DOI: 10.3969/j.issn.2097-583X.2026.04.015　　文章编号：2097-583X(2026)04-0630-05

不同氛围气体对EVA胶膜的热解影响研究

訾　威[1]，黄贺贺[1]，张召磊[2]，皮丽靖[1]，刘晓立[2]，陆晓曼[1]，王凯亮[2]，
肖振宇[1]，孙　临[1]，刘江峰[1]，殷小丰[1]，涂友超[1*]

（1. 信阳师范大学 建筑节能材料河南省协同创新中心，河南 信阳 464000；
2. 中国华电科工集团有限公司，北京 100160）

摘　要：系统比较了Ar惰性氛围与空气氛围下EVA胶膜的热解行为差异。通过TG-DSC分析，揭示了2种氛围中EVA胶膜的热失重过程与相应热效应：在空气氛围下，EVA热解反应速率较快，并伴随释放大量热量；而在惰性氛围中，热解反应速率较缓，整体表现为吸热过程。进一步对比热解后硅片表面污染情况，EDX测试表明，惰性氛围中硅片表面残碳量高达8.71%，而在空气氛围下仅为4.91%。该研究结果可为废旧光伏组件回收过程中热解氛围的选取提供技术依据。

关键词：废旧晶硅光伏组件；EVA胶膜；热解；资源回收；氛围气体

中图分类号：X798　　**文献标志码：**A　　**开放科学(资源服务)标识码(OSID)：**

Research on the influence of different atmosphere gases on the pyrolysis of EVA adhesive film

Zi Wei[1], Huang Hehe[1], Zhang Zhaolei[2], Pi Lijing[1], Liu Xiaoli[2], Lu Xiaoman[1], Wang Kailiang[2], Xiao Zhenyu[1], Sun Lin[1], Liu Jiangfeng[1], Yin Xiaofeng[1], Tu Youchao[1*]

(1. Collaborative Innovation Center of Henan Province for Energy-Saving Building Materials, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;
2. China Huadian Engineering Co., Ltd., Beijing 100160, China)

Abstract: The differences in the pyrolysis behavior of EVA under an Ar inert atmosphere and an air atmosphere were systematically compared. Using TG-DSC analysis, the thermal weight loss processes and corresponding thermal effects of EVA in the two atmospheres were revealed: in air atmosphere, the pyrolysis reaction of EVA proceeded at a faster rate and released a substantial amount of heat, whereas in an inert atmosphere, the reaction rate was relatively slower, and the process overall exhibited endothermic characteristics. Furthermore, comparing the contamination on the silicon wafer surfaces after pyrolysis, EDX testing indicated that the residual carbon content on the silicon wafer surface in an inert atmosphere was as high as 8.71%, while in air atmosphere it was only 4.91%. The results might provide a technical reference for the selection of pyrolysis atmospheres in the recycling process of waste photovoltaic modules.

Key words: waste crystalline silicon photovoltaic modules; EVA adhesive film; pyrolysis; resource recycling; atmosphere gases

收稿日期：2025-11-09；**修回日期：**2025-12-20；*.**通信联系人，**E-mail：tyc3216@163.com

基金项目：国家自然科学基金项目(22205195)；河南省重点研发专项项目(251111321300)；河南省科技攻关计划项目(242102320144)

作者简介：訾　威(1981—)，男，安徽宿州人，讲师，博士，主要从事新型固废回收及无机光电器件研究；涂友超(1971—)，男，河南信阳人，教授，博士，主要从事信息与通信工程技术研究。

引用格式：訾威，黄贺贺，张召磊，等. 不同氛围气体对EVA胶膜的热解影响研究[J]. 信阳师范大学学报(自然科学版)，2026，39(4)：630-634.

Zi Wei, Huang Hehe, Zhang Zhaolei, et al. Research on the influence of different atmosphere gases on the pyrolysis of EVA adhesive film[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2026, 39(4): 630-634.

0　引言

近年来全球光伏装机量大幅增加，从2010年到2022年全球光伏装机总量从40 GW增加到1 TW，而到2024年增加到2.2 TW，远远超过早期预估[1]。尽管大量安装光伏组件已成为能够有效缓解温室气体排放的方法之一，但是光伏产业发展对于原材料的消耗也是巨大的，特别是银材料，当前全球每年生产的银大约有16%被光伏产业消耗，据估计到2030年全球光伏产业对银的需求量将达到10 000～14 000 t/a，占到全球银总供应量的29%～41%[2]。仅依靠自然界提炼银难以满足光伏用银的需求，而从废旧的晶硅光伏组件中回收银原材料可以补充部分光伏用银的需求。据预测，到2030年，全球将有800万t寿命到期的光伏组件，到2050年，报废光伏组件将增加到6000万～7800万t[3, 4]。如何低污染、低耗能地回收这些报废光伏组件显得尤为重要。

晶体硅光伏组件主要包括单玻和双玻组件，单玻组件主要由铝边框、钢化玻璃、EVA胶膜、电池片、焊带、背板和接线盒组成。其中EVA是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，用于组件的密封，电池片与焊带包裹在两层EVA之间，上下两层EVA分别与钢化玻璃和背板紧密粘接在一起，以保证光伏组件户外25年使用寿命。其中常用的背板材料都是高含氟材料，例如聚氟乙烯，如果处理不当将会对环境带来危害[5]。而双玻组件使用玻璃代替含氟背板，组件结构是上下两层玻璃，中间是两层EVA胶膜包裹电池片和焊带，这种组件结构无需处理含氟背板问题，是当前的主流产品。但是前期全球已经安装的大量单玻光伏组件，是当前首先要回收处理的废旧光伏组件类型。对于单玻光伏组件回收最重要的是把玻璃、光伏电池、背板与EVA胶膜分离。常用的回收方法包括机械破碎法、溶剂法及热解方法[6-10]。机械破碎分选已经实现产业化，虽然该方法是环境友好的，但面临金属回收效率低、后续EVA与背板粉末颗粒难分离的问题。溶剂法是使用有机和无机溶剂来去除EVA胶膜的方法[11-12]。然而，在工业应用中使用有机溶剂将面临重大的技术和经济挑战。

热解是移除EVA胶膜的有效方法，在高温下EVA分子链中的化学键断裂产生小分子物质。在合适的工艺条件下，热解方法几乎能移除全部的EVA，从而使EVA与玻璃和硅片完全分离[13]；Zeng等[14]研究了EVA在不同氧浓度下的热解规律，并分析了热解气体成分与反应机制。董莉等[15-16]研究了EVA在氮气和空气下的热失重动力学机理，以及不同温度下热分解产物分布在不同温度下气、液、固的比例。丁湧等[17]研究了EVA有氧热解失重特性、动力学及产物特性。尽管以上文献报道了EVA在空气氛围及惰性氛围下的热解研究成果，但缺少对EVA在2种氛围气体下热解过程中详细的热分析对比，以及EVA热解后硅片表面污染物残留的分析研究。

本文详细对比分析了EVA在空气氛围和惰性氛围下热解过程及EVA热解对硅片表面污染物残留的影响，为废旧光伏组件大规模产业化回收提供技术参考。

1　材料与方法

选择一块结构如图1所示的废旧光伏组件（生产厂家：浙江正泰太阳能科技有限公司；型号：CHSM6612P-325），首先使用机械方法去除铝边框与接线盒，随后在200 ℃下加热剥离背板，再利用热刀从钢化玻璃表面铲除包裹有电池片和焊带的EVA胶膜。将EVA胶膜裁剪为小尺寸样品后，采用热重-差示扫描量热仪（TA Q600，TG-DSC）分别在Ar惰性氛围与空气氛围下测试其热解失重行为及热解过程中的热流变化。2种氛围的气体流量均控制为100 mL/min，升温速率设定为20 ℃/min。

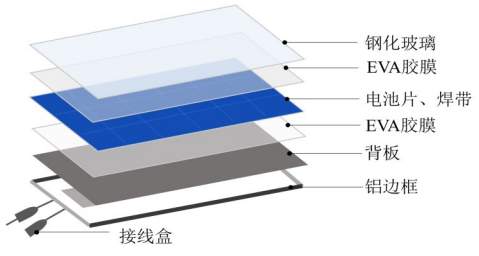


图1　晶硅光伏组件结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of crystalline silicon photovoltaic module structure

使用管式炉（OTF-1200X-S-II）进行EVA胶膜的热解实验。将约3 g含电池片和焊带的EVA胶膜样品置于石英管中，分别在Ar惰性氛围和空气（Air）氛围下（气体流量均为100 mL/min），以20 ℃/min的升温速率加热至500 ℃，保温10 min

后停止加热,样品随炉冷却。收集热解后的硅片和焊带,最后通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi Regulus8220)观察热解后硅片表面的污染物残留情况,并利用能量色散X射线光谱(EDX)分析表面残留物的成分及含量。

2　结果与讨论

图2对比了Ar惰性氛围与空气氛围下EVA的TG曲线,从图中可以看出,EVA在惰性氛围下热解失重主要分为2个阶段,而在空气氛围下可分为3个失重阶段。

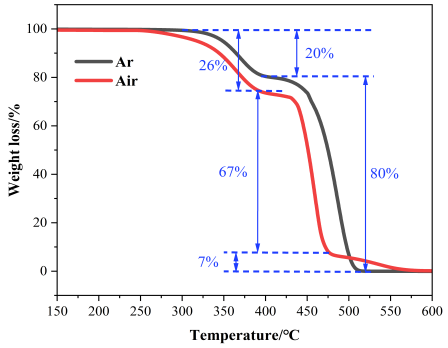


图2　EVA在Ar惰性氛围和空气氛围下的TG曲线

Fig. 2　Thermogravimetric (TG) curves of the EVA in Ar and air atmospheres

在惰性氛围下,EVA热解第一失重阶段温度从320 ℃到400 ℃,该阶段EVA失重约为20%,而在空气氛围下第一失重阶段温度从260 ℃到400 ℃,失重约为26%。说明在有氧参与下,EVA开始失重的起点温度更低,失重速率更快。该阶段主要对应EVA侧基酯键断裂脱除乙酸的过程[14, 18]。

在惰性氛围下,EVA热解第二阶段温度是从400 ℃到520 ℃,该阶段EVA迅速热解失重,最后几乎没有残留物剩余。该阶段主要是EVA主链键发生断裂,产生一些小分子的产物[15]。

在空气氛围下,EVA热解第二阶段温度从400 ℃到475 ℃,该阶段EVA失重约67%,对应主链键断裂并伴随氧化反应。该阶段的失重速率依然高于Ar惰性氛围下第二阶段的失重速率。相比EVA在Ar惰性氛围热解,在475 ℃至570 ℃的温度范围内,EVA在空气氛围下热重分析曲线出现了一个肩峰,这是由氧化气氛下EVA的碳化所导致的,该碳膜大约占EVA初始总重量的7%[14]。

图3为EVA胶膜在2种氛围气体下热解的微商热重图,从图3中可以看出,在Ar惰性氛围下EVA第一阶段最大失重峰出现在370 ℃,最大失重速率为0.37%/℃;而在空气氛围下最大的失重峰在364 ℃,失重速率达到0.42%/℃。在EVA热解的第二阶段,EVA在惰性氛围下最大的失重峰出现在487 ℃,最大失重速率为1.94%/℃。而EVA在空气氛围的最大失重峰出现在459 ℃,最大失重速率为2.53%/℃。可以看出,EVA在空气氛围下的热解最大失重速率明显高于惰性氛围下的,并且最大失重速率对应的温度比惰性氛围下的低28 ℃,说明在空气氛围下,氧气能明显加快EVA的热解速度。

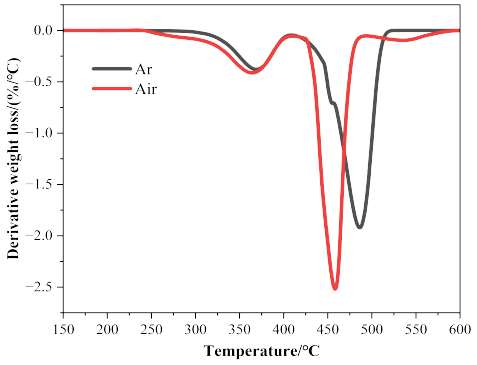


图3　EVA在Ar惰性氛围和空气氛围下的微商热重曲线

Fig. 3　Derivative thermogravimetric curves of EVA in Ar and air atmospheres

图4为EVA在Ar惰性氛围和空气氛围下的DSC曲线,可以看出EVA在Ar惰性氛围下分解的第一阶段和第二阶段均表现为吸热反应,对应热焓分别为142.6 J/g与147.8 J/g。而EVA在空气氛围中整体表现为明显的放热反应。

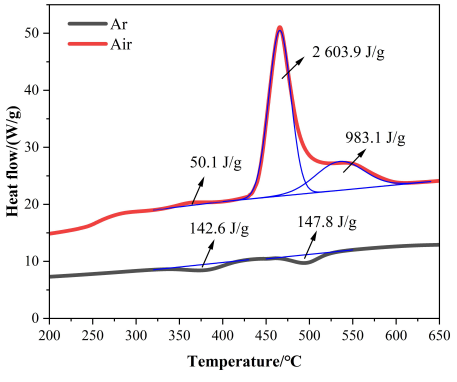


图4　EVA在Ar惰性氛围和空气氛围下的DSC曲线

Fig. 4　DSC curves of EVA in Ar and air atmospheres

在EVA热解的第一阶段,净放热焓变仅为50.1 J/g,表明该阶段氧气参与氧化反应释放的热

量，部分抵消了EVA侧基酯键断裂、脱除乙酸过程所需的吸热。

在热解第二阶段和第三阶段，EVA热解出现明显的放热峰，并且2个阶段的放热曲线出现部分重叠。通过高斯拟合分峰后可获得EVA热解的第二阶段和第三阶段的放热焓分别为2 603.9 J/g和983.1 J/g，表明在高温阶段EVA热解时由于氧气的参与而剧烈放热，加上第一阶段的净放热焓变50.1 J/g，整个EVA热解过程总的热焓达到3 637.1 J/g。通过对EVA在不同氛围下的热解行为进行对比发现，在空气氛围下热解不仅能够节约能量，还可省去惰性气体的使用，从而有效降低热解成本。

图5（a）和（b）为EVA胶膜在Ar惰性氛围和空气氛围下热解后的破碎电池片图，在两种热解氛围下，电池片外观干净并且具有金属的光泽，说明EVA在两种氛围下均能完全热解，没有残留的胶膜。但从对应的SEM图（图5（c）和（d））能够看出，2种热解氛围气体下电池片表面均存在污染物，能观察到EVA在Ar惰性氛围下热解后的电池片表面污染物要明显多于在空气氛围下的。通过EDX能谱进一步确认硅片表面残留的污染物。

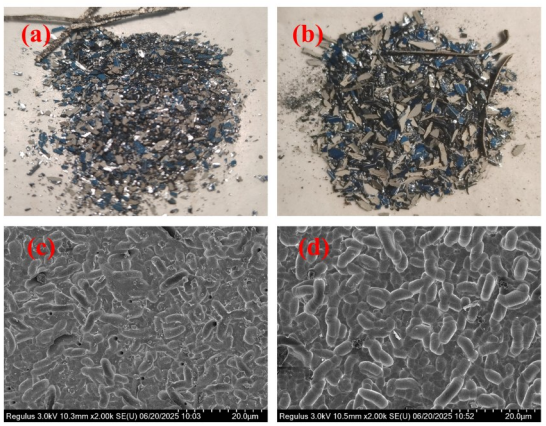


图5　EVA热解后剩余硅电池片的外观图及SEM图

Fig. 5　Appearance and SEM images of residual silicon wafers after EVA pyrolysis

注　（a）Ar惰性氛围下；（b）空气氛围下；（c）Ar惰性氛围下SEM图；（d）空气氛围下SEM图。

图6（a）和（b）分别为惰性氛围下和空气氛围下EVA热解后电池片表面的EDX能谱图。谱图显示，电池片表面主要含有Si、N、C、O、Pb和Ag等元素。

表1汇总了2种热解氛围下表面元素的含量，结果表明，EVA热解后硅片表面的主要残留污染物是碳，其在惰性氛围下的残留量高达8.71%，而在空气氛围下仅为4.91%。此外，两种氛围下硅片表面都检测出微量的Pb与Ag元素，这些元素可能来自焊带和Ag电极。

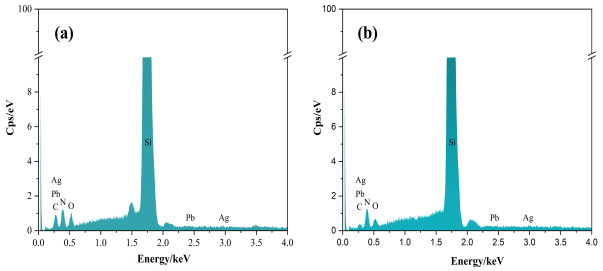


图6　EDX能谱测试EVA热解后获得的电池片表面元素峰

Fig. 6　EDX spectrum showing the surface elemental peaks of the silicon wafers obtained after EVA pyrolysis

注　（a）Ar氛围下；（b）空气氛围下。

表1　不同氛围气体下EVA热解后硅片表面元素含量

Tab. 1　Surface elemental content of silicon wafers after EVA pyrolysis under different gaseous atmospheres

元素	Ar惰性氛围的元素含量/%	空气氛围的元素含量/%
Si	78.11	80.75
N	10.35	12.20
C	8.71	4.91
O	2.49	1.59
Pb	0.26	0.37
Ag	0.08	0.18

3　结论

详细对比了Ar惰性氛围与空气氛围对EVA胶膜热解过程的影响。研究发现，在空气氛围中，EVA的热解可分为3个阶段，而在惰性氛围下仅有2个阶段。此外，空气氛围下第一和第二阶段的热解速率明显高于惰性氛围。从热效应来看，空气氛围下的EVA热解为放热反应，总热焓达3 637.1 J/g；而在惰性氛围中则为吸热反应，总热焓为290.4 J/g。通过对热解后电池片表面的污染物分析，发现主要残留成分为碳。在惰性氛围中热解后硅片表面的碳残留量高达8.71%，显著高于空气氛围下的4.91%。

综上所述，相比惰性氛围下热解，EVA在空气氛围下热解更具经济优势。本研究可为产业化过程中热解气体的选择提供参考。

参考文献：

[1] Jäger-Waldau A. Snapshot of photovoltaics-March 2025 [J]. EPJ Photovoltaics, 2025, 16: 22.

[2] Cattaneo V, Mast J, Hackenhaar I, et al. Forecasting silver demand and supply by 2030: impact of silver-intensive photovoltaic cells and sectoral competition [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2026, 224: 108562.

[3] Jin Enmei, Kim M S, Kim T Y, et al. Upcycling of silicon scrap collected from photovoltaic cell manufacturing process for lithium-ion batteries via transferred arc thermal plasma [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 262: 125447.

[4] Chowdhury M S, Rahman K S, Chowdhury T, et al. An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling [J]. Energy Strategy Reviews, 2020, 27: 100431.

[5] Danz P, Aryan V, Möhle E, et al. Experimental study on fluorine release from photovoltaic backsheet materials containing PVF and PVDF during pyrolysis and incineration in a technical lab-scale reactor at various temperatures [J]. Toxics, 2019, 7(3): 47.

[6] Akram Cheema H, Ilyas S, Kang H, et al. Comprehensive review of the global trends and future perspectives for recycling of decommissioned photovoltaic panels [J]. Waste Management, 2024, 174: 187-202.

[7] Ko J, Kim K, Sohn J W, et al. Review on separation processes of end-of-life silicon photovoltaic modules [J]. Energies, 2023, 16(11): 4327.

[8] Sanathi R, Banerjee S, Bhowmik S. A technical review of crystalline silicon photovoltaic module recycling [J]. Solar Energy, 2024, 281: 112869.

[9] Wang Jie, Feng Yi, He Yaqun. The research progress on recycling and resource utilization of waste crystalline silicon photovoltaic modules [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2024, 270: 112804.

[10] Yan Guanghui, Zhang Mingrui, Sun Zongsheng, et al. Recycling technology of end-of-life photovoltaic panels: a review [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, Environmental Effects, 2023, 45(4): 10890-10908.

[11] Pang Sheng, Yan Yang, Wang Zhi, et al. Enhanced separation of different layers in photovoltaic panel by microwave field [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111213.

[12] Azeumo M F, Germana C, Ippolito N M, et al. Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 193: 314-319.

[13] Fiandra V, Sannino L, Andreozzi C, et al. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: removal of polymeric layers and separation of materials [J]. Waste Management, 2019, 87: 97-107.

[14] Zeng Dewen, Born M, Wambach K. Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(6): 889-893.

[15] 董莉, 刘景洋, 周潇云,等. 废晶体硅光伏组件中乙烯-醋酸乙烯共聚物热处理及产物分析 [J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 61-66.

[16] 董莉, 周潇云, 刘景洋, 等. 废光伏组件 EVA 热失重动力学及产物分布研究 [J]. 太阳能学报, 2020, 41(4): 14-19.

[17] 丁溏, 李文建, 陈昭宇, 等. 废旧晶体硅光伏组件EVA有氧热解动力学与产物特性 [J]. 化工学报, 2024, 75(9): 3310-3319.

[18] Farrell C, Osman A I, Zhang X, et al. Assessment of the energy recovery potential of waste photovoltaic (PV) modules [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 5267.

责任编辑：王　萍　陈松楠