

УДК 621.31 44.4.35

Ю.В. Кухмистров

ГЕРМЕТИЗАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТООТВЕРЖДАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

В последнее время в мире значительно возрос интерес к фотоэлектричеству. Мировое производство фотоэлектрических модулей (ФМ) в 2007 г. достигло 3.8 ГВт. Одним из самых узких мест в технологическом процессе производства ФМ является процесс герметизации. В данной статье выбраны режимы отверждения, инициируемого ультрафиолетовым (УФ) излучением, при использовании для герметизации фотоотверждаемой полимерной композиции (ФПК) на основе метилметакрилата, исследованы скорости реакции полимеризации, температуры, степени усадки в зависимости от интенсивности облученности. ФМ, изготовленные по технологии герметизации с помощью ФПК, успешно применяются в составе станций различных типов в широком диапазоне климатических условий.

Ключевые слова: солнечный модуль, фотоэлектрический модуль, герметизация, полимеризация, метилметакрилат, этиленвинилацетат.

Введение. В последнее время в мире значительно возрос интерес к возобновляемым источникам энергии. Из всех устройств для преобразования энергии возобновляемых источников кремниевые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) являются наиболее выгодными для использования как в мобильных, так и в стационарных источниках электроэнергии, что обусловлено наибольшей доступностью первичного источника энергии (солнечное излучение), а также отсутствием механически движущихся частей и их высокой надежностью и стабильностью. Мировое производство фотоэлектрических модулей достигло в 2007 г. объема в 3.8 ГВт [1]. Около 90% от этого объема составляют кремниевые фотоэлектрические модули.

Фотоэлектрические станции в отличие от невозобновляемых источников энергии имеют множество достоинств. Так, эти станции имеют наилучший показатель по энергоотдаче (отношение количества энергии, выработанное системой за срок службы, к количеству энергии, затраченной на производство материалов и оборудования для этой системы), и в перспективе ожидается, что значение этого параметра будет еще улучшаться. Следует отметить, что фотоэлектричество позволяет не только получать возобновляемую энергию, но и расходовать минимальное количество невозобновляемых материалов (а к ним относятся практически все материалы, кроме, например, древесины), более того, запасы основного материала кремния (стекло,

ФЭП) достаточно велики.

Одним из самых узких мест в общем технологическом процессе производства кремниевых фотоэлектрических модулей является процесс герметизации ФЭП. Подавляющее большинство производителей реализует данный процесс на основе технологии ламинирования с помощью этиленвинилацетатных материалов (ЭВА) [2].

Преимуществами данной технологии являются возможность высокой степени автоматизации, невысокая стоимость материала.

Однако данный процесс, хотя и получил широкое распространение, имеет до сих пор принципиально неустранимые недостатки:

- высокую энергоемкость процесса;
- необходимость быстрого нагрева герметизируемого модуля, что является причиной появления микронапряжений и трещин в фотоэлектрических преобразователях;
- трудность использования тонких фотоэлектрических преобразователей (уменьшение толщины фотоэлектрических преобразователей [3] является основной тенденцией снижения стоимости);
- невозможность использования полимерных подложек с низкой температурой размягчения ввиду необходимости нагрева герметизирующего полимера до температур размягчения [4];
- выделение паров уксусной кислоты в процессе эксплуатации фотоэлектрического модуля [5], вследствие чего возможна ускорен-

ная деградация поверхностных контактных электродов фотоэлектрических преобразователей;

- невозможность использования при низких (ниже минус 40°C) температурах [6, 7];

- отсутствие отечественных производителей материалов и оборудования.

Известен способ герметизации фотоэлектрических модулей с помощью жидкой фотоотверждаемой полимерной композиции [8]. Фотоэлектрические модули [9] герметизируются композицией типа ПК-П1 на основе метилметакрилата (ММА). Применение данной технологии позволяет разрабатывать фотоэлектрические модули, лишённые вышеперечисленных недостатков.

В данной статье рассматривается выбор режимов УФ отверждения при применении фотоотверждаемой полимерной композиции на основе метилметакрилата для герметизации кремниевых фотоэлектрических модулей.

Режимы полимеризации. Фотоотверждаемая полимерная композиция на основе метилметакрилата широко применяется в производстве триплексных стеклопакетов для придания стеклу антивандальных и безопасных свойств.

В отличие от триплексных стеклопакетов при производстве модулей между стеклом и тыльным покрытием (как правило, полимерная пленка PET или PVF) помещаются фотоэлектрические преобразователи, непрозрачные для иницирующего полимеризацию УФ-излучения. Таким образом, для полимеризации необходимы установки с двусторонним облучением герметизируемого пакета. В результате в объеме пакета будут иметь место участки с различной интенсивностью облученности, в общем случае различающиеся в два раза. При отверждении по механизму радикальной полимеризации обычно наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от типа мономера, активности и количества инициатора и ингибитора, температуры и других факторов. Рост полимерных цепей быстро приводит к микрогелеобразованию, сопровождающемуся значительным возрастанием скорости полимеризации вследствие снижения скорости обрыва цепей (эффект автоускорения) и резко выраженного экзотермического эффекта, зависящего от температуры, массы материала, его теплоемкости, интенсивности теплоотвода. Таким образом, при различной интенсивности облучения и, как следствие, различном количестве образующего инициатора в объеме отверждаемого полимера будут образовываться участки с различными стадиями процесса полимеризации, что приведет к появлению различных температурных зон, а также зон с различной степенью полимеризации.

В результате возникают механические напряжения, обусловленные температурными коэффициентами и различной степенью усадки полимера. Это приводит к возможности образования трещин в кремниевых фотоэлектрических преобразователях, а также к появлению отливов во время отверждения и в течение последующих нескольких часов до полной полимеризации.

Для выбора оптимальных режимов облученности и устранения вышеперечисленных эффектов были исследованы скорости реакции полимеризации, температуры, степени усадки в зависимости от интенсивности облученности.

Методика эксперимента. Собирались пакеты размером 100x100 мм, состоящие из стекла толщиной 4 мм и пленки Icosolar T2754 толщиной 100 мкм в качестве тыльного покрытия (рисунок 1).

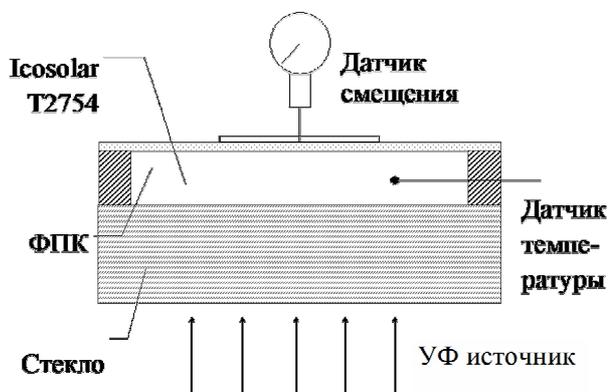


Рисунок 1 – Схема пакета

Данное тыльное покрытие имеет высокую прозрачность (0,9...0,95) для УФ части спектра. Пространство между стеклом и пленкой заполнялось фотополимерной композицией ФПК-ПК1. Толщина слоя во всех образцах была одинаковой и равной 1,5 мм. В центр образцов помещалось термосопротивление для измерения температуры. Усадка во время отверждения измерялась с помощью индикаторной головки часового типа с ценой деления 0,01 мм. Образцы облучались с помощью ультрафиолетовых ламп ЛУФТ-40 [10] с длиной колбы 1213 мм, максимум излучения которых находится в области 365 нм [11]. Энергетическая освещенность регулировалась с помощью расстояния до ламп и измерялась УФ-радиометром «ТКА-ABS» в диапазоне 315...400 нм. Снимались временные зависимости температуры в центре образца и изменения толщины образцов при различных значениях облученности с учетом прозрачности пленки. Облучение проводилось со стороны пленки.

На рисунке 2 представлен характер изменения температуры и толщины образца. Индукци-

онный период определялся как время, прошедшее с начала облучения до момента заметного повышения температуры и начала изменения объема (толщины). Окончанием технологического процесса отверждения считался изгиб на кривой изменения толщины образцов. В этот момент прекращалось воздействие облучения.

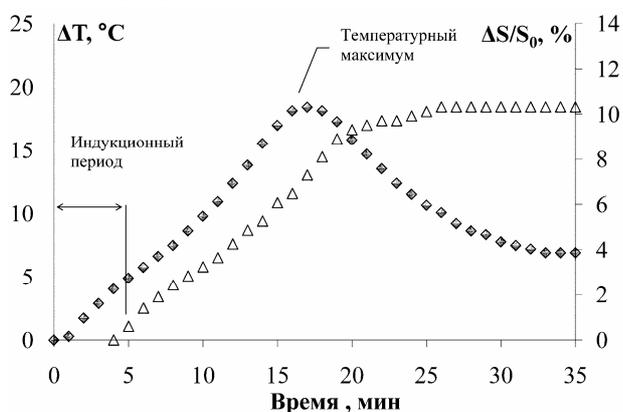


Рисунок 2 – Зависимости изменения температуры и толщины образца в процессе полимеризации

Результаты и их обсуждение. На рисунке 3 представлена зависимость времени наступления и значения температурного максимума от энергетической облученности. На оси ординат отложены обратные значения времени. При изменении облученности в диапазоне 2...40 Вт/м² наблюдается излом на обеих кривых. Для ФПК-П1 эта область соответствует энергии облученности $E_{min}=8$ Вт/м². При этом в области низких значений энергетической облученности наблюдается более сильное влияние облученности как на температуру процесса, так и на его продолжительность. Дальнейшее увеличение облученности практически не влияет на температуру процесса и слабо влияет на время наступления температурного максимума.

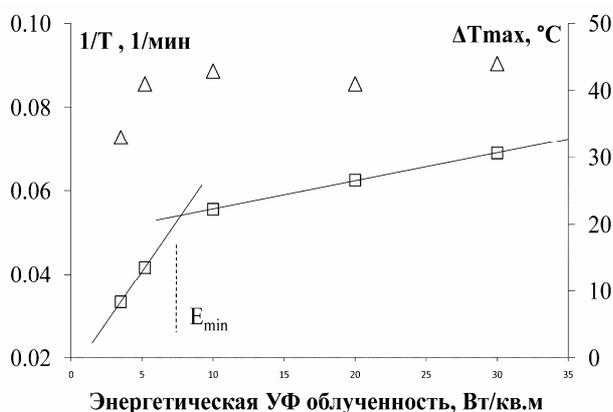


Рисунок 3 – Зависимость времени наступления температурного максимума и значение температуры образцов от энергетической облученности

Известно [12], что общая начальная скорость

реакции полимеризации должна быть пропорциональна квадратному v_n корню из концентрации инициатора k_u и первой степени концентрации мономера $k[M]$:

$$v_n \approx k[M] \cdot k_u^{\frac{1}{2}}$$

Концентрация инициатора пропорциональна интенсивности облученности [13]. Из-за низкой энергии активации фотоиницирования скорость ее не зависит от температуры. Таким образом, скорость реакции полимеризации должна быть пропорциональна квадратному корню из интенсивности облученности.

Скорость реакции можно оценить dilatометрическим методом по наклону кривой изменения толщины. На рисунке 4 показаны зависимости скорости изменения толщины (усадки) от облученности. Аппроксимация данной зависимости степенной функцией с показателем 0,5 наблюдается только в области малой облученности. При этом наблюдается практически линейный характер кривой усадки образца. При увеличении облученности форма кривых усадки перестает быть прямолинейной, что говорит о наличии эффекта автоускорения, и при дальнейшем увеличении облученности общая скорость реакции полимеризации практически не изменяется. В этой области скорость реакции в большей степени зависит от начальной вязкости полимерной композиции, начальной температуры, массы материала, его теплоемкости, интенсивности теплоотвода.

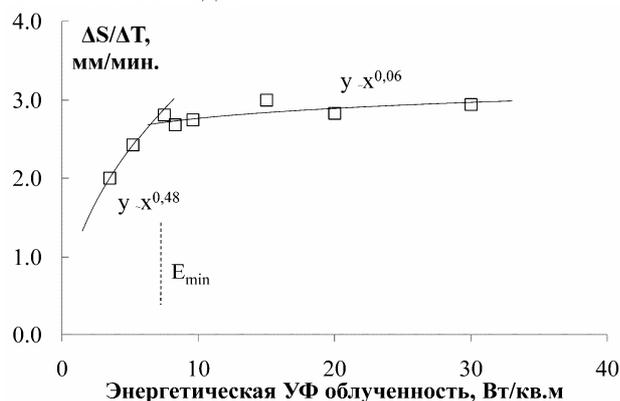


Рисунок 4 – Зависимость скорости усадки образцов от энергетической облученности

При полимеризации фотоэлектрического модуля важно, чтобы участки, облученные различной УФ интенсивностью, имели одинаковые временные изменения температуры, вязкости и усадки в течение технологического процесса. С другой стороны, необходимо стремиться к минимальной интенсивности облучения для снижения электрической мощности, затрачиваемой на процесс. Также следует учитывать различную

прозрачность материалов тыльной стороны фотоэлектрического модуля для УФ излучения. Для нижней стороны излучателя необходимо также учесть прозрачность материала стола. Для выравнивания и снижения температуры полимеризации необходимо обеспечить вентиляцию установки в рабочей зоне.

Таким образом, оптимальную интенсивность облучения при полимеризации фотоэлектрического модуля можно выразить следующими выражениями:

для верхнего излучателя:

$$E_{up} = (1 + E_u / 100) \frac{E_{min}}{T_{fs}},$$

где E_{up} – неравномерность облучения верхнего излучателя, %;

E_{min} – минимальная облученность, при которой не наблюдается зависимости скорости реакции от облученности;

T_{fs} – прозрачность лицевого материала (PMMA, стекло), %;

для нижнего излучателя:

$$E_{dp} = (1 + E_d / 100) \frac{E_{min}}{T_{bs} + T_t},$$

где E_{dp} – неравномерность облучения нижнего излучателя, %;

T_{bs} – УФ прозрачность тыльного материала фотоэлектрического модуля (PET, PVF, ETFE, PMMA, стекло);

T_t – УФ прозрачность материала стола (стекло).

Максимальная разность между облученностью участков будет равна E_{min} .

Значение E_{min} также будет зависеть от вязкости ФПК. При уменьшении вязкости E_{min} будет смещаться в область более высоких значений. Поэтому при технологическом процессе необходимо учитывать также вязкость различных партий синтеза ФПК, что может потребовать некоторого увеличения облученности.

Применение фотоэлектрических модулей на реальных объектах. Все фотоэлектрические станции можно классифицировать на два основных типа: автономные и соединенные с промышленной электрической сетью.

Автономные станции предназначены для электроснабжения передвижных объектов или объектов, удаленных от основных линий электропередач, расположенных в труднодоступных местах или местах, куда прокладка линии затруднена или невыгодна по экономическим причинам.

Станции второго типа выработанную энергию отдают непосредственно в промышленную сеть, которая служит одновременно и накопите-

лем энергии и ее распределителем. Такие станции, установленные в городе на крышах или стенах зданий, могут как обеспечить электричеством само здание, так и компенсировать энергодефицит при пиковом потреблении энергии.

Фотоэлектрические модули, изготовленные по технологии герметизации с помощью ФПК, были применены на объектах, как первого, так и второго типа (рисунок 5.)



а

б



в

Рисунок 5 – Фотоэлектрические системы питания
а – светящих навигационных знаков Дальневосточного побережья;
б – информационно-управляющей системы кустов газовых скважин (Ямбург);
в – фотоэлектрическая станция мощностью 30 кВт в Германии (соединенная с промышленной электрической сетью)

Климатические условия применения различаются во всех приведенных случаях:

- муссонный;
- резкий континентальный;
- морской умеренный.

Анализ работы данных фотоэлектрических станций [14, 15] показывает, что падение номинальной мощности за время эксплуатации (4–5 лет) не превышает 2...5 %.

Заключение. При герметизации фотоэлектрических модулей с помощью фотополимерной композиции необходимо двустороннее облучение, что может привести к неравномерной полимеризации композиции в объеме из-за различной интенсивности облучения. Установлено, что при полимеризации фотополимерной композиции ФПК-П1 зависимость скорости реакции полимеризации от интенсивности облученности имеет

различный характер: начиная со значения E_{min} дальнейшее увеличение интенсивности облучения приводит к слабому росту как скорости реакции, так и температуры. Для выравнивания скорости реакции полимеризации при различной облученности необходимо выбирать интенсивность облучения, лежащую в области $E > E_{min}$. С другой стороны, для снижения электрической мощности, затрачиваемой на процесс, интенсивность облучения должна быть минимальной.

При выборе интенсивности облучения в технологическом процессе необходимо также учитывать УФ-прозрачность материалов, используемых при изготовлении модуля и оборудования.

Фотоэлектрические модули, изготовленные по технологии герметизации с помощью ФПК, успешно применяются в составе фотоэлектрических станций различных типов в широком диапазоне климатических условий.

Библиографический список

1. Renewables 2007 Global status Report. Bali, Indonesia: a prepublication summary for the UNFCCC COP13 REN21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, December 2007.
2. *Geraldine M. Lenges.* DuPont Photovoltaic Solutions Encapsulation Technologies. [В Интернете] 5 September 2006
www2.dupont.com/Photovoltaics/en_US/assets/downloads/presentations/Encapsulation_Presentation_Dresden2006.pdf.
3. Presentation Report as of 30 September 2007. Q-CELLS AG. [Online] 2007. www.q-cells.com.
4. *Agroui K., Maallemi A., Boumaour M.* Thermal analysis of EVA encapsulant material for photovoltaic applications / Proceedings of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 6–10 June 2005, Barcelona, Spain, С. 2327–2330.
5. *Kempe M.D., Jorgensen G.J., Terwilliger K.M., McMahon T.J.* Ethylene-Vinyl Acetate Potential Problems for Photovoltaic Packaging // Proceedings of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4). Waikoloa, Hawaii, May 7–12, 2006.
6. *Kempe M.D.* Rheological and Mechanical Considerations for Photovoltaic Encapsulants // Presented at the 2005 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting. Denver, Colorado, November 7–10, 2005.
7. *Agroui K., Maallemi A., Boumaour M., Ouadjaout D.* Effect of crosslinking on thermal stability of standard EVA encapsulant material // Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. Dresden, Germany, 4–8 September 2006. –P. 2379–2382.
8. Патент РФ №2176424. Опубликов. от 27.11.2001.
9. *Sergey M. Karabanov, Yuri V. Kukhmistrov.* Investigation polymethylmethacrylate PV-module encapsulation. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 945 © 2006 Materials Research Society.
10. Справочная книга по светотехнике под ред. Ю.Б. Айзенберга. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 472 с., ил.
11. *Ваниев М.А., Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Гресь И.М.* Инициирование фотополимеризации метилметакрилата в присутствии растворенного термоэластопласта системами бензофенон-третичный амин // Известия. ВолгГТУ. 2006, № 1.
12. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. – Л. : Химия, 1985 – 280 с., ил.
13. *Шур А.М.* Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1981.— 656 с., ил.
14. *Sergey M. Karabanov, Yuri V. Kukhmistrov, Tatiana A. Shushkanova, Clemens Paul Schulte.* Two year monitoring of a pv station with methylmethacrylate pv modules // Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. 4–8 September 2006, Dresden, Germany. – P. 2474–2476.
15. Контроль состояния фотоэлектрических систем энергообеспечения светящих навигационных знаков [В Интернете]
<http://www.ibdl.ru/sampls.php?topic=mayak>.