

## **Einsatz thermoanalytischer Messverfahren in der Photovoltaik**

*Christian Ehrich, Team Polymermaterialien*

*Stefan-H. Schulze, Teamleiter Polymermaterialien*

*Fraunhofer-Center für Silizium Photovoltaik CSP, Walter-Hülse Straße 1, Halle, Germany*

### **Einleitung**

Die meisten modernen, kommerziellen Solarmodule der großen Massenhersteller beruhen auf dem gleichen Konstruktionsprinzip. Die aus hochreinem Silizium hergestellten und anschließend miteinander verschalteten Solarzellen werden zwischen Glas, Polymerfolie und einer Rückseitenfolie zu einem Verbund laminiert und nach dem Laminiervorgang mit einem Rahmen versehen. Die Folie, aufgrund ihrer Isolations- und Schutzwirkung als „Verkapselungsmaterial“ bezeichnet, hat einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer des gesamten Moduls, denn Verfärbungen, Delamination oder Zersetzung können die Leistungsfähigkeit desselben stark herabsetzen.

Seit den frühen 80er Jahren wird fast ausschließlich Ethylen-Vinylacetat (EVA) zur Verkapselung von Solarmodulen eingesetzt. Um Kosten zu reduzieren und einige negative Eigenschaften von EVA, wie etwa die geringe Lagerungsdauer, die lange Vernetzungszeit und Degradationseffekte wie Vergilbung zu umgehen, sind die Modulhersteller seit längerer Zeit auf der Suche nach Alternativen. Aus der Branche der Glashersteller sind das Polyvinylbutyral (PVB), welches dort seit vielen Jahren zur Laminierung von Sicherheitsglas eingesetzt wird, und die ursprünglich ebenfalls für diesen Einsatzzweck entwickelten thermoplastischen Silikonelastomere (TPSE) in den Fokus gerückt. Zur Charakterisierung des Verarbeitungsverhaltens in Hinsicht auf die Optimierung der Herstellungsprozesse aber auch zur Qualitätskontrolle der angelieferten beziehungsweise verarbeiteten Materialien, bieten sich thermoanalytische Messverfahren wie Dynamische Differenz-Kalorimetrie und Dynamisch-Mechanische Analyse an.

### **Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)**

Die in der Mehrzahl zur Verkapselung eingesetzten Ethylen-Vinylacetat (EVA) Folien unterliegen während der Verarbeitung im Vakuumlaminator einer exothermen, temperaturaktivierten Vernetzungsreaktion. Diese lässt sich in ihrer Stärke hervorragend mittels DSC charakterisieren. Bild 1 zeigt den Verlauf des gemessenen Wärmestroms einer solchen EVA-Folie.

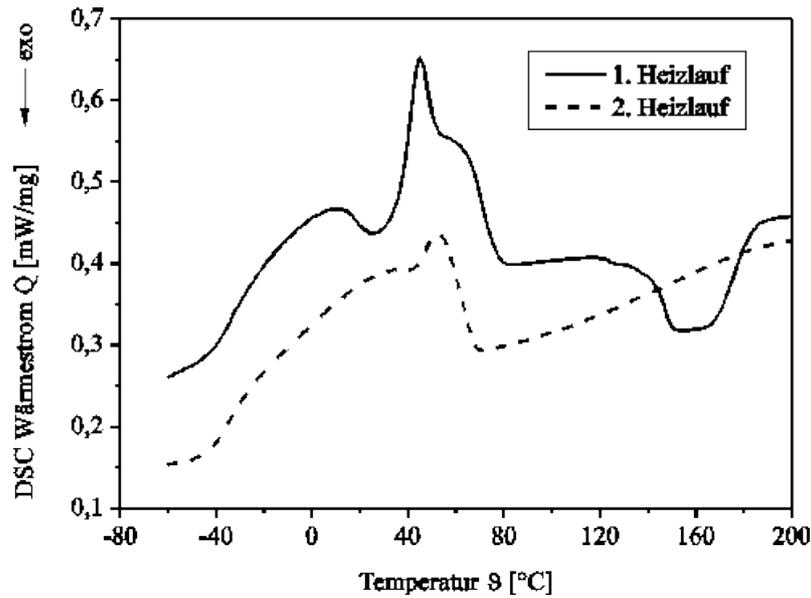


Bild 1: Verlauf des DSC-Wärmestroms einer vernetzenden Verkapselungsfolie im 1. und 2. Heizlauf

Über die Ermittlung der spezifischen Wärme des exothermen Vernetzungsvorganges lässt sich die Menge an Vernetzer in der EVA-Folie für Zwecke der Qualitätskontrolle erfassen. Eine inhomogene Verteilung des Vernetzers kann zu sehr unterschiedlichen Laminierungsergebnissen während der Modulherstellung führen. Es ist daher von großem Interesse für die Modulhersteller, die Qualität der eingesetzten Folien bereits vor der Verarbeitung prüfen zu können. Bild 2 zeigt ein Beispiel für eine sehr inhomogene Vernetzerverteilung in einer EVA-Folie. Die ermittelte Wärmemenge  $\Delta Q$  der Vernetzungsreaktion ist dabei über die Folienfläche aufgetragen.

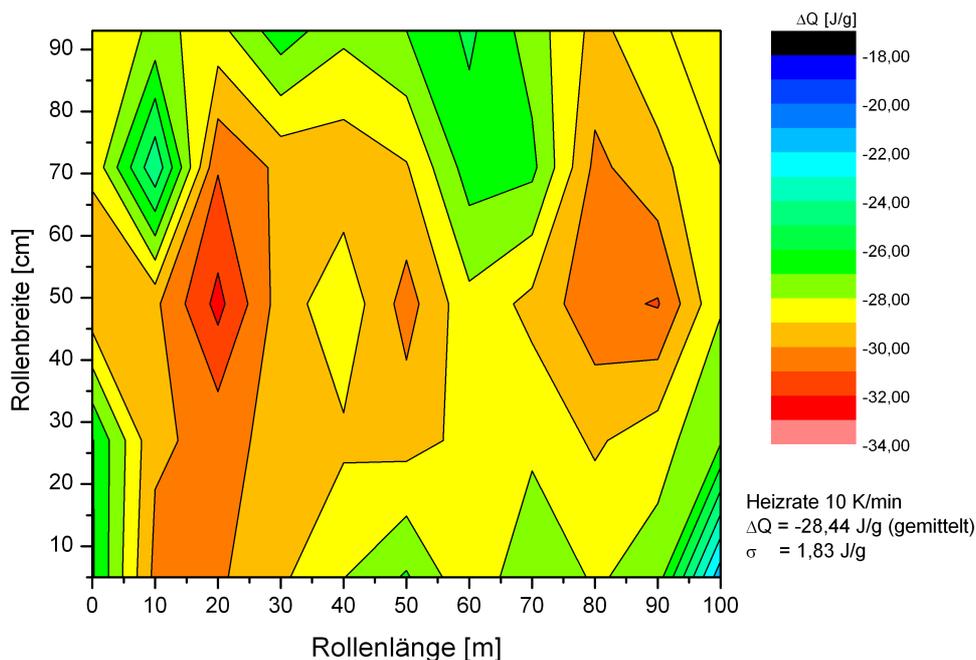


Bild 2: Verteilung der Vernetzungswärme über die Foliengeometrie

Aufgrund des gestiegenen Kostendrucks sind die Laminierzyklen heutzutage sehr kurz und geringe Schwankungen in der Vernetzungsreaktion können eventuell bereits zu inakzeptablen Verarbeitungszuständen innerhalb der Folie führen. So ist auch die der Laminierung nachgelagerte Qualitätskontrolle der Module hinsichtlich der Vernetzung des Verkapselungsmaterials eine zunehmende Priorität der Hersteller. Auch hierfür kann die DSC eingesetzt werden. Nach der Verarbeitung kann eine gewisse Menge an Vernetzer in der Folie verbleiben, welche Rückschlüsse auf den Vernetzungsfortschritt erlaubt. Kann man nach der vorgelagerten Qualitätskontrolle von einer ausreichenden Vernetzerhomogenität in der Rohfolie ausgehen, lässt sich die Restvernetzungswärme der verarbeiteten Folie in ein Verhältnis zur vorher bestimmten durchschnittlichen Wärmemenge der Rohfolie setzen und so der Vernetzungsfortschritt bestimmen:

$$X = \left(1 - \frac{\Delta Q_{\text{gemessen}}}{\Delta Q_{\text{ref}}}\right) * 100$$

- $\Delta Q_{\text{gemessen}}$  ...gemessene Wärmemenge der Restvernetzungsreaktion
- $\Delta Q_{\text{ref}}$  ...Wärmemenge der Vernetzungsreaktion der Referenzprobe
- X ...Vernetzungsfortschritt in %

Diese Methode erlaubt eine einfache und günstige Qualitätskontrolle, setzt aber auch ein ausreichend charakterisiertes Grundmaterial und gleichbleibende Lieferqualität voraus. Abgesehen von der Qualitätskontrolle bietet die DSC erste Anhaltspunkte für das grundsätzliche Verarbeitungsverhalten der Verkapselungsmaterialien. So lässt sich dem gemessenen Wärmestrom die Temperatur entnehmen, bei welcher die Vernetzungsreaktion beginnt (Bild 3). Für die weiteren Untersuchungen beispielsweise mittels DMA liefert sie also wertvolle Erkenntnisse.

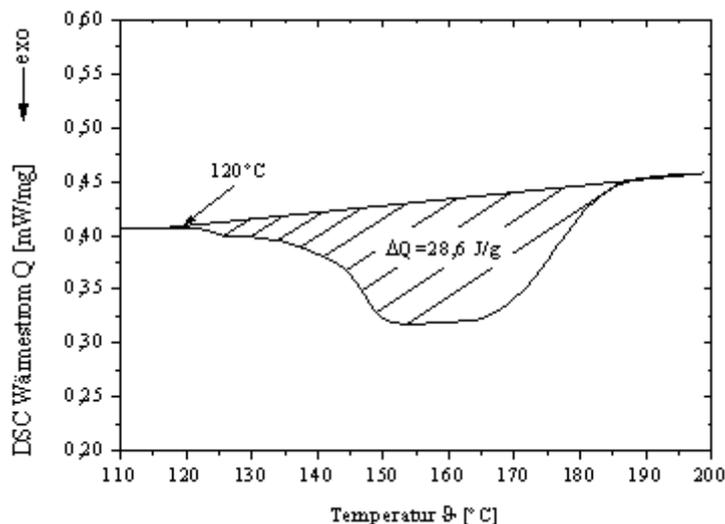


Bild 3: Wärmestrom einer EVA-Folie mit ermittelter Wärmemenge und Starttemperatur der Vernetzungsreaktion

## Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die Dynamisch-Mechanische Analyse im Rotationsrheometer erlaubt die Charakterisierung des zeitlichen Ablaufs des Verarbeitungsprozesses der Verkapselungsmaterialien. Für die erfolgreiche Herstellung eines Solarmoduls muss die Folie während des Laminiervorgangs vollständig aufschmelzen, um ein Umfließen aller Modulkomponenten zu gewährleisten. Nach dem Aufschmelzen wird Druck auf das Modul aufgebracht, um Blasen zu entfernen. Jedoch darf die Folie, im Beispiel EVA, zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu stark vernetzt sein, um Schaden an den Zellen oder dem Deckglas des Moduls zu vermeiden. In diesem Spannungsfeld bewegt sich somit die zeitliche Taktung dieser Abläufe. Zusätzliche Randbedingungen sind die gesamte Zykluszeit des Laminiervorganges sowie die Laminiertemperatur (die wiederum eine Rückkoppelung auf die Zykluszeit besitzt), welche die Gesamtkosten des Verfahrens stark beeinflussen. Bild 4 zeigt den schematischen Verlauf der viskoelastischen Größen Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) einer EVA-Folie bei einem isothermen Verarbeitungsvorgang.

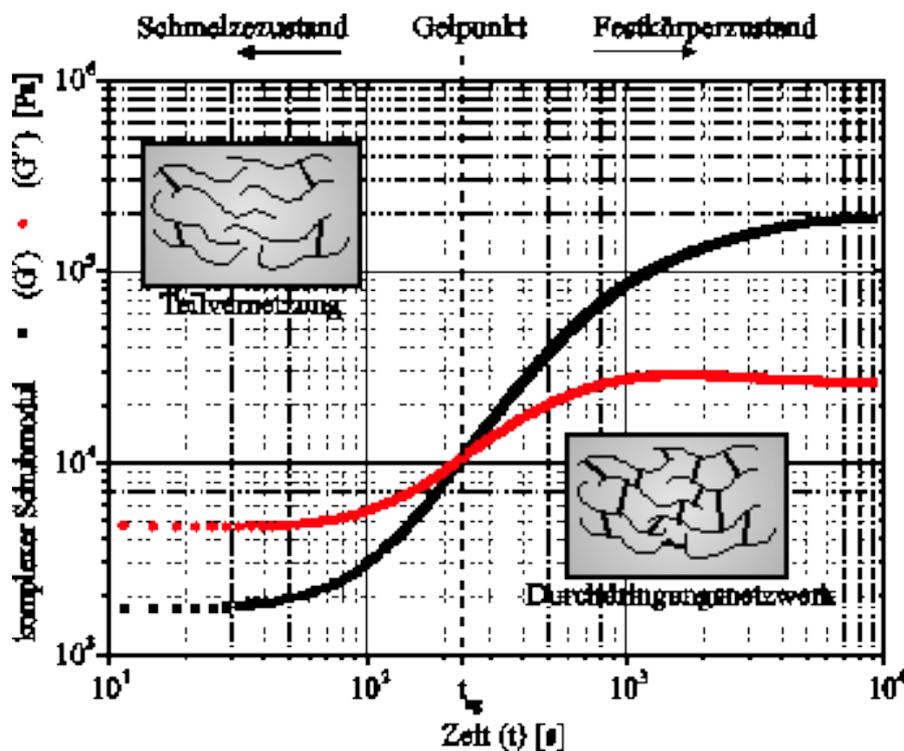


Bild 4: Verlauf der viskoelastischen Größen Verlust- und Speichermodul einer EVA-Folie bei isothermer Verarbeitung ( $\theta = 130\text{ °C}$ )

Nachdem die Folie aufgeschmolzen ist, bildet sich sehr schnell ein Netzwerk an Verknüpfungspunkten aus. Dieses behindert die viskose Verformbarkeit des Materials und sorgt für zunehmend elastisches Verhalten bis es zur Bildung eines Durchdringungsnetzwerkes gekommen ist, in welchem die elastischen die viskosen Verformungsanteile überwiegen. Für die Charakterisierung der Vernetzungsgeschwindigkeit werden isotherme Messungen bei verschiedenen Temperaturen

durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Vernetzung von EVA mittels des Arrhenius-Prinzips beschrieben werden kann, welches für die Modellierung der Beschleunigung einer chemischen Reaktion aufgrund von Temperaturerhöhung entwickelt wurde. Man wählt einen diskreten Reaktionsfortschritt aus, im vorliegenden Fall bietet sich ein gewisser Prozentsatz des maximalen Speichermoduls an, und trägt die Zeit bis zum Erreichen dieses Fortschrittes über die reziproken Temperaturen der einzelnen Versuche auf. Dies ergibt die Arrhenius-Darstellung, in welcher der Anstieg der einzelnen Geraden die Aktivierungsenergie der Reaktion ist (Bild 5). Innerhalb der Temperaturgrenzen der durchgeführten Versuche lässt sich nun die Zeit bis zum Erreichen eines beliebigen Vernetzungsfortschrittes über die Arrhenius-Gleichung ermitteln.

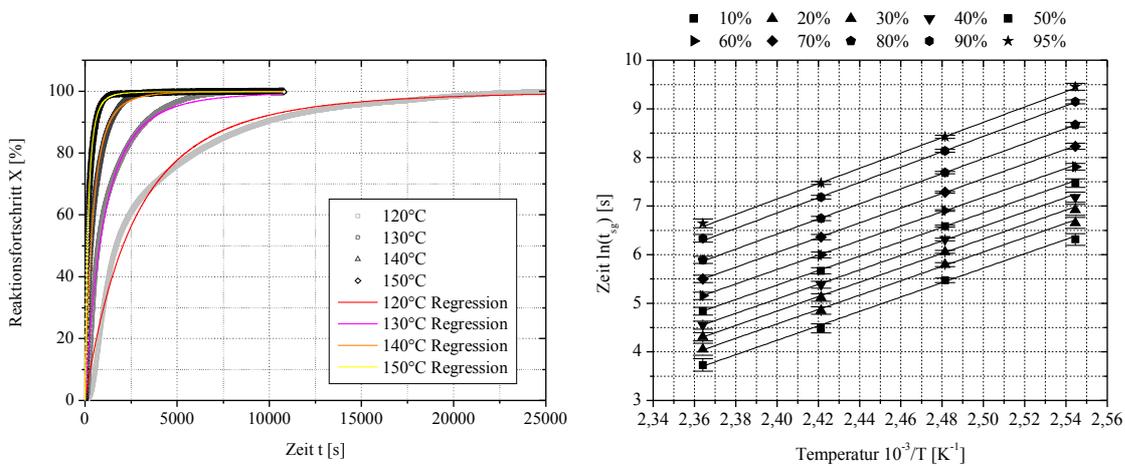


Bild 5: Beschleunigung der Vernetzungsreaktion durch Temperaturerhöhung im Rotationsrheometer (links) und daraus abgeleitete Modellierung nach Arrhenius (rechts)

Unter Verwendung formalkinetischer Modelle lässt sich mit diesem Ansatz der Fortgang der Vernetzungsreaktion auch bei komplexen Temperaturverläufen modellieren (Bild 6).

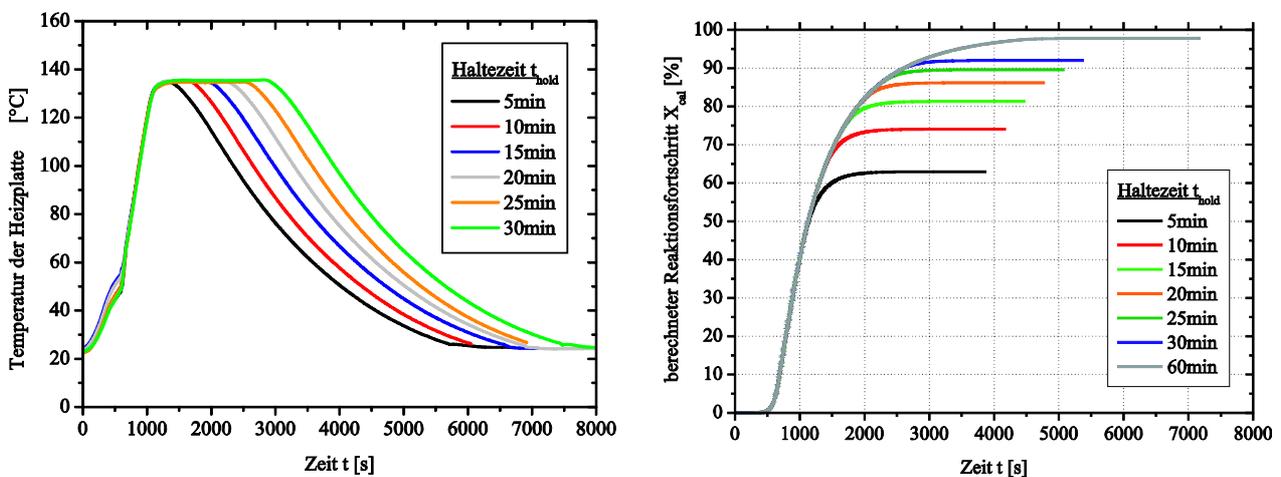


Bild 6: Temperaturprofil im Laminator (links) und erreichter Reaktionsfortschritt der EVA-Folie (rechts)

Der Vorteil des Rotationsrheometers gegenüber der DSC liegt darin, dass es die direkte Beobachtung der Vernetzungsreaktion und die Korrelation mit einem gemessenen Parameter (beispielsweise Speichermodul) erlaubt. Nachteilig ist die lange Versuchsdauer und die fehlende Möglichkeit der nachgelagerten Qualitätskontrolle. Hier liegt der Vorteil der DSC. Ist vom Anwender einmal eine ausreichende Datenbasis geschaffen worden, lässt sich mittels DSC *ex post* eine Qualitätskontrolle durchführen, für die zudem nur geringe Probenmengen benötigt werden und die keinen hohen zeitlichen und personellen Aufwand mit sich bringt. Trotzdem sollten vor der Anwendung in der Qualitätskontrolle die Ergebnisse der *ex post* DSC-Messungen mit den *ex ante* Messungen des Rotationsrheometers korreliert werden, um die Belastbarkeit der Aussagen zu erhöhen (Bild 7).

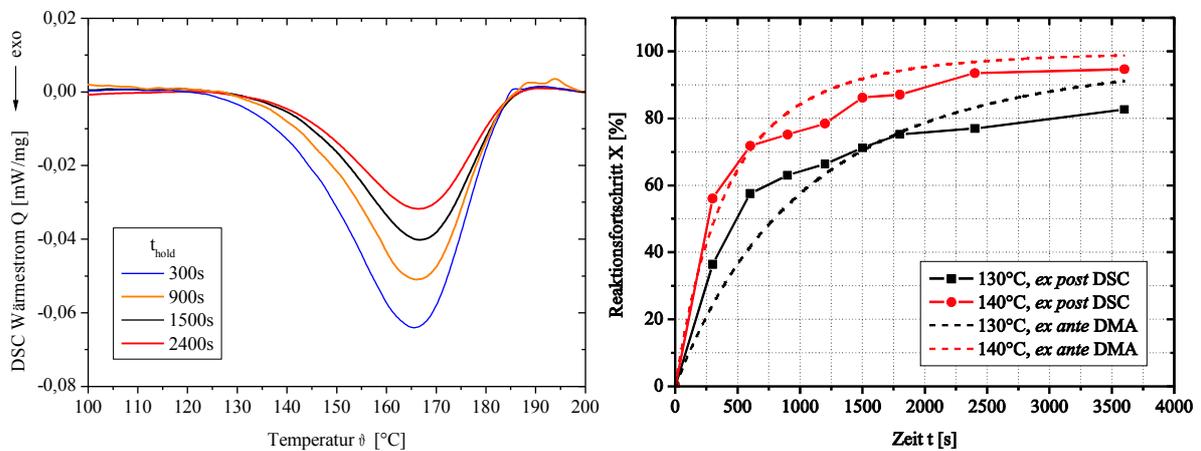


Bild 7: Wärmestrom der DSC für unterschiedlich stark vernetzte EVA-Proben (links) und Korrelation mit Versuchen im Rotationsrheometer (rechts)

Das Fraunhofer CSP bietet seinen Kunden die Schaffung einer solchen Datenbasis für die Zwecke der Qualitätskontrolle an. Bei dieser Vorgehensweise werden die gewünschten Materialien mit den hier beschriebenen Verfahren untersucht. Darüber hinaus erfolgt eine weitere Korrelation der Daten mit Ergebnissen aus Soxhlet- und Quellversuchen. Auch die Auswirkungen des eingestellten Vernetzungsfortschrittes auf optische und mechanische Eigenschaften sowie das Alterungsverhalten können quantifiziert werden, um den optimalen Schnittpunkt zwischen Verarbeitungsqualität und Kosteneffizienz zu finden. Aber auch beim Schritt weg vom EVA ist das CSP der richtige Ansprechpartner. Die Anwendung unserer umfangreichen Mess- und Analyseausstattung (zum Beispiel DMA, DEA, TG-FTIR, UV/Vis, LFA) und die Identifizierung kritischer Verarbeitungsparameter stellen einen weiteren Fokus unserer Arbeit dar. Für die Adaption neuer Materialien und Verarbeitungstechniken vom Labormaßstab zum Industrieprodukt stehen wir ihnen während des gesamten Entwicklungsprozesses zur Seite.

## Literatur

- [1] Schulze, S.-H.; Pander, M.; Dietrich, S.; Ebert, M.: Encapsulation polymers – a key issue in module reliability, Photovoltaics International, Edition 11
- [2] Schulze, S.-H. In: Proc. of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21.-25. September 2009, Hamburg, Germany
- [3] Schulze, S.-H. In: Proc. of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 06.-10. September 2010, Valencia, Spain
- [4] Ehrenstein, G.W. 2004 Thermische Analyse von Kunststoffen, Hanser Verlag, München