

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹ i Tomasz SERAMAK²

OBRÓBKA CHEMICZNA KRZEMOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH JAKO NAJWAŻNIEJSZY ETAP W RECYKLINGU MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH

CHEMICAL TREATMENT OF THE CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS THE MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING

Streszczenie: W ostatnich latach systemy fotowoltaiczne stają się bardzo popularne na całym świecie jako korzystne dla środowiska rozwiązanie problemów energetycznych. Problem, jak zagospodarować zużyte elementy systemów fotowoltaicznych, których ilość w przyszłości może być znaczna, nie został do tej pory rozwiązany. Konieczne jest opracowanie metody recyklingu i ponownego wykorzystania wycofanych z użycia elementów składowych systemów PV. W artykule przedstawiono sposób zagospodarowania krzemowych ogniw PV, pochodzących z wycofanych z użycia modułów. Z punktu widzenia wymaganej wysokiej jakości odzyskiwanych materiałów najważniejszym etapem proponowanej metody recyklingu są procesy chemiczne. Warunki prowadzenia procesu muszą być opracowane w taki sposób, aby uzyskać wysoką jakość krzemu z uwzględnieniem jego parametrów elektrycznych. Dla ogniw wykonanych z krystalicznego krzemu prowadzono następujące po sobie procesy usuwania poprzez wytrawianie kontaktów elektrycznych, warstwy antyrefleksyjnej oraz złącza n-p. Składy roztworów trawiących były dostosowywane do różnych rodzajów ogniw krzemowych. Podjęto próby opracowania składu uniwersalnej kąpieli trawiącej, przy czym konieczne okazało się wprowadzanie modyfikacji składu roztworu w zależności od rodzaju ogniw PV.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, krzem, recykling, energia słoneczna, odnawialne źródła energii

Moduły fotowoltaiczne wykonane w technologii krystalicznego krzemu składają się (w kolejności według masy) z następujących elementów: szkła, aluminiowej ramy, przezroczystej warstwy hermetyzującej z kopolimeru EVA, ogniw fotowoltaicznych, puski przyłączeniowej, warstwy folii ochronnej (Tedlar) i śrub. Z ekonomicznego punktu widzenia oraz z uwagi na jego cenę i ograniczoną podaż najcenniejszym materiałem, który może być odzyskany z ogniw PV, jest czysty krzem.

Ogniwa fotowoltaiczne z krystalicznego krzemu są produkowane w postaci płytek o grubości 200-500 μm i wymiarach 100x100, 125x125 lub 150x150 mm^2 . Na płytkach tych, na przedniej powierzchni, w procesie dyfuzji atomów fosforu, wytwarza się złącze półprzewodnikowe n-p, a następnie nakłada się warstwę przeciwodblaskową ARC (*antireflective coating*). W kolejnym etapie procesu produkcji na przedniej i tylnej powierzchni płytki nanosi się dwie elektrody głównie przy użyciu past aluminiowych i/lub srebrnych [1].

W procesie produkcji modułów PV pojedyncze ogniwa są - po wykonaniu połączeń elektrycznych pomiędzy nimi - laminowane i umieszczane w ramie aluminiowej. Podczas ich recyklingu istnieje zatem konieczność rozdzielenia poszczególnych materiałów.

Pierwszym etapem recyklingu modułów PV jest proces termiczny, umożliwiający w sposób szybki, prosty i ekonomiczny rozdział elementów modułu. W pierwszej kolejności należy oddzielić ogniwa fotowoltaiczne, laminowane z wykorzystaniem EVA

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 18 74, email: ewarad@chem.pg.gda.pl

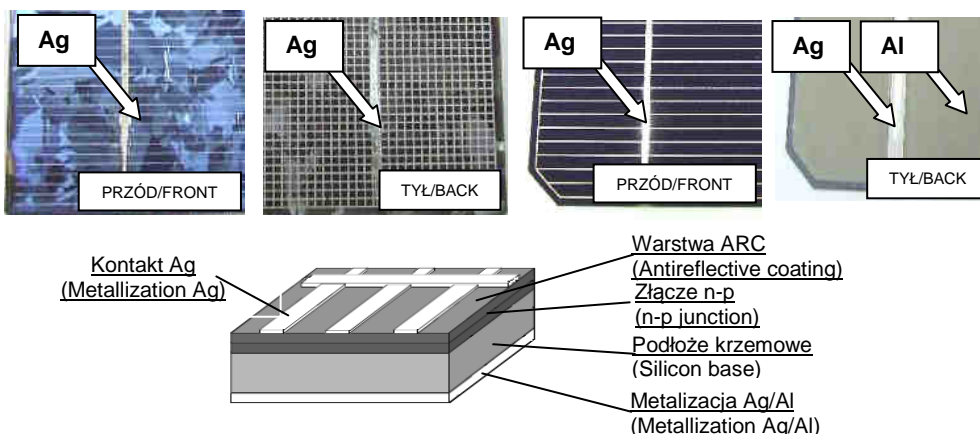
² Wydział Mechaniczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

(Ethylene Vinyl Acetate) - kopolimeru etylenu z octanem winylu. Prowadzono próby chemicznego usunięcia warstwy EVA. Wyniki tych prób wskazują na to, iż właściwsze będzie zastąpienie ich procesami termicznymi. Separacja termiczna elementów składowych jest korzystniejsza - z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego - od zastosowania na tym etapie procesów chemicznych, które wymagają użycia drogich i toksycznych substancji.

Drugim, podstawowym procesem stosowanym podczas recyklingu modułów fotowoltaicznych jest obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych. W celu odzyskania z ogniw PV czystego krzemu w postaci płytek lub proszku, z którego można by wytworzyć nowe ogniwo fotowoltaiczne, konieczne jest usunięcie z ich powierzchni kontaktów elektrycznych, warstwy ARC i złącza n-p. Można to zrealizować poprzez ich usuwanie w roztworach kwasów oraz zasad. W badaniach wykorzystano doświadczenia zespołu Rövera i in. [2] w zakresie teksturyzacji ogniw krzemowych przy użyciu mieszaniny HF/HNO₃/H₂O.

Identyfikacja materiałów wykorzystywanych do produkcji krzemowych ogniw fotowoltaicznych

Ponad 90% wszystkich ogniw PV wykonuje się na osnowie krystalicznego krzemu. Na rynku dostępne są ogniwa PV, pochodzące od różnych producentów, różniące się między sobą rodzajem stosowanych warstw antyrefleksyjnych (ARC) oraz materiałów na kontakty elektryczne. Na powierzchni przedniej ogniwa wykonywane są połączenia głównie z wykorzystaniem srebra, natomiast powierzchnia tylna oprócz kontaktów srebrnych często pokrywana jest cienką warstwą aluminium (rys. 1).



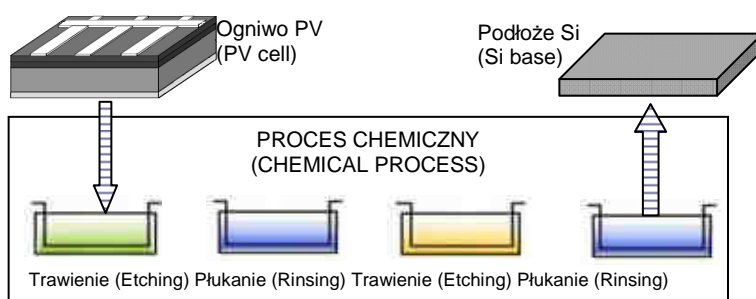
Rys. 1. Rodzaje materiałów wykorzystywanych do produkcji ogniw PV
Fig. 1. Types of materials used in the production of PV cells process

Z uwagi na to, że współczynnik odbicia światła dla krzemu wynosi 33÷54%, konieczne jest nałożenie na aktywną - przednią powierzchnię płytki krzemowej przezroczystej warstwy przeciwo odbiciowej, która wpływa na barwę ogniwa (najczęściej jest to barwa niebieska). Warstwy ARC wykonuje się z następujących materiałów: Ta₂O₅ - pentatlenek

tantalu, TiO_2 - ditlenek tytanu, SiO - tlenek krzemu, SiO_2 - ditlenek krzemu, Si_3N_4 - azotek krzemu, Al_2O_3 - tlenek glinu oraz ITO (Indium-Tin-Oxide) (In_2O_3 , ok. 90% mas. tlenek indu i cyny; SnO_2 , ok. 10% mas.). Najlepsze efekty uzyskuje się dla wielowarstwowych pokryć przeciwoodbiciowych, ponadto na ogniwach znajdują się śladowe ilości stopów lutowniczych (Sn/Pb).

Odzysk i powtórne wykorzystanie podłoża krzemowego ze zużytych lub uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych

W celu odzyskania podłoża krzemowego opracowano proces chemiczny usuwania poszczególnych warstw, znajdujących się na powierzchni ogniwa (rys. 2).

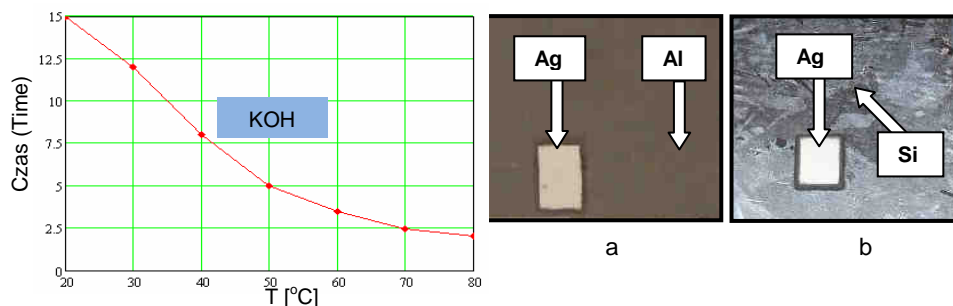


Rys. 2. Odzysk podłoża krzemowego z ogniw fotowoltaicznych
Fig. 2. Recovery of the silicon base from the silicon PV cells

Podstawowym problemem jest dobór odpowiedniego składu mieszanin trawiących, ich stężeń oraz optymalnej temperatury prowadzenia procesu.

Trawienie zasadami - usuwanie warstwy metalicznej (powłoki aluminiowej)

W celu usunięcia powłoki Al z tylnej powierzchni płytki krzemowej zastosowano roztwór wodny wodorotlenku potasu (rys. 3). Kontakty elektryczne wykonane ze srebra są rozpuszczane w kwasie azotowym.

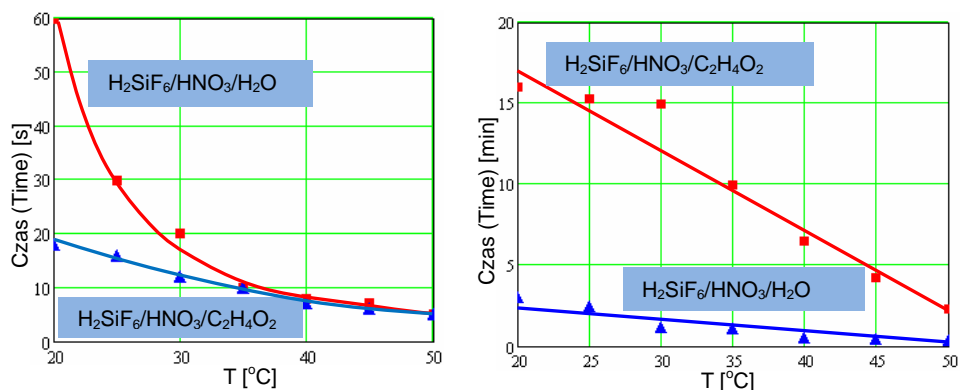


Rys. 3. Szybkość usuwania metalizacji tylnej w zależności od temperatury oraz widok ogniwa PV przed (a) i po (b) usunięciu aluminiowej powłoki tylnej przy użyciu wodorotlenku potasu
Fig. 3. Temperature dependence of the back metallization removing rate and view of the solar cell before (a) and after (b) removing back metallization with the use of potassium hydroxide



Trawienie kwasami - usuwanie warstwy ARC oraz złącza n-p

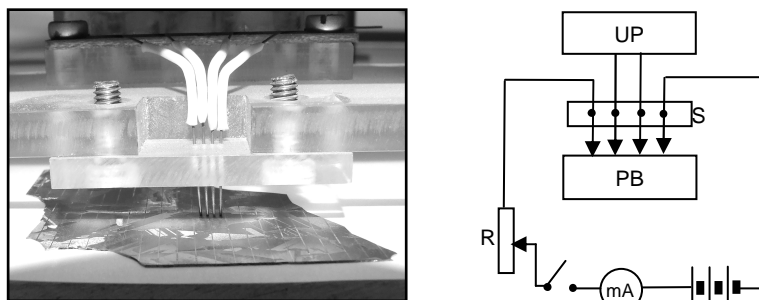
W celu usunięcia warstwy ARC oraz złącza - emitera (n-p) zastosowano mieszaninę trójskładnikową: $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HNO}_3/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ i $\text{H}_2\text{SiF}_6/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Na rysunku 4 przedstawiono szybkość usuwania warstwy antyodbiciowej w funkcji temperatury roztworu dla różnych mieszanin trawiących.



Rys. 4. Zależność szybkości usuwania warstw ARC, złącza n-p oraz powłoki metalicznej w zależności od temperatury

Fig. 4. Temperature dependence of the ARC and n-p junction/metallization removing rate

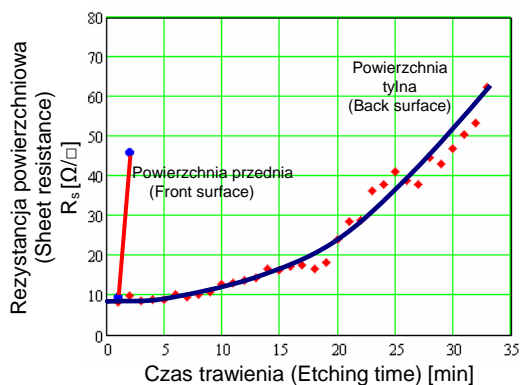
Proces usuwania półprzewodnikowego złącza n-p prowadzono do chwili usunięcia warstwy dyfuzyjnej, kontrolując rezystancję powierzchniową R_s [Ω/\square] (om na kwadrat) za pomocą sondy czteroostrowej (rys. 5).



Rys. 5. Pomiar rezystancji powierzchniowej za pomocą sondy czteroostrowej: UP - układ pomiarowy napięcia, S - czteroostrowa sonda pomiarowa, PB - badana próbka materiału

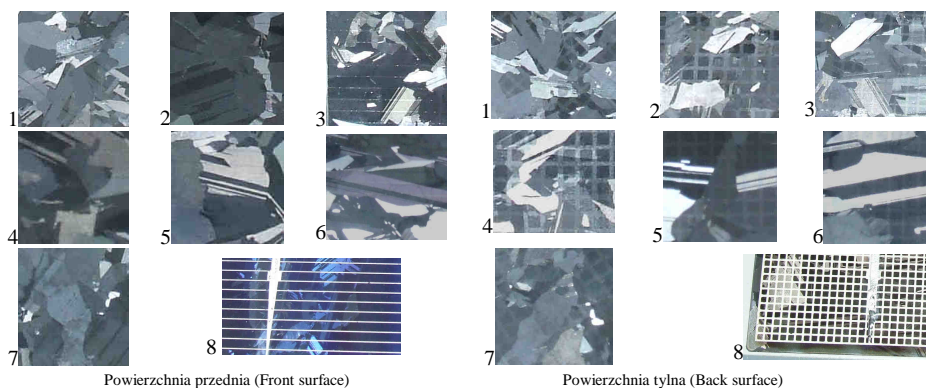
Fig. 5. Measurement of the sheet resistance with the use of four-point probe: UP - voltage meter circuit, S - four-point probe, PB - tested sample

Wyniki pomiarów rezystancji powierzchniowej z wykorzystaniem sondy czteroostrowej przedstawiono na rysunku 6. Na podstawie wyników pomiarów ustalono czas trawienia: powierzchni przedniej w mieszaninie kwasów około 2 min oraz powierzchni tylnej w roztworze wodnym KOH - 33 min.



Rys. 6. Zmiana rezystancji powierzchniowej R_s w zależności od czasu trawienia
 Fig. 6. Time dependence of the sheet resistance R_s

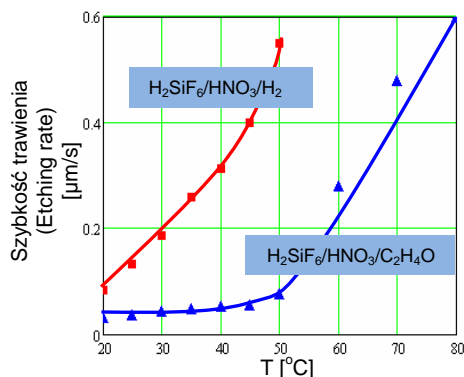
Na rysunku 7 przedstawiono widok powierzchni ogniw, pochodzących od różnych producentów, po zakończonym procesie trawienia w mieszaninie $H_2SiF_6/HNO_3/H_2O$ oraz - dla porównania - widok powierzchni ogniwa przed trawieniem.



Rys. 7. Widok powierzchni przedniej i tylnej po trawieniu w mieszaninie $H_2SiF_6/HNO_3/H_2O$, 1-7 - próbki, 8 - płytka przed trawieniem
 Fig. 7. View of front and back surface after etching in the $H_2SiF_6/HNO_3/H_2O$ solution, 1-7 - samples, 8 - sample before etching

Na rysunku 8 przedstawiono zmianę szybkości trawienia kolejnych warstw w zależności od temperatury dla mieszanin: $H_2SiF_6/HNO_3/H_2O$ i $H_2SiF_6/HNO_3/C_2H_4O_2$. Proces trawienia należy prowadzić tylko do chwili usunięcia niepożądanych warstw, przy czym należy unikać zbyt dużego ubytku krzemu. W celu ponownego wykorzystania podłoża Si do produkcji nowych ogniw jego grubość nie powinna być zbyt mała; spadek wytrzymałości powoduje, że procesy technologiczne przeprowadzane na takim podłożu wywołują jego łamanie.





Rys. 8. Zależność szybkości trawienia ogniwa krzemowego od temperatury
 Fig. 8. Temperature dependence of etching rate

Wnioski

Zaproponowano metodę zagospodarowania krzemowych ogniw fotowoltaicznych, wycofanych z użycia. Dla ogniw PV z krystalicznego krzemu prowadzono następujące po sobie procesy usuwania powłok metalicznych, warstwy antyrefleksyjnej i złącza n-p przez wytrawianie. Skład roztworów trawiących dostosowywano do różnych rodzajów ogniw krzemowych. W celu opracowania uniwersalnej kąpeli trawiącej konieczne jest wprowadzanie pewnych modyfikacji składu roztworów trawiących w zależności od technologii wykonania ogniw. Recykling cennych materiałów, pochodzących z ogniw modułów fotowoltaicznych, można stosować zarówno na etapie produkcji w odniesieniu do tych ogniw, które nie spełniają stawianych im wymagań jakościowych (około 5% produkowanych ogniw), jak i dla wyeksploatowanych oraz uszkodzonych podczas transportu, montażu czy niewłaściwej eksploatacji modułów.

Literatura

- [1] Wambach K. i in.: Proc. 22nd Eur. PVSEC 2007. Milan, Italy.
 [2] Röver I. i in.: Proc. 20th Eur. PVSEC 2005. Barcelona, Spain.

CHEMICAL TREATMENT OF THE CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS AS THE MAIN STAGE OF PV MODULES RECYCLING

Summary: In recent years, photovoltaic power generation systems have been gaining unprecedented attention as an environmentally beneficial method to solve the energy problem. From the economic point of view the pure silicon, which can be recaptured from the used cells, is the most important material due to its cost and shortage. In this article the issue of the reusability of silicon crystalline solar cells from the used or damaged modules has been proposed. The most important stage of this method, due to requested high quality of materials - is chemical treatment. The process regimes had to be developed in such a way that the high electric properties of the silicon were conserved. In case of crystalline silicon cells, the metallization, antireflective coating and p/n-junction were removed subsequently by etching. But there is no universal recipe which could be applied generally. The etching recipes have to be adapted to different cell technologies.

Keywords: recycling, solar energy, silicon, photovoltaic solar cells, renewable energy