

Ewa RADZIEMSKA¹, Piotr OSTROWSKI¹, Helena JANIK¹, Krzysztof LESZKOWSKI¹
i Przemysław SIELICKI¹

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH KOPOLIMERU EVA POD KĄTEM RECYKLINGU MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH

RESEARCH ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EVA COPOLYMER FOR RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC MODULES

Abstrakt: Ogniwa fotowoltaiczne zamyka się w warstwach ochronnych, chroniących je przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Proces umieszczania ogniów PV w warstwie ochronnej określa się mianem laminowania modułu. Obecnie w procesie laminowania ogniów wykorzystuje się tworzywa sztuczne, polimery (termoplasty). Najczęściej stosowany jest do tego celu kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA), który wytwarzany jest w postaci cienkiej folii o grubości nieprzekraczającej kilkuset mikrometrów. Chroni on ogniwa przed szkodliwym oddziaływaniem czynników atmosferycznych. W celu przeprowadzenia recyklingu - odzyskania i powtórnego zastosowania krzemu, z którego wytworzono ogniwa PV - należy oddzielić je z warstw ochronnych. Przed recyklingiem ogniów PV konieczny jest zatem proces umożliwiający delaminację (oddzielenie) ogniów od kopolimeru EVA. W celu opracowania wydajnego i taniego procesu delaminowania wyeksploatowanych, uszkodzonych lub niespełniających wymagań jakościowych modułów PV przeprowadzono badania właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych tego kopolimeru. Rozważono dwa sposoby usuwania warstwy EVA z ogniów PV: obejmujące procesy chemiczne oraz termiczne.

Słowa kluczowe: ogniwa fotowoltaiczne, kopolimery, EVA, recykling, odnawialne źródła energii

Ogniwa fotowoltaiczne zamyka się w warstwach ochronnych, chroniących je przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Proces umieszczania ogniów PV w warstwie ochronnej określa się mianem laminowania. W przeszłości pierwsze ogniwa w celu ochrony ich przed wilgocią umieszczano w powłokach wykonanych z żywic epoksydowych, niekiedy stosowano także gęste masy plastyczne, na przykład kit.

Obecnie w procesie laminowania ogniów wykorzystuje się tworzywa sztuczne, polimery - termoplasty. Najczęściej wykorzystuje się do tego celu kopolimer EVA. Kopolimer ten wytwarzany jest w postaci cienkiej folii, jej grubość z reguły nie przekracza kilkuset mikrometrów. Chroni ona ogniwa przed szkodliwym oddziaływaniem atmosferycznym. Chroni ogniwa głównie przed wnikaniem wilgoci, zabezpiecza powierzchnię ogniów i kontaktów elektrycznych przed utlenianiem. W tabeli 1 przedstawiono strukturę kopolimeru EVA.

W celu przeprowadzenia recyklingu - odzyskania i powtórnego zastosowania krzemu, z którego wytworzono ogniwa PV - należy oddzielić je z warstw ochronnych. Przed recyklingiem ogniów PV konieczny jest zatem proces umożliwiający delaminację (oddzielenie) ogniów od kopolimeru EVA. W celu opracowania wydajnego i taniego procesu delaminowania wyeksploatowanych, uszkodzonych czy niespełniających wymagań jakościowych modułów PV przeprowadzono szereg badań właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych tego kopolimeru. Rozważono dwa sposoby usuwania warstwy EVA z ogniów PV obejmujących procesy chemiczne oraz termiczne.

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

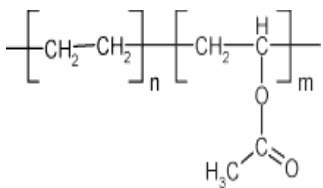
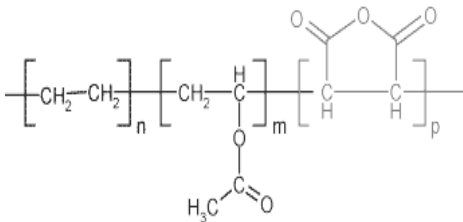
Kopolimer EVA pokrywa powierzchnię ogniw od ich części przedniej, charakteryzuje się on dużą transparentnością w odróżnieniu od Tedlaru®, który stanowi pokrycie tylne i jest nieprzezroczysty. Ponadto kopolimer EVA charakteryzuje się dużą odpornością na korozję naprężeniową i promieniowanie UV, produkowany jest między innymi przez firmę DuPont, która złożyła zgłoszenia patentowe w 1956 roku i wprowadziła ten materiał na rynek pod nazwą Elvax.

Struktura chemiczna kopolimeru EVA

Tabela 1

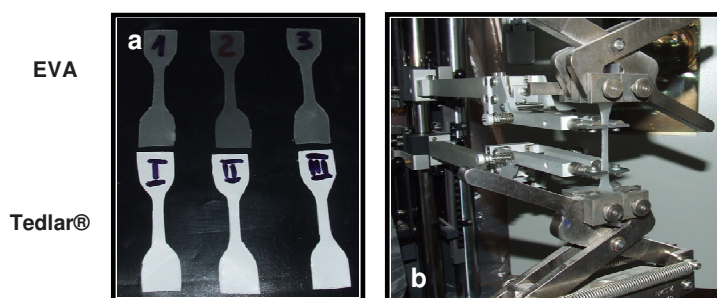
Chemical structure of copolymer EVA

Table 1

Kopolimer etylenu z octanem winylu Ethylene vinyl acetate copolymers	Terpolimer etylenu z octanem winylu Ethylene vinyl acetate terpolymers
<p>STRUKTURA</p> 	<p>STRUKTURA</p> 
<p>EVATANE® Comonomer content: 18 to 40% in weight</p>	<p>OREVAC®T Comonomer content: Vinyl Acetate 9 to 28% in weight</p>

Własności wytrzymałościowe EVA oraz Tedlaru®

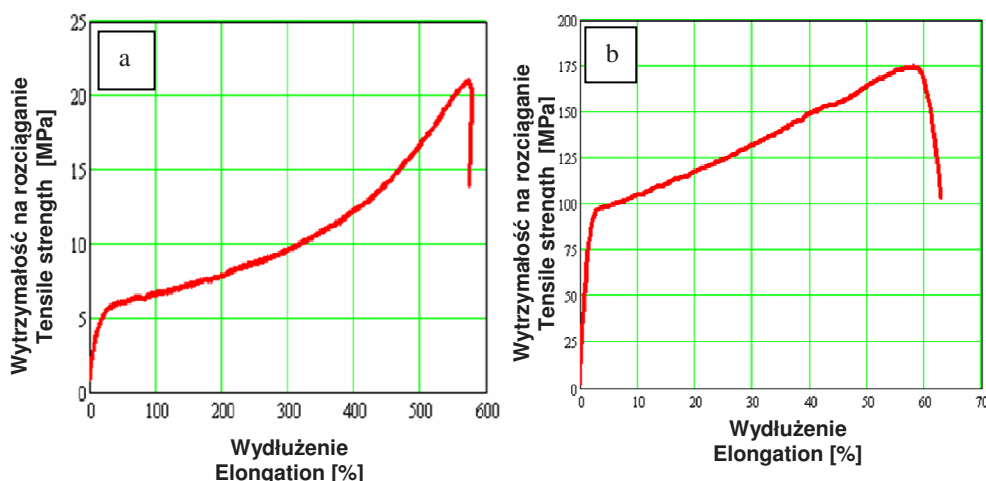
Pomiary wytrzymałości na rozciąganie prowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 z ekstensometrem mechanicznym (rys. 1) przy szybkości rozciągania 50 mm/min w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Widok: a) przygotowanych próbek, b) zamocowanej próbki EVA w szczękach maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 podczas próby rozciągania

Fig. 1. View: a) prepared samples, b) sample EVA mounted in catches strength machine Zwick/Roell Z020 during the tensile test

Próbki do badań po umieszczeniu w szczękach maszyny wytrzymałościowej rozciągano wzdłuż jej osi wzdłużnej aż do jej zerwania. Wyniki przeprowadzonych prób wytrzymałościowych dla kopolimeru EVA i Tedlar® przedstawiono na wykresach (rys. 2). Pomiary prowadzono zgodnie z zaleceniami PN-81/C-89034.



Rys. 2. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie: a) Tedlar®, b) EVA

Fig. 2. Results of the tensile strength test: a) Tedlar®, b) EVA

Pomiary twardości materiałów polimerowych prowadzono z wykorzystaniem stacjonarnego twardościomierza Shore'a typu A, pomiary wykonano wg zaleceń normy PN-ISO 868, z użyciem węgelnika wg normy PN-93/C-04206. Średnia twardość kopolimeru EVA z dziesięciu pomiarów wyniosła 70,99 ShA (stopni Shore'a, w skali A).

Ponieważ grubość Tedlar® jest około 10-krotnie mniejsza od grubości kopolimeru EVA oraz zważywszy na fakt, iż wymiary i masa badanych materiałów wpływają na wysokość odbicia ciężarka, uzyskano podczas pomiaru różne wyniki. Wykonanie pomiarów twardości dla Tedlaru® było niemożliwe z powodu zbyt małej jego ilości. Minimalne wymagania w odniesieniu do grubości materiału, na którym można oznaczać twardość wg metody Shore'a, wymagane przez normę nie zostały osiągnięte, nawet po jego kilkukrotnym złożeniu. Po przeprowadzeniu badań stwierdzono, iż kopolimer EVA charakteryzuje się dużą rozciągliwością, średnio przekraczającą 560%, ciśnienie przy zrywaniu nie przekracza średnio wartości 16 MPa. Dla Tedlaru® natomiast wydłużenie jest znacznie mniejsze i nie przekracza średnio wartości 52%, ciśnienie przy zrywaniu jest większe w odniesieniu do kopolimeru EVA i średnio osiąga wartość około 80 MPa. Tak duża wartość wydłużenia dla kopolimeru EVA oraz znaczna siła zrywająca dla Tedlaru® eliminują mechaniczne sposoby usuwania warstwy EVA i Tedlaru® - przy próbach oderwania EVA od szkła ochronnego i samych ogniów dochodzi do ich pęknięcia. Celem usunięcia warstw ochronnych rozważano możliwość zastosowania procesów chemicznych bądź termicznych.

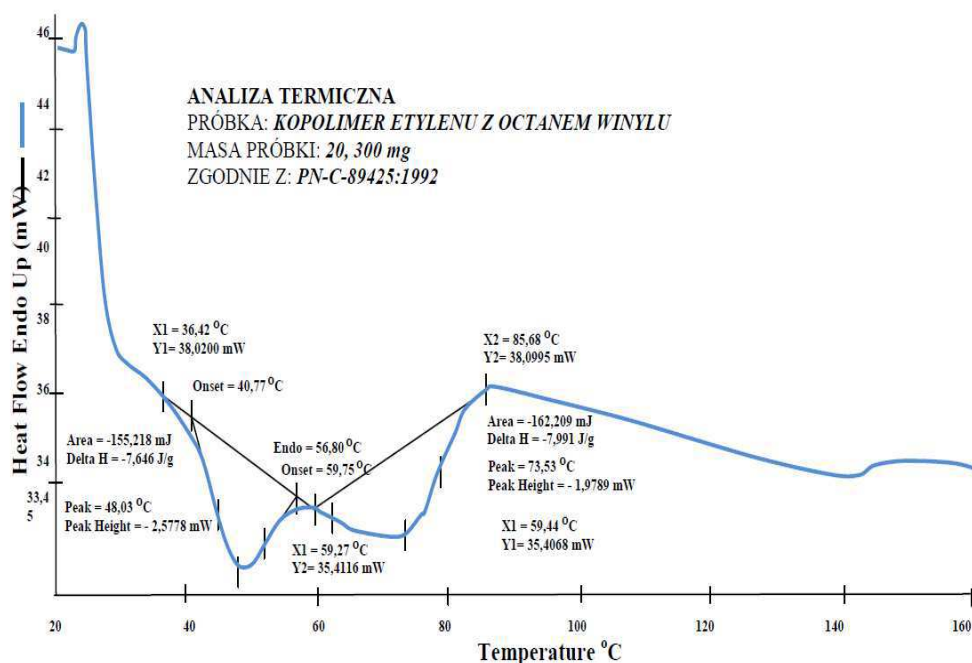
Chemiczne roztworzenie warstw EVA

W celu wyboru odpowiedniego roztworu zdolnego usunąć warstwę EVA przeprowadzono próby z użyciem: kwasów, zasad i rozpuszczalników. Pozytywne efekty uzyskano dla: tetrahydrofuranu (THF) i trichloroetenu (TRI). Czas procesu delaminacji chemicznej jest stosunkowo długi: dla THF-u przekracza kilka godzin. Ze względu na małą wydajność i znaczną ilość potrzebnych roztworów oraz duże koszty odczynników przeprowadzono próby usuwania warstwy EVA w procesach termicznych.

Termiczne roztworzenie warstw EVA

Opracowanie metody termicznej wymaga ustalenia temperatury topnienia kopolimeru EVA. W tym celu przygotowaną próbkę EVA umieszczono w różnicowym kalorymetrze skaningowym - DSC 7 (*Differential Scanning Calorimetry*) i przeprowadzono analizę zgodnie z normą: PN-92/C-89425.

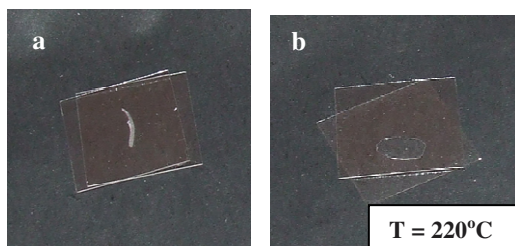
Metoda pomiaru polega na programowym grzaniu próbki badanej i materiału odniesienia w aparacie i zarejestrowaniu krzywej różnicowej DSC, na której jest widoczny endotermiczny pik topnienia fazy krystalicznej próbki (rys. 3). Na wykresie wyraźne są dwa piki: jeden dla temperatury około 60°C, drugi dla temperatury przekraczającej 70°C. Stwierdzono, iż pik pierwszy nie może być temperaturą topnienia kopolimeru EVA - jest to temperatura zbyt niska, związana raczej z krystalizacją. Za temperaturę topnienia dla kopolimeru przyjęto wartość temperatury, jaką zanotowano dla piku drugiego.



Rys. 3. Analiza termiczna kopolimeru EVA

Fig. 3. Thermal Analysis of EVA copolymer

W celu potwierdzenia przyjętego założenia wykonano dodatkowy pomiar z wykorzystaniem aparatu Boëtiusa, zaopatrzonego w kamerę umożliwiającą śledzenie procesu na monitorze komputera, widok przygotowanych próbek przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Widok próbek: a) przed badaniem, b) po badaniu

Fig. 4. View of the samples: a) before the test, b) after the test

Pozyskany materiał badawczy w postaci folii EVA przycięto za pomocą skalpela do żądanych wymiarów i umieszczono pomiędzy dwoma szkiełkami jak na rysunku 4. Następnie wycięte z folii próbki umieszczono na stoliku mikroskopu Boëtiusa, na którym stopniowo podgrzewano próbki do temperatury 220°C i obserwowano zachodzące zmiany w czasie. Pozwoliło to na określenie temperatury topnienia, która dla badanego kopolimeru EVA przyjmuje wartość około 80÷90°C.

Wnioski

Znajomość podstawowych właściwości materiałów użytych do budowy typowych modułów PV pozwala na optymalny wybór parametrów realizowanych procesów delaminacji modułów PV. Recykling modułów PV wymaga zastosowania procesów termicznych, zwłaszcza w odniesieniu do rozdzielania i separacji poszczególnych materiałów na podstawowe grupy, jak: szkło, metale, tworzywa sztuczne, krzem. Odseparowane materiały można poddać także recyklingowi, obejmującemu odpowiednio: recykling metali, recykling szkła, recykling tworzyw sztucznych, recykling krzemu itp.

Przeprowadzone próby umożliwiły wyznaczenie temperatury delaminacji uszkodzonych modułów PV. Temperatury topnienia dla głównej warstwy hermetyzującej w postaci kopolimeru EVA wynoszą 80÷90°C. Zważywszy na fakt, iż ogniwa PV hermetyzowane są obustronnie warstwą EVA, dodatkowo osłonięte od części przedniej szkłem, a tylnej warstwą Tedlar®, temperatura prowadzenia procesu musi zostać zwiększona głównie ze względu na różne współczynniki termiczne tych materiałów. Dla uzyskania większej wydajności proponowanego delaminowania termicznego zużytych modułów PV możliwe jest zwiększenie temperatury tego procesu nawet o kilkadziesiąt stopni. Optymalna wartość temperatury procesu delaminowania jest wartością pośrednią, ograniczoną z jednej strony wydajności procesu, a z drugiej koniecznością dostarczenia energii cieplnej. Zwiększenie temperatury wpływa korzystnie na wydajność prezentowanego procesu, a jednocześnie generuje większe koszty.

Literatura

- [1] PN-81/C-89034 - Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.
- [2] PN-ISO 868:1998 - Tworzywa sztuczne i ebonit - Oznaczanie twardości metodą Shore'a.
- [3] PN-93/C-04206 - Guma. Oznaczanie twardości przez wgniecenie przy użyciu kieszonkowych twardościomierzy.
- [4] PN-92/C-89425 - Tworzywa sztuczne. Oznaczanie temperatury topnienia polimerów semikrystalicznych.

**RESEARCH ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF EVA COPOLYMER
FOR RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC MODULES**

Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

Abstract: Solar cell modules employ ethylene vinyl-polymer acetate (EVA) as a sealant. It is used in the form of foil of the thickness less than several hundred micrometers. The process of fixing cells in the protective layer is called encapsulation. To fulfil the recycling process of silicon for the second use during the production of solar modules, cells have to be released from the EVA layer - the degradation of copolymer is needed. The protective layer has to fulfil several basic functions. These include providing structural support and physical isolation of the solar cells, to maintain electrical isolation and to be highly transparent in a selected spectral region, according to the cell technology used. For the devising of efficient and cheap method for EVA degradation, the examination of the copolymer properties was carried out with the special attention given to the optical and mechanical properties. Two methods of EVA layer were considered: with the use of chemical and thermal treatment.

Keywords: recycling, copolymers, EVA, photovoltaic solar cells, renewable energy