

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹, Witold M. LEWANDOWSKI¹
i Michał RYMS¹

OPTIMALIZACJA TEMPERATURY, STĘŻEŃ I TYPÓW ROZTWORÓW USUWAJĄCYCH METALIZACJĘ Z FOTOWOLTAICZNYCH OGNIW KRZEMOWYCH W RECYKLINGU MODUŁÓW PV

OPTIMIZATION OF TEMPERATURE, CONCENTRATIONS AND TYPES OF SOLUTIONS IN SILICON PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES RECYCLING

Abstrakt: Producenci modułów PV stosują ogniwa monokrystaliczne i polikrystaliczne krzemowe, wyprodukowane w różnej technologii, a tym samym różniące się między sobą. Różnice widoczne są zwłaszcza dla kontaktów elektrycznych. Producenci ogniw wykonują metalizację z zastosowaniem past Al, Ag lub przy jednoczesnym użyciu Al/Ag. Najwłaściwszym podejściem jest dążenie do opracowania uniwersalnych mieszanin trawiących, będących w stanie usuwać poszczególne warstwy z ogniw, w tym: metalizację, warstwę ARC i złącze p-n. Aby zmniejszyć koszty prowadzonej obróbki chemicznej, należy do minimum ograniczyć ilość stosowanych substancji do przygotowania kompozycji trawiących. Większa ilość i różnorodność użytych odczynników zwiększa problem późniejszego zagospodarowania, unieszkodliwienia, recyklingu stosowanych mieszanin trawiących. Podczas wyboru substancji i przygotowania mieszanin należy wziąć pod uwagę wskaźniki związane nie tylko z wydajnością, ekonomicznością, ale także rozszerzyć je o wskaźniki bezpieczeństwa i oddziaływania na środowisko. Należy dążyć również do częściowej lub całkowitej automatyzacji etapu obróbki chemicznej w procesie recyklingu modułów PV. W artykule przedstawiono wyniki dotychczasowych badań nad opracowaniem optymalnej mieszaniny trawiącej.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, recykling, optymalizacja procesów trawienia

Producenci modułów PV stosują ogniwa krzemowe, wyprodukowane w różnej technologii, w efekcie czego różnią się one między sobą. Różnorodność dotyczy zarówno modułów PV wykonanych z ogniw polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych. Różnice widoczne są zwłaszcza dla kontaktów elektrycznych. Producenci ogniw wykonują metalizację z zastosowaniem past Al, Ag lub przy jednoczesnym użyciu Al/Ag [1-3]. Proces recyklingu krzemowych ogniw PV musi obejmować etap usuwania metalizacji tylnej i przedniej. Najwłaściwszym podejściem jest dążenie do opracowania uniwersalnych mieszanin trawiących, będących w stanie usuwać poszczególne warstwy z ogniw, w tym: metalizację, warstwę antyrefleksyjną (ARC) i złącze n-p. Możliwe jest opracowanie uniwersalnej mieszaniny trawiącej dla krzemowych ogniw, na których wykonano metalizację przy użyciu Ag. Natomiast, gdy mamy do czynienia z metalizacją mieszaną Ag/Al, nie można zastosować jednej mieszaniny. Kontakty srebrne można usunąć z środowisku kwasowym, natomiast te wykonane z użyciem glinu - w środowisku zasadowym. Proces chemiczny recyklingu krzemowych ogniw fotowoltaicznych realizować należy zatem poprzez działanie na nie roztworami kwasowymi i zasadowymi - wymusza to stosowanie dwóch następujących po sobie procesów roztwarzania z zastosowaniem płukania pomiędzy tymi procesami. Jedynie dla ogniw krzemowych

¹ Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 18 74,
email: ewa.klugmann-radziemska@chem.pg.gda.pl

z metalizacją srebrną, pochodzących z wyeksploatowanych lub uszkodzonych modułów PV lub tych, które stały się odpadem w procesie produkcyjnym, można zastosować pojedynczy etap trawienia w środowisku kwasowym.

Usunięcie metalizacji wykonanej z wykorzystaniem past zawierających srebro jest możliwe po zanurzeniu ogniwa PV w kwasie azotowym. Metalizacja, wykonana z zastosowaniem past zawierających aluminium, usuwana jest przez wodorotlenek potasu lub sodu. Warstwę ARC oraz złącze n-p można wytrawić, stosując mieszaniny trójskładnikowe, składające się z: kwasu azotowego HNO_3 , kwasu fluorowodorowego HF oraz kwasu octowego CH_3COOH [4, 5].

Dobór roztworów roztwarzających aluminiową metalizację zużytych krzemowych ogniw PV

Próby roztwarzania metalizacji tylnej z uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych prowadzono z zastosowaniem wodorotlenku potasu KOH i wodorotlenku sodu NaOH. Stosowanie NaOH powoduje szybsze usuwanie metalizacji w niższych temperaturach w stosunku do KOH. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury przewodzenia procesu (powyżej 45°C) intensywność usuwania osiąga poziom porównywalny dla zastosowanych roztworów, a w niektórych stężeniach jest nawet lepsza dla roztworu KOH. Zważywszy koszty zastosowanych odczynników, racjonalne jest wykorzystywanie wodorotlenku potasu w procesach usuwania metalizacji Al.

Dobór optymalnej temperatury procesu roztwarzania kontaktów ogniw PV

Z uwagi na fakt, że szybkość usuwania metalizacji tylnej wykonanej przy użyciu past aluminiowych zależy w znacznym stopniu od temperatury, w jakiej prowadzono proces uzasadnionym staje się stosowanie niskoprocentowych roztworów KOH. Małe stężenie roztworów powoduje, iż przygotowana mieszanina trawiąca jest tańsza, a stosowanie temperatur $60\div 80^\circ\text{C}$ powoduje, iż czas prowadzenia procesu jest krótki.

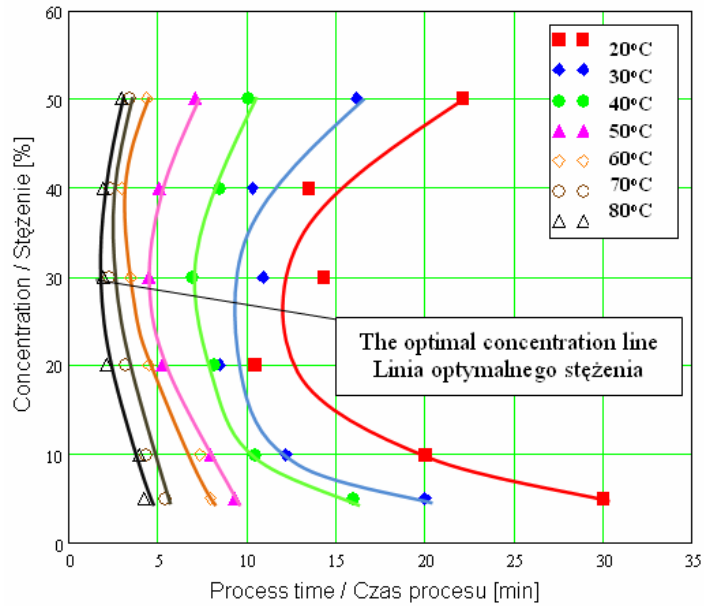
Dobór optymalnego stężenia roztworu KOH

Największe wydajności opracowanego procesu usuwania aluminiowej metalizacji tylnej ze zużytych i uszkodzonych ogniw fotowoltaicznych uzyskiwano dla 30% stężenia KOH dla temperatur z zakresu $20\div 80^\circ\text{C}$. Natomiast wydajność optymalną uzyskano dla 30% roztworu KOH w temperaturze 80°C (rys. 1).

Z analizy wyników pomiarów eksperymentalnych, zaprezentowanych na rysunku 1, wynika, że optymalne stężenie dla roztworu KOH przeznaczonych do usuwania metalizacji aluminiowej wynosi $25\div 30\%$.

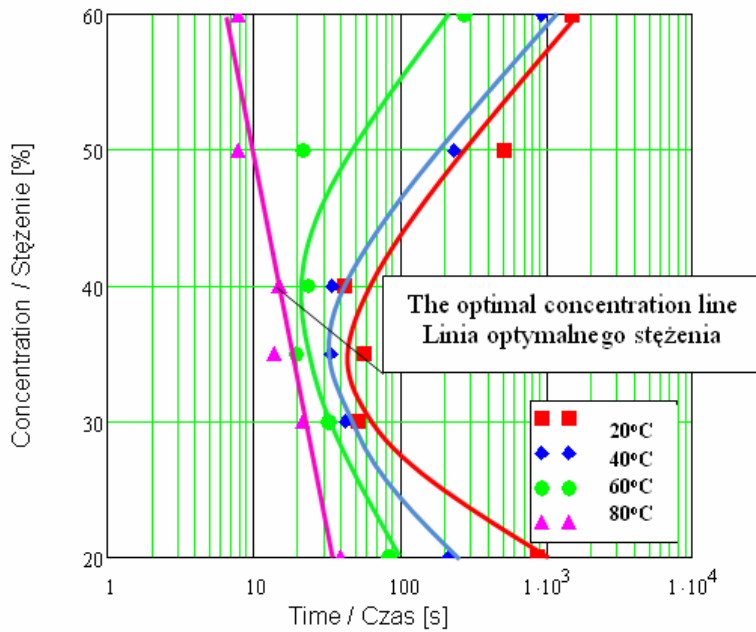
Określanie optymalnego stężenia i roztworu do usuwania srebrnej metalizacji przedniej/ tylnej ze zużytych ogniw PV z krystalicznego krzemu

Roztworzenie metalizacji wykonanej na ogniwie na podstawie past srebrnych możliwe jest w środowisku kwasowym. W celu usunięcia metalizacji srebrnej zastosowano kwas azotowy HNO_3 .



Rys. 1. Wydajność procesu usuwania aluminiowej metalizacji tylnej

Fig. 1. The efficiency of the back aluminum metallization removing process



Rys. 2. Wydajność procesu usuwania metalizacji srebrnej

Fig. 2. The efficiency of silver metallization removing process

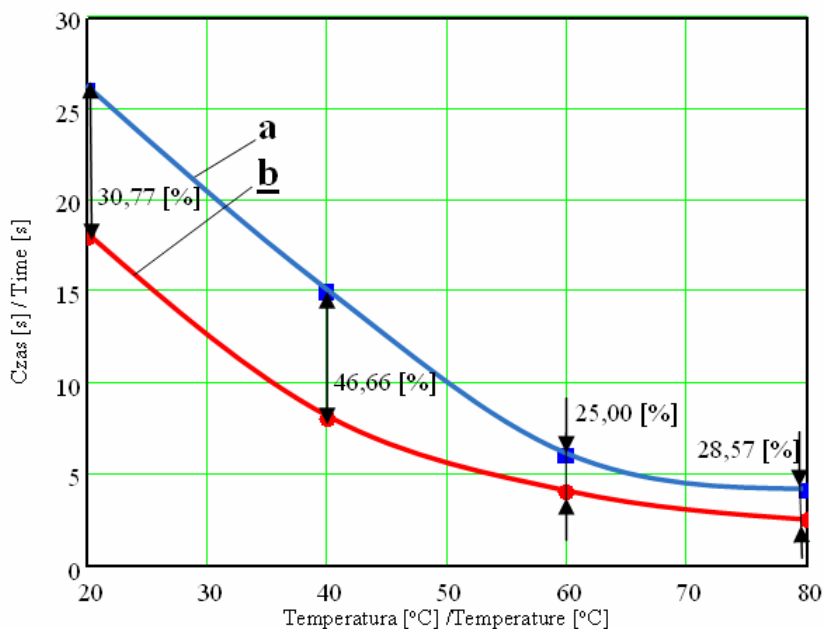
Dla przeprowadzonej próby z 10% roztworem HNO_3 w temp. 20°C po czasie 40 min nie zaobserwowano efektów roztwarzania, natomiast w temp. 80°C kontakty uległy całkowitemu strawieniu po 15 min. Ze względu na małą wydajność 10% roztworu HNO_3 w dalszej części prowadzonych analiz roztwór ten pominięto. Zmianę wydajności procesu w zależności od stężenia stosowanego roztworu przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie analizy wyników pomiarów eksperymentalnych, prezentowanych na rysunku 2, stwierdzono, iż optymalne stężenie dla roztworu HNO_3 z przeznaczeniem do usuwania metalizacji srebrnej z krzemowych ogniw PV wynosi $35\pm 40\%$.

Usuwanie warstwy antyrefleksyjnej i złącza p-n ze zużytych krzemowych ogniw PV

Usunięcie warstwy ARC oraz złącza n-p może być realizowane jednocześnie z usuwaniem złącza n-p przy użyciu mieszaniny trójskładnikowej w środowisku kwasowym. W prowadzonych badaniach przygotowano stosowano kilka typów mieszanin trójskładnikowych, głównie wykorzystujących następujące odczynniki chemiczne: kwas fluorowodorowy; kwas fluorowo-krzemowy; kwas azotowy; kwas octowy; nadtlenek wodoru (perhydrol); woda destylowana.

Do przygotowanych roztworów zastosowano dodatki w postaci: jodku potasu; azotanu srebra; azotanu miedzi; bromu. Na rysunku 3 przedstawiono zmianę szybkości usuwania warstwy ARC oraz złącza n-p dla roztworu trójskładnikowego: HNO_3 (65%):HF (40%): CH_3COOH ; a - bez dodatku Br_2 ; b - z dodatkiem Br_2 .



Rys. 3. Porównanie szybkości usuwania warstw dla mieszaniny: $250\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$: $150\text{ cm}^3\text{ HF}$: $150\text{ cm}^3\text{ CH}_3\text{COOH}$: a - bez dodatku, b - z dodatkiem Br_2

Fig. 3. Comparison the rate of removing mixture of layers $250\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$: $150\text{ cm}^3\text{ HF}$: $150\text{ cm}^3\text{ CH}_3\text{COOH}$: a - without additive, b - with the addition of Br_2

Wprowadzenie do mieszaniny 250 cm³ HNO₃:150 cm³ HF:150 cm³ CH₃COOH w niewielkiej ilości 3 ml Br₂ powoduje przyspieszenie procesu trawienia warstw ARC i n-p polikrystalicznego ogniwa PV, jak to pokazano na rysunku 3, Br₂ jest silnym utleniaczem, jego wprowadzenie powoduje zwiększenie wydajności procesu średnio o około 32% w porównaniu z mieszaniną bez jego udziału.

Wnioski

Stosowanie dodatkowych substancji zwiększa wydajność procesu trawienia, ale powoduje również wzrost kosztów przygotowania i utylizacji kompozycji trawiących. Wszystkie stosowane substancje chemiczne w recyklingu ogniw i modułów PV są silnie żrące, a niektóre z nich także toksyczne i drażniące oraz niebezpieczne w przypadku przedostania do środowiska. Podczas doboru substancji i przygotowania mieszanin należy wziąć pod uwagę wskaźniki związane nie tylko z wydajnością, ekonomicznością, ale także rozszerzyć je o wskaźniki bezpieczeństwa, związane z oddziaływaniem na środowisko opracowywanych metod. W celu ochrony ludzi i środowiska przyrodniczego przed negatywnym wpływem substancji chemicznych uchwalono szereg przepisów prawnych:

- Przepisy o ochronie środowiska przyrodniczego;
- Przepisy o transporcie substancji niebezpiecznych;
- Przepisy o ochronie środowiska pracy, gdzie substancje chemiczne są jednym ze źródeł zagrożeń.

Zastosowanie opracowanej metody wymaga zapewnienia odpowiednich warunków pracy osobom narażonym na kontakt z substancjami szkodliwymi. Ma to kluczowe znaczenie w przypadku wdrażania recyklingu modułów PV na skalę przemysłową. Należy również dążyć do częściowej lub całkowitej automatyzacji etapu obróbki chemicznej w procesie recyklingu modułów PV.

Literatura

- [1] Phylipsen G.J.M. i Alsema E.A.: Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell module. Report no. 95057. September 1995.
- [2] Panek P., Lipiński M., Beltowska-Lehman E., Drabczyk K. i Ciach R.: *Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells*. Optoelectron. Rev., 2003, **11**(4), 269-275.
- [3] Williams T., McVicker K., Shaikh A., Koval T., Shea S., Kinsey B. i Hetzer D.: *Hot melt ink technology for crystalline silicon solar cells*. 29th IEEE PVSC, Orleans 20-24th May 2002.
- [4] Radziemska E., Seramak T. i Ostrowski P.: *Pure silicon recovering from photovoltaic modules*. Adv. Mater. Sci., 2008, **8**(4), 28-34.
- [5] Radziemska E., Ostrowski P. i Seramak T.: *Obróbka chemiczna krzemowych ogniw słonecznych jako najważniejszy etap w recyklingu modułów fotowoltaicznych*. Proc. ECoPol 2008, **2**(2), 467-472.

OPTIMIZATION OF TEMPERATURE, CONCENTRATIONS AND TYPES OF SOLUTIONS IN SILICON PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS AND MODULES RECYCLING

Abstract: Photovoltaic solar modules manufacturers use monocrystalline and polycrystalline silicon solar cells, produced in different technologies, which - in the effect - vary between them. Differences are evident particularly for metallization. When making crystalline Si solar cells, Al, Ag metallization and Ag/Al are widely used in order to reduce the electrical resistance of the contact fingers. For the reusability of silicon crystalline solar cells from the used or damaged modules the most important stage, 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 could be removed subsequently by etching. Consequently there is no universal recipe which could be applied generally. The etching recipes have to be adapted to different cell technologies. The main point of the chemical treatment of the thermally separated solar cells and of solar silicon wastes lies in the development of resources protection and environmentally-friendly cleaning processes. The organization of the process conditions arises as a scientific aim from it in line with the economy of the disposal of the applied chemicals. In this article the results of the newer etching mixtures examinations for the silicon crystalline cells have been presented.

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