



Research
Clean Power Technology—Article

离聚物基封装胶膜的吸湿解吸——一种用于 CIGS 薄膜光伏组件的自呼吸封装胶膜

Miao Yang*, Raymund Schäffler, Tobias Reppmann, Kay Orgassa

NICE Solar Energy GmbH, Schwaebisch Hall 74523, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 September 2019

Revised 16 January 2020

Accepted 27 February 2020

Available online 30 October 2020

关键词

离聚物

封装胶膜

吸湿解吸

Cu(In,Ga)Se₂ 光伏组件

摘要

本文引入了一种创新的基于离聚物的多层封装胶膜用以代替传统双层玻璃光伏组件的封装材料。利用该封装胶膜，在不需要额外的边缘密封的情况下就能防止水汽渗透。本文分析了这种封装胶膜及其原料——聚(乙烯-共丙烯酸)和离聚物——在不同气候条件下的自发吸湿和解吸。相对空气湿度是这些逆过程的热力学驱动力，并决定了其平衡含水率(equilibrium moisture content, EMC)。空气湿度越大，EMC也越大。被吸收的水分子的均质化是一个扩散控制过程，其中温度起主要作用。然而，其在较高温度下扩散系数仍相对较低。我们认为，当光伏组件在正常气候条件下使用时，基于离聚物的封装胶膜可“呼吸”水汽，即在白天相对湿度较高时，它会“吸入”(吸收)水分并将其限制在组件的外边缘内，而在夜晚相对湿度较低时，它则会“呼出”(解吸)水分。通过这种方式，封装胶膜可以保护电池免受水汽的侵入。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

使用具有化学稳定性，能与电池兼容，且对大气、污染物、辐射、机械应力等具有高抵抗力的封装胶膜，对于生产光伏(photovoltaic, PV)组件尤为重要，特别是在其可靠性上[1–5]。迄今为止，基于乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)的聚合物薄膜是单层玻璃/背板c-Si组件中使用最广泛的封装胶膜[6]。但是，许多研究和应用结果表明，EVA在暴露于大气的水和(或)紫外线辐射下释放乙酸的潜在可能及其在可靠性方面的相关问题，都限制了其应用，特别

是在双层玻璃中的应用[7,8]。光伏建筑一体化(building-integrated photovoltaic, BIPV)应用对光伏组件的机械稳定性和安全性的要求更加严格。作为一种众所周知的用于夹层安全玻璃的热塑性夹层——聚乙烯醇缩丁醛(polyvinyl butyral, PVB)具有较高的抗机械负荷能力，已被成功应用于BIPV[9]。PVB最大的缺点是易水解且吸水率高，这使其与玻璃的黏附性显著降低[10]，并出现起雾现象[11]。近年来，由于光伏组件制造而产生的对基于聚烯烃(polyolefin elastomer, POE)的高级封装解决方案的需求一直在增加[12]，特别是针对双层玻璃c-Si组件和薄膜组件。遗憾的是，根据技术数据表，POE的水汽透过

* Corresponding author.

E-mail address: MYang@nice-solarenergy.com (M. Yang).

率 (water vapor transmission rate, WVTR) 还不够低 (每天每平方米约几克)。因此, 用上述任何材料封装的光伏组件的边缘都必须额外密封, 以防水汽进入[13,14]。通过详尽的研究和多年的应用经验, 我们报道了一种基于离聚物的无需边缘密封的自呼吸封装胶膜, 并将其用于Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜光伏组件。

2. 材料与方法

本文所研究的封装胶膜具有多层结构, 由聚(乙烯-共丙烯酸) (ethylene-co-acrylic acid, EAA) 和热塑性离聚物 (金属离子中和的EAA) 组成, 是由我们的合伙公司提供的一款商业产品。其厚度为0.7 mm, EAA与离聚物的体积比为1:2, 熔点为98 °C。

为了研究吸湿性, 我们将封装胶膜样品及其相应的原料颗粒样品分别放入玻璃瓶中, 并将其放置在真空干燥机 (Goldbrunn 450, GOLDBRUNN, 德国) 中, 以80 °C及约2 kPa的条件干燥一周。干燥后, 样品仍难免存在一定量的残余水分, 但本文将经过上述处理过程的样品定义为干燥样品。随后, 将样品分别储存在恒温恒湿试验箱中 (VCL 4010, Vötsch工业技术有限公司, 德国) 以吸收水分。在每组温度和相对空气湿度下 (详见第3.1节), 均有1个封装胶膜样品 (约2 g)、1个EAA颗粒样品 (约10 g) 和1个离聚物颗粒样品 (约10 g) 被置于试验箱中, 直到它们达到平衡含水率 (equilibrium moisture content, EMC)。为了观察水分的解吸过程, 将水分含量饱和的样品存储在人工气候室, 该环境中的温度保持在22 °C, 相对空气湿度保持在8%~10%, 直到样品达到新的EMC。

通过分析天平 (ABT120-5DM, KERN GmbH, 德国) 可监测离聚物封装胶膜样品的吸湿和解吸。在恒温恒湿试验箱给定条件下的吸湿过程中, 在一定时间间隔后将样品从试验箱中取出, 并尽快用天平称量。之后, 再将样品放回气候室以供进一步吸收水汽。在水分解吸期间, 在人工气候室中对封装胶膜样品进行原位称量。因此, 水分含量 M 是储存时间 t 的函数, 并且与样品质量的增加 $\Delta W(t)$ 成正比:

$$M(t) = \frac{\Delta W(t)}{W(0)} = \frac{W(t) - W(0)}{W(0)} \quad (1)$$

式中, $W(0)$ 和 $W(t)$ 分别代表干燥样品的质量和在时间 t 处的质量。

3. 结果与讨论

3.1. 水汽吸收

图1说明了在以下三种气候条件下, 离聚物基封装胶膜样品及其原料颗粒随时间变化的水汽吸收: 30 °C和70%的相对湿度 (relative humidity, RH; 相当于21.2 g·m⁻³的绝对湿度); 50 °C和26%的相对湿度 (相

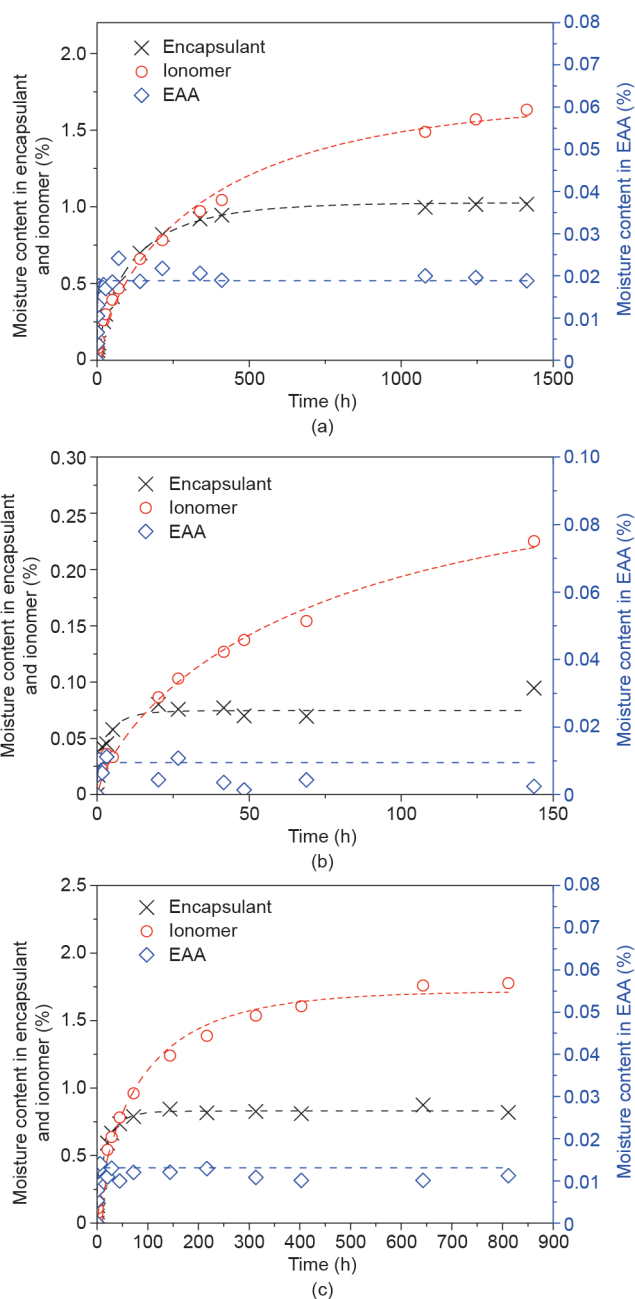


图1. 在30 °C和70%相对湿度 (21.2 g·m⁻³) (a)、50 °C和26%相对湿度 (21.5 g·m⁻³) (b)、50 °C和70%相对湿度 (57.9 g·m⁻³) (c) 三种情况下, EAA颗粒、离聚物颗粒和离聚物基封装胶膜的吸湿性。蓝色虚线和红色虚线是根据式(2)得到的拟合曲线, 黑色虚线是根据式(3)得到的拟合曲线。

当于 $21.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的绝对湿度); $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 和70%的相对湿度(相当于 $57.9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的绝对湿度)。使用以下形式的第二菲克方程的简化解[15], 可以很好地描述这些情况:

$$M(t)/M_\infty = 1 - \exp\left[-7.3(K \cdot t)^{0.75}\right] \quad (2)$$

式中, M_∞ 是EMC; K 是包含扩散系数和几何因子的常数。

由于封装胶膜厚度 h 的尺度远小于其面积, 我们可以将其视为一块无限大的板, 因此, 水分仅垂直地通过胶膜表面扩散到胶膜中。常数 K 是扩散系数 D 与 $4h^2$ 的高[15]。由于离聚物基封装胶膜具有多层结构, 因此, 本研究对式(2)进行了深化:

$$\begin{aligned} M(t) &= x_{\text{EAA}}M_{\text{EAA}}(t) + x_{\text{ionomer}}M_{\text{ionomer}}(t) \\ &= x_{\text{EAA}}M_{\text{EAA},\infty} \left\{ 1 - \exp\left[-7.3\left(D_{\text{EAA}}t/(4h^2)\right)^{0.75}\right] \right\} \\ &\quad + x_{\text{ionomer}}M_{\text{ionomer},\infty} \left\{ 1 - \exp\left[-7.3\left(D_{\text{ionomer}}t/(4h^2)\right)^{0.75}\right] \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

式中, x_{EAA} 和 $x_{\text{ionomer}} = 1 - x_{\text{EAA}}$ 分别代表EAA和离聚物的含量。

通过式(1)、(2), 我们清晰地描述了原料和封装胶膜中吸湿过程的关键参数, 分别如表1和表2所示。

由于离聚物中强极性的 COO^-Me^+ 基团有较强的亲水性, 因此本文所研究的封装胶膜会吸收水汽。Kutsumizu等[16]通过分析钠中和的EAA得出结论, 即每个 COO^-Na^+ 离子对都能够通过吸附其附近的三个水分子, 而建立一个紧密结合的初级水化壳。随着吸收的进行, 多余的水分子排列于初级水化壳周围。根据表1所示的

结果, 我们证实极性离聚物比极性较小的EAA能够吸收更多的水分子。出于同样的原因, 被 COO^-Me^+ 离子捕获的水分子在离聚物中的流动性受到了明显的抑制, 从而导致其较低的扩散系数(即较低的WVTR)。2010年, Kempe等[14]通过实验对具有不同封装胶膜的夹层玻璃中的水分渗透进行了表征。通过将水汽的渗透视为一维扩散控制过程, 他们确定在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 和85%相对湿度的条件下, 水在离聚物中的扩散系数为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (根据参考文献[14]中的数据计算得出的结果), 该值比EVA($4.01 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)和PVB($1.74 \times 10^{-3} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)的值小一个数量级以上, 并且与表2的结果吻合。

在热力学平衡状态下, 离聚物封装胶膜中吸收的水分子的部分吉布斯能与周围空气中自由水分子的部分吉布斯能相同, 即 $RT\ln\alpha_w = RT\ln(p_w/p_{0,w})$, 其中 R 和 T 分别代表摩尔气体常量和热力学温度。因此, 吸收的水的热力学活性 α_w (即封装胶膜中水的蒸气压与纯水的蒸气压之比)等于相对空气湿度(其对应于空气中水的蒸气压 p_w 与饱和蒸气压 $p_{0,w}$ 的比值)。空气湿度的增大或减小将改变热力学平衡, 并分别导致进一步的吸湿或解吸, 直到建立新的平衡为止。

在建立热力学平衡之前, 材料中吸收的水分子实现均质化, 这是一个扩散控制过程。在恒定的相对湿度下, 较高的温度会增大水分子的扩散系数, 从而导致吸湿或解吸更快地达到平衡[结果如图1(a)~(c)所示]。

3.2. 水汽解吸

如上所述, 如果周围环境的空气湿度降低, 水分饱和的封装胶膜会释放所吸收的水分子。图2所示的

表1 EAA和离聚物颗粒的EMC M_∞ 和常数 K , 以及通过拟合图1(a)~(c)所示的实验结果获得的调整 R^2

Raw material	Climatic conditions	M_∞ (%)	K (min^{-1})	Adjusted R^2
EAA	30 $^\circ\text{C}$, 70% RH (21.2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.019	6.76×10^{-4}	0.98185
	50 $^\circ\text{C}$, 26% RH (21.5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.009	5.00×10^{-3}	0.72203
	50 $^\circ\text{C}$, 70% RH (57.9 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.013	1.57×10^{-3}	0.99642
Ionomer	30 $^\circ\text{C}$, 70% RH (21.2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.705	3.09×10^{-6}	0.99266
	50 $^\circ\text{C}$, 26% RH (21.5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.276	1.53×10^{-5}	0.98379
	50 $^\circ\text{C}$, 70% RH (57.9 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.720	1.30×10^{-5}	0.99266

表2 封装胶膜中每种成分, 即 $M_{\text{EAA},\infty}$ 和 $M_{\text{ionomer},\infty}$ 的EMC; 水分子 D_{EAA} 和 D_{ionomer} 的扩散系数; 通过拟合图1(a)~(c)所示的实验结果获得的调整 R^2

Climatic conditions	$M_{\text{EAA},\infty}$ (%)	$M_{\text{ionomer},\infty}$ (%)	D_{EAA} ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	D_{ionomer} ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Adjusted R^2
30 $^\circ\text{C}$, 70% RH (21.2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.026	1.550	9.46×10^{-4}	7.74×10^{-7}	0.99858
50 $^\circ\text{C}$, 26% RH (21.5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.025	0.101	1.37×10^{-3}	2.81×10^{-5}	0.97256
50 $^\circ\text{C}$, 70% RH (57.9 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.024	1.251	2.15×10^{-4}	6.10×10^{-6}	0.99795

结果清楚地显示了这种现象。可以看出, 尽管样品中的EMC最初并不相等, 但水分含量随时间的变化却相似。这意味着水汽解吸的动力学, 即解吸的速率常数 k_{des} 与所吸收的水分子的量无关。对此, 我们通过使用一阶均相反应的Kissinger分析法[17]进行描述, 其形式如下:

$$\text{Water desorption} = \{1 - K[1 - \exp(k_{des} \cdot t')]\} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $K \propto \exp[-E_{des}/(kT)]$, 表示热力学项, 并包含解吸 E_{des} 的活化能和玻尔兹曼常量 k ; t' 是水汽解吸持续时间。通过对图2中曲线的数学拟合, 确定所研究的封装胶膜样品的水汽解吸速率常数等于 0.02304 h^{-1} 。

3.3. 吸附等温线

根据目前的实验结果, 图3描述了相对湿度对离聚物颗粒样品中平衡含水率 M_{∞} 的影响。红色虚线是根据 Hailwood-Horrobin 公式[18]为该影响得出的粗略准则。

$$RH/M_{\infty} = A + C \cdot RH + B \cdot RH^2 \quad (5)$$

式中, A 、 B 和 C 分别代表与温度有关的常数。

尽管缺少更精确的拟合, 但是图3中的红色虚线 ($A = 0.5278$ 、 $B = 2.6516$ 、 $C = 4.0345$) 表明, 当相对空气湿度大于60%时, 离聚物中的EMC显著增大。该曲线还可以用作制造封装胶膜和光伏组件的指南, 以便人

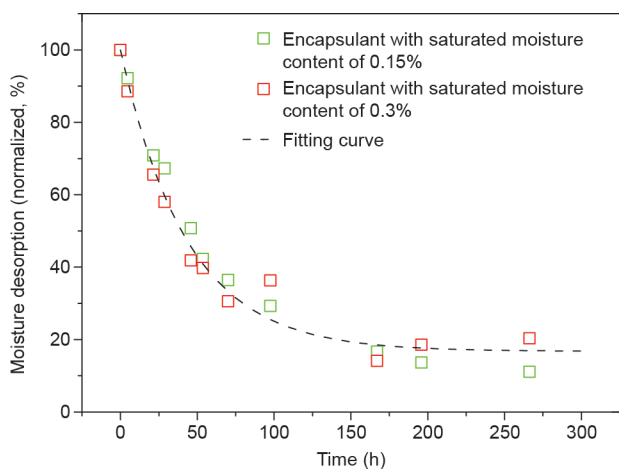


图2. 离聚物基封装胶膜的水分解吸, 其水分含量在室温两种不同的空气湿度下达到饱和。通过在空气湿度显著降低的室温下储存这些样品, 实现水分解吸。根据饱和值将标准化的水分含量相对于储存时间作图, 并使用式(4)拟合为黑色虚线。

们在生产过程中控制空气湿度。

3.4. 自呼吸封装胶膜

对于上文所述的自发吸湿和解吸, 我们可以将离聚物基封装胶膜视为一种根据空气湿度进行呼吸的自呼吸材料: 在相对空气湿度较高的白天, 胶膜吸收水分。如表2所示, 由于扩散系数较低, 大多数被吸收的水分子都集中在光伏组件的最边缘处。而在夜间, 较低的空气湿度会使热力学过程的方向逆转, 胶膜释放水分。因此, 只要边缘区域足够宽(这对于绝缘距离也是必不可少的), 在常规应用条件下, 水汽几乎不会到达电池, 并且不需要边缘密封。

与其他传统的吸湿封装胶膜(如EVA和PVB)相比, 离聚物基封装胶膜的自呼吸功能具有两个实用且关键的优点: ①不存在水解反应, 并且离聚物基封装胶膜的吸湿和解吸过程是完全可逆的; ②如3.1节所述, 水在离聚物中的扩散系数明显低于在EVA和PVB中的扩散系数。尽管水在EAA中的扩散速度相对较快, 但EAA的EMC约为0.02%, 可以忽略不计。由于本文研究的封装胶膜是这两种成分的组合, 因此在相同条件下, 该胶膜中的水汽渗透深度将远小于EVA和PVB中的水汽渗透深度。根据参考文献[14]中的结果, 在 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和85%相对湿度下, 水分子在EVA和PVB中穿透10 mm的距离大约需要10 h。我们的研究(已经德国莱茵TÜV认证)显示, 边缘宽度为8.4 mm的CIGS组件在使用离聚物基胶膜进行封装, 并经过标准的1000 h湿热处理后, 其功率衰减少

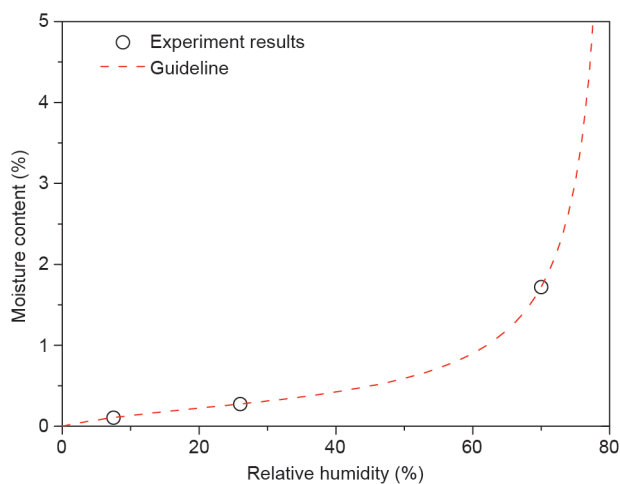


图3. $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下离聚物颗粒的水分子吸附等温线。在26%相对湿度和70%相对湿度下的结果通过曲线拟合得出, 并将其列在表1中。在7.5%相对湿度下的结果由我们以前的工作(未发布)计算得出。计算结果使用式(5)拟合为红色虚线。

于5%，符合国际电工委员会标准（IEC 61730）的规定。

4. 结论

在本文中，我们引入了一种很有前途的离聚物基封装胶膜，它能够自发地吸收和（或）解吸水汽。该过程由环境的相对湿度进行热力学驱动。此外，由于离聚物中 COO^-Me^+ 基团的极性，水分子在其中的扩散系数相对较低，因此胶膜能够在空气湿度较高时“吸入”水分，并在空气湿度降低时“呼出”水分，从而避免水汽进入电池。

Acknowledgements

The support from our partner company in providing the ionomer-based encapsulant samples and the corresponding raw materials as well as the permission for material analysis is fruitfully acknowledged. Special thanks are due to Dr. Gernot Oreski from Polymer Competence Center Leoben GmbH (Austria) for the helpful discussions.

Compliance with ethics guidelines

Miao Yang, Raymund Schäffler, Tobias Repmann, and Kay Orgassa declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

[1] Kempe M. Evaluation of encapsulant materials for PV applications.

- Photovoltaics Int 2010;9:170–6.
- [2] Hasan O, Arif AFM. Performance and life prediction model for photovoltaic modules: effect of encapsulant constitutive behavior. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2014;122:75–87.
- [3] Reid CG, Bokria JG, Woods JT. UV aging and outdoor exposure correlation for EVA PV encapsulants. In: *Proceedings of the SPIE Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VI*; 2013 Aug 25; San Diego, CA, USA; 2013.
- [4] Skoczek A, Sample T, Dunlop ED. The results of performance measurements of field-aged crystalline silicon PV modules. *Prog Photovoltaic Res Appl* 2009;17 (4):227–40.
- [5] Schulze SH, Pander M, Dietrich S, Ebert M. Encapsulation polymers—a key issue in module reliability. *Photovoltaics Int* 2011;11:156–62.
- [6] Omazic A, Oreski G, Halwachs M, Eder GC, Hirschl C, Neumaier L, et al. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: a literature review. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2019;192:123–33.
- [7] Czanderna AW, Pern FJ. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: a critical review. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1996;43:101–81.
- [8] De Oliveira MCC, Diniz ASAC, Viana MM, de Freitas VCL. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81(2):2299–317.
- [9] Wang Y, Hassanien R, Li M, Xu G, Ji X. An experimental study of building thermal environment in building integrated photovoltaic (BIPV) installation. *Bulg Chem Commun* 2016;48E:158–64.
- [10] Tupý M, Měřinská DP, Kalendova A, Klásek A, Zvoníček J. Effect of water and acid–base reactants on adhesive properties of various plasticized poly(vinyl butyral) sheets. *J Appl Polym Sci* 2012;127(5):3474–84.
- [11] Park H, Jeong J, Shin E, Kim S, Yi J. A reliability study of silicon heterojunction photovoltaic modules exposed to damp heat testing. *Microelectron Eng* 2019;216:111081.
- [12] Govaerts J, Geyer B, van der Heide A, Borgers T, Hellström S, Broeders B, et al. Extended qualification testing of 1-cell crystalline Si PV laminates: impacts of advanced cell metallization and encapsulation schemes. In: *Proceeding of the 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*; 2017 Sep 25–29; Amsterdam, Holland; 2017.
- [13] Westin PO, Neretnieks P, Edoff M. Damp heat degradation of CIGS-based PV modules. In: *Proceeding of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*; 2006 Sep 4–8; Dresden, Germany; 2006.
- [14] Kempe M, Dameron A, Moricone T, Reese M. Evaluation and modeling of edge-seal materials for photovoltaic applications. In: *Proceeding of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 2010 Jun 20–25; Honolulu, HI, USA; 2010.
- [15] Chen CH, Springer G. Moisture absorption and desorption of composite materials. *J Compos Mater* 1976;10(1):2–20.
- [16] Kutsumizu S, Nagao N, Tadano K, Tachino H, Hirasawa E, Yano S. Effects of water sorption on the structure and properties of ethylene ionomers. *Macromolecules* 1992;25:6829–35.
- [17] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal Chem* 1957;29(11):1702–6.
- [18] Hailwood AJ, Horrobin S. Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model. *S Trans Faraday Soc* 1946;42B:84–92.