

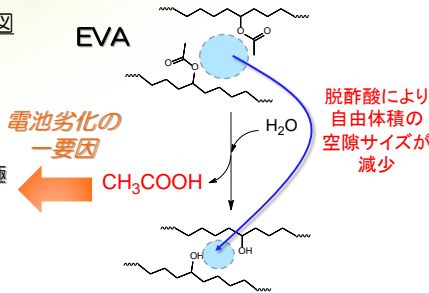
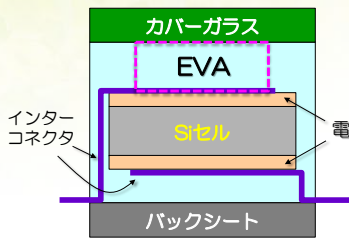
陽電子消滅寿命法による 結晶Si太陽電池封止材の劣化構造解析

萩原 英昭^a、佐藤 浩昭^a、原 由希子^b、城内 紗千子^b、増田 淳^b
産業技術総合研究所 ^a機能化学研究部門、^b太陽光発電研究センター

研究の目的

結晶Si系太陽電池モジュールの劣化要因の一つとして、封止材のエチレンビニルアセテート（EVA）樹脂からの酢酸発生が指摘されている。EVAからの脱酢酸が起こると、自由体積空隙サイズが減少することが、陽電子消滅寿命測定法（PALS）により分かっている。本研究では、劣化試験における太陽電池モジュール中のEVAの脱酢酸挙動について、PALSを用いて調べた。

結晶Si系太陽電池モジュール断面図



陽電子消滅寿命測定法
Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)

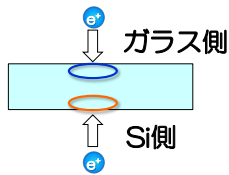
ポリマーに打ち込まれた陽電子の一部は、ポジトロニウム (Ps) を形成して自由体積空隙中へ局在化した後、材料の電子と対消滅する。

➢ 空隙のサイズが大きいほど陽電子の寿命が長い

- サブnmスケールの閉じた空隙を高感度で評価可能
- 陽電子の注入エネルギー制御により、サブμm深さの構造解析が可能

実験

85°C・85%Rhの高温高湿度条件下に保持するDamp heat (DH) 試験等により劣化させた太陽電池モジュールからEVAシートを取り出し、表面近傍の自由体積空隙サイズ変化をPALSで解析した。



カバーガラス/Siセル間から取り出したEVAシート（厚さ約0.4 mm）の、ガラス側接触面の表面近傍およびSi側接触面の表面近傍をそれぞれ分析

小型低速陽電子ビーム装置：PALS 200A



陽電子エネルギーを変えることで打ち込み深さを制御

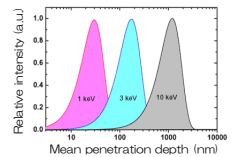
測定条件

- ・室温、高真空中(10⁻⁸ Pa以下)
- ・陽電子ビーム径：約5 mm
- ・陽電子ビーム打ち込みエネルギー：1.0 ~ 10 keV

陽電子の平均打ち込み深さ (Z_m)

$$Z_m = \left(\frac{40}{\rho}\right) E^{1.6}$$

(ρ: 材料密度、E: 陽電子打ち込みエネルギー)



結果と考察

◆ DH試験モジュールの発電出力、EVA残留酢酸濃度、EL像

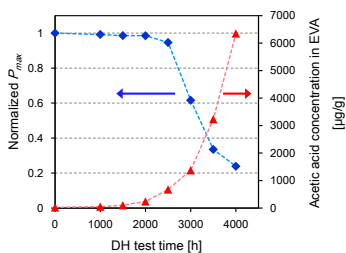


Fig. 1. Normalized P_{max} of the DH-tested PV modules and acetic acid concentration in the EVA estimated by ion chromatography.

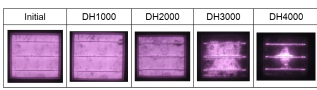


Fig. 2. Electroluminescence images of DH-tested PV modules.

◆ DH試験品のPALS解析

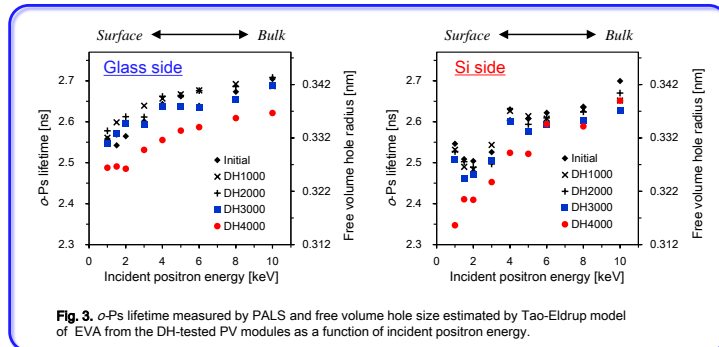


Fig. 3. o-Ps lifetime measured by PALS and free volume hole size estimated by Tao-Eldrup model of EVA from the DH-tested PV modules as a function of incident positron energy.

◆ 屋外曝露品のPALS解析

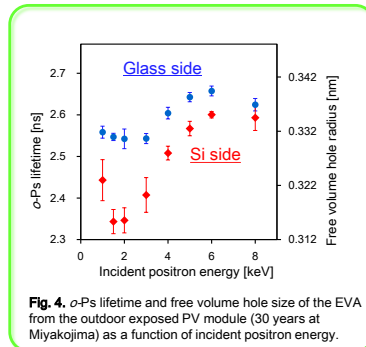


Fig. 4. o-Ps lifetime and free volume hole size of the EVA from the outdoor exposed PV module (30 years at Miyakojima) as a function of incident positron energy.

- DH試験品において、3000 h以降に自由体積空隙サイズの減少が見られた。（発電出力、残留酢酸量、EL像の変化と相関）。また、Siセルに接していた面の表層で変化が大きいことが分かった（Siセル界面近傍でのEVA加水分解促進を示唆）。
- 屋外曝露品においても、DH試験品と類似の空隙構造となっていることが分かった。

結論

- PALSにより評価した自由体積空隙サイズの減少が、イオンクロマトにより評価したEVA中の残留酢酸量の結果と相関することがわかった。
- 自由体積空隙サイズの深さ方向解析から、Siセルとの接触面近傍においてEVAの加水分解反応が加速されている可能性が示唆された。

参考文献

1. 萩原英昭, 「高分子材料の劣化研究における陽電子消滅寿命測定法の活用」, 陽電子科学, 6, 29 (2016).
2. H. Hagihara, M. Kunioka, H. Suda, Y. Hara, A. Masuda, "Degradation of encapsulants for photovoltaic modules made of ethylene vinyl acetate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 55, 102302 (2016).