

Silber und Indium Recycling aus Perowskit-Photovoltaikzellen mittels «Layer-by-Layer» Membranen

Tobias Müller

Bachelor-Thesis, Studienrichtung Umwelttechnologie

Expert/in: Prof. Dr. Andreas Schäffer

Verantwortliche/r: Dr. Markus Lenz



Einleitung

Die sog. «Perowskit Photovoltaikzelle», ist eine zukunftssträngige Technologie, welche durch ihren Wirkungsgrad von > 25 % und kostengünstige Produktion eine interessante Alternative zu Siliziumzellen sein könnte. Mit wachsender Produktion der Photovoltaikzellen gewinnt das Recycling der seltenen und teuren Elemente Silber und Indium zunehmend an Bedeutung. Für das Recycling der Solarpaneele werden diese zerkleinert. Es wurde herausgefunden, dass mit einer Heisswasserextraktion die Bleianteile aus den Solarpaneelen entfernt werden konnten. Silber und Indium wurden mithilfe von Säure aus den Solarpaneelen gelöst und mittels sog. «Layer-by-Layer Nanofiltration» voneinander getrennt. Die Layer-by-Layer Membranen werden durch abwechselndes Auftragen von Polyanionen und Polykationen auf einer Ultrafiltrationsmembran gebildet, wodurch eine Nanofiltration ermöglicht wird. Neben Partikel, die es im Nanometerbereich zurückhalten kann, ist das Verfahren auch geeignet, gelöste Ionen aufgrund ihrer Ladungsunterschiede zu trennen. Ein Problem der Layer-by-Layer Membranen ist die Stabilität in sauren Umgebungen, da Säureanionen mit Polyelektrolytbindungen konkurrieren können. Den Anionen ist es möglich, die Bindungen zwischen den Polyelektrolyten aufzubrechen und eine eigene Bindung mit diesen einzugehen. Eine hohe Membranstabilität wird durch minimalen Verlust der Rückhaltefähigkeit definiert. Durch die unterschiedlichen Polyelektrolyte und Ultrafiltrationsmembranen ist es möglich, verschiedene Membrankombinationen zu erstellen. Hierbei kann mit der Anzahl Beschichtungen oder in der Zusammensetzung von Polyelektrolyten variiert werden. Das Ziel dieser Arbeit war, durch ein Screeningversuch verschiedene Layer-by-Layer Membrankombinationen auf ihre Säurestabilität in verschiedenen Säuren zu vergleichen. Die stabilste Membran-Säurekombination wurde auf eine mögliche Silber-/Indiumionen Trennung geprüft.

Material und Methoden

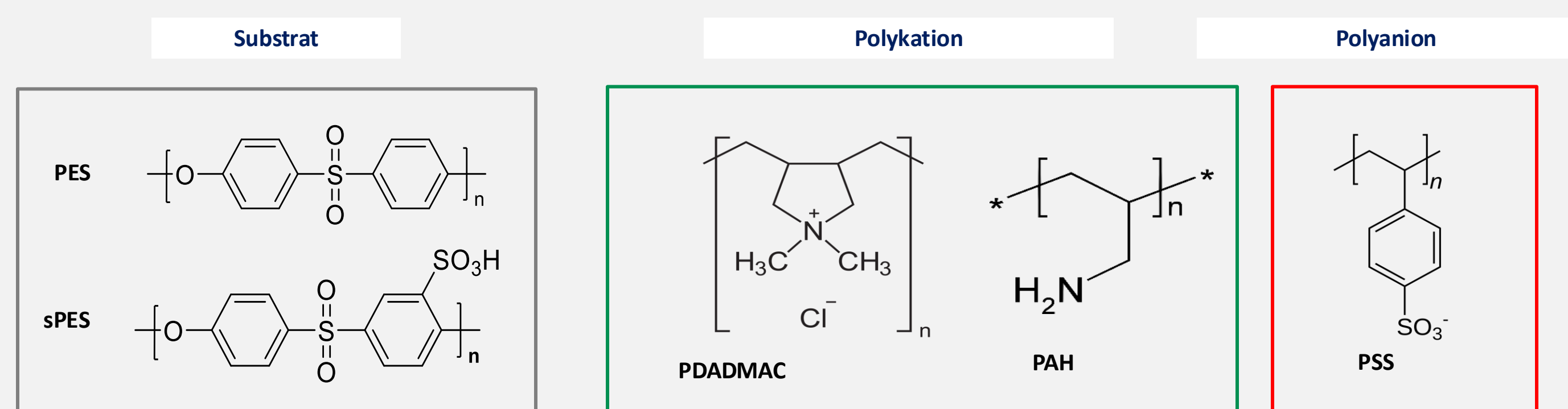


Abbildung 1: verwendete Substrate und Polyelektrolyte, aus welchen vier unterschiedliche Membrankombinationen erstellt wurden.

Teil 1:

Aus den in Abbildung 1 aufgeführten Polyelektrolyten und Substraten wurden vier Membrankombinationen erstellt, welche auf ihre Säurestabilität der Säure HNO₃, HCl, H₃PO₄ und H₂SO₄ analysiert wurden. Es wurde jeweils eine einstündige Filtration vor und nach 15 h Säureexposition mit 0.05 M MgSO₄ durchgeführt. Die Filtration wurde im Crossflow, mit turbulenter Strömung betrieben (Abbildung 2).

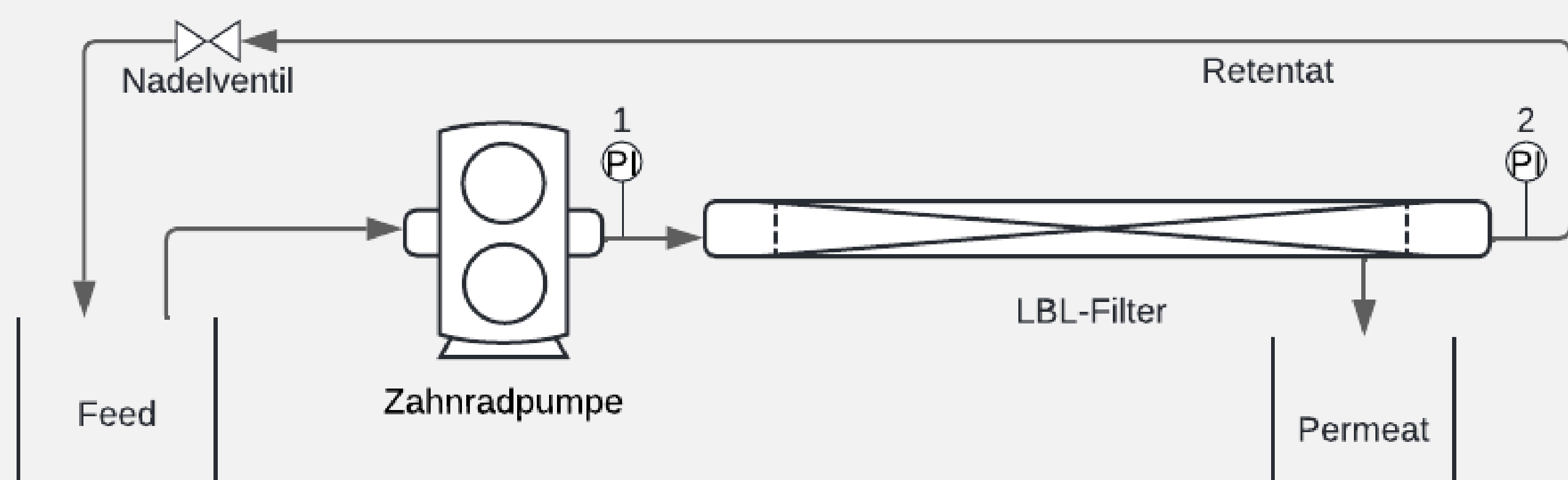


Abbildung 2: schematische Darstellung der durgeführten Filtration im Crossflow.

Teil 2:

Für den zweiten Versuchsteil wurden 80 % von 1 L Feedlösung mit Silber- und Indiumionen in 5 %iger Säure, über die im ersten Teil stabilste Layer-by-Layer Membran filtriert. Der Vorgang wurde mit der gleichen Membran wiederholt, um eine längere Exposition zu erhalten.

Ergebnisse

Teil 1:

Die Ergebnisse zeigten, dass die Membran sPES(PAH/PSS)₄ die höchste Stabilität hatte. Besonders die Säure HNO₃ verursachte bei dieser Membran geringe bis gar keine Stabilitätsverluste. Es war im Allgemeinen zu erkennen, dass in der Tendenz das Substrat sPES und das Polyelektrolyt PAH die höheren Säurestabilitäten vorwiesen. Die Säure HCl verursachte im Vergleich bei allen getesteten Membrankombinationen den höchsten Stabilitätsverlust. HNO₃ zeigte bei den Membranen mit der Polyelektrolyt PAH/PSS Beschichtung geringe und bei den mit PDADMAC/PSS beschichteten Membranen grosse Stabilitätsverluste (Abbildung 3).

Vergleich der Retentionsverluste

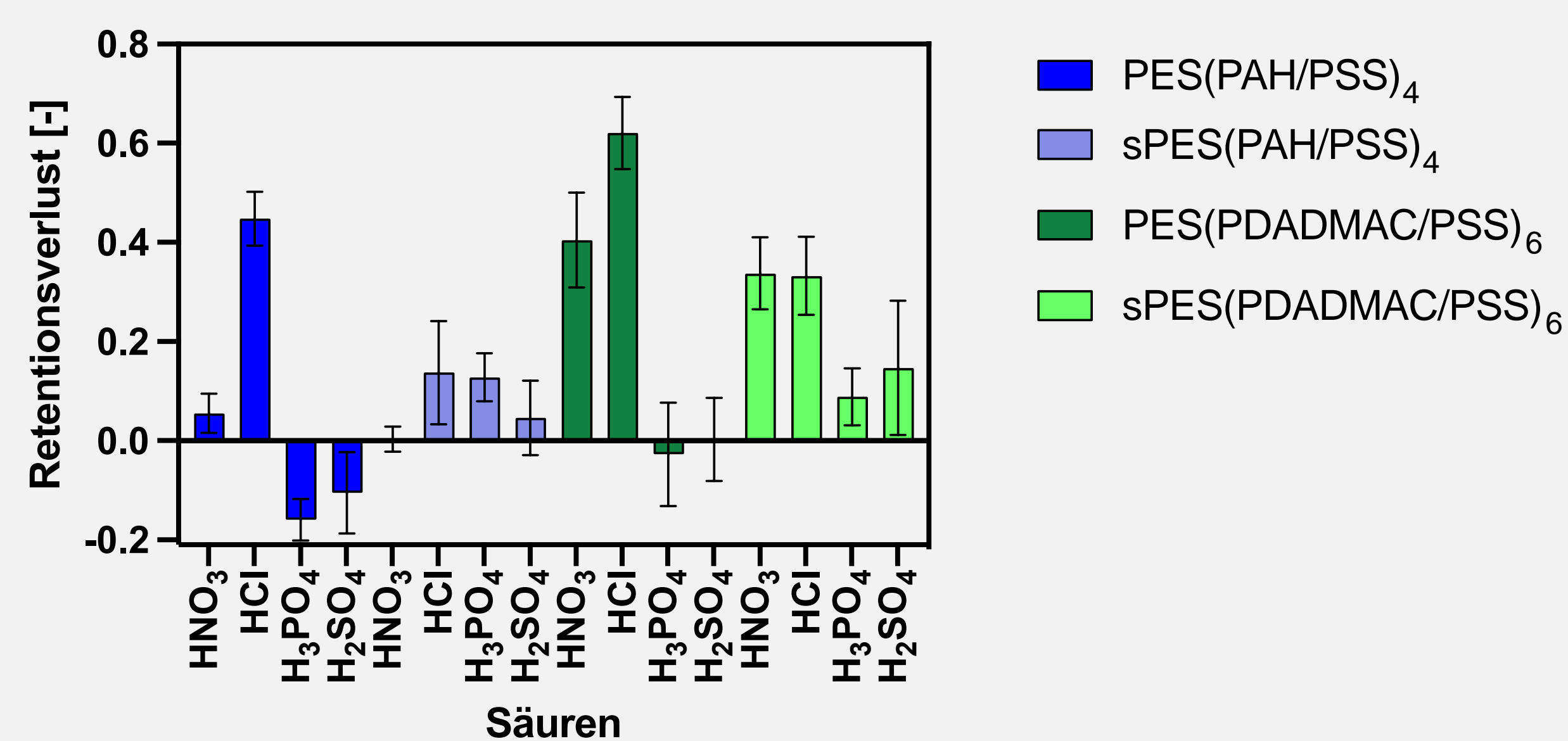


Abbildung 3: Vergleich der Retentionsverluste der getesteten Membranen PES(PAH/PSS)₄, sPES(PAH/PSS)₄, PES(PDADMAC/PSS)₆ und sPES(PDADMAC/PSS)₆ in den 10 %igen Säuren HNO₃, HCl, H₂SO₄ und H₃PO₄. In der Grafik sind die Standardabweichungen der Daten abgebildet.

Teil 2:

Mit der aus dem Screeningversuch stabilste Membran sPES(PAH/PSS)₄, wurde eine Silber- und Indiumionen Trennung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass der Rückhalt von Indium über den gesamten Filtrationszeitraum von 25 h konstant > 0.99 blieb. Die Retention von Silber verhielt sich konstant tief. Ausserdem war zu sehen, dass in der Feedlösung die Indiumionenkonzentration sich mehr als verzweifachte. Die Ergebnisse sprachen dafür, dass eine Silber-/Indiumionen Trennung gelöst in 5 %iger HNO₃ möglich war mit einer hohen Trennwirkung (Abbildung 4).

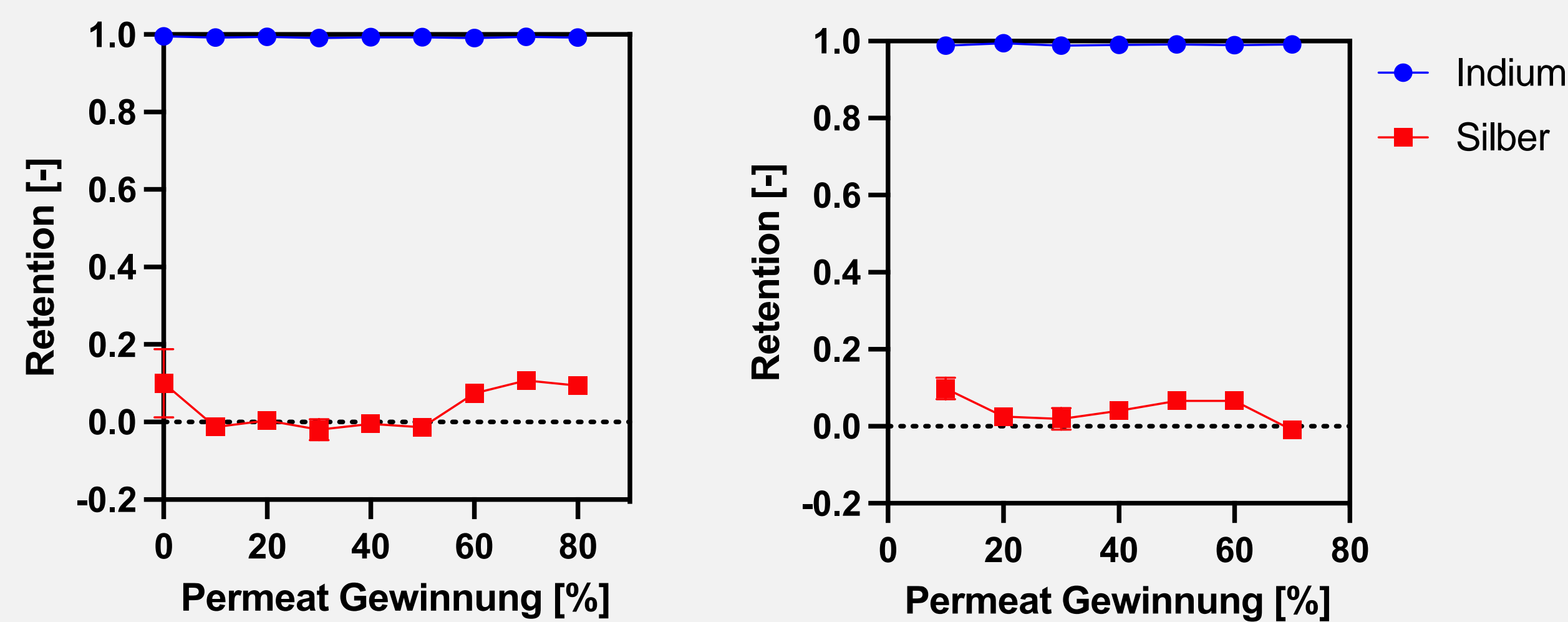


Abbildung 4: zeigt die Silber- und Indiumretention. Die Filtrationszeit lag bei der ersten Filtration (linke Abbildung) 14.5 h und bei der darauffolgenden zweiten Filtration (rechte Abbildung) bei 11 h.

Schlussfolgerung

Durch die Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die erarbeitete Methode eignete, unterschiedliche Layer-by-Layer Membranen miteinander zu vergleichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Membran sPES(PAH/PSS)₄ die höchste Säurestabilität zeigte. Dies konnte auf die hohen Bindungsstärken von PAH und PSS, sowie das zusätzlich negativ geladene Substrat sPES zurückgeführt werden. Die Säure HCl verursachte die grössten Stabilitätsverluste auf die Membranen, was aufgrund der chaotropen Neigung (Hofmeisterreihe) von Cl⁻ gewesen sein konnte. Zusammenfassend liess sich erkennen, dass durch diese Erkenntnisse der mögliche Einsatz einer Layer-by-Layer Membran in greifbare Nähe gerückt ist und somit potenziell für den Recyclingprozess von Perowskit Photovoltaik Paneelen eingesetzt werden kann.