um die Eignung des Prozesses für die Aufbereitung des EoU-PV-Siliziums zu untersuchen. Durch unterschiedliche Gasströmungen wurde die Verweilzeit im Plasma variiert. Die größere Verweilzeit führte zu einer vollständigen Zersetzung der Ausgangspartikel und zur Bildung neuer Partikel im 100-nm-Bereich (Abbildung 7, links). Die kürzere Verweilzeit bewirkte hingegen nur eine Veränderung der Partikelmorphologie (Abbildung 7, rechts).

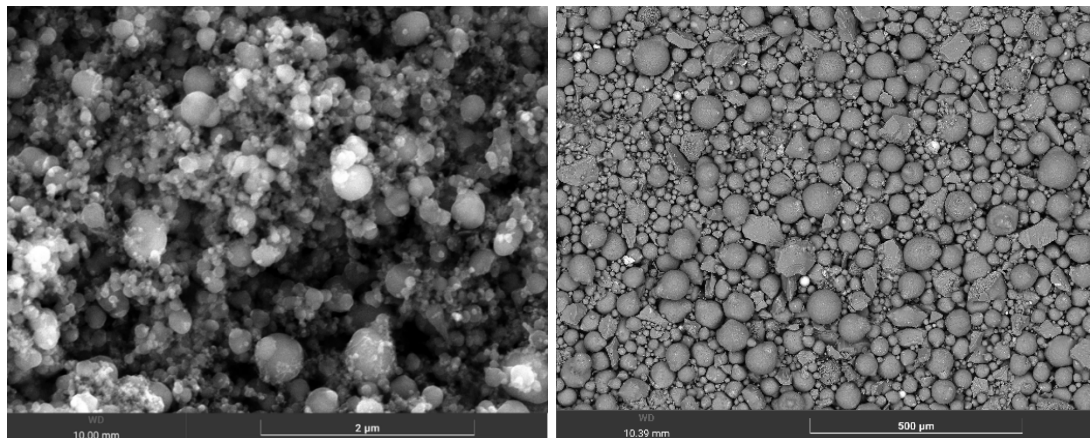
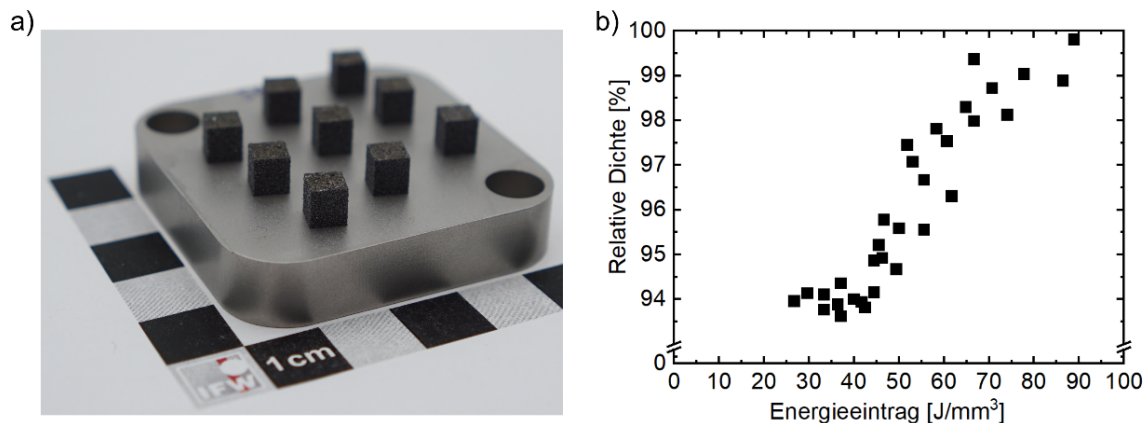


Abbildung 7: REM-Aufnahme der im Mikrowellenplasma prozessierten Siliziumpartikel. Links: Silizium-Nanopartikel (PLR1: größere Verweilzeit); Rechts: Verrundete Silizium-Mikropartikel (PLR2: kürzere Verweilzeit).

Additive Fertigung

Zunächst wurde am IFW (FE2) eine Prozessbewertung unter Verwendung von konventionell hergestelltem Siliziumpulver mittels Elektrodeninduktionsschmelzen mit

Inertgaszerstäubung (ELGA) durchgeführt, da die additive Fertigung von Silizium durch Laser-Pulverbettfusion (PBF-LB/M) in der Literatur bisher kaum untersucht wurde. Durch systematische Variation der Prozessparameter auf einem SLM280 (Nikon SLM Solutions) wurde ein stabiles Verarbeitungsfenster identifiziert, das die Herstellung dichter und rissfreier Proben ermöglichte. Diese additiv gefertigten Teile wurden analysiert, um ihre Mikrostruktur, chemische Zusammensetzung sowie mechanischen Eigenschaften zu bewerten (Abbildung 8).



*Abbildung 8: a) Exemplarische Aufnahme von im PBF-LB/M-Prozess hergestellten Bauteilen und
b) ermittelte relative Dichten über die eingebrachte Energiedichte.*

Anschließend wurde der optimierte Parametersatz auf Pulver aus recycelten EoU-PV-Modulen übertragen. Obwohl die aus dem Heißwandreaktor resultierenden Pulver unregelmäßige und eckige Partikelformen aufwiesen, konnten sie dennoch über PBF-LB/M zu ersten Bauteilen verarbeitet werden.

Charakterisierung der elektrischen und thermischen Eigenschaften

Die vorliegenden Proben wurden am EMPI (FE3) hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften vergleichend untersucht. Zum einen wurden Proben aus den Referenzmaterialien (verschiedene Provenienzen, verschiedene Mahlfractionen) mittels eines Spark Plasma Sinterverfahrens verdichtet. Andererseits wurden Proben aus dem PBF-LB/M-Verfahren charakterisiert. Es wurden jeweils der temperaturabhängige elektrische Widerstand, der Seebeck-Koeffizient und an ausgewählten Proben der Hall-Koeffizient bestimmt. Diese Daten wurden mit den Prozessparametern wie Scangeschwindigkeit und Laserenergie sowie der Dichte der erhaltenen Proben korreliert.

Sowohl Scangeschwindigkeit als auch Laserenergie sind als Parameter relevant – höhere Scangeschwindigkeit wie auch höhere Laserenergie führen zu besseren elektrischen Leitfähigkeiten. Es fallen darüber hinaus die generell sehr niedrigen Werte für die elektrische Leitfähigkeit auf. Hier sieht man bereits deutliche Unterschiede zu

Silizium-Proben aus anderen Verfahren. Gesinterte Referenzproben zeigen elektrische Leitfähigkeiten, die mehrere Größenordnungen (10^3) höher sind.

Fazit

Die Projektergebnisse zeigen, dass recyceltes Silizium durch additive Fertigung potenziell wieder in die Wertschöpfungskette eingeführt werden kann. Es ist erforderlich, den Einfluss von Verunreinigungen, die zwangsläufig im Recyclingmaterial vorliegen und die durch die Konfektionierung des Materials eingebracht werden, zu analysieren und die Auswirkungen auf die Eigenschaften der hergestellten Komponenten systematisch zu bewerten. Da eine Wieder- und Weiterverwendung ohne Qualitätsverlust der Kern der zirkulären Wirtschaft ist, wird auf diese Weise das Ziel erreicht, den Wert von Produkten, Stoffen und Ressourcen innerhalb der Wirtschaft so lange wie möglich zu erhalten und möglichst wenig Abfall und Emissionen zu erzeugen.

Forschungseinrichtungen:

FE1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)

FE2: Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW)

FE3: Institut für Energie- und Material-Prozesse – Angewandte Quantenmaterialien (EMPI/UDE)

Förderhinweis:

Das Projekt 01IF 22324 N wurde und das Projekt 01IF 24505 N wird im Rahmen des Programms „Industrielle Gemeinschaftsforschung (IGF)“ durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

