



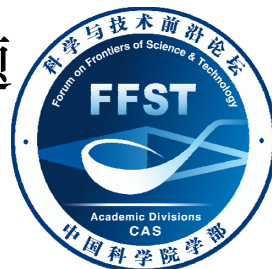
# 光伏太阳能电池生产过程中的污染问题

卢兰兰<sup>①</sup>, 毕冬勤<sup>①</sup>, 刘壮<sup>①</sup>, 杨春雷<sup>①</sup>, 肖旭东<sup>①②\*</sup>

① 深圳新型薄膜太阳能电池技术及专用设备工程实验室; 中国科学院深圳先进技术研究院光伏太阳能研究中心, 深圳 518055

② 香港中文大学物理系, 香港 999077

\*通讯作者, E-mail: xdxiao@phy.cuhk.edu.hk



收稿日期: 2013-01-07; 接受日期: 2013-02-20; 网络版发表日期: 2013-04-27

doi: 10.1360/032013-79

**摘要** 日益壮大的光伏产业正在为人类发展作出积极的贡献. 采用光伏发电来代替传统的发电技术, 将会减少 89% 的空气污染. 然而, 在这个倡导绿色环境的时代, 光伏器件生产引起的环境、健康和安全(EHS)问题也日益引起社会各界的广泛关注. 认清光伏产品在生产过程中污染的真相对维持光伏产业的可持续发展有着相当重要的意义. 本文综述了常见太阳能电池的 EHS 问题, 并提出了可以减少污染的有效途径; 采用生命周期评估(LCA)方法进一步比较了各种太阳能电池生产过程中污染物的排放量数据.

**关键词**

光伏  
发电  
生命周期评估(LCA)  
温室气体(GHG)  
环境污染

## 1 引言

随着人类文明的进一步发展和世界人口的增长, 能源危机日益凸显. 现探明的地球上化石能源的储量, 石油、天然气和煤等只够人类分别使用约 42、67 和 200 年. 由此可见, 可再生能源的开发与利用迫在眉睫. 与化石燃料相比, 太阳能取之不尽、用之不竭, 辐照到地球 40 min 的能量相当于人类一年的能源需求. 光伏发电与传统的火力发电相比, 产生 106 kW h 的电能, 将会减排 1000 t CO<sub>2</sub>, 10 t SO<sub>2</sub>, 4 t NO<sub>x</sub>, 0.7 t 颗粒污染物(1 kg Cd, 120 kg As 等)<sup>[1]</sup>; 与核能相比, 太阳能更安全; 与水能、风能相比, 利用太阳能的环境成本较低, 且不受地域限制. 由此可见, 太阳能是一种具有可持续发展理想特征的可再生能源. 因此, 合理及最大程度地利用太阳能就成为现今科技界的研究热点.

1954 年贝尔(Bell)实验室研究人员 Chapin, Fuller 和 Pearson 报道了效率为 4.5% 的单晶硅太阳能电池, 开启了太阳能电池的新纪元. 此后, 硅系太阳能电池也从单晶硅、多晶硅发展到非晶硅, 从体状发展到薄

膜, 实现第一代到第二代的转换. 20 世纪后期, 各种化合物薄膜电池兴起, 呈现欣欣向荣的局面. 碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)、铜铟镓硒(CIGS)以及染料敏化纳米晶太阳能电池(DSSC)等如雨后春笋般登上太阳能电池的舞台. 然而, 随着光伏行业的欣欣发展, 一些问题也逐渐显露出来. 无论是洛阳中硅高科技有限公司随意排放多晶硅有毒副产品<sup>[2]</sup>, 还是晶科能源的污染事件<sup>[3]</sup>, 都无疑将光伏行业的环境污染问题推到了风口浪尖. 因此, 在审视企业良心的同时, 科学地研究和看待太阳能电池生产过程中的污染问题是十分有必要的, 具有重大的现实意义. 所以, 本文不但定性综述了常见太阳能电池, 包括晶体硅、非晶硅、铜铟镓硒、砷化镓、碲化镉和染料敏化纳米晶太阳能电池在生产过程中产生的各种可能污染物(如微米/纳米颗粒的粉尘和固体废弃物; 酸碱废液、重金属离子、有机溶剂和纳米粒子的液体产物; 粉尘、烟气、纳米颗粒和化学气体的尾气产物等)对环境 and 操作人员的影响, 而且利用生命周期评估体系(LCA)定量地比较了这几类电池对环境的影响. 希望能使公众对这一问题有一个清晰和科学的认识.

## 2 各种电池生产过程中的 EHS 问题

### 2.1 晶体硅

#### 2.1.1 生产工艺

晶体硅电池从原料到产品经历以下一系列生产工艺过程: 石英砂冶炼→工业硅冶炼→高纯硅冶炼→硅锭制作→硅片切割→制绒→扩散→刻蚀→背电极制作→钝化和减反膜→测试封装。

#### 2.1.2 污染环节分析

##### (1) 石英砂的开采和冶炼

一般石英砂的生产过程如下:

① 破碎: 石料从矿山开采出来后, 首先由粗碎机进行初步破碎。矿山爆破和采矿工具在使用时会产生强烈的噪音。

② 分离: 产成的粗料由胶带输送机输送至细碎机进行进一步破碎, 然后由振动筛分离, 满足制砂机进料粒度的石料送进制砂机, 实现制砂, 即普通石英砂。这个过程中有大量的粉尘产生, 其主要成分是  $\text{SiO}_2$ , 每生产 1 kg 工业硅(MG-Si)将会产生 185 mg  $\text{SiO}_2$  粉尘, 其中 19 mg 是可吸入的<sup>[4]</sup>。这些粉尘大量吸入人体后会填充肺部, 导致矽肺病<sup>[5]</sup>。

③ 精选: 由制砂机出来的石料进一步精选, 含硅量较高的石英砂被分离出来, 形成精制石英砂。

④ 加工: 进一步对精选过的石英砂进行加工, 如酸洗、提纯等, 生产出不同类型的石英砂制造品, 如酸洗石英砂、硅微粉等。提纯石英砂常用的酸有  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  等, 处理温度为 80~90 °C。在这个过程中, 存在的危害包括高温强酸对操作人员健康的影响以及未反应完全的酸液排放和采用碱中和处理后的废渣对环境的影响<sup>[6]</sup>。

##### (2) 工业硅的生产

常用的工业硅采用焦炭还原  $\text{SiO}_2$  的方法生产<sup>[7]</sup>。一般情况下, 工业硅的产率为 80%~85%。在这个过程中,  $\text{CO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等气体会释放出来。通过鼓入氧气, 每生产 1 kg 工业硅(MG-Si)就会反应生成 6.0 kg  $\text{CO}_2$ 、1.6 kg  $\text{H}_2\text{O}$ 、0.008 kg  $\text{SiO}_2$  和 0.028 kg  $\text{SO}_2$ 。这些废烟气通过一个过滤器处理后排放至大气中。冶炼 1 t 工业硅约产生 2000~2600 m<sup>3</sup> 带大量粉尘的烟气, 其主要成分是纳米至微米尺度的  $\text{SiO}_2$  颗粒。这种

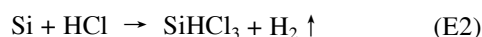
烟气大量吸入后会填充肺部导致矽肺病。烟气过滤后得到的滤渣中含有 96.5%  $\text{SiO}_2$ , 其余的是金属氧化物、硅的碳化物和硫化物。滤渣作为固体废弃物处理, 含硅的矿渣可作为副产品销售<sup>[4]</sup>。石英砂在电弧炉中冶炼得到纯度为 98% 的工业硅, 其化学反应方程式为



##### (3) 高纯硅的生产

为了达到高纯度的需要, 工业硅必须进一步提纯。改良西门子法是目前主流的生产方法, 理论上能得到 60% 的高纯硅, 但一些关键技术我国还没有完全掌握, 实际上只能得到 15%~30% 的高纯硅, 大部分的硅随着烟气排放出去<sup>[8]</sup>。改良西门子法具体过程如下:

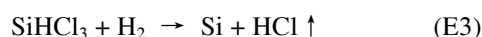
① 将工业硅粉碎并用无水氯化氢( $\text{HCl}$ )与之在流化床反应器中反应, 生成易溶解的三氯氢硅( $\text{SiHCl}_3$ )。其化学反应方程式为:



反应温度为 300 °C, 该反应是放热反应, 同时生成气态混合物( $\text{H}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  和  $\text{Si}$ )。

② 步骤(1)中产生的气态混合物还需要进一步提纯、分解, 即首先过滤硅粉, 冷凝  $\text{SiHCl}_3$  和  $\text{SiCl}_4$ , 而气态  $\text{H}_2$  和  $\text{HCl}$  返回到反应中或排放到大气中。然后分解冷凝物  $\text{SiHCl}_3$  和  $\text{SiCl}_4$ , 净化  $\text{SiHCl}_3$  (多级精馏)。

③ 净化后的  $\text{SiHCl}_3$  采用高温还原工艺, 以高纯的  $\text{SiHCl}_3$  在  $\text{H}_2$  气氛中还原沉积而生成多晶硅。其化学反应方程式为:



气体污染物主要包括:  $\text{H}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  和  $\text{Si}$ 。这些污染物当中, 主体是  $\text{SiCl}_4$ , 其是一种无色或淡黄色发烟液体, 易潮解, 具有酸性腐蚀性, 对眼睛和上呼吸道会产生强烈刺激, 皮肤接触后可引起组织坏死, 属于危险物质。 $\text{SiCl}_4$  可以用  $\text{Zn}$ <sup>[9]</sup> 或者  $\text{H}_2$ <sup>[10]</sup> 来还原, 但是由于技术和设备的问题, 大多数厂家不愿意投资, 造成了严重的污染。废气通入到  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  洗涤器中, 得到  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{SiO}_2$  残渣。此外, 还可以采用流化床法<sup>[11]</sup> 和硅烷法制备多晶硅, 但是, 由于  $\text{SiH}_4$  容易发生爆炸, 所以这两种方法都未能大规模地加以应用<sup>[12]</sup>。

##### (4) 硅锭的铸造

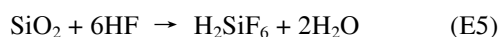
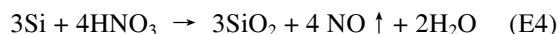
多晶硅铸造过程中常用的方法是定向凝固法, 单晶硅常用的是直拉法。在这些过程中, 因为坩埚不能重复利用, 因此带来了大量的废弃污染<sup>[13, 14]</sup>。

### (5) 硅片的切割

在切片过程中, 25%~50%的硅锭被损失掉. 切片要用到矿物油和 SiC 的颗粒, 这些材料以及 25%~50%的硅废料成了废弃污染物. 每吨废砂浆中含有 8 wt%~9 wt%的高纯硅、35 wt%的聚乙二醇和 33 wt%的 SiC 微粉, 此外, 还有切割线上掉下来的金属碎片. 对切割废液进行纯化, 可以回收硅又可以减少废料的量. 铁碎片可以通过用酸或者动电分离技术来处理; Si 和 SiC 可以经过重复离心、定向凝固、超导磁分离和泡沫过滤等方法, 最后得到硅含量高于 90 wt%的粉末<sup>[15, 16]</sup>.

### (6) 硅片的清洗和制绒

在这个过程中, 会用到有腐蚀性的 HF、HNO<sub>3</sub>、NaOH (多晶硅), 或者异丙醇等有机溶剂(单晶硅), 会对操作者的暴露部位造成腐蚀<sup>[17~19]</sup>. 如果用到 HNO<sub>3</sub>, 还会产生 NO 温室气体<sup>[20]</sup>. 废液如果经过中和处理或者综合利用, 不会对环境造成危害. 涉及的化学反应方程式如下:



### (7) 扩散

此步骤用到 POCl<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等. POCl<sub>3</sub> 是一种腐蚀性很强的液体, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 容易爆炸, 所以操作者要做好防护措施. 废气的主要成分是 POCl<sub>3</sub>、PCl<sub>5</sub> 和 Cl<sub>2</sub>. 废气经过处理, 也可以转化成 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 NaClO<sup>[21]</sup>.

### (8) 刻蚀

化学刻蚀法中用到 HF 和 HNO<sub>3</sub><sup>[22]</sup>, 酸液如果处理后再排放, 不会造成污染. 如果采用 CF<sub>4</sub> 等离子刻蚀, 则污染物有 CF<sub>4</sub>、F<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub><sup>[23]</sup>.

### (9) 钝化和减反膜

表面钝化和减反膜是采用等离子体化学气相沉积法(PECVD)的方法来沉积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 这一过程会用到 NH<sub>3</sub> 和 SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> 具有刺激性, SiH<sub>4</sub> 易爆炸. 通过将 PECVD 的排气装置接到 SiH<sub>4</sub> 燃烧炉上, 可将 SiH<sub>4</sub> 转化成 SiO<sub>2</sub> 和水, 减少污染排放. 此外, PECVD 需要用 CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub> 或 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 等气体对反应腔室进行清洗, 这些气体一旦发生泄漏则会引起温室效应<sup>[24]</sup>.

### (10) 电极

电极制作用到的银浆和铝浆中一般采用松油醇、邻苯二甲酸-二丁酯等作为溶剂, 这些物质具有挥发性, 操作者长期接触会对健康不利<sup>[25, 26]</sup>.

### (11) 电池的组装和检测

在电池封装之前需要进行测试, 不合格的电池被回收或者作为固体废物丢弃. 检测通过的电池需要进行封装, 这一过程中需要用到乙烯醋酸和乙烯共聚物(EVA)、铜锡焊带以及铝制框架等. 在层压过程中会有异丙醇、2-甲基丙烷、2-甲基丁醇等有机物释放出来, 操作人员需要做好防护.

## 2.1.3 减少污染的建议

(1) 矿物油砂浆在光伏产业中一直广泛应用, 为了减少污染, 可以采用聚乙二醇代替, 并对废砂浆进行回收<sup>[1]</sup>.

(2) 制作 p-n 结时大部分都是用管式炉, 经常需要使用 HF 溶液来清洗管壁. 带式炉相对来说比较环保, 它可以用水溶性的、无毒的酒精清洗, 不需要用腐蚀性的 HF 溶液<sup>[1]</sup>.

(3) 扩散过后, 为了防止短路, 需要切边. 可以用等离子刻蚀或激光刻蚀. 常采用 CCl<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 的等离子体刻蚀. CCl<sub>4</sub> 是一种很强的温室气体, 建议一方面研究对它的回收循环利用, 另一方面寻找它的替代品<sup>[1]</sup>.

(4) 一般利用 SiH<sub>4</sub> 来制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 减反膜. 可以尝试不需使用易燃易爆气体的其他类型的减反膜<sup>[1]</sup>.

(5) 在焊接之前要用到焊药, 电池表面残留的焊药需要用氟氯碳化物来清洗, 这种物质也会破坏臭氧层. 低残留并且可以留在电池表面的新型焊药有待于进一步研究<sup>[1]</sup>.

(6) 粉尘的危害可以通过湿法得到改善, 但是对于纳米尺度的粉尘在操作中要做好特别防护, 避免吸入导致对人体的危害. 酸液可以经过中和后再排放<sup>[1]</sup>.

## 2.2 非晶硅

### 2.2.1 生产工艺

导电玻璃清洗→等离子体化学气相沉积法沉积 Si→背电极溅射→电池的组装和检测.

相对于晶体硅电池, 非晶硅薄膜电池中硅的用量仅为普通多晶硅用量的 1/100, 生产硅阶段的污染可以不计.

### 2.2.2 污染环节分析

(1) 导电玻璃的生产

导电玻璃(TCO)一般分为 FTO ( $\text{F}:\text{SiO}_2$ )和 ITO ( $\text{In}:\text{SiO}_2$ ). 在生产过程中需要消耗大量电能. 这些电能依靠传统能源, 在发电过程中释放出大量的重金属粒子和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等温室气体. 此外, FTO 的生产过程中会使用到氟利昂、HF 或  $\text{NH}_4\text{OH}$  等, 如果泄漏会对环境和人员造成危害. 玻璃清洗过程会产生废液, 废液进行处理后不会造成污染.

## (2) 非晶硅的生产

非晶硅生产中主要的污染环节是 PECVD 的步骤, 问题如下:

①  $\text{SiH}_4$  问题<sup>[1]</sup>: 非晶硅的生产需要用大量的硅烷. 硅烷有多种制法, 目前主流的生产工艺有: 硅镁合金法工艺(Komatsu 硅化镁法), 此反应需在低温液氨条件下进行, 成本较高, 未用于大规模生产; 金属氢化物工艺, 此反应中使用的四氟化硅气体可利用化肥企业的副产物氟硅酸制得; 氯硅烷歧化工艺(union carbide 歧化法), 整个过程是闭路, 一方投入硅与氢, 另一方获得硅烷, 因此排出物少, 对环境有利, 同时材料的利用率高.  $\text{SiH}_4$  易燃易爆, 与空气接触可以燃烧生成白色无定形的  $\text{SiO}_2$  烟雾. 其危害主要是其自燃的火焰会引起严重的灼伤. 在空气中的爆炸极限是 2%~3%, 根据承载气体不同可能有所区别. 如果在一个特定区域溢出速率达到 300 L/min, 爆炸就可能发生. 此外,  $\text{SiH}_4$  可以在有些气体中形成气囊, 尤其是同  $\text{H}_2$  在混合不完全、没有达到爆炸极限条件(<2%)的情况下, 也可能发生爆炸.

② 其他气体: 在 PECVD 过程中会使用到  $\text{H}_2$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  和  $\text{GeH}_4$  等, 这些气体一旦发生泄漏, 后果会相当严重. 在 PECVD 过程中  $\text{SiH}_4$  的利用率只有 10%<sup>[27]</sup>, 大量的气体随尾气排出. PECVD 的尾气主要是未完全反应的  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  和  $\text{PH}_3$  等, 这些气体都容易燃烧, 燃烧产物主要是  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等气体和  $\text{SiO}_2$  粉尘. 燃烧后的产物经过袋式过滤器之后, 可以经高排气筒排放.

③ 清洗反应室用到的含 F 特殊气体将会对环境造成很大的影响: PECVD 经常需要快速的清洗反应室, 需要用到含 F 特气, 如  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  和  $\text{NF}_3$  等, 这些气体比  $\text{CO}_2$  的危害更大(全球变暖潜能值(GWP)是  $\text{CO}_2$  的 17200~22800 倍). 随着半导体行业的升温, 含 F 气体的需求量日益增多, 气体的生产和使用是造成泄漏危险的两个重要环节. 这一问题应该引起高度

重视<sup>[28]</sup>.

## 2.2.3 减少污染的建议

(1) 采用  $\text{F}_2$  装置来代替含 F 特气, 因为  $\text{F}_2$  不是温室气体, 可以减少对环境的危害, 但  $\text{F}_2$  有毒, 操作人员需要做好防护工作. 如果没办法替代, 就要加强对含 F 气体排放的标准和监管<sup>[1]</sup>.

(2) 严格按照危险气体的操作规范操作, 完善危害防御措施, 加强对操作人员的培训<sup>[1]</sup>.

## 2.3 GaAs

### 2.3.1 生产工艺

镓与砷的冶炼→GaAs 基片的生长→切割→倒边→研磨→抛光→金属有机物气相外延(MOVPE)生长 GaAs→背电极制作→上电极光刻和腐蚀→电池的组装和检测.

### 2.3.2 各环节污染物分析

#### (1) 镓与砷的冶炼

砷铜矿中含铜 48.42%、含砷 19.02%, 通过湿法处理, 再经过一系列化学洗涤、沉淀等方法得到砷. 提炼过程中用到大量的酸碱液, 废液经处理后不会产生污染, 但在操作过程中要做好防护工作, 避免这些腐蚀性液体对人员的伤害.

全球生产的 Ga 绝大部分来自于铝矿. 通过溶剂提取将 Ga 从铝矿中分离出来, 然后经过真空蒸馏、浓缩以及腐蚀性溶剂去铁, 最后通过电解得到 Ga. 提炼过程中会有氯气产生, 经尾气处理后排放不会造成污染.

#### (2) GaAs 基片的生长

GaAs 单晶的生长方法有: 液封直拉法(LEC 法)、水平横拉法(HB 法)、垂直梯度凝固法、蒸汽压控制直拉法. 这些方法都要经过高温, 在处理的过程中会产生含 As 废气<sup>[29]</sup>.

#### (3) GaAs 基片的制作

在整个 GaAs 基片的生产过程中, 原料利用率较低. 制作过程中的废水里含有 GaAs 颗粒, 粒径为 0.2~20  $\mu\text{m}$ . 另外还有 As (V)和 As (III)存在<sup>[30]</sup>. 采用 NaOH 和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  对废水进行处理, 大部分的砷和镓可以得到去除<sup>[31]</sup>.

① 切割<sup>[30]</sup>: 切割过程会产生废切割线和 SiC 砂浆. 如果经过回收, 不会产生污染.

② 打磨<sup>[30]</sup>: 这个过程中产生大量的 GaAs 纳米颗粒, 但是砷离子的含量小于 15 mg/L. 这可能是由于表面活性剂的作用, 减少了粒子与流体溶液的反应. 可以通过过滤装置回收废水中的 GaAs 颗粒.

③ 研磨<sup>[30]</sup>: 这个过程也产生了大量含 GaAs 颗粒的废水, 砷离子的含量相对打磨过程中的废液来说比较高, 达 20~100 mg/L. 这可能是由于 GaAs 颗粒在研磨版上存在的时间比较长, 纳米颗粒尺寸更小, 使得有更大的表面积被氧化. 废研磨浆中含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨料和表面活性剂, 使得固体废料增多. 固体废料中包含大约 11 wt% 的 GaAs, 5 wt% 的砷离子和镓离子, 这接近于回收镓的经济阈值.

④ 抛光: 抛光过程中用到一些氧化剂, 如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaClO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[31]</sup>. 抛光废水中几乎全部为砷离子, 含量接近 2000 mg/L. 所有的砷离子都在溶液中, 故可以采用沉淀的方法(如形成水铁矿砷)来回收砷.

#### (4) MOVPE

有机金属气相沉积的方法是比较常用的制备 GaAs 薄膜的方法. 这种方法会用到  $\text{PH}_3$  和  $\text{AsH}_3$  等有毒的氢化物, 因此需要有效的管理和防御措施来应对偶然事件的发生. 由于 MOVPE<sup>[32, 33]</sup>方法要求 As 的原子用量是 Ga 的 10~50 倍, 导致砷的氢化物利用率很低, 只有 2%~10%. 金属有机化合物的利用率相对高一些, 可以达到 20%~50%. 此外, 生产过程中  $\text{AsH}_3$  和  $\text{H}_2$  的用量较大. 例如, 在一个 10 MW/a 的工厂里, 每年需要几吨  $\text{AsH}_3$  和  $\text{H}_2$ . 这些气体都靠一次只能存储几十升左右的钢瓶输送, 在灌装和运输途中若出现意外, 后果将不堪设想. 此外, 如果由于非常规操作使得金属有机物意外释放到空气中, 它将会与水或其他氧化剂及不兼容的物质发生反应, 生成有害物质. 操作者在生产过程中有可能接触到金属氧化物、金属粉尘、碳氢化合物、中间氧化产物、还原产物如金属氢化物未反应的金属有机物等, 若严重暴露在这些物质中可以导致热烧伤, 刺激皮肤、眼睛、鼻子和上呼吸系统.

过去的生产过程中一直采用活性炭装置作为排气装置. 有些系统将氧气或水放置到活性炭表面来控制氢化物的氧化, 还有一些系统加入氧化剂来氧化有机金属化合物和氢化物将其转化为危害较小的物质. 最近, 对于环境健康卫生(EHS)问题的研究取得了进展, 提出了 4 种高效率的新方法: ① 用 pH

3~5 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液刷洗; ② 吸收床反应器干式擦洗; ③ 催化降解; ④ 燃烧和湿法擦洗相结合. 以上 4 种方法中的任何一种均可使减排系统中有害物质的去除率达到 99%.

#### (5) 电极制作

GaAs 电池的电极一般通过蒸镀的方法镀金, 其中需要一系列的光刻和选择性腐蚀处理. 光刻过程中会用到丙酮以及显影液, 因此会产生废液, 刻蚀一般采用等离子体干法刻蚀或者化学湿法刻蚀. 干法刻蚀需要用到  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SF}_6$  和  $\text{BCl}_3$  等气体<sup>[36]</sup>; 湿法刻蚀一般选用  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{NH}_4\text{OH}$  等<sup>[37]</sup>, 这些试剂具有强腐蚀性, 所以在操作过程中要做好防护处理<sup>[34, 35]</sup>.

### 2.3.3 减少污染的方法

(1) GaAs 基片的生产过程中产生大量的废料, 溶解的砷离子作为有害废料处理. 目前有很多科研人员正在开发研究一些环境友好的生产方法. 近年来, 采用惰性的硅片作为半导体材料生长的基底, 通过在硅片上采用深宽比(aspect ratio trapping)技术, 可以得到高质量的 GaAs 基片. 如果这种方法得到推广, GaAs 基片生产对环境的影响将会大大减小, 每年将会减少几百吨含砷废料对土壤的污染<sup>[30, 33]</sup>.

(2) 加强管理控制和对操作者的训练可以大大减少偶然事件的发生. 一个比较好的减少危害的方法是采用其他低毒或无毒替代品. Komeno 等<sup>[38]</sup>提出, 可以采用叔砷(TBAs)和叔膦(TBP)替代气相沉积中用到的高毒气体( $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ ). 另外, 在欧洲, 科学家们正在研究采用  $\text{N}_2$  来替代  $\text{H}_2$ , 但是, 还有待于进一步深入研究.

## 2.4 CdTe

在铜铟镓硒太阳能电池技术发展过程中, 下面几个机理成为电池制备中的关键因素.

### 2.4.1 生产工艺

Cd 和 Te 的生产→导电玻璃清洗→ $\text{CdS/CdTe}$  薄膜的沉积→ $\text{CdCl}_2$  处理→刻蚀→背接触层和背电极→电池的组装和测试.

其中导电玻璃制作与清洗及电池组装测试与非晶硅相似, 不再赘述. 而背接触层一般采用真空蒸镀的办法沉积  $\text{ZnTe: Cu}$ , 背电极采用电子束蒸发 Ni. 这个环节较为环保, 不再详细讨论.

## 2.4.2 污染环节

### (1) Cd 和 Te 的生产

CdTe 是通过 Cd 和 Te 加工而成的, 这两种物质都是冶炼金属的副产品, Cd 是冶炼 Pb (20%)、Zn (80%) 或者少量 Cu 矿的副产品. Te 主要来源于 Cu 矿的冶炼. 矿物冶炼也会产生污染. 例如, 在焙烧的过程中, 会产生含 Cd、Pb 和其他金属颗粒物的  $\text{SO}_2$ . 这类排放物中的气体可以直接通过处理装置制成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 颗粒物可以经过旋转除尘器和静电沉积(ESPs)得到回收. 在浸洗、纯化和电解沉积的过程中排放的废水和固体废物可回收重复利用<sup>[39]</sup>.

Cd 主要是炼 Zn 过程中的副产品, 它的供应与 Zn 的供应是成比例的. 如果市场上对 Cd 没有需求, 那么, 生产出来的 Cd 将会被掩埋、丢弃或者存储起来. 将 Cd 应用到 CdTe 电池中可减少环境中 Cd 的排放. 因为这种方法不但不浪费, 而且产品相当稳定, 比较容易收集回收<sup>[41]</sup>.

### (2) CdTe/CdS 薄膜的沉积

在 CdTe 电池的工艺中, 人们关注最多的是原料中的 Cd 化合物, 如  $\text{CdCl}_2$ 、CdTe 和  $\text{CdS}$ <sup>[39]</sup>. 目前, 还没有关于 CdTe 暴露对人体危害的临床数据. Cd 是 CdTe 的前驱体之一, 如果吸入 Cd, 则会造成肺炎、肺肿甚至死亡. 然而, CdTe 不溶于水, 所以它的毒性比 Cd 要小得多. 在电池的生产过程中, 工人可能会接触到被 Cd 污染的空气, 或者通过手口接触食入. 其中, 吸入可能是最重要的途径. Cd 化合物的物理状态也是决定其毒性的重要因素, 纳米级的颗粒状或者粉尘都会对人体造成较大的危害.

同时, 易挥发的和可溶的 Cd 化合物容易沉积在器壁上, 需要定期对其进行清洗. 另一部分可能随废气排放, 所以应配备连续的监测系统. 在这个过程中, 如果出现填料、气体的泄露, 可能会对工人造成危害. 在喷雾热解这个步骤中, 因为大多为纳米级颗粒的 Cd 和 CdO 烟会释放出来, 所以工人需要进行特殊防护, 避免吸入.

在 CdTe 行业, 目前还没有关于工人在对设备维护、沉积 CdTe 以及打磨靶材时受到危害的数据资料. 然而, 通过取样得到的数据显示, CdTe 沉积过程中, 尾气(含氯毒气、Cd 粉尘等)排放的含量是  $0.03 \text{ mg/m}^3$ , 比正常的 TLV (人体可以承受每天 8 h, 每周 5 天的连续工作, 而不产生任何机体损伤的极限浓度,  $0.01 \text{ mg/m}^3$ )高很多. 更值得注意的是, 随着沉积过程的进

行, 沉积管道和样品准备室环境中含氯和 Cd 粉尘的水平从低于 TLV 上升至  $0.6 \text{ mg/m}^3$ . 如果房间维护合理, 这个水平可以下降到 TLV 之下. 这就暗示在房间不合理维护, 通风状态不好的情况下, Cd 粉尘可以蓄积在房间中.

目前常用于工业生产 CdS/CdTe 薄膜的方法有两种: 电沉积 CdTe + 化学法沉积 CdS; 两种化合物的高速气相输运来分别沉积 CdS 和 CdTe.

#### ① 电沉积 CdTe+化学法沉积 CdS

在电沉积法制备 CdTe 的过程中, 电解质是 CdS、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、Cd 和 TeO, 反应过程中通过连续的电解质补充来维持对 Cd 离子的浓度要求. 由于沉积反应只发生在阴极的表面, Cd 和 Te 的利用率很高, 仅仅不到 1% 的 Cd 和 Te 被浪费. 因此, 如果正常操作, 电沉积的方法对环境的危害是比较小的. 只有在偶然情况下, 当电解液污染或者溢出时, 需要浪费其他的物质来处理.

目前, 化学法制备 CdS 的原料利用率很低( $< 5\%$ ), 反应器中剩余的 Cd 可以转化成沉淀然后重复利用. 但是由于化学法生成的 CdS 颗粒较小, 一般为纳米级别, 难以沉降, 需要经过特殊处理沉降才能得到固体沉淀. 在费尔菲尔德的一家公司, 所有剩余的 Cd 经过淋洗、板剥离、离子交换回收后, 废水中含 Cd 的量可低至 1~10 ppb. 在实验室中, 99.999% 的 Cd 可以通过淋洗和电沉积被回收<sup>[40]</sup>.

另外, 可以通过新的方法来减少 Cd 污染. 例如, McCandless 等<sup>[41]</sup>通过改进试验方法, 不再将玻璃基片浸入到溶液中, 而是将溶液置于加热的热盘上. 这种方法可以将原料利用率提高到 90%.

总之, 无论电沉积 CdTe 还是化学法沉积 CdS, 原料利用率都可以达到 90% 以上. 通过合适的途径回收利用, 仅 1% 的原料浪费在废水中.

#### ② 气相输运沉积法

气相输运沉积法<sup>[39]</sup>是指通过将 CdTe 和 CdS 的粉末分别置于近空间反应器中气化, 然后沉积得到 CdTe 和 CdS 的制备技术. 目前这种方法的原料利用率普遍保持在 35%~70%. 大部分损失的原料沉积在真空室内壁和传输装置上, 只有 1% 的气体随着载气进入到尾气系统. 器壁上的残留会进行周期性的清理, 这些沉积物部分可以得到回收. 此外, 通过在尾气排放和真空设备维护中使用高效微粒吸收过滤器 (HPEA) 过滤, 99.97% 的粉尘可以得到收集处理, 滤片

最终作为有害废物处理.

### (3) $\text{CdCl}_2$ 处理

$\text{CdTe/CdS}$  薄膜沉积之后, 需要在  $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  或  $\text{HCl}$  的气氛下热处理, 以提高薄膜的结晶性能. 在这个过程中, 操作人员要注意对  $\text{Cd}$  盐的粉尘和  $\text{Cl}_2$  的防护<sup>[42]</sup>.

### (4) 刻蚀

常用的刻蚀试剂有  $\text{Br}_2$ -甲醇、 $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 除了含有  $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{Te}$  的反应剩余废液需要处理外, 刻蚀过程中还会产生  $\text{NO}$ , 对环境有害<sup>[42]</sup>.

## 2.4.3 减少污染的办法

(1) 在这个工艺中, 工人在组件生产、安装和维护的过程中会暴露到  $\text{CdTe}$  和其前驱体的环境中, 操作者需要采取相应的防护措施. 定期的空气和管道检测、严格的工作训练、良好的车间管理是比较重要的. 天花板、设备和地板上的灰尘都应该及时清理, 以免在遭到空气流等状态下, 尘粒飞扬引起危害<sup>[1]</sup>.

(2) 采用沉积效率高的方法会减少化学物品的库存. 将粉末状的样品替换为颗粒状的将会减少暴露的危险. 同时, 操作的自动化也可以减少危害. 职业的暴露可通过隔离工人和设备等措施来缓解<sup>[1]</sup>.

(3) 当其他的方法失效或不可行时, 通风是一个很重要的安全方法. 局部通风是非常重要的, 因为它可以把污染物清理出去. 局部通风和严格的操作在  $\text{CdTe}$  的整个生产过程中都应该保持. 此外, 将工程控制应用到油料的更换中, 采用快速断开与废油鼓的连接线使过程机械化, 也可以减少空气暴露的污染<sup>[1]</sup>.

## 2.5 CIGS 电池

### 2.5.1 生产工艺

金属提炼 $\rightarrow$ 玻璃清洗 $\rightarrow$ 溅射镀膜 $\rightarrow$ 沉积 CIGS $\rightarrow$ 沉积  $\text{CdS}$  $\rightarrow$ 沉积  $\text{ZnO-Al/ZnO}$  $\rightarrow$ 电池的组装和测试.

### 2.5.2 污染环节

#### (1) 金属提炼

CIGS 电池生产主要用到的原料为  $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  和  $\text{Se}$ . 其中,  $\text{In}$  通常以  $\text{Zn}$  的伴生矿形式存在, 是炼  $\text{Zn}$  过程中的副产品. 目前广泛应用的分离方法是溶剂萃取法, 在分离的过程中会经过一系列的酸洗和

碱洗, 产生大量的酸碱废液, 经过适当的后处理和回收后不会对环境造成污染. 高纯  $\text{In}$  一般采用电解精炼法, 此法可得到纯度大于 99.99% 的  $\text{In}$ , 而且生产过程中无有毒气体产生, 环境友好;  $\text{Ga}$  的提炼上文中已经提到, 不再赘述; 想要得到高纯的  $\text{Cu}$  (99.97%~99.99%), 可以通过电解冶铜的方法, 该过程中使用大量的硫酸, 操作者需要做好安全措施;  $\text{Se}$  通常以  $\text{Cu}$  伴生矿形式存在, 是炼  $\text{Cu}$  过程中的副产品. 电解精炼铜矿剩下的不溶物, 经过盐酸洗涤, 然后在二氧化硫的气氛下凝析, 再通过过滤等方法最终得到硒. 提纯过程中产生的氯气经尾气处理后不会对环境造成很大影响, 另外, 提纯过程中使用的  $\text{SO}_2$  气体有毒, 操作者需做好防护措施, 以防泄漏产生危害<sup>[43]</sup>.

$\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  和  $\text{Se}$  金属单质是无毒的, 但是其相关的化合物却有着不同程度的毒性. Fthenakis<sup>[44]</sup>比较了 CIS、CGS 和  $\text{CdTe}$  的毒性, 发现  $\text{CdTe}$  的毒性最大, CGS 毒性最小且很微弱. 经过测量, 车间空气中含有  $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Cd}$  纳米颗粒, 主要来自机械划线和沉积过程, 其含量均低于 TLV<sup>[1]</sup>. 如果采用共蒸发法沉积 CIGS, 其主要的危害是  $\text{Cd}$ ; 如果采用溅射后硒化的方法, 主要的危害是  $\text{Cd}$  和  $\text{H}_2\text{Se}$ <sup>[1, 33, 45]</sup>. 此外, 设备维护过程中, 腔体内存在大量金属粉尘和纳米颗粒, 操作人员应该加强防护.

钼主要提炼于矿物原料辉钼矿 ( $\text{MoS}_2$ ) 中, 其含量达到了 59.94%. 一般采用焙烧法对浮游选矿得到的精矿进行氧化焙烧, 然后经过一系列湿式干式提纯得到  $\text{Mo}$ . 焙烧过程中会有  $\text{SO}_2$  产生, 需要对尾气进行脱硫处理, 否则会对大气产生污染; 湿式提纯中会用到酸碱试剂, 产生的废水经过处理后不会产生污染.

#### (2) 玻璃清洗及钼电极制作

CIGS 电池选用的衬底一般为普通的钠钙玻璃, 较之导电玻璃的生产过程, 其污染很小. 在清洗环节中, 会产生废弃的碱液、酸液、有机废液, 如经过处理, 不会对环境造成污染. 钼电极通常采用直流溅射的方法来制备, 该过程不产生污染.

#### (3) 沉积 CIGS

共蒸发法沉积 CIGS 使用无毒的单质  $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  和  $\text{Se}$ , 不产生环境污染物或其他有害物质. 溅射后硒化法过程中会使用到剧毒的  $\text{H}_2\text{Se}$  气体, 操作人员要注意防止  $\text{H}_2\text{Se}$  发生意外泄漏.  $\text{H}_2\text{Se}$  的浓度达到 1 ppm 时可以快速致死.  $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{As}$  的毒性类似, 但是,

其蒸气压比 As 低, 可以在呼吸道的黏膜上氧化成毒性较低的硒<sup>[33]</sup>。

#### (4) 沉积 CdS

一般采用化学法沉积 CdS, 如 CdTe 电池中所述, 虽然原料利用率不高, 但是通过回收处理可以重新利用<sup>[46]</sup>。

#### (5) ZnO-AZO

通过磁控溅射法制备窗口层(ZnO)和上电极(AZO)时, 设备中使用的电源为射频电源, 操作人员需要注意对射频辐射的防护。

### 2.5.3 减少污染的建议

为了降低 H<sub>2</sub>Se 的危害, CIGS 沉积应该在一个负压的环境中进行, 而且制定应急措施。隔离个人检测、工作培训等 CdTe 行业的规范同样适用于 CIGS 行业。同时, 硒化过程中用到的 H<sub>2</sub>Se, 需要有严格的工程管理控制。需要库存限制、流量限制阀和其他安全措施来维护公共安全。设备维护工具上沾附的 H<sub>2</sub>Se 可以通过湿法或干法擦洗来清除。气体泄漏时需要使用的紧急洗涤器应该安放妥当。

此外, 还可以采用先蒸发单质硒, 然后在快速退火过程中硒化的方式来取代直接使用 H<sub>2</sub>Se 硒化的反应路线, 这样可以避免使用剧毒气体, 降低危险程度。但是仍然要做好硒化过程的防漏工作<sup>[1]</sup>。

## 2.6 染料敏化纳米晶太阳能电池(DSSC)

### 2.6.1 生产工艺

光阳极的制作→染料吸附→对电极的制作→电池的组装→电池的密封→注射电解液<sup>[47]</sup>。

### 2.6.2 污染环节

DSSC 的主要原料为二氧化钛的纳米颗粒。关于 DSSC 中使用的染料等聚合物的危害问题报道很少<sup>[48]</sup>, 因此, 尽管存在的问题很多, 但是相关信息却很匮乏。所以, 对 DSSC 的污染问题简单地概括如下:

#### (1) 导电玻璃

DSSC 电池一般采用导电玻璃来作为衬底材料, 相较于 DSSC 的其他生产环节, 这一步是 DSSC 电池中主要的污染环节<sup>[49, 50]</sup>。这一过程中的污染问题已经在非晶硅中详细阐明。

#### (2) 光阳极的制作<sup>[49]</sup>

光阳极原料为纳米二氧化钛。如果是现场制作,

就要用到钛酸异丙酯等活性物质, 而这类烷氧基金属盐对水非常敏感, 暴露于空气中出现白烟, 极易吸潮水解。即便购买粉状的纳米二氧化钛, 由于颗粒尺寸小, 如不慎吸入, 会进入体内难以排出, 将会对员工的健康造成不好的影响。一般二氧化钛的浆料都是含添加剂的乙醇溶液。储存和使用这类产品都应当相当小心, 设备也要非常谨慎, 以防发生泄漏。

#### (3) 染料吸附

染料的生产和使用过程都会带来危害, 但是目前还没有染料的暴露极限值资料。染料的溶解要用到易燃的有机溶剂, 操作起来还是要引起注意。另外一个问题是染料泄漏的环境问题, 如果染料降解, 则染料分子上的吡啶环将会对环境造成不好的影响<sup>[49]</sup>。

#### (4) 对电极的制作

导电玻璃上镀铂有两种方法: (1) 电镀的方法。该方法会用到六氯合铂酸盐, 该药品易潮解。如果在工厂中配制六氯合铂酸的盐溶液, 操作要严加注意; (2) 印刷法。采用含添加剂的六氯合铂酸。美国国家可再生能源实验室(NREL)用到的是聚合物活性剂, 如果在开放的空间里操作, 将会释放出含碳化合物<sup>[49]</sup>。

#### (5) 电池的组装

这一步是将光阳极和对电极组装在一起。若采用有机的黏合剂, 则操作员也应该做好防护工作<sup>[49]</sup>。

#### (6) 电池的密封

这一步将会用到热塑性塑料、水玻璃、玻璃熔块等。热塑性塑料, 如 Syrlin 膜加热时会释放出含氯的有毒气体<sup>[49]</sup>。

#### (7) 注射电解液

电解液中含有乙腈、乙氧基丙腈等, 这些都是有毒易燃的溶剂。员工暴露于这些溶剂中会对身体健康带来不利的影响。另外值得注意的是, 人体会将含腈溶剂代谢成氰气。混合碘化物和碘单质的溶液具有很大的腐蚀性。电解质泄漏也会对环境造成不利影响<sup>[49]</sup>。

### 2.6.3 减少污染的建议

(1) 多孔膜的沉积和烧结是能耗较高的两个环节, 可以探索这两个步骤降低能耗的方法。

(2) 进一步提高原料的利用率并且考虑回收的问题, 特别是导电玻璃的回收问题。

上文详细分析了几种不同的太阳能电池生产过程中可能存在的 EHS 问题. 尽管太阳能电池生产的过程中可能会用到一些危险物质, 但根据 Fthenakis<sup>[50]</sup>进行的能源行业意外事故统计分析, 无论是从单位发电效能发生意外事故的比例还是意外事故的危害性(死亡人数)来看, 光伏行业的安全性都是最佳的.

### 3 不同太阳能电池之间的比较

生命周期评估(LCA)方法是研究环境与材料相互作用和定量评价材料生命周期内对环境的影响的有效工具. 国际标准化组织(ISO)有规范的基本原则和研究步骤<sup>[51]</sup>. 在 LCA 体系中一般以欧洲统筹输电(union for the co-ordination of transmission of electricity, UCTE)网络为基础参比. UCTE 的能源结构如下: 50% 的化石原料; 34% 的核能; 15% 的氢能以及 1% 的其他能源.

在进行 LCA 分析时需要大量的背景数据, 其中 Ecoinvent 数据库是使用最多的数据库之一. 其包含了超过 4000 个相互关联的数据集, 覆盖领域包括农业、能源供应、交通运输、生物燃料和生物材料、大宗和特种化学品、建筑材料、包装材料、一般金属及贵金属、金属加工、信息通信技术和电子产品, 以及废物处理. 对于 Ecoinvent 数据库给出的中等电压等级, UCTE 系统有 31% 的整体转换效率和 0.48 kg/kW h 温室气体(CO<sub>2</sub> 的当量, CO<sub>2</sub>-eq)排放.

在评估新材料对环境的影响时, 有几个考察的重要参数: 气候暖化、酸化(AP)、光氧化(POCP)、富营养化(EP)等. 对于太阳能电池, 重点分析气候暖化和酸化, 由于其他几种影响较小, 本文不作讨论. 光伏体系在生命周期内排放的温室气体(GHG)一直以来都是用 CO<sub>2</sub>-eq 来衡量的; 全球暖化潜势(GWP)用来衡量温室气体对全球暖化的影响, 计算 GWP 时一般是在 100 年的时间框架内, 给定温室气体的温室效应对应于相同效应的二氧化碳的质量. 二氧化碳被作为参照气体, 是因为其对全球变暖的影响最大. 2001 年全球气候变暖小组发布了作为温室气体的主要排放气体的 GWP 值: GWP (CO<sub>2</sub>) = 1, GWP (CH<sub>4</sub>) = 23, GWP (N<sub>2</sub>O) = 296, GWP (氯氟烃) = 4600~10600. 此外, 酸化也是对环境的影响的重要因素, 一般以 SO<sub>2</sub> 的当量(SO<sub>2</sub>-eq)来衡量. 酸性气体主要包括 SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 以及 HCl 等.

随着人们对环境问题的日益关注, 定量评价新能源对环境的影响对于新能源的发展有着重要的意义. 2008 年 Fthenakis<sup>[52]</sup>采用统一的标准测算了煤、多晶硅、单晶硅这 3 种发电方式的 GHG 排放量. 2010 年 Azzopardi<sup>[53]</sup>计算了 CdTe、CIS 以及 DSSC 3 种薄膜电池的 GHG 排放量. 根据这两篇文献中报道的数据, 煤的 GHG 排放量为 1000 g/kW h, 而太阳能电池均在 100 g/kW h 以下. 由此可见, 各种太阳能电池之间的 GHG 差别, 与太阳能电池和传统的煤、石油、天然气之间的差别相比, 可谓微乎其微. 这些数据说明, 大力发展太阳能, 不但有利于解决能源危机, 而且可以大大减少 GHG 的排放, 减少对环境的污染.

从计算结果来看, 在对环境的影响方面, 太阳能较之传统能源有着明显的优势. 但是由于文献[52]和[53]的计算标准并不完全相同, 所以无法将不同的太阳能电池结果进行比较. 因此在下文主要比较各类型电池已有的 LCA 评估数据, 以此为基础, 按照当前的技术水平进行归一化. 重点讨论在目前的技术水平下各类太阳能电池对环境的影响, 从而提出需要改进提高的方向, 起到方向性的指导作用.

硅电池作为第一代太阳能电池, 发展至今单晶硅电池的最高效率可达到 22.5%, 其最高组件效率为 20.4%, 而多晶硅的效率略低于单晶硅, 其组件效率为 16%. 早在 20 世纪 90 年代, 人们就已经开始关注其生产过程对于环境的影响. 1995 年 Phylipsen 等<sup>[4]</sup>详细研究了多晶硅太阳能电池环境的生命周期评估. 但随着科技的发展, 硅电池生产各环节的技术水平有了很大的提高. 因此, 当时 LCA 分析采用的背景数据较现在有很大差别. 2008 年 Vasilis 等<sup>[52]</sup>重新调查研究了单晶硅和多晶硅在生命周期内温室气体、SO<sub>2</sub> 以及 NO<sub>x</sub> 等污染物的排放量, 此时这两类电池已经相当成熟, 可以近似认为单晶硅以及多晶硅的生产技术较为稳定, 在生产过程中污染物的排放总量是固定的. 这是后文归一化计算污染物排放速率的重要前提. 根据文献[52], 将单晶硅以及多晶硅在生命周期内的污染物排放量列于表 1 和表 2 中.

根据文献<sup>[52]</sup>所得到的单晶硅(表 1)、多晶硅(表 2)污染物的排放量, 其 LCA 分析的背景数据, 如用于生产的玻璃、化学药品和五金材料的生命周期详细数据清单来源于 Ecoinvent 1.2 版本的数据库<sup>[54]</sup>. 工业硅的生产也依据 Ecoinvent 数据库. 分析范围包括晶体硅太阳能电池组件制造的所有生产流程, 从石英

矿到模块组装。该分析不包括报废回收处理过程。电子组件(逆变器)的 15 年寿命, 通过在体系中计算两个逆变器已考虑在内。采用的 LCA 分析软件为 SimaPro 6.04 版。

基于晶硅电池发展出来的非晶硅电池目前国际先进水平为 10%左右。由于非晶硅电池转换效率偏低, 且不太稳定, 存在效率衰减的现象, 从而限制了其应用和发展。但较晶硅电池其生产成本更低, 这使其在光伏市场仍然占有相当的比例。2008 年 SENSE 机构详细报道了几种薄膜电池的生命周期评估及结果<sup>[55]</sup>, 其中包括非晶硅、碲化镉以及铜铟镓硒太阳能电池。非晶硅电池相关数据<sup>[55]</sup>见表 3。

1982 年, Kodak 实验室用化学沉积法在 *p* 型的 CdTe 上沉积了一层超薄的 CdS, 制备了效率超过 10%的异质结 *p*-CdTe/*n*-CdS 薄膜太阳能电池。这是现代碲化镉薄膜太阳能电池的原型。自 20 世纪 90 年代初, 碲化镉薄膜太阳能电池已实现了规模化生产, 目前碲化镉薄膜太阳能电池在实验室中获得的最高光电转换效率已达到 17.3%。其商用模块的转换效率

也达到了 11%左右, 市场份额在 3%左右<sup>[56]</sup>。2007 年 Fthenakis 等<sup>[57]</sup>将 CdTe 与传统的 UCTE 混合电网结构进行比较, 发现碲化镉太阳能电池将大大降低污染气体的排放量。根据文中数据<sup>[55, 57]</sup>整理得到 CdTe 电池在生命周期内污染物的排放量见表 4。

CIGS 太阳能电池相比硅系电池起步较晚, 但其发展势头不容小视。2011 年德国太阳能氢能研究机构 (ZSW)宣布 CIGS 电池的效率达到了 20.3%<sup>[58]</sup>。此外, 全球有多家公司置身于 CIGS 产业化研究, 其中的佼佼者有美国的 Miasol<sup>é</sup> 和 Global Solar Energy 公司; 日本的 Honda Soltec (本田)和 Solar Frontier 公司; 德国的 Avancis、Solibro 和 Solarion 公司等。

Miasol<sup>é</sup> 公司于 2012 年 2 月表示, 他们已经创造了效率为 17.3%的铜铟镓硒太阳能光伏发电设施。文献<sup>[55]</sup>中详细研究了 CIGS 太阳能电池在生产过程中污染物的排放量以及能量回收时间。根据文中的数据可以换算整理得到表 5。

上文根据文献<sup>[55]</sup>得到的非晶硅(表 3)、CdTe(表 4)以及 CIGS(表 5)排放量数据, 包括了电池的制造、使

表 1 单晶硅电池的电池性能及污染物排放量

| 单晶硅电池性能                    |      |      | 污染物排放量                 |                         |                         |
|----------------------------|------|------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 日照量                        | 组件效率 | 寿命   | CO <sub>2</sub> -eq    | SO <sub>2</sub>         | NO <sub>x</sub>         |
| 1700 kW h/m <sup>2</sup> a | 14%  | 30 年 | 10.7 kg/m <sup>2</sup> | 0.019 kg/m <sup>2</sup> | 0.036 kg/m <sup>2</sup> |
|                            |      |      | 45 g/kW h              | 80 mg/kW h              | 150 mg/kW h             |

表 2 多晶硅电池的电池性能及污染物排放量

| 多晶硅电池性能                    |      |      | 污染物排放量                |                         |                         |
|----------------------------|------|------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| 日照量                        | 组件效率 | 寿命   | CO <sub>2</sub> -eq   | SO <sub>2</sub>         | NO <sub>x</sub>         |
| 1700 kW h/m <sup>2</sup> a | 13%  | 30 年 | 9.6 kg/m <sup>2</sup> | 0.018 kg/m <sup>2</sup> | 0.032 kg/m <sup>2</sup> |
|                            |      |      | 43 g/kW h             | 80 mg/kW h              | 142 mg/kW h             |

表 3 非晶硅电池的电池性能及污染物排放量

| 非晶硅电池性能                    |       |      | 污染物排放量                |                         |
|----------------------------|-------|------|-----------------------|-------------------------|
| 日照量                        | 组件效率  | 寿命   | CO <sub>2</sub> -eq   | SO <sub>2</sub> -eq     |
| 1700 kW h/m <sup>2</sup> a | 5.50% | 20 年 | 2.6 kg/m <sup>2</sup> | 0.026 kg/m <sup>2</sup> |
|                            |       |      | 27.8 g/kW h           | 278.1 mg/kW h           |

表 4 CdTe 电池的电池性能及污染物排放量

| CdTe 电池性能                  |      |      | 污染物排放量                |                        |
|----------------------------|------|------|-----------------------|------------------------|
| 日照量                        | 组件效率 | 寿命   | CO <sub>2</sub> -eq   | SO <sub>2</sub> -eq    |
| 1700 kW h/m <sup>2</sup> a | 9%   | 20 年 | 6.4 kg/m <sup>2</sup> | 0.03 kg/m <sup>2</sup> |
|                            |      |      | 41.83 g/kW h          | 202.6 mg/kW h          |

用和生命结束阶段. LCA 评估中所需要的电池模组生产线中的详细数据, 以及光伏系统的正常运行所必需的配件(如机械/结构系统、逆变器、框架等)的 LCI 数据来源分别如下: CIGS 模组的生产数据由 Würth Solar 公司提供, 采用玻璃作为衬底, CIGS 吸收层用共蒸发的方法制备; 非晶硅的数据由 Free Energy Europe 公司提供, 生产方法采用等离子体增强 CVD 技术; CdTe 的生产数据提供商家由于保密协议没有公开, CdTe/CdS 半导体材料采用近空间升华的方法得到. 这 3 种电池回收战略的主要数据来自于相关发达国家. 该体系中设定逆变器寿命为 10 年, 因此整个生命周期以 2 个逆变器计算, 采用 GaBi4 软件进行 LCA 分析.

1991 年, Grätzel 于 *Nature* 上发表了关于染料敏化太阳能电池的文章<sup>[59]</sup>, 通过较低的成本得到了光电转化效率高于 7% 的染料敏化太阳能电池, 为利用太阳能发电提供了一条新的途径. 目前, DSSC 的光电转化效率已能稳定在 10% 以上, 但在商业化层面上, 仅有氧化钛浆料、透明导电胶以及电池染料等材料的销售, 真正商业化的模组较少. Greijer 等<sup>[60]</sup>研究了生命周期为 20 年的纳米晶染料敏化太阳能电池, 其不同光照量、不同组件效率(7%、9%、12%)下 CO<sub>2</sub> 的排放量在 19~47 g/kW h 之间, 这与 Brummelen<sup>[61]</sup>报道的生命周期为 20 年、组件效率为 8% 的单晶硅电池 CO<sub>2</sub> 的排放量(42 g/kW h)相当. 根据文献[60]中数据, 纳米晶染料敏化太阳能电池的污染物排放量见表 6.

表 1~5 中的数据均是按照 ISO14040 标准执行 LCA 分析得到的, 使用的电力系统采用 UCTE 为标

准. 虽然通过不同的软件, 但是采用了相同的 CML 评价方法. 依照政府间气候变化专门委员会(IPCC)于 2001 年发布的评估报告来计算各温室气体(GHG)在 100 年时间内的 GWP 值, 将其转换为二氧化碳的当量(CO<sub>2</sub>-eq). 虽然文献[60]给出的关于 DSSC 的 LCA 分析是按照 ISO14040 标准执行的, 但是表 6 中的数据是通过 Ecoindicator95 权重法计算得到的, 与其他 5 种电池的计算方法不同. 这种区别导致 DSSC 的计算结果略有差别, 将在下文特别讨论.

由于上面数据中电池寿命和组件效率均在当时水平上提出的假设, 与目前的发展水平有所差别, 为了便于比较在当前水平下各电池生产过程中污染物的排放量, 以上文整理的数据为基础, 将其按照各类电池当前的商业化水平进行换算. SolarPlaza 统计了各类太阳能电池组件效率排名前十的生产商<sup>[62]</sup>. 单晶硅最高组件效率为 20.4%, 为 SunPower 公司创造, 世界先进水平为 16%~20%; 2012 年 1 月 17 日, Q-Cells 宣布其多晶硅组件的转换效率创造了新的世界纪录, 为 18.5%, 打破了此前同样由其创造的纪录(18.1%), 多晶硅组件的先进水平在 15%~16%<sup>[63]</sup>; 2011 年 CIGS 设备供应商 Manz 在第 26 届欧洲光伏太阳能展会上展出了受光效率为 15.1% 的 CIGS 产品. 同年, Miasolé 公司生产的柔性衬底的 CIGS 组件效率达到了 15.7%. 目前, CIGS 组件的先进水平可达到 12%~14%<sup>[64]</sup>; CdTe 组件最高纪录由 First Solar 创造, 为 11.8%, 目前商业化水平可达到 10%<sup>[65]</sup>; 染料敏化太阳能电池组件通过设计其效率也超过了 6%<sup>[66, 67]</sup>. 按照上面统计的数据取平均水平, 这几类电池的寿命以及组件效率见表 7.

表 5 CIGS 电池的电池性能及污染物排放量

| CIGS 电池性能                  |        |      | 污染物排放量                               |                                          |
|----------------------------|--------|------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| 日照量                        | 组件效率   | 寿命   | CO <sub>2</sub> -eq                  | SO <sub>2</sub> -eq                      |
| 1700 kW h/m <sup>2</sup> a | 11.50% | 20 年 | 7.8 kg/m <sup>2</sup><br>39.9 g/kW h | 0.035 kg/m <sup>2</sup><br>179.1 mg/kW h |

表 6 DSSC 电池的电池性能及污染物排放量

| 纳米晶 DSSC 电池性能             |      |      | 污染物排放量                              |                                        |                                       |
|---------------------------|------|------|-------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 发电量                       | 组件效率 | 寿命   | CO <sub>2</sub>                     | SO <sub>2</sub>                        | NO <sub>x</sub>                       |
| 220 kW h/m <sup>2</sup> a | 9%   | 20 年 | 6.38 kg/m <sup>2</sup><br>29 g/kW h | 0.031 kg/m <sup>2</sup><br>143 mg/kW h | 0.014 kg/m <sup>2</sup><br>63 mg/kW h |

表 7 各类型电池商业化水平的技术参数

| 参数      | 电池类型 |     |     |      |      |     |
|---------|------|-----|-----|------|------|-----|
|         | 单晶硅  | 多晶硅 | 非晶硅 | CdTe | CIGS | DSC |
| 生命周期(年) | 25   | 25  | 15  | 20   | 20   | 20  |
| 组件效率(%) | 18   | 16  | 7   | 10   | 12   | 7   |

注：生命周期的数据根据市场商业化承诺的产品质量保证年限来评估

根据参考文献[68]，可以推导出排放速率  $V_1$ 、 $V_2$  的计算公式，如下：

$$\begin{aligned} V_1 (\text{g/m}^2) &= \frac{\text{体系在生命周期内总的排放量}}{\text{生命周期} \times \text{体系面积}} \\ V_2 (\text{g/kW h}) &= \frac{\text{体系在生命周期内总的排放量}}{\text{生命周期} \times \text{每年的发电量}} \\ &= \frac{\text{体系在生命周期内总的排放量}}{\text{生命周期} \times \text{每年的日照量} \times \text{组件效率} \times \text{体系面积}} \\ &= \frac{V_1}{\text{每年的日照量} \times \text{组件效率}} \end{aligned}$$

由于前文所选的数据报道时间均在 2005 年以后，可以近似认为生产过程中各环节与目前的技术水平相当，因此可以合理地认为体系在生命周期中总的排放量是相同的。所以，可以认为生命周期和组件效率是决定性因素。根据计算公式可知， $V_1$  与生命周期成反比。将表 1~6 中各太阳能电池的数据按照统计的目前各电池组件的公认生命周期(表 7)进行换算得到表 8。

表 8 中非晶硅、CdTe 以及 CIGS 酸性气体的排放为  $\text{SO}_2\text{-eq}$  衡量，包括  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  以及其他酸性气体在内，但是相较其他 3 种电池并没有高出很多。从表 8 中可以发现，所有电池的温室气体排放速率远远高于酸性气体，GHG 仍然是对环境影响最大的因素。此外，可以看到，生产相同面积的电池，晶体硅的 GHG 排放量远远大于其他类型的电池；非晶硅的排放量最小；而其他 3 种电池的排放量接近。

表 8 归一化后的各电池的绝对排放速率

| $V_1$                                   | 电池类型   |       |       |      |       |       |
|-----------------------------------------|--------|-------|-------|------|-------|-------|
|                                         | 单晶硅    | 多晶硅   | 非晶硅   | CdTe | CIGS  | DSC   |
| $\text{CO}_2\text{-eq} (\text{kg/m}^2)$ | 12.84  | 11.52 | 3.47  | 6.4  | 7.8   | 6.38  |
| $\text{SO}_2\text{-eq} (\text{kg/m}^2)$ | 0.0228 | 0.022 | 0.035 | 0.03 | 0.035 | 0.031 |
| $\text{NO}_x (\text{kg/m}^2)$           | 0.043  | 0.038 |       |      |       | 0.014 |

注：非晶硅、CdTe 和 CIGS 中的酸化数据为  $\text{SO}_2\text{-eq}$  值

根据上文中  $V_1$  的计算公式，可以近似认为  $V_1$  是绝对排放速率，衡量一个电池在生命周期内总的排放量大小。为了更好地说明电池的效益代价，我们将  $V_1$  换算为  $V_2$  得到电池的发电量与排放量的关系。由于地区日照量的差异，我们选取文献中经常采用的日照量适中的北欧，每年日照量为  $1700 \text{ kW h/m}^2 \text{ a}$ 。通过  $V_2$  的计算公式可以得到归一化后的各电池的相对释放速率，见表 9。

表 9 归一化后的各电池的相对释放速率

| $V_2$                                   | 电池类型  |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                         | 单晶硅   | 多晶硅   | 非晶硅   | CdTe  | CIGS  | DSC   |
| $\text{CO}_2\text{-eq} (\text{g/kW h})$ | 41.96 | 42.36 | 29.2  | 37.64 | 38.2  | 53.6  |
| $\text{SO}_2\text{-eq} (\text{g/kW h})$ | 74.5  | 79.4  | 294.2 | 176.5 | 171.6 | 260.5 |
| $\text{NO}_x (\text{g/kW h})$           | 140.5 | 141.2 |       |       |       | 117.6 |

值得注意的是，表 8 和表 9 中得到的非晶硅 GHG 的排放量中不包括在清洗腔室时用到的含 F 特气 ( $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  等)<sup>[55]</sup>，这使得表中的 GHG 气体排放值偏小。2011 年 Meulen 等<sup>[69]</sup>详细报道了含 F 气体对环境的影响，采用与文献[55]相同的分析方法和软件计算了非晶硅在整个生产过程中的温室气体排放量。根据文中数据将其按照表 7 归一化后，得到温室气体 GHG 的绝对释放速率  $V_1$ ，为  $6.8 \text{ kg/m}^2$ ；相对释放速率  $V_2$ ，为  $57.4 \text{ g/kW h}$ ，大于 CdTe ( $37.64 \text{ g/kW h}$ )和 CIGS ( $38.2 \text{ g/kW h}$ )。因此，在非晶硅生产过程中如何减少含 F 特气的使用相当重要。

关于 DSSC 电池排放数据的计算方法与其他几类电池并不相同，为了避免计算方法带来的误差影响，有必要采用与其他电池相同的方法计算得到的 DSSC 排放数据。文献[49]中计算了组件效率为 8%、生命周期为 20 年、光照量为  $1700 \text{ kW h/m}^2 \text{ a}$  条件下的温室气体( $\text{CO}_2\text{-eq}$ )排放量，为  $40 \text{ g/kW h}$ 。该文献中选用的评价方法与其他几种电池的研究方法相同，但在此文献中没有将组件的回收计算在内。将其归一化，得到温室气体排放速率  $V_1$ ，为  $5.44 \text{ kg/m}^2$ ； $V_2$  为  $45.7 \text{ g/kW h}$ ，这比文献[60]中通过权重法计算的值略微偏小，但是  $V_2$  值仍然高于 CdTe 和 CIGS。

将各类电池的 GHG 排放数据重新整理，得到表 10。

表 10 中的数据是在相同的计算标准下得到的。但是也存在一定的区别：(1) 单晶硅、多晶硅以及 DSSC 没有将模组回收部分的排放量计算在内，其得

表 10 归一化后的各电池 GHG 气体的排放速率

| GHG (CO <sub>2</sub> -eq)<br>释放速率   | 单晶硅   | 多晶硅   | 非晶硅  | CdTe  | CIGS | DSSC |
|-------------------------------------|-------|-------|------|-------|------|------|
| V <sub>1</sub> (kg/m <sup>2</sup> ) | 12.84 | 11.52 | 6.8  | 6.4   | 7.8  | 5.44 |
| V <sub>2</sub> (g/kW h)             | 41.96 | 42.36 | 57.4 | 37.64 | 38.2 | 45.7 |

到的数据小于实际的排放量数值; (2) 采用的计算软件不同, 其软件所自带的数据库也有一定的差别, 单晶硅和多晶硅采用的数据库为 2005 年的, 而非晶硅、CIGS 以及 CdTe 采用的数据库为 2008 年的, 有所更新. 在此, 我们忽略了这些差别.

参考表 8 和表 9, 由表 10 可以看到, 尽管晶体硅的数据不包含其回收部分的排放量, 但其绝对速率 V<sub>1</sub> 值仍远远高出其他几种薄膜电池. 非晶硅由于清洗过程使用的含 F 特气使温室气体的绝对排放量大大增加, 由于其寿命(15 年)和效率较低(7%), 其相对释放速率 V<sub>2</sub> 成为最大值. CdTe 和 CIGS 温室气体的相对排放速率接近, 低于非晶硅和 DSSC.

除了上述 LCA 分析, 另一个需要关注和讨论的问题是电池行业中的重金属排放. 重金属对人体以及环境具有重大危害性, 其排放可分为直接排放和间接排放两种方式<sup>[52]</sup>:

(1) 直接排放是指在生产过程中使用重金属而产生的排放, 包括重金属的采矿、熔炼、提纯以及合成. 以上讨论的几种太阳能电池中只有 CdTe 和 CIGS 两种电池在生产过程中要用到重金属 Cd, 因此只有这两类电池会产生直接排放. 根据文献[52]报道, 基于 30 年寿命、效率为 9% 的 CdTe 电池, 美国的平均日照是 1800 kW h/m<sup>2</sup> a, 其生命周期内由 CdTe 的采矿、熔炼、提纯以及合成导致的 Cd 直接排放量为 0.015 g/GW h, 而由组件生产产生的直接排放量约为 0.004 g/GW h. 这些排放量加起来的总和接近于 0.019 g/GW h.

(2) 间接排放是指在光伏系统的生产过程中由于能源的使用而导致的重金属排放. 天然气、石油和煤等化石燃料发电过程中都会释放出重金属离子, 因为这些重金属离子包含在这些燃料中. 因此, 不需要重金属作为原料的太阳能电池其重金属的排放主要来自生产过程中消耗的能源.

文献[52]报道了晶体硅和 CdTe 在整个生命周期内 Cd 的间接总排放量以及其他能源燃料的 Cd 排放值. 计算过程中假设: 电池组件生产过程中使用的能源均采用 UCTE 框架; 日照量为 1700 kW h/m<sup>2</sup> a、组

件寿命为 30 年、各组件的效率为单晶硅 14.0%, 多晶硅 13.2%, CdTe 9%. 各组件的间接 Cd 排放量和各能源燃料的排放值如图 1<sup>[52]</sup>所示.

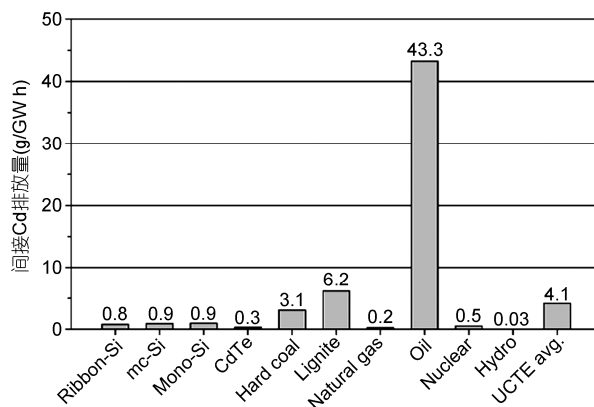


图 1 各电池组件在生命周期内产生的间接 Cd 排放量以及各能源燃料的排放值

根据图 1 中的数据可以看到, 采用太阳能电池取代传统的发电技术可以大大地减少 Cd 排放量. 对于 CdTe, 直接的 Cd 排放量(0.019 g/GW h)远远小于间接的 Cd 排放量(0.3 g/GW h). 虽然 CdTe 在生产过程中使用了重金属, 但由于能耗较小, 其总的 Cd 排放量仍然小于晶体硅.

文献[46]报道了 CIGS 在生命周期内总的 Cd 排放量, 计算过程中假设: 组件生产过程中使用的能源均采用 UCTE 框架; 通常日照量为 1800 kW h/m<sup>2</sup> a, CIGS 组件效率为 10.5%、组件的寿命为 30 年. 在上述条件下得到 CIGS 的 Cd 排放量为 0.3 g/GW h. 将其光照量换算为文献[52]中的光照条件(1700 kW h/m<sup>2</sup> a), 其 Cd 的总排放量约为 0.32 g/GW h, 与 CdTe 电池 Cd 的总排放量(0.32 g/GW h)相当, 远小于传统能源发电带来的重金属排放.

## 4 结论

太阳能绿色环保, 大力发展光伏行业不仅可以提高对太阳能的利用, 而且可以大大减少对环境的污染. 本文总结了常见太阳能电池生产过程中可能存在的 EHS 问题. 在生产太阳能电池的过程中, 主要的环境污染来自于采用化石燃料所供应的电力资源, 这些排放因不同国家采用电力燃料的不同而不同. 本文详细分析和对比了各电池生产环节中带来

的污染以及后处理方式, 针对性提出了改善的方法和建议. 这对于生产过程中的安全防护以及污染物排放等有很重要的指导意义.

本文通过生命周期评估体系, 在目前商业化水平上, 将各类电池的污染物排放量进行了归一化计算并比较了 6 种太阳能电池污染物的绝对释放速率  $V_1$  和相对释放速率  $V_2$ . 薄膜太阳能电池的  $V_1$  值均小

于第一代晶体硅太阳能电池. 然而, 由于薄膜电池的发展较晶体硅电池晚, 效率均低于晶体硅, 目前只有 CdTe 和 CIGS 的相对释放速率低于晶体硅. 但是, 随着工艺水平的不断发展, 可以预见, 在薄膜电池达到晶体硅目前的效率水平时, 每生产 1 kW h 电能对环境的污染和影响将远远低于晶体硅电池, 使其在环保方面表现出更大的优势.

**致谢** 本工作得到国家重大科学研究计划(2012CB933700), 深圳市工程实验室项目(深发改[2011]783), 深圳市基础研究项目(JC201104220269A, JC201105190884A, JCYJ20120617151835515), 深圳市产业技术攻关项目(ZD201104200018A)的资助, 特此一并致谢.

## 参考文献

- 1 Thenakis VM, Moskowitz PD. Photovoltaics: Environmental, health and safety issues and perspectives. *Prog Photovoltaics*, 2000, 8: 27–37
- 2 洛阳中硅“很受伤”: 再因倾倒多晶硅废料被处理. <http://www.windosi.com/news/201111/351818.html>. 2011-11-08
- 3 浙江晶科能源公司因污染被责令停产并处罚金 47 万. [http://news.xinhuanet.com/legal/2011-09/20/c\\_122062553.html](http://news.xinhuanet.com/legal/2011-09/20/c_122062553.html). 2011-09-20
- 4 Philipsen GJM, Alsema EA. Environmental life-cycle assessment of multicrystalline silicon solar cell modules. A study by commission of the Netherlands Agency for Energy and the Environment. Utrecht University. 1995
- 5 Cox LA, Jr. An exposure-response threshold for lung diseases and lung cancer caused by crystalline silica. *Risk Anal*, 2011, 31: 1543–1560
- 6 Lee KY, Yoon YY, Jeong SB, Chae YB, Ko KS. Acid leaching purification and neutron activation analysis of high purity silicas. *J Radioanal Nucl C*, 2009, 282: 629–633
- 7 Flamant G, Kurtcuoglu V, Murray J, Steinfeld A. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. *Sol Energ Mat Sol C*, 2006, 90: 2099–2106
- 8 Dahl MM, Bellou A, Bahr DF, Norton MG, Osborne EW. Microstructure and grain growth of polycrystalline silicon grown in fluidized bed reactors. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 1496–1500
- 9 Uesawa N, Shen P, Inasawa S, Miyoshi A, Yamaguchi Y. Kinetic study on gas phase zinc reduction of silicon tetrachloride. *Chem Eng J*, 2011, 168: 889–895
- 10 Ivanov VM, Trubitsin YV. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture. *Russ Microelectron*, 2011, 40: 559–561
- 11 Zbib MB, Dahl MM, Sahaym U, Norton MG, Osborne EW, Bahr DF. Characterization of granular silicon, powders, and agglomerates from a fluidized bed reactor. *J Mater Sci*, 2012, 47: 2583–2590
- 12 Erkov VG, Devyatova SF. Polycrystalline-silicon LPCVD by propene-assisted silane pyrolysis: A study of the process and the films. *Russ Microelectron*, 2002, 31: 282–289
- 13 Chen RR, Huang F, Guo JJ, Ding HS, Su YQ, Yang JR, Fu HZ. Effect of parameters on the grain growth of silicon ingots prepared by electromagnetic cold crucible continuous casting. *J Cryst Growth*, 2011, 332: 68–74
- 14 Noghabi OA, M'Hamdi M, Jomaa M. Effect of crystal and crucible rotations on the interface shape of Czochralski grown silicon single crystals. *J Cryst Growth*, 2011, 318: 173–177
- 15 Tsai TH. Iron removal during recovery of silicon from sawing waste by applying magnetic field. *Sep Sci Technol*, 2011, 46: 702–707
- 16 Tsai TH. Modified sedimentation system for improving separation of silicon and silicon carbide in recycling of sawing waste. *Sep Purif Technol*, 2011, 78: 16–20
- 17 Podolian A, Nadtochiy A, Kuryliuk V, Korotchenkov O, Schmid J, Drapalik M, Schlosser V. The potential of sonicated water in the cleaning processes of silicon wafers. *Sol Energ Mat Sol C*, 2011, 95: 765–772
- 18 Yoo JS, Cho JS, Han KM, Yi J. Solar cells fabrication on textured tricrystalline silicon wafers using a different wet texturing technique. *J Korean Phys Soc*, 2011, 59: 3047–3050
- 19 Li HH, Liu WF, Liu AM, Qiao F, Hu ZQ, Liu YT. Metal grids-based texturization of monocrystalline silicon wafers for solar cells. *Sol Energ Mat Sol C*, 2010, 94: 942–945

- 20 Jungbluth N. Life cycle assessment of crystalline photovoltaics in the Swiss ecoinvent database. *Prog Photovoltaics*, 2005, 13: 429–446
- 21 Wolf A, Terheiden B, Brendel R. Autodiffusion: A novel method for emitter formation in crystalline silicon thin-film solar cells. *Prog Photovoltaics*, 2007, 15: 199–210
- 22 Pletzer TM, Stegemann EFR, Windgassen H, Suckow S, Batzner DL, Kurz H. Gettering in multicrystalline silicon wafers with screen-printed emitters. *Prog Photovoltaics*, 2011, 19: 946–953
- 23 Ito T, Karahashi K, Fukasawa M, Tatsumi T, Hamaguchi S. Hydrogen effects in hydrofluorocarbon plasma etching of silicon nitride: Beam study with  $\text{CF}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$ ,  $\text{CHF}_2^+$ , and  $\text{CH}_2\text{F}^+$  ions. *J Vac Sci Technol A*, 2011, 29: 050601–050604
- 24 Kim KJ, Oh CH, Lee NE, Kim JH, Bae JW, Yeom GY, Yoon SS. Global warming gas emission during plasma cleaning process of silicon nitride using  $\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}/\text{O}_2$  chemistry with additive Ar and  $\text{N}_2$ . *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22: 483–488
- 25 Hilali MM, Nakayashiki K, Khadilkar C, Reedy RC, Rohatgi A, Shaikh A, Kim S, Sridharan S. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A5–A11
- 26 Silva JA, Gauthier M, Boulord C, Oliver C, Kaminski A, Semmache B, Lemiti M. Progress in the metallisation of n-type multicrystalline silicon. *Solar Cells Sol Energ Mat Sol C*, 2011, 95: 3333–3340
- 27 van der Meulen R, Alsema E. Life-cycle greenhouse gas effects of introducing nano-crystalline materials in thin-film silicon solar cells. *Prog Photovoltaics*, 2011, 19: 453–463
- 28 Fthenakis V, Clark DO, Moalem M, Chandler P, Ridgeway RG, Hulbert FE, Cooper DB, Maroulis PJ. Life-cycle nitrogen trifluoride emissions from photovoltaics. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8750–8757
- 29 Rudolph P, Jurisch M. Bulk growth of GaAs—An overview. *J Cryst Growth*, 1999, 198: 325–335
- 30 Torrance KW, Keenan HE, Hursthouse AS, Stirling D. Measurement of arsenic and gallium content of gallium arsenide semiconductor waste streams by ICP-MS. *J Environ Sci Heal A*, 2010, 45: 471–475
- 31 Sturgill JA, Swartzbaugh JT, Randall PM. Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wastes. *Clean Techn Environ Policy*, 2000, 2: 18–27
- 32 Shenai-Khatkhate DV, Goyette RJ, DiCarlo Jr RL, Dripps G. Environment, health and safety issues for sources used in MOVPE growth of compound semiconductors. *J Cryst Growth*, 2004, 272: 816–826
- 33 Fthenakis VM, Bulawka AO. Environmental impact of photovoltaics. In: Cutler J, Eds. *Encyclopedia of Energy*. Cleveland: Elsevier, 2004. 61–69
- 34 Agarwal VR, Rawal DS, Vyas HP. Review: Back-side via hole etching process for grounding GaAs based monolithic microwave integrated circuits. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: G567–G576
- 35 Wang HH, Wang YH, Houg MP. Near room temperature selective oxidation on GaAs using photo resist as a mask. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: L988–L990
- 36 Choi KH, Lee SH, Park JH, Sohn KY, Lee JW, Pearton SJ. Dry etching of GaAs in asymmetric bipolar pulsed dc  $\text{BCl}_3$  plasmas. *J Vac Sci Technol B*, 2011, 29: 030601–0306014
- 37 Bryce C, Berk D. Kinetics of GaAs Dissolution in  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{NH}_4\text{OH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 4464–4470
- 38 Kikkawa T, Tanaka H, Komeno J. The growth of GaAs, AlGaAs, and selectively doped AlGaAs/GaAs heterostructures by metalorganic vapor phase epitaxy using tertiarybutylarsine. *J Appl Phys*, 1990, 67: 7576–7582
- 39 Fthenakis VM. Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renew Sust Energ Rev*, 2004, 8: 303–334
- 40 Malinowska B, Rakib M, Durand G. Cadmium recovery and recycling from chemical bath deposition of CdS thin layers. *Prog Photovoltaics*, 2002, 10: 215–228
- 41 McCandless BE, Shafarman WN. Chemical surface deposition of ultra-thin cadmium sulfide films for high performance and high cadmium utilization. In: *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka. 2003
- 42 McCandless BE, Dobson KD. Processing options for CdTe thin film solar cells. *Sol Energy*, 2004, 77: 839–856
- 43 Fthenakis V, Wang WM, Kim HC. Life cycle inventory analysis of the production of metals used in photovoltaics. *Renew Sust Energ Rev*, 2009, 13: 493–517
- 44 Fthenakis VM, Morris SC, Moskowitz PD, Morgan DL. Toxicity of cadmium telluride, copper indium diselenide, and copper gallium diselenide. *Prog Photovoltaics*, 1999, 7: 489–497
- 45 Li W, Sun Y, Liu W, Zhou L. Fabrication of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  thin films solar cell by selenization process with Se vapor. *Sol Energy*, 2006, 80: 191–196
- 46 Fthenakis VM, Kim HC. Milestones toward 50% efficient solar cell modules. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Milan. 2007

- 47 Bowerman B, Fthenakis V. *EH&S Analysis of Dye-sensitized Photovoltaic Solar Cell Production*. Formal Report, Department of Environment and Technology Science, Brookhaven National Laboratory. 2001
- 48 Reijnders L. Design issues for improved environmental performance of dye-sensitized and organic nanoparticulate solar cells. *J Clean Prod*, 2010, 18: 307–312
- 49 Wild-Scholten MJ, Veltkamp AC. Environmental life cycle analysis of dye sensitized solar devices: Status and outlook. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Milan. 2007
- 50 Fthenakis VM, Kim HC. Photovoltaics: Life-cycle analyses. *Sol Energy*, 2011, 85: 1609–1629
- 51 International Organization for Standardization (ISO). Environmental management—Life cycle assessment. Geneva. 1997–2000
- 52 Fthenakis VM, Kim HC, Alsema E. Emissions from photovoltaic life cycles. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2168–2174
- 53 Azzopardi B, Mutale J. Life cycle analysis for future photovoltaic systems using hybrid solar cells. *Renew Sust Energ Rev*, 2010, 14: 1130–1134
- 54 Ecoinvent database. Version 1.2. Rolf Frischknecht (ESU-Services).
- 55 Sustainability evaluation of solar energy systems (SENSE). LCA Analysis. Stuttgart: University of Stuttgart. 2008
- 56 福思第一太阳能旗下 CdTe 电池效率再创记录达到 17.3%. <http://www.globepv.com/guangfujishu/dianchijishu/4479.html>. 2011-07-27
- 57 Fthenakis VM, Kim HM. CdTe photovoltaics: Life cycle environmental profile and comparisons. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 5961–5963
- 58 Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. *Prog Photovoltaics*, 2011, 19: 894–897
- 59 O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 1991, 353: 737–740
- 60 Greijer H, Karlson L, Lindquist SE, Hagfeldt A. Environmental aspects of electricity generation from a nanocrystalline dye sensitized solar cell system. *Renew Energ*, 2001, 23: 27–39
- 61 van Brummelen M, Nieuwlaar E. *Life Cycle Assessment of Roof Integrated Solar Cell Systems*. Utrecht: Utrecht University. 1994
- 62 Top 10 world's most efficient solar PV modules (mono-crystalline). <http://www.solarplaza.com/top10-crystalline-module-efficiency/>
- 63 Top 10 world's most efficient solar PV modules (poly-crystalline). <http://www.solarplaza.com/top10-polycrystalline-module-efficiency/>
- 64 Top 10 world's most efficient CI(G)S modules. <http://www.solarplaza.com/top10-cigs-module-efficiency/>
- 65 NREL confirms latest CdTe module efficiency record from first solar. [http://www.pv-tech.org/news/nrel\\_confirms\\_latest\\_cdte\\_module\\_efficiency\\_record\\_from\\_first\\_solar](http://www.pv-tech.org/news/nrel_confirms_latest_cdte_module_efficiency_record_from_first_solar). 2012-01-17
- 66 Dai SY, Wang KJ, Weng J, Sui YF, Huang Y, Xiao SF, Chen SH, Hu LH, Kong FT, Pan X, Shi CW, Guo L. Design of DSC panel with efficiency more than 6%. *Sol Energ Mat Sol C*, 2005, 85: 447–455
- 67 Han LY, Fukui A, Fuke N, Koide N, Yamanaka R. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Appl Phys Lett*. 2005, 86: 213501
- 68 Ito M, Kudo M, Nagura M, Kurokawa K. A comparative study on life cycle analysis of 20 different PV modules installed at the Hokuto mega-solar plant. *Prog Photovoltaics*, 2011, 19: 878–886
- 69 van der Meulen R, Alsema E. Life-cycle greenhouse gas effects of introducing nano-crystalline materials in thin-film silicon solar cells. *Prog Photovoltaics*, 2011, 19: 453–463

## Pollution problems in the production process of solar cells

LU LanLan<sup>1</sup>, BI DongQin<sup>1</sup>, LIU Zhuang<sup>1</sup>, YANG ChunLei<sup>1</sup>, XIAO XuDong<sup>1,2\*</sup>

1 Shenzhen Engineering Laboratory of New Type Thin Film Solar Cell Technologies and Equipments; Center for Photovoltaic and Solar Energy, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China

2 Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

\*Corresponding author (email: xdxiao@phy.cuhk.edu.hk)

**Abstract:** Photovoltaic (PV) technology can make a great contribution to the sustainable development of our civilization, with a potential to reduce 89% of greenhouse gas emissions from traditional electricity generation. However, there are still EHS hazards associated with the manufacture of solar cells. The PV industry must continue its proactive approach to prevent accidents and environmental damages, and to sustain PV's inherent EHS advantages. Herein, we present an overview of EHS issues related to the current and emerging PV technologies and provide some suggestions for further improvement. We moreover compared the pollutions from greenhouse gas emission, acidic gas emission, and heavy metal emission for various PV technologies.

**Keywords:** photovoltaic technology, electricity generation, life-cycle assessment (LCA), greenhouse gas (GHG), environmental pollution