

太陽電池モジュールへの 水分浸入と劣化機構

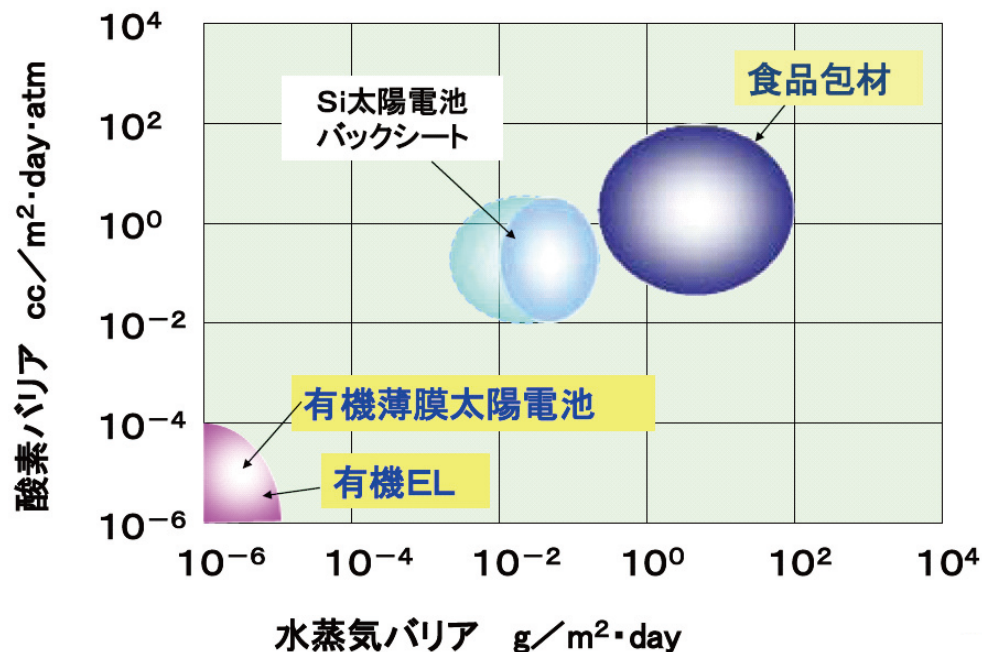
平成25年6月4日

太陽光発電技術研究組合
宮下 正範

独立行政法人産業技術総合研究所
増田 淳

研究の背景と目的

- 太陽電池の劣化要因として水蒸気が挙げられているが、モジュール内への水蒸気の浸入経路および劣化機構が明確でなく、バックシートに求められる水蒸気バリア性も科学的根拠に乏しい。
- 太陽電池の劣化と水蒸気浸入の関係を明確化し、長期信頼性を担保できるとともに、過剰スペックとはならないようなバックシートへの要求特性を提示する。



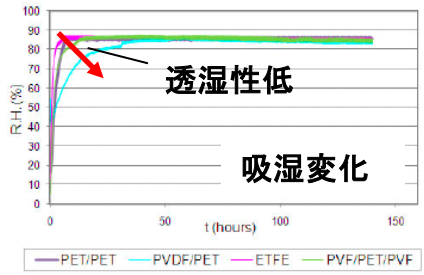
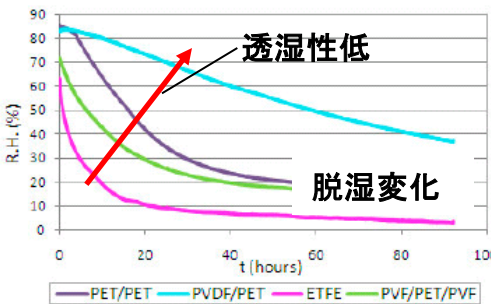
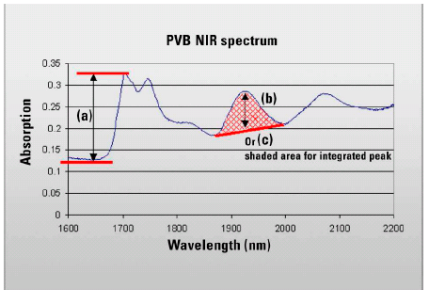
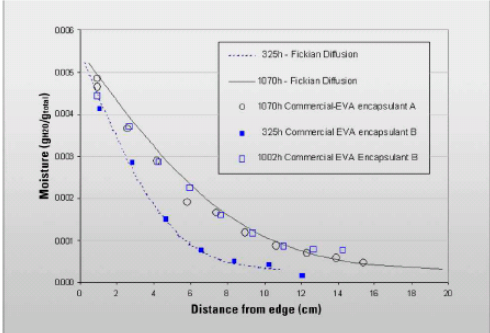
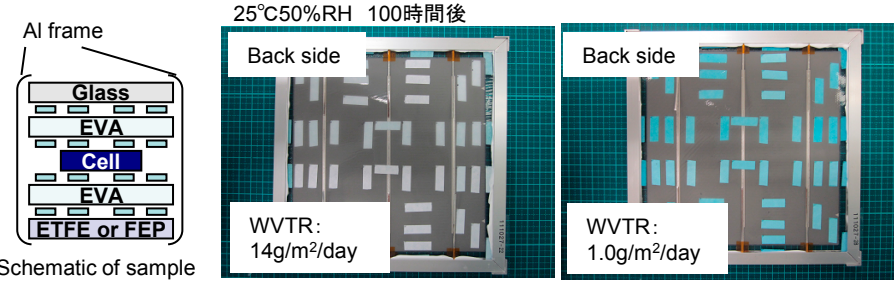
発表内容

- カルシウム法を用いた太陽電池モジュール内への水蒸気浸入経路の解析
- 水蒸気による太陽電池モジュール劣化機構

謝辞

本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託研究「太陽光発電システム次世代高性能技術の開発」に基づき実施したものである。

水蒸気浸入経路調査方法の先行事例

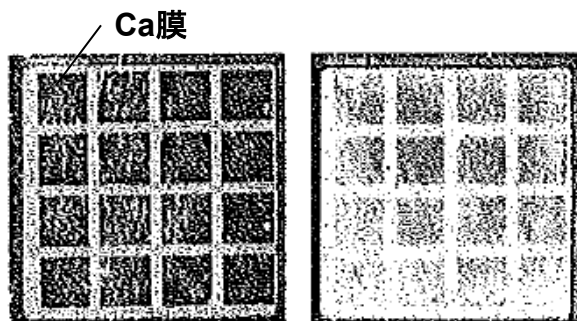
センシング方法	概要	
<p>各種湿度センサ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・静電容量式センサ B. Laguna et al., Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008, p.2858. ・抵抗式センサ T. Carlsson, J. Halme, P. Lund, and P. Konttinen: Sensors and Actuators A 125 (2006) 281. 	<p>例: 静電容量式湿度センサ</p>  <p>Figure 3. Relative humidity inside the samples at 85°C/85% R.H.</p>	 <p>Figure 5. Water desorption at 50°C.</p> <ul style="list-style-type: none"> ・疑似モジュール内の吸脱湿変化を測定。
<p>赤外吸収変化</p> <p>J. Kapur, K. Proost, C. A. Smith: Proceedings 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2009, p.1210.</p>	 <p>Figure 1: FTIR spectrum in the near infrared (NIR) region of polyvinyl butyral resin (PVB).</p>	 <ul style="list-style-type: none"> ・水の赤外吸収を利用
<p>塩化コバルト試験紙</p> <p>M. Miyashita, S. Kawai, A. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10NF12.</p>	 <p>25°C/50%RH 100時間後</p> <p>Al frame</p> <p>Glass</p> <p>EVA</p> <p>Cell</p> <p>EVA</p> <p>ETFE or FEP</p> <p>Schematic of sample</p> <p>Back side</p> <p>WVTR: 14g/m²/day</p> <p>Back side</p> <p>WVTR: 1.0g/m²/day</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・CoCl₂の吸脱湿による変色を利用。 ・裏面材からの水蒸気浸入を可視化。

Ca法の特徴

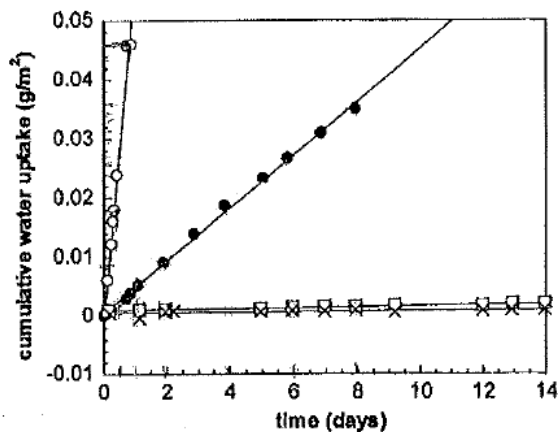
- ・明瞭な可視化が可能 $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ (金属色→透明)
- ・浸入水分の定量化 ($\sim 10^{-6} \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day} @ 40^\circ\text{C}, 90\% \text{RH}$)

微量水分のセンシング・定量手法として確立 例: ハイバリア材料の水蒸気透過率測定

①光学特性方式



水蒸気による外観変化



Sample	Effective WVTR [g/m ² /day]
PL 1	$10 \cdot 10^{-1}$
PL 2	$7 \cdot 10^{-3}$
Flexible Glass 500	$8 \cdot 10^{-5}$
Glass	$5 \cdot 10^{-5}$

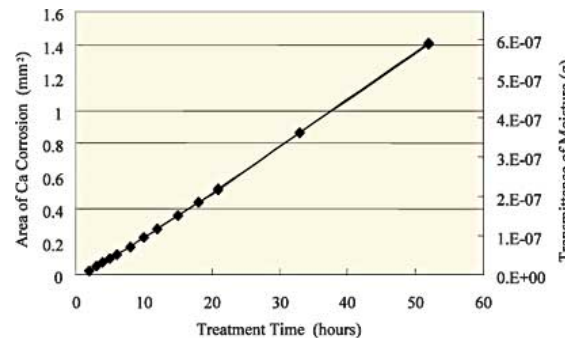
引用: Asia Display/IDW'01 pp. 1435-1438.

光学特性変化から透過水蒸気の量をプロット

②腐食スポット方式



水分との反応による腐食スポットの拡大

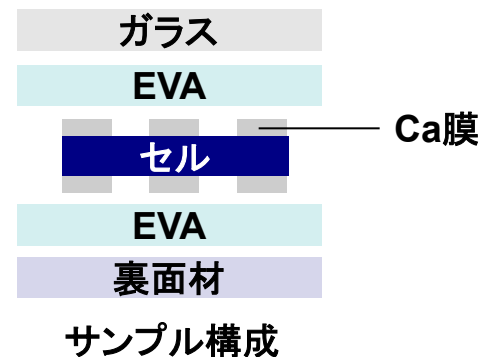
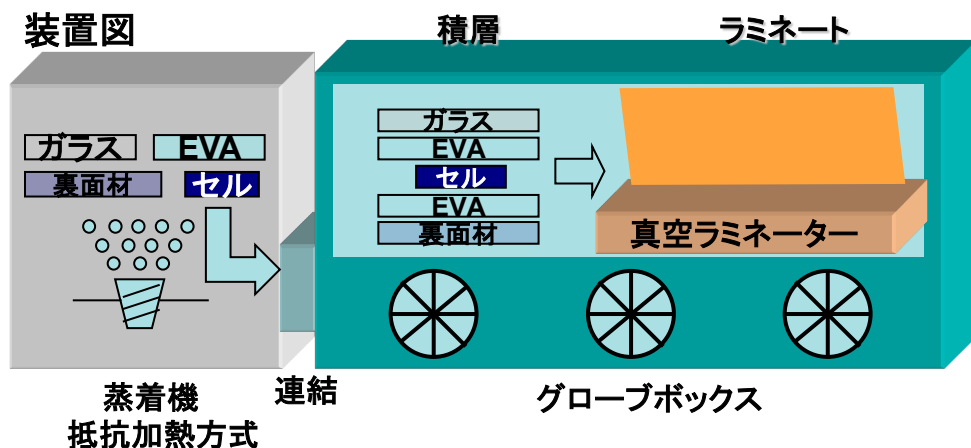


腐食面積の変化をプロット

目的・方法

【目的】 Ca法による水蒸気浸入経路の明確化と浸入水分量の定量化

テストサンプル作製装置



サンプル構成

使用部材

サンプルサイズ: 180mm × 180mm (1セルモジュール)

封止材: エチレンビニルアセテート (EVA)

セル: 6インチ多結晶セル

Ca膜厚: 100nm

*** ガラスorセルのいずれかにCaを蒸着**

裏面材・ガラス端部について水蒸気透過性の

異なるサンプルを作製

裏面材	水蒸気透過率 @40°C90%RH 等圧法 [g/m ² /day]
ガラス	- (極めて低い)
Al箔入りBS	- (極めて低い)
無機蒸着膜積層BS	0.2
75 μm FEP	1.0
Tedlar/PET/Tedlar (TPT)	2.0
50 μm ETFE	14

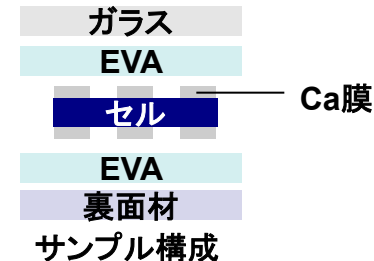
TPT: Tedlar (PVF)/PET/Tedlar (PVF)

ETFE: Ethylene tetra fluoro ethylene

FEP: Fluorinated ethylene propylene

裏面材の水蒸気透過率依存性

- ・Ca膜の変化が裏面材の水蒸気透過率に依存
- ・セル表面・・・セル自体が水蒸気を遮断

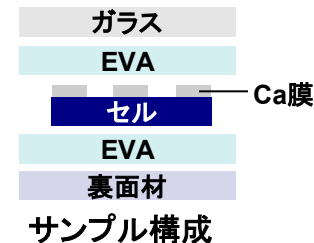


大気曝露(25°C50%RH)におけるCa膜の外観変化

裏面材	水蒸気透過率 @40°C90%RH [g/m ² /day]	初期	2.5時間後	3.5時間後	15時間後
50μm ETFE	14	<p>Ca膜</p> <p>セル裏側</p>		<p>セル裏側</p> <p>セル表側</p>	
75μm FEP	1.0				<p>セル裏側</p> <p>セル表側</p>

セル表面への水蒸気の浸入

- ・セル端から中央への水蒸気の拡散を可視化
- ・裏面材の水蒸気透過率が高いほどCa膜の変化が顕著
 - ・・・ 裏面材からの水蒸気浸入が支配的

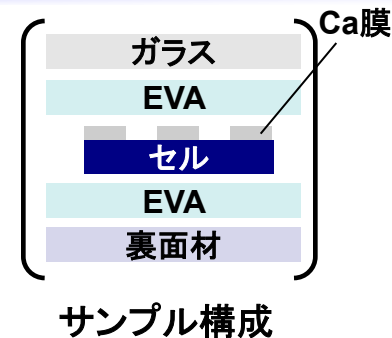


Damp Heat (DH)試験: 85°C85%RH

裏面材	水蒸気透過率 @40°C90%RH [g/m ² /day]	初期	DH40時間後	DH81時間後	DH145時間後	DH191時間後
ガラス	— (極めて低い)					
PET/Al/PET	— (極めて低い)					
無機層蒸着 BS	0.2					
TPT	2.0					
#50ETFE	14					

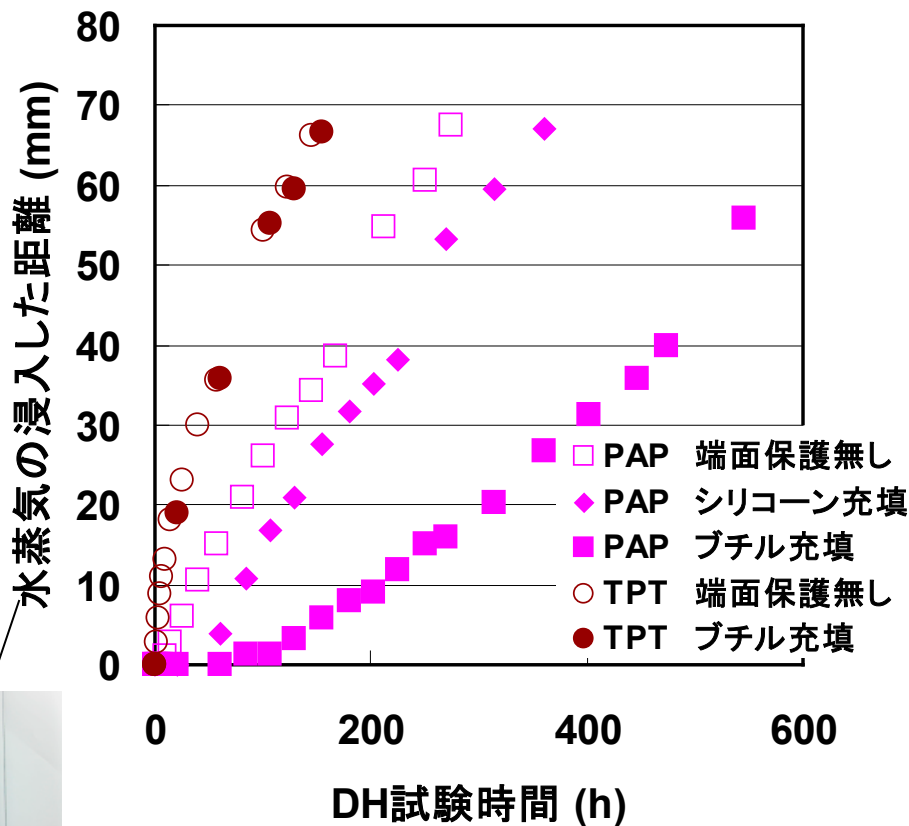
端面封止性の検討

- ・水蒸気遮断性の異なる端面保護条件(シリコン・ブチルゴム)でテストサンプルを作製 (裏面材: PET/Al/PET と TPT)
- ・水蒸気透過率の高い裏面材では端面保護の効果は低い



DH試験 (85°C85%RH)

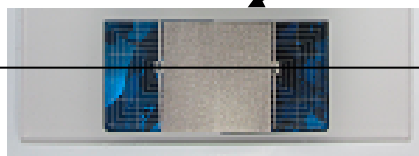
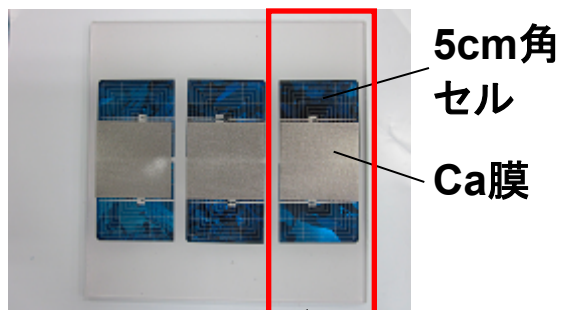
裏面材	端面封止条件	初期	DH108時間後
PET/Al/PET	シリコン充填		
PET/Al/PET	ブチル充填		
TPT	ブチル充填		



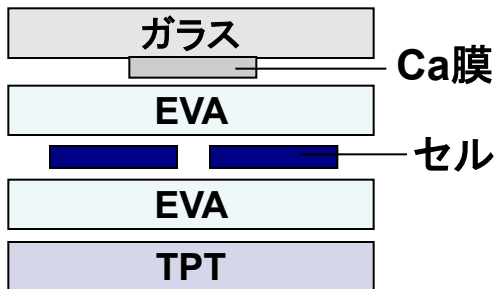
セルの隙間からの水蒸気の浸入の可視化

- ・5cm角のセルを利用してセル隙間からの水蒸気浸入について検証
- ・25°C50%RHでセル隙間のCa膜の反応を確認 → セル隙間からの水蒸気浸入を可視化

外観写真



サンプル断面図



ガラスにCaを蒸着後、Ca膜の上に隙間ができるようにセルを配置

大気曝露時間 (25°C50%RH)	Ca膜外観	
初期		
23時間		
161時間		

Ca膜の反射率を利用した浸入水蒸気の定量化

光線反射率の変化から定量化について検討

大気曝露(25°C50%RH)におけるCa膜の反射率変化を測定

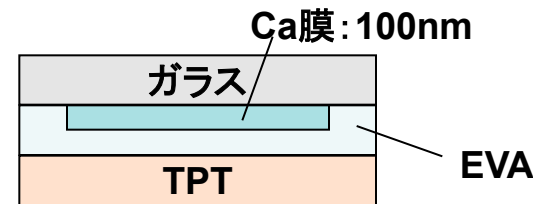
Ca + 2H₂O → Ca(OH)₂ + H₂ 検量線と反応式から水分量を算出

Ca反射率変化(本手法)

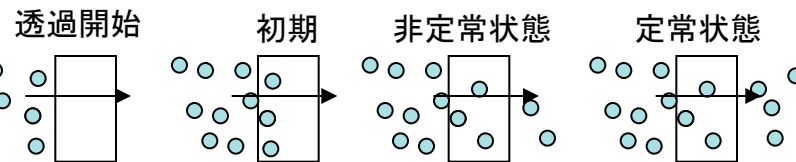
$0.0112 \text{ g/m}^2/\text{h} \times 24 = \underline{0.27 \text{ g/m}^2/\text{day}}$

TPT/EVAの水蒸気透過率(@ 25°C50%RH)

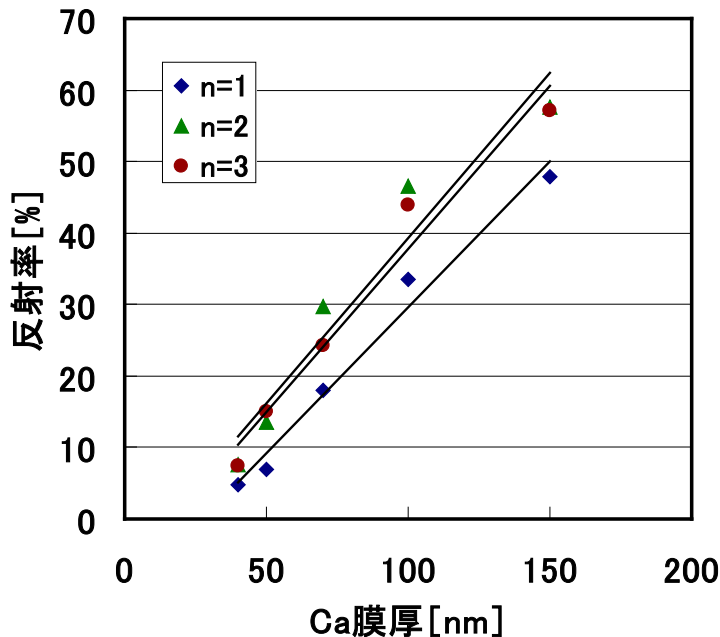
$\underline{0.33 \text{ g/m}^2/\text{day}}$ (既存の水蒸気透過率計測定値)



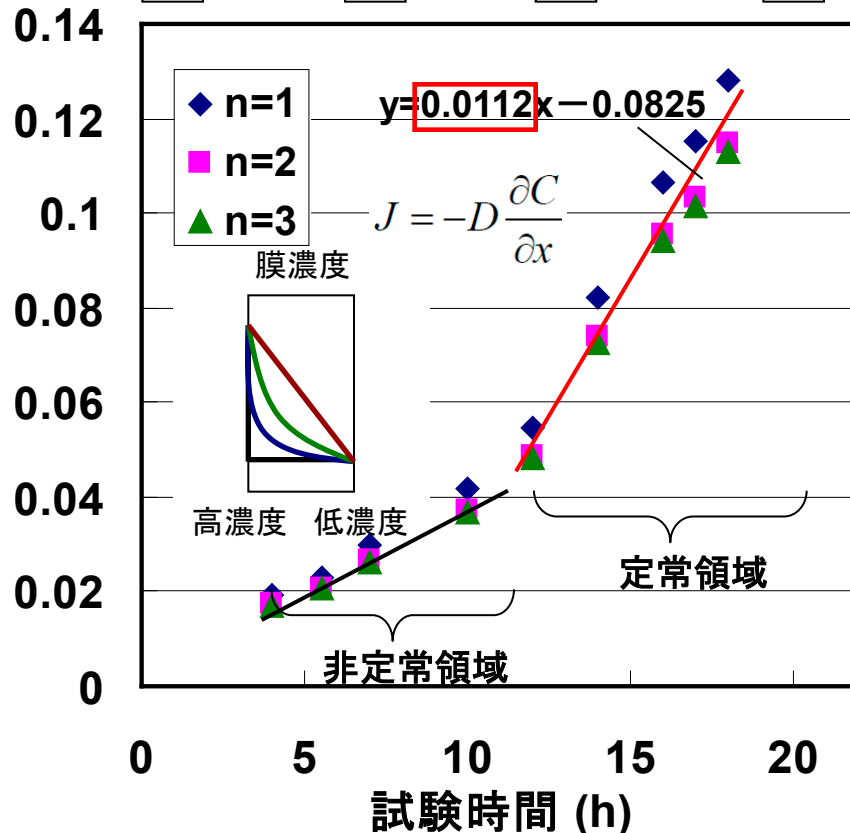
サンプル構成



検量線



水分反応量 (g/m²)



まとめ

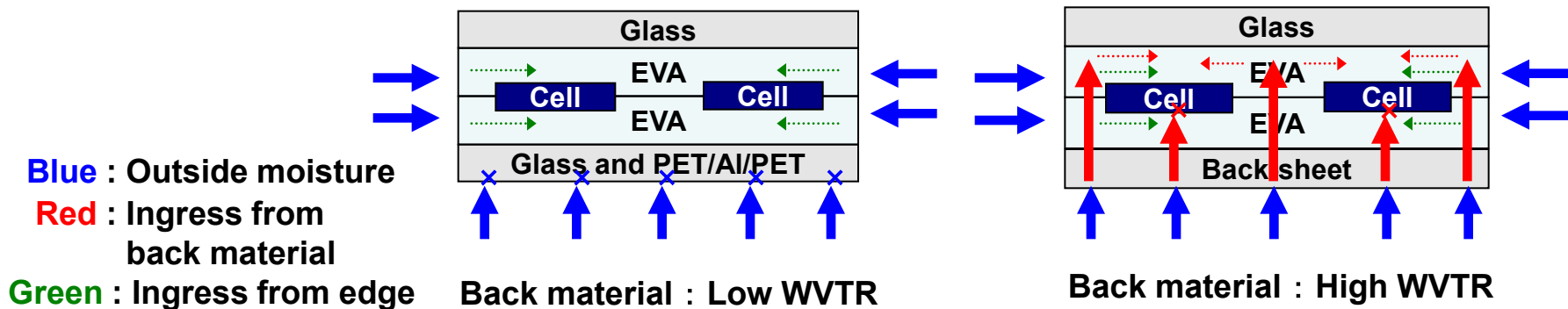
Ca法による水蒸気浸入経路の可視化

- ・結晶系モジュールの水蒸気浸入経路明確化手法としてのCa法の有効性を立証
- ・水蒸気透過率の高い裏面材では裏面材からの水蒸気浸入の方が支配的
(水蒸気透過率の高い裏面材では端面保護の効果は低い)
- ・Ca法による定量化の可能性を示した

【今後の展開】

* 微量水分が検出可能な特徴を活かし、水蒸気に一層脆弱な有機系へ応用

水蒸気浸入スキーム

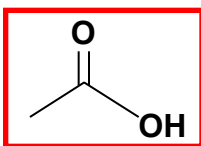
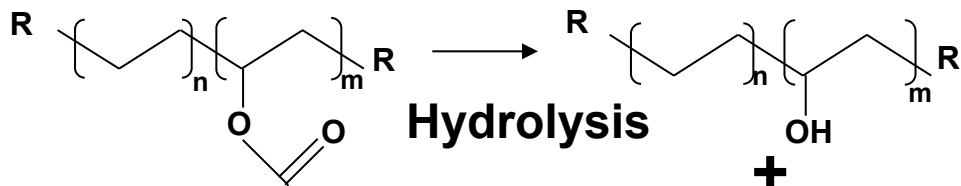


発表内容

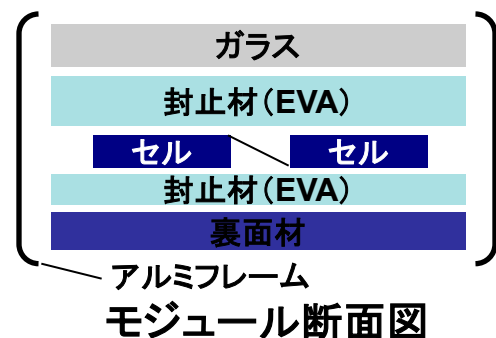
- カルシウム法を用いた太陽電池モジュール内への水蒸気浸入経路の解析
- 水蒸気による太陽電池モジュール劣化機構

湿熱負荷での酢酸起因の劣化

エチレンビニルアセテート(EVA)の加水分解反応スキーム

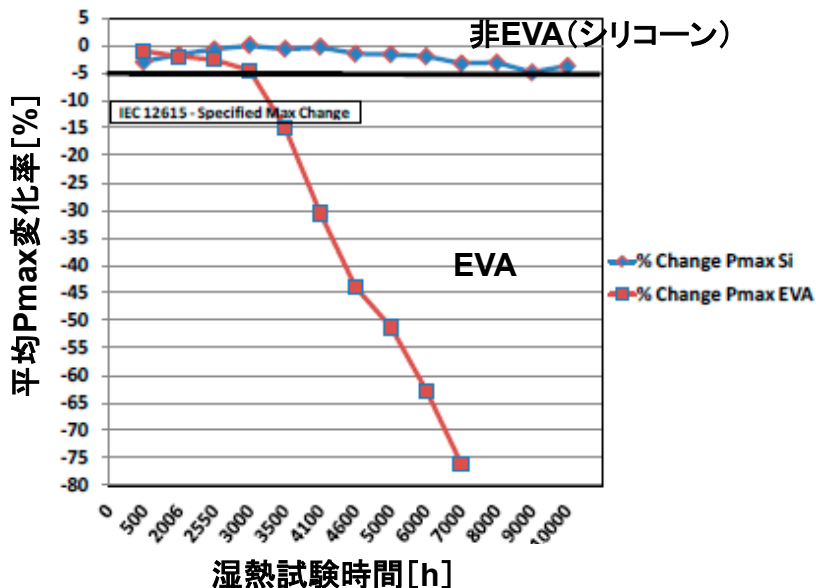


酢酸:配線材等を腐食



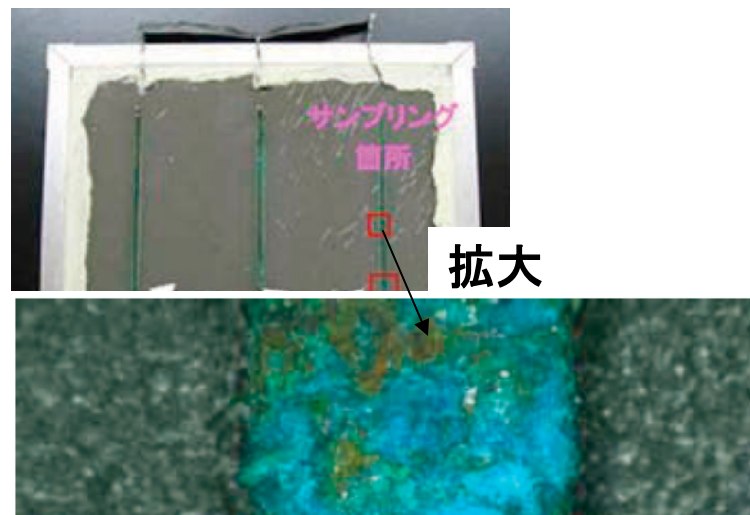
酢酸起因の劣化事例①

非EVA系封止材とEVA系封止材の比較



酢酸起因の劣化事例②

バスバー電極での酢酸銅の発生



第Ⅱ期 高信頼性太陽電池モジュール開発・評価コンソーシアム
中間成果報告書より引用

目的・方法

【目的】

水蒸気の浸入とモジュール特性及び酢酸による劣化の相関検証（結晶系&薄膜系）

【調査方法】

・裏面材の水蒸気透過率を変えた1セル、ミニモジュールを作製

* 多結晶シリコンセル、薄膜シリコンセル

* 封止材・・・エチレンビニルアセテート(EVA)

・Damp Heat試験(DH試験:85°C、85%RH)を実施

モジュール外観写真 モジュール断面図
結晶系



薄膜系



デバイス層

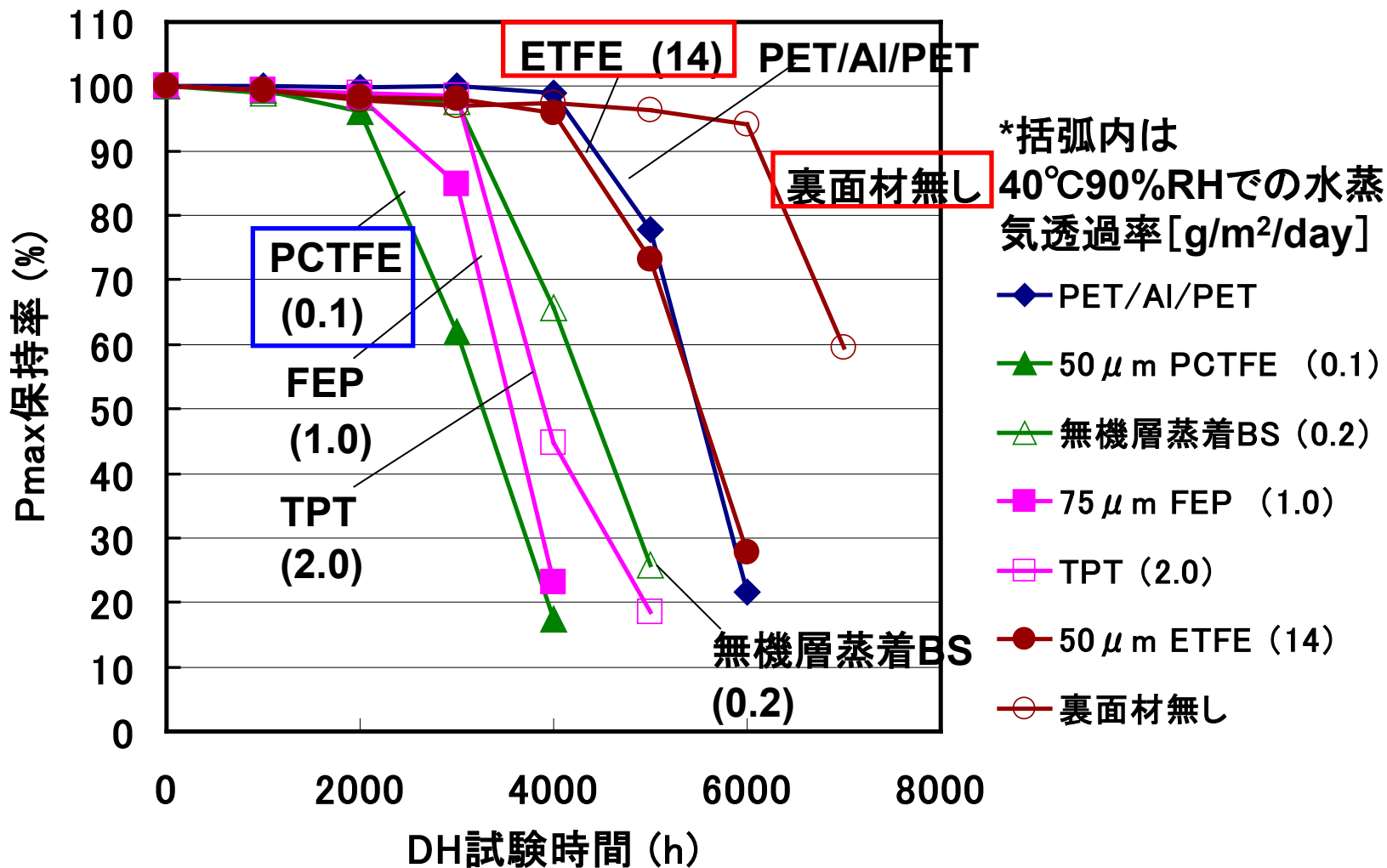
裏面材	水蒸気透過率@40°C90%RH [g/m ² /day]
Al箔入りBS	-（極めて低い）
50μm PCTFE	0.1
無機蒸着膜積層BS	0.2
75 μ m FEP	1.0
TPT	2.0
50 μ m ETFE	14
無し	-

TPT: Tedlar (PVF)/PET/Tedlar (PVF) ETFE: Ethylene tetra fluoro ethylene

FEP: Fluorinated ethylene propylene PCTFE: Poly chloro trifluoro ethylene

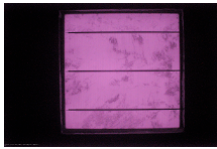
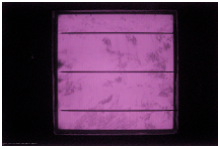
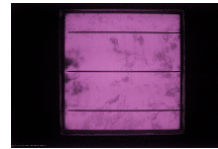
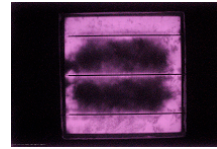
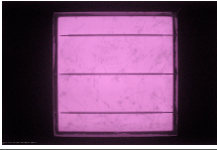
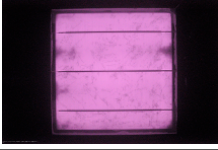
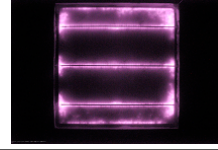
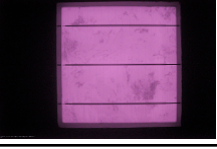
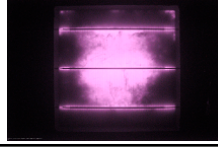
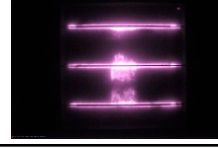
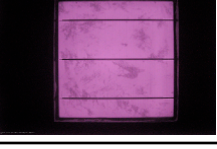
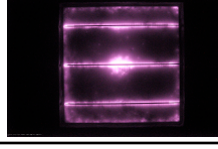
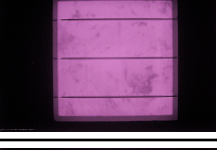
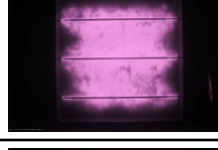
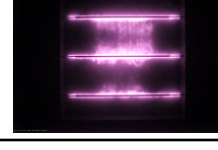
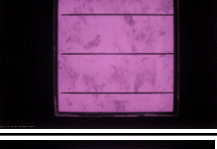
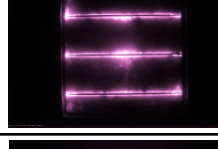


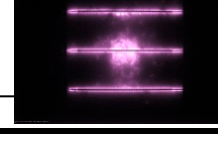
裏面材の水蒸気透過性とモジュール特性の相関 (結晶系:IV特性)

- ・水蒸気透過性の高い構成(50 μ m ETFE and 裏面材無し)で出力維持
- ・水蒸気透過率の低い裏面材でPmaxの低下が顕著
 - 水蒸気の浸入が劣化の直接的な原因ではなく、酢酸の影響を示唆



裏面材の水蒸気透過性とモジュール特性の相関（結晶系EL画像）

・IV特性同様、水蒸気透過性の高い構成で暗部の発生が少ない

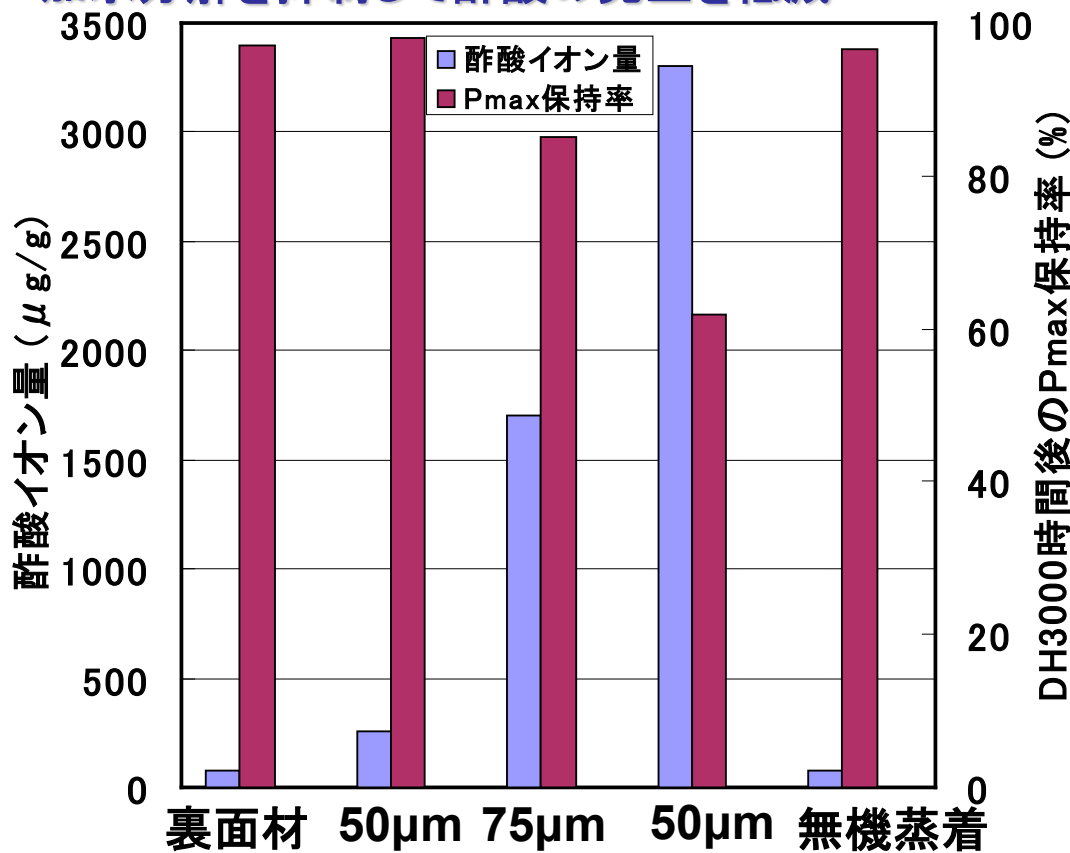
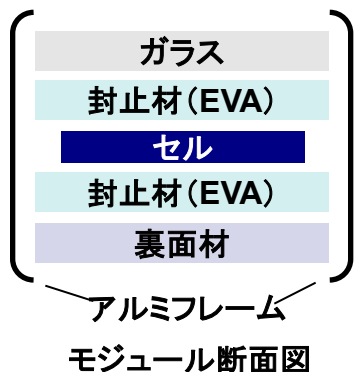
裏面材	水蒸気透過率@40°C90%RH 等圧法[g/m ² /day]	初期	DH4000h	DH6000h	DH7000h
裏面材無し	— (水蒸気遮断無し)				
50μm ETFE	14				—
TPT	2.0				—
75μm FEP	1.0			—	—
無機層蒸着BS	0.2				—
50μm PCTFE	0.1			—	—
PET/Al/PET	— (極めて低い)				—

酢酸の残留性についての検討①（酢酸イオン量の測定）

・酢酸イオン量が多い裏面材の構成で出力低下

①高酢酸透過性 …… 酢酸の残留を低減

②低水蒸気透過率 …… 加水分解を抑制して酢酸の発生を低減



* EVA中の酢酸イオン量をイオンクロマトグラフで測定

酢酸透過量@85°C (ng/h)

水蒸気透過率@85°C85%RH (g/m²/day)

裏面材	50μm ETFE	75μm FEP	50μm PCTFE	無機蒸着
無し	(35000)	(9600)	(<100)	(170)
(-)	(160)	(35)	(6.5)	(1.0)

酢酸の残留性についての検討② (EVAの構造変化: FT-IR)

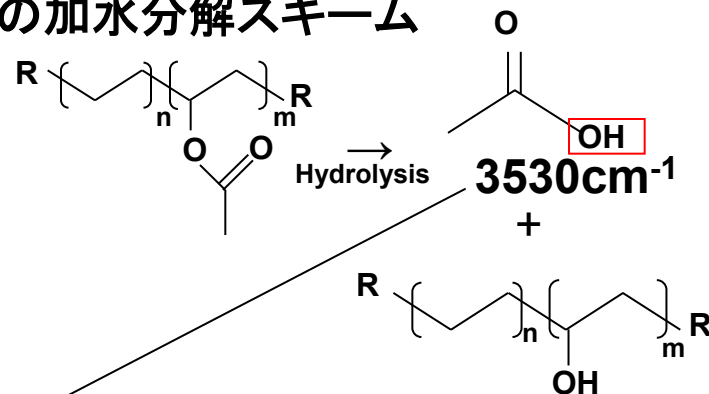
酢酸の発生に伴うOH基の増加

遊離酢酸のOH基の増加: OH (3530cm^{-1}) / C-H伸縮・変角 (4320cm^{-1})

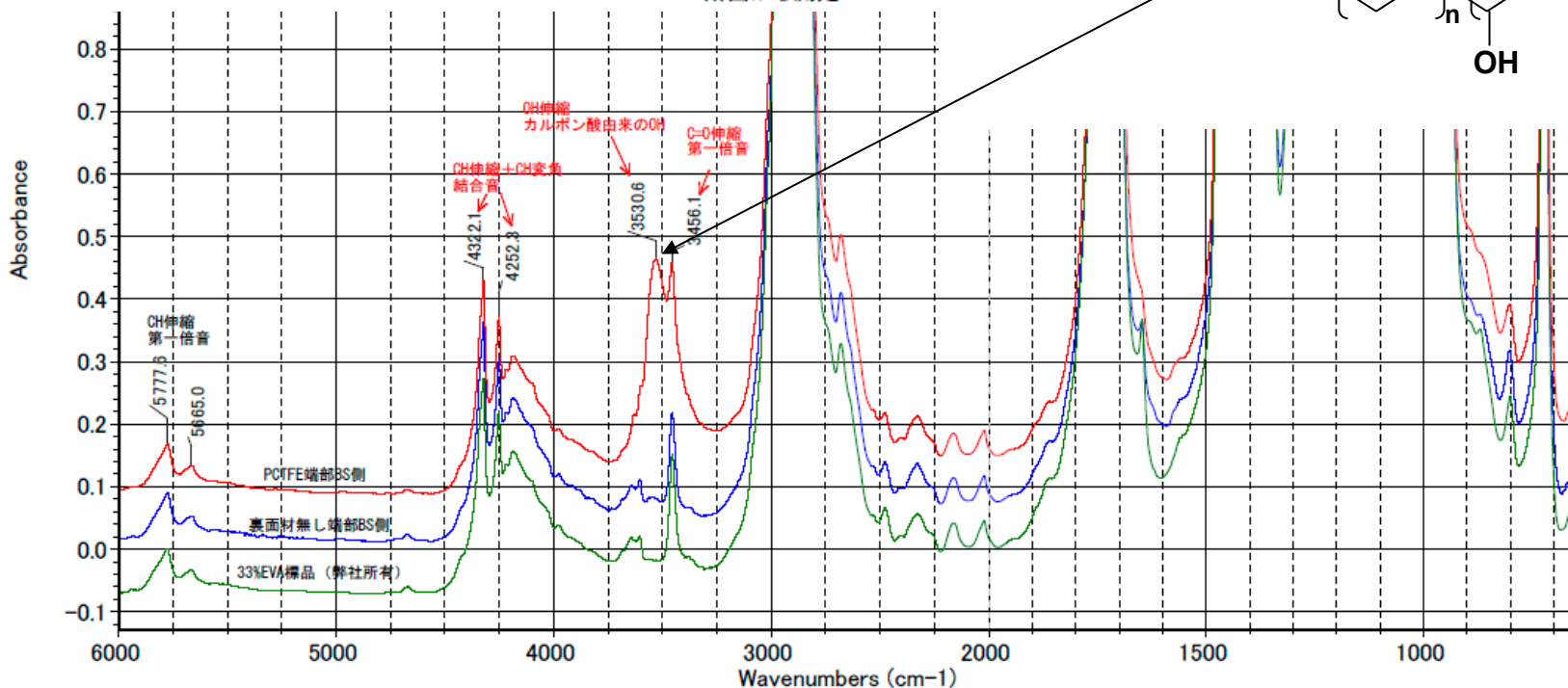
サンプリング方法



EVAの加水分解スキーム

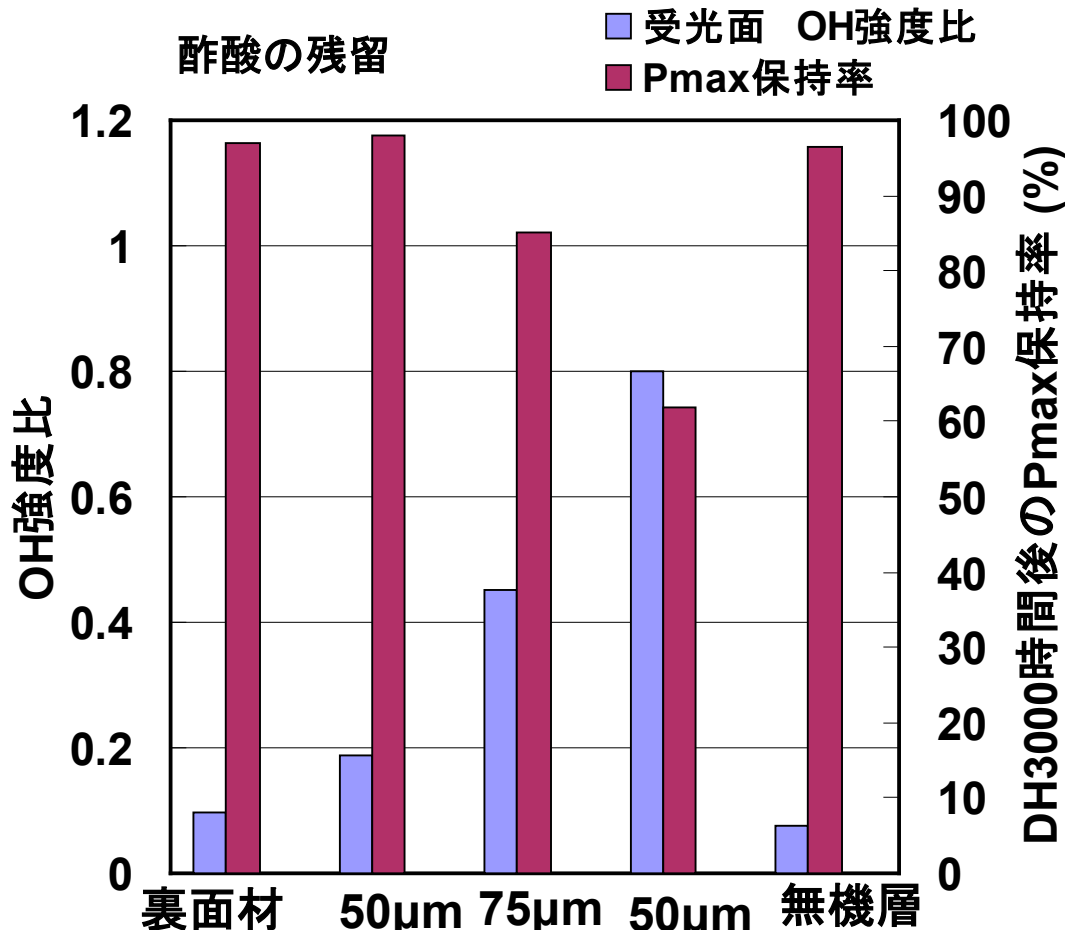


断面から測定



酢酸の残留性についての検討② (EVAの構造変化: FT-IR)

・出力低下の大きいモジュールでOH基増加 → 酢酸の残留性を示唆



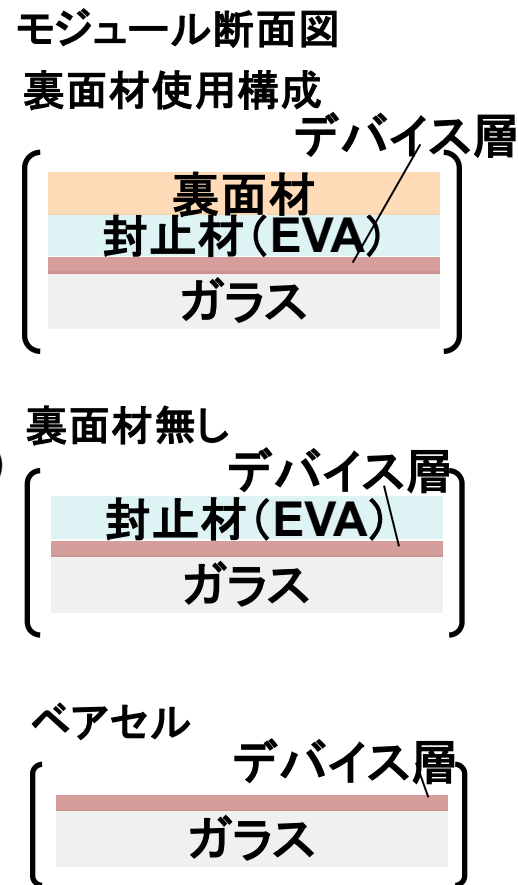
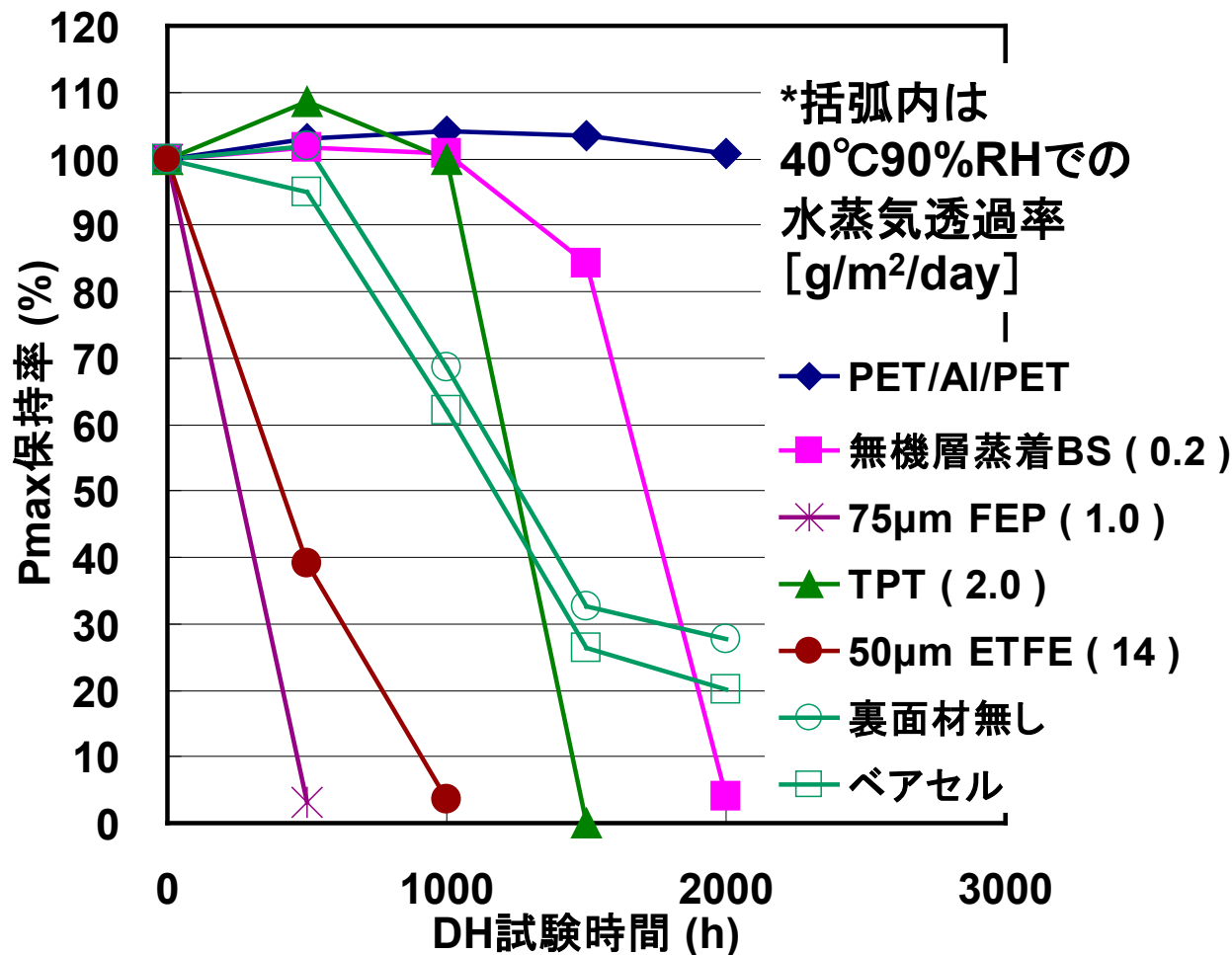
酢酸透過量@85°C (ng/h) 無し (-) (35000) (9600) (<100) (170)

水蒸気透過率@85°C85%RH (g/m²/day) (-) (160) (35) (6.5) (1.0)

(g/m²/day)

裏面材の水蒸気透過性とモジュール特性の相関 (薄膜系:IV特性)

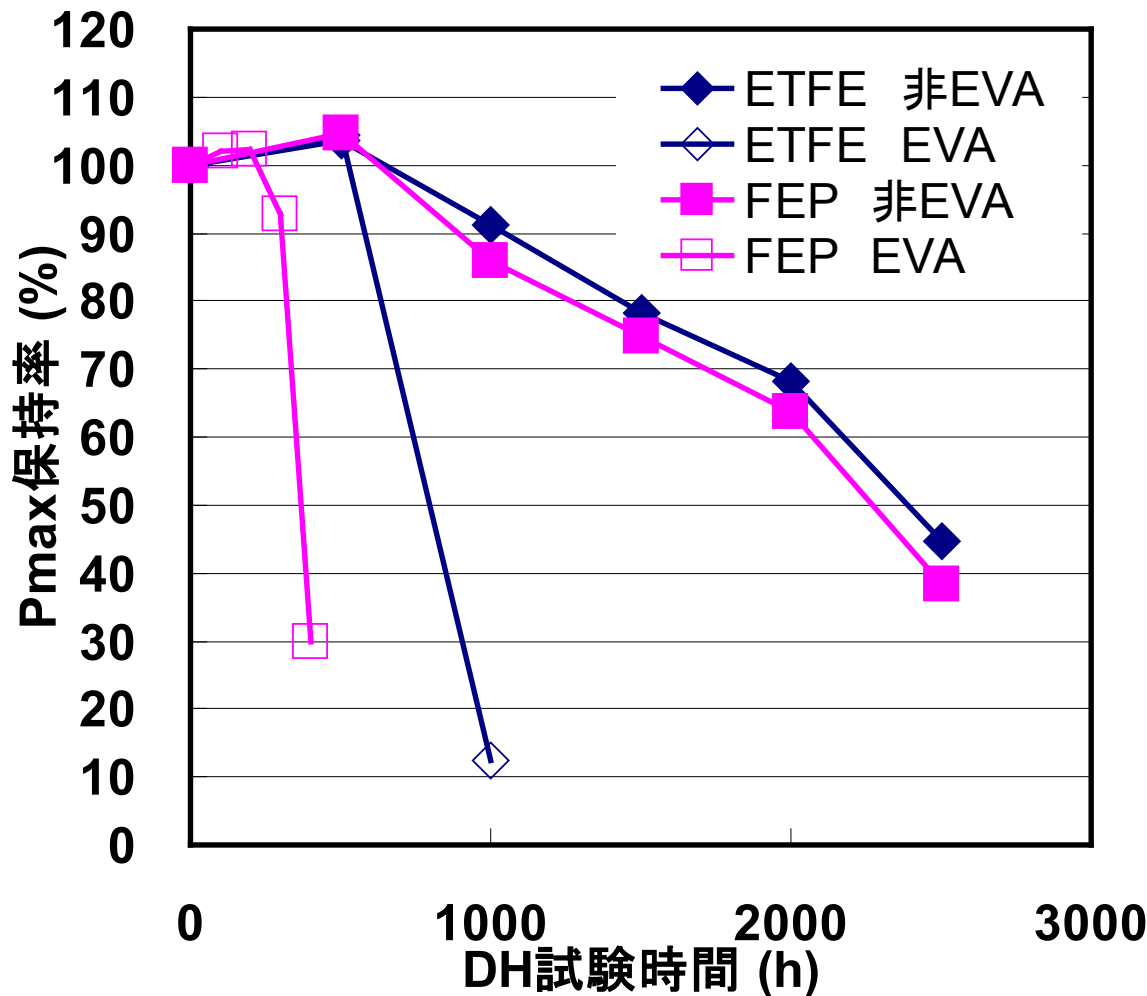
- ・ベアセルでの出力低下 ... 水蒸気自体で劣化が進行
- ・FEP、ETFE構成で出力低下が顕著 ... 水蒸気以外の劣化因子を示唆



薄膜系非EVA系封止材での検証(IV特性)

・非EVA系封止材の使用で出力維持

… 薄膜シリコンモジュールにおいてもEVA起因の劣化の進行を示唆



まとめ

水蒸気の浸入とモジュール特性及び酢酸による劣化の相関検証

【結晶系】 湿熱負荷における劣化因子 … 酢酸

- ・酢酸が残留しやすいモジュール構成で出力低下が大きい

湿熱負荷(DH試験)の劣化に対する裏面材の要求特性

- ①高酢酸透過性 ②低水蒸気透過性

【薄膜系】 湿熱負荷における劣化因子 … 酢酸 + 水蒸気

- ・非EVA系封止材の使用で出力保持 → 酢酸が劣化因子
- ・ベアセルで出力低下 → 水蒸気自体も劣化因子