



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203564 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380015995.2

(22)申请日 2013.03.22

(30)优先权数据

1252615 2012.03.23 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/050618 2013.03.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/140101 FR 2013.09.26

(73)专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

专利权人 原子能和代替能源委员会

(72)发明人 A.邦尼特 S.克罗斯 M.希达尔戈

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

B32B 9/04(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

H01L 31/048(2014.01)

H01L 31/049(2014.01)

(56)对比文件

EP 1054456 A2,2000.11.22,

JP 特开2002-19001 A,2002.01.22,

WO 2011007543 A1,2011.01.20,

US 20110315206 A1,2011.12.29,

JP 特开2012-828 A,2012.01.05,

WO 2011103341 A1,2011.08.25,

审查员 崔海星

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

基于卤化聚合物的多层结构体作为光伏模块的保护性板的用途

(57)摘要

本发明涉及特定多层结构体在包括用密封物覆盖的光伏电池的光伏模块的正面和/或背面保护性板中的用途。该多层结构体包括：包含至少一种卤化聚合物的基底，和至少一个如下的堆叠体：一个SiO₂层(A)和一个SiO_xN_yH_z材料层(B)，所述层(B)设置于所述基底和层(A)之间，所述各层具有给定厚度。该堆叠体设置在所述基底的朝向所述密封物的面上并且任选地设置在所述基底的相反面上。本发明还涉及光伏模块，其在其正面和/或后面保护性板中包括上述多层结构体。

1. 多层结构体在包括用密封物覆盖的光伏电池的光伏模块的保护性前板和/或背板中的用途,

特征在于所述多层结构体包括:

(a) 包括至少一种卤化聚合物的基底,

(b) 至少一个如下的堆叠体: SiO_2 层(A) 和由 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 制成的层(B), 层(B) 位于所述基底和层(A) 之间, 其中层(A) 和层(B) 呈现出厚度(t_A, t_B), 使得层(A) 的厚度(t_A) 小于或等于 60nm, 层(B) 的厚度(t_B) 大于层(A) 的厚度(t_A) 的两倍, 并且层(A) 和层(B) 的厚度之和为 100nm–500nm, 且其中 y 和 z 严格大于 0 且 z 严格地小于比率 $(x+y)/5$,

所述堆叠体安置在所述基底的朝向所述密封物的面上并且任选地安置在所述基底的相反面上,

和其中包括所述多层结构体的所述保护性前板和/或背板不包括具有 50 μm 或更大厚度的玻璃层。

2. 如权利要求 1 中所述的用途, 特征在于 z 严格地小于比率 $(x+y)/10$ 。

3. 如权利要求 1 中所述的用途, 特征在于 x 的值从层(B) 和层(A) 之间的界面朝着所述基底降低, 并且 y 的值从层(B) 和层(A) 之间的界面朝着所述基底升高。

4. 如权利要求 3 中所述的用途, 特征在于 x 从 2 变化到 0 和/或 y 从严格大于 0 且小于 1 的值变化至 1 的值。

5. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于层(A) 的材料呈现出大于或等于 30GPa 的杨氏模量(M_A) 和层(B) 的材料具有小于或等于 20GPa 的杨氏模量(M_B)。

6. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于所述至少一个堆叠体通过全氢聚硅氮烷的转化获得。

7. 如权利要求 6 中所述的用途, 特征在于所述转化通过如下进行: 使用大于或等于 200nm 波长的 UV 辐射进行辐照, 同时或相继地, 使用小于或等于 200nm 的波长的 VUV 辐射进行辐照, 在呈现出小于 500ppm 的氧气含量和小于或等于 1000ppm 的水含量的气氛下。

8. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于在所述堆叠体的层(A) 上在与层(B) 接触的面相反的面上, 所述多层结构体包括由聚合物材料制成的层。

9. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于所述多层结构体包括 n 个堆叠体, n 为大于 1 的正整数, 各堆叠体包括 SiO_2 层(A) 和由 $\text{SiO}_{x_i}\text{N}_{y_i}\text{H}_{z_i}$ 制成的层(B), i 为 1 至 n 的正整数且 z_i 严格地小于比率 $(x_i+y_i)/5$, x_i, y_i 和 z_i 对于 i 的各个值而言相同或不同。

10. 如权利要求 9 中所述的用途, 特征在于 z_i 严格地小于比率 $(x_i+y_i)/10$ 。

11. 如权利要求 9 中所述的用途, 特征在于所述多层结构体包括至少一个安置在一个堆叠体的层(A) 和直接跟着的堆叠体的层(B) 之间的由聚合物材料制成的层。

12. 如权利要求 11 中所述的用途, 特征在于其包括 n–1 个由聚合物材料制成的层, 所述由聚合物材料制成的层各自安置在两个堆叠体之间。

13. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于所述多层结构体包括对称地安置于所述基底的两侧上的一个或多个堆叠体。

14. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于所述卤化聚合物选自氯化物和/或氟化均聚物和共聚物。

15. 如权利要求 1–4 任一项中所述的用途, 特征在于所述卤化聚合物选自氟化均聚物和

共聚物。

16. 如权利要求14中所述的用途,特征在于所述卤化聚合物选自包括至少50摩尔%的式(I)的单体的氟化均聚物和共聚物:



其中X和X'独立地表示氢或卤素原子或者全卤化烷基。

17. 如权利要求16中所述的用途,特征在于所述卤化聚合物选自由式(I)的单体组成的氟化均聚物和共聚物。

18. 如权利要求16中所述的用途,特征在于所述氟化均聚物和共聚物为:

- 聚偏氟乙烯(PVDF),
- 偏氟乙烯与六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟乙烯(VF3)或四氟乙烯(TFE)的共聚物,
- 三氟乙烯(VF3)均聚物和共聚物,
- 氟乙烯/丙烯(FEP)共聚物,
- 乙烯与氟乙烯/丙烯(FEP)、四氟乙烯(TFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、三氟氯乙烯(CTFE)或六氟丙烯(HFP)的共聚物,和
- 它们的共混物。

19. 如权利要求16中所述的用途,特征在于所述卤素原子为氟或氯原子。

20. 如权利要求16中所述的用途,特征在于所述全卤化烷基为全氟化烷基。

21. 如权利要求18中所述的用途,特征在于所述聚偏氟乙烯为 α 形式。

22. 如权利要求16中所述的用途,特征在于所述氟化均聚物或共聚物为聚偏氟乙烯。

23. 如权利要求1-4任一项中所述的用途,特征在于所述多层结构体构成所述光伏模块的保护性前板。

24. 光伏模块,其包括通过密封物、保护性前板和保护性背板保护的光伏电池,其中所述保护性前板和/或背板包括如权利要求1-23任一项中定义的多层结构体并且不包括具有50 μm 或更大厚度的玻璃层。

基于卤化聚合物的多层结构体作为光伏模块的保护性板的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及多层结构体在光伏模块(组件)的保护性前板(正面片材,frontsheet)和/或背板(背面片材,backsheet)中的用途,所述多层结构体包括用至少一个两层堆叠体覆盖的基于卤化聚合物的基底,所述两层分别为 SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 层。本发明还涉及在其保护性前板和/或背板中包括上述多层结构体的光伏模块。

背景技术

[0002] 与由化石燃料放出的温室气体有关的全球变暖已经导致开发在其运行期间不放出这样的气体的替代能源解决方案例如光伏模块。后者可有效地用于在太阳能园区或太阳能电站中或者从许多小的特定生产者(发电机,producer)产生连接至电路的电力,以向居所供电或者向可有时或者永久无法连接到电路的设备例如便携式电话、票机、公共汽车候车亭、用于在孤立场所中照明的器具或设备等供电。

[0003] 光伏模块或太阳能面板为这样的发电机:其使得可将其接收的太阳能的一部分转化为直流电;其由基于半导体材料例如硅的光伏电池的集合构成,所述电池彼此电连接并且通过粘合性密封材料保护,所述粘合性密封材料通常基于乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物。上部保护性板(或前板)和在模块背面处的保护性板(或背板)是对着(against)密封物的各面安置的。模块的这些保护性前板和背板又可由相同或不同材料的一个或多个层构成。取决于要保护的光伏电池的技术和模块所期望的特性,前板和背板应呈现特定性质。因此,例如,目前使用最广泛的面板包括基于单晶或多晶硅、通过EVA密封和通过作为前板的玻璃板和作为背板的多层结构体保护的电池,所述多层结构体包括在基于氟化聚合物例如聚(氟乙烯)(PVF)或聚(偏氟乙烯)(PVDF)的两个层之间的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)。在该构造中,尽管由于玻璃(具有典型地3mm厚度)是模块重量的主要贡献者而存在相当大重量的缺点,玻璃前板提供良好的防冲击、良好的透明性和优异的防潮。玻璃还提供良好的抗老化性。在该构造中,背板的作用也是保护电池免受水分影响(即使保护水平远低于玻璃所提供的),以及保证电池的电绝缘,阻挡UV射线和呈现良好的机械强度(特别是对于撕裂而言),同时容许模块在其寿命(其在许多情况下应超过20年)期间经受住老化。理解,这些保护性前板和背板的性质和设计因此在光伏模块的长寿中起到重要作用。

[0004] 为了克服具有玻璃前板的模块缺乏轻巧、实际上甚至缺乏柔性的缺点,本领域技术人员已经考虑将其用必须提供最大限度的令人满意的性质(特别是在透明性、抗老化性和对于气体、特别是对于氧气和对于水蒸气的不渗透性方面)的聚合物膜代替。然而,已知,聚合物膜提供至多为平庸的对气体的保护。

[0005] 已经通过如下改善光伏模块的气密性:在其由聚合物制成的保护性前板上沉积致密无机材料的薄层。因此,文献US 2010/0258162公开了包括如下的柔性的光伏模块前保护层:由卤化聚合物例如PVDF(聚偏氟乙烯)制成的透明基底,其任选地在外侧上覆盖有用于增强其阻隔性质的 SiO_x 层。已知,可通过例如如下的方法沉积 SiO_x 层:化学气相沉积、反应溅

射或热蒸发。然而,该类型的无机沉积物产生机械应力,所述机械应力特别地与该无机层和该聚合物之间在机械行为和热行为方面的差异、特别是与在弹性模量方面、在可变形性方面和在热膨胀系数方面的差异有关。这些应力引起对所沉积的该无机层的破坏,这具有限制其功能性的效果。于是可出现裂纹,这使由该聚合物基底和该无机沉积物形成的组件对气体的阻隔性质下降。此外,这些 SiO_x 沉积技术是相对昂贵的。为了克服该缺点,公认可通过溶胶-凝胶路线沉积 SiO_x 层。然而,由此获得的层是多孔的并且因此无法履行其对于气体的阻隔层的作用。

[0006] 文献US 2003/0203210中提供的解决方案也不令人满意。描述了如下方法:所述方法在于在厚的聚合物基底(特别是基于聚酯例如PET的)上制造无机层和聚合物层(例如丙烯酸类聚合物)的交替堆叠体,其具有 $1\mu\text{m}$ -数 μm 的厚度。无机层和有机层的交替使得可将各无机层中的缺陷去相关(decorrelate)并且因此显著地改善对气体的阻隔性质,使得被如此覆盖的聚合物基底具有足以保护对气氛高度敏感的设备例如有机发光二极管(OLED)和对水分的敏感性低得多的光伏设备的对气体的阻隔性质。然而,由于使用多个沉积室和真空沉积技术,这样的交替结构具有高的制造成本,这使得它们不是非常适合用于光伏模块。

[0007] 此外,通常使用的聚合物载体例如PET的自然老化构成了长期(典型地许多年)暴露于由光、特别是其紫外成分引起的侵袭的透明结构体的主要缺点。即使在对它们进行处理以赋予气密性时,聚合物载体例如PET也可由于该载体暴露于最低限度但并非可忽略的量的氧气和水以及紫外线的侵袭而分解。对于A.Morlier的论文Propriétés barrières de structures hybrides-Application à l'encapsulation des cellules solaires [Barrier properties of hybrid structures-Application to the encapsulation of solar cells], University of Grenoble(2011)中所提供的结构体,情况也是如此。该结构体是通过如下制备的:在PET基底上沉积多氢聚硅氮烷(PHPS),之后通过VUV和UV辐照将PHPS转化以形成至少一个堆叠体,所述堆叠体具有250nm的总厚度并且包括部分地转化为氢化的氮化硅的PHPS层、部分转化的氧氮化硅界面层和刚性二氧化硅薄层。制造了不同的堆叠体,其任选地通过PVA层彼此隔开。虽然该结构体相对于现有技术呈现出无可争辩的优点,但是其气密性需要进一步改善。

[0008] 实际上,本申请人公司明晰,卤化聚合物的使用使得可解决该问题。

[0009] 不可否认地,在文献W0 2011/062100中提出了用由聚硅氮烷溶液获得并且由具有不同密度的区域的硅氧化物构成的由 SiO_x 制成的阻隔体形成层涂布PVC(聚氯乙烯)基底。然而,未想到应用于光伏模块的保护,因为该文献目的在于提供用于电致发光元件的保护膜。

[0010] 此外,在文献JP2011-143327和JP2011-173057中提出通过如下向基底(其可由PVC制成)施加一个或多个阻隔体形成层:在该基底上沉积全氢聚硅氮烷,之后进行在不同气氛下的两次VUV辐照,或者进行基底的处理(特别是用UV辐照)和之后的VUV辐照。然而,VUV辐照总是在高含量的氧气和/或水的存在下进行,这使得不可能获得令人满意的阻隔层。

[0011] 此外,已经在文献US 2011/0315206中进行用透明的耐磨性膜覆盖光伏模块的前保护层(由玻璃构成),所述膜例如由如下构成:疏水性氟化聚合物,其加有无机颗粒或者为无机接枝的。在玻璃基底和所述膜之间可插入形成对水分的阻隔体的硬层。该层可特别地由得自全氢聚硅氮烷的硅氧化物形成。能够得到这样的光伏模块前或背保护层是合意的:

与该文献中提供的相比,其更柔性和更轻。

[0012] 已经在W0 2011/103341、EP 1 054 456、US-6 335 479、US 2012/048349和US 2007/295387中描述了包括卤化聚合物的用于光伏模块的其它前或背保护层。然而,这些文献均未公开如下结构体:其包括介于氟化基底和SiO₂层之间的SiO_xN_yH_z层,该SiO_xN_yH_z层比所述SiO₂层厚。

发明内容

[0013] 本发明的主题是多层结构体在包括用密封物覆盖的光伏电池的光伏模块的保护性前板和/或背板中的用途。其中包括所述多层结构体的保护性前板和/或背板不包括具有50μm或更大厚度的玻璃层。该多层结构体包括:(a)包括至少一种卤化聚合物的基底,和(b)至少一个如下的堆叠体:SiO₂层(A)和由SiO_xN_yH_z制成的层(B),层(B)位于所述基底和层(A)之间。所述堆叠体安置在所述基底的朝向密封物的面上并且任选地安置在所述基底的相反面上。层(A)和层(B)呈现出厚度(t_A, t_B),使得层(A)的厚度(t_A)小于或等于60nm,层(B)的厚度(t_B)大于层(A)的厚度(t_A)的两倍,并且层(A)和层(B)的厚度之和为100nm-500nm,且其中z严格地小于比率(x+y)/5,有利地z严格地小于比率(x+y)/10。

[0014] 本发明的另一主题为包括通过密封物、保护性前板和保护性背板保护的光伏电池的光伏模块,其中所述保护性前板和/或背板包括如上定义的多层结构体并且不包括具有50μm或更大的厚度的玻璃层。

[0015] 根据本发明使用的多层结构体构成具有良好的化学耐受性和良好的抗老化性的膜,其可为透明的并且其使得可保护光伏部件免受氧气影响最大年数,这是以可接受的制造成本实现的。特别地,将液相沉积技术用于根据本发明的两层堆叠体使得可以简单方式和以低成本获得通过常规沉积技术例如物理气相沉积和化学气相沉积所无法获得的气密性水平。

具体实施方式

[0016] 根据本发明使用的多层结构体包括如下且优选地由如下组成:包括至少一种卤化聚合物的基底;和至少一个堆叠体,其由SiO₂层以及插入所述基底和所述SiO₂层之间的由SiO_xN_yH_z型的材料制成的层组成。所述SiO_xN_yH_z型的层形成基底和SiO₂层之间的机械调和(accommodation)层并且使得可调节基底和SiO₂层之间的应力,这限制SiO₂层的恶化并且因此改善SiO₂层的气密性。换言之,与SiO₂层相比更厚且刚性更低的形成机械界面的层的插入使得可防止SiO₂层破裂。

[0017] 在该结构体中,基底包括至少一种卤化聚合物,所述卤化聚合物优选为透明的。其通常为热塑性聚合物。术语“卤化聚合物”在本发明的意义内被理解为指的是这样的均聚物或共聚物:其单体的至少一种包括C-X键,其中X为氟、氯或溴原子。所述卤化聚合物可特别地为氟化和/或氯化均聚物或共聚物、优选氟化均聚物或共聚物。

[0018] 所述氟化均聚物和共聚物可例如选自包括至少50摩尔%的式(I)的单体且有利地由式(I)的单体组成的那些:

[0019] CFX=CHX' (I)

[0020] 其中X和X'独立地表示氢或卤素(特别是氟或氯)原子或者全卤化(特别是全氟化)

烷基,所述氟化均聚物和共聚物例如:

[0021] -聚(偏氟乙烯)(PVDF),优选以 α 形式,

[0022] -偏氟乙烯与例如六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟乙烯(VF3)或四氟乙烯(TFE)的共聚物,

[0023] -三氟乙烯(VF3)均聚物和共聚物,

[0024] -氟乙烯/丙烯(FEP)共聚物,

[0025] -乙烯与氟乙烯/丙烯(FEP)、四氟乙烯(TFE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、三氟氯乙烯(CTFE)或六氟丙烯(HFP)的共聚物,和

[0026] -它们的共混物,

[0027] 这些聚合物的一些特别地由Arkema以Kynar[®]商品名出售。

[0028] 氯化聚合物的优选实例为聚(氯乙烯)即PVC。这样的聚合物特别地由Arkema以Lacovyl[®]商品名出售。可在本发明中使用的其它氯化聚合物为:氯化聚(氯乙烯)(CPVC),例如来自Arkema的Lucalor[®]产品;和氯乙烯与单体例如丙烯腈、乙烯、丙烯或乙酸乙烯酯的共聚物;以及聚(偏氯乙烯)和其与乙烯基单体、特别是丙烯酸类单体的共聚物。根据本发明使用的氯化聚合物还可为包括以上氯化聚合物或共聚物的至少两种的共混物。在氯乙烯共聚物的情况下,优选氯乙烯单元的比例大于所述共聚物总重量的25%且优选小于所述共聚物总重量的99%。

[0029] 根据本发明使用的卤化聚合物可根据本领域技术人员公知的悬浮、微悬浮、乳液或本体聚合方法获得。

[0030] 有利地,优选使用聚(偏氟乙烯)或PVDF。

[0031] 所述由卤化聚合物制成的基底可例如具有5-500 μm 、特别是20-100 μm 且优选25-60 μm 的厚度。所述卤化聚合物基底可为表面处理的(例如通过电晕型处理)以改善其对无机沉积物层的粘附。通常优选使基底进行任何使得可将其表面张力提高至约50-60mN/m(或dyn/cm)的值的处理。所述基底对辐射、特别是UV辐射的耐受性可通过添加有机或无机UV稳定剂而增强。

[0032] 如上所述,该聚合物基底在其面的至少一个上用至少一个两层堆叠体覆盖。该两层堆叠体可存在于所述基底的朝向密封物的面上并且任选地存在于其相反的面上。该堆叠体的各层具有特定的组成和特定的厚度。更具体地,该堆叠体由如下组成:SiO₂层和插入到基底和SiO₂层之间的由SiO_xN_yH_z型材料制成的层。SiO_xN_yH_z层的组成使得y和z严格大于0且z严格地小于比率(x+y)/5,有利地z严格地小于比率(x+y)/10。此外,优选x的值从由SiO_xN_yH_z制成的层和SiO₂层之间的界面朝着基底降低,并且y的值从SiO_xN_yH_z制成的层和SiO₂层之间的界面朝着基底升高。优选地,x从2变化到0和/或y从严格大于0但是小于1的值变化至1的值。此外,这些层呈现出厚度,使得SiO₂层的厚度小于或等于60nm,由SiO_xN_yH_z制成的层的厚度大于SiO₂层的厚度的两倍并且这些层的厚度之和为100nm-500nm。因此,SiO₂层可例如具有40-60nm的厚度,和由SiO_xN_yH_z制成的层可具有例如100-200nm、特别是150-200nm的厚度。

[0033] 根据本发明的有利实施方式,SiO₂层的杨氏模量M_A和由SiO_xN_yH_z制成的层的杨氏模量M_B使得:

[0034] -M_A>30GPa,和

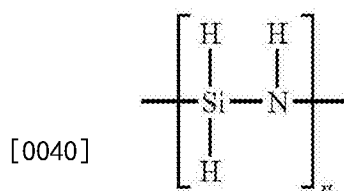
[0035] $-M_B < 20 \text{ GPa}$.

[0036] 关于层A和B的杨氏模量的这些有利条件使得可进一步改善气体阻隔性质。层A和B的杨氏模量可根据文献“A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments”, S. Bec, A. Tonck和J. Loubet, Philosophical Magazine, Vol. 86, Nos. 33-35, 21 Nov.-11 Dec. 2006, pp. 5347-5358和文献“In vivo measurements of the elastic mechanical properties of human skin by indentation tests”, Medical Engineering & Physics, 30(2008), pp. 599-606中所描述的技术测量。此外,在该实施方式中,由 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 制成的层不仅比 SiO_2 层厚,而且由于其更低的杨氏模量而比后者刚性低,因此其使得可更好地调节 SiO_2 层和基底之间的应力和限制 SiO_2 层和基底之间的差异性变形。

[0037] 根据本发明的有利实施方式,所述多层结构体的折射率优选地大于1.5。其构成层的材料可为无定形的。

[0038] 上述两层堆叠体可根据现在将描述的方法形成。

[0039] 该方法包括全氢聚硅氮烷(PHPS)即式(I)的化合物的转化阶段:



(I)

[0041] 其中n为使得PHPS的数均分子量为150-150 000g/mol的整数。

[0042] 在该方法中,PHPS是以在极性或非极性非质子溶剂例如醚(包括二丁基醚)、酯、酮、脂族或芳族烃(包括二甲苯)或这些溶剂的混合物中的溶液的形式使用的。溶液中PHPS的浓度取决于待沉积的液膜的厚度。对于约 $5 \mu\text{m}$ 的膜厚度,其可因此范围为2重量%-15重量%的PHPS。PHPS溶液向基底的施加可通过任何已知方式,特别是通过照相凹版印刷、苯胺印刷、通过狭缝模头的涂布、离心、辊涂、喷射或使用迈耶(Meyer)棒的涂布进行。此外,优选PHPS的沉积在环境温度下进行。

[0043] 在所有情况下,可对PHPS溶液进行改性,以使得在沉积期间该溶液的润湿性适合于一些卤化基底例如PVDF的低表面自由能,特别是当后者未进行表面处理时。因此,在其中PHPS以在极性非质子溶剂例如二丁基醚中的溶液的形式使用的情况下,使用非极性溶剂例如链烷烃将其稀释可为有用的。非极性溶剂对极性非质子溶剂的体积比可由本领域技术人员根据基底的化学性质调节并且可特别地范围为1:10-1:2。在替代形式中,可通过如下提高卤化基底的表面能:对其进行等离子体或电晕处理。

[0044] 在PHPS溶液的施加之后,将溶剂蒸发,所述蒸发一方面通过在露天(open air)中、在惰性气体例如氮气流下或者在真空下在环境温度下干燥而进行,或者另一方面,用红外灯或热空气或者热的耗尽空气(hot depleted air)或热氮气进行。所沉积的PHPS层有利地具有100-400nm、优选150-350nm、还更好地200-300nm的在溶剂蒸发之后的厚度。

[0045] 施加至基底的PHPS的转化可随后通过如下进行:使用大于或等于200nm、特别是240-280nm波长的UV辐射进行辐照,和同时或相继地,使用小于或等于200nm、特别是180-

200nm的真空紫外辐射即VUV进行辐照,在呈现出小于500ppm的氧气含量和小于或等于1000ppm的水含量的气氛下。

[0046] 所述辐照通常在环境温度下进行并且其可例如通过将185nm的VUV波长和254nm的UV波长组合的低压汞灯进行。对于在185nm下的辐射而言所接收的剂量例如小于20焦耳/ cm^2 。

[0047] 非常有利地, SiO_2 层的形成和 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 层的形成是同时的。这些层的形成方法在氧气和水被耗尽的特定条件下进行,这使得可限制 SiO_2 层的厚度以及由 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 制成的层的转化,并且因此获得所述层的组成和厚度的上述特性。

[0048] 在该实施方式中,辐照的持续时间取决于沉积物的厚度并且通常范围为1-10分钟。对于200-300nm的厚度,约5分钟的辐照时间通常是足够的。

[0049] 替代地,该方法可以两个阶段进行:在第一阶段期间,在基底上沉积PHPS层。该层随后用大于220nm的波长在可忽略的氧气和水含量(即小于10ppm)的存在下进行UV辐照。在第二阶段期间,在该第一层上沉积另一PHPS层,然后将该第二层通过小于200nm波长的VUV在氧气的存在下进行辐照,氧气浓度则为10ppm-500ppm。

[0050] 应注意,在PHPS转化后在 SiO_2 和 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 层中剩余Si-H的量非常低。其可通过傅立叶变换红外光谱法(FTIR)测量,所述光谱以衰减全反射(ATR)记录。该分析使得可基于下表1监测PHPS的转化的动力学:

[0051] 表1

[0052]

波数(cm^{-1})	表征的键
450-460, 800, 1070	Si-O-Si
800-900	Si-N-Si
880, 2100-2200	H-Si-H
940, 2800-3700(宽频带)	Si-OH
1180	Si-NH
3350	N-H

[0053] 根据另一可能性,在本发明中所述的基底上的反射中可检测低的量的Si-H。在波数范围2100-2300 cm^{-1} 中的透射率于是大于80%、优选大于90%。

[0054] 此外,辐照之后的层的化学组成可通过飞行时间二次离子质谱法(TOF-SIMS),例如使用装备有25keV和1.5pA的 Bi^+ 离子源以及2keV和128nA的 Cs^+ 离子源的IontoF V光谱仪确认。

[0055] 除了上述的基底和两层堆叠体之外,根据本发明使用的结构体还可包括沉积(例如通过蒸发和/或聚合)在所述两层堆叠体上的聚合物材料层。该层中使用的聚合物可为或者可不为卤化的。其可特别地选自:混杂(hybrid)材料,例如有机硅烷;包括层状结构的嵌段聚合物材料,其为共连续的或者基体/夹杂物型的,例如丙烯酸类嵌段共聚物如聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚(丙烯酸丁酯)或聚(甲基丙烯酸甲酯)-b-聚(丙烯酸丁酯)-b-聚(甲基丙烯酸甲酯);以及包括聚合物基体和增强材料例如碳纳米管、粘土、沸石、活性炭和/或硅藻土的复合物或者纳米复合物材料。所述聚合物材料层优选地具有小于或等于基底厚度的厚度,即使具有大于基底厚度的厚度的聚合物材料层在特定结构体中可为优选的也是如此。

该聚合物材料层可彼此独立地具有例如1-30 μm 的厚度。因此,例如,可向根据本发明使用的多层结构体赋予对除了气体之外的其它因素、例如对UV射线的阻隔性质或者水分吸收性质。依靠由 $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 制成的层,在由聚合物材料制成的上述层的沉积期间机械性质的问题(例如组合结构的弯曲)得到限制。

[0056] 在替代形式中或者另外,所述多层结构体可包括 n 个堆叠体, n 为大于1的正整数,各堆叠体包括 SiO_2 层(A)和由 $\text{SiO}_{x_i}\text{N}_{y_i}\text{H}_{z_i}$ 型的材料制成的层(B), i 为1- n 的正整数且 z_i 严格地小于比率 $(x_i+y_i)/5$ 、有利地 z_i 严格地小于比率 $(x_i+y_i)/10$, x_i 、 y_i 和 z_i 对于 i 的各个值而言相同或不同。这样的结构体可通过重复上述方法的阶段而制备。对气体阻隔性质的效果得到进一步增强。

[0057] 特别优选的多层结构体为这样的结构体:其包括一个或多个对称地安置于基底两侧(正面和背面)上的上述堆叠体。可因此有利地将仅一个两层堆叠体或 n 个两层堆叠体安置在聚合物基底的正面侧和背面侧上。

[0058] (在基底的一侧和/或另一侧上的)包括 n 个无机两层堆叠体的多层结构体可包括至少一个安置在一个堆叠体的 SiO_2 层和直接跟着的堆叠体的由 $\text{SiO}_{x_i}\text{N}_{y_i}\text{H}_{z_i}$ 制成的层之间的由聚合物材料制成的层,例如 $n-1$ 个由聚合物材料制成的层,所述层各自自由安置在两个堆叠体之间的聚合物材料制成。由于 n 个由 SiO_2 制成的致密层 A_i 和 $n-1$ 个由聚合物材料制成的插入层的按序列的布置,结构体的功能性因此得到增强。

[0059] 所有上述多层结构体作为光伏模块的前板是特别有用的。在此情况下优选它们是透明的,即它们呈现出大于85%的根据标准ASTM D1003测量的总透射率。此外,可将这些结构体插入到可充当光伏模块的背板的不透明的或者透明的多层层压体中。

[0060] 对于这些应用,所述多层结构体是根据用于制造膜、板或片的常规技术预先形成的。可例如提及吹胀薄膜挤塑、挤出-层压、挤出-涂布、流延膜挤出以及板挤出的技术。所有这些技术是本领域技术人员已知的并且他知晓如何调节各种技术的加工条件(挤出机、连接头、模头的温度,螺杆的转速,冷却辊的冷却温度等)以形成具有期望形状和期望厚度的根据本发明的结构体。如果该结构体是使用粘合剂以溶剂或水性路线通过压制或辊压技术形成的或者其经历额外的退火阶段,将不背离本发明。

[0061] 本发明的另一主题因此是包括通过密封物、保护性前板和保护性背板保护的光伏电池的光伏模块,其中所述保护性前板和/或背板包括如上所述的多层结构体并且不包括具有50 μm 或更大厚度的玻璃层。

[0062] 如上所述,所述多层结构体可构成光伏模块的保护性前板。在此情况下,保护性背板可由包括如下的三层结构体组成:基于聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的中间层,其被两个基于氟化聚合物例如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)或聚(乙烯/四氟乙烯)(ETFE)的层包围。在替代形式中,保护性背板可由如下组成:聚烯烃,特别是聚丙烯,其任选地经聚酰胺接枝或者通过马来酸酐官能化,其为单独的或者与一个或多个任选地官能化的氟化聚合物例如PVDF的层组合。在进一步的替代形式中,保护性背板可由如下组成:一个或多个聚酰胺层,其任选地通过玻璃纤维增强,其单独地或者以包括中间PET层的多层结构体使用。在替代形式中或者另外,保护性背板可包括铝和/或玻璃的板。

[0063] 在本发明的另一实施方式中,将上述多层结构体引入到光伏模块的保护性背板中。在此情况下,可将其与上述保护性背板的构成材料的至少一种组合,从而特别地在保护

性背板不包括由金属(例如铝)或玻璃制成的层时改善保护性背板的阻隔性质。此外,其可包括各种添加剂,包括抗冲改性剂、无机或有机颜料、染料、荧光增白剂、偶联剂、交联剂、增塑剂、热稳定剂、对于水解的稳定剂、抗氧化剂(例如酚和/或亚磷酸酯和/或胺型的)、增强材料例如玻璃纤维、阻燃剂、以及它们的混合物。保护性前板则可由如下组成:玻璃、聚(甲基丙烯酸甲酯)即PMMA、氟化均聚物或共聚物例如PVDF、氟化聚合物和PMMA的共混物、或由这些材料获得的多层结构体。

[0064] 在所有情况下,密封物通常基于至少一种聚合物,例如乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、离聚物、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚氨酯、聚酯、有机硅弹性体、和它们的共混物。

[0065] 此外,光伏电池可例如包括掺杂硅(其为单晶或多晶的)、非晶硅、碲化镉、二硒化铜铟、或有机材料。

[0066] 光伏模块可根据本领域技术人员已知的方法并且特别是如US-5 593 532中描述地制造。通常,各种层的装配可通过热或真空压制、或热辊压进行。

[0067] 在阅读结合附图考虑的以下非限制性实施例时将获得本发明的更好理解,所述附图说明与裸(bare)基底相比,根据本发明的两种不同结构体的水蒸气透过(传输)速率。

[0068] 实施例

[0069] 实施例1:根据本发明的多层结构体的制造

[0070] 通过将PHPS在二丁基醚中的20%商业溶液(NN 120-20(A),由Clariant供应)与作为助溶剂的己烷以1:5的己烷对二丁基醚的体积比混合而制备前体溶液。为了限制由能够在转化之后的多层结构体中产生缺陷的颗粒引起的基底表面的可能污染,在沉积液体前体层之前将基底使用Teknek板清洁设备去污。随后使用迈耶棒将PHPS溶液施加至由PVDF(来自Arkema的Kynar[®]740)组成、具有30或50 μm 厚度(视情况而定)且为A4格式的基底,以获得具有4-6 μm 厚度的湿PHPS层。然后通过露天中在环境温度下干燥几分钟而蒸发溶剂。所获得的PHPS层具有250nm的厚度。随后将经涂布的基底置于处于干燥氮气的连续流下的室中,以获得小于1000ppm的湿度和10-500ppm的氧气含量。然后使用具有VUV(185nm)和UV(254nm)辐射的低压汞灯进行PHPS通过辐照的转化5分钟时间,其对应于约10J/cm²的剂量。

[0071] 由此获得膜形式的多层结构体S1。

[0072] 实施例2:根据本发明的结构体的阻隔性质的评价

[0073] 对于不同的结构体即如下结构体,测量作为时间(以天计)函数的氦气或水蒸气的透过速率(以g·m⁻²·天⁻¹计),其也表示为WVTR(水蒸气透过速率):

[0074] I:由单独的PVDF聚合物(来自Arkema的Kynar[®]740)制成的基底,其对于氦气测量具有30 μm 的厚度和对于水蒸气测量具有50 μm 的厚度

[0075] II:实施例1中获得的结构体S1

[0076] III:以与实施例1类似的方式获得的结构体S2,其通过沉积两个相继的PHPS层并且因此包括两个与结构体S1的堆叠体相同的堆叠体

[0077] IV:与结构体S1对应的对比结构体S1',除了基底由PET组成之外

[0078] V:以与实施例1类似的方式获得的结构体S3,除了在由PVDF制成的基底的各侧(正面和背面)上沉积PHPS层之外

[0079] VI:与结构体S3对应的对比结构体S3',除了基底由PET组成之外。

[0080] 为此,切割出这些结构体的每一种的圆形样品,然后将其置于例如文献US 2007/0186622中描述的仪器中。

[0081] 测试方案在于将样品(单独的或经涂布的基底)置于包括受控气氛的室和处于高的持久真空下的测量室的界面处(通过质谱法测量流动)。将基底的温度和气氛的温度保持恒定(38℃),同时湿度(在水蒸气的情况下)是饱和的(液/气平衡)。WVTR的精确值是依靠预先通过已知WVTR的参照聚合物(在当前情况下,PET)而获得的。

[0082] 如在附图上所示的,结构体S2提供显著的气体阻隔性质。其呈现出 $8 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ·天的WVTR($T=38^\circ\text{C}$, $\text{RH}=100\%$)和225的相对于单独的基底在水阻隔性质方面的改善因子,即相当于使用用于无机层的等离子体沉积的最佳方法获得的。

[0083] 此外,所测试结构体的在氦气渗透测试中获得的阻隔性质在下表2中进行比较。

[0084] 氦气阻隔性质是用如上所述的相同仪器测量的;在此情况下,将用水饱和的气氛替换为已知压力的干燥氦气的气氛。这是因为,可观察到氦气渗透性的测量构成用于评价水阻隔性质的可靠工具。在该表中,阻隔性质用相对于单独的PVDF基底的改善因子表示,其也表示为BIF(阻隔改善因子)。

[0085] 表2

[0086] 阻隔性质

[0087]

样品	BIF He
----	--------

[0088]

PVDF基底	1
S1结构体	7
S2结构体	12
S1'结构体	4
S3结构体	25
S3'结构体	8

[0089] 如从表2显现的,添加一个(和更特别地两个)两层堆叠体使得可显著地改善基于卤化聚合物的基底的阻隔性质。在基底的各侧(正面和背面)上包括两层堆叠体的对称结构体是特别有效的。此外,根据本发明的多层结构体呈现出明显优于基于PET的类似结构体的氦气阻隔性质。

[0090] 实施例3:光伏模块的制造和其抗老化性的评价

[0091] 使用实施例1的膜根据以下制造程序制造光伏微型模块。

[0092] 将两个具有125mm边长的Suntech[®]光伏电池通过沿着起始电池中存在的两个汇流条焊接铜导电条而连接(1×2即1列2行型的竖向顺序)。这样顺序的电池被称为1×2电池线(line)。

[0093] 将所述1×2电池线置于在层压之前具有约400μm厚度的、可交联的基于EVA的密封物(VistaSolar[®] Fast Cure 486.00,由Solutia供应)的、切割成A4尺寸的两个板之间。通过切割成A4尺寸的具有3.2mm厚度的玻璃背板和通过在实施例1中获得的结构体S1的膜(其作为模块的前板)完成所得组件。将结构体S1的膜的未涂布面放置在外面。将该S1前板/可

交联的EVA膜/ 1×2 电池线/可交联的EVA膜/玻璃组件在背板朝下的情况下引入到来自3S的半工业化的层压机S1815/E中,以根据以下层压循环进行模块的制造。

[0094] 将该组件引入到处于 145°C 的设置温度的层压机中。该层压机具有两个通过柔性膜隔开的室。由于如下事实,所述模块在底部室中与该层压机的加热板间接地接触:从该加热板引出(离开,exit)的栓(pin)最初以距离该板约1cm的距离支撑所述模块。在层压的第一阶段中,在两个室中产生真空(低至小于10毫巴)。该阶段(称作脱气阶段)持续5分钟,在此期间所述模块开始升温。5分钟之后,层压阶段彻底地(适当地,proper)开始并且发生以下两件事情:1)所述栓降低并且所述模块与所述热板直接接触,和2)使顶部室中的压力达到大气压,同时将底部室保持在真空下,使得将这两个室隔开的柔性膜由于这两个室之间的压力差(约1巴)变成紧贴在(flatten against)所述模块上。该第二阶段持续10分钟,之后使这两个室回到大气压并且将所述模块从该层压机移出。

[0095] 由此获得准备好进行表征的光伏模块。

[0096] 将该光伏模块置于处于湿热(85°C ,85%湿度)的老化室中1000小时并且在该时间之后检查以找寻老化或破坏的痕迹。所述光伏模块呈现出非常良好的行为,而未出现颜色(变黄),并且层之间的粘附保持。

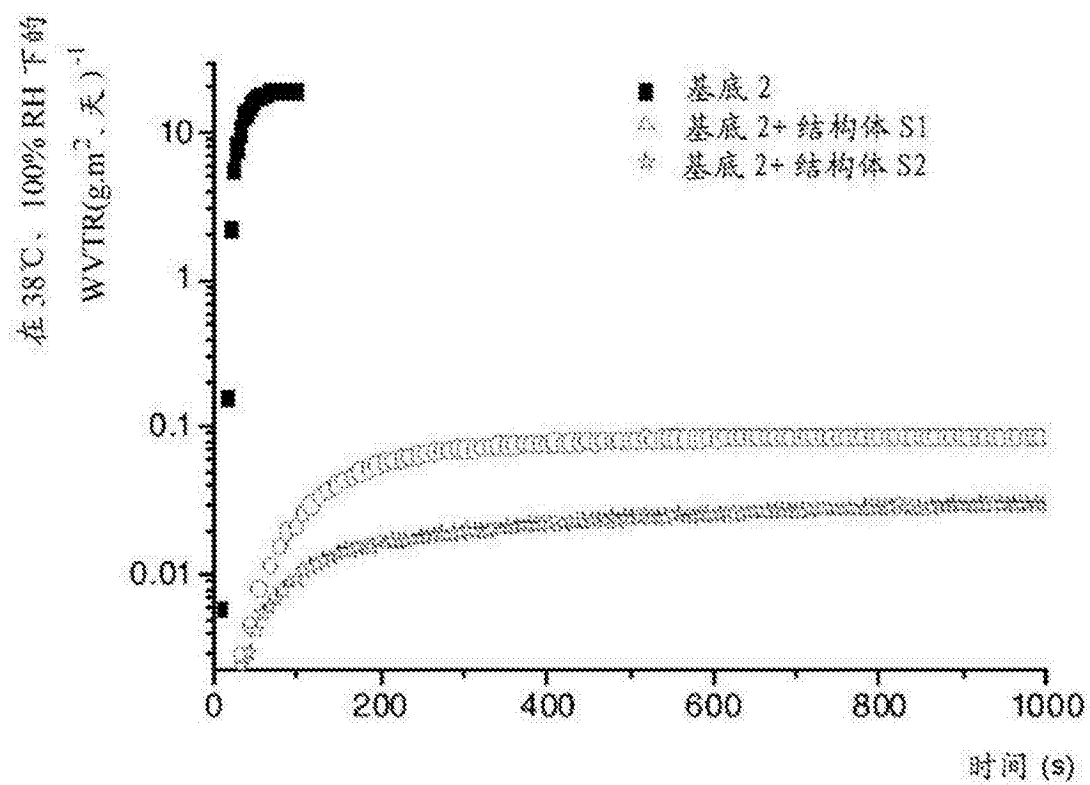


图1