
Étude du vieillissement accéléré sous UV du copolymère éthylène-acétate de vinyle pour des applications photovoltaïques

**Fabien Delaleux, Vincent Guihéneuf, Olivier Riou,
Pierre-Olivier Logerais, Jean-Félix Durastanti**

*CERTES, université Paris Est - Créteil, IUT Sénart-Fontainebeau,
36, rue Georges-Charpak, 77567 Lieusaint, France
fabien.delaleux@u-pec.fr*

RÉSUMÉ. *Un module photovoltaïque est un système multicouche, composé d'un semi-conducteur généralement en silicium, protégé sur sa face supérieure par un encapsulant polymère et une couche de verre. Le polymère le plus couramment employé est l'éthylène-acétate de vinyle (EVA) du fait de son faible coût et de sa facilité de mise en œuvre. Cependant, une exposition prolongée aux UV provoque chez ce dernier une perte d'adhésion et une réduction de la transmission optique (phénomène de jaunissement). Bien que de nouvelles formulations d'EVA ont vu le jour, incorporant des anti-oxydants et des absorbeurs UV, la dégradation des propriétés optiques d'un module (via l'encapsulant et la couche anti-reflet de la cellule) reste aujourd'hui la principale cause de diminution des performances et du rendement du système photovoltaïque dans le temps. L'objectif de ce travail est d'évaluer le comportement des propriétés optiques fonctionnelles (transmission, réflexion) d'une formulation standard d'EVA lors du vieillissement accéléré sous UV. Une température de lamination élevée (155 °C) semble être optimale pour l'évolution des propriétés optiques mais pas du point de vue physico-chimique.*

ABSTRACT. *A photovoltaic module is a multi-stack system, compound of a semiconductor generally made of silicon, protected on its upper face a polymer encapsulant and a glass layer. The most usually employed polymer is ethylene-vinyl acetate (EVA) because of its moderate cost and its ease of implementation. However, an extended exposure on UV cause a loss of adhesion and a reduction of the optical transmission (phenomenon of yellowing). Although new formulations of EVA were developed, incorporating antioxidants and UV absorbers, the degradation of the optical properties of a module (via encapsulant and anti-reflective coat of the cell) is nowadays the main cause of the decrease of the performance and the efficiency of the photovoltaic system with time. The goal of this work is to evaluate the behavior of the functional optical properties (transmission, reflection) of a standard formulation of EVA during accelerated ageing under UV. An important temperature of lamination (155 °C) seems to be optimal for the optical properties evolution but not for physico-chemical one.*

MOTS CLÉS : *photovoltaïque, vieillissement, EVA, transmittance.*

KEYWORDS: *photovoltaic, ageing, EVA, optical transmission.*

DOI: 10.3166/rcma.2017.00010 © 2017 Lavoisier

Extended abstract

A photovoltaic module is submitted throughout its lifetime, to a hostile environment (heat, humidity, UV, etc.) engendering an inexorable decrease of its performances in the order of 0,7% to 1,5% by year for technologies respectively silicon or thin films. A photovoltaic module is a multi-stack system, compound of a semiconductor generally made of silicon, protected on its upper face a polymer encapsulant and a glass layer.

Our approach is to study the behavior of every layer during the ageing; then their interactions each other. All along this article, we will focus on the polymer material used as encapsulant (EVA), inserted between the semiconductor (the silicon cell) and the upper face of the glass module.

Over time, EVA suffers degradation, mainly due to its exposure to UV, such as yellowing or the production of acetic acid resulting in a drop in its transmittance and hence the overall performance of the PV system.

The influence of the EVA lamination temperature was tested and showed that it had no impact on its initial transmittance (before aging) but that a higher lamination temperature (155 °C.) allowed to a decrease of the UV transmittance during aging. This can reduce the rate of degradation of the silicon cell generated by such an exposure, but means a degradation of the EVA in terms of its mechanical strength. On the other hand, the transmission of visible radiation used for photovoltaic conversion is only slightly impacted. The first results were obtained from a low aging time (96 hours equivalent to 2 years in Miami), the UV impact will probably be more important for longer exposures. Physico-chemical analyzes of surface carried out by FTIR spectroscopy of degradations could be demonstrated as the rupture of C-H bonds and acetate groups with the formation of acetaldehyde precursor of acetic acid.

1. Introduction

Face à une course au rendement des systèmes photovoltaïques de plus en plus onéreuse et physiquement limitée ; il apparaît judicieux de prendre en compte la notion de durabilité et de vieillissement de tels systèmes. En effet, un module photovoltaïque est soumis tout au long de sa durée de vie, à un environnement hostile (chaleur, humidité, UV, etc.) engendrant une inexorable chute des performances de l'ordre de 0,7 % à 1,5 % par an pour des technologies respectivement silicium ou couches minces (Jordan et Kurtz, 2013).

Un module photovoltaïque est un système multicouche complexe puisque composé d'une couche de verre, d'un polymère (généralement de l'EVA), d'un semi-conducteur et d'une face arrière en Tedlar® ou en verre (figure 1).

De ce fait, notre approche est de connaître le comportement de chaque couche au cours du vieillissement puis leurs interactions au sein du système multicouche. Au cours

de cet article, nous nous focaliserons sur le matériau polymère servant d'encapsulant, intercalé entre le semi-conducteur (la cellule silicium) et la face avant du module en verre.

L'encapsulant le plus utilisé est le copolymère éthylène-acétate de vinyle, plus couramment appelé EVA (Klemchuk *et al.*, 1997). Ce matériau permet de protéger la cellule de l'humidité ambiante en réalisant l'étanchéité du module, mais également d'offrir un support mécanique et une isolation électrique. Sa transmittance optique élevée permet de laisser passer une grande partie du spectre solaire et ainsi d'assurer une conversion photo-électrique optimale (Cuddihy *et al.*, 1983).

Au cours du temps, l'EVA subit des dégradations, principalement dues à son exposition aux UV, telles que du jaunissement (Pern, 1997), de la délamination (Jorgensen *et al.*, 2006) ou de la production d'acide acétique (Kempe *et al.*, 2007) entraînant une chute de sa transmittance et donc des performances globales du système PV (Hasan et Arif, 2014).

L'objectif de ce travail est donc d'identifier la cinétique de dégradation de l'EVA au cours du vieillissement sous UV et d'en comprendre les mécanismes.

2. Étude préliminaire sur le verre

La couche d'EVA étant en partie protégée du rayonnement UV par la couche supérieure de verre (figure 1) ; le comportement sous vieillissement UV de ce dernier a fait l'objet d'une étude préliminaire. Une étude complète du vieillissement du verre sous différents protocoles de vieillissement accéléré a été réalisée par ailleurs (Guiheneuf *et al.*, 2017).

La figure 2 représente la transmittance spectrale sur la plage [290-2 300 nm] équivalente au spectre solaire, d'un verre de 2 mm d'épaisseur, avant et après différentes durées d'exposition aux UV.

Nous pouvons effectuer deux constats principaux. Le premier concerne la plage visible [400-800 nm], la transmittance du verre y diminue significativement au cours du vieillissement sous UV. Le rayonnement visible étant la part du spectre solaire la plus utilisée pour la conversion photovoltaïque, ceci entraîne nécessairement une chute des performances et donc du rendement.

Le deuxième constat est l'augmentation de cette transmittance dans l'UV sur la gamme [290-400 nm]. Sur la figure 3, l'écart de transmittance intégrée sur cette plage est représenté en fonction de la durée d'exposition aux UV.

La cinétique de dégradation est plus rapide aux temps courts de vieillissement puis se stabilise. L'augmentation de transmittance dans la gamme UV du verre a un impact sur la tenue dans le temps de l'EVA puisque celui-ci est sensible à ce type de rayonnement.

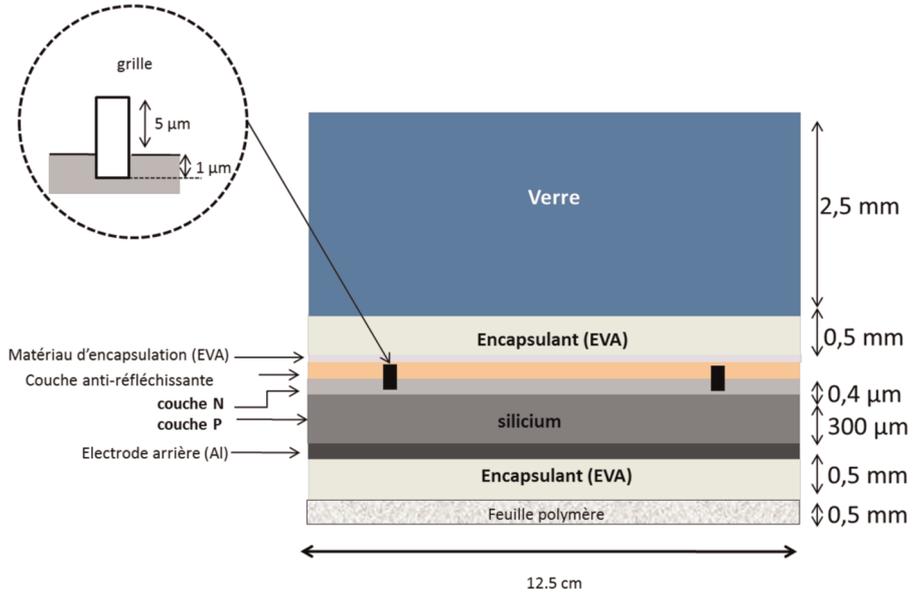


Figure 1. Structure d'un module PV silicium

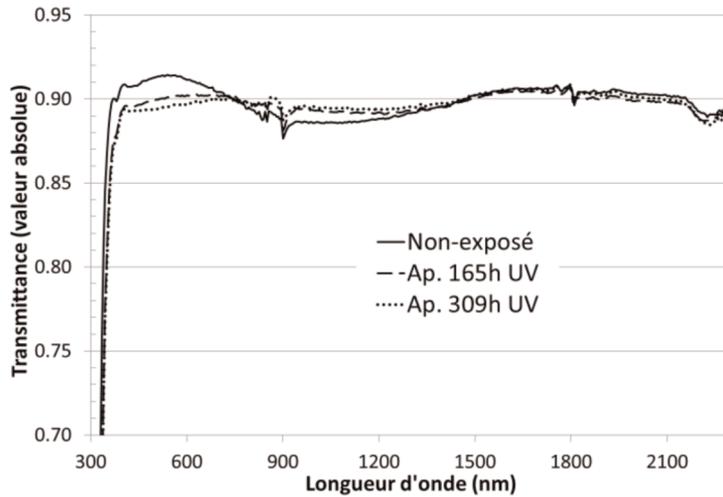


Figure 2. Transmittance spectrale du verre 2 mm avant et après vieillissement UV

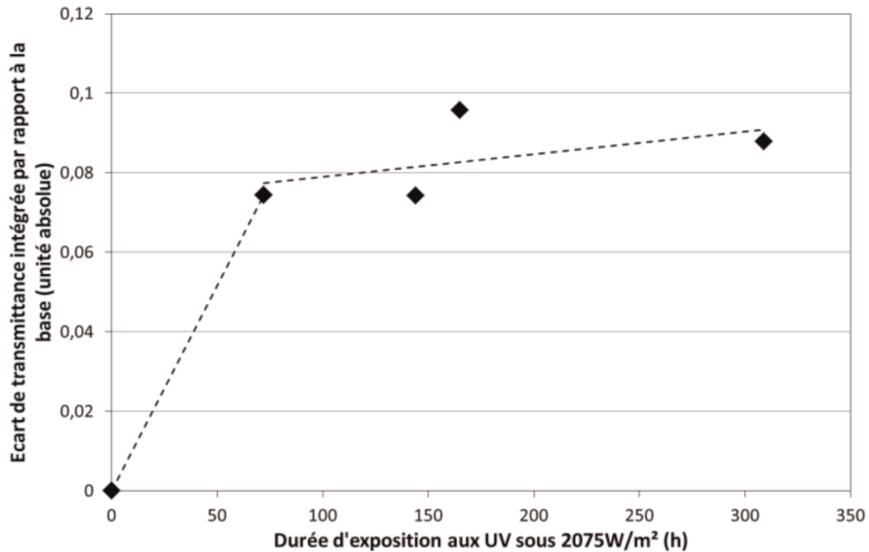


Figure 3. Écart de transmittance intégrée sur la plage [290-400 nm] au cours du vieillissement UV

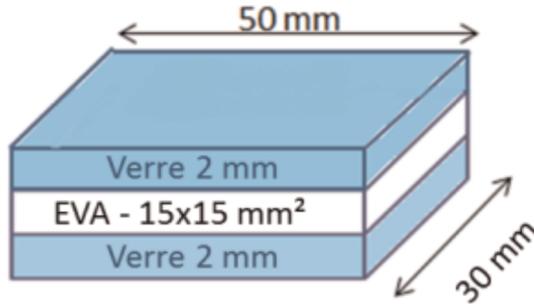


Figure 4. Schéma d'un échantillon verre/EVA/verre

3. Protocole expérimental

Les échantillons utilisés pour tester le vieillissement de l'EVA se présentent sous forme de sandwich verre/EVA/verre (figure 4). Une feuille d'EVA de dimension $15 \times 15 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 0,5 mm est laminée entre deux lames de verre d'épaisseur 2 mm et de dimension $50 \times 30 \text{ mm}^2$. Le verre est de type sodocalcique classiquement utilisé pour des applications PV et le polymère est composé à 67 % d'éthylène et à 33 % d'acétate de vinyle.

Dans un premier temps, la transmittance spectrale de l'empilement verre/EVA/verre a été comparée à celle d'un empilement de deux verres de 2 mm d'épaisseur et d'un verre de 4 mm d'épaisseur. Sur la gamme spectrale [300-1 600 nm] (UV, visible et proche IR), nous constatons que la transmittance de notre empilement contenant l'EVA est plus proche de celle d'un verre de 4 mm d'épaisseur que de celle d'une double épaisseur de verres 2 mm. Nous pouvons conclure que l'empilement verre/EVA/verre équivaut à un milieu continu car l'indice optique de l'EVA est très proche de celui du verre (1,5). L'EVA sert de lien entre les deux couches de verre ; le modèle multicouche de l'empilement est donc remplacé par un modèle continu équivalent.

Ainsi, la transmittance spectrale de l'EVA peut être évaluée à partir de la valeur mesurée pour l'empilement verre/EVA/verre à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau_{\text{verre/EVA/verre}} = \tau_{\text{verre4 mm}} \times \tau_{\text{EVA}},$$

$$\tau_{\text{EVA}} = \frac{\tau_{\text{verre/EVA/verre}}}{\tau_{\text{verre4 mm}}}.$$

La transmittance spectrale de l'EVA est représentée sur la figure 5. Nous constatons que l'EVA est opaque aux UV puisque sa transmittance sur les longueurs d'onde inférieures à 400 nm est nulle. Par contre, le polymère est quasi-transparent aux rayonnements visible et proche infrarouge puisque sa transmittance est très proche de 1 (entre 0,95 et 0,99) sur la plage [400-1 650 nm]. Les valeurs deviennent très faibles dans l'infrarouge plus lointain, au-delà de 1 650 nm.

Par ailleurs, l'impact de la température du deuxième palier de lamination de l'EVA sur sa transmittance avant vieillissement a été étudié. Nous ne constatons pas de variation de transmittance pour les échantillons laminés à 135, 145 et 155 °C. La transmittance initiale des empilements verre/EVA/verre et donc de l'EVA est indépendante de la température de lamination. De plus, cette valeur est très proche de 1 (quasi transparent) dans le spectre de conversion photovoltaïque [400-1 200 nm].

4. Vieillissement de l'empilement verre/EVA/verre

Dans ce paragraphe, nous allons traiter l'évolution de la transmittance des empilements verre/EVA/verre laminés à 135, 145 et 155 °C avant et après exposition aux UV.

La figure 5 ci-dessous représente cette évolution pour l'échantillon laminé à 145 °C avant et après 96 h de vieillissement UV (équivalent à deux années à Miami) sur le spectre [300-2 200 nm].

Pour une température de lamination de 145 °C, nous constatons une légère diminution de la transmittance dans la gamme [400-600 nm] et une augmentation un peu plus marquée au-delà. La figure 6, représentant les écarts de transmittance intégrée dans chaque gamme spectrale du spectre solaire (UV, visible, proche IR) en fonction de la température de lamination, permet une analyse plus fine de l'impact du vieillissement UV.

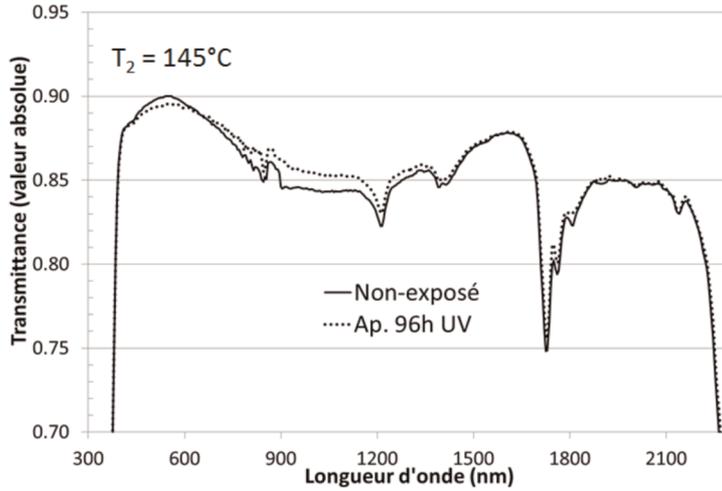


Figure 5. Transmittance spectrale verre/EVA/verre avant et après vieillissement UV

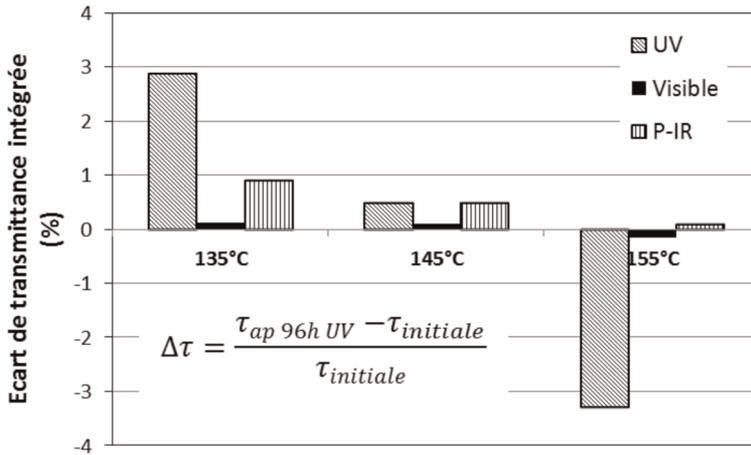


Figure 6. Écart de transmittance intégrée verre/EVA/verre avant et après vieillissement UV en fonction de la température de lamination

Pour une température de 135 °C, la transmittance augmente de 3 % dans l’UV et de 1 % dans le proche infrarouge mais est stable dans le visible.

Pour une lamination à 145 °C, nous constatons une augmentation équivalente dans l’UV et le proche IR (0,5 %) ; la transmittance intégrée dans le visible reste quant à elle constante.

Et enfin pour une lamination à plus haute température (155 °C), les valeurs sont stables dans les spectres visible et proche IR mais le fait remarquable est la diminution importante de la transmittance intégrée dans l'UV, de l'ordre de 3,5 %.

Nous avons montré précédemment (section 4) que la température de lamination n'a pas d'impact sur la transmission optique avant vieillissement. Par contre, ce paramètre optique après vieillissement sous UV apparaît comme étant sensible à la température et plus particulièrement dans la gamme spectrale correspondant aux UV.

En effet, la transmittance dans le visible, partie du spectre majoritairement utile à la conversion photovoltaïque, est constante au cours du vieillissement UV quelle que soit la température de lamination de l'EVA.

Concernant la transmittance dans le proche infrarouge, on constate qu'elle est légèrement sensible à la température de lamination mais dans des proportions assez faibles (variations inférieures à 1 %).

Par contre, la température de lamination joue un rôle important dans la sensibilité de la transmittance du rayonnement UV au vieillissement sous exposition UV. Celle-ci augmente de 3 % pour une lamination à 135 °C, de 0,5 % pour 145 °C et diminue de 3,5 % pour une température de 155 °C. Le rayonnement UV n'est pas utile à la conversion photovoltaïque, qui n'utilise que la gamme [400-1 200 nm], mais est source de dégradation importante au niveau du polymère encapsulant et des couches supérieures de la cellule PV. D'un point de vue optique, la température optimale de lamination de l'EVA semble être 155 °C puisque permettant de diminuer sa transmittance UV après vieillissement et donc protéger le multicouche photovoltaïque de certaines dégradations. Cependant, une diminution de la transmittance signifie une modification physico-chimique de l'EVA et donc une dégradation pouvant entraîner des changements de tenue mécanique par exemple (figure 7). Des analyses complémentaires permettront de déterminer la température optimale combinant les effets optiques et mécaniques.

Afin de mieux appréhender les dégradations engendrées par un tel vieillissement, une analyse par spectre FTIR (infrarouge à transformée de Fourier) a été réalisée sur un échantillon laminé à 155 °C. Les spectres d'absorption avant et après 96 heures d'exposition au vieillissement UV sont représentés sur la figure 7 suivante.

Nous constatons une dégradation des chaînes principales constituant l'EVA avec notamment une diminution du nombre de liaison C-H ($2\,850\text{ cm}^{-1}$) et des groupes acétates C=O et C-O-C (à $1\,737$ et $1\,242\text{ cm}^{-1}$) (Liu *et al.*, 2014). Ainsi, les rayonnements UV incidents fortement énergétiques ont provoqué la rupture de ces différents types de liaison.

D'autres modifications du spectre d'absorption FTIR sont visibles comme l'apparition de deux bandes d'absorption :

- à $1\,175\text{ cm}^{-1}$: acétaldéhyde précurseur de l'acide acétique (Jin *et al.*, 2010) ;
- à $3\,500\text{ cm}^{-1}$: groupement hydroxyle-OH (Oreski et Wallner, 2005).

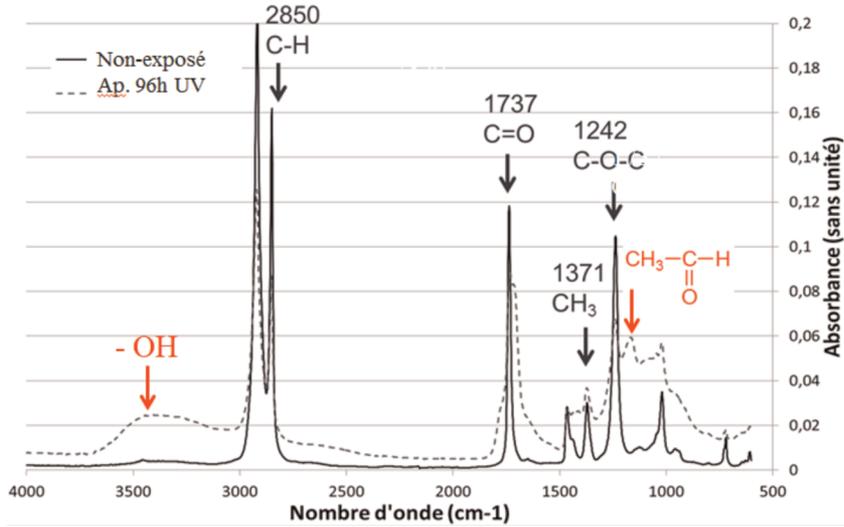


Figure 7. Spectre FTIR de l'EVA avant et après vieillissement UV

5. Conclusions et perspectives

L'étude du vieillissement du copolymère EVA utilisé comme encapsulant pour des applications photovoltaïques a été initiée au cours de ce travail. La démarche est de voir un module photovoltaïque comme un système multicouche verre, EVA et semi-conducteur. Une étude préliminaire sur le verre a permis de déterminer la dose UV effectivement absorbée par la couche de polymère en partie protégée par le verre. Nous avons montré qu'il était possible de déterminer la transmittance de l'EVA à partir de celle d'un empilement verre/EVA/verre en partant du constat que l'ajout du polymère entre deux couches de verre permettait d'utiliser l'hypothèse d'un milieu pseudo-continu.

L'influence de la température de lamination de l'EVA a été testée et a montré que celle-ci n'a aucun impact sur sa transmittance initiale (avant vieillissement) mais qu'une température de lamination plus élevée (155 °C) permet de diminuer la transmittance aux UV au cours du vieillissement. Ceci peut réduire le taux de dégradation au niveau de la cellule PV engendrée par une telle exposition mais, synonyme de dégradation de l'EVA au niveau de sa tenue mécanique. Par contre, la transmission des rayonnements visibles, utilisés pour la conversion photovoltaïque, n'est que faiblement impactée. Les premiers résultats ont été obtenus à partir de durée de vieillissement peu élevée (96 heures soit 2 ans équivalents à Miami), l'impact des UV sera probablement plus important pour des durées plus élevées.

Au niveau des analyses physico-chimiques de surface réalisées par spectroscopie FTIR des dégradations ont pu être mises en évidence comme la rupture des liaisons C-H et des groupes acétates avec la formation d'acétaldéhyde précurseur de l'acide acétique.

En perspective, il sera intéressant de poursuivre le vieillissement avec des durées plus importantes d'exposition UV afin de voir apparaître les phénomènes de jaunissement bien connus en vieillissement naturel et leurs impacts sur les performances optiques globales. Ces caractérisations optiques seront complétées par des caractérisations physico-chimiques supplémentaires (DSC, MEB, essai de traction...) afin de comprendre au mieux les dégradations obtenues.

Enfin, la dernière partie de notre étude concernera l'interaction du vieillissement de l'EVA avec la cellule silicium.

Bibliographie

- Cuddihy E.F., Coulbert C.D., Liang R.H., Gupta A., Willis P., Baum B. (1983). Applications of ethylene vinyl acetate as an encapsulation material for terrestrial photovoltaic modules. *Tech. Rep.*, vol. 83-35, p. 1-71.
- Guiheneuf V., Delaleux F., Riou O., Logerais P.-O., Durastanti J.-F. (2017). Investigation of damp heat effects on glass properties for photovoltaic applications. *Corros. Eng. Sci. Tech.*, vol. 52, p. 170-177.
- Hasan O., Arif A.F.M. (2014). Performance and life prediction model for photovoltaic modules: effect of encapsulant constitutive behavior. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, p. 75-87.
- Jin J., Chen S., Zhang J. (2010). UV aging behavior of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, p. 725-732.
- Jordan D., Kurtz S. (2013). Photovoltaic degradation rates. An analytical review. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 21, p. 12-29.
- Jorgensen G.J., Terwilliger J.A., DelCueto J.A., Glick S.H., Kempe M.D., Pankow J.W., Pern F. J., McMahon T.J. (2006). Moisture transport, adhesion and corrosion protection of PV module packaging materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, p. 2739-2775.
- Kempe M.D., Jorgensen G.J., Terwilliger K.M., Mac Mahon T.J., Kennedy C.E., Borek T.T. (2007). Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, p. 315-329.
- Klemchuk P., Ezrin M., Lavigne G., Halley W., Agro J.S. (1997). Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 55, p. 347-365.
- Liu F., Jiang L., Yang S. (2014). Ultra-violet degradation behavior of polymeric backsheets for photovoltaic modules. *Sol. Energy*, vol. 108, p. 88-100.
- Oreski G., Wallner G. (2005). Evaluation of the aging behavior of ethylene copolymer films for solar applications under accelerated weathering conditions. *Sol. Energy*, vol. 79, p. 612-617.
- Pern J.F. (1997). Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 252, p. 195-216.