

# 退役晶硅光伏组件硅料回收利用研究进展

权朝明<sup>1,2,3</sup>, 马冀超<sup>1,2,3</sup>, 张生娟<sup>1,2,3</sup>, 申海超<sup>1,2,3</sup>, 王冬冬<sup>1,2,3</sup>, 孟祥飞<sup>3</sup>, 李世斌<sup>4</sup>

(1. 青海黄河上游水电开发有限责任公司光伏产业技术分公司, 青海 西宁 810000;

2. 青海省先进储能实验室, 青海 西宁 810000;

3. 国家电投集团青海光伏产业创新中心有限公司, 青海 西宁 810000;

4. 青海大学 能源与电气工程学院, 青海 西宁 810000)

**[摘要]** 太阳能电池作为一种绿色高效的能量转换介质,近年来在全球得到了大规模的应用。随着光伏产业的迅速发展,退役光伏组件的数量日益增加,如何高效回收和利用退役光伏组件成为了光伏行业面临的重要课题。本文在介绍晶硅光伏组件结构组成基础上,简述了退役光伏组件资源化回收的主要技术,并总结了退役光伏组件回收硅材料的综合利用情况,包括硅片修复再生、硅粉再生制造硅负极材料、硅合金等领域的国内外应用研究进展,以期寻找经济、高效、清洁的退役光伏组件硅料回收方法提供思路。

**[关键词]** 退役光伏组件; 硅材料; 热解; 物理破碎; 化学浸出; 硅片修复再生; 硅负极材料; 硅合金

**[中图分类号]** X705 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)03-0014-09

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.003

## 0 引言

2020年9月我国明确“双碳”目标后,未来40年“双碳”将成为我国能源转型和经济发展的指导方针,清洁能源将成为未来能源供给的主要形式。太阳能作为一种清洁可再生能源,在我国乃至世界新能源市场中占据重要地位。国际能源组织(IEA)预测,到2027年世界太阳能累计电力产能将会超过

煤炭,成为第一大电力供应能源<sup>[1]</sup>。太阳能电池作为一种高效、安全、易布设并具经济优势的技术手段,近二十年来在世界各国迅速发展<sup>[2-4]</sup>。自2010年以来,中国光伏产业在世界范围内发展快速,并在短时间内远超其他国家,成为全球光伏产业的重要支撑<sup>[5]</sup>。国家能源局《“十四五”可再生能源发展规划》中提出,中国自主研发生产的多晶硅、硅片、电池片和组件已分别占据76%、96%、83%、76%的市场份额。根据IRENA(International Renewable Energy Agency)统计,2023年全球太阳能光伏装机量新增351 GW(图1),占同期可再生能源装机的73%,全球光伏累计装机容量达到1.42 TW<sup>[6]</sup>。

**[收稿日期]** 2024-12-06

**[基金项目]** 青海省十大国家级科技创新平台(2025-ZJ-J04);西宁市重大科技创新平台能力建设专项(2021-Z-04);国家电力投资集团青海黄河员工自主创新项目。

**[作者简介]** 权朝明(1993—),男,青海西宁人,硕士,工程师,主要从事新型储能技术及新能源退役器件资源化回收利用研究。

**[通信作者]** 李世斌(1992—),男,青海西宁人,硕士,讲师,研究方向:电力设备缺陷检测、综合能源系统优化。

**[引用格式]** 权朝明,马冀超,张生娟,等. 退役晶硅光伏组件硅料回收利用研究进展[J]. 绿色矿冶,2025,41(3): 14-22.

QUAN Chaoming, MA Jichao, ZHANG Shengjuan, et al. Research progress on recycling silicon material from retired crystalline silicon photovoltaic modules[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3): 14-22.

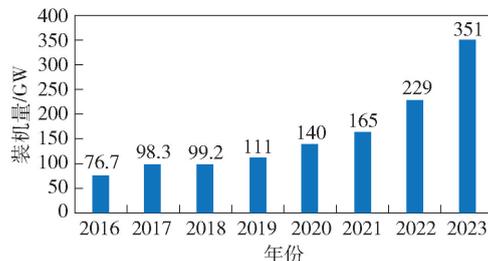


图1 2016—2023 全球新增光伏装机量

根据理论设计寿命,晶硅太阳能电池的使用寿命为25~30年,但是受组件制作水平、安装条件、极端气候条件等因素影响,太阳能电池光电转换效率大约在20年之后将大幅度降低,提前进入报废阶

段。预计在2025年前后,光伏组件将陆续进入集中退役或报废阶段。在诸多类型的太阳能电池中,晶硅太阳能电池的市场份额高达95%,推测2050年全球晶硅太阳能电池的装机容量将超过4500GW,全球累计产生的光伏废料将达到8000万t<sup>[7-8]</sup>。退役晶硅光伏组件中含有多种常规金属和重金属,比如铜、铝、银、镓、铟、锗、镉等,若以处理常规固废的方式对其进行处置,不仅会占用大量土地,引起环境污染,还会造成稀有贵金属(如银)、传统资源(如玻璃、塑料)、半导体硅等资源的浪费<sup>[9-10]</sup>;此外,晶体硅在生产过程中的能耗较高,晶硅材料的回收利用可以有效地降低能耗和碳排放量。因此,退役光伏组件回收相关工作的开展具有极大的生态效益,同时对于整个光伏产业健康可持续发展也具有重大意义。

本文结合光伏产业发展现状,介绍了目前光伏产业中占主导地位的晶硅光伏组件的结构,并概述了退役光伏组件资源化过程中物理法、化学法和热解法等回收技术的特点,重点总结退役光伏组件资源化过程中回收硅料的综合利用相关工作,详细介绍了国内研究人员在硅片修复再生、硅粉再生制造硅负极材料、硅粉在硅合金等领域应用三个方面的研究进展,以期为寻找经济、高效、清洁的退役光伏组件回收方法提供思路。

## 1 晶硅光伏组件结构组成

从20世纪60年代晶硅太阳能电池发明以来,太阳能电池技术已取得了飞速的进步,各技术类型产品也层出不穷,目前主流的太阳能电池主要有三代。第一代太阳能电池,即晶硅太阳能,包括单晶硅太阳能电池和多晶硅太阳能电池,主要有性能稳定、转化率高、耐候性强等优点;第二代为薄膜电池,主要包括非晶硅薄膜电池(a-Si)、碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)、铜铟镓硒(CIGS)电池,薄膜电池的优点是制作工艺简单,器件稳定性好,但缺点是不够环保,存在环境风险,转化效率较低,稳定性较差,此外部分化合物光伏电池还存在价格昂贵的缺点;第三代太阳能电池主要包括钙钛矿太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池、量子点太阳能电池等,目前大多处于实验室阶段或验证阶段,尚未大规模量产并进行商业化应用<sup>[11-15]</sup>。

晶硅太阳能电池凭借其稳定性高、寿命长、环境抗逆性好、转化效率高等优点,一直在太阳能电池中占据主流地位,同时由于具有低成本、产业链成熟等优势,已占据太阳能电池市场份额的90%以上<sup>[16]</sup>。市场中标准的晶硅光伏组件基本结构包括盖板玻璃、有机封装层、太阳电池、背板、外框和接线盒,其中盖板玻璃、背板与太阳能电池间都是通过一层有机物料封装层粘合,其各组分材质、占比及作用见表1<sup>[9,17-18]</sup>。

表1 晶硅光伏组件各组成部分的材质及作用

组成部分	材质	占比/%	作用
玻璃	钢化玻璃	70.000	保护太阳能电池,减少反射率
铝边框	铝	18.000	加强密封,提供整体强度,便于运输和安装
EVA	乙烯-醋酸乙烯共聚物	5.100	粘结玻璃、电池和背板,保护硅片,延长电池使用寿命
晶硅电池	硅	3.650	实现光电转换的核心部件
背板	聚氟乙烯	1.500	保护太阳能电池,减少反射率
电缆	铜及有机聚合物	1.000	传输电力
栅线及铜焊带	铜、铝、银、锡、铅	0.746	连接电池

## 2 退役光伏组件硅的分离回收方法

如图2所示,退役光伏组件回收过程主要有拆解、分离、回收三大步骤<sup>[19]</sup>,将回收过程中的各类回收技术进行分类汇总,可以分为热解分离法<sup>[20]</sup>、物理破碎法<sup>[21]</sup>和化学浸出法<sup>[22]</sup>,将三类方法单独应用或者组合应用于组件回收的三段过程中,基本可

以最大程度实现高效经济回收退役光伏组件中各组分并使其有害物质得到安全无害化处置。

### 2.1 热解分离法

热解分离法是在热解炉中通过高温加热将EVA和背板等有机材料分化降解,使电池片、钢化玻璃和铝金属边框实现完全分离,是目前实现退役光伏组件各组分分离最简单有效的方法<sup>[23]</sup>。热解

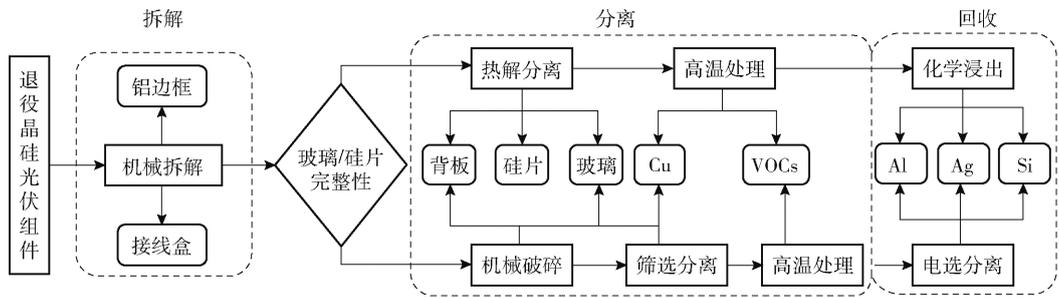


图2 退役晶硅光伏组件回收流程

分离法具有简单有效、易工业化放大、组件分离效率高优点,但是热处理过程中硅片容易发生断裂和氧化<sup>[24]</sup>,回收的硅片无法修复再生,需要进一步纯化处理后才能继续利用,延长了回收流程,增加了回收成本。此外,高温处理过程对设备要求较高,能耗较大,而且高温下 EVA、背板等有机材料燃烧降解会产生大量的有害气体<sup>[10]</sup>,环保处理成本较高,导致整体回收经济性较低。

## 2.2 物理破碎法

物理破碎法是依靠机械设备对退役光伏组件施加冲击、剪切力、挤压力等作用力破碎光伏组件,然后根据各组分物理性质的差异通过筛分、色选、浮选等工艺,从而实现不同材料的分类回收。常见的物理破碎方法有机械粉碎法、低温破碎法、热切割法<sup>[18,24]</sup>。物理破碎法具有工艺流程简单、破碎过程绿色环保、“三废”产生量少、处理过程能耗相对较低、分离过程易工业化放大等优点,但太阳能电池多为脆性材料,破碎后粒度较小,各组分混合在一起,分选困难,各组分之间很难达到百分之百分离,而且高价值的硅材料、金属组分的回收率和产物纯度相

对较低,回收产物附加值不高。

## 2.3 化学浸出法

化学浸出法通常先使用有机化学溶剂将退役光伏组件中的 EVA 胶溶出,实现组件各层之间的分离,然后再利用酸、碱等无机化学试剂除去晶硅电池片上的金属电极和减反射层,实现杂质的剔除和硅片的提纯,最后通过沉淀分离等手段实现银等贵金属的回收<sup>[25-27]</sup>。化学浸出法具有回收硅片完整度高、材料收率和纯度高、产品附加值大等优点,但是存在总体回收工艺冗长、酸碱有机溶剂使用量大、“三废”排放量大、回收成本较高等问题,目前该工艺仍需进一步优化。

三种工艺的对比见表2。如表2所示,热解分离法、物理破碎法和化学浸出法三种方法各有优缺点,在组件资源化回收过程中应根据所在地区的政策和资源性差异选择最合适方式,目前退役光伏组件回收要求全生命周期的资源化、无害化,同时兼具一定的经济性。因此,上述三类技术不建议单独使用,多种工艺的耦合联用将成为回收的主流趋势。

表2 退役晶硅光伏组件3种主流回收工艺的原理及优缺点

回收工艺	回收原理	优点	缺点
热解分离法	高温条件下,使 EVA 和背板等有机物软化甚至分解,实现玻璃、电池片和背板之间的分离	成本低、工艺简单、分离效率高	回收硅片易断裂、能耗高、易产生有毒有害气体
物理破碎法	利用机械外力,实现退役光伏组件整体破碎	成本低、操作简单、回收过程绿色环保	回收材料分离困难,产品纯度和收率较低
化学浸出法	利用有机溶剂和 EVA 之间的“相似相溶”原理,弱化玻璃和电池片之间的附着力,实现各组分的玻璃;同时利用不同物质酸碱在中的溶解性差异,实现金属元素和硅片的分离	回收率高、材料完整性好、材料纯度高	回收工艺冗长、酸碱使用量大、“三废”排放量多

## 3 退役晶硅太阳能电池硅料回收利用现状

高纯硅材料广泛应用于航空航天、电子电器、能源、农业、环保等各个领域<sup>[28]</sup>,而且晶硅太阳能电池

在退役光伏组件中占比达到 3.5% ~ 5%,生产成本占光伏组件生产成本的 60% 以上,因此,退役光伏组件中硅料的高值化回收利用具有极大的经济价值和研究意义。目前国内外研究学者对于退役光伏组件中硅料的回收利用主要集中在硅片修复再生<sup>[29]</sup>、

回收硅粉再生制造硅负极材料<sup>[30]</sup>和硅合金等其他领域再生利用<sup>[31]</sup>。

### 3.1 回收硅片修复再生

退役光伏组件中的晶硅作为电池片的主体,是整个光伏组件中最有价值的部分,而且晶硅片自身生产效率较低,工艺复杂且成本相对较高,因此退役光伏组件中晶硅电池片的修复再生利用,对于退役光伏组件资源化回收具有极大的意义,也是目前退役光伏组件回收过程中研究的热点和难点。

李炜焱<sup>[32]</sup>使用 HF-HNO<sub>3</sub> 刻蚀体系对机械拆解后的退役组件晶硅电池片进行修复再生,研究发现,在时间 300 s、HF 浓度 89.60 g/L、HNO<sub>3</sub> 浓度 112.00 g/L、温度 60 °C 条件下,电池片表面的 SiN<sub>x</sub> 可以被完全去除,晶硅的回收率为 96.31%,且晶硅质量完全满足工业初级硅片的要求。Sim 等<sup>[33]</sup>利用磷酸不但溶解了电池片表面的 Ag 和 Al,而且同步除去了抗反射层,硅的回收率为 98.9%,纯度为 99.2%。Xu 等<sup>[29]</sup>开发出了溶剂热膨胀-热分解方法(SSTD),实现了硅片完整回收。其工艺流程如图 3 所示,首先将一定规格的组件切割片放入水热反应釜,然后加入有机溶剂,在一定条件(190 °C, 2 h, 0.2 M 甲苯)下进行水热反应,然后将预处理的组件切割片在温度 300~450 °C 范围内进行热解处理,最后使用含有 Cu/Ag 的刻蚀膏对回收的晶硅片表面纹理进行调控蚀刻,获得了结构完整并且光捕获能力优异的高纯度硅晶片。Lee 等<sup>[34]</sup>将经过热解处理后完整的晶硅太阳能电池片浸入质量百分比 20% 的 HNO<sub>3</sub> 与 20% HF 混合溶液中去除减反层和背面电极,然后使用传统的太阳能电池制造工艺将回收的晶硅电池片重新制造成太阳能电池。罗森思<sup>[35]</sup>使用“HNO<sub>3</sub> + HF”无机混合酸体系,考察了 HNO<sub>3</sub> 浓度、HF 浓度、浸出温度、浸出时间、液固比 5 个因素对退役太阳能电池片 Ag、Al 的浸出影响及电池片表面减反射层去除效果。研究发现,在 HNO<sub>3</sub> 浓度为 3 mol/L、HF 浓度为 1 mol/L、浸出时间为 1 h、浸出温度为 50 °C、液固比为 15:1 的条件下,电池片最高回收率可达到 91.56%。Shin 等<sup>[36]</sup>利用 HNO<sub>3</sub> 和 KOH 分别去除回收晶硅电池片中的 Ag 和 Al,并探究含有 HPO<sub>3</sub> 的蚀刻膏在不同温度下对电池片表面抗反射层的影响。研究结果表明,该方法可以有效去除电池片表面的减反层,所获得的电池片厚度超过 180 μm,电阻率为 0.5~4.0 Ω/m,与商业晶圆性能几乎相同。马昀锋等<sup>[37]</sup>以退役晶硅电池片为原料,

依次使用质量百分比 10% 的氢氧化钠与电池颗粒反应 15 min,质量百分比 30% 硝酸与电池颗粒反应 60 min,质量百分比 30% 氢氟酸与电池颗粒反应 15 min,对硅材料进行提纯再生。研究发现,在此工艺条件下,硅粒度为 1~4 mm 时,提纯效果最佳,且能够保证硅材料回收率在 90% 左右,提纯后的硅材料中杂质含量满足工业硅粉对杂质含量的要求。WANG 等<sup>[38]</sup>采用两步热解法去除 EVA,然后通过刻蚀液清洗硅片,这种方法能够得到纯度达到 8 N 的硅料,但硅的回收率却只有 62%。Park 等<sup>[39]</sup>采用两步刻蚀法得到高纯晶硅片,首先使用浓度为 90% 的热磷酸溶液刻蚀电池片去除 SiN<sub>x</sub>、Al 涂层,然后使用 HNO<sub>3</sub> 加 HF 溶液短时间浸泡电池片去除银电极、PN 结,最终可以得到厚度约为 173 μm 的高纯晶硅电池片。

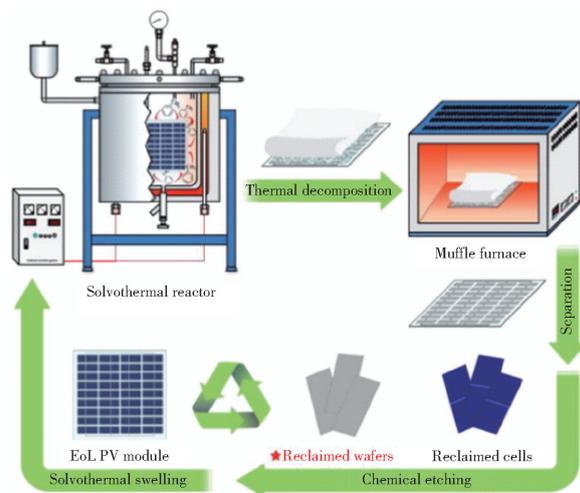


图3 溶剂热膨胀-热分解方法硅片修复再生工艺流程

综上所述,对退役光伏组件中的硅片和回收的硅材料进行纯化再生利用,从经济性角度而言无疑可以使组件资源化回收的价值最大化,通常采用化学浸出法和热解分离法尽可能提高完整硅片的回收率,然后采用化学刻蚀的方法除去硅片表面的减反层和电极,最终得到制备太阳能电池所需的高纯硅片。但是在剥离和纯化中需要使用强酸、强碱除去电池片表面的减反层,再生的电池片厚度更薄、更脆,同时收率较低,因此后续修复再生过程需考虑在较为温和的条件,使用对环境更为友好的剥离试剂和刻蚀剂,保障回收过程不产生二次污染的情况下,提高硅片的回收率。

### 3.2 回收硅粉再生制造硅负极材料

退役光伏组件中的电池片在组件分离和回收过

程中容易发生破碎,完整回收电池片比较困难,因此将电池片转化成其他高价材料是回收退役光伏组件中硅材料的另一种新途径。许多国内外研究人员致力于利用退役光伏组件中回收的晶硅粉或者电池片生产过程中产生的切割硅废料制备高容量的锂离子电池硅负极材料,以实现退役光伏组件高值化回收。

Lu 等<sup>[40]</sup>采用电热冲击技术(图4),并利用氧化石墨烯薄膜的限域空间,在瞬间高温条件下将光伏硅废料在氧化石墨烯薄膜中转化为硅纳米线,成功将光伏硅废料转化为硅含量高达76%的纳米线复合电极,该复合电极的初始库伦效率能够达到89.5%,同时在1 A/g 电流密度下,500次循环后仍保持2 381.7 mAh/g 的容量。Wang 等<sup>[41]</sup>利用光伏硅废料的二维结构,并借助流化床原子层沉积技术(Forge Nano PROMETHEUS)将  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  涂层沉积在硅材料表面,用来抑制硅的体积膨胀,并阻止硅负极与电解液之间的副反应。所制备的  $\text{Si}@ \text{Li}_2\text{O}@ \text{TiO}_2$  负极表现出了出色的倍率性能,在0.5 C 的速率下进行300次循环后,容量稳定为100 mAh/g。Niu 等<sup>[42]</sup>利用  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米片与光伏硅废料( $\text{WSi}@ \text{SiO}_x$ )之间电荷性差异,将  $\text{WSi}@ \text{SiO}_x$  嵌入经过阳离子表面活性剂处理的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的层间空间,从而获得了  $\text{WSi}@ \text{SiO}_x/\text{Ti}_3\text{C}_2$  锂离子电池负极材料,该材料在500 mA/g 下进行800次充电/放电循环后,容量达到1 130 mAh/g。Wang 等<sup>[30]</sup>用酸腐蚀和热解方法对硅废料表面杂元素的赋存状态进行有效调控,获得储锂性能优越的改性硅颗粒,并通过原位自组方法设计制备出新型2D-3D 多孔碳支架封装硅颗粒的复合电极材料,该材料在1.0 A/g 电流密度下具有2 343.4 mAh/g 的首次比容量和84.4%的初始库伦效率。Ji 等<sup>[43]</sup>利用价格低廉的硅废料和生物质蚕砂为原材料,通过水热-热处理方法合成了硅碳锂电复合负极材料(FP-Si@C-2)。这种独特结构的复合材料在0.1 A/g 电流密度条件下具有1 322 mAh/g 的高放电比容量,在10次循环后容量保持率为70.8%。Yang 等<sup>[44]</sup>利用光伏产业的切割废料(SKW),通过化学反应和碳封端技术,成功制备了P-SKW@C 复合负极材料,该材料在2 A/g 电流密度条件下的比容量为1 006 mAh/g,倍率性能优异。Zhang 等<sup>[45]</sup>将回收的退役光伏组件硅颗粒,经过酸洗和热解净化后消除污染物,随后使用牺牲模板方法制备出独特的蛋黄壳多孔  $\text{silicon}@ \text{void}@ \text{碳}$  结构材料( $\text{pSi}@ \text{V}@ \text{C}$ ),确保多孔硅芯和碳壳之间

形成空隙。 $\text{pSi}@ \text{V}@ \text{C}$  复合材料表现出良好的电化学性能,在0.1 A/g 电流密度条件下的初始放电容量为1 826 mAh/g,库仑效率为68.6%。值得注意的是,在1 A/g 电流密度条件下循环550次后,其容量保持在821.8 mAh/g,保持率高达90.4%。Zhang 等<sup>[46]</sup>将光伏切割废料(SCW)经过酸洗、高温热解和球磨后得到纳米级 SiNPs,然后将这些 SiNPs 与碳纳米管(CNT)混合,通过改进的静电纺丝工艺生产 Si/CNTs@CNFs,并添加了聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)作为稳定剂以防止 SiNPs 团聚,从而增强了硅基负极材料的导电性、结构稳定性和更好的电化学性能。这种高度分散的 Si/CNTs@CNFs 复合材料在1 A/g 的电流密度下循环200次后表现出571.5 mAh/g 的可逆容量。

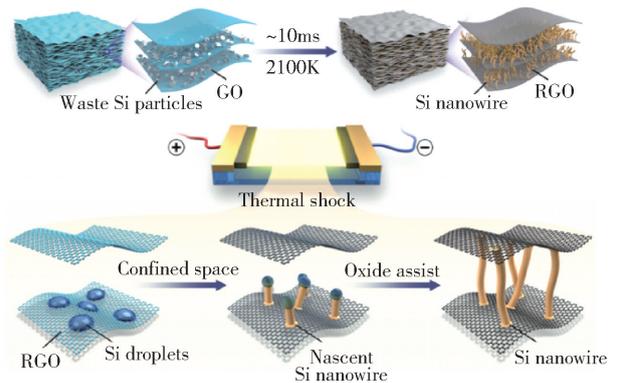


图4 电热冲击法制备 SiNWs(氧化石墨烯硅纳米线)的示意图

利用退役光伏组件回收硅料制备锂离子电池硅负极材料,通常需要将物理破碎法和化学浸出法相结合,首先将退役光伏组件采用物理破碎法粉碎得到微米级的硅颗粒,然后使用化学法除去颗粒中混合的金属物质,然后采用相应的材料制备法得到高性能的负极材料。目前硅氧负极材料是制造锂离子电池的高端负极材料,制备硅氧负极材料需要用到高纯度的纳米氧化硅,其售价高昂,而晶硅电池中的硅纯度达到6 N 以上且杂质含量极低,因此使用退役光伏组件中的硅材料制备锂电池的硅负极材料,既能解决硅氧负极原材料成本较高的问题,同时还能实现退役光伏组件的高值化回收利用。未来退役光伏组件硅料应该进行分级处置,剥离后完整的硅片可用于修复再生,回收过程中破碎的硅片和硅粉可用于制备硅负极材料,从而实现回收过程经济价值最大化。

### 3.3 回收硅粉在硅合金等其他领域的再生利用

太阳能电池所使用的硅为高纯硅,由于高纯硅

具备特殊物理化学性质以及光电效应,也有诸多学者研究利用从退役光伏组件中回收的硅粉制备热电材料、催化剂、硅合金等材料,期待未来应用于生态环保、再生能源、航天军工等领域。

Xing 等<sup>[31]</sup>以光伏硅废料和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体为原料,以活性炭粉为造孔剂,以  $\text{MoO}_3$  为催化剂,以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$  为烧结助剂,在空气气氛下经  $800 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  保温 3 h,烧结制备了莫来石结合 SiC 的多孔陶瓷,该多孔陶瓷具有稳定的孔隙率和良好的透气性。Kwon 等<sup>[47]</sup>发现通过高能球磨,晶硅电池废泥中的 SiC 能够更有效地研磨产生硅泥和碳混合物。经过高能球磨后,混合物中 Si 的晶粒尺寸减小至  $26.8\text{ nm}$ ,明显降低了反应温度,改善了 SiC 的烧结性能,并减小了烧结后 SiC 的晶粒尺寸。最终利用晶硅废泥作为原料,获得了高密度并具有细致微观结构和增强硬度的 SiC,该方法对于降低 SiC 的生产成本具有一定指导意义。Chen 等<sup>[48]</sup>通过真空烧结法去除光伏硅废料的表面氧化层和减反层,然后将硅废料烧结为硅陶瓷,随后将硅陶瓷投入 Al 熔体中制备 Al-Si 合金,同时测试了所制备 Al-Si 合金的硬度、抗拉强度、屈服强度及抗压强度等力学性能。测试结果表明,与商用 Al-Si 合金相比,利用硅废料制备的 Al-Si 合金具有非常出色的力学性能。Li 等<sup>[49]</sup>开发了一种利用 CuSi 合金化方法从光伏切割废料(SCW)中除去碳化硅的方法,从而实现高纯硅的回收。该研究基于 Si 和 SiC 熔点温度的差异,即当硅和铜熔化形成液相, SiC 仍保持固相的特点,在回收过程中,将反应温度升高至  $1\,873\text{ K}$  时,使硅和

铜形成液态 CuSi 相,而 SiC 由于密度较小漂浮于 CuSi 熔融体上层,最终可得到 CuSi 和 SiC。

黄庆<sup>[50]</sup>利用退役光伏组件资源化硅(r-SiC)制备纳米 SiC,并以此为基材制备了 APO/TiO<sub>2</sub>/r-SiC 复合材料(图 5)。研究表明, APO/TiO<sub>2</sub>/r-SiC 复合材料的光催化性能在染料和抗生素等底物上表现出良好的光催化性能和稳定性,浓度 30% 的 APO/TiO<sub>2</sub>/r-SiC 在 15 min 内对 6 种有机染料的降解率超过 90%。Teng 等<sup>[51]</sup>以退役光伏组件回收的硅片(r-Si)为基材直接制备磷酸银/二氧化钛/硅复合光催化剂(APO/TiO<sub>2</sub>/r-Si),并以罗丹明 B 模拟废水的降解率为性能指标。研究表明,40% - APO/TiO<sub>2</sub>/r-Si 异质结在可见光照射下表现出优异的光降解活性,进一步分析发现,一定比例的 TiO<sub>2</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与退役光伏回收硅粉形成的异质结,不仅有效地减小了界面电阻,而且 r-Si 在复合材料体系为光生电子空穴对转移“桥梁”作用,增强了光载流子的分离,从而提高了光氧化能力和复合体系的稳定性。Pramudita 等<sup>[52]</sup>利用太阳能电池板过程中产生的硅废料作为还原剂,将粉碎的 Si 基板和一定量的催化剂四丁基氟化铵(TBAF)混合,在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  条件下加热,CO<sub>2</sub> 被还原生成了乙酸,乙酸的收率高达 68%,反应容器中投入的 CO<sub>2</sub> 转化率高达 70%,这项研究对于实现二氧化碳和退役太阳能电池板的双循环具有重大的开拓意义。曹月<sup>[53]</sup>以光伏晶硅废料和椰壳纤维为原料,利用放电等离子辅助热处理技术,在不同温度条件下快速制备 SiC 多孔纤维。研究表明,随制备温度不同,气相渗硅反应分别通过表面

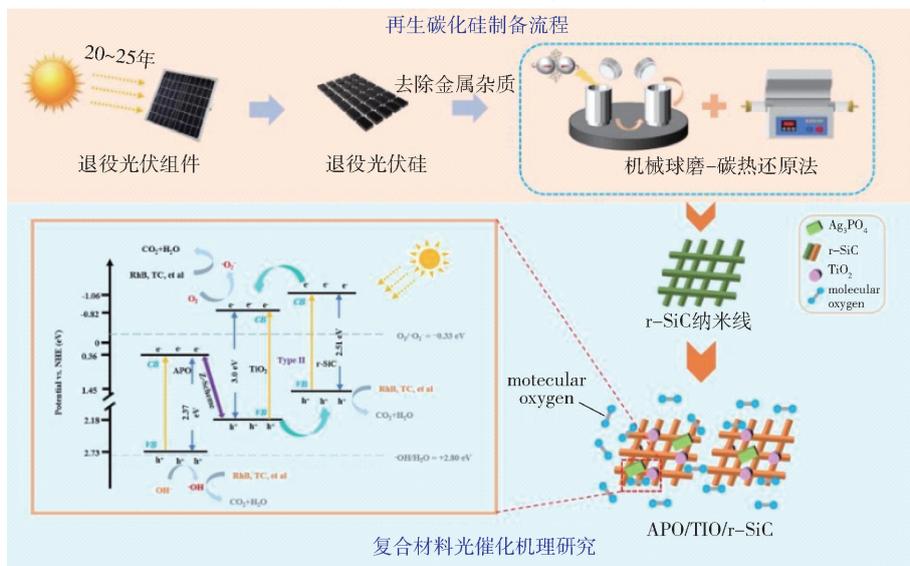


图5 APO/TiO<sub>2</sub>/r-SiC 制备及光催化性能研究示意图

发生、通过气孔、蜂窝孔和微孔发生。在温度 1 500 ℃ 下制备的 SiC 多孔纤维反应完全,保留较完整的蜂窝状结构,具有作为吸波材料的潜力。Cao 等<sup>[54]</sup>以光伏硅废料为原料,通过掺杂 1% 的 Ge 和 4% 的 P,将光伏硅废料中的硅升级再利用为热电材料,该材料在 873 K 时的热点优值( $zT$ )达到 0.45,是硅基热电材料中最高的,这项工作对于实现光伏硅废料和电子废物循环再利用具有重大的意义。

综上,退役光伏组件回收硅粉制备合金材料、催化剂等应用研究目前尚处于实验室研究阶段,研究过程中根据材料应用领域的不同特性,基本上会将化学剥离法、热解分离法、物理破碎法耦合使用。目前这类研究虽然还无法规模化放大产生相应的经济价值,但会不断拓展退役光伏组件回收硅料的应用领域,对于实现光伏废弃物的循环高值化回收利用具有重要的指导意义,而且还能光伏行业可持续发展提供新的解决方案。

## 4 结论与展望

作为全球最大的光伏电池制造国,中国在光伏产业方面已经取得了巨大成就。未来在“双碳”战略目标指引以及我国能源转型的需求驱动下,光伏发电规模将进一步增大,太阳能电池的保有量将继续增长。因此,如何实现退役光伏组件的绿色高效回收依然是整个光伏行业需要面对的重要课题。目前,退役光伏组件回收依然存在回收工艺冗长、三废排放量大、回收经济性有限等问题,尤其是针对光伏组件中经济价值较高的硅材料回收,相关技术距离工业化放大仍有一定距离,上述问题的存在制约着行业进一步发展。未来退役光伏组件中硅材料的回收将以下两方面发展:

1) 电池片的完整修复和再生技术将是未来退役光伏组件资源化回收技术发展的新趋势。当前太阳能电池的效率逐年提高,不同地区、不同年份、不同企业生产的电池成分和结构会随之变化,硅片的厚度也不断减小,因此电池片完整修复和再生技术面临的挑战不小,但是退役光伏组件回收的初衷是降低退役组件对环境的潜在危害,提高资源利用率,降低硅材料在开采和冶炼过程中的污染物排放量,因此电池片的完整修复和再生技术潜在的环保价值和经济价值极大,需要电池设计制造、回收拆解、修复再生等全产业链相关人员一起努力。

2) 退役光伏组件硅材料高值化回收利用是确

保行业可持续发展的必要条件。目前,退役光伏组件回收行业重点关注的是对 Ag、Al、Cu 等金属资源的回收,但是有关硅材料的高值化回收方面的工作仍然不充分,同时在回收过程中用到大量的强酸强碱,导致回收成本过高。然而,退役光伏组件回收过程的经济性是维持整个行业健康可持续发展的关键。因此,应该持续加强硅材料高值化回收利用的技术研究和产业化推广,切实提高回收过程的经济效益,这是整个行业长期健康发展的动力和根本。

## [参考文献]

- [1] International Energy Agency. Renewables 2022. Analysis and forecast to 2027[R]. Paris: IEA, 2022: 54 - 56.
- [2] WALZBERG Julien, CARPENTER Alberta HEATH Garvin A, et al. Role of the social factors in success of solar photovoltaic reuse and recycle programmes[J]. Nature Energy, 2021(6): 913 - 924.
- [3] BALLIF Christophe, Haug Franz-Josef, BOCCARD Mathieu, et al. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry[J]. Nature Reviews Materials, 2022(7): 597 - 616.
- [4] HELVESTON J P, HE Gang, DAVIDSON M R. Quantifying the cost savings of global solar photovoltaic supply chains[J]. Nature, 2022(612): 83 - 87.
- [5] 王红雪. 废弃单晶硅太阳能电池选择性破碎及多组分回收研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- [6] The International Renewable Energy Agency. Renewable capacity statistics 2024[EB/OL]. [2024 - 03 - 27]. <https://www.irena.org/Publications/2024/Mar/Renewable-capacity-statistics-2024>.
- [7] 王心茹. 退役晶硅太阳能电池中银的选择性绿色回收及机理研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2024.
- [8] FARRELL C, OSMAN A I, ZHANG Xiaolei, et al. Assessment of the energy recovery potential of waste photovoltaic (pV) modules[J]. Scientific Reports, 2019(9): 5267.
- [9] 上官炫烁, 何梓瑜, 唐梓彭, 等. 退役晶体硅光伏组件的回收技术综述[J]. 太阳能, 2021(3): 14 - 19.
- [10] 陈琛. 废旧晶硅光伏组件热解行为及产物研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [11] 梁启超, 乔芬, 杨健, 等. 太阳能电池的研究现状与进展[J]. 中国材料进展, 2019, 38(5): 505 - 511.
- [12] 江涛. 太阳能电池技术发展研究[J]. 能源与环境, 2024(3): 80 - 83, 94.
- [13] 陈俊帆, 赵生盛, 高天, 等. 高效单晶硅太阳电池的最新进展及发展趋势[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 110 - 116.
- [14] 张建文, 王海东, 梁汉, 等. 退役晶硅光伏组件回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 147 -

- 152,157.
- [15] 中国可再生能源学会光伏专业委员会. 2020年中国光伏技术发展报告——晶体硅太阳能电池研究进展(11)[J]. 太阳能, 2021(8):8-12.
- [16] 观研天下. 2018—2023年中国晶硅太阳能电池行业市场现状规模分析与未来发展方向研究报告[EB/OL]. [2017-05-20]. <https://baogao.chinabaogao.com/dianchi/297068297068.html>.
- [17] 周哲, 孙凯文, 蒋良兴, 等. 废旧光伏组件回收技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(12):3279-3288.
- [18] 李林, 张英婷, 李龙, 等. 报废晶硅光伏组件回收研究进展浅析[J]. 广州化工, 2023, 51(9):10-12.
- [19] 陈琛, 焦芬, 刘维, 等. 废旧晶体硅光伏组件资源化回收研究进展[J]. 化工环保, 2022, 42(5):511-517.
- [20] 张宏涛, 王红雪, 董宪妹, 等. 退役晶硅光伏太阳能电池中有价组分的回收工艺研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(5):583-591.
- [21] 廖源泉, 丁杏, 谢振勇. 废弃光伏组件自动化回收的工艺路线研究[J]. 有色设备, 2023;37(6):12-15.
- [22] ZHANG Lingen, XU Zhenming. Separating and recycling plastic glass and gallium from waste solar cell modules by nitrogen pyrolysis and vacuum decomposition [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17):9242-9250.
- [23] 郑璐, 马峻峰, 杨紫琪, 等. 晶硅光伏组件回收技术发展现状及展望[J]. 电源技术, 2020, 44(5):778-780.
- [24] 燕阳. 废旧光伏电池板多组分分离[D]. 昆明:昆明理工大学, 2020.
- [25] 董莉, 冯晋尧, 刘景洋, 等. 废晶硅太阳能电池资源化分类回收技术研究[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(6):678-681,689.
- [26] 焦月潭, 陈钦, 李登新, 等. 有机溶剂中温法溶出光伏组件封装材料乙烯-醋酸乙烯酯[J]. 化工环保, 2021, 41(2):179-183.
- [27] 何银凤, 郭民, 韩金豆. 不同清洗方式对光伏组件回收硅材料提纯效果的影响实验研究[J]. 电子制作, 2021(24):95-97.
- [28] ZHOU Yichen, WEN Jia, ZHENG Yulin, et al. Status quo on recycling of waste crystalline silicon for photovoltaic modules and its implications for China's photovoltaic industry[J]. Frontiers in Energy, 2024(18):685-698.
- [29] XU Xinhai, LAI Dengguo, WANG Gang, et al. Nondestructive silicon wafer recovery by a novel method of solvothermal swelling coupled with thermal decomposition [J]. Chemical Engineering Journal, 2021(418):129457.
- [30] WANG Kai, ZHONG Xiaobin, SONG Yuexian, et al. Regeneration of photovoltaic industry silicon waste toward high-performance lithium-ion battery anode [J]. Rare Metals, 2024(43):4948-4960.
- [31] XING Zhiheng, XIANG Daoping, MA Yanping. Mullite rod-enhanced porous SiC ceramics prepared at low temperature from photovoltaic waste[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(15):4842-4849.
- [32] 李炜垚. 废弃光伏组件热解产物中晶硅资源化回收和反应机理[D]. 长沙:中南大学, 2023.
- [33] SIM Ying, TAY Yeow Boon, Ankit, et al. Simplified silicon recovery from photovoltaic waste enables high performance, sustainable lithium-ion batteries[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023(257):112394.
- [34] Lee Jun Kyu, Lee Jin Seok, Ahn Young Soo, et al. Simple pretreatment processes for successful reclamation and remanufacturing of crystalline silicon solar cells [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2018, 26(3):179-187.
- [35] 罗森思. 退役晶硅太阳能电池片中银的湿法高效回收及银粉制备工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
- [36] SHIN Jeongeun, PARK Jongsung, PARK Nochang. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017(162):1-6.
- [37] 马昀锋, 韩金豆, 何银凤, 等. 晶硅光伏组件回收中硅材料提纯产业化研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(1):29-33.
- [38] WANG Tengyu, HSIAO Juichung, DU Chenhsun. Recycling of materials from silicon base solar cell module[J]. 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 03-08.
- [39] PARK Jongsung, PARK Nochang. Wet etching processes for recycling crystalline silicon solar cells from end-of-life photovoltaic modules[J]. RSC Advances, 2014(4):34823-34829.
- [40] LU Jijun, LIU Siliang, LIU Junhao, et al. Millisecond conversion of photovoltaic silicon waste to binder-free high silicon content nanowires electrodes[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(40):2102103.
- [41] WANG Lei, LU Jijun, LI Shaoyuan. Controllable interface engineering for the preparation of high rate silicon anode [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(40):2403574.
- [42] NIU Yanjie, WEI Mengyuan, XI Fengshuo, et al. Preparation of WSi@SiO<sub>2</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> from photovoltaic silicon waste as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. iScience, 2024, 27(9):110714.
- [43] JI Hengsong, LI Jun, LI Sheng, et al. High-value utilization of silicon cutting waste and excrementum bombycis to synthesize silicon-carbon composites as anode materials for Li-ion batteries [J]. Nanomaterials, 2022,

- 12(16): 2875
- [44] YANG Huaixiang, LI Yan, CHEN Weinan, et al. Scalable Synthesis of a Si/C composite derived from photovoltaic silicon kerf waste toward anodes for high-performance Lithium-ion batteries [J]. *Energy Fuels*, 2024, 38(6): 5568 – 5579.
- [45] ZHANG Yuqi, ZHANG Zimu, CHEN Weixuan, Recycling of waste silicon powder from the photovoltaic industry into high performance porous Si@void@carbon anodes for Li-ion battery[J]. *Materials Today Communications*, 2024(40): 109322.
- [46] ZHANG Chuanlong, LI Jianjiang, FENG Yuanyong, Recycling silicon cutting waste from photovoltaic industry into high-performance anodes for Lithium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(37): 14099 – 14108.
- [47] KWON Hanjung, SONG Jaemin, LEE Jin-Young, et al. Improvement of the sintering and mechanical properties of SiC utilizing the increased milling efficiency of Si source recycled from Si sludge[J]. *Materials Transactions*, 2024, 65(4): 440 – 446.
- [48] CHEN Guangyu, LI Yan, HUANG Liuqing, et al. Reusing silicon cutting waste into Al-Si alloy; enabling oxide surface removing and silicon utilization improving via vacuum sintering[J]. *Science of the Total Environment*, 2023(863): 161038.
- [49] LI Jichao, HUANG Kai, ZHU Hongmin. Phase separation of a microsized powder mixture of Si and SiC by Cu-Si alloying[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 127(4): 25 – 30.
- [50] 黄庆. 退役光伏硅片回收制备硅基复合材料及其光催化活性研究[D]. 上海: 上海大学, 2024.
- [51] TENG Chengyao, TANG Zhijie, LI Fei, et al. From waste to treasure; synthesis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{r-SiC}$  composite photocatalysts with efficient photocatalytic performance using waste photovoltaic silicon wafers [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 113012.
- [52] Ria Ayu Pramudita, Kaiki Nakao, Chihiro Nakagawa, et al. Catalytic reduction and reductive functionalisation of carbon dioxide with waste silicon from solar panel as the reducing agent [J]. *Energy Advances*, 2022(1): 385 – 390.
- [53] 曹月. 光伏晶硅废料制备一维 SiC 材料及机理[D]. 海口: 海南大学, 2018.
- [54] CAO Jing, SIM Ying, TAN Xianyi, et al. Upcycling silicon photovoltaic waste into thermoelectrics [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(19): 2110518.

## Research Progress on Recycling Silicon Material from Retired Crystalline Silicon Photovoltaic Modules

QUAN Chaoming<sup>1,2,3</sup>, MA Jichao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Shengjuan<sup>1,2,3</sup>, SHEN Haichao<sup>1,2,3</sup>,  
WANG Dongdong<sup>1,2,3</sup>, MENG Xiangfei<sup>3</sup>, LI Shibin<sup>4</sup>

(1. Qinghai Yellow River Upstream Hydropower Development Co., Ltd. Photovoltaic Industry Technology Branch, Xining 810000, China;

2. Qinghai Advanced Energy Storage Laboratory, Xining 810000, China;

3. National Power Investment Group Qinghai Photovoltaic Industry Innovation Center Co., Ltd., Xining 810000, China;

4. College of Energy and Electrical Engineering, Qinghai University, Xining 810000, China)

**Abstract:** As a green and efficient energy conversion medium, solar cells have been widely used in the world in recent years. With the rapid development of the photovoltaic industry, the number of retired photovoltaic modules is increasing. How to efficiently recycle and utilize retired photovoltaic modules has become an important issue for the photovoltaic industry. Based on the introduction of the structure and composition of crystalline silicon photovoltaic modules, this paper briefly described the characteristics of the main methods of resource recovery of decommissioned photovoltaic modules, and summarized the application research progress of silicon materials recovered from decommissioned photovoltaic modules in the fields of silicon wafer repair and regeneration, silicon powder regeneration to manufacture silicon anode materials, and silicon powder application in silicon alloys at home and abroad, in order to provide ideas for finding an economical, efficient and clean silicon material recovery method for retired photovoltaic modules.

**Key words:** retired photovoltaic modules; silicon material; pyrolysis; physical crushing; chemical leaching; silicon wafer repair and regeneration; silicon anode material; silicon alloy