

分光法による太陽電池モジュールの劣化評価

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

太陽光発電研究センター

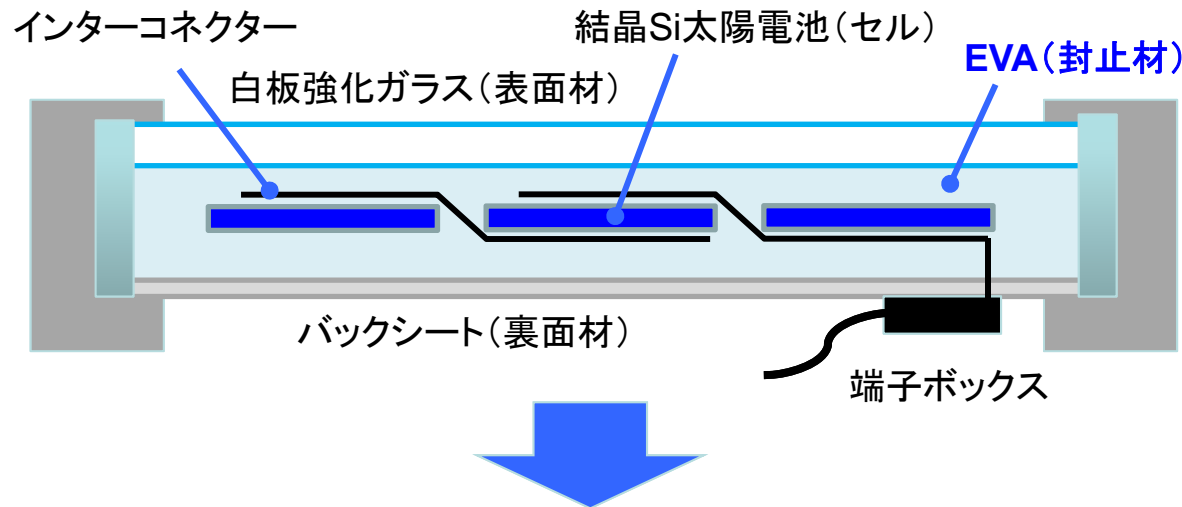
モジュール信頼性チーム

原 浩二郎、千葉 恭男

研究の目的

結晶Si太陽電池モジュール

急速に低コスト化が進む



- ・ 最近のモジュールの長期信頼性(～30年後)はどうか？
- ・ さらなる高信頼性モジュールの実現へ向けて

EVA封止材・起因の化学的・光化学的劣化のメカニズム分析
(長期屋外曝露・旧型と、比較的に新しいモジュール・部材で評価)

研究の内容

分光法による結晶Si太陽電池モジュールの劣化評価

- ・ 評価モジュール
 - ・ 市販モジュール
 - ・ 屋外曝露モジュール(国内外5社・結晶系6種類、鳥栖・～7.5年)
 - ・ 長期屋外曝露モジュール(国内メーカー・多結晶、鹿児島・約27年)
 - ・ AIST試作モジュール
 - ・ 屋外曝露とDH試験モジュール
(結晶系・標準型とサブストレート型)
- ・ 用いた分光法、分析手法
 - ・ モバイル・ラマン分光(非破壊分析)
 - ・ 赤外分光(ATR-FT-IR)
 - ・ EVA封止材中の残存酢酸量の測定 他

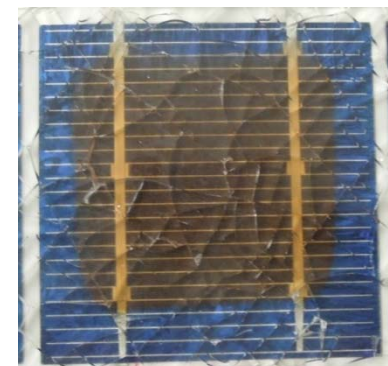


屋外曝露サイト(鳥栖)

長期屋外曝露モジュール(鹿児島モジュール)



屋外曝露・約27年

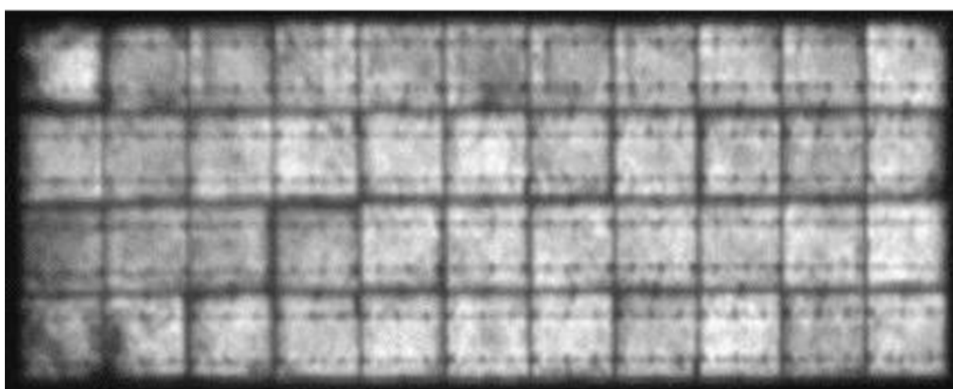


セルの中央部が黄変

製造元・製造年： 国内メーカー・1987年

設置場所： 鹿児島県工業技術センター(霧島市)

部材(推測)： アルミ入りバックシートとブチル・エッジシール材を使用



EL画像では大きな劣化なし

出力 = 45.9 W
(銘板値58.7 Wの78%)

電流 (I_{pm}): 2.9 A → 2.3 A

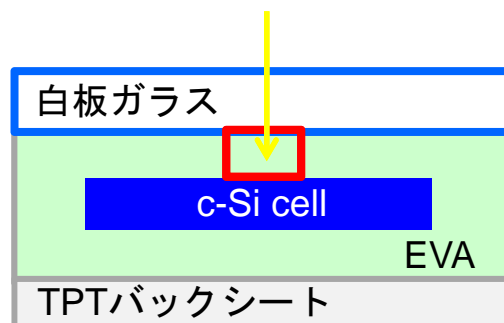
電圧 (V_{pm}): = 20.3 V → 19.9 V

(他の7枚も同様の低下傾向)

黄変による透過率低下が出力低下の主原因

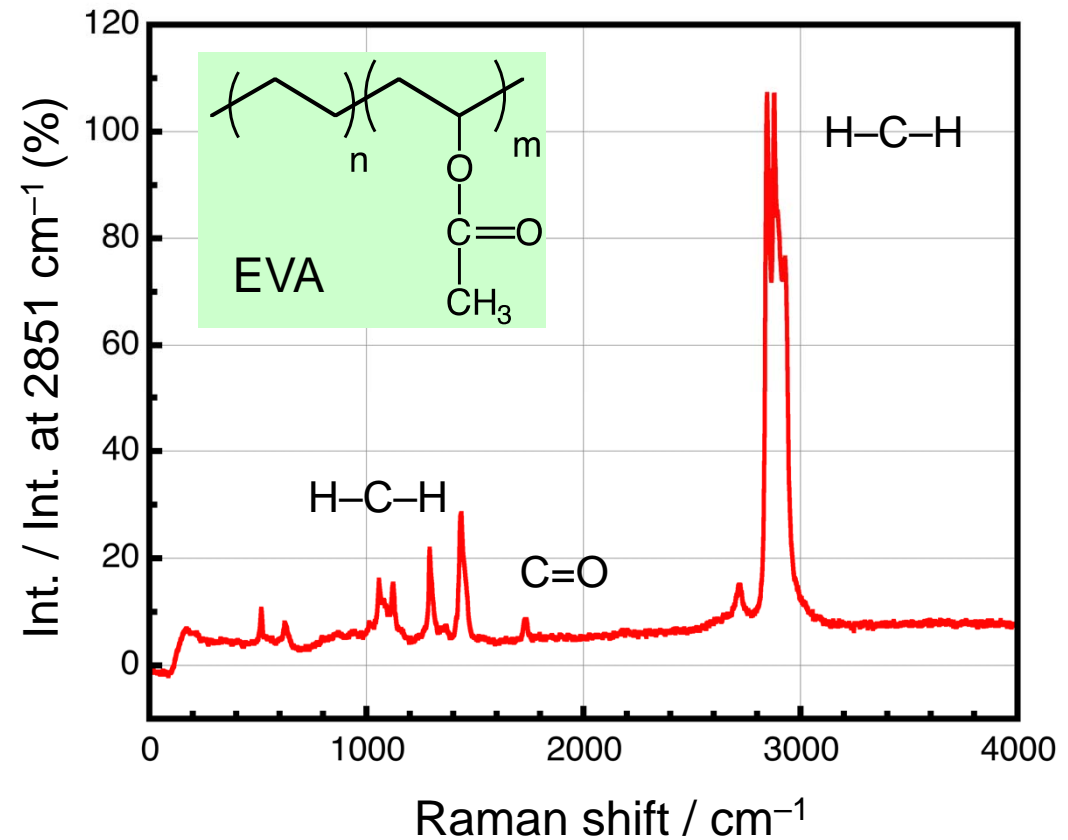
モバイルラマン分光法による封止材EVAの劣化解析

モバイルラマン測定装置
(日清紡メカトロニクス製)



光源: 半導体レーザー (532 nm)

EVAのラマンスペクトル
(未曝露・屋内保管モジュール)



Relative intensity (%): Int. / Int. at 2851 cm⁻¹

プローブラマンにより屋内外で非破壊で測定可能

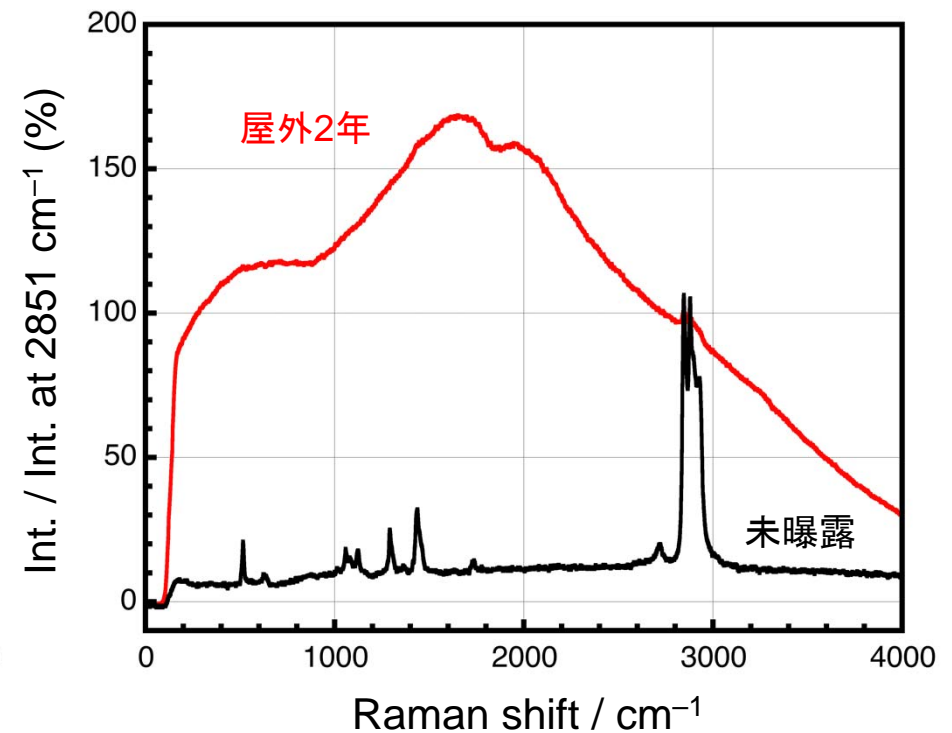
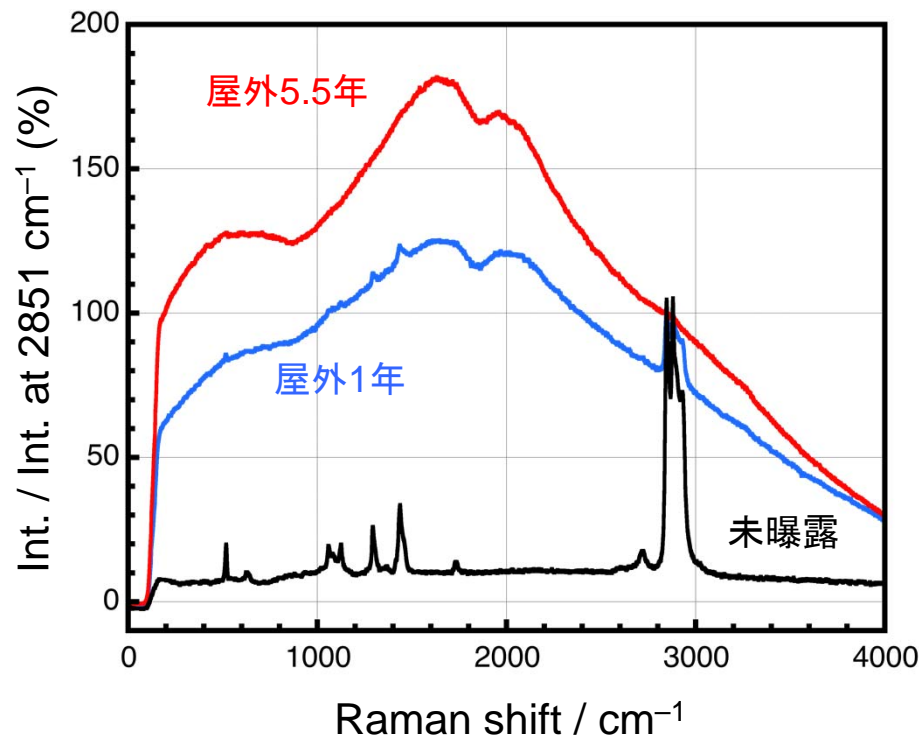
モバイルラマン分光法・EVAの分析(屋外モジュール1)

単結晶・市販モジュール

単結晶・試作モジュール

分析位置: モジュールの中心・セル中央

分析位置: モジュールの中心・セル中央



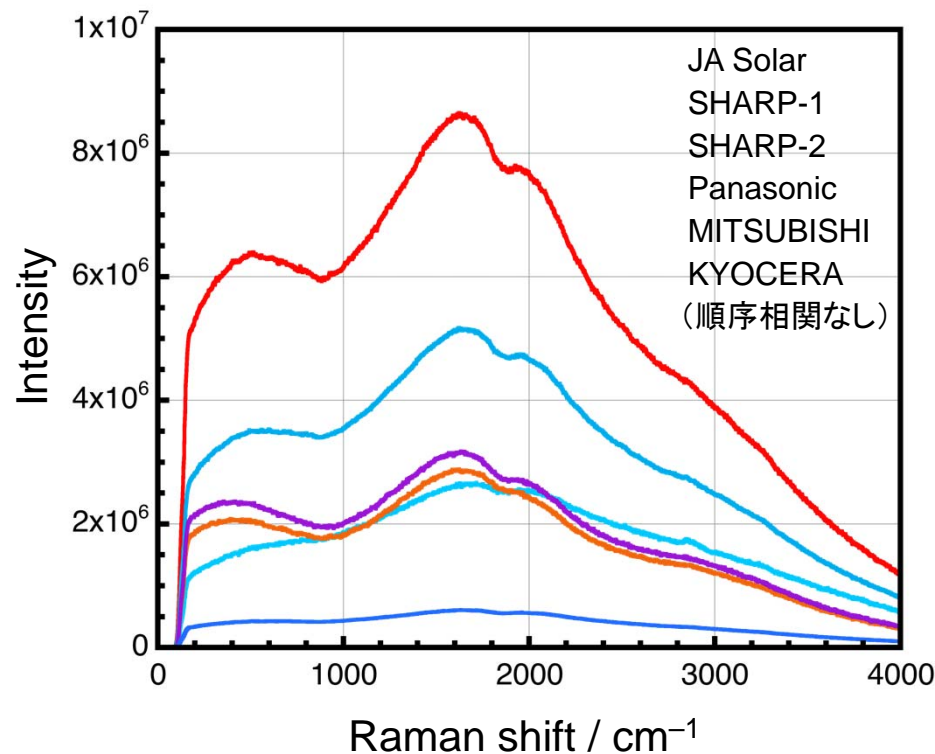
屋外設置年数が進むと蛍光強度が増加 (-(C=C)_n-などが生成か)

DH試験サンプルでの報告例: C. Peike *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95**, 1686 (2011).

モバイルラマン分光法・EVAの分析(屋外モジュール2)

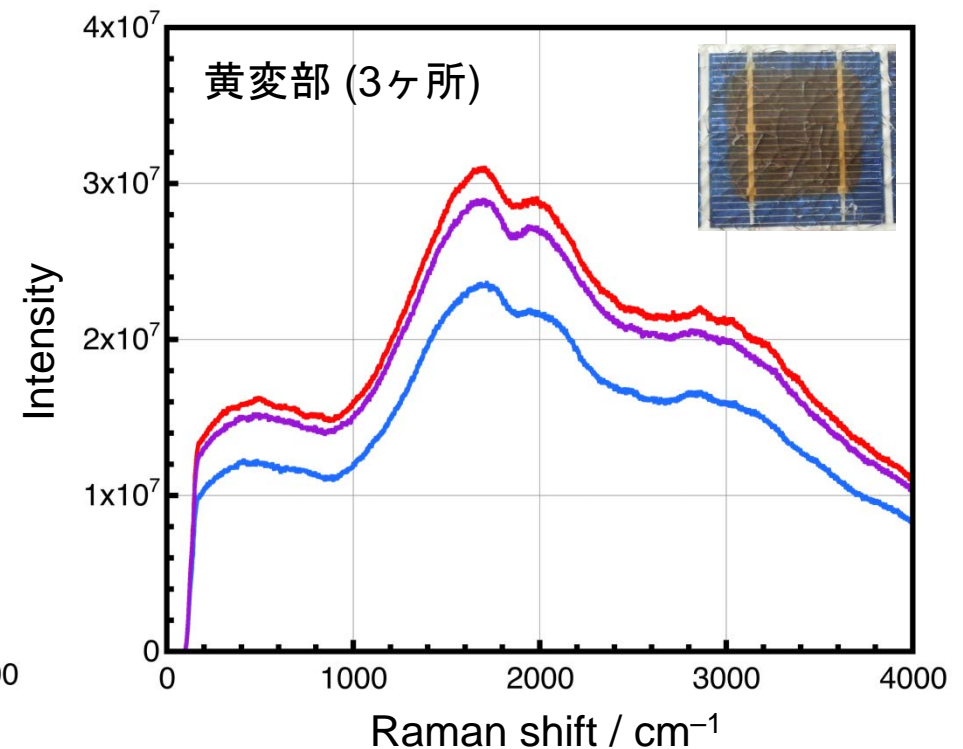
結晶系・市販モジュール

屋外曝露・5.5~7.5年



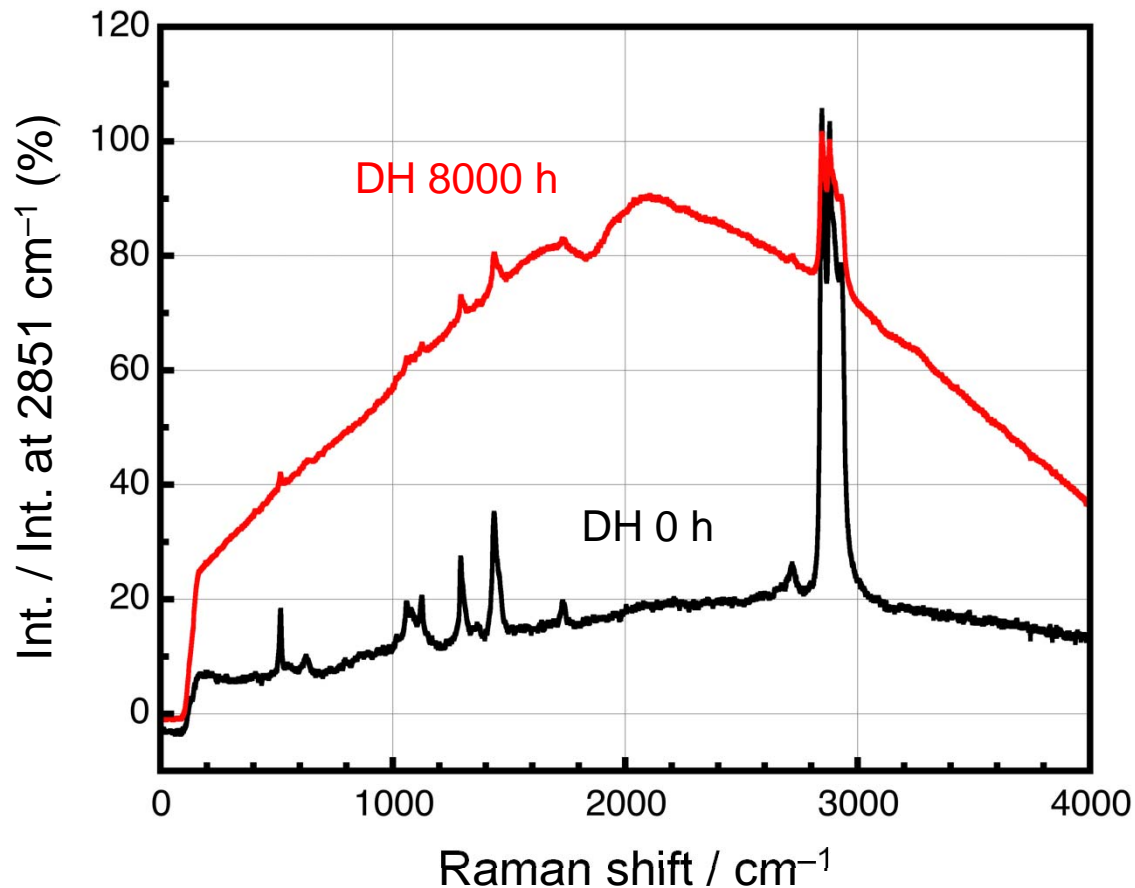
鹿児島モジュール

屋外曝露・約27年

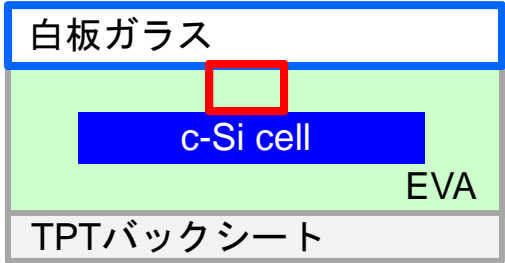


**屋外設置年数が進むと蛍光強度が増加
(モジュール差あり、出力の経年劣化率との相関なし)**

モバイルラマン分光法・EVAの分析(DH試験モジュール)



DH試験・8000 h
(85°C + 85%RH)



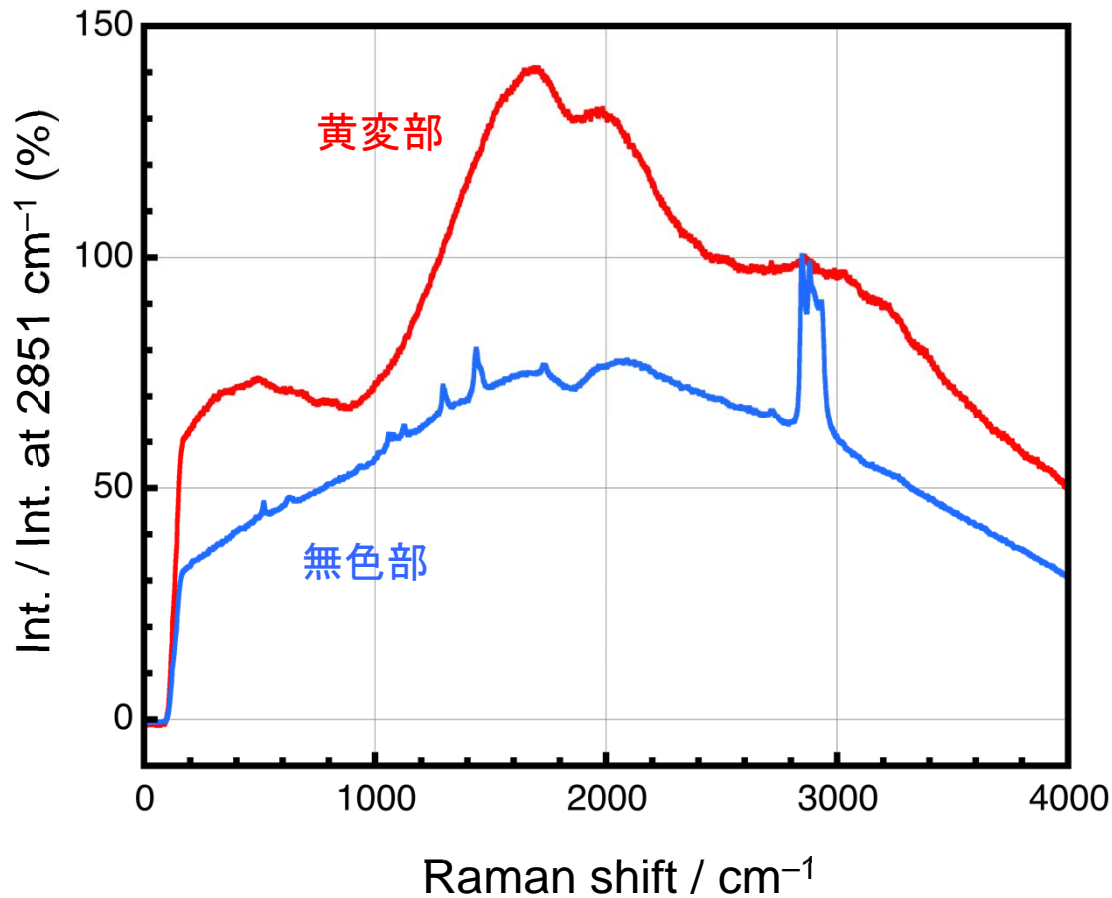
DH試験により
蛍光強度が増加し
スペクトルが変化

屋外とはスペクトル形状が異なる (H₂Oなどの影響が原因か?)

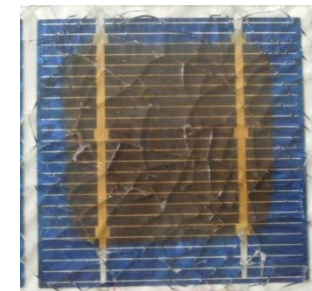
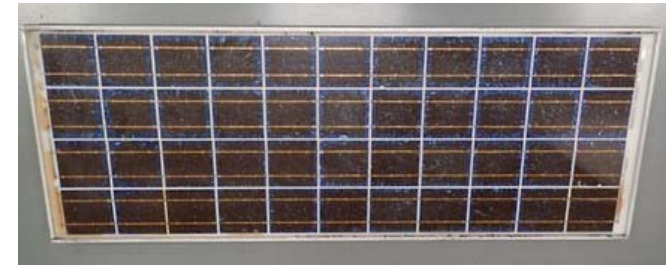
C. Peike et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **95**, 1686 (2011).

モバイルラマン分光法・EVAの分析(鹿児島モジュール)

分析位置: セル中央とセル間部分



鹿児島モジュール
(屋外曝露・約27年)

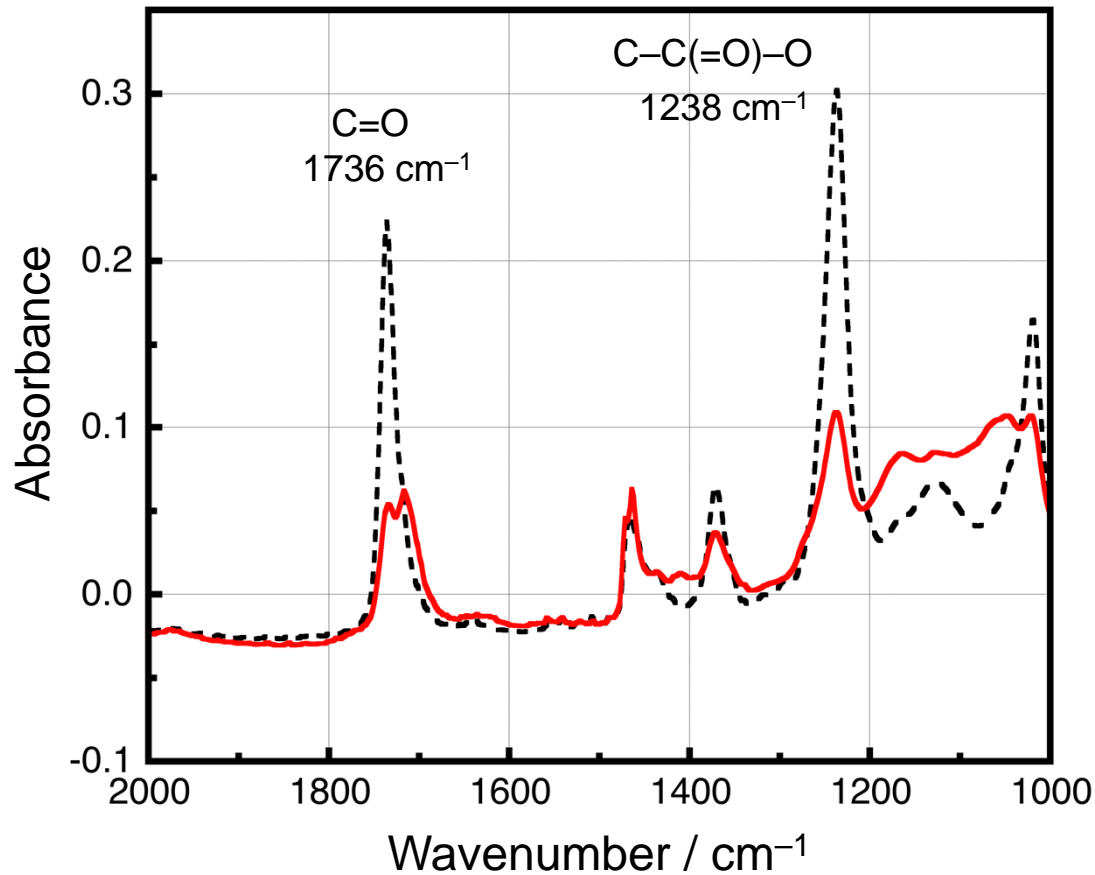


無色部はDH型スペクトル
(H₂Oの影響を示唆)

複数のモジュールの複数箇所と同傾向

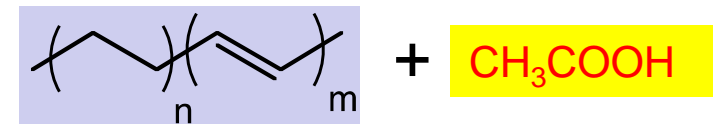
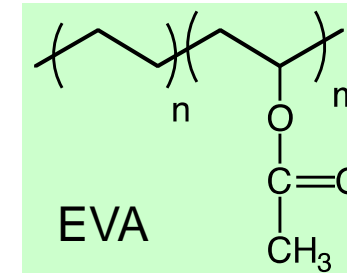
FT-IRによるEVAの劣化評価 (UV光照射・EVAサンプル)

UV光 (低圧Hgランプ) ・ 1時間照射
(183 and 254 nm, 20 mW cm⁻²)

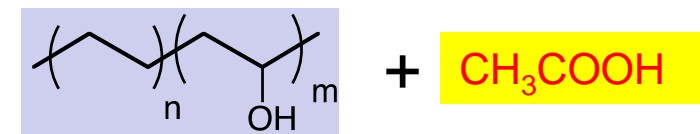


アセチル基由来の吸収強度が減少

EVAの劣化・分解反応



Norrish type II 型反応 (+光・熱)

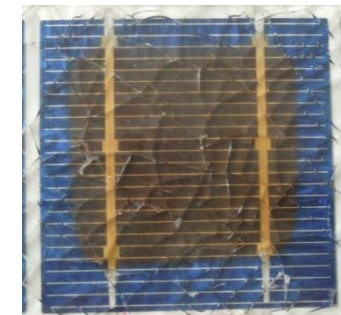
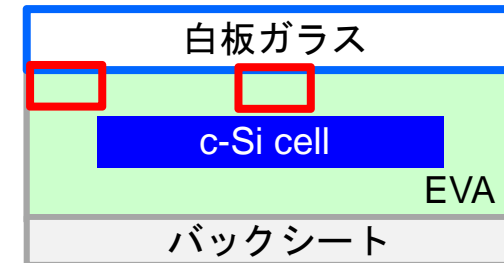
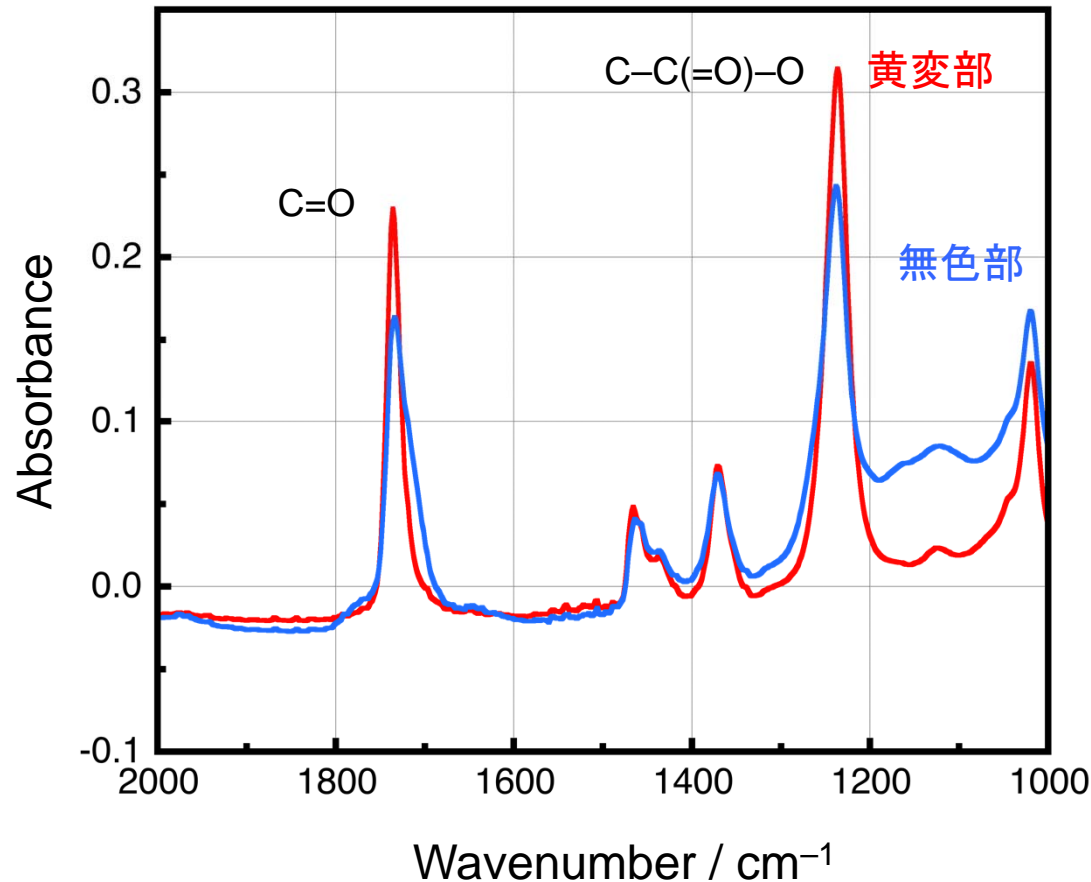


加水分解 (+H₂O・熱)

アセチル基の解離・離脱
(酢酸の生成)

FT-IRによるEVAの劣化評価(鹿児島モジュール)

鹿児島モジュール (屋外曝露・約27年)



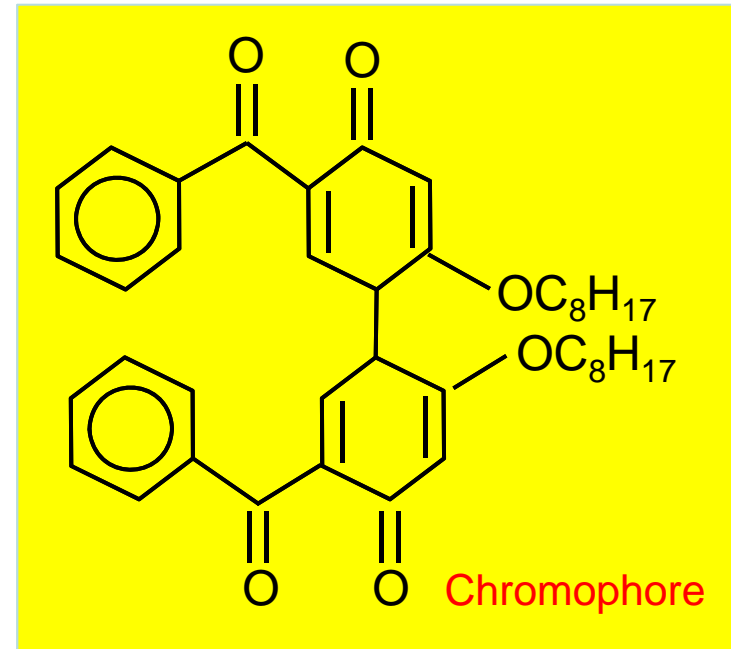
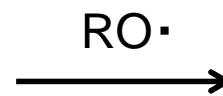
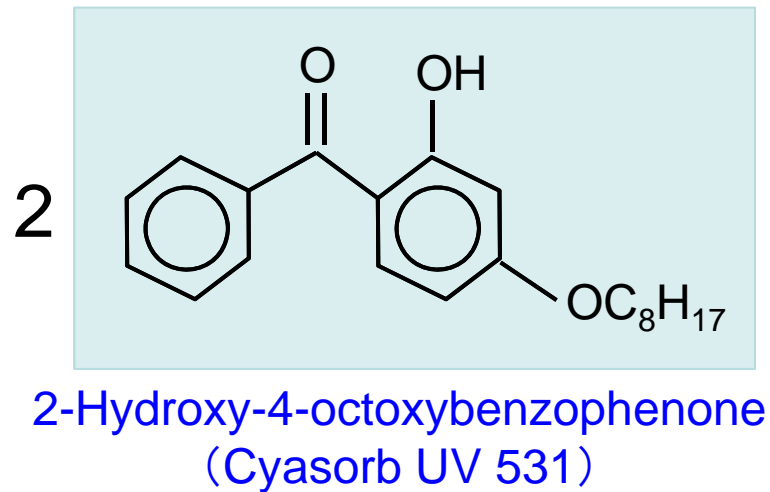
黄変(+ラマンスペクトルの変化)
 → EVA劣化が原因ではない
 無色部はEVAが劣化(酢酸生成)

セルエッジはH₂Oなどの影響を受けやすい
 (中央部分は受けにくい → 黄変)

吸収強度：黄変部で低下微小、無色部で低下大

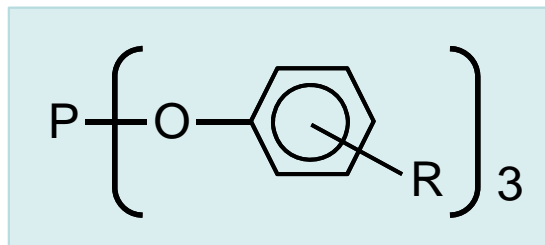
添加剤の反応例(黄変の原因?)

UV-light absorber



Phosphite

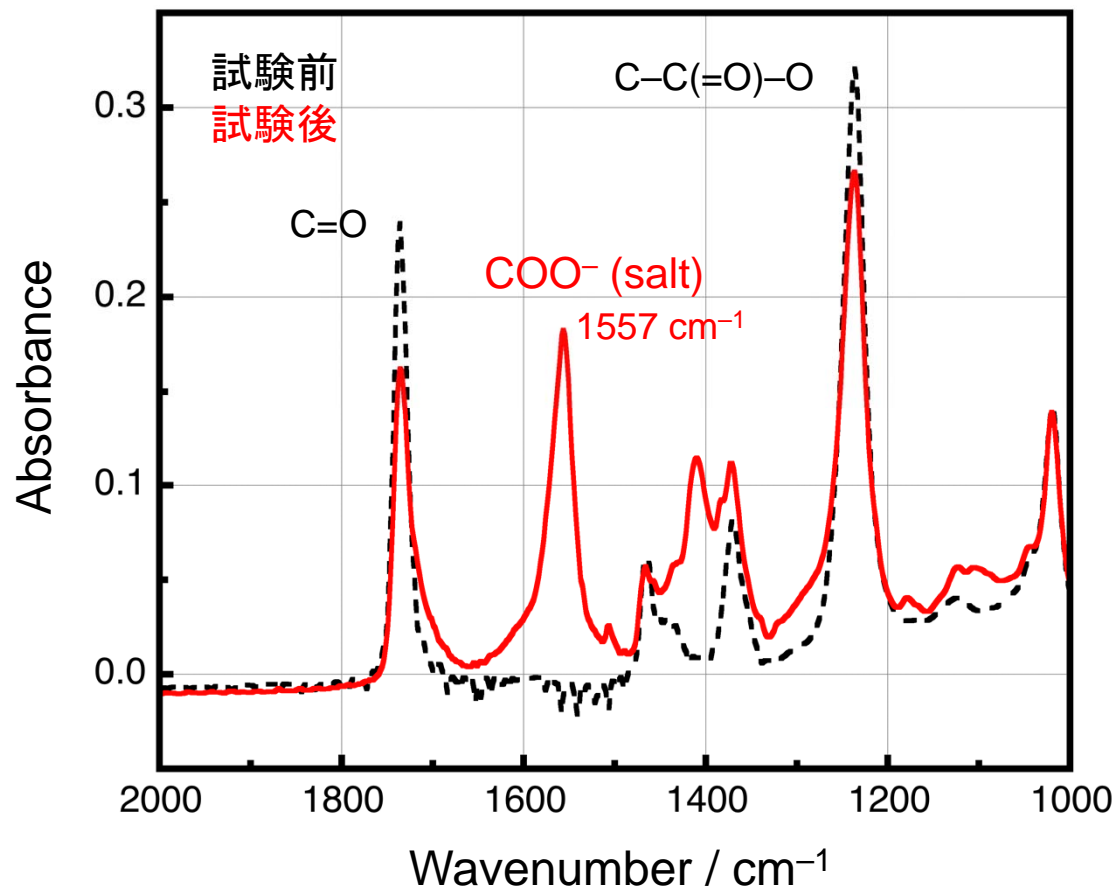
P. Klemchuk *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, 347 (1997).



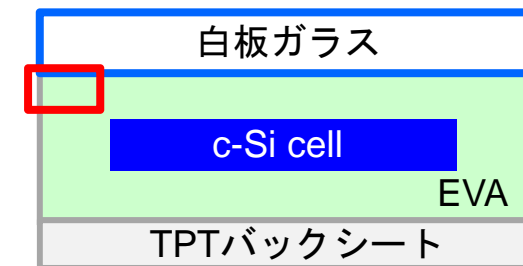
Anti-oxidant (radical scavenger)

A. Jentsch *et al.*, *Polym. Test.*, **44**, 242 (2015).

FT-IRによるEVAの劣化評価(DH試験モジュール)



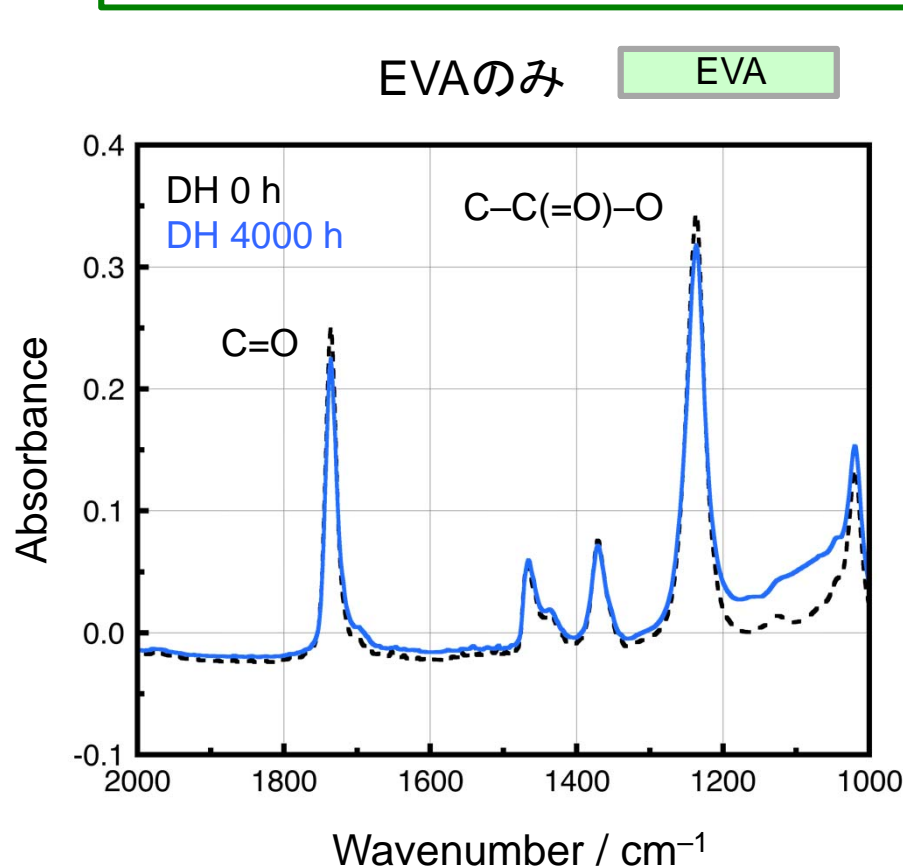
DH試験・4000 h
(85°C + 85%RH)



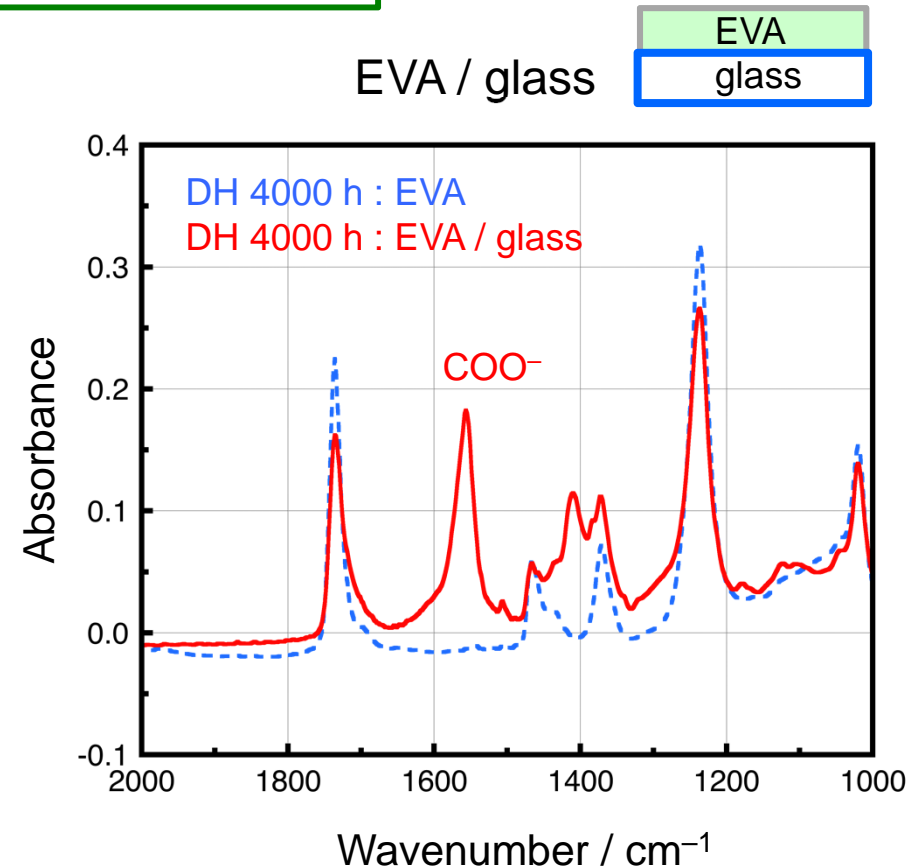
試験後に大きく劣化
(カルボン酸塩が生成)
→ 酢酸の生成を示唆

FT-IRによるEVAの劣化評価(DH試験・EVAサンプル)

DH 4000 h (85°C + 85%RH)・EVAのみ、EVA/ガラス



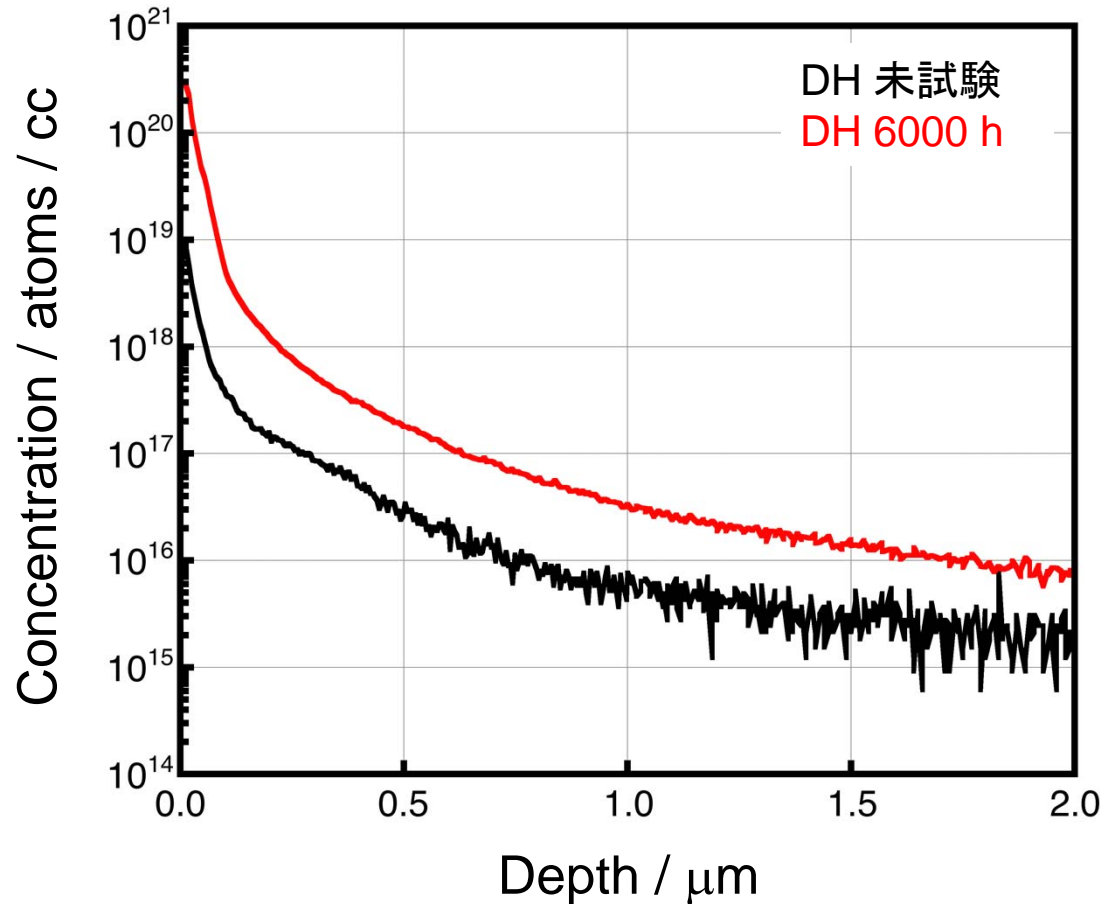
EVAのみでは劣化は小さい



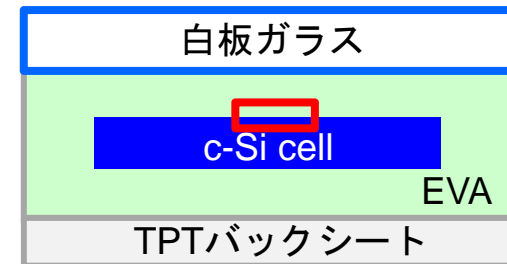
ガラスにより劣化大(カルボン酸塩が生成)

→ ガラス中のNaイオン等が劣化原因か

DH試験・Siセル表面のNaイオン濃度の変化(D-SIMS)



DH試験・6000 h
(85°C + 85%RH)

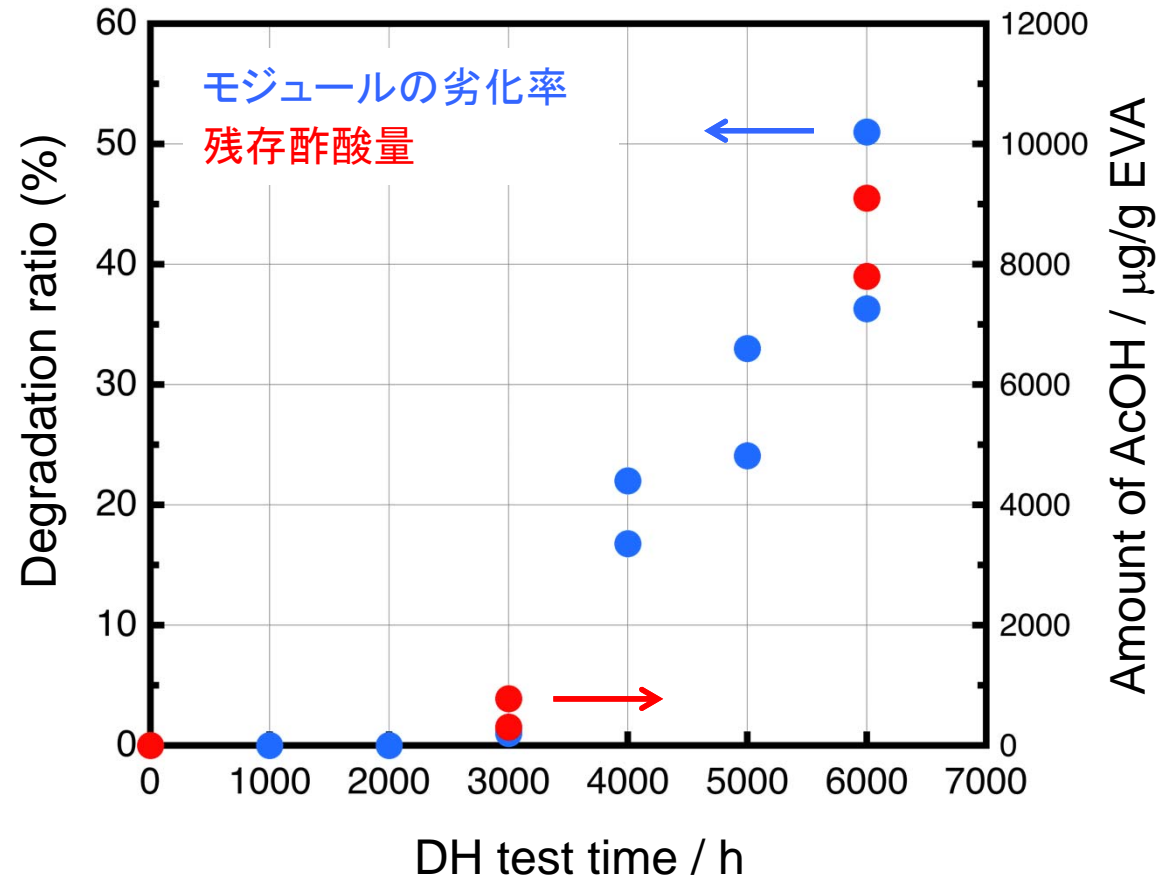
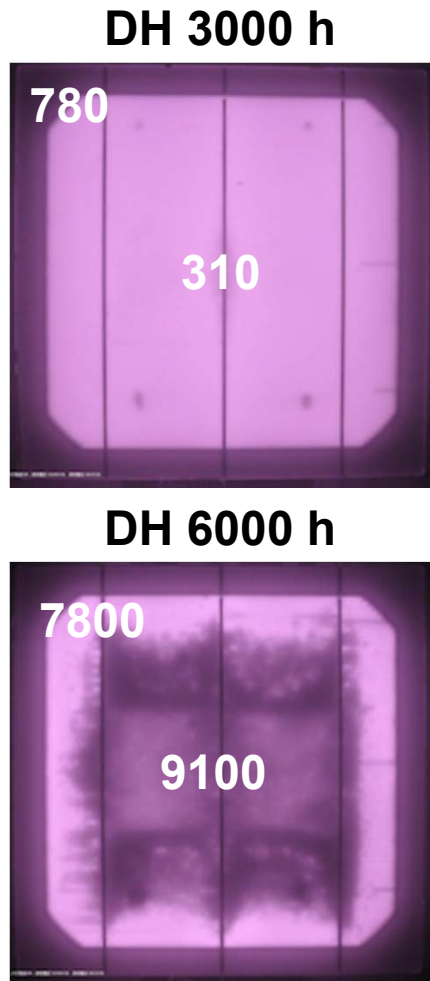


DH試験により
Naイオン濃度が増加

ガラスからEVA中に拡散し、劣化を促進か？

モジュール中の残存酢酸量と劣化率 (DH試験モジュール)

残存酢酸量 ($\mu\text{g/g}$ EVA)



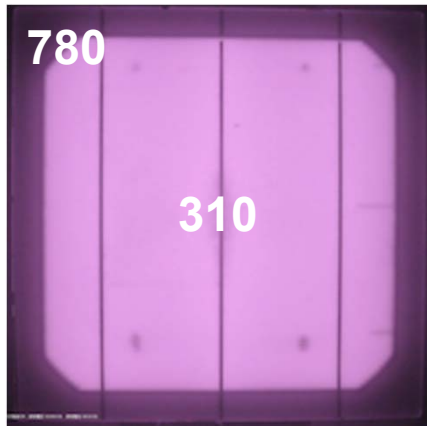
酢酸量の増加 → 劣化が進行 (DH 3000 h以降)

酢酸量 : EVAから抽出後、イオンクロマトグラフィーにより測定

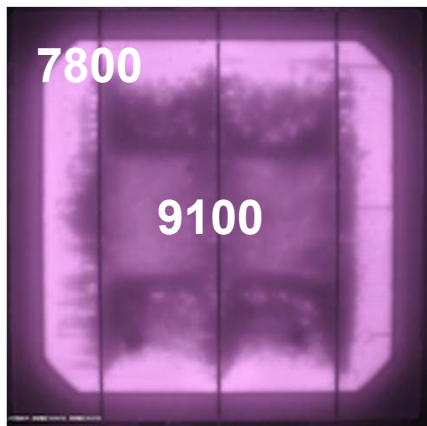
モジュール中の残存酢酸量(DH試験と鹿児島モジュール)

DH試験モジュール

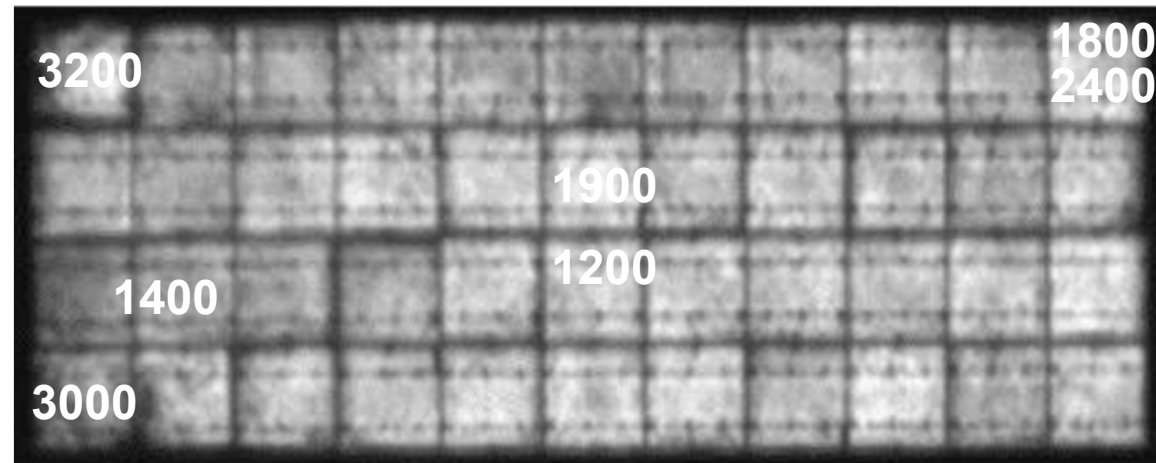
DH 3000 h



DH 6000 h



鹿児島モジュール (屋外曝露・約27年)

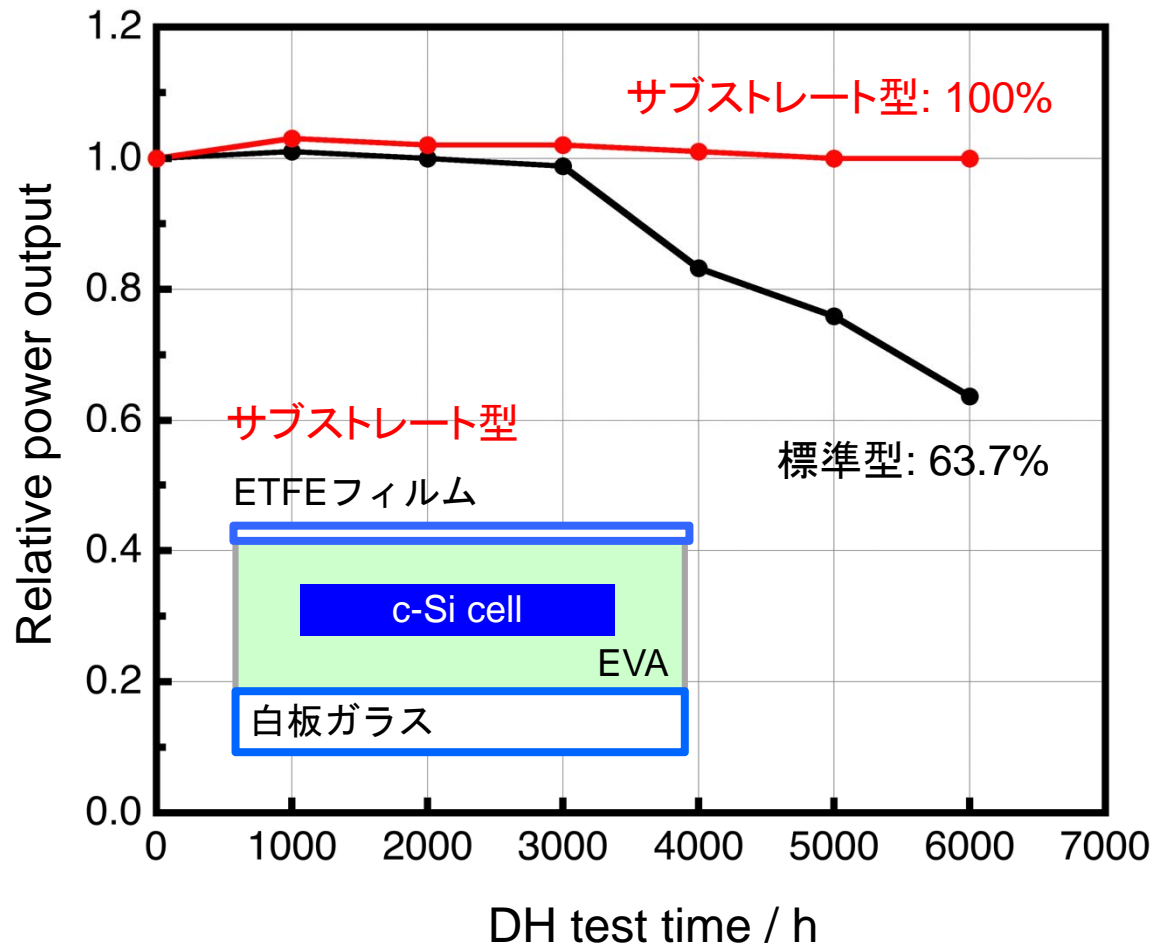


1200 ~ 3200 $\mu\text{g/g}$ EVA

酢酸量: 屋外曝露・約27年 → DH 3000 ~ 4000 hに相当

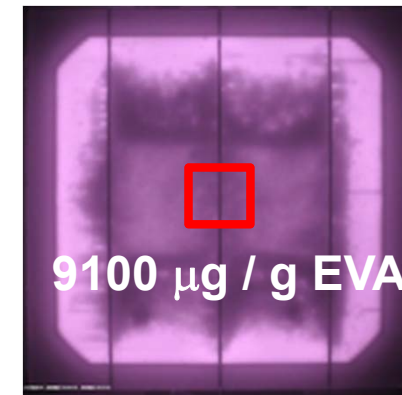
DH試験・モジュール構造の比較(出力の変化と残存酢酸量)

出力の変化 (DH 6000 h)

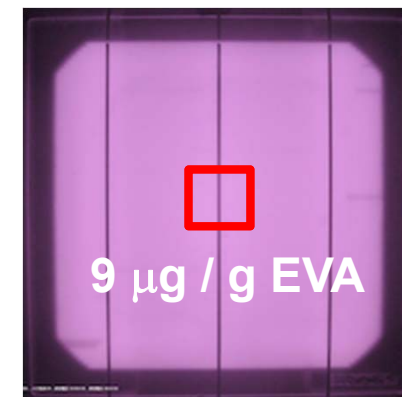


EL画像と残存酢酸量 (DH 6000 h)

標準型



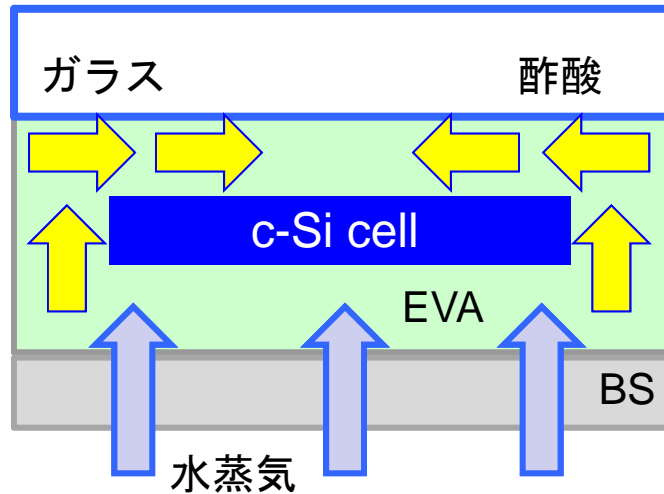
サブストレート型



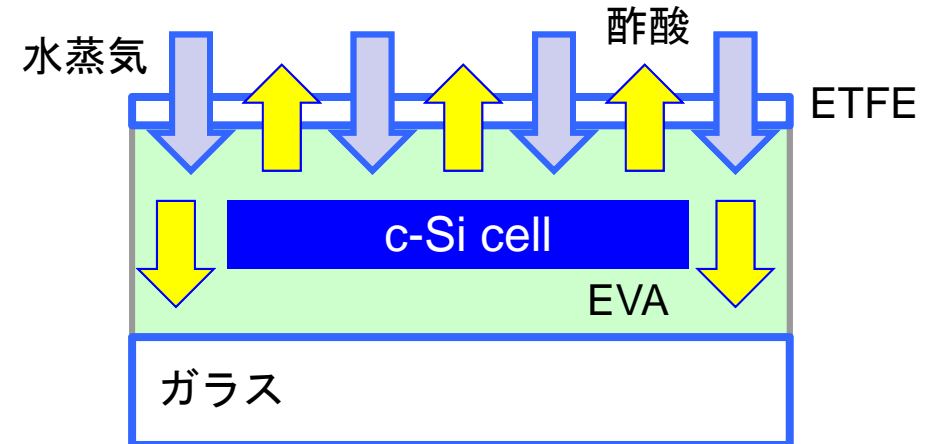
EVA (ガラス側) のFT-IRスペクトル → 酢酸の生成を示唆

サブストレータ構造によるDH劣化抑制メカニズム

標準型モジュール



サブストレータ型

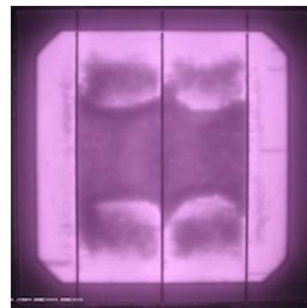


EL画像

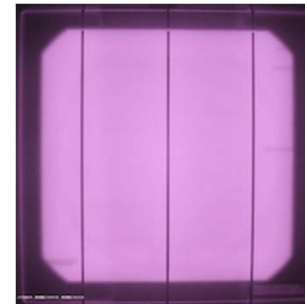
DH 0 h



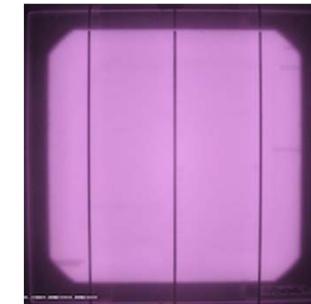
DH 6000 h



DH 0 h



DH 6000 h

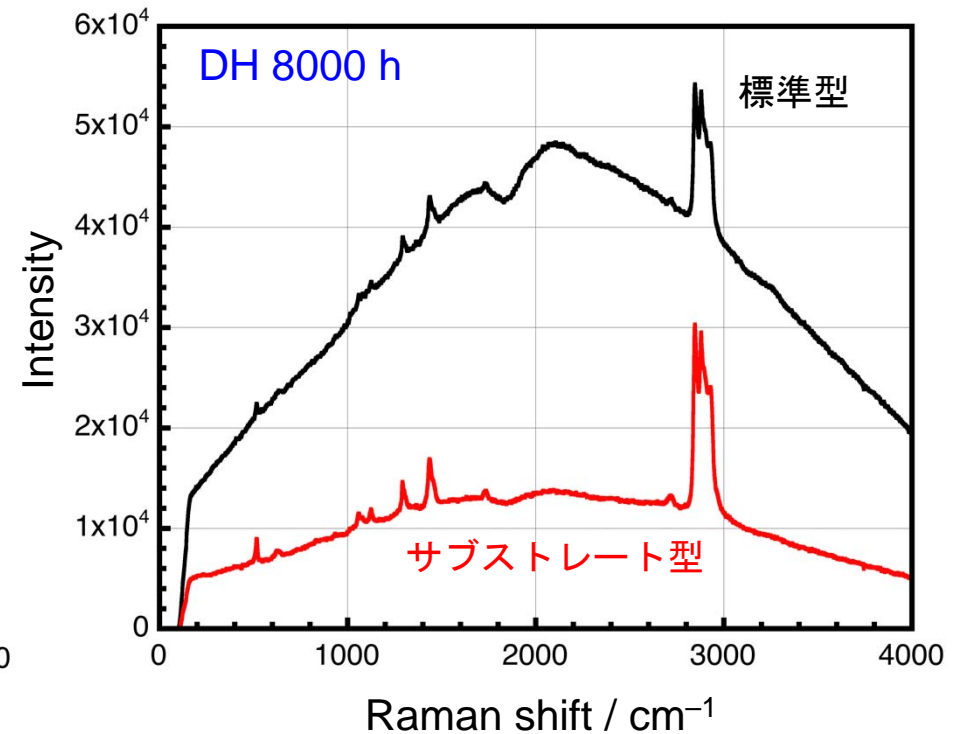
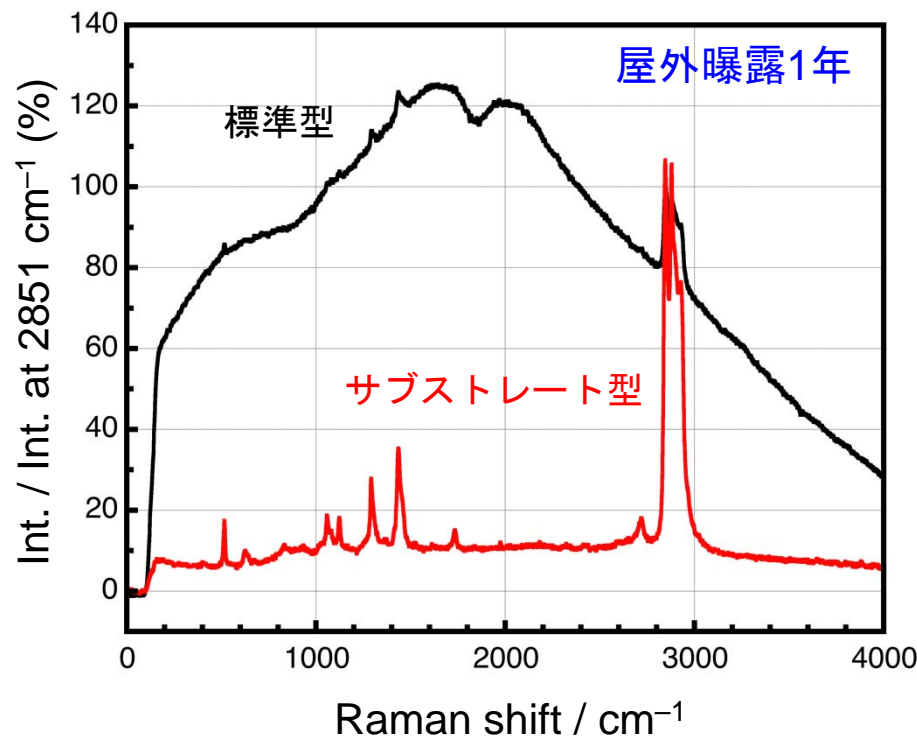
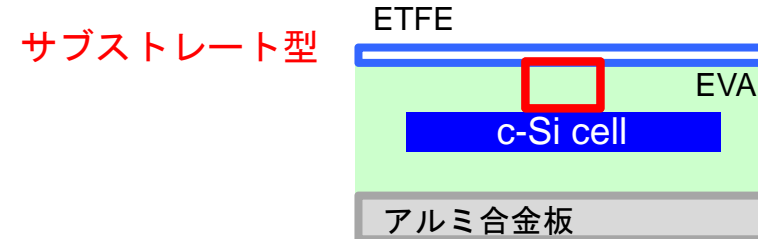
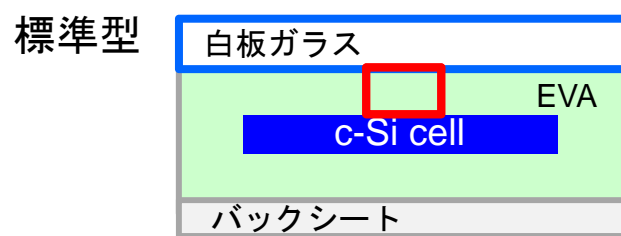


酢酸による電極の腐食により劣化が進行

酢酸の外部への拡散が高DH耐性の原因か

ETFE (50 μmt) の水蒸気透過率: 14 g / m² day (40°C+90%RH)
M. Miyashita *et al.*, JJAP, **51**, 10NF12 (2012).

モバイルラマン分光法・EVAの分析(サブストレート型)

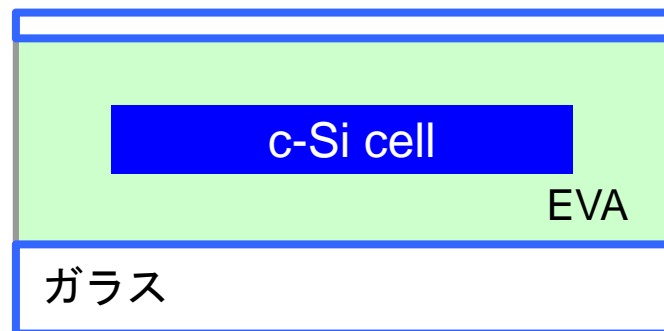


サブストレート型 → 封止材の劣化が小さい (Naイオン等の影響低減か?)

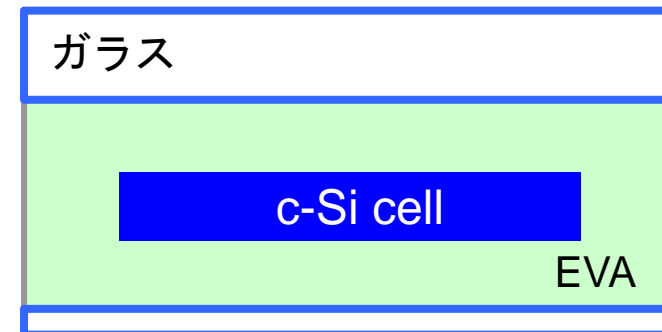
結晶系・高信頼性モジュール構造の提案 (EVA仕様)

サブストレート型

高水蒸気透過率 (低バリア性)・表面材



標準型



低バリア性・バックシート

酢酸やNaイオン等の影響を低減

“Breathable” construction (呼吸できるモジュール)

M. D. Kempe, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **90**, 2720 (2006).

“Modeling of rates of moisture ingress into photovoltaic modules”

まとめ

- ・ **モバイルラマン測定(非破壊)**
 - ・ 封止材中の添加剤の変化を観測可能(蛍光強度の増加)
 - ・ DH型スペクトル → EVAが劣化、酢酸生成の可能性あり
(添加剤の変化 → EVAからの酢酸生成 → 電極腐食)
- ・ **鹿児島モジュール(屋外曝露・約27年)**
 - ・ 封止材の黄変により、出力が低下(初期値の78%)
 - ・ 黄変部 → EVAの劣化は小さい(添加剤が変化)
 - ・ 無色部 → H₂Oの影響により、EVAが劣化、酢酸が生成
- ・ **DH試験と高信頼性のモジュール構造**
 - ・ DH試験 → H₂OやガラスのNaイオン等により劣化が進行
 - ・ サブストレート型 → 高いDH耐性(Breathable構造による)
→ 封止材が劣化しにくい可能性あり
(酢酸やNaイオン等の劣化要因の影響低減が重要)

今後の展望

いまのモジュール(封止材)の長期信頼性はどうか？

- 封止材の黄変(添加剤起因) → 起こりにくい？
 - 添加剤の変更・最適化の可能性が高い
 - バックシートなどの変更 → H₂O等の影響を受けやすい
(最近の屋外設置～7.5年のモジュールで黄変は見られず)
- 酢酸の生成(電極の腐食) → 起こりやすい？
 - 部材の変更により、H₂O等の影響を受けやすい
(部材や製造条件によっては、腐食劣化が早く進行か)
- UV吸収剤・無添加の影響
 - 最近の封止材 → UV吸収剤を無添加(電流増加の目的)
→ 長期の屋外曝露でEVAの劣化はどうか？
(新しい部材・モジュールの評価は継続して必要)

謝辞

- 日清紡メカトロニクス株式会社(愛知県岡崎市)
飯田 浩貴 氏、仲濱 秀齊 氏(旧所属)
- 鹿児島県工業技術センター(鹿児島県霧島市)
吉村 幸雄 氏