



**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

F3

**Fakulta elektrotechnická
Katedra elektrotechnologie**

Bakalářská práce

Recyklace PV modulů – technologie zpracování pouzdrících materiálů

Patrik Konjevič

Elektrotechnika, energetika a management – Aplikovaná elektrotechnika

Praha 2022

Vedoucí práce: Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Konjević** Jméno: **Patrik** Osobní číslo: **492077**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Recyklace PV modulů – technologie zpracování pouzďicích materiálů

Název bakalářské práce anglicky:

Recycling of PV modules - technology of processing encapsulating materials

Pokyny pro vypracování:

- 1) Proveďte rešerši používaných pouzďicích materiálů krystalických PV modulů.
- 2) Popište změny v pouzďicím materiálu během stárnutí modulů a vliv těchto změn na materiálové vlastnosti.
- 3) Analyzujte vliv výše uvedených změn na recyklační proces PV modulů.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Recovering Polyethylene Glycol Terephthalate and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer in Waste Solar Cells via a Novel Vacuum-Gasification-Condensation Process. Baojia Qin, Mi Lin, Xiaoyue Zhang, Zhenming Xu, and Jujun Ruan. ACS ES&T Engineering 2021 1 (3), 357-362 DOI:10.1021/acsestengg.0c00091
- [2] New process to recover PET and EVA from recycled solar panels. PV Magazin December 1, 2020 Emiliano Bellini [on-line]:
<https://www.pv-magazine.com/2020/12/01/new-process-to-recover-pet-and-eva-from-recycled-solar-panels>

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Pavel Hrzina, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **04.02.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: _____

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2023**

Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Poděkování / Prohlášení

Chtěl bych především poděkovat vedoucímu této bakalářské práce Ing. Pavlu Hrzinovi, Ph.D. za vedení bakalářské práce, poskytnutí potřebných materiálů a odborný dohled. Dále bych chtěl také vyjádřit poděkování Ing. Ladislavě Černé, Ph.D. za cenné rady, ochotu a podnětné připomínky při konzultacích potřebných ke zpracování této práce. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za trpělivost a podporu během studia.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 19. května 2022

.....

Abstrakt / Abstract

Tato bakalářská práce se zabývá recyklací krystalických křemíkových modulů se zaměřením na zpracování pouzdrících materiálů. Nejprve byla provedena rešerše používaných pouzdrících materiálů ve PV průmyslu. Následuje popis jednotlivých negativních vlivů působících na stárnutí pouzdrících materiálů a obecně PV modulů. Závěrem práce byly popsány hlavní procesy pro recyklaci PV modulů a rovněž byl vyhodnocen vliv stárnutí EVA na recyklační procesy.

Klíčová slova: Fotovoltaika, fotovoltaický modul, stárnutí modulu, recyklace, pouzdrící materiály, EVA

This bachelor thesis deals with the recycling of crystalline silicon modules with a focus on processing encapsulating materials. First, research on used encapsulating materials in the PV industry was performed. The following is a description of individual negative impacts of the aging of encapsulating materials and PV modules in general. At the end of the thesis, the main processes for the recycling of PV modules were described, and the impact of EVA aging on recycling processes was also evaluated.

Keywords: Photovoltaics, photovoltaic module, aging of module, recycling, encapsulating materials, EVA

Title translation: Recycling of PV modules – technology of processing encapsulating materials

Obsah /

1 Úvod	1	5.2 Delaminace	18
2 Struktura PV modulů	2	5.3 Potenciálem indukovaná degradace (PID)	19
2.1 Krycí sklo	2	5.4 Změna mechanických vlast- ností	20
2.2 Pouzdřicí vrstva	3	6 Recyklace PV modulů	22
2.3 PV články	3	6.1 Downcycling	23
2.4 Zadní krycí vrstva	3	6.2 Upcycling	24
2.5 Rám	4	6.3 Mechanická delaminace	25
2.6 Připojovací box	4	6.3.1 Drcení a mletí	25
3 Používané pouzdřicí materiály	5	6.3.2 Kryogenní mletí	27
3.1 Ethylen-vinyl-acetát (EVA)	5	6.3.3 Hydrotermální metoda	27
3.2 Polyvinyl butyral (PVB)	6	6.3.4 Řezání horkým nožem	27
3.3 Polyolefinové pouzdřicí ma- teriály	7	6.4 Termická delaminace	28
3.3.1 Polyolefinový elasto- mer (POE)	7	6.5 Chemická delaminace	29
3.3.2 Termoplastický polyo- lefin (TPO)	8	6.6 Porovnání jednotlivých de- laminačních procesů	29
3.4 Termoplastický polyuretan (TPU)	8	6.7 Čištění PV článků	30
3.5 Silikony	8	6.8 Současně používané recyk- lační procesy	30
3.6 Ionomery	8	6.8.1 Full Recovery End of Life Photovoltaic (FRELP)	30
3.7 Porovnání jednotlivých pouzďřicích materiálů	9	6.8.2 Photolife	31
4 Vlivy působící na stárnutí modulu	10	7 Závěr	32
4.1 Teplota	10	A Seznam symbolů a zkratk	33
4.1.1 Vznik tepla	10	Literatura	35
4.1.2 Ztráty tepla	11		
4.1.3 Pracovní teplota modulu	12		
4.2 Ultrafialové záření	12		
4.3 Vlhkost	13		
4.4 Mechanické namáhání	13		
4.4.1 Vítr	13		
4.4.2 Kroupy	14		
4.4.3 Sníh	15		
4.4.4 Lidský faktor	15		
4.4.5 Termomechanické na- máhání	15		
4.5 Elektrické namáhání	16		
4.5.1 Trvalé namáhání	16		
4.5.2 Krátkodobé namáhání	16		
5 Změny v pouzdřicím mate- riálu během stárnutí mo- dulu	17		
5.1 Žloutnutí	17		

Tabulky / Obrázky

3.1 Vlastnosti EVA.....	5	2.1 Struktura PV modulu.....	2
3.2 Porovnání vlastností různých pouzdrících materiálů	9	2.2 Propojení PV článků v modulu ..	3
3.3 Teplota a doba laminace pouzdrících materiálů	9	2.3 Připojovací box s překleno- vacími diodami	4
4.1 Tepelné vodivosti materiálů PV modulu	11	3.1 Ukázka BIPV	6
4.2 Koeficienty přestupu tepla	12	3.2 Transmisní spektra	7
4.3 Rozdělení UV záření	12	4.1 Šnečí cesty	14
4.4 Koeficienty teplotní roztaž- nosti	15	4.2 Modul poškozený krupobitím..	14
6.1 Průměrné materiálové složení modulů v ČR	22	4.3 Termogram PV modulu.....	16
6.2 Porovnání delaminačních procesů	29	5.1 Žloutnutí EVA	17
		5.2 Delaminace zapouzdření	18
		5.3 Porovnání zapouzdření při testování na PID	19
		5.4 Závislost modulu pružnosti v tahu na teplotě pro EVA	20
		6.1 Procentuální zastoupení ma- teriálů v modulech	23
		6.2 Diagram downcyclingu	24
		6.3 Diagram upcyclingu.....	25
		6.4 Procentuální rozdělení frakcí ..	26
		6.5 Frakce po drcení a mletí mo- dulu	26
		6.6 Zařízení pro metodu řezání horkým nožem.....	28
		6.7 Struktura PV článku.....	30

Kapitola 1

Úvod

Vzhledem k stále zvyšující se poptávce po elektrické energii roste i zájem o zavádění obnovitelných zdrojů energie. Fotovoltaický (PV) průmysl zažívá v 21. století svůj dosud největší rozmach a všude po světě bylo nainstalováno velké množství PV elektráren. Ty jsou „zelené“, jejich provoz je nehlukný, nízkoemisní a k výrobě využívají obnovitelný zdroj energie – sluneční záření.

V roce 2019 navíc přišel na scénu v Evropské unii tzv. Green Deal, jehož cílem je uhlíková neutralita EU do roku 2050. V dnešní době je podstatná část emisí skleníkových plynů výsledkem spalování fosilních paliv při výrobě elektrické energie. Ke splnění této dohody je tedy potřeba hledat alternativní zdroje energie, jako je právě sluneční záření.

Během provozu působí na PV modul vnější vlivy, jako jsou vysoké teploty, UV záření nebo vlhkost. Životnost PV elektráren tudíž nemůže být nekonečná, výrobci však běžně garantují velikost výkonu minimálně 25 let, během kterých by neměl klesnout o více než 20 % oproti jmenovitému výkonu. Po této době však zůstávají moduly většinou stále funkční a pokles výkonu většinou není tak velký. Každý PV modul však jednou vlivem degradací doslouží a stane se elektroodpadem. V důsledku toho je zásadní recyklovat moduly, aby se snížil negativní dopad na životní prostředí. Recyklační materiálů obsažených v modulu lze také snížit cenu a zmenšit energetickou spotřebu na výrobu nových PV modulů.

Solární boom je pojem, který se v České republice spojuje s rokem 2010. Tehdy v ČR došlo především díky podpoře výkupu elektřiny z obnovitelných zdrojů k největšímu vzrůstu PV instalací. Velký počet vyrobených PV modulů bude v budoucnu doprovázen úměrným množstvím solárního odpadu. V současnosti je tedy zatím vysloužilých modulů minimum a k recyklaci dorazí převážně moduly s výrobními vadami nebo mechanicky poškozené moduly například při transportu. V nadcházejících letech lze však očekávat nárůst množství vysloužilých modulů a s ním i množství solárního odpadu, které bude potřeba co nejefektivněji recyklovat. Tento solární odpad se však bude svými vlastnostmi lišit od modulů s výrobními vadami, jelikož ty nebyly vystaveny vnějším vlivům po tak dlouhou dobu.

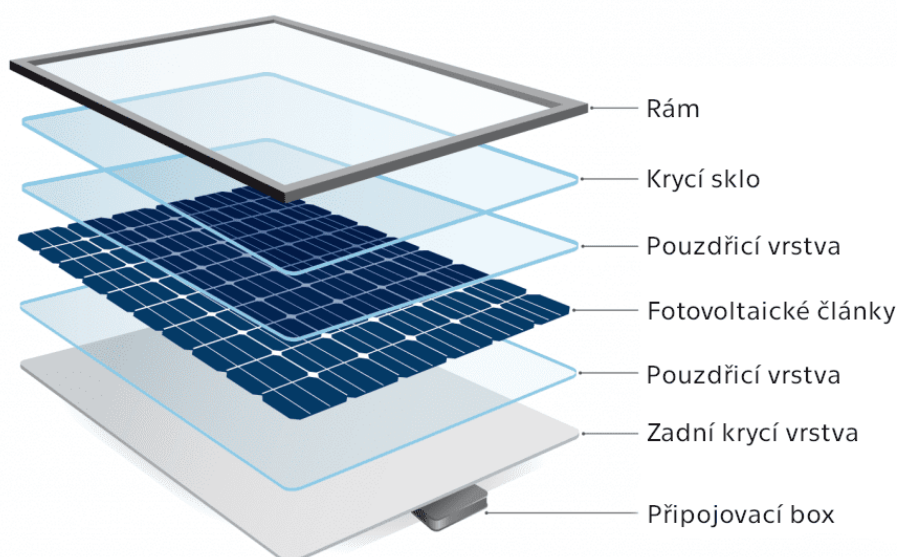
Cílem této bakalářské práce je vyhodnotit změny v pouzdřicím materiálu během stárnutí modulů a zjistit, jaký vliv mají tyto změny na jednotlivé recyklační procesy PV modulů.

Kapitola 2

Struktura PV modulů

Fotovoltaické moduly dělíme podle typu PV článků na krystalické křemíkové a tenkovrstvé. Vzhledem k faktu, že je celosvětově 95 % instalovaných modulů krystalického typu, se budu v této práci podrobněji věnovat právě krystalickým křemíkovým modulům [1].

PV články krystalických modulů jsou buď monokrystalické, nebo multikrystalické. Z hlediska konstrukce není mezi těmito typy žádný rozdíl. Na obrázku 2.1 je vidět struktura běžného krystalického křemíkového modulu.



Obrázek 2.1. Struktura krystalického křemíkového modulu [2] (upraveno).

2.1 Krycí sklo

Krycí sklo má v modulech nosnou funkci a slouží především jako mechanická ochrana PV článků, které jsou tenké a velmi křehké. Tloušťka skla bývá obvykle 3 až 4 mm, avšak lze očekávat nárůst výroby modulů s tloušťkou předního skla pouhých 2 mm [3–4]. Nízkou koncentrací železa ve skle lze dosáhnout propustnosti záření až do vlnových délek v infračervené oblasti.

Důležité je pro sklo také tvrzení, které zajistí vysokou mechanickou tuhost a ochranu například před kroupami. Další výhodou tvrzení je, že pokud dojde k rozbití skla, tak se rozpadne na spoustu malých částí namísto velkých stěpů, které mohou být nebezpečné [3]. Zdrsněním povrchu skla a antireflexním (AR) povlakem (např. TiO_2 , MgF_2 nebo SiO_2) se minimalizuje množství odraženého světla [5]. Životnost antireflexních vrstev se pohybuje kolem 15 let, a proto zůstanou při recyklaci na skle pouze rezidua AR vrstev [4].

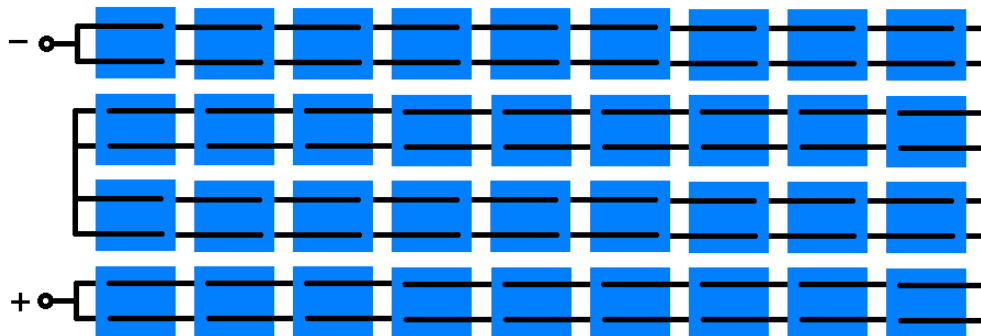
2.2 Pouzdřicí vrstva

Tato vrstva vyplňuje prostor mezi krycím sklem a PV články, a také prostor mezi PV články a zadní krycí vrstvou. Hlavní funkcí pouzdřicích materiálů je zapouzdření PV článků. Díky tomu jsou články chráněny před vnějšími vlivy jako jsou vlhkost nebo malé prachové částice. Je důležité, aby byl použitý pouzdřicí materiál transparentní a měl vhodné indexy lomu. Nejčastěji se používá kopolymer EVA (ethylen-vinyl-acetát) díky dobrým vlastnostem a nízké ceně. Další pouzdřicí materiály budou detailněji probrány v následující kapitole.

2.3 PV články

PV článek transformuje energii ve formě dopadajícího slunečního záření na energii elektrickou. Na PV články se nanáší antireflexní vrstva, která minimalizuje reflexi a také slouží jako pasivační vrstva, jež snižuje rekombinaci na povrchu článku. Jako antireflexní vrstva PV článků se používá např. SiO_2 , Al_2O_3 nebo SiN_x [5].

Samotný jeden článek z krystalického křemíku by dokázal vyrobit napětí přibližně 0,5 V a to je pro reálné aplikace nevhodné. Z tohoto důvodu se články vhodně sérioparalelně propojují ve PV modulu, a výsledné napětí pak dosahuje řádově desítek voltů. Jednotlivá propojení jsou realizována pájením měděných pásků pomocí olovnaté pájecí pasty [6–7].



Obrázek 2.2. Zjednodušené znázornění sériového propojení 36 PV článků ve PV modulu.

2.4 Zadní krycí vrstva

Základní vlastností zadní krycí vrstvy je nízký tepelný odpor a schopnost zabránit vniknutí vlhkosti ze zadní strany PV modulu. Tato vrstva je tvořena vícevrstvou strukturou (nejčastěji třívrstvou), kde každá z jednotlivých vrstev má jinou funkci. Vrstva, která je v kontaktu s pouzdřicí vrstvou, musí mít dobré adhezivní vlastnosti a chemickou kompatibilitu s pouzdřicím materiálem. Většinou se pro tuto část zadní krycí vrstvy používají materiály jako polyethylen nebo fluoropolymery. Prostřední vrstva bývá zpravidla tlustší a reprezentuje mechanické a elektrické vlastnosti, které jsou vyžadovány od zadní krycí vrstvy. Obvykle je vyrobena z polyethylentereftalátu (PET). Na vnější vrstvu jsou kladeny vysoké nároky na stabilitu, jelikož je v přímém kontaktu s okolním prostředím. Materiály této vrstvy musí být především odolné proti vodě a odraženému UV záření, z tohoto důvodu se používají polyamidy, polyvinyl fluorid (PVF) nebo PET. Obecně se pro zadní krycí vrstvy často používá označení „Tedlar“, pod které spadají zadní krycí vrstvy na bázi PVF [8–9].

Vzhledem k faktu, že je zadní krycí vrstva na zadní straně modulu, nejsou na ni kladeny požadavky na propustnost světla. Existují však i například tzv. bifaciální moduly, které k výrobě elektrické energie využívají nejen přímé záření, ale i odražené albedo, a proto mají zadní vrstvu tvořenou sklem. Takové moduly se označují jako sklo-sklo moduly a jejich další výhodou je větší mechanická odolnost a s ní spojená delší životnost. Nevýhodou použití skla na zadní krycí vrstvu je větší hmotnost modulu a vyšší náklady než v případě polymerů. Podle [4] se v nadcházejících letech předpokládá vysoký nárůst technologií bifaciálních modulů.

2.5 Rám

Všechny výše zmíněné části modulu jsou ukotveny rámem. Ten je nejčastěji hliníkový, avšak lze se setkat i s plastovým provedením. Existují dokonce aplikace, u kterých není použit žádný rám. U takových modulů je složitější montáž, a také nedochází k mechanickému zpevnění celé struktury modulu. Bezrámové moduly oproti běžným (rámovým) lépe splývají se střechou, nekorodují a mívají delší životnost díky omezení vlivu potenciálem indukované degradace (PID) – více o PID v sekci 5.3 [10].

2.6 Připojovací box

Na zadní straně modulu je umístěn připojovací box, který slouží jako místo pro ochranu překlenovacích diod a kabelů. Těmito kabely se z modulu vyvádí vyrobená elektrická energie. Kvůli tomu je potřeba, aby připojovací box zajistil ochranu před vniknutím vlhkosti a pevných částic. Připojovací boxy jsou nejčastěji vyrobeny z PET a mají minimálně stupeň krytí IP65 – prachotěsné a chráněné proti tryskající vodě [11–12].



Obrázek 2.3. Vnitřek připojovacího boxu se třemi překlenovacími diodami [3].

Kapitola 3

Používané pouzdřicí materiály

K zapouzdření PV modulů se používají polymerní fólie, které během procesu zvaném *laminace* vytvoří síťovanou strukturu. V laminátoru se při teplotě 110-120 °C nejprve roztaví pouzdřicí fólie, což trvá maximálně 10 minut. Dále dojde k zvýšení teploty na 140-160 °C, nastane vytvrzení pouzdřicí vrstvy prostřednictvím polymerace a vytvoří se síťovaná struktura. Po laminaci polymer vyhoví nárokům kladeným na pouzdřicí materiály, které lze rozdělit do šesti hlavních bodů [12–13].

V první řadě jsou důležité některé optické vlastnosti, mezi které patří nízká absorpce světelného záření, vysoká transparentnost, ztráta propustnosti menší než 5 % i po 20 letech provozu a vhodný index lomu, který zajistí, aby na rozhraní se sklem nedocházelo k nežádoucím odrazům. Za druhé tvoří bariéru, která zabraňuje vniknutí vody, kyslíku a dalších nečistot do klíčových částí modulu, kterými jsou PV články. Za třetí pouzdřicí vrstva zajišťuje mechanickou podporu PV článků a zaručuje adhezi mezi PV články, krycím sklem a zadní krycí vrstvou. Za čtvrté je u těchto materiálů důležitá elektrická izolace. Za páté se vyžadují dobré termické vlastnosti, tedy schopnost plnit požadované funkce i při vyšších teplotách nebo schopnost odvést teplo. Poslední, avšak velmi významnou vlastností je odolnost vůči dopadajícímu UV záření [12, 14]. Následuje výčet nejčastěji používaných pouzdřicích materiálů, jejich charakteristické vlastnosti, výhody a nevýhody.

3.1 Ethylen-vinyl-acetát (EVA)

EVA je kopolymer ethylenu a vinyl-acetátu. Díky svým vlastnostem se začal používat jako pouzdřicí materiál pro PV moduly již v roce 1981. Dodnes je EVA stále nejpoužívanější pouzdřicí materiál s větším než 80% podílem na trhu. Pro PV moduly se využívá EVA s 28-33 hmotnostními procenty vinyl-acetátu smíchaného s absorbéry UV záření, tužidly a dalšími přísadami. Výhodami EVA jsou nízká cena, dobré optické vlastnosti (transparentnost vyšší než 91 %), odolnost proti UV záření, kvalitní adheze ke sklu a dobrá elektrická i chemická odolnost [12, 14–15]. Vlastnosti EVA lze pozorovat v tabulce 3.1.

Teplota skelného přechodu	−40 °C
Hydrolyza	Žádná při 80 °C
Absorpce vody	< 0,5 % (m/m) při 20 °C, 100% relativní vlhkosti
Tepelná oxidace	Stabilní nad 80 °C
Modul pružnosti ve smyku	< 20,7 MPa při 25 °C
Teplota zpracování	≤ 171 °C
Tlak potřebný k laminaci	< 1 bar

Tabulka 3.1. Vlastnosti EVA. Tabulka je převzata z [12].

Existují však i problémy spojené s používáním EVA jako pouzdřicí vrstvy. K vytvrzení EVA se používá proces vakuové laminace, která se provádí za teploty přibližně 140 °C po dobu několika minut (závisí na typu EVA), což je energeticky náročný proces [15].

Další nesnází je degradace EVA, ke které dochází při dlouhodobějším působení vysoké teploty, vlhkosti nebo UV záření. Během degradace EVA se produkuje kyselina octová a polyen, které způsobují změnu zbarvení bezbarvé pouzdřicí fólie, přičemž dochází k žloutnutí nebo hnědnutí. Kvůli této změně zbarvení je propustnost vrstvy nižší, a tím pádem poklesne účinnost přeměny energie (potažmo výkon celého PV modulu) [15].

Další významnou degradací je delaminace struktury PV modulu. Na snížení přilnavosti má největší vliv vlhkost, přičemž teplota je také důležitým parametrem této degradace [12, 16].

Všechny výše zmíněné nevýhody EVA dávají prostor k dalšímu vývoji a nástupu nových technologií zaměřujících se na pouzdřicí materiály, které mohou konkurovat tomuto dominantnímu materiálu v oblasti fotovoltaiky.

3.2 Polyvinyl butyral (PVB)

PVB je termoplastický polymer a v roce 2013 se podle [13] jednalo o druhý nejpoužívanější pouzdřicí materiál po EVA. Hlavní výhodou tohoto materiálu je výborná přilnavost ke sklu a lepší UV stabilita než u EVA. Využití najde především u tzv. building integrated photovoltaics (BIPV), kde mají moduly dvě funkce – za prvé slouží jako zařízení k přeměně sluneční energie na elektrickou a za druhé plní funkci pláště budovy. Další významnou aplikací je technologie sklo-sklo modulů, ve které je zadní krycí vrstva namísto polymerních materiálů tvořena sklem [13, 17].



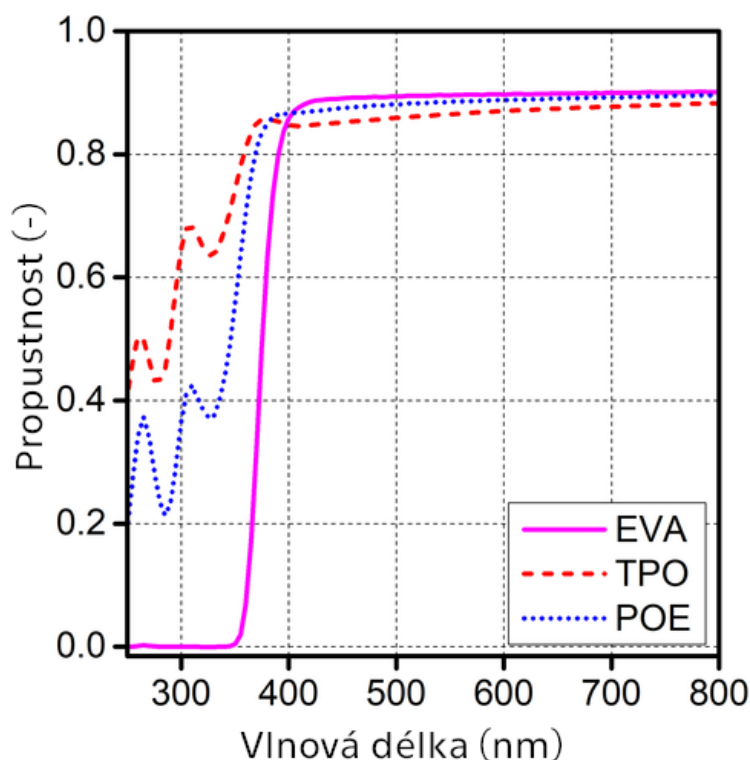
Obrázek 3.1. Building integrated photovoltaics, Kalifornie [17].

PVB je oproti EVA náchylnější k hydrolyze, jelikož nemá tak dobré bariérové vlastnosti, a tudíž absorbuje více vody. Z tohoto důvodu moduly potřebují velice kvalitní zadní krycí vrstvy a přídatné okrajové těsnění. Do PVB se přidávají změkčovadla, která zajistí lepší mechanickou zpracovatelnost [13].

3.3 Polyolefinové pouzdřicí materiály

Mezi novější materiály, které se dostávají na trh s PV moduly, patří fólie na bázi polyolefinů. Jejich hlavní předností je chemické složení zabraňující vzniku kyseliny octové při degradaci. Mezi další výhody oproti EVA patří vysoký elektrický odpor a nižší rychlost prostupu vodní páry. Ve viditelném spektru (400-800 nm) mají polyolefinové materiály mírně nižší propustnost světla než EVA, ale v UV oblasti (< 400 nm), kde EVA nepropouští, se jeví jako poloprůhledné – viz obrázek 3.2. To je velmi významná výhoda oproti EVA, jelikož mohou využít širší spektrum dopadajícího záření [18–19].

U polyolefinů se dle [4] v blízké době očekává vyšší zastoupení na trhu především díky většímu množství bifaciálních modulů se strukturou sklo-sklo.



Obrázek 3.2. Transmisní spektra tří pouzdřicích materiálů [18] (upraveno).

3.3.1 Polyolefinový elastomer (POE)

Fólie POE obsahují síťovací činidla, a tudíž je proces laminace podobný EVA. Využití nachází tento materiál především u bifaciálních modulů. Pro pouzdřicí vrstvy se také používá třívrstvá fólie tvořená strukturou EVA-POE-EVA, která se uvádí pod zkratkou EPE [18].

3.3.2 Termoplastický polyolefin (TPO)

Fólie TPO jsou termoplastickými elastomery a dělíme je do dvou skupin. První skupina vytváří síťovanou strukturu, ale druhá novější technologie, ne. U druhé skupiny TPO lze dosáhnout kratších časů laminace než u EVA.

TPO není náchylný k hydrolyze, ačkoliv má vyšší propustnost vody než EVA. Jeho dalšími přednostmi jsou velmi nízká teplota skelného přechodu a vysoká teplotní stabilita. Také se vyznačuje velmi vysokou adhezí ke sklu, malým modulem pružnosti a až devětkrát pomalejším žloutnutím než EVA. Z těchto vynikajících vlastností TPO vyplývá, že se jedná o velmi slibný pouzdrící materiál, a očekává se, že v budoucnu bude konkurovat EVA [4, 13, 18–19].

3.4 Termoplastický polyuretan (TPU)

Tento materiál má oproti EVA silnější adhezi. Hlavním problémem TPU jsou náklady, které jsou až dvakrát větší než u EVA. Další nevýhodou je vysoká rychlost prostupu vodní páry a malá odolnost vůči UV záření. TPU našel své uplatnění spíše na zadní krycí vrstvy než jako pouzdrící materiál [12, 19–21].

3.5 Silikony

Jsou to anorganicko-organické polymery, které mají řetězce tvořeny prvky křemíku, uhlíku, vodíku a kyslíku. Silikony se vyznačují vlastnostmi, které jsou velmi slibné pro pouzdrící materiály. Jejich chemické složení zajišťuje vysokou odolnost proti kyslíku, ozónu a UV záření. Silikony mají také širokou teplotní stabilitu od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a velkou propustnost světla i v UV oblasti. Index lomu lze chemicky upravit v rozmezí od 1,38 do 1,58.

Silikony jsou také rezistentní vůči mechanickému namáhání. Významnou předností je absorpce vlhkosti menší než 0,05 %, což je pro pouzdrící materiály stěžejní vlastnost. Silikony jsou však drahé, a proto se používají k zapouzdření pouze v aplikacích, ve kterých jsou kladeny velmi vysoké nároky na kvalitu [13].

3.6 Ionomery

Ethylenové ionomery jsou termoplastické materiály a jejich nevýhodou jsou opět vysoké výrobní náklady. Pro ionomery je typický vysoký objemový odpor, který není závislý na teplotě, což je velkou výhodou. Tato skutečnost má za následek snížení svodového proudu v modulu [13, 22].

Ionomery našly i přes vysokou cenu své uplatnění jako pouzdrící materiál v tenkovrstvých bezrámových modulech na bázi mědi, india, gallia a selenu (CIGS) se strukturou sklo-sklo [18].

3.7 Porovnání jednotlivých pouzdrících materiálů

Pro porovnání některých výše jmenovaných pouzdrících materiálů byla vytvořena tabulka 3.2, ve které jsou všechny jejich důležité parametry. Teplota skelného přechodu T_g je mezní teplota, při které polymer mění svůj stav z kaučukovitého do sklovitého. Pod touto teplotou jsou polymery křehké a snadno se lámou.

Youngův modul pružnosti E , také modul pružnosti v tahu nebo statický modul pružnosti, je materiálová vlastnost, která vyjadřuje, jakou měrou se materiál brání pružné deformaci [23]. Pro modul pružnosti platí Hookův zákon:

$$E = \frac{\sigma_e}{\varepsilon}, \quad (1)$$

kde: E – Youngův modul pružnosti (MPa),

σ_e – napětí v tahu (MPa),

ε – poměrná deformace (-).

Index lomu n musí být u pouzdrících materiálů blízký indexu lomu krycího skla, aby na tomto rozhraní nedocházelo k nežádoucím odrazům. U krycího skla je index lomu přibližně $n = 1,5$ [24]. Dále jsou v tabulce uvedeny hodnoty rezistivity ρ při teplotě 23 °C.

Materiál	T_g (°C)	E (MPa)	n (-)	ρ (Ω cm)
EVA	-40 až -34	≤ 68	1,48 až 1,49	10^{14}
PVB	12 až 20	≤ 11	1,48	10^{10} až 10^{12}
TPO	-60 až -40	≤ 32	1,48	10^{14} až 10^{18}
Silikony	-50	≤ 10	1,38 až 1,58	10^{14} až 10^{15}
Ionomery	40 až 50	≤ 300	1,49	10^{16}

Tabulka 3.2. Porovnání vlastností jednotlivých pouzdrících materiálů. Tabulka je převzata z [13].

V tabulce 3.3 jsou pro porovnání uvedeny parametry laminace – teplota laminace T ve stupních Celsia a doba laminace t v minutách. Z tabulky je patrné, že z uvedených pouzdrících materiálů vybočují silikony, které mají nižší teplotu laminace a delší dobu laminace než ostatní materiály [13].

Materiál	T (°C)	t (min)
EVA	140 až 160	8 až 20
PVB	140 až 160	8 až 20
TPO	140 až 160	10 až 14
Silikony	80	30
Ionomery	140 až 160	10

Tabulka 3.3. Teplota a doba laminace jednotlivých pouzdrících materiálů. Tabulka je převzata z [13].

Kapitola 4

Vlivy působící na stárnutí modulu

PV moduly jsou navrženy tak, aby byly schopny spolehlivě pracovat téměř ve všech podmínkách na Zemi. Ne vždy jsou tyto podmínky příznivé pro provoz, a tak s časem dochází působením nepříznivých vlivů k změnám nevratného charakteru (stárnutí) jednotlivých částí PV modulu, přičemž největší degradace je pozorována u pouzdřicí vrstvy. To vede k nižší účinnosti přeměny světelného záření na elektrickou energii, a v krajních případech dokonce k destrukci modulu [25].

4.1 Teplota

PV moduly jsou vystaveny cyklickému střídání teplot, a to nejen v řádu dnů, ale i v průběhu celého roku. V závislosti na zeměpisné šířce mohou na moduly působit vysoce extrémní teploty.

4.1.1 Vznik tepla

Kromě teploty okolního vzduchu je potřeba uvažovat i generované teplo. Dopadající záření na PV modul se částečně transformuje v elektrickou energii, avšak převážně se přeměňuje v teplo. Ohřátí modulu je ovlivněno:

- pracovním bodem modulu,
- absorpcí infračerveného (IR) záření v modulu,
- hustotou plnění PV článků,
- absorpcí slunečního záření v místech modulu, kde nejsou PV články.

Pracovní bod modulu určuje, jaké množství absorbovaného světla se přemění na elektrickou energii. Pokud modul pracuje ve stavu naprázdno, všechna absorbovaná energie ve formě dopadajícího záření se přeměňuje na teplo [26].

Infračervené záření má vlnovou délku větší než vlny viditelného spektra. S vlnovou délkou klesá energie fotonu podle vztahu:

$$E_f = \frac{h c}{\lambda}, \quad (1)$$

kde: E_f – energie fotonu (J),
 h – Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js),
 c – rychlost světla ve vakuu ($3 \cdot 10^8$ m s⁻¹),
 λ – vlnová délka (m).

Energie infračerveného záření je menší než šířka zakázaného pásu PV článku. Kvůli tomu přispívá velká část IR záření pouze k ohřevu PV článků a také celého modulu.

PV články slouží k absorpci světla a vlivem toho generují více tepla než místa, kde články nejsou. Z toho vyplývá, že vyšší hustota plnění má za následek zvýšení generovaného tepla. Místa na modulu, kde nejsou PV články, jsou vlivem menší absorpitivity zahřívána menší měrou [26].

4.1.2 Ztráty tepla

V modulu dochází nejen ke generaci tepla, ale i k pochodům, které způsobují tepelné ztráty v modulu. Jedná se o **vedení** (kondukcii), **proudění** (konvekci) a **sálání** (radiaci) [27].

Ztráty vedením

Ztráty vedením jsou dány rozdílnými teplotami mezi materiály ve PV modulu a ostatními materiály, které jsou ve přímém styku s modulem. Přenos tepla vedením se spočítá podle vzorce:

$$Q_v = \frac{\Delta T}{R_{th}}, \quad (2)$$

kde: Q_v – tepelné ztráty vedením za jednotku času (W),
 ΔT – rozdíl teplot (K),
 R_{th} – tepelný odpor materiálu ($K W^{-1}$),

přičemž tepelný odpor R_{th} každého materiálu je dán jeho tepelnou vodivostí a spočítá se podle vztahu (3). V tabulce 4.1 jsou vypsány hodnoty tepelné vodivosti jednotlivých materiálů PV modulu.

$$R_{th} = \frac{l}{k S}, \quad (3)$$

kde: l – délka materiálu, kterým prochází teplo (m),
 k – tepelná vodivost ($W m^{-1} K^{-1}$),
 S – plocha povrchu (m^2).

Materiál	k ($W m^{-1} K^{-1}$)
Vzduch	0,026
Hliník	237
Krycí sklo	1,8
EVA	0,35
Křemíkové články	150
Zadní krycí vrstva	0,3

Tabulka 4.1. Tepelné vodivosti materiálů PV modulu. Tabulka je převzata z [28–29].

Ztráty prouděním

Další tepelné ztráty vznikají prouděním. To je dáno prouděním větru kolem PV modulu. Teplo, které je takto přesunuto z povrchu modulu bude:

$$Q_p = \Delta T \alpha S, \quad (4)$$

kde: Q_p – tepelné ztráty prouděním za jednotku času (W),
 α – součinitel přestupu tepla ($W m^{-2} K^{-1}$).

Součinitel přestupu tepla α závisí na typu konvekce a není jednoduché ho spočítat. Většinou je pro daný případ určen experimentálně. Rozmezí hodnot, ve kterém se pohybují koeficienty přestupu tepla, je v tabulce 4.2.

Typ konvekce	α ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
Samovolná	2,5 až 25
Vynucená	10 až 500

Tabulka 4.2. Koeficienty přestupu tepla. Tabulka je převzata z [30].

■ Ztráty sáláním

Poslední možností, kterou dochází k tepelným ztrátám, je sálání. Jedná se o proces, při kterém těleso vyzařuje elektromagnetické vlny do svého okolí. Oproti vedení a proudění není k sálání potřeba látkové prostředí, a proto probíhá i ve vakuu. Vyzářené teplo z modulu bude:

$$Q_s = S\sigma(T_m^4 - T_o^4), \quad (5)$$

kde: Q_s – tepelné ztráty sáláním za jednotku času (W),
 σ – Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$),
 T_m – teplota PV modulu (K),
 T_o – teplota okolí (K).

■ 4.1.3 Pracovní teplota modulu

Pracovní teplota modulu je tedy v rovnováze mezi teplotou okolí, generovaným teplem a tepelnými ztrátami v modulu. Vysoká pracovní teplota má vliv na velké množství degračních procesů jako např. žloutnutí pouzdrícího materiálu, delaminaci, korozi kontaktů a mnoho dalších. S vyšší teplotou také probíhají jednotlivé degrační procesy rychleji.

■ 4.2 Ultrafialové záření

Slunce emituje elektromagnetické záření, přičemž viditelné záření tvoří pouze malou část celého spektra. Ultrafialová složka záření má menší vlnovou délku (10-400 nm) než viditelné záření (400-800 nm). Ze vztahu (1) pro energii fotonu vyplývá, že má UV záření větší energii než viditelná složka.

Jedním ze způsobů, kterým lze dělit UV záření, jsou tři spektrální oblasti označované jako UVA, UVB a UVC – viz tabulka 4.3. Přibližně 99 % UV záření procházejícího skrze atmosféru je UVA záření. To při průchodu atmosférou neinteraguje s ozonem. UVB záření má kratší vlnovou délku a vlivem toho je absorbováno atmosférou. Pokud však dojde k oslabení ozonové vrstvy, projde UVB až na zemský povrch. UVC je atmosférou absorbováno celé a nepřispívá žádným dílem k dopadajícímu UV záření [31].

UV záření	Vlnová délka λ (m)
UVA	315 až 400
UVB	280 až 315
UVC	100 až 280

Tabulka 4.3. Rozdělení typů UV záření. Tabulka je převzata z [31].

Za účelem zkoumání vlivu UV záření se používají UV komory s urychleným stárnutím. Aby bylo urychlené stárnutí porovnatelné se skutečnými podmínkami, je potřeba znát rozložení dopadajícího UV záření. Působením UV záření dochází v zapouzdření k chemickým reakcím, které vedou k degradaci pouzdrícího materiálu [21, 25].

4.3 Vlhkost

Pronikání vlhkosti je jedním z nejzásadnějších faktorů, které mají vliv na stárnutí PV modulů. Vlhkost proniká do modulu nejčastěji skrze okraje modulů a dutiny, které byly vytvořeny při výrobě, přepravě, instalaci nebo klimatickým působením. Výskyt vlhkosti uvnitř PV modulu nebo v jeho okolí může způsobovat delaminaci struktury, žloutnutí pouzdrícího materiálu, PID, korozi kovových kontaktů, degradaci PV článků nebo snížení adheze. Zjistilo se, že na rychlost pronikání vlhkosti do modulu mají vliv jak klimatické podmínky (teplota, UV záření a vlhkost vzduchu), tak typ konstrukce PV modulu a vlastnosti pouzdrících materiálů [32].

Stále se vyvíjí vhodná řešení, kterými lze minimalizovat nebo alespoň oddálit vniknutí vlhkosti do PV modulu. Klíčové jsou samozřejmě materiálové vlastnosti jednotlivých komponentů modulu, ale také použití okrajových těsnění [32].

4.4 Mechanické namáhání

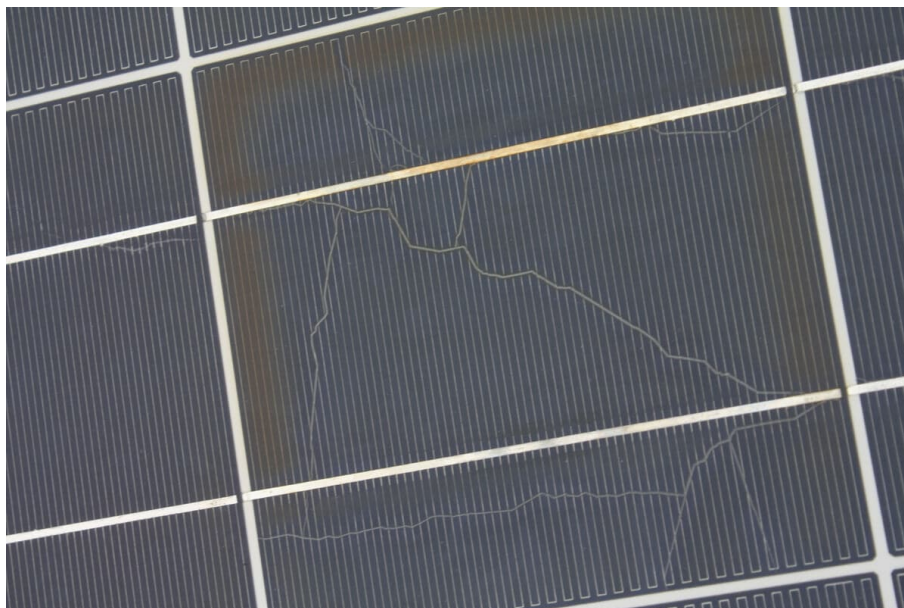
K mechanickému namáhání dochází buď klimatickými vlivy (poryvy větru, kroupami nebo tlakem, který je vyvíjen sněhem ležícím na povrchu PV modulu) nebo lidským faktorem. Jednotlivá mechanická namáhání se od sebe mohou lišit především dobou, kterou na modul působí.

4.4.1 Vítr

Působení větru na PV modul může zhoršit mechanickou celistvost modulu, přičemž proudění může být kontinuální nebo nárazové. Již během výroby vznikají v modulu mechanická napětí, která mohou v materiálech tvořit drobné mikrotrhliny. Prouděním větru dochází k ohýbání modulu, zvětšování mikrotrhlin a případné tvorbě dalších trhlin [33].

Samotné mikrotrhliny PV článku není možné spatřit vizuální kontrolou, avšak tzv. šnečí cesty, které jsou důsledkem mikrotrhlin, vyzorovat lze. Šnečí cesty vznikají fotochemickou reakcí stříbrné pasty, která tvoří přední kontakt PV článku. Tento jev se projevuje u modulů nižší kvality (moduly vyrobené kolem roku 2010). V modulech vyrobených v posledních letech se již šnečí cesty nevyskytují [34]. Na obrázku 4.1 jsou patrné šnečí cesty na PV modulu.

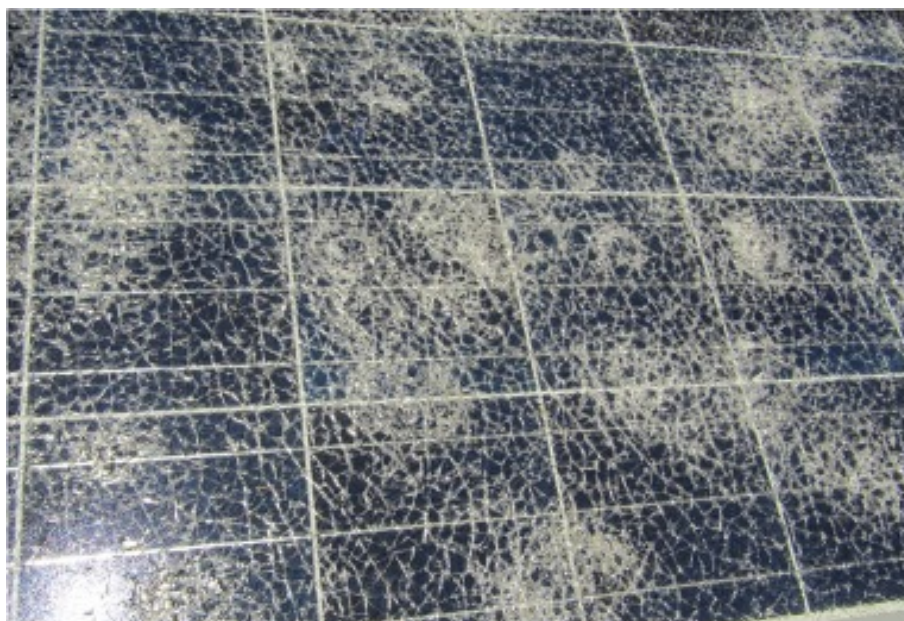
Také je třeba zdůraznit, že vítr odnáší teplo generované z povrchu modulu – viz sekce 4.1.2 o ztrátách tepla vlivem proudění. Při vyšší rychlosti větru je odebrané teplo větší než u nižší rychlosti proudění.



Obrázek 4.1. Šnečí cesty na PV modulu [35].

■ 4.4.2 Kroupy

Při krupobití padají na PV modul kroupy o různé velikosti a rychlosti, což opět způsobuje mechanické namáhání, které může vyústit v tvorbu mikrotrhlin PV článků. Takto částečně popraskané články nemusí odhalit pouze vizuální kontrola, a proto se využívají metody elektroluminiscence (EL) nebo UV-fluorescence. V krajních případech mohou kroupy dokonce poškodit krycí sklo a tím i PV články. Tyto těžce degradované moduly lze snadno odhalit pouhou vizuální kontrolou – viz obrázek 4.2 [36].



Obrázek 4.2. Detail na PV modul poškozený silným krupobitím [36].

4.4.3 Sníh

V zimních měsících často na PV moduly padá sníh. V závislosti na množství a hustotě sněhu (od 30 kg/m^3 pro čerstvě napadaný sníh do 900 kg/m^3 pro zmrzlý sníh) působí na modul z horní strany nepřetržitě zatížení [25].

U tohoto typu zatížení jsou také velmi důležitými faktory orientace a sklon PV modulu. Čím více je modul ve vodorovné poloze, tím více sněhu se na něm usadí a vyvíjí tlak. Dále má vliv na hromadění sněhu rychlost větru a teplota okolí. Při teplotách nižších než $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ se sněhové krystaly odráží od krycího skla modulu. Pokud bude okolní teplota vyšší než $-3 \text{ }^\circ\text{C}$, budou mít sněhové vločky vyšší náchylnost k usazování na povrchu krycího skla [37].

Sněhová pokrývka však způsobuje nejen mechanické zatížení modulu, ale také přímo ovlivňuje výkon modulu vlivem poklesu množství dopadajícího záření. Skrz sníh pronikne na PV články především vysoce energetické záření (o krátké vlnové délce). Pokles množství dopadajícího záření na PV články je exponenciálně závislý na výšce sněhové pokrývky. Ve sněhové hloubce 2 cm je již přibližně 80% pokles množství dopadajícího záření na PV články [37].

4.4.4 Lidský faktor

Lidský faktor je také potřeba zařadit mezi nepříznivé vlivy, které mohou způsobit degradaci modulů. Člověk může modul mechanicky poškodit při provozu, transportu nebo instalaci.

Během instalace PV systému je nutné držet se plánu projektu a postupovat podle instalačního manuálu udávaného výrobcem modulu. Při transportu se s moduly nezachází vždy s takovou šetrností, jaká je u tohoto zařízení vyžadována. Může tedy nastat situace, kdy k místu nové instalace dorazí již poškozený modul. Takové poškození nemusí být vždy odhaleno, a kvůli tomu pak vykazuje PV systém od začátku menší výkon.

4.4.5 Termomechanické namáhání

Jednotlivé části PV modulu sestávají z různých materiálů, které mají rozdílné koeficienty teplotní roztažnosti γ . Při teplotním kolísání tedy může dojít k mechanickému namáhání.

Z tabulky 4.4 lze vypožorovat, že EVA má ve PV modulu řádově větší hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti než ostatní materiály. Z toho vyplývá, že na rozhraních EVA s ostatními materiály dochází při teplotních změnách k nejvýraznějšímu termomechanickému namáhání, a tudíž právě na těchto místech lze očekávat největší mechanická pnutí vedoucí k možnému vzniku mikrotrhlin nebo případné delaminaci struktury.

Materiál	$\gamma \text{ (K}^{-1}\text{)}$
Hliník	$11,9 \cdot 10^{-6}$
Krycí sklo	$8,5 \cdot 10^{-6}$
EVA	$270 \cdot 10^{-6}$
Křemíkové články	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Zadní krycí vrstva	$30 \cdot 10^{-6}$

Tabulka 4.4. Koeficienty teplotní roztažnosti materiálů PV modulu. Tabulka je převzata z [38].

4.5 Elektrické namáhání

Elektrické namáhání modulu lze podle doby působení rozdělit na trvalé a krátkodobé. Trvalé namáhání není pro modul destruktivní na rozdíl od krátkodobého, které může mít fatální následky.

4.5.1 Trvalé namáhání

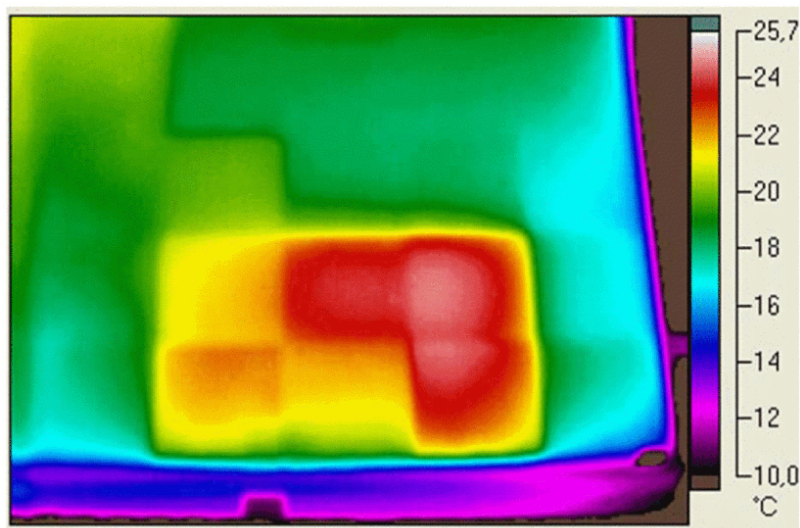
Trvalé elektrické namáhání modulů je dáno napětím mezi PV články a uzemněným rámem modulu. Jednotlivé PV moduly se zapojují do tzv. stringu, což je sériové spojení modulů. Velikost a polarita napětí mezi PV články a rámem je závislá na pozici modulu ve stringu a systému uzemnění stringu. Maximální napětí v systému je určeno počtem modulů ve stringu a většinou dosahuje stovek voltů. Trvalé elektrické namáhání je důsledkem PID – viz sekce 5.3.

4.5.2 Krátkodobé namáhání

Krátkodobé elektrické namáhání vzniká při bouřkách úderem blesku. V zásadě se rozlišují dvě různé varianty, ke kterým může při bouřce dojít. V prvním případě může blesk udeřit přímo do modulu. Druhou možností je úder blesku do nějakého objektu v blízkém okolí modulu.

Přímým zásahem blesku dochází ke zničení modulu a výsledek je srovnatelný s modulem vystaveném požáru. Tento jev je však poměrně vzácný a na ochranu před bleskem se vztahuje norma ČSN EN 62305-1 ED.2. Moduly v ochranném úhlu jsou chráněny hromosvodem [39].

Běžněji však blesk udeří do blízkého okolí modulu a vzniklé přepětí může poškodit jednotlivé komponenty PV systému. Z tohoto důvodu se používají přepětové ochrany, které mohou zabránit poškození modulů vystavených přepětím. Degradace spojené s přepětím většinou nelze objevit pouhou vizuální kontrolou, nejčastěji se k odhalení vad používá termovize – viz obrázek 4.3.



Obrázek 4.3. Termogram PV modulu poškozeného přepětím vzniklým od úderu blesku do blízkého okolí [39].

Na termovizním snímku je zachycen detail na PV modul, ve kterém je šest vadných článků. Vyšší teplota těchto článků je důsledkem jejich strukturální poruchy, která se projevila vyšším odporem článků. Takto degradovaný modul má prakticky nulový výkon [39].

Kapitola 5

Změny v pouzdřicím materiálu během stárnutí modulu

V České republice je největší množství PV instalací z období kolem roku 2010. Tehdy se jako pouzdřicí materiál pro moduly používal téměř výhradně EVA. Největší množství modulů, které tedy dorazí k recyklaci, bude právě s EVA zapouzdřením. Nové materiály, které mají konkurovat EVA, se dostaly na trh teprve nedávno, a tak zatím nebudou zasahovat do recyklace modulů tolik jako právě EVA.

Vzhledem k faktu, že je drtivá většina pouzdřicích vrstev vyrobena z EVA, se budu dál v této práci zabývat pouze tímto pouzdřicím materiálem a jeho změnami vyvolanými během stárnutí krystalických modulů.

5.1 Žloutnutí

Žloutnutí (někdy spíše hnědnutí) pouzdřicích materiálů je jev, který nastává působením kombinace vlivů vlhkosti, UV záření a teploty vyšší než 50 °C. Pokud je PV modul vystaven těmto podmínkám, dochází v EVA k chemickým reakcím, které produkují polyeny a kyselinu octovou. Polyeny způsobují změnu optických vlastností a kyselina octová tento efekt katalyzuje. Původně transparentní EVA začne s časem a působením nepříznivých vlivů žloutnout, čímž dojde ke snížení propustnosti – viz obrázek 5.1 [15, 40].



Obrázek 5.1. Žloutnutí EVA fólie [41].

Vlivem již nepatrného žloutnutí dochází k vyšší absorpci dopadajícího záření, které se transformuje na teplo, a tudíž klesá účinnost modulu. Jelikož jsou degradační procesy velmi často teplotně závislé, žloutnutí EVA má za následek rychlejší degradaci modulu.

Žloutnutí má pouze malý vliv na pokles generovaného výkonu modulu, avšak velmi často se projevuje změnou mechanických vlastností EVA, jež mohou vyvolat další degradační procesy (např. delaminaci) [9].

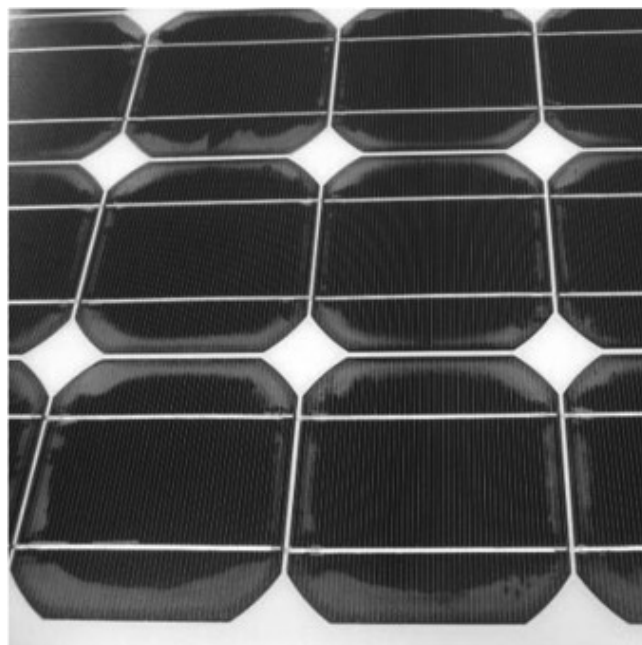
5.2 Delaminace

Delaminací se rozumí ztráta adheze neboli „rozlepení“ struktury a separace dílčích vrstev PV modulu. Kromě žloutnutí existují i další faktory, které vyvolávají delaminaci jako např. termomechanické změny vlastností EVA při stárnutí modulu. Také se zjistilo, že UV záření posiluje krystalizaci EVA, což způsobuje nárůst modulu pružnosti a potažmo zvýšení tuhosti EVA [9].

K delaminaci dochází častěji v teplém a vlhkém podnebí než v chladném a suchém. Ke ztrátě adheze může dojít mezi jednotlivými vrstvami zadní krycí vrstvy nebo na rozhraních se zapouzdřením:

- krycí sklo/EVA,
- EVA/PV články,
- EVA/zadní krycí vrstva.

Hlavní problémy spojené s delaminací jsou dva: větší odrazivost a snazší pronikání vody do modulu. Voda může do takto degradovaného modulu pronikat okraji modulu a usadit se v delaminované oblasti, což zapříčiňuje další delaminaci, případně korozi PV článků [9, 40]. Delaminaci na rozhraní krycí sklo/EVA lze pozorovat na obrázku 5.2.



Obrázek 5.2. Delaminace zapouzdření PV modulu [9].

Je také třeba zdůraznit, že delaminace je sice jeden z možných degradačních procesů PV modulu, při kterém dochází ke ztrátě výkonu, avšak z hlediska recyklace je delaminace spíše výhodou. Díky ztrátě adheze se usnadňuje hlavní problém recyklace, což je separace skla od zbytku modulu.

5.3 Potenciálem indukovaná degradace (PID)

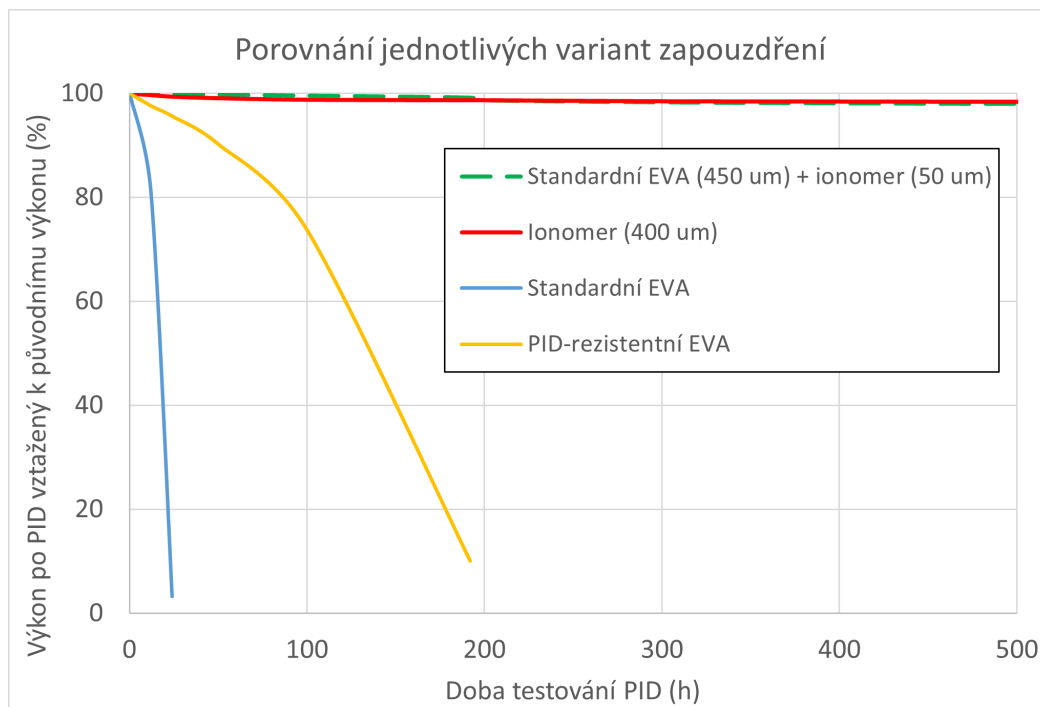
Jedná se o poruchu, kterou na rozdíl od předchozích nelze odhalit pouhou vizuální inspekcí. Ke zjištění poruchy PID se používá metoda elektroluminiscence nebo termografie.

Jednotlivé PV moduly jsou zapojeny do stringu, u kterého je maximální napětí dáno počtem modulů ve stringu. Rámy jednotlivých modulů jsou z bezpečnostních důvodů uzemněny. Velikost a polarita napětí mezi PV články a hliníkovým rámem je přímo určena pozicí modulu ve stringu a systémem uzemnění stringu. Vlivem záporného napětí mezi PV články a rámem modulu dochází k migraci kladných sodíkových iontů z krycího skla. Ionty sodíku putují skrz EVA až k AR vrstvě. Na druhou stranu elektrony z PV článku proudí na hliníkový rám nejčastěji rozhraním mezi EVA a sklem, a dochází tedy ke svodovému proudu [42].

Důsledkem svodových proudů je až 70% ztráta původního výkonu vlivem snížení hodnoty paralelního odporu náhradního schématu PV článku. Rychlost degradačního procesu je závislá na vlhkosti a okolní teplotě. Pokud se vlhkost dostane až k EVA, dochází také k tvorbě kyseliny octové, která následně může způsobovat korozi [43].

PV moduly degradované PID lze „léčit“ přiložením napětí opačné polarity, čímž dojde k obrácenému procesu k PID. Takto se dají parametry modulu částečně regenerovat a jejich pokleslé hodnoty přiblížit k původním hodnotám. Proces „léčby“ lze urychlit stejně jako v případě degradace – vložením do vlhkého a teplého prostředí [42–43].

V [22] bylo zjištěno, že PID lze například předejít použitím ionomerní fólie. Ionomery se vyznačují vysokým objemovým odporem, což má vliv na velikost svodového proudu. EVA má sice také vysoký objemový odpor, ale s rostoucí teplotou objemový odpor na rozdíl od ionomerů klesá [9].

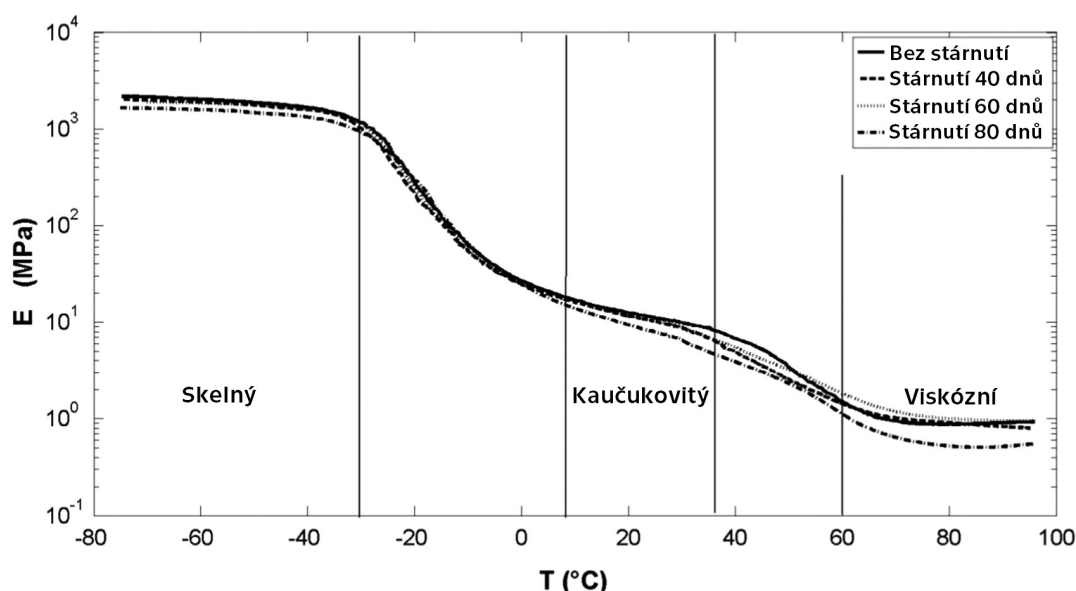


Obrázek 5.3. Vliv doby testování PID na pokles výkonu u různých variant zapouzdření. Svislá osa – pokles výkonu po testování vlivu PID; podélná osa – doba testování vlivem PID [22].

Z grafu na obrázku 5.3 lze vydedukovat, že u standardní EVA fólie dochází k rapidnímu klesání výkonu již po několika málo hodinách testování PID. U speciální PID-rezistentní EVA fólie je patrné, že pokles výkonu není tak prudký jako u standardní EVA fólie. I tak byl ale po téměř 200 hodinách změřen pokles výkonu na pouhých 10 %. V případě použití ionomerní fólie je i po 500 h testování PID pokles výkonu jen v řádu desetin až jednotek procent a to nejen v případě samotné ionomerní fólie, ale také v kombinaci tenké ionomerní vrstvy se standardním EVA zapouzdřením.

5.4 Změna mechanických vlastností

Dynamická mechanická analýza (DMA) slouží ke zkoumání viskoelastických vlastností polymerů a umožňuje určit vztah mezi mechanickými vlastnostmi materiálu a teplotou. DMA spočívá v aplikaci periodicky opakujícího se mechanického napětí s parametrem frekvence namáhání a teplotou, přičemž vzorek může být zatěžován v tahu, tlaku, ohybu nebo smyku. Během namáhání se měří deformace materiálu, díky čemuž lze určit komplexní modul pružnosti, teplotu skelného přechodu T_g , mechanické ztráty v materiálu a teplotní stabilitu materiálu [44].



Obrázek 5.4. Závislost modulu pružnosti v tahu na teplotě pro EVA s různou dobou stárnutí v peci při teplotě 85 °C [16].

Na obrázku 5.4 jsou patrné tři hlavní stavy EVA: skelný, kaučukovitý a viskózní. S rostoucí teplotou dochází u polymerů k poklesu modulu pružnosti v tahu. Při nízkých teplotách má polymer vysoký modul pružnosti, je křehký, tvrdý a citlivější na mechanické namáhání. K výraznějšímu poklesu modulu pružnosti v tahu dochází při teplotě skelného přechodu (v tomto případě přibližně -30 °C). Následuje přechodná fáze až do kaučukovitého stavu, ve kterém je polymer pružný. Při teplotě nad 60 °C se polymer nachází ve stavu viskózním. Dále lze z obrázku vyzorovat, že čím déle byl EVA vystaven tepelnému stárnutí, tím byl ve všech úsecích modul pružnosti v tahu nižší. Nejvíce se tento pokles projevuje ve skelném stavu polymeru.

V [45] byly testovány a porovnávány mechanické vlastnosti EVA na PV modulech vystavených stárnutí po dobu přibližně 27 let. Jeden z testovaných modulů byl instalován v Sacramentu v Kalifornii za účelem výroby elektřiny. Druhý PV modul se nacházel celých 27 let v přístřešku, a tudíž nebyl vystaven přímému záření.

Výsledky těchto testů prokázaly, že u PV modulu vystaveného vnějším podmínkám měla vrstva EVA nacházející se nad PV články cca o 8 % nižší modul pružnosti než vrstva EVA pod PV články. Modul pružnosti EVA byl mnohem nižší (přibližně o 40 %) než u EVA fotovoltaického modulu uloženého v přístřešku. Z těchto výsledků je patrné, že PV moduly vystavené vnějším podmínkám budou mít nižší modul pružnosti než PV moduly, které dorazí k recyklaci vinou výrobních vad.

Kapitola 6

Recyklace PV modulů

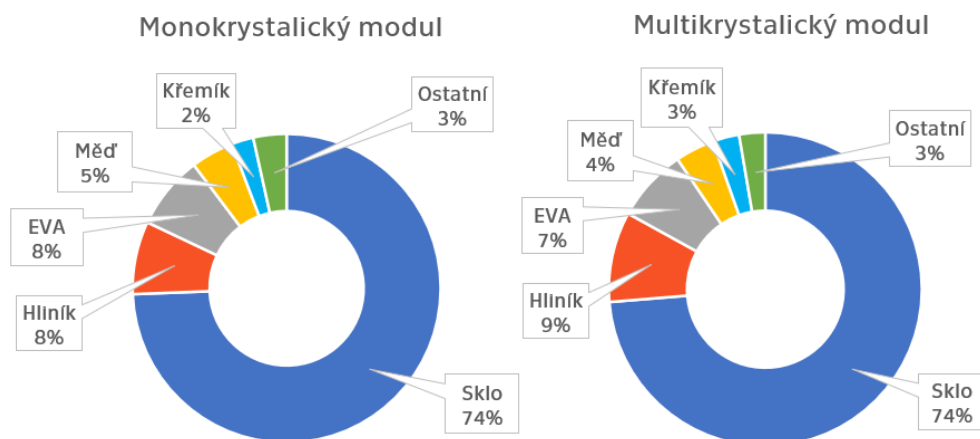
Každý vyrobený PV modul se jednou v budoucnu stane solárním odpadem. Tento odpad spadá podle směrnice 2012/19/EU pod odpadní elektrická a elektronická zařízení (OEEZ), a proto s ním musí být při likvidaci náležitě nakládáno. Tato směrnice stanovuje pravidla pro výrobce PV modulů, přičemž výrobcem je v tomto případě i fyzická nebo právnická osoba uvádějící modul na trh. Výrobci mají podle směrnice za povinnost sběr a recyklaci minimálně 85 % svých modulů na trhu [46–47].

Recyklaci lze principiálně rozdělit na upcycling a downcycling. Při downcyclingu se z odpadů získávají materiály s nižší hodnotou a znovupoužitelností než u běžné recyklace. Naopak upcycling je proces, při kterém se přetváří odpadní materiál v nové produkty vyšší kvality. Dá se tedy očekávat, že upcycling probíhá komplexnějšími procesy než downcycling [47].

PV modul se skládá z více komponentů tvořených různými materiály – viz tabulka 6.1. Pro recyklaci jednotlivých materiálů je nejprve potřeba separovat jednotlivé části PV modulu. U toho však mohou nastat problémy, jelikož k zapouzdření a „slepení“ jednotlivých částí modulu se používají pouzdricí vrstvy. Jejich pozitivní vlastnost – adheze k ostatním povrchům – se stává hlavní překážkou při dekompozici struktury modulu. Je snaha vyvinout pokud možno co nejšetrnější metodu PV recyklace, aby zůstaly PV články nepoškozené a aby se daly opět použít při výrobě dalších PV modulů.

Typ modulu	Monokrystalický	Multikrystalický
Rozměr modulu	818 x 1584 x 36 (mm)	954 x 1600 x 43 (mm)
Hmotnost modulu	15,7 kg	18,6 kg
Sklo	11,6 kg	13,7 kg
Hliník	1,19 kg	1,73 kg
Křemík	0,36 kg	0,51 kg
EVA	1,2 kg	1,4 kg
Tedlar	13 g	15 g
Stříbro	20 g	20 g
Měď	0,7 kg	0,75 kg
Cín	6,7 g	7,7 g
Olovo	3,8 g	4,3 g
Ostatní	cca 0,5 kg	cca 0,5 kg

Tabulka 6.1. Průměrné materiálové složení krystalických modulů v ČR, vyčísleno v roce 2015. Mezi ostatní materiály patří silikonové těsnění, připojovací boxy, konektory a překlennovací diody. Tabulka je převzata z [46].



Obrázek 6.1. Procentuální zastoupení jednotlivých materiálů krystalických modulů v ČR, vyčísleno v roce 2015 [46].

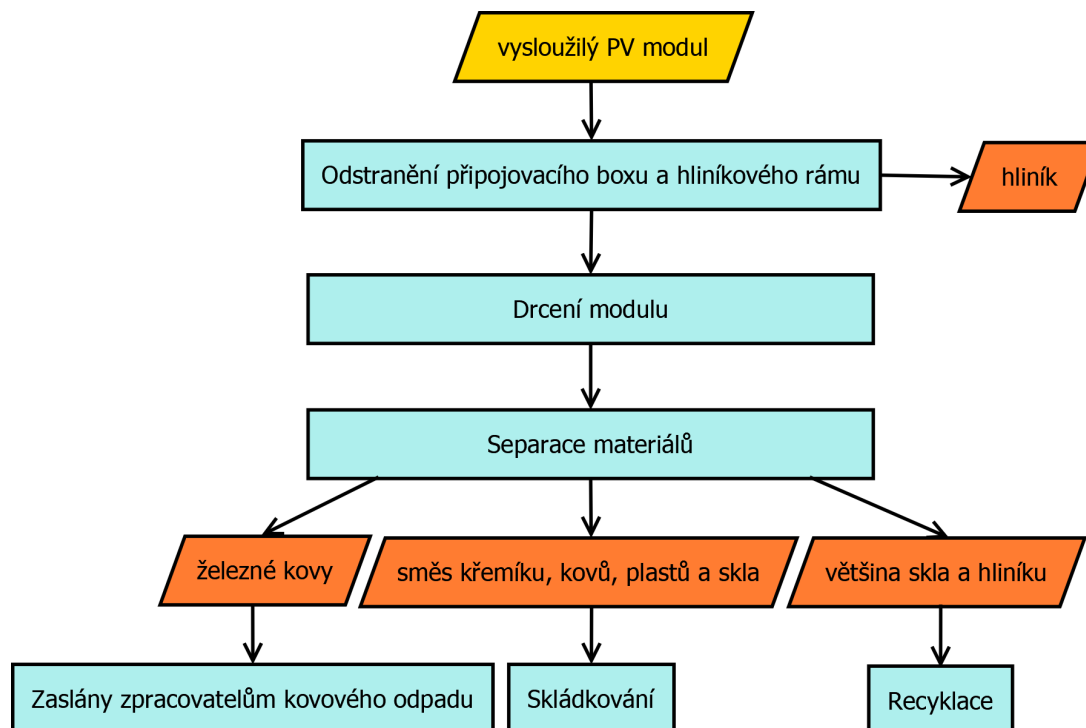
Existují různé přístupy k odstranění laminované struktury, přičemž každá z organizací a firem zabývajících se recyklací využívá svých postupů a metod. Nejčastěji se jedná o procesy založené na termické, mechanické nebo chemické metodě. Nejprve se v každém případě odstraní hliníkový rám modulu a připojovací box.

Některé metody se v praxi používají více, jiné naopak méně, nebo jsou dokonce teprve ve fázi vývoje a testování. O tom, jakou metodu je vhodné použít, rozhoduje stav modulu, respektive pouzdrící vrstvy.

6.1 Downcycling

Touto metodou recyklace se například zabývala v letech 2012 až 2016 belgická firma na recyklaci skla Maltha. Downcycling umožňuje opětovně využít krycí sklo a hliníkový rám modulu. Po odstranění připojovacího boxu a hliníkového rámu je modul nejprve rozdrčen. S pomocí magnetů, sít, optických a dalších třídících následují třídící a extrakční procesy pro recyklaci většiny skla a hliníku. Recyklované sklo bývá silně kontaminováno ostatními materiály a většinou se z něj s použitím jiného recyklovaného skla vyrábí pěnová skla nebo skelná vlákna pro termoizolaci. Železné kovy jsou při downcyclingu zaslány zpracovatelům kovového odpadu. Zbytková směs křemíku, kovů, plastů a skla, kterou separátory nejsou schopny více roztřídit, putuje na skládku [47–48].

Tímto snadným, energeticky nenáročným a relativně levným recyklačním procesem se snižuje množství nezpracovaného solárního odpadu na skládkách, a tím se šetří životní prostředí. Oproti upcyclingu je zde především výhodou cena recyklačního procesu, jelikož při downcyclingu nejsou potřebná tak drahá a komplexní zařízení a s nimi spojené složité recyklační procesy. Velkou nevýhodou je však skutečnost, že se nerecyklují drahé (např. stříbro) a toxické kovy (např. olovo) a další materiály, jejichž množství není nevyčerpatelné. Diagram downcyclingu je na obrázku 6.2.



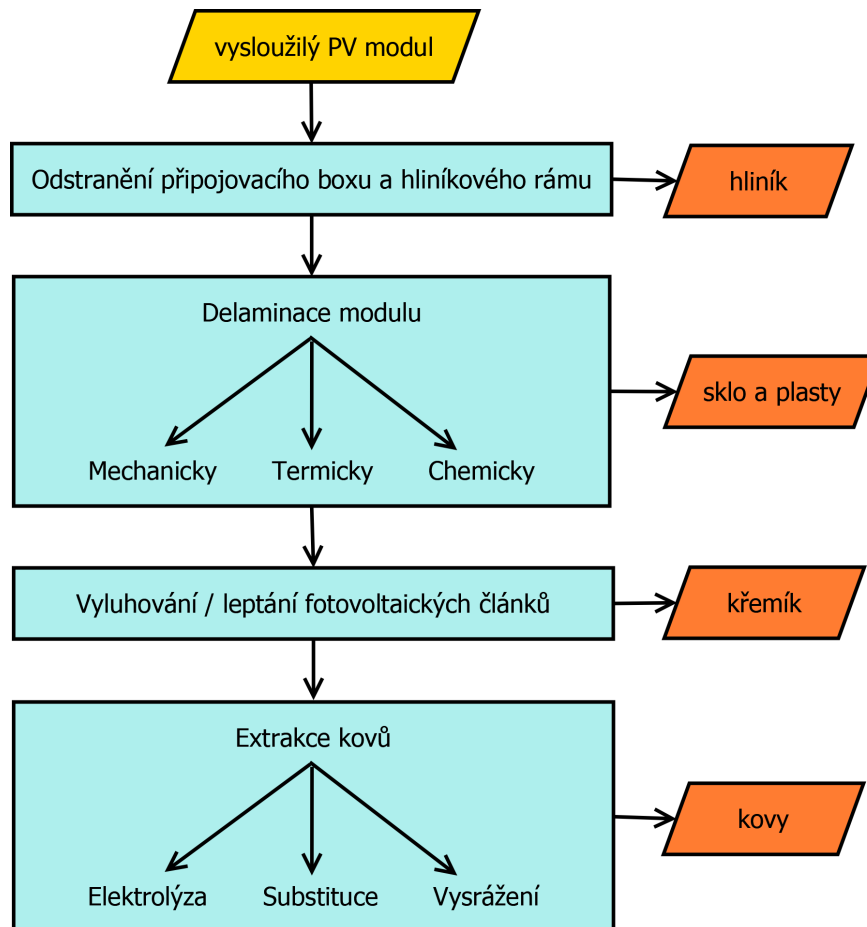
Obrázek 6.2. Diagram jednotlivých procesů při metodě downcyclingu.

6.2 Upcycling

Cílem této recyklace, při které se přetváří odpadní materiál v nové produkty vyšší kvality, je získat nejen sklo a hliník jako v případě downcyclingu, ale i ostatní cenné materiály vyskytující se v modulu. Po demontáži přípojovacího boxu a hliníkového rámu přichází první fáze recyklace, kterou lze označit jako delaminaci modulu, jejíž cílem je separace skla a plastů od PV článků. Delaminaci modulu lze v zásadě provádět pomocí tří odlišných přístupů:

- mechanicky,
- termicky,
- chemicky.

Druhou fází upcyclingu je recyklace PV článků. PV články se nejprve vyluhují nebo leptají, čímž se separuje křemík nízké čistoty a kovy. Následně proběhne extrakce kovů, která se provádí elektrolýzou, substitucí jiným kovem nebo vysrážením. Například substitucí zinkovým práškem lze znovuzískat až 99,5 % stříbra [47]. Diagram upcyclingu je na obrázku 6.2.



Obrázek 6.3. Diagram jednotlivých procesů při metodě upcyclingu.

6.3 Mechanická delaminace

Za mechanické procesy se označuje drcení, mletí, řezání, škrábání a další podobné mechanismy. Mechanická delaminace je energeticky nenáročná a pokud je modul ještě před samotnou recyklací nějakým způsobem poškozený (např. má rozbité sklo), není to pro metodu založenou na mechanické delaminaci většinou žádná překážka.

V sekci 5.4 bylo popsáno, jakým způsobem se mění mechanické vlastnosti EVA v průběhu stárnutí. Domnívám se však, že pokles modulu pružnosti EVA nebude nějakým výraznějším způsobem ovlivňovat jednotlivé recyklační metody a že nebude potřeba měnit zaběhnuté delaminační procesy.

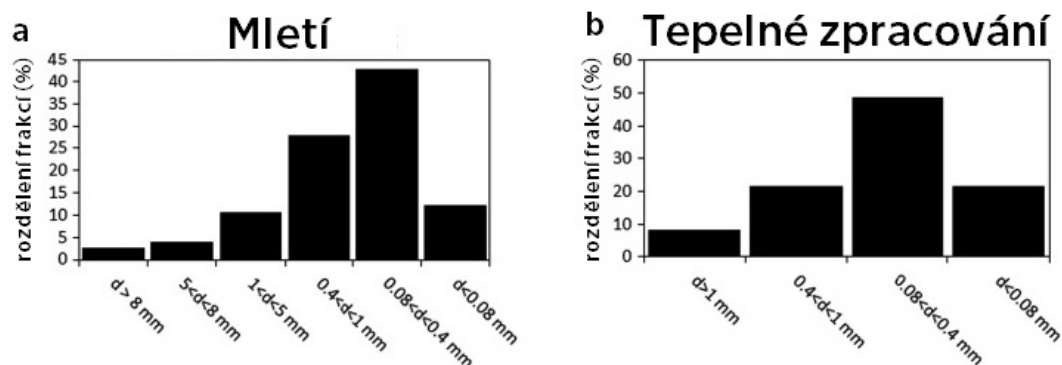
Podle [47] lze sklo obnovit a oddělit od zbytku PV modulu pomocí čtyř mechanických metod. Tyto metody budou v následujících sekcích detailněji popsány.

6.3.1 Drcení a mletí

Modul je nejprve nadrcen v dvourotorovém drtiči a následně rozemlet v kladivovém mlýně. Výstupem těchto mechanických procesů jsou úlomky různých rozměrů, které byly v [49] postupně prosety pěti rozdílnými sítami o průměru 8 mm, 5 mm, 1 mm, 0,4 mm a 0,08 mm – viz obrázek 6.5.

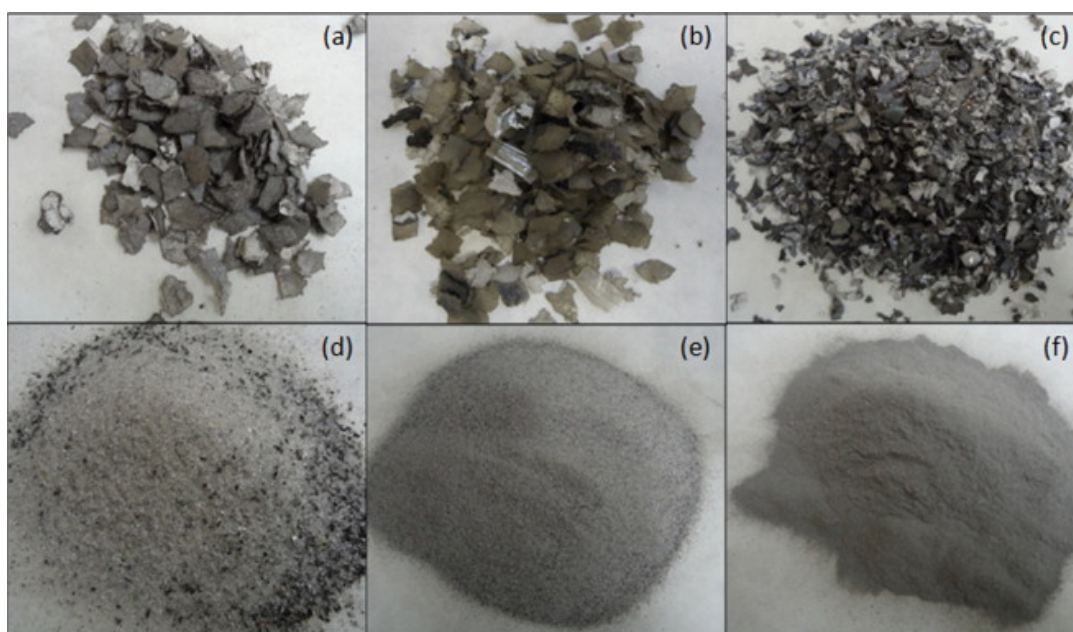
Po drcení neprošlo sítím o průměru $d = 8$ mm více než 70 % úlomků, jelikož k úlomkům skla byl stále přichycen EVA. Frakce ostatních průměrů jsou po drcení pouze v řádu jednotek procent. Po mletí v kladivovém mlýnu je již rozdělení frakcí rozmanitější (viz

obrázek 6.4a), jelikož došlo k separaci plastů (EVA, tedlar) od skla. Plasty byly většinou obsaženy v úlomcích větších než 5 mm a také ve směsi se sklem o průměru $1 < d < 5$ mm. Sklo lze získat také z frakcí o velikosti menších než 1 mm, avšak nejjemnější frakce $d < 0,08$ mm obsahuje také křemík a kovy, tudíž ji nelze pokládat za čistou a takové sklo nelze recyklovat. Pro získání křemíku a kovů z frakce $d < 0,08$ mm pokračuje recyklace dalšími hydrometalurgickými nebo pyrometalurgickými procesy [49].



Obrázek 6.4. Procentuální rozdělení jednotlivých frakcí podle velikosti průměru: (a) po mletí; (b) po tepelném zpracování frakcí menších než 1 mm [49].

Ve frakcích obsahujících sklo se nabízí varianta tepelného rozkladu EVA. Tím dojde k rafinaci skla obsaženého ve frakci $0,4 < d < 1$ mm. Procentuální rozdělení jednotlivých frakcí po tepelném zpracování je na obrázku 6.4b. Po tepelném zpracování všech frakcí větších než 0,08 mm je výtěžek skla 80 – 85 % [49].



Obrázek 6.5. Frakce po drcení a mletí fotovoltaického modulu: (a) $d > 8$ mm; (b) $5 < d < 8$ mm; (c) $1 < d < 5$ mm; (d) $0,4 < d < 1$ mm; (e) $0,08 < d < 0,4$ mm; (f) $d < 0,08$ mm [49].

Bylo zjištěno, že víceúrovňovým drcením lze zvýšit výtěžnost skla, a tudíž i redukovat množství odpadů, které mají být dále tepelně zpracovány. Optimální je tříúrovňové drcení, jelikož s dalším drcením roste procentuální zastoupení jemných frakcí, které vyžadují následující zpracování [50].

■ 6.3.2 Kryogenní mletí

V první fázi se PV modul nadrtí stejně jako v předchozím případě. Po drcení modulu následuje kryogenní mletí při teplotě -197 °C , kterou zajišťuje kapalný dusík, a dále pak separační procesy jednotlivých materiálů. Vlivem teplot nižších než je teplota skleného přechodu EVA ($T_g = -40\text{ °C}$) dojde k oslabení vnitřní struktury a křehnutí, což zapříčiní popraskání a oddělení EVA od skla. Předností této metody je, že nevyžaduje žádné další tepelné nebo chemické zpracování a díky tomu není energeticky náročná. Nevýhodou je však nízká čistota křemíku recyklovaného tímto způsobem [51].

■ 6.3.3 Hydrotermální metoda

V této metodě se čínská firma Trina Solar zaměřuje na nerozbité PV moduly. Po odstranění hliníkového rámu a připojovacího boxu se modul vloží na 3 až 6 hodin do reaktoru, ve kterém je voda o vysoké teplotě a tlaku (ideálně při teplotě 200 až 220 °C a tlaku přibližně 2 MPa). Během této hydrotermální reakce dojde k oxidaci EVA a k separaci jednotlivých vrstev PV modulu. Použitím oxidačních činidel (nejčastěji kyseliny dusičné nebo peroxidu vodíku) lze proces provádět za mírně nižších teplot a tlaků než v případě bez oxidačních činidel. Oxidační činidla také urychlují depolymeraci pouzdřicí vrstvy a zadní krycí vrstvy [51–52].

Hlavní výhodou hydrotermální metody je, že takto recyklované sklo není nijak poškozené a lze ho opět použít k výrobě dalších PV modulů. Dlouhá doba k oddělení jednotlivých vrstev modulu je zásadní nevýhodou tohoto procesu [51].

■ 6.3.4 Řezání horkým nožem

Japonská firma NPC vyvinula proces, ve kterém je pomocí horkého nože odděleno krycí sklo od zbytku PV modulu. Po sejmutí rámu se modul nařízne tenkou čepelí mezi EVA a sklem, čímž se vytvoří štěrbina pro řezání horkým nožem. Modul je umístěn mezi dva válce, které modulem pohybují proti 1 m dlouhé a 1 cm tlusté ocelové čepeli zahřáté na teplotu 180–200 °C. Horký nůž takto oddělí skleněnou tabuli od zbytku PV modulu, ze kterého zůstane pouze pouzdřicí vrstva, PV články a zadní krycí vrstva. Zbytek modulu dále pokračuje do spalovny k dalšímu tepelnému zpracování.

Velkou předností je krátká doba tohoto procesu (přibližně 40 sekund), nepoškozené tabule recyklovaného skla a minimální poškození PV článků. Nevýhodou této metody je nutnost dalšího tepelného zpracování pro úplnou likvidaci EVA ze zbytku modulu [47, 53–55]. Zařízení pro separaci skla od zbytku PV modulu metodou řezání horkým nožem je na obrázku 6.6.



Obrázek 6.6. Zařízení pro separaci skla od zbytku PV modulu metodou řezání horkým nožem [55].

6.4 Termická delaminace

Při tepelné delaminaci se krycí sklo odděluje od PV článků tepelným rozkladem EVA. K tepelnému rozkladu dochází buď pyrolýzou EVA v prostředí inertního plynu, nebo spálením v prostředí s kyslíkem [47].

Po odstranění hliníkového rámu a připojovacího boxu se za vyšší teploty sloupne i zadní krycí vrstva, takže z modulu zůstane pouze krycí sklo, EVA a zapouzdřené PV články. EVA může být v inertním plynu (např. dusíku) pyrolyzován na kyselinu octovou, propan, propen, ethan, metan a další hořlavé oleje a plyny. Pokud je pyrolýza prováděná přibližně při teplotě 500 °C po dobu 30 až 60 minut, odstraní se více než 99 % polymerů z modulu [47, 56].

Během pyrolýzy EVA dochází u PV modulů k praskání křemíkových článků vlivem jejich tloušťky menší než 200 μm. Tento problém vzniká v důsledku mechanického namáhání PV článků, které je způsobeno rozkládajícím se plynem za krycím sklem. Naskytuje se jednoduché řešení pro umožnění úniku rozkládajícího se plynu, které spočívá v rozbití krycího skla. Optimalizovaný proces by takto dokázal zpětně získat téměř všechno sklo a křemík o vysoké čistotě [47].

Metoda spalování EVA v prostředí s kyslíkem se využívá pro zpětné poskytnutí tepelné energie pro vlastní spalovací pec. Při teplotě nad 500 °C se všechny EVA rozloží na plyn, který se následně odsaje a v jiné komoře spálí. Teplo vzniklé spalováním EVA se opět využívá přivedením zpět do pece [46–47].

V [57] byly porovnávány vlastnosti a tepelné chování zestárlého EVA s původním panenským EVA. Zjistilo se, že stárnutí nemá téměř žádný vliv na tepelné chování a hodnoty výhřevností byly 39,51 MJ/kg pro zestárlý EVA a 39,87 MJ/kg pro panenský EVA. Tyto hodnoty jsou srovnatelné například s výhřevností zemního plynu. Z toho vyplývá, že EVA může být spálením využíván jako zdroj paliva pro delaminaci dalších PV modulů.

Výhodou termické delaminace je jednoduchost tohoto procesu. Díky tomu lze tímto přístupem separovat sklo u všech PV modulů na trhu. Takto oddělené sklo může být u vhodně použitých aplikací nerozbité. Nevýhodou spalování je vysoká energetická náročnost a škodlivé emise.

6.5 Chemická delaminace

Chemickou delaminací se rozumí rozpouštění EVA v anorganických (kyselina dusičná) nebo organických (trichlorethylen, toluen) rozpouštědlech [47]. V [58] byl EVA kompletně rozpuštěn během 10 dnů v trichlorethylenu při teplotě 80 °C. Aplikací toluenu za vhodných podmínek (teplota 60 °C a použití ultrazvuku) lze rozpustit EVA do 1 hodiny [59].

Použitím ultrazvukového vlnění se dají urychlit chemické procesy pro rozpuštění EVA. Je však patrné, že doba pro rozpuštění EVA zůstává stále dlouhá. Další problémy spojené s chemickou delaminací jsou s likvidací odpadu a s používáním neekologických rozpouštědel.

6.6 Porovnání jednotlivých delaminačních procesů

Pro snazší porovnání jednotlivých delaminačních procesů byla vytvořena tabulka 6.2, ze které lze snadno vypožorovat výhody a nevýhody výše zmíněných delaminačních metod.

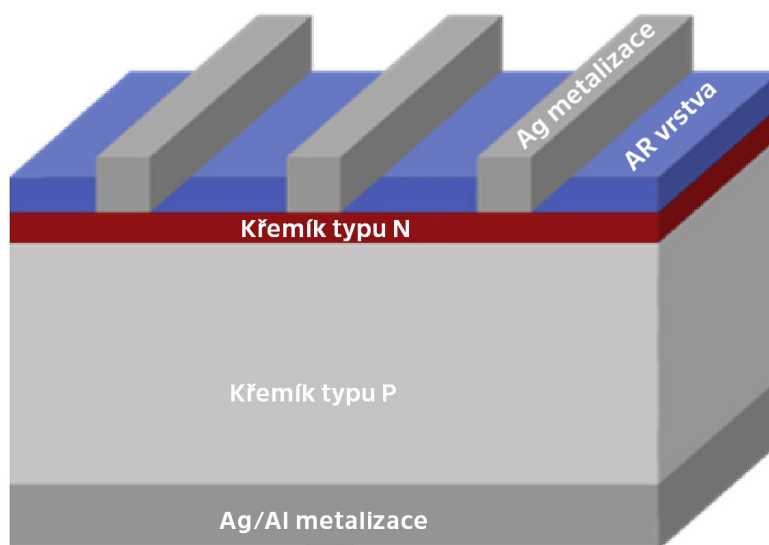
Proces	Výhody	Nevýhody
Drcení a mletí	Energeticky nenáročné; umí zpracovat odpad	Rozbité PV články; vyžaduje další zpracování EVA
Kryogenní mletí	Nevyžaduje další zpracování	Nízká čistota recyklovaného křemíku
Hydrotermální metoda	Nerozbité sklo	Časová náročnost
Řezání horkým nožem	Krátká doba procesu; nepoškozené PV články; nerozbité sklo	Vyžaduje další zpracování EVA
Termická delaminace	Jednoduchost; nerozbité sklo; úplné odstranění EVA	Energetická náročnost; škodlivé emise; degradace PV článků
Chemická delaminace	Snadný přístup k EVA; nerozbité sklo	Neekologická rozpouštědla; likvidace odpadu; časová náročnost

Tabulka 6.2. Porovnání hlavních výhod a nevýhod jednotlivých delaminačních procesů.

6.7 Čištění PV článků

Před přibližně 10 lety se vyplatilo recyklovat PV články díky vysoké ceně křemíku. Vzhledem k faktu, že cena křemíku výrazně poklesla, se v současnosti čištění PV článků ekonomicky nevyplatí a z tohoto důvodu se často vůbec neprovádí.

Čištění PV článků spočívá v následujících krocích. Po úspěšné delaminaci struktury modulu jsou k dispozici obnažené PV články. Pro získání čistého křemíku je potřeba očistit PV článek, který se nejčastěji skládá z křemíkového základu typu P, dotované vrstvy typu N, antireflexní vrstvy, předního a zadního kontaktu – viz obrázek 6.7.



Obrázek 6.7. Struktura PV článku [47] (upraveno).

Leptáním v kyselých nebo zásaditých roztocích lze očistit PV články. Nejprve se odstraní přední kontakt, pak zadní kontakt, následuje odstranění AR vrstvy a nakonec P–N přechodu. Hlavními problémy, které se vyskytují při čištění PV článků, jsou volba vhodných chemikálií, jejich koncentrace a také teplota procesu [60].

6.8 Současně používané recyklační procesy

Aktuálně existuje po celém světě celá řada firem zabývajících se recyklací PV modulů, přičemž nejvíce patentů na recyklaci bylo v posledních letech evidováno v Asii [61]. V současnosti jsou PV moduly nejčastěji zapouzdřeny EVA, přičemž se v nadcházejících letech očekává nárůst množství bifaciálních modulů se zapouzdřením na bázi polyolefinů, tudíž EVA nebude tak dominantní ve vyřazených modulech. S těmito skutečnostmi je nutné počítat při zavádění nových recyklačních linek.

6.8.1 Full Recovery End of Life Photovoltaic (FREL P)

Evropský projekt FREL P finančně podporován EU si klade za cíl testovat a vyvíjet inovativní technologie pro 100% recyklaci PV modulů na konci jejich životnosti.

Nejprve je z PV modulu odstraněn hliníkový rám a přípojovací box. PV modul je následně zahříván na teplotu 90 – 120 °C infračerveným zářičem a ze struktury je separováno sklo pomocí metody řezání nožem. V dalším kroku je zbytek PV modulu

pyrolyzován při teplotě až 850 °C. Odpadní plyn ze spalování polymerů se používá pro spalování dalších modulů. PV články jsou leptány kyselinou dusičnou a získává se křemík. Po leptání se elektrolýzou a reakcí s hydroxidem vápenatým získávají další kovy jako stříbro a měď [61].

■ 6.8.2 Photolife

V dalším evropském projektu Photolife probíhá recyklace PV modulů na principu mechanické delaminace, konkrétně pomocí drcení a mletí. Po drcení a mletí se pomocí sít o různém průměru jednotlivé fragmenty rozdělí do tří skupin. Největší fragmenty o průměru větším než 1 mm jsou tvořeny skleněnými střepy s přichyceným EVA a při teplotě 650 °C se z nich spaluje EVA. Fragmenty o průměru menším než 1 mm a větším než 0,08 mm se přímo získávají jako sklo a nejjemnější frakce prochází hydrometalurgickými procesy za účelem zpětného získání kovů [61].

Kapitola 7

Závěr

Cílem této bakalářské práce je zhodnocení materiálových vlastností pouzdrících materiálů ve PV modulech a posoudit vliv těchto vlastností na recyklační procesy. Vzhledem k faktu, že je drtivá většina instalovaných modulů krystalického typu, se tato práce věnuje krystalickým křemíkovým modulům. V první části byla představena struktura běžného krystalického křemíkového modulu a byly popsány jednotlivé komponenty PV modulu.

Poté byla provedena rešerše používaných pouzdrících materiálů, ze které vyplynulo, že drtivá většina krystalických modulů je i nadále zapouzďována EVA. U PV modulů o struktuře sklo-sklo se před deseti lety nejběžněji používal PVB jako pouzdrící materiál. V současné době bývá tento typ modulů nejčastěji zapouzďen polyolefiny. Jelikož se očekává nárůst množství bifaciálních modulů, lze očekávat i vyšší podíl zapouzďení na bázi polyolefinů. S tímto faktem bude v budoucnu potřeba počítat při zavádění nových recyklačních linek.

V další části práce následoval seznam a charakteristika jednotlivých negativních vlivů působících na stárnutí pouzdrících materiálů a obecně PV modulů. Vlivy působící na stárnutí PV modulu jsou teplota, UV záření, vlhkost, mechanické namáhání a elektrické namáhání. Bylo zjištěno, že teplota, UV záření a vlhkost se podílejí největší měrou na rozsahu a rychlosti degradačních procesů PV modulů. Je třeba podotknout, že tyto vlivy působí na modul většinou společně a že jejich kombinace je výsledkem degradace jako žloutnutí, delaminace nebo změny mechanických vlastností pouzdrících materiálů.

Závěrem byly zhodnoceny výhody a nevýhody různých přístupů k recyklaci PV modulů. Aby bylo možné recyklovat jednotlivé materiály, které jsou součástí PV modulu (tabulka 6.1), je nejprve nutno separovat jednotlivé části PV modulu. Na pouzdrící vrstvy jsou během provozu kladeny vysoké adhezní nároky, což je při dekompozici struktury největším problémem. Prvním krokem recyklace je tedy delaminace sendvičové struktury modulu, která se provádí buďto mechanickou, termickou, nebo chemickou metodou. Po úspěšné delaminaci se většinou pomocí chemických procesů zpětně získávají kovy z PV článků, přičemž nejcennější je stříbro.

Bylo zjištěno, že změny v EVA nemají zásadní vliv na současně používané delaminační procesy. To znamená, že s očekávaným příchodem většího množství vysloužilých PV modulů nebude nutné měnit již zaběhnuté a fungující recyklační metody. Naopak neustálý technologický vývoj v oblasti fotovoltaiky napovídá, že bude na trhu větší podíl bifaciálních modulů a že se budou používat i jiné pouzdrící materiály než EVA, což může ovlivnit budoucí recyklaci.

Příloha A

Seznam symbolů a zkratek

c	■ Rychlost světla ve vakuu ($3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
d	■ Průměr frakce (mm)
E	■ Youngův modul pružnosti (MPa)
E_f	■ Energie fotonu (J)
h	■ Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
k	■ Tepelná vodivost ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
l	■ Délka materiálu, kterým prochází teplo (m)
Q_p	■ Tepelné ztráty prouděním za jednotku času (W)
Q_s	■ Tepelné ztráty sáláním za jednotku času (W)
Q_v	■ Tepelné ztráty vedením za jednotku času (W)
R_{th}	■ Tepelný odpor materiálu (K W^{-1})
S	■ Plocha povrchu (m^2)
α	■ Součinitel přestupu tepla ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
γ	■ Koeficient teplotní roztažnosti (K^{-1})
ΔT	■ Rozdíl teplot (K)
λ	■ Vlnová délka (m)
σ	■ Stefanova-Boltzmannova konstanta ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)
σ_e	■ Napětí v tahu (MPa)
ε	■ Poměrná deformace (-)
T_m	■ Teplota PV modulu (K)
T_o	■ Teplota okolí (K)
AR	■ Antireflexní
BIPV	■ Building integrated photovoltaics
CIGS	■ Tenkovrstvý modul na bázi mědi, india, gallia a selenu
ČR	■ Česká republika
DMA	■ Dynamická mechanická analýza
EL	■ Elektroluminiscence
EPE	■ Třívrstvá fólie se strukturou EVA-POE-EVA
EU	■ Evropská unie
EVA	■ Ethylen-vinyl-acetát
FRELP	■ Full Recovery End of Life Photovoltaic
IR	■ Infračervené
OEEZ	■ Odpadní elektrická a elektronická zařízení
PET	■ Polyethylentereftalát
PID	■ Potenciálem indukovaná degradace
POE	■ Polyolefinový elastomer
PV	■ Fotovoltaický
PVB	■ Polyvinylbutyral
PVF	■ Polyvinylfluorid
TPO	■ Termoplastický polyolefin
TPU	■ Termoplastický polyuretan

UV	■	Ultrafialové
UVA	■	Ultrafialové A
UVB	■	Ultrafialové B
UVC	■	Ultrafialové C

Literatura

- [1] *Photovoltaics Report*. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2022. Dostupné na <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
- [2] GSES. Recycling Solar Panels. August 30, 2019. Dostupné na <https://www.gses.com.au/recycling-pv-modules/>.
- [3] SVARC, Jason. *Solar Panel Construction*. Dostupné na <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/solar-panel-components-construction>.
- [4] FISCHER, Markus, Michael WOODHOUSE, Susanne HERRITSCH a Jutta TRUBE. *International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV)*. 12. ed. vyd. Leipzig: VDMA e. V., 2021. Dostupné na <https://itrpv.vdma.org/documents/27094228/29066965/20210ITRPV/08ccda3a-585e-6a58-6afa-6c20e436cf41>.
- [5] NEVYHOŠTĚNÝ, Radek. *Studium antireflexních vrstev barevných solárních článků pomocí vláknového spektrometru*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2016. Bakalářská práce. Dostupné na https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/65230/F3-BP-2016-Nevyhosteny-Radek-studium_antireflexnich_vrstev_barevnych_solarnich_clanku_pomoci_vlaknoveho_spektrometru.pdf?sequence=-1&isAllowed=y.
- [6] PVEDUCATION.ORG. *Module Circuit Design*. Dostupné na <https://www.pveducation.org/pvcdrom/modules-and-arrays/module-circuit-design>.
- [7] BILBAO, Jose I., Garvin HEATH, Alex NORNGREN, Marina M. LUNARDI, Alberta CARPENTER a Richard CORKISH. *PV Module Design for Recycling Guidelines*. International Energy Agency (IEA) PVPS Task 12, Report T12-23:2021, October - 2021. ISBN 978-3-907281-27-7. Dostupné na <https://iea-pvps.org/publications/>.
- [8] CHUNDURI, Shraavan K. a Michael SCHMELA. *Market Survey: Backsheets For Solar Modules 2017*. Dostupné na <https://taiyangnews.info/reports/market-survey-backsheets-for-solar-modules-2017/>.
- [9] OMAZIC, A., G. ORESKI, M. HALWACHS, G.C. EDER, C. HIRSCHL, L. NEUMAIER, G. PINTER a M. ERCEG. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: A literature review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, ročník 192, s. 123-133. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.027>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024818305956>.
- [10] SHAH, Sneha. Frameless Solar Panels – Definition, Advantages, Limitations and Opportunities. 20 Jul, 2016. Dostupné na <http://www.greenworldinvestor.com/2016/07/20/frameless-solar-panels-definition-advantages-limitations-and-opportunities/>.
- [11] ROGERS, Brandon. *IP Rating Chart*. Dostupné na <https://www.setra.com/blog/ip-rating-chart>.

- [12] GADDAM, Sashivinay Kumar, Ramyakrishna POTHU a Rajender BODDULA. Advanced polymer encapsulates for photovoltaic devices – A review. *Journal of Materiomics*. 2021, ročník 7, č. 5, s. 920-928. ISSN 2352-8478. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.004>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235284782100068X>.
- [13] WIESMEIER, Cornelia, Ingrid HAEDRICH, Karl-Anders WEISS a Ines DUERR. Overview of PV module encapsulation materials. *Photovoltaics International*. 01, 2013, ročník 19, s. 85-92. Dostupné na https://www.researchgate.net/publication/256374925_Overview_of_PV_module_encapsulation_materials.
- [14] SOLOOT, Hesam-Edin Hayati, Amir Hayati SOLOOT a Shahab MOGHADAM. Multi-Criteria Analysis Method to Evaluate Different Encapsulation Materials for PV Modules and Proposing a Suitable Candidate. s. 852 - 859. Dostupné na DOI 10.4229/EUPVSEC20212021-4AV.2.29. Dostupné na [https://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?advanced\[title\]=&advanced\[date\]=&advanced\[author\]=&advanced\[keyword\]=encapsulation&paper=50024](https://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?advanced[title]=&advanced[date]=&advanced[author]=&advanced[keyword]=encapsulation&paper=50024).
- [15] JIANG, Shan, Kemin WANG, Hongwen ZHANG, Yonghong DING a Qiang YU. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as the Encapsulant. *Macromolecular Reaction Engineering*. ročník 9, č. 5, s. 522-529. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/mren.201400065>. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201400065>.
- [16] BADIEE, A., I.A. ASHCROFT a R.D. WILDMAN. The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016, ročník 68, s. 212-218. ISSN 0143-7496. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749616300549>.
- [17] STRONG, Steven. Building Integrated Photovoltaics (BIPV). Dostupné na [http://www.wbdg.org/resources/building-integrated-photovoltaics-bipv#:~:text=Building%20Integrated%20Photovoltaics%20\(BIPV\)%20is,envelope%20materials%20and%20power%20generator..](http://www.wbdg.org/resources/building-integrated-photovoltaics-bipv#:~:text=Building%20Integrated%20Photovoltaics%20(BIPV)%20is,envelope%20materials%20and%20power%20generator..)
- [18] ORESKI, Gernot, Antonia OMAZIC, Gabriele Christine EDER, Yuliya VORONKO, Lukas NEUMAIER, Wolfgang MÜHLEISEN, Christina HIRSCHL, Gusztáv UJVARI, Rita EBNER a Michael EDLER. Properties and degradation behaviour of polyolefin encapsulants for photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2020, ročník 28, č. 12, s. 1277-1288. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/pip.3323>. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.3323>.
- [19] ADOTHU, Balaji, Parth BHATT, Shashwata CHATTOPADHYAY, Sarita ZELE, Jeroen ODERKERK, H.P. SAGAR, Francis Reny COSTA a Sudhanshu MALLICK. Newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant—A potential candidate for crystalline silicon photovoltaic modules encapsulation. *Solar Energy*. 2019, ročník 194, s. 581-588. ISSN 0038-092X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.018>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X19311089>.
- [20] HASAN, Osama a A.F.M. ARIF. Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, ročník 122, s. 75-87. ISSN 0927-0248. Dostupné na

- DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.11.016>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813006004>.
- [21] CORREA-PUERTA, Jonathan, Pablo FERRADA, Patricio HÄBERLE, Daniel DÍAZ-ALMEIDA, Asier SANZ, Oihana ZUBILLAGA, Aitor MARZO, Carlos PORTILLO a Valeria DEL CAMPO. Comparing the effects of ultraviolet radiation on four different encapsulants for photovoltaic applications in the Atacama Desert. *Solar Energy*. 2021, ročník 228, s. 625-635. ISSN 0038-092X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.10.003>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X21008598>.
- [22] KAPUR, Jane, Katherine M. STIKA, Craig S. WESTPHAL, Jennifer L. NORWOOD a Babak HAMZAVYTEHRANY. Prevention of Potential-Induced Degradation With Thin Ionomer Film. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015, ročník 5, č. 1, s. 219-223. Dostupné na DOI 10.1109/JPHOTOV.2014.2365465.
- [23] VÁŠA, Jakub. *Vliv velikosti deformace na změnu Youngova modulu pružnosti*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. Bakalářská práce. Dostupné na https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/154581/Bakalarska_praceJakub_Vasa.pdf?sequence=1.
- [24] STAPINSKI, T., Konstanty MARSZALEK, Marek LIPINSKI, P. PANEK a W.SZCZEPANIK. Investigation of solar panels with enhanced transmission glass. In: 2012. s. 282-296. ISBN ISSN 0239-7129. Dostupné na DOI 10.13140/2.1.2394.5284.
- [25] FERRARA, Claudio a Daniel PHILIPP. Why Do PV Modules Fail?. *Energy Procedia*. 2012, ročník 15, s. 379-387. ISSN 1876-6102. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.046>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610212003827>. International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, Symposium O.
- [26] PVEDUCATION.ORG. *Heat Generation in PV Modules*. Dostupné na <https://www.pveducation.org/pvcdrom/modules-and-arrays/heat-generation-in-pv-modules>.
- [27] PVEDUCATION.ORG. *Heat Loss in PV Modules*. Dostupné na <https://www.pveducation.org/pvcdrom/modules-and-arrays/heat-loss-in-pv-modules>.
- [28] HAMMAMI, Manel, Simone TORRETTI, Francesco GRIMACCIA a Gabriele GRANDI. Thermal and Performance Analysis of a Photovoltaic Module with an Integrated Energy Storage System. *Applied Sciences*. 2017, ročník 7, č. 11. ISSN 2076-3417. Dostupné na DOI 10.3390/app7111107. Dostupné na <https://www.mdpi.com/2076-3417/7/11/1107>.
- [29] *Solids, Liquids and Gases - Thermal Conductivities*. Dostupné na https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.
- [30] KOSKY, Philip, Robert BALMER, William KEAT a George WISE. *Chapter 14 - Mechanical Engineering*. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815073-3.00014-4>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128150733000144>.
- [31] RUDICKÁ, Andrea. *Fotocitlivé kompozice v tenkých polymerních vrstvách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. Bakalářská práce. Dostupné na https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=172647.

- [32] SEGBEFIA, Oscar Kwame, Anne Gerd IMENES a Tor Oskar SÆTRE. Moisture ingress in photovoltaic modules: A review. *Solar Energy*. 2021, ročník 224, s. 889-906. ISSN 0038-092X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.06.055>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X21005375>.
- [33] GUL, Rizwan M., Muhammad Ali KAMRAN, Fahad Ullah ZAFAR a Muhammad NOMAN. The impact of static wind load on the mechanical integrity of different commercially available mono-crystalline photovoltaic modules. *Engineering Reports*. 2020, ročník 2, č. 12, s. e12276. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1002/eng2.12276>. Dostupné na <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/eng2.12276>.
- [34] HRZINA, Pavel. *Mechanismus vzniku a šíření vady fotovoltaických modulů známé jako šnečí cestičky*. Dostupné na <https://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/technicka-zarizeni-budov/fotovoltaika/mechanismus-vzniku-a-sireni-vady-fotovoltaicky-modulu-zname-jako-sneci-cesticky>.
- [35] CHANG, Tony. *11 Common Solar Panel Defects and How to Avoid Them*. Dostupné na <https://www.winaico.com.au/blog/common-solar-panel-defects>.
- [36] MUEHLEISEN, Wolfgang, Gabriele C. EDER, Yuliya VORONKO, Markus SPIELBERGER, Horst SONNLEITNER, Karl KNOEBL, Rita EBNER, Gusztav UJVARI a Christina HIRSCHL. Outdoor detection and visualization of hailstorm damages of photovoltaic plants. *Renewable Energy*. 2018, ročník 118, s. 138-145. ISSN 0960-1481. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.010>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117311114>.
- [37] ANDREWS, Rob, A. POLLARD a Joshua PEARCE. The Effects of Snowfall on Solar Photovoltaic Performance. *Solar Energy*. 04, 2013, ročník 92, s. 84-97. Dostupné na DOI 10.1016/j.solener.2013.02.014.
- [38] OGBOMO, Osarumen O., Emeka H. AMALU, N.N. EKERE a P.O. OLAGBEGI. Effect of Coefficient of Thermal Expansion (CTE) Mismatch of Solder Joint Materials in Photovoltaic (PV) Modules Operating in Elevated Temperature Climate on the Joint's Damage. *Procedia Manufacturing*. 2017, ročník 11, s. 1145-1152. ISSN 2351-9789. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.236>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351978917304444>. 27th International Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing, FAIM2017, 27-30 June 2017, Modena, Italy.
- [39] BELIK, Milan. PV panels under lightning conditions. In: *Proceedings of the 2014 15th International Scientific Conference on Electric Power Engineering (EPE)*. 2014. s. 367-370. Dostupné na DOI 10.1109/EPE.2014.6839446.
- [40] NDIAYE, Ababacar, Abdérafi CHARKI, Abdessamad KOBİ, Cheikh M.F. KÉBÉ, Pape A. NDIAYE a Vincent SAMBOU. Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review. *Solar Energy*. 2013, ročník 96, s. 140-151. ISSN 0038-092X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.07.005>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X13002703>.
- [41] KAHOU, Nabil, Rachid CHENNI, Hocine CHEGHIB a Saad MEKHILEF. Evaluating the reliability of crystalline silicon photovoltaic modules in harsh environment. *Renewable Energy*. 2017, ročník 109, s. 66-72. ISSN 0960-1481. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.078>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148117301647>.

- [42] RAKOUSEK, David. *PID efekt, diagnostika a důsledky*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2017. Bakalářská práce. Dostupné na <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/68395/F3-BP-2017-Rousek-David-PID%20efekt%2C%20diagnostika%20a%20dusledky.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [43] SCHRÖPFEROVÁ, Lenka. *Ekonomické důsledky časového vývoje vad FVE*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, květen 2017. Bakalářská práce. Dostupné na <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/69516>.
- [44] BABÍKOVÁ, Jitka. *Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. Bakalářská práce. Dostupné na https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/16006/bab%3ADkov%3%A1_2011_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- [45] KIM, Jae Hyun, Yadong LYU, Andrew FAIRBROTHER, David C. MILLER, Michael D. KEMPE, Michael KÖHL a Xiaohong GU. Nanomechanical and Fluorescence Characterizations of Weathered PV Module Encapsulation. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2021, ročník 11, č. 3, s. 725-730. Dostupné na DOI 10.1109/JPHOTOV.2021.3053657.
- [46] ČERNÁ, Ladislava, Ivan KUDLÁČEK, Tomáš FINSTERLE, Pavel HRZINA, Vítězslav BENDA a Jan ŠUTKA. *EKONOMICKÁ BILANCE VÝROBY A LIKVIDACE FOTOVOLTAICKÝCH MODULŮ INSTALOVANÝCH V ČR*. Dostupné na http://www.solarniasociace.cz/tmp/studie_cvut_bilance_solarni_panely.pdf.
- [47] DENG, Rong, Nathan L. CHANG, Zi OUYANG a Chee Mun CHONG. A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019, ročník 109, s. 532-550. ISSN 1364-0321. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.020>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119302321>.
- [48] PVPS, Iea. *Task 12: Life Cycle Inventory of Current Photovoltaic Module Recycling Processes in Europe*. Dostupné na https://www.researchgate.net/publication/324703317_Task_12_Life_Cycle_Inventory_of_Current_Photovoltaic_Module_Recycling_Processes_in_Europe.
- [49] GRANATA, G., F. PAGNANELLI, E. MOSCARDINI, T. HAVLIK a L. TORO. Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, ročník 123, s. 239-248. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.012>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481400018X>.
- [50] PAGNANELLI, Francesca, Emanuela MOSCARDINI, Giuseppe GRANATA, Thomas ABO ATIA, Pietro ALTIMARI, Tomas HAVLIK a Luigi TORO. Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. *Waste Management*. 2017, ročník 59, s. 422-431. ISSN 0956-053X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.011>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16306699>.
- [51] JIA, Zhang a Lu FANG. Review of solar photovoltaic system recycling technologies and regulations in China. In: *International Conference on Power Engineering & Energy, Environment (PEEE 2016)*. 2016. Dostupné na <https://scholar.archive.org/work/pibyqanzgfaynok7qpfnripbae/access/wayback/http://dpi-proceedings.com/index.php/dteees/article/download/3828/3472>.

- [52] SCHRIJNEMAKERS, Audrey, Frédéric BOSCHINI a Rudi CLOOTS. *METHOD FOR RECYCLING PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS MODULE*. Dostupné na <http://patents.google.com/patent/EP3118902A1/en#patentCitations>.
- [53] TOMIOKA, Osamu. *Japanese companies work on ways to recycle a mountain of solar panels*. Dostupné na <https://asia.nikkei.com/Business/Biotechnology/Japanese-companies-work-on-ways-to-recycle-a-mountain-of-solar-panels>.
- [54] LUNARDI, Marina Monteiro, Juan Pablo ALVAREZ-GAITAN, José I. BILBAO a Richard CORKISH. *A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules*. Dostupné na DOI 10.5772/intechopen.74390. Dostupné na <https://doi.org/10.5772/intechopen.74390>.
- [55] ITO, Masafumi. *Development of Recycling Technology of Glass and Metals from Photovoltaic Panels by Separation with a Heated Cutter*. Dostupné na <https://www.nedo.go.jp/content/100806683.pdf>.
- [56] DIAS, Pablo, Selene JAVIMCZIK, Mariana BENEVIT a Hugo VEIT. Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*. 2017, ročník 60, s. 716-722. ISSN 0956-053X. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.036>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16305001>. Special Thematic Issue: Urban Mining and Circular Economy.
- [57] OSMAN, Ahmed I., Xiaolei ZHANG, Adrian MURPHY, Rory DOHERTY, Kevin MORGAN, David W. ROONEY, John HARRISON, Rachel COULTER a Dekui SHEN. Assessment of the energy recovery potential of waste Photovoltaic (PV) modules. *Scientific Reports*. 2019, ročník 9. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41762-5>.
- [58] T., Doi, Tsuda I., Unagida H., Murata A., Sakuta K. a Kurokawa K. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001, ročník 67, č. 1-4, s. 397 – 403. Dostupné na DOI 10.1016/S0927-0248(00)00308-1. Dostupné na <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0035283793&doi=10.1016%2fS0927-0248%2800%2900308-1&partnerID=40&md5=b7a25fe42dd52c64842e5f56c4d48250>.
- [59] AZEUMO, Maurianne Flore, Conte GERMANA, Nicolò Maria IPPOLITO, Medici FRANCO, Piga LUIGI a Santilli SETTIMIO. Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019, ročník 193, s. 314-319. ISSN 0927-0248. Dostupné na DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.035>. Dostupné na <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024819300510>.
- [60] KLUGMANN-RADZIEMSKA, Ewa, Piotr OSTROWSKI, Adam CENIAN a Mirosław SAWCZAK. Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 01, 2010, ročník 17, s. 385-391. Dostupné na https://www.researchgate.net/publication/279938128_Chemical_thermal_and_laser_processes_in_recycling_of_photovoltaic_silicon_solar_cells_and_modules.
- [61] KEIICHI KOMOTO, Jin-Seok Lee. *End-of-Life Management of Photovoltaic Panels: Trends in PV Module Recycling Technologies*. IEA PVPS Task12, Subtask 1, Recycling Report IEA-PVPS T12-10:2018, January 2018. ISBN 978-3-906042-61-9. Dostupné na <https://iea-pvps.org/publications/>.