

Openbaar eindrapport Si- nfinity



TNO 2024 M12002 – 10 december 2024

Openbaar eindrapport Si-nfinity

Auteurs	Paul Sommeling, Martin Spath, Frank Lenzmann TNO Ian Bennett, Axel Schoenecker E-magy
Rubricering rapport	TNO Publiek
Titel	TNO Publiek
Rapporttekst	TNO Publiek
Aantal pagina's	24 (excl. voor- en achterblad)
Aantal bijlagen	0
Opdrachtgever	RVO
Projectnaam	Si-nfinity
Projectnummer	060.50196

Alle rechten voorbehouden

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

© 2024 TNO

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit, Nationale regelingen EZK- en LNV-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Inhoudsopgave

1	Projectbeschrijving	5
2	Projectdoelstellingen	6
3	Marktonderzoek naar gerecycled silicium	8
4	Gerecycled silicium voor nano-poreuze toepassingen	14
4.1	Arc-smelten van Si-CrSi ₂ eutecticum met zonnecellen als siliciumbron.....	15
4.2	Kostenanalyse gerecycled silicium.....	19
5	Conclusies.....	22
6	Verspreiding	23
	Referenties	24

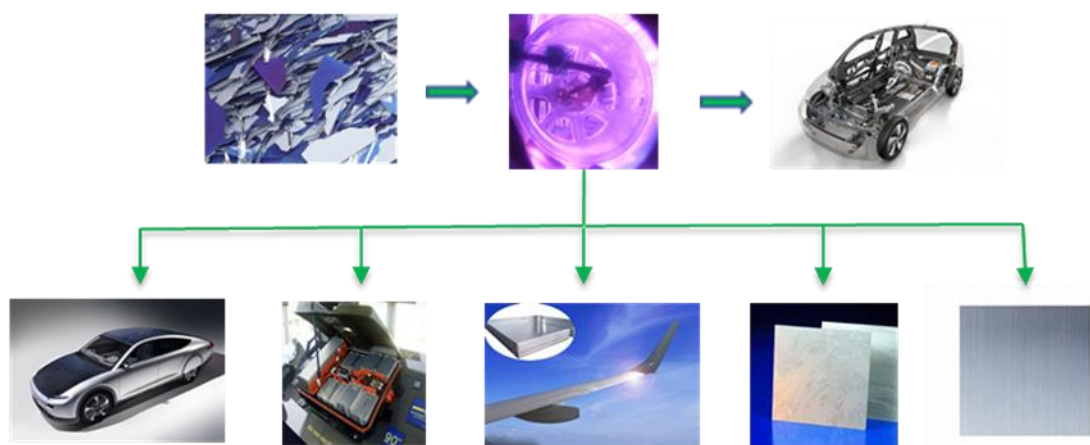
1 Projectbeschrijving

Project nummer en project titel: TIND321003, Si-NFINITY

Project coordinator en deelnemers:

deelnemer	Type organisatie	Rol in het project
TNO - Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek	Applied research Instituut voor toegepast onderzoek (niet commercieel)	Coordinator, R&D partner
E-magy	SME	Eind gebruiker & e-batterij R&D partner
Damco-Aldel - Silicon-Aluminum alloy divisie, Delfzijl	Grootschalige industrie	Eind gebruiker en alloy R&D partner

Project periode: 01-02-2022 tot en met 31-07-2024



Figuur 1.1: Si-nfinity beoogt hoogwaardige recycling van silicium uit afgedankte zonnepanelen voor toepassing in nieuwe hoogwaardige circulaire producten.

2 Projectdoelstellingen

Volgens de huidige groeiscenario's voor fotovoltaïsche energieopwekking zal de wereld tegen 2050 meer dan 60 terawattpiek (TWp) aan zonne-energiecapaciteit beschikbaar hebben. Dat is 60 keer meer dan de wereldwijd geïnstalleerde 1 TW aan het eind van 2023 (die ongeveer 6,6% van de huidige wereldwijde vraag naar elektriciteit dekt). Een belangrijke grondstof voor de productie van zonnecellen is silicium, geproduceerd door reductie van het mineraal kwartsiet (silica, SiO_2). Deze grondstof is in principe in voldoende hoeveelheden beschikbaar, zelfs voor zeer grootschalige toepassing. Het hele proces van kwartsiet tot silicium voor zonnecellen omvat echter verschillende zuiveringsstappen en is zeer energie-intensief. Dit bepaalt in grote mate de 'energie inhoud' van PV-systemen op basis van silicium zonnecellen en daarmee ook deels de terugverdientijd. Hergebruik van bestaand silicium uit afgedankte PV-panelen kan het energieverbruik voor de productie van zonnepanelen aanzienlijk verlagen. Voor de op silicium gebaseerde productie-industrie is vermindering van energieverbruik en daarmee vermindering van CO_2 uitstoot, een vereiste. Op dit moment vindt het grootste deel van de siliciumproductie plaats in China. Met betrekking tot het Si-NFINITY-project is de silicium downstreamproductie op zoek naar kostenneutraal siliciummateriaal waarvan de aankoop prijs niet wordt beïnvloed door de vereisten van het 'Carbon Border Adjustment Mechanism' (CBAM).

Circulariteit van zonnecelsilicium

De business case voor het recyclen van PV-panelen is momenteel negatief, in termen van de waarde van het teruggewonnen materiaal, de huidige bedrijvigheid en de snelheid van verwerking. Er bestaan wel basisrecyclingprocessen, maar deze richten zich vaak op twee onderdelen, het glas en het aluminium frame, en de rest wordt weggegooid. Het meeste waardevolle zilver en hoogwaardig silicium van de zonnecellen wordt weggelaten uit deze processen omdat het ingewikkeld en niet rendabel is om te recyclen. Een verbeterd terugwinningsproces zou de business case voor recycling verbeteren. De hoeveelheid primaire opgeslagen energie in het silicium van zonnecellen maakt het een logische kandidaat voor recycling als het gaat om energiebesparing en vermindering van broeikasgasemissies.

Sinds 2022 kost silicium geproduceerd met de standaardprocessen (Siemens) 460 kWh/kg aan energie. Met de recyclingtechnologie die in dit project wordt toegepast op gerecyclede zonnecellen kan dit worden teruggebracht tot slechts 160 kWh/kg.

In termen van materiaalgebruik en de toekomstige impact van grote hoeveelheden afval van PV-panelen, is het noodzakelijk om de keten volledig circulair te maken. De nationale doelstelling is om 50% minder primaire grondstoffen (mineralen, fossiele brandstof en metalen) te gebruiken in 2030. De huidige praktijk van versnipperen en gebruiken als betonvuller of ander laagwaardig hergebruik (downcycling) moet veranderen in een circulair proces op basis van gelijkwaardige of hoogwaardigere toepassingen. De wetenschappelijke en technische uitdaging is om aan te tonen dat met recycelaat een specifiek functioneel nieuw product kan worden gemaakt.

Doel

Vandaag de dag is de PV-siliciumindustrie vrij conservatief en het aanbrengen van wijzigingen in de bestaande productiematerialen en -processen stuit op ernstige belemmeringen. Daar zijn goede redenen voor en die houden verband met de productkwaliteit. Om dezelfde reden is het moeilijk om recyclagesilicium van onbekende herkomst en zuiverheid in het productieproces te introduceren. Gezien de relatief kleine volumes van het huidige beschikbare gerecyclede PV-silicium is de drempel voor hergebruik in PV-productie momenteel te hoog, waardoor het moeilijk is om een business case te vinden. Om deze barrière te overwinnen, werden twee toepassingen van hoogwaardig silicium (buiten zonnecellen) geïdentificeerd als potentiële marktlanceringskansen: silicium-aluminiumlegering en verbeterde lithiumbatterijanoden. Het maakt een geleidelijke groei en verbetering van de recyclageprocessen mogelijk om het geschikt te maken voor de productie van zonnecellen.

In dit project willen we silicium zuiveren van zonnecellen die het einde van hun levensduur hebben bereikt met ons nieuw ontwikkelde recyclingproces. De complete zonnecel of celsnippers worden gereduceerd tot poeder en gebruikt als basisproduct voor het recyclingproces. Met het gezuiverde siliciumrecycalaat vervaardigen de partners marktgerichte hoogwaardige producten. Het doel van het project is om de zuiveringsgraad van wafers voor zonnecellen te verhogen, zodat nieuwe zonnecellen op een circulaire manier kunnen worden geproduceerd.

Onze recyclingtechnologie kan aanzienlijk bijdragen aan energiebesparingen en het reduceren van broeikasgasemissies. Met een marktvolume van siliciumlegeringen van momenteel 4,24 miljard dollar zijn legeringen bestaande uit een silicium-aluminiummengsel gewilde lichtgewicht materialen die worden gebruikt voor de productie van elektrische auto's en vliegtuigen. "Silumin" is een typisch voorbeeld van een dergelijke legering. Een andere, groeiende markt vormt "nanoporeus" siliciumanode-materiaal voor geavanceerde lithium-ionbatterijen voor toepassingen in de auto-industrie. Met dit materiaal kunnen Li-ion-batterijen hun capaciteit met 40% verhogen. Het gerecyclede silicium kan een ideaal basismateriaal zijn voor deze e-car batterijen.

3 Marktonderzoek naar gerecycled silicium

Er is een silicium marktanalyse uitgevoerd om afzetkanalen te identificeren voor gerecycled silicium uit PV-modules. Hiervoor werd met een breed perspectief gekeken naar de wereldwijde siliciummarkt, die gekenmerkt wordt door een groot aantal toepassingen en bijbehorende specificaties met betrekking tot de zuiverheidsgraad van het silicium. In een geïdealiseerde circulaire economie zou het gerecycleerde silicium uit PV-modules opnieuw gebruikt worden voor de productie van nieuwe zonnecellen. Eerdere studies hebben echter aangetoond dat het niet waarschijnlijk is dat dit ideale scenario op korte termijn werkelijkheid zal worden [1]. Een belangrijke reden is dat de PV-industrie is begonnen met het uitfasen van hun p-type productielijnen [2], dat tot voor kort het dominante basismateriaal van zonnecellen (bijvoorbeeld in p-type PERC-cellen) was. In plaats daarvan wordt n-type silicium het materiaal dat bij uitstek (bijv. in n-type TOPCon-cellen) wordt toegepast. De verwachting is dat dit overgangsproces van p-type naar n-type silicium halverwege de jaren 2030 voltooid zal zijn. Aangezien alle silicium dat gerecycled is uit productieperiodes vóór ongeveer 2023 waarschijnlijk van het p-type is, zal dit materiaal niet geschikt zijn voor de productie van nieuwe n-type zonnecellen. Daarom moeten andere afnamekanalen worden onderzocht voor dat type gerecyclede silicium. Na een kort overzicht van de wereldwijde siliciummarkt wordt een SWOT-analyse gepresenteerd voor 3 afnamekanalen (toepassingen) die in Si-nfinity worden geanalyseerd, fotovoltaïsche cellen, batterijen en aluminiumlegeringen.

Overzicht van de wereldwijde siliciummarkt, het landschap van producenten en toepassingen

De wereldwijde productie van silicium bedraagt momenteel ongeveer 5 miljoen ton. Veruit de grootste producent is China, dat ongeveer driekwart van het wereldwijde volume produceert. Andere producenten zijn Brazilië, Noorwegen, Frankrijk, Rusland, Canada, de VS en Duitsland [3]. Er wordt verwacht dat het productievolume de komende jaren zal toenemen, onder andere door de voortdurende expansie van de fotovoltaïsche industrie.

De belangrijkste toepassingen van silicium worden aangetroffen in de aluminium- en chemische industrie, fotovoltaïsche industrie, elektronische apparaten en meerdere andere, kleinere applicaties. Er wordt ook een groeiende vraag verwacht voor gebruik in anodes voor batterijen. Silicium staat sinds 2014 op de EU-lijst van kritieke en strategische grondstoffen. Vanuit een economisch perspectief kan de wereldwijde siliciummarkt beschreven worden als complex, volatiel en dynamisch, onder andere door:

- › Veelheid aan toepassingen, elk met specifieke zuiverheidsspecificaties en prijsmechanismen
- › Aanzienlijke schommelingen van de prijsniveaus in sommige marktsegmenten (bv. fotovoltaïsche toepassingen), onder andere door de grote gevoeligheid voor elektriciteitsprijzen

Zuiverheidsgraad, prijscategorieën en toepassingen

Silicium wordt in veel verschillende zuiverheidsgraden en prijsklassen aangeboden op de markt. Om ze van elkaar te onderscheiden, zijn er triviale benamingen opgesteld. [Tabel 3.1](#) geeft een overzicht van de meest voorkomende:

- Metallurgische kwaliteit
- Chemische kwaliteit
- Solar kwaliteit
- Elektronische kwaliteit.

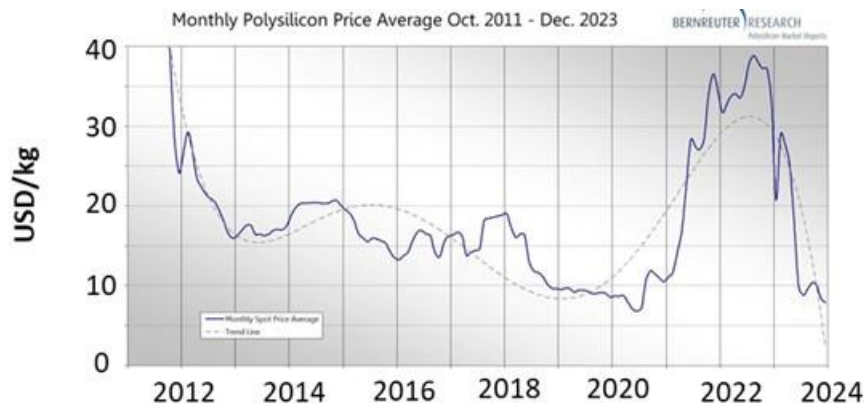
Tabel 3.1: Zuiverheidsgraad en prijsklassen van silicium voor gangbare toepassingen

Triviale naam	Zuiverheidsgraad (%)	Prijsklasse (€/kg)	Toepassingen
Metallurgische kwaliteit	98 – 99	2 – 2,5	Voornamelijk in aluminiumlegeringen voor auto's/luchtvaart en staalproductie (ferrosilicium)
Chemische kwaliteit	99,5 – 99,9	2 – 3	Siliconen, siliconenharsen, smeermiddelen, enz.
Solar kwaliteit	99,999 (5N) of hoger	10 – 25	Fotovoltaïsche cellen voor zonnepanelen
Elektronische kwaliteit	99,999999 (9N) of hoger	30 – 50	Halfgeleiders, microchips en transistors.

Zoals de tabel laat zien, varieert de zuiverheidsgraad van < 99% voor metallurgisch silicium tot > 99,9999999% voor silicium van elektronische kwaliteit. De overeenkomstige prijzen liggen tussen 2 – 2,5 €/kg tot 30 – 50 €/kg. Specifieke toepassingen zijn onder andere aluminiumlegeringen voor de auto- of luchtvaartindustrie, siliconen, smeermiddelen en andere chemische verbindingen, fotovoltaïsche cellen, halfgeleiders, microchips en transistors.

Wat betreft de aangegeven prijsklassen is het opmerkelijk dat er een aanzienlijke volatiliteit wordt waargenomen, vooral voor de zuiverdere kwaliteiten (zonne-energiekwaliteit en elektroniekakwaliteit). Daar zijn veel redenen voor, waaronder factoren zoals de kapitaalintensiteit van capaciteitsuitbreidingen, de complexiteit van productiefaciliteiten en dus lange doorlooptijden voor het uitbreiden of verminderen van de productiecapaciteit, vraagschommelingen, enz. Van dit soort factoren is bekend dat ze leiden tot fenomenen die bekend staan als 'varkenscyclus' (boom-and-bust-cycli).

Een voorbeeld van een recente grote prijschommeling op de siliciummarkten - in dit geval polysilicium voor de fotovoltaïsche industrie - wordt getoond in [Figuur 3.1](#) [Figuur 3.1](#) [4] hieronder. Een prijssprong van maar liefst 500% deed zich voor in de periode tussen medio 2020 en 2021/2022 als gevolg van een groot aantal marktverstoringen. Verstoringen aan de aanbodzijde waren het gevolg van de covid pandemie in combinatie met prijsstijgingen voor elektriciteit, deels veroorzaakt door aangescherpte milieuregelgeving. Tegelijkertijd groeide de vraagzijde in dezelfde periode snel onder invloed van groene energie-initiatieven die de vraag naar fotovoltaïsche panelen stimuleerden. Uitbreidingen van de productiecapaciteit als reactie op deze ontwikkelingen konden slechts met vertraging worden gerealiseerd, waardoor de prijssprong niet langer te vermijden was.



Figuur 3.1: Gemiddelde polysilicumprijs per maand 2012 – 2024 [4].

SWOT-analyse van 3 toepassingen

De SWOT-analyse werd uitgevoerd voor de 3 afnamekanalen die werden beschouwd in het Si-nfinity project, d.w.z. fotovoltaïsche cellen, batterijen en aluminiumlegeringen. Aspecten die in de analyse aan bod kwamen waren o.a. zuiverheidseisen, prijsniveaus plus gerelateerde inkomstenmogelijkheden en gebrek aan klantenvertrouwen in adequate materiaalkwaliteit. Het gebrek aan vertrouwen van de klanten is een bedreiging voor alle drie de toepassingen, wat te wijten is aan het feit dat siliciumrecyclage uit PV-modules tot op heden slechts een opkomende technologie is op pilotschaal in plaats van een gevestigde activiteit. Hieronder worden korte beschrijvingen van de SWOT-analyses gegeven per toepassing en samengevat in tabelvorm.

Fotovoltaïsche cellen

Zoals vermeld in de inleiding is de toepassing van gerecycleerd silicium in de productie van nieuwe fotovoltaïsche cellen een onrealistisch scenario in de nabije toekomst door de huidige overgang van p-type naar n-type silicium in de fotovoltaïsche industrie. Een ander zwak punt is dat de zuiverheidseisen hoog zijn ($> 5N$), wat ook gepaard gaat met de verwachting van hogere recyclingkosten. Ten slotte zijn de inkomsten voor gerecycleerd silicium onzeker door de hoge volatiliteit van de prijzen. Er zijn echter ook opmerkelijke sterke punten en kansen voor dit afnamekanaal die op langere termijn relevant en aantrekkelijk kunnen worden. Eén daarvan is dat alleen dit kanaal voldoet aan de definitie van een volledig circulaire aanpak die recycling in een gesloten kringloop mogelijk maakt. Circulaire benaderingen worden steeds meer aangemoedigd door opkomende beleidskaders zoals de EU Wet Kritieke Grondstoffen [5]. Een andere mogelijkheid is dat PV-fabrikanten zelf actief worden op het gebied van PV-recycling als onderdeel van een uitbreiding van de verticale integratie van bestaande productieketens. Hun expertise met fotovoltaïsche producten en interesse in het verkrijgen van silicium (en andere materialen) voor hun productieactiviteiten kan nuttig zijn voor de ontwikkeling van dit kanaal. Dit zou ook leiden tot een gunstig groen imago van de PV-industrie.

Batterijen

De toepassing in batterijen wordt beschouwd als een realistischer scenario op de kortere termijn, maar gaat tegelijkertijd gepaard met veel onzekerheden (= zwakke punten en bedreigingen). Een voorbeeld is de onzekerheid over de zuiverheidseisen. Een andere relevante bedreiging komt voort uit de vraag of de dynamische R&D op het gebied van batterijen kan leiden tot andere anodematerialen of geheel andere batterijtechnologieën die dit kanaal onrendabel zouden kunnen maken. Aan de positieve kant (= sterktes en

opportuniteiten) merken we de verwachting op van een aanzienlijke verdere groei van de batterijproductie, wat dus zal leiden tot een groot afnamekanaal indien de siliciumanode technologie de overhand krijgt en het gerecycleerd silicium technologisch en economisch levensvatbaar blijkt te zijn voor deze toepassing.

Aluminiumlegeringen

De toepassing van metallurgisch Si in aluminiumlegeringen komt uit onze analyse naar voren als het meest realistische en waarschijnlijke scenario. Dit is geconcludeerd op basis van de gunstige balans tussen sterke punten en kansen versus zwakke punten en bedreigingen in vergelijking met de andere twee toepassingen. Aan de positieve kant merken we op dat de zuiverheidseisen relatief minder veeleisend zijn, de markt en dus het vraagvolume groot en stabiel is (en dat geldt ook voor de prijs, merk op dat de staalproductie nog grotere hoeveelheden metallurgisch Si nodig heeft). Door deze stabiele marktomgeving zou de technologie voor het recyclen van silicium zich verder kunnen ontwikkelen, bv. om levensvatbaar te worden voor de veeleisendere toepassing in batterijen en fotonvoltaïsche cellen. Net als voor de andere toepassingen wordt gerecyclede inhoud gestimuleerd door nieuwe beleidskaders. Een nadeel is dat het prijsniveau en dus het inkomstenpotentieel van metallurgisch silicium structureel lager is dan dat van silicium met een hogere zuiverheidsgraad.

Zonnecellen

Sterke punten › Hoog inkomstenpotentieel › Volledig circulaire economie (recycling in gesloten kringloop)	Kansen › EU Wet Kritieke Grondstoffen zal circulaire economie naar verwachting bevorderen › Mogelijkheden voor verticale integratie van recyclingactiviteiten door PV-fabrikanten › Groen imago boost voor PV industrie
Zwakke punten › Overgang van p-type naar n-type silicium › Zuiverheidseisen veeleisend (> 5N) › Volatiele prijzen	Bedreigingen › Hogere recyclagekosten (door hogere zuiverheidseisen) › Gebrek aan vertrouwen van klanten (in adequate materiaalkwaliteit) en concurrentie met conventionele siliciumleveranciers

Batterijen

Sterke punten › Zuiverheidseisen naar verwachting minder streng dan voor zonnecellen	Kansen › Er kan een aanzienlijke groei van de batterijproductie worden verwacht › EU-wet op kritieke grondstoffen zal naar verwachting helpen bij het verbeteren van de gerecyclede inhoud
---	--

Zwakke punten › Vraagvolume momenteel nog klein (standaard anodemateriaal is koolstof) › Zuiverheidseisen onzeker › Inkomstenpotentieel beperkt (door lagere prijs t.o.v. van solar kwaliteit silicium)	Bedreigingen › Dynamiek van O&O op het gebied van batterijen. Andere anodematerialen of volledig andere batterijtechnologieën kunnen deze toepassing onrendabel maken › Gebrek aan vertrouwen van de klant (in adequate materiaalkwaliteit) en concurrentie met conventionele siliciumlevering
--	--

Aluminiumlegeringen

Sterke punten › Minder strenge zuiverheidseisen ($\leq 2N$) › Vraagvolume groot en stabiel › Prijsklasse relatief stabiel	Kansen › Technologieontwikkeling kan worden voortgezet en verbeterd als een levensvatbare afnamepositie in deze markt kan worden bereikt. › De EU Wet Kritische Grondstoffen zal naar verwachting bijdragen aan het verhogen van het aandeel gerecycled materiaal.
Zwakke punten › Inkomstenpotentieel beperkt (door lagere zuiverheid en prijs van silicium)	Bedreigingen › Concurrentie met conventionele siliciumlevering

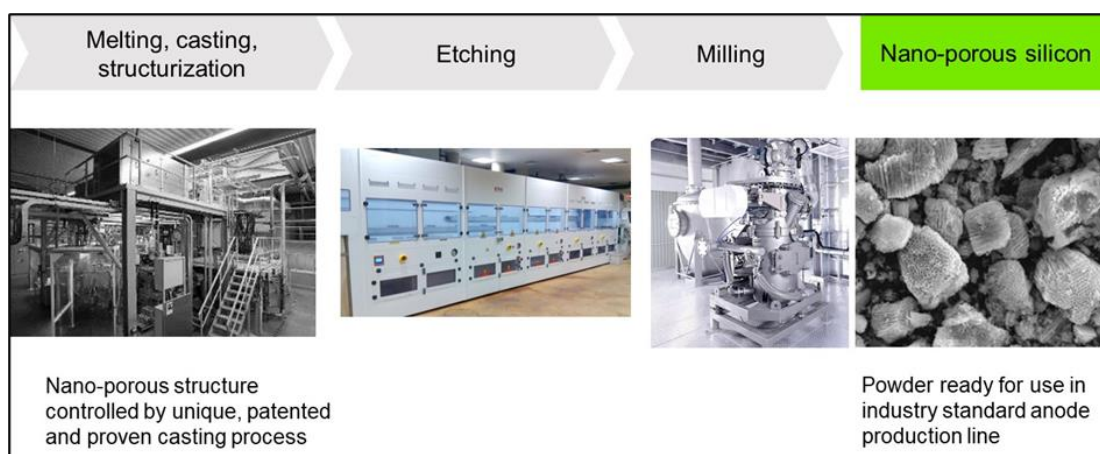
Conclusies marktonderzoek

Er werd een SWOT-analyse uitgevoerd om de perspectieven te onderzoeken van drie verschillende mogelijke afzetkanalen voor gerecycleerd silicium uit fotovoltaïsche modules, namelijk de grondstoffenmarkten voor de productie van fotovoltaïsche cellen, batterijen en aluminiumlegeringen. Uit de analyse blijkt dat van deze drie kanalen de markt voor aluminiumlegeringen op dit moment het meest realistisch en waarschijnlijk is. Dit komt omdat dit de meest stabiele van de drie markten is, gekenmerkt door een grote vraag naar grondstoffen, relatief stabiele grondstoffenprijzen en relatief lagere zuiverheidseisen. Tegelijkertijd kunnen alle drie de afnamekanalen geconfronteerd worden met de dreiging van onvoldoende vertrouwen van de klant dat (toekomstige) leveranciers van gerecycleerd silicium voldoende en stabiele materiaalkwaliteit kunnen leveren. Dit komt doordat het recyclen van silicium uit fotovoltaïsche modules een opkomende technologie is zonder 'track record' wat betreft materiaalkwaliteit. Voor de toepassing in aluminiumlegeringen is dit risico het kleinst dankzij de minder strenge zuiverheidseisen.

De andere twee afnamekanalen (batterijen, fotovoltaïsche cellen) hebben beide hun eigen voor- en nadelen en grote onzekerheden. De toepassing in de productie van nieuwe fotovoltaïsche cellen uit gerecycled silicium wordt momenteel als het meest onrealistische van de drie scenario's beschouwd. Dit is voornamelijk te wijten aan de overgang van p-type naar n-type silicium in de PV-industrie. Op de lange termijn is het recyclen van silicium in een gesloten kringloop in de PV-industrie echter een aantrekkelijk scenario, bijvoorbeeld om het groene imago van de PV-industrie te vergroten, en het kan ook worden gestimuleerd door beleidskaders zoals de EU-wet op kritieke grondstoffen. De toepassing in de productie van batterijen lijkt mogelijk, maar gaat gepaard met een groot aantal onzekerheden die kenmerkend zijn voor het dynamische O&O-landschap in de batterijsector. Voorbeelden van dergelijke onzekerheden zijn of siliciumanoden inderdaad het anodemateriaal bij uitstek zal blijken te zijn en of geheel andere batterijtechnologieën dominant kunnen worden die helemaal geen anoden op basis van silicium toepassen.

4 Gerecycled silicium voor nano-poreuze toepassingen

E-magy produceert een poreus siliciumpoeder voor toepassing in de anode van lithium-ionbatterijen. Dit wordt gedaan door een eutectisch mengsel van silicium en chroom te gieten in een proces dat resulteert in zeer snelle afkoeling. Dit geeft een fijne tweefasige microstructuur van Si en CrSi_2 . Door de CrSi_2 -fase weg te etsen, kan een poreuze siliciumstructuur worden gemaakt. Dit is gedemonstreerd als een alternatief voor grafiet als anode in lithium-ionbatterijen en geeft een capaciteitstoename tot 40% met een lange levensduur en de mogelijkheid om sneller op te laden.



Figuur 4.1: Overzicht van het proces voor de vervaardiging van een nanoporeus siliciumpoeder dat geschikt is voor gebruik als anode in lithium-ionbatterijen.

Het doel van dit onderdeel is het evalueren van de geschiktheid van silicium uit PV-cellen afkomstig van gerecycleerde zonnepanelen als grondstof voor het E-magy gietproces. De wafers werden gebruikt nadat het aluminium aan de achterkant van de cel was weg geëtsd. Verdere tests werden gedaan met zowel het aluminium als de zilvermetallisatie verwijderd door etsen en vervolgens met alle metallisatie en SiN-coating verwijderd.

Arc-smelten werd gebruikt om het gietproces na te bootsen. Het is aangetoond dat dit een vergelijkbare afkoelsnelheid en microstructuur geeft in het gestolde materiaal. De stollingssnelheid resulteert in een eutectisch materiaal met een periodiciteit van ongeveer 1 μm bij gebruik van grondstoffen (Si en Cr) met een zuiverheid die bewezen is in batterijtesten. Eerdere experimenten hebben aangetoond dat het arc-smeltproces gevoelig is voor de aanwezigheid van onzuiverheden in de grondstof, met een grovere microstructuur naarmate de hoeveelheid onzuiverheden toeneemt. De invloed van onzuiverheden op de

microstructuur werd geëvalueerd door lichtmicroscopie van doorsneden van de gestolde materialen. De onzuiverheden in de wafers werden gemeten met ICP-MS.

4.1 Arc-smelten van Si-CrSi₂ eutecticum met zonnecellen als siliciumbron

De materialen voor arc-smelten werden bereid door silicium uit de door TNO geleverde zonnecel scherven te mengen met chroom.

Het silicium is bereid uit zonnecellen die verschillende etsprocessen hebben ondergaan.

- a) Si/1Me: silicium zonnecel met (achterzijde) aluminium metallisatie verwijderd door etsen
- b) Si/2Me: silicium zonnecel waarbij zowel aluminium als (voorzijde) zilver metallisatie verwijderd is door etsen
- c) Si/2Me, SiN: silicium zonnecel waarbij zowel de aluminium- als de zilver metallisatie en de silicium nitride coating verwijderd zijn door etsen

De wafers zijn vernalen tot scherven kleiner dan 1 cm en gemengd met het chroom.

Tabel 4.1: Monsters voor arc-smelten

	Mass componenten (g)	Wt% componenten
Eut-C03 (ref.)		
Si	2.2847	76.1
Cr	0.7161	23.9
Eut-PV01		
Si/1Me	3.7958	76.8
Cr	1.1421	23.2
Eut-PV02		
Si/1Me	3.7501	76
Cr	1.1841	24
Eut-PV05		
Si/2Me	2.2704	74.7
Cr	0.7674	25.3
Eut-PV06		
Si/2Me, SiN	2.3170	74.7
Cr	0.7842	25.3

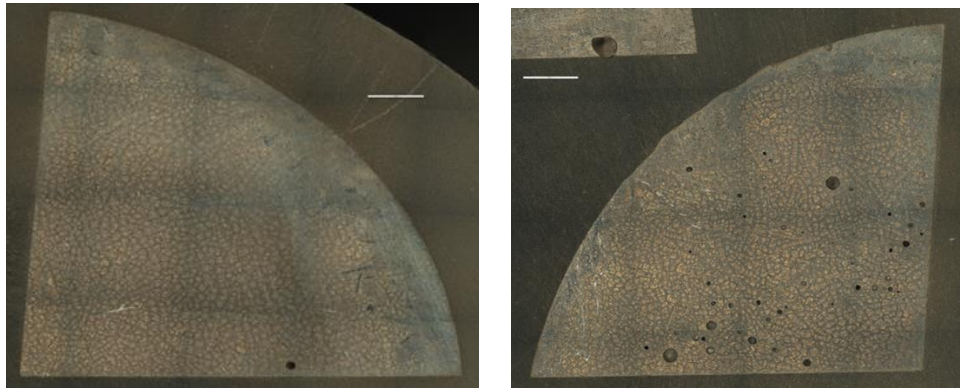
Karakterisering arc-smeltmonsters

De gestolde monsters zijn in vier stukken gesneden en in een hars gemonteerd om dwarsdoorsneden parallel aan en loodrecht op de stollingsrichting te prepareren.

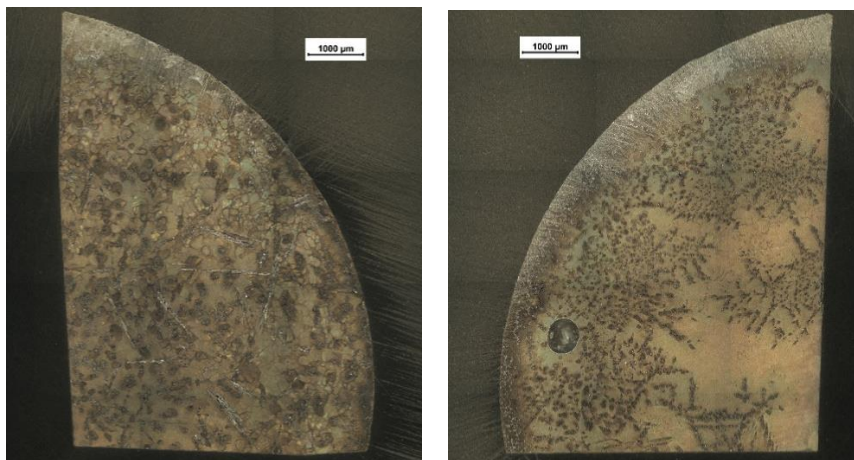
De monsters zijn geanalyseerd met brightfield microscopie en darkfield interferentiemicroscopie. Als de periodiciteit van de eutectische fase lager is dan 500 nm,

wordt een blauwe kleur verwacht in darkfield interferentiemicroscopie. Deze kleur wordt waargenomen bij de wafers die gegoten zijn onder normale omstandigheden en met standaard grondstoffen op de pilotlijn.

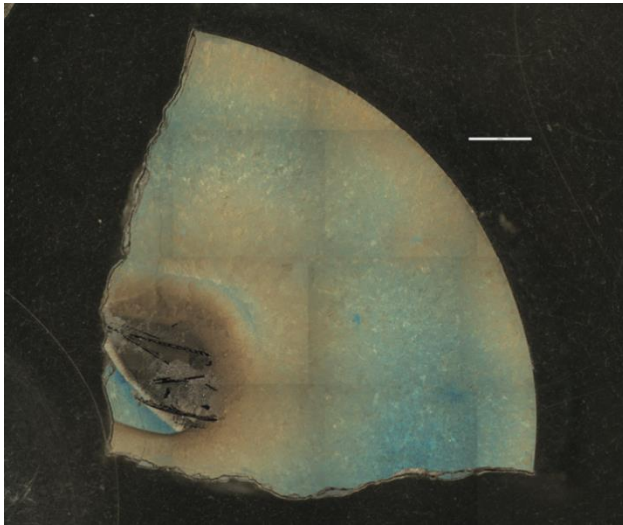
Resultaten karakterisering arc-gesmolten monsters



Figuur 4.2: Links: Monster Eut-PV01 (aluminium metallisatie verwijderd van zonnecellen door etsen) met dwarsdoorsnede loodrecht op de stollingsrichting (schaalbalk 1 mm). Rechts: Monster Eut-PV02 (aluminium metallisatie verwijderd uit zonnecellen door etsen) met dwarsdoorsnede loodrecht op de stollingsrichting. (schaalbalk 1 mm).



Figuur 4.3: Links: Monster Eut-PV05 (aluminium en zilvermetallisatie verwijderd van zonnecellen door etsen) met dwarsdoorsnede loodrecht op de stollingsrichting. Rechts: Monster Eut-PV06 (aluminium en zilvermetallisatie en SiN-coating verwijderd van zonnecellen door etsen) met doorsnede loodrecht op de stolrichting.



Figuur 4.4: Monster Eut-C03 (referentiegrondstof zoals gebruikt in pilot-line gieten) met dwarsdoorsnede loodrecht op de stollingsrichting in donkerveldmicroscopie; blauwe kleur toont eutectische periodiciteit vergelijkbaar met die gezien in wafers gegoten op pilot-line.

De microstructuur toont aan dat grotere korrels worden waargenomen voor alle arc-gesmolten monsters gemaakt met gerecycleerde zonnecellen. De hoge vergrotingsbeelden tonen een grote destabilisatie in korrelgroei tijdens het stollen voor de monsters waar alleen de aluminium metallisatie is verwijderd. De destabilisatie resulteert in eutectische domeinen met een periodiciteit tussen 1 en 2 μm omgeven door een eutectisch domein met een grotere periodiciteit tot 5 μm . Deze structuren zijn vergelijkbaar met die waarnaar verwezen wordt als eutectische kolonies in de literatuur [6]. Ze zijn het resultaat van een overmaat aan verontreinigingen die leidt tot een dendritische groei van het eutecticum in tegenstelling tot de staafvormige groei die normaal gezien wordt bij grondstoffen met lage verontreinigingsniveaus. Er wordt minder destabilisatie gezien in het monster waar zowel de aluminium- als zilvermetallisatie is verwijderd. Bijna geen destabilisatie wordt gezien waar het SiN ook is verwijderd.

De periodiciteit is vergelijkbaar met die van de referentiematerialen, die ongeveer 1 μm bedraagt. Bij het smelten van monsters met SiN was slak te zien op het oppervlak van de smelt en er trad hevig ontgassing op. Eenmaal gestold was het oppervlak van het vaste monster veel ruwer dan het monster met de volledig geëtste silicium wafers.

De bovenstaande afbeeldingen zijn gemaakt met darkfield microscopie. Een blauwe kleur in deze afbeeldingen komt overeen met een eutecticum met een kleine periodiciteit, terwijl een grote periodiciteit te zien is als een rood/bruine kleur. De blauwe kleur is duidelijk in het referentiemonster. Bij de andere monsters is de blauwe kleur niet dominant. Het is alleen te zien aan de randen van de afbeeldingen. Het grootste deel van het oppervlak heeft een roodbruine kleur, wat duidt op een grotere periodiciteit.

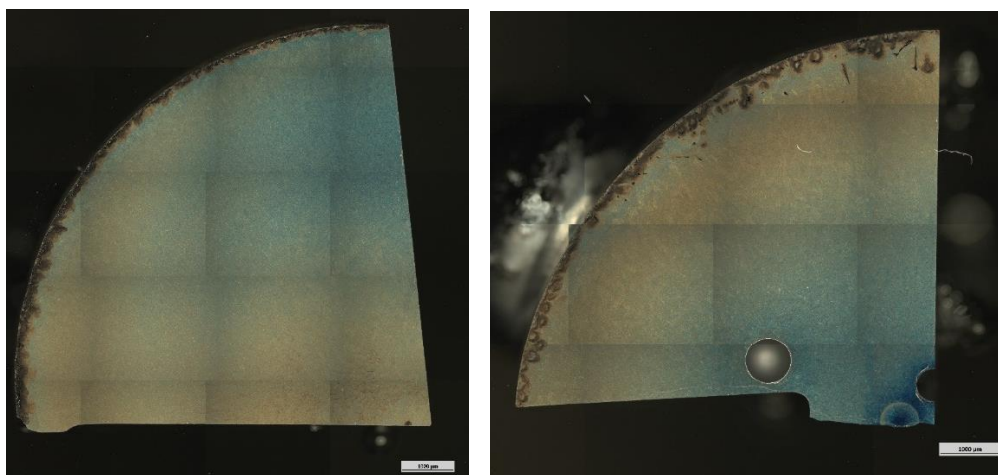
Meting van de zuiverheid van de cellen door ICP-MS ([Tabel 4.2](#)) toonde meestal lage niveaus van onzuiverheden voor alle soorten silicium getest in arcsmelten. De niet-geëtste wafers vertoonden een aluminiumgehalte tot 154 ppm en een zilveragehalte tot 5539 ppm.

Tabel 4.2: ICP-MS meting van het silicium dat gebruikt wordt in de vlamboogsmelting met de belangrijkste gedetecteerde onzuiverheden. Andere elementen bevonden zich onder de detectielimiet. Si/1Me is een wafer waarvan het aluminium is verwijderd door etsen, bij Si/2Me zijn zowel aluminium als zilver verwijderd en bij (Si/2Me, SiN) zijn aluminium, zilver en SiN verwijderd.

Silicon code	Al	Ca	Zn	Te	W	Pb	Bi	Ag
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Si/1Me	154	78	15.4	17.5	6.7	19.2	19.0	3851
Si/1Me	30	74	1.3	21.2	7.1	19.5	19.4	5539
Si/2Me	17	68	1.5	2.4	0.7	6.3	4.45	4.3
Si/2Me	15	93	0.9	1.4	0.5	6.5	4.46	3.2
Si/2Me, SiN	< 6	89	< 0.6	< 0.2	< 0.2	< 0.3	< 0.06	< 0.4
Si/2Me, SiN	< 6	96	1.2	< 0.2	< 0.2	< 0.3	< 0.06	< 0.4

Uit de bovenstaande tabel kan worden geconcludeerd dat de grofste structuur, die te zien is bij de cellen waarbij alleen het aluminium is verwijderd (Eut-PV01 en Eut-PV02), het gevolg is van de aanwezigheid van zilver in het silicium. Met zowel zilver als aluminium verwijderd (Eut-PV05), is het gehalte aan onzuiverheden zeer laag, vooral in vergelijking met het gehalte aan onzuiverheden van het gebruikte chroom. Voor zowel de monsters met aluminium als met zowel aluminium als zilver verwijderd, werd slak gezien op het oppervlak van de smelt en werd gasvorming waargenomen tijdens het smelten. Een mogelijke bron voor gasvorming zou de siliciumnitride coating kunnen zijn.

Om de hierboven gerapporteerde resultaten te bevestigen, werden twee extra monsters geprepareerd in de arcsmeltoven. Dit waren monster Eut-PV07 met een zonnecel waarvan alle metaal en SiN-coating was verwijderd en monster Eut-PV08 met een zonnecel waarvan alle metaal was verwijderd, maar met SiN overgebleven. Deze siliciumbronnen werden in de eutectische verhouding gemengd met hetzelfde hoogzuivere chroom dat eerder werd gebruikt. Eut-PV07 is het equivalent van Eut-PV06 in Tabel 4.1, terwijl Eut-PV08 het equivalent is van Eut-PV05. Dwarsdoorsneden werden parallel en loodrecht op de stollingsrichting van de materiaaldruppel gemaakt. De beelden loodrecht op de groeirichting worden hieronder getoond in darkfield microscopie.



Figuur 4.5: Aluminium en zilver metallisatie en SiN coating verwijderd van zonnecellen door etsen met dwarsdoorsnede loodrecht op de stollingsrichting. Links: Monster Eut-PV07 Rechts: Monster Eut-PV08. De schaalbalk voor beide afbeeldingen is 1000 µm.

Bij vergelijking van deze doorsneden met de referentie (afbeelding 4.4) wordt een vergelijkbare blauwe kleur gevonden bij darkfield microscopie. Dit geeft aan dat de

periodiciteit vergelijkbaar is en dat het materiaal geschikt zou kunnen zijn voor gebruik als anodemateriaal. Het aantal grote donkere kristallen is veel minder in vergelijking met Eut-PV06 en Eut-PV05. De precieze oorzaak van dit verschil is onduidelijk. Het kan te wijten zijn aan vervuiling van de arcsmeltoven of aan het feit dat de silicium-chroomverhouding niet meer gelijk is geweest aan het eutecticum.

Verschillen tussen Eut-PV07 en Eut-PV08 zijn dat voor Eut-PV08, waar het SiN niet verwijderd was, een dikkere donkere band te zien was aan het buitenoppervlak van het monster (afgeronde deel van het monster) en dat er een leegte werd gevonden in het midden. De extra etsstap om het SiN te verwijderen heeft ook het gehalte aan onzuiverheden in het silicium verder verlaagd, met name Al en Ag (zie ICP-MS resultaten in Tabel 4.2). Het is mogelijk dat dit resulteert in de dunnere donkere band voor Eut-PV08 en de afwezigheid van holtes.

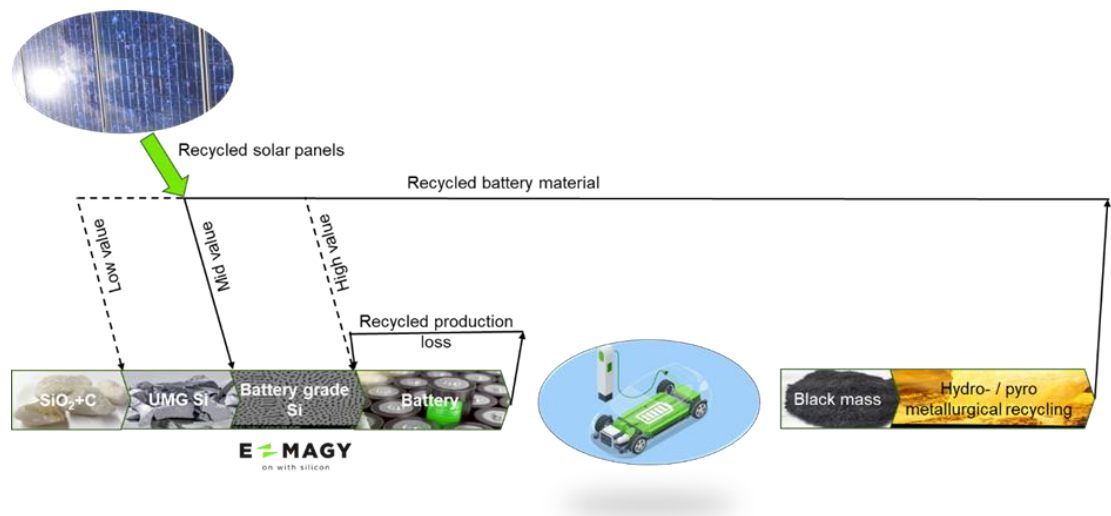
Conclusie arcsmelten met zonnecellen als siliciumbron

Het gebruik van silicium uit gerecyclede zonnecellen in arcsmelten met chroom kan resulteren in de fijne microstructuur die vereist is voor gebruik als anode in een lithium-ion batterij als ten minste alle metallisatie en bij voorkeur ook de SiN-coating wordt verwijderd door etsen. De microstructuur in dwarsdoorsnede bij sterke vergroting is vergelijkbaar met die van een referentiemateriaal gemaakt met zeer zuiver silicium van Ferroglabe.

Vergelijking van verschillende monsters gemaakt met dezelfde silicium en chroom grondstof toonde grote verschillen in microstructuur (Eut-PV05, Eut-PV06, Eut-PV07 en Eut-PV08). De eerste reeks monsters vertoonde grote donkere kristallen in de dwarsdoorsnede (Eut-PV05 en Eut-PV06). Deze donkere kristallen werden niet gezien in de herhalingsmonsters met in wezen dezelfde samenstelling (Eut-PV07 en Eut-PV08). Het feit dat er een andere microstructuur werd gevonden, toont aan dat de arcsmelttechniek gevoelig is voor monster- en procesvoorbereiding en dat voorzichtigheid geboden is bij het trekken van conclusies op basis van deze techniek. Verschillen in microstructuur kunnen het gevolg zijn van vervuiling door eerdere smeltexperimenten of van afwijkingen van het exacte eutectische mengsel.

4.2 Kostenanalyse gerecycled silicium

Aangezien de markt voor autobatterijen sterk kostengedreven is, zal E-magy ook de prijsontwikkeling van het recyclaat evalueren om concurrerend te worden. E-magy staat in contact met Europese siliciumproducenten die de ontwikkeling van een hoogwaardig siliciumproduct voor de auto-industrie ondersteunen. Verwacht wordt dat de markt voor batterijsilicium tegen 2030 vergelijkbaar zal zijn met die voor halfgeleiders. De kwaliteitseisen voor batterijsilicium zijn echter minder streng. Bijgevolg zou de markt voor batterijsilicium een aantrekkelijke afzetmarkt kunnen worden, zowel wat het volume als de kwaliteitseisen voor gerecycleerd silicium betreft.



Figuur 4.6: Waardeketen voor batterijen met een siliciumanode. Na de reductie van SiO₂ wordt silicium van metallurgische kwaliteit geproduceerd. Voor gebruik door E-magy moet dit materiaal worden opgewaardeerd tot 'opgewaardeerd metallurgisch silicium (UMG)' voordat het kan worden gebruikt in het proces van E-magy om silicium te maken dat geschikt is voor batterijen. Tijdens dit proces wordt de waarde¹ van het silicium verhoogd van 2,50 EUR/kg metallurgisch silicium tot 5 EUR/kg UMG en 50 EUR/kg silicium voor batterijen. De zuiverheid van gerecycleerd silicium voor zonnecellen beïnvloedt dus in grote mate de waarde tussen 2,50 euro/kg en 5 euro/kg.

E-magy heeft het marktpotentieel voor de recycling van silicium uit zonnepanelen geëvalueerd en kwam in contact met twee start-ups, 9-Tech (I) - www.9tech.it, en Solar Materials (D) - www.solar-materials.com in combinatie met Circular Silicon (D) - www.circularsilicon.com. Beide bedrijven beschikken over bestaande recyclingprocessen voor zonnepanelen en zijn van plan om hun capaciteit uit te breiden in overeenstemming met de groei van de markt.

De verwachting is dat er meer recyclingbedrijven voor zonnepanelen zullen komen. Een amendement op de EU-richtlijn Afval van Elektrische en Elektronische Apparatuur (AEEA) stelt dat de kosten voor de recycling en verwijdering van zonnepanelen die na 13 augustus 2012 op de markt zijn gebracht, bij de producenten van de producten liggen. Deze richtlijn heeft geleid tot nationale regelgeving [7] met als gevolg de oprichting van recyclingbedrijven voor zonnepanelen die de zonnepanelenindustrie ondersteunen om aan de eisen te voldoen. In Nederland is dat beschreven in: J.P.A. Lijzen et al, Recycling van Zonnepanelen, 2023 [7].

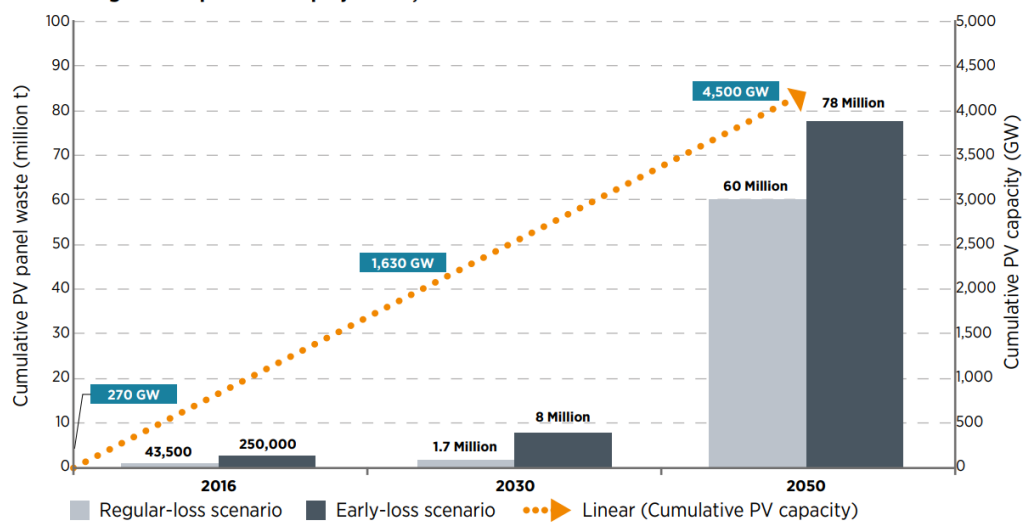
In de bespreking die E-magy had met 9-Tech en Solar Materials, erkenden beide bedrijven dat ze onze prijsdoelstelling voor gerecycleerd silicium zullen halen bij een kostprijs onder 5 EUR/kg. Wat minder duidelijk was, was de discussie over de zuiverheid van het gerecycleerde silicium. Beide bedrijven vermelden de zuiverheid van metallurgisch silicium als gevolg van vervuiling tijdens het proces. Dit zou extra raffinagestappen vereisen om het bruikbaar te maken voor E-magy. Beide bedrijven gaven ook aan dat ze verwachten dat het proces schoner zal worden na het opschalen van de productie, maar streefwaarden zijn nog niet gegeven. Vooral 9-Tech noemde de TiO₂-vervuiling die tijdens het recyclingproces wordt geïntroduceerd als een probleem.

¹ De waarden per kg zijn indicatief. De werkelijke waarden fluctueren afhankelijk van vraag en aanbod op de wereldmarkt.

Uit deze discussies concludeerde E-magy dat het de moeite waard is om de ontwikkeling van de recycling van silicium op zonne-energie op te volgen. Gezien de grote verwachte volumes gerecycled silicium, de concurrerende prijsindicaties van twee start-ups die silicium recyclen en de verwachting dat de zuiverheid dicht bij onze vereisten ligt, is gerecycled silicium in de toekomst zeker een potentiële bron voor E-magy.

Markt voor recycling van zonnepanelen

Overview of global PV panel waste projections, 2016-2050



Figuur 4.7: International Renewable Energy Agency, End of Life Management Solar Photovoltaic Panels 2016. (<https://www.irena.org/publications/2016/Jun/End-of-life-management-Solar-Photovoltaic-Panels>)

De wereldwijde markt voor het recyclen van zonnepanelen werd in 2022 gewaardeerd op \$ 162,02 miljoen en zal naar verwachting tegen 2032 \$ 539,61 miljoen bedragen, met een groei van 12,82% tijdens de voorspellingsperiode 2023 tot 2032. Het basisjaar voor het onderzoek is 2022 en de geschatte periode ligt tussen 2023 en 2032 [8].

5 Conclusies

De projectactiviteiten hebben geresulteerd in een toename van kennis betreffende de diverse behandelde onderwerpen. Voor de evaluatie van de toepasbaarheid van zonnecel recyclaat als grondstof voor batterijen, zijn zonnecellen d.m.v. etsen verwerkt tot silicium scherven met verschillende niveaus van zuiverheid. Drie varianten van geëtsd materiaal zijn onderzocht op basis van verwijdering van respectievelijk 1. achterzijde metallisatie, 2. alle metallisatie en 3. metallisatie plus antireflectie coating en diffusiezones. De laatste variant levert de zuiverste vorm van silicium op, maar de kwaliteit na verwijdering van uitsluitend cel metallisatie is reeds voldoende gebleken voor de productie van batterij anodes.

Een marktstudie heeft 3 mogelijke toepassingen geïdentificeerd voor gerecycleerd silicium uit zonnecellen: Additief in de metallurgische industrie, dit betreft veruit de grootste materiaalstromen met de laagste zuiverheidseisen en relatief lage maar stabiele materiaalwaarde. Om deze redenen zou dit een goede marktingang kunnen betekenen voor gerecycled silicium. Echter de toepassingen in batterijen en in het bijzonder zonnecellen zijn economisch veel aantrekkelijker, hoewel deze markten te maken hebben met substantiële prijsschommelingen.

6 Verspreiding

De resultaten van het project zijn buiten het projectconsortium gecommuniceerd via verschillende activiteiten zoals persberichten en conferenties.

Datum	Titel	Auteurs	Conferentie/medium
juli 2023	Si-nfinity brengt circulair silicium in zonnepanelen van droom naar werkelijkheid	M. Spath TNO/ Marco de Jonge Baas	Gedrukt persbericht en op internet: Solar Magazine
august 2023	Super-pure silicon rescued from discarded solar panels	M. Spath TNO/Bert van Rees	Webpage RVO kennis- en innovatieagenda
november 14 &15, 2023	PV-Recycling: Status and Perspectives	F. Lenzmann	LCA Harmonization workshop, Siena 2023
23 september 2024	Potential for recycled silicon solar cells as feedstock for new ingot growth	B. Geerligs A. Kuypers M. Theelen	Conference proceedings EUPVSEC 2024 Mondelinge presentatie op EUPVSEC 2024 Wenen
14 maart 2024	National Conference Circular Economy 2024, Arnhem	A. Schönecker, R. Schipper	Mondelinge presentatie op conferentie
02 oktober 2024	SunChain Conference Utrecht	M. Spath TNO T. Kozlova Shell A. Louwen EURAC J. Mikx RESI	PV Circulariteit sessie (mondelinge presentaties) Si recycling (onderdeel van conferentie)

Referenties

- [1] M. Späth, S. Wieclawska, P. Sommeling and F. Lenzmann, "Balancing costs and revenues for recycling end-of-life PV panels in The Netherlands," TNO report 2022 R10860, 2022.
- [2] "International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV)-15th Edition," 2024.
- [3] "Critical Raw Materials Alliance," [Online]. Available: <https://www.crmalliance.eu/silicon-metal>.
- [4] "Bernreuter," [Online]. Available: <https://www.bernreuter.com/polysilicon/price-trend/>.
- [5] "EU Critical Raw Materials Act," [Online]. Available: https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en.
- [6] K. A. Plapp Mathis, "Eutectic colony formation: A phase-field study," Phys. Rev. E, vol. 66, no. 6, p. 17, 2002.
- [7] <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2023-0442.pdf>
- [8] [Solar Panel Recycling Market: The Sustainability Factor \(inkwoodresearch.com\)](#)

Energy & Materials Transition

Westerduinweg 3
1755 LE Petten
www.tno.nl