

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.003

废旧光伏组件回收及高值化利用研究进展

孔慧玲, 顾卫华, 彭圣娟, 白建峰

(上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209)

摘要:随着“双碳”战略及“十四五”推动绿色高质量发展目标的提出,可再生能源的研究与利用日益受到重视。光伏电池因其发电过程中不会产生温室气体,且不受地形及海拔等的影响而被广泛使用。然而,随着光伏电池的大规模应用,废旧光伏组件产生量越来越大。简述了三代不同光伏电池的组成结构及当前的电池效率,从光伏电池的不同组件与不同种类系统角度,探讨三代不同光伏电池的回收方法,并总结了铝边框、玻璃、EVA 等组件的高值化利用现状。研究可为合理回收废旧光伏组件、减少资源浪费与环境污染提供参考。

关键词:光伏电池;废旧光伏组件;回收;高值化利用

中图分类号:TF821;X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)09-0022-08

Research Progress on Recycling and High Value Utilization of Waste Photovoltaic Modules

KONG Huiling, GU Weihua, PENG Shengjuan, BAI Jianfeng

(School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: With the “carbon peak, carbon neutral” strategy and the “14th Five-Year Plan” to promote green high-quality development goals, the research and utilization of renewable energy has been paid more and more attention. Solar photovoltaic cells are widely used because they do not produce greenhouse gases in the process of power generation, and are not affected by topography and altitude. However, due to the large-scale application of solar photovoltaic cells, more and more waste photovoltaic modules are generated as a result. The composition structure of three different generations of solar photovoltaic cells and current cell efficiency were briefly described. The recycling methods of three different generations of solar photovoltaic cells were systematically discussed from different components or different types of solar photovoltaic cells, and the current situation of high value utilization of aluminum frame, glass, EVA and other components were summarized. The research can provide reference for rational recycling of waste photovoltaic modules and reducing resource waste and environmental pollution.

Key words: solar photovoltaic cells; waste photovoltaic modules; recycling; high value utilization

自第一块单晶硅光伏电池诞生以来,太阳能光伏发电技术得到了迅猛发展。光伏(PV)板自 20 世纪 90 年代末开始使用,并逐步应用于社会生活的各个领域^[1]。为了早日实现“碳达峰,碳中和”目标,从

传统化石燃料向可再生能源经济的转型至关重要,而太阳能光伏发电是这一转型的关键技术之一。

据国家能源局公布数据^[2]可知,截至 2023 年 4 月,我国光伏发电装机达 4.4 亿千瓦,若以每块光伏

收稿日期:2023-07-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1906100);上海地方院校能力建设计划项目(23010500500)

作者简介:孔慧玲(1999-),女,硕士研究生;通信作者:白建峰(1978-),男,博士,教授

组件 300 W、体积 0.066 m^3 、重量 19 kg 来计算,即使仅考虑目前我国已有的装机容量,当全部光伏电站 25 年运行期满后,将产生约 9 700 万 m^3 、2 800 万 t 的固体废弃物。若这部分固体废弃物得不到及时、恰当的处理,不仅会占用大量土地,造成资源浪费,而且光伏组件中的有毒物质会污染环境,显然不利于环境的长远健康发展。

光伏电池发展至今已大致被划分为三代,分别是晶体硅光伏电池、薄膜电池以及纳米技术电池。在目前的光伏电池市场中,第一代光伏电池仍占据主流(约 90%),其余是薄膜电池^[3],第三代电池由于技术上的相关问题,尚未大规模进入市场,但其发展前景广阔。

1 第一代光伏电池

第一代光伏电池是以单晶硅、多晶硅为代表的晶硅(c-Si)光伏电池,二者结构类似,但由于单晶硅所需硅材料的纯度高,制作工艺复杂,成本也比较高。多晶硅所需硅的纯度较低,效率也相应较低^[4]。单晶硅光伏电池的电池效率达到了 26.3%^[5],多晶硅光伏电池的效率也已达到了 22.5%^[6]。以晶硅为材料的第一代光伏电池技术已经发展成熟且应用最为广泛。

c-Si 光伏电池主要组成部分有:铝边框、钢化玻璃、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)封装层、晶体硅太阳能电池、背板、接线盒、栅线、铜焊带等(图 1),其中质量占比最高的是钢化玻璃,封装层负责将各组分黏合在一起^[7]。

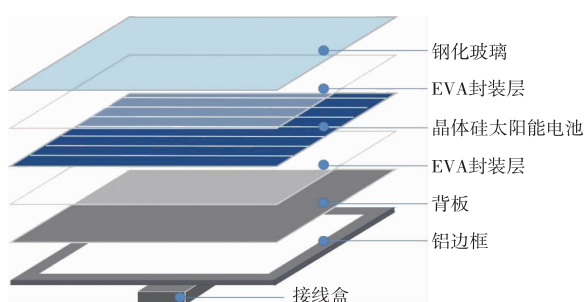


图 1 晶体硅光伏电池组成

Fig. 1 Composition of crystalline silicon solar cells

目前,c-Si 光伏电池的回收过程已经从大量回收发展到价值回收,现在是完全回收。选择性分层和自动材料分拣是高回收率的关键因素(图 2)。到目前为止,大多数回收都集中在回收材料上,然而,探索回收材料的二级市场和最终用途应用同样重要,特别是玻璃和聚合物。为了实现大规模可持续

的报废回收,需要通过创新的回收技术来解决技术可行性、经济可行性和社会可取性问题^[8]。

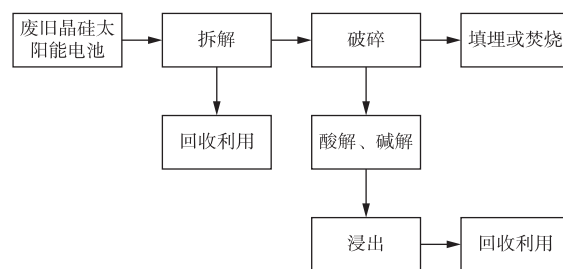


图 2 经典工艺回收路线图

Fig. 2 Classic process recycling roadmap

1.1 铝边框和玻璃

铝边框可以手动或自动拆卸。NPC 公司开发的框架分离器可在 40 s 内处理一个模块,每天最多可处理 40 t 太阳能电池板。由于一些模块在到达回收设施时已经破碎,形状和尺寸不规则,未来的设备应该考虑与不同尺寸模块的兼容性。

由于玻璃占组件的 75% 以上,回收商试图在现有的回收生产线上粉碎这些模块。比利时的 Maltha Glass Recycling 在回收玻璃的过程中,先手动去除铝框架、接线盒、铜电缆,然后在玻璃回收生产线上对剩余模块进行粉碎,之后再行破碎,经过人工、机械分拣和提取工序,回收大部分玻璃和铝。金属回收再利用,粉碎机无法进一步分离的硅、金属、塑料和玻璃的混合物,被送去填埋。这种简单的回收方法避免了大多数物质被填埋,能源投入和处理成本降低^[9]。

铝边框如果能较为完整地回收,可以直接二次利用,具有较高的经济效益,并且回收铝框架可以将光伏组件的生命周期全球变暖潜能值降低 12%。再生铝框架的需求市场是巨大的、可持续的、成熟的,回收铝窗框以及他铝制品具有悠久的历史^[8]。

降级回收模块玻璃在欧洲被广泛使用,回收后的玻璃采取降级循环的方法,在经济方面的价值较低^[10],但是可以节约大部分资源。回收后的玻璃可以在玻璃制造企业进行回炉,经分类和加工处理后,可以直接用于制造玻璃容器、玻璃砖等玻璃制品,不影响玻璃的质量,降低玻璃生产成本,熔制过程中的能耗也较低。还可用作添加材料,加工成石英石板材、人造大理石等建筑材料^[11]。目前模块玻璃的回收和再利用率仍然很低,有很大的改进空间。

1.2 晶体硅光伏电池

1.2.1 晶体硅光伏电池的回收

自 2020 年以来,晶硅原料价格不断上涨,且增

长速率越来越快,从2021年的7万元/t增长至2022年的30万元/t。据统计,晶硅原料每千克涨价10元,光伏组件成本将提高约0.03元/W,硅料价格的大幅上涨使得同期组件价格从1.6元/W升至2.0元/W左右。晶体硅光伏电池若能回收再利用,将大大降低成本。

晶体硅光伏一般用EVA作为黏合材料,将各组件连接起来。在晶体硅光伏电池回收的过程中,EVA层具有热稳定性,较难去除,如果能够较好地分离EVA层,保持晶体硅光伏电池的完整,对后续回收有极大帮助^[12]。传统的分离EVA层的方法有热解法和化学法,但热解法高温处理过程中释放有毒气体,化学方法分离效率高,操作温度相对较低,多数研究集中在化学方法上。

Doi等通过各种有机溶剂对EVA的溶解试验,发现在80℃下,三氯乙烯能溶解交联EVA样品^[12]。KIM等^[13]采用探针型超声辐照处理EVA层,发现在900W的超声辐射、70℃条件下,EVA可完全溶解于甲苯中,但是由于EVA的膨胀,PV电池被损坏,甲苯是有机溶剂,其蒸气会损伤人的呼吸系统。YAN等^[14]用KOH-乙醇溶液分离报废光伏组件层来回收硅,在KOH浓度为0.2 mol/L、固液比55 g/L、200℃条件下反应3 h,各层的分离率达到100%。KOH-乙醇溶液是一种环境毒性低的绿色试剂,可回收再次利用。

1.2.2 回收晶体硅光伏电池的高值化利用

如果回收的硅纯度与原始的太阳能级硅相差小于2.5%,则认为是高度纯净的,将不会影响光伏电池在第二次生命中的效率,可直接二次利用^[15],且电池效率只减少<1%,光伏组件的生产成本将减少20%。

1.3 EVA

1.3.1 EVA的回收

目前处理EVA的方法如化学溶解法、热解法,不能回收EVA,会造成环境问题。由于EVA的价值较低,在现有技术中基本不考虑EVA的可回收性。然而,如果EVA可以回收利用,有害物质的排放将大大减少。

CHITRA等^[16]尝试通过热处理和应用机械力来回收EVA。LI等^[17]提出了一种环保的激光辐照后机械剥离的方法来回收c-Si光伏组件光伏电池背面的EVA层,在c-Si模块上去除接线盒、铝边框和背板后,用1064 nm的光纤脉冲激光穿过背面EVA并照射到电池/EVA键合界面上。光伏电池背面的铝和银电极会吸收激光脉冲能量,导致电

池/EVA界面的温度升高,削弱背面EVA的黏合强度。在适当控制激光参数的情况下,可以有效地剥离EVA层,剥离后的EVA层和光伏电池未受到激光处理的损伤。

1.3.2 EVA的高值化利用

晶硅光伏电池等对EVA材料的要求较高,如交联度、透光率以及剥离强度等,所回收的EVA品质也较好,回收后可以加工用于其他途径。费锐等^[18]提出可以将回收后的EVA制成粉末状,用来替代一部分的EVA,制作发泡材料,可以作为性能良好的中底材料广泛应用于鞋材中。

1.4 金属回收

从经济角度来看,光伏组件中的接线盒、玻璃、硅和金属(Cu、Ag、Al)都有回收的意义,根据市场供需决定的价格,Ag、Si、Cu和玻璃的回收价值很高。c-Si光伏电池板中各种组件中金属的质量百分比为铝框架(10%)、锡(0.12%)、铜(0.6%)、铅(<0.1%)、银(0.08%)^[19-20]。

1.4.1 银回收

银只占光伏模块总重量的0.08%,但是有很高的回收价值,92.5%的银价格为0.578\$/g。银是一种可用性有限的金属,其产品将在2030年达到峰值,然而在电子应用领域,白银需求量很大,银将在2075年面临供应风险。

LIM等^[1]建立了一种采用高压脉冲放电的线爆法,从EVA共聚物树脂片中分离银,将电极安装在废旧光伏电路板的每个铜母线上,在水中进行银颗粒回收。当电压为15.0 kV时,银回收率为69%。放电能量越大,银的回收率越高,但回收颗粒中银的浓度较低。黄庆等^[21]提出了一种用有机酸浸出废旧晶硅光伏电池中银的方法,用甲磺酸与过氧化氢浸出拆解后的太阳能电池板,浸出率达97.85%。该方法与LEE等^[22]用氢氟酸、硝酸浸出晶体硅光伏电池中的银,以及SHIN等^[23]用硝酸和氢氧化钾溶液浸出电极中银的方法相比,不会对操作人员造成伤害,而且对环境友好。

1.4.2 铜回收

总精炼铜的近75%~80%消耗在电气应用中,预计电子行业对铜的需求将增加,从环境的角度来看,铜的回收对于金属供应链的长期可持续性至关重要,金属铜将在能源部门的脱碳中发挥重要作用^[24]。

SAH等^[25]开发了一种回收金属铜、铅和锡而不将它们暴露在环境中的方法。首先用甲苯溶液将连接线从面板上分离出来,放入密封石英管中,在

800 ℃ 下进行 7 h 的热处理,得到不纯的铜条和铅-锡粉末,之后加入化学试剂。回收 CuO 粉末之后用 H_2SO_4 和 Zn 粉进行后续处理,得到 97.27% 的红褐色高纯度纯铜粉,这是以生态方式回收连接线的一个非常简单的过程,并捕获了有毒的铅和锡。

2 第二代光伏电池

第二代光伏电池是以碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)及铜铟镓硒化合物(CIGS)为代表的非晶硅薄膜光伏电池,逐渐成为研究热点。目前,砷化镓光伏电池已达到了 28.8% 的转换效率(实验室),碲化镉薄膜光伏电池的组件效率也已达到 26.74%^[4],并且应用最为广泛。非晶硅组件已经占有了了一定的市场份额,2000 年左右最早安装的一批非晶硅薄膜光伏组件的市场份额和安装量为 10%,这些模块将会寿终正寝,需要适当的处理^[26]。

CdTe 的使用对生产者和消费者都是有害的^[27],这略微限制了它的商业应用。CIGS 和 CdTe 是相对较新的技术,在能量转换效率方面比 c-Si 光伏电池更有前景。尽管有这种优势,CIGS 和 CdTe 技术在效率和可靠性方面仍然落后于 c-Si 光伏电池。

2.1 第二代光伏电池的回收

非晶硅薄膜电池薄膜光伏模块是由玻璃基板、金属层、透明导电层、电器功能盒、胶合材料、半导体层等结构所组成(图 3)。对于薄膜组件来说,由于无法分离电池板并重复使用,材料的去除和回收更加困难^[28]。但是薄膜光伏组件由于贵金属的存在,比硅光伏组件具有更高的回收效益。

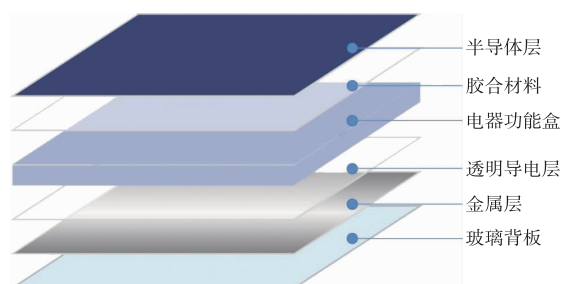


图 3 薄膜光伏电池组成

Fig. 3 Composition of thin-film solar cells

德国 Loser Chemie 公司开发了一种从光伏废弃物中回收非晶硅薄膜材料的工艺,每周可回收 10 t 材料。得到的金属可以在金属精炼厂中进一步加工,玻璃可以重复用于浮法玻璃或玻璃容器的生产。德国 Saperatec 公司有分离黏合剂和涂料的试验工厂,着重于薄膜光伏组件的回收,从衬底上剥离和去

除薄膜材料,特别是从生产废料中去除薄膜材料。德国另一家废物管理公司 Lobbe Industrie Service 计划建立一个年产能数千吨的薄膜和晶体光伏组件的回收设施。科罗拉多矿业学院为 PrimeStar Solar 的 CdTe 光伏组件开发了一种回收工艺。

2.1.1 碲化镉(CdTe)薄膜电池

美国 CdTe-PV 生产商 First Solar 在其生产工厂内运营回收设施,主要处理生产废料,也可以回收报废模块^[29]。德国 CdTe-PV 生产商 ANTEC Solar 具有适合小样本的中试规模设施,该设施基于 Campo 专利的回收工艺。

在回收过程中,玻璃和半导体的回收率超过 90%,FTHENAKIS 等^[30]研究表明,使用离子交换树脂回收 Cd 的收率可能达到 99.99%。对于报废的 CdTe 光伏组件,回收利用是最受欢迎的方式,可避免无意中将 Cd 排放到环境中。单个组件中镉的含量并不显著,但在光伏废弃物中,镉的总量会造成环境问题。

张琪等^[31]提出了一种氧化焙烧的方法回收 CdTe 光伏电池中金属碲、镉,在 750 ℃ 的条件下焙烧 1 h,碲和镉的回收率分别达到了 93.96% 和 89.27%。如果要用 CdTe 光伏提供 2050 年全球电力需求的 100%,需要大约 73.7 万 t 镉和 78.6 万 t 碲^[32]。

预计 10 GW 已安装的非晶硅薄膜光伏组件在其使用寿命结束后将产生 250 万 t 废物和 108 m² 组件表面积。考虑到导电玻璃(TCO)衬底目前的市场成本,108 m² 的 TCO 将价值 2.1 亿美元。

利用目前研究工作提出的策略,可以从非晶硅薄膜组件中提取 TCO 涂层玻璃。此外,所提取的激光刻划 TCO 涂层玻璃可直接作为透明导电电极在 CdTe 薄膜光伏组件等新型薄膜光伏组件中重复使用。提取的 TCO 镀膜玻璃还可用于平板显示器、薄膜晶体管(TFTs)、发光二极管(LED)、半导体激光器和低发射率窗口等其他应用^[33-40]。

2.1.2 铜铟镓硒化合物(CIGS)薄膜电池

据报道,28 kg 重的 CIGS 电池的总利润为 22.25 美元,每个模块产生 17.5 kg 废物^[41]。如果电子垃圾的数量控制在每年 2 万 t 以上,回收就可以盈利。

目前针对 CIGS 废料的处理主要包括镓电解—浸出法,氧化酸浸—支撑式液膜法和氧化酸浸—碱分铟镓法三种,均存在一定的技术缺陷。其中镓电解—浸出法中镓电解首先需进行高温真空熔铸阳极板,可操作性差;氧化酸浸—支撑式液膜法采用铟置

换铜,经济上不可行;氧化酸浸—碱分铜镓法中氢氧化镓和氢氧化铜沉淀再次进行碱浸时,由于氢氧化铜胶体吸附大量的氢氧化镓,镓碱浸率较低,仍有大量残留在碱浸渣中,无法实现铜镓的彻底分离。

李胜春等^[42]提出了采用硫酸化蒸硒、铜萃取、铜萃取、中和沉镓四种工艺梯次分离硒、铜、铜、镓四种元素的方法,该方法具有分离效果高、经济性好的优点。比利时炼油厂和贵金属回收商 Umicore 开发了一种湿法冶金工艺,从 CIGS(生产)废料中回收 Cu、In、Ga 和 Se^[43],精炼能力为 50 t/a,同时也研究了火法回收线回收氧化铜锡废靶材。

HSIANG 等^[44]提出了以 H_2O_2 为强氧化剂,采用高压浸出法在硫酸盐溶液中浸出 CIGS 粉末的方法,获得了较高的 CIGS 回收率,并开发了一种结合浸出工艺和再合成 CIGS 纳米颗粒的直接回收工艺,已回收 CIGS 材料,重新插入到 CIGS 供应链中。以 3 mol/L H_2SO_4 为浸出剂, H_2O_2 为氧化剂,在 140 °C 下热压罐浸出 4 h,CIGS 可几乎完全溶解。 H_2O_2 首先吸附在 CIGS 表面,形成铜硒化合物,铜硒化合物分解是 CIGS 浸出过程中的控速步骤。以废 CIGS 靶材为原料,可获得平均粒径为 9 nm 的单分散 CIGS 纳米颗粒。

3 第三代光伏电池

第三代光伏电池则是基于高效、绿色环保和先进纳米技术的新型光伏电池,如染料敏化光伏电池(DSSCs)、钙钛矿光伏电池(PSCs)和量子点光伏电池(QDSCs)等。目前,钙钛矿-硅串联电池的效率已达 23.6%^[45],超过了 Werner 等在 2015 年制造的钙钛矿-硅串联电池的 21.2%^[46]。

钙钛矿-钙钛矿串联是第三代光伏电池的的第一个真正的候选者^[47],光伏电池效率超过单结极限,由地球上丰富的材料组成,能够通过溶液处理大规模制造,而不需要大量的热预算或真空处理。钙钛矿-钙钛矿 2T 光伏电池的效率达到 18.1%,4T 效率达到 20.3%。低带隙钙钛矿材料、复合层和触点的进一步改进将使效率继续提高。

由于第三代光伏电池起步较晚,而且尚未大规模进入市场,相关数据仅在实验室基础上得出,因此目前对其相关回收和处理处置方法知之甚少,具有较大的市场前景。

4 相关政策

国内外废旧光伏组件回收有关政策汇总在表 1。

表 1 国内外废旧光伏组件回收有关政策梳理

Table 1 Review of domestic and foreign policies on recycling of waste photovoltaic modules

时间	颁布部门	政策	来源
2012 年	欧盟	要求强制回收所有光伏组件,并为收集和回收设定最低要求和目标	关于报废电子电气设备指令
2015 年	德国联邦环境署	不同场景下的退役组件也都需要进行特定的退役处理	德国电子电气法(ElektroG)
2016 年	日本环境省	废旧光伏设备需要根据《废弃物处理法》及《建设回收法》等进行处理	推进光伏发电设备回收等的方针
2016 年 12 月	国务院	实施循环发展引领行动,推动光伏电池等新品种废弃物的回收利用	国务院关于印发“十三五”国家战略性新兴产业发展规划的通知(国发[2016]67 号)
2017 年 12 月	工信部、科技部	提高光伏回收产业装备制造业水平,促进环保产业持续健康发展	国家鼓励发展的重大环保技术装备目录(2017 年第 61 号)
2018 年 7 月	科技部	对光伏组件环保处理和回收的关键技术及装备进行研制	“可再生能源与氢能技术”重点专项 2018 年度项目申报指南(国科发资[2018]108 号)
2020 年 6 月	国家能源局	将“光伏电站设备回收利用技术”研究纳入该指南,鼓励开展相关技术研究	国家能源局 2020 年度能源软科学研究选题指南(2020 年第 2 号)
2021 年 3 月	国家发改委等十部委	探索“退役”光伏组件、风电机组叶片等新兴产业固废,规范回收以及可循环、高值化的再生利用途径	《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》
2021 年 7 月	国家发改委	将“推进退役光伏组件分类利用和集中处置”纳入该规划,引导再生资源加工利用项目集聚发展	“十四五”循环经济发展规划发改资[2021]969 号
2021 年 10 月	国务院	将“推进退役光伏组件等新兴产业废物循环利用”纳入该方案,助力循环经济降碳行动	2030 年前碳达峰行动方案(国发[2021]23 号)
2021 年 12 月	财政部、国家发改委、生态环境部	将“废旧太阳能光伏板作为再生资源”纳入该目录,给予税收优惠	资源综合利用企业所得税优惠目录(2021 年第 36 号)
2022 年 2 月	工信部、国家发改委等八部委	推动废旧光伏组件等新兴固废综合利用技术研发及产业化应用,探索新兴固废综合利用技术路线	《加快推动工业资源综合利用实施方案》

5 总结与展望

废旧光伏电池中的各个组件都有着一定的回收价值,若能妥善回收并加以利用,不仅可以节约大部分资源,有利于循环经济的发展,而且还有助于减少环境污染,达到减碳降碳的作用。随着社会经济的发展以及科学技术的进步,人们越来越向往一个良好的生活环境,在“碳达峰,碳中和”的目标下,降碳与减碳技术将越来越受到重视。

太阳能光伏技术在未来将会占有越来越大的市场份额,与此同时也将会产生越来越多的废旧光伏电池,因此必须要重视对废弃光伏组件的回收以及高值化利用。新兴的第三代太阳能电池起步较晚,但发展势头较好,具有良好的发展前景,因此未来对其的回收以及高值化利用也应该受到足够重视。

参考文献

- [1] LIM S, IMAIZUMI Y, MOCHIDZUKI K, et al. Recovery of silver from waste crystalline silicon photovoltaic cells by wire explosion [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2021, 49(9): 2857-2865.
- [2] 国家能源局.《关于促进新时代新能源高质量发展的实施方案》案例解读[R]:北京:国家能源局,2023. http://www.nea.gov.cn/2023-07/03/c_1310730554.htm. National Energy Agency. Case Interpretation of “Implementation Program on Promoting High-Quality Development of New Energy in the New Era”[R/OL]: Beijing: National Energy Agency, 2023. http://www.nea.gov.cn/2023-07/03/c_1310730554.htm.
- [3] LIM M S W, HE D, TIONG J S M, et al. Experimental, economic and life cycle assessments of recycling end-of-life monocrystalline silicon photovoltaic modules[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340: 130796. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.130796.
- [4] 梁启超,乔芬,杨建,等.太阳能电池的研究现状与进展[J].中国材料进展,2019,38(5):505-511. LIANG Q C, QIAO F, YANG J, et al. Present research status and progress of solar cells[J]. Materials China, 2019, 38(5): 505-511.
- [5] YOSHIKAWA K, YOSHIDA W, IRIE T, et al. Exceeding conversion efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 173: 37-42.
- [6] SCHINDLER F, MICHL B, KRENCKEL P, et al. Optimized multicrystalline silicon for solar cells enabling conversion efficiencies of 22%[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 171: 180-186.
- [7] 陈小卉,段啸天,周星誉,等.废旧晶硅光伏电池组件的处理及回收[J].能源与环境,2020(2):101-102. CHEN X H, DUAN X T, ZHOU X Y, et al. Processing and recycling of waste crystalline silicon photovoltaic cell modules[J]. Energy and Environment, 2020(2): 101-102.
- [8] DENG R, ZHUO Y T, SHEN Y S. Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 187: 106612. DOI:10.1016/j.resconrec.2022.106612.
- [9] DENG R, CHANG N L, OUYANG Z, et al. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 109: 532-550.
- [10] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, ALTIMARI P, et al. Solvent versus thermal treatment for glass recovery from end of life photovoltaic panels: environmental and economic assessment[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 248: 109313. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109313.
- [11] 刘可欣,崔燕,罗岩,等.我国废玻璃回收行业发展现状及趋势分析[J].中国资源综合利用,2023,41(2):109-112,120. LIU K X, CUI Y, LUO Y, et al. Analysis on development status and trend of waste glass recycling industry in China [J]. Resources Comprehensive Utilization, 2023, 41(2): 109-112, 120.
- [12] 上官炫烁,何梓瑜,唐梓彭,等.退役晶体硅光伏组件的回收技术综述[J].太阳能,2021(3):14-19. SHANGGUAN X S, HE Z Y, TANG Z P, et al. Review on recycling technology of decommissioned crystalline silicon photovoltaic modules[J]. Solar Energy, 2021(3): 14-19.
- [13] KIM Y, LEE J. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 317-322.
- [14] YAN Y, WANG Z, WANG D, et al. Recovery of silicon via using KOH-ethanol solution by separating different layers of end-of-life PV modules [J]. JOM, 2020, 72(7): 2624-2632.
- [15] TRIVEDI H, MESHRAM A, GUPTA R. Recycling of photovoltaic modules for recovery and repurposing of materials [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109501. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109501.
- [16] CHITRA, SAH D, LODHI K, et al. Structural

- composition and thermal stability of extracted EVA from silicon solar modules waste[J]. *Solar Energy*, 2020, 211: 74-81.
- [17] LI X T, LIU H, YOU J C, et al. Back EVA recycling from c-Si photovoltaic module without damaging solar cell via laser irradiation followed by mechanical peeling[J]. *Waste Management*, 2022, 137: 312-318.
- [18] 费锐, 张璇, 谈敦旭, 等. 掺入 EVA 回收粉的 EVA 复合发泡材料的制备与性能研究[J]. *中国皮革*, 2023, 52(3): 93-96.
- FEI R, ZHANG X, TAN D X, et al. Preparation and characterization of EVA composite foaming materials mixed with recycle-EVA[J]. *Chinese Leather*, 2023, 52(3): 93-96.
- [19] TAO M, FTHENAKIS V, EBIN B, et al. Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, 28(10): 1077-1088.
- [20] PAIANO A. Photovoltaic waste assessment in Italy[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 99-112.
- [21] 黄庆, 邓毅, 郁丰善, 等. 从废旧太阳能电池板中回收银[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2022(2): 48-53.
- HUANG Q, DENG Y, YU F S, et al. Recovery of silver from used solar panels[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(2): 48-53.
- [22] LEE J K, LEE J S, AHN Y S, et al. Photovoltaic performance of c-Si wafer reclaimed from end-of-life solar cell using various mixing ratios of HF and HNO₃[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 160: 301-306.
- [23] SHIN J, PARK J, PARK N. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 162: 1-6.
- [24] DHEERAJ S, CHITRA, KUMAR S. Recovery and analysis of valuable materials from a discarded crystalline silicon solar module [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 246: 111908. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111908>.
- [25] SAH D, CHITRA, KUMAR S. Investigation and recovery of copper from waste silicon solar module[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 296: 127205. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.127205.
- [26] PREETI, KUMAR S. Extraction and analysis of TCO coated glass from waste amorphous silicon thin film solar module [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, 253: 112227. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112227.
- [27] LEE T D, EBONG A U. A review of thin film solar cell technologies and challenges [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 1286-1297.
- [28] KUCZYNSKA-LAZEWSKA A, KLUGMANN-RADZIEMSKA E, WITKOWSKA A. Recovery of valuable materials and methods for their management when recycling thin-film CdTe photovoltaic modules [J]. *Materials (Basel)*, 2021, 14(24): 14247836. DOI: 10.3390/ma14247836.
- [29] MARWEDE M, BERGER W, SCHLUMMER M, et al. Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste: current feasible processes [J]. *Renewable Energy*, 2013, 55: 220-229.
- [30] FTHENAKIS V, ATHIAS C, BLUMENTHAL A, et al. Sustainability evaluation of CdTe PV: an update[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 123: 109776. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109776.
- [31] 张琪, 陈正. 废旧碲化镉薄膜太阳能电池中碲、镉回收的实验研究[J]. *河南化工*, 2022, 39(12): 32-34.
- ZHANG Q, CHEN Z. Experimental research of Te and Cd recovery in waste cadmium telluride thin film solar cells[J]. *Henan Chemical Industry*, 2022, 39(12): 32-34.
- [32] JEAN J, BROWN P R, JAFFE R L, et al. Pathways for solar photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1200-1219.
- [33] PANG J B, WANG Y H, YANG X X, et al. A wafer-scale two-dimensional platinum monosulfide ultrathin film via metal sulfurization for high performance photoelectronics[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(3): 1497-505.
- [34] LI Y F, HUANG S R, PENG S G, et al. Toward smart sensing by MXene[J]. *Small*, 2023, 19(14): 06126. DOI: 10.1002/sml.202206126.
- [35] PANG J B, CHANG B, LIU H, et al. Potential of MXene-based heterostructures for energy conversion and storage [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 7(1): 78-96.
- [36] ASL H Z, ROZATI S M. High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: effect of film thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(10): 689. DOI: 10.1007/s00339-019-2943-8.
- [37] ZHANG S, PANG J B, CHENG Q L, et al. High-performance electronics and optoelectronics of monolayer tungsten diselenide full film from preseeded strategy[J]. *InfoMat*, 2021, 3(12): 12259. DOI: 10.1002/inf2.12259.

- [38] CAO Y, LIU C Y, YANG T H, et al. Gradient bandgap modification for highly efficient carrier transport in antimony sulfide-selenide tandem solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 246: 111926. DOI:10.1016/j.solmat.2022.111926.
- [39] CAO Y, QU P, WANG C G, et al. Epitaxial growth of vertically aligned antimony selenide nanorod arrays for heterostructure based self-powered photodetector[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(19): 816. DOI: 10.1002/adom.202200816.
- [40] MODRZYNSKI C, BLAESING L, HIPPMANN S, et al. Electrochemical recycling of photovoltaic modules to recover metals and silicon wafers [J]. *Chemie-Ingenieur-Technik: Verfahrenstechnik Technische Chemie Apparatewesen Biotechnologie*, 2021, 93(11): 1851-1858.
- [41] TAO J, YU S R. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 141: 108-124.
- [42] 李胜春, 王为振, 潘勇进, 等. 从 CIGS 废料中综合回收硒铜钢镓[J]. *矿冶*, 2019, 28(4): 131-134.
- LI S C, WANG W Z, PAN Y J, et al. Comprehensive recovery of selenium, copper, indium and gallium from the CIGS scrap [J]. *Mining and Metallurgy*, 2019, 28(4): 131-134.
- [43] 阳伦庄, 黄光. 锌冶炼稀散金属富集渣综合回收的工艺设计[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(4): 42-46.
- YANG L Z, HUANG G. A process design of comprehensive recovery from enriched scattered metal slag from zinc smelt [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2015, 31(4): 42-46.
- [44] HSIANG H I, CHIANG C Y, HSU W H, et al. Leaching and re-synthesis of CIGS nanocrystallites from spent CIGS targets [J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(3): 914-920.
- [45] BUSH K A, PALMSTROM A F, YU Z J, et al. 23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability [J/OL]. *Nature Energy*, 2017, 2(4). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.9>.
- [46] ZHANG F, LIU X C, YI C Y, et al. Dopant-free donor (D)- π -D- π -D conjugated hole-transport materials for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2578-2585.
- [47] LAL N N, DKHISSI Y, LI W, et al. Perovskite tandem solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(18): 2761. DOI:10.1002/aenm.201602761.