

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Praktická geobiologie



Marta Koudelová

Prvkové složení fotovoltaických panelů

Chemical composition of photovoltaic panels

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce: doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Praha, 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 19. 5. 2015

Podpis

Poděkování

Děkuji svému školiteli RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D. za vedení práce, odborné konzultace a trpělivost.

Dále bych chtěla poděkovat LGÚ UK a jejím zaměstnancům, Lence Jílkové, Ing. Věře Vonáskové, Ph.D. a Doc. Ladislavu Strnadovi, za pomoc a rady při zpracování a analýze vzorků a při vypracování této práce. Dále děkuji ing. Radku Srbeckému, ing. Lukáši Ploškovi a ing. Martinu Fišerovi z firem Asekol a Enviropol za poskytnuté vzorky fotovoltaických panelů.

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku fotovoltaických panelů a článků. Byla provedena rešerše vybrané dostupné literatury s cílem charakterizovat jednotlivé typy krystalických i tenkovrstvých fotovoltaických článků a popsat jejich využití ve světě i na území České republiky. Práce se dále zabývá jejich recyklací a další využitelností jejich vrstev a možným vlivem na životní prostředí. V praktické části se práce zabývá pěti vybranými vzorky fotovoltaických panelů. Tyto vzorky byly odebrány, připraveny k analýzám a následně analyzovány. Výsledky provedených chemických analýz byly porovnány s údaji uvedenými v literatuře. Na základě provedených multiprvkových chemických analýz vybraných vzorků, lze konstatovat, že fotovoltaické panely obsahují rizikové prvky (např. As, Cd, Sb, Mo), ale i ekonomicky využitelné prvky (Ag). Významný je obsah křemíku (až 78,18 % SiO_2).

Klíčová slova

Fotovoltaický panel, fotovoltaický článek, prvková analýza, rizikové prvky, recyklace

Summary

The bachelor's thesis is focused on the issue of photovoltaic cells and panels. The literature search was formed from selected available literature with the purpose to characterize different types of the crystalline silicon photovoltaic cells and thin-films photovoltaic cells and describe the application of photovoltaic cells in the world and in the Czech Republic. In the next part of this thesis is a summary of current knowledge about recycling of photovoltaic cells and other utilization of layers and their possible impact on the environment.

The practical part of the thesis deals with selected samples of PV panels. A few samples of photovoltaic panels were taken for chemical analyses. Chemical analyses are performed of the five samples of the photovoltaic panels. The results of chemical analyses were compared with acquired data from the literature. The results of the multielementary analysis of selected samples was that the photovoltaic panels contain a risk elements (e. g. As, Cd, Sb, Mo). The PV panels also contain economics utilizable elements (Ag). Content of silicon is up to 78,18 % SiO₂.

Key words

Photovoltaic panel, photovoltaic cell, chemical analysis, risk elements, recycling

Obsah

1. Úvod	1
2. Fotovoltaické panely	2
2. 1. Obecný popis fotovoltaiky	2
2.2. Křemík	2
2. 2. 1. Charakteristika křemíku	2
2. 2. 2. Využití křemíku v PV článkách	2
2. 3. Fotovoltaické články na bázi krystalického křemíku (c-Si)	3
2. 3. 1. Monokrystalické články	3
2. 3. 2. Polykrystalické články	4
2. 4. Tenkovrstvé články	4
2. 4. 1. Amorfnní křemíkové články (a-Si)	5
2. 4. 2. Mikromorfnní solární články (A-Si a μ -Si)	5
2. 4. 3. Články na bázi prvků mědi, india a selenu (CIS), CuInSe_2	6
2. 4. 4. Články na bázi prvků mědi, india, galia a selenu (CIGS), Cu(InGa) Se_2	6
2. 4. 7. Články na bázi sulfidu kademnatého (CdS)	7
2. 4. 5. Články na bázi teluridu kademnatého (cadmium tellurid), CdTe	7
2. 4. 6. Články na bázi arsenidu galia, GaAs	7
2. 4. 8. Články vyrobené z barviva a organické solární články (DSSCs)	8
2. 5. Nový trend ve výrobě PV článkách	8
2. 6. Vrstvy PV panelů a jejich složení	9
2. 6. 1. Sklo	9
2. 6. 2. Ethylen vinyl acetát kopolymer	10
2. 6. 3. Aktivní vrstva	10
2. 6. 4. Kontaktní vrstvy	10
2. 6. 5. Antireflexní vrstva	11
2. 6. 6. Substrát	11
2. 6. 7. Hliníkový rám	12
2. 7. Energetické využití PV panelů	12
2. 7. 1. PV energie v České republice	13
2. 7. 2. Ve světě	14
2. 8. Nakládání s použitými PV panely a PV panely jako netradiční zdroj surovin	15
3. Příklad chemického složení odpadních PV panelů – reálné vzorky	18
3. 1. Odběr a příprava vzorků	18

3. 1. 1. Odběr vzorků.....	18
3. 2. Příprava vzorků PV panelů.....	18
3. 2. 1. Rozklad 1	18
3. 2. 2. Rozklad 2	19
3. 2. 3. Rozklad 3	19
3. 3. Použité analytické metody	19
3. 3. 1. Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	19
3. 3. 2. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES).....	20
3. 3. 3. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)	20
4. Výsledky.....	21
5. Diskuze.....	25
6. Závěr.....	26
7. Seznam použité literatury	27

Seznam použitých zkratk

PV - fotovoltaický

WEEE - elektroodpad (Waste of electrical and electronic equipment)

ŽP- životní prostředí

ČEZ - České Energetické Závody

DPH - daň z přidané hodnoty

UV – ultrafialové záření

°C – stupeň Celsia

MW - megawatt

EVA - ethylen vinylacetát kopolymer

PVB – polyvinylbutyral

TPSE - termoplast silikonového elastomeru

PVDF – polyvinylidenfluorid

PETP – polyethylentereftalát

TPT - tedlar (polyvinylidenfluorid) - polymer (polyetylentereftalát) – tedlar
(polyvinylidenfluorid)

Si - křemík

c-Si – krystalický křemík

a-Si – amorfni křemík

A-Si a μ -Si – mikromorfni křemík (články z mikrokrystalického a amorfniho křemíku)

sg-Si – solární křemík

mg-Si – metalurgický křemík

CIS - Copper - Indium - diSelenid = dvojselenid mědi- india

CIGS – Copper - Indium - Galium – diSelenide = dvojselenid mědi – india obohacený galiem

CdTe – telurid kademnatý

CdS – sulfid kademnatý

GaAs – arsenid galitý

CPV - koncentrátorový fotovoltaický článek

TCO - transparentní vodivý oxid (transparent conductive oxide)

LCA - life cycle analysis (životní cyklus výrobku)

SiC - karbid křemíku

PEG - polyethylenglykol

AAS - atomová absorpční spektrometrie

FAAS - plamenová atomová absorpční spektrometrie (Flame atomic absorption spectrometry)

ETA AAS - atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací

HG AAS - atomová absorpční spektrometrie s generací těkavých sloučenin

ICP OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP MS - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

DART - metoda přímé analýzy v reálném čase

GC - plynová chromatografie

HPLC - vysoce účinná kapalinové chromatografie

1. Úvod

V současnosti se obrací pozornost k obnovitelným zdrojům energie, které mají nahradit vyčerpatelné zdroje energie. Obnovitelné zdroje mají představovat menší závislost a větší šetrnost vůči životnímu prostředí. Jedním z významných alternativních zdrojů je fotovoltaika, díky níž dochází k přeměně slunečního záření na elektrickou energii. Za účelem získávání obnovitelného zdroje energie se sestavují fotovoltaické (PV) panely, skládající se z aktivní vrstvy a z několika vrstev konstrukčních odolných zapouzdřovacích materiálů. Pro energetiku, která využívá sluneční energii, je významný fotovoltaický (solární) článek, fungující na principu fotovoltaického jevu.

Fotovoltaický jev je známý z experimentů A. E. Becquerela z roku 1839. Vývoj PV článků probíhá od sedmdesátých let 19. století, kdy byl sestaven první selenový článek se zlatými kontakty s malou účinností (cca 6%). Od 19. století došlo na poli fotovoltaiky ke značným pokrokům. Vývoj od té doby postupuje k PV článkům s nejvyšším možným výkonem, ale zároveň s co nejnižšími náklady na materiál a technologii výroby. Je proto významné znovu využít co největší množství materiálů použitých na výrobu panelů, neboť samotná výroba a konec jejich životnosti může negativně ovlivňovat životní prostředí. Nabízí se zde tedy možnost recyklace vyřazených (použitých) PV panelů, které patří do skupiny elektroodpadu (WEEE). Významná je například recyklace křemíku, neboť jeho opakované využití značně snižuje náklady na výrobu PV panelů. Stejně tak recyklace tenkovrstvých materiálů, které se mohou po recyklaci použít k výrobě nových solárních článků.

Tato práce je tedy zaměřena na studium prvkového složení několika různých typů PV článků a dalších vrstev v PV panelech. Dále je práce zaměřena na studium jejich chemického složení se zaměřením na „urban mining“ prvků z recyklace použitých PV panelů. Dalším významným tématem je získání informací o obsazích rizikových prvků z hlediska ochrany ŽP. PV články začínají pronikat do každodenního života lidí ve vyspělých zemích. Z počátku vývoje se jednalo o malé aplikace v kalkulačkách, nabíječkách a malé střešní aplikace. Dnes se s nimi můžeme setkat v podobě velkoplošných fotovoltaických elektráren instalovaných v extravilánech na velkých územních plochách. Obrovský rozvoj fotovoltaických článků je spojen i s jejich aplikacemi pro pohon automobilů, tramvají, lodí a letadel.

Kromě potenciální zátěže rizikovými prvky je třeba zmínit, že rozsáhlé fotovoltaické elektrárny se potýkají s velmi negativními vlivy především s ohledem na zábor půdy a narušení krajinného rázu.

2. Fotovoltaické panely

2. 1. Obecný popis fotovoltaiky

Při fotovoltaickém jevu se jedná o přeměnu světla v solárně aktivních látkách na elektrickou energii. Solární články s vytvořenou pravidelnou krystalickou mřížkou, tvořené především z křemíkových polovodičů, absorbují světelnou energii fotonů a stávají se tak vodivými. To je způsobeno pohybem atomů v pásnu prostorového náboje mezi 2 rozdílnými polovodičovými oblastmi, mezi nimiž vzniká vnitřní elektrické pole. To je způsobeno pohybem elektronů z oblasti záporně nabitého polovodiče n , kde převažují elektrony, k přední straně článku, kde je kladně nabitá oblast polovodiče p , kde převažují díry. Kladné elektrické náboje putují k zadní straně článku do oblasti polovodiče n . Vlivem tohoto pohybu v pn přechodu dochází ke vzniku elektrického napětí (Haselhuhn, 2010; Cenek a kol., 2001).

2.2. Křemík

Křemík je nejvíce využívaným prvkem v PV panelech, proto je mu věnována kapitola 2.2.

2. 2. 1. Charakteristika křemíku

Křemík (Si) je druhý nejrozšířenější prvek na Zemi. Čistý křemík je tmavošedé lesklé barvy. Jedná se o lehkou, neprůhlednou látku, která krystaluje v kubické soustavě. V periodické tabulce se nachází ve čtvrté hlavní podskupině (tedy 14. skupině). Má značnou tvrdost (7 v Mohsově stupnici tvrdosti) i křehkost (Remy, 1972).

V přírodě se nevyskytuje samostatně. Tvoří sloučeniny, nejčastěji s kyslíkem, nejznámější sloučenina je kyselina křemičitá (H_2SiO_3) a sloučeniny na ni vázané (SiO_2), což je pevná a těžce tavitelná látka, která se díky své vazbě k fluoru rozpouští v kyselině fluorovodíkové (HF) za vzniku hexafluorokřemičité kyseliny. Křemík snadno reaguje s roztoky hydroxidů alkalických kovů. Čistý křemík je v kyselinách, za běžných podmínek, špatně až téměř nerozpustná látka (např. Jursík, 2001; Remy, 1972). Rozklad vzorků na bázi křemíku se provádí pomocí kyseliny fluorovodíkové (HF) nebo polymerizací SiO_2 (Johnson a kol., 1981).

2. 2. 2. Využití křemíku v PV článcích

Vodivý charakter křemíku je následkem slabých kovalentních vazeb k jádru, což vede k snadnému uvolnění elektronů, a tedy vodivosti elektrického proudu. Pro své vodivé vlastnosti se používá jako polovodič v PV článcích. Křemík se získává redukcí SiO_2 nebo křemičitých halogenů za vysoké teploty s uhlíkem, hořčíkem nebo hliníkem. Pro výrobu PV článků se získává křemík z odpadů elektronického průmyslu, jelikož je to z hlediska ceny a zásob nejvýznamnější materiál (Jursík, 2001; Remy, 1972; Radziemska a kol., 2009).

Oxid křemnatý (SiO) vzniká v plynném skupenství při zahřívání SiO₂ s uhlím nebo při zahřívání oxidu křemičitého s křemíkem (Remy, 1972).

2. 3. Fotovoltaické články na bázi krystalického křemíku (c-Si)

U fotovoltaických článků je odlišnost mezi klasickými krystalickými fotovoltaickými články a tenkovrstvými články. Jejich jednotlivé typy jsou popsány v této kapitole. Znárodnění fotovoltaických panelů s aktivní vrstvou z krystalického křemíku je na obrázku 1.



Obrázek 1. Jednotlivé vrstvy PV panelu (Upraveno dle: <http://www.dowcorning.com>).

Krystalický solární článek je destička o tloušťce asi 0,3 mm. Tvoří ji dvě rozdílně dotované vrstvy. To znamená, že u nich dochází k záměrné změně jejich elektrické vodivosti a vlastností díky umělému vpravení atomů jiného prvku do vrstev. Vrstva, která je záporně dotována fosforem, je obrácená ke světlu a pod ní se nachází vrstva kladně dotovaná bórem. Zadní stranu článku tvoří celoplošná kovová elektroda, jež je zde umístěna pomocí hliníkové nebo stříbrné pasty. Na přední straně tvoří elektrodu tenká mřížka zabírající co nejmenší část povrchu článku, aby nebránila průniku světla. Na povrchu článku je umístěná antireflexní vrstva, která snižuje odražení světla od povrchu a tím zvyšuje absorpci. Má také vliv na zbarvení článků. Z původně šedých křemičitých článků je u monokrystalických článků patrná černá barva, polykrystalických článků modrá. Odlišné vlastnosti, výkon, barva i tvar jsou dány rozdílnou koncepcí a materiálem u jednotlivých typů článků (Radziemska a kol, 2009; Haselhuhn, 2010).

2. 3. 1. Monokrystalické články

Monokrystalické křemíkové články se vytvářejí vyřezáváním z křemíkových ingotů do tvaru čtverce či čtvercových tvarů se zakulacenými rohy. Ingoty jsou kulaté monokrystalické tyče, které jsou připraveny pomalým táhnutím z metalurgicky surového křemíku (vysoce čisté taveniny). Tato výrobní metoda se nazývá Czochralskiho proces. Pro dokončení článku je na

vrchní stranu destičky, které jsou dotované příměsí p typu (pozitivní vodivost), napařena tenká vrstva fosforu. Poté se přidají na spodní stranu zadní kontaktní vrstvy vodivého kovu a antireflexní vrstvy. Monokrystalické články jsou vysoké kvality, jejich maximální účinnost v laboratoři je až 30 %, i když jejich průměrná účinnost je mezi 14 - 22 %. Šedá barva křemíku se díky stejnorodosti (homogenitě) materiálu a antireflexní vrstvě mění v tmavě modré až černé zbarvení (např. Jungbluth, 2005; Haselhuhn, 2010; Brož a Šourek, 2003).

2. 3. 2. Polykrystalické články

Polykrystalické články mají snadnější postup výroby, což se projevuje na jejich ceně a průmyslovém využití. Vytvářejí se hromadně z polykrystalických křemíkových bloků, které se řezou na tyče, ze kterých se odřezávají finální destičky. Při této metodě, zvané blokové lití, se předchází větším ztrátám materiálu při řezání. Poté se na ně, stejně jako u předchozích monokrystalických článků, napaří vrstva fosforu, přidají se zadní kontaktní vodivé vrstvy a antireflexní vrstvy. Průměrná účinnost současných polykrystalických článků je 13 – 16 %. Krystaly u polykrystalických článků jsou různě orientované, čímž vzniká modré zbarvení (Brož a Šourek, 2003; Haselhuhn, 2010).

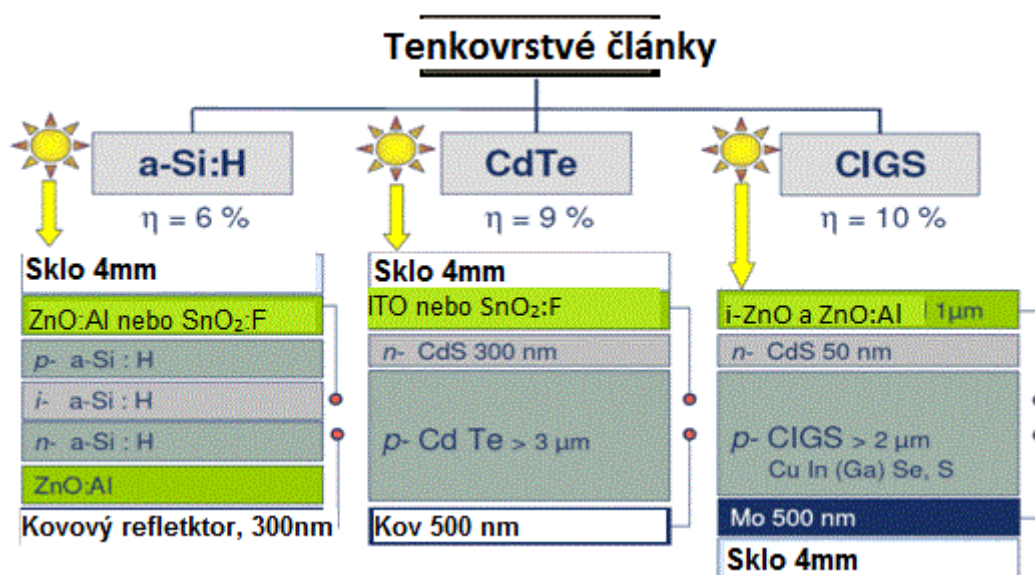
Polykrystalické pásové křemičité články

Jedná se o další variantu polykrystalických článků, u kterých je sníženo množství ztráty křemíku. Touto metodou se vytváří fólie, která je tažená rovnou z taveniny a má již výslednou tloušťku destičky. Fólii zbývá jen nařezat na kousky, což se provádí hlavně laserem. Ač se jedná o polykrystalické články, vypadají jako monokrystalické. Z krystalických článků mají pásové křemičité články nejnižší energetickou náročnost na zpracování (Haselhuhn, 2010; Alsema a De Wild-Scholten, 2006).

2. 4. Tenkovrstvé články

Jedná se o články, u kterých se na sklo nanáší několika milimetrová vrstva materiálu solárních článků pomocí laseru. Levnější a flexibilnější variantou je nanášení vrstvy solárních článků například na polymer nebo kovové fólie, díky nimž jsou PV moduly ohebné/pružné. Elektrické propojení se vytváří již při výrobě článků. Na vrstvu skla se nanáší přední kontakty, které tvoří vrstva oxidů kovu, nejčastěji oxid zinečnatý, oxid cíničitý a oxid indium-cíničitý. Tato vrstva oxidů kovu, TCO (transparent conductive oxide), je vysoce vodivá a průhledná. Nanáší se pomocí infračerveného nebo ultrafialového záření laseru (Bartlome a kol., 2010). Výhodou těchto článků je nižší spotřeba energie, materiálů, technologické náklady na výrobu. Dále je méně ovlivňují sluneční podmínky a využívají větší část spektra. Mají vysokou průhlednost, stejnorodý vzhled a využívají i umělé světlo. Původně byly

vymyšleny jako náhrada krystalických PV článků, nicméně počáteční náklady a investice do této technologické výroby a montáže jsou vysoké. Navíc tenkovrstvé články dosahují jen asi poloviční účinnosti krystalických křemíkových článků. Podíl na světové distribuci na trhu PV článků je u tenkovrstvých PV článků na bázi CdTe, CI(G)S a amorfního křemíku je přibližně 25% (Haselhuhn, 2010; Quaschnig, 2010). Rozdělení nejvýznamnějších skupin tenkovrstvých článků je na obrázku 2.



Obrázek 2. Schéma tenkovrstvých PV článků (Upraveno dle: <http://www.sneresearch.com>).

2. 4. 1. Amorfní křemíkové články (a-Si)

Amorfní články jsou tvořené z amorfního křemíku, který se může v tenkých vrstvách nanést na sklo i kov, a tak se může vytvářet tabulové sklo s fotovoltaickými schopnostmi. Není zde krystalické, nýbrž síťovité uspořádání. To má vliv na dotovanou difuzní vzdálenost křemíku. V amorfní formě je difuzní vzdálenost krátká, proto je zde zabudovaná pin struktura. Pin struktura je nedotovaná vrstva, která absorbuje světlo a dochází v ní ke vzniku náboje. Leží mezi vrstvami *p* a *n* vytvářejícími elektrické pole. U některých článků je na sobě naskládáno více vrstev pin struktury pro větší výkonnost systému. U amorfních článků je známá nízká účinnost. Po 6 – 12 měsících dochází k jejímu dalšímu snižování. Jejich průměrná účinnost se pohybuje mezi 5 – 7 % (Haselhuhn, 2010; Brož a Šourek, 2003).

2. 4. 2. Mikromorfnní solární články (A-Si a μ-Si)

V mikromorfnních člancích se spojuje mikrokrytalický a amorfnní křemík, což umožňuje lepší využití slunečnního spektra a menšnnímu počátečnnímu poklesu účinnosti než u amorfnních článků. Na sklo se aplikuje vrstva amorfnního křemíku o tlouštkce asi 0,3 mikrometru. Na straně odvrácené od skla, vlivem oddělovacích parametrů plazmy, dochází ke krystalizaci struktury

do tvaru pyramid. Díky pyramidové struktuře získávají mikromorfnní solární články lepší optické a elektrické vlastnosti. Docílená účinnost je zde až 11 % (Haselhuhn, 2010).

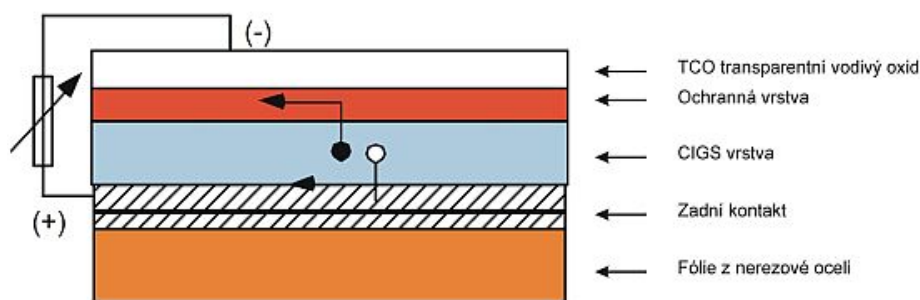
2. 4. 3. Články na bázi prvků mědi, india a selenu (CIS), CuInSe_2

CIS články jsou pevným kompozitním polovodičovým materiálem (typ p) složený z mědi (Copper), india (Indium) a selenu (Selenium). U CIS článků se nosné sklo potáhne slabou kontaktní vrstvou, na kterou nasedá absorpční vrstva CIS, vrstva dvojselenidu mědi-india, s vodivostí typu p . Poté se zde nachází vrstva sulfidu kadmia s vodivostí typu n . Tento model snižuje ztráty vlivem chyb v krystalické mřížce. CIS články nepodléhají degradaci světlem, ale je u nich problém s ustálením v horkém a vlhkém prostředí. Je proto nutné důkladné zapouzdření. CIS články jsou tenkovrstvé články s velmi slibnou technologií do budoucna. Jejich současná účinnost je až 11%. Barva článků je tmavošedá až černá (Haselhuhn, 2010; Dargel a kol., 2009).

2. 4. 4. Články na bázi prvků mědi, india, galia a selenu (CIGS), Cu(InGa)Se_2

Jsou další variantou CIS článků, které kromě mědi, india a selenu navíc obsahují galium. Umísťují se často na neprůhledné substráty, jako jsou ocelové nebo plastové fólie pomocí laserového gravírování. CIGS články mají často zadní kontakt tvořený molybdenem (Mo) o tloušťce 1 μm . K umístění molybdenu se používají ultrakrátké laserové pulsy nebo naprašování (Bartlome a kol., 2010). Zadní kontakt je tvořený ZnO ve dvou vrstvách. První vrstva je 50 nm silná a pod ni je umístěná vrstva o tloušťce 200 nm ZnO, která je dopovaná hliníkem. PV článek je dokončen mřížkou z niklu a stříbra (Ni/Ag) a natřením antireflexní vrstvou, která je tvořená fluoridem hořečnatým (MgF_2). Jako odolná ochrana byla vytvořená vrstva obsahující kadmium (Cd). Nesmí však být příliš silná ani tenká, protože by to narušilo její vodivost proudu nebo propustnost. Proto byla vyvinutá vyrovnávající vrstva CdS: Zn (Ward a kol., 2002). V jiné práci (Bae a kol., 2013) je vyrovnávací vrstva CdS: Zn o tloušťce 70 nm, která je umístěná na TCO vrstvě. Tato vrstva vykazuje větší propustnost (0,47%) než vrstva obsahující pouze CdS. Nicméně, nebyla prokázána přítomnost zinku ve vyrovnávající vrstvě, ale ve vrstvě TCO (Bae a kol., 2013).

V práci (Dargel a kol., 2009) byl popsán lehký a flexibilní substrát ze skleněných vláken. Povrch substrátu musel být kvůli jeho různým tloušťkám potažen tenkou vrstvou laku, složenou hlavně z barya (Ba), železa (Fe), niklu (Ni) a sloučenin síry (S). Aby se zabránilo pohybu prvků, přidává se vyrovnávací vrstva a molybdenový kontakt. Během analýz byla v laku zjištěna přítomnost dalších prvků (Mg, Al, Si, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Zn, Ba). Nebyl prokázán pohyb těchto prvků do CIGS vrstvy. Znázornění článku typu CIGS je na obrázku 3.



Obrázek 3. CIGS technologie - druhá generace CIGS tenkovrstvých PV panelů (Zdroj: <http://www.solarinovinky.cz>).

2. 4. 7. Články na bázi sulfidu kademnatého (CdS)

Jedním z prvních používaných polovodičů byl sulfid kademnatý CdS v podobě tenkých vrstev společně se sulfidem měďným - Cu_2S . Pro větší schopnost absorpce se používá kombinace CdS se zinkem (Bae a kol., 2013). Fotovoltaické články s různorodým přechodem Cu_2S -CdS mají nízkou hmotnost. CdS články jsou jen málo stabilní a jejich účinnost dosahuje kolem 10 %. Větší potenciál má kombinace CdS s teluridem kademnatým (CdTe). Původně byly vytvořené pro kosmické aplikace. Používají se pro napájení zařízení s malým příkonem (Brož a Šourek, 2003; Cenek, 2001).

2. 4. 5. Články na bázi teluridu kademnatého (cadmium telurid), CdTe

Při výrobě CdTe článků se užívá vakuová metoda. Dochází při ní k vylučování polovodičových vrstev při teplotě asi 700° Celsia. Jedná se o materiál spojující monokrystaly i vrstvy. CdTe články v bezrámových modulech s dvojitým sklem mají lesklou tmavozelenou až černou barvu a dosahují až 11 % účinnosti. Jeví se jako nejslibnější řešení pro výrobu PV článků. Zadní kontakty jsou tvořeny zlatem.(Brož a Šourek, 2003; Haselhuhn, 2010). Vodivé vrstvy v CdTe člancích jsou kadmium (Cd), telurid kademnatý (CdTe), TCO a vyrovnávací vrstvy chránící TCO. Ve vrstvě CdZnS/CdTe je vysoká přítomnost zinku. V místech děr v okolí tlumicí vrstvy jsou prvky z matrice, zatímco u části s CdTe:As a zadního kontaktu může být přítomen arzen (As) (Kartopu a kol., 2014).

2. 4. 6. Články na bázi arsenidu galia, GaAs

Arsenid galia je dalším významným materiálem pro použití ve PV člancích. GaAs články dosahují účinnosti kolem 20 %, což je více než u většiny křemíkových článků, ale jejich výroba není tolik rozvinutá kvůli jejich vysoké ceně. Další překážkou je vyšší hustota arsenidu galia ($5,2 \text{ g/cm}^3$) oproti křemíku ($2,33 \text{ g/cm}^3$). Problémem je i významně křehčí struktura článků. Výhodou GaAs článků je poměrně vysoká účinnost přeměny energie a

provoz i za teplot přesahujících 100°C, při čemž se účinnost sníží pouze nepatrně. Současně mají vysokou odolnost vůči kosmickému záření, proto se hojně využívají ve vesmíru. Při výrobě tenkých GaAs článků se dá odstranit problém s hustotou, neboť aktivní tloušťka čipu z GaAs je významně menší, okolo 60 μm, a využívá celou vnímanou oblast spektra.

Dále se zkoumají nestejnorodé struktury GaAs - GaAlAs, jejichž účinnost může přesáhnout 25 %, a to zvláště při použití koncentrátorů slunečního záření, které soustřeďují a zvyšují působení provozu článků, a tím klesá spotřeba GaAs na jednotku výkonu.

Uvažují se i fotovoltaické články skládající se z křemíkového substrátu, na kterém je nanesena tenká vrstva GaAs. Tím by se mohla zvýšit účinnost až na 30 %, díky využití modré (Si) i červené (GaAs) oblasti spektra (Brož a Šourek, 2003; Cenek, 2001).

2. 4. 8. Články vyrobené z barviva a organické solární články (DSSCs)

Polovodičovým materiálem pro výrobu je oxid titaničitý. Článek vyrobený z barviva absorbuje světlo v organickém barvivu, jedná se tedy o princip absorpce světla jako u rostlin. Fungují i při nízké intenzitě záření a při vyšších teplotách se jejich účinnost dokonce zvyšuje. Nevýhodou těchto článků je ustálenost výkonu. Po dvou letech ztrácí články svou účinnost. Jsou využívány v malých elektronických přístrojích (Haselhuhn, 2010).

2. 5. Nový trend ve výrobě PV článcích

V současné době se provádí výzkum a testují se nové PV články s názvem „Monolithically Integrated Laterally Arrayed Multiple Band gap (MILAMB)“. Články jsou tvořeny kvalitními krystalovými nanovláknami, které jsou tvořeny slitinou kadmia, síry a selenu (CdSSe). Optická kvalita nanovláken zatím svědčí o tom, že by mohlo být dosaženo stejné nebo větší absorpce slunečního spektra než u jiných tenkovrstvých materiálů. Na výrobu CdSSe nanovláken by se mělo spotřebovat menší množství materiálu a proces výroby by měl být také jednodušší. Článek se skládá ze dvou vrstev – CdS a CdSe, které se v jednom procesu vkládají na substrát. Měď je přijímačem náboje ve vrstvě kontaktu teluridu zinečnatého ZnTe. V dlouhodobém časovém horizontu by tak mohly značně konkurovat nízkými náklady a vysokou účinností (Caselli a kol., 2014).

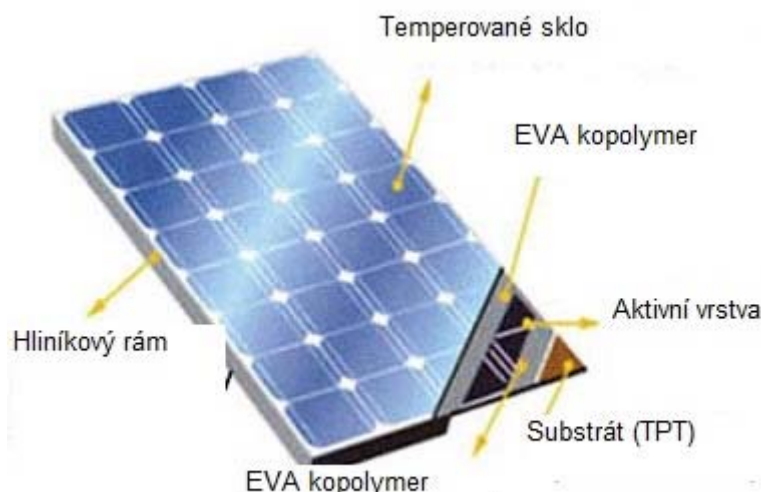
Koncentrované solární články (CPV)

Jedná se o články, které jsou složené ze čtyř sub-článků – PV článků uložených paralelně. Jedná se o technologii tzv. koncentrátorové fotovoltaiky. Články tvoří subčlánky, které jsou vytvořené z vrstev více typů polovodičů uložených na sebe. Každá vrstva článku absorbuje jinou vlnovou délku světelného záření. Sluneční záření je zesíleno optickým koncentrátorem, zvaným Fresnelova čočka. Na zadní straně článku je měděná destička, která odvádí vzniklé

teplo. Původně byly určeny pro vesmírný výzkum, dnes se však využívají i na Zemi. V místech s velkým množstvím slunečního záření dosahují dvojnásobné účinnosti než jiné články v těchto oblastech. Budují se proto koncentrátorové elektrárny, které mají větší účinnost než PV moduly a díky koncentraci se šetří materiál PV článku. Je možné je instalovat do ohnisek parabolických koncentrátorových žlabů nebo parabolických zrcadel. Nicméně, je zde problém s množstvím odpadního tepla, kvůli kterému musí být chlazeny (Quaschnig, 2010; Motlík, 2003).

2. 6. Vrstvy PV panelů a jejich složení

PV panel se skládá z několika vrstev. Zadní strana, zvaná substrát, je tvořena z vrstev polymerů. Na ni nasedá vrstva propojených PV článků, která je opatřena vrstvou kontaktů a je natřena antireflexní vrstvou. Tato aktivní vrstva je zapouzdřena ve fólii z kopolymeru ethylen vinylacetátu (EVA). Přední stranu panelu tvoří odolné kalené sklo, které chrání PV články před vnějšími vlivy. Vrstvy PV panelů jsou podrobněji rozepsány v této kapitole. Pro lepší představení jsou zobrazeny na obrázku 4.



Obrázek 4. Vrstvy PV panelu (Přepřacováno dle: <http://solarphotovoltaic.blogspot.cz>).

2. 6. 1. Sklo

Na přední straně panelu je umístěné temperované (kalené) sklo. Sklo má speciální konstrukci, která zajišťuje silnou mechanickou odolnost. Jedná se o tvrzené solární sklo, charakteristické nízkým obsahem oxidu železa. Tím je zajištěná dostatečná propustnost pro světlo (Jungbluth, 2005).

Pokud je sklo i na zadní straně, nazýváme tento model dvojité skleněný modul (Haselhuhn, 2010).

2. 6. 2. Ethylen vinyl acetát kopolymer

Ethylen vinyl acetát kopolymer, zkráceně EVA kopolymer, se používá u PV panelů jako zapouzdřovací materiál. Tato průhledná fólie se umísťuje z přední i zadní strany PV článků. EVA fólie se roztaví a tím vyplní všechny mezery a odstraní vzduch mezi vrstvami, a tak zabraňuje degradaci solárních článků. Využívá se pro svoji ekonomickou dostupnost, dobrou zpracovatelnost, dielektrickou stálost, nízkou nasákavost a propustnost vody. Dalšími důvody pro použití EVA kopolymeru v PV panelech je toxická nezávadnost, chemická odolnost. Má vysokou přilnavost a mechanickou pevnost, je inertní, proto nenarušuje PV systém a díky své průhlednosti umožňuje optický přenos v dané oblasti světelného spektra. Také do určité míry odolává ultrafialovému záření. Ethylen vinyl acetát kopolymer je odolný vůči olejům, petroleji, a etherům. Naopak se dobře rozpouští v alkoholech, ketonech, chlorovaných a aromatických uhlovodících (např. Ducháček, 2006; Haselhuhn, 2010). Po několika letech provozu však dochází k degradaci, která se projevuje žloutnutím snižujícím výkon PV panelů. Aby se snížila degradace materiálu, přidávají se stabilizátory, které ale ovlivňují odolnost materiálu. Dalšími zapouzdřovacími materiály jsou polyvinylbutyral (PVB) a termoplast silikonového elastomeru (TPSE), ale nejsou tak ekonomicky výhodné. V zapouzdřovacím materiálu EVA kopolymeru byly metodou přímé analýzy v reálném čase (DART) objeveny stabilizátory Tinuvin 770 a Chimassorb 81 (UV-stabilizátory). V TPSE byl nalezen Irganox 1135 (antioxidační stabilizátor), Tinuvin 571 (UV stabilizátor) a stopy Irgafos 168, v PVB vzorku stabilizátor ADK Stab AO 40 (antioxidační stabilizátor) a Tinuvin 328 (UV stabilizátor) pomocí metod hmotnostní spektrometrie - plynné chromatografie (GC/MS) a hmotnostní spektrometrie - vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC/MS) (Hintersteiner a kol., 2014).

2. 6. 3. Aktivní vrstva

Aktivní vrstvu tvoří PV články, u kterých závisí na bázi polovodiče. Typy PV článků jsou popsány výše v kapitolách 2. 3. - 2. 5.

2. 6. 4. Kontaktní vrstvy

Pro výrobu předních elektrod se nejčastěji používá stříbro. Kontakty na zadní straně fotovoltaického článku jsou také tvořeny stříbrem a navíc mají povrch buňky často dodatečně pokrytý tenkou vrstvou hliníku (Al) (Radziemska a kol., 2009).

U tenkovrstvých článků typu CIGS se jako zadní kontakt používá molybden nebo vrstva molybden: sodík/molybden. V přední kontaktní vrstvě se používá dvojitá vrstva tvořená ZnO (40 nm) a ZnO:Al (1 μ m) (Bartlome a kol., 2010; Bae a kol., 2013).

Směs mědi, india a cínu se používá u tenkovrstvých článků typu CIGS, zatímco kontakty ze zlata se používají například u článků z nanovláken CdSSe (např. Bae a kol., 2013; Caselli a kol., 2014).

2. 6. 5. Antireflexní vrstva

Antireflexní povlak, který mění barvu článků a snižuje tak jejich odrazivost, má několik složek. Mezi jeho hlavní složky antireflexních anorganických materiálů patří Ta_2O_5 – oxid tantalitý, TiO_2 – oxid titaničitý, SiO – oxid křemnatý, SiO_2 – oxid křemičitý, Si_3N_4 – nitrid křemíku, Al_2O_3 – oxid hlinitý, ITO (indium-cín-kyslík) – sloučenina india, cínu a kyslíku v různém poměrovém zastoupení.

Pro lepší výsledky se přidávají ještě povlaky obsahující například kombinace ZnS - sulfidu zinečnatého a MgF_2 fluoridu hořečnatého. Také se zde může objevit stopové množství pájecí slitiny Sn/Pb (Radziemska a kol., 2009).

Antireflexní materiály mohou být i organické na bázi polyamidů (Cenek a kol., 2001). Snižování odrazu se dá dosáhnout i stavbou povrchu křemíkového článku. Vytvoří se bodové kontakty, pyramidový povrch a ten se opatří ještě kovovou mřížkou - elektrodou. Jako průhledná a elektricky dobře vodivá elektroda se někdy používá sklo pokryté slabou vrstvou SnO_2 - oxidu cíničitého nebo směsi oxidu cínu a india. Při větších plochách se ovšem i přes tyto vrstvy napařuje kovová mřížka (Cenek, 2001).

Kromě v současné době nejpoužívanější vrstvě ITO (cínem dotovaného oxidu india), jsou dalšími variantami oxid cínu dopovaný zinkem (ZTO) a oxid india dotovaný zinkem (ZIO). Všechny tyto folie mají vynikající elektrické, optické a chemické vlastnosti v kombinaci s efektivností nákladů, nižším odporem a vyšší propustností. ZIO díky svým vlastnostem velmi podobným s ITO přitahuje pozornost. Navíc se tak snižuje použití oxidu india In_2O_3 (Jain a kol., 2010). V práci (Jain a kol., 2010) byla vrstva ZIO nanášena na skleněný substrát v různých poměrech koncentrací ($ZnO: In_2O_3$ - 100: 0, 90:10, 70:30 a 50:50 % hmotnosti). Během procesu žhánání se zjistilo, že indium ve stavu kovu oxiduje a mizí. Vrstva pak byla jemnozrnná a s velkou hustotou zrn.

2. 6. 6. Substrát

Jako substrát se používá kombinace umělohmotných fólií. Kompozice tohoto substrátu (TPT) je tedlar (polyvinylidenfluorid), pod ním polymer (polyetyléntereftalát) a znovu tedlar (polyvinylidenfluorid).

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je kopolymerem vinylidenfluoridu, reprezentuje fluorovodíkové kaučuky v kombinaci s dalšími fluorovanými monomery. Mají výbornou

chemickou a tepelnou odolnost a dobré elektroizolační vlastnosti. PVDF je značně odolný vůči olejům i agresivním chemikáliím aromatického charakteru i silným kyselinám a mírným zásadám. Dále jsou odolné vůči páře, sluneční degradaci, účinkům oxidačních látek. Dlouhodobě odolává účinkům povětrnosti bez významného poškození, je proto žádanou ochranou proti korozi a stabilitě materiálu (např. Ducháček, 2006).

Polyethyltereftalát (PETP) je jedním z nejvýznamnějších termoplastických polyesterů. Jedná se o polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu, PETP má poměrně vysokou stálost na světle, odolnost proti dlouhodobému zahřívání, nízkým teplotám i účinkům vzduchu. Materiál odolává vodě, roztokům solí a některým rozpouštědlům. Do určité míry odolává roztokům kyselin a zásad, málo vůči oxidačním činidlům. Není stabilní v prostředí koncentrovaných roztoků amoniaku. PEPT je opticky čirý, mechanicky pevný a má vynikající elektroizolační vlastnosti. Díky svým bariérovým vlastnostem téměř nepropouští vlhkost, plyny a mikroorganismy (např. Ducháček, 2006).

Jako substrát se může využít i sklo. Pak tento model nazýváme dvojitý skleněný modul (Haselhuhn, 2010).

2. 6. 7. Hliníkový rám

V některých případech se pro ochranu hran skla používají hliníkové rámy, které jsou zároveň využívány k montáži. Panely jsou zabudované do instalačního boxu pomocí montážních šroubů. Bezrámové moduly označujeme jako lamináty (Haselhuhn, 2010).

2. 7. Energetické využití PV panelů

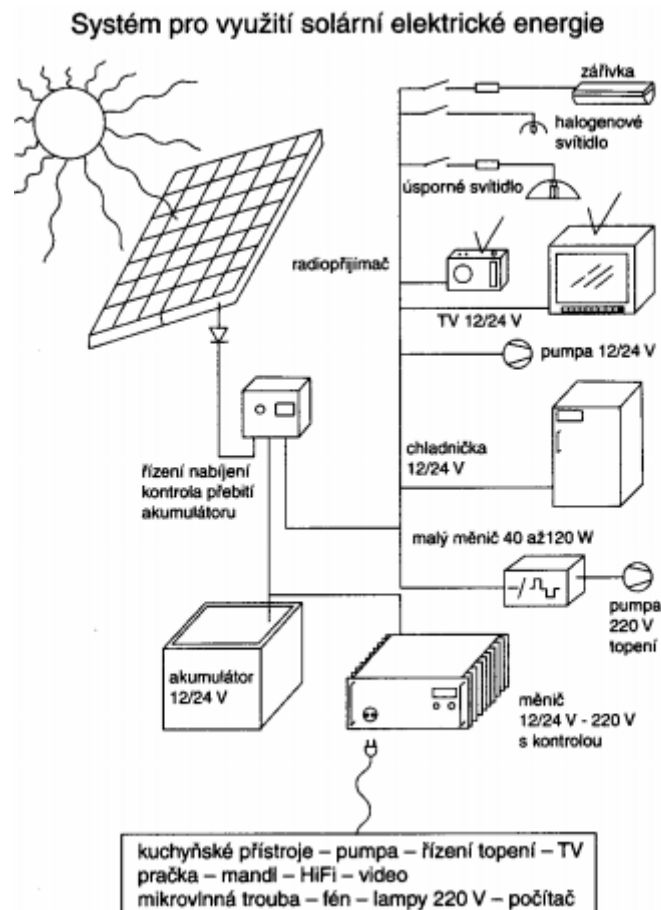
S vývojem PV článků, který trvá přibližně 50 let, se vytvářejí stále lepší výrobní technologie, které vedou k hromadné výrobě PV článků a šetření energie při výrobě. Během posledních deseti let se využitelnost PV článků neustále zvyšuje. V uplynulých patnácti letech (od roku 2000) došlo k zvýšení celkové výroby na dvojnásobek. PV články jsou vytvářeny v různé velikosti. Od článků zajišťujících provoz kalkulaček a hodinek (milivolty) po generátory dodávající elektrickou energii do veřejných dodávek. Jsou například vyvinuté ohebné PV panely, které lze našít na batoh nebo do oblečení, aby udržely mobilní telefon či GPS funkční během pohybu v terénu či na horské túře. V Africe i Asii jsou pro venkov nejlevnějším a nejsnadněji přístupným zdrojem energie. Využívají se též jako poutače a umělecké objekty, ale vyskytují se i v dopravě nebo jako protihlukové stěny (Haselhuhn, 2010; Murtinger a kol., 2007).

2. 7. 1. PV energie v České republice

V České republice se v roce 1996 vybuďovala první PV elektrárna v rámci skupiny ČEZ, která byla umístěná v areálu Mravenečník. Tato elektrárna pracovala o výkonu 10 kW a napětí 2 x 440 V, 50 Hz a dodávala elektrickou energii do elektrorozvodné sítě. Dnes je přesunutá do areálu Dukovany. U solárních elektráren je ovšem problém se zabíráním zemědělsky využitelné půdy, u které může dojít k její degradaci a narušení celkového rázu krajiny.

Jako další využití obnovitelné PV energie vytvářejí aplikace k zabezpečení rekreačních objektů nebo opláštění budov. V 20. století bylo zaměření na PV systémy pro nezávislé napájení objektů (viz obrázek 5). Jednalo se o osvětlení a menší elektrické spotřebiče v soukromých rekreačních objektech. Na principu PV energie se vytvářejí aplikace v dopravě nebo parkovací automaty, například v Brně a Ostravě (Cenek, 2001; Mišák a kol., 2011) a řada zařízení, která byla instalovaná v místech bez vedení elektrické sítě, například komunikační, registrační a měřicí zařízení.

Evropská unie v roce 2010 rozhodla, že je potřeba získávat více energie z obnovitelných zdrojů pro ochranu ŽP. Do roku 2020 si Evropská unie představuje 50% podíl obnovitelných zdrojů na výrobě elektrické energie. Česká republika proto přislíbila podíl 8% čisté elektřiny na hrubé spotřebě. Podporou pro rozvoj fotovoltaiky byl v roce 2000 program Slunce do škol. Tomu v roce 2001 následovala instalace systémů z programu Slunce do škol a zvýhodněná 5% sazba DPH pro komponenty PV systémů a PV systémy samotné. Díky programu Ministerstva životního prostředí se vytváří podpora pro domácí ohřev vody a topení, v rámci využívání obnovitelných zdrojů energie u rodinných domů a bytů. Panel umístěný na obytný dům o absorpční ploše 1,76 m² má účinnost asi 80% a vytvoří za rok 700 – 930 kWh energie (Kutal a Šenkapoul, 2010; Weiss a kol., 2012).



Obrázek 5. Využití PV energie v rodinném domě (Cenek, 2001).

2. 7. 2. Ve světě

V roce 1982 byla v poušti v Las Vegas postavena jedna z prvních PV elektráren, Solar One. Díky umístění blízko rovníku měla výkon 12 MW.

Zatím největší solární elektrárna na světě je v jižním Španělsku. Její výkon je 23 MW.

V projektech v rozvojových zemích Afriky a Asie se vytvářejí domovní PV systémy i v odlehlých vesnicích, sloužící pro napájení čerpadel. Velký rozvoj PV článků je v zemích jižní Afriky, ve kterých se staví největší solární park na Zemi.

V 90. letech 20. století za pomoci státních programů došlo 20 – 40% nárůstu výroby PV systémů. Instalovaný výkon koncem roku 2002 narostl na úroveň 1,5 GW. V jednotlivých zemích je výkon závislý především na míře podpory konkrétních států. Největší podíl instalovaných zařízení je na území Japonska, Německa a USA, asi 90%. V USA byly PV systémy původně stavěné spíše jako volně stojící elektrárny, dnes jsou nejvíce rozšířené instalace na budovách (Murtinger a kol., 2007; Quaschnig, 2010; Weiss a kol., 2012).

Aplikací využívajících PV energii je mnoho a mají nejrůznější využití. Využívají se v domácnostech pro ohřev vody, vytápění nebo chlazení, jako solární vařiče nebo různé typy elektráren.

Dále se využívají v architektuře, kde tvoří opláštění budov. Střechy a fasády jsou instalované nejvíce v Japonsku, USA a zemích Evropské unie. PV opláštění budov je tvořené průhlednými PV panely, které vytvářejí elektrickou energii a zajišťují tepelnou stabilitu objektu, pro kterou jsou v letních měsících důležité zastiňovací prvky. Světelné záření po průchodu skleněnou stěnou dopadá na tmavou obvodovou stěnu budovy. Vzniká zde meziprostor pro koloběh vzduchu, což se v letním období využívá pro chlazení a v zimě pro vyhřívání budov. To má prospěšný vliv na funkci PV článků, protože v nižší teplotě dosahují vyšších výkonů (Cenek, 2001; Motlík, 2003).

Fotovoltaické články nacházejí využití i v dopravě. Příkladem je automobil na fotovoltaický pohon, ve kterém se energie elektrická mění na mechanickou energii, která se uplatňuje při pohonu automobilu. PV články jsou zabudované ve střeše vozidla automobilu a umožňují získání nízkého elektrického proudu. Pohyb automobilu je možný pouze při svitu Slunce. Je doplněn o možnost dobíjení akumulátorů za pomoci PV článků. Jedním z prvních, kdo využil PV technologii byl výrobce automobilů značky Ford, který představil společně s kalifornskou firmou Sun Power a Institutem technologie v Georgii. Automobil je doplněn o 2 litrový spalovací motor a elektromotor (Grohmann, 2014).

Další využití PV článků v dopravě našli v Německu. Ve městě Bad Schandau od roku 1994 zde jezdí tramvaj, která pro svůj pohon využívá PV články, které jsou nainstalovány na střeše vozovny dopravního podniku. Jsou instalované na ploše 325 m². Pro změnu v Berlíně využívají loď, která využívá fotovoltaický pohon. Loď pluje po řece bez hluku a smogu ze spalín. Na její palubu se vejde až 50 cestujících a vydrží i 10 hodin bez slunečního záření. PV moduly jsou na střeše kabiny ve středu lodi a dávají elektrickou energii motorům (Slavíková a Slavík, 2010).

Využití PV aplikací je i v kosmickém výzkumu. Výzkumné stanice jsou opatřeny stabilními PV panely, které zajišťují dodávku potřebné elektrické energie (Cenek, 2001).

2. 8. Nakládání s použitými PV panely a PV panely jako netradiční zdroj surovin

Životnost PV (LCA) modulu se odhaduje na 30 let. Elektronické součástky PV systémů jsou odhadovány asi na 15 let než bude muset dojít k jejich výměně. Vliv výroby a výměny PV panelů a jejich součástí na ŽP je prokazatelný. Na tvorbu PV panelů se využívají neobnovitelné přírodní zdroje a spalováním paliv vznikají škodlivé emise. Proto je významné používat čistící zařízení emisí a recyklovat materiály. V emisích mohou být plyny obsahující fluor, CF₄ plyny, jsou ve výrobním procesu využívány asi z 10%. Při čištění reaktoru může

dojít k depozici nitridu křemíku. Proto je nainstalování zařízení na snižování emisí velmi významné. Při nevhodném leptání článků může dojít k významným emisím oxidů dusíku - NO_x. Také může dojít k vylučování malého množství olova během pájení PV článků. U PV panelů z krystalického křemíku se sleduje několik fází LCA a to těžba surovin, výroba metalurgického křemíku (mg-Si) a následná výroba solárního křemíku (sg-Si), vytváření ingotu a desek a z nich výroba PV článků. Také se do LCA zahrnuje sestavení panelů, montáž PV systémů, výroba elektřiny určené k provozu a následná demontáž systému a recyklace komponent. Během výroby PV panelů je spotřebováno 58 % energie na výrobu a 42% energie na materiály (Alsema a De Wild-Scholten, 2006; 2007).

Recyklace vrstev

V první řadě musí dojít k rozebrání PV modulu, tedy vyjmutí z hliníkového rámu. Poté dochází k oddělení jednotlivých vrstev. Při rozebírání PV panelů je první fází oddělení EVA fólie. K tomu se většinou používá teplotní proces, který je z hlediska nákladů i ekologie nejvýhodnější. Poté se musí chemicky ošetřit PV články, aby mohlo znovu dojít k jejich odebrání a využití v PV modulech. Je tedy nutné odebrat kovové kontakty, antireflexní povlak a *p-n* polovodiče, což se děje rozpouštěním pomocí kyselin či zásad, například směs kyseliny fluorovodíkové, kyseliny dusičné a vody (HF/HNO₃/H₂O). Při chemické rozebírání PV vrstev je problémem zvolit správnou koncentraci leptacího roztoku a teplotních podmínek.

Elektricky vodivé kontakty jsou ve většině PV článků vyrobeny ze stříbra, takže jsou schopné se rozpustit v kyselině dusičné. Vrstva hliníku kolem kontaktů na zadní straně článků se odstraňuje pomocí roztoku hydroxidu draselného (KOH).

Antireflexní vrstva a *n-p* přechod se odstraňuje kyselým leptáním. Odpor polovodičového materiálu je závislý na koncentraci příměsí. (Radziemska a kol., 2009)

Fotovoltaické články jsou tvořené z krystalického křemíku nebo z tenkovrstvých materiálů. Jejich hmotnost je zanedbatelná, ačkoli se podílí z 50 % na ceně panelu a 80 % na spotřebě energie na jeho výrobu. Na konci LCA jsou články bez významné změny. Proto se recyklují a znovu využívají. Opětovné použití PV článků snižuje spotřebu energie asi o 25% v úrovni modulu. Jejich získávání z laminátové fólie bez poškození je ovšem obtížné (Alsema a De Wild-Scholten, 2007; Bombach a kol., 2005).

Krystalický křemík

Čistý krystalický křemík je z ekonomického hlediska nejzajímavější recyklovatelný materiál získatelný z PV panelů. Na jeho výrobu je spotřebovaná značná část energie a surovin, je proto velmi významné jej recyklovat. Při výrobním procesu je snaha o co nejnižší spotřebu křemíku. Plochu řezanou z ingotů nelze o mnoho snížit a odřezané části se dají recyklovat jen částečně, neboť materiál může být znečištěn a to by mělo vliv na jeho kvalitu. Je tedy snaha recyklovat pomocné materiály, jako je brusná emulze, která obsahuje karbid křemíku (SiC) a polyethylenglykol (PEG). Díky tomu se sníží finanční náklady a spotřeba (Radziemska a kol., 2009; Alsema a De Wild-Scholten, 2006, 2007).

Hliníkový rám tvoří 22% hmotnosti PV panelu a představuje asi 8 % celkové energetické náročnosti při jeho výrobě. Primární produkce hliníku je sice energeticky náročná, ale recyklace rámu energeticky náročná tolik není. Jsou vytvářeny i panely bez rámu, lamináty, které jsou z energetického hlediska výhodnější (Alsema a De Wild-Scholten, 2007; Bombach a kol., 2005).

Sklo tvoří 63% hmotnosti PV panelu. Sklo nebo jiný nosný materiál je základní konstrukční díl PV panelu. Jeho recyklace snižuje spotřebu energie výrobu asi o 40 %. Recyklované sklo lze většinou použít na výrobu stejného produktu, a tím se značně sníží nároky na těžební a skládkovou kapacitu (Bombach a kol., 2005).

Recyklace PETP

Během roku se na světě spotřebuje asi 200 milionů tun polymerů, z toho je zastoupení PETP asi kolem 5 %. Pro recyklaci vrstvy EVA kopolymeru se používá spalování, protože je to nejjednodušší způsob, jak panely rozebrat. Spalování je speciální případ oxidační degradace. Dochází ke vzniku nestálých organických produktů, které se v plynném stadiu prudce zoxidují. Výhřevnost PETP odpadu je až 23 MJ/kg (např. Ducháček, 2006; Alsema a De Wild-Scholten, 2007).

Těžké kovy jsou z hlediska hmotnosti i spotřeby energie na výrobu panelů zanedbatelné. Na hmotnosti PV panelů se podílí z 0,12 % olovo, 0,14 % stříbro, 0,12 % cín a 0,37 % měď. Pro snížení množství olova (Pb) v PV panelech je významné nepoužívat při výrobě Pb pájky. Náročnost recyklace je z energetického i materiálového hlediska srovnatelná s výrobou z primárních surovin, je však nutná z důvodu oddělení od ŽP, protože jsou toxické. Stříbro je vzácný prvek/kov a v budoucnosti porostou náklady na jeho těžbu, proto se hledají jiné kovy

využitelné jako vodivé kontakty (Alsema a De Wild-Scholten, 2007; Bombach a kol., 2005; Haselhuhn, 2010).

3. Příklad chemického složení odpadních PV panelů – reálné vzorky

3. 1. Odběr a příprava vzorků

Následující kapitoly jsou věnovány metodickému postupu při odběru a přípravě vzorků a analytickým metodám, které se využily při jejich zpracování.

3. 1. 1. Odběr vzorků

Odběr vzorků byl proveden v areálu firmy Technoworld v říjnu roku 2014. V tabulce 1 je uveden seznam vzorků, popis výrobců, model PV panelu a typ článku.

Tabulka 1. Seznam vzorků PV panelů.

Vzorek č.	Výrobce	Typ/model	Typ článku
2	CEEG-SST	SST235-60P	polykrystalický Si
5	SCHÜCO	MPE 225 PS 04	monokrystalický Si
8	ReneSola	JC190S-24/Db	polykrystalický Si
16	Q.CELLS	SL2-95	CIGS tenkovrstvý
18	RECSolar	RECSolar Premium 215	polykrystalický Si

3. 2. Příprava vzorků PV panelů

Z panelů byly pomocí diamantové kotoučové pily odříznuty vzorky panelů o rozměru cca 2x2 cm. Poté se vzorek žíhal v platinové (Pt) misce v laboratorní peci při teplotě 550°C. Tento krok byl zvolen z důvodu, aby se spálily vrstvy zapouzdřovacích materiálů (především EVA, případně dalších organických pojiv). Po vyjmutí z pece a zchladnutí se vzorek převedl kvantitativně do achátové třecí misky a natřel na analytickou jemnost. Takto připravený materiál se použil k rozkladům a prvkovým analýzám. Byly použity tři postupy rozkladů vzorků. Stanovení byla provedena ve třech replikách

3. 2. 1. Rozklad 1

Rozklad reakcí se směsí kyselin HF a HNO₃.

Bylo naváženo 0,2 gramu vzorku do platinové misky. Následně bylo přidáno 15 ml HF a 5 ml HNO₃. Na pískové lázni se směs pozvolna odpaří do sucha. Poté se odparek ovlhčil 1 ml HNO₃ a bylo přidáno 20 ml destilované vody. Směs se nechá digerovat na topné desce do rozpuštění celého odparku. Roztok se ochladí a kvantitativně se převede do 50 ml odměrné

baňky a doplní destilovanou vodou po rysku. Získaný roztok se použije pro stanovení obsahu Al, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Li, K, Mg, Mn, Ni, Na, P, Pb, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, případně dalších prvků. Modifikováno např. dle Potts (1987).

3. 2. 2. Rozklad 2

Výluh lučavkou královskou (směs HNO_3 : HCl v poměru 1:3).

1 gram vzorku se přelije 12,5 ml lučavky. Nechá se vyluhovat přes noc a poté se zahřívá při 105°C čtyři hodiny. Po vychladnutí se vzorek zfiltruje do 25 ml odměrné baňky a doplní destilovanou vodou po rysku. Získaný roztok se použije pro stanovení obsahu Ag, Au, Pd, Pt, Bi, Cd, Ga, Mo, Pd, Pt, Se, Ta, Tl, W, In, případně dalších prvků. Modifikováno např. dle Van Loon a kol. (1991).

3. 2. 3. Rozklad 3

Rozklad sintrací.

0,2 gramu vzorku se promísí s 0,6 g Na_2CO_3 . Směs se sintruje při teplotě $700^\circ - 800^\circ\text{C}$ v laboratorní peci v Pt kelímku. Získaná slinutá pecka se rozpustí ve zředěné HCl . V kyselém prostředí vzniká sraženina obsahující Si. Po sekvenci několika dalších laboratorních kroků se následně stanoví SiO_2 gravimetricky. Modifikováno např. dle Johnson a kol. (1981).

3. 3. Použité analytické metody

3. 3. 1. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je analytická metoda, která využívá k měření koncentrací prvků v roztoku absorpci energetického kvanta. Dochází k převedení prvků z roztoku vzorku do plynné fáze, při němž se atom dostává do vyššího energetického stavu. Při analýze dochází k měření změn intenzity elektromagnetického záření (fotonu) emitovaného výbojkou s dutou katodou. Během přechodu do vyšší energetické hladiny dochází ke změně koncentrace volných atomů prvku a jejich atomizaci tedy rozkladu na atomy (dodáním tepelné energie), které jsou v plynné fázi schopny pohltit tolik záření, kolik ho sami při emisi vyzařují. Rozeznání přítomných prvků je dáno výběrem vlnové délky z primárního zdroje. Pro stanovení koncentrací prvků se nejčastěji používá metoda kalibrační křivky, která je sestavena ze známých koncentrací prvků v roztoku.

Metoda AAS má několik variant: metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS), metoda elektrotermické atomizace (ETA AAS), metoda generování a atomizace těkavých sloučenin (HG AAS). V našem případě byla využita pro stanovení Ag, Au, Pt a Pd metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS) (Broekaert, 2005; Němcová a kol., 2004).

3. 3. 2. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES)

ICP OES je spektroskopická analytická metoda, která ke stanovení prvků z roztoku vzorků využívá indukčně vázané plazma a emisní spektrum. Atomy prvků se při pohybu v proudu plazmatu dostávají do excitovaného stavu a dojde k jejich ionizaci dodáním tepelné energie z plazmatu. Při tomto jevu dochází u iontů k vyzařování energie (světla). Instrumentace umožňuje detekovat intenzitu záření spektrální čáry, které jsou pro každý daný prvek charakteristické. Při analýze se získají kvalitativní (jaký prvek) a kvantitativní (množství prvku ve vzorku) údaje, které se používají pro rozpoznání spektrálních čar neznámého vzorku. Ty se srovnají se známými prvky z kalibrační křivky, a tak je můžeme identifikovat (Broekaert, 2005; Jelínek a Juláková, 2008).

3. 3. 3. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP MS)

ICP MS je spektroskopická analytická metoda, která ke stanovení prvků z roztoku vzorků využívá indukčně vázané plazma, které je zdrojem kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrii, která tyto částice detekuje. Pohyb iontů v elektromagnetickém poli závisí na jejich náboji a hmotnosti. Ionty dopadají na detektor. Kde je jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči. Poté dojde k toku elektronů. Tak vzniká signál, který je dále zpracováván. Důležité pro v této analýze je, že ICP MS umí rozlišit dvě vedle sebe ležící hmotnosti (Jelínek a Juláková, 2008).

4. Výsledky

V tabulce 2 a 3 jsou zobrazené výsledky stanovení jednotlivých prvků použitými metodami.

Tabulka 2. Množství SiO₂ v panelech v %.

Vzorek	Výrobce	Typ/model	Typ článku	SiO ₂ (%)	Množství Si
2	CEEG-SST	SST235-60P	polykrystalický Si	77,53	362351
SD				0,42	
RSD				0,55	
5	SCHÜCO	MPE 225 PS 04	monokrystalický Si	78,18	365389
SD				0,08	
RSD				0,10	
8	ReneSola	JC190S-24/Db	polykrystalický Si	76,93	359546
SD				0,78	
RSD				1,01	
16	Q.CELLS	SL2-95	CIGS tenkovrstvý	71,33	333372
SD				0,08	
RSD				0,11	
18	RECSolar	RECSolar Premium 215	polykrystalický Si	75,78	354171
SD				0,13	
RSD				0,16	

Tabulka 3. Výsledky stanovení obsahů vybraných prvků ve vzorcích fotovoltaických panelů (mg/kg)

Vzorek				2			5		
Výrobce				CEEG-SST			SCHÜCO		
Typ/model				SST235-60P			MPE 225 PS 04		
Typ článku				polykrystalický Si			monokrystalický Si		
			DL ^a		SD	RSD (%)		SD	RSD (%)
Ag	luč ^b	OES ^c	0,25	312	10	3,2	276	63	23,0
Al	kys ^d	OES	2,5	7320	135	1,8	8870	66	0,7
As	kys	OES	12,5	42	4	9,1	50	6	12,5
Au	luč	AAS ^e	0,4	<0,4	ND ^f	ND	<0,4	ND	ND
Ba	kys	OES	1,25	3	1	44,6	5	1	19,2
Be	kys	OES	0,25	<0,25	ND	ND	<0,25	ND	ND
Bi	luč	OES	1,25	16	0,11	0,7	26	0,19	0,7
Ca	kys	OES	1,25	48900	163	0,3	49500	800	1,6
Cd	luč	OES	0,125	<0,125	ND	ND	<0,125	ND	ND
Ce	sin ^g	MS	0,008	0,28	0,02	9,1	0,25	0,10	40
Co	kys	OES	2,5	9	1	12,4	10	0	1,4
Cr	kys	OES	2,5	19	0	0,9	19	1	3,8
Cs	kys	MS	0,025	0,15	0,06	42	<0,025	ND	ND
Cu	kys	OES	2,5	4	1	27,5	11	3	24,8
Dy	sin	MS	0,015	0,30	0,05	17	0,28	0,02	9,1
Er	sin	MS	0,023	0,10	0,00	0,00	0,08	0,03	33
Eu	sin	MS	0,015	0,03	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00
Eu	sin	MS	0,015	0,05	0,00	0,00	0,08	0,03	33
Fe	kys	OES	1,25	5670	86	1,5	4750	234	4,9
Ga	luč	OES	1,25	<1,25	ND	ND	1,5	0,27	17,9
Gd	sin	MS	0,05	0,50	0,0	5,0	0,55	0,02	4,5
Ge	kys	OES	2,5	<2,5	ND	ND	<2,5	ND	ND
Hf	sin	MS	0,025	1,58	0,10	6,3	2,60	1,73	66
Ho	sin	MS	0,008	0,03	0,03	100	0,05	0,00	0,00
In	kys	MS	0,125	<0,125	ND	ND	0,40	0,01	3,12
K	kys	OES	12,5	103	2	2,2	52	1	2,3
La	sin	MS	0,008	0,33	0,05	15	0,20	0,03	13
Li	kys	OES	1,25	9	0	1,0	10	0	0,2
Lu	sin	MS	0,008	<0,0075	ND	ND	0,05	0,00	0,00
Mg	kys	OES	1,25	19100	83	0,4	19500	179	0,9
Mn	kys	OES	1,25	33	2	4,9	30	1	3,2
Mo	luč	OES	0,25	0,25	0,001	0,5	0,43	0,02	5,8
Na	kys	OES	12,5	71600	88	0,1	72000	1350	1,9
Nb	sin	MS	0,05	2,5	0,3	13	13	1,4	11
Nd	sin	MS	0,175	2,5	0,2	9,2	2,5	0,2	7,0
Ni	kys	OES	2,5	19	2	10,1	14	1	5,4
P	kys	OES	7,5	52	10	19,8	65	24	37,1
Pb	kys	OES	7,5	12	2	20,6	<7,5	ND	ND
Pd	luč	FAAS	0,38	<0,4	ND	ND	<0,4	ND	ND
Pr	sin	MS	0,015	0,73	0,03	3,4	0,68	0,07	11
Pt	luč	FAAS	3,75	56	6	11	<3,75	ND	ND
Rb	kys	MS	0,013	1,0	0,06	6,3	0,35	0,04	11
S	kys	OES	50	921	11	1,2	1080	16	1,4
Sb	kys	OES	7,5	1050	172	16,4	1500	53	3,6
Se	luč	OES	2	<2	ND	ND	<2	ND	ND
Sm	sin	MS	0,075	<0,075	ND	ND	<0,075	ND	ND
Sn	kys	OES	7,5	<7,5	ND	ND	<7,5	ND	ND
Sr	kys	OES	1,25	16	0	3,1	16	1	5,8
Ta	luč	OES	0,75	<0,75	ND	ND	<0,75	ND	ND
Ta	sin	MS	0,025	<0,025	ND	ND	0,73	0,25	34
Tb	sin	MS	0,015	<0,015	ND	ND	0,05	0,00	0,00
Te	luč	MS	1,25	<1,25	ND	ND	<1,25	ND	ND
Th	kys	MS	0,175	0,36	0,03	6,9	<0,175	ND	ND
Ti	kys	OES	2,5	766	79	10,3	2390	13	0,5
Tl	luč	OES	2,5	<2,5	ND	ND	<2,5	ND	ND
Tm	sin	MS	0,008	<0,0075	ND	ND	<0,0075	ND	ND
U	sin	MS	0,038	0,18	0,03	14	0,23	0,08	33
V	kys	OES	2,5	7	0	2,5	9	0	2,9
W	luč	OES	1,25	<1,25	ND	ND	<1,25	ND	ND
Y	sin	MS	0,05	1,1	0,00	0,00	1,3	0,15	11
Yb	sin	MS	0,023	0,08	0,03	33	0,13	0,03	20
Zn	kys	OES	1,25	12	7	54,8	70	5	7,3
Zr	sin	MS	0,25	54	1,72	3,2	86	54	63

Tabulka 3. (pokračování)

Vzorek				8			16		
Výrobce				ReneSola			Q.CELLS		
Typ/model				JC190S-24/Db			SL2-95		
Typ článku				polykrystalický Si			CIGS tenkovrstvý		
			DL ^a		SD	RSD (%)		SD	RSD (%)
Ag	luč ^b	OES ^c	0,25	541	18	3,3	0,48	0,05	10,5
Al	kys ^d	OES	2,5	10140	71	0,7	2610	4	0,1
As	kys	OES	12,5	56	0	0,3	25	5	20,3
Au	luč	AAS ^e	0,4	<0,4	ND	ND	<0,4	ND	ND
Ba	kys	OES	1,25	8	4	47,0	40	1	3,1
Be	kys	OES	0,25	<0,25	ND	ND	<0,25	ND	ND
Bi	luč	OES	1,25	20	0,69	3,4	<1,25	ND	ND
Ca	kys	OES	1,25	52000	700	1,3	58900	550	0,9
Cd	luč	OES	0,125	<0,125	ND	ND	10,4	0,62	6,0
Ce	sin ^g	MS	0,008	1,6	0,03	1,6	2,0	0,00	0,00
Co	kys	OES	2,5	13	0	0,5	3	0	7,8
Cr	kys	OES	2,5	20	2	7,6	13	1	6,1
Cs	kys	MS	0,025	1,2	0,30	25	0,99	0,02	2,5
Cu	kys	OES	2,5	4	1	17,5	55	8	14,9
Dy	sin	MS	0,015	0,35	0,00	0,00	0,48	0,03	5,3
Er	sin	MS	0,023	0,13	0,03	20	0,18	0,03	14
Eu	sin	MS	0,015	0,63	0,60	96	0,05	0,03	50
Eu	sin	MS	0,015	0,65	0,60	92	0,10	0,00	0,00
Fe	kys	OES	1,25	5530	93	1,7	3540	320	9,0
Ga	luč	OES	1,25	1,6	0,05	2,8	24,6	1,44	5,9
Gd	sin	MS	0,05	0,58	0,00	0,00	0,70	0,03	3,6
Ge	kys	OES	2,5	<2,5	ND	ND	3,0	0,10	3,3
Hf	sin	MS	0,025	2,00	0,08	3,8	1,15	0,07	6,5
Ho	sin	MS	0,008	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
In	kys	MS	0,125	0,50	0,14	28	30	0,82	2,8
K	kys	OES	12,5	263	20	7,7	624	24	3,8
La	sin	MS	0,008	0,73	0,05	6,9	1,25	0,03	2,0
Li	kys	OES	1,25	7	0	3,9	5	0	4,2
Lu	sin	MS	0,008	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Mg	kys	OES	1,25	10700	114	1,1	21400	166	0,8
Mn	kys	OES	1,25	25	2	7,0	31	3	10,9
Mo	luč	OES	0,25	0,54	0,02	3,3	118	5,5	4,7
Na	kys	OES	12,5	72000	875	1,2	75200	700	0,9
Nb	sin	MS	0,05	8,25	0,85	10	<0,05	ND	ND
Nd	sin	MS	0,175	2,70	0,13	4,6	2,9	0,1	1,7
Ni	kys	OES	2,5	21	2	8,4	18	1	4,2
P	kys	OES	7,5	69	9	12,4	36	3	8,1
Pb	kys	OES	7,5	18	1	3,7	<7,5	ND	ND
Pd	luč	FAAS	0,38	<0,4	ND	ND	<0,4	ND	ND
Pr	sin	MS	0,015	0,73	0,03	3,4	0,80	0,00	0,00
Pt	luč	FAAS	3,75	26	9	35	14	1,25	9,09
Rb	kys	MS	0,013	1,1	0,02	2,2	1,4	0,05	3,6
S	kys	OES	50	714	10	1,5	1080	33	3,0
Sb	kys	OES	7,5	1470	21	1,4	<7,5	ND	ND
Se	luč	OES	2	<2	ND	ND	21,6	0,94	4,4
Sm	sin	MS	0,075	0,08	0,00	0,00	0,20	0,03	13
Sn	kys	OES	7,5	10	3	28,3	21	2	8,0
Sr	kys	OES	1,25	47	2	4,1	51	2	3,5
Ta	luč	OES	0,75	<0,75	ND	ND	<0,75	ND	ND
Ta	sin	MS	0,025	4,05	3,83	94	0,48	0,45	95
Tb	sin	MS	0,015	<0,015	ND	ND	0,05	0,00	0,00
Te	luč	MS	1,25	4,18	1,96	47	<1,25	ND	ND
Th	kys	MS	0,175	<0,175	ND	ND	<0,175	ND	ND
Ti	kys	OES	2,5	3830	76	2,0	151	27	17,8
Tl	luč	OES	2,5	<2,5	ND	ND	<2,5	ND	ND
Tm	sin	MS	0,008	0,05	0,00	0,00	<0,0075	ND	ND
U	sin	MS	0,038	0,18	0,03	14	0,30	0,00	0,00
V	kys	OES	2,5	5	0	1,6	<2,5	ND	ND
W	luč	OES	1,25	<1,25	ND	ND	1,51	0,1	8,6
Y	sin	MS	0,05	1,7	0,60	34,8	1,9	0,13	6,58
Yb	sin	MS	0,023	0,13	0,03	20,00	0,20	0,00	0,00
Zn	kys	OES	1,25	24	7	27,3	162	14	8,5
Zr	sin	MS	0,25	72	1,12	1,6	36	4,00	11

Tabulka 3. (pokračování)

Vzorek			18			
Výrobce			RECSolar			
Typ/model			RECSolar Premium 215			
Typ článku			polykrystalický Si			
			DL ^a		SD	RSD (%)
Ag	luč ^b	OES ^c	0,25	390	3,0	0,8
Al	kys ^d	OES	2,5	8160	350	4,3
As	kys	OES	12,5	60	3	4,3
Au	luč	AAS ^e	0,4	<0,4	ND	ND
Ba	kys	OES	1,25	9	0	1,4
Be	kys	OES	0,25	<0,25	ND	ND
Bi	luč	OES	1,25	16	0,20	1,3
Ca	kys	OES	1,25	57400	75	0,1
Cd	luč	OES	0,125	0,3	0,004	1,4
Ce	sin ^g	MS	0,008	3,6	0,17	4,9
Co	kys	OES	2,5	6	0	4,5
Cr	kys	OES	2,5	17	1	6,9
Cs	kys	MS	0,025	0,73	0,01	1,7
Cu	kys	OES	2,5	12	7	54,8
Dy	sin	MS	0,015	0,60	0,00	0,00
Er	sin	MS	0,023	0,28	0,02	9,1
Eu	sin	MS	0,015	0,10	0,02	25
Eu	sin	MS	0,015	0,15	0,00	0,00
Fe	kys	OES	1,25	5650	40	0,7
Ga	luč	OES	1,25	<1,25	ND	ND
Gd	sin	MS	0,05	0,85	0,03	2,9
Ge	kys	OES	2,5	<2,5	ND	ND
Hf	sin	MS	0,025	4,03	0,05	1,2
Ho	sin	MS	0,008	0,10	0,00	0,00
In	kys	MS	0,125	0,31	0,05	16
K	kys	OES	12,5	120	3	2,4
La	sin	MS	0,008	1,73	0,10	5,8
Li	kys	OES	1,25	3	0	5,7
Lu	sin	MS	0,008	0,05	0,00	0,00
Mg	kys	OES	1,25	21000	10	0,0
Mn	kys	OES	1,25	27	2	5,6
Mo	luč	OES	0,25	0,29	0,04	12,4
Na	kys	OES	12,5	72800	300	0,4
Nb	sin	MS	0,05	5,3	2,8	53
Nd	sin	MS	0,175	3,95	0,28	7,0
Ni	kys	OES	2,5	9	0	4,6
P	kys	OES	7,5	103	1	0,7
Pb	kys	OES	7,5	9	2	19,1
Pd	luč	FAAS	0,38	<0,4	ND	ND
Pr	sin	MS	0,015	1,03	0,03	2,4
Pt	luč	FAAS	3,75	10	2,5	25,0
Rb	kys	MS	0,013	0,31	0,00	0,00
S	kys	OES	50	963	17	1,8
Sb	kys	OES	7,5	252	2	0,8
Se	luč	OES	2	<2	ND	ND
Sm	sin	MS	0,075	0,38	0,00	0,00
Sn	kys	OES	7,5	<7,5	ND	ND
Sr	kys	OES	1,25	34	0	1,1
Ta	luč	OES	0,75	<0,75	ND	ND
Ta	sin	MS	0,025	10	9,08	88
Tb	sin	MS	0,015	0,10	0,00	0,00
Te	luč	MS	1,25	<1,25	ND	ND
Th	kys	MS	0,175	0,33	0,04	12
Ti	kys	OES	2,5	769	22	2,8
Tl	luč	OES	2,5	16,3	0,041	0,3
Tm	sin	MS	0,008	0,05	0,00	0,00
U	sin	MS	0,038	0,58	0,03	4,3
V	kys	OES	2,5	4	0	2,3
W	luč	OES	1,25	1,9	0,5	29,1
Y	sin	MS	0,05	2,7	0,23	8,3
Yb	sin	MS	0,023	0,30	0,00	0,00
Zn	kys	OES	1,25	43	16	37,7
Zr	sin	MS	0,25	134	7,95	5,9

^a detekční limit metody

^b výluh lučavka 12,5 ml; 1 g do 25 ml

^c optická emis. sp. s indukčně vázaným plazmatem

^d kyselinový rozklad 0,2 g do 50 ml

^e atomová absorpční spektrometrie

^f nelze definovat

^g rozklad sintrací 0,2 g do 100 ml

5. Diskuze

Na základě výsledků prvkových analýz lze vzorky rozdělit do dvou skupin, které také kopírují typové rozdělení – články (polykrystalické + monokrystalické) a článek tenkovrstvý CIGS. Obsah SiO_2 a tedy i Si je nejnižší u vzorku 16, což je tenkovrstvý článek typu CIGS. Nejvíce SiO_2 a Si je u vzorku 5. Jedná se o monokrystalický křemíkový článek, viz tabulku 2.

Z výsledku chemických analýz je patrné, že se obsahy rizikových prvků se ve vzorcích liší. U tenkovrstvého a monokrystalického článku je množství olova pod detekčním limitem, u polykrystalického článku je obsah olova průměrně 13 mg/kg. Množství olova je nižší, než se předpokládalo, což je pravděpodobně způsobeno snižováním obsahu olova v pájkách. Obsah arzenu se u krystalických článků neliší, v průměru obsahují 52 mg/kg, v tenkovrstvém článku typu CIGS (vzorek 16) je ale jeho množství poloviční než u ostatních vzorků (25 mg/kg). Kadmium má naopak u CIGS článku nejvyšší koncentraci (10,4 mg/kg), naproti tomu u krystalických článků téměř nedosáhly detekčního limitu. U článku CIGS je množství mědi, galia, selenu, síry a molybdenu celkem podle očekávání. Měď, galium, selen a síra totiž tvoří polovodičovou aktivní vrstvu. Molybden je u CIGS článků použit jako prvek na tvorbu kontaktů, proto je jeho množství tak vysoké (118 mg/kg). Pro srovnání, v krystalických článcích je množství molybdenu těsně nad detekčním limitem. Namísto Mo mají krystalické články kontaktní vrstvu tvořenou stříbrem, proto je u nich stříbro ve vyšší koncentraci (průměrně 380 mg/kg). U CIGS článku stříbro není téměř detekováno (0,48 mg/kg). Ve vzorku CIGS bylo v souladu s údaji v literatuře identifikováno indium.

Z analýzy prvků významných pro recyklaci k dalšímu využití jsou obsahy také různé. Například obsah stříbra se liší. U krystalických článků má ve srovnání s tenkovrstvým článkem výrazně větší hodnoty. Je to zřejmě způsobeno tím, že u krystalických článků se stříbro používá jako materiál k tvorbě kontaktů a bývá obalené hliníkovou pastou. U CIGS článku jsou kontakty tvořené molybdenem, proto jsou hodnoty stříbra u tohoto vzorku nízké.

V souladu s předpokladem obsahují PV panely vysoké koncentrace křemíku (71,33 – 78,18 % SiO_2), který je možné využít pro recyklaci. Nejnižší množství křemíku je u CIGS článku (71,33%), který místo něj používá vodivou vrstvu z mědi, india, galia a selenu. Nejvíce křemíku bylo zjištěno u monokrystalického článku (78,18 %).

6. Závěr

Cílem práce bylo provést rešerši o problematice fotovoltaických panelů. Soustředí se zejména na krystalické a tenkovrstvé fotovoltaické články, které se liší svým složením, což se zásadně odrazilo i ve výsledcích analýz. Z citovaných byly získány informace o využitelnosti a recyklaci PV panelů a jejich možného vlivu na ŽP. Dále se práce zabývá využitím PV článků v ČR i ve světě. Byly získány základní informace o recyklaci a opětovném využití jednotlivých vrstev PV panelů. Panely je nutno recyklovat z ekonomického i ekologického hlediska. Snižují se tak náklady při výrobě PV panelů/ článků. Z prvkové analýzy vybraných vzorků PV panelů bylo zjištěno, které vzácné i nebezpečné prvky panely obsahují, a které je potřeba správně zpracovat, aby nedošlo ke kontaminaci životního prostředí případným nesprávným nakládáním s použitými PV panely.

Byly popsány etapy technologického vývoje a bylo zhodnoceno využití fotovoltaických článků z pohledu celosvětového měřítka. Na základě těchto dat bylo zjištěno, že během 5 let došlo k výraznému rozvoji jejich využití. Kromě využití v energetice, největší vývoj představuje využití fotovoltaických článků v automobilové a letecké dopravě. Dále byl popsán vývoj a využití článků na území ČR. V porovnání s celosvětovým využitím se ČR řadí na přední místa. Jejich využití v ČR představuje především malé střešní aplikace a výstavby rozsáhlých fotovoltaických elektráren. Na základě výsledků prvkové analýzy byly zhodnoceny a popsány možné pozitivní i negativní dopady na životní prostředí související s fotovoltaickými články. V analyzovaných vzorcích byly zjištěny vysoké koncentrace arsenu a antimonu. Množství arsenu bylo u tenkovrstvého článku poloviční (25 mg/kg) než u krystalických článků (monokrystalický 50 mg/kg, polykrystalické průměrně 53 mg/kg). Antimon byl u tenkovrstvého článku (CIGS) pod detekčním limitem, u monokrystalických dosáhl 1500 mg/kg, u polykrystalických průměrně 923 mg/kg. Z ekonomicky zajímavých prvků je významné stříbro. U CIGS článku bylo jeho množství nízké (0,48 mg/kg), tak jak se předpokládalo, protože kontakty jsou tvořeny molybdenem, jehož množství bylo u tenkovrstvého článku vysoké (118 mg/kg). U krystalických článků se pohybuje obsah stříbra v průměru kolem 380 mg/kg. Obsah molybdenu byl v těchto člancích nízký (nedosahoval ani 1 mg/kg). Dle očekávání obsahují PV panely vysoké koncentrace SiO_2 (až 78,18 %).

7. Seznam použité literatury

- ALSEMA, Erik A.; DE WILD-SCHOLTEN, Mariska J. Environmental impacts of crystalline silicon photovoltaic module production. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Warrendale, Pa.; Materials Research Society; 1999, 2006. p. 73.
- ALSEMA, E. A.; DE WILD-SCHOLTEN, M. J. Reduction of the environmental impacts in crystalline silicon module manufacturing. In: *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2007. p. 3-7.
- BAE, Dowon; GHO, Junghwan; SHIN, Minjung; KWON, Sehan. Effect of zinc addition on properties of cadmium sulfide layer and performance of Cu (In, Ga) Se₂ solar cell. *Thin Solid Films*, 2013, 535: 162-165.
- BARTLOME, R.; STRAHM, B.; SINQUIN, Y; FELTRIN A; BALLIF C. Laser applications in thin-film photovoltaics. *Applied Physics B*, 2010, 100.2: 427-436.
- BOMBACH, E.; MÜLLER A.; WAMBACH K.; RÖVER, I. Recycling of solar cells and modules—recent improvements. In: *20 th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona*. 2005.
- BROEKAERT, J. A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. 2nd ed. 2005. ISBN 978-3-527-31282-5.
- BROŽ, Karel; ŠOUREK, Bořivoj. *Alternativní zdroje energie*. Vydavatelství ČVUT, 2003.
- CASELLI, Derek; LIU, Zhicheng; SHELHAMMER, David; NING, Cun-Zheng. Composition-Graded Nanowire Solar Cells Fabricated in a Single Process for Spectrum-Splitting Photovoltaic Systems. *Nano letters*, 2014, 14.10: 5772-5779.
- CENEK, Miroslav. *Obnovitelné zdroje energie*. 2. upr. a dopl. vyd. Praha : FCC Public, 2001. 208 s.
- DARGEL, Rainer; HEINEMEYER, Frank; KÖNTGES, Marc; VOGT, Jürgen; VOGT, Carla. Detection of trace impurities in Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells by laser ablation ICP-MS. *Microchimica Acta*, 2009, 165.3-4: 265-270.
- DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery—výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- GROHMANN, J. Ford C-Max Solar Energi Concept: plug-in hybrid dobíjený sluncem, 2014. Hybrid.cz. <http://www.hybrid.cz/c-max-solar-energi-concept-ford-se-solarni-karoserii> (accessed May 17, 2015)
- HASELHUHN, Ralf. *Fotovoltaika: budovy jako zdroj proudu*. 1. české vyd. Ostrava: HEL, 2010, 176 s. ISBN 978-80-86167-33-6.

- HINTERSTEINER, Ingrid; STERNBAUER, Lucas; BEISSMANN, Susanne, BUCHBERGER, Wolfgang W; WALLNER, Gernot M. Determination of stabilisers in polymeric materials used as encapsulants in photovoltaic modules. *Polymer Testing*, 2014, 33: 172-178.
- JAIN, Vipin Kumar; KUMAR, Praveen; BHANDARI, Deepika; VIJAY, YK. Growth and characterization of transparent conducting nanostructured zinc indium oxide thin films. *Thin Solid Films*, 2010, 519.3: 1082-1086.
- JELÍNEK, E.; JULÁKOVÁ, E. Moderní analytické metody v geologii. *Skripta VŠCHT*, 2008.
- JOHNSON, Wesley Moore; MAXWELL, John Alfred. *Rock and mineral analysis*. John Wiley & Sons, 1981.
- JUNGBLUTH, Niels. Life cycle assessment of crystalline photovoltaics in the Swissecoinvent database. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2005, 13.5: 429-446.
- JURSÍK, František. *Anorganická chemie nekovů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001, ISBN: 978-80-7080-417-9.
- KARTOPU, G.; TEMPEZ, A.; CLAYTON, A.J.; BARRIOZ, V.; IRVINE, S. J. C.; OLIVERO, C., CHAPON, P.; LEGENDRE, S.; COOPER, J. Chemical analysis of Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells by plasma profiling TOFMS. *Materials Research Innovations*, 2014, 18.2: 82-85.
- KUTAL, K.; ŠENKAPOUL, R. Stav FVE v České republice, 2010. Světlo: časopis pro světlo a osvětlování. <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/42564.pdf> (accessed May 17, 2015).
- MIŠÁK, Stanislav; ŠNOBL, Jaroslav; DOSTÁL, František; DIVIŠ, Daniel. Hybrid power system of public lighting in smaller villages. 2011.
- MOTLÍK, J. Obnovitelné zdroje energie a možnosti jejich uplatnění v České Republice, ČESKÁ ENERGETIKA s.r.o., ČEZ, a.s. Praha 2003. ISBN 978-802 -3988-239
- MURTINGER, Karel; BERANOVSKÝ, Jiří; TOMEŠ, Milan. Fotovoltaika : Elektřina ze slunce. Vyd.1. Brno: ERA, 2007. 81 s. ISBN 978-80-7366-100-7.
- NĚMCOVÁ, Irena; ČERMÁKOVÁ, Ludmila; RYCHLOVSKÝ, Petr. *Spektrometrické analytické metody I*. Univerzita Karlova, 2004.
- POTTS, Philip J. *A handbook of silicate rock analysis*. Glasgow; London: Blackie, 1987.
- QUASCHNING, Volker. *Obnovitelné zdroje energií. 1. vyd. Praha: Grada, 2010, 296 s.* ISBN 978-80-247-3250-3.

- RADZIEMSKA, Ewa; OSTROWSKI, Piotr; SERAMAK, Tomasz. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a main stage of PV modules recycling. *Ecological Chemistry and Engineering. S*, 2009, 16.3: 379-388.
- REMY, Heinrich. *Anorganická chemie I. díl*. Státní nakladatelství technické literatury, 1972.
- SLAVÍKOVÁ, Pavla; SLAVÍK, Jakub. Se sluncem po Německu, 2010. Světlo: časopis pro světlo a osvětlování. <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/se-sluncem-po-nemecku--15555> (accessed May 17, 2015).
- VAN LOON, Jon Clement; BAREFOOT, R. R. *Determination of the precious metals: selected instrumental methods*. John Wiley & Son Ltd, 1991.
- WARD, J. S.; RAMANATHAN, K.; HASOON, FS; COUTTS, T. J.; KEANE, J; CONTRERAS, M. A.; MORIARTY, T.; NOUFI, R. A 21.5% efficient Cu (In, Ga) Se₂ thin-film concentrator solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2002, 10.1: 41-46.
- WEISS, E.; WEISS, R.; NAŠČÁKOVÁ, J.; ČERVENKA, P.; TURISOV, R. Evaluation and comparison of return of investment for proposed use of solar systems in the Czech and Slovak Republic. *Metalurgija*, 2012, 51.3: 365-368.

Zdroje obrázků:

- Představujeme druhou generaci CIGS tenkovrstvých fotovoltaických panelů, 2010. Solární novinky cz.
<http://www.solarninovinky.cz/index.php?rs=4&rl=2010032102&rm=29#.VVKDevntmkp> (accessed March 30, 2015).
- Brad, J. Thin-Film Solar Cell Market & Technology Overview, 2008. SNE Research. http://www.sneresearch.com/eng/info/show.php?c_id=3475&pg=4&s_sort=2&sub_cat=&s_type=&s_word= (accessed March 30, 2015).
- Solar Energy 101: Introduction to Solar Energy. Dow Corning. <http://www.dowcorning.com/content/solar/solarworld/solar101.aspx> (accessed March 30, 2015).
- What's inside a solar panel?, 2012. Solar photovoltaic. <http://solarphotovoltaic.blogspot.cz/> (accessed May 17, 2015).