



HAL
open science

Etude du vieillissement des modules photovoltaïques bi-verre en silicium sous rayonnement UV

Nicolas Pinochet

► **To cite this version:**

Nicolas Pinochet. Etude du vieillissement des modules photovoltaïques bi-verre en silicium sous rayonnement UV. Chimie analytique. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0040 . tel-04393768

HAL Id: tel-04393768

<https://theses.hal.science/tel-04393768>

Submitted on 5 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE CLERMONT-AUVERGNE
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par **Nicolas PINOCHET**

ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES MODULES
PHOTOVOLTAÏQUES BI-VERRE EN SILICIUM SOUS
RAYONNEMENT UV

Soutenue publiquement le 26 avril 2023 devant la commission d'examen :

Président du jury	Bruno FAYOLLE	Professeur ENSAM - PIMM
Rapporteurs	Christophe BALLIF	Professeur EPFL - PVLab
	Jean-François CHAILAN	Professeur Université de Toulon
Examineurs	Julien DUPUIS	Ingénieur de recherche EDF
	Sophie DUZELLIER	Ingénieure de recherche ONERA
	Delfina MUNOZ	Ingénieure de recherche CEA - INES
Directrice de thèse	Sandrine THERIAS	Directrice de recherche CNRS
Co-encadrant	Romain COUDERC	Ingénieur de recherche CEA - INES
Invité	Jean-Luc GARDETTE	Professeur émérite Université Clermont- Auvergne

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DES MODULES PHOTOVOLTAÏQUES BI-VERRE EN SILICIUM SOUS RAYONNEMENT UV

Nicolas Pinochet^{1,2}

Sous l'encadrement de :

Sandrine Therias¹ et Romain Couderc²

¹Université Clermont Auvergne-CNRS, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

²University of Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTS, LSA, INES, F-38000, France

A mes parents.

All knowledge is connected to all other knowledge. The fun is in making the connections.
Arthur C. Aufderheide

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse sont le fruit d'un partenariat entre la thématique Polymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces (POPPI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et le Laboratoire des Systèmes Appliqués pour le photovoltaïque (LSA) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) sur le site de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES). Je souhaite donc remercier la direction de ces structures pour avoir permis la réalisation de l'« Etude du vieillissement des modules photovoltaïques bi-verre en silicium sous rayonnement UV ». Je remercie de plus le CEA-INES pour le financement de ces travaux.

Je remercie Bruno FAYOLLE, professeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) et expert en vieillissement des polymères au laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique des Matériaux (PIMM), d'avoir assuré la présidence de mon jury de thèse. Mes remerciements vont aussi à Christophe BALLIF, professeur de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), directeur du *Photovoltaics and thin film electronics Laboratory* (PV-Lab) et directeur du *Sustainable Energy Center* du Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique (CSEM), ainsi qu'à Jean-François CHAILAN, professeur de l'Université de Toulon et directeur de SeaTech, Ecole d'ingénieurs, pour avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux de thèse. Merci également à Julien DUPUIS, ingénieur de recherche chez Electricité De France (EDF) et expert en fiabilité des modules photovoltaïques, Sophie DUZELLIER, ingénieure de recherche à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) et expert du vieillissement des matériaux en environnement spatial, et Delfina MUNOZ, ingénieure de recherche et expert senior au CEA-INES des cellules solaires à hétérojonction, pour leur participation à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Sandrine THERIAS, directrice de recherche du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et responsable de l'équipe Photochimie de l'ICCF, et à Romain COUDERC, ingénieur de recherche au LSA, pour avoir respectivement dirigé et co-encadré ma thèse mais également pour toute la bienveillance et la pédagogie dont ils ont fait preuve à mon égard. Merci pour votre soutien lors de ces trois années ! J'ai beaucoup appris à vos côtés, et c'est en partie grâce à vous que j'ai trouvé goût à la Recherche.

Merci également à Jean-Luc GARDETTE, professeur émérite de l'Université Clermont-Auvergne, pour ces discussions passionnées autour de la thématique du photovieillissement des polymères et des enjeux liés à l'accélération des tests de vieillissement, sans oublier la réalisation des tubes en verre nécessaires au vieillissement de mes échantillons d'encapsulant sous vide.

Je remercie chacun des membres de ce jury pour nos échanges sur mes travaux, échanges qui m'ont été très instructifs, ainsi que pour vos conseils, qui me seront utiles pour la suite de ma carrière professionnelle.

Je tiens également à remercier Geneviève CHADEYRON, professeur de SIGMA Clermont, pour son parrainage lors de la préparation de ma thèse, ainsi que la direction et le secrétariat de l'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (EDSF) pour leur aide sur les questions administratives.

Bien sûr, je remercie aussi mes chers collègues de l'INES pour leur soutien dans mes travaux et leurs

grande qualités humaines. Merci donc à Fadila et Hervé pour ces magnifiques modules qui auront tant souffert par la suite, Marion V, Eeva, Marion S, Hélène et Julien G. pour ces discussions de polyméristes (mais pas que !), Amandine pour son expertise des laminateurs (le 3S ne m'aura finalement servi que pour les modules), Louis, Pati et Lucas pour la gestion des enceintes ~~de torture~~ de vieillissement des modules, Fabrice, Rolland et Arnaud pour la biopsie des modules, Olivier D., Marlène et Marc pour leur soutien logistique, J.-B., Victor V. et Germain les experts de Python, Martine et Jérémie pour leurs précieux conseils, Jeff pour sa passion du solaire, Vincent B. pour ses petites boutades bien placées, Shehrazade et Paul M. pour leur gentillesse et leur loquacité, et bien d'autres encore ! Ça a été un véritable plaisir de travailler avec chacun d'entre vous. Je n'oublierai évidemment pas Lucie P.-B. et Corentin B., qui ont tous deux accomplis un travail remarquable lors de leur stage. Ils avaient en plus le bon goût d'être cyclistes, que demander de mieux ? Bravo à vous deux, je vous souhaite pleine réussite dans la préparation de votre thèse ! Aux anciens thésards : Julien E., Anderson, Tatiana, Ichrak, Félix et Charles, j'espère avoir été digne de votre héritage. Aux autres : Benjamin, Julie, Dylan, Antoine, Vincent M., Nathalie, Océane (le maillot jaune) et la talentueuse cuisinière Félicia, je vous remercie d'avoir tant contribué à cette super ambiance dans notre open space. Bien qu'ils n'aient pas eu la chance de partager le merveilleux Bureau des thésards, Thomas, Corentin L., Rémy, Sami et Baptiste Pe. ont été de très bons collègues et amis, merci à vous ! Par ailleurs, qui dit Savoie dit montagne ; je souhaiterais donc remercier l'équipe de ski de fond pour ces entraînements intenses dans les hauteurs de la Féclaz. Merci aux futurs Martin Fourcade : Maria, Margot, Pierre C., Eszter, Rémi et Olivier B. Enfin, si la préparation de la thèse a été une occasion d'exercer l'esprit, les séances de musculation ont permis de maintenir le corps à flot. Je remercie donc vivement Carla, avec sa bonne humeur quotidienne, de m'avoir accompagné très régulièrement à la salle !

Pour leur aide concernant l'étude du vieillissement des absorbeurs UV, je tiens à remercier Aurélien et Christophe du Département des Technologies des NanoMatériaux au CEA Grenoble. J'espère qu'il y aura une suite à ces travaux, il reste tant de choses à découvrir !

Je remercie aussi mes chers collègues clermontois de l'ICCF pour leur accueil à chacun de mes passages. Un grand merci à Claire et Julien Ch. pour leur soutien lors de mes séjours sur site et les expériences qu'ils ont réalisées dans le cadre de ma thèse quand j'étais à l'INES. Merci David, Pierre-Olivier, Agnès, Guillaume et Xavier pour vos conseils et nos échanges. Enfin, je remercie les doctorants, jeunes docteurs et ingénieurs pour l'ambiance de tous les jours, les jeux de carte à l'heure du déjeuner, et les événements et sorties organisées après le travail. J'espère que les tournois de pétanque se poursuivront ! Merci donc à Camille, Clara T. et Nathan du bureau des doctorants POPPI. Je n'oublie pas non plus Géraldine et Emma, ainsi que Loélia, Davide et Nicola. A tous, c'était toujours un plaisir de vous retrouver lors de mes missions en Auvergne.

Ces travaux de thèse sont la continuité d'un long chemin sur lequel j'ai eu la chance de rencontrer de très bons amis, que je souhaiterais vivement remercier d'avoir été présents à mes côtés pendant tout ce temps ! Merci à Julien P. et Benoît pour ces plus de vingt ans d'aventure ! Merci à Clément pour tous ces très bons moments passés avec toi depuis le lycée. Merci également à Clara M., Romain Sa., Moran, Vivien, Jean-Baptiste Q., Eloïse, Johanna, Marion C., Juliette, Mont-Lang, Virginie, Tristan M., Jean-Raphaël, Tugdual, Astrid, Arthur, Paul C., Youen, Yann, Erwan, Julien Ca. et Julie P. C'est aussi grâce à vous si j'en suis ici aujourd'hui. Bien sûr, mes colocataires de Chambéry ne sont pas en reste. Merci à Florence, Alexia, Gregory, Charlène, Julie, Charlotte, Florianne, Alexis, Victor, Lucie P., Marine, Eva, Mathilde, Gaëlle et Tristan G. pour tous ces très bons moments que je ne suis pas près d'oublier ! Je ne

REMERCIEMENTS

saurais que trop me féliciter d'avoir eu la chance d'intégrer cette fameuse coloc' de la Cassine et de vous y avoir rencontré.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille pour tous ses encouragements : mes parents, bien sûr, à qui je dois tant, mais aussi mes frères, Baptiste et Pierre, et mes grand-mères Marie et Claudette pour leur éternelle gentillesse. Merci à Ghislaine pour son indéfectible soutien tout au long de mes études. Je souhaiterais également saluer la bienveillance de mes oncles et tantes ainsi que celles de leurs enfants. Je vous remercie pour votre accueil toujours chaleureux !

RESUME

Les modules photovoltaïques (PV) terrestres se dégradent lors de leur exposition sous le rayonnement ultraviolet (UV) du soleil. Ces dégradations sont susceptibles de conduire au remplacement précoce des modules PV. Des tests de vieillissement accéléré peuvent permettre d'évaluer leur durabilité sous UV, à condition qu'ils soient rapides et qu'ils restent représentatifs d'un vieillissement naturel d'environ 30 ans. Dans ce but, nous avons étudié le comportement des modules PV bi-verre en silicium exposés en extérieur et dans diverses chambres de vieillissement (UV, étuve, chaleur humide, cyclage thermique). Puisqu'il assure l'intégrité du module PV, l'encapsulant de la cellule PV est un matériau déterminant dans l'estimation de sa durabilité. Nous avons donc aussi testé des encapsulants (EVA et TPO) pour identifier les mécanismes de dégradation qui les affectent sous UV, ainsi que les paramètres permettant l'accélération des vieillissements sans compromettre leur représentativité vis-à-vis du vieillissement naturel. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un prototype de chambre de vieillissement multiparamétrique. Enfin, la modification des propriétés viscoélastiques et barrière des encapsulants exposés sous UV a été étudiée dans le but d'expliquer certains mécanismes de dégradation des modules PV. Ces derniers ont été associés à des pertes de puissance pouvant atteindre 25 %. Certaines réactions sont directement dues aux UV, comme le jaunissement des encapsulants avec absorbeurs UV ou l'UVID de la cellule SHJ. D'autres, en revanche, peuvent être influencées par la combinaison de plusieurs contraintes environnementales. Par exemple, l'exposition des modules PV sous UV provoque l'accélération de la dépassivation et la désactivation des cellules SHJ qui surviennent en présence d'humidité. Nous avons également mis en évidence la photooxydation des films d'EVA et de TPO testés en condition de vieillissement accéléré sous UV. L'augmentation modérée de la température de test ou de l'irradiance UV peut permettre l'accélération du vieillissement des encapsulants sans le déformer. Néanmoins, la distribution spectrale de l'irradiance UV des sources artificielles employées doit être semblable à celle du soleil. Après seulement 1000 h de test, les coupures de chaînes et réticulations entraînées par la photooxydation de la matrice polymère des encapsulants influencent légèrement les propriétés viscoélastiques des TPO étudiés et permettent l'augmentation de la concentration d'eau dans le module PV. Au vu des synergies existant entre les différentes contraintes environnementales, la durabilité des modules PV sous UV ne peut être réellement évaluée que par un test combiné ou séquentiel, ce dernier alternant irradiation solaire (ou équivalent) avant et après chaque autre essai.

Mots-clés – Module photovoltaïque, durabilité, vieillissement, UV, cellule SHJ, polymère d'encapsulation, photooxydation

ABSTRACT

Terrestrial photovoltaic (PV) modules degrade when exposed to ultraviolet (UV) radiation from the sun. This degradation may lead to their early replacement. Accelerated ageing tests can be used to evaluate their durability under UV light, provided that the tests are short and remain representative of a natural ageing of about 30 years. To this end, we have studied the behaviour of silicon glass-glass PV modules exposed outdoors and in various ageing chambers (UV, oven, damp heat, thermal cycling). Since it ensures the integrity of the PV module, the encapsulant of the PV cell is a key material in estimating its durability. We have therefore also tested encapsulants (EVA and TPO) to identify the degradation mechanisms initiated under UV, as well as the parameters allowing ageing acceleration without compromising its representativeness with respect to natural ageing. This study was carried out using a prototype multiparameter ageing chamber. Finally, the modification of the viscoelastic and barrier properties of the encapsulants exposed under UV was studied to explain some degradation mechanisms of the PV modules. These have been associated with power losses up to 25 %. Some reactions are directly due to UV, such as the yellowing of encapsulants with UV absorbers or SHJ cell UVID. Others, however, can be influenced by a combination of environmental stresses. For example, UV exposure of PV modules causes accelerated depassivation and deactivation of SHJ cells that occur in the presence of moisture. We also highlighted photooxidation of the tested EVA and TPO films under accelerated UV ageing conditions. Moderate increase of the test temperature or UV irradiance allow encapsulants ageing acceleration without deforming it. Nevertheless, the spectral distribution of the UV irradiance of artificial light sources must mimic that of the sun. After only 1000 h of testing, the chain breaks and cross-linking caused by the photooxidation of encapsulant matrix slightly influence the viscoelastic properties of the studied TPO and allow the increase of water concentration in the PV module. Because of the synergies between the different environmental stresses, the evaluation of PV modules durability under UV requires a combined or sequential test, the latter alternating solar irradiation (or equivalent) before and after any other test.

Key words – Photovoltaic module, durability, ageing, UV, SHJ cell, encapsulation polymer, photooxidation

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	13
Chapitre 1 : Etude bibliographique	16
1.1. Encapsulation des cellules photovoltaïques	17
1.1.1. La cellule photovoltaïque à base de silicium	17
1.1.2. Le module photovoltaïque	19
1.1.3. Encapsulants communs	24
1.2. Photovieillissement de l'encapsulant	29
1.2.1. Mécanisme réactionnel de la photooxydation	29
1.2.2. Photooxydation des encapsulants de base polyéthylène	32
1.2.3. Moyens de protection	35
1.3. Photovieillissement du module photovoltaïque	41
1.3.1. Modes de dégradation du module PV	41
1.3.2. Tests de vieillissement accéléré sous UV	45
1.3.3. Prévission de durée de vie	52
Conclusion du chapitre	56
Références	57
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	68
2.1. Test de mini-modules photovoltaïques	69
2.1.1. Fabrication des mini-modules	69
2.1.2. Conditions de vieillissement	71
2.1.3. Caractérisation en cours de test	74
2.2. Suivi du photovieillissement de l'encapsulant	75
2.2.1. Préparation des films d'encapsulant	75
2.2.2. Essais de vieillissement à paramètres variables	77
2.2.3. Caractérisation en cours de test	79
2.3. Test des propriétés d'usage de l'encapsulant	80
2.3.1. Fabrication des films	80
2.3.2. Essais de vieillissement accéléré	81
2.3.3. Techniques de caractérisation	81
Conclusion du chapitre	83
Références	83
Chapitre 3 : Vieillissement des modules PV sous UV	85
3.1. Le jaunissement	86
3.1.1. Impact du jaunissement sur les performances du module PV	86
3.1.2. Rôle des absorbeurs UV	91
3.1.3. Rôle des UV	95
3.1.4. Conclusion intermédiaire	97
3.2. La délamination	98

3.2.1. Mise en évidence du phénomène de délamination.....	98
3.2.2. Délamination et performances électriques.....	101
3.3. Essais de cyclage thermique.....	104
3.3.1. Impact du cyclage thermique sur les modules PV	104
3.3.2. Cyclage thermique après préconditionnement sous UV	107
Conclusion du chapitre	111
Références	112
Chapitre 4 : Vieillissement des modules PV sous UV et humidité	114
4.1. Vieillissement du module PV SHJ en chaleur humide.....	115
4.2. UV et chaleur humide.....	118
4.2.1. Séquence UV + DH	118
4.2.2. Séquence DH + UV	122
4.2.3. Conclusion intermédiaire.....	124
4.3. UV, chaleur humide et cyclage thermique	124
4.3.1. Séquence UV + DH + CT.....	124
4.3.2. Séquence DH + UV + CT.....	127
Conclusion du chapitre	131
Références	132
Chapitre 5 : Mécanismes de dégradation des encapsulants sous UV	133
5.1. Etude des mécanismes réactionnels	134
5.1.1. Dégradation de la matrice polymère sous UV	134
5.1.2. Dégradation des absorbeurs UV	139
5.2. Influence des paramètres de test sur le mécanisme et la cinétique de la photooxydation de l'encapsulant	142
5.2.1. La température	142
5.2.2. L'irradiance UV	149
5.2.3. Le spectre d'émission de la source d'UV.....	152
Conclusion du chapitre	155
Références	156
Chapitre 6 : Evolution des propriétés de l'encapsulant sous UV	158
6.1. Structure de l'encapsulant	159
6.1.1. Structure moléculaire.....	159
6.1.2. Microstructure	162
6.2. Propriétés mécaniques.....	166
6.3. Propriétés de barrière aux gaz	169
6.3.1. Perméabilité à l'oxygène	169
6.3.2. Perméabilité à l'eau	170
Conclusion du chapitre	171
Références	172
Conclusion générale	173
Annexes.....	177
A. Imagerie par luminescence.....	177

B.	Caractérisation par <i>flash test</i>	180
C.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	182
D.	Spectroscopie UV-Visible.....	187
E.	Propriétés viscoélastiques des encapsulants.....	188
F.	Calorimétrie différentielle à balayage	192
G.	Mesure de perméabilité.....	195
	Références	197

TABLE DES ABREVIATIONS

Al-BSF	Champ de surface arrière en aluminium
BOM	<i>Bill Of Materials</i>
CIGS	Cuivre-Indium-Gallium-Sélénium
CT	Cyclage/cycle thermique
DH	Chaleur humide
ECA	Adhésif conducteur d'électricité
EL	Electroluminescence
EVA	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)
FF	Facteur de forme
FTIR	(Spectroscopie) Infrarouge à transformée de Fourier
IR	Infrarouge
I_{sc}	Courant de court-circuit
LED	Diode électroluminescente
PC	Préconditionnement
PERC	Contact arrière d'émetteur passivé
PERT	Contact arrière d'émetteur totalement diffusé
PID	<i>Potential Induced Degradation</i>
PL	Photoluminescence
POE	Polyoléfine élastomère
PV	Photovoltaïque
R_{series}	Résistance série
R_{shunt}	Résistance <i>shunt</i>
RT	Recuit thermique
SHJ	Hétérojonction au silicium
STC	Conditions standards de test
TOPCon	Contact passivé à l'oxyde tunnel
TPO	Elastomère thermoplastique oléfinique
UV	Ultraviolet
UVID	<i>Ultraviolet Induced Degradation</i>
V_{oc}	Tension de circuit-ouvert

INTRODUCTION GENERALE

La production d'énergie solaire photovoltaïque (PV) a considérablement augmenté au cours de la dernière décennie, atteignant 1 PWh en 2021 [1]. Elle représente aujourd'hui 3.6 % de la production d'électricité à l'échelle du monde. Cette évolution va de pair avec le prix du kWh généré, divisé par 10 depuis 2010 [2]. En 2021, il était déjà inférieur à celui du kWh produit par l'exploitation des sources d'énergie fossiles et compétitif vis-à-vis des autres sources d'énergie renouvelables telles que l'hydraulique ou l'éolien terrestre. Suivant cette tendance, le parc photovoltaïque mondial est amené à se développer fortement dans les prochaines années. Outre des questions de coût et d'amélioration technologique, des problématiques sociétales sont aussi moteur de cette évolution. Par exemple, le solaire PV s'inscrit dans les mesures de protection environnementale. La production d'électricité à partir de sources d'énergie fossiles étant aujourd'hui responsable de 40 % des émissions de CO₂ globales [3], le développement du solaire PV fait partie du plan de transition énergétique nécessaire à la limitation du réchauffement climatique à 1.5 °C [4].

Pour rendre possible cette transition énergétique, les modules PV doivent être suffisamment durables sur leur milieu d'opération : une durée de vie de 30 ans est visée aujourd'hui. Au cœur de ces modules, les cellules PV, essentiellement de base silicium [5], permettent la conversion de la lumière solaire en électricité. Elles sont protégées de l'environnement extérieur par différents matériaux comme le verre, dont la cohésion avec les cellules PV est généralement assurée par un polymère appelé encapsulant. Cet assemblage est sujet à différentes dégradations, liées aux contraintes environnementales telles que la température, l'humidité et le rayonnement UV, ce dernier étant au cœur de ce travail de thèse.

Cependant, afin d'exploiter la lumière là où elle est la plus disponible, les modules PV sont parfois installés dans des environnements à forte irradiation. Parmi eux, les déserts sont notamment des candidats idéals car ils sont en mesure d'accueillir des centrales PV de grande capacité sans entrer en compétition avec l'agriculture pour l'usage des sols, contrairement aux terres arables. Néanmoins, ces endroits présentent une forte irradiation UV. Ce rayonnement joue un rôle important dans la dégradation des modules PV. Il provoque des dégradations directes comme le jaunissement mais est aussi impliqué dans des mécanismes plus complexes liés à d'autres contraintes environnementales tels que la perte d'intégrité du module PV par décollement de l'encapsulant [6]. Ces phénomènes de dégradation ont été identifiés entre les années 70 et 90 [7]. Leur détection était particulièrement aisée car possible par simple inspection visuelle. Toutefois d'autres dégradations moins visibles sont encore découvertes aujourd'hui, avec pour exemple la dégradation des cellules PV induite par le rayonnement ultraviolet [8]. Bien qu'elles se développent sur plusieurs années, ces dégradations peuvent entraîner à terme des pertes de puissance parfois très importantes, réduisant alors considérablement la durabilité des modules PV concernés [9]. Puisqu'elle appelle à une maintenance ou un remplacement des modules PV, la perte de performance au cours du temps contribue à l'augmentation du coût moyen de l'électricité fourni par cette technologie [10] et impacte l'analyse de son cycle de vie [11].

Afin d'étudier les dégradations dues au rayonnement UV, des essais de vieillissement accéléré sont réalisés dans des enceintes où le rayonnement solaire UV est reproduit et où la température et l'humidité sont contrôlées. Toutefois, la compréhension des mécanismes de dégradation amorcés par le rayonnement UV est encore parcellaire aujourd'hui. Ce constat soulève la question des conditions d'accélération du photovieillissement en enceinte et de sa représentativité vis-à-vis du photovieillissement en conditions réelles. En effet, des niveaux d'irradiance trop élevés ou des températures inadéquates

peuvent modifier les mécanismes de vieillissement impliqués dans les dégradations et ne plus être représentatifs de ce qui se produira sur le milieu d'opération. Des modifications chimiques de l'encapsulant sous UV ont été identifiées comme une source de dégradation du module PV. L'encapsulant voit ses propriétés d'usage modifiées sous UV, compromettant alors l'intégrité du dispositif complet. Si l'on parvient à relier de telles modifications chimiques aux dégradations observées à l'échelle des modules, l'étude du comportement de l'encapsulant sous différentes conditions d'irradiation UV permettra d'identifier des niveaux de stress compatibles avec des tests de vieillissements accélérés des modules PV qui ne déforment pas les mécanismes de vieillissement. C'est l'objet de ce travail, permis par un partenariat entre le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).

Nous proposons en premier lieu un état de l'art des connaissances sur les dégradations des modules PV avec cellules à silicium cristallin. Dans le premier chapitre sont décrits la structure du module PV et les mécanismes chimiques de dégradation des encapsulants. Nous y abordons de plus les modes de dégradations des modules PV sous irradiation UV, en présence ou non d'autres contraintes environnementales, ainsi que les essais de vieillissement et les modèles de prédiction associés. Un deuxième chapitre fait état des procédés de fabrication, des tests de vieillissement accéléré ou non, ainsi que des techniques de caractérisation des modules PV et des encapsulants utilisés dans notre étude. Les cellules PV et encapsulants sélectionnés sont représentatifs des technologies employées dans l'industrie pour fabriquer des modules PV terrestres de dernière génération. Dans notre étude, il s'agit de cellules PV à hétérojonction SHJ et d'encapsulants de type EVA ou TPO avec ou sans absorbeurs UV. Dans le chapitre 3, nous identifions les mécanismes de dégradation des modules PV résultant d'un vieillissement accéléré sous UV ainsi que lors de leur exposition en extérieur. La synergie entre le rayonnement UV et le cyclage thermique est aussi traitée. Cette étude est complétée dans le chapitre 4 par l'observation des couplages entre ces contraintes environnementales (rayonnement UV et température) et la présence d'humidité. Par la suite, nous étudions le vieillissement sous UV des encapsulants. Le chapitre 5 porte sur les mécanismes chimiques à l'origine de leur dégradation. Nous y abordons également l'impact de paramètres de test tels que la température, l'irradiance UV ou encore le spectre d'émission de la source de lumière sur ces mécanismes. Les conséquences de ces réactions sur la structure moléculaire et la microstructure des encapsulants sont traitées dans le dernier chapitre. Cette analyse permet de lier les mécanismes réactionnels aux modifications de certaines propriétés mécaniques et de perméabilité observées sous UV, ces résultats étant à leur tour confrontés à ceux de la caractérisation des modules testés. Enfin, une conclusion permet de statuer sur les moyens de réaliser des essais de vieillissement accélérés des modules PV sous irradiation UV sans en déformer les mécanismes de dégradation vis-à-vis du vieillissement naturel dans leur milieu d'opération.

Références

- [1] IEA. Solar PV. [iea.org](https://www.iea.org/reports/solar-pv), 2022, [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/solar-pv>. [Accessed: Feb, 25, 2023].
- [2] IRENA. Renewable power generation costs in 2021. IRENA report, 2022.
- [3] IEA. Global energy-related CO2 emissions by sector. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-energy-related-co2-emissions-by-sector>. [Accessed: Feb, 25, 2023].
- [4] P. Bojek. Solar PV. IEA report, Paris, 2021.
- [5] ITRPV. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) : 2021 Results. 13rd edition, 2022.
- [6] M. C. C. Oliveira, A. S. A. D. Cardoso, M. M. Viana, V. F. C. Lins. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 81, 2018, 2299-2317.

- [7] C.R. Osterwald, T.J. McMahon. History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: A literature review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17, 2009, 11-33.
 - [8] A. Sinha, J. Qian, S. L. Moffitt, K. Hurst, K. Terwilliger, D. C. Miller, L. T. Schelhas, P. Hacke. UV-induced degradation of high-efficiency silicon PV modules with different cell architectures. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2022, 1-16.
 - [9] M. Köntges, S. Kurtz, C. Packard, U. Jahn, K. A. Berger, K. Kato, T. Friesen, H. Liu, M. Van Iseghem, J. Wohlgemuth, D. Miller, M. Kempe, P. Hacke, F. Reil, N. Bogdanski, W. Herrmann, C. Buerhop-Lutz, G. Razongles, G. Friesen. Review of failures of photovoltaic modules. IEA-PVPS report, T13-01, 2014.
 - [10] L. Tinker, R. Jones-Albertus. Emerging PV technologies: The path to market competitiveness. *IEEE 43rd PVSC*, 2016, 3471-3474.
 - [11] C. Lamnatou, D. Chemisana. Chapter 2 – Life-cycle assessment of photovoltaic systems. In: S. Thomas, N. Kalarikkal, J. Wu, E.H.M. Sakho, S.O. Oluwafemi, editors. *Nanomaterials for Solar Cell Applications*. 2019.
-

1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre rassemble les éléments de la littérature qui seront utilisés lors de notre étude de la durabilité des modules photovoltaïques (PV) sous UV. La première partie traite des procédés et matériaux utilisés pour l'encapsulation des modules PV. La suivante aborde le mécanisme de photooxydation des polymères d'encapsulation et le mode d'action des additifs stabilisants. Enfin, une revue des dégradations observées dans le milieu d'opération des modules PV et des moyens mis en œuvre pour évaluer leur durabilité est proposée.

Table des matières

1.1. Encapsulation des cellules photovoltaïques.....	17
1.1.1. La cellule photovoltaïque à base de silicium.....	17
1.1.2. Le module photovoltaïque	19
1.1.3. Encapsulants communs.....	24
1.2. Photovieillissement de l'encapsulant.....	29
1.2.1. Mécanisme réactionnel de la photooxydation	29
1.2.2. Photooxydation des encapsulants de base polyéthylène	32
1.2.3. Moyens de protection.....	35
1.3. Photovieillissement du module photovoltaïque.....	41
1.3.1. Modes de dégradation du module PV.....	41
1.3.2. Tests de vieillissement accéléré sous UV	45
1.3.3. Prévision de durée de vie	52
Conclusion du chapitre	56
Références	57

1.1. Encapsulation des cellules photovoltaïques

Dans cette partie, nous décrivons les principales étapes et choix de matériaux menant à la fabrication des modules photovoltaïques dont le vieillissement sous UV sera étudié.

1.1.1. La cellule photovoltaïque à base de silicium

Au cœur de la production électrique du module PV se trouve la cellule photovoltaïque. Il existe à ce jour une grande variété d'architectures ayant chacune ses spécificités en termes d'exploitation du spectre solaire et de collecte des charges photogénérées. Ces différents types de cellule PV peuvent être rassemblées en deux grandes familles : les cellules à base de silicium, largement majoritaires sur le marché, et les couches minces (CIGS, pérovskites ...), dont le développement devrait permettre d'atteindre des rendements record [1]. Parmi les cellules à base silicium, on peut distinguer les cellules standards (Al-BSF, PERC, PERT ...) constituées de silicium cristallin et limitées par un rendement d'environ 24 % [2], des technologies à plus haut rendement ($> 26\%$) telles que les cellules silicium à hétérojonction SHJ ou TOPCon. Dans cette section, nous présenterons le fonctionnement des cellules à base de silicium cristallin et des cellules à hétérojonction SHJ, constituées de silicium cristallin et de silicium amorphe.

1.1.1.1. La cellule photovoltaïque en silicium cristallin

Dans les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin (c-Si), le silicium permet l'absorption des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie séparant sa bande de conduction de sa bande de valence (énergie de gap). L'absorption d'un tel photon (du proche infrarouge, du visible ou de l'UV) conduit à la formation d'une paire électron-trou : c'est l'effet photovoltaïque. Une fois ces paires formées, le but des diverses architectures de cellule photovoltaïque consiste à les séparer et les capturer sélectivement sur des électrodes dédiées. La méthode la plus répandue pour réaliser un tel dispositif est d'utiliser une jonction p-n (Figure 1).

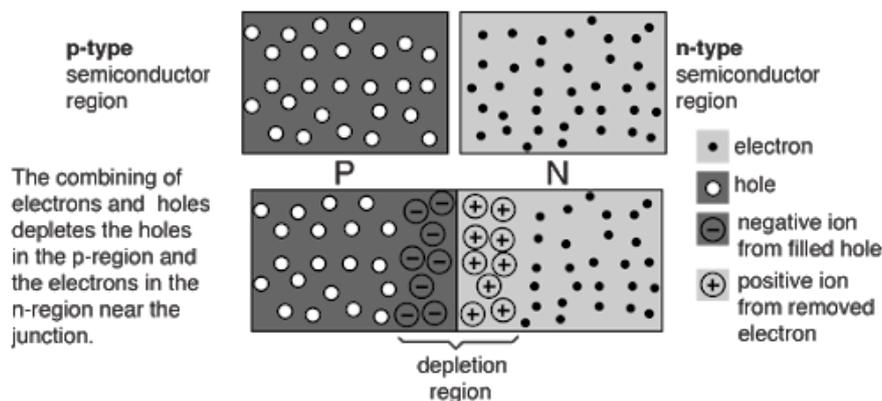


Figure 1 : Formation d'une zone de charge d'espace (ou zone de déplétion) dans une jonction p-n [3].

Cette structure consiste en la juxtaposition de silicium de type n (c.-à-d. ayant un excès d'électrons) et de silicium de type p (c.-à-d. ayant un excès de trous). A l'interface, les porteurs de charge majoritaires de ces deux matériaux se recombinent, laissant place à une zone dépourvue de charges libres appelée zone de charge d'espace. Il règne à cet endroit un champ électrique intense généré par les charges fixes issues de la recombinaison des charges libres. Lorsque des charges libres passent à proximité de cette zone, le champ provoque les conduit vers les régions où elles sont majoritaires, et où les énergies potentielles des électrons et trous sont respectivement minimale et maximale (Figure 2).

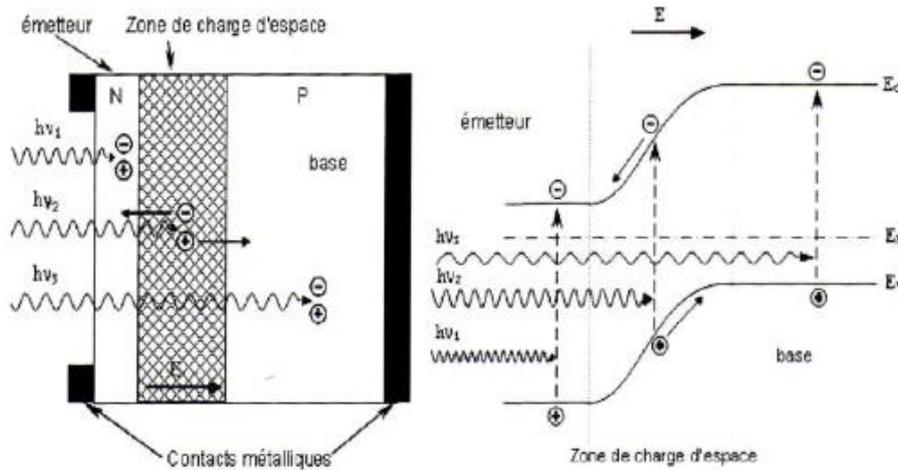


Figure 2 : Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque c-Si et diagramme de bande associé [4].

1.1.1.2. La cellule photovoltaïque en silicium à hétérojonction

Il existe des technologies de cellules PV à base de silicium dont le rendement est supérieur à celui des cellules standards en silicium cristallin. C'est le cas de la cellule silicium à hétérojonction, à base de silicium cristallin et d'oxyde de silicium (TOPCon), ou de silicium cristallin et de silicium amorphe (SHJ). La cellule SHJ peut atteindre un rendement de plus de 26 % [5], très proche du rendement maximal théorique des technologies à base de silicium de 29.4 % [6]. Sa structure comprend du silicium cristallin c-Si, permettant l'absorption du rayonnement et la formation de paires électron-trou mais aussi du silicium amorphe hydrogéné a-Si:H dopé n ou p, et intrinsèque (Figure 3).

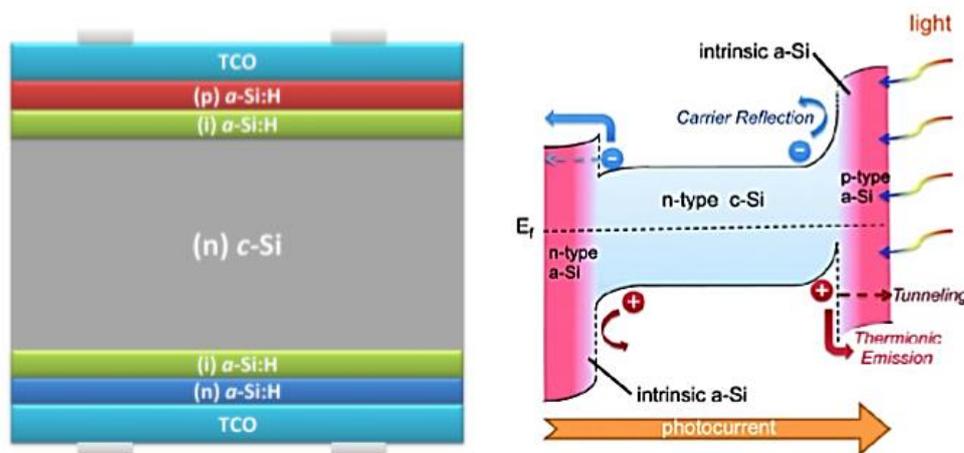


Figure 3 : Schéma d'une coupe de cellule SHJ et diagramme de bande associé [7].

La présence d'hydrogène dans le silicium amorphe permet de combler les liaisons pendantes aux interfaces a-Si:H/c-Si et limiter le nombre de défauts pouvant être le siège de recombinaisons électron-trou (passivation de surface chimique) [8]. De plus, le silicium amorphe hydrogéné a une énergie de bande interdite supérieure à celle du silicium cristallin. L'introduction d'a-Si:H dopé permet la formation d'une jonction p-n présentant des barrières de potentiel supérieures à celles d'une jonction formée dans le c-Si. Comme le montre le diagramme de bande en Figure 3, cette structure permet de repousser plus efficacement les porteurs loin des surfaces où ils risquent de se recombiner (passivation de surface par effet de champ).

Puisque la conductivité électrique du silicium amorphe est faible, l'épaisseur de cette couche est limitée à environ 10 nm. De plus, un oxyde conducteur transparent (TCO) est également présent en surface de la cellule SHJ (Figure 3) pour assurer la conduction latérale des charges photogénérées jusqu'aux électrodes métalliques. Il joue aussi le rôle de couche antireflet. Dans la cellule SHJ, il s'agit de grilles métalliques présentes à l'avant comme à l'arrière afin de pouvoir exploiter au mieux sa bifacialité, qui dépend de leur ombrage (Figure 4). L'ensemble des électrodes constitue la métallisation de la cellule PV.

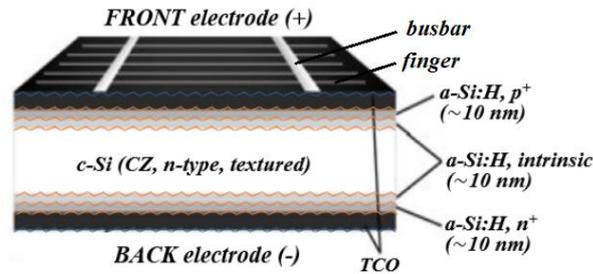


Figure 4 : Schéma d'une cellule SHJ avec métallisation sur les deux faces. Adapté de [10]. Les *fingers* collectent les charges mobiles à la surface de la cellule et les transmettent aux busbars, qui conduiront le courant vers la grille d'interconnexion présentée dans la section suivante.

1.1.2. Le module photovoltaïque

Comme vu précédemment, les cellules photovoltaïques permettent la conversion de la lumière en électricité. Pour les préserver de l'environnement extérieur, il est toutefois nécessaire de les encapsuler dans différentes couches de matériaux. L'ensemble formé est un module photovoltaïque. Nous détaillons ici sa structure.

1.1.2.1. Structure du module

Du fait de la grande diversité des cellules PV (différentes structures et matériaux) et des environnements d'opération, il existe à ce jour plusieurs architectures de module PV. En ce qui concerne les cellules à base de silicium cristallin (c-Si), nous distinguons les modules à *backsheet* et les modules bi-verre. Dans les deux cas, les cellules photovoltaïques sont enveloppées par des films polymères appelés encapsulants, qui sont eux-mêmes recouverts d'une couche de verre en face avant (Figure 5). L'ensemble comprend généralement un cadre en aluminium qui contribue à l'intégrité de la structure ainsi qu'une boîte de jonction pour le branchement des modules. Notons que ces derniers ne seront pas considérés dans nos travaux.

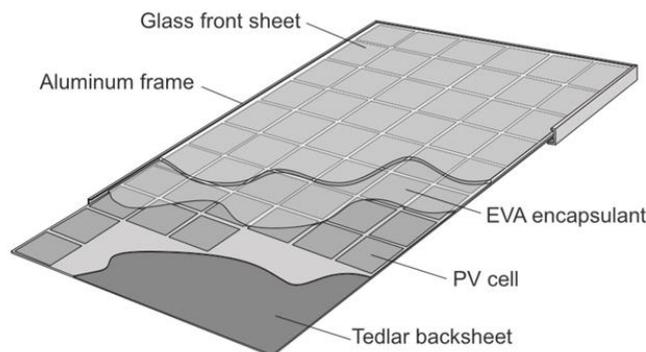


Figure 5 : Schéma simplifié d'un module à backsheet [12].

Backsheet et verre

La différence des deux architectures réside dans la face arrière du module. Dans le premier cas, on retrouve un matériau multicouche appelé *backsheet* composé de différents polymères et autres matériaux dont les combinaisons peuvent varier [1]. Les modules PV c-Si déjà déployés sont pour la plupart à *backsheet* [13]. Dans le second type de module, le *backsheet* est remplacé par une deuxième couche de verre, plus lourd mais moins sujet aux dégradations chimiques. Il est utilisé pour exploiter la bifacialité de certaines cellules solaires comme les SHJ, cette configuration permettant de convertir en électricité la lumière arrivant en face avant et celle reçue en face arrière par réflexion. En raison de l'essor que connaissent ces cellules PV bifaciales, l'industrie s'oriente progressivement vers une plus grande proportion de modules bi-verre (Figure 6). Notons qu'il est possible de retrouver dans certains modules une face avant en polymère (*foil/foil* en Figure 6) mais cette architecture correspond à des applications très spécifiques et est peu répandue.

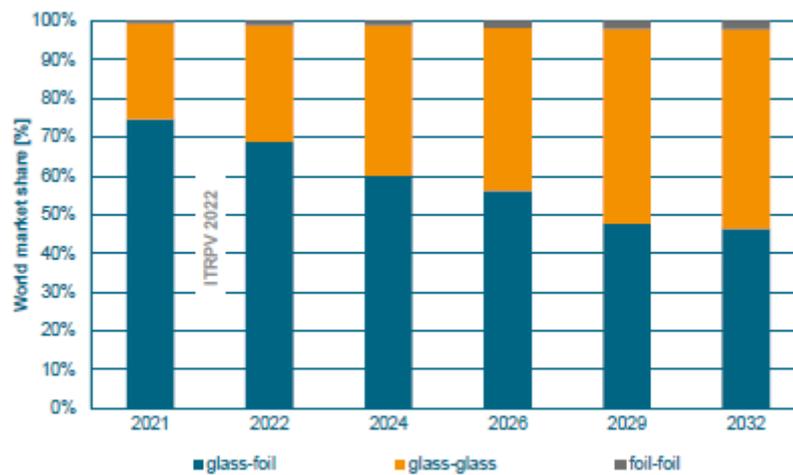


Figure 6 : Prédiction des proportions de modules verre/*backsheet* (glass/foil) et bi-verre dans l'industrie PV de la prochaine décennie [1].

Les verres présents dans les modules photovoltaïques sont généralement des verres solaires à faible teneur en fer qui ont une très haute transmission dans le visible et proche infrarouge. Ces verres peuvent être traités et comporter alors des couches antireflet [15] et/ou antialissure [16] qui permettent de maximiser la transmission de lumière aux cellules.

L'interconnexion

Dans le module, les cellules photovoltaïques sont interconnectées électriquement et forment un circuit en série. Il existe différents types d'interconnexions, la plus répandue étant actuellement l'interconnexion par rubans inter-cellules (Figure 7).

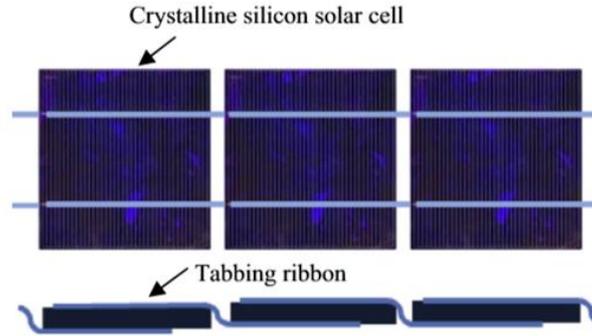


Figure 7 : Interconnexion des cellules PV par des rubans métalliques [17].

Sa mise en place peut se faire selon plusieurs techniques [17]. Historiquement, la fixation des rubans d'interconnexion se fait par soudure sur cellule. Les rubans de cuivre plaqué d'un alliage SnPb sont soudés sur les *busbars* de la cellule à l'aide d'une pâte à base d'argent.

L'interconnexion des cellules photovoltaïques peut aussi se faire par pose d'une colle conductrice appelée ECA (*Electrical Conductive Adhesive*) entre les rubans et les busbars. La colle a deux constituants : des particules métalliques pour la conduction et un polymère pour l'adhésion. Ce composé est généralement à base de particules d'argent bien qu'on puisse y trouver d'autres métaux (nickel, cuivre, étain) dans une optique de réduction de coût [18]. Le polymère qui contient ces particules peut être une résine acrylique ou époxyde [19]. Cette technique permet de réaliser l'interconnexion à une température inférieure à 200 °C [20], ce qui permet de diminuer les contraintes mécaniques et de ne pas altérer les couches a-Si des cellules SHJ [21].

L'encapsulation

L'assemblage du module photovoltaïque se fait le plus couramment par un procédé appelé lamination [22]. Ce procédé requiert la présence d'un polymère entre le verre (ou *backsheet*) et les cellules interconnectées : l'encapsulant. Du fait de son adhésion aux autres matériaux et de sa ductilité, il assurera l'intégrité du module PV à l'issue de la lamination. On notera qu'il existe des modules PV sans feuille d'encapsulant, tels que la technologie de modules sous vide NICE d'Apollon Solar [23], mais ils sont pour l'instant peu répandus dans l'industrie photovoltaïque.

L'encapsulation des cellules PV par lamination est généralement effectuée dans un laminateur à deux chambres (Figure 8), isolées l'une de l'autre par une membrane souple en silicone.

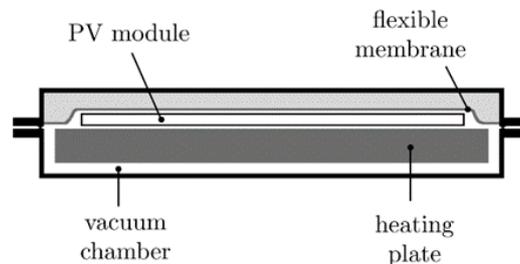


Figure 8 : Schéma du procédé de lamination d'un module photovoltaïque [24]. La chambre supérieure apparaît en gris clair et la chambre inférieure en blanc.

Le module PV, déjà agencé mais dont les couches ne sont pas solidaires, est conduit dans la chambre inférieure, sur un plateau chauffant. Dans la chambre supérieure, l'air a été évacué. Le procédé de lamination, dont les différentes étapes sont présentées en Figure 9, débute alors.

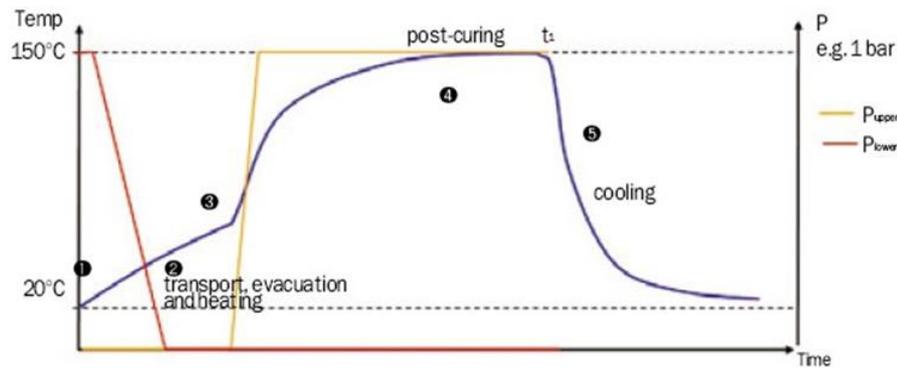


Figure 9 : Evolution de la pression et de la température dans le laminateur lors de la mise en forme du module PV par lamination. Adapté de [25].

Le plateau chauffant amène progressivement le module à la température maximale du procédé. Au cours de cette étape, le vide est fait dans la chambre inférieure afin d'extraire les gaz et impuretés volatiles du module. Il faut toutefois veiller à ce que la mise sous vide ne soit ni trop rapide ni trop lente, ce qui aurait pour effet respectif d'extraire les additifs de l'encapsulant ou d'y former des bulles d'air. Lorsque l'encapsulant s'approche de son point de fusion, de l'air est injecté dans la chambre supérieure afin de plaquer la membrane sur le module et faire pression sur l'assemblage. Le module atteint alors rapidement une température d'environ 150 °C, ce qui permet l'activation de ses agents de fonctionnalisation (voir 1.1.3.2), des additifs qui conféreront au matériau ses propriétés mécaniques finales. La durée de cette étape est déterminée en fonction de la nature de l'encapsulant, de celle de ses additifs et du degré de modification de sa microstructure permettant d'obtenir les propriétés souhaitées. La température du plateau chauffant doit être homogène afin que la totalité de l'encapsulant subisse le même traitement thermique. Le processus de lamination se termine par un refroidissement du module. Il se fait souvent à l'air mais il peut aussi être contrôlé sous presse de refroidissement [26]. Dans ce cas, la contrainte appliquée par la membrane n'est pas relâchée et la chaleur du module est dissipée par le plateau dans lequel est intégré un système de refroidissement à eau. Ce type de procédé permet de réduire la durée du processus ainsi que la déformation du module post-traitement provoquée par les contraintes thermiques résiduelles. Il faut toutefois prendre en compte le fait que la vitesse de refroidissement influence sur les réactions des agents de fonctionnalisation de l'encapsulant, qui sont arrêtées plus tôt sur sa microstructure [27] et aussi sur sa force d'adhésion [28]. Pour limiter le temps de fabrication des modules PV, la durée de la lamination n'excède généralement pas 30 minutes.

1.1.2.2. Rôle de l'encapsulant

Le choix de l'encapsulant influe beaucoup sur les performances du module PV. Il s'agit du matériau qui donne au module son intégrité lors du procédé de lamination. Mais ce matériau est aussi sélectionné du fait de ses propriétés mécaniques, chimiques, optiques, électriques et thermiques.

En premier lieu, puisqu'il assure la cohésion des différents éléments du module, l'adhésion de l'encapsulant au verre, aux cellules et au backsheet doit être suffisamment élevée pour empêcher le décollement des différentes couches pouvant être induits par les contraintes mécaniques que le module va subir [29]. L'encapsulant doit aussi pouvoir amortir dans une certaine mesure les chocs et impacts mais aussi les efforts sur la structure liés à la dilatation thermique du module (par ex. lors de la lamination [28]).

Une autre fonction de l'encapsulant est d'être barrière à certains polluants. La métallisation des cellules PV et leur interconnexion sont susceptibles d'être corrodées en présence d'eau voire d'oxygène. Le verre et le cadre du module font en partie écran à ces impuretés mais même dans le cas de modules

bi-verre, ces polluants sont susceptibles de diffuser à partir des bords de la structure [30]. L'encapsulant doit donc également avoir une perméabilité à l'eau et à l'oxygène limitée [31].

Les caractéristiques optiques de l'encapsulant sont aussi considérées comme critiques pour l'élaboration d'un module PV à haute performance [32]. Le spectre solaire présenté en Figure 10 correspond à la distribution spectrale de l'intensité lumineuse qui nous parvient à la surface de la Terre selon la norme en vigueur ASTM G173-03 (2012) [33]. La convolution de ce spectre et du spectre d'absorption des cellules correspond à la lumière exploitable pour le processus de photogénération d'électricité. L'encapsulant doit donc transmettre au maximum la lumière solaire pouvant être absorbée par les cellules photovoltaïques. Parmi les propriétés optiques requises, l'encapsulant doit aussi avoir un indice optique adapté au verre et à la surface de la cellule pour limiter les réflexions aux longueurs d'onde exploitées pour la conversion de la lumière en électricité.

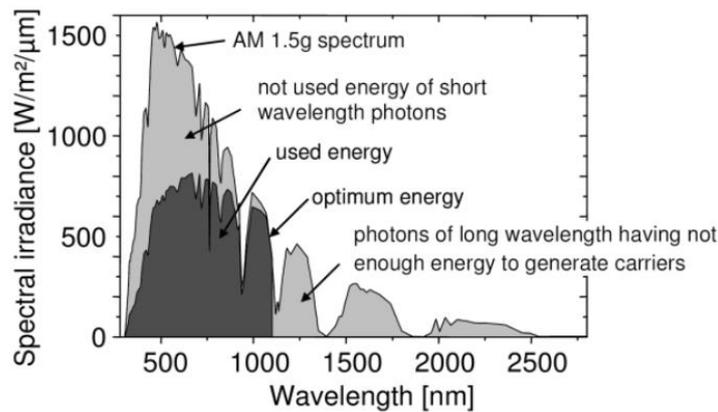


Figure 10 : Spectre solaire AM 1.5G (gris clair) et radiations absorbées par les cellules PV c-Si (gris foncé) [34].

De plus, les matériaux d'encapsulation doivent bénéficier d'une résistivité électrique élevée pour isoler les cellules PV des utilisateurs pour des raisons de sécurité et de maintien des performances. Il s'agit ici d'empêcher l'apparition de courants de fuite. En effet, ces derniers peuvent par exemple déclencher le PID (*Potential Induced Degradation*) du module susceptible de dégrader fortement sa puissance lorsque des tensions de plusieurs centaines de volt sont développées [36].

L'encapsulant doit disposer d'une conductivité thermique suffisamment élevée. En effet, le module PV atteint une température d'environ 60 °C sous un climat européen [37], température qui peut s'élever jusqu'à 80 °C sur une courte durée [38] en conditions convectives défavorables. Pour permettre une évacuation efficace de la chaleur produite par les cellules PV et assurer ainsi une température de fonctionnement raisonnable, l'encapsulant doit faire office de pont thermique entre les cellules PV et les couches externes du module [39].

Enfin, il est important de noter qu'en plus de combiner toutes les propriétés citées précédemment, un encapsulant doit être techniquement simple et rapide à mettre en forme, mais aussi peu coûteux [40] pour garantir une énergie photovoltaïque abordable. Pour satisfaire toutes ces exigences, les encapsulants utilisés sont des polymères semi-cristallins dont la nature chimique est abordée dans la partie suivante.

1.1.3. Encapsulants communs

Afin d'élaborer un module photovoltaïque de haute performance, le choix des polymères d'encapsulation est primordial. Leurs propriétés d'usage (par exemple adhésion ou conductivité thermique) dépendent de la nature chimique de l'encapsulant et des additifs de fonctionnalisation qu'ils contiennent.

1.1.3.1. Les différents types de matrice

Les polymères utilisés pour l'encapsulation des modules photovoltaïques sont nombreux. Ils sont caractérisés par des compositions chimiques parfois très différentes. Certaines sont spécifiques à quelques applications, d'autres sont utilisées plus couramment comme le montre la Figure 11.

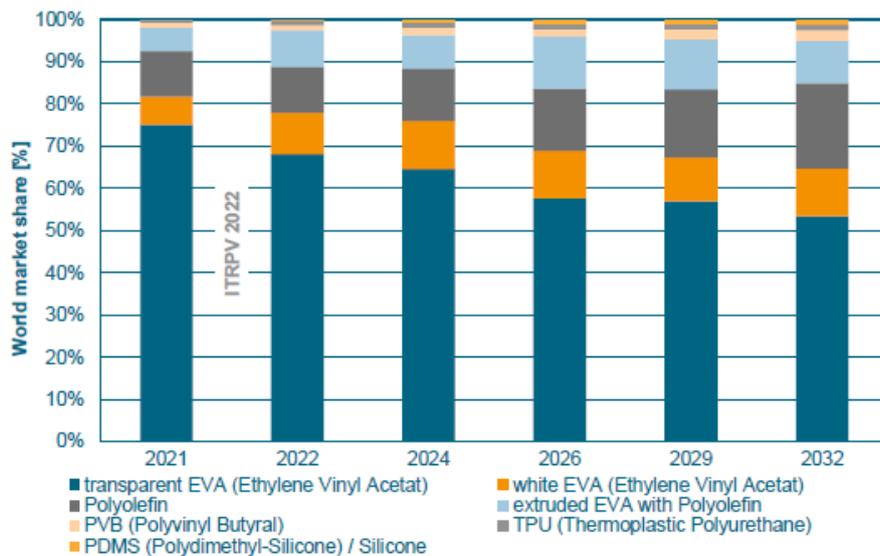


Figure 11 : Prédiction des proportions des différents encapsulants utilisés dans la fabrication des modules photovoltaïques [1].

Nous recensons ci-dessous les encapsulants les plus répandus dans le domaine du photovoltaïque relatif aux cellules à base de silicium cristallin.

Polyoléfines et EVA

Les polyoléfines sont les polymères les plus répandus dans le monde [41]. Il s'agit de polymères aliphatiques (sans cycle aromatique) saturés (liaisons simples uniquement) produits par polymérisation d'une α -oléfine (éthylène ou alcènes de longueur supérieure). A titre d'exemple, le mécanisme de polymérisation permettant la formation du polyéthylène est donné en Figure 12.

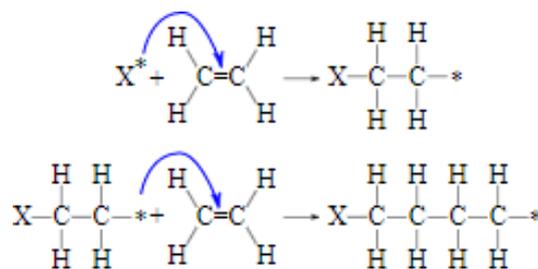


Figure 12 : Polymérisation de l'éthylène par un catalyseur X avec site actif noté « * » [42].

Certaines polyoléfines sont ramifiées. Dans le cas des encapsulants, il s'agit de polyéthylènes

présentant des groupes latéraux oléfiniques (exemple du poly(éthylène-co-butène en Figure 13) dont la nature conditionne les propriétés d'usage du polymère. Par exemple, si ces groupes sont de taille importante et s'ils sont nombreux, les chaînes polymères seront éloignées les unes des autres, et le matériau sera plutôt amorphe (cristallinité faible). Il présentera alors un point de fusion bas et un module élastique relativement faible. Cette dernière propriété, par exemple, permettra à l'encapsulant d'absorber les contraintes mécaniques engendrées par la dilatation thermique des autres composants du module. De fait, la nature des ramifications affecte des propriétés influençant la durée de vie du module.

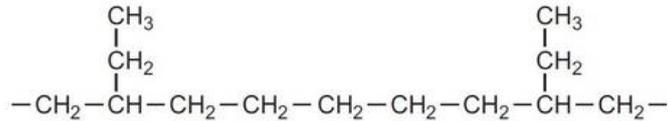


Figure 13 : Structure du poly(éthylène-co-butène), polymère linéaire basse densité avec des ramifications – CH₂-CH₃ [43].

Les propriétés de l'encapsulant peuvent être d'autant plus impactées si les ramifications des polyoléfines sont remplacées par des groupes de nature chimique différente. C'est notamment le cas du poly(éthylène-co-acétate de vinyle), ou EVA, qui est à l'heure actuelle l'encapsulant le plus communément utilisé pour fabriquer les modules photovoltaïques terrestres [36]. Il s'est rapidement imposé comme l'encapsulant de référence du fait de son faible coût de production [44] couplé à des propriétés optiques, thermiques et mécaniques adaptées [45]. L'EVA est issu de la copolymérisation de monomères d'éthylène et d'acétate de vinyle (Figure 14). Pour les applications photovoltaïques, le taux d'acétate de vinyle (VA) se situe généralement entre 28 et 33 % [46].

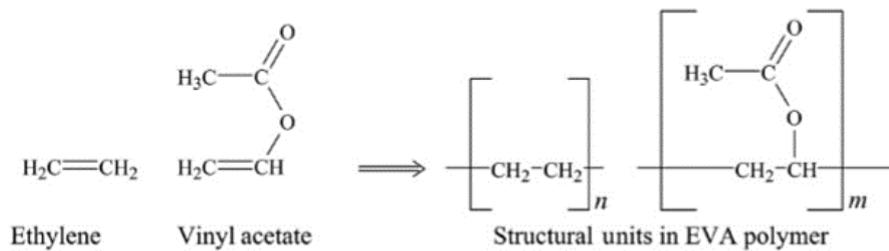


Figure 14 : Structure chimique de l'EVA obtenu après copolymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle [47].

Du fait de la présence d'acétate de vinyle, ce polymère a un faible taux de cristallinité et constitue donc un matériau moins fragile qu'un polyéthylène. L'EVA fait partie de la famille des polyoléfines élastomères (POE) [48]. Il est dans le module photovoltaïque à la fois un polymère thermoplastique en partie élastomère, disposant d'une rigidité limitée mais relativement stable (de 10 à 1 MPa) et d'une ductilité importante (plus de 1000 % de déformation avant rupture) sur une plage de température large (20 à 80 °C) [49].

Notons que l'EVA est à l'origine thermoplastique. Ce n'est que lors de la lamination qu'il gagne ses propriétés d'élastomère. En effet, en raison de la température élevée et de la présence de certains additifs, l'EVA subit une réticulation : des liaisons covalentes sont créées entre les différentes chaînes de la matrice polymère (voir 1.1.3.2). Cette réticulation est irréversible et doit concerner environ 80 % (mesure de fraction de gel [50]) du matériau pour que ce dernier présente les propriétés mécaniques souhaitées. Toutefois, bien que l'EVA soit toujours présent dans les productions actuelles de modules PV du fait de ses propriétés satisfaisantes, son hégémonie est remise en question à mesure que les outils de caractérisation des modules PV se font plus performants, que ses modes de dégradation sont mieux compris et que des matériaux plus adaptés à cette application deviennent abordables.

TPO

On peut également distinguer les élastomères thermoplastiques oléfiniques (TPO) parmi les différentes familles d'encapsulant. La norme ISO 18064 de 2015 définit ces polymères comme des mélanges d'une polyoléfine et d'un élastomère, ce dernier n'étant pas ou peu réticulé [51]. Les premiers TPO étaient pour la plupart des mélanges de polypropylène et d'EPDM (Éthylène-Propylène-Diène-Monomère, un terpolymère élastomère) [52]. Aujourd'hui, il existe des TPO à base de polyéthylène ramifié et de copolymères oléfiniques, tels que l'EEA (poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)) dont la structure chimique est donnée en Figure 15. Les avantages de ces encapsulants par rapport aux matériaux plus standards tels que l'EVA sont de meilleures propriétés de barrière chimique ainsi qu'une meilleure stabilité sous rayonnement ultraviolet et à haute température [53]. Parmi les raisons qui peuvent orienter l'industrie vers l'utilisation de ces TPO, on trouve aussi l'absence de production d'espèces chimiques néfastes au reste du module telles que l'acide acétique [54], abordé en 1.2.2 et 1.3.1.

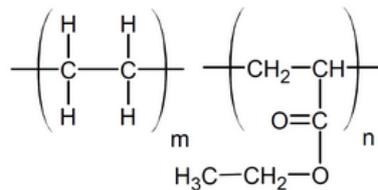


Figure 15 : Structure du poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle) (EEA) [55].

Comme pour l'EVA, les polyoléfines et TPO nécessitent aussi la présence d'additifs, appelés agents de fonctionnalisation, pour atteindre leurs propriétés optimales.

1.1.3.2. Agents de fonctionnalisation

Les agents de fonctionnalisation sont une catégorie d'additifs qui modifient la structure du polymère afin d'en modifier ses propriétés. Parmi eux, nous allons nous intéresser aux agents de réticulation et aux promoteurs d'adhésion, qui jouent un rôle important dans le maintien de l'intégrité du module PV en opération [57].

Agents de réticulation

Les agents de réticulation sont des molécules très utilisées dans la plasturgie. Ils permettent de modifier grandement les propriétés mécaniques et thermiques de la plupart des polymères. Dans le cas d'élastomères thermoplastiques, la réticulation est notamment rendue possible par ajout de peroxydes [58], tels que le peroxyde de dicumyle. Cette molécule est relativement instable du fait de la liaison peroxyde R-O-O-R de faible énergie et se décompose à haute température (de l'ordre de 180 °C) par coupure homolytique intramoléculaire (ROOR donne 2 RO·).

Cette réaction se produit notamment lors de la lamination du module PV. Les radicaux formés à partir du peroxyde (RO·) réagissent avec les atomes de carbone les plus substitués (c.-à.d. formant le moins de liaison C-H) de la matrice polymère par arrachement d'un atome d'hydrogène [59]. La réticulation du polyéthylène par un peroxyde est schématisée en Figure 16.

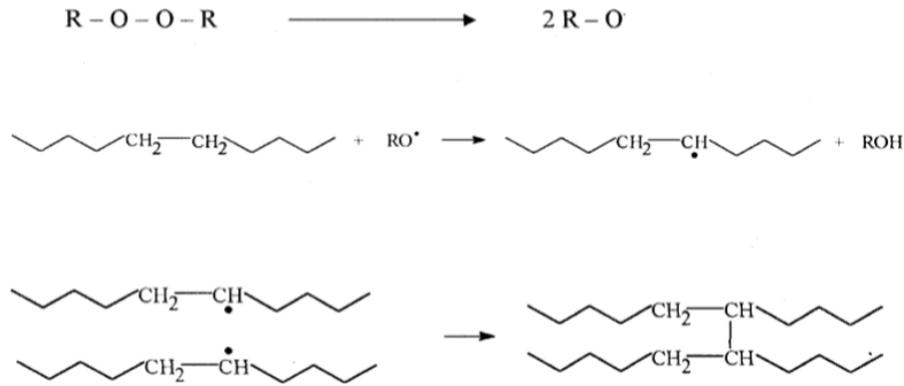


Figure 16: Schéma de la réticulation du polyéthylène par réaction avec un peroxyde [60].

Cette réaction donne naissance à des macro-radicaux (chaîne polymère avec une liaison vacante sur un des atomes de carbone). La Figure 16 montre la recombinaison des macro-radicaux entre eux par formation de liaisons covalentes entre chaînes : il s’agit de la réticulation de la matrice polymère.

La réticulation des polymères peut aussi se faire par radiation [61]. L’absorption d’électrons ou de photons de très haute énergie entraîne la formation de macro-radicaux qui se recombinent par la suite. Cette dernière méthode est plus coûteuse [41] mais elle a l’avantage de ne pas nécessiter d’incorporation de réactifs susceptibles de poursuivre la réticulation en cours de vie du matériau, contrairement aux peroxydes. Notons que ces derniers restent très utilisés dans l’encapsulation des modules puisque leur processus de réticulation est compatible avec la lamination et a un meilleur rendement [62]. La méthode de réticulation par irradiation peut toutefois être utilisée pour la pré-réticulation des encapsulants [63], c’est-à-dire une réticulation très faible effectuée par le fabricant du film polymère. Cela peut permettre de limiter le temps de lamination et les inconvénients d’une réticulation par peroxyde. Un comparatif des différentes techniques de réticulation est donné dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des différents procédés de réticulation des polymères. Adapté de [60].

Crosslinking process	Peroxide	Radiation
No. of steps	One step	One step
Crosslinking mechanism	Free radical	Free radical
Gel %	> 75	>60
Curing mechanism	Homolysis temperature of peroxide	
Curing temperature	150-160 °C	Room temperature
Curing time	Less	Very low
Additives	No	Peroxide for initiating
Equipment cost	Medium	High
Bond strength	Strong	Strong
Degree of crosslinking	Constant throughout the article	Varies with thickness of article

Au niveau structurel, un polymère réticulé devient plus amorphe puisque les liaisons nouvellement formées font obstacle au réarrangement des macromolécules qui est nécessaire à la cristallisation. Dans le cas des thermoplastiques, la réticulation donne au matériau la capacité de se déformer mécaniquement de manière réversible : il devient élastomère.

Promoteurs d’adhésion

Les matrices polymère des encapsulants adhèrent aux autres couches du module PV par une

combinaison de liaisons covalentes et d'interactions plus faibles (interactions de van der Waals, liaisons hydrogène) [64]. Ces liaisons peuvent être grandement multipliées par l'ajout d'additifs [65]. Il s'agit principalement de silanes [66], activés pendant la lamination du module PV. De tels agents interviennent au niveau de l'interface verre/encapsulant et peuvent aussi améliorer l'adhésion du polymère avec les interconnexions et la métallisation des cellules photovoltaïques [67]. Le mécanisme de fixation des silanes au verre est décrit en Figure 17. Il commence par l'hydrolyse de l'additif du fait de l'humidité en surface [68]. Cela rend l'additif capable de se lier avec la surface du verre via des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles (OH) en surface du verre et les silanols (SiOH). Il y a ensuite condensation pour former des liaisons siloxane Si-O-Si avec le verre.

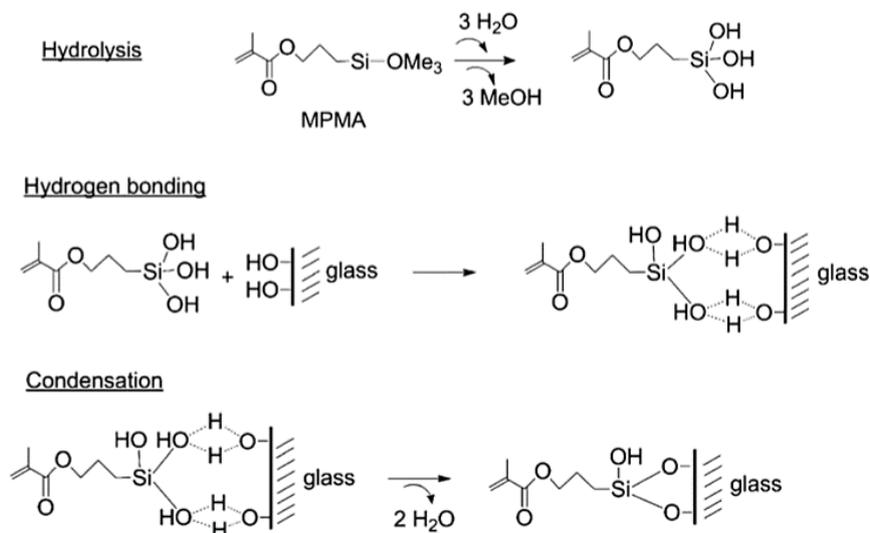


Figure 17 : Mécanisme de fixation d'un agent d'adhésion (ici acide méthacrylique 3-(triméthoxysilyl)propyl ester) au verre [69].

Afin que l'encapsulant soit fixé au verre, le silane doit être greffé sur la chaîne polymère. Cette réaction, présentée en Figure 18, nécessite d'avoir formé des sites radicalaires sur la chaîne polymère. On peut utiliser pour cela les peroxydes qui déclencheront le greffage pendant la lamination du module. Si de tels macro-radicaux sont présents, l'agent d'adhésion se fixe sur le site radicalaire en perdant une insaturation, faisant la liaison entre l'encapsulant et le verre.

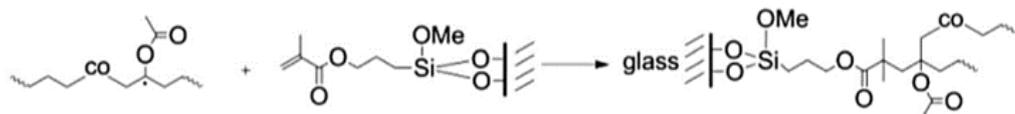


Figure 18 : Schéma de fixation d'un EVA au verre par l'intermédiaire d'un promoteur d'adhésion [69].

La greffe du silane sur la matrice du polymère peut aussi être réalisée en amont au cours de la fabrication de l'encapsulant [53].

Il est aussi possible d'utiliser les promoteurs d'adhésion sans greffe du silane sur la matrice polymère. En effet, les agents à base de silane sont en mesure de former un réseau au voisinage de l'interface encapsulant/verre dans lequel un polymère non réticulé est à même de diffuser : on parle de réseau de polymère interpénétrant (IPN pour *InterPenetrating Network*, Figure 19). Au niveau macroscopique, ce phénomène permet l'ancrage de l'encapsulant au verre puisque les extrémités de nombreuses chaînes du polymère sont piégées dans l'IPN.

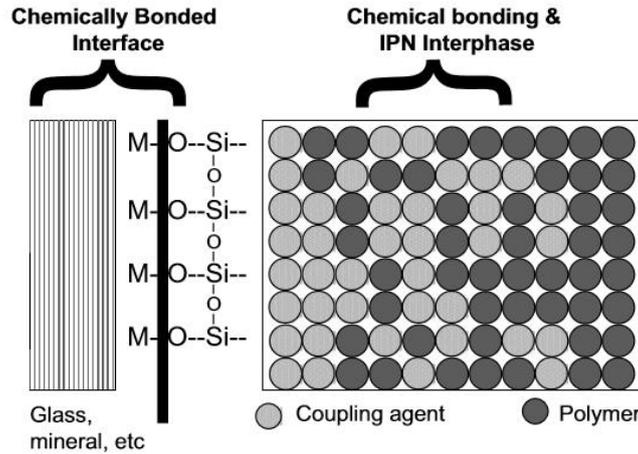


Figure 19 : Schéma d'un réseau de polymère interpénétrant engendré par un promoteur d'adhésion [70].

Quelle que soit la technique de greffe choisie, les liaisons Si-O formées entre les silanes et le verre restent sensibles à l'hydrolyse. Cela fait l'intérêt des mélanges de silanes hydrophiles et hydrophobes [71] qui rendent le module PV moins vulnérable à une potentielle pénétration d'eau [72].

1.2. Photovieillissement de l'encapsulant

La photooxydation d'un polymère est un mécanisme photochimique qui a lieu en présence de rayonnement UV et d'oxygène et qu'il est nécessaire de considérer pour toute application en extérieur [73]. Son impact sur l'intégrité de l'encapsulant et donc du module PV est déterminant pour l'étude de sa durabilité.

1.2.1. Mécanisme réactionnel de la photooxydation

La photooxydation d'un polymère est un mécanisme de réactions en chaîne pouvant être décrit par quatre étapes [74] : l'amorçage, la propagation, la ramification et la terminaison (Figure 20).

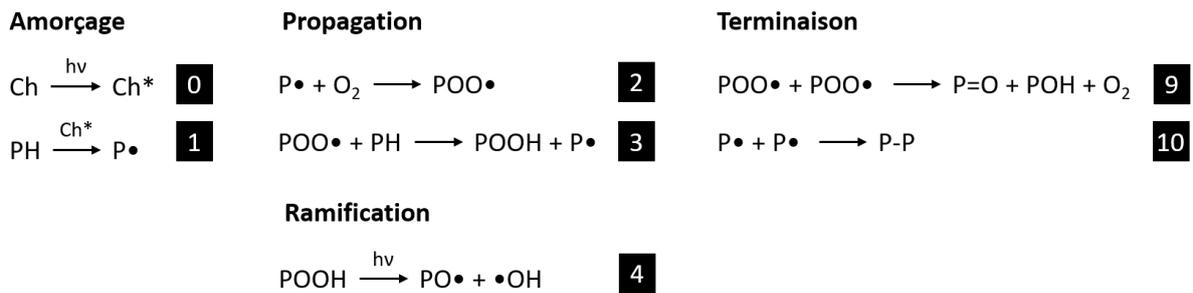


Figure 20 : Mécanisme réactionnel simplifié de la photooxydation d'un polymère.

L'étape d'amorçage met en jeu des sites chromophores *Ch* présents dans la matrice (défauts ou impuretés) ou dans les additifs [75]. Sous irradiation solaire, ces chromophores peuvent absorber l'énergie d'un photon UV et être promus à l'état excité, générant un radical *Ch** (réaction 0 sur la Figure 20). La matrice polymère d'un encapsulant, généralement de base polyéthylène, n'absorbe pas le rayonnement UV reçu à la surface de la Terre [76]. Les photons UV peuvent en revanche être absorbés par des additifs, des impuretés, ou des défauts de structure issus du procédé de fabrication et produire des radicaux. Ces radicaux vont s'oxyder et produire d'autres radicaux susceptibles de réagir avec la matrice polymère *PH* par arrachement d'un atome d'hydrogène (réaction 1). Un macroradical apparaît alors sur la matrice

(radical alkyl $P\cdot$), la rendant susceptible de réagir avec son environnement chimique.

L'amorçage est suivi d'une étape de propagation par autooxydation de la matrice. Il s'agit d'une suite de réactions, illustrée en Figure 21, conduisant à la formation de nouveaux macroradicaux alkyls $P\cdot$ et peroxydes $POO\cdot$ par réaction avec le dioxygène O_2 (réaction 2).

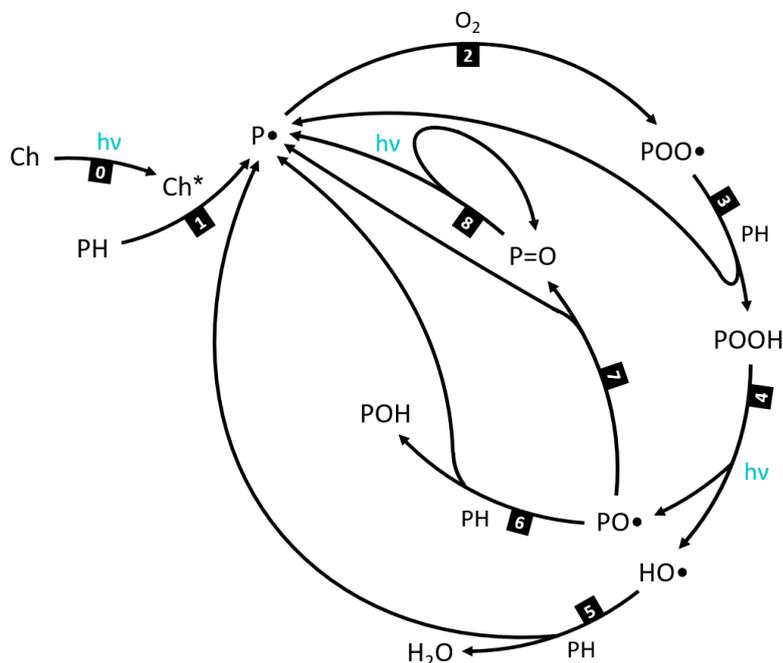


Figure 21 : Autooxydation du polymère PH amorcée sous irradiation.

Ce radical peut arracher un atome d'hydrogène de la matrice polymère PH pour produire de nouveau un radical alkyl $P\cdot$ (réaction 3), qui propage la photooxydation. Lors de cette réaction, un hydroperoxyde $POOH$ est formé.

Ce composé est très instable thermiquement du fait de la faible énergie de la liaison O-O [77] mais aussi d'un point de vue photochimique. L'hydroperoxyde peut donc être décomposé par photolyse en radicaux alcoyle $PO\cdot$ et hydroxyle $HO\cdot$ (réaction 4). Il s'agit de l'étape de ramification.

Le radical $HO\cdot$ peut réagir avec le polymère PH en lui arrachant un atome d'hydrogène pour former de l'eau (réaction 5). Par ailleurs, le radical alcoyle peut réagir de différentes façons et :

- Conduire à la formation d'un alcool POH par arrachement d'hydrogène de la matrice polymère (réaction 6),
- Former un carbonyle $C=O$ par coupure de chaîne en libérant par la même occasion un radical alkyl $P\cdot$ dont la taille dépend de l'endroit où la coupure de la chaîne est survenue (réaction 7).

Les composés comportant une fonction carbonyle portée par un atome de carbone secondaire (lié à deux de ses homologues) sont appelés cétones. Sous irradiation UV, ces cétones sont instables [78]. L'absorption de photons UV par la fonction carbonyle donne lieu à des réactions dites de Norrish (réaction 8), décrites en Figure 22.

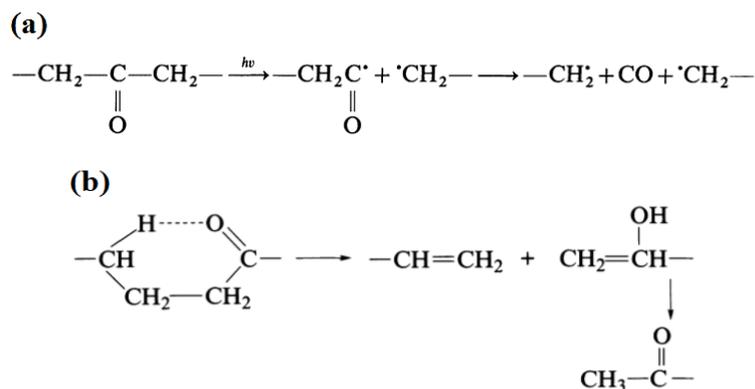


Figure 22 : Réactions de Norrish I (a) et II (b) sur un polyéthylène [79].

La réaction de Norrish I présentée en Figure 22-a est une coupure homolytique de la chaîne polymère entre le carbone porteur de la cétone et le carbone en alpha (carbone adjacent) qui conduit à la formation de radicaux alkyls. La réaction de Norrish II (Figure 22-b) consiste en un arrachement intramoléculaire d'un atome d'hydrogène lié au carbone en gamma de la cétone par son atome d'oxygène. Cela conduit à une coupure de chaîne avec formation d'une fonction $C=C$ insaturée et d'une fonction cétone de bout de chaîne.

L'étape de terminaison conduit à la disparition de radicaux. Elle peut se traduire par la recombinaison des radicaux alcoxyles $PO\cdot$ ou hydroxyles $HO\cdot$, formant des produits non radicalaires (par exemple $P=O$, POH et O_2 , réaction 9) [80]. La recombinaison de radicaux alkyls est aussi possible (réaction 10) [81]. Il s'agit d'une réticulation. L'équilibre entre ces réticulations et les coupures de chaîne peuvent modifier la structure du polymère et ses propriétés d'usage [82]. Dans le cas de l'EVA par exemple, les coupures de chaînes sont largement majoritaires et la conséquence est une diminution de la résistance mécanique [83].

Enfin, le polymère peut subir des réactions d'oxydation en absence de lumière par amorçage thermique. Une température suffisamment élevée (de l'ordre de 100 °C) peut permettre l'amorçage de certaines réactions qui produisent des radicaux qui réagiront avec O_2 : on parle de thermooxydation [84]. Le mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne est voisin. La différence se situe au niveau de la stabilité des produits, et notamment des cétones qui sont alors des produits stables car les réactions de Norrish qui peuvent les décomposer n'ont pas lieu en absence de lumière.

En fonction de la structure chimique du polymère, la photooxydation peut entraîner la formation de produits spécifiques. Nous détaillons dans la partie suivante les mécanismes de photooxydation de polymères représentatifs des encapsulants de modules PV.

1.2.2. Photooxydation des encapsulants de base polyéthylène

Pour les polyoléfines telles que le polyéthylène ou le polypropylène, les interactions entre radicaux peuvent aboutir à la formation d'alcools, de vinyles, et de carbonyles stables dans ces conditions comme les esters [81]. Comme le montre la Figure 23, la différenciation des produits de photooxydation a lieu aux différentes étapes du mécanisme qui surviennent après la formation de l'hydroperoxyde $POOH$.

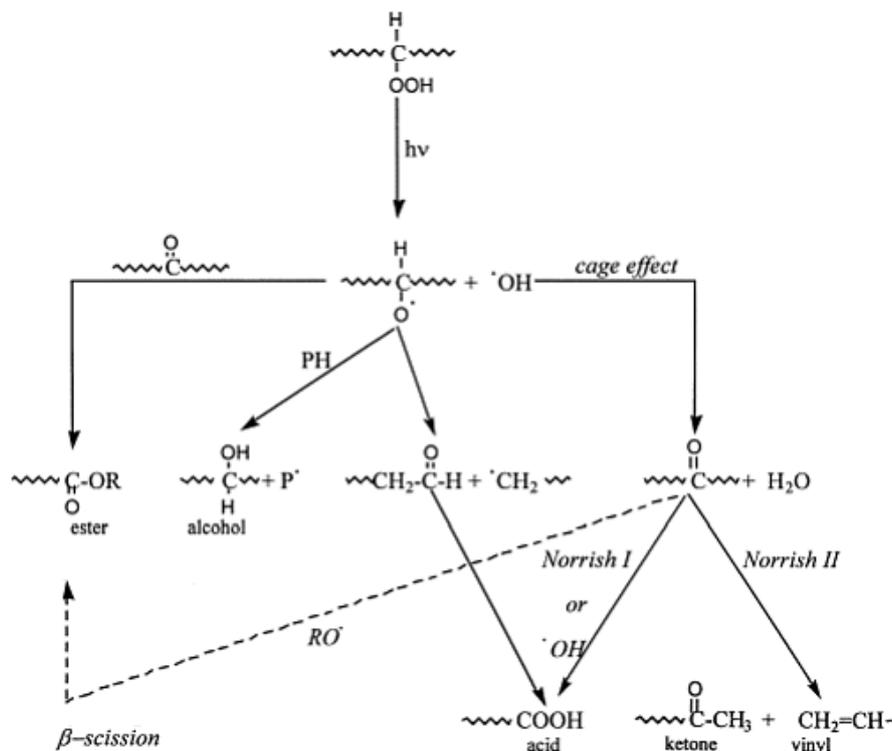


Figure 23 : Mécanisme simplifié de la photooxydation du polyéthylène. Adapté de [85]. Les réactions à l'origine de la formation de l'hydroperoxyde (0 à 4 en Figure 21) ne sont pas représentées.

Comme décrit dans la partie précédente, l'hydroperoxyde se décompose par rupture de la liaison O-O pour former des radicaux alcoyles $PO\cdot$. Ceux-ci peuvent réagir avec la chaîne polymère PH pour former un alcool ou par coupure β (coupure au niveau du carbone adjacent) pour donner un aldéhyde (carbonyle $C=O$ en bout de chaîne). Dans le cas où le radical alcoyle $PO\cdot$ se trouve à proximité d'un radical hydroxyle $HO\cdot$ (effet de cage), ce dernier peut arracher son atome d'hydrogène, formant une cétone ($C=O$ en milieu de chaîne) ainsi qu'une molécule d'eau. L'alcool est stable dans les conditions de photooxydation et l'aldéhyde va s'oxyder en acide carboxylique. Les cétones vont subir des réactions de Norrish I qui entraînent la formation d'acides carboxyliques, d'esters ou de lactones (ester dans un cycle), et de Norrish II qui produisent des vinyles ($-C=CH_2$) et des cétones saturées. En présence de radicaux, il peut y avoir arrachement d'un atome d'hydrogène du carbone en alpha des vinyles et formation par mésomérie (délocalisation d'électron au sein de la molécule) de vinyène ($RC=CR'$ avec R et R' deux chaînes carbonées).

La cinétique du photovieillissement des polymères peut être évaluée en mesurant la quantité d'un produit de dégradation spécifique formé au cours de l'irradiation. Par exemple, l'évolution de la concentration d'acide carboxylique au cours du vieillissement de polyéthylènes nous renseigne sur l'avancement de leur photooxydation (Figure 24).

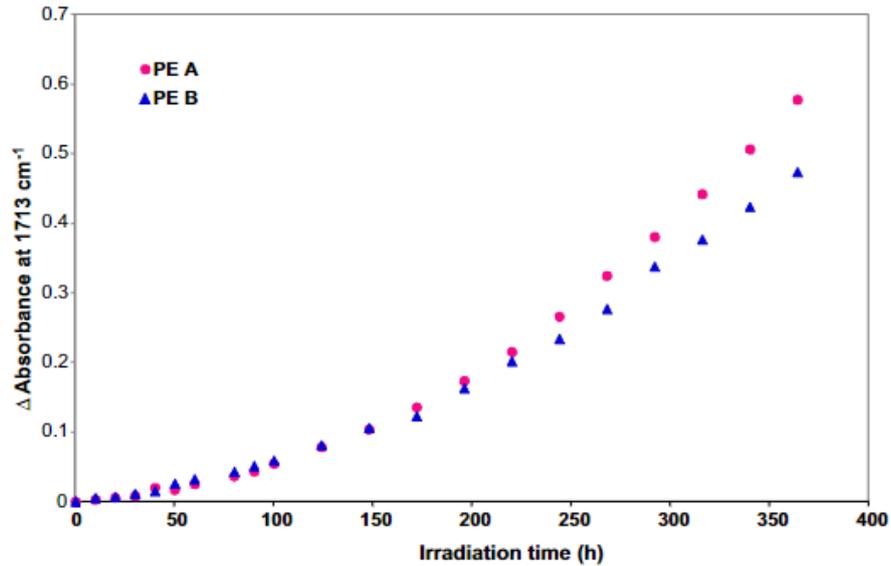


Figure 24 : Evolution de la concentration d'acide carboxylique formé par photovieillissement de polyéthylène PE A et PE B en fonction de la durée d'irradiation [86].

Nous pouvons observer une première phase pendant laquelle la quantité d'acide augmente lentement (0 h à environ 25 h). Il s'agit de la période d'induction qui se traduit par une photooxydation de faible ampleur et très localisée. Notons qu'au niveau expérimental, l'absence d'évolution de la concentration ne signifie pas nécessairement que la photooxydation n'a pas été amorcée. L'étape de propagation peut avoir été atteinte, mais cette dernière est encore très limitée. Rapidement, la propagation de la photooxydation prend de l'ampleur et la concentration d'acide carboxylique (et des autres produits) augmente considérablement.

Les copolymères à base d'éthylène sont aussi sensibles à la photooxydation. Celle de l'EVA, copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, a été étudiée dans les années 1980 par Glikman *et al.* [87]. Lors de cette étude, des films d'EVA ont été vieillis à 50 °C par exposition à un rayonnement polychromatique à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. A l'issue de ces tests, un mécanisme de photooxydation a été proposé (Figure 25).

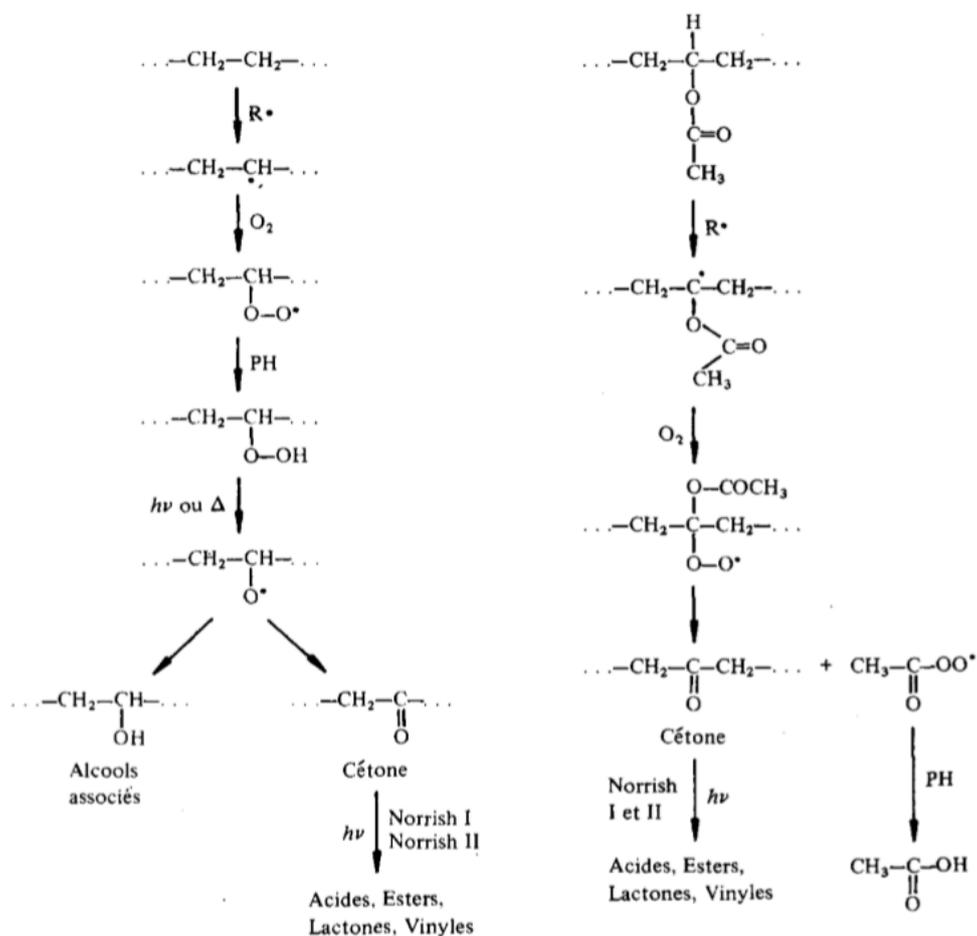


Figure 25 : Mécanisme simplifié de la photooxydation de l'EVA [87]. Les produits de dégradation sont différents si l'arrachement de l'atome d'hydrogène a lieu sur une séquence polyéthylène (gauche) ou sur un carbone porteur de la fonction acétate (droite).

Etant donné que la matrice de l'EVA contient à la fois des segments polyéthylènes et des segments polyacétate de vinyle (Figure 14), deux sites chimiques peuvent faire l'objet d'attaque de radicaux. Dans un premier cas, il s'agit d'un atome de carbone de la partie polyéthylène (colonne gauche de la Figure 25). Les produits issus de cette attaque seront alors ceux décrits dans le mécanisme réactionnel de la photooxydation du polyéthylène. Toutefois, si l'arrachement d'atome d'hydrogène a lieu sur le carbone porteur de la fonction acétate (colonne droite), la ramification peut se détacher à la suite de la réaction du radical alkyl $P\cdot$ avec le dioxygène O_2 . Après réaction avec la matrice PH , ce composé forme un acide carboxylique de petite taille : l'acide acétique. Ce produit est considéré dans la littérature comme un amorceur de dégradation du module photovoltaïque [88]. Le rôle de cette molécule dans la structure du module sera discuté en 1.3.1.

Il est possible de trouver dans la littérature un mécanisme réactionnel alternatif. Introduit en 1996 par Czanderna *et al.*, il permettrait aussi d'expliquer la formation d'acide acétique par photooxydation de l'EVA. Ce mécanisme met en jeu des réactions de Norrish (I, II et « III ») amorcée par l'excitation du carbonyle de la fonction acétate ($-O-COCH_3$) de l'EVA. Or son absorption est très faible au-delà de 300 nm : sa décomposition photolytique n'est pas observée pour ces longueurs d'onde [87]. Le mécanisme réactionnel proposé ne représente donc pas la photooxydation de l'EVA dans les conditions de vieillissement des modules photovoltaïques terrestres.

Comme il ne paraît pas envisageable de se débarrasser de la totalité des impuretés ou défauts qui sont susceptibles d'amorcer la photooxydation de l'encapsulant, différents composés peuvent être

ajoutés à la matrice polymère pour ralentir sa dégradation. Ces mécanismes de protection sont traités dans la partie suivante.

1.2.3. Moyens de protection

Il existe des additifs dits stabilisants dont le but est de minimiser l'altération (retarder ou ralentir) des propriétés du polymère lors d'un traitement et/ou de son utilisation.

En ce qui concerne la photooxydation, certains agents stabilisants sont capables de ralentir la dégradation en intervenant à différentes étapes du mécanisme, à savoir de l'absorption des photons UV par les impuretés jusqu'à la décomposition des hydroperoxydes. Ils sont généralement incorporés dans les encapsulants de module PV, à une dose de l'ordre de 0.1 % en masse du polymère [91]. Dans cette application, nous pouvons distinguer deux types de stabilisants : les absorbeurs UV et les antioxydants.

1.2.3.1. Les absorbeurs UV

Les absorbeurs UV sont des additifs dont le rôle est d'empêcher, par compétition d'absorption, l'excitation des chromophores responsables de l'amorçage de la photooxydation de la matrice polymère. Ils permettent également de limiter la décomposition des hydroperoxydes *POOH* et l'occurrence des réactions de Norrish, ce qui ralentit la formation de radicaux (voir 1.2.1). L'énergie des photons absorbés par ces absorbeurs UV n'engendre pas leur destruction : elle est dissipée sous forme de chaleur [92]. Dans le domaine photovoltaïque, les encapsulants contenant des absorbeurs UV sont appelés « *high cut-off* » ou « *UV-cut* » pour les différencier de leurs homologues qui en sont dépourvus (« *low cut-off* » ou « *UV-through* »). Ce terme provient de la longueur $\lambda_{cut-off}$ à partir de laquelle l'encapsulant « coupe » par absorption plus de 90 % du rayonnement UV [93].

Il existe différents types d'absorbeurs UV dédiés à la photoprotection des polymères. Certains sont organiques et d'autres minéraux.

Les absorbeurs UV organiques les plus répandus sont les hydroxybenzophénones et les hydroxyphénylbenzotriazoles (Figure 26) [58].

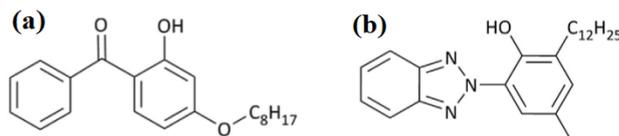


Figure 26 : Structures d'une hydroxybenzophénone (a, Chimassorb 81®) et d'une hydroxyphénylbenzotriazole (b, Tinuvin 571®) [94].

Ces molécules sont utilisées comme absorbeurs UV pour des applications terrestres du fait de la présence de bandes d'absorption intenses de leur spectre d'absorption entre 300 et 400 nm, dont les maximums d'absorption dépendent de la structure chimique de la molécule (Figure 27). Ces espèces chimiques ont un autre intérêt. En effet, elles vont passer dans un état excité par absorption d'un rayonnement UV, tout comme les chromophores responsables de l'amorçage de la photooxydation. Mais, contrairement à ces derniers, elles sont capables de se désexciter rapidement (moins d'une picoseconde [95]) par transfert de proton intramoléculaire, sans se décomposer ni interagir avec la matrice polymère.

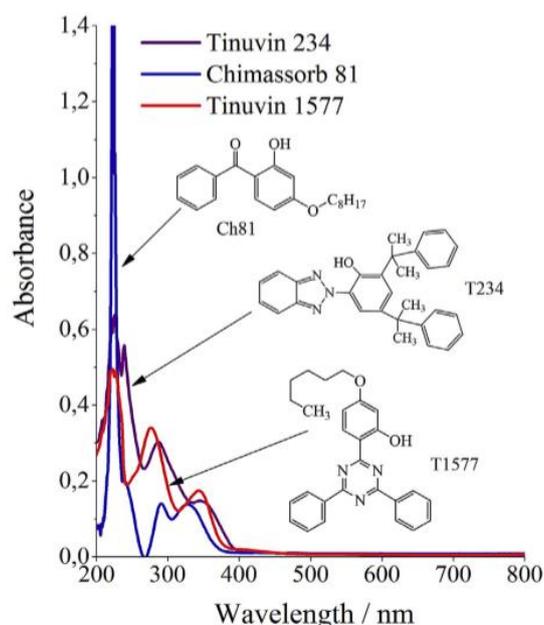


Figure 27 : Spectres d'absorption de différents absorbeurs UV en solution dans du chloroforme à la concentration $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Adapté de [96]. Le T1577 est une hydroxyphenyltriazine, moins courante que les autres absorbeurs UV.

Le mode d'action de l'hydroxybenzophénone est illustré en Figure 28. Pour cette famille de molécules, l'absorption des photons UV provoque une transition de la bande $\pi-\pi^*$ avec une tautomérisation céto-énolique dans l'état excité (Figure 28-a).

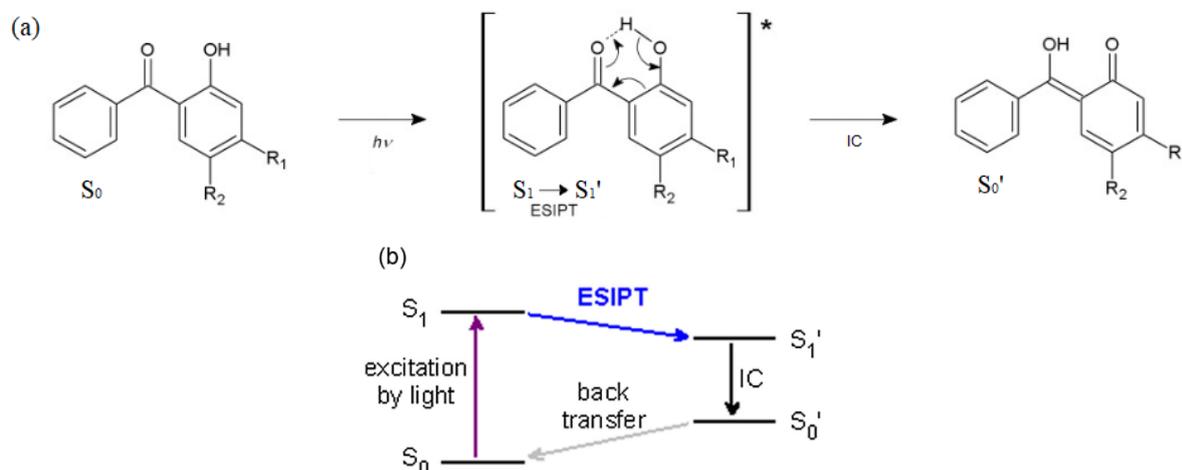


Figure 28 : Tautomérisation céto-énolique d'une hydroxybenzophénone (a) (adapté de [97]) et diagramme d'énergie simplifié de l'ES IPT (b) [98].

Lors de ce processus, l'excès d'énergie causé par l'absorption du photon UV fait passer la molécule (forme *enol*) d'un état d'énergie S_0 à un état excité S_1 (Figure 28-b). C'est une transition électronique. Par un transfert intramoléculaire de proton à l'état excité (ES IPT) [99], la molécule passe de la forme *enol* à la forme *keto*. La désexcitation survient ensuite par conversion interne (IC) permise par la présence du cycle aromatique porteur de l'hydroxyle dans la forme *enol*. Il s'agit d'une transition vibrationnelle. A ce titre, il n'y a pas émission de photon mais de chaleur. Enfin, la molécule reprend sa forme *enol* (S_0' à S_0) par un transfert inverse de proton.

Les hydroxyphénylbenzotriazoles ont un comportement similaire, à la différence toutefois que le transfert de proton se fait entre le groupe hydroxyle et l'azote de la liaison $N=C$ la plus proche (Figure 29).

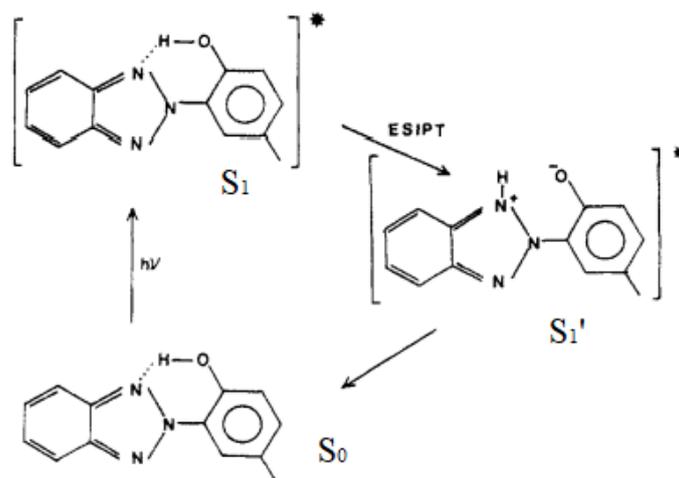


Figure 29 : Tautomérisation d'une hydroxyphénylbenzotriazole. Adapté de [100]. Les niveaux d'énergie S correspondant aux différents états de la molécule font référence à la Figure 28-b.

Il existe aussi des absorbeurs UV inorganiques, sous la forme par exemple de particules d'oxyde de zinc ou de titane [101]. Leur mode d'action repose sur leur absorption entre 300 et 400 nm qui permet le transfert d'un électron de valence en bande de conduction, lui-même suivi d'une relaxation thermique. Cependant, ces absorbeurs UV ne semblent pas être évoqués dans la littérature liée au domaine photovoltaïque. Cela pourrait s'expliquer par l'altération de la transparence des matériaux dans lesquels ils sont incorporés [102] ou leur possible effet photocatalytique de la dégradation des polymères en condition humide [103].

1.2.3.2. Les antioxydants

Les antioxydants sont des additifs ajoutés au polymère afin de retarder ou ralentir son oxydation, qu'elle soit amorcée par la lumière ou thermiquement. Il en existe deux familles, agissant à différentes étapes du mécanisme de dégradation.

Antioxydants primaires

La première famille regroupe les antioxydants dits primaires qui réagissent avec les radicaux ($P\cdot$; $POO\cdot$; $PO\cdot$; $HO\cdot$) produits lors de la dégradation du polymère. Il s'agit soit de phénols à encombrement stérique (Figure 30-a), soit d'amines à encombrement stérique (Figure 30-b) aussi connus sous l'acronyme HAS ou HALS (*Hindered Amine (Light) Stabilizer*) [58]. Ces derniers sont d'un intérêt particulier en ce qui concerne la durabilité d'un polymère puisqu'ils ont la capacité de se régénérer, alors que les phénols sont sacrificiels.

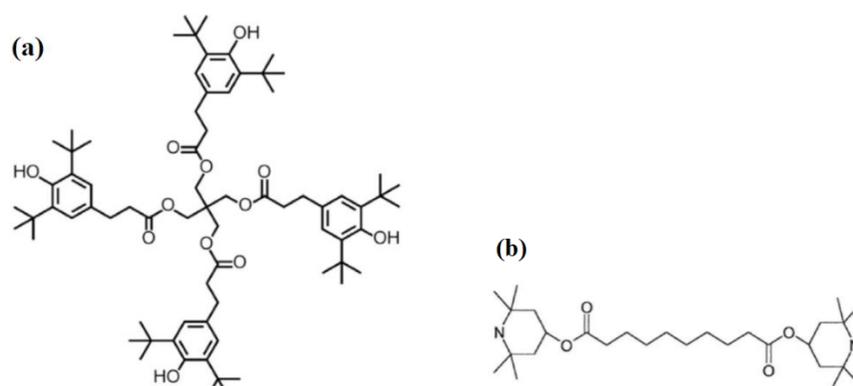


Figure 30 : Structures d'un phénol à encombrement stérique (a, Irganox 1010®) [104] et d'un antioxydant de type HAS (b, Tinuvin 770®) [105].

Les phénols à encombrement stérique réagissent avec les radicaux (par ex. $PO\cdot$) en les neutralisant par transfert d'atome d'hydrogène (Figure 31) de la fonction phénol pour produire un radical phénoxy.

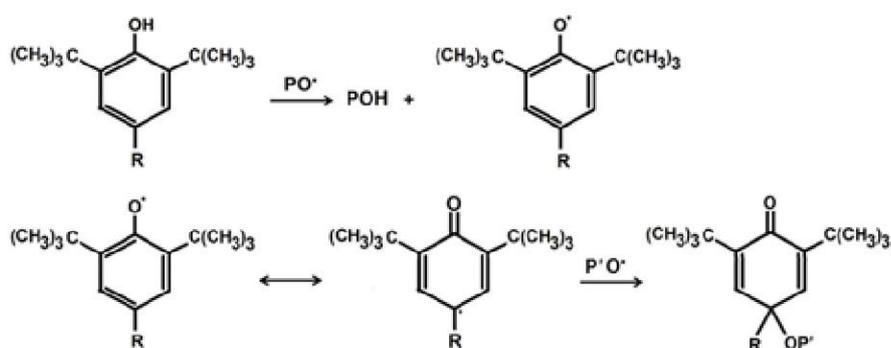


Figure 31 : Mécanisme réactionnel d'un phénol à encombrement stérique en présence de radicaux alcoxydes [106].

L'encombrement stérique (lié à la présence des groupes $-C(CH_3)_3$ en Figure 31) empêche la réaction de ce radical avec d'autres espèces chimiques. Le radical phénoxy est stabilisé, car l'électron non apparié est délocalisé dans le cycle aromatique, ce qui permet la réaction de la molécule avec un autre radical et la production d'un composé inerte [107].

Les HAS sont des antioxydants primaires qui ont la particularité de pouvoir se régénérer après réaction, selon différents mécanismes tels que le cycle de Denisov (Figure 32).

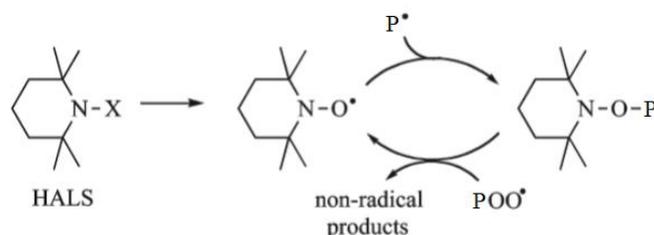


Figure 32 : Schéma simplifié du mode d'action du HAS. Adapté de [108].

Ce mécanisme réactionnel débute par la transformation de l'amine (composé avec groupe NO) en radical nitroxyde par interaction avec des radicaux [109]. Ce nitroxyde peut alors réagir avec les radicaux responsables de la propagation de la photooxydation pour devenir un éther d'hydroxylamine, porteur d'un groupe NOP . Le HAS revient ensuite à l'état de radical nitroxyde par réaction avec un radical alkyperoxyde, donnant des produits non-radicalaires de type cétone $P=O$ et alcool POH .

Antioxydants secondaires

Les antioxydants dits secondaires correspondent en fait à des réducteurs d'hydroperoxydes. Les phosphites représentent la grande majorité de ces additifs bien que l'on retrouve également des thioéthers (Figure 33).

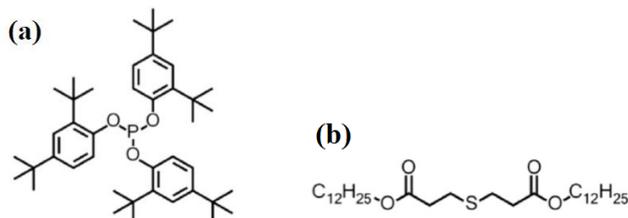


Figure 33 : Structures d'un antioxydant de type phosphite (a, Irgafos 168) ou thioéther (b, Irganox PS-800) [104].

Ces additifs réagissent avec les hydroperoxydes $POOH$ avant que ceux-ci ne se décomposent, génèrent des radicaux et réagissent avec la matrice polymère [58]. La réaction de décomposition de ces hydroperoxydes par les antioxydants secondaires génère uniquement des produits non-radicalaires comme des alcools POH (Figure 34).

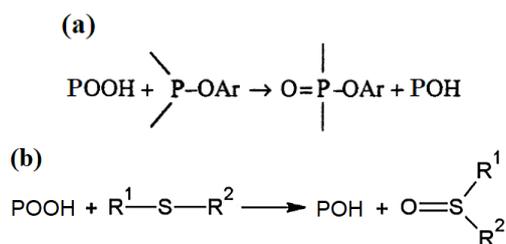


Figure 34 : Décomposition d'un hydroperoxyde par un phosphite (a) (adapté de [110]) et par un thioéther (b) (adapté de [111]).

Les étapes de la photooxydation durant lesquelles interviennent les différents stabilisants sont résumées en Figure 35. On peut constater que les activités des différents types d'additifs sont complémentaires.

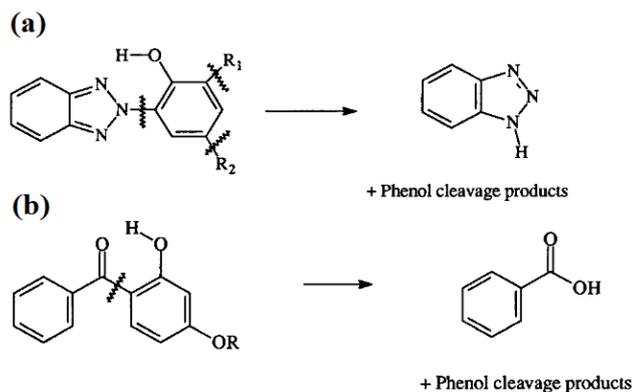


Figure 36 : Proposition de mécanismes de dégradation d'un benzotriazole (a) et d'une benzophénone (b) [113]. Il s'agit de deux absorbeurs UV couramment utilisés pour protéger les films polymères.

La décomposition d'une benzophénone produit des composés phénoliques et de l'acide benzoïque. Cet acide pourrait migrer entre autres à l'interface verre/encapsulant où il réagirait avec les promoteurs d'adhésion à base de silane [114] et favoriserait la délamination du module PV. Les radicaux alcoyles $PO\cdot$ issus de la décomposition des hydroperoxydes $POOH$ pourraient réagir avec les phosphites (antioxydants secondaires) et donner des espèces phénoliques capables d'altérer la transmission de la lumière visible par l'encapsulant [114]. Les différents chromophores produits pourraient être détruits par photooxydation (appelé dans ce cas « photoblanchiment ») dans une atmosphère suffisamment concentrée en oxygène [116].

1.3. Photovieillissement du module photovoltaïque

Dans son milieu d'opération, le module photovoltaïque est soumis à de nombreuses contraintes comme la lumière solaire ($\lambda > 300$ nm) ou la pénétration d'impuretés dans sa structure. Dans un tel environnement, le module se dégrade. Nous détaillons ici les différents modes de dégradation rencontrés sur le terrain et certains mécanismes chimiques qui y sont associés.

1.3.1. Modes de dégradation du module PV

Diverses formes de dégradation peuvent être observées sur les modules PV après une longue exposition en extérieur. Ces mécanismes dépendent de la prépondérance de certaines contraintes environnementales telles que le rayonnement UV et l'humidité présente dans l'air [117]. Comme le montre la Figure 37, des défauts variés peuvent apparaître à différentes étapes de la vie du module et ont des sévérités inégales.

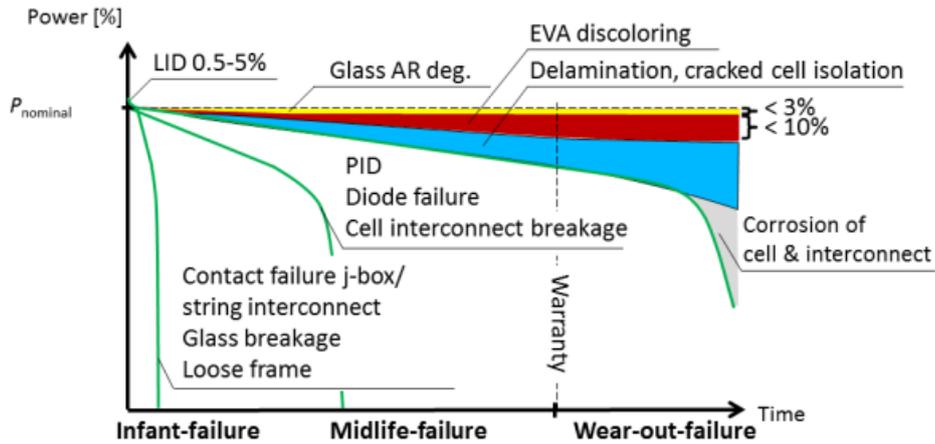


Figure 37 : Les principales voies de dégradation des modules PV à cellule silicium et leur impact sur leur puissance dans le temps [118].

Certaines dégradations surviennent très tôt dans la vie du module (*infant failure*). Ce sont des défauts liés à la fiabilité de la conception du module ou à un incident de maintenance lors du transport ou de l'installation. Les autres défauts tels que le PID ou décoloration de l'encapsulant apparaissent bien plus tardivement, mais peuvent affecter fortement les performances du module PV. Ils sont liés aux contraintes environnementales associées au milieu d'installation du module. Certains d'entre eux sont provoqués ou amplifiés par le rayonnement UV. Nous faisons état dans cette section des observations de ces dégradations et des mécanismes proposés pour en expliquer l'origine. Notons que nous considérons ici des modules avec encapsulant de base polyéthylène, tel que l'EVA.

Dans la littérature, nous pouvons relever plusieurs phénomènes de dégradation directement liés aux UV qui peuvent concerner les modules SHJ bi-verre que nous étudierons. Il s'agit des dégradations des cellules PV dites induites par les UV (UVID), de phénomènes de décoloration, de la formation d'espèces chimiques corrosives et de la modification des propriétés mécaniques et barrière de l'encapsulant.

UVID

Lorsqu'elle est exposée au rayonnement UV, le fonctionnement de la cellule PV SHJ peut être directement impacté. En effet, Sinha *et al.* [119] ont par exemple observé une dégradation de la passivation de ce type de cellule sous irradiation UV. Ce défaut serait lié à la dégradation des liaisons Si-H du silicium amorphe hydrogéné. La généralisation de cette observation à toutes les cellules SHJ est discutée dans le chapitre 3. Par ailleurs, Lelièvre *et al.* [120] ont noté une diminution du courant photogénéré de modules PV équipés de cellules SHJ lors de tests de vieillissement sous UV, qui serait liée à une opacification du TCO (oxyde transparent conducteur en surface de la cellule).

Décoloration de l'encapsulant

Le jaunissement de l'encapsulant, présenté en Figure 38, est une conséquence d'une longue exposition du module PV en extérieur [121]. Il s'agit de l'apparition progressive de taches de couleur jaune à marron de taille variable en face avant du module.

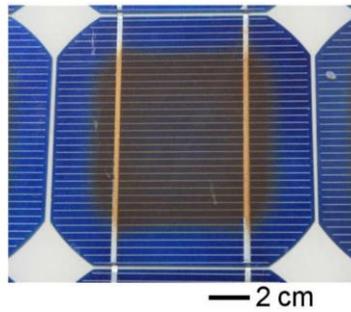


Figure 38 : Jaunissement de l'EVA d'un module PV en extérieur [122].

Au début de la production d'électricité photovoltaïque à grande échelle, la centrale photovoltaïque ARCO installée en Californie en 1982 a permis l'une des premières observations d'un jaunissement important de l'EVA sur le terrain [123]. Cette décoloration peut être responsable d'une perte de puissance élevée. Par exemple, ce phénomène a causé une diminution du courant de plus de 10 % sur des modules PV exposés pendant 15 ans en Arizona [124].

Le jaunissement de l'encapsulant a été reproduit en laboratoire lors de test de vieillissements accélérés sous UV [125], mettant en évidence le rôle de l'irradiation dans l'apparition de ce phénomène. Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer l'apparition de jaunissement dans des conditions extérieures pour les modules à base d'EVA : la désacétylation (perte de la fonction acétate) et la dégradation des additifs. D'une part, Czanderna et Pern ont écrit en 1996 que le jaunissement d'un EVA stabilisé (par des additifs) était dû à la dégradation de la matrice polymère et plus particulièrement à la désacétylation causée par la photooxydation des chaînes carbonées [126]. S'appuyant sur des mesures de fluorescence UV, ils ont remarqué une production de polyènes (alternance de doubles et simples liaisons dans la matrice polymère) et de carbonyles α,β -insaturés (liaison $C=C$ adjacente à un carbonyle $C=O$) en parallèle du jaunissement des modules et ont identifié ces chromophores comme étant ceux responsables de la décoloration. D'autre part, après une caractérisation approfondie de l'EVA extrait de modules vieillis en extérieur, Holley *et al.* [125] n'ont montré aucun signe de désacétylation de l'EVA ni de formation d'insaturation où le jaunissement est apparu. Sur la base de cette observation, ils ont écarté l'hypothèse de dégradation de la matrice et ont évoqué le rôle des additifs et, plus précisément, des agents de réticulation comme les peroxydes. Jentsch *et al.* [114] ont appuyé l'hypothèse des additifs en comparant la décoloration d'un EVA sans stabilisant avec celle d'un EVA stabilisé par hydroxybenzophénone (absorbeur UV commun) ou arylphosphite (antioxydant secondaire). Dans ces deux derniers cas, l'encapsulant subit un jaunissement intense alors que l'EVA sans stabilisant n'est que faiblement décoloré. Ce résultat démontre l'implication des stabilisants dans la dégradation optique de l'EVA par le rayonnement UV.

Comme le montre la Figure 38, le jaunissement de l'encapsulant n'est pas homogène sur la surface du module PV. Il est intense au centre de la cellule et absent des bords. Ce gradient serait dû au phénomène de photoblanchiment qui consommerait par photooxydation les chromophores responsables du jaunissement [127]. En l'absence d'un *backsheet* généralement perméable à l'oxygène, la diffusion de l'oxygène dans module PV bi-verre ne peut être que latérale. Le photoblanchiment des chromophores est alors limité, ce qui explique le jaunissement plus intense des modules bi-verre [128].

Acide acétique

L'exposition de l'EVA au rayonnement UV provoque la formation d'acide acétique (1.2.2), que l'on peut alors retrouver dans la structure du module PV [129]. Cette espèce chimique peut corroder certains métaux utilisés dans les métallisations des cellules et dans les alliages de brasures des rubans d'interconnexion [130]. La production d'acide acétique lors du vieillissement de l'EVA peut alors impacter

la puissance délivrée par le module PV par augmentation des pertes résistives [131].

Propriétés mécaniques de l'encapsulant

Sous rayonnement UV, l'état de l'encapsulant évolue du fait de sa photooxydation. Les réticulations et coupures de chaînes modifient ses propriétés mécaniques en altérant sa structure moléculaire et sa microstructure [132]. Il devient plus fragile et sa résistance mécanique diminue [133][134]. Par ailleurs, l'adhésion des encapsulants aux autres éléments du module peut être compromise par l'irradiation. En effet, l'acide benzoïque ou ses dérivés, produits lors de la dégradation sous UV de certains additifs photostabilisants (absorbeur UV, phosphite), pourraient catalyser l'hydrolyse des promoteurs d'adhésion de l'encapsulant (silane) et rompre les liaisons d'interface [114]. Ces modifications favoriseraient ainsi la délamination du module PV.

Propriétés barrières de l'encapsulant

Les propriétés de barrière au gaz de l'encapsulant peuvent aussi évoluer avec la photooxydation de l'encapsulant [135] et favoriser la pénétration d'eau dans le module photovoltaïque. De plus, la dégradation de l'interface encapsulant/verre peut amorcer une délamination [136] potentiellement amplifiée par cyclage thermique et favoriser la pénétration d'humidité dans le module PV [137]. Un exemple de délamination d'un module photovoltaïque est donné en Figure 39.



Figure 39 : Délamination de modules exposés en Floride [138]. Elle intervient ici au niveau des rubans d'interconnexion et des bords de cellule et se distingue par des tâches laiteuses dues à la présence d'air entre l'encapsulant et la cellule.

L'entrée d'humidité dans le module PV peut être source de nombreuses dégradations, telles que la corrosion de la métallisation [130] ou la dégradation de la passivation de la cellule SHJ à l'interface a-Si:H/c-Si [139]. Elle peut également induire l'hydrolyse des liaisons établies par ses agents d'adhésion [131], désolidarisant l'encapsulant du verre [140] ou de la cellule [141] et favorisant la délamination. La présence d'humidité dans le module PV favoriserait aussi le PID des cellules SHJ, pouvant entraîner la dépasseivation des cellules du fait de la migration d'ions sodium [142].

En outre, des travaux d'Arruti *et al.* [143] sur des mini-modules à cellule SHJ font part d'un mécanisme de dégradation impliquant la couche de verre et l'humidité (Figure 40).

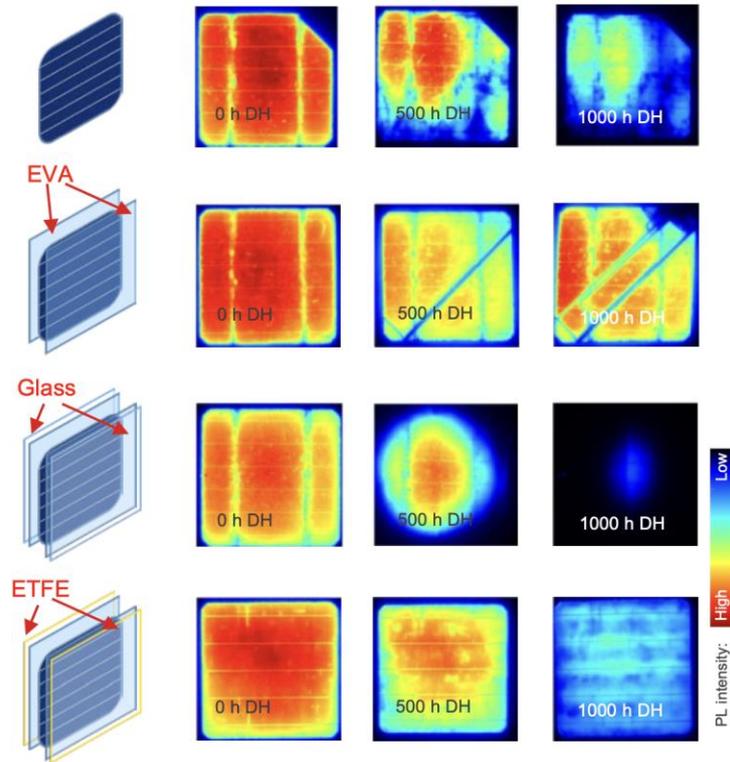


Figure 40 : Evolution des clichés de photoluminescence de modules PV à cellule SHJ après vieillissement DH [143]. Les zones bleues correspondent à une désactivation locale de la cellule. L'ETFE est un polymère qui remplace le verre dans la dernière configuration.

Des cellules photovoltaïques SHJ ont été encapsulées dans différents matériaux (EVA, EVA/verre, EVA/ETFE), vieilles pendant 1000 heures à 85 °C et 85 % d'humidité (test DH) puis caractérisées en photoluminescence (PL, voir chapitre 2). On constate une dégradation accélérée lorsque du verre est ajouté dans l'encapsulation (cliché presque entièrement noir). Selon les auteurs, la dégradation accélérée de la cellule lors du test DH peut être imputée à la lixiviation du verre par l'eau qui permettrait la formation et le transfert dans la cellule de produits corrosifs tels que la soude.

Lorsque sont réunis l'irradiation, l'humidité et des conditions de cyclage thermique (variations cycliques de la température), les dégradations du module peuvent être démultipliées. En effet, l'eau dans le module, dont l'entrée est favorisée par la délamination et la modification de l'encapsulant, peut se condenser, geler et fondre, et se vaporiser à nouveau. Le volume de l'eau dans ces différents états physiques variant fortement, des contraintes mécaniques se développent à l'intérieur du module et accélèrent drastiquement la délamination de la structure [135].

Les modes de dégradation cités sont susceptibles d'affecter les modules photovoltaïques à cellules SHJ en extérieur. Pour concevoir un module robuste, il est nécessaire d'étudier sa résistance aux conditions spécifiques de son milieu d'opération par des tests de vieillissement.

1.3.2. Tests de vieillissement accéléré sous UV

La durabilité d'un produit correspond à la période pendant laquelle il remplit sa fonction et, par extension, au temps écoulé entre son installation et sa réparation (ou son remplacement) [144]. D'après les niveaux de garantie proposés par les fabricants, celle du module photovoltaïque peut être définie comme la durée pendant laquelle le module maintient sa puissance à au moins 80 % de son niveau initial

[145]. Aujourd'hui, cette période est d'au moins 25 ans [146]. Pour rester en phase avec la dynamique industrielle qui impose le développement fréquent de nouveaux modules photovoltaïques, les tests de vieillissement ne peuvent durer plus de quelques mois. Il est donc nécessaire d'accélérer les dégradations du module afin de connaître leurs effets sur le long terme. Nous décrivons dans cette partie les tests de vieillissement accélérés sous UV réalisés sur les polymères et les modules photovoltaïques, ainsi que leurs limites en ce qui concerne l'évaluation de la durabilité des matériaux sur le long terme.

1.3.2.1. Dispositifs d'éclairage UV

Sont proposées ici les différentes installations permettant d'accélérer les processus de photovieillissement des matériaux et des structures plus complexes, telles que les modules photovoltaïques. Avant de présenter les diverses enceintes de vieillissement, il est nécessaire de considérer la variabilité des paramètres de vieillissement naturel en fonction des saisons et de la localisation de l'installation photovoltaïque. En effet, le spectre solaire AM 1.5G faisant office de référence pour l'industrie du photovoltaïque terrestre n'est pas strictement représentatif des conditions d'opération des modules PV. L'éclairage (ou irradiance) solaire n'est pas homogène sur la surface de la Terre et varie tout au long de l'année. Par exemple, on constate en Figure 41 des éclairagements pouvant varier du simple au double sur un territoire comme les Etats-Unis. On observe des différences d'éclairage similaires entre l'été et l'hiver.

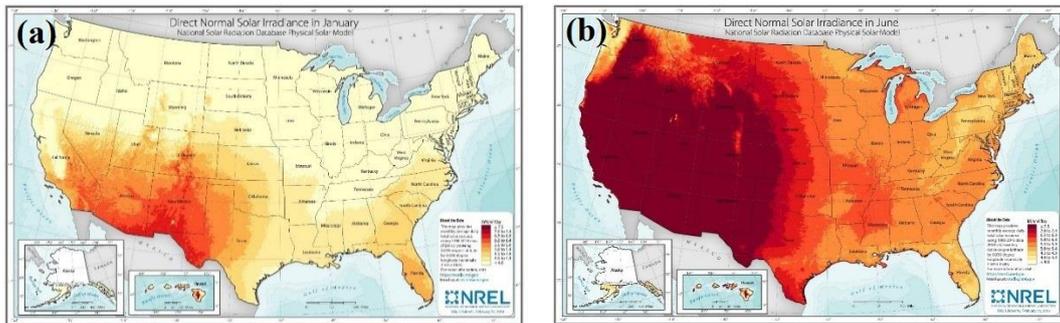


Figure 41 : Modélisation de l'éclairage solaire direct moyen reçu sur le territoire américain en janvier (a) et en juin (b) [147]. Le jaune pâle représente un éclairage inférieur à $4 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et le pourpre un éclairage supérieur à $7.5 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

La répartition spectrale de l'irradiance peut aussi varier au cours de l'année et en fonction du lieu [148]. Ainsi, si selon le spectre AM 1.5G, les UV représentent 4.6 % des émissions, leur proportion s'élève à 5.8 % dans le désert d'Atacama au Chili [149]. De même, les niveaux d'UVB (280-320 nm) et d'UVA (320-400 nm) dépendent de la région et de la saison considérées.

Exposer des modules en extérieur dans un milieu aux conditions plus sévères que celles du milieu de destination peut s'apparenter à un test de vieillissement accéléré. De même, l'accélération du photovieillissement par rapport au site d'installation pourra être très différente en fonction de l'ombrage local, de l'inclinaison des modules ou encore de la présence de concentrateurs ou systèmes de suivi du soleil [150].

Cependant, c'est en laboratoire que les conditions les plus sévères peuvent être atteintes, permettant potentiellement une plus forte accélération du photovieillissement. Il existe divers types de chambre d'irradiation dédiées à l'accélération du vieillissement sous UV des matériaux. Parmi les premiers modèles créés, on retrouve les enceintes équipées de lampes à arc au carbone. Il en existe deux

sortes : celles à flamme sous enveloppe et celles à flamme nue [151]. Les premières ont été développées dès le début du 20^{ème} siècle. Leur spectre d'émission, présenté en Figure 42-a, se compose essentiellement de deux bandes de haute intensité localisées dans la région des UVA. Les lampes à arc carbone à flamme nue ont un spectre d'émission plus proches du spectre solaire, qui comprend de l'UVB (Figure 42-b). Cependant, ces dernières émettent également des UVC (longueur d'onde entre 100 et 280 nm), rayonnement ne parvenant pas à la surface terrestre et pouvant provoquer des dégradations de modules PV non observées sous irradiation naturelle. Des filtres en verres spéciaux peuvent être utilisés pour adapter le spectre d'émission de ce dispositif à celui du Soleil [152].

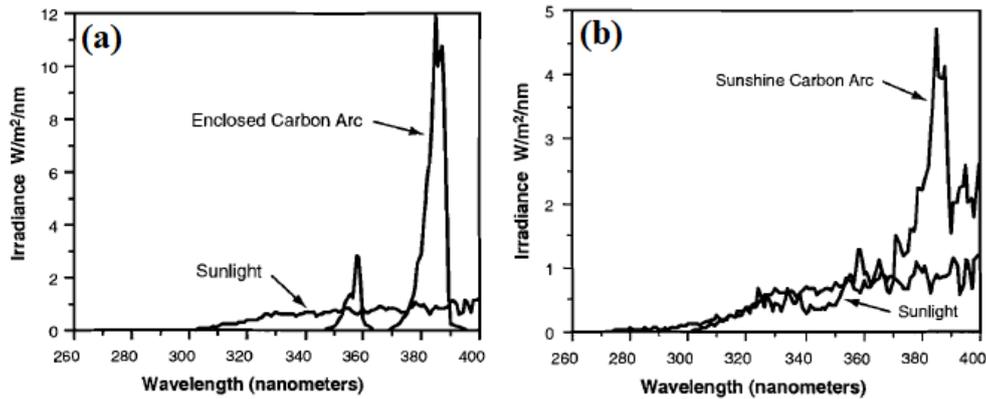


Figure 42 : Spectre d'émission d'une lampe à arc carbone à flamme sous enveloppe (a) et nue (b) [151].

Les lampes à vapeur de mercure sont des dispositifs d'irradiation UV également introduits dans les années 1920 [153]. Ils trouvent encore aujourd'hui leur application dans les tests de vieillissement accélérés, par exemple en chimie des matériaux [154]. Les lampes à vapeur de mercure sont caractérisées par un spectre d'émission sous forme de raies très fines (Figure 43). Des filtres sont utilisés pour supprimer les UVC.

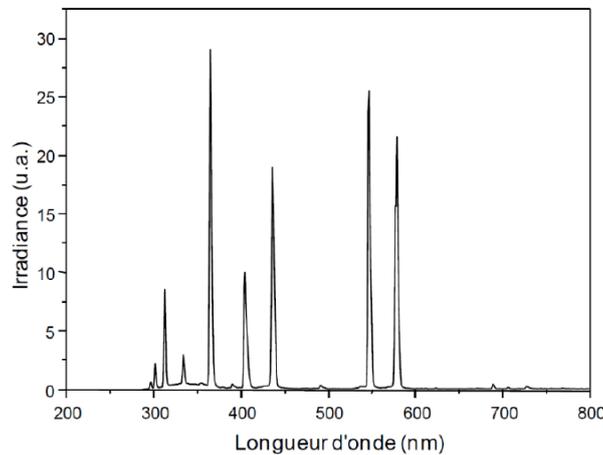


Figure 43 : Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression avec enveloppe en verre borosilicaté [155].

Toutefois, pour l'industrie photovoltaïque actuelle, les chambres d'éclairage UV les plus courantes reposent sur des lampes à arc au xénon ou des tubes fluorescents [156]. Les lampes à arc xénon sont très utilisées pour réaliser des photovieillissements. Cela s'explique par leur capacité à reproduire fidèlement le spectre solaire, comme l'atteste la comparaison des spectres d'émission en Figure 44. Notons que ces lampes sont entourées d'un verre filtrant (une ou deux couches de borosilicate par exemple [151]) pour filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm et reproduire le spectre UV du Soleil. Le rayonnement infrarouge peut lui aussi être filtré afin de mieux réguler la température de l'enceinte [157].

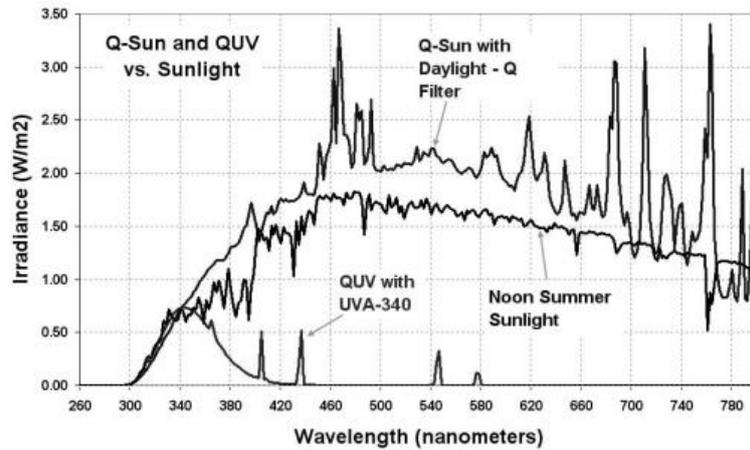


Figure 44 : Spectre d'émission d'une lampe à arc xénon (modèle « Q-Sun ») et de tubes fluorescents (modèle « QUV ») [158].

Les tubes fluorescents émettent essentiellement dans l'UV. Ils se déclinent en plusieurs modèles, chacun caractérisé par la longueur d'onde à laquelle l'irradiance est maximale. On représente en Figure 45-a le spectre d'émission des tubes UV-313 et en Figure 45-b celui des tubes UVA-340.

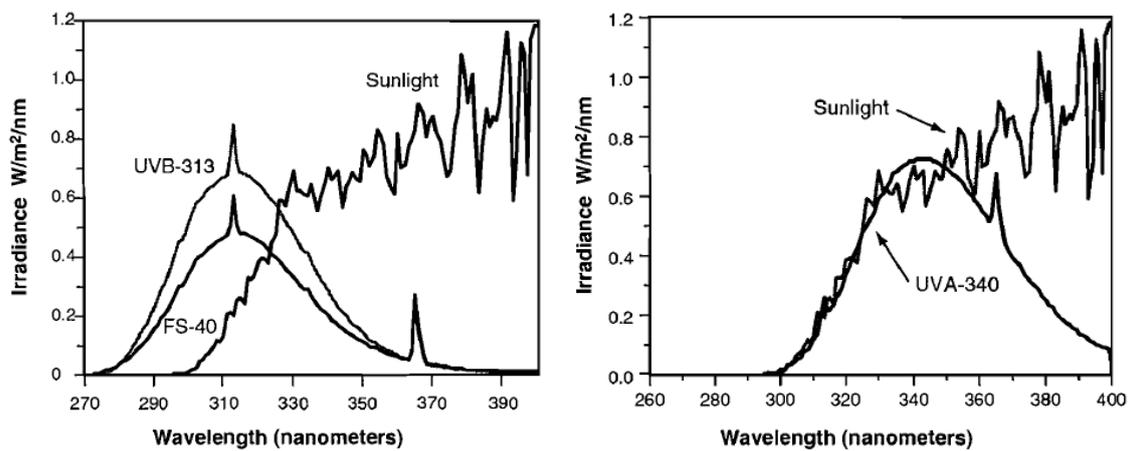


Figure 45 : Spectre d'émission des tubes fluorescents UVB-313 et 340 [151].

Ainsi, certains tubes comme les UVB-313 émettent dans l'UVC, l'UVB et l'UVA, alors que les lampes UVA-340, préférées pour leur meilleure représentativité du rayonnement solaire, n'émettent que dans l'UVB et l'UVA. Enfin, il est possible de réaliser des dispositifs d'irradiation dans lesquels plusieurs types de tubes sont présents pour disposer d'un spectre d'émission élargi [159].

D'autres types de lampes plus récents sont également utilisés pour réaliser des tests de vieillissement sous UV. Des ampoules contenant à la fois du mercure et des halogénures métalliques sont par exemple présentes dans différents prototypes de chambre UV tels que la SPHERE du NIST [160] ou la Super UV de Eye Lighting [161]. La Figure 46 présente la comparaison du spectre solaire avec celui de la SPHERE. L'émission de cette dernière est presque intégralement ultraviolette et s'étend en dehors des limites du spectre solaire, jusqu'à 290 nm.

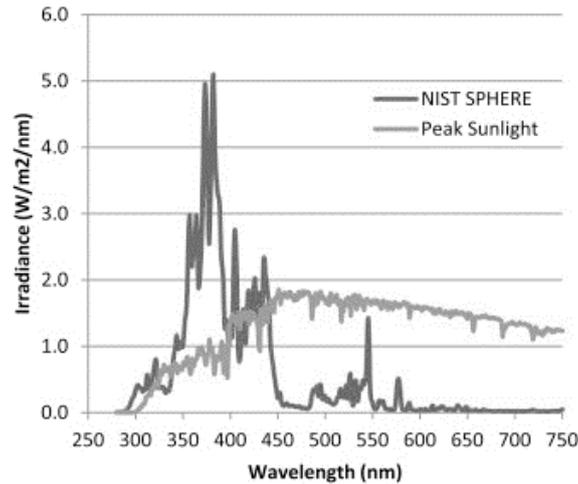


Figure 46 : Spectre d'émission d'une lampe aux halogénures métalliques. Adapté de [162].

Enfin, avec l'essor des technologies optoélectroniques, il devient possible de concevoir des prototypes d'enceinte d'irradiation à base de LED (Diodes Électroluminescentes) UV. Ces dernières sont caractérisées par un spectre d'émission très étroit (largeur de bande à mi-hauteur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, voir Figure 47) ainsi que par une intensité lumineuse potentiellement très élevée (plus de 1 kW pour les LED UVA) [163]. Notons que cette forte intensité n'induit pas nécessairement d'augmentation de température importante [164], contrairement aux autres types de lampe. Bien qu'elles ne recouvrent qu'une faible part du spectre solaire, il en existe plusieurs variantes avec une longueur d'onde d'émission différente. Elles présentent ainsi l'avantage de pouvoir isoler les effets spécifiques aux différentes longueurs d'onde solaires.

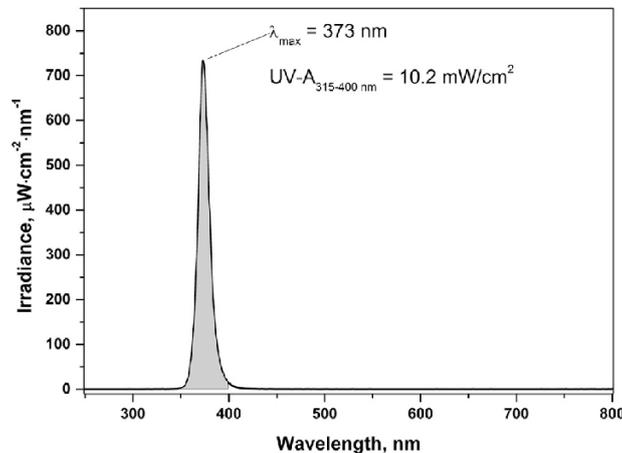


Figure 47 : Spectre d'émission d'une LED UV [165].

Les moyens permettant le vieillissement accéléré de matériaux ou de modules PV sous UV sont nombreux. Ils peuvent consister en des installations extérieures ou des chambres de vieillissement accéléré. Parmi ces dernières, chaque technologie dispose de son spectre d'émission, plus ou moins éloigné du spectre solaire. D'autres conditions de test peuvent aussi dépendre de la lampe utilisée comme l'intensité ou la température de l'échantillon. Nous donnons dans la partie suivante les niveaux usuels de ces paramètres pour les tests de vieillissement accéléré des module PV.

1.3.2.2. Paramètres de vieillissement en chambre d'irradiation UV

Le domaine photovoltaïque dispose de plusieurs normes qui abordent la résistance aux UV des différents matériaux utilisés ou des modules. Dans le cas de modules sans *backsheet*, on retrouve les normes de qualification de design (IEC 61215), de sûreté de fonctionnement (IEC 61730) et une norme de procédure de mesures sur les matériaux du PV (IEC 62788) [166]. Ces textes encadrent les tests de vieillissement accéléré dans la limite des connaissances actuelles sur la dégradation des modules PV sous UV et des moyens techniques usuels. Quatre paramètres majeurs de test sont considérés : l'intensité lumineuse (irradiance), le spectre d'émission, la température et la durée de l'essai.

Intensité lumineuse et dose d'irradiation

L'intensité, ou irradiance, des lampes de vieillissement UV est un facteur permettant potentiellement d'accélérer un test de vieillissement. Cependant, faire varier ce paramètre peut également entraîner une déformation du mode de dégradation de l'échantillon testé [167]. Dans le cas des polymères par exemple, et donc des encapsulants, augmenter l'irradiance pourrait permettre d'augmenter la vitesse de réaction. Il existe toutefois des limites, comme le rapportent Therias *et al.* dans un article récent traitant de la photooxydation d'un polyéthylène [168]. Le rayonnement UV permet la création de radicaux libres. S'ils sont formés en faible quantité, ils peuvent réagir avec la matrice polymère (voir II-B). En revanche, s'ils sont formés très rapidement et que leur concentration devient très importante, ils peuvent se recombinaison pour produire des espèces inactives, et de fait, ne pas participer à la photooxydation de l'encapsulant. Ainsi, une intensité trop importante peut entraîner une dégradation trop sévère par rapport au vieillissement naturel, ou au contraire sous-estimer son impact.

L'intensité de la source UV proposée par les normes varie en fonction de l'objectif. Dans les normes de qualification des modules (IEC 61215 et 61730), les tests fixent une dose d'irradiation UV, produit de l'intensité lumineuse et du temps. Dans ces textes, les doses maximales respectives appliquées sur la face avant du module sont 15 et 60 kWh.m⁻². Il s'agit ici de s'assurer que le module ne subira pas de dysfonctionnement précoce dans son milieu d'opération. Le temps de test n'est pas fixé et la plage d'irradiance UV est grande : jusqu'à 5 fois l'intensité du spectre AM1.5G sur cette gamme spectrale [169] (50 à 250 W.m⁻² entre 280 à 400 nm).

Cela n'est pas le cas de l'étude de la durabilité des composants du module PV proposée par la norme IEC 62788. Le texte ne recommande pas de dose mais un temps de vieillissement accéléré de 4000 h, soit environ cinq mois et demi d'irradiation continue à une intensité maximale de 0,8 W/m²/nm à 340 nm (contre 0.5 W/m²/nm pour le spectre AM1.5G) [156]. Les auteurs de cette norme font donc le choix prudent de limiter l'intensité de la source UV mais aussi la possible accélération des réactions pour diminuer le risque de déformation des mécanismes de dégradation lors des tests de modules PV.

Les textes de ces normes suggèrent également une exposition continue afin d'accélérer le photovieillissement vis-à-vis du cycle jour-nuit. Cependant, cela peut affecter la répartition spatiale de certaines espèces chimiques dans le matériau [170], en ne permettant pas la diffusion de molécules (par ex. les stabilisants) qui se produirait la nuit. De ce fait, certains modes de dégradation pourront être altérés en chambre d'irradiation, ce qui aurait un impact sur la représentativité du test.

Les pronostics réalisés à partir de test sous irradiance UV élevées sont des indications qu'il faut analyser avec précaution : l'utilisation d'une source lumineuse de très forte intensité reste un moyen d'accélération des vieillissements dont la représentativité par rapport au vieillissement naturel doit être évaluée.

Spectre d'émission

Afin que les tests de photovieillissement soient les plus représentatifs des phénomènes ayant lieu en extérieur, il est recommandé d'utiliser des lampes dont le spectre d'émission est proche de celui de la source de radiation naturelle. Nous rappelons que dans le cas des modules photovoltaïques terrestres, le spectre de référence est le spectre solaire AM 1.5G. Les lampes à arc au xénon filtrées sont donc de très bons candidats pour les essais de vieillissement UV associés (Figure 44), ce qui explique leur forte utilisation.

Selon le type de matériau et les phénomènes étudiés, il est aussi possible de réaliser les tests de vieillissement avec d'autres sources. Par exemple, en plus des lampes au xénon, la norme IEC 62788-2 recommande l'utilisation des tubes fluorescents UVA-340 pour la réalisation des essais de vieillissement [156]. Dans le cas des encapsulants, les lampes émettant principalement dans l'UV peuvent permettre de raccourcir les durées de test des matrices polymère (1.2.1). En revanche, les rayonnements très énergétiques tels que l'UVC ne parvenant pas à la surface terrestre sont eux à proscrire. Bien qu'ils puissent provoquer une accélération du photovieillissement, le risque de déformation des mécanismes de dégradation des matériaux, et donc de vieillissements non représentatifs, est trop important. Ils peuvent par exemple provoquer des réactions photochimiques des polymères tels que les encapsulants, avec des chromophores qui n'absorbent pas les photons du spectre solaire, et produire des réactions qui n'auraient pas lieu sous irradiation solaire dans des conditions de vieillissement naturel [171].

Température

Un autre moyen d'accélérer les tests de vieillissement est de choisir une température de chambre supérieure à celle atteinte sur le futur milieu d'opération du module PV. Cependant, certains composants, dont les encapsulants, adoptent des microstructures différentes à partir d'un certain seuil de température qui peut être dépassé avec une enceinte de vieillissement classique. Or une modification structurale du matériau est susceptible d'altérer certaines de ses propriétés d'usage, ce qui peut alors déformer les modes de dégradation du module PV par rapport à un vieillissement naturel [167]. Une élévation trop importante de la température peut aussi permettre l'activation d'un mécanisme réactionnel différent, donnant naissance à une dégradation macroscopique anormale [75]. A ce sujet, la norme IEC 61215 préconise de choisir une température de chambre dans la gamme 55-65 °C [169], ce qui correspond aux valeurs moyennes atteintes par les composants du module sous irradiation naturelle prolongée [172]. Notons toutefois que la température du module testé est généralement plus élevée que celle de la chambre du fait de la forte absorption des cellules. Par ailleurs, certains industriels proposent des tests de vieillissement UV à des températures plus élevées. C'est notamment le cas de la séquence MAST (*Module Accelerated Sequential Test*) de DuPont lors de laquelle la température du module atteint, voire dépasse, 90 °C [173].

La durée de test est limitée par une compétitivité très forte au sein de l'industrie photovoltaïque, qui impose des tests ne pouvant excéder quelques mois. Afin d'accélérer les tests de vieillissement des modules PV et de leurs composants, il est envisageable de faire varier les quatre paramètres présentés précédemment, en s'assurant toutefois de la représentativité de l'essai par rapport au vieillissement naturel. Cette dernière condition doit être vérifiée pour chaque type d'échantillon (différents matériaux, différentes architectures *etc.*) [174]. Il s'agit d'une condition nécessaire pour atteindre l'objectif final : estimer la durée de vie du dispositif testé.

1.3.3. Prévision de durée de vie

Il existe des modèles, pr esent es dans cette section, qui permettent en principe d'évaluer la durabilité sous UV d'un module photovoltaïque en calculant la vitesse de dégradation d'une des propriétés du module ou de ses composants à partir des mesures réalisées lors des essais de vieillissement acc el er e. Notons que ces vitesses dépendent de la propriété suivie, qui peut être par exemple l'avancement de la photooxydation de l'encapsulant ou la puissance électrique du module photovoltaïque.

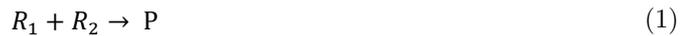
1.3.3.1. Modéliser la dégradation des encapsulants

Certaines lois générales permettent (avec certaines limites) d'estimer la vitesse de dégradation des propriétés des encapsulants dans des conditions de vieillissement spécifiques. Ces lois peuvent notamment s'appliquer aux encapsulants sous irradiation UV. Nous présentons ici les lois d'Arrhenius et de réciprocité, qui permettent d'extrapoler les cinétiques de réaction à différentes températures et irradiances UV, respectivement.

La loi d'Arrhenius

La température permet d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Elle est donc prise en compte dans le calcul des vitesses de réaction chimique.

Soit la réaction suivante :



La vitesse de réaction v s'écrit :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k \times f([R_1], [R_2], [P]) \quad (2)$$

où k est la constante de vitesse et f une fonction des concentrations $[X]$ des espèces X dépendant de l'ordre de la réaction [175].

La loi d'Arrhenius donne une relation entre la constante de vitesse et la température T (en Kelvin) [176] :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

avec A un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), et R la constante des gaz parfaits ($R \approx 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

On réécrit alors l'équation (2) :

$$\frac{d[P]}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f([R_1], [R_2], [P]) \quad (4)$$

On peut linéariser cette équation avec le logarithme népérien :

$$\ln \frac{d[P]}{dt} = \frac{-E_a}{RT} + \ln[A \times f([R_1], [R_2], [P])] \quad (5)$$

Si la courbe obtenue en traçant l'évolution du logarithme de la vitesse de réaction en fonction de la température est une droite, le mécanisme réactionnel suit une loi d'Arrhenius et E_a peut être calculée. En supposant que le mécanisme réactionnel ne varie pas avec la température et qu' E_a est constante sur la gamme de température concernée (température d'usage à température de vieillissement acc el er e), la vitesse de réaction pour une autre température peut alors être extrapolée. Il s'agit d'une méthode très utilisée pour la prévision de durée de vie des polymères, souvent étendue au suivi d'une propriété d'usage

(par ex. allongement à la rupture) et non plus simplement à la concentration d'un produit de réaction [177].

L'énergie d'activation d'une réaction peut varier d'une plage de température à une autre. C'est ce qu'on constate en Figure 48-a, dans laquelle est tracé le logarithme de l'avancement de la dégradation d'un polyuréthane à un temps donné en fonction de l'inverse de la température.

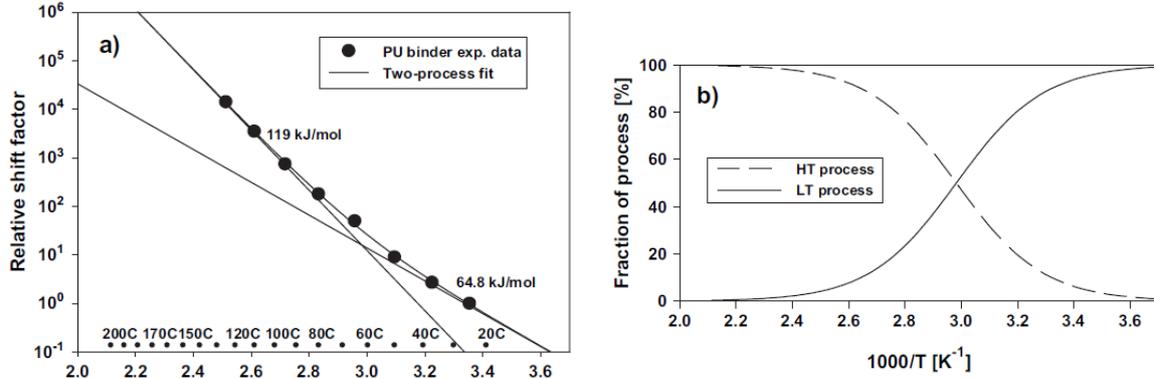


Figure 48 : Application de la loi d'Arrhenius à la dégradation d'un polyuréthane. Adapté de [178]. Le relative shift factor correspond au logarithme du taux de dégradation. Deux mécanismes de dégradation d'énergie d'activation différente entrent en compétition.

La régression linéaire est effectuée sur deux parties distinctes du tracé (entre 20 et 40 °C et entre 90 et 150 °C). Les droites obtenues présentent des pentes différentes, ce qui signifie que les énergies d'activations calculées sont différentes. Comme le montre la Figure 48-b, cela signifie que les mécanismes réactionnels à haute (HT) et basse température (LT) diffèrent. Dans ce cas, la loi d'Arrhenius ne permet pas l'extrapolation de l'avancement de réaction d'une plage de température à une autre.

Dans le cas de mécanismes impliquant des réactions photochimiques comme la photooxydation des polymères, la méthodologie d'Arrhenius n'est parfois pas suffisante pour extrapoler la vitesse de réaction [179]. Il faut alors la combiner avec la loi de réciprocity.

La loi de réciprocity

Les réactions photochimiques sont des réactions élémentaires mettant en jeu un chromophore Ch qui, après absorption d'un photon $h\nu$, forme un produit P :



La vitesse v d'une telle réaction dépend de son rendement quantique Φ , de l'intensité I_a absorbée et de la concentration du produit $[P]$ [180] :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \Phi I_a \quad (7)$$

Au bout d'une durée t , on a donc :

$$[P] = \Phi I_a t \quad (8)$$

L'énoncé de la loi de réciprocity simplifie cette équation [181], en supposant que la concentration de chromophore n'est pas limitante :

$$[P] = \alpha I_s t = \alpha D \quad (9)$$

avec α une constante et I_s l'intensité de la source lumineuse.

L'avancement de la réaction, qui se traduit ici par la concentration du produit $[P]$, est alors proportionnel

à la dose d'irradiation D . D'après ce modèle, il suffit donc que deux essais de vieillissement présentent des doses d'irradiation identiques pour que l'avancement de la réaction photochimique à l'issue des tests soit la même.

Cependant, cette loi n'est pas toujours valide [182]. Il peut arriver qu'à même dose d'irradiation mais pour des durées différentes avec des irradiances différentes, les deux tests n'aboutissent pas au même avancement de réaction. Il est généralement plus faible dans le cas d'une durée de photovieillissement réduite [183]. Constatant ce phénomène dans le cadre d'impression de plaques photographiques, l'astrophysicien Karl Schwarzschild proposa en 1900 une correction du modèle pour l'adapter à ses observations [184]. Notons que le niveau de correction est spécifique à la réaction étudiée [181]. Elle prend la forme d'un coefficient p , dit de Schwarzschild, placé en exposant de l'irradiance ou du temps pour représenter un écart à la loi de réciprocity [144]. On peut ainsi écrire :

$$[P] = \alpha I_s^p t \quad (10)$$

Cette équation peut être linéarisée par la fonction logarithme de base 10 et réécrite sous la forme suivante :

$$\log t = \log[P] - \log \alpha - p \log I_s \quad (11)$$

Si l'on connaît la durée de vieillissement au bout de laquelle on atteint une concentration $[P]$ donnée sous différentes irradiances, il devient possible de calculer a et p par régression linéaire. Dès lors, l'extrapolation de l'avancement de la réaction pour tout couple (t, I) est en principe permise par l'équation (10).

Toutefois, ce modèle connaît certaines limites. Le coefficient de Schwarzschild peut par exemple être dépendant du niveau d'irradiance de test [181] ou de la température si elle varie beaucoup [185]. Cela limite les plages de niveaux de paramètres sur lesquelles l'extrapolation de l'avancement de la réaction sera valide.

On retrouve les lois d'Arrhenius et de réciprocity dans des modèles de prévision dont le but est d'estimer la durabilité de systèmes avancés dans un environnement complexe, où les facteurs influant sur la cinétique de dégradation sont multiples. Certains modèles de ce genre sont utilisés pour calculer la durée de vie des modules photovoltaïques.

1.3.3.2. Estimer la durée de vie du module PV

Plusieurs auteurs ont tenté de simuler la dégradation de la puissance d'un module photovoltaïque tout au long de sa vie pour estimer sa durée de vie dans un milieu donné. Pour cela, ils se sont basés sur des données de terrain, qui ont été parfois couplées aux lois mentionnées dans la partie précédente (Arrhenius, réciprocity).

Dans le domaine du photovoltaïque, il est courant d'assimiler la perte de performance d'un module à une variation linéaire de la puissance du module [186]. Cependant, il a été montré par des mesures sur le terrain que cette variation pouvait prendre d'autres formes. En 2011, Pan *et al.* [187] proposent un modèle exponentiel qui décrirait plus fidèlement l'évolution de la puissance des modules dans leur milieu d'opération, en se basant sur des données collectées en Arizona. Si P_t représente la puissance du module à un instant t et P_0 sa puissance initiale, ce modèle donne :

$$\frac{P_t}{P_0} = e^{-bt^a} \quad (12)$$

où a et b sont des constantes liées à la nature des matériaux utilisés et aux conditions environnementales.

En outre, d'autres modèles ont été mis au point pour lier les observations sur le terrain à des modèles plus généraux. Ainsi, Kaaya *et al.* [188] ont publié un modèle notamment issu des lois de réciprocité et d'Arrhenius. Ils expriment le taux k de perte de puissance due aux photodégradations par une fonction de la dose d'UV reçue UV_{dose} , du taux d'humidité relative rh_{eff} et de la température du module T_m (en K) :

$$k = A_p (UV_{dose})^X (1 + rh_{eff}^n) e^{-\frac{E_P}{k_B T_m}} \quad (13)$$

où X est un coefficient de Schwarzschild global, E_P l'énergie d'activation apparente des photodégradations (en J), k_B la constante de Boltzmann ($k_B \approx 1.381 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) et A_p un facteur pré-exponentiel.

Le taux d'humidité relative est présent dans cette équation pour prendre en compte les éventuelles dégradations issues de couplages entre rayonnement UV et humidité.

Les auteurs proposent ensuite une expression de la perte de puissance basée sur ce taux et ajustée grâce à la collecte de premières données de terrain :

$$\frac{P_t}{P_0} = 1 - e^{-\left(\frac{B}{k_t}\right)^\mu} \quad (14)$$

avec B une constante liée aux matériaux utilisés et μ un paramètre d'ajustement.

La Figure 49 présente la comparaison de différentes prévisions de perte de puissance d'un module PV selon les modèles avec les mesures effectuées sur le terrain. Dans cet exemple, le modèle de Kaaya *et al.* est celui qui représente le plus fidèlement l'évolution des performances du module.

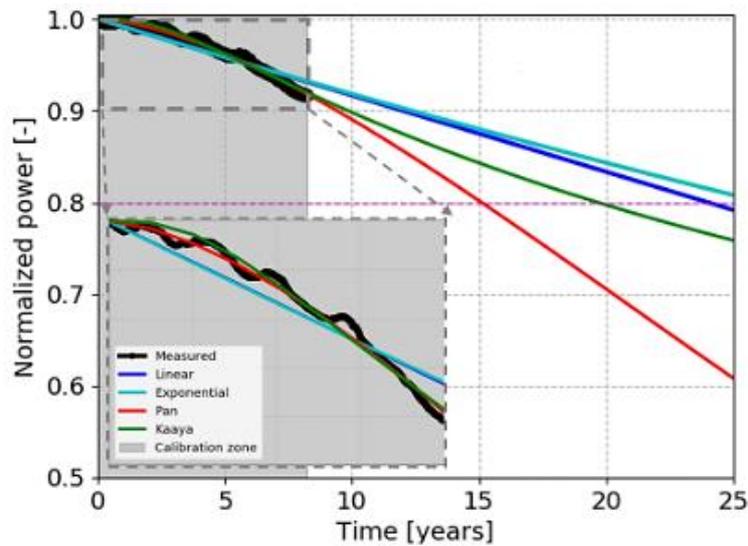


Figure 49 : Etalonnage et prévisions de dégradation de différents modèles. Adapté de [186].

Conclusion du chapitre

Les cellules photovoltaïques, qui permettent la conversion de la lumière en électricité, sont protégées de l'environnement extérieur par encapsulation. Lors du procédé de lamination, un polymère appelé encapsulant permet d'assembler le module photovoltaïque qui garantit la durabilité des cellules en son sein.

Cet encapsulant peut être une polyoléfine ramifiée (de base polyéthylène), une polyoléfine élastomère (POE) réticulée comme l'EVA, ou bien encore un élastomère oléfinique thermoplastique (TPO) pas ou très peu réticulée. Le choix de l'encapsulant porte sur ses propriétés optiques, mécaniques, thermiques, diélectriques, de barrière au gaz, mais aussi son coût et sa facilité de mise en forme. Ces propriétés peuvent être renforcées par l'ajout d'additifs de fonctionnalisation tels que les agents de réticulation ou les promoteurs d'adhésion.

Toutefois, les encapsulants se dégradent sous rayonnement UV. La photooxydation, mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne qui en est responsable, est décrite dans la littérature. Elle est amorcée par l'absorption de photons UV par des impuretés chromophores issues du procédé de fabrication ou de l'ajout d'additifs. Elle est ensuite propagée par des espèces radicalaires qui se multiplient ou se recombinent. La photooxydation entraîne la formation d'hydroxyles, de vinyles et de carbonyles. Connaissant les produits formés, il est alors possible de déterminer la vitesse de photooxydation par mesure de l'évolution de leur concentration en fonction du temps.

La photooxydation peut être ralentie par ajout d'additifs photostabilisants dans la formulation de l'encapsulant. On trouve parmi eux les absorbeurs UV, qui inhibent la dégradation de la matrice polymère par compétition d'absorption avec les impuretés chromophores de l'encapsulant. En outre, les antioxydants primaires neutralisent les radicaux et les antioxydants secondaires les hydroperoxydes, sources de radicaux sous rayonnement UV. Toutefois, les absorbeurs UV et certains antioxydants seraient susceptibles de former des espèces chimiques problématiques pour le module PV, entre autres responsables de la coloration de l'encapsulant.

Le rayonnement UV peut également endommager directement les cellules SHJ (UVID), entraîner le jaunissement et la fragilisation de l'encapsulant, provoquer la formation et la propagation d'espèces corrosives, et favoriser la délamination du module. Ces dégradations peuvent être accrues en présence d'humidité ou lors de cyclages thermiques.

Pour pouvoir proposer des solutions permettant de limiter ces dégradations, il est nécessaire d'étudier le comportement des différentes structures de module lors d'essais de vieillissement. Cependant, le temps alloué aux industriels pour effectuer ces tests est court du fait de l'évolution rapide des matières utilisées dans le secteur. Ces procédures doivent être brèves (quelques mois au maximum). Les tests de vieillissement sont donc accélérés en soumettant les modules PV ou leurs composants à des conditions environnementales plus sévères que celles auxquelles ils seront confrontés sur leur site d'installation. Ces essais sont encadrés par certaines normes qui limitent la sévérité des conditions des tests choisies pour leur qualification.

Il est ensuite possible d'extrapoler les résultats des tests de vieillissement accéléré sur un temps plus long en conditions réelles grâce à des lois générales (Arrhenius, réciprocité) ou grâce à des modèles spécifiques aux modules PV comme celui de Kaaya *et al.* [188].

Du fait de l'intérêt croissant que porte l'industrie photovoltaïque à cette technologie malgré sa sensibilité au rayonnement UV, nous nous intéresserons au vieillissement du module PV à cellules à hétérojonction a:Si:H/c:Si sous rayonnement UV, combiné ou non avec d'autres contraintes

environnementales. Etant donné l'importance que revêt l'encapsulant dans la structure du module PV, l'évolution de sa structure chimique et de certaines propriétés d'usage sous rayonnement UV fera par la suite l'objet d'une étude approfondie.

Références

- [1] ITRPV. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV): 2021 Results. 13rd edition, 2022.
- [2] B. Min, M. Müller, H. Wagner, G. Fischer, R. Brendel, P. P. Altermatt, H. Neuhaus. A roadmap toward 24% efficient PERC solar cells in industrial mass production. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7, 2017, 1541-1550.
- [3] C. R. Nave. P-N Junction. hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, 2017. [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>. [Accessed: Oct. 28, 2020]
- [4] K. Amara. Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1MW) interconnectée au réseau électrique moyenne tension. Master dissertation, UMMTO, 2015.
- [5] K. Yamamoto, K. Yoshikawa, H. Uzu, D. Adachi. High-efficiency heterojunction crystalline Si solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57, 2018, 08RB20.
- [6] A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz. Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3, 2013, 1184-1191.
- [7] T. Carrere, 2016. Procédés d'implantation ionique et structures innovantes pour les cellules photovoltaïques à hétérojonctions de silicium. PhD dissertation, University of Paris-Saclay.
- [8] S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, L. Fesquet, C. Monachon, A. Hessler-Wyser, J. Damon-Lacoste, S. De Wolf, C. Ballif. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions. *Physica Status Solidi A*, 207, 2010, 651-656.
- [9] J. Liu, Y. Yao, S. Xiao, X. Gu. Review of status developments of high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51, 2018, 123001.
- [10] F. R. Galluzzo, L. Zumbo, G. Adamo, A. Parisi, M. Caruso, C. Gerardi, S. Lombardo, R. Miceli, A. Busacca. Electrical characterization of high-efficiency bifacial silicon solar cells. 20th Italian National Conference on Photonic Technologies, 2018, 1-4.
- [11] K. J. Geretschläger, G. M. Wallner, J. Fischer. Structure and basic properties of photovoltaic module backsheets. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144, 2016, 451-456.
- [12] T. Gorter, A.H.M.E. Reinders. A comparison of 15 polymers for application in photovoltaic modules in PV-powered boats. *Applied Energy*, 92, 2012, 286-297.
- [13] N.M. Pearsall, R. Hill. Photovoltaic Modules, Systems and Applications. In: M. D. Archer, R. Hill, editors. *Clean Electricity from Photovoltaics*. Imperial College Press, 2015, 671-712.
- [14] L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri. Chapter two : Silicon solar cells : materials, technologies, architectures. In: F. Enrichi, G. C. Righini, editors. *Solar Cells and Light Management – Materials, Strategies and Sustainability*. Elsevier, 2020, 35-57.
- [15] L.K. Verma, M. Sakhuja, J. Son, A.J. Danner, H. Yang, H.C. Zeng, C.S. Bhatia. Self-cleaning and antireflective packaging glass for solar modules. *Renewable Energy*, 36, 2011, 2489-2493.
- [16] M. Sakhuja, J. Son, H. Yang, C.S. Bhatia, A.J. Danner. Outdoor performance and durability testing of antireflecting and self-cleaning glass for photovoltaic applications. *Solar Energy*, 110, 2014, 231-238.
- [17] M. T. Zarmai, N.N. Ekere, C.F. Oduoza, E. H. Amalu. A review of interconnection technologies for improved crystalline silicon solar cell photovoltaic module assembly. *Applied Energy*, 154, 2015, 173-182.
- [18] A. Faes, A. Lachowicz, A. Bettinelli, J.-P. Ribeyron, J.-F. Lerat, D. Muñoz, J. Geissbühler, H.-Y.

- Li, C. Ballif, M. Despeisse. Metallization and interconnection for high-efficiency bifacial silicon heterojunction solar cells and modules. *Photovoltaics Bulletin*, 41, 2018, 65-76.
- [19] T. Geipel, M. Meinert, A. Kraft, U. Eitner. Optimization of Electrically Conductive Adhesive Bonds in Photovoltaic Modules. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 8, 2018, 1074-1081.
- [20] M. Pander, S.-H. Schulze, M. Ebert. Mechanical modeling of electrically conductive adhesives for photovoltaic applications. 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2014, Amsterdam, The Netherlands, 3399-3405.
- [21] M. Despeisse, C. Ballif, A. Faes, A. Lachowicz. Metallization and interconnection for silicon heterojunction solar cells and modules. *Photovoltaics International*, 30, 2016, 1-5.
- [22] R.F.M. Lange, Y. Luo, R. Polo, J. Zahnd. The lamination of (multi)crystalline and thin film based photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Reserach and Applications*, 19, 2011, 127-133.
- [23] J. Dupuis, E. Saint-Sernin, O. Nichiporuk, P. Lefillastre, D. Bussery, R. Einhaus. NICE module technology – from the concept to mass production: a 10 years review. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2012, Austin, Texas, USA, 3183-3186.
- [24] U. Eitner. Thermodynamics of photovoltaic modules. PhD dissertation, Martin Luther University of Halle-Wittenberg, 2011.
- [25] INTER PV. Significant Cycle Time Reduction in the PV Module Lamination Process. *interp.v.net*, 2020. [Online]. Available: http://www.interpv.net/tech/tech_view.asp?idx=274&part_code=020090041&page=1&back=home. [Accessed: May 07, 2020].
- [26] H.-Y. Li, L.-E. Perret-Aebi, V. Chapuis, C. Ballif, Y. Luo. The effect of cooling press on the encapsulation properties of crystalline photovoltaic modules: residual stress and adhesion. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23, 2015, 160-169.
- [27] V. Meslier, B. Chambion, A. Boulanger, I. Rahmoun, F. Chabuel, T. Bejat. Effect of the cooling rate on encapsulant's crystallinity and optical properties , and photovoltaic modules' lifetime. *EPJ Photovoltaics*, 14, 2023, 2.
- [28] H.-Y. Li, L.-E. Perret-Aebi, V. Chapuis, C. Ballif, Y. Luo. The effect of cooling press on the encapsulation properties of crystalline photovoltaic modules: residual stress and adhesion. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23, 2015, 160-169.
- [29] G. J. Jorgensen, T. J. McMahon. Accelerated and Outdoor Aging Effects on Photovoltaic Module Interfacial Adhesion Properties. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16, 2008, 519-527.
- [30] M. D. Kempe. Modeling of rates of moisture ingress into photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v90, 2006, 2720-2738.
- [31] C. Peike , P. Hülsmann, M. Blüml, P. Schmid, K.-A. Weiß, M. Köhl, 2012. Impact of Permeation Properties and Backsheet-Encapsulant Interactions on the Reliability of PV Modules. *ISRN Renewable Energy*, 2012, 459731.
- [32] B. Ketola, K. R. McIntosh, A. Norris, M. K. Tomalia, 2008. Silicones for photovoltaic encapsulation. 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008, Valencia, Spain.
- [33] Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. *ASTM International Standard G173-03*, 2012.
- [34] L. Tous. Nickel/copper plated contacts as an alternative to silver screen printing for the frnt side metallization of industrial high efficiency silicon solar cells. PhD dissertation, IMEC, 2014.
- [35] V. Saly, M. Ruzinsky, P. Redi. Indoor study and ageing tests of solar cells and encapsulations of experimental modules. 24th International Spring Seminar on Electronics Technology. *Concurrent Engineering in Electronic Packaging. ISSE 2001. Conference Proceedings (Cat. No. 01EX492)*,

- 2001, Calimanesti-Caciulata, Romania, 59-62.
- [36] S. Pingel, O. Frank, M. Winkler, S. Daryan, T. Geipel, H. Hoehne, J. Berghold. Potential induced degradation of solar cells and panels. 35th IEEE PVSC, 2010, 2817-2822.
- [37] M. Koehl, M. Heck, S. Wiesmeier, J. Wirth, 2011. Modeling of the nominal operating cell temperature based on outdoor weathering. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v95, 2011, 1638-1646.
- [38] R. S. Balog, Y. Kuai, G. Uhrhan. A photovoltaic module thermal model using observed insolation and meteorological data to support a long life, highly reliable module-integrated inverter design by predicting expected operating temperature. 2009 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, 2009, San Jose, USA, 3343-3349.
- [39] B. Lee, J. Z. Liu, B. Sun, C. Y. Shen, G. C. Dai. Thermally conductive and electrically insulating EVA composite encapsulants for solar photovoltaic (PV) cell. *Express Polymer Letters*, 2, 2008, 357-363.
- [40] E. F. Cuddihy, B. Baum, P. Willis. Low-cost encapsulation materials for terrestrial solar cell modules. *Solar Energy*, 22, 1979, 389-396.
- [41] M. Tolinski. Additives for Polyolefins – Getting The Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO (Second Edition). William Andrew, 2015.
- [42] LibreTexts Chemistry. Polymerization – Additions Polymers. [chemlibretexts.org](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Introductory_Chemistry_%28CK-12%29/25%3A_Organic_Chemistry/25.19%3A_Polymerization_-_Addition_Polymers), 2021, [Online]. Available:
https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Introductory_Chemistry_%28CK-12%29/25%3A_Organic_Chemistry/25.19%3A_Polymerization_-_Addition_Polymers. [Accessed: Sept, 20, 2022].
- [43] J. Lazonby, D. Waddington. Poly(ethene) (Polyethylene). [essentialchemicalindustry.org](https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html), 2017, [Online]. Available: <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html>. [Accessed: Apr, 14, 2020].
- [44] M. Kempe. Encapsulation Materials for PV Modules. In: A. Reinders, P. Verlinden, W. van Sark, A. Freundlich, editors. *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*. John Wiley & Sons, 2017, 478-489.
- [45] S. Jiang, K. Wang, H. Zhang, Y. Ding, Q. Yu. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as the Encapsulant. *Macromolecular Reaction Engineering*, 9, 2015, 522-529.
- [46] B.K. Sharma, U. Desai, A. Singh, A. Singh. Effect of vinyl acetate content on the photovoltaic-encapsulation performance of ethylene vinyl acetate under accelerated ultra-violet aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 2019, 48268.
- [47] L.W. McKeen, 2017. 9 – Polyolefins, Polyvinyls, and Acrylics. In: L.W. McKeen, editor. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, William Andrew, 2017, 157-207.
- [48] G. Oreski, A. Omazic, G. C. Eder, Y. Voronko, L. Neumaier, W. Mühleisen, C. Hirschl, G. Ujvari, R. Ebner, M. Eder. Properties and degradation behaviour of polyolefin encapsulant for photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28, 2020, 1277-1288.
- [49] K. Agroui, G. Collins, G. Oreski, M. Boehning, A. H. Arab, D. Ouadjaout. Effect of crosslinking on EVA-based encapsulant properties during photovoltaic module fabrication process. *Revue des Energies Renouvelables*, 18, 2015, 303-314.
- [50] R. F. M. Lange, Y. Luo, R. Polo, J. Zahnd. The lamination of (multi)crystalline and thin film based photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 2011, 127-133.
- [51] Thermoplastic elastomer – Nomenclature and abbreviated terms. ISO Standard 18064, 2015.

- [52] K. Wang, F. Addiego, N. Bahlouli, S. Ahzi, Y. Rémond, V. Toniazzo, R. Muller. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2012, 1475-1484.
- [53] B. Adothu, P. Bhatt, S. Zele, J. Oderkerk, F.R. Costa, S. Mallick. Investigation of newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant principle properties for the c-Si PV module application. *Materials Chemistry and Physics*, 343, 2020, 122660.
- [54] B. K. Sharma, U. Desai, A. Singh, A. Singh. Effect of vinyl acetate content on the photovoltaic-encapsulation performance of ethylene vinyl acetate under accelerated ultra-violet aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 2020, 48268.
- [55] CROW. Acrylic copolymers (AC). polymerdatabase.com, 2018, [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/AC.html>. [Accessed: Apr, 14, 2020].
- [56] B. Ottersböck, G. Oreski, G. Pienter. Comparison of different microclimate effects on the aging behavior of encapsulation materials used in photovoltaic modules. *Polymer Degradation and Stability*, 138, 2017, 182-191.
- [57] A. Omazic, G. Oreski, M. Halwachs, G.C. Eder, C. Hirschl, L. Neumaier, G. Pinter, M. Erceg. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: A literature review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 192, 2019, 123-133.
- [58] J. Murphy. *Additives for Plastics Handbook* (Second Edition), Elsevier, 2001.
- [59] P.R. Dluzeski. Peroxide vulcanization of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 74, 2001, 451-492.
- [60] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 2004, 853-864.
- [61] S.K. Dutta, A.K. Bhowmick, P.G. Mukunda, T.K. Chaki. Thermal degradation studies of electron beam cured ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 50, 1995, 75-82.
- [62] R. Patterson, A. Kandelbauer, U. Müller, H. Lammer. Crosslinked Thermoplastics. In: H. Dodiuk, S.H. Goodman, editors. *Handbook of Thermoset Plastics* (Third Edition), 2014, 697-737.
- [63] M. Li. Radiation pre-crosslinked polyolefin film and preparation method, and related encapsulation method and encapsulation assembly. United States patent US 9,862,865 B2, 2018.
- [64] S. Ebnesajjad, A.H. Landrock. *Adhesives Technology Handbook – Third Edition*. William Andrew, 2015.
- [65] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis. Adhesion enhancement of polymeric films on glass surfaces by a silane derivative of azobisisobutyronitrile (AIBN). *Polymer Preprints*, 49, 2008, 498-499.
- [66] P.G. Pape. 15 – Adhesion Promoters. In: S. Ebnesajjad, editor. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation – Technology, Applications and Manufacturing*, William Andrew Publishing, 2011, 369-386.
- [67] E.P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Springer, 1991.
- [68] E.P. Plueddemann. Silane adhesion promoters in coatings. *Progress in Organic Coatings*, 11, 1983, 297-308.
- [69] V. Chapuis, S. Péliisset, M. Ræis-Barnéoud, H.-Y. Li, C. Ballif, L.-E. Perret-Aebi. Compressive-shear adhesion characterization of polyvinyl-butyril and ethylene-vinyl acetate at different curing times before and after exposure to damp-heat conditions. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22, 2014, 405-414.
- [70] P.G. Pape. 29 - Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents. In: M. Kutz, editor. *Applied Plastics Engineering Handbook – Processing and Materials*, William Andrew Publishing, 2011, 503-517.

- [71] P.G. Pape, E.P. Plueddemann. Methods for improving the performance of silane coupling agents. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5, 1991, 831-842.
- [72] C. White, K.T. Tan, D. Hunston, K. Steffens, D.L. Stanley, S.K. Satija, B. Akgun, B.D. Vogt. Mechanisms of criticality in environmental adhesion loss. *Soft Matter*, 11, 2015, 3994-4001.
- [73] D. Feldman. Polymer weathering: photo-oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 2002, 163-173.
- [74] J.F. Rabek. Photochemical aspects of degradation of polymers. In: J.F. Rabek, editor. *Polymer photodegradation – Mechanisms and experimental methods*, Springer, 1995.
- [75] J.F. Rabek. Photo-oxidative degradation. In: J.F. Rabek, editor. *Photodegradation of Polymers-Physical Characteristics and Applications*, Springer, 1996.
- [76] R.H. Partridge. Near Ultraviolet Absorption Spectrum of Polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 45, 1966, 1679-1684.
- [77] G. Teissèdre, J.F. Pilichowski, J. Lacoste. Photoaging of polyolefins. I. Photolysis of low molecular weight hydroperoxide at $\lambda \geq 300$ nm. *Polymer Degradation and Stability*, 45, 1994, 145-153.
- [78] G. Teissèdre, J.F. Pilichowski, S. Commereuc, J. Lacoste. Photoaging of polyolefins. II. Photolysis of low molecular weight ketones at $\lambda \geq 300$ nm. *Polymer Degradation and Stability*, 51, 1996, 143-150.
- [79] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin. A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 296, 2015, 48-65.
- [80] F. Gugumus. Mechanisms and kinetics of photostabilization of polyolefins with HALS. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 176/177, 1990, 241-289.
- [81] G. Grause, M.-F. Chien, C. Inoue. Changes during the weathering of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 181, 2020, 109364.
- [82] J.R. White, A.V. Shyichuk. Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2007, 1161-1168.
- [83] J. Jin, S. Chen, J. Zhang. UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2010, 725-732.
- [84] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussiere, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias. Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 163, 2019, 161-173.
- [85] A. Tidjani. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68, 2000, 465-469.
- [86] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2013, 2383-2390.
- [87] J.-F. Glikman, R. Arnaud, J. Lemaire, H. Seiner. Photo-oxidation et photolyse de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à courte et grandes longueurs d'onde. *Die Makromolekulare Chemie*, 188, 1987, 987-1004.
- [88] M. D. Kempe, G. J. Jorgensen, K. M. Terwilliger, T. J. McMahon, C. E. Kennedy, T. T. Borek. Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 2007, 315-329.
- [89] D.P. DeCosta, A.K. Bennett, J.A. Pincock. The Norrish Type II Photofragmentation of Esters Induced by Intramolecular Electron Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1999, 3785-3786.
- [90] T.A. Skowronski, J.B. Rabek, B. Rånby. Photo-oxidation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. *Polymer Photochemistry*, 3, 1983, 341-355.

- [91] F.J. Pern. Ethylene-vinyl acetate (EVA) encapsulants for photovoltaic modules: degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 252, 1997, 195-216.
- [92] G. Gugumus. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 2002, 309-320.
- [93] D. C. Miller, J. Bengoechea, J. G. Bokria, M. Köhl, N. E. Powell, M. E. Smith, M. D. White, H. R. Wilson, J. H. Wohlgemuth. Examination of an optical transmittance test for photovoltaic encapsulation materials. *Proceedings of SPIE*, 8825, 2013, 882509.
- [94] I. Hintersteiner, L. Sternbauer, S. Beissmann, W.W. Buchberger, G.M. Wallner. Determination of stabilisers in polymeric materials used as encapsulants in photovoltaic modules. *Polymer Testing*, 33, 2014, 172-178.
- [95] N. P. Ernsting, A. Mordzinski, B. Dick. Excited-state intramolecular proton transfer in Jet-Cooled 2,5-bis(2-benzothiazolyl)hydroquinone. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 1987, 1404-1407.
- [96] A. Marzec, Z. Boruszczak, J. Rogowski, M. Zaborski. Effects of solar irradiation on the properties of ethylene-norbornene composites containing solvent dyes. *Polymer Testing*, 62, 2017, 392-401.
- [97] M. T. Ignasiak, C. Houée-Levin, G. Kciuk, B. Marciniak, T. Pedzinski. A reevaluation of the photolytic properties of 2-hydroxybenzophenone-based UV sunscreens: Are chemical sunscreens inoffensive? *ChemPhysChem*, 16, 2015, 628-633.
- [98] A.R. Abid, B. Marciniak, T. Pędziński, M. Shahid. Photo-stability and photo-sensitizing characterization of selected sunscreens ingredients. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 2017, 241-250.
- [99] L.W. McKeen. *The effect of UV light and weather on plastics and elastomers (Third edition)*, William Andrew, 2013.
- [100] K.P. Ghiggino, A.D. Scully, I.H. Leaver. Effect of solvent on excited-state intramolecular proton transfer in benzotriazole photostabilizers. *The Journal of Physical Chemistry*, 90, 1986, 5089-5093.
- [101] I. Fajzulin, X. Zhu, M. Möller. Nanoparticle inorganic UV absorbers: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 2015, 617-632.
- [102] F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin. Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surface Science*, 253, 2007, 3737-3745.
- [103] M. Gonzales-Lopez, A. S. M. del Campo, J. R. Robledo-Ortiz, M. Arellano, A. A. Perez-Fonseca. Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 2020, 109290.
- [104] K. Grabmayer, S. Beißmann, G.M. Wallner, D. Nitsche, K. Schnetzinger, W. Buchberger, H. Schobermayr, R.W. Lang. Characterization of the influence of specimen thickness on the aging behavior of polypropylene based model compound. *Polymer Degradation and Stability*, 111, 2015, 185-193.
- [105] M.S. Zadeh, R. Rabiei, R. Sheibani. The Study of the possibility of using expired ultraviolet stabilizer (Tinuvin 770) in polypropylene. *European Online Journal of Natural and Social Sciences*, 5, 2016, 484-493.
- [106] M. Bagheripour-Asl, R. Jahanmardi, H. Tahermansouri, E. Forghani. Evaluation of thymolphthalein-grafted graphene oxide as an antioxidant for polypropylene. *Carbon Letters*, 25, 2018, 60-67.
- [107] E. Klein, V. Lukeš, Z. Cibulková. On the energetics of phenol antioxydants activity. *Petroleum & Coal*, 47, 2005, 33-39.

- [108] J.L. Hodgson, M.L. Coote. Claryfing the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation? *Macromolecules*, 43, 2010, 4573-4583.
- [109] C. Klampfl, M. Himmelsbach. Advances in the determination of hindered amine light stabilizers – A review. *Analytica Chimica Acta*, 933, 2016, 10-22.
- [110] L. Schwetlick, W.D. Habicher. Action Mechanisms of Phosphite and Phosphonite Stabilizers. In: R.L. Clough, N.C. Billingham, K.T. Gillen, editors. *Polymer Durability – Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction*. American Chemical Society, 1996, 349-358.
- [111] V. Ambrogi, C. Carfagna, P. Cerruti, V. Marturano. 4 – Additives in Polymers. In: C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, editors. *Modification of Polymer Properties*, William Andrew, 2017, 87-108.
- [112] P. Klemchuk, M. Ezrin, G. Lavigne, W. Holley, J. Galica, S. Agro. Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulant in field-aged solar energy modules. *Polymer Degradation and Stability*, 55, 1997, 347-365.
- [113] J.E. Pickett. Review and kinetic analysis of the photodegradation of UV absorbers. *Macromolecular Symposia*, 115, 1997, 127-141.
- [114] A. Jentsch, K.-J. Eichhorn, B. Voit. Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering. *Polymer Testing*, 44, 2015, 242-247.
- [115] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, J. Pilař, S. Nešpůrek, J. Kuthan, G.-O. Piringer, H. Zweifel. Discoloration of polymers by phenolic antioxydants. *Polymer Degradation and Stability*, 77, 2002, 531-538.
- [116] F.J. Pern. Factors that affect the EVA encapsulant discoloration rate upon accelerated exposure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v41, 1996, 587-615.
- [117] A. Ndiaye, A. Charki, A. Kobi, C. M. F. Kébé, P. A. Ndiaye, V. Sambou. Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review. *Solar Energy*, 96, 2013, 140-151.
- [118] M. Köntges, S. Kurtz, C. Packard, U. Jahn, K. A. Berger, K. Kato, T. Friesen, H. Liu, M. Van Iseghem, J. Wohlgemuth, D. Miller, M. Kempe, P. Hacke, F. Reil, N. Bogdanski, W. Herrmann, C. Buerhop-Lutz, G. Razongles, G. Friesen. Review of failures of photovoltaic modules. IEA-PVPS report, T13-01, 2014.
- [119] A. Sinha, J. Qian, S. L. Moffitt, K. Hurst, K. Terwilliger, D. C. Miller, L. T. Schelhas, P. Hacke. UV-induced degradation of high-efficiency silicon PV modules with different cell architectures. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2022, 1-16.
- [120] J.-F. Lelièvre, R. Couderc, N. Pinochet, L. Sicot, D. Munoz, R. Kopecek, P. Ferrada, A. Marzo, D. Olivares, F. Valencia, E. Urreloja. Desert label development for improved reliability and durability of photovoltaic modules in harsh desert conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 236, 2022, 111508.
- [121] D. L. King, M.A. Quintana, J.A. Kratochvil, D.E. Ellibee, B.R. Hansen. Photovoltaic module performance and durability following long-term field exposure. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8, 2000, 241-256.
- [122] M.D. Kempe, D.C. Miller. Discoloration of PV encapsulants. Conference Record of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2013, Tampa, Florida, USA, 3260-3265.
- [123] C.R. Osterwald, T.J. McMahon. History of accelerated and qualification testing of terrestrial photovoltaic modules: A literature review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17, 2009, 11-33.
- [124] C. G. Reid, J.G. Bokria, J.T. Woods. UV aging and outdoor exposure correlation for EVA PV encapsulants. *Proceedings of SPIE*, 8825, 2013, 882508-01.

- [125] W. H. Holley, S. S. Agro, J. P. Galica, L. A. Thoma, R. S. Yorgensen. Investigation into the causes of browning in EVA encapsulated flat plate PV modules. 1st WCPEC, 1994, 893-896.
- [126] A. W. Czandern, F.J. Pern. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate as a pottant : A critical review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43, 1996, 101-181.
- [127] A. P. Demchenko. Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection. *Methods and Application in Fluorescence*, 8, 2020, 022001.
- [128] A. P. Patel, A . Sinha, G. Tamizhmani. Field-aged glass/backsheet and glass/glass PV modules: Encapsulant degradation comparison. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 10, 2020, 607-615.
- [129] S. Asano, R. Hamaoka, S. Jonai, Y. Hara, A. Masuda, N. Umeda, K. Iwami. Acetic acid detection in photovoltaic modules during ultraviolet irradiation and damp-heat combines tests. *Japanese Journal of Applied Physics*, 61, 2022, 066501.
- [130] M. Rabelo, H. Yousuf, Y. Cha, V.-A. Dao, Y. Kim, D. P. Pham, J. Yi. Crystalline silicon photovoltaic module degradation: Galvanic corrosion and its solution. *Engineering Failure Analysis*, 138, 2022, 106329.
- [131] M. D. Kempe, G. J. Jorgensen, K. M. Terwilliger, T. J. McMahon, C. E. Kennedy, T. T. Borek. Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 2007, 315-329.
- [132] J. R. White. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 2006, 1396-1408.
- [133] B. Suresh, S. Maruthamuthu, M. Kannan, A. Chandramohan. Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photo-oxidation. *Polymer Journal*, 43, 2011, 398-406.
- [134] F. P. La Mantia, V. Malatesta, M. Ceraulo, M. C. Mistretta, P. Koci. Photooxidation and photostabilization of EVA and cross-linked EVA. *Polymer Testing*, 51, 2016, 6-12.
- [135] M. Aghaei, A. Fairbrother, A. Gok, S. Ahmad, S. Kazim, K. Lobato, G. Oreski, A. Reinders, J. Schmitz, M. Theelen, P. Yilmaz, J. Kettle. Review of degradation and failure phenomena in photovoltaic modules. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159, 2022, 112160.
- [136] H. Gopalakrishna, P. Arularasu, K. Dolia, A. Sinha, G. Tamizhmani. Characterization of encapsulant degradation in accelerated UV stressed mini-modules with UV-cut and UV-pass EVA. *IEEE 46th PVSC*, 2019, 1961-1964.
- [137] G. Oreski, B. Ottersböck, A. Omazic. 6 – Degradation processes and mechanisms of encapsulants. In: H. E. Yang, R. H. French, L. S. Bruckman, editors. *Durability and Reliability of Polymers and Other Materials in Photovoltaic Modules*. William Andrew, 2019, 135-152.
- [138] P. Hacke, M. Owen-Bellini, M. Kempe, D. C. Miller, T. Tanahashi, K. Sakurai, W. J. Gambogi, J. T. Trout, T. C. Felder, K.R. Choudhury, N. H. Philips, M. Koehl, K.-A. Weiss, S. Spataru, C. Monokroussos, G. Mathiak. Combined and sequential accelerated stress testing for derisking photovoltaic modules. In: D. Ginley, T. Fix, editors. *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaic*. Elsevier, 2019, 279-313.
- [139] W. Liu, L. Zhang, X. Yang, J. Shi, L. Yan, L. Xu, Z. Wu, Z. Chen, J. Peng, J. Kang, K. Wang, G. Meng, S. De Wolf, Z. Liu. Damp-heat-stable, high-efficiency, industrial-size silicon heterojunction solar cells. *Joule*, 4, 2020, 913-927.
- [140] J. H. Wohlgemuth, P. Hacke, N. Bosco, D. C. Miller, M. D. Kempe, S. R. Kurtz. Assessing the causes of encapsulant delamination in PV module. *IEEE 43rd PVSC*, 2016, 248-254.
- [141] N. C. Park, J. S. Jeong, B. J. Kang, D. H. Kim. The effect of encapsulant discoloration and delamination on the electrical characteristics of photovoltaic module. *Microelectronics Reliability*, 53, 2013, 1818-1822.
- [142] O. A. Arruti, A. Virtuani, C. Ballif. Long-term performance and reliability of silicon heterojunction solar modules. *Progress in photovoltaics*, 2023, 1-14.
- [143] O. A. Arruti, L. Gnocchi. Extended reliability of silicon heterojunction solar modules. 12th

- SOPHIA PV-Module Reliability Workshop, 2022.
- [144] C. Avenel, O. Raccurt, J.-L. Gardette, S. Therias. Review of accelerated ageing test modelling and its application to solar mirrors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 186, 2018, 29-41.
- [145] O. A. Alimi, E. L. Meyer, O. I. Olayiwola. Solar photovoltaic modules'performance reliability and degradation analysis – A review. *Energies*, 15, 2022, 5964.
- [146] D. C. Jordan, S. R. Kurtz, K. VanSant, J. Newmiller. Compendium of photovoltaic degradation rates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24, 2016, 978-989.
- [147] NREL. Solar resource, data, tools and maps. nrel.gov, 2018, [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/gis/solar.html>. [Accessed: Sept, 27, 2020].
- [148] N. G. Jablonski, G. Chaplin. Human skin pigmentation as an adaptation to UV radiation. *PNAS*, 107, 2010, 8962-8968.
- [149] A. Marzo, P. Ferrada, F. Beiza, J. Alonso-Montesinos, J. Ballestrín, R. Román. Comparison of Atacama desert solar spectra vs. ASTM G173-03 reference spectra for solar energy application. 2016 ISES EuroSun conference proceedings, 2016, Palma de Mallorca, Spain.
- [150] E. Díaz-Dorado, A. Suárez-García, C. J. Carrillo, J. Cidrás. Optimal distribution for photovoltaic solar trackers to minimize power losses caused by shadows. *Renewable Energy*, 36, 2011, 1826-1835.
- [151] P. Brennan, C. Fedor. Sunlight, UV, & accelerated weathering. Q-Panel Lab Products technical bulletin, LU-0822, 1994.
- [152] S. Suga, S. Katayanagi. Recent developments with light-exposure apparatus and measurement of radiation of their light sources. *Polymer Testing*, 2, 1981, 175-197.
- [153] B. Patel, J. Tikhtman, F. Lee, K. Scott. Advances in accelerated weathering instrumentation technology using advanced control systems. In: J. D. Evans, W. D. Ketola, editors. *Durability 2000: Accelerated and outdoor weathering testing*. American Society for Testing and Materials, 2000, 103-115.
- [154] B. Hervé, G. Rapp, P.-O. Bussiere, J.-L. Gardette, S. Therias. Use of fluorescent probes in supporting functional group analysis resulting from polymer ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 177, 2020, 109167.
- [155] J. Gaume. Etude de photovieillissement de matériaux nanocomposites pour l'encapsulation de cellules solaires organiques. PhD dissertation, Blaise Pascal University, 2011.
- [156] Measurement procedures for materials used in photovoltaic modules – Part 7-2: Environmental exposures – Accelerated weathering tests of polymeric materials. IEC 62788-7-2 standard, 2017.
- [157] O. Kuvshinnikova, G. Boven, J. E. Pickett. Weathering of aromatic engineering thermoplastics: comparison of outdoor and xenon arc exposures. *Polymer Degradation and Stability*, 160, 2019, 177-194.
- [158] J. Quill, S. Fowler. The essentials of laboratory weathering. Q-Lab Corporation technical report, 2011.
- [159] Plastics – Methods of exposure to laboratory light source – Part 3: Fluorescent UV lamps. ISO Standard 4892-3, 2016.
- [160] J. Chin, E. Byrd, N. Embree, J. Garver, B. Dickens, T. Finn, J. Martin. Accelerated UV weathering device based on integrating sphere technology. *Review of Scientific Instruments*, 75, 2004, 4951.
- [161] H. Wu. Highly accelerated UV weathering: when and how to use it. In: C. C. White, K. M. White, J. E. Pickett, editors. *Service life prediction of polymers and plastics exposed to outdoor weathering*, Elsevier, 2018, 79-94.
- [162] S. Fowler. Accelerated environmental chambers and testing of PV modules. In: H. E. Yang, R.

- H. French, L. S. Bruckman, editors. Durability and reliability of polymers and other materials in photovoltaic modules, Elsevier, 2018, 257-277.
- [163] N. Pinochet, J.-F. Lelièvre, R. Couderc, A. Derrier. Encapsulation polymer screening via ultra-fast aging under high irradiance UV LED. 37th EUPVSEC proceedings, 2020, 981-984.
- [164] Y. Muramoto, M. Kimura, S. Nouda. Development and future of ultraviolet light-emitting diodes: UV-LED will replace the UV lamp. *Semiconductor Science and Technology*, 29, 2014, 084004.
- [165] N. Kolobov, D. Svintsitskiy, E. A. Kozlova, D. S. Seishchev. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO₂ supported with noble metal nanoparticles. *The Chemical Engineering Journal*, 314, 2017, 600-611.
- [166] J. Morse, M. Thuis, D. Holsapple, R. Willis, M. D. Kempe, D. C. Miller. Degradation in photovoltaic encapsulant transmittance: Results of the second PVQAT TG5 artificial weathering study. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 30, 2022, 763-783.
- [167] Plastics – Methods of exposure to laboratory light source – Part 1: General guidance. ISO Standard 4892-1, 2016.
- [168] S. Therias, G. Rapp, C. Masson, J.-L. Gardette. Limits of UV-light acceleration on the photooxidation of low-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 183, 2021, 109443.
- [169] Terrestrial photovoltaic (PV) modules – Design qualification and type approval – Part 2: Test procedures. IEC Standard 61215-2, 2017.
- [170] J. R. White, A. Turnbull. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. *Journal of Materials Sciences*, 29, 1994, 584-613.
- [171] J.-F. Glikman, R. Arnaud, J. Lemaire, H. Seiner. Photolysis and photo-oxidation of ethylene-ethyl acrylate copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 16, 1986, 325-335.
- [172] M. Koehl, M. Heck, S. Wiesmeier, J. Wirth. Modeling of the nominal operating cell temperature based on outdoor weathering. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2011, 1638-1646.
- [173] W. Gambogi, S. MacMaster, B.-L. Yu, T. Felder, H. Hu, K. R. Choudhury, T. J. Trout. Sequential testing that better predicts field performance. Atlas-NIST Workshop, 2017.
- [174] J. A. Chess, D. A. Cocuzzi, G.R. Pilcher, G. N. Van de Streek. Accelerated weathering, science, pseudo-science or superstition?. In: D. R. Bauer, J. W. Martin, editors. Service life prediction of organic coatings – A system approach, American Chemical Society, 1999, 130-148.
- [175] J. H. Espenson. Reactions and reaction rates. In: J. H. Espenson, editor. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, 1981, 1-8.
- [176] S. Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 4U, 1889, 226–248.
- [177] C. Blivet. Limites de la méthodologie d'Arrhenius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie. PhD dissertation, Université Clermont Auvergne, 2021.
- [178] M. Celina, K.T. Gillen, R.A. Assink. Accelerated aging lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2005, 395-404.
- [179] O. Haillant, D. Dumbleton, AL. Zielnik. An Arrhenius approach to estimating organic photovoltaic module weathering acceleration factors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2011, 1889-1895.
- [180] E. Stadler, A. Eibel, D. Fast, H. Freißmuth, C. Holly, M. Wiech, N. Moszner, G. Gescheidt. A versatile method for the determination of photochemical quantum yields via online UV-Vis spectroscopy. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17, 2018, 660-669.

- [181] J. W. Martin, J. W. Chin, T. Nguyen. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review. *Progress in Organic Coatings*, 47, 2003, 292-311.
- [182] I. Vaca-Trigo, W.Q. Meeker. A Statistical Model for Linking Field and Laboratory Exposure Results for a Model Coating. In: J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R.A. Dickie, editors. *Service Life Prediction of Polymeric Materials – Global Perspectives*. Springer, 2009.
- [183] A. Huvet, J. Philippe, J. Verdu. Photooxydation du polyethylene. I. Cinetique de photooxydation du PEbd. *European Polymer Journal*, 14, 1978, 709-713.
- [184] K. Schwarzschild. On the deviations from the law of reciprocity for bromide of silver gelatine. *The Astrophysical Journal*, 11, 1900, 89-91.
- [185] J. H. Webb. The effect of temperature upon reciprocity law failure in photographic exposure. *Journal of Optical Society of America*. 25, 1935, 4-23.
- [186] I. Kaaya, J. Ascencio-Vasques, K.-A. Weiss, M. Topic. Assessment of uncertainties and variations in PV modules degradation rates and lifetime predictions using physical models. *Solar Energy*, 218, 2021, 354-367.
- [187] R. Pan, J. Kuitche, G. Tamizhmani. Degradation analysis of solar photovoltaic modules: Influence of environmental factor. *Annual Reliability and Maintainability Symposium Proceedings*, 2011, 1-5.
- [188] I. Kaaya, M. Koehl, A. P. Mehilli, S. de Cardona Mariano, K.-A. Weiss. Modeling outdoor service lifetime prediction of PV modules: Effects of combined climatic stressors on PV module power degradation. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9, 2019, 1105-1112.

2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Comme il a été montré dans le premier chapitre, les modules photovoltaïques et leurs encapsulants subissent des dégradations sous rayonnement UV. L'étude de ces réactions nous permettra d'apporter de nouveaux éléments pour améliorer les tests de durabilité des modules photovoltaïques. Dans ce chapitre, nous présentons les procédés de fabrication des échantillons, les essais de vieillissement et les techniques de caractérisation des différentes formes d'échantillons utilisés dans le cadre de cette thèse. La première partie couvre les essais sur mini-modules PV, la seconde concerne les films d'encapsulants pour le suivi de leur modification chimique, et la dernière traite des films d'encapsulant destinés à l'étude de leurs propriétés d'usage.

Table des matières

2.1. Test de mini-modules photovoltaïques	69
2.1.1. Fabrication des mini-modules	69
2.1.2. Conditions de vieillissement	71
2.1.3. Caractérisation en cours de test	74
2.2. Suivi du photovieillissement de l'encapsulant	75
2.2.1. Préparation des films d'encapsulant	75
2.2.2. Essais de vieillissement à paramètres variables	77
2.2.3. Caractérisation en cours de test	79
2.3. Test des propriétés d'usage de l'encapsulant	80
2.3.1. Fabrication des films	80
2.3.2. Essais de vieillissement accéléré	81
2.3.3. Techniques de caractérisation	81
Conclusion du chapitre	83
Références	83

2.1. Test de mini-modules photovoltaïques

Afin d'étudier l'implication du rayonnement UV dans la dégradation des modules PV, des mini-modules comprenant une seule cellule ont été fabriqués, vieillis sous différentes conditions et étudiés à l'aide de techniques de caractérisation complémentaires.

2.1.1. Fabrication des mini-modules

Les mini-modules fabriqués sont des structures bi-verre, sans *backsheets*, et ce afin de s'affranchir des phénomènes de dégradation propres à ces matériaux. L'objectif est ici de dresser une liste des dégradations qui vont concerner la cellule PV ou l'encapsulant, composant très critique du module. Ces échantillons comprennent chacun une unique cellule afin de réduire leurs dimensions à 20 cm × 20 cm, dans le but d'utiliser la place disponible en enceinte de vieillissement de manière optimale. En effet, ces chambres ont un volume limité et les modules à tester sont nombreux du fait des différentes configurations (voir ci-après) et du contrôle de la répétabilité des tests.

Les mécanismes de dégradation des modules PV sont propres aux matériaux utilisés dans leur conception, dont la liste est appelée BOM (*Bill Of Materials*). En particulier, le choix des polymères d'encapsulation et de la cellule a un impact sur la durabilité du module photovoltaïque. Pour isoler les mécanismes de dégradation qui affectent ces éléments, on étudie la durabilité de modules de configurations voisines, avec pour seule différence la nature de l'encapsulant ou de la cellule PV. Les BOM utilisées pendant nos travaux sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Configurations des mini-modules photovoltaïques utilisés dans les essais de vieillissement.

Encapsulant	Cellule	Verre	Interconnexion	Sortie
EVA	pPERC, 5 busbars	Verre trempé et texturé, 20 x 20 cm, 3 mm d'épaisseur	Rubans texturés (Cu coating Ag) de 0.8 x 0.2 mm, brasage alliage Sn	Rubans texturés (Cu coating Sn/Ag) de 0.5 x 0.4 mm, brasage alliage Sn
EVA-UV	nPERT, 3 busbars		Rubans texturés (Cu coating Ag) de 0.8 x 0.2 mm, collage ECA	
TPOA	nSHJ à émetteur inversé, 6 busbars			
TPOA-UV				
TPOB-UV				

Pour différencier d'éventuels mécanismes de dégradation propre à une technologie de cellule, nous avons sélectionné trois architectures de cellules photovoltaïques de base silicium. Ces structures sont le PERC (*Passivated Emitter and Rear Cell*), le PERT (*Passivated Emitter Rear Totally diffused*) et l'hétérojonction SHJ. Les structures de ces cellules sont données en Figure 50.

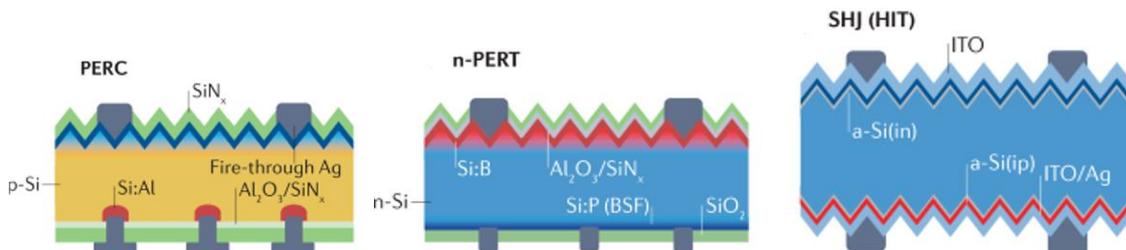


Figure 50 : Architecture des différentes cellules utilisées dans la fabrication des mini-modules. Adapté de [1].

Les deux premières structures se distinguent l'une de l'autre par la méthode de passivation de la face

arrière. Pour les PERC, elle est réalisée sur du silicium non dopé en face arrière avec un empilement de diélectriques permettant de minimiser les recombinaisons de surface. La collecte des charges dans cette configuration est réalisée grâce à des contacts locaux entre le silicium et l'aluminium servant de métallisation arrière dont la diffusion dans le silicium le dope localement. Ceci est schématisé dans la Figure 50 par la zone rouge autour des contacts Si/Al de la structure PERC. Dans le cas de la structure PERT, au lieu d'avoir un dopage local, un dopage sur toute la face arrière forme un *back surface field* (BSF). Grâce à ce BSF, il n'y a pas besoin du dopage à l'aluminium pour la formation de contact de qualité et l'utilisation d'autres métallisations est permis. En contrepartie, les zones non métallisées sont dopées ce qui diminue la qualité de la passivation de ces zones. La cellule SHJ mentionnée dans la Figure 50 est très différente. Le nitrure de silicium, utilisé en tant que couche de passivation et antireflet, est remplacé par un ITO, un oxyde transparent conducteur à base d'indium et d'étain. Sur cette couche, également présente en face arrière, l'argent est déposé par sérigraphie. Ce dépôt d'argent forme la métallisation de la cellule, composée des *busbars* et des *fingers* (Figure 4). On retrouve aussi dans cette cellule de fines couches de silicium amorphe qui permettent une meilleure collecte des charges (1.1.1.2).

Sur les *busbars* des cellules SHJ et PERT/PERC sont respectivement collés ou brasés des rubans de cuivre revêtus d'un alliage d'étain qui seront eux-mêmes brasés sur les rubans de sortie du mini-module. Le choix du collage des *busbars* pour les cellules SHJ est dû à la sensibilité de leur structure aux hautes températures (> 200 °C). L'ensemble composé de la cellule avec les rubans d'interconnexion est appelé squelette. Le squelette d'un mini-module est représenté en Figure 51.

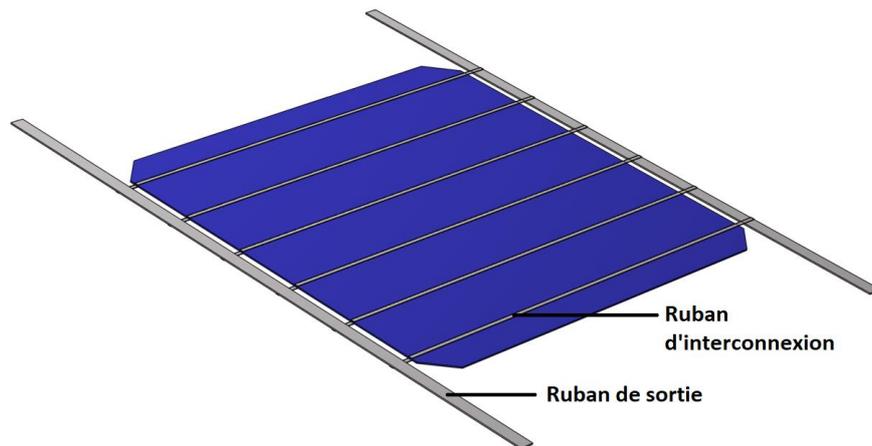


Figure 51 : Schéma d'un squelette d'un mini-module photovoltaïque avant encapsulation. Les *fingers* en surface de la cellule ne sont pas représentés sur la figure.

Le squelette d'un mini-module est ensuite encapsulé. Pour cela, deux couches d'encapsulant de quelques centaines de microns d'épaisseur sont respectivement mises au contact de ses faces avant et arrière. Dans le cadre de notre étude, nous utilisons d'une part des EVA de même matrice qui se distinguent par la présence ou non d'absorbants UV (présents dans l'EVA-UV mais pas dans l'EVA). D'autre part se trouvent aussi des TPO parmi les encapsulants utilisés. Ce sont les TPOA, TPOA-UV (même matrice que le TPOA) et le TPOB-UV. Ces deux derniers comprennent également des absorbants UV. Ces TPO sont tout comme l'EVA issus d'une copolymérisation d'un monomère avec l'éthylène. Toutefois, les formulations exactes sont confidentielles et ne sont pas délivrées par le fabricant.

L'assemblage squelette/encapsulant est ensuite placé entre deux plaques de verre avant d'être mis en lamination. La procédure de lamination dépend de la structure du module et en particulier de la formulation de l'encapsulant (1.1.2.1). Dans le cas de l'EVA par exemple, la lamination est plus longue du fait du temps alloué à la réticulation. Les paramètres adaptés aux différents encapsulants sont donnés

dans le Tableau 3. Ils comprennent la température de consigne $T_{consigne}$, le temps de chauffe avant application de la pression $t_{p, onset}$, la vitesse d'application V_p , la valeur de consigne de la pression appliquée $P_{consigne}$, le moyen de mise en pression, la durée de mise sous pression t_p et le type de refroidissement en fin de lamination. L'encapsulation des mini-modules est effectuée dans un lamineur 3S S1815E.

Tableau 3 : Paramètres de lamination des modules selon l'encapsulant utilisé. Dans le cas des TPOA et TPOA-UV, le procédé présente deux paliers de pression successifs.

Encapsulant	$T_{consigne}$ (°C)	$t_{p, onset}$ (min)	V_p (bar.min ⁻¹)	$P_{consigne}$ (bar)	Application de la pression	t_p (min)	Refroidissement
EVA, EVA-UV	155	9	1.4	1	Membrane	14.3	Trempe à l'air
TPOA, TPOA-UV	160	6	0.14 / 1.8	0.03 / 0.85		1.8 / 4	
TPOB	160	6	1	1		15.7	

La fabrication des modules se termine avec l'ébavurage du pourtour des modules, c'est-à-dire le retrait de l'encapsulant qui s'est échappé du module dans son état fondu lors de l'application de la pression en lamination. Un exemple d'échantillon obtenu en sortie de lamination est montré en Figure 52.



Figure 52 : Photographie d'un mini-module à cellule SHJ non vieilli.

Après cette ultime étape de fabrication, les échantillons subissent des tests de vieillissement décrits dans la partie ci-après.

2.1.2. Conditions de vieillissement

Afin de déterminer les effets propres aux différentes contraintes environnementales, les modules photovoltaïques sont vieillis sous différentes conditions. Nous distinguons quatre catégories de vieillissement. Pour chacune, les échantillons sont en circuit ouvert. Il existe par configuration de module et par condition de test entre deux et trois échantillons dépendamment de la place disponible dans les équipements de vieillissement.

Vieillissement en extérieur

Le premier type de test est le vieillissement en extérieur, sur la plateforme INCAS du site d'INES. Les modules sont disposés sur un support fixe présentant une inclinaison de 30° et orienté vers le sud (Figure 53).



Figure 53 : Support d'installation des mini-modules photovoltaïques en extérieur.

Test de vieillissement accéléré sous UV

Certains modules sont soumis à un vieillissement accéléré avec irradiation UV (300-400 nm) pour mettre en évidence les phénomènes de photodégradation. Ces tests ont lieu dans des chambres dédiées de différentes tailles et équipées de différentes lampes avec ou sans filtre dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 4. Notons qu'en ce qui concerne les tests de vieillissement, les valeurs d'irradiance et de température proposées dans ce chapitre peuvent varier de plus ou moins 5 %.

Tableau 4 : Enceintes et paramètres de vieillissement accéléré des mini-modules PV.

Nom de l'équipement	Catégorie	Lampe	Etendue du spectre d'émission (nm)	Irradiance totale (W/m^2)	Irradiance UV (W/m^2)	Température de l'échantillon ($^{\circ}C$)	Taux d'humidité relative (%RH)
ATLAS Ci5000 Xenon Weatherometer	UV	Arc xénon + filtre boroboro	300-1200	1000	100	83	30
UWAVE LED 305 nm		LED 305 nm	290-325	28	28		
UWAVE LED 365 nm		LED 365 nm	340-425	980	980		
ESPEC LH114	RT	-	-	-	-	85	85
ESPEC LH114	DH	-	-	-	-		
BIA Climatic CL6-100	CT	-	-	-	-	-40 à 85	30

En fonction du type de lampe et de filtre utilisés, la lumière irradiant les échantillons peut varier. Par exemple, la Figure 54 met en évidence les différences qui existent entre les spectres d'émission UV des différentes lampes.

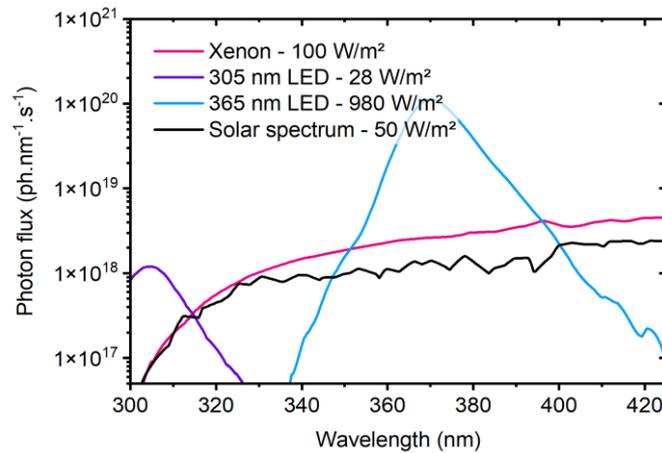


Figure 54 : Comparaison des spectres d'émission UV des lampes des chambres d'irradiation et AM1.5G.

Notons aussi que certaines d'entre elles produisent un rayonnement visible ou infrarouge, dont dépend la température des échantillons testés. Dans l'enceinte Ci5000 par exemple, la température de test dépend de l'intensité du rayonnement émis par la lampe à arc xénon du fait de la température de la source elle-même et de son émission infrarouge qui entraîne l'échauffement des échantillons. Malgré la présence d'autres longueurs d'onde dans le spectre de certaines lampes, nous nous référerons par la suite à chacun de ses essais par le terme « vieillissement sous UV ». L'incidence du niveau d'irradiance sur la température de l'échantillon est moins limitante dans le cas des LED. A irradiance UV équivalente, ces dernières permettent d'atteindre une température plus faible grâce à un spectre très étroit qui ne présente pas d'infrarouge. Afin d'atteindre la température de consigne dans les enceintes à LED, les échantillons sont posés sur une plaque chauffante. Dans tous les autres cas, la température des échantillons est contrôlée grâce à la régulation de température de l'air ambiant. Les températures et les irradiances UV de vieillissement ont été fixées dans l'optique d'accélérer au maximum les tests de vieillissement tout en respectant au mieux les recommandations des normes IEC 61215 et IEC 61730 dans la limite des performances des équipements.

Recuit thermique

Certains modules subissent un recuit thermique (RT). Ils sont maintenus en étuve à une température constante mais ne sont pas illuminés. Ces tests permettent, par comparaison avec les essais d'irradiation, de dissocier les effets liés à la température de l'échantillon des réactions provoquées par l'absorption de la lumière. Le choix de la température des échantillons est donc calqué sur celui des chambres d'irradiation et présenté dans le Tableau 4.

Test en chaleur humide

Des tests en chaleur humide (DH pour *Damp Heat*) sont effectués dans des étuves disposant d'un contrôle du taux d'humidité relative. Ces essais ont pour but de vérifier s'il existe des synergies entre les réactions liées à l'humidité et celles liées à la lumière. Les paramètres de vieillissement, présentés dans le Tableau 4 sont sélectionnés suivant les recommandations de la norme de qualification de design IEC 61215 [2].

Cyclage thermique

Enfin, des essais de cyclage thermique (CT) sont mis en place afin d'étudier l'évolution de la structure et des performances des modules lorsqu'ils subissent des variations importantes de température. Dans notre étude, ces tests sont utilisés dans le but de révéler par sollicitation thermomécanique des

défauts amorcés par photodégradation ou pénétration d'humidité. Les conditions de test respectent les recommandations de la norme IEC 61215. La rampe de température s'étend de -40 à 85 °C. Quand un de ces extremums est atteint, un palier de température d'une heure est maintenu. Un cycle dure 4 heures et 40 minutes.

2.1.3. Caractérisation en cours de test

Les essais de vieillissement sont régulièrement mis en pause afin de caractériser les modules pour évaluer l'avancement des dégradations. La fréquence de caractérisation est fonction des cinétiques des réactions attendues dans les différentes conditions de test. Ainsi, les modules vieillissés en extérieur sont retirés de la plateforme INCAS tous les mois tandis que ceux placés en chambres d'irradiation sont caractérisés toutes les 300 heures. Les essais en chaleur humide sont eux séparés en périodes de 500 heures et nous attendons 100 cycles thermiques, soit environ 500 heures, avant de caractériser les modules vieillissés en CT.

L'évolution de la structure du module est étudiée par inspection visuelle, imagerie de luminescence (électroluminescence, photoluminescence, fluorescence, détaillées en annexe A), et *flash test* (détaillé en annexe B).

Inspection visuelle

L'inspection visuelle des modules PV permet de repérer les défauts visibles tels que le jaunissement ou la délamination du module. Elle est effectuée dans une chambre noire équipée de deux projecteurs de lumière blanche diffuse.

Imagerie d'électro- et de photoluminescence des modules photovoltaïques

Dans un premier temps, les mesures d'électroluminescence (EL) ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Greateyes LumiSolarProfessional System. Par la suite, l'imagerie EL a été réalisée à l'aide d'un équipement BTImaging Photoluminescence, plus adapté au format du mini-module monocellule et permettant également l'imagerie de photoluminescence (PL). Dans le cas de l'EL, un courant de 9 A correspondant au courant de court-circuit du module est injecté dans le module. Le temps d'intégration de l'imagerie EL varie selon l'équipement utilisé : il est de 0.8 s pour le premier et de 0.2 s pour le second. Pour la PL, le temps d'acquisition est également de 0.2 s. Dans ce dernier cas, l'excitation du silicium de la cellule est permise par un laser de longueur d'onde 950 nm et d'intensité un soleil (1000 W.m²).

Imagerie de fluorescence des encapsulants

Les modules sont caractérisés à l'aide d'un équipement d'illumination Greateyes LumisolarCell. La source d'excitation est constituée de LEDs émettant à 510 nm (lumière verte). Cette longueur d'onde permet de mettre en évidence les fluorophores créés lors du jaunissement du module en réduisant drastiquement l'émission des absorbeurs UV, qui absorbent des radiations de longueur d'onde plus faibles (voir annexe A). De fait, l'image produite sera moins perturbée par la fluorescence des additifs originels et la distinction des zones jaunies sera plus aisée. Le signal réémis par les fluorophores est capté par une caméra équipée d'un détecteur CCD silicium. Un filtre coupe les radiations de longueur d'onde inférieure à 650 nm pour s'affranchir des émissions parasites dues à la réflexion du signal d'excitation des LED. L'image générée correspond sur l'échantillon à un carré de 5 cm de côté. Aussi faut-il plusieurs acquisitions pour recomposer l'image d'un mini-module entier. Le temps d'intégration standard est 1 seconde. Dans le cas d'une émission fluorescente très faible, il est multiplié par 5. Les LED sont alimentées par un courant de 500 A et l'échelle d'intensité (0 à 65000 coups) est identique pour chaque cliché.

Flash test

Dans notre étude, le tracé de la courbe I-V par *flash test* rend possible l'étude de la variation des performances électriques des modules PV au cours des essais de vieillissement. Il est obtenu à l'aide d'un *flasher* Spire 5600SPL dans les conditions STC.

Les techniques expérimentales présentées dans cette partie vont permettre d'observer l'impact des mécanismes de dégradation à l'échelle du module PV. Pour comprendre l'origine de ces mécanismes, on étudie également le vieillissement des encapsulants seuls.

2.2. Suivi du photovieillissement de l'encapsulant

Les techniques de caractérisation non destructives telles que la spectroscopie infrarouge permettent le suivi des modifications chimiques d'un même échantillon d'encapsulant tout au long du test de vieillissement. Cela nous permet de suivre la progression des mécanismes de photodégradation de la matrice polymère et de ses additifs. Nous détaillons dans cette section les procédés de fabrication et d'extraction des échantillons, les conditions de vieillissement auxquels ils seront soumis et les méthodes de caractérisation employées.

2.2.1. Préparation des films d'encapsulant

La mise en forme de l'échantillon dépend de la façon dont il sera caractérisé et des conditions sous lesquelles on souhaite le faire vieillir. Il s'agit de films d'encapsulant d'épaisseur e variable, formés sous presse, en lamination ou directement extrait d'un module PV vieilli.

Films fins ($e < 100 \mu\text{m}$)

Des films fins ont été réalisés pour suivre par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et UV-Visible en transmission l'évolution de la structure moléculaire des encapsulants lors de leur vieillissement. Ces échantillons de moins de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont obtenus par passage sous presse (Darragon type Labo) de films industriels préalablement découpés en disques de 2 cm de diamètre. Les encapsulants pressés sont l'EVA, EVA-UV, TPOA, TPOA-UV, TPOB, décrits en 2.1.1 et le TPOB-UV (version *high cut-off* du TPOB). Une première chauffe d'une minute à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'amener l'encapsulant à un état semblable à celui qu'il adopte lors du procédé de lamination. Puis, pendant quatre minutes, le film est pressé sous 200 bars. Des morceaux de $0.75 \times 1.5 \text{ cm}$ sont ensuite prélevés aux endroits où l'épaisseur, mesurée par un micromètre, est proche de $50 \mu\text{m}$ et homogène. Ces échantillons sont ensuite positionnés dans des supports métalliques individuels qui facilitent leur caractérisation par spectroscopie (Figure 55).



Figure 55 : Film fin dans son support.

Afin d'étudier l'effet de la présence d'additifs tels que les absorbeurs UV sur la cinétique de dégradation de l'encapsulant, nous les avons extraits de certains films fins de TPOB-UV à l'aide d'un montage Soxhlet. Ce dernier, présenté en Figure 56, est composé d'un ballon (chauffé par un chauffe-ballon) contenant le solvant d'extraction, une cartouche poreuse contenant les échantillons à traiter, elle-même contenue dans un extracteur avec siphon, et une colonne de refroidissement pour récupérer les

vapeurs de solvant par condensation.

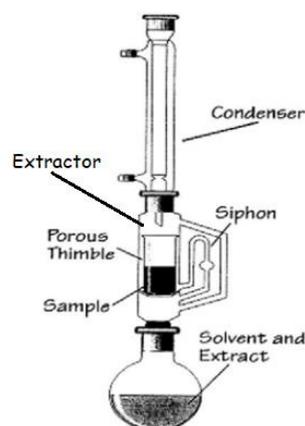


Figure 56 : Montage pour extraction Soxhlet [3].

Il s'agit d'un montage à reflux qui permet la stagnation du solvant dans la cartouche Soxhlet pour solubiliser les molécules à extraire. Lorsque le niveau de solvant dans la cartouche est assez haut, le siphon permet d'évacuer l'extrait vers le ballon pendant que de nouvelles gouttes de solvant viennent remplir la cartouche. Dans notre étude, nous utilisons du méthanol porté à ébullition ($T = 80\text{ °C}$) pour extraire les absorbeurs UV des films de TPOB-UV par reflux pendant 72 heures. Cela permet de comparer les mécanismes et cinétiques de dégradation avec les échantillons qui en sont toujours pourvus.

Films épais ($e > 400\text{ }\mu\text{m}$)

Des échantillons plus épais de TPOB-UV ont été fabriqués dans le but d'étudier le jaunissement de l'encapsulant en évitant que le photoblanchiment des chromophores formés n'interfère par destruction des produits étudiés (1.2.3.3, 1.3.1). En effet, puisque ce mécanisme repose sur un apport conséquent d'oxygène, son impact est limité par sa diffusion et donc par l'épaisseur de l'échantillon. La fabrication des échantillons épais se fait par lamination des films industriels dans le laminateur 3S. Cette méthode permet de réaliser des couches d'encapsulants semblables à celles que l'on peut trouver dans les mini-modules PV après lamination (épaisseur d'environ $450\text{ }\mu\text{m}$). Pour ce faire, les films industriels préalablement découpés ($20 \times 20\text{ cm}$) sont enveloppés de deux feuilles de Téflon. L'assemblage est placé entre deux plaques de verre puis envoyé en lamination dont les paramètres mentionnés en 2.1.2 dépendent de l'encapsulant. L'intérêt de la feuille intermédiaire réside dans l'absence d'adhérence entre l'encapsulant et le Téflon. Une fois la lamination terminée, la feuille d'encapsulant est séparée du reste de l'assemblage. Cette feuille est alors disponible pour les tests en chambre de vieillissement accéléré.

Extraction de l'encapsulant d'un module PV

Des films de TPOB-UV sont directement extraits de modules PV vieillis pour étudier les changements chimiques qui y ont eu lieu et les comparer avec les dégradations observées sur films nus. De cette façon, il est possible de mettre en évidence l'influence de la structure du module PV sur le vieillissement de ses couches d'encapsulants. La face arrière des modules concernés est retirée par découpe dans l'encapsulant au dos de la cellule PV.

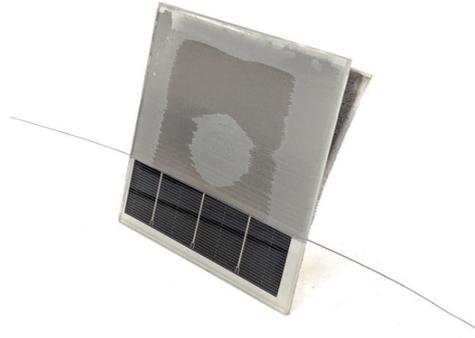


Figure 57 : Illustration de la découpe d'un mini-module à backsheet [4]. En progressant dans l'encapsulant, le fil sépare la face arrière du module de la cellule.

L'équipement de découpe est un découpeur de germe (scie à fil pour le traitement de lingot de silicium) modifié de la société BEA. Il dispose d'un fil diamanté de 450 μm de diamètre qui est placé en haut du module entre la cellule et le verre de la face arrière. Le fil est entraîné par des bobines sur rotor à 25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et descend dans le même temps à une vitesse de 30 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ en sectionnant l'encapsulant. Le polymère s'échauffe fortement lors du passage du fil et peut atteindre une température de 300 $^{\circ}\text{C}$. Pour préserver l'encapsulant de la face avant qui est la partie d'intérêt lors des vieillissements sous UV, la découpe du module a toujours lieu entre le verre de face arrière et la cellule PV. Lorsque la découpe est terminée, nous procédons au ponçage de la cellule PV afin de pouvoir accéder à l'encapsulant en face avant. Des portions d'encapsulant sont alors décollées du verre. Notons toutefois que, du fait de la forte adhésion de l'encapsulant avec les autres composants du module, des impuretés se trouvent à la surface des échantillons prélevés. Nous avons donc privilégié pour ces échantillons une caractérisation par micro-FTIR qui s'affranchit des états de surface.

2.2.2. Essais de vieillissement à paramètres variables

Les films d'encapsulant qui n'ont pas été extraits des modules PV déjà vieillis ont été testés dans différentes chambres de vieillissement accéléré sous UV afin d'observer leur comportement sous différentes conditions d'irradiation. Ces équipements sont décrits en section 2.1.2 à l'exception de la SEPAP 12-24. Cette dernière dispose de lampes à vapeur de mercure caractérisées par un spectre de raies (Figure 58).

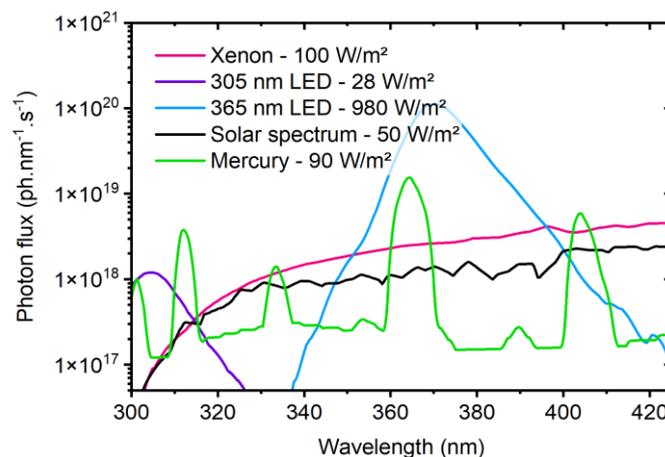


Figure 58 : Comparaison des spectres d'émission UV des lampes des chambres d'irradiation et AM1.5G (spectre solaire).

De même, du fait de l'absence de cellule et de verre, les films d'encapsulant atteignent des températures plus faibles que celles des modules dans l'enceinte Ci5000 malgré une consigne similaire.

En effet, la cellule et le verre absorbent fortement le rayonnement de cette enceinte, ce qui n'est pas le cas des encapsulants sur tout le spectre. Les paramètres de vieillissement de ces échantillons sont résumés dans le Tableau 5. Afin de vérifier la répétabilité des mesures, un triplet d'échantillons est caractérisé pour chaque condition de test. Ces échantillons sont régulièrement retirés des enceintes, caractérisés et remplacés en vieillissement pour décrire fidèlement leur évolution dans le temps.

Tableau 5 : Enceintes et paramètres de vieillissement accéléré des films fins d'encapsulant.

Nom de l'équipement	Catégorie	Lampe	Etendue du spectre d'émission (nm)	Irradiance totale (W/m^2)	Irradiance UV (W/m^2)	Température de l'échantillon ($^{\circ}C$)	Taux d'humidité relative (%RH)	
ATLAS Ci5000 Xenon Weatherometer	UV	Arc xénon + filtre boro-boro	300-1200	1000	100	68	30	
UWAVE LED 305 nm		LED 305 nm	290-325	5	5	65		
UWAVE LED 305 nm				10	10			
UWAVE LED 305 nm				15	15			
UWAVE LED 305 nm				20	980	980		62
UWAVE LED 305 nm								68
UWAVE LED 305 nm								74
UWAVE LED 305 nm								82
UWAVE LED 365 nm		LED 365 nm	340-425	980	980	65		
ATLAS SEPAP 12-24		UV sous vide	Vapeur mercure + filtre boro	295-580		90		55
	60						0	
Memmert UFB500	RT	-	-	-	-	68	30	

Pour observer l'effet d'une absence d'oxygène sur la dégradation des encapsulants, et en particulier leur jaunissement, certains films ont été placés dans des tubes en verre dans lesquels le vide est fait par pompage. Ces tubes sont ensuite scellés à la flamme d'un chalumeau et placés dans l'enceinte SEPAP 12-24.

Dans le but de discriminer les effets de l'irradiation du simple recuit thermique de l'encapsulant, des films sont aussi placés en étuve Memmert UFB500 pour comparaison des mécanismes et cinétiques de dégradation à même température avec ceux observés en chambre de vieillissement sous UV.

Contrairement aux tests des modules, les essais de vieillissement des films fins sous LED 305 nm ont été réalisés pour différentes conditions d'irradiance et de température à l'aide d'un support de 20 x 20 cm que nous avons conçu dans cette optique. Ce dernier exploite des matériaux de différentes conductivités thermiques mais aussi l'hétérogénéité de la répartition surfacique de la lampe (flux gaussien) par une méthode que nous avons brevetée [5] pour permettre des essais multi-températures et multi-irradiations (Figure 59).

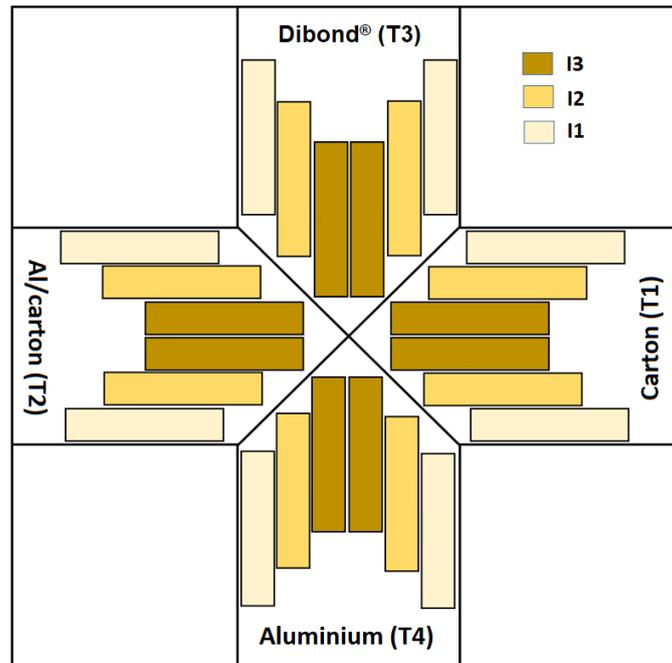


Figure 59 : Exemple de positionnement des échantillons dans l'enceinte à LED 305 nm pour un essai de vieillissement multi-température et -irradiance. Adapté de [6]. Les rectangles colorés représentent les supports de films fins. Les LED forment un carré de 10 x 10 cm situé au-dessus de la partie centrale de ce plateau.

Au cours des différents vieillissements, les échantillons fins sont caractérisés par spectroscopies FTIR et UV-Visible. Ces méthodes sont détaillées ci-après.

2.2.3. Caractérisation en cours de test

Les films d'encapsulants ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-visible afin de connaître l'avancement de la dégradation de la matrice polymère et des absorbeurs UV. Un bref résumé des principes théoriques sur lesquels se reposent ces techniques est proposé en annexes C et D.

2.2.3.1. Spectroscopie infrarouge

Le degré d'oxydation des films fins d'encapsulants vieillis sous différentes conditions d'irradiation a été analysé dans un spectrophotomètre FTIR ThermoFisher Nicolet 5700 en transmission. La chambre contenant l'échantillon est purgée par de l'azote pour chasser l'eau et le dioxyde de carbone. Les spectres obtenus à la fin de la mesure sont la moyenne de 32 balayages de résolution 2 cm^{-1} et s'étendent de 400 à 4000 cm^{-1} . Les films fins pouvant avoir une épaisseur légèrement différente, les absorbances IR mesurées A_{mes} sont corrigées à l'aide de l'absorption à 720 cm^{-1} (liaisons $-\text{CH}_2$ de la matrice polymère), proportionnelle à l'épaisseur du film :

$$A_{corr} = A_{mes} \times \frac{A_{720 \text{ cm}^{-1}, ref}}{A_{720 \text{ cm}^{-1}, mes}} \quad (15)$$

où $A_{720 \text{ cm}^{-1}, ref}$ est l'absorbance à 720 cm^{-1} d'un échantillon de référence de 55 μm d'épaisseur.

Puisque l'épaisseur et surtout l'état de surface des échantillons d'encapsulant extraits des modules PV ne permettent pas une caractérisation directe en transmission, ils sont caractérisés par microspectroscopie IR. Une tranche fine d'épaisseur inférieure à 100 μm est prélevée dans ces films à l'aide d'un microtome. Une mesure par transmission avec un spectrophotomètre FTIR ThermoFisher Nicolet iS 50 couplé à un microscope ThermoFisher Nicolet Continuum est ensuite réalisée en son centre,

qui correspond au cœur du film extrait du module. La chambre d'analyse du spectrophotomètre est purgée par air sec, et les paramètres d'acquisition sont ceux mentionnés plus haut.

2.2.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Dans notre étude, les encapsulants vieillis sont caractérisés par spectroscopie UV-Visible afin d'étudier l'évolution de la concentration des absorbeurs UV et l'apparition concomitante de phénomènes de décoloration. Ces mesures sont effectuées sur les différents films en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950. Cet équipement comprend une sphère intégrante afin de détecter l'intégralité du faisceau transmis par l'échantillon. Les mesures sont faites de 280 à 800 nm, avec une résolution de 2 nm. L'équation (15) est aussi utilisée en spectroscopie UV-Visible pour corriger les absorbances mesurées.

L'étude du mécanisme de vieillissement des encapsulants en recuit thermique ou sous irradiation UV est approfondie par l'analyse de l'évolution de leurs propriétés d'usage qu'il induit.

2.3. Test des propriétés d'usage de l'encapsulant

Lors du vieillissement sous UV, les propriétés d'usage de l'encapsulant, telle que sa rigidité ou sa perméabilité à l'eau, sont susceptibles d'évoluer (1.3.1). Observer ces changements sur l'encapsulant peut permettre de mieux comprendre l'origine des dégradations du module PV. Dans cette optique, des films d'encapsulants d'épaisseurs semblables à celle des feuillets présents dans les modules ont été préparés puis vieillis en enceinte dans des conditions similaires à celles des modules. Les techniques de caractérisation utilisées par la suite sont choisies en fonction de la propriété dont l'évolution au cours du vieillissement est à étudier.

2.3.1. Fabrication des films

La préparation des échantillons d'encapsulants utilisés pour l'étude de leurs propriétés d'usage débute par la lamination des films industriels dans le laminateur 3S. Le mode opératoire est décrit en 1.3.1. De cette manière sont produites des feuilles d'encapsulant avec un passé thermique proche des films d'encapsulant protégeant les cellules dans les modules. On découpe dans ces feuilles les échantillons qui seront vieillis dans les conditions décrites ci-après. Les encapsulants concernés sont l'EVAB (sans absorbeurs UV et de formulation potentiellement différente de l'EVA), le TPOA et le TPOB pour permettre l'étude de matrices différentes, ainsi que le TPOB-UV pour évaluer l'impact des absorbeurs UV sur les changements observés.

2.3.2. Essais de vieillissement accéléré

Pour étudier l'évolution des propriétés d'usage des encapsulants sous différentes conditions de vieillissement, les films sont placés dans diverses chambres de vieillissement accéléré. Le Tableau 6 résume les paramètres choisis pour ces tests.

Tableau 6 : Enceintes et paramètres de vieillissement accéléré des films épais d'encapsulant.

Nom de l'équipement	Catégorie	Lampe	Etendue du spectre d'émission (nm)	Irradiance totale (W/m^2)	Irradiance UV (W/m^2)	Température de l'échantillon ($^{\circ}C$)	Taux d'humidité relative (%RH)
ATLAS Ci5000 Xenon Weatherometer	UV	Arc xénon + filtre boro-boro	300-1200	1000	100	68	30
UWAVE LED 305 nm		LED 305 nm	290-325	28	28	83	
UWAVE LED 365 nm		LED 365 nm	340-425	980	980		
ESPEC SH662	RT	-	-	-	-	85	85
	DH						

Les équipements de vieillissement accéléré sous UV sont décrits en sections 2.1.2 et 2.2.2. Ils permettent l'étude de l'influence du spectre d'émission sur l'évolution des propriétés d'intérêt des encapsulants. L'ESPEC SH662 est une étuve qui permet des recuits thermiques et du vieillissement en chaleur humide pour comparaison avec les essais sous irradiation.

2.3.3. Techniques de caractérisation

Etant donné les nombreuses propriétés-clé des encapsulants, étudier leur évolution requiert des méthodes de caractérisation variées. Comme évoqué dans le premier chapitre, le comportement mécanique de l'encapsulant et sa perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène influent sur la durabilité du module PV. Ce sont donc deux propriétés que nous allons étudier pour éclaircir l'origine des dégradations observées à l'échelle du module.

2.3.3.1. Etude du comportement mécanique de l'encapsulant

Nous étudions l'évolution des propriétés mécaniques de l'encapsulant lors de son vieillissement à l'aide d'un rhéomètre et d'un équipement d'analyse mécanique dynamique (DMA). Un bref résumé de la théorie à l'origine de ces techniques de caractérisation est donné en annexe E.

Mesure par rhéomètre

Dans notre étude des encapsulants, nous utilisons un rhéomètre Anton Parr MCR302. L'effort de cisaillement est transmis par un mobile plan de 25 mm de diamètre à une fréquence de 1 Hz à la face supérieure d'un disque de 2 cm de diamètre situé dans une chambre avec thermorégulation. Cet échantillon a été découpé dans un film d'encapsulant préalablement passé en lamination. Lors de l'expérience, il est chauffé par sa base à raison de $2^{\circ}C.min^{-1}$, ce qui permet d'étudier les effets du vieillissement du polymère sur son comportement mécanique dans son état fondu. Un point de mesure est alors effectué tous les 10 $^{\circ}C$ entre 80 et 180 $^{\circ}C$. Notons que la borne inférieure est fixée de manière à ce que l'échantillon soit suffisamment visqueux pour que la caractérisation puisse être réalisée sans crainte d'efforts trop importants entre l'échantillon et le mobile (risque de détérioration de l'équipement) ou de

glissement de l'échantillon.

Mesure par DMA

L'équipement de DMA Q800 de TA Instruments permet de réaliser des essais de traction de faible amplitude en régime dynamique. Les mesures sont effectuées sur une éprouvette rectangulaire de 12 x 5 mm à différents paliers de température, c'est-à-dire tous les 10 °C entre -70 et 150 °C. Les amplitudes de la sollicitation sinusoïdale de fréquence 1 Hz sont fixées à 3 µm. L'amplitude de sollicitation a été déterminée préalablement lors d'une étude de la zone de viscoélasticité linéaire de la matière testée. Enfin, une force de pré-chargement de 1 N est appliquée afin de s'assurer de la tension du film avant de démarrer l'essai.

Notons que la réponse mécanique de l'encapsulant dépend de sa structure moléculaire et de sa microstructure [7], qui seront caractérisées à l'aide des méthodes présentées dans la section suivante.

2.3.3.2. Structure moléculaire et microstructure

La structure moléculaire et la microstructure des encapsulants seront respectivement étudiées par mesure de fraction de gel et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), présentée en annexe F.

Fraction de gel

La mesure de fraction de gel est une technique qui permet d'étudier l'évolution du degré de réticulation des encapsulants lors de leur vieillissement. En effet, un polymère non réticulé peut être dissout dans certains solvants mais un polymère réticulé restera insoluble. Toutefois, ce dernier peut absorber en partie le solvant et gonfler. Ainsi, un polymère partiellement réticulé mis en contact d'un solvant adapté sera dissout en partie : il restera un gel formé de la fraction insoluble du matériau et des molécules de solvants piégées dans son réseau. En retirant par séchage le solvant du gel, on isole la partie du polymère qui est réticulée. Le rapport de la masse de cette partie sur la masse totale du polymère original est appelé fraction de gel.

Pour calculer la fraction de gel de nos encapsulants et donc connaître le taux de matière réticulée, nous avons adapté à nos échantillons, peu ou pas réticulés à l'état initial, un protocole expérimental dédié à la mesure de fraction de gel de polyéthylènes fortement réticulés (> 80 % [8]). Ainsi, des échantillons de film de masse connue (entre 200 et 300 g) ont été placés dans 50 ml de paraxylène à 70 °C. Après 5 heures, le contenu du ballon est filtré. S'il reste de la matière insoluble, celle-ci est séchée dans une étuve sous vide pendant 24 heures à 50 °C puis pesée pour calculer la fraction de gel.

Mesure par DSC

L'équipement utilisé pour la caractérisation des encapsulants est une DSC Q20 de TA Instruments. Les mesures sont effectuées sur des échantillons de masse comprise entre 5 et 10 mg et issus de la découpe de films passés en lamination. Dans la chambre de mesure circule un gaz inerte (azote) qui permet de rejeter les impuretés atmosphériques susceptibles d'influer sur les transferts de chaleur et de réagir avec le matériau testé. La mesure est effectuée en trois étapes sur une plage de température qui permet d'effectuer chacune des transitions de phase du polymère :

- Première chauffe de -80 à 120 °C
- Refroidissement de 120 à -20 °C
- Seconde chauffe de -20 à 270 °C

Une même rampe de température de 10 °C.min⁻¹ est appliquée à chaque étape.

Tout comme le comportement mécanique de l'encapsulant, d'autres propriétés sont susceptibles d'être

modifiées à la suite de changements de structures moléculaires et de microstructure. Par exemple, la perméabilité aux gaz d'un encapsulant, qui joue un rôle important dans la durabilité du module PV (1.3.1), dépend de son taux de cristallinité [9].

2.3.3.3. Perméabilité aux gaz

Dans nos travaux, nous étudions l'évolution de la perméabilité de l'encapsulant à la vapeur d'eau et à l'oxygène au cours de différents essais de vieillissement à l'aide de perméamètres à gaz. Les principes théoriques associés à ces mesures sont résumés en annexe G. Le perméamètre à eau est un équipement développé au CEA permettant des mesures à 38 °C. Les mesures de perméabilité à l'oxygène ont été effectuées à 23 °C à l'aide d'un perméamètre Systech Illinois 8003. Les échantillons d'encapsulant utilisés dans les perméamètres à eau et à oxygène sont des disques de diamètre respectifs 7 et 5 cm découpés dans les films passés en lamination.

Conclusion du chapitre

Afin d'étudier le vieillissement des modules photovoltaïques dans des conditions environnementales variées (conditions « naturelles », recuit thermique, irradiation sous diverses sources UV, chaleur humide, cyclage thermique), des mini-modules bi-verre à cellule SHJ ont été fabriqués par lamination puis vieillis en extérieur ou dans différentes chambres de vieillissement accéléré. Ces essais sont ensuite couplés à différentes techniques d'imagerie ainsi qu'aux mesures de leurs performances par *flash test* pour pouvoir localiser les dégradations dans le module PV et déterminer leur sévérité.

Des films d'encapsulants ont été préparés pour suivre l'évolution de la matrice polymère et des additifs lors des essais de vieillissement par spectroscopie FTIR et UV-Visible. La dégradation chimique des encapsulants a été étudiée sous différentes conditions d'irradiation UV avec température, irradiances et spectre d'émission variable, mais aussi en étuve pour mettre en évidence le rôle de la lumière UV dans le mécanisme réactionnel associé.

L'impact de ces vieillissements sur la structure moléculaire et la microstructure des encapsulants est étudié par mesure de fraction de gel et calorimétrie différentielle à balayage. Les conséquences sur leurs propriétés mécaniques et la perméabilité aux gaz font l'objet de mesure par analyse mécanique dynamique ainsi qu'aux perméamètres à eau et à oxygène, dans le but de mieux comprendre l'influence des paramètres de vieillissement sur les différents modes de dégradation des modules PV.

Références

- [1] C. Ballif, F.-J. Haug, M. Boccard, P. J. Verlinden, G. Hahn. Status and perspectives of crystalline silicon photovoltaics in research and industry. *Nature Reviews Materials*, 7, 2022, 597-616.
- [2] Terrestrial photovoltaic (PV) modules – Design qualification and type approval – Part 2: Test procedures. IEC Standard 61215-2, 2017.
- [3] G. Bhargavi, P. N. Rao, S. Renganathan. Review of the extraction methods of crude oil generation biofuels in last few decades. *IOP Conference series: Materials Science and Engineering*, 330, 2018, 012024.
- [4] F. Coustier. Recyclage des modules photovoltaïques. CEA-INES poster, 2022.
- [5] N. Pinochet, R. Couderc, S. Therias. Enceinte de photo-vieillissement à multi-irradiance. Patent FR2113280. 2021.
- [6] L. Pirot-Berson. Développement d'un test de sélection rapide de modules photovoltaïques pour environnement à fort rayonnement UV. CEA-INES internship report, 2021.
- [7] M. Derakhshandeh *et al.* Microstructure characterization of polyethylene using thermo-rheological methods. *Polymer testing*, 60, 2017, 68-77.

- [8] G. Rapp *et al.* Consequences of thermo-oxidative ageing on the microstructure and mechanical properties of blends of polyethylenes with different butene contents. *Polymer Degradation and Stability*, 204, 2022, 110121.
- [9] V. Vittoria. Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 30, 1995, 3954-3958.

3

VIEILLISSEMENT DES MODULES PV SOUS UV

Dans ce chapitre, nous mettons en évidence certains phénomènes de dégradation observés sur des mini-modules photovoltaïques exposés en extérieur ou en chambre de vieillissement UV. En premier lieu, nous abordons les résultats des tests de vieillissement accélérés sous UV ayant mené au jaunissement de certains modules. Dans un second temps, nous rendons compte des résultats observés en conditions réelles sur une sélection de modules. Certains présentent des marques de délamination qui nous ont permis, grâce à l'analyse des BOM, de poser des hypothèses sur les mécanismes responsables de ce phénomène. A partir de celles-ci, nous avons tenté de reproduire ce mode de dégradation grâce à des séquences de tests accélérés sous UV et en cyclage thermique.

Table des matières

3.1. Le jaunissement.....	86
3.1.1. Impact du jaunissement sur les performances du module PV	86
3.1.2. Rôle des absorbeurs UV	91
3.1.3. Rôle des UV	95
3.1.4. Conclusion intermédiaire.....	97
3.2. La délamination	98
3.2.1. Mise en évidence du phénomène de délamination.....	98
3.2.2. Délamination et performances électriques.....	101
3.3. Essais de cyclage thermique.....	104
3.3.1. Impact du cyclage thermique sur les modules PV	104
3.3.2. Cyclage thermique après préconditionnement sous UV	107
Conclusion du chapitre	111
Références	112

3.1. Le jaunissement

Comme souligné en 1.3.1, les modules photovoltaïques peuvent être le siège de différents phénomènes de coloration ou décoloration tels que le jaunissement de l'encapsulant ou son photoblanchiment. En altérant les propriétés optiques de l'encapsulant, le jaunissement peut fortement diminuer leurs performances sur le long terme. Pour évaluer la sévérité de cette dégradation et en déterminer l'origine, nous avons fait vieillir pendant quelques milliers d'heures des mini-modules photovoltaïques SHJ avec différents encapsulants. Les temps de test des modules PV sont limités par la disponibilité des équipements de vieillissement accéléré. Les échantillons sont ensuite caractérisés par inspection visuelle, *flash* test et imagerie de fluorescence, techniques présentées dans le chapitre 2. L'influence de la longueur d'onde des photons UV sur l'apparition du jaunissement a aussi été étudié lors de tests sous différentes LED UV.

3.1.1. Impact du jaunissement sur les performances du module PV

Dix mini-modules ont été vieillis sous lampe à arc au xénon (Atlas Ci5000) à 83 °C. Ces modules comportent tous une unique cellule SHJ encapsulée dans différents polymères. Parmi ces encapsulants figurent l'EVA et le TPOA, *low cut-off*, et leurs versions *high cut-off* EVA-UV et TPOA-UV, ainsi que le TPOB-UV. Deux mini-modules de chaque BOM sont testés dans la chambre de vieillissement accéléré afin de s'assurer de la répétabilité des dégradations constatées. Les procédés de fabrication et de test des échantillons sont détaillés en 2.1. De plus, deux exemplaires de mini-modules SHJ avec TPOA et TPOA-UV ont été vieillis en étuve à 83 °C pour dissocier les effets de l'irradiation de ceux du recuit thermique.

Mise en évidence du phénomène de jaunissement

Après 4200 heures de vieillissement UV accéléré sous une lampe à arc au xénon, certains modules présentent un jaunissement de l'encapsulant d'intensité variable, comme le montrent les photographies en Figure 60.

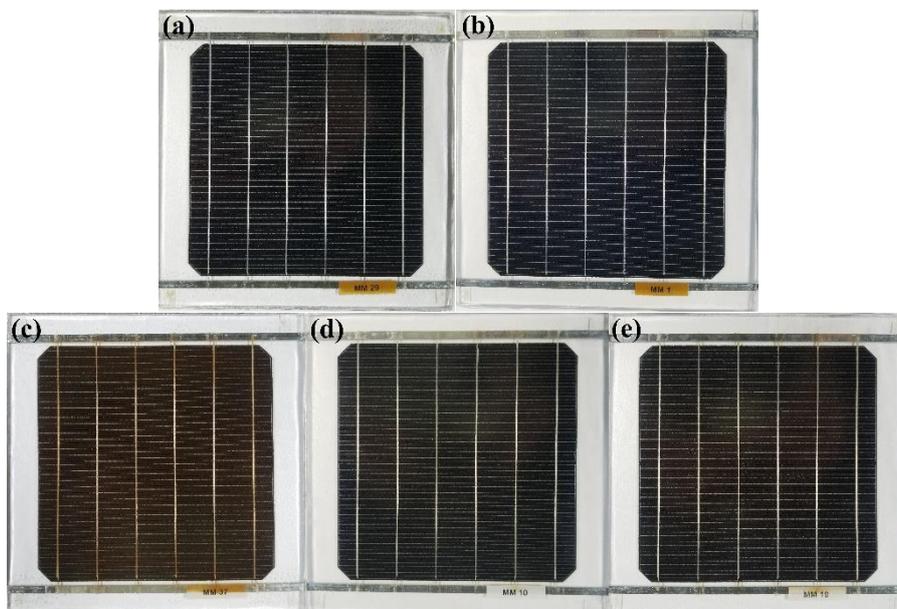


Figure 60 : Photographies de modules mono-cellule avec EVA (a), TPOA (b), EVA-UV (c), TPOA-UV (d) ou TPOB-UV (e) après un vieillissement accéléré sous UV de 4200 heures.

D'une part, les modules avec les polymères d'encapsulation sans absorbeur UV (Figure 60-a et

-b) ainsi que toutes les faces arrière, n'ont présenté aucun signe de décoloration. D'autres part, parmi les modules jaunis, celui avec l'EVA-UV est le plus touché et tend vers une coloration brune (Figure 60-c). Le module avec le TPOB-UV présente également une légère décoloration (Figure 60-e), suivi du TPOA-UV dont le jaunissement est presque imperceptible à l'œil nu (Figure 60-d).

L'inspection visuelle des modules présentant une coloration permet une première cartographie du jaunissement. La Figure 61 est une photographie (avec couleurs sursaturées) de la zone autour du ruban de sortie d'un module avec EVA-UV, jaunis lors du test de vieillissement.

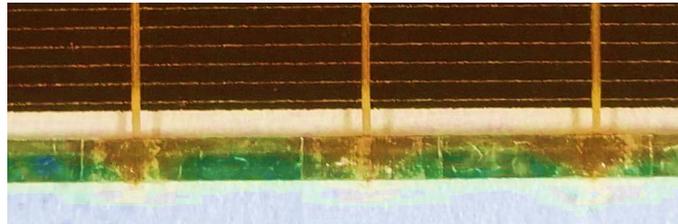


Figure 61 : Ruban de sortie d'un module avec EVA-UV après vieillissement. Les couleurs sont sursaturées pour mettre en évidence la décoloration. Une partie du ruban de sortie est partiellement jaunie, en particulier près des points de soudure des rubans d'interconnexion.

Nous détectons une décoloration dans les parties de l'encapsulant qui recouvrent la cellule et une partie des rubans de sortie. L'inhomogénéité surfacique du jaunissement de l'encapsulant sera étudiée plus précisément dans ce chapitre par imagerie de fluorescence.

Conséquence du vieillissement accéléré sous UV sur les performances des modules PV

Plus qu'une question d'esthétique, le jaunissement des modules est également une grande préoccupation en termes de performances. Celles des modules subissant le vieillissement UV sont mesurées par des *flash tests* réguliers. Les performances initiales moyennes par BOM des mini-modules sont présentées dans le Tableau 7, ainsi que les écart-types. On peut noter qu'avant le vieillissement, la puissance maximale P_{max} des modules sans absorbeurs UV est légèrement supérieure (environ 1 %) à celle des modules avec la même matrice et les absorbeurs UV. Cette différence provient du plus grand I_{sc} permis grâce à la contribution des photons UV à la photogénération dans la cellule.

Tableau 7 : Performances initiales des mini-modules.

Encapsulant	P_{max} (W)	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	FF (%)
EVA	5.10 ± 0.01	9.38 ± 0.01	0.736 ± 0.001	73.9 ± 0.2
TPOA	5.16 ± 0.01	9.43 ± 0.01	0.738 ± 0.001	74.2 ± 0.1
EVA-UV	5.04 ± 0.03	9.29 ± 0.05	0.736 ± 0.002	73.7 ± 0.2
TPOA-UV	5.07 ± 0.01	9.23 ± 0.01	0.737 ± 0.001	74.5 ± 0.3
TPOB-UV	5.12 ± 0.01	9.34 ± 0.01	0.737 ± 0.001	74.3 ± 0.1

La Figure 62 présente l'évolution des paramètres I-V mesurés pour tous les modules pendant le vieillissement UV. Pour chaque paramètre, les ordonnées du graphe correspondant varient d'environ 90 à 105% de la valeur initiale mesurée.

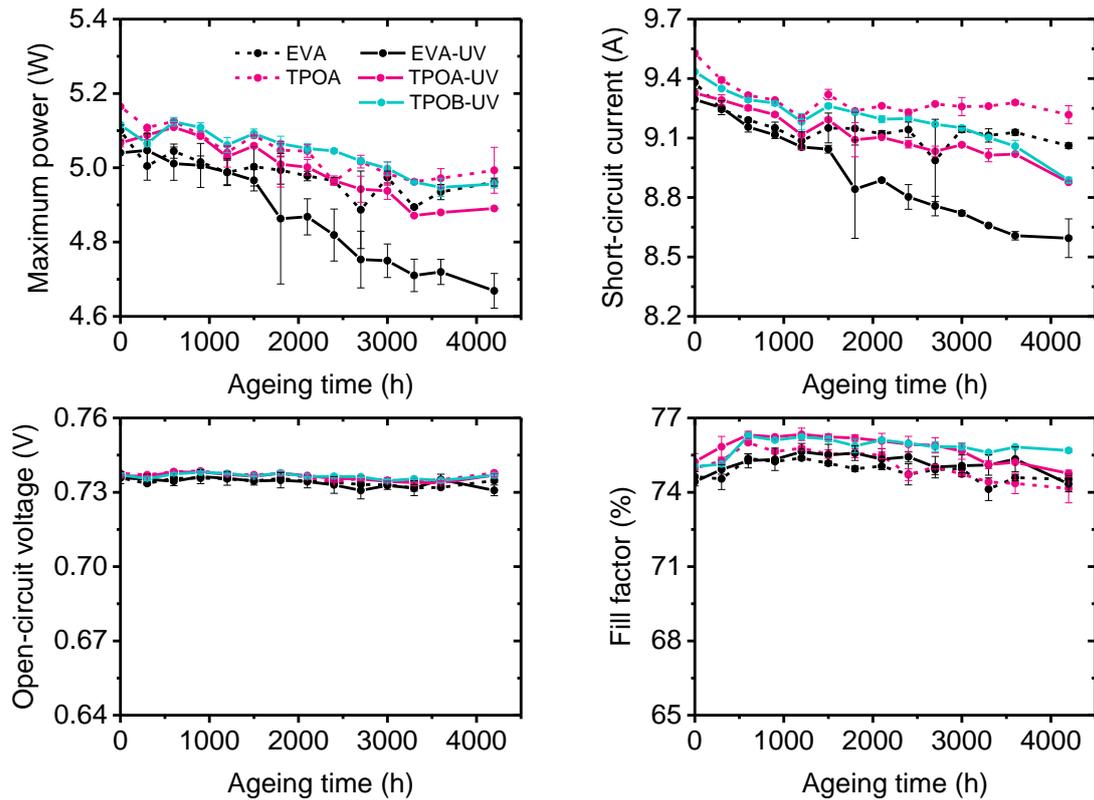


Figure 62 : Évolution des performances des modules mono-cellule pendant le vieillissement accéléré sous UV.

En Figure 62, on constate que l'écart initial entre les puissances des différents modules avec et sans absorbeurs UV se réduit rapidement. Les P_{max} des modules avec la même matrice d'encapsulation sont similaires après seulement 300 h. Passé cette stabilisation initiale, la puissance maximale de tous les modules diminue au même rythme jusqu'à 1500 h de vieillissement. Après 1500 h, la puissance des modules EVA-UV diminue à un rythme beaucoup plus rapide que celle des autres modules. De plus, si l'on compare la même matrice avec et sans absorbeurs UV, les pertes de P_{max} des modules TPOA-UV sont légèrement plus importantes que celles des modules avec TPOA. Cette différence est encore plus importante pour les modules EVA-UV et EVA. Le P_{max} des modules TPOB-UV suit une tendance similaire à celle des modules TPOA-UV après sa stabilisation initiale.

D'après la Figure 62, aucun des modules, avec ou sans absorbeurs UV, ne présente de perte de tension de court-circuit V_{oc} après 4200 h de vieillissement. La stabilité de la passivation des cellules SHJ sous UV contraste avec les observations de Sinha *et al* [1]. Un tel comportement peut être dû à la position de l'émetteur. Dans notre cas, il est situé dans la partie arrière de la cellule alors que les travaux cités portent sur des cellules SHJ avec émetteur en face avant. L'invariabilité du V_{oc} signifie que les pertes de P_{max} proviennent des variations relatives importantes du courant de court-circuit I_{sc} ou du facteur de forme FF lors du vieillissement. Elles sont représentées en Figure 63.

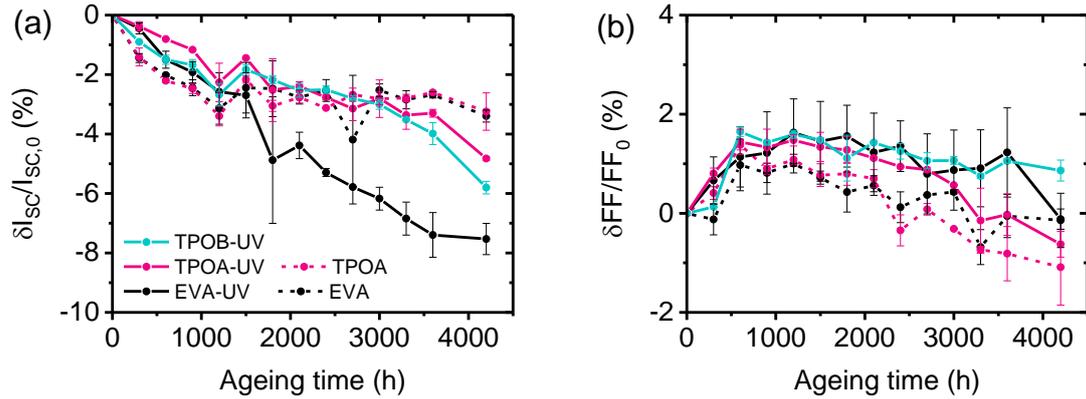


Figure 63 : Evolution de la perte relative du courant de court-circuit des modules (a) et du facteur de forme (b) pendant le vieillissement accéléré sous UV.

D'après la Figure 63-a, l' I_{sc} diminue pour tous les modules. D'une part, après 1500 h, les modules sans absorbeurs UV (EVA, TPOA) maintiennent leur courant avec une perte d' I_{sc} de 3.3 %. D'autre part, les modules avec encapsulants comptant des absorbeurs UV (EVA-UV, TPOA-UV, TPOB-UV) montrent un déclin continu de leur I_{sc} qui atteint jusqu'à 7.5 % dans le cas de l'EVA-UV. La diminution initiale de l' I_{sc} pourrait être attribuée à un aspect de l'UID (1.3.1) : l'opacification de la couche d'oxyde conducteur transparent (TCO) de la cellule sous une irradiation UV élevée [2]. Elle pourrait aussi être due à la solarisation du verre de face avant sous UV, qui entraîne l'augmentation de son absorption des UV [3]. Par ailleurs, la perte à long terme serait liée au jaunissement des modules disposant d'encapsulants avec absorbeurs UV. Une telle décoloration implique une transmission réduite de la lumière bleue qui nuit à la génération de courant de la cellule. En comparant l' I_{sc} des modules avec EVA-UV à celui des modules avec EVA, la perte nette due à la décoloration après 4200 h est d'au moins 4 %. Si les absorbeurs UV ralentissent efficacement la dégradation qui semble affecter le TCO, la perte d' I_{sc} associée est réduite pour les encapsulants en présence d'absorbeurs UV. Dans ce cas, la perte I_{sc} due au jaunissement est supérieure à la simple différence entre les I_{sc} des modules avec encapsulants *low* et *high cut-off*. Le fait que ces pertes supplémentaires ne concernent que les encapsulants avec absorbeurs UV montre que ces additifs sont impliqués dans le mécanisme de jaunissement.

Pickett et Moore [4] ont proposé un bref mécanisme qui pourrait expliquer la destruction des absorbeurs UV susmentionnés dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) exposé en présence d'air à des longueurs d'onde inférieures à 365 nm. Selon leurs résultats, ces molécules sont excitées par la lumière UV et décomposées en produits d'acide benzoïque et de phénol. Selon Jentsch *et al.* [5], ces molécules peuvent être responsables de la coloration jaune.

La Figure 63-b montre une augmentation du facteur de forme FF après les 600 premières heures d'illumination. Ce gain peut être causé par le *light soaking* des cellules SHJ provoqué par les émissions visibles et infrarouges de la lampe de test [6]. Dans la suite du test, le FF diminue faiblement pour tous les modules. Les différences entre les BOM sont faibles sur l'évolution du FF . L'évolution des courbes I-V, dont un exemple est donné en Figure 64, révèle une augmentation notable de la résistance série R_{series} pour tous les modules, ce qui peut expliquer la perte de FF .

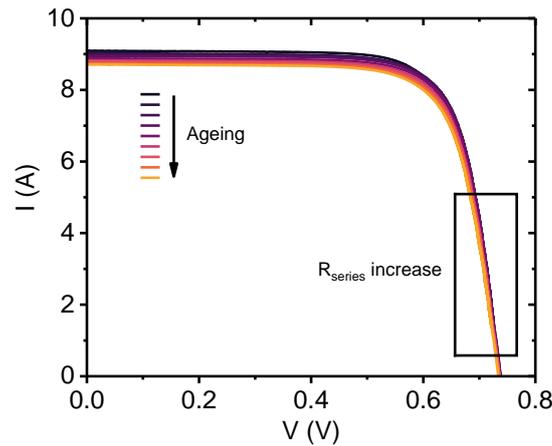


Figure 64 : Évolution de la courbe I-V d'un module avec TPOB-UV pendant le vieillissement accéléré sous UV.

Pour différencier les effets de l'irradiation sous UV de ceux du simple recuit thermique, des tests en étuve de mini-modules SHJ avec TPOA et TPOA-UV à même température ont été menés. La Figure 65 présente les pertes relatives de l' I_{sc} et du FF des échantillons au cours de ces deux essais de vieillissement accéléré.

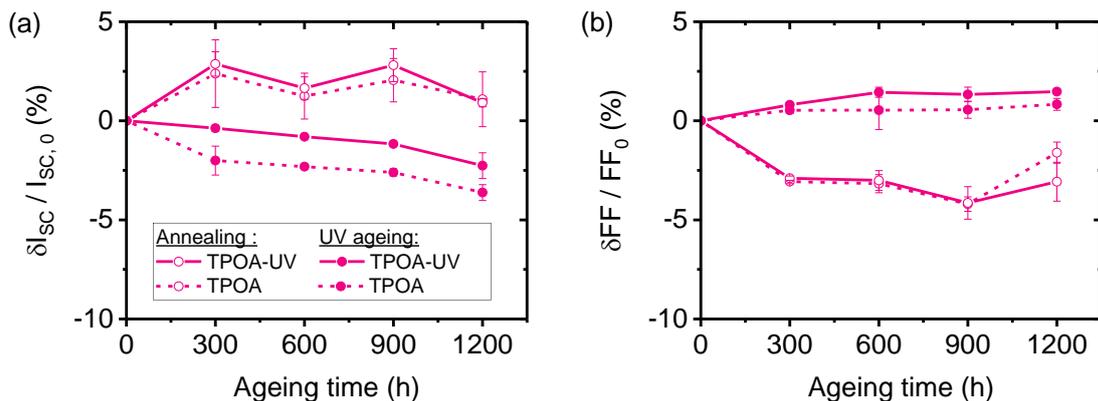


Figure 65 : Variation du courant de court-circuit (a) et du facteur de forme (b) des mini-modules avec TPOA et TPOA-UV lors du vieillissement accéléré sous UV et du recuit thermique.

Deux tendances se dégagent pour chacun des paramètres. L' I_{sc} des modules vieillis sous UV se dégrade. La dégradation est plus lente dans le cas du TPOA-UV sur ces premières 1200 h de test. Durant cette période, on observe un léger gain de FF . Les variations de ces paramètres sont différentes en condition de recuit thermique. L' I_{sc} des modules vieillis en étuve a augmenté après seulement 300 heures de test puis semble se stabiliser alors que leur FF suit la tendance inverse (-3 % en 300 h puis stabilisation). L'analyse des courbes I-V indique que la perte de FF est due à une augmentation de la résistance série. Les variations opposées de l' I_{sc} et du FF des modules en étuve pourraient être dues au recuit thermique du TCO qui gagnerait en transparence mais deviendrait plus résistif par absorption d'oxygène ou relâchement d'hydrogène. A l'opposé, la diminution de l' I_{sc} lors des vieillissements sous UV montre le rôle du rayonnement dans l'opacification du TCO de la cellule SHJ. De même, le gain supérieur de FF pour les modules avec TPOA-UV sous lampe xénon souligne le rôle bénéfique des photons visibles et IR, et néfaste des photons UV lors du *light soaking*.

Nous distinguons donc trois phénomènes lors du test de vieillissement accéléré des mini-modules

PV sous UV. Le premier serait le *light soaking* des cellules qui bonifierait le facteur de forme principalement grâce au rayonnement visible et infrarouge. Ensuite, le TCO de ces mêmes cellules ou le verre en face avant s'obscurcirait sous UV, provoquant une diminution du courant de court-circuit. Ces pertes se stabilisent dans le temps et la diminution d' I_{sc} associée est éclipsée sur le long terme par l'impact d'un phénomène qui semble concerner uniquement les encapsulants avec absorbeurs UV : le jaunissement. Nous étudions ce dernier plus en détail dans la section suivante.

3.1.2. Rôle des absorbeurs UV

Afin d'obtenir une localisation spatiale plus précise du jaunissement observé après le vieillissement UV dans les modules, des mesures de fluorescence avec une excitation à 510 nm (voir annexe A) ont été effectuées. Le Tableau 8 présente la fluorescence au centre des faces avant et arrière des mini-modules avec différents les polymères d'encapsulation (EVA, TPOA, EVA-UV, TPOA-UV, TPOB-UV), avant et après un vieillissement UV accéléré de 4200 h sous lampe xénon.

Tableau 8 : Fluorescence des centres des faces avant et arrière des mini-modules avec différents polymères d'encapsulation, avant et après un vieillissement accéléré sous UV de 4200 h. Chaque image a été prise dans les mêmes conditions et couvre une surface de 5 x 5 cm². Les images sont noires lorsqu'aucune émission de fluorescence n'a été détectée.

Encapsulant	Avant 0h	Avant 4200 h	Arrière 0h	Arrière 4200 h
EVA				
TPOA				
EVA-UV				
TPOA-UV				
TPOB-UV				

Les faces avant et arrière des modules avec encapsulant *low cut-off* (sans absorbeur UV) ne montrent aucun signe de fluorescence après le vieillissement. En revanche, la face avant des modules dotés d'absorbeurs d'UV présente une émission de fluorescence d'une intensité plus élevée à proximité de la métallisation, tandis que les images de la face arrière restent noires. La cellule située au-dessus de l'encapsulant de la face arrière a protégé l'encapsulant en face arrière de la lumière UV. Ceci explique les différences entre les deux faces. En comparaison, l'absence d'émission de fluorescence pour les modules dont les encapsulants sont dépourvus d'absorbeurs UV indique que l'émission de fluorescence observée en présence d'absorbeurs UV est liée à une dégradation et une transformation de ces additifs en chromophores fluorescents, comme suggéré par Peike *et al.* [7]. Le fait que les rubans et les *fingers* semblent plus brillants que le TCO sur les images de fluorescence peut être dû à la réflexion de l'émission des fluorophores sur ces surfaces métalliques [8]. En outre, la comparaison de l'image du module et du cliché de fluorescence (Figure 66) révèle des motifs et des emplacements similaires entre le jaunissement et l'émission de fluorescence, ce qui signifie que les chromophores visibles et les fluorophores sont liés.

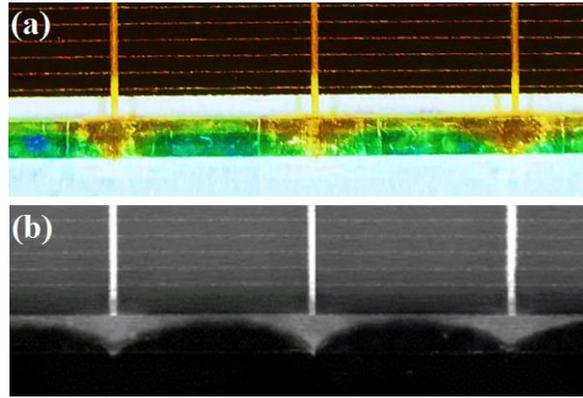


Figure 66 : Comparaison des motifs de jaunissement (a) et d'émission de fluorescence (b) sur un module avec EVA-UV vieilli.

Ces motifs sont analysés par cartographie partielle d'émission de fluorescence des modules PV jaunis. Celle d'un module avec TPOB-UV est présentée en Figure 67.

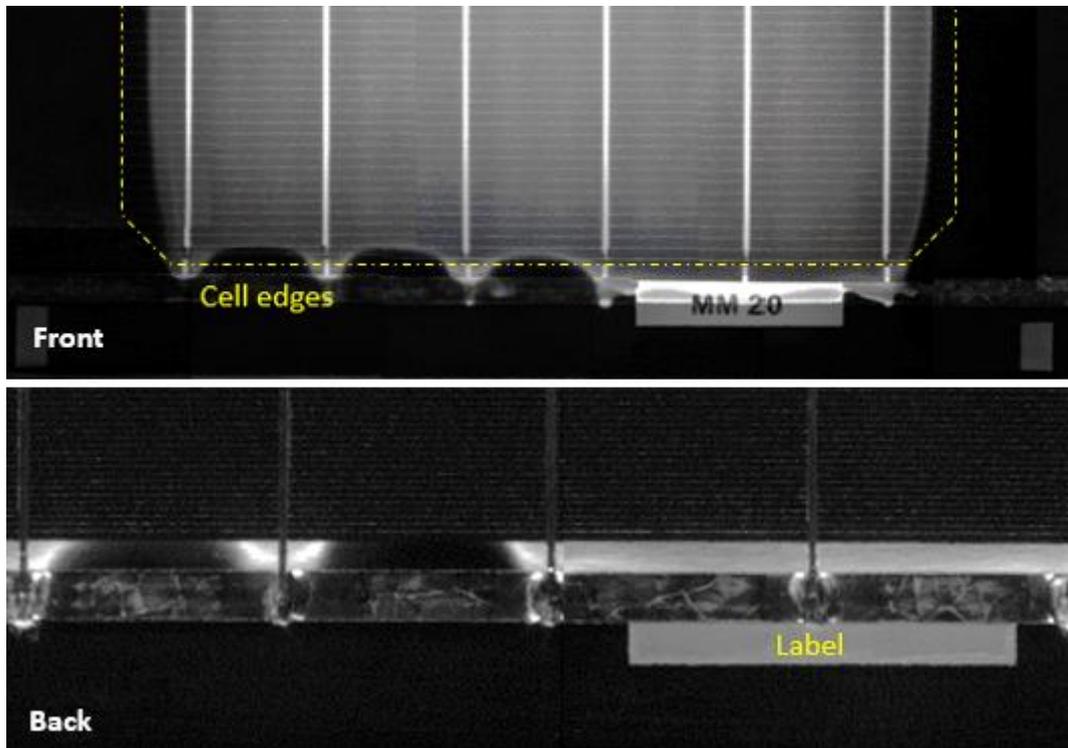


Figure 67 : Cartographie partielle de l'émission de fluorescence d'un module mono-cellule avec TPOB-UV.

Sur sa face avant, le module présente une émission de fluorescence au-dessus d'une grande partie de la cellule alors que les bords restent sombres. Sur la cellule, l'intensité de l'émission de fluorescence devient légèrement plus élevée vers le centre. La frontière entre les régions avec et sans fluorescence est très nette. Elle forme un front en forme d'arc entre les rubans d'interconnexion. Près de l'étiquette du module, qui se trouve entre le verre et l'encapsulant de face avant, le front de fluorescence est plus lisse et des points lumineux irréguliers sont visibles au-dessus du ruban de sortie. Sur la face arrière, la fluorescence peut également être observée mais les rubans de sortie et d'interconnexion la masquent. Ainsi, l'émission de fluorescence semble provenir de la partie supérieure de l'encapsulant de face avant. Lyu *et al.* [9] ont également constaté que le jaunissement se produit principalement près de l'interface verre-encapsulant. Ceci reflète le profil d'absorption de la lumière induit par les absorbeurs

UV, qui provoque donc un jaunissement plus important près de la surface du verre.

Le fort gradient de fluorescence aux bords des cellules peut être la conséquence d'un mécanisme de réaction-diffusion qui résulte de la compétition entre la diffusion de l'oxygène et sa consommation via les réactions de photoblanchiment des chromophores et de photooxydation de la matrice polymère. Dès que les produits chromophores sont générés à partir des absorbeurs UV, ils peuvent être détruits par photoblanchiment (1.3.1) qui efface la décoloration. Un fort photoblanchiment était attendu sur les bords du module où la concentration en oxygène est maintenue élevée en raison de la diffusion latérale. Il explique l'absence d'émission de fluorescence dans cette région. Le photoblanchiment semble également limité par la présence d'obstacles. Par exemple, l'étiquette du module semble favoriser la formation de fluorophores plutôt que le photoblanchiment en agissant comme une barrière mécanique à la diffusion de l'oxygène.

Les mêmes schémas de fluorescence sont visibles avec les modules TPOA-UV et EVA-UV, comme le montre la Figure 68.

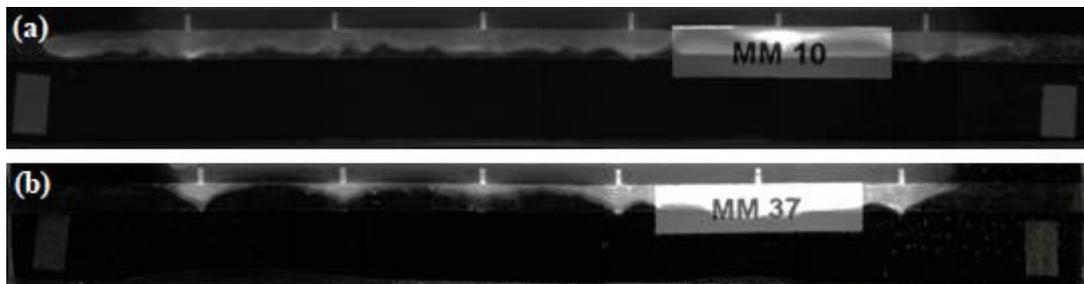


Figure 68 : Emission de fluorescence au voisinage du ruban de sortie des modules TPOA-UV (a) et EVA-UV (b).

L'émission de fluorescence peut être détectée sur les deux modules, pour lesquels des parties des fronts de fluorescence sont localisées sur les rubans de sortie. Comme la zone fluorescente de l'encapsulant sur le ruban de sortie est moins étendue, le photoblanchiment semble plus avancé dans le cas de l'EVA-UV par rapport à celui du TPOA-UV. Le mécanisme de dégradation des encapsulants sous UV dans un milieu donné peut varier en fonction de leur nature chimique [10] et les différentes matrices polymères peuvent influencer différemment le comportement et la stabilité de ces additifs [11]. Ainsi, les différences dans la formulation des encapsulants *high cut-off* peuvent expliquer les écarts observés entre les BOM au niveau de l'équilibre entre la formation des fluorophores et le photoblanchiment.

L'imagerie par fluorescence UV permet de confirmer que les encapsulants avec absorbeurs UV sont sensibles au jaunissement, contrairement à leurs homologues *low cut-off*. Ce phénomène de dégradation est responsable d'une diminution importante du courant de court-circuit des modules. Il serait provoqué par la formation de chromophores consommables par photoblanchiment et issus de la décomposition des absorbeurs UV sous irradiance UV importante. En fonction de l'énergie des photons susceptibles d'amorcer ce jaunissement, il pourrait suffire de protéger le module d'une partie du spectre UV pour empêcher tout jaunissement de l'encapsulant, par exemple avec un verre absorbant partiellement l'UV solaire (par ex. verre dopé au cérium [12]). Nous étudions donc l'influence de la longueur d'onde de cette lumière UV sur son occurrence dans la prochaine section.

3.1.3. Rôle des UV

Les modules avec encapsulant TPOB-UV ont été vieillis sous des LED UV qui émettent à 365 (UVA) ou 305 nm (UVB). Les spectres d'émission sont beaucoup plus étroits que celui de la lampe xénon (2.1.2). Ainsi, le rôle spécifique de l'irradiation UV sur le jaunissement est étudié sur un polymère d'encapsulation pour lequel il a été prouvé que la coloration peut se produire sous une lumière de type solaire (lampe xénon) lors d'un test de vieillissement accéléré. La Figure 69 présente les clichés de fluorescence du centre des modules avec TPOB-UV non vieilli et testés sous les différentes LED.

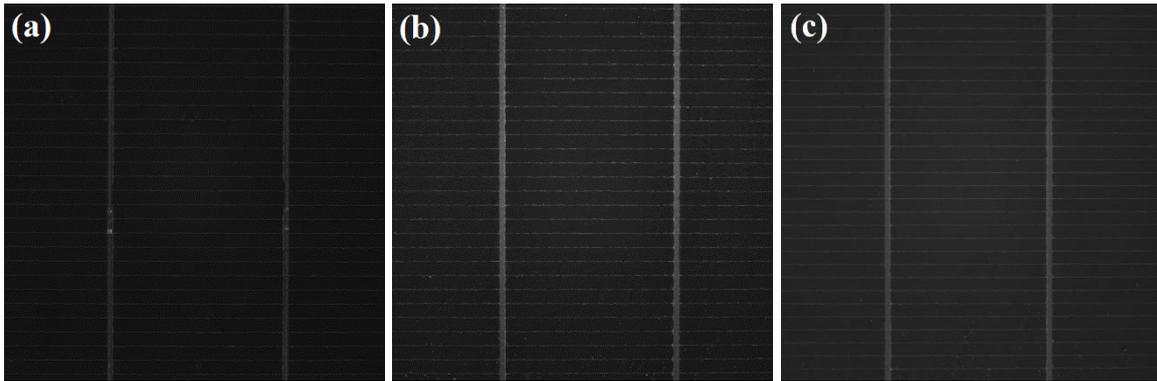


Figure 69 : Images de fluorescence d'un module non vieilli (a), et de modules vieillis sous lumière UVA pendant 1000 h (b) et UVB pendant 1300 h (c). Les trois photos ont été prises dans les mêmes conditions et couvrent une surface de $5 \times 5 \text{ cm}^2$.

En raison de la plus faible intensité de l'émission de fluorescence, le temps d'intégration que nous avons choisi pour la caractérisation était cinq fois plus élevé que celui choisi pour l'imagerie des modules vieillis sous lampe xénon. Cela explique la luminosité de l'échantillon non vieilli qui peut être causée par l'émission de fluorescence des absorbeurs UV non dégradés.

Une légère fluorescence peut être remarquée sur les deux modules vieillis sous UVA et UVB après respectivement 1000 et 1300 heures de test de vieillissement accéléré. Une exposition aux UVA à 365 nm semble être suffisante pour provoquer la fluorescence. La Figure 70 permet de comparer les spectres d'absorption des encapsulants et les spectres d'émission des sources UV utilisées en prenant en compte l'absorption du verre en face avant.

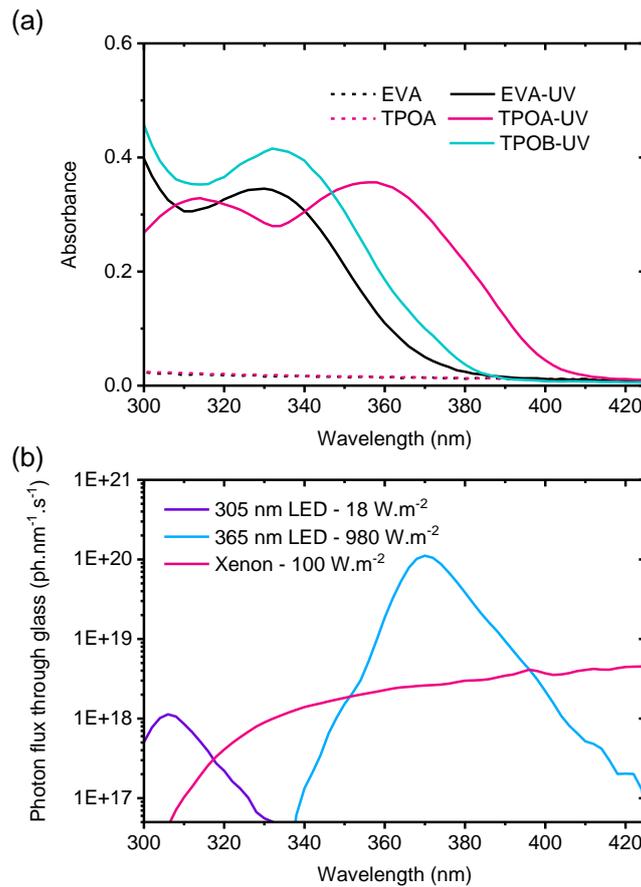


Figure 70 : Spectres d'absorption UV des encapsulants (a) et spectres d'émission UV des lampes de vieillissement après traversée du verre (b).

La forte capacité d'absorption des absorbeurs UV dans les régions où les LED émettent permet leur photo-excitation et rend donc possible sous LED leur décomposition et la formation de fluorophores telle qu'observée sous lampe xénon.

Un temps d'irradiation de 1000 heures sous des LED 365 nm (Figure 69-b) semble induire plus d'émission de fluorescence que 1300 heures d'irradiation sous des LED 305 nm (Figure 69-c). La Figure 70 montre pourtant qu'à 365 nm, les photons sont moins susceptibles d'être absorbés par les absorbeurs UV du TPOB-UV qu'à 305 nm. Cependant, le fait que les durées de test soient proches et que le flux de photons délivré par les LED 365 nm à travers le verre soit 100 fois supérieur à celui des LED 305 nm pourrait expliquer cette observation.

En outre, la fluorescence est encore plus élevée après le long vieillissement de 4200 heures sous lampe xénon (Tableau 8) bien que le flux de photons des LED 365 nm soit 10 fois supérieur à celui de la lampe à arc xénon. Toutefois, le test sous lampe xénon est aussi 4 fois plus long que celui sous LED. Dans le cas où la loi de réciprocity entre irradiance et avancement de réaction (1.3.3) ne serait pas respectée (coefficient de Schwarzschild inférieur à 1), il est envisageable de considérer que la forte intensité des LED 365 nm ne permet pas un processus de jaunissement 4 fois plus rapide que celui sous lampe xénon.

3.1.4. Conclusion intermédiaire

Le jaunissement des encapsulants *high cut-off* peut être provoqué par l'absorption de rayonnement UVB (305 nm) mais aussi UVA (365 nm). Pour faire écran aux photons susceptibles d'amorcer la coloration, il serait nécessaire d'intégrer en face avant un matériau absorbant les UV et stable sous ce rayonnement, ce qui rendrait les absorbeurs UV actuels obsolètes. Cependant, bien qu'ils se dégradent avec le temps en réduisant les performances des modules PV, la protection qu'ils offrent contre la photodégradation des polymères peut justifier leur utilisation. De plus, ils peuvent être utilisés pour protéger les cellules à haut rendement telles que les technologies SHJ, PERT ou PERC [1] ou même les cellules à pérovskite [13] contre le rayonnement UV tant que celles-ci sont vulnérables à l'UVID.

Les échantillons qui ont été décolorés ont subi un vieillissement accéléré par exposition à des températures et à des intensités UV élevées en moins de six mois. Le jaunissement ne se produirait pas aussi rapidement en conditions réelles.

D'autre part, les absorbeurs UV organiques restent un moyen efficace pour éviter ou limiter les dommages induits par les UV sur la cellule et l'encapsulant malgré leur jaunissement. En effet, ces dommages peuvent conduire à des défaillances catastrophiques comme la délamination [14]. Il serait donc intéressant de travailler sur leur stabilisation pour diminuer le jaunissement, en particulier dans les environnements à forte irradiation UV comme les déserts. Cela peut se faire en augmentant la concentration des photostabilisants ou en remplaçant les absorbeurs UV organiques par des absorbeurs minéraux [15]. Les nouvelles technologies d'absorption des UV, telles que les *quantum dots* [16], peuvent également constituer une solution alternative, de même que les nanoparticules capables de convertir ce rayonnement en radiation de plus faible énergie (*down converter*) [17]. Malgré son impact sur leurs performances initiales [18], le verre à l'oxyde de cérium utilisé dans les années 90 pour son absorption des UV [19] pourrait être reconsidéré pour la fabrication de modules PV résistants aux UV.

Les résultats obtenus dans le cadre d'un vieillissement artificiel accéléré d'encapsulants commerciaux spécialement conçus pour offrir une protection élevée contre les UV ont montré qu'ils sont sensibles au jaunissement. Ce phénomène ne provient pas de la matrice polymère mais plutôt de ses additifs et plus particulièrement des absorbeurs UV. Sous l'effet de l'exposition aux UV, ces derniers subissent une réaction photochimique et se transforment en espèces chromophores qui peuvent être détectées par imagerie de fluorescence. La perte de courant photogénéré associée est importante. Elle atteint 4 % après 4200 heures de vieillissement accéléré aux UV pour les modules les plus colorés alors que l'UVID des cellules solaires SHJ ne représentent qu'une perte de 3 %. En outre, la destruction des absorbeurs UV est un problème pour l'intégrité de l'ensemble du module PV et peut entraîner une délamination accélérée parmi d'autres dommages critiques. Ce mécanisme fait l'objet de la prochaine section.

3.2. La délamination

Comme abordé en 1.3.3.1, la délamination des modules PV figure parmi les dégradations à long terme de grande sévérité. Ce phénomène a été observé au cours du vieillissement de certains de nos mini-modules en extérieur. Ces échantillons, de différentes BOM, ont été exposés sur la plateforme INCAS du site de l'INES (2.1.2) pendant 17 mois. Ils sont ensuite analysés par inspection visuelle, *flash test*, électro- et photoluminescence.

3.2.1. Mise en évidence du phénomène de délamination

Le Tableau 9 présente les photographies des mini-modules SHJ dans leur état en août 2022, après 17 mois d'exposition en extérieur. Les photographies de mini-modules avec EVA et différentes technologies de cellule PV sont montrées à ce stade de vieillissement dans le Tableau 10.

Tableau 9 : Photographies (en noir et blanc) de la face avant des mini-modules SHJ avant et après 17 mois de vieillissement extérieur.

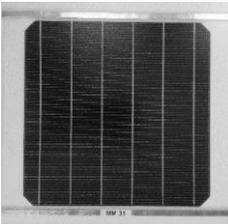
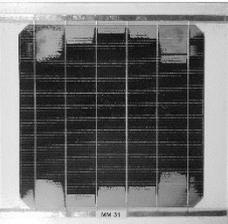
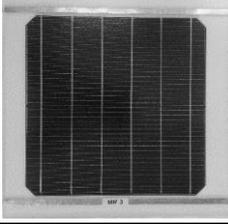
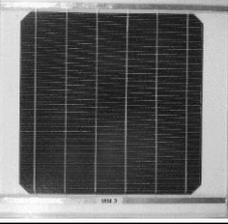
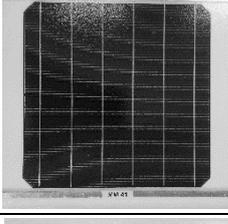
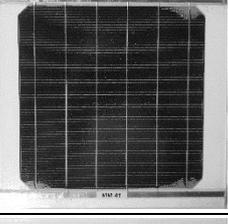
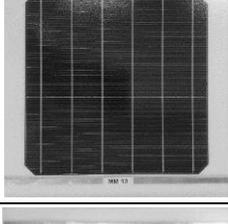
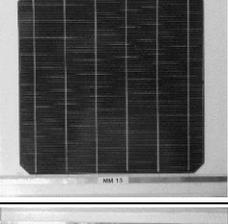
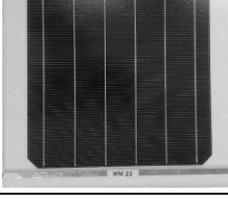
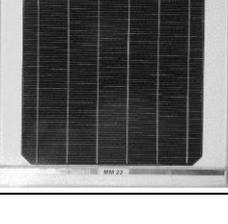
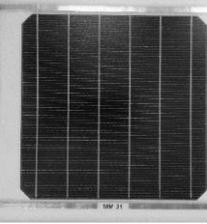
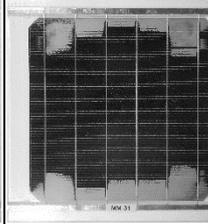
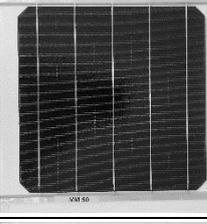
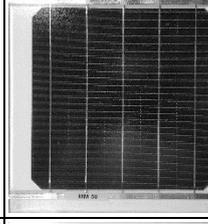
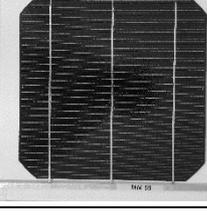
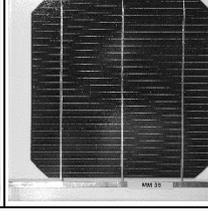
Encapsulant	Etat initial	Après 17 mois
EVA		
TPOA		
EVA-UV		
TPOA-UV		
TPOB-UV		

Tableau 10 : Photographies (en noir et blanc) de la face avant des mini-modules avec EVA avant et après 17 mois de vieillissement extérieur.

Cellule	Etat initial	Après 17 mois
SHJ		
PERC		
PERT		

Après 17 mois de vieillissement en extérieur, la plupart des mini-modules semblent intacts. D’après les deux tableaux, seul l’aspect des modules SHJ avec EVA ou EVA-UV a changé. Ces deux types d’échantillons présentent des taches blanchâtres en face avant au niveau de l’extrémité de la cellule. Cela s’explique par la présence d’air à l’interface encapsulant/cellule, ce qui témoigne d’une délamination partielle entre encapsulant et cellule. La Figure 71 présente en couleurs saturées les zones touchées près des rubans de sortie de mini-modules SHJ avec EVA (a) et EVA-UV (b) après 14 mois d’exposition.

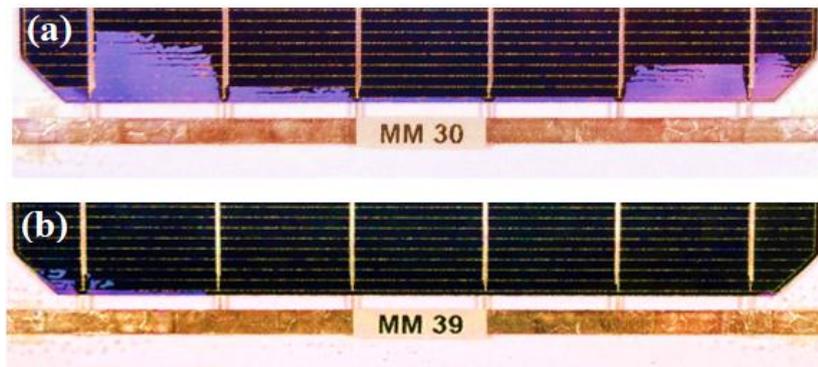


Figure 71 : Photographies des zones délaminées des mini-modules avec EVA (a) et EVA-UV (b) après 14 mois de vieillissement en extérieur. Les couleurs sont saturées pour mettre en évidence la délamination qui apparaît en violet.

Les zones délaminées, apparaissant en violet, sont nettement plus étendues dans le cas de l’EVA. Puisque EVA et EVA-UV sont constitués de la même matrice polymère, il semble que la présence des absorbeurs UV permette de limiter ce phénomène de dégradation. Si leur pouvoir d’absorption est responsable de cette protection, la délamination pourrait donc être induite par un mécanisme réactionnel impliquant le rayonnement UV émis par le Soleil. Cette observation est cohérente avec les données disponibles dans la littérature. Une publication de Gopalakrishna *et al.* témoigne par exemple de la meilleure résistance à la

délamination d'une EVA *high cut-off* par rapport à sa version dépourvue d'absorbants UV lors d'un test de vieillissement accéléré sous UV [14].

Par ailleurs, la délamination semble être confinée entre les *fingers* et les rubans sur la cellule PV. Cela signifie que la force d'adhésion de l'EVA à la métallisation est supérieure à celle de l'EVA sur le TCO, tout du moins après vieillissement. De plus, d'après le Tableau 10, cette délamination n'est pas observée entre l'EVA et les cellules PERC et PERT, qui ne présentent pas de TCO.

Enfin, les zones délaminées peu développées (Figure 71-b) sont proches des extrémités de la cellule et progressent vers le centre du module lorsqu'elles prennent de l'ampleur (Figure 71-a). Puisque la délamination ne semble concerner que l'interface EVA(-UV)/TCO et ne peut donc pas être visible en bordure du module, sa progression depuis l'extrémité de la cellule vers son centre pourrait être due à la diffusion latérale d'une espèce chimique dans l'encapsulant. La Figure 72 montre l'apparition progressive de points de corrosion sur la partie encapsulée des rubans de sortie.

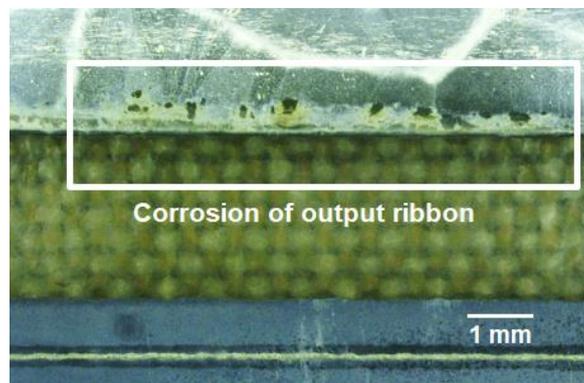


Figure 72 : Photographie de la région au voisinage du ruban de sortie d'un mini-module SHJ avec EVA. Il s'agit de la face arrière du module PV. Le quadrillage visible entre la cellule en bleu et le ruban gris correspond au support en arrièr-plan.

Cela met en évidence la diffusion de l'eau dans le module. Il est donc possible que la pénétration d'eau dans l'encapsulant dégrade la force d'adhésion de l'encapsulant sur la cellule PV, comme évoqué en 1.3.1.

Le Tableau 11 contient les photographies des faces arrière des mini-modules SHJ avec EVA et EVA-UV à leur installation en extérieur et à l'issue de l'exposition de 17 mois.

Tableau 11 : Photographies (en noir et blanc) de la face arrière des mini-modules avec cellule SHJ et EVA ou EVA-UV, avant et après 17 mois de vieillissement extérieur.

EVA		EVA-UV	
Etat initial	Après 17 mois	Etat initial	Après 17 mois

Le phénomène de délamination apparaît également sur la face arrière des modules vieillis. Comme en face avant, la délamination est plus étendue dans le cas de l'EVA sans absorbants UV. Cependant, la faible intensité UV atteignant la face arrière questionne sur le rôle des UV dans la délamination observée. De plus, une délamination plus développée en face avant qu'en face arrière n'est pas nécessairement le signe d'une dégradation photochimique de l'interface encapsulant/TCO. En effet,

cela peut s'expliquer par le fait que la face arrière présente une plus grande densité surfacique de métallisation, sur laquelle l'EVA semble mieux adhérer que sur le TCO. Toutefois, il est possible que l'irradiation de l'encapsulant sous UV permette l'accélération de la pénétration d'eau mentionnée précédemment, notamment par l'altération de leurs propriétés barrière (1.3.1). Cela pourrait alors favoriser l'hydrolyse des liaisons d'interface entre encapsulant et TCO.

Par son ampleur, la délamination observée sur les modules SHJ avec EVA peut avoir altéré leurs performances électriques. Leurs évolutions en cours de test font donc l'objet de la section suivante.

3.2.2. Délamination et performances électriques

Une caractérisation régulière des modules par *flash test* permet le tracé de l'évolution de la puissance maximale P_{max} , du courant de court-circuit I_{sc} , de la tension de circuit ouvert V_{oc} et du facteur de forme FF des mini-modules SHJ au cours des 17 mois d'exposition en extérieur (Figure 73). Pour chaque paramètre, les ordonnées du graphe correspondant varient d'environ 30 à 110 % de la valeur initiale mesurée.

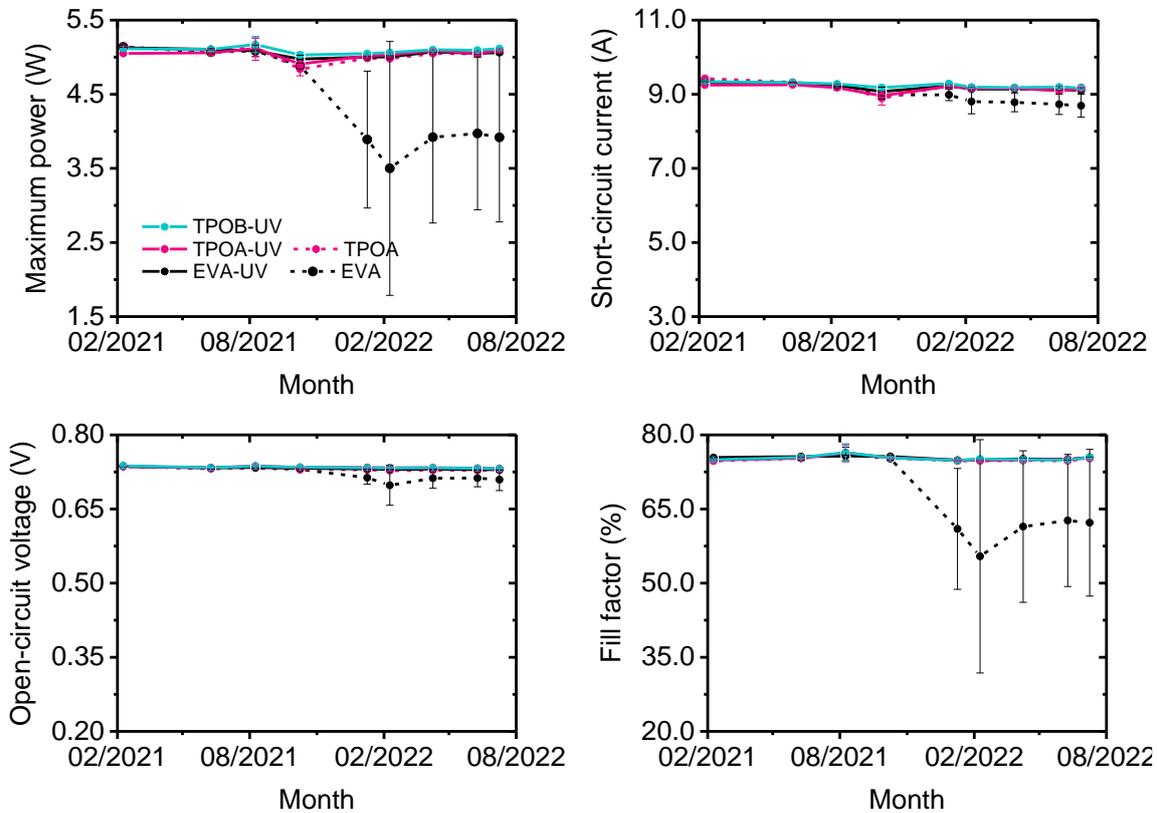


Figure 73 : Evolution des performances des mini-modules avec SHJ et différents encapsulants au cours d'une exposition en extérieur.

La plupart des mini-modules conservent des performances stables sur toute la durée du test. Toutefois, les modules avec EVA présentent une diminution soudaine et importante du P_{max} dès février 2022, soit un an après leur installation, qui augmente par la suite de façon conséquente. La perte de P_{max} , s'élevant en moyenne à 25 % en fin de test, provient d'une diminution de I_{sc} (5 %), du V_{oc} (3 %) mais surtout du FF (17 %). On note toutefois un écart-type important sur ces mesures qui découle du fait que les trois modules SHJ avec EVA présentent tous une dégradation importante dont l'apparition est différée. Il en est de même pour l'amélioration qui s'ensuit. La dégradation des performances de ces mini-modules coïncide avec la délamination entre EVA et TCO. Les modules SHJ avec EVA-UV présentent des pertes

de P_{max} négligeables, ce qui est cohérent avec la faible étendue des zones délaminées qu'ils présentent.

En outre, l'évolution des performances des mini-modules SHJ avec EVA se distinguent aussi des mini-modules PERC et PERT avec le même encapsulant. La Figure 74 montre la variation du P_{max} de ces différents échantillons.

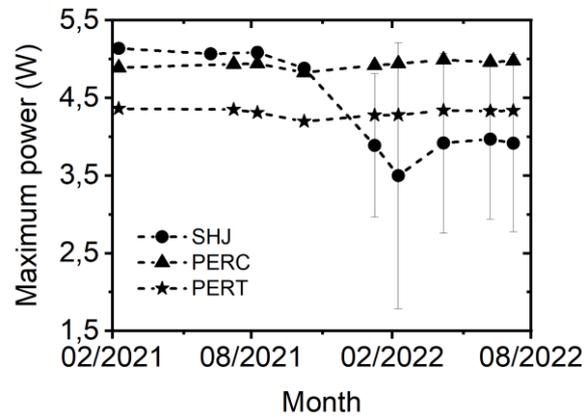


Figure 74 : Evolution des performances des mini-modules avec EVA pour différentes technologies de cellule PV au cours d'une exposition en extérieur.

On constate que seuls les modules avec cellule SHJ présentent une dégradation importante de leurs performances. Cela est cohérent avec les conclusions de l'inspection visuelle des différents échantillons. En effet, on n'observe pas de délamination entre l'EVA et les cellules PERC ou PERT qui ne présentent pas de TCO en surface. Toutefois, l'impact de la délamination sur les propriétés optiques du module ne saurait expliquer les pertes de V_{oc} et de FF . L'hypothèse d'une pénétration de l'humidité dans le module potentiellement accélérée par l'irradiation sous UV reste cependant envisageable.

Le Tableau 12 présente les images d'électro- et de photoluminescence de mini-modules avec EVA avant et après test de vieillissement.

Tableau 12 : Clichés EL et PL de modules avec cellule SHJ et EVA avant et après exposition en extérieur.

Imagerie	0 mois	17 mois
EL		
PL		

Après 17 mois d'exposition, on observe sur l'image PL des zones noires dans les coins de la cellule. Cette zone a été désactivée et n'émet donc plus. Elle est responsable des pertes d' I_{SC} mentionnées précédemment. Ce phénomène semble accéléré par la présence de microfissures à l'état initial.

Il est probable que la cellule puisse être partiellement dégradée à la frontière entre cette zone et la partie de la cellule encore fonctionnelle. Une diminution de la qualité de la passivation sur ce périmètre peut expliquer les pertes de V_{oc} .

Des zones grises de différentes teintes sont aussi présentes. Parmi elles, les régions grises les plus sombres localisées en bordure de cellule se superposent aux zones avec délamination apparente et peuvent donc être associées aux pertes optiques liées à la présence d'air entre l'encapsulant et la cellule. De plus, un défaut d'interface implique en PL des pertes par réflexion sur le signal d'excitation mais aussi sur le signal émis par la cellule. En revanche, seul ce dernier peut être affecté en EL par un tel défaut. Le fait que les zones gris sombre apparaissent plus lumineuses en EL qu'en PL dans le Tableau 11 est donc cohérent avec l'hypothèse d'une perte optique.

L'origine de la forte diminution de FF est identifiable par analyse de la Figure 75 qui présente l'évolution de la courbe I-V au cours du vieillissement d'un des modules SHJ avec EVA.

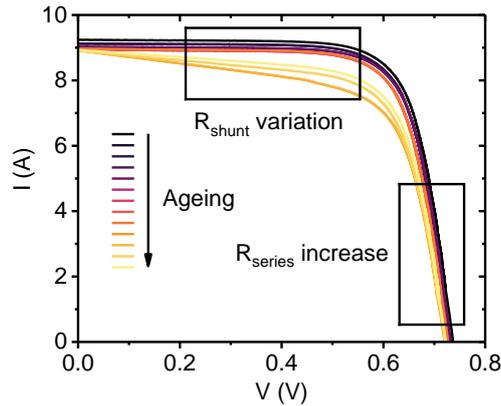


Figure 75 : Evolution de la courbe I-V d'un module avec cellule SHJ et EVA lors de son exposition en extérieur.

On peut constater une augmentation de R_{series} et une diminution de R_{shunt} . Toutefois, la résistance série varie peut devant R_{shunt} , dont l'évolution gouverne celle du FF . Il y a donc un court-circuit majeur de la cellule PV dans les mini-modules présentant de la délamination. On constate vers la fin de l'exposition (courbe jaune) une augmentation de R_{shunt} qui est corrélée à l'amélioration du FF observée au début de l'été 2022 (Figure 73). L'origine physique de cette évolution reste à établir avec des essais complémentaires.

Le phénomène de délamination a été observé lors du vieillissement de mini-modules SHJ avec EVA(-UV) exposé en extérieur pendant 17 mois. Il survient à l'interface entre l'EVA et le TCO. La délamination pourrait être liée à la pénétration d'eau dans le module, potentiellement favorisée par l'irradiation sous UV, comme semble le montrer le comportement des modules avec et sans absorbeurs UV. Dans ces conditions, les modules fortement marqués par la délamination ont montré une importante diminution de leur puissance, surtout due au court-circuit de la cellule PV. En outre, cette dégradation s'accompagne d'une désactivation partielle de la cellule depuis ses extrémités ainsi que sa dépassivation locale aux abords de la zone encore fonctionnelle. Dans la section suivante, nous étudions l'influence des sollicitations thermomécaniques que peuvent subir les modules en extérieur sur l'intégrité de leur structure, et plus précisément sur l'occurrence de délamination.

3.3. Essais de cyclage thermique

Du fait des différences des coefficients d'expansion thermique et de la différence de volume que peut prendre l'eau potentiellement présente dans un module en fonction de ses changements d'état, les essais de cyclage thermique peuvent engendrer des contraintes mécaniques internes dans la structure du module (1.3.1). Ces contraintes peuvent entraîner la désolidarisation des différents composants du module, c'est-à-dire sa délamination. Cette section traite de la capacité de tels essais à mettre en évidence la délamination des mini-modules SHJ avec différents encapsulants. l'EVA(-UV) et le TPOA(-UV).

3.3.1. Impact du cyclage thermique sur les modules PV

Pour isoler l'impact du cyclage thermique sur le vieillissement des modules PV, nous avons tout d'abord réalisés des essais sur des mini-modules non vieillis. Il s'agit de modules SHJ avec différents encapsulants. Parmi eux, les échantillons avec EVA et EVA-UV ont déjà montré une délamination après exposition en extérieur (3.2) entre l'encapsulant et le TCO en surface de la cellule. Ce n'est pas le cas des modules avec TPOA et TPOA-UV, qui seront aussi testés. Après un essai de 200 cycles thermiques dont les paramètres sont décrits en 2.1.2, les mini-modules sont caractérisés par inspection visuelle, *flash test*, et imageries de luminescence.

L'inspection visuelle des échantillons testés n'ayant pas permis la détection de défaut, nous présentons en Figure 76 les évolutions de leur performances électriques au cours de l'essai.

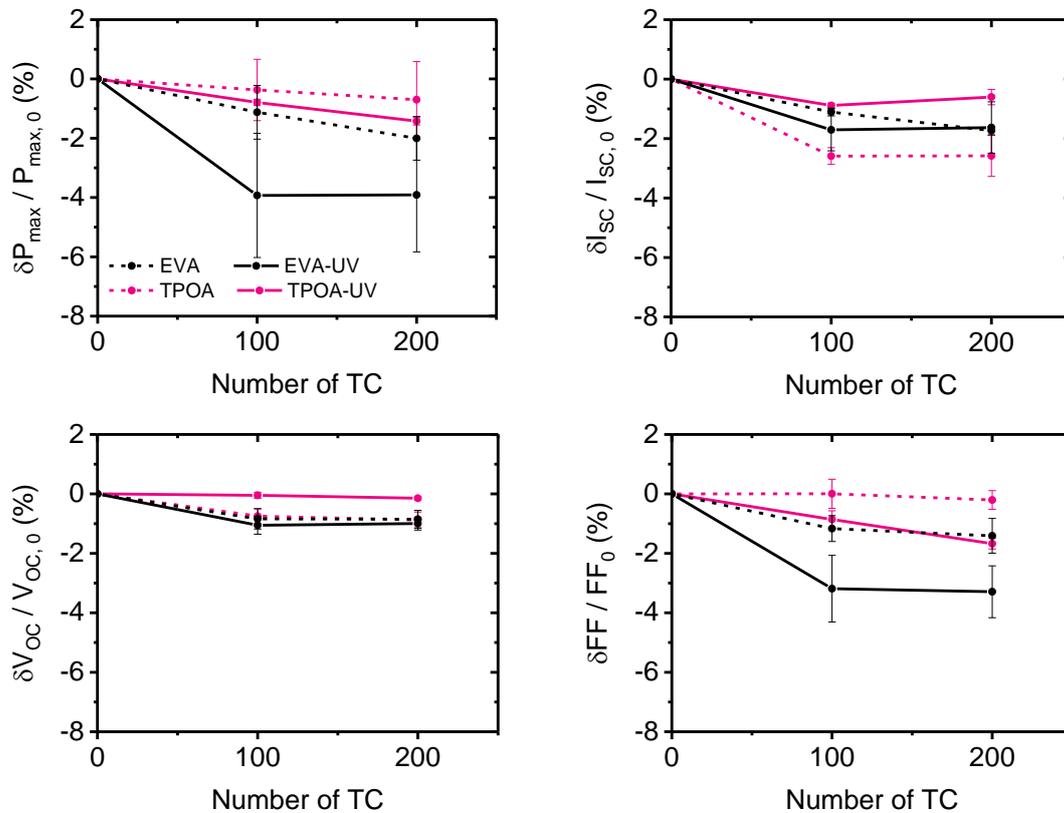


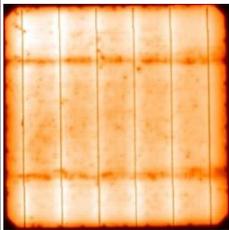
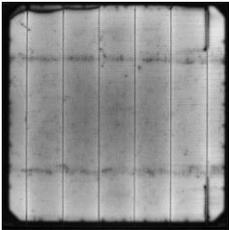
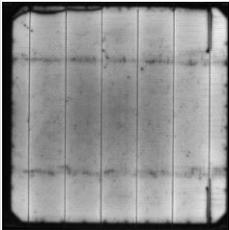
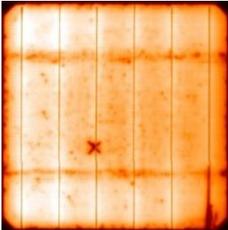
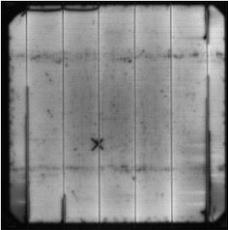
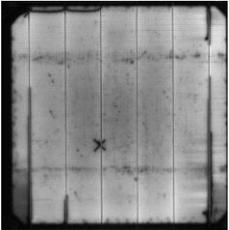
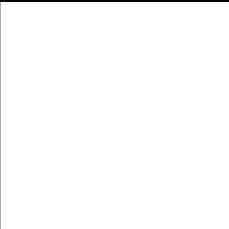
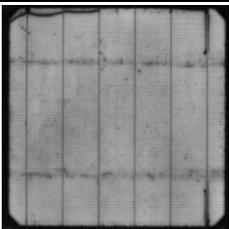
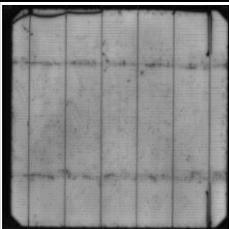
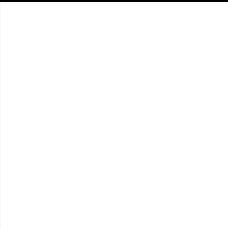
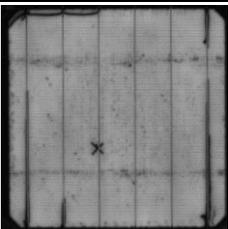
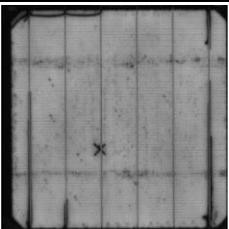
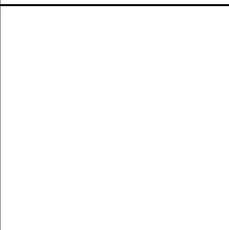
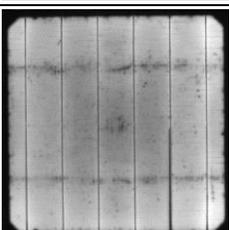
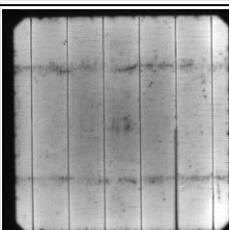
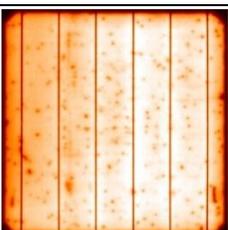
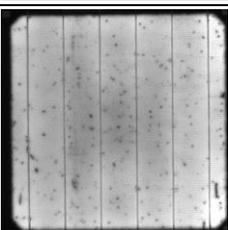
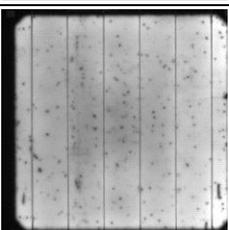
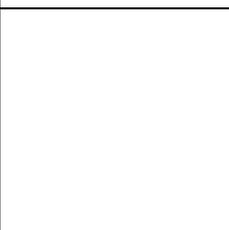
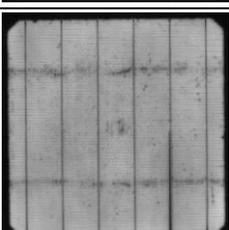
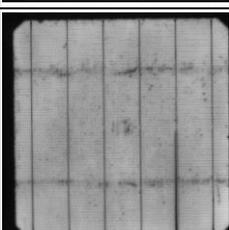
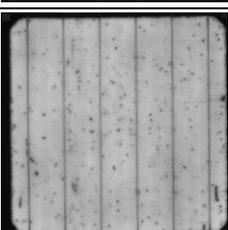
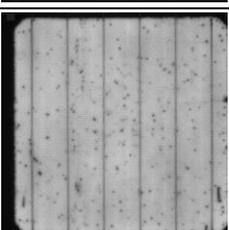
Figure 76 : Variation des performances électriques des mini-modules lors du cyclage thermique.

Après 100 cycles thermiques, nous constatons une diminution de P_{max} plus ou moins importante en fonction de la BOM considérée. Les évolutions observées ne semblent pas être liées à la nature de la

matrice de l'encapsulant ou à la présence d'absorbeurs UV. Ces variations restent toutefois limitées en comparaison des conséquences du jaunissement ou de la délamination, abordées dans les sections 3.1. et 3.2. De plus, les différents paramètres étudiés semblent se stabiliser à l'issue des 100 cycles. D'après leurs évolutions, la variation de puissance serait essentiellement due à une diminution de l' I_{sc} et du FF . D'après les courbes I-V, la diminution du FF est la conséquence d'une augmentation de la résistance série.

Pour mieux comprendre l'évolution de ces paramètres, nous nous appuyons par la suite sur les clichés EL et PL des mini-modules testés (Tableau 13).

Tableau 13 : Clichés EL et PL des modules avec EVA, EVA-UV, TPOA et TPOA-UV avant et après cyclage thermique. Les clichés orange ont été obtenus avec des paramètres d'acquisition différents.

Matrice de l'encapsulant	Imagerie	<i>Low cut-off</i>			<i>High cut-off (-UV)</i>		
		0 CT	100 CT	200 CT	0 CT	100 CT	200 CT
EVA	EL						
	PL						
TPOA	EL						
	PL						

D'une part, pour la plupart des modules présentés, nous pouvons observer l'apparition de zones noires le long des rubans sur la cellule PV lors des premiers 100 cycles thermiques. Ces zones étant aussi marquées en EL qu'en PL, elles n'impactent pas la résistance série. Il ne s'agit donc pas d'un décollement de ruban. Ces zones peuvent en revanche être associées à une désactivation et une dépassivation partielles de la cellule, provoquées par exemple par des microfissures le long du ruban. En effet, les modules les moins touchés par ce phénomène (TPOA-UV) sont aussi ceux présentant le moins de perte d' I_{sc} et de V_{oc} . Ces microfissures seraient amorcées lors de la lamination, comme en témoigne la comparaison des images EL du mini-module avec EVA-UV avant et après vieillissement. D'autre part, nous pouvons observer sur les clichés EL de chacun des mini-modules un assombrissement de la partie centrale de la cellule PV. Cette marque ne figure pas sur les images PL. Il s'agit donc de l'origine du gain de résistance série susmentionné, et donc de la diminution du FF observée en Figure 76. L'identification de la source de ce phénomène demande de plus amples études, qui ne font pas l'objet de ce travail centré sur l'impact du rayonnement UV. Néanmoins, il est important de garder ce résultat à l'esprit pour l'analyse des effets des séquences de tests impliquant le CT (section suivante et chapitre 4).

Le cyclage thermique des mini-modules semble provoquer une aggravation des défauts provenant de la lamination tels que les microfissures de la cellule au niveau des rubans. De plus, la résistance série augmente au centre de la cellule. Cependant, la délamination de l'encapsulant et de la cellule n'a pas été observée et le cas de l'EVA ne fait pas exception. Ainsi, le cyclage thermique seul ne permet pas de reproduire les dégradations qui affectent les mini-modules en extérieur. Les tests en chambre de vieillissement requièrent donc une ou plusieurs contraintes environnementales supplémentaires. Dans la prochaine section, nous réitérons cette étude sur des modules préalablement vieillis sous UV.

3.3.2. Cyclage thermique après préconditionnement sous UV

Pour tenter de reproduire en enceinte de vieillissement accéléré les dégradations de mini-modules observées en milieu extérieur, nous testons en cyclage thermique les modules SHJ avec EVA, EVA-UV, TPOA et TPOA-UV préalablement vieillis sous UV sous lampe xénon pendant plusieurs milliers d'heures (3.1). La dégradation de ces échantillons est analysée par inspection visuelle, *flash test*, et imagerie de luminescence.

L'inspection visuelle ne permet pas de déceler de nouveaux défauts apparus lors du cyclage thermique. Toutefois, l'évolution des courbes I-V des mini-modules témoigne d'une dégradation de leurs performances au cours de l'essai. Ces variations sont présentées en Figure 77.

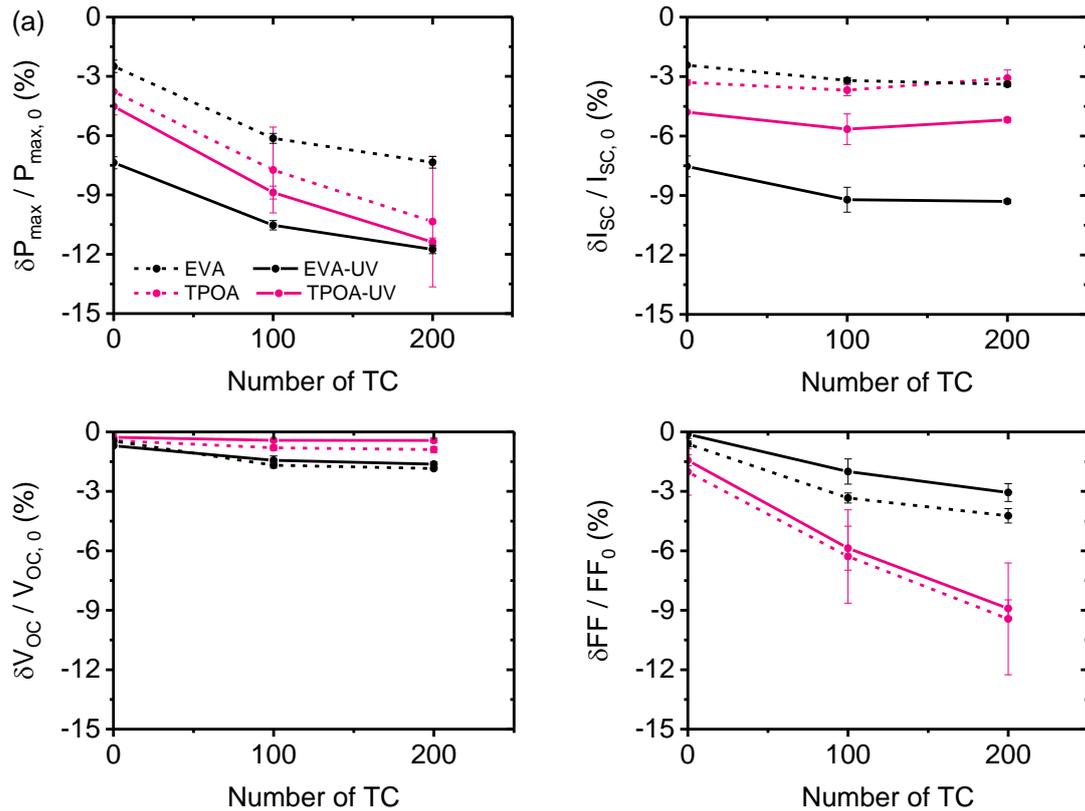


Figure 77 : Variation, lors du cyclage thermique, des performances électriques des mini-modules préalablement vieillis sous UV pendant 4500 heures.

On observe une dégradation moyenne supplémentaire de la puissance maximale en cyclage thermique de 6 % pour les échantillons avec EVA(-UV) et 5 % pour ceux avec TPOA(-UV). En parallèle, les I_{sc} et V_{oc} varient peu (moins de 2 % d'écart entre 0 et 200 CT). En revanche, on note une perte de FF plus importante. Elle est en moyenne d'environ 3 % pour les mini-modules avec EVA(-UV) et de plus de 7 % pour les échantillons avec TPOA(-UV). L'analyse des courbes I-V révèle que la diminution du FF provient d'une augmentation de R_{series} . D'après l'évolution du FF en Figure 77, ce gain de R_{series} n'est pas lié à la présence des absorbeurs UV dans l'encapsulant mais plutôt à la nature de la matrice polymère. En effet, la diminution de FF est similaire pour les modules avec TPOA et TPOA-UV. Il en est de même dans le cas de l'EVA et de l'EVA-UV. Néanmoins, l'évolution des FF des modules avec TPOA(-UV) et EVA(-UV) diffèrent, le premier se dégradant plus rapidement.

Pour étudier plus en détail ce phénomène, nous présentons respectivement dans le Tableau 14 les images de luminescence des mini-modules PV avec EVA(-UV) aux différentes étapes de la séquence de vieillissement UV + cyclage thermique.

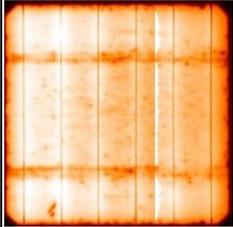
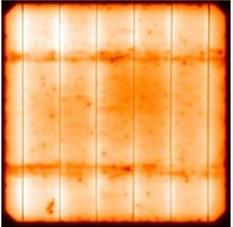
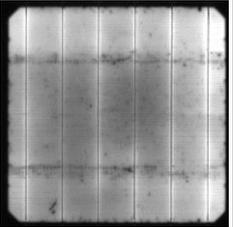
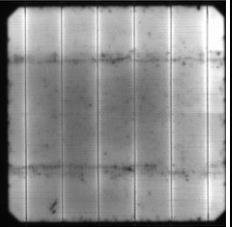
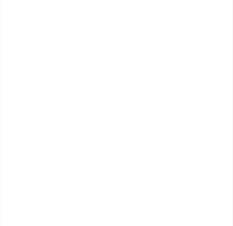
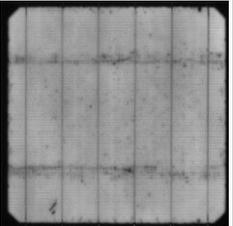
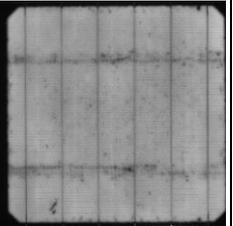
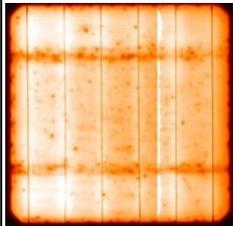
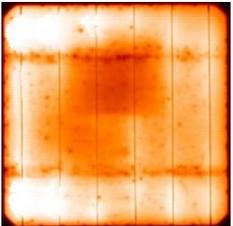
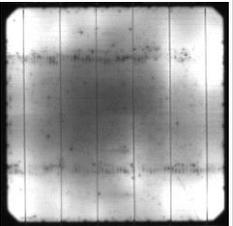
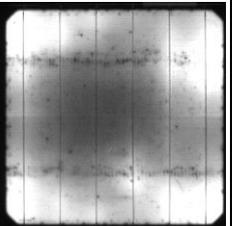
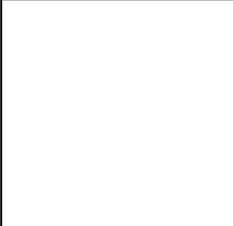
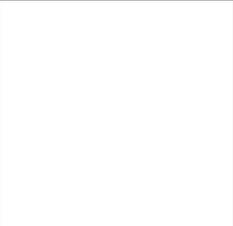
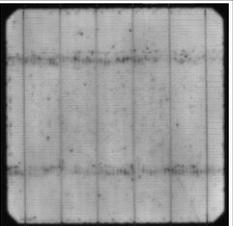
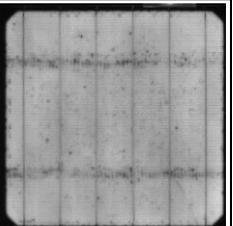
Tableau 14 : Clichés EL et PL des modules avec EVA ou EVA-UV vieillis sous UV avant et après cyclage thermique. Les clichés orange ont été obtenus avec des paramètres d'acquisition différents.

Encapsulant	Imagerie	0h UV	4500h UV	UV + 100 CT	UV + 200 CT
EVA	EL				
	PL				
EVA-UV	EL				
	PL				

Les clichés des mini-modules avec EVA(-UV) montrent un léger développement des défauts de lamination (microfissures) lors du test sous UV qui s'aggrave dès les premiers 100 CT. De la même manière qu'en simple cyclage thermique (3.3.1), le développement de ces défauts peut provoquer la diminution de l' I_{sc} et du V_{oc} mise en évidence en Figure 77. Sur les images PL du mini-module avec EVA-UV, les rubans apparaissent blancs. Il s'agit ici de l'effet optique du jaunissement de l'encapsulant sous UV (3.1). Il semblerait ainsi que les fluorophores formés sous UV soient excités par le signal à 950 nm. Ils réémettent alors dans toutes les directions mais cette émission est réfléchiée sur les rubans qui apparaissent alors plus lumineux que les autres zones jaunies. On note également un faible assombrissement du centre de la cellule sur les images EL à la fin de la séquence de test, qui n'est pas révélé par la PL. Comme montré précédemment, ce phénomène peut survenir à l'issue du simple cyclage thermique et entraîner l'augmentation de la résistance série.

De même, nous présentons dans le Tableau 15 les images de luminescence des mini-modules PV avec TPOA(-UV) aux différentes étapes de la séquence de vieillissement UV + CT.

Tableau 15 : Clichés EL et PL des modules avec TPOA ou TPOA-UV vieillis sous UV avant et après cyclage thermique. Les clichés orange ont été obtenus avec des paramètres d'acquisition différents.

Encapsulant	Imagerie	0h UV	4500h UV	UV + 100 CT	UV + 200 CT
TPOA	EL				
	PL				
TPOA-UV	EL				
	PL				

Les images EL et PL des mini-modules avec TPOA(-UV) ne révèlent pas de microfissure. Cela est cohérent avec les variations négligeables de leur I_{sc} et V_{oc} . On ne distingue pas non plus de rubans blancs sur l'image PL du mini-module avec TPOA-UV car le jaunissement qui l'affecte est bien moins intense que dans le cas de l'EVA-UV. En revanche, le fort assombrissement au centre de la cellule des clichés EL témoigne d'un gain de R_{series} important. Ce phénomène est plus marqué pour cette BOM que dans le cas de l'EVA(-UV). Cela permet d'expliquer la plus forte diminution de leur FF au cours du cyclage thermique (Figure 77). Par ailleurs, ce phénomène semble déjà affecter les modules avec TPOA(-UV) lors du test de vieillissement accéléré sous lampe xénon et est fortement amplifié en CT. On notera que lors des essais CT sans vieillissement préalable, la perte de FF est beaucoup plus limitée. De plus, l'évolution après 100 CT est faible comparativement à la séquence UV + CT. Le rôle du CT dans l'intensification de la dégradation initiée en UV montre l'intérêt des essais séquentiels pour mettre en évidence des phénomènes complexes pouvant se produire à long terme. Il est également important de remarquer que la présence d'absorbeur UV n'impacte pas significativement l'occurrence de ce phénomène. Le rôle du rayonnement UV semble donc ici secondaire.

Enfin, on peut distinguer sur les clichés EL une ligne perpendiculaire aux rubans qui semble séparer les deux moitiés du cliché. Cette démarcation correspond à la zone sur la cellule où les *fingers* sont absents, région permettant la découpe laser pour former des demi-cellules. Sur les clichés présentant l'assombrissement central susmentionné, on peut noter une différence d'intensité de l'émission EL de part et d'autre de cette ligne. L'augmentation de la résistance série serait donc liée à une dégradation

impactant la métallisation de la cellule PV. Son occurrence au centre de la cellule concorde avec les zones de contact des éléments de manipulation des plaquettes de silicium, qui permettraient l'introduction d'impuretés au moment de la fabrication de la cellule SHJ. Ces impuretés pourraient ensuite migrer jusqu'à la métallisation sous l'effet du rayonnement ou d'un recuit thermique.

Lors du cyclage thermique des mini-modules SHJ avec EVA(-UV) et TPOA(-UV), différentes dégradations ont été observées. Tout d'abord, les microfissures de la cellule au niveau des rubans potentiellement apparues lors de la fabrication des échantillons se développent. Elles entraînent une diminution de l' I_{sc} et du V_{oc} . Cependant, la puissance des modules est surtout affectée par une augmentation de la résistivité électrique impactant la métallisation de la partie centrale de la cellule. Ce phénomène se retrouve sur les modules vieillis sous lampe xénon. Il pourrait ainsi être amorcé par une illumination sous lumière visible ou IR, ou par un simple recuit thermique de longue durée. Cette dégradation provient peut-être de la diffusion et/ou réaction d'impuretés introduites dans la cellule PV lors de sa fabrication. Enfin, les essais en cyclage thermique sur les mini-modules, préconditionnés ou non sous UV, n'ont pas permis de reproduire le phénomène de délamination entre l'encapsulant et la cellule. Il semblerait qu'une autre contrainte environnementale soit manquante. D'après nos observations sur les échantillons exposés en extérieur, il pourrait s'agir de l'eau. L'introduction de cette contrainte dans les séquences de test fera l'objet du chapitre suivant.

Conclusion du chapitre

Les tests de vieillissement des mini-modules PV ont révélé de nombreuses dégradations qui dépendent des contraintes environnementales.

En premier lieu, les essais de vieillissement accéléré sous lampe xénon de modules ont mis en évidence le *light soaking* des cellules SHJ qui s'est traduit par une diminution précoce de la résistance série (environ 1 % de gain de FF en moins de 1000 h). Cette amélioration serait due aux composantes visible et IR du spectre de la lampe xénon. Dans ces conditions de vieillissement, ces mêmes cellules pourraient montrer des signes d'UVID, avec ce qui pourrait être une opacification du TCO. Toutefois, la perte d' I_{sc} associée se stabilise à environ 3 % après 1500 h de test. De plus, nous n'avons pas noté d'altération de la qualité de passivation. Le jaunissement des encapsulants *high cut-off* a également été observé. Variable selon leur formulation, il serait entraîné par la décomposition des absorbeurs UV organiques sous rayonnement UV. Il peut être responsable d'une perte d' I_{sc} importante qui, après 4200 h de test, atteint plus de 4 % et n'est toujours pas stabilisée. Les chromophores produits après dégradation des absorbeurs UV peuvent être détruits par photoblanchiment en présence d'oxygène. Cela explique que le jaunissement de l'encapsulant soit moins intense voire absent en bordure de module. A la température du test (83 °C), un simple recuit thermique des modules SHJ avec TPOA et TPOA-UV ne semble avoir provoqué qu'une altération du TCO, qui devient plus transparent mais moins conducteur. Le *light soaking*, l'opacification du TCO et le jaunissement de l'encapsulant sont donc bien amorcés par l'irradiation du module PV.

La délamination de l'encapsulant et du TCO de la cellule PV SHJ a été détectée sur des mini-modules avec EVA(-UV) exposés en extérieur. Elle peut entraîner un court-circuit de la cellule, sa désactivation partielle et une altération de la qualité de passivation. Les pertes de puissance associées peuvent atteindre 25 %. Le fait que les modules avec EVA-UV soient moins touchés que ceux avec EVA témoignerait de l'implication du rayonnement UV. Toutefois, cette délamination est aussi présente, même si moins développée, en face arrière. Cela semble montrer que la dégradation de la force d'adhésion de l'EVA sur le TCO ne résulte pas directement d'une réaction photochimique.

Pour comprendre quelles sont les contraintes environnementales impliquées dans la délamination

des modules PV, nous avons réalisé des essais de cyclage thermique sur des mini-modules SHJ avec ou sans préconditionnement de 4500 h sous lampe xénon pour solliciter les différentes interfaces de manière thermomécanique. Ces tests ont révélé, en cours de vieillissement, un développement des microfissures de cellule amorcées durant la fabrication des échantillons, responsable de perte de V_{oc} et d' I_{sc} de moins de 2 %. Un autre phénomène de dégradation a été observé, déclenché par le cyclage thermique, mais aussi lors du vieillissement accéléré sous lampe xénon à 83 °C. Il s'agit d'une augmentation de la résistivité de la métallisation de la partie centrale de la cellule PV, pouvant entraîner des pertes de FF de 7 %. Cette dégradation pourrait être permise par la présence d'impuretés sur la cellule, introduites lors de sa fabrication. Par ailleurs, nous notons qu'aucun type de délamination n'a été observé lors de ces tests, y compris sur les mini-modules SHJ avec EVA. L'analyse des mini-modules de cette BOM exposés en extérieur a révélé la présence d'eau dans les échantillons. L'eau, en tant qu'impureté, peut donc être impliquée dans la délamination observée. Son rôle dans la dégradation du module PV sera étudié dans le chapitre suivant.

Références

- [1] A. Sinha, J. Qian, S. L. Moffitt, K. Hurst, K. Terwilliger, D. C. Miller, L. T. Schelhas, P. Hacke. UV-induced degradation of high-efficiency silicon PV modules with different cell architectures. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2022, 1-16.
- [2] J.-F. Lelièvre, R. Couderc, N. Pinochet, L. Sicot, D. Munoz, R. Kopecek, P. Ferrada, A. Marzo, D. Olivares, F. Valencia, E. Urrejola. Desert label development for improved reliability and durability of photovoltaic modules in harsh desert conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 236, 2022, 111508.
- [3] M. D. Kempe. Ultraviolet light test and evaluation methods for encapsulants of photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2010, 246-253.
- [4] J. E. Pickett, J. E. Moore. Photodegradation of UV screeners. *Polymer Degradation and Stability*, 42, 1993, 231-244.
- [5] A. Jentsch, K.-J. Eichhorn, B. Voit. Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering. *Polymer Testing*, 44, 2015, 242-247.
- [6] J. Veirman, J.S. Caron, P. Jeronimo, T. Gageot, A.J. Kinfaek Leoga, A.-S. Ozanne, S. De Vecchi, R. Soulas, W. Favre, A. Ragonesi, L. Carbone, M. Sciuto, A. Voltan. Towards an industrial in-line solution for efficient post-treatment of silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 245, 2022, 111867.
- [7] C. Peike L, Purschke, K.-A. Weiss, M. Köhl, M. Kempe. Towards the origin of photochemical EVA discoloration. 39th PVSC, 2013, 1579-1584.
- [8] J. Schlothauer, S. Jungwirth, M. Köhl, B. Röder. Degradation of the encapsulant polymer in outdoor weathered photovoltaic modules: Spatially resolved inspection of EVA ageing by fluorescence and correlation to electroluminescence. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 102, 2012, 75-85.
- [9] Y. Lyu, A. Fairbrother, J. H. Kim, M. Gong, L.-P. Sung, S. S. Watson, X. Gu. Fluorescence imaging analysis of depth-dependent degradation in photovoltaic laminates: insights to the failure. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28, 2020, 122-134.
- [10] J.E. Pickett. Review and kinetic of the photodegradation of UV absorbers. *Macromolecular Symposia*, 115, 1997, 127-141.
- [11] E. Bubev, A. Georgiev, M. Machkova. Kinetic study on UV-absorber photodegradation under different conditions. *Chemical Physics*, 476, 2016, 69-79.
- [12] M. D. Kempe. Ultraviolet light test and evaluation methods for encapsulants of photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2010, 246-253.
- [13] H. J. Snath, P. Hacke. Enabling reliability assessments of pre-commercial perovskite photovoltaics with lessons learned from industrial standards. *Nature Energy*, 3, 2018, 459-465.

- [14] H. Gopalakrishna, P. Arularasu, D. Kshitiz, A. Sinha, G. Tamizhmani. Characterization of encapsulant degradation in accelerated UV stressed mini-modules with UV-cut and UV-through EVA. IEEE 46th PVSC, 2019, 1961-1964.
- [15] W. Johansson, A. Peralta, B. Jonson, S. Anand, L. Österlund, S. Karlsson. Transparent TiO₂ and ZnO thin films on glass for UV protection of PV modules. *Frontiers in Materials*, 6, 2019, 259.
- [16] G. Hu, Y. Sun, Y. Xie, S. Wu, X. Zhang, J. Zhuang, C. Hu, B. Lei, Y. Liu. Synthesis of silicon quantum dots with highly efficient full-band UV absorption and their applications in antiyellowing and resistance of photodegradation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11, 2019, 6634-6643.
- [17] C.-K. Wu, S. Zou, C.-W. Peng, S.-W. Gu, M.-F. Ni, Y.-L. Zeng, H. Sun, X.-H. Zhang, X.-D. Su. Improving the UV-light stability of silicon heterojunction solar cells through plasmon-enhanced luminescence downshifting of YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺ nanophosphors decorated with Ag nanoparticles. *Journal of Energy Chemistry*, 81, 2023, 212-220.
- [18] J. H. Wohlgemuth, M. D. Kempe, D. C. Miller. Discoloration of PV encapsulants. IEEE 39th PVSC, 2013, 3260-3265.
- [19] W. H. Holley, S. C. Agro, J. P. Galica, R. S. Yorgensen. UV stability and module testing of non-browning experimental PV encapsulants. IEEE 25th PVSC, 1996, Washington, 1259-1262.
- [20] A. D. Dhass, E. Natarajan, L. Ponnusamy. Influence of shunt resistance on the performance of solar photovoltaic cell. ICETEEEM, 2012, 382-386.

4

VIEILLISSEMENT DES MODULES PV SOUS UV ET HUMIDITE

Dans le chapitre 3, l'implication du rayonnement UV dans divers phénomènes de dégradation du module PV a été constatée. Il provoquerait par exemple le jaunissement de l'encapsulant. Toutefois, cette seule contrainte n'a pas provoqué la délamination observée à l'extérieur malgré l'implication probable des UV. La combinaison de différentes contraintes lors du vieillissement des modules est une piste que nous souhaitons étudier. Sans possibilité de réaliser de tels essais dans les chambres de vieillissement à disposition, des séquences alternant différents tests de vieillissement sont donc nécessaires pour révéler ces défauts de façon accélérée.

Au vu de la dégradation des modules PV exposés en extérieur, le rôle de l'eau en tant qu'impureté reste à définir. L'étude du vieillissement de mini-modules PV en chaleur humide nous permet de poser des hypothèses sur les mécanismes physico-chimiques du mode de dégradation des cellules SHJ en chaleur humide. Ces essais sont ensuite couplés au vieillissement sous UV ou au recuit thermique pour déceler d'éventuelles synergies entre les contraintes environnementales. Puisque la pénétration de l'eau dans le module peut renforcer les contraintes thermomécaniques qu'il subit (*cf.* 1.3.1), nous ajoutons aux séquences de test un essai de cyclage thermique pour en évaluer l'effet sur les dégradations amorcées lors des précédents tests.

Table des matières

4.1. Vieillissement du module PV SHJ en chaleur humide.....	115
4.2. UV et chaleur humide.....	118
4.2.1. Séquence UV + DH.....	118
4.2.2. Séquence DH + UV.....	122
4.2.3. Conclusion intermédiaire.....	124
4.3. UV, chaleur humide et cyclage thermique.....	124
4.3.1. Séquence UV + DH + CT.....	124
4.3.2. Séquence DH + UV + CT.....	127
Conclusion du chapitre.....	131
Références.....	132

4.1. Vieillessement du module PV SHJ en chaleur humide

Dans un premier temps, nous étudions le vieillissement des modules PV en présence d'humidité. Plus précisément, nous testons des mini-modules SHJ avec comme encapsulant le TPOA ou le TPOA-UV en conditions de chaleur humide (DH : 85 °C, 85 %RH). Les échantillons sont au nombre de 2 par BOM. Ils sont caractérisés toutes les 500 h par inspection visuelle, *flash test*, et électroluminescence. La fabrication des modules PV, le test de vieillissement et les techniques d'analyse sont détaillés en 2.1.

Après 1000 h de DH, nous n'observons pas de changement significatif de l'aspect des mini-modules par inspection visuelle. Toutefois, leurs performances électriques évoluent, comme le montrent la Figure 78.

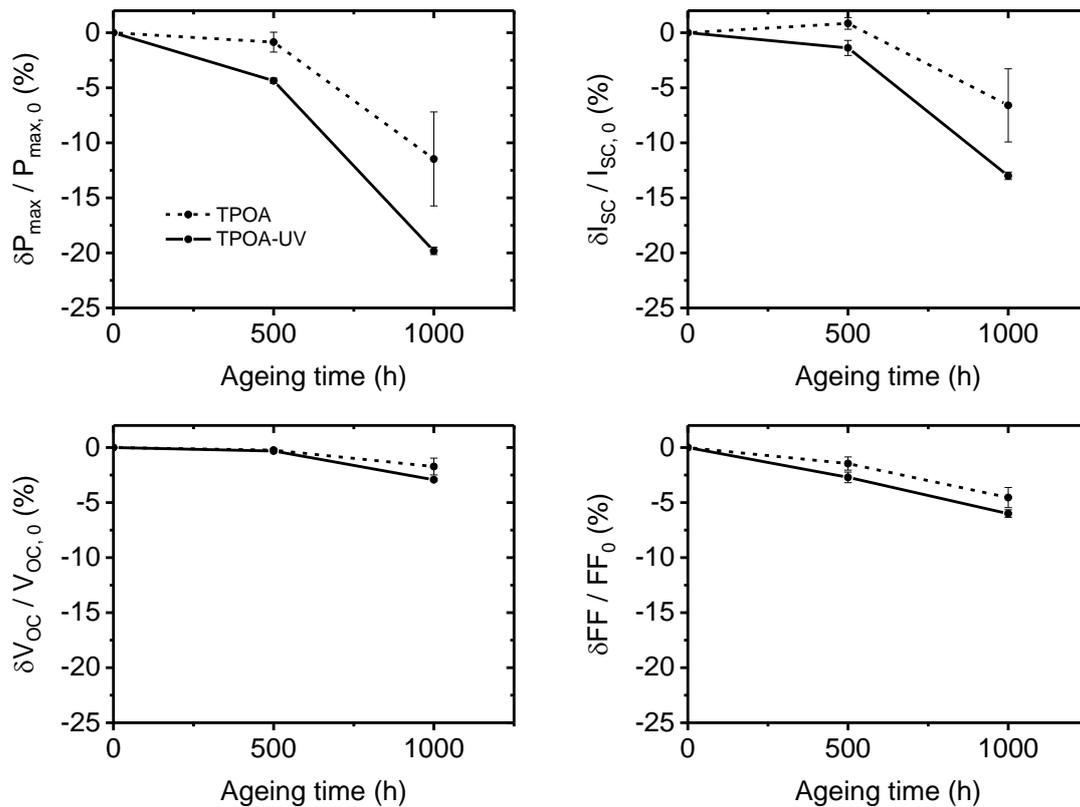


Figure 78 : Variation des performances électriques des mini-modules lors du test en chaleur humide.

Nous observons pour chaque échantillon testé une diminution progressive de la puissance maximale P_{max} . Après 1000 h de vieillissement, la perte de P_{max} s'élève en moyenne à 11 % pour les mini-modules avec TPOA, et atteint 20 % dans le cas du TPOA-UV. Ces pertes s'expliquent essentiellement par une diminution de I_{sc} (-6.5 % avec TPOA, -13 % avec TPOA-UV) et du facteur de forme FF (-4.5 % avec TPOA, -6 % avec TPOA-UV). Nous enregistrons également une diminution de la tension de circuit-ouvert V_{oc} de 2 % dans le cas du TPOA et de 3 % pour sa version *high cut-off*. En Figure 79, l'évolution de la courbe I-V d'un des modules avec TPOA au cours de l'essai nous informe sur l'origine des pertes de FF .

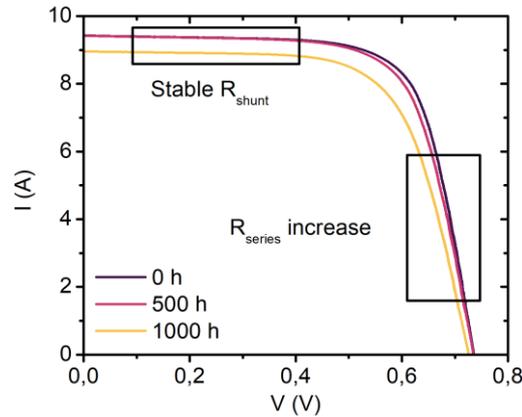


Figure 79 : Evolution de la courbe I-V d'un mini-module avec TPOA en cours de vieillissement DH.

La résistance série R_{series} augmente durant le test de chaleur humide mais nous n'observons pas de phénomène de court-circuit (R_{shunt} stable). Nous analysons les clichés d'électroluminescence présentés dans le Tableau 16 afin d'identifier les parties des mini-modules responsables de ces dégradations. Ces clichés sont représentatifs des clichés obtenus pour les 2 modules de chaque BOM.

Tableau 16 : Evolution des clichés EL de mini-modules vieillis en chaleur humide.

Encapsulant	0 h	500 h	1000 h
TPOA			
TPOA-UV			

Les clichés EL noircissent progressivement lors du test à partir des bords des modules PV. L'absence totale d'émission de certaines régions noircies est causée par une désactivation locale de la cellule, causant la diminution de I_{sc} . D'après la littérature, la dégradation observée sur ces cellules SHJ pourrait être provoquée par une interaction entre l'eau et le verre, causant la formation de produits corrosifs pour les structures en silicium [1]. L'ampleur de cette dégradation est plus étendue chez les modules avec TPOA-UV. Cela explique la différence d' I_{sc} observée en Figure 78 entre les échantillons avec TPOA et TPOA-UV.

A la frontière entre les zones complètement noires et la partie de la cellule encore fonctionnelle (émission quasi identique aux images à 0 h), une dépassivation locale partielle pourrait se traduire par une diminution modérée du V_{oc} dépendante de sa superficie. En outre, une hydratation du TCO peut causer la diminution du FF , déjà observée en DH sur des TCO à base d'oxyde de zinc [2]. La forme des zones noires qui s'étendent progressivement vers le centre de la cellule PV ressemble à un profil de diffusion de l'eau depuis les bords du module avec une diffusion fickienne. Nous rappelons en effet que les modules sont des modules verre-verre qui permettent uniquement la diffusion latérale de l'eau dans le module. Par ailleurs, les images EL du Tableau 16 montrent que les zones dépassivées se trouvent plus

proches du centre du module que les zones désactivées. Puisque ces phénomènes semblent se propager vers l'intérieur du module, la cellule serait donc d'abord affectée par l'hydratation du TCO puis par la réaction responsable de sa dépassivation, qui conduit enfin à sa désactivation.

On note cependant que le phénomène responsable de la désactivation de la cellule PV n'est pas repéré au voisinage des rubans. Pour en identifier la raison, nous présentons en Figure 80 les clichés de photoluminescence de mini-modules SHJ avec TPOA vieillis en DH pendant 700 h à 85 °C et 85 %RH. Un des modules ne dispose pas d'ECA sur ces *busbars*, ni de rubans d'interconnexion (Figure 80-a) et un autre dispose d'ECA sans rubans d'interconnexion (Figure 80-b). Nous rappelons que l'ECA permet le collage des rubans d'interconnexion sur les *busbars* de la cellule PV.

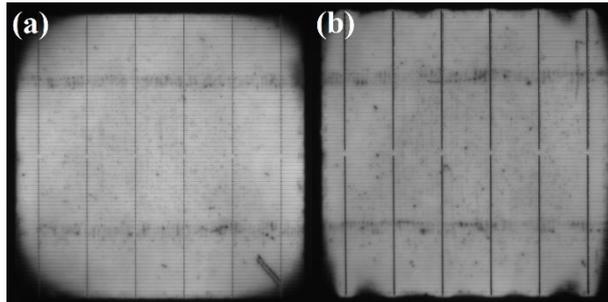


Figure 80 : Clichés PL de module avec TPOA sans interconnexion après vieillissement en chaleur humide. Les cellules ont été encapsulées sans (a) et avec (b) dépôt d'ECA sur les busbars.

A la fin du test de vieillissement, les clichés des deux types de module présentent des zones noircies en bordure de cellule. Dans le cas de l'échantillons sans ECA, la forme de ces zones témoigne de la diffusion d'une espèce chimique à partir des bords du module, comme montré par simulation numérique en Figure 81.

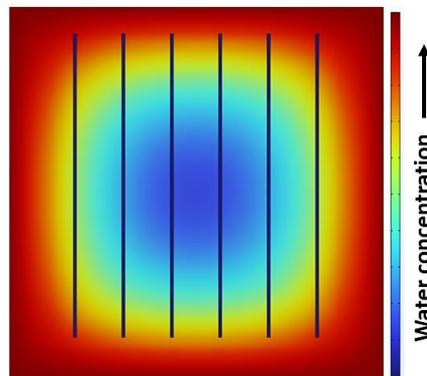


Figure 81 : Allure du gradient de concentration de l'eau dans le mini-module PV bi-verre après 1000 h de test en DH. Adapté de [3]. Ces résultats sont obtenus par simulation numérique sous COMSOL Multiphysics® de la diffusion fickienne de l'eau en phase vapeur dans l'encapsulant à partir des bords. Les traits noirs représentent les rubans d'interconnexion.

Toutefois, on retrouve en Figure 80-b les motifs de noircissement observés sur les images EL. Les zones désactivées sont moins étendues du fait de la durée de test plus courte. La différence entre les clichés post-vieillessement des modules avec et sans ECA montre que le dépôt d'ECA empêche localement la dépassivation de la cellule.

La dégradation des mini-modules PV avec cellule SHJ se traduit par d'importantes pertes d' I_{sc} , de FF et une légère diminution du V_{oc} . De telles variations des performances du module semblent être dues à la dépassivation et la désactivation de la cellule SHJ, ainsi qu'à l'altération du TCO. Ces dégradations semblent être limitées par la diffusion de l'eau dans la structure du module PV. Au vu des

résultats des tests de mini-modules SHJ avec EVA exposés pendant 17 mois en extérieur (3.2), les dégradations observées en DH semblent également se produire dans le milieu d'opération des modules PV. En extérieur, la désactivation de la cellule PV touche principalement les endroits marqués par la délamination, qui faciliterait la pénétration de l'eau. Le fait que la perte d' I_{sc} après 1000 h de test DH varie du simple au double en fonction de la présence ou non des absorbeurs UV pourrait provenir d'une altération de la perméabilité à l'eau de la matrice à cause de la présence de ces additifs. Cela sera discuté dans le chapitre 6. Les mécanismes impliqués dans les dégradations des performances des mini-modules en DH seraient une réaction entre l'eau, le verre et le silicium amorphe hydrogéné conduisant à la dégradation de ce dernier, et l'hydratation du TCO.

Les essais en chaleur humide n'ont pas permis de reproduire tous les défauts observés en milieu extérieur, et notamment la délamination. Ce phénomène touche les mini-modules SHJ avec EVA(-UV), ce qui pourrait expliquer qu'il n'ait pas été observé lors des tests présentés dans cette section. Néanmoins, les effets combinés des UV, de l'humidité et d'une température de l'ordre de 80 °C sur la structure du module PV restent à étudier. Ils font l'objet de la section suivante.

4.2. UV et chaleur humide

Par leurs actions sur les propriétés de l'encapsulant (par ex. propriétés mécaniques), les UV pourraient accélérer les dégradations causées par l'humidité, voire déclencher de nouveaux mécanismes tels que la délamination. Pour étudier ces combinaisons, nous avons testé des mini-modules SHJ avec TPOA ou TPOA-UV selon des séquences de test alternant irradiation UV et essai en chaleur humide. L'ordonnancement des séquences diffère afin d'évaluer à la fois l'impact du préconditionnement des modules PV aux UV lors de leur vieillissement en DH et celui de l'irradiation post-DH. D'autres modules de même BOM sont aussi testés lors de séquence mêlant recuit thermique et chaleur humide pour dissocier le rôle des UV de celui de la température. Les échantillons sont caractérisés par inspection visuelle, *flash test* et imageries d'électro- et photoluminescence.

4.2.1. Séquence UV + DH

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux modules vieillis par paire en DH (85 °C, 85 %RH) après trois types de préconditionnement (PC) : sans PC, une irradiation sous UV (lampe xénon, 100 W/m², 83 °C) de 1200 h ou un recuit thermique (83 °C) de même durée. Aucun défaut n'est relevé par inspection visuelle mais des dégradations sont révélées par *flash test*. L'évolution des performances électriques des mini-modules PV est représentée en Figure 82.

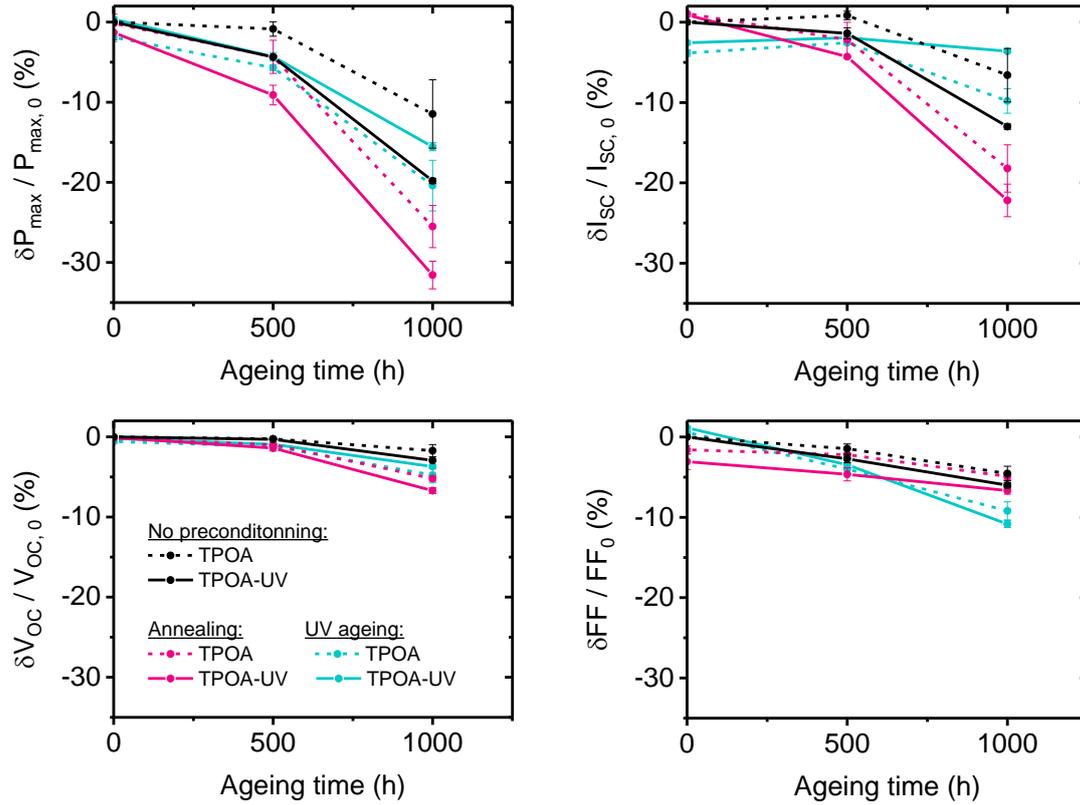


Figure 82 : Variation des performances électriques des mini-modules lors du test en chaleur humide. Certains modules ont subi un PC sous UV ou en recuit thermique avant le test en DH.

Afin de faciliter la comparaison des résultats à l'issue des 1000 h de DH, les pertes mesurées dans les 6 configurations étudiées sont synthétisées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Evolution de la performance des modules PV entre le début et la fin du test en DH.

Test	TPOA				TPOA-UV			
	$\delta P_{max}/P_{max,0}$ (%)	$\delta I_{sc}/I_{sc,0}$ (%)	$\delta V_{oc}/V_{oc,0}$ (%)	$\delta FF/FF_0$ (%)	$\delta P_{max}/P_{max,0}$ (%)	$\delta I_{sc}/I_{sc,0}$ (%)	$\delta V_{oc}/V_{oc,0}$ (%)	$\delta FF/FF_0$ (%)
DH	-11 ± 4	-7 ± 3	-2 ± 1	-5 ± 1	-20 ± 1	-13 ± 1	-3 ± 1	-6 ± 1
RT+DH	-26 ± 3	-17 ± 3	-5 ± 1	-3 ± 1	-31 ± 2	-21 ± 2	-7 ± 1	-4 ± 1
UV+DH	-18 ± 3	-6 ± 2	-4 ± 1	-8 ± 1	-16 ± 1	-1 ± 1	-4 ± 1	-10 ± 1

Avec ou sans PC, la puissance maximale P_{max} des modules avec TPOA diminue fortement après 1000 h de DH. Ces pertes s'additionnent à celles engendrées par les PC, et notamment l'irradiation sous UV responsable de la diminution de I_{sc} par UVID des cellules SHJ et jaunissement du TPOA-UV (voir chapitre 3). Les pertes moyennes supplémentaires de P_{max} enregistrées durant le test en DH sont d'environ 11 % pour les modules non preconditionnés, 26 % pour ceux ayant subis un recuit thermique (RT) et 18 % pour ceux préalablement vieillis sous UV. Concernant les modules vieillis en DH sans PC, la diminution du P_{max} est principalement liée à celle de I_{sc} (7 %) et du FF (5 %). En revanche, après la séquence RT+DH, I_{sc} est le plus impactant : -17 % en 1000 h de DH contre -3 % pour le FF . Enfin, dans le cas de la séquence UV+DH, la perte de P_{max} en DH est majoritairement due à une diminution moyenne de I_{sc} et du FF de 6 et 8 %, respectivement. Dans le même temps, une diminution du V_{oc} est notée : -2 % pour le DH seul et -5 % pour les modules preconditionnés en RT et -4 % pour ceux preconditionnés sous UV.

Les pertes de puissance relevées sont différentes dans le cas du TPOA-UV. Après 1000 h de vieillissement en DH, elles sont de 20 % sans PC, 31 % avec recuit thermique et 16 % avec irradiation

sous UV. En ce qui concerne le DH seul et la séquence RT+DH, les pertes de P_{max} occasionnées semblent surtout liées à la diminution de I_{sc} (13 et 21 %, respectivement). En comparaison, la perte de FF lors du test en DH est de 6 % sans PC et de 4 % pour la séquence RT/DH. En revanche, si les modules PV sont préconditionnés sous UV, la diminution du P_{max} se traduit d'abord par une perte de FF de 10 % sans diminution d' I_{sc} . Les PC RT ou UV ont aussi un effet différent sur l'évolution du V_{oc} des modules avec TPOA-UV lors du test DH qui s'ensuit. Après 1000 h, ce paramètre a diminué de 3 % sans PC, 7 % avec recuit thermique et 4 % avec irradiation UV.

Les pertes de V_{oc} des modules avec TPOA ou TPOA-UV préconditionnés sont proches. Toutefois, les différences de variations d' I_{sc} sont bien plus marquées. En effet, les pertes d' I_{sc} provoquées par le vieillissement en DH semblent accrues par le recuit thermique alors qu'elles semblent être limitées par l'irradiation UV en amont du DH. Ce dernier effet est accentué dans le cas des échantillons avec encapsulant *high cut-off* (TPOA-UV), pour lesquels nous n'observons pas de dégradation de I_{sc} en DH après irradiation. Comme vu précédemment, les pertes d' I_{sc} avec le TPOA-UV à 0 h sont issues de l'UVID de la cellule et du jaunissement de l'encapsulant. Un mécanisme physique capable d'expliquer la différence de comportement des modules TPOA et TPOA-UV préconditionnés sous UV pourrait venir d'un effet des photons visibles et infrarouges également émis par la lampe xénon sur la cellule SHJ. Ils pourraient provoquer une modification dans la cellule ce qui limiterait sa sensibilité au mécanisme responsable de la dégradation en DH. L'autre possibilité est une modification des propriétés barrière de l'encapsulant lorsque les UV sont absorbés par l'encapsulant. Les photons UV du PC sous xénon semblent néanmoins contrebalancer la protection fournie par les photons visibles et infrarouges.

La Figure 83 montre les courbes I-V de modules vieillis en DH en l'absence de PC, ou bien après UV ou RT.

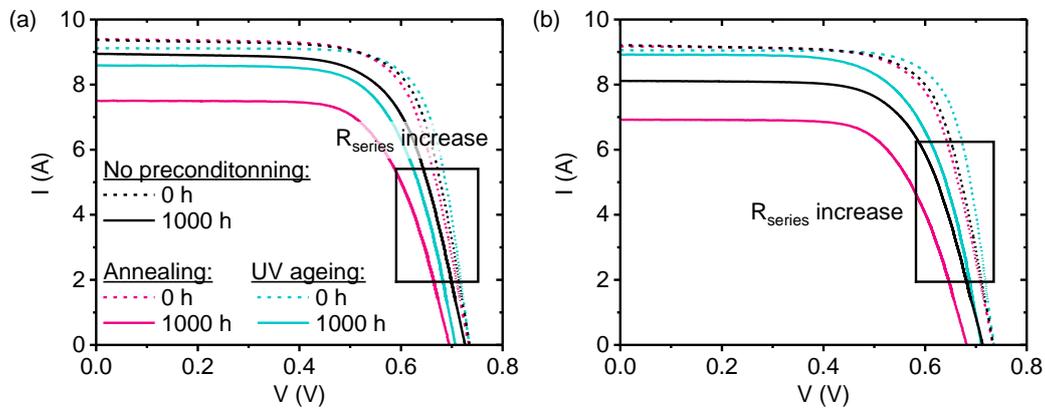


Figure 83 : Evolution lors du test en DH des courbes I-V de modules préconditionnés ou non. La figure (a) concerne les résultats des modules avec TPOA la figure (b) ceux avec TPOA-UV.

Qu'il y ait ou non un PC, nous pouvons constater une augmentation de R_{series} , qui participe à la diminution du FF . Cette variation peut s'expliquer en partie par une hydratation du TCO (4.1). Si les modules ont été préconditionnés en RT ou sous UV, il est possible que cette perte de FF soit également due à la migration d'impuretés du cœur de la cellule vers sa métallisation (3.3.2).

Nous confrontons ensuite nos observations avec les clichés de luminescences des mini-modules PV testés, dont des exemples représentatifs des différentes BOM et conditions de test sont donnés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Clichés EL et PL de modules avec TPOA et TPOA-UV préconditionnés avant et après test en DH. Les clichés orange ont été obtenus avec des paramètres d'acquisition différents.

PC	Imagerie	TPOA		TPOA-UV	
		0 h	1000 h	0 h	1000 h
Aucun	EL				
	PL				
RT	EL				
	PL				
UV	EL				
	PL				

Après 1000 h de vieillissement en DH, nous retrouvons sur chaque cliché EL ou PL des modules préconditionnés les motifs de noircissement déjà observés à l'issue du simple test DH. Les zones noires, qui correspondent à une désactivation locale de la cellule PV sont plus étendues dans les modules préconditionnés par RT. Ceci est cohérent avec les pertes plus élevées d' I_{sc} . D'après les clichés EL et PL, les modules préconditionnés sous UV sont moins dégradés en DH que ceux préconditionnés par RT même si, dans le cas des modules avec TPOA, les zones noires semblent plus étendues que celles des modules sans PC. Là encore, la perte d' I_{sc} montrées en Figure 82 augmentent avec la superficie des zones noires détectées en EL et PL. Comme dans les cas des modules vieillis en DH sans PC, les zones gris sombre à la frontière entre régions fonctionnelles et régions désactivées sont des zones ayant perdu en qualité de passivation.

Ainsi, les PC affectent le comportement des modules en DH. Les PC par RT favorisent la

dépassivation et la désactivation subséquente de la cellule PV SHJ. D'après nos observations, le PC des modules PV sous irradiation entre 300 et 400 nm à 83 °C rendrait également les modules plus sensibles aux mécanismes de dégradation en DH, au contraire de l'irradiation sous lumière visible ou IR. Dans leur environnement d'opération, les modules vieillissent à la fois sous UV et en présence d'humidité. Pour reproduire ce vieillissement de manière accélérée en enceinte climatique, le PC des modules aux UV est donc requis. Une étude du comportement des modules de différentes BOM en chaleur humide en fonction de la durée d'un tel PC devrait être menée pour quantifier la quantité de photons nécessaires pour observer les pertes constatées et vérifier que des cellules SHJ de différentes origines montrent les mêmes comportements.

Néanmoins, le simple PC des modules sous UV ne saurait reproduire l'effet de l'irradiation UV lorsque le module contient déjà de l'humidité. Dans la prochaine section, nous nous intéressons à l'effet de l'irradiation UV ou du recuit thermique sur les performances des modules préalablement vieilli en chaleur humide.

4.2.2. Séquence DH + UV

Les échantillons utilisés pour la séquence DH + UV sont des mini-modules SHJ avec pour encapsulant le TPOA ou le TPOA-UV. Les résultats de leur caractérisation par inspection visuelle, *flash test* et imagerie de luminescence sont comparés avec ceux obtenus à l'issue d'une séquence DH + RT. Dans les deux cas, le test en DH dure 1000 h contre 2100 h pour les tests subséquents.

L'inspection visuelle ne montrant aucun défaut apparent au terme des deux séquences de test, nous présentons en Figure 84 les variations des indicateurs de performance des mini-modules PV en cours de vieillissement.

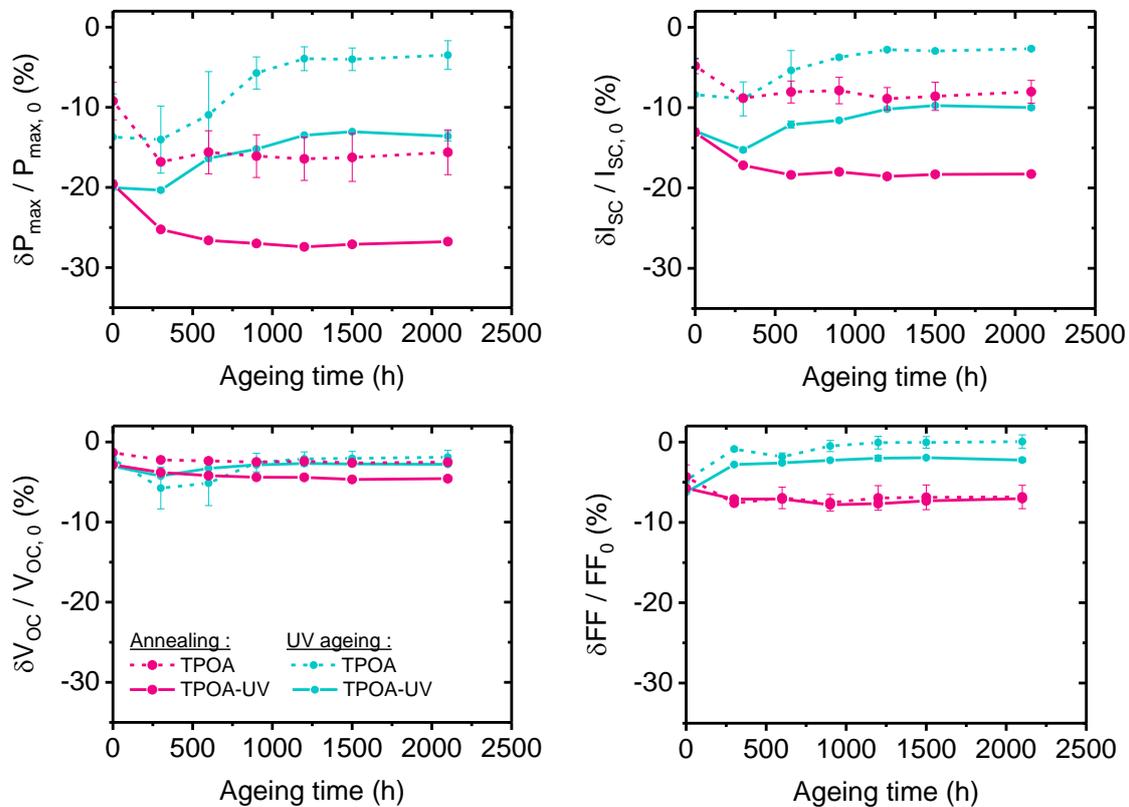


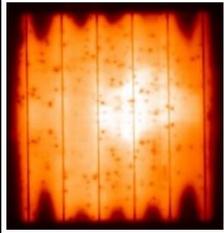
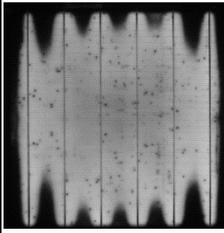
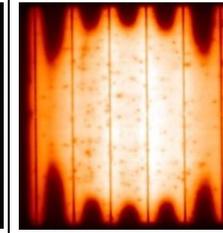
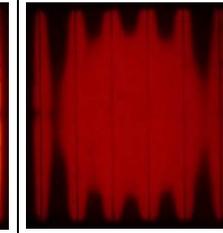
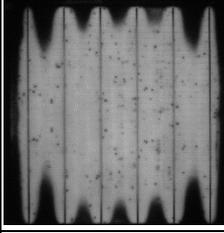
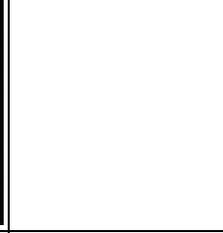
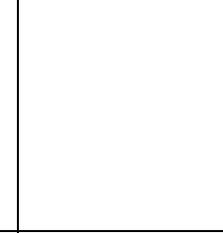
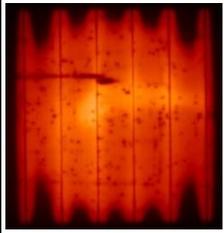
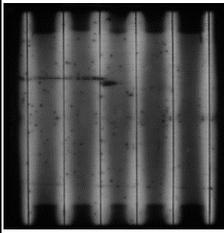
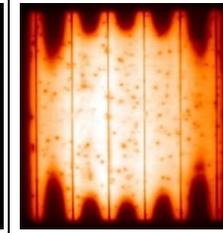
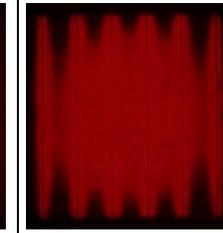
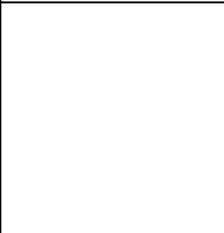
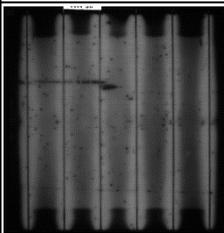
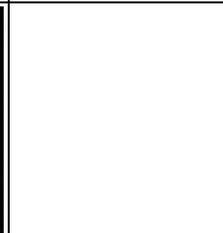
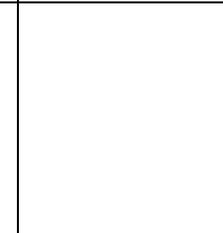
Figure 84 : Variation des performances électriques des mini-modules préconditionnés en DH lors du test de vieillissement sous UV ou en recuit thermique.

Le vieillissement des modules PV en DH a provoqué une perte $d'I_{sc}$, de V_{oc} et de FF par désactivation et dépassivation de la cellule SHJ. En fonction du type d'essai après le test en DH, nous distinguons en Figure 84 deux tendances d'évolution du P_{max} des échantillons. D'une part, lors du recuit thermique, les mini-modules avec TPOA ou TPOA-UV perdent 7 % de puissance dans les premières 300 h de test, puissance qui se stabilise ensuite. Ces pertes sont associées à des diminutions d' I_{sc} , de V_{oc} et de FF de moins de 5 %. Ces dégradations supplémentaires sont vraisemblablement dues à l'inertie du mécanisme de vieillissement en chaleur humide. Il se poursuit lors du recuit thermique du fait de la présence d'humidité et de la température élevée (83 °C) puis s'arrête lorsque la concentration d'eau ne suffit plus à entretenir le mécanisme.

D'autre part, les échantillons testés sous UV à même température voient leur P_{max} augmenter respectivement d'environ 11 et 6 % dans le cas du TPOA et du TPOA-UV. Ce gain est dû à une augmentation d' I_{sc} et de FF (diminution de R_{series}) de 5 % dans le cas du TPOA et de respectivement 3 et 4 % dans le cas du TPOA-UV.

Pour tenter de d'identifier l'origine des variations de performance mesurées, les clichés d'électro- et de photoluminescence des mini-modules PV sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Clichés EL et PL de modules avec TPOA et TPOA-UV vieillis sous UV ou en étuve après PC en DH. Les clichés orange ont été obtenus avec des paramètres d'acquisition différents.

Test post-DH	Imagerie	TPOA		TPOA-UV	
		0 h	2100 h	0 h	2100 h
Recuit thermique	EL				
	PL				
UV	EL				
	PL				

Dans le cas du recuit thermique des mini-modules avec TPOA ou TPOA-UV, on observe bien une

progression notable du phénomène responsable de la désactivation (perte d' I_{sc}) et dépassivation (perte de V_{oc}) partielle de la cellule PV, qui se traduit par noircissement plus étendu des images de luminescence. Sur les images EL, un assombrissement de la cellule est aussi visible. Puisqu'il n'est pas observé en PL, il peut être associé à une augmentation de R_{series} et donc à la diminution du FF lors des premières heures de RT.

Pour ceux vieillis sous lampe xénon, les zones noircies sont moins étendues qu'après recuit thermique, en cohérence avec la supériorité de leur I_{sc} . On notera également que les zones noircies sont plus lumineuses après UV que RT, ce qui va dans le sens d'une régénération d'une partie de ces zones et donc de l'augmentation de I_{sc} et du V_{oc} . En revanche, l'assombrissement de la cellule en EL et PL des modules avec TPOA vieillis sous UV présente une énigme que des essais complémentaires permettront d'étudier.

4.2.3. Conclusion intermédiaire

Nous avons montré l'existence d'interactions entre les mécanismes de dégradation des modules PV SHJ en RT ou irradiation sous lampe xénon et ceux observés en DH. En tant que PC, le recuit thermique accélère les dégradations constatées lors du test en DH. S'il survient après ce dernier, il provoque une brève continuation des mêmes modes de dégradation que ceux observés en DH. Placée avant ou après DH, l'irradiation sous UV (300 – 400 nm) influencerait aussi les performances du module. En PC, elle semble accélérer la désactivation et la dépassivation de la cellule SHJ en DH. Utilisée à la fin de la séquence de test, elle amorce une réaction détectable par imagerie EL ou PL. Toutefois, ces phénomènes dépendent du spectre d'émission de la source lumineuse. En effet, l'illumination sous lumière visible ou IR avant DH semble ralentir la désactivation de la cellule (pertes I_{sc}) lorsque l'encapsulant possède des absorbeurs UV. Appliquée après le test en DH, elle permet un recouvrement d'une partie de leurs performances initiales, que l'encapsulant soit *low* ou *high cut-off*.

Par ailleurs, les différentes séquences de test mêlant irradiation UV ou recuit thermique et essai de vieillissement en chaleur humide n'ont pas permis de délamination malgré une pénétration importante de l'eau dans le module PV. Dans la prochaine section, nous tentons d'observer ce phénomène en ajoutant à la séquence une sollicitation mécanique de la structure du module PV par cyclage thermique.

4.3. UV, chaleur humide et cyclage thermique

La caractérisation des mini-modules PV SHJ exposés en extérieur a montré que l'humidité pourrait dégrader l'interface encapsulant/TCO. Cette délamination, qui semble accélérée par le rayonnement UV, n'a pas été observée lors des séquences de tests impliquant UV et cyclage thermique ou UV et chaleur humide. L'ajout d'un test de cyclage thermique à la fin de ces dernières séquences complète avec des contraintes thermomécaniques les sollicitations du module PV en présence d'humidité et sous rayonnement UV. Ces dernières sollicitent mécaniquement l'empilement des matériaux constitutifs du module et en particulier l'interface entre l'encapsulant et la cellule identifiée comme la zone critique dans la délamination observée en extérieur.

4.3.1. Séquence UV + DH + CT

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux résultats des séquences alternant 1200 h d'irradiation UV, ou de recuit thermique, et 1000h de chaleur humide (85 °C/85 %RH) puis 200 cycles thermiques (-40/+85 °C). Les paramètres de test, inchangés par rapport aux tests mentionnés précédemment, sont décrits en 2.1.2. Les échantillons de test sont des mini-modules avec une cellule SHJ encapsulée avec du TPOA ou du TPOA-UV. A la fin de la séquence, les mini-modules ne présentent pas

de défauts apparents. Toutefois, l'évolution des indicateurs de performances en Figure 85 révèle des dégradations induites par le cyclage thermique.

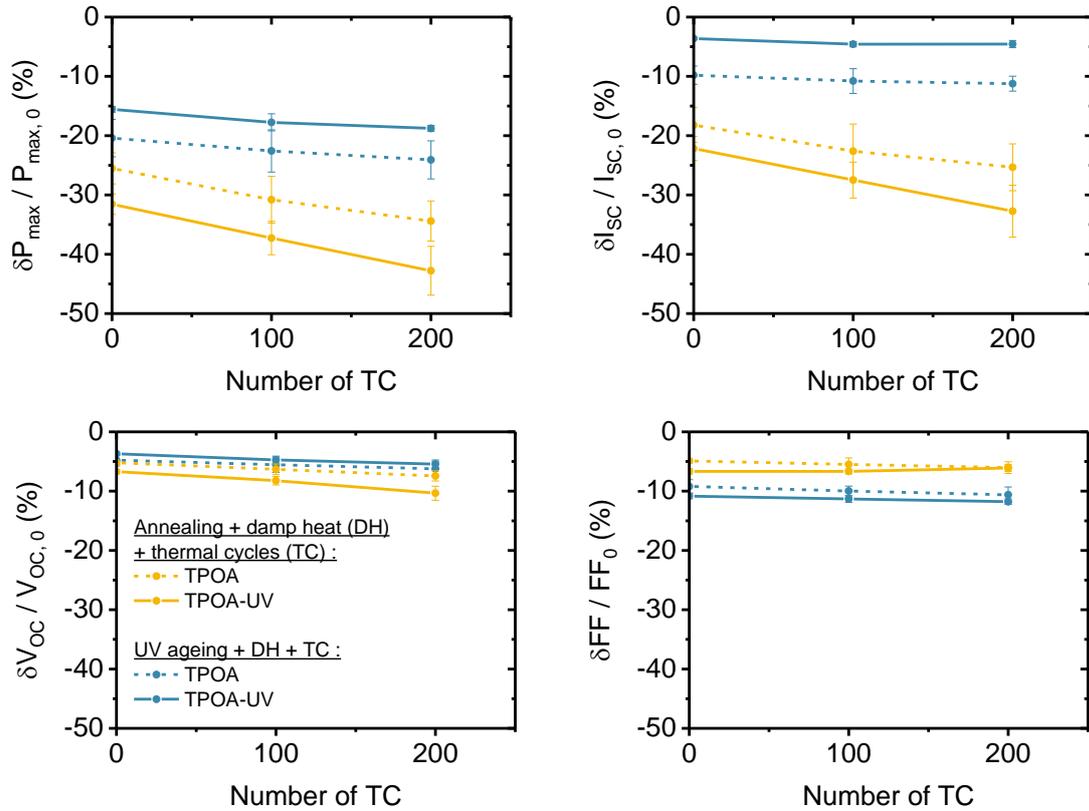


Figure 85 : Variation, en cyclage thermique, des performances électriques des mini-modules vieillis selon les séquences RT+DH et UV+DH.

Après la séquence RT + DH + CT (courbes jaunes), les mini-modules avec TPOA et TPOA-UV perdent respectivement 8 et 11 % de leur puissance maximale. Cette diminution moyenne est essentiellement due à une perte d' I_{sc} (resp. 7 et 11 %) bien qu'une perte de V_{oc} de moins de 3 % soit notée. La variation de FF , inférieure à 1 %, est négligeable.

Après la séquence UV + DH + CT (courbes bleues), les mini-modules avec TPOA et TPOA-UV présentent des pertes de puissance moyenne respectives de 4 et 3 %. Elles proviennent d'une diminution de l' I_{sc} , du V_{oc} et du FF de l'ordre de 1 %.

L'analyse des clichés d'électro et de photoluminescences des mini-modules obtenus à différentes étapes du test de cyclage thermique nous permet d'identifier l'origine des variations de performances mesurées. Ces images sont données dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Evolution, lors du cyclage thermique, des clichés EL et PL de mini-modules vieillis selon les séquences RT + DH et UV + DH. Les images orange sont obtenues avec des paramètres d'acquisition différents.

Séquence de test	Imagerie	TPOA			TPOA-UV		
		0 CT	100 CT	200 CT	0 CT	100 CT	200 CT
RT+DH+CT	EL						
	PL						
UV+DH+CT	EL						
	PL						

Les mini-modules avec TPOA et TPOA-UV vieillis selon la séquence RT + DH + CT sont touchés par une progression importante de la désactivation de leur cellule SHJ durant le cyclage thermique, mise en évidence par l'expansion des zones noires sur les images EL et également PL. Une telle continuation de la désactivation de la cellule avait déjà été observée lors du recuit thermique post-DH (4.2.2) avant stabilisation après 300 h de vieillissement à 83 °C. Le mécanisme de dégradation des cellules SHJ en module bi-verre, amorcé lors des tests en chaleur humide, semble donc pouvoir se poursuivre pendant quelques centaines d'heures si les tests subséquents impliquent des températures proches de 80 °C. Cela permet donc d'expliquer les pertes d' I_{sc} et de V_{oc} enregistrées pour la séquence RT + DH + CT.

En comparaison, les clichés EL et PL des mini-modules avec TPOA ou TPOA-UV vieillis selon la séquence UV + DH + CT ne montre qu'un faible obscurcissement de la cellule lors du cyclage thermique. Le mécanisme responsable de la désactivation de la cellule en DH pourrait se poursuivre légèrement ici, mais pas suffisamment pour impacter sévèrement les performances des modules. La « protection » qu'offre le PC des échantillons sous lampe xénon contre ce mécanisme (4.2.1) pourrait expliquer sa faible progression durant les 200 cycles thermiques.

Lorsque le cyclage thermique est appliqué après la séquence RT + DH ou UV + DH, il permet le développement des dégradations amorcées en chaleur humide (dépassivation et désactivation de la cellule SHJ). L'ampleur de ce phénomène dépend toutefois du PC initial. Si les modules ont été exposés au rayonnement visible ou IR pendant une longue période (ici 1200 h), la désactivation de la cellule est bien plus faible que s'ils ont été préconditionnés dans l'obscurité. Par ailleurs, aucun signe de délamination n'a été relevé lors de ces tests. La séquence complémentaire DH + UV + CT, présentés dans la section suivante, peut toutefois permettre de révéler des défauts jusqu'alors inobservés.

4.3.2. Séquence DH + UV + CT

Les mini-modules SHJ avec TPOA et TPOA-UV vieillis selon les séquences DH + UV et DH + RT (4.2.2) ont été par la suite placés en cyclage thermique. A la fin des 200 cycles du test, les mini-modules ne présentent pas de dégradation visible à l'œil nu. En revanche, les résultats des *flash tests* et des imageries EL et PL mettent en évidence certains changements survenus lors du cyclage thermique. En premier lieu, nous nous intéressons à l'évolution des performances des modules, représentée en Figure 86.

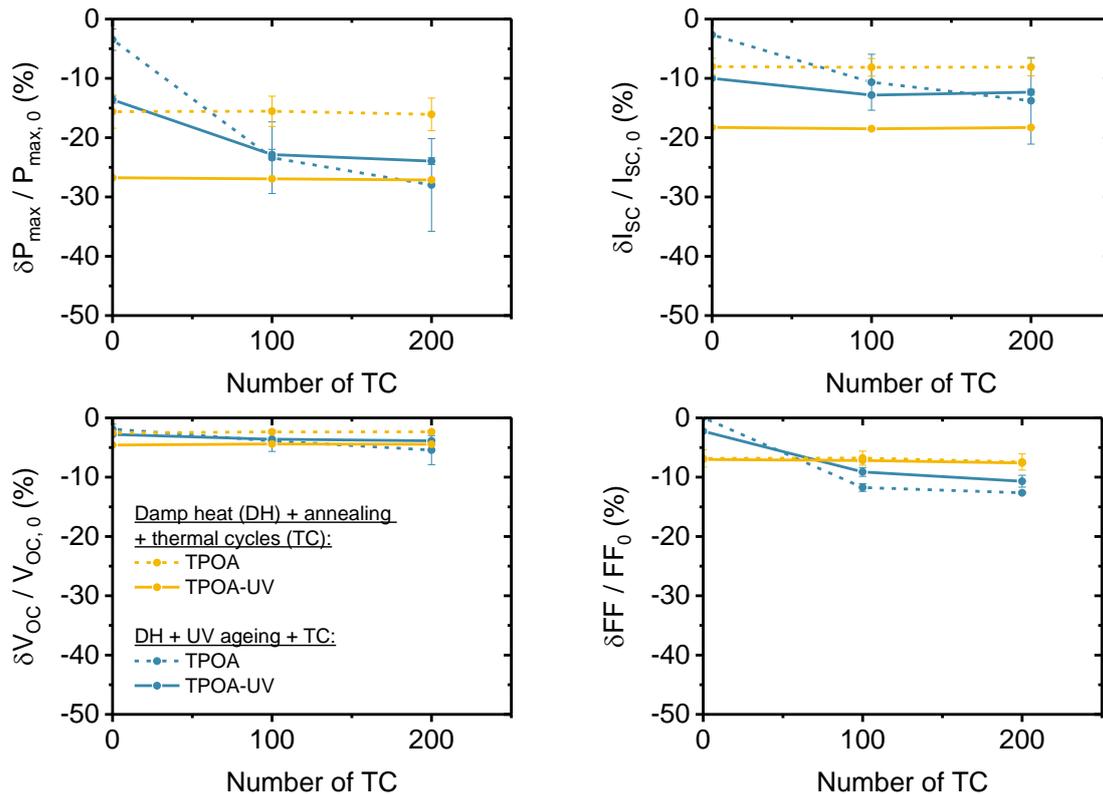


Figure 86 : Variation, en cours de cyclage thermique, des performances électriques des mini-modules vieillissants selon les séquences DH + RT et DH + UV.

Pour les modules ayant subi la séquence de test DH + RT + CT (courbes jaunes), les indicateurs de performances restent stables durant les 200 cycles thermiques. Toutefois, ce n'est pas le cas des autres échantillons. Après un test de vieillissement en chaleur humide suivi d'un autre sous UV, les modules SHJ avec TPOA perdent en moyenne 25 % de leur puissance maximale lors du cyclage thermique, contre 10 % pour ceux avec le TPOA-UV. Dans le cas des modules avec TPOA, la perte de P_{max} provient essentiellement d'une diminution de I_{sc} (11 %) et de FF (13 %). Pour les modules avec TPOA-UV, elle est surtout la conséquence d'une perte de FF de 9 %. Une diminution du V_{oc} de 3 % est aussi notée pour les échantillons avec TPOA, contre 1 % pour ceux avec l'encapsulant *high cut-off*. D'après l'évolution des courbes I-V, les variations de FF sont liées à un gain de R_{series} .

La caractérisation des mini-modules par électro- et photoluminescence au cours du test de cyclage thermique va nous permettre de formuler des hypothèses sur les mécanismes de dégradation en jeu. Le Tableau 21 présente les clichés obtenus.

Tableau 21 : Evolution, lors du cyclage thermique, des clichés EL et PL de mini-modules vieillis selon les séquences DH + RT et DH + UV. Les images orange sont obtenues avec des paramètres d'acquisition différents.

Séquence de test	Imagerie	TPOA			TPOA-UV		
		0 CT	100 CT	200 CT	0 CT	100 CT	200 CT
DH + RT + CT	EL						
	PL						
DH + UV + CT	EL						
	PL						

L'imagerie de luminescence ne révèle pas de modification de la cellule SHJ lors du cyclage thermique en fin de séquence DH + RT + CT, ce qui est cohérent avec la stabilité des indicateurs de performance. Dans le cas des modules vieillis selon la séquence DH + UV + CT, on constate au cours du cyclage thermique un assombrissement de l'image EL au centre de la cellule, non visible sur le cliché PL associé. Cela est cohérent avec l'augmentation de R_{series} repérée par *flash test* et déjà été notée lors du cyclage thermique de mini-modules PV avec TPOA et TPOA-UV préconditionnés sous UV (3.3.2). Comme mentionné alors, cette dégradation pourrait être amorcée par la présence d'impuretés introduites dans la cellule PV SHJ lors de sa fabrication. L'amplitude du phénomène est ici plus modeste que lors des essais sous xénon de 4500 h car la durée d'irradiation est plus faible (1200 h). Cependant, on constate que l'absence d'irradiation sous lampe xénon dans la séquence DH + RT + CT donne un assombrissement de l'EL moins marqué en CT contrairement à la séquence DH + UV + CT pour laquelle l'assombrissement des EL contraste fortement avec la luminosité des PL. La différence entre les évolutions du FF lors des deux séquences (DH + RT + CT et DH + UV + CT) est cohérente avec ces images.

Pour les modules avec TPOA, on observe au contraire un assombrissement sur les pourtours des clichés EL des mini-modules qui n'est pas repéré sur les images PL. Pour rappel, des zones sombres en EL et claires en PL sont le signe de zones de forte résistivité. Ces zones sont certainement responsables du gain de R_{series} constaté sur les courbes I-V. On note également, bien que son profil soit différent, un assombrissement du centre de l'image EL entre 100 et 200 CT, également visible en PL. Ce changement est associé à une dépasseivation de la cellule PV qui aboutit à la perte de V_{oc} montrée en Figure 86.

Par ailleurs, le fait que les pertes d' I_{sc} et de V_{oc} soient plus importantes pour les modules avec la version *low cut-off* de l'encapsulant pourrait signifier que les radiations UV ont altéré sa structure ou celle de la cellule PV. Puisque cette observation n'a pas été faite lors de l'analyse des modules vieillis lors de la séquence UV + CT, cette altération semble nécessiter la pénétration d'eau dans le module PV. En outre, ce phénomène n'étant pas détecté en cyclage thermique lors de la séquence DH + RT + CT. Il paraît peu probable qu'il reste suffisamment d'humidité dans le module après 2100 h d'irradiation à 83 °C pour que la dégradation démarrée en DH se poursuive en CT.

Lors de la séquence DH + UV + CT, plusieurs modes de dégradations ont été relevés. Ainsi, le phénomène responsable du gain de R_{series} lors de la séquence UV + CT (chapitre 3) a de nouveau été détecté. Le fait qu'il ne soit pas repéré en l'absence d'irradiation souligne l'importance de la lumière dans son occurrence. La faible différence entre les gains de R_{series} des modules avec TPOA et TPOA-UV semble confirmer l'hypothèse d'une dégradation induite par la partie visible ou infrarouge du spectre d'émission de la lampe xénon de test (3.3.2). En outre, une désactivation de la cellule SHJ est observée lors du CT des mini-modules avec TPOA. Elle n'est pas due à la prolongation immédiate du vieillissement en chaleur humide mais plutôt à la combinaison d'un de ses effets (modification d'interface, changement de propriété d'une couche de la cellule ou de l'encapsulant, formation d'une espèce chimique ...) avec celui de l'irradiation UV. Ce couplage ne semble pas impacter les performances du module s'il n'est pas suivi d'un test supplémentaire tel que le cyclage thermique. Ainsi, les modifications apportées à la structure du module lors de la combinaison DH + UV affectent son comportement sous sollicitation thermomécanique. La prise en compte des combinaisons entre les différentes sollicitations des modules photovoltaïques PV est donc capitale dans l'évaluation de leur durabilité. Notons tout de même que ces séquences de test accéléré ne sauraient reproduire l'intégralité des contraintes environnementales qui affecteront le module PV dans son milieu d'opération. Il faut donc choisir, à l'aide de données de terrain, les tests les plus représentatifs à appliquer.

De plus, l'ordonnancement des séquences de test est aussi primordial. Par exemple, un PC des modules PV sous lampe xénon limite la dégradation des performances lors de la séquence

UV + DH + CT alors que, placé après le test en chaleur humide, il exacerbe les pertes mesurées en cyclage thermique.

Enfin, nous n'avons pas observé de délamination lors de ces essais. Il est possible que l'adhérence de l'encapsulant sur le TCO, dégradée dans les mini-modules avec EVA exposés en extérieur, soit très supérieure ou moins sensible à l'humidité dans le cas du TPOA. Des tests de pelage permettraient d'explorer cette hypothèse.

Conclusion du chapitre

Qu'ils s'inscrivent ou non dans des séquences de test, les essais de vieillissement des modules PV en chaleur humide affectent grandement leurs performances. Des pertes de puissance pouvant atteindre 20 % pour des mini-modules avec cellule SHJ encapsulée dans du TPOA ou TPOA-UV ont été enregistrées après 1000 h de test à 85 °C et 85 % d'humidité relative. Les essais ont provoqué la dépassement et la désactivation partielle de la cellule, qui semble toutefois limitée par la diffusion de l'eau et le dépôt d'ECA au niveau des *busbars*. Ces dégradations semblent être favorisées par l'introduction d'absorbants UV dans l'encapsulant, ce qui pourrait s'expliquer par une modification des propriétés barrière de l'encapsulant en présence de ces additifs, qui sera discutée dans le chapitre 6.

Le PC des échantillons peut modifier ce résultat. Ainsi, un recuit thermique ou une irradiation sous UV seul (300-400 nm) provoque l'accélération de la dégradation de la cellule PV SHJ. En revanche, si l'illumination des modules est réalisée avec un spectre d'émission présentant des radiations visibles et infrarouges, alors le mécanisme de dégradation détecté en chaleur humide est inhibé. Le recuit thermique ou l'irradiation UV pourraient affecter à la fois les propriétés de l'encapsulant et les différentes couches de la cellule. Les dégradations observées en DH après PC sont prolongées si nous poursuivons la séquence par un test de cyclage thermique, de façon moins importante si les modules ont été préconditionnés sous illumination.

Dans le cas des séquences DH + RT et DH + UV, les effets sur les performances des modules photovoltaïques diffèrent. Le recuit thermique semble prolonger les dégradations amorcées en chaleur humide tandis que l'insolation permet une bonification significative des performances (jusque +11 % de P_{max} en 1300 h). Toutefois, cette régénération n'est pas pérenne en CT lors duquel apparaissent des mécanismes de dégradation différents de ceux à l'œuvre en DH et sous UV. En particulier, l'augmentation de la résistance série détectée pourrait tenir son origine d'impuretés introduites dans la cellule PV lors de sa fabrication.

D'une part, l'effet du test de vieillissement des mini-modules SHJ sous illumination diffèrent fortement de ceux du simple RT. D'autre part, ses conséquences varient en fonction de son positionnement dans la séquence de test. Pour étudier les mécanismes de vieillissement des modules PV, il est donc important de les soumettre à un préconditionnement sous UV et de prévoir d'autres illuminations au long de la séquence de vieillissement pour déceler d'éventuelles synergies entre les contraintes environnementales.

La délamination du module photovoltaïque, et en particulier la perte d'adhérence entre encapsulant et TCO, n'a pas été observée lors de ces séquences de test. Cela peut être dû à une très bonne adhérence du TPOA à la cellule, comme constaté en extérieur. Pour évaluer la résistance de cette interface aux différentes contraintes environnementales, des tests de pelage pourraient être réalisés sur des éprouvettes représentatives. De plus, le vieillissement des modules PV en présence d'humidité pourrait être accéléré lors de tests d'aspersion ou d'immersion.

Bien que certains mécanismes de dégradation ne semblent concerner que la cellule PV et pourront être étudiés plus avant dans de prochains travaux, d'autres réactions peuvent impliquer une altération des propriétés des encapsulants. Par exemple, l'accélération du processus de désactivation de la cellule

en DH après PC en recuit thermique ou sous irradiation UV pourrait être due à une modification de la perméabilité à l'eau de l'encapsulant. Dans les prochains chapitres, le vieillissement des encapsulants sera étudié sous différentes conditions de test afin de préciser le rôle du rayonnement UV dans la dégradation du module photovoltaïque.

Références

- [1] L. A. Arruti, L. Gnocchi. Extended reliability of silicon SHJ heterojunction solar modules. 12th SOPHIA PV-Module Reliability Workshop, 2022.
- [2] J. Kim, W. Lee, T. Hwang, J. Kim, S.-Y. Lee, S. Kang, H. Choi, S. Hong, H. H. Park, T. Moon, B. Park. Quantitative analyses of damp-heat-induced degradation in transparent conducting oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122, 2014, 282-286.
- [3] C. Bourdiol. Etude de la synergie UV-humidité lors du vieillissement de modules photovoltaïques. CEA-INES internship report, 2022.

5

MECANISMES DE DEGRADATION DES ENCAPSULANTS SOUS UV

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les encapsulants pouvaient être impliqués dans la dégradation des modules photovoltaïques sous rayonnement UV. Dans ce chapitre, nous étudions les mécanismes réactionnels responsables de la dégradation de la matrice polymère et des absorbeurs UV en testant des films d'encapsulant *low* et *high cut-off* sous différentes conditions de vieillissement accéléré. Nous débiterons par la caractérisation des produits de dégradation, puis nous évaluerons l'influence de la température et de l'irradiance UV sur le mécanisme de dégradation de la matrice polymère et sa cinétique. Enfin, l'influence des longueurs d'onde des sources d'émission UV sur le mécanisme réactionnel en fonction de la source d'émission UV sera étudiée. Ces analyses permettront de déterminer les paramètres d'irradiation qui peuvent être modifiés pour accélérer les tests de vieillissement des encapsulants en restant représentatif d'un vieillissement naturel.

Table des matières

5.1. Etude des mécanismes réactionnels.....	134
5.1.1. Dégradation de la matrice polymère sous UV	134
5.1.2. Dégradation des absorbeurs UV	139
5.2. Influence des paramètres de test sur le mécanisme et la cinétique de la photooxydation de l'encapsulant	142
5.2.1. La température	142
5.2.2. L'irradiance UV	149
5.2.3. Le spectre d'émission de la source d'UV	152
Conclusion du chapitre	155
Références	156

5.1. Etude des mécanismes réactionnels

Dans le chapitre 1 (1.2.1) il est mentionné que le polyéthylène et l'EVA peuvent être oxydés sous rayonnement UV. La composition chimique des encapsulants des mini-modules PV testés dans les chapitres 3 et 4 étant proche de celle de ces polymères, ils pourraient être aussi concernés. Cela pourrait permettre d'expliquer des modifications de propriétés, dont pourrait résulter les dégradations de modules observées. Par ailleurs, la littérature mentionnant la dégradation des absorbeurs UV, révélée dans le chapitre 3, donne peu d'information sur le mécanisme réactionnel impliqué. Nous tenterons ici de recueillir de nouveaux éléments sur ce mode de dégradation.

5.1.1. Dégradation de la matrice polymère sous UV

Nous nous intéressons tout d'abord au mécanisme de dégradation de la matrice polymère de divers encapsulants (TPOB-UV, EVA-UV et TPOA-UV) lors du vieillissement accéléré sous lampe xénon à 68 °C. Les échantillons, sous la forme de films fins d'environ 50 μm d'épaisseur et au nombre de trois par encapsulant, sont caractérisés au cours du vieillissement par spectroscopie FTIR en transmission (2.2). L'évolution du spectre d'absorption IR du TPOB-UV au cours du temps est présentée en Figure 87.

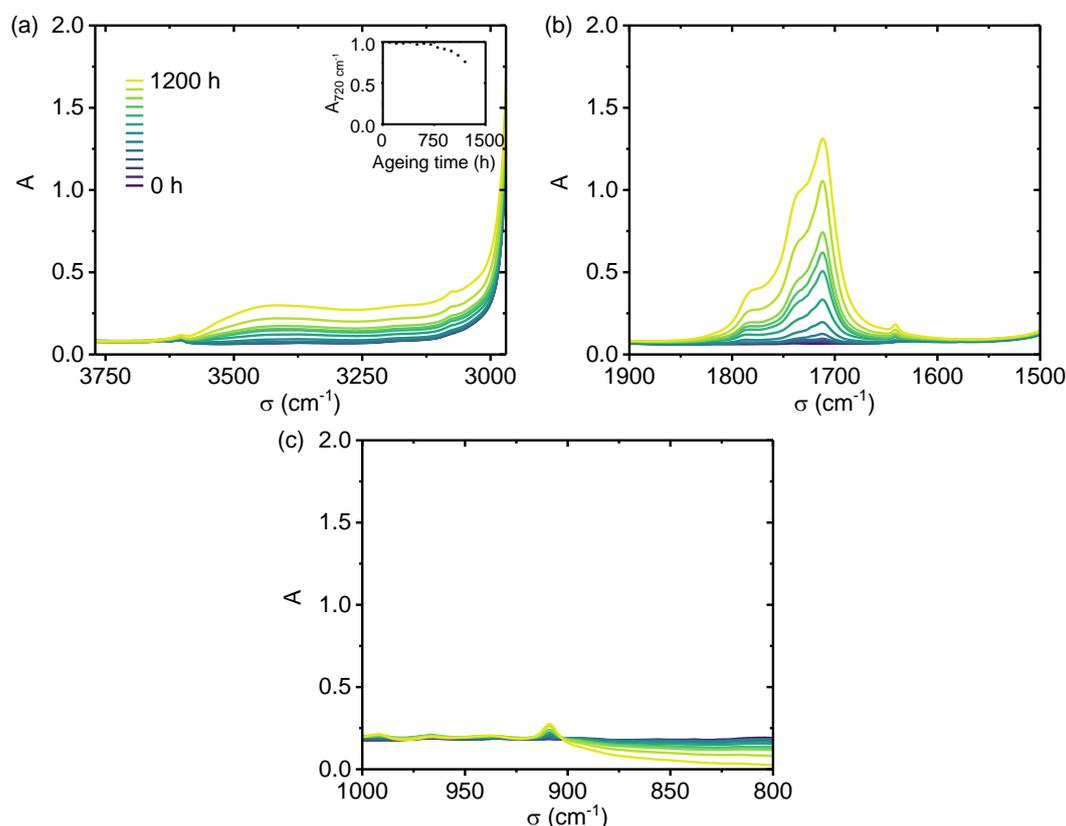


Figure 87 : Evolution du spectre d'absorption infrarouge du TPOB-UV au cours du vieillissement accéléré sous UV (lampe xénon). Les plages de nombre d'onde représentées sont les zones d'intérêt pour l'étude du vieillissement des polymères étudiés. Nous représentons en encart l'évolution de l'absorbance à 720 cm^{-1} qui permet de suivre la variation d'épaisseur de film au cours du vieillissement.

Les spectres sont séparés en trois parties pour repérer d'éventuels produits d'oxydation. Comme cela a été précisé en annexe C, la Figure 87-a correspond à la zone des hydroxyles -OH, la Figure 87-b à celle des carbonyles -C=O, et la Figure 87-c à la région des vinyles -C=CH₂ et de ses dérivés. L'évolution des spectres montre une augmentation de l'absorbance dans ces trois régions au cours du vieillissement. La bande large entre 3600 et 3000 cm^{-1} correspond à une apparition d'hydroxyles. Au niveau de la bande

des carbonyles (Figure 87-b), un maximum à 1713 cm^{-1} et des épaulements à 1730 , 1780 et 1713 cm^{-1} se distinguent. D'après le mécanisme de photooxydation du polyéthylène illustré en 1.2.2, la bande IR à 1780 cm^{-1} correspondrait à la formation de lactones. La production d'esters se détecte à 1730 cm^{-1} et celle des acides carboxyliques à 1712 cm^{-1} . La présence d'une bande à 1720 cm^{-1} convoluée avec celles des acides et des esters correspondrait aux cétones. A 1640 cm^{-1} , on observe la formation d'une bande plus étroite, liée à la présence des liaisons C=C des vinyes. La présence de groupements vinyes est d'ailleurs confirmée par la bande IR à 909 cm^{-1} . Enfin, une bande d'absorption de très faible intensité peut être relevée à 965 cm^{-1} correspondant à des vinylènes. Toutes ces fonctions chimiques correspondent aux produits de photooxydation des polymères de composition proche de celle du polyéthylène (1.2.2). Lors du test de vieillissement accéléré sous lampe xénon, les films de TPOB-UV se dégradent donc par photooxydation. Puisque les absorbances relatives à ses produits sont bien plus importantes dans la région des carbonyles, l'analyse de l'évolution des bandes entre 1830 et 1650 cm^{-1} permet une détection plus rapide de dégradation, à cela s'ajoutant un meilleur rapport signal sur bruit. Les intensités relatives du maximum et des épaulements de ce massif des bandes d'absorption IR dans le domaine des carbonyles, qui correspondent aux quantités de chaque type de fonctions formées permettront d'étudier des différences de stœchiométries en fonction des conditions d'irradiation et donc les évolutions du mécanisme de photooxydation dans la suite de notre étude. Par ailleurs, l'encart en Figure 87-a montre une diminution de l'intensité de la bande à 720 cm^{-1} . Comme précisé en 2.2.2, l'absorbance à ce nombre d'onde est proportionnelle à l'épaisseur du film et permet donc une « correction d'épaisseur » c'est-à-dire de corriger l'effet des différences d'épaisseur des films sur l'absorbance des bandes IR des différents produits de photooxydation.

Les spectres d'absorption IR de l'EVA-UV et du TPOA-UV, dont la région des carbonyles est présentée en Figure 88, témoignent également d'une évolution chimique des encapsulants lors du vieillissement accéléré sous UV (lampe xénon).

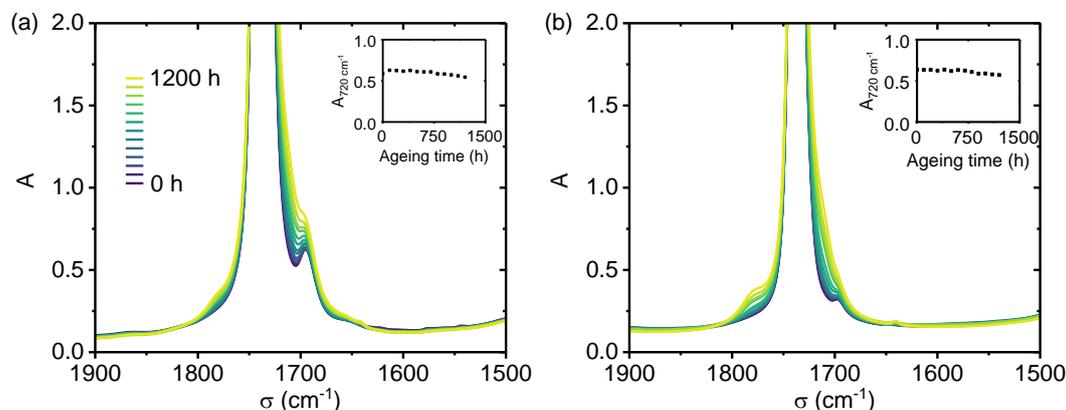


Figure 88 : Evolution du spectre d'absorption IR de l'EVA-UV (a) et du TPOA-UV (b) lors de leur vieillissement accéléré sous UV (lampe xénon).

On distingue là encore une augmentation de l'absorbance entre 1800 et 1650 cm^{-1} , essentiellement sous la forme d'épaulements. Notons qu'à l'état initial, l'absorbance est très importante dans cette région du fait de la présence d'ester dans la composition des deux encapsulants. Cela rend la détection de nouveaux maximums d'absorption plus difficile mais l'évolution des spectres semble tout de même mettre en évidence l'apparition de nouvelles bandes (à 1780 cm^{-1}) ou d'épaulements (vers 1710 à 1713 cm^{-1}) traduisant la photooxydation de la matrice polymère. Tous les films d'encapsulants testés subissent donc une dégradation avec des réactions de photooxydation dans les conditions de vieillissement accéléré du test sous lampe xénon en présence d'oxygène. En revanche, des différences peuvent exister entre les encapsulants puisque les produits d'oxydation ne semblent pas se former dans les mêmes proportions en

fonction de l'encapsulant étudié.

En outre, parce que le TPOB-UV ne présente pas d'ester dans sa composition, l'analyse de l'évolution du mécanisme d'oxydation en fonction des traitements et tests de vieillissement des films est plus précise. Nous privilégierons donc l'étude de ce matériau par la suite.

Afin de s'assurer que les changements chimiques révélés par la spectroscopie FTIR n'étaient pas dus à une éventuelle thermooxydation à 68 °C, nous avons analysé des films de TPOB-UV vieillis pendant 900 h en étuve à cette même température. L'évolution des spectres d'absorption IR dans la région des carbonyles est présentée en Figure 89.

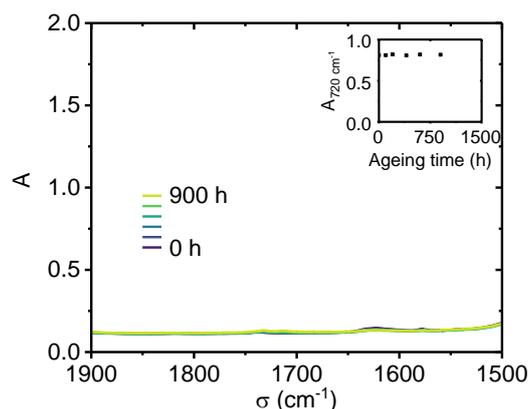


Figure 89 : Evolution du spectre IR du TPOB-UV lors du recuit thermique (à 68 °C en présence d'oxygène).

Les spectres obtenus aux différents temps de vieillissement se superposent. Aucune augmentation de l'absorption n'est détectée alors que d'importantes bandes d'absorption IR étaient apparues lors du vieillissement sous lampe xénon. Etant donné l'absence de produits d'oxydation après 900 h de test vieillissement à la même température (68 °C) mais sans lumière, nous pouvons conclure que les bandes d'absorption observées en Figure 87 sont bien dues à l'irradiation et le signe d'une photooxydation de la matrice polymère de l'encapsulant.

Dans le but d'étudier l'influence des additifs des encapsulants sur l'occurrence de ce mécanisme de dégradation, nous comparons en Figure 90-a les spectres IR, mesurés après un test de vieillissement accéléré sous lampe mercure, du TPOB-UV dont les additifs (par ex. absorbeurs UV et antioxydants éventuellement présents), ont été retirés par Soxhlet (2.2.1). Les paramètres de vieillissement sont donnés en 2.2.2. Ces spectres IR sont ensuite comparés Figure 4-b avec ceux du TPOB-UV, et vieilli dans les mêmes conditions.

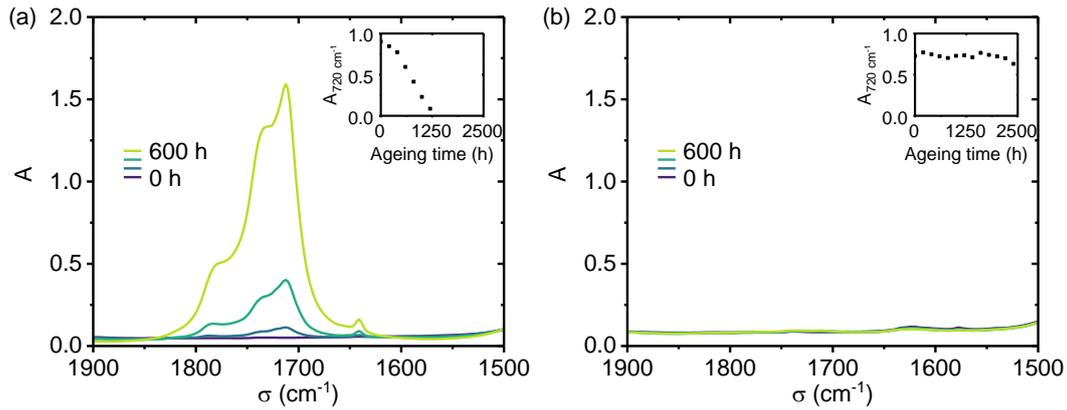


Figure 90 : Evolution du spectre IR du TPOB-UV lors du vieillissement accéléré sous lampe mercure. En (a), le TPOB-UV est testé après extraction des absorbeurs UV, qu'il conserve en (b).

On retrouve en Figure 90-a les bandes d'absorption des carbonyles formés lors de la photooxydation de l'encapsulant en moins de 600 h. La photooxydation observée sous lampe xénon à 68 °C et 100 W.m⁻² d'UV peut donc aussi se développer sous lampe mercure à 60 °C et 90 W.m⁻² d'UV. La variation d'absorbance à 720 cm⁻¹ met en évidence une rupture du film de TPOB-UV sans absorbeurs UV qui témoigne d'une dégradation très avancée. *A contrario*, aucune évolution notable de l'absorption IR du TPOB-UV non extrait par Soxhlet n'est détectée pour la même durée de vieillissement (600 h) dans ces conditions de test. La présence dans l'encapsulant de stabilisants tels que les absorbeurs UV ralentit donc considérablement sa dégradation.

Pour vérifier que le mécanisme de dégradation observé est bien lié à la présence d'oxygène dans l'environnement de test, des films de TPOB-UV après extraction Soxhlet ont aussi été irradiés sous vide. Les spectres IR au cours du vieillissement sont présentés en Figure 91.

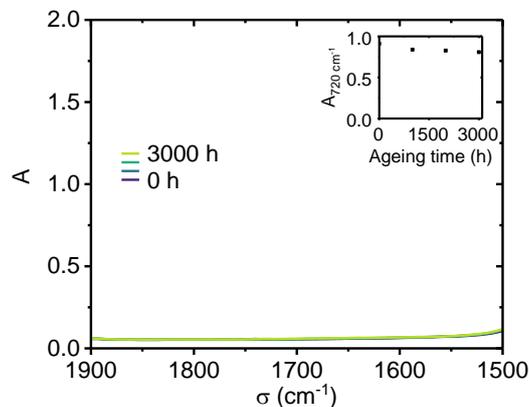


Figure 91 : Evolution du spectre IR du TPOB-UV après extraction Soxhlet au cours de l'irradiation sous lampe mercure et sous vide.

Aucune bande d'absorption IR n'apparaît dans la région des carbonyles après 3000 h de vieillissement sous vide alors que l'on pourrait avoir une absorbance de 1.5 à 1713 cm⁻¹ après 600 h de photooxydation dans les mêmes conditions d'irradiation (Figure 90-a). De plus, l'évolution de l'absorbance à 720 cm⁻¹ ne révèle aucune fissure du film sur la zone de mesure. La présence d'oxygène est donc requise pour provoquer la dégradation de l'encapsulant observée jusqu'alors, ce qui implique des réactions de photooxydation.

Enfin, nous avons étudié l'avancement de la photooxydation d'échantillons de TPOB-UV extraits

d'un mini-module vieilli pendant 4500 h sous lampe xénon à 83 °C et 100 W.m⁻² d'UV. Après prélèvement entre le verre de face avant et la cellule PV, ils sont caractérisés par microspectroscopie IR. Les spectres d'absorption du TPOB-UV extrait au centre et en bordure de cellule sont montrés en Figure 92.

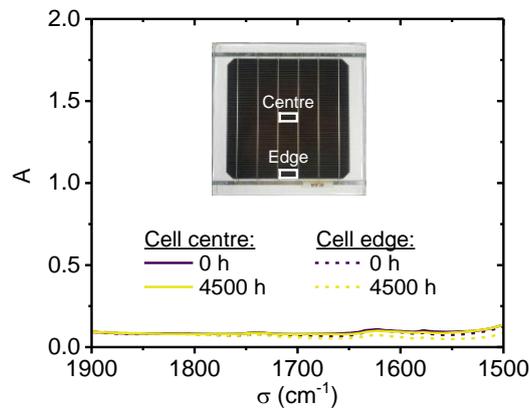


Figure 92 : Spectres IR du TPOB-UV extrait en différents endroits d'un mini-module vieilli sous lampe xénon.

Que l'échantillon soit prélevé près de du bord de la cellule ou de son centre, les spectres d'absorption IR ne montrent pas de signe d'oxydation. Une concentration d'oxygène insuffisante pourrait expliquer l'absence de photooxydation après 4500 h de vieillissement accéléré dans ces conditions. Puisque la découpe de la face arrière du module PV peut altérer l'encapsulant s'il n'est pas protégé par la cellule, nous ne l'avons pas caractérisé à l'extrémité du module. Nous pouvons toutefois supposer que la photooxydation se propage dans l'encapsulant à partir des bords du module et, qu'en conséquence, la modification des propriétés de l'encapsulant qu'elle peut entraîner y sera bien plus marquée qu'au centre.

Les essais de vieillissement menés dans cette section sur les films d'encapsulants ont mis en évidence des modifications chimiques sous irradiation avec deux sources de rayonnement différentes (lampes xénon et mercure). Ce phénomène touche tous les encapsulants étudiés (EVA-UV, TPOA-UV, TPOB-UV) et dépend fortement de la présence d'oxygène ainsi que du rayonnement UV. Il s'agit de la photooxydation de la matrice polymère, comme en témoigne la formation de composés hydroxylés, carbonylés, de vinyles et de vinylènes. Notons que ce phénomène semble restreint en bordure du module PV du fait du manque d'oxygène en son centre. Par ailleurs, l'évolution de la composition chimique de l'encapsulant ne semble pas concerner uniquement sa matrice polymère. Le jaunissement des encapsulants *high cut-off* mis en évidence en 3.1 serait en effet une conséquence de la dégradation des absorbeurs UV sous rayonnement UV.

5.1.2. Dégradation des absorbeurs UV

Dans cette section, nous étudions le mécanisme de dégradation des absorbeurs UV afin de mieux comprendre l'origine du jaunissement des modules avec encapsulants *high cut-off*. Dans ce but, nous caractérisons par spectroscopie UV-Visible des films d'encapsulant *high cut-off* vieillis sous différentes conditions, détaillées en 2.2.2.

La Figure 93 présente l'évolution des spectres d'absorption UV de films d'EVA-UV (a), TPOA-UV (b) et TPOB-UV, de 50 μm d'épaisseur et testés sous lampe mercure pendant 1450 h.

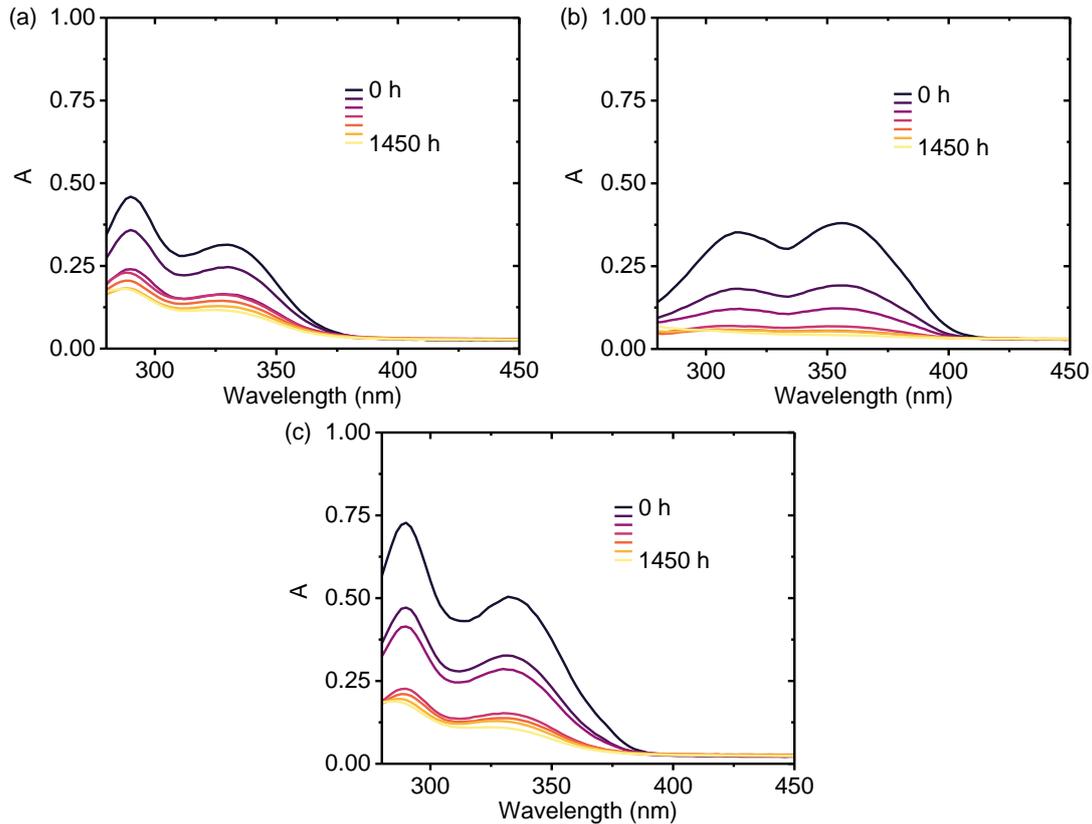


Figure 93 : Evolution du spectre d'absorption UV des encapsulants *high cut-off* avec absorbeurs UV : EVA-UV (a), TPOA-UV (b) et TPOB-UV (c) au cours du vieillissement accéléré sous UV.

L'intensité des bandes d'absorption observées entre 300 et 400 nm est proportionnelle à la concentration d'absorbeurs UV dans l'épaisseur du film (annexe D). En Figure 93-b, l'allure des bandes d'absorption diffère avec des maximums à 314 et 356 nm. En comparant les spectres initiaux en (a) et (c), on constate que ces bandes sont similaires avec des maximums à 290 et 332 nm. Il est donc possible que l'EVA-UV et le TPOB-UV aient le même absorbeur UV. Si c'est le cas, le fait que les épaisseurs des films soient similaires et que les bandes soient plus intenses en (c) signifie que la concentration en absorbeurs UV des films d'EVA-UV est inférieure à celle des films de TPOB-UV. En revanche, l'absorbeur UV du TPOA-UV est un autre composé et les intensités de ses bandes d'absorption ne sont pas comparables. Notons que les informations recueillies sur les spectres ne permettent pas de conclure quant à la nature chimique de ces additifs.

En fin de test, avant 1450 h, la concentration des absorbeurs UV se stabilise. Elle n'est pas nulle donc il reste des absorbeurs UV dans le film d'encapsulant. On peut remarquer en (a) et (c) l'apparition d'un épaulement vers 280 nm de la bande dont le maximum est à 290 nm. Il peut s'agir de l'absorption des cétones formées lors de la photooxydation de la matrice polymère [1].

Par ailleurs, la diminution de l'intensité de ces bandes d'absorption lors du test de vieillissement témoigne

d'une disparition progressive des absorbeurs UV. Ce phénomène ne s'accompagne pas du jaunissement des films car aucune augmentation de l'absorbance au-delà de 400 nm n'est détectée [2]. Cette absence de jaunissement pourrait être causée par le photoblanchiment en présence d'oxygène des chromophores potentiellement formés (3.1). Toutefois, une consommation des additifs par migration et évaporation ou réactions avec les produits de photooxydation de la matrice polymère peuvent aussi expliquer leur disparition sans jaunissement [3].

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons testé des films de TPOB-UV de 50 μm dans une étuve à même température. Les spectres UV obtenus entre 200 et 600 h de vieillissement à 68 °C sont donnés en Figure 94.

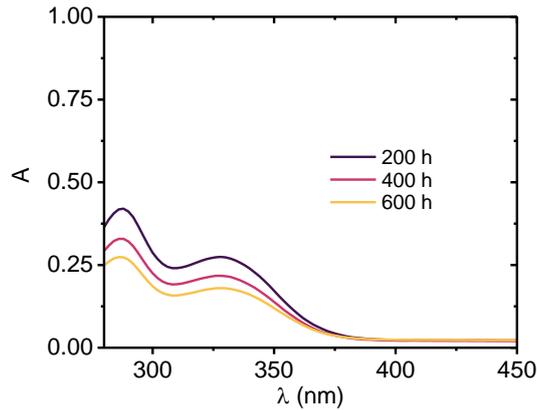


Figure 94 : Evolution du spectre UV du TPOB-UV lors du vieillissement en étuve à 68 °C (en présence d'oxygène).

La diminution des bandes d'absorption des absorbeurs UV est visible là encore. Ces stabilisants peuvent donc disparaître en l'absence de lumière. Puisque le TPOB-UV ne subit pas de thermoxydation notable dans ces conditions (Figure 89), une réaction des additifs avec espèces radicalaires est peu probable. En revanche, les absorbeurs UV pourraient migrer en surface de l'échantillon où ils s'évaporerait. Cela est cohérent avec la faible épaisseur des films.

Cependant, dans le module photovoltaïque, les films d'encapsulant ne sont pas aussi fins et la présence de verre interdit les phénomènes d'évaporation, qui ne peuvent avoir lieu que sur la tranche. Le phénomène observé en étuve ne pourrait donc avoir lieu qu'en bordure de module. Il se confondrait alors avec le photoblanchiment des chromophores produits à l'issue de la décomposition des absorbeurs UV. Pour pouvoir observer du jaunissement, plusieurs conditions seraient alors à réunir. En premier lieu, la présence d'oxygène doit être limitée avec d'éviter le photoblanchiment (*cf.* chapitre 3). Ensuite, l'épaisseur de l'échantillon doit être suffisamment importante pour ralentir la migration des additifs. Ainsi, nous avons testé un film de TPOB-UV laminé ($e > 400 \mu\text{m}$) irradiés sous lampe mercure et sous vide pendant 2550 h. L'évolution du spectre d'absorption UV est montrée en Figure 95.

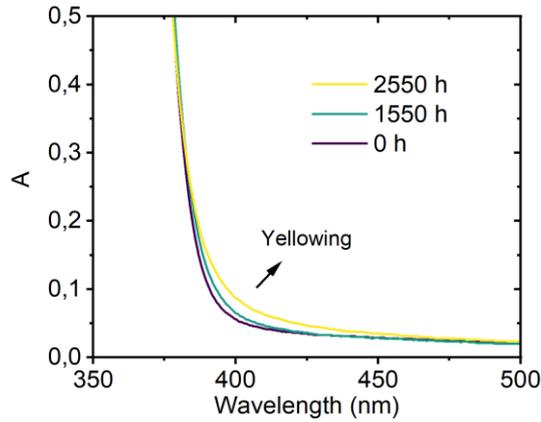


Figure 95 : Evolution du spectre d'absorption UV du film épais de TPOB-UV laminé ($e > 400 \mu\text{m}$) irradié sous lampe mercure et sous vide.

Tout d'abord, le spectre initial révèle une forte absorbance UV qui est liée à l'épaisseur importante du film. L'intensité de cette bande est trop élevée pour être quantifiée avec le détecteur du spectrophotomètre. On ne peut donc pas visualiser la disparition des absorbeurs UV. Après 2550 h de test, on distingue un décalage de la bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, qui témoignerait du jaunissement de l'encapsulant [2]. Cela confirme donc que le jaunissement de l'encapsulant est un phénomène en concurrence avec le mécanisme de migration/évaporation des additifs et que le photoblanchiment n'est visible qu'en présence d'oxygène. Ainsi, le jaunissement observé sur les mini-modules vieillissés sous lampe xénon (3.1) met en évidence la faible concentration d'oxygène en leur centre, en cohérence avec l'absence d'oxydation de la matrice polymère (Figure 92). Par ailleurs, notons que le jaunissement mis en évidence en Figure 95 peut s'expliquer par un temps de vieillissement relativement court (2550 h contre plus de 4000 h pour les mini-modules) et par une possible évaporation partielle des additifs dans la capsule sous vide, qui n'a pas lieu dans un mini-module. Enfin, puisque la photooxydation de la matrice polymère n'a pas lieu sous vide (Figure 91), le jaunissement ne semble pas lié à l'interaction des absorbeurs UV avec l'oxygène. Il s'agirait plutôt d'une décomposition photolytique de l'additif.

Le jaunissement qui affecte les encapsulants *high cut-off* a donc pu être reproduit sous irradiation (lampe mercure) en absence d'oxygène. Contrairement à la photooxydation qui dégrade la matrice polymère des encapsulants sous UV, ce phénomène requiert une atmosphère sans oxygène pour être détectable. Si cette condition n'est pas respectée, les absorbeurs UV peuvent se transformer en donnant naissance à des chromophores aussitôt détruits par photoblanchiment. Ils pourraient également migrer et s'évaporer si une interface air/encapsulant est assez proche, bien que cela ne semble pas les extraire en totalité.

La photooxydation et le jaunissement des encapsulants sont observés lors de vieillissements accélérés sous irradiation avec une source d'UV. L'impact de la présence d'oxygène sur le phénomène de jaunissement a été mis en évidence. Il reste à montrer l'influence de la température, de l'irradiance et du spectre d'émission de la source lumineuse sur ces mécanismes pour rendre possible l'élaboration de tests de durabilité de module PV sous UV représentatifs du vieillissement en extérieur.

5.2. Influence des paramètres de test sur le mécanisme et la cinétique de la photooxydation de l'encapsulant

Dans cette section, nous étudions l'impact d'une variation des différents paramètres de test sur le mécanisme de photooxydation de l'encapsulant. Ces paramètres sont la température, l'irradiance UV et le spectre d'émission de la source d'UV. A cet effet, des films fins de TPOB-UV sont vieillis dans les chambres à LED UV, décrites en 2.2.1. Les échantillons sont ensuite caractérisés par spectroscopies FTIR et UV-Visible en transmission. Notons que le phénomène de jaunissement ne peut pas être étudié dans ces conditions car il requiert une atmosphère pauvre en oxygène dont la configuration actuelle des chambres à LED ne permet pas la mise en place.

5.2.1. La température

Comme souligné en 1.3.2, une modification de la température de test peut avoir un effet important sur la cinétique des réactions d'oxydation (photooxydation ou thermooxydation). Nous étudions l'impact de ce paramètre sur la photooxydation de la matrice polymère des encapsulants, et plus précisément sur des films fins ($e < 100 \mu\text{m}$) de TPOB-UV. Ces échantillons sont testés dans la chambre à LED 305 nm, seul équipement à disposition permettant leur vieillissement sous UV à plusieurs températures. Quatre films sont irradiés à $\lambda = 305 \text{ nm}$ sous 20 W/m^2 d'UV pour chaque valeur de température : 62, 68, 74 et 82 °C.

Effet de la température de vieillissement sur la photooxydation du TPOB-UV

La Figure 96 montre l'évolution des spectres d'absorption IR des films de TPOB-UV irradiés pendant 600 heures à différentes températures.

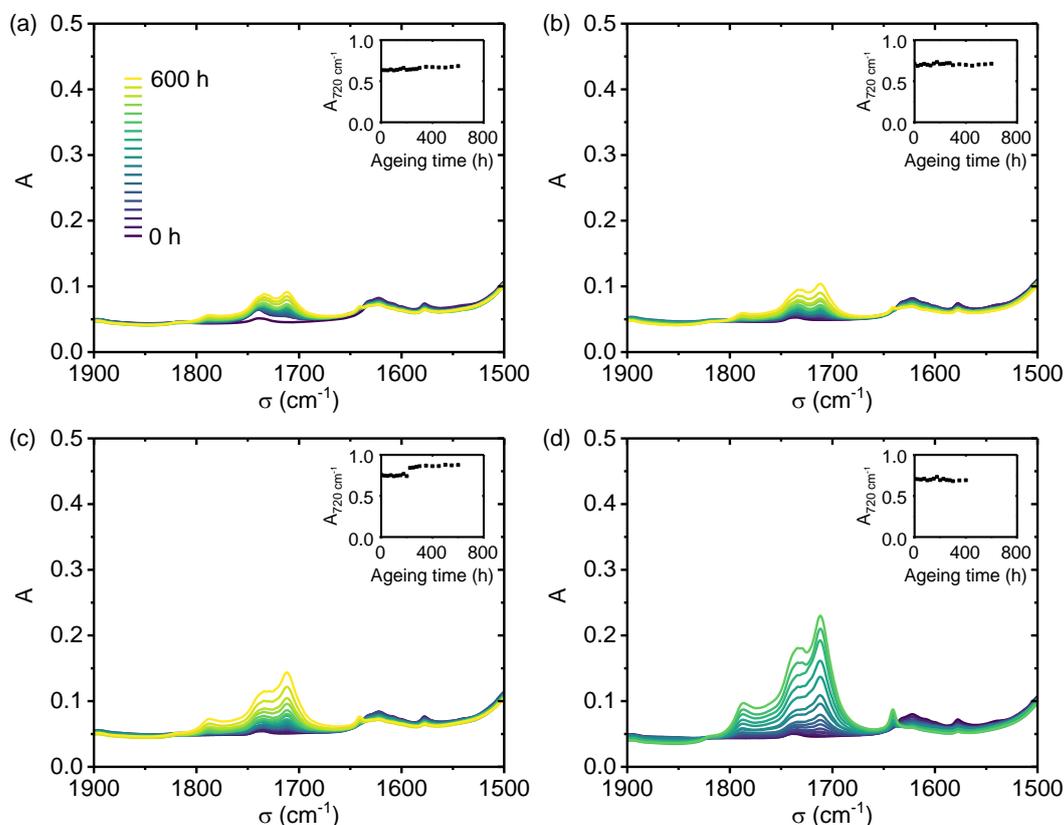


Figure 96 : Evolution du spectre IR de films de TPOB-UV au cours du vieillissement accéléré sous UV (305 nm) à 20 W/m^2 et à différentes températures : 62 (a), 68 (b), 74 (c) et 82 °C (d).

Dans les 4 conditions de température, l'apparition systématique des bandes d'absorption caractéristiques de la photooxydation de la matrice polymère sur les spectres IR indique que ce mécanisme touche l'encapsulant entre 62 et 82 °C sous LED 305 nm, et donc dans des conditions d'irradiation UV (sans rayonnement dans le visible). En Figure 96-d, l'absorbance IR n'a pas été mesurée au-delà de 400 h du fait d'une rupture de l'échantillon. On note quelques différences en termes de stœchiométrie des produits carbonylés formés. Par exemple, pour une même absorbance à 1730 cm^{-1} en (c) et (d) ($A_{1730 \text{ cm}^{-1}, 74^\circ\text{C}} = A_{1730 \text{ cm}^{-1}, 82^\circ\text{C}} = 0.12$) des esters, l'absorbance à 1713 cm^{-1} correspondant aux acides carboxyliques est légèrement plus faible à 74 °C qu'à 82 °C ($A_{1730 \text{ cm}^{-1}, 74^\circ\text{C}} = 0.14$ et $A_{1730 \text{ cm}^{-1}, 82^\circ\text{C}} = 0.16$). Cela signifie que le mécanisme réactionnel de photooxydation en termes de stœchiométrie des produits d'oxydation peut être modérément différent selon la température de vieillissement. Toutefois, ces différences de température semblent principalement impacter la cinétique de photooxydation, comme en témoignent les écarts d'absorbance observés entre les spectres obtenus après 600 h de vieillissement. Ainsi, plus la température est élevée, plus la matrice polymère s'oxyde rapidement.

Cette évolution peut être caractérisée par une loi de comportement de type Arrhenius et nous pouvons tenter de déterminer son énergie d'activation apparente entre 62 et 82 °C à partir des spectres d'absorption IR. Dans ce but, nous appliquons la méthode de calcul détaillée en 1.3.3. Nous traçons en Figure 97 l'évolution de la bande d'absorption des acides carboxyliques (1712 cm^{-1}) dont l'intensité est proportionnelle à leur concentration. Cette espèce est sélectionnée car le maximum d'absorption associé est le plus résolu.

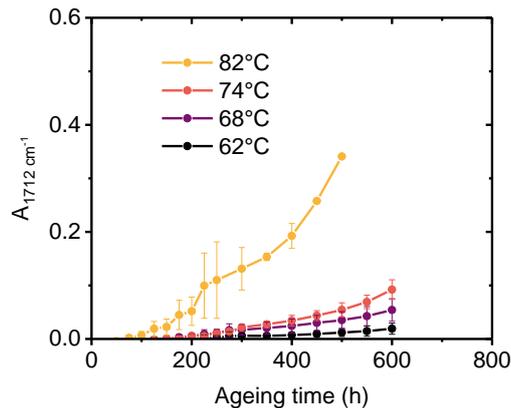


Figure 97 : Evolution, à différentes températures, de l'absorbance à 1712 cm^{-1} des acides carboxyliques au cours du vieillissement du TPOB-UV.

Chaque courbe en Figure 97 peut être séparée en deux parties. La première se situe entre le début du test et la durée pour laquelle on commence à observer l'apparition des produits de photooxydation. Ce domaine s'étend de 0 à environ 100 h pour les échantillons vieillis à 82 °C et représente le double pour les autres températures. Il s'agit de la période d'induction au cours de laquelle la photooxydation du film n'est pas détectée. Au-delà, la concentration de carbonyles, proportionnelle à leur absorbance, augmente au fur et à mesure que la photooxydation se propage. Dans cette partie de la courbe, la variation instantanée de l'absorbance en fonction du temps v est proportionnelle à la vitesse de propagation de la photooxydation de la matrice polymère.

La faible augmentation des absorbances indique que la photooxydation des films de TPOB-UV est lente. En Figure 97, la portion des courbes représentative de la propagation de la photooxydation se situe donc en fin de test, entre 400 et 600 h. Nous extrayons alors les vitesses v (en h^{-1}) aux différentes températures en déterminant le coefficient directeur de la régression linéaire de ces portions de courbes. Pour déterminer l'énergie d'activation apparente de la photooxydation E_a , nous utilisons la méthode présentée en 1.3.3, qui nous permet d'écrire l'équation suivante :

$$\ln \frac{v}{v_0} = \frac{-E_a}{RT} + \ln a \quad (16)$$

avec $v_0 = 1 \text{ h}^{-1}$, R la constante des gaz parfaits, T la température (en K) et a une variable dépendant de la concentration des espèces chimiques impliquées dans la photooxydation.

Nous traçons l'évolution du logarithme népérien de v/v_0 en fonction de l'inverse de la température exprimée en Kelvin. Ces courbes sont présentées en Figure 98.

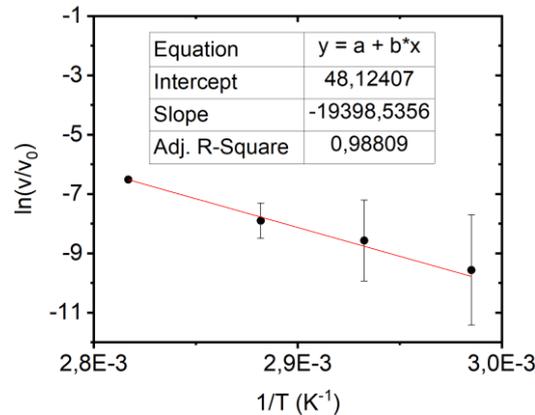


Figure 98 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de la photooxydation du TPOB-UV à 20 W.m⁻² sous LED 305 nm par la méthode d'Arrhenius.

La courbe obtenue peut être assimilée à une droite par une régression linéaire (en rouge) avec un coefficient d'interpolation R^2 de 0.988. La cinétique de photooxydation de la matrice polymère semble donc suivre une loi d'Arrhenius. Nous pouvons alors calculer une énergie d'activation apparente. Le point correspondant aux mesures à 82 °C n'a pas de barre d'erreur. En effet, seul un échantillon ne s'est pas rompu avant 600 h. Ce point ne sera donc pas pris en compte dans le calcul de E_a . Nous effectuons une régression linéaire sur les trois autres points en prenant en compte les incertitudes. En divisant le coefficient directeur par l'opposé de la constante des gaz parfaits, on obtient une E_a de l'ordre de $120 \pm 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Bien que comparable à l'énergie d'activation apparente de la photooxydation de polyéthylènes (60 [4] à 160 kJ.mol⁻¹ [5]), les incertitudes sont très importantes. Elles peuvent être dues au faible avancement de la photooxydation des films après seulement 600 h de vieillissement mais aussi au potentiel effet de la température sur la disparition des stabilisants, celle des absorbeurs UV ayant déjà été mise en évidence en section I-B.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous étudions les changements de cinétique de disparition des absorbeurs UV lors du test multi-températures sous LED 305 nm.

Effet de la température de vieillissement sur la disparition des absorbeurs UV du TPOB-UV en film fin ($e < 100 \mu\text{m}$)

Nous présentons en Figure 99 les spectres d'absorption IR de films de TPOB-UV irradiés à $\lambda = 305 \text{ nm}$ à 28 W.m⁻² d'UV à 62, 68, 74 et 82 °C.

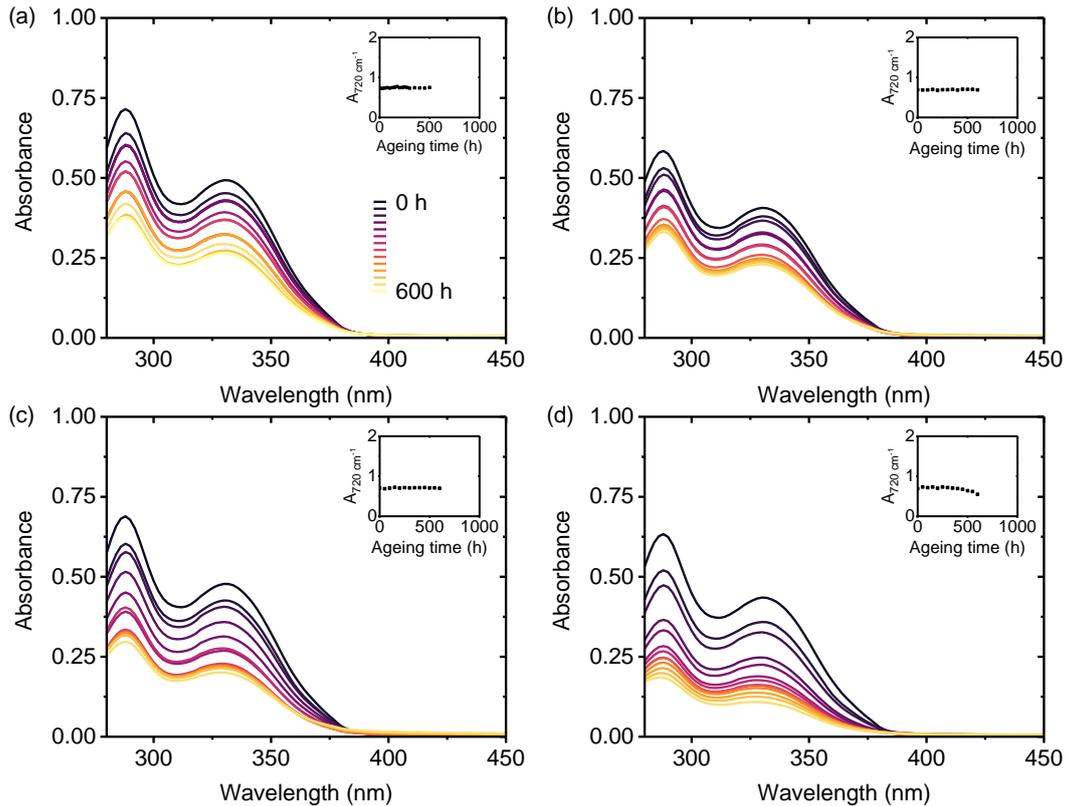


Figure 99 : Evolution du spectre d'absorption UV de films de TPOB-UV ($e < 100 \mu\text{m}$) au cours du vieillissement accéléré sous UV ($\lambda = 305 \text{ nm}$) à différentes températures : 62 (a), 68 (b), 74 (c) et 82 °C (d).

Pour chaque température de vieillissement, les spectres UV des films de TPOB-UV montrent une diminution de l'intensité des bandes d'absorption associées aux absorbeurs UV, à 290 nm et 332 nm. Pour des durées proches de 600 h, l'absorbance UV, et donc la concentration des stabilisants, semble se stabiliser. En outre, on peut noter une absorbance initiale qui diffère légèrement selon les films de TPOB-UV, malgré la correction de l'effet de la différence d'épaisseur sur les spectres (2.2.3). La concentration des absorbeurs UV dans les films d'encapsulant est donc hétérogène, ce qui peut contribuer à l'incertitude sur la détermination des pseudo-constantes de vitesse.

La perte d'absorbeurs UV au cours du vieillissement peut être importante. D'après la Figure 99-d, elle est de 75 % à l'issue des 600 h d'irradiation à 82 °C. Par ailleurs, plus la température de test est élevée, plus l'absorbance est faible en fin de test. La disparition des absorbeurs UV mis en évidence en 5.1.2, entraînée par un mécanisme de migration/évaporation, potentiellement accompagné de décomposition photolytique et de photoblanchiment, est donc sensible à la température et pourrait avoir un comportement de type Arrhenius. Comme pour la photooxydation, on se propose de déterminer l'énergie d'activation apparente associée. La cinétique de disparition des absorbeurs UV est matérialisée par la variation de l'absorbance $\Delta A_{332 \text{ nm}}$ à 332 nm ($\Delta A(t) = A(t) - A_{0h}$). En effet, le maximum d'une des deux bandes d'absorption associées aux stabilisants se trouve à cette longueur d'onde, et l'autre bande (maximum à 290 nm) peut être convoluée à celle des produits formés lors de la photooxydation de la matrice polymère. Nous traçons en Figure 100 l'évolution de $\Delta A_{332 \text{ nm}}$ en fonction du temps pour chacune des températures de test.

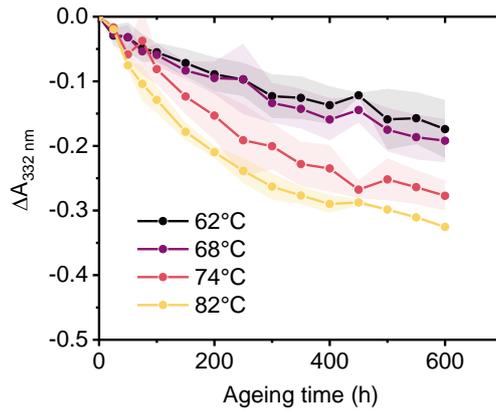


Figure 100 : Evolution, à différentes températures, de l'absorbance à 332 nm du TPOB-UV au cours du vieillissement sous UV (LED 305 nm).

Les courbes en Figure 100 montrent que la vitesse de disparition des absorbeurs UV augmente avec la température, et qu'elle diminue en fin de test. Pour déterminer une énergie d'activation, nous sélectionnons les portions de courbe entre 0 et 200 h, qui correspondent au régime de disparition des additifs avant d'atteindre un plateau. La régression linéaire de ces portions de courbes nous donne un coefficient directeur v . Comme dans le cas de la photooxydation (Figure 98), nous traçons en Figure 101 la variation du logarithme népérien du rapport de cette vitesse sur une vitesse unitaire v_0 en fonction de l'inverse de la température.

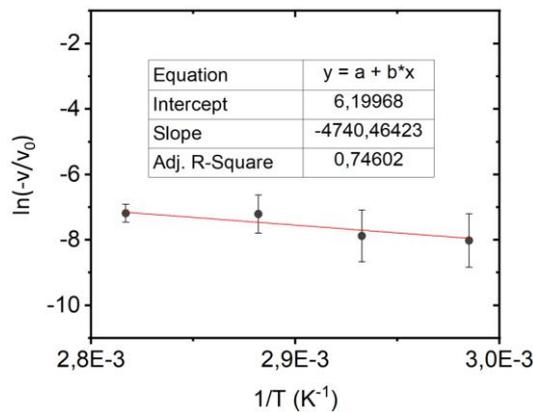


Figure 101 : Détermination par la méthode d'Arrhenius de l'énergie d'activation apparente E_a de disparition des absorbeurs UV dans un film TPOB-UV ($e < 100 \mu\text{m}$) irradié sous LED 305 nm.

La régression linéaire (en rouge) de la courbe tracée présente un coefficient d'interpolation R^2 de 0.746. Cette courbe ne s'apparente donc pas à une droite et la cinétique du mécanisme de disparition des absorbeurs UV ne suit pas une loi d'Arrhenius sur cette plage de température. Néanmoins, nous rappelons que deux mécanismes pourraient être à l'origine de la disparition des absorbeurs UV : leur migration et évaporation, ainsi que leur photodégradation. La diffusion des absorbeurs UV dans une matrice de polyéthylène peut avoir un comportement de type Arrhenius sur la plage de température d'étude [6]. Si la cinétique du mécanisme de photodégradation des absorbeurs UV suit la loi d'Arrhenius et présente une E_a différente, l'occurrence simultanée des deux phénomènes peut être à l'origine d'une énergie d'activation apparente globale variable selon la température (*cf.* 1.3.3). Dans les conditions de vieillissement sous LED 305 nm, l'évaporation des absorbeurs UV et des réactions photochimiques seraient impliquées dans leur disparition.

Bien qu'elle ne respecte pas la loi d'Arrhenius, la cinétique de disparition des absorbeurs UV reste dépendante de la température. Elle affecte donc le calcul de l'énergie d'activation de la

photooxydation de la matrice polymère du TPOB-UV. Nous avons ici un exemple du fait que le calcul d'un facteur d'accélération d'une dégradation issue de l'interaction de nombreux mécanismes est d'autant plus imprécis que les réactions sont nombreuses. Pour s'affranchir de cet effet, nous avons étudié la cinétique de photooxydation de la version *low cut-off* : le TPOB.

Effet de la température de vieillissement sur la photooxydation du TPOB

Des films fins ($e < 100 \mu\text{m}$) de TPOB sont irradiés sous LED 305 nm dans les mêmes conditions d'irradiance (20 W.m^{-2}) et de température que le TPOB-UV, puis ils sont caractérisés par spectroscopie FTIR en transmission. L'évolution des spectres d'absorption IR des photovieillissements réalisés à 62, 68, 74 et 82 °C sont présentés en Figure 102.

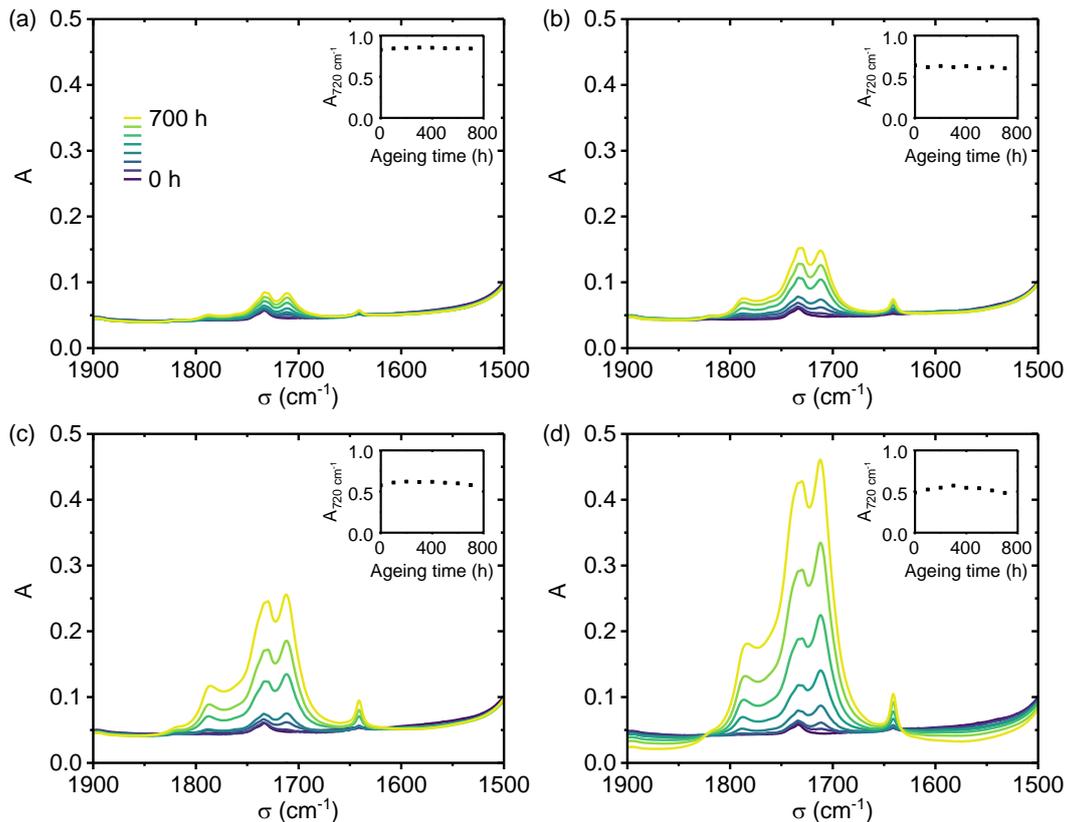


Figure 102 : Evolution du spectre d'absorption IR de films de TPOB ($e < 100 \mu\text{m}$) au cours du vieillissement accéléré sous UV ($\lambda = 305 \text{ nm}$) à différentes températures : 62 (a), 68 (b), 74 (c) et 82 °C (d).

Comme dans le cas du TPOB-UV (Figure 96), on observe une augmentation plus rapide des bandes d'absorption relatives aux carbonyles quand la température est plus élevée. A même durée de test, les niveaux d'absorbance atteints sont sensiblement plus élevés lors du vieillissement du TPOB que lors de celui du TPOB-UV. Cela peut s'expliquer par le ralentissement de la photooxydation de la matrice polymère du TPOB-UV par les absorbeurs UV, absents dans le TPOB. Comme montré en Figure 96 pour le TPOB-UV, le rapport des absorbances à 1712 et 1730 cm^{-1} témoigne du fait que l'augmentation de la température de vieillissement semble légèrement favoriser la production d'acide carboxylique par rapport à celle des esters durant la photooxydation du TPOB.

Pour déterminer l'énergie d'activation apparente de la photooxydation du TPOB, nous traçons en Figure 103 les évolutions de l'absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction du temps.

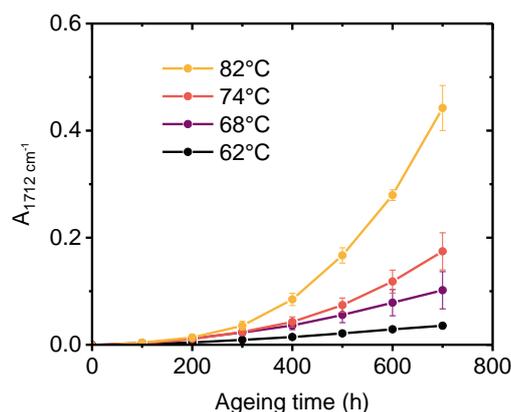


Figure 103 : Evolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} (acides carboxyliques) au cours du photovieillissement du TPOB sous LED 305 nm.

Pour chacune des températures, les courbes se divisent selon une période d'induction d'environ 200 h, suivie d'une forte augmentation des absorbances qui correspond à une propagation importante de la photooxydation dans le matériau. En faisant une régression linéaire de la portion droite de la courbe entre 500 et 700 h, nous déterminons la vitesse de réaction apparente v . Nous traçons en Figure 104 l'évolution du logarithme népérien du rapport de ces constantes sur la vitesse unitaire v_0 en fonction de l'inverse de la température.

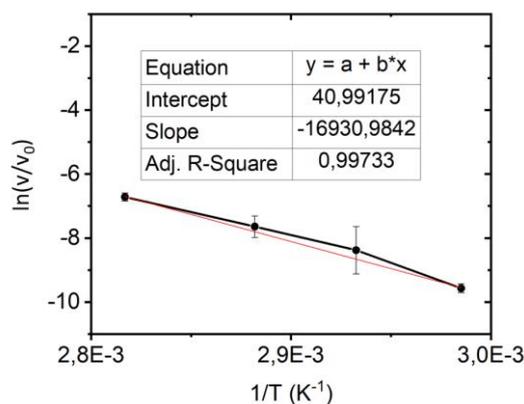


Figure 104 : Détermination de l'énergie d'activation apparente de la photooxydation du TPOB à $20\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ sous LED 305 nm par la méthode d'Arrhenius.

La régression linéaire de la courbe donne un coefficient d'interpolation R^2 de 0.997. La cinétique du mécanisme de dégradation étudié semble donc suivre une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation calculée est de $140 \pm 10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En l'absence d'absorbants UV dans la matrice polymère, elle correspondrait à l'énergie d'activation apparente de la photooxydation du TPOB sous LED 305 nm. Notons toutefois que ce mécanisme peut être influencé par la potentielle perte d'autres stabilisants tels que les antioxydants. Néanmoins, la faible incertitude sur la valeur d' E_a indiquerait une influence très modérée sur la cinétique de photooxydation ou une énergie d'activation identique.

La vitesse de photooxydation de la matrice polymère des encapsulants augmente avec la température entre 62 et 82 °C, comme cela a été montré dans le cas du TPOB. Cette évolution suit une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation apparente vaut $140 \pm 10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On note toutefois une légère déformation de la stœchiométrie des produits formés lors de l'augmentation de la température, qui se traduit notamment par une production d'acide carboxylique favorisée par rapport à celle des esters. Enfin, nous montrons que la disparition des absorbants UV des films fins augmente aussi avec la

température. Toutefois, la température n'est qu'un des paramètres de test pouvant affecter ces mécanismes. Parmi eux figurent aussi l'irradiance UV et le spectre d'émission de la source lumineuse.

5.2.2. L'irradiance UV

Dans le but d'étudier l'effet d'une variation de l'irradiance UV sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation des encapsulants, des films fins ($e < 100 \mu\text{m}$) de TPOB-UV ont été irradiés à 82°C sous LED 305 nm à différentes irradiances : 12, 20 et 28 W.m^{-2} . Pour chaque condition, quatre échantillons sont caractérisés par spectroscopie FTIR en transmission pour suivre l'avancement de l'oxydation de la matrice polymère, mais aussi par spectroscopie UV-Visible en transmission pour évaluer un éventuel impact du niveau d'irradiance sur la disparition des absorbeurs UV. Nous présentons dans un premier temps les spectres d'absorbance IR en Figure 105.

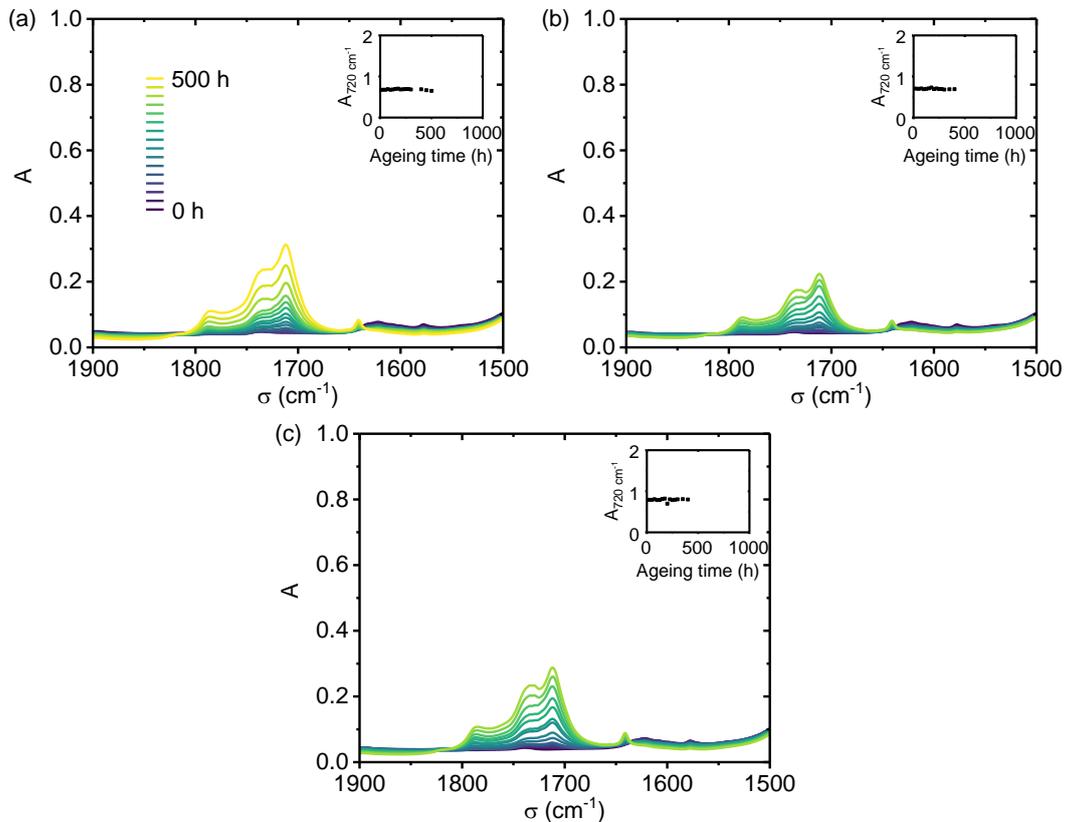


Figure 105 : Evolution du spectre d'absorption IR du TPOB-UV au cours du vieillissement accéléré sous UV (LED 305 nm) à 82°C et sous différentes irradiances : 12 (a), 20 (b) et 28 W.m^{-2} (c).

On observe en Figure 105 que, pour chacune des irradiances, l'apparition des bandes d'absorption de carbonyles, ce qui témoigne de la photooxydation de la matrice polymère du TPOB-UV sous ces différentes conditions d'irradiation. A même avancement (considérant par exemple une même absorbance à 1712 cm^{-1}), les proportions des différents produits d'oxydation ne semblent pas varier avec l'irradiance. Notons que les mesures à 450 h et 500 h n'ont pu être réalisées sur les échantillons irradiés à 20 et 28 W.m^{-2} car les films présentaient d'importantes déchirures. Malgré cela, nous pouvons constater que plus l'irradiance des LED 305 nm est élevée, plus la photooxydation se développe rapidement.

Les spectres d'absorption UV en Figure 106 permettent de caractériser le phénomène de disparition des absorbeurs UV en fonction de l'irradiance des LED 305 nm.

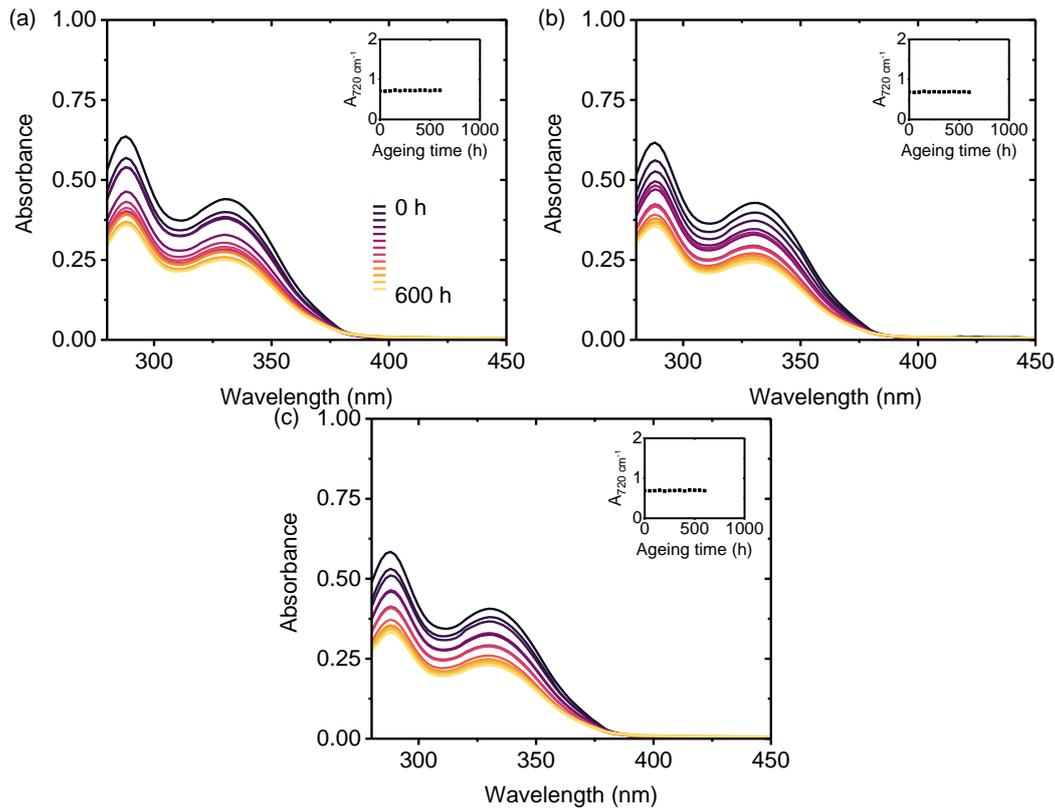


Figure 106 : Evolution du spectre d'absorption UV du TPOB-UV au cours du vieillissement accéléré sous UV (LED 305 nm) à 82 °C et sous différentes irradiances : 12 (a), 20 (b) et 28 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (c).

Pour chaque irradiance, l'intensité des bandes d'absorption associées aux absorbeurs UV (à 290 nm et 332 nm) du TPOB-UV diminue au cours de l'irradiation. Au-delà de 400h, la disparition des additifs décélère et leur concentration se stabilise. Afin de mettre en évidence d'éventuelles variations de cinétique en fonction de l'irradiance, nous présentons en Figure 107 l'évolution de la variation d'absorbance $\Delta A_{332 \text{ nm}}$ à 332 nm.

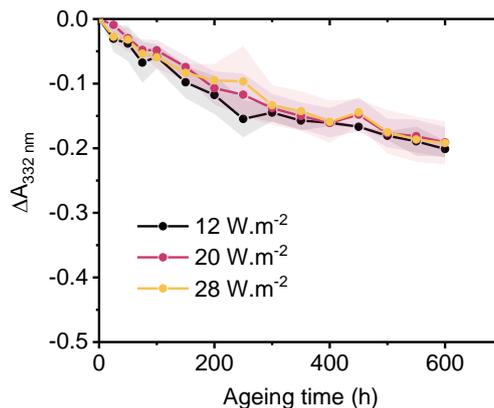


Figure 107 : Evolution de l'absorbance à 332 nm du TPOB-UV au cours du vieillissement sous UV (LED 305 nm) à différentes irradiances. Les bandes colorées délimitent les incertitudes de mesure.

Les courbes obtenues pour les différentes irradiances UV se superposent en Figure 107. Cela signifie que la variation d'irradiance (entre 12 et 28 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) n'affecte pas la cinétique de disparition des absorbeurs UV des films fins de TPOB-UV. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation. Tout d'abord, il est possible que le processus de migration et évaporation, insensible au rayonnement, soit largement prépondérant dans ces conditions de test devant la photolyse des stabilisants ou le photoblanchiment des

produits issus de leur décomposition. Ensuite, ces deux derniers phénomènes pourraient n'être que peu affectés par les écarts d'irradiance mentionnés. Autrement dit, l'évolution de leur cinétique dans cette gamme d'irradiance pourrait être décrite par une loi de réciprocité corrigée par un coefficient de Schwarzschild proche de zéro (1.3.3). Quoi qu'il en soit, la cinétique de disparition des absorbeurs UV étant invariante, elle n'affecte pas la vitesse de photooxydation de la matrice polymère sous les différentes intensités de LED 305 nm. Le tracé des évolutions des absorbances IR à 1712 cm^{-1} a alors été réalisé en Figure 108.

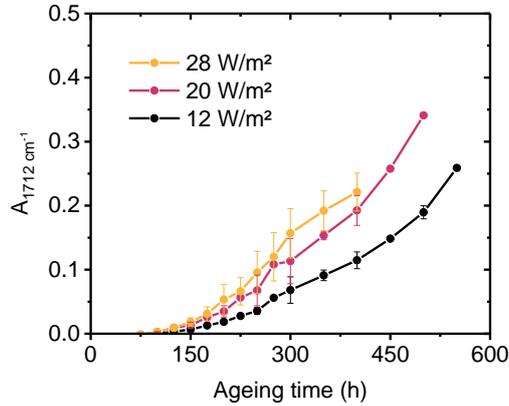


Figure 108 : Evolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} (acides carboxyliques) au cours du vieillissement du TPOB-UV à 82 °C et à différentes irradiances UV (LED 305 nm).

Les courbes en Figure 108 sont caractérisées par une période d'induction d'une centaine d'heure puis de propagation de la photooxydation dans les films fins jusqu'au moins 400 h. Au-delà, de nombreux films se fissurent et ne permettent plus les mesures, d'où l'absence d'incertitude sur certains points. Afin d'étudier la validité de la loi de réciprocité dans le cas de la photooxydation du TPOB-UV, nous relevons l'évolution, en fonction de l'irradiance, de la durée de test t pour laquelle l'absorbance à 1712 cm^{-1} A vaut 0.18 (valeur minimale atteinte en fin de test). Pour cela, nous nous référons à la méthode décrite en 1.3.3, dont nous tenons l'équation suivante :

$$\log t = \log(bA) - p \log I_s \quad (17)$$

où b et A sont des constantes.

Nous traçons en Figure 109 le logarithme de base 10 de t en fonction du logarithme du rapport de l'irradiance normalisée I/I_0 . Ici, I est exprimée en W.m^{-2} et I_0 vaut 1 W.m^{-2} .

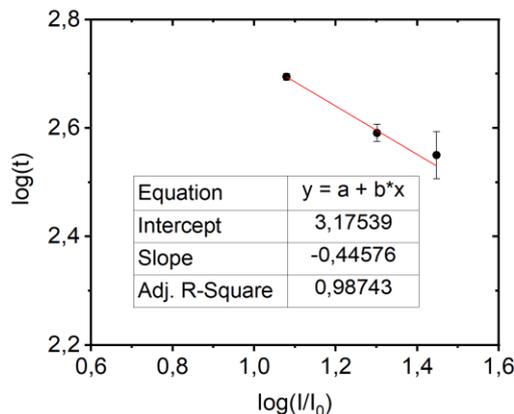


Figure 109 : Détermination du facteur de Schwarzschild pour le TPOB-UV irradié sous LED 305 nm à 82 °C .

Une régression linéaire est calculée à partir des données présentées. La courbe s'apparente à une droite ($R^2 = 0.987$). D'après l'équation (17), le coefficient directeur de la droite obtenue est l'opposé du

coefficient de Schwarzschild p . Ce dernier s'élève à 0.4 ± 0.1 . Puisque p est inférieur à 1, nous mettons en évidence un écart à la loi de réciprocity. Plus précisément, l'augmentation de l'irradiance de 12 à 28 W.m^{-2} permet une accélération de la photooxydation de la matrice polymère du TPOB-UV plus faible que ce que prédit la loi de réciprocity. Cela peut notamment être observé dans le cas d'un polyéthylène basse densité irradié à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sous lampe mercure entre 1 et 41.5 W/m^2 d'UV [7]. Etant compris entre 0 et 1, notre résultat s'inscrit dans la plage des coefficients p communément associés dans la littérature à la photooxydation de matrices polymère [8].

Il semble donc possible d'accélérer le vieillissement des encapsulants en augmentant l'irradiance UV dans le cas d'une LED 305 nm sur une gamme d'irradiance de 12 à 28 W.m^{-2} . Il semble que le mécanisme de photooxydation et celui à l'origine de la disparition des absorbeurs UV ne soient pas affectés, mais l'accélération n'est pas directement proportionnelle à l'augmentation de l'irradiance. Si un échantillon A est irradié pendant une durée t sous une irradiance $2 \times I$ et un échantillon B pendant $2 \times t$ sous I , les 2 échantillons ne seront pas dans un même état d'oxydation. L'échantillon B sera le plus photooxydé. Après l'effet de la température et de l'irradiance UV, c'est l'influence du spectre d'émission de la lampe UV, c'est-à-dire l'influence de la longueur d'onde d'irradiation, sur la photooxydation des encapsulants que nous avons étudiée.

5.2.3. Le spectre d'émission de la source d'UV

Irradiation de films TPOB-UV (*high cut-off*)

Pour évaluer l'impact du spectre d'émission de la source d'UV sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation des encapsulants, nous avons irradié des films fins de TPOB-UV sous différents types de LED UV (305 ou 365 nm). La photooxydation de l'encapsulant sera ainsi étudiée à $68 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une irradiance de 28 W.m^{-2} d'UVB (LED 305 nm) et avec une irradiance de 980 W.m^{-2} d'UVA (LED 365 nm). Ces irradiances correspondent respectivement au maximum d'intensité des LED 305 nm et au minimum d'intensité des LED 365 nm des chambres de vieillissement. Les différences des spectres d'émissions sont illustrées en 2.2.2. Quatre films par condition d'irradiation sont caractérisés par spectroscopies FTIR et UV-Visible en transmission. Nous traçons dans un premier temps les spectres d'absorption IR lors des tests en Figure 110.

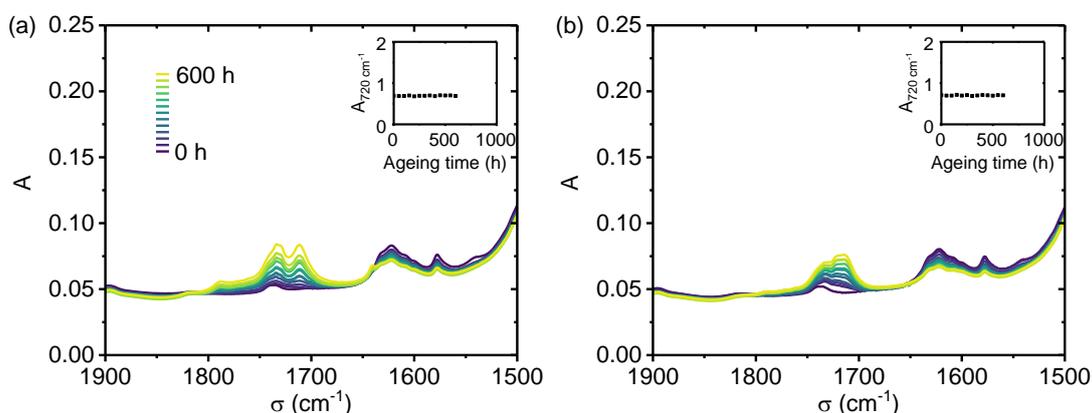


Figure 110 : Evolution du spectre d'absorption IR du TPOB-UV irradié sous LED 305 nm (a) et LED 365 nm (b) à $68 \text{ }^\circ\text{C}$.

On constate en Figure 110-a et -b l'apparition des bandes d'absorption des carbonyles formés lors de la photooxydation de la matrice polymère. Dans les deux cas, les niveaux d'absorbances atteints au terme

des 600 h sont faibles, du fait de la température de test et de la stabilisation de l'encapsulant par les absorbeurs UV. Cependant, la matrice polymère est suffisamment oxydée pour mettre en évidence des stœchiométries différentes. A même avancement, les proportions des différents produits carbonylés dépendent de la longueur d'onde d'irradiation. En particulier, l'épaule entre les bandes à 1730 et 1712 cm^{-1} devient très marqué sous LED 365 nm. Cela peut provenir de l'apparition d'une bande intense entre ces deux bandes à 1712 et 1730 cm^{-1} . En effet, les cétones, qui présentent une bande IR à 1720 cm^{-1} , sont aussi produites lors de la photooxydation de la matrice polymère (1.2.1). Cependant, elles peuvent être décomposées photochimiquement par des réactions de Norrish. Ces fonctions absorbant principalement dans l'UVB [1], elles sont susceptibles d'être consommées lors de l'irradiation sous LED 305 nm, et non pas sous LED 365 nm. La bande d'absorption IR correspondante serait donc plus faible sous LED 305 nm, ce qui explique l'allure différente du massif des carbonyles dans le cas d'irradiation par LED 365 nm.

Cela peut être confirmé par spectroscopie UV-Visible. La Figure 111 montre les spectres UV des films fins de TPOB-UV irradiés soit par LED305 nm ou par LED365 nm.

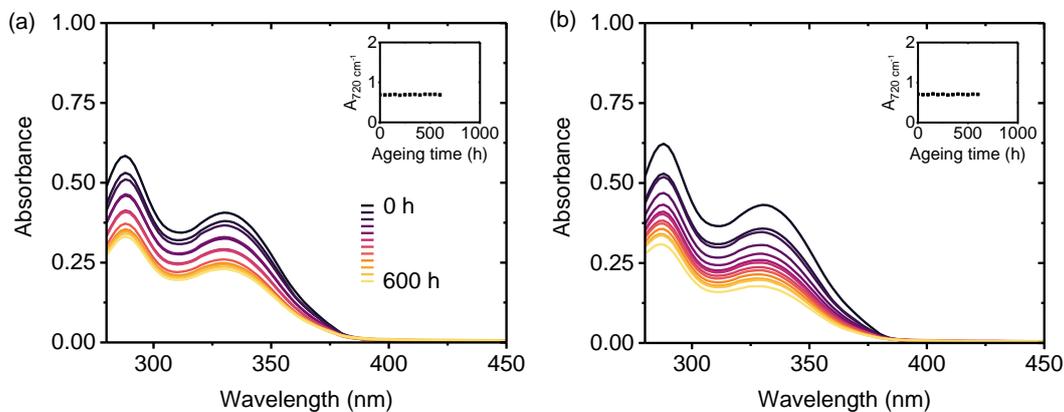


Figure 111 : Evolution du spectre d'absorption UV du TPOB-UV au cours du vieillissement accéléré sous LED 305 nm (a) ou LED 365 nm (b).

Etant donné que l'intensité des bandes d'absorption à 290 et 332 nm diminue avec le temps en Figure 111-a et -b, la disparition des absorbeurs UV est observée dans les deux conditions de vieillissement. Toutefois, après 600 h d'irradiation, une différence d'évolution peut être notée vers 280 nm. On distingue un épaulement de la bande à 290 nm plus marqué sous LED 365 nm que sous LED 305 nm. Cela peut correspondre à une absorption plus importante de produits d'oxydation tels que les cétones sous UVA, témoignant de leur plus grande concentration. Cela est cohérent avec l'analyse des spectres d'absorption IR.

Nous pouvons aussi nous servir des mesures d'absorption UV-Visible pour étudier l'influence du spectre d'émission des LED UV sur le phénomène de disparition des absorbeurs UV pour les films fins d'encapsulant. Nous traçons en Figure 112 la variation de $\Delta A_{332 \text{ nm}}$ ($\Delta A(t) = A(t) - A_{0h}$) en fonction de la durée d'irradiation.

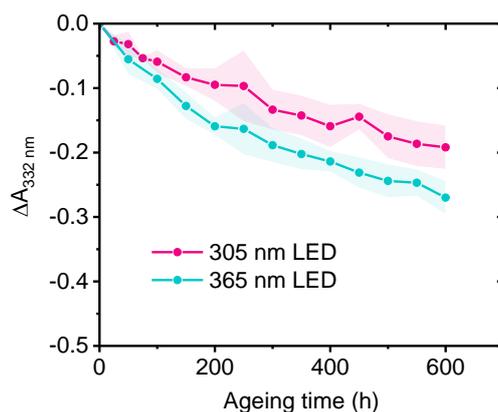


Figure 112 : Evolution de l'absorbance à 332 nm du TPOB-UV au cours du vieillissement sous UV sous LED 305 nm (a) et LED 365 nm (b).

A même température de vieillissement (68 °C), les irradiations sous LED 365 nm provoquent une diminution de l'absorbance à 332 nm, et donc une perte des absorbeurs UV, plus rapide. Le seul mécanisme de migration et évaporation des additifs ne peut expliquer cette différence puisqu'il n'est pas affecté par l'irradiation UV. C'est donc l'influence d'un mécanisme photochimique, qui peut être la décomposition photolytique du stabilisant suivie du photoblanchiment des chromophores formés. Par ailleurs, comme dans le cas du jaunissement du module photovoltaïque sous LED UV (3.1.3), la dégradation des absorbeurs UV semble être plus rapide sous LED 365 nm. Ici, il n'y a pas de verre, qui absorbe les photons UVB avant qu'ils n'entraînent la dégradation des additifs. De plus, l'irradiance des LED 365 nm reste 35 fois plus élevée que celle des LED 305 nm et l'absorption des photons par les absorbeurs UV est 1.8 fois plus forte à 305 nm qu'à 365 nm (écart d'absorbance de 0.26). Bien que le mécanisme de disparition des absorbeurs UV ne semble pas être affecté par un changement d'irradiance entre 12 et 28 W.m⁻² (5.2), l'écart entre l'intensité du rayonnement UV reçu sous LED 305 et 365 nm n'est pas représenté dans cette gamme. Même dans le cas extrême d'un coefficient de Schwarzschild presque nul, une telle différence d'irradiance pourrait expliquer une légère différence de cinétique.

Irradiation de films TPOB (*low cut-off*)

Etant donné que la disparition des absorbeurs UV semble impactée par le changement de longueurs d'onde d'émission des sources UV (LED 305 nm ou LED 365 nm), nous avons étudié le vieillissement de films de TPOB *low cut-off* pour s'affranchir de l'effet des absorbeurs UV sur la photooxydation de la matrice polymère. Les films fins sont régulièrement caractérisés par spectroscopie FTIR en transmission durant un photovieillissement de 600 h sous LED 305 ou LED 365 nm à 68 °C. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 113.

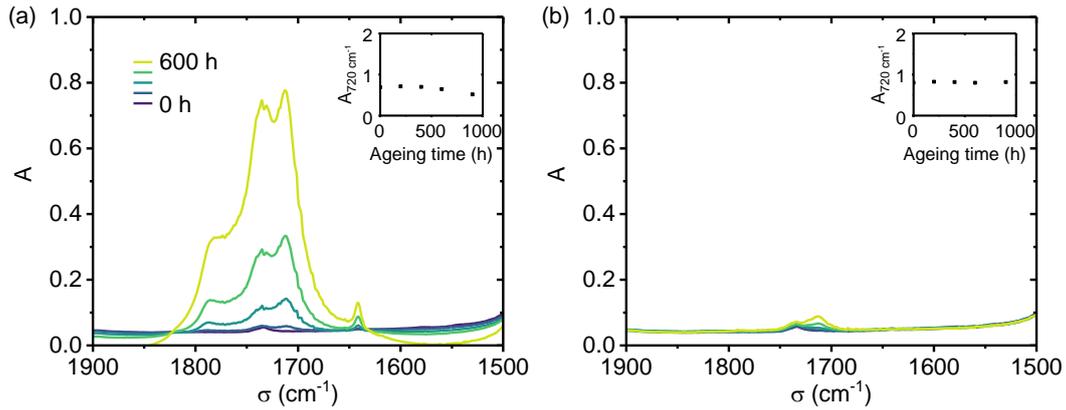


Figure 113 : Evolution du spectre d'absorption IR du TPOB irradié sous LED 305 nm (a) ou LED 365 nm (b) à 68 °C.

La photooxydation de la matrice polymère est observable lors du vieillissement sous les deux sources UV, comme en témoignent l'apparition des bandes d'absorption de produits carbonylés en Figure 113. Toutefois, la vitesse de photooxydation est considérablement plus faible sous LED 365 nm. En effet, alors que l'absorbance à 1712 cm^{-1} dépasse 0.7 après 600 h de vieillissement sous LED 305 nm, elle n'atteint pas 0.1 pour la même durée d'irradiation sous LED 365 nm. Cette absorbance est trop faible pour permettre une analyse fine du massif des carbonyles. Le faible taux d'oxydation après 600 h d'irradiation sous LED 365 nm (Figure 113-b) peut être attribuée à la faible absorption des impuretés chromophores présentes dans le TPOB à cette longueur d'onde, comparativement à leur absorption à 305 nm.

En ce qui concerne les absorbeurs UV, leur plus grande absorption des photons sous LED 305 nm peut permettre de limiter plus efficacement la photooxydation à cette longueur d'onde qu'à 365 nm. Cela pourrait expliquer le faible écart entre les avancements de la photooxydation du TPOB-UV après 600 h de vieillissement sous LED 305 ou 365 nm (Figure 111).

Tout comme la température ou l'irradiance UV, le choix de la longueur d'onde d'émission de la source UV a un impact sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation de la matrice polymère des encapsulants. En particulier, le rayonnement UVB à 305 nm permet les réactions de Norrish contrairement à l'émission UVA à 365 nm. Par ailleurs, les absorbeurs UV semblent permettre une limitation plus efficace de ce mécanisme autour de 305 nm du fait de leur plus haute absorbance dans cette gamme spectrale.

Conclusion du chapitre

La caractérisation par spectroscopie FTIR du vieillissement des films fins d'encapsulant ($e < 100 \mu\text{m}$) avec différentes lampes UV (xénon, mercure, LED), présentant des spectres d'émission avec différentes longueurs d'onde, a permis de mettre en évidence une photooxydation systématique de leur matrice polymère, avec la formation de produits hydroxylés, de carbonylés, de vinyloxy et de vinylène. Le suivi de l'évolution des bandes d'absorption des carbonyles est particulièrement adapté pour déterminer l'avancement de la photooxydation de la matrice polymère, du fait du fort coefficient d'absorption molaire des bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ et d'une bonne résolution des maximums d'absorption.

L'apparition de ce phénomène requiert la présence de lumière mais aussi d'oxygène, ce qui ralentit nettement sa progression dans la structure du module PV, en particulier dans la configuration bi-verre. Par ailleurs, la photooxydation survient dans les encapsulants *low* et *high cut-off* mais, dans ce

dernier cas, elle est considérablement ralentie par les absorbeurs UV.

D'autres paramètres de test de photovieillissement accéléré influent sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation. Une augmentation de température entre 62 et 82°C cause une accélération des réactions pouvant être décrite par une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente calculée de $140 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans le cas du TPOB pour une photooxydation par LED 305 nm à 20 W.m^{-2} . L'élévation de température est aussi responsable d'une faible modification de stœchiométrie pour la formation des produits carbonylés, favorisant la formation d'acides carboxyliques au détriment des esters.

L'irradiance UV peut aussi influencer sur la vitesse de photooxydation de la matrice polymère de l'encapsulant. Son augmentation entre 12 et 28 W.m^{-2} dans le cas des LED 305 nm accélère le phénomène. Toutefois, on observe un écart à la loi de réciprocity : l'accélération est inférieure au rapport des irradiances. En effet, un facteur de Schwarzschild d'environ 0.4 est calculé pour le TPOB-UV vieilli par LED 305 nm à 82 °C. En outre, nous ne notons pas de déformation du mécanisme réactionnel induite par la variation d'irradiance UV dans ces conditions.

Le spectre d'émission des sources UV peut fortement varier en fonction de la lampe utilisée. Or des différences spectrales entre 300 et 400 nm influencent le mécanisme de photooxydation de la matrice des encapsulants, comme démontré en comparant des vieillissements par LED 305 nm ou par LED 365 nm. Des réactions de Norrish surviennent ainsi sous LED 305 nm, alors qu'elles restent indétectables lors de l'irradiation sous LED 365 nm. De plus, les absorbeurs UV semblent freiner la photooxydation de la matrice polymère plus efficacement sous LED 305 nm que sous leurs homologues émettant à 365 nm. Ce résultat s'explique notamment par leur absorption 1.8 fois plus grande à 305 nm qu'à 365 nm.

Un autre phénomène de dégradation a été observé sur les films fins d'encapsulant *high cut-off*. Il s'agit de la perte progressive des absorbeurs UV, mise en évidence par spectroscopie UV-Visible. Cette dégradation peut être causée par deux mécanismes concurrents : la migration et l'évaporation des additifs ainsi que leur décomposition photolytique, suivie d'un photoblanchiment. Ces phénomènes sont accélérés par l'augmentation de la température et pourraient aussi être affectés par une variation d'irradiance très importante (par ex. 980 contre 28 W.m^{-2}). Ces phénomènes de disparition des absorbeurs UV ne sont toutefois pas représentatifs des dégradations affectant le module photovoltaïque sous UV. Le jaunissement des encapsulants *high cut-off* (1.1) n'a ainsi été observé sur film libre que pour des épaisseurs importantes ($e > 400 \mu\text{m}$) et en l'absence d'oxygène.

La photooxydation de l'encapsulant, observée sur films libres, peut altérer les propriétés d'usage du polymère en bordure de module PV. L'étude de leur modification après vieillissement sous UV fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] R. D. Martinez, A. A. Buitrago, N. W. Howell, C. H. Hearn, J. A. Joens. The near U.V. absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones at 300 K. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 26,1992, 785-792.
- [2] N. Pinochet, J.-F. Lelièvre, R. Couderc, A. Derrier. Encapsulation polymer screening via ultra-fast aging under high irradiance UV LED. 37th EUPVSEC proceedings, 2020, 981-984.
- [3] J.E. Pickett. Review and kinetic analysis of the photodegradation of UV absorbers. Macromolecular Symposia, 115, 1997, 127-141.
- [4] J. J. C. Cruz-Pinto, M. E. S. Carvalho, J. F. A. Ferreira. The kinetics and mechanism of polyethylene photo-oxidation. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 3872, 1994, 133-133.
- [5] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, E. Fontan. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis

- and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147, 2002, 213-224.
- [6] M. Johnson, J. F. Westlake. Diffusion in polymers. II. 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 19, 1975, 1745-1754.
- [7] S. Therias, G. Rapp, C. Masson, J.-L. Gardette. Limits of UV-light acceleration on the photooxidation of low-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 183, 2021, 109443.
- [8] J. W. Martin, J. W. Chin, T. Nguyen. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 292-311.

6

EVOLUTION DES PROPRIETES DE L'ENCAPSULANT SOUS UV

Selon la littérature (*cf.* chapitre 1), le vieillissement de l'encapsulant sous UV pourrait contribuer à la dégradation des modules photovoltaïques et limiter leur durabilité. Cela se traduirait notamment par des changements de propriétés mécaniques ou barrière de l'encapsulant pouvant par exemple favoriser sa délamination. Dans les chapitres 3 et 4, nous avons mis en évidence plusieurs modes de dégradation qui pouvaient être liés à la modification des propriétés des encapsulants sous UV. Outre le jaunissement du module, les phénomènes de délamination et de dégradations en chaleur humide seraient ainsi impactés par le rayonnement UV. Dans le chapitre 5, l'étude du comportement de films d'encapsulant sous différentes conditions de vieillissement a mis en évidence la photooxydation de l'encapsulant sous UV. Dans ce sixième chapitre, nous étudierons donc les conséquences de ce mécanisme de photodégradation sur certaines propriétés de l'encapsulant.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'évolution de la structure moléculaire et de la microstructure de films épais ($e > 400 \mu\text{m}$) sous différentes conditions de vieillissement (recuit thermique, chaleur humide, irradiation sous lampe xénon, sous UVA (LED 365 nm) et sous UVB (LED 305 nm)). Cela nous permettra de faire le lien entre la modification chimique de la matrice polymère et les changements de propriétés mécaniques et de barrière au gaz (oxygène, eau) abordés par la suite.

Table des matières

6.1. Structure de l'encapsulant	159
6.1.1. Structure moléculaire	159
6.1.2. Microstructure	162
6.2. Propriétés mécaniques.....	166
6.3. Propriétés de barrière aux gaz	169
6.3.1. Perméabilité à l'oxygène	169
6.3.2. Perméabilité à l'eau	170
Conclusion du chapitre	171
Références	172

6.1. Structure de l'encapsulant

Nous étudions dans cette section l'évolution de la structure moléculaire et de la microstructure de l'encapsulant lors de son vieillissement sous différentes conditions. L'influence des rayonnements UVA et UVB est respectivement étudiée lors de 1000 h de photovieillissement du TPOB-UV sous les LED 365 et 305 nm. Les films de TPOB-UV sont caractérisés par mesure de fraction de gel et DSC. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en recuit thermique à même température (83 °C) permet de confirmer le rôle spécifique des rayonnements UV. L'influence de ces rayonnements est aussi étudiée pour différentes matrices polymère (EVAB, TPOA et TPOB) soumises pendant 1000 h à un recuit thermique, à une chaleur humide ou irradiés sous lampe xénon. La fabrication, les paramètres de test et les techniques de caractérisations des films d'encapsulant sont détaillées en 2.3.

6.1.1. Structure moléculaire

La photooxydation de l'encapsulant implique à la fois des réactions de réticulation de la matrice polymère et des coupures de chaîne (1.2.1). En conséquence, la structure moléculaire de l'encapsulant varie. Une mesure de fraction de gel permet de mettre en évidence les réactions de réticulation. Aussi avons-nous caractérisé par cette méthode des films de TPOB-UV vieillis pendant 1000 h en recuit thermique (à 83 °C), ou irradiés sous LED 365 nm ou LED 305 nm pendant la même durée et à température identique. Les résultats des mesures de fraction de gel sont présentés en Figure 114.

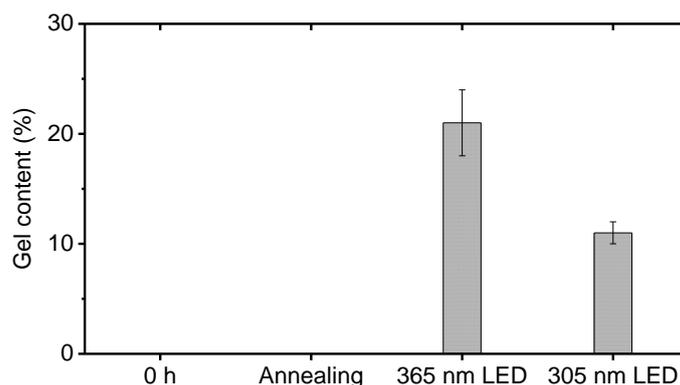


Figure 114 : Fraction de gel du TPOB-UV en fonction du vieillissement 1000 h à 83 °C.

L'encapsulant est complètement dissout dans son état initial, mais aussi après recuit thermique. Cela signifie qu'il est peu ou pas réticulé. Cependant, les fractions de gel moyennes mesurées après vieillissement par irradiation sous LED 365 et 305 nm sont respectivement de 21 et 11 %. Ainsi, des réactions de réticulation ont eu lieu sous UV. Le fait que la fraction de gel soit plus élevée après exposition sous LED 365 nm peut s'expliquer par la dépendance du mécanisme de photooxydation à longueur d'onde des photons UV. Comme montré en 5.2.3, le spectre d'émission de la source UV influence notamment l'occurrence des réactions de Norrish. Elles se produisent par irradiation sous LED 305 nm mais n'ont pas été observées lors d'irradiation sous LED 365 nm. Or ces réactions entraînent des coupures de chaîne (*cf.* 1.2.1) qui expliqueraient une fraction de gel réduite à 305 nm.

Nous rappelons que la cristallisation des encapsulants peut aussi être affectée par l'altération de la structure moléculaire de la matrice polymère (annexe F). Elle peut être étudiée lors de l'étape de refroidissement en DSC. Nous présentons en Figure 115 l'évolution des thermogrammes correspondants, dans le cas du TPOB-UV placé en étuve ou irradié sous LED 305 et 365 nm à 83 °C pendant 1000 h. Nous rappelons que l'oxydation du TPOB-UV est plus avancée pour une même durée d'irradiation sous

LED 305 nm que sous LED 365 nm (*cf.* chapitre 5).

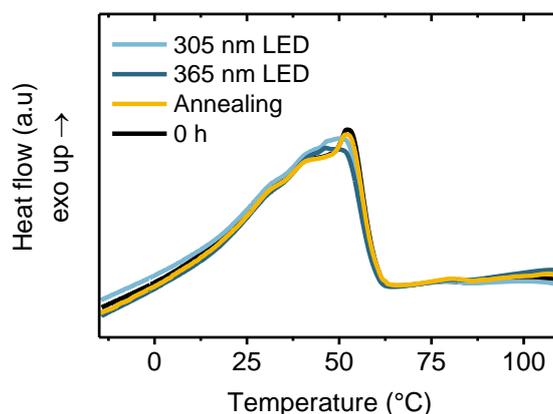


Figure 115 : Thermogramme du TPOB-UV après différents tests de vieillissement. Ces courbes sont obtenus lors du refroidissement en DSC.

Le pic de cristallisation après recuit thermique est semblable au pic initial. En revanche, la cristallisation semble débuter à une température légèrement inférieure après vieillissement sous LED 365 ou 305 nm. Les températures de cristallisation T_c associées sont données en Figure 116.

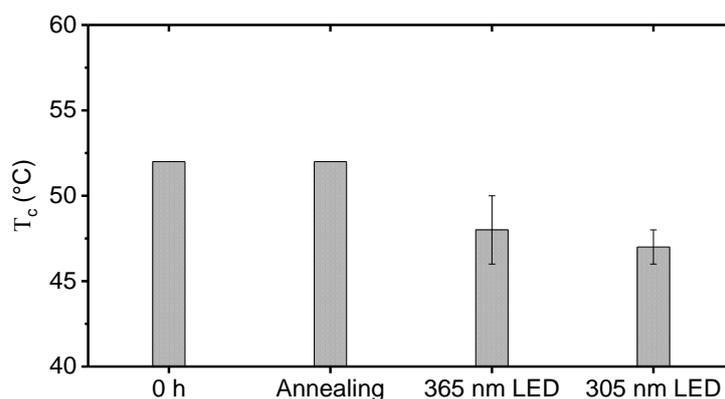


Figure 116 : Modification de la température de cristallisation T_c du TPOB-UV après différents types de vieillissements.

Après recuit thermique pendant 1000 h à 83 °C, la T_c de l'encapsulant ne varie pas. En revanche, elle diminue d'environ 4 °C lorsque les échantillons sont irradiés sous les LED. D'après les travaux d'Ogier *et al.* [41], il peut s'agir du phénomène de réticulation mis en évidence dans le cas du TPOB-UV. Cette réaction entraînerait une diminution de la mobilité moléculaire, ce qui retarderait la cristallisation lors du refroidissement de l'échantillon. Elle serait alors détectée en DSC à une température plus faible. Par ailleurs, on ne note pas de différence significative entre les deux tests de vieillissement sous UV. L'écart entre les fractions de gel des échantillons vieillis sous LED 305 ou 365 nm ne serait donc pas suffisant pour impacter le processus de cristallisation du polymère.

A partir des thermogrammes DSC présentés en Figure 117, nous pouvons donc évaluer indirectement l'impact de la photooxydation sur la structure moléculaire de l'EVAB, du TPOA et du TPOB (sans absorbeur UV) après vieillissement en chaleur humide, cyclage thermique ou irradiation sous lampe xénon.

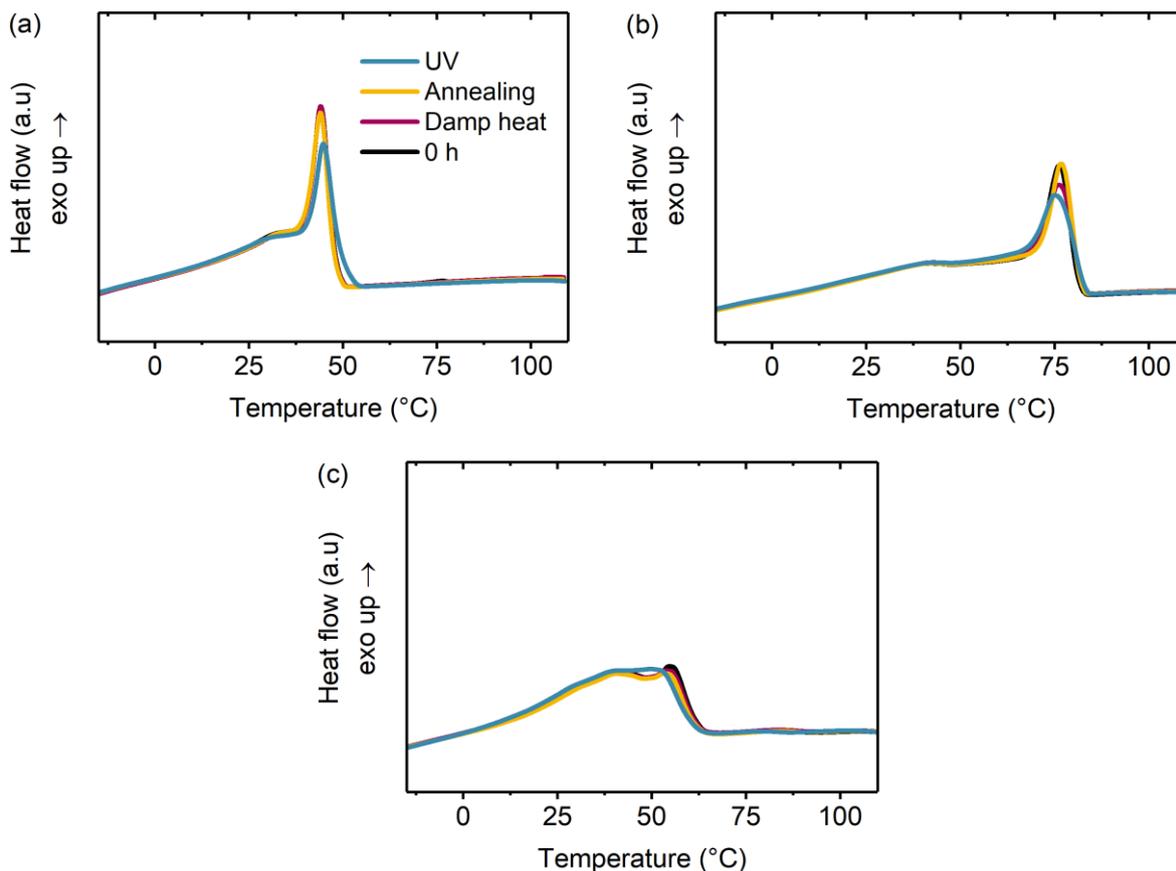


Figure 117 : Thermogrammes des échantillons d'EVAB (a), TPOA (b) et TPOB (c) après différents tests de vieillissement. Les courbes présentées correspondent au refroidissement des échantillons en DSC.

La Figure 117 représente les thermogrammes de tous les échantillons testés, ce qui explique pourquoi certaines courbes sont confondues. Les courbes ont aussi été translatées verticalement en fonction du test de vieillissement pour une meilleure lisibilité. On constate que le pic de cristallisation d'un encapsulant donné n'évolue pas en chaleur humide ou recuit thermique. En revanche, la cristallisation de la matrice polymère semble affectée par le vieillissement sous UV. Dans le cas de l'EVAB (Figure 117-a), elle semble débiter à plus haute température. La tendance inverse est observée pour les deux TPO (Figure 117-b et c). Nous présentons en Figure 118 la température de cristallisation des échantillons testés en fonction du vieillissement qu'ils ont subi.

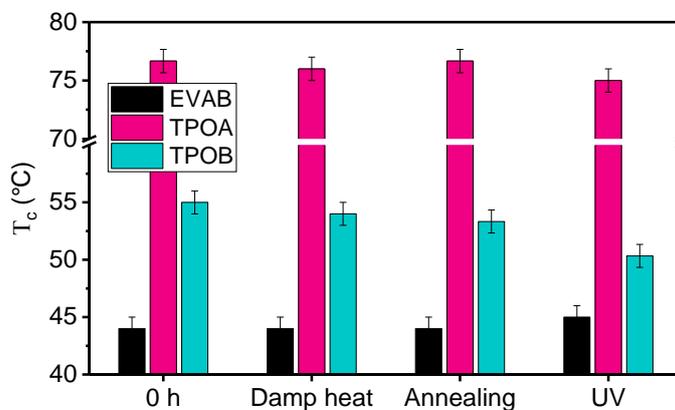


Figure 118 : Températures de cristallisation d'EVAB, TPOA et TPOB après différents tests de vieillissement.

Dans le cas du TPOA, la température de cristallisation T_c varie peu lors des différents tests de vieillissement. Une faible diminution de T_c de 1 °C est notée lors du vieillissement sous UV. Pour le

TPOB, la T_c diminue de 5 °C lors du test de l'irradiation sous UV alors qu'elle est stable durant les autres tests. Comme dans le cas du TPOB-UV vieilli sous LED UV, cette évolution témoignerait de la réticulation de la matrice des TPO lors de leur photooxydation.

Enfin, la température de cristallisation de l'EVAB reste stable en chaleur humide et recuit thermique. Contrairement aux TPO, l'EVAB présente de plus une faible augmentation de T_c (1 °C) durant son vieillissement sous UV. Bien que faible, elle pourrait être la conséquence des coupures de chaîne ayant lieu lors de la photooxydation de la matrice polymère. Cette différence de comportement entre TPO et EVAB pourrait résulter de leur degré de réticulation à l'état initial. Non réticulés, les TPO auraient une cristallisation plus sensible aux réactions de réticulation tandis que celle des EVAB, déjà réticulés à 80 % [2], serait davantage affectée par les coupures de chaîne.

La DSC peut aussi informer sur l'état microstructural des encapsulants. L'évolution des populations de cristallites et du taux de cristallinité est ainsi étudiée dans la section suivante sur les échantillons d'EVAB, TPOA et TPOB vieillis en chaleur humide, en recuit thermique ou irradiés sous lampe xénon.

6.1.2. Microstructure

La microstructure des encapsulants, qui décrit l'arrangement des phases amorphes et cristallines des chaînes polymère, est analysée avant et après vieillissement lors des étapes de chauffe en DSC (*cf.* annexe F). Les thermogrammes en Figure 119, issus de la première chauffe, renseignent sur l'état des cristallites présentes dans l'EVAB, le TPOA et le TPOB lors des vieillissements de 1000 h en chaleur humide, en recuit thermique et sous irradiation UV (lampe xénon).

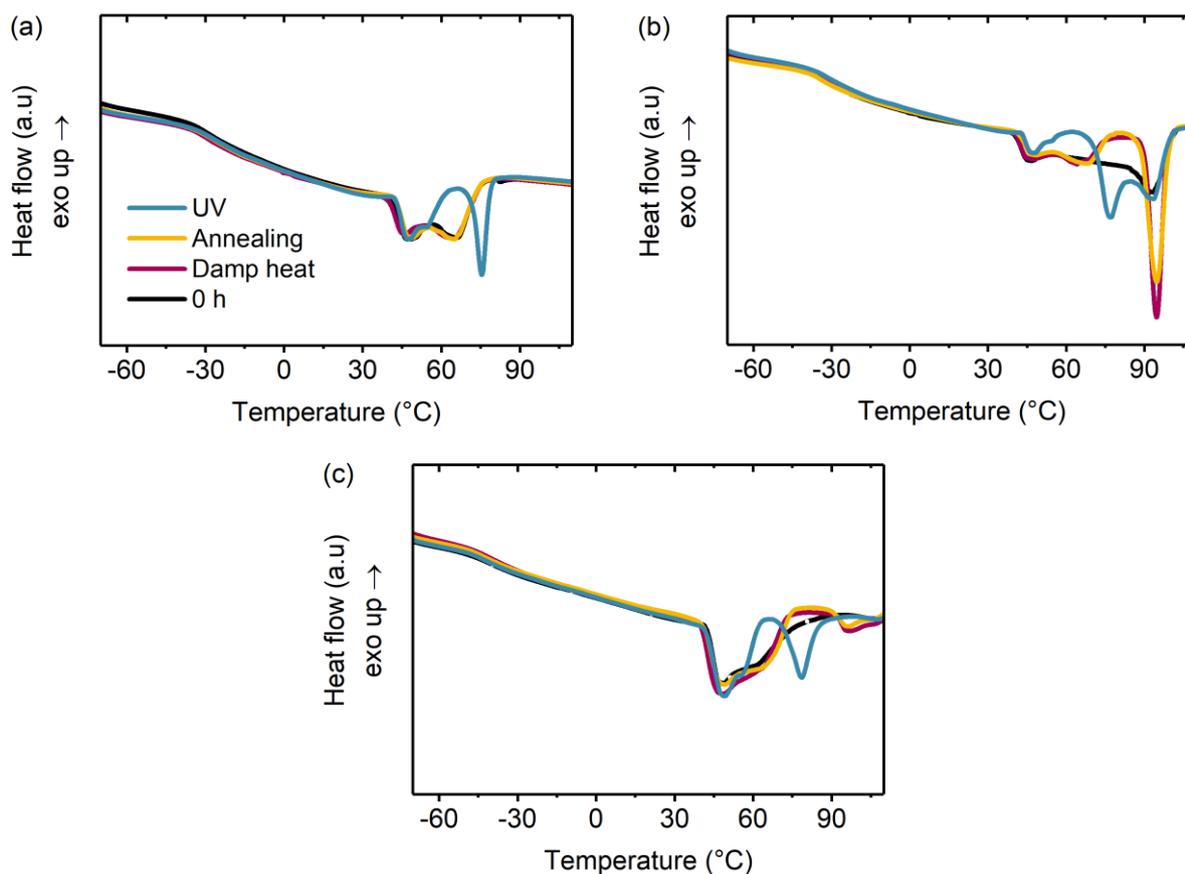


Figure 119 : Thermogrammes des échantillons de l'EVAB (a), TPOA (b) et TPOB (c) après vieillissement dans différentes conditions. Il s'agit ici des résultats issus de la première chauffe des échantillons en DSC.

Pour chacun des encapsulants, le pic de fusion initial est large. Celui du TPOA s'étend par exemple de 40 à 105 °C. Plusieurs maximums de flux de chaleur peuvent aussi être détectés, mettant en évidence des cristallites de taille variée. Cette différence de population provient notamment de la présence de groupes latéraux sur la chaîne $-(CH_2)_n-$ des encapsulants étudiés [3], tous issus de la copolymérisation de l'éthylène avec un autre monomère.

Dans le cas de l'EVAB (Figure 119-a), nous n'observons pas de variation significative du pic de fusion lors du vieillissement en chaleur humide ou recuit thermique. En revanche, son allure change après le vieillissement sous UV. On note ainsi la présence de deux maximums mieux définis à 46 et 76 °C.

Les TPO adoptent un comportement différent en chaleur humide et recuit thermique. En effet, on constate en (b) et (c) une modification du pic de fusion, qui se traduit par une diminution du flux de chaleur vers 80 °C, provoquée par ce qui semble être une disparition des cristallites de taille intermédiaire. Après vieillissement sous UV, la répartition des populations de cristallites est encore différente, comme en témoigne l'allure des pics de fusion correspondant. Nous rappelons toutefois que les essais de chaleur humide et de recuit thermique se sont déroulés à une température proche (respectivement 85 et 83 °C). En revanche, l'irradiation des films d'encapsulant sous UV a eu lieu à 68 °C.

Si l'évolution particulière des populations de cristallite lors du test sous UV est liée au mécanisme de photooxydation, elle n'est pas réversible par simple recuit thermique. La deuxième chauffe en DSC, après refroidissement contrôlé des échantillons, permet d'effacer l'histoire thermique des encapsulants. Ne sont alors visibles que les différences de microstructure liées à une modification chimique du polymère. Les thermogrammes de seconde chauffe de l'EVAB, TPOA et TPOB vieillis sont présentés en Figure 120.

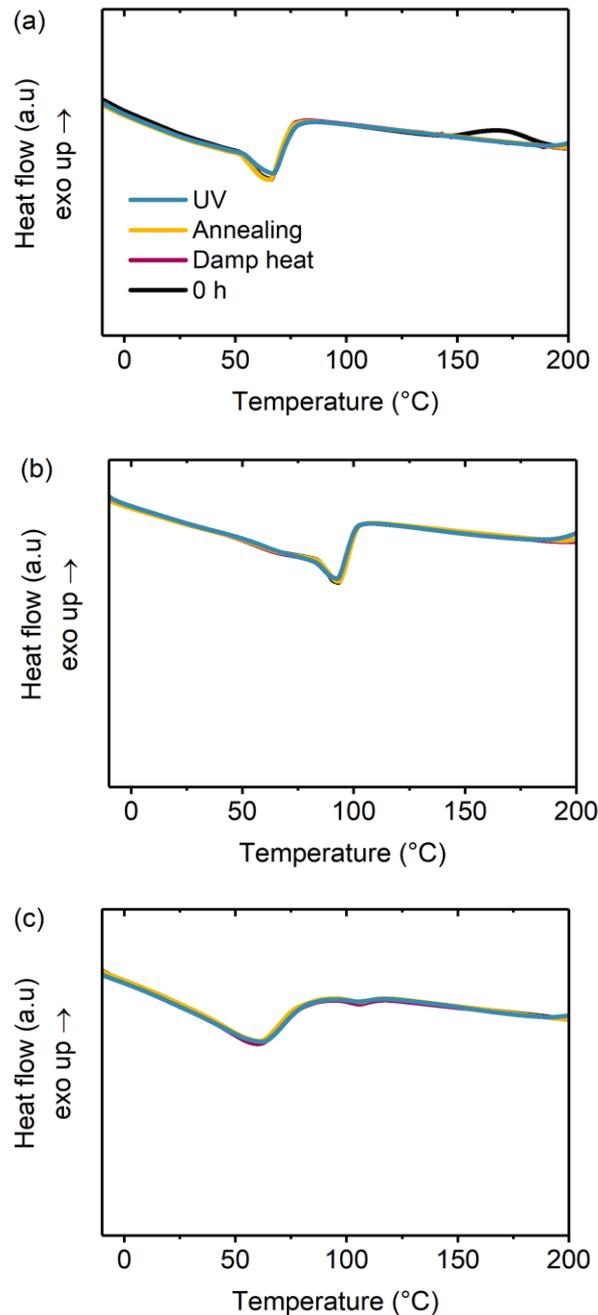


Figure 120 : Thermogrammes des échantillons de l'EVAB (a), TPOA (b) et TPOB (c) après vieillissement dans différentes conditions. Sont présentés ici les résultats de la seconde chauffe en DSC.

Pour chaque encapsulant, on constate que le recuit en DSC efface complètement les éventuelles différences entre populations de cristallite avant et après vieillissement. Cela signifie que ces changements de microstructure observés lors de la première chauffe en DSC ne sont pas liés à une modification chimique de la matrice polymère. En l'occurrence, il pourrait s'agir d'une conséquence d'un recuit du polymère à une température donnée. Cela expliquerait les allures similaires des thermogrammes post-vieillessement correspondant aux tests en chaleur humide (85 °C) et recuit thermique (83 °C), ainsi que leur différence notable avec celui obtenu après vieillissement sous UV à 68 °C. En outre, on note sur le thermogramme de l'EVA non vieilli en Figure 120-a un pic exothermique au-delà de 150 °C. Il correspond à la décomposition des peroxydes résiduels présents dans l'encapsulant après lamination. En l'absence d'une augmentation de la T_c correspondante (Figure 118), ces peroxydes résiduels ne semblent pas être consommés lors des tests en étuve ou DH. Les températures de tests sont en effet trop faible pour

permettre les réactions de réticulation par peroxyde, mais la volatilité de ces derniers pourrait expliquer leur disparition.

Par ailleurs, nous pouvons aussi étudier en DSC l'évolution de la proportion des phases cristalline et amorphe dans les encapsulants en fonction du vieillissement subi. Nous présentons en Figure 121 les taux de cristallinités de l'EVAB, du TPOA et du TPOB, mesurés à l'issue des différents vieillissement.

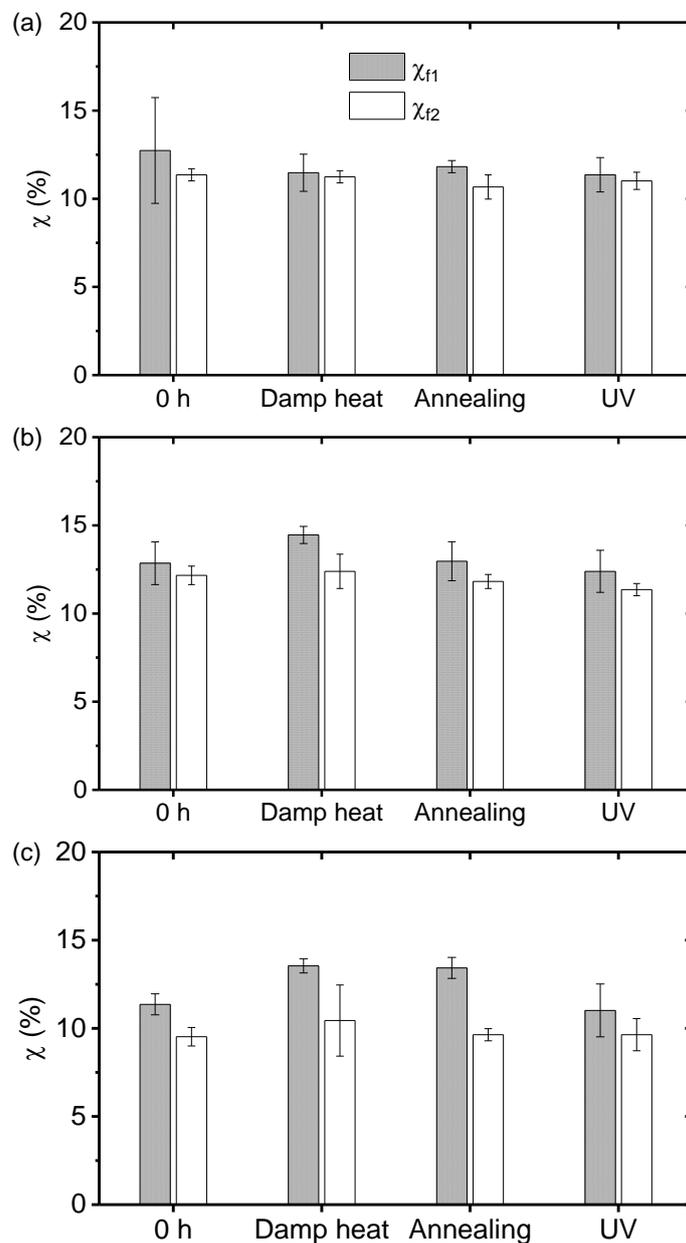


Figure 121 : Taux de cristallinité de l'EVAB (a), TPOA (b) et TPOB (c) après différents tests de vieillissement. χ_{f1} et χ_{f2} sont les taux de cristallinité calculés respectivement avant et après recristallisation en DSC.

Les taux de cristallinité post-vieillessement χ_{f1} et χ_{f2} respectivement mesurés avant et après recristallisation en DSC correspondent à la proportion de phase cristalline dans le polymère lors des essais de vieillissement, le reste du matériau étant amorphe. Pour l'EVAB, le taux de cristallinité n'évolue pas significativement et se maintient à environ 11 %. Celui du TPOA, initialement de 13 %, augmente d'environ 1 % en chaleur humide mais ne présente autrement que des variations négligeables. Dans le cas du TPOB, le taux de cristallinité (11 % après fabrication du film) gagne 2 % en chaleur humide et

en recuit thermique. Il n'évolue pas lors du test de vieillissement sous UV. A la deuxième chauffe en DSC, le taux de cristallinité calculé χ_{f2} est légèrement plus faible pour tous les encapsulants mais ne varie pas en fonction du test de vieillissement subi. Puisque ces évolutions du taux de cristallinité sont réversibles par recuit en DSC, les changements constatés entre la fin du test de vieillissement et cristallisation en DSC ne sont pas liés à d'éventuelles modifications chimiques de l'encapsulant.

Le recuit thermique de l'encapsulant lors des essais de vieillissement à des températures de l'ordre de 80 °C affecte la microstructure des encapsulants. Plus particulièrement, la répartition des cristallites en différentes populations dépendrait de la température de vieillissement. De plus, selon l'encapsulant étudié, cette température pourrait aussi affecter le taux de cristallinité du polymère.

En outre, le mécanisme de photooxydation de la matrice polymère ne semble pas altérer significativement la microstructure des encapsulants irradiés pendant 1000 h à 68 °C sous lampe xénon (100 W.m⁻² d'UV). A cette échelle de temps, l'évolution de la structure moléculaire des encapsulants semble uniquement affecter la cinétique de cristallisation du polymère par son impact sur la mobilité des chaînes. Néanmoins, elle peut aussi impliquer des changements au niveau des propriétés mécaniques et de barrière au gaz, qui sont étudiés dans les sections suivantes.

6.2. Propriétés mécaniques

Dans cette section, les changements de propriétés viscoélastiques du TPOB-UV provoqués par son vieillissement sous UV sont analysés par DMA et mesures au rhéomètre. Les détails sur les vieillissements accélérés et les techniques de caractérisation sont fournis en 2.3.

Les thermogrammes en Figure 122 montrent l'évolution du module de conservation du TPOB-UV en fonction de la température avant et après 1200 h de vieillissement par irradiation sous lampe xénon.

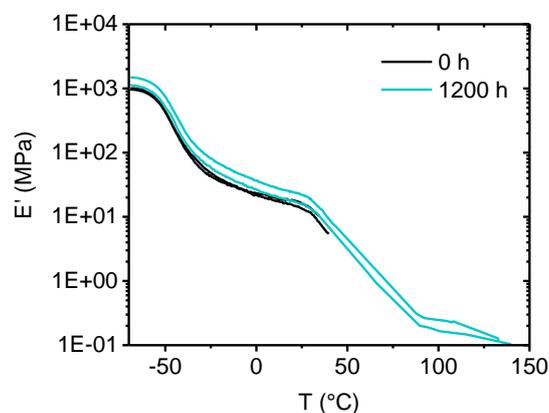


Figure 122 : Module de conservation du TPOB-UV avant et après 1200 h de vieillissement accéléré sous UV.
Les courbes de même couleur sont associées chacune à un échantillon différent.

Les courbes de même couleur représentent chacune un échantillon différent. Pour des températures inférieures à 40 °C, les courbes présentent la même allure. Le polymère est dans un état vitreux vers -70 °C. On observe ensuite la transition vitreuse aux alentours de -40 °C et puis le matériau adopte un comportement élastomère jusqu'à environ 40 °C. Le nombre d'échantillons étudiés étant réduit, les éventuelles différences constatées sur cette plage de température sont trop faibles pour être interprétées. Au-delà de 40 °C, les échantillons non vieillis ont présenté une viscosité trop élevée pour poursuivre la mesure. Cependant, le module de conservation des échantillons irradiés sous UV a pu être déterminé jusqu'à 130 °C. Cette différence semble provenir d'un gain en élasticité du TPOB-UV lorsqu'il est soumis

au rayonnement UV. Ce changement pourrait s'expliquer par les réactions de réticulations en cours de photooxydation mises en évidence dans la section précédente.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures à haute température ($T > 80\text{ °C}$) plus précises à l'aide d'un rhéomètre. Les modules de conservation G' , de perte G'' et le facteur de perte à 180 °C des échantillons de TPOB-UV vieillis par irradiation sous LED 365 et 305 nm sont donnés en Figure 123. Cette température a été choisie afin de s'assurer que toutes les cristallites ont été fondues. Les changements observés sont donc uniquement liés à la structure moléculaire de l'encapsulant.

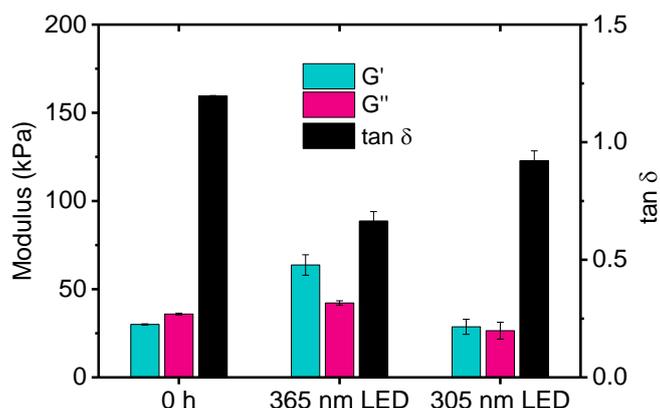


Figure 123 : Variation du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte à 180 °C du TPOB-UV vieilli par irradiation de 1000 h sous LED 305 ou 365 nm.

Après 1000 h de vieillissement par irradiation sous LED 365 nm, les modules de conservation et de perte augmentent tous les deux. L'encapsulant semble ainsi gagner en rigidité. En outre, le facteur de perte diminue, impliquant un gain d'élasticité. Après irradiation sous LED 305 nm, le module de conservation du TPOB-UV ne varie pas mais le facteur de perte, et donc la viscosité du matériau, diminue. Cet effet est toutefois moins marqué que dans le cas d'irradiation 365 nm. La différence du comportement viscoélastique de l'encapsulant après irradiation avec différents types de LED (305 ou 365 nm) peut s'expliquer par une influence du spectre d'émission UV sur l'équilibre entre réactions de réticulation et de coupures de chaîne lors de la photooxydation de la matrice polymère. La réticulation du TPOB-UV, favorisée sous LED 365 nm (*cf.* 6.1), entraînerait sa rigidification et un gain d'élasticité tandis que les coupures de chaîne auraient l'effet inverse.

Comme dans le cas des changements microstructuraux abordés précédemment, ce constat pourrait varier en fonction de la nature de la matrice de l'encapsulant. C'est pourquoi nous avons également caractérisés des films d'EVAB, TPOA et TPOB vieillis en recuit thermique ou irradiés sous lampe xénon. Les modules G' , G'' ainsi que les facteurs de perte associés, sont présentés en Figure 124.

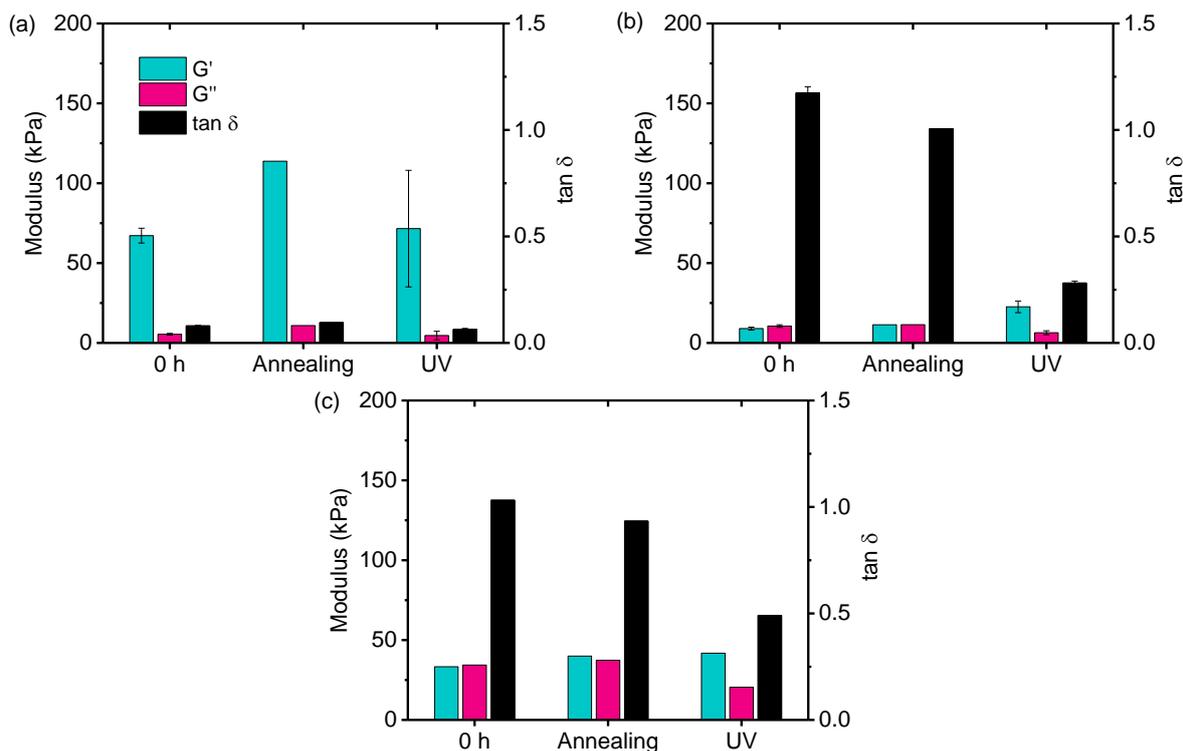


Figure 124 : Variation du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte à 180 °C de l'EVAB (a), TPOA (b) et TPOB (c) lors de différents tests de vieillissement.

Tout d'abord, le facteur de perte à 180 °C varie fortement d'un encapsulant à l'autre. S'élevant à environ 0.8 pour les TPO, il n'est que de 0.1 chez l'EVAB. La plus grande élasticité de ce dernier peut être due au processus de réticulation lors de sa mise en forme par lamination. Cet encapsulant conserve en effet une structure tridimensionnelle malgré l'absence des cristallites à cette température.

Les modules G' et G'' de l'EVAB augmentent en recuit thermique, et le facteur de perte correspondant n'évolue pas significativement. Cette augmentation de rigidité à haute température ne peut être liée à l'évolution de la microstructure car les cristallites sont fondues. Notons toutefois qu'un seul échantillon d'EVA vieilli dans de telles conditions a pu être caractérisé. Des mesures supplémentaires permettraient de confirmer ou non cette évolution. Par ailleurs, on ne constate pas d'évolution significative des propriétés viscoélastiques de l'EVAB à 180 °C après vieillissement par irradiation UV. L'impact de la réticulation potentielle de l'EVAB sous UV pourrait être négligeable par rapport à celui de la réticulation en lamination, expliquant la stabilité des modules et du facteur de perte.

Le facteur de perte du TPOA à 180 °C diminue légèrement durant le recuit thermique. Néanmoins, cela peut résulter de variations non significatives de G' et G'' . La perte de viscosité est toutefois bien supérieure au cours de l'irradiation UV du fait d'une augmentation conséquente de G' . Elle peut être expliquée par la réticulation de l'encapsulant lors de sa photooxydation.

Le recuit thermique semble aussi provoquer une légère diminution du facteur de perte, et donc de la viscosité du TPOB à 180 °C. Lors de l'exposition aux UV, le module G'' diminue significativement, entraînant une chute plus conséquente du facteur de perte. L'encapsulant devient plus élastique à haute température.

Au cours de la photooxydation, les modifications de la structure moléculaire des TPO provoquées par la réticulation entraîneraient une augmentation de leur élasticité à haute température. *A contrario*, les coupures de chaîne seraient responsables de sa diminution ainsi que de celle de la rigidité. En revanche, les propriétés viscoélastiques de l'EVAB, fortement réticulé, n'ont pas été affectées durant ces 1000 heures

de vieillissement accéléré sous UV.

Il est possible que les évolutions constatées à haute température affectent sur le long terme les propriétés viscoélastiques des encapsulants cristallisés. Des tests de vieillissement accéléré plus longs pourraient mettre en évidence une variation des modules E' et E'' en DMA.

Puisque les propriétés viscoélastiques des EVA semblent moins impactées par le vieillissement sous UV que celles des TPO, la délamination des module PV SHJ avec EVA(-UV) observée en extérieur et provoquée par le rayonnement UV (3.2), ne pourrait être expliquée par la modification des propriétés viscoélastiques. Cet effet serait alors plutôt lié à la modification d'une autre propriété d'usage, qui pourrait altérer l'adhérence de l'encapsulant sur la cellule PV. Dans la prochaine section, nous étudions l'évolution de la capacité de l'encapsulant à faire barrière à certaines espèces chimiques pouvant induire des dégradations de la structure du module PV.

6.3. Propriétés de barrière aux gaz

La présence d'oxygène dans le module PV est nécessaire pour que la photooxydation de l'encapsulant se produise. Sa diffusion étant grandement réduite par la présence du verre, l'oxygène devient un facteur limitant de la dégradation des encapsulants. Par ailleurs, la présence de cet élément dans le module PV permet aussi le photoblanchiment des chromophores responsables du jaunissement des encapsulants *high cut-off*. La diffusion d'oxygène dans l'épaisseur de l'encapsulant impacte donc les pertes de performance des modules photovoltaïques bi-verre lors de leur vieillissement sous UV.

L'eau est une autre espèce chimique capable de diffuser dans l'encapsulant en provoquant des réactions qui limitent la durabilité des modules PV. D'après le chapitre 3, elle est particulièrement néfaste pour les modules bi-verre avec cellule SHJ que nous avons testé. Elle pourrait aussi être impliquée dans la perte d'adhérence entre l'encapsulant et le TCO des cellules PV SHJ à l'origine des délaminations de modules observées durant leur exposition en extérieur.

Nous étudions donc dans cette section les effets du rayonnement UV sur la perméabilité des encapsulants à ces deux espèces, sous leur forme gazeuse.

6.3.1. Perméabilité à l'oxygène

Les mesures de perméabilité à l'oxygène ont été réalisées sur des films de TPOB-UV vieillis en recuit thermique à 83 °C, après 1000 h d'irradiation sous LED 365 nm ou 305 nm. Les coefficients de perméabilité P des échantillons à l'issue de ces tests sont donnés en Figure 125.

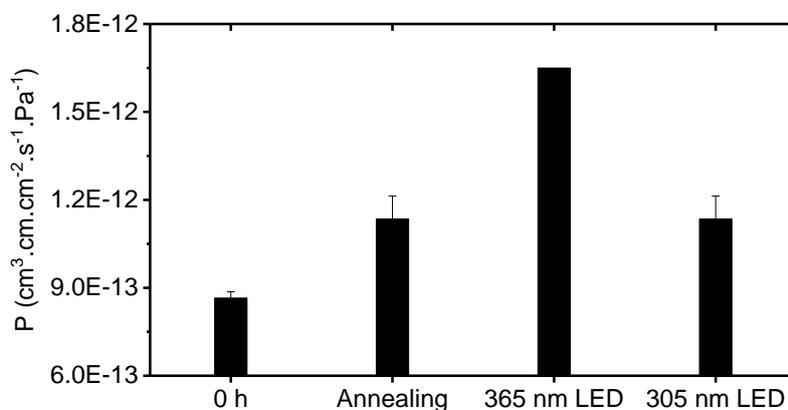


Figure 125 : Coefficients de perméabilité P à 23°C de l'oxygène dans le TPOB-UV après différents tests de vieillissement.

Une augmentation de la perméabilité de l'encapsulant à l'oxygène est constatée après recuit thermique.

Bien que les encapsulants soient principalement amorphes, avec un taux de cristallinité inférieur à 15 %, cette variation pourrait provenir d'un réarrangement des cristallites comme discutée en 6.1.2. L'augmentation de P est également observée à la fin des vieillissements sous irradiation UV, effectués eux aussi à 83 °C. Après exposition à 305 nm, on observe un gain de perméabilité similaire à celui obtenu sous recuit thermique. Il pourrait être dû aux changements microstructuraux survenant à cette température de vieillissement. Cette variation semble toutefois plus marquée sous LED 365 nm, mais ceci reste à confirmer car étant le résultat d'une seule mesure. Les autres films se sont en effet fissurés lors du test de vieillissement, rendant impossible la mesure de perméabilité. Bien que les coefficients de diffusion et de solubilité n'ont pu être déterminés avec précision du fait de la diffusion très rapide de l'oxygène à travers les films d'encapsulant caractérisés, la vitesse de diffusion semble aussi augmenter durant le recuit thermique et essais sous LED UV.

L'effet du rayonnement UV sur la capacité de l'encapsulant à ralentir la propagation de l'eau dans le module PV est également étudié. Les résultats des tests sont présentés dans la section suivante.

6.3.2. Perméabilité à l'eau

Les dégradations induites par la présence d'eau dans le module peuvent être ralenties si l'encapsulant fait efficacement barrière à sa propagation. Pour tester cette propriété, des mesures de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisées sur le TPOA et le TPOA-UV. Les coefficients de perméabilité et de diffusion calculés sont donnés en Figure 126.

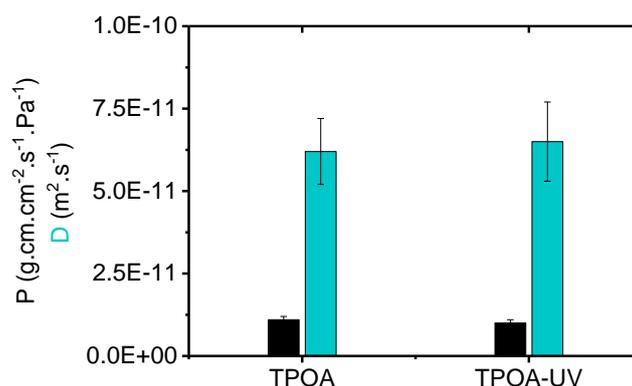


Figure 126 : Coefficients de perméabilité P et de diffusion D à 38°C de la vapeur d'eau dans le TPOA et le TPOA-UV non vieillis.

Nous constatons que les coefficients P et D sont similaires dans l'état initial des deux polymères. Cela signifie que la présence des absorbeurs UV ne semble pas affecter la pénétration de l'eau dans l'encapsulant. Aussi la dégradation supérieure des modules avec TPOA-UV en chaleur humide (voir chapitre 4) ne semble-t-elle pas liée à une différence de propriété de barrière à l'eau entre TPOA et TPOA-UV dans leur état initial.

L'évolution de cette propriété après 1000 h de recuit thermique à 68 °C ou de vieillissement par irradiation sous lampe xénon a aussi été étudiée sur les films de TPOA. Les résultats des calculs de P et D sont présentés en Figure 127.

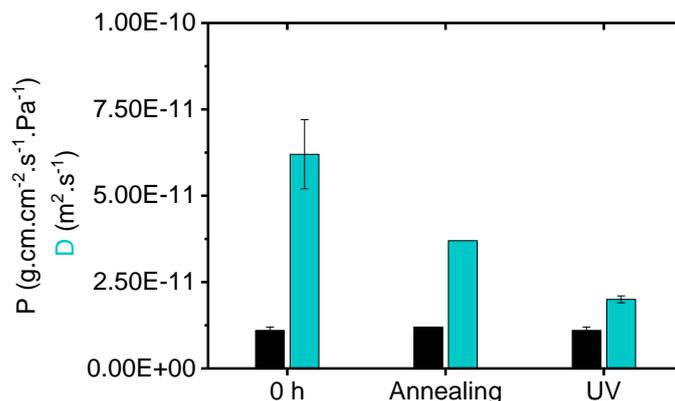


Figure 127 : Coefficients de perméabilité P et de diffusion D à 38°C de la vapeur d'eau dans le TPOA après différents tests de vieillissement.

La perméabilité de l'encapsulant à l'eau est restée stable lors des essais de vieillissement. Cependant, le coefficient de diffusion a diminué durant le recuit thermique. Cela pourrait être dû à un changement de microstructure du polymère. Par ailleurs, on constate une diminution de D encore plus marquée après vieillissement sous UV. Le test s'étant déroulé à même température, la différence des coefficients de diffusion seraient liées à l'évolution de la structure moléculaire de l'encapsulant lors de sa photooxydation.

Le fait que le coefficient D diminue alors que P reste constant implique une augmentation de la solubilité de l'eau dans le polymère. L'eau met plus de temps à se déplacer dans l'encapsulant mais sa concentration maximale y est plus grande. L'accumulation locale d'eau dans le module PV est donc favorisée après recuit thermique et *a fortiori* après irradiation sous UV. La probabilité d'occurrence d'une réaction de l'eau avec le verre serait ainsi accrue, entraînant l'accélération de la dégradation des cellules SHJ en chaleur humide après préconditionnement, telle que reportée dans le chapitre 3. La présence d'absorbeurs UV dans un encapsulant *high cut-off* tel que le TPOA-UV ralentit sa dégradation sous UV et peut donc limiter les effets du préconditionnement par irradiation sur le vieillissement en DH du module PV (chapitre 4).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré que la structure moléculaire des encapsulants évolue sous irradiation UV. La photooxydation de la matrice polymère entraîne des réactions de réticulations et de coupures de chaîne dont l'équilibre dépend des conditions de vieillissement. La réticulation du TPOB-UV semble ainsi être favorisée par le rayonnement UVA (365 nm). Ce phénomène se traduirait aussi par une cristallisation retardée. Toutefois, l'impact des coupures de chaîne semble prépondérant dans le cas de l'EVA, initialement réticulé. Nous notons également que la microstructure des encapsulants étudiés n'est pas impactée significativement par l'irradiation UV. La diversité des populations de cristallites formées dépend simplement de la température de test tandis que le taux de cristallinité reste stable.

Les réactions entraînant réticulation et coupures de chaîne provoquées par la photooxydation des TPO influencent aussi leurs propriétés viscoélastiques à l'état fondu. Leur élasticité a ainsi augmenté significativement en 1200 h de test sous lampe xénon. *A contrario*, les propriétés viscoélastiques de l'EVA n'ont pas évolué. Cette stabilité peut s'expliquer par le haut degré de réticulation de l'EVA déjà atteint en fin de lamination.

Les propriétés de barrière aux gaz sont également altérées par les changements de structure moléculaire et de microstructure. Après recuit thermique à 83 °C ou irradiation sous UV à cette même température, on observe une augmentation de la perméabilité de l'encapsulant à l'oxygène, pouvant alors alimenter les réactions de photooxydation et de photoblanchiment post-jaunissement. Ces deux types de

vieillissements semblent aussi permettre une augmentation de la solubilité de la vapeur d'eau dans l'encapsulant. Cette altération serait à l'origine de l'accélération des réactions de dégradation impliquant l'eau, le verre et la technologie de cellule PV SHJ testée en chaleur humide après préconditionnement du module. De plus, elle pourrait aussi faciliter la dégradation des interfaces encapsulant/cellule qui entraîne la délamination du module PV.

Références

- [1] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, M. Vite, M. Hidalgo. A comparative study of calorimetric methods to determine the crosslinking of the ethylene-co-vinyl acetate polymer used as a photovoltaic encapsulant. *Journal of Polymer Science, Part B*, 55, 2017, 866-876.
- [2] R. F. M. Lange, Y. Luo, R. Polo, J. Zahnd. The lamination of (multi)crystalline and thin film based photovoltaic modules. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 2011, 127-133.
- [3] D. R. Burfield. DSC studies of linear low density polyethylene. Insights into the disrupting effect of different comonomers and the minimum fold chain length of the polyethylene lamellae. *Die Makromolekulare Chemie*, 186, 1985, 2415-2674.

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de thèse ont été orientés selon plusieurs objectifs, tels que la détection et l'identification des mécanismes de dégradation des modules PV exposés au rayonnement UV ainsi que l'étude du rôle de l'encapsulant dans la diminution de leurs performances. Par ailleurs, l'influence des paramètres de test sur le mécanisme et la cinétique de vieillissement de l'encapsulant a aussi été étudiée afin de conclure quant à la possibilité d'accélérer les tests de durabilité des modules PV sans compromettre leur représentativité vis-à-vis du vieillissement en milieu d'opération.

Dégradations des modules photovoltaïques sous UV

Dans un premier temps, nous avons analysé le comportement de mini-modules PV bi-verre avec cellule SHJ lors de divers tests de vieillissement. Différents encapsulants ont été utilisés dans la conception des modules (EVA ou TPO). Parmi ces matériaux, certains sont pourvus d'absorbeurs UV (encapsulants *high cut-off*) et d'autres n'en comportent pas (encapsulants *low cut-off*). Ces modules ont été testés en conditions de vieillissement accéléré sous UV (lampe xénon, 83 °C, 100 W.m⁻² d'UV). Lors de cette étude, nous avons détecté le *light soaking* des cellules SHJ, qui se traduit par une diminution modérée de la résistance série.

Nous avons également mis en évidence un phénomène conduisant à la diminution de la transparence du TCO (UVID) de la cellule PV ou du verre en face avant du module PV (solarisation).

Toutefois, la sévérité de cette dégradation est plus faible que celle du jaunissement des modules PV, qui touche spécifiquement ceux disposant d'un encapsulant *high cut-off*. Après 4200 h de test, la perte d' I_{sc} associée dépasse 4 % dans le cas de l'EVA. Notons que le phénomène de jaunissement des modules PV est contrebalancé sur ses bords par le photoblanchiment des chromophores responsables de la coloration de l'encapsulant *high cut-off* sous UV. La perte d' I_{sc} locale n'est plus néfaste pour ces surfaces photoblanchies, cependant les conséquences de cette dégradation en conditions réelles restent à évaluer et à reproduire à l'aide d'essais séquentiels à concevoir.

Des modules ont aussi été exposés en extérieur pendant 17 mois. Les échantillons n'ont pas montré de perte de performance, à l'exception des modules avec cellule SHJ et EVA. Ces derniers ont présenté une perte d'adhésion entre l'encapsulant et le TCO, un court-circuit de la cellule, sa désactivation partielle ainsi que sa dépassivation. Les pertes de puissance mesurées peuvent atteindre 25 %. La meilleure résistance des modules avec EVA *high cut-off* suggère que le rayonnement UV est impliqué dans ces phénomènes de dégradation. Néanmoins, d'après les premiers tests réalisés, la seule exposition aux UV ne permet pas leur développement. Les pertes de performances constatées seraient donc dues aux actions combinées de plusieurs contraintes environnementales, telles que le rayonnement UV, les sollicitations mécaniques ou l'humidité.

Afin de les identifier, nous avons réalisé des tests séquentiels pour tenter de reproduire différentes contraintes auxquelles sont exposés les modules PV en extérieur. Le module subissant des contraintes thermomécaniques dans son milieu d'installation, nous avons soumis les échantillons préalablement exposés sous UV à un test en cyclage thermique (CT). Bien que la délamination des modules n'ait pas été observée, une augmentation de la résistance série au centre de la cellule PV a été constatée. Elle pourrait être liée à l'introduction d'impuretés dans la cellule lors de sa fabrication.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la combinaison du rayonnement UV et de la présence

d'eau dans le module PV. Tout d'abord, des mini-modules ont été vieillis en chaleur humide (DH) pendant 1000 h. A l'issue du vieillissement, ils ont montré des pertes de puissance pouvant atteindre 20 %, dues à une désactivation partielle et à une dépassement de la cellule PV, telles qu'observées en extérieur. D'après la littérature, cette dégradation est liée à une réaction impliquant l'eau, la cellule SHJ et le verre. Nous notons également que cette dégradation semble être accélérée en présence d'absorbeurs UV.

D'autres modules ont été préalablement irradiés sous UV avant d'être exposés en DH. Bien que le rayonnement visible et infrarouge de la lampe xénon semble limiter les dégradations observées en DH, les photons UV et le recuit thermique les intensifient. Ces observations mettent en évidence une synergie entre les dégradations provoquées sous UV et celles en DH. Après avoir été testés en DH, des modules ont subi un vieillissement accéléré sous UV (lampe xénon). L'irradiation sous lumière visible et infrarouge a permis une bonification remarquable des performances des modules qui pourrait être liée à un phénomène apparenté au *light soaking* de la cellule PV SHJ.

Ces différents essais ont été suivi d'un vieillissement en cyclage thermique pour solliciter mécaniquement la structure du module PV après modification des propriétés de l'encapsulant et de la cellule PV par irradiation UV et pénétration d'eau. En complexifiant de cette façon la séquence de test, nous tentons de nous rapprocher des conditions environnementales du milieu d'opération. La délamination des modules PV n'a pas été observée. Néanmoins, l'imagerie par luminescence témoigne d'un mécanisme réactionnel supplémentaire. Puisque les modules avec encapsulant *low cut-off* sont les plus touchés, le rayonnement UV pourrait être impliqué dans ce phénomène non identifié.

Dégradations des encapsulants sous UV

En parallèle des essais sur mini-modules, nous avons étudié le vieillissement sous UV des encapsulants utilisés dans leur fabrication. Après un test sous lampe xénon, à 68 °C et 100 W.m⁻² d'UV, la caractérisation par spectroscopie FTIR a révélé la photooxydation des films d'EVA et de TPO. Ses effets sont modérés par le manque d'oxygène au centre des modules PV bi-verre, ainsi que la présence d'absorbeurs UV dans les encapsulants *high cut-off*.

En outre, la disparition de ces absorbeurs UV lors des tests de vieillissement accélérés sous UV a été mise en évidence par spectroscopie UV-Visible. Cela peut s'expliquer en partie par la décomposition photolytique de l'absorbeur UV sous rayonnement UV. Elle conduit à la formation de chromophores responsables du jaunissement de l'encapsulant, qui ont été détectés pour des films d'encapsulant épais ($e > 400 \mu\text{m}$) en l'absence d'oxygène. En présence d'oxygène, les chromophores disparaissent par photoblanchiment. Dans le cas où l'encapsulant se présente sous forme de films fins, les absorbeurs UV sont susceptibles de migrer en surface et de s'évaporer, d'où l'absence de jaunissement. Ces observations expliquent le jaunissement au centre des mini-modules PV disposant d'un encapsulant *high cut-off* ainsi que son absence sur les bords où l'oxygène et les absorbeurs UV sont susceptibles de diffuser.

L'influence des paramètres de vieillissement accéléré sous UV (irradiance et longueurs d'onde) sur le mécanisme et la cinétique de la photooxydation des encapsulants a été étudiée sur un TPO. Pour ce faire, des films d'encapsulant ont été placés dans des chambres de vieillissement à LED UV émettant à 305 ou 365 nm. L'augmentation de la température entre 62 et 82 °C permet d'accélérer les réactions chimiques impliquées selon une loi d'Arrhenius. Une énergie d'activation de $140 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été calculée pour un TPO vieilli sous LED 305 nm à 20 W.m⁻² d'UV. On notera toutefois que l'augmentation de la température modifie légèrement la stœchiométrie des réactions du mécanisme.

Sous LED 305 nm, à 82 °C, l'augmentation de l'irradiance UV entre 12 et 28 W.m⁻² provoque également une accélération de la photooxydation du TPO étudié. Avec un coefficient de Schwarzschild

de 0.4, cette accélération est toutefois bien inférieure à celle prédite par la loi de réciprocité.

Par ailleurs, la cinétique et le mécanisme de photooxydation de la matrice polymère dépendent donc du spectre d'émission de la source UV. Ainsi les réactions de Norrish ont été mises en évidence sous LED 305 nm, alors qu'elles ne se produisent pas sous LED 365 nm. De plus, les absorbeurs UV de l'encapsulant TPO ont une efficacité qui dépend de la longueur d'onde d'irradiation. L'effet des absorbeurs UV, qui se traduit par un ralentissement de la photooxydation, est ainsi plus marqué à 305 nm qu'à 365 nm.

Nous avons montré par la suite que la photooxydation des encapsulants provoque, en plus de coupures de chaîne, une réticulation de la matrice polymère. Ces changements de structure moléculaire influent sur la cinétique de cristallisation du polymère. Toutefois, elles ne semblent pas modifier significativement l'arrangement des cristallites formées ou le taux de cristallinité, du moins pour un photovieillissement accéléré de 1000 heures sous lampe xénon.

Par ailleurs, les propriétés viscoélastiques à haute température ($T > 100$ °C) des TPO étudiées ont évolué lors de ce test. Pour des temps de vieillissement plus longs, il est possible que ces changements se répercutent à température ambiante, changeant le comportement mécanique de l'encapsulant en condition d'opération du module PV. De telles modifications n'ont pas été détectées pour l'EVA, déjà fortement réticulé.

Une augmentation de la perméabilité de l'encapsulant à l'oxygène a été observée en cours de vieillissement accéléré. Bien que les données soient insuffisantes pour dissocier la potentielle implication des UV de l'effet du recuit thermique du polymère, nous pouvons conclure qu'en condition de photovieillissement accéléré, des mécanismes tels que la photooxydation de la matrice polymère ou le photoblanchiment des chromophores responsables du jaunissement sont accélérés par un apport d'oxygène croissant. Dans ces conditions, la solubilité de la vapeur d'eau dans l'encapsulant peut également augmenter, permettant une concentration plus importante d'eau entre le verre et la cellule PV. Ceci peut expliquer que le préconditionnement sous UV (sans radiations visibles ou IR) des modules PV SHJ semble intensifier leur dégradation en DH.

Conclusion et perspectives

Par son impact sur les propriétés de l'encapsulant, les modifications chimiques de la matrice polymère sous rayonnement UV peuvent à terme influencer le vieillissement du module PV tout entier. Il est donc nécessaire d'en tenir compte lorsque l'objectif du test de vieillissement est d'évaluer la durabilité du module PV dans son milieu d'opération.

Les dégradations de l'encapsulant sous irradiation UV (300 à 400 nm) peuvent diminuer la résistance du module PV à certaines contraintes environnementales, telles que l'humidité et le cyclage thermique. Ces dégradations sont accélérées par une augmentation modérée de l'irradiance UV et de la température de l'enceinte de vieillissement. Il est en revanche déconseillé d'utiliser une source de lumière avec un spectre d'émission UV qui s'éloigne de celui du soleil lors d'un test de vieillissement accéléré.

Les cellules SHJ seraient sensibles au rayonnement UV mais elles peuvent également montrer une amélioration de leurs performances sous lumière visible et infrarouge après vieillissement.

Les absorbeurs UV des encapsulants sont aussi dégradés sous UV, empêchant aujourd'hui une protection optimale des cellules PV. Une amélioration de leur stabilité ou celle de la cellule sous UV permettrait d'empêcher le jaunissement des modules PV et des pertes optiques associées.

De plus amples études doivent être menées pour continuer d'enrichir la liste des dégradations des modules PV en fonction de leur technologie. Dans le cas des modules SHJ avec EVA, une analyse du

vieillessement sous UV de l'interface entre encapsulant et cellule en présence d'eau pourrait améliorer la compréhension du phénomène de délamination observé lors de leur exposition en extérieur. La pluralité des mécanismes de dégradation des encapsulants et des cellules PV justifie une irradiation des modules avant et après chaque autre essai dans une séquence de test représentative des conditions de vieillissement naturel. Un équipement de vieillissement dédié aux modules PV et disposant d'un contrôle fin des différents paramètres de test de photovieillessement (spectre, irradiance, température) permettrait de déterminer les conditions d'accélération optimales des dégradations mentionnées, en fonction du milieu d'opération des modules testés.

A. Imagerie par luminescence

Nous présentons dans cette annexe trois techniques de caractérisation basée sur la mesure de luminescence des éléments du module PV. Il s'agit de l'imagerie d'électroluminescence, de photoluminescence et de fluorescence UV.

Imagerie d'électroluminescence

L'imagerie d'électroluminescence est une technique d'analyse particulièrement adaptée. Il s'agit là de mettre le module PV sous tension dans une enceinte privée de lumière. Une fois alimentées, les cellules photovoltaïques émettent des photons infrarouges qui peuvent être collectés par une caméra adaptée : c'est l'électroluminescence. La lumière émise correspond à l'énergie produite lors de la recombinaison radiative des électrons injectés avec les trous présents dans le semi-conducteur. Dans le cas du silicium cristallin, l'énergie de gap indirect est de 1.12 eV à 300 K [1]. La transition électronique correspond donc à une émission de radiation à environ 1100 nm [2]. Si le rayonnement induit est très faible du fait que le gap franchi par l'électron soit indirect (interaction avec un phonon nécessaire pour le transfert en bande de valence), son intensité est suffisante à l'échelle de la cellule ou du module PV. Les images obtenues mettent en relief les défauts des cellules dont l'émission infrarouge (IR) est alors affectée. Ainsi, nous pouvons observer en Figure 128 une fissure sur la cellule PV présentée (point A) ainsi qu'une zone de forte recombinaison (point B, présence de défauts de surface ou dans l'épaisseur du silicium).

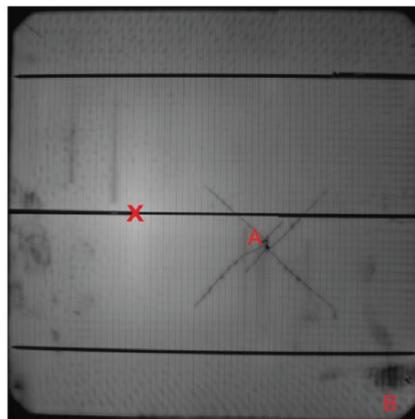


Figure 128 : Cliché d'électroluminescence d'une cellule PV au silicium monocristallin [3].

L'imagerie de photoluminescence

L'électroluminescence du module est affectée par les pertes résistives. En effet, le courant injecté peut-être en partie dissipé par effet Joule à certains endroits de la structure, par exemple au niveau d'un ruban d'interconnexion décollé [4]. Permettant de s'affranchir de cet effet, l'imagerie de photoluminescence peut donc être utilisée en complément de l'EL pour distinguer entre autres les zones de hautes résistances électriques par comparaison des clichés [5]. Comme le montre la Figure 129, cette technique requiert seulement l'illumination de la cellule par un rayonnement visible ou infrarouge (par exemple la lumière solaire [6]) et peut donc être appliquée à des dispositifs sans électrodes tel qu'un lingot de silicium [7].

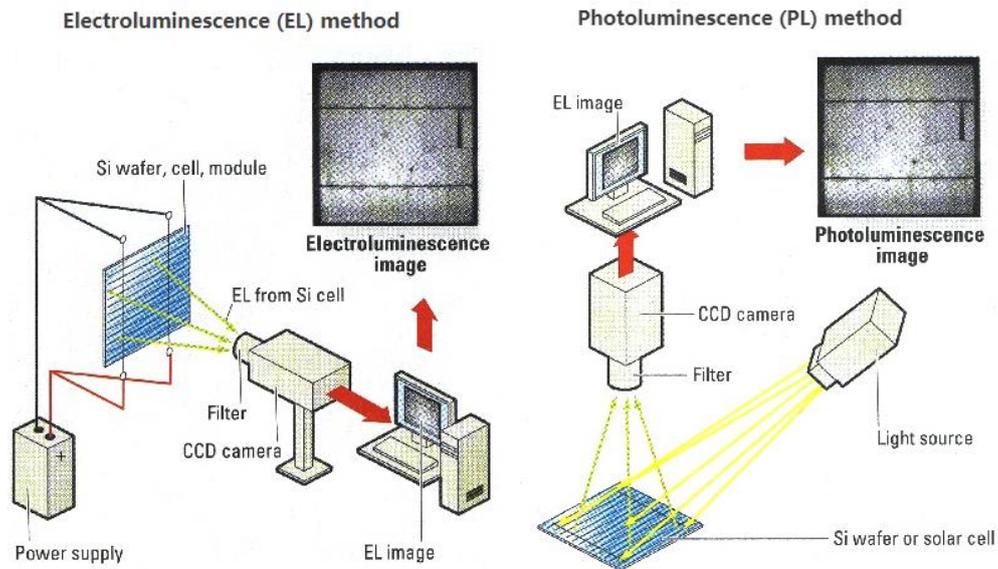


Figure 129 : Montages de l'imagerie par électroluminescence et photoluminescence sur cellule PV de base silicium [8].

L'absorption de la lumière par le semi-conducteur provoque la formation de paires électron-trou dont une partie seront impliquées dans des recombinaisons radiatives. Le silicium émet alors dans la gamme de longueur d'onde associée à son énergie de gap indirect (proche IR). Les reste des paires électron-trou peuvent subir entre autres une recombinaison non radiative de surface ou Shockley-Read-Hall, qui dépendent respectivement de la qualité de passivation des interfaces et de la densité de défauts dans le silicium [9]. L'intensité de l'émission IR mesurée informe sur l'équilibre entre recombinaisons radiatives et non radiatives, et donc sur la présence de défauts dans le silicium ainsi que sur sa passivation. Une variation de l'intensité de l'émission peut aussi mettre en évidence un changement des propriétés optiques des cellules ou des matériaux d'encapsulation.

Imagerie de fluorescence UV

Il est également possible de réaliser de l'imagerie par photoluminescence par irradiation UV. Il s'agit ici d'exploiter la fluorescence des chromophores apparus lors de la dégradation des additifs de l'encapsulant pour mettre en évidence le jaunissement d'un module photovoltaïque [10]. Dans ce but, les échantillons sont exposés à une source UV qui va généralement de 350 à 380 nm et la distribution surfacique de la réémission du module est analysée [11]. Cela permet de rapidement discriminer les zones jaunies des zones restées claires. Un tel contraste est illustré en Figure 130.

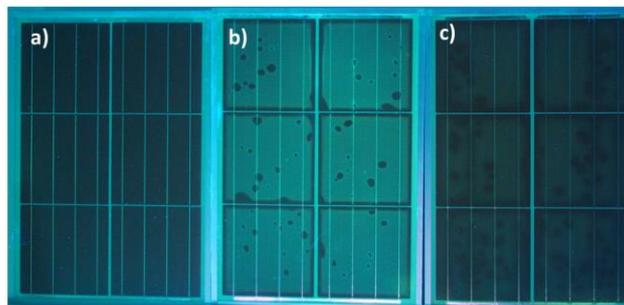


Figure 130 : Clichés de fluorescence UV d'un module (a) neuf, (b) après illumination en enceinte et (c) après 1.5 ans de stockage [12]. On observe sur le module irradié une forte fluorescence de l'encapsulant au-dessus des cellules, qui est plus subtile sur le module stocké et absente sur le neuf.

Cependant, malgré la commodité de la technique, il faut porter une attention particulière à

l'interprétation des clichés de fluorescence UV. En effet, les émissions de différentes espèces peuvent se superposer, ce qui complique la compréhension des mécanismes impliqués. Par exemple, Adothu *et al.* ont pu observer une fluorescence UV comparable dans deux modules vieillis sous UV, là où une mesure colorimétrique révélait une différence significative dans l'intensité du jaunissement [13]. Cet écart a toutefois été bien mis en évidence par la fluorescence des chromophores responsables de la décoloration sous illumination à 532 nm. Cela peut s'expliquer par le décalage de l'absorption de l'encapsulant vers les longueurs d'onde supérieures au cours du vieillissement sous UV, comme montré en Figure 131.

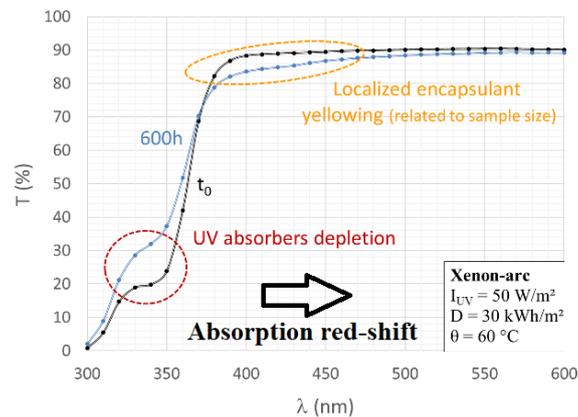


Figure 131 : Evolution du spectre de transmission d'un encapsulant lors d'un test de vieillissement accéléré sous UV. Adapté de [14].

En utilisant dans notre étude une source visible est non UV, il est possible de mieux distinguer la fluorescence des produits de dégradation de celle des encapsulants dans leur état initial.

B. Caractérisation par *flash test*

Afin de mieux interpréter les clichés des modules obtenus par les différentes techniques d'imagerie, nous pouvons également faire appel à des mesures par simulateur solaire de type *flash test*. Cette technique permet de quantifier l'évolution des performances électriques du module PV et d'apporter dans le même temps des précisions quant à la nature des défauts observés en EL ou PL. Pour expliquer son principe, nous présentons ici le modèle électrique de la cellule et du module. Tout d'abord, une cellule photovoltaïque a un comportement électrique différent selon qu'elle soit illuminée ou non. Elle peut être modélisée par un générateur de courant en parallèle d'une diode dans le premier cas et d'une simple diode dans le second. Les pertes électriques de la cellule étant assimilables à une résistance parasite, son fonctionnement peut être illustré par le modèle à une diode, présenté en Figure 132. La résistance série R_s correspond aux pertes résistives dans les différents matériaux conducteurs et la résistance shunt R_{sh} modélise les courants de fuite aux endroits où l'isolation électrique du système est compromise [15].

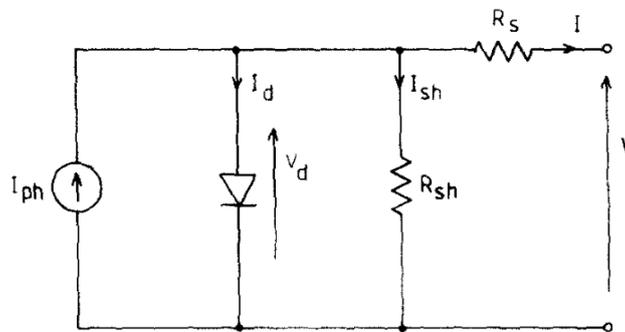


Figure 132 : Représentation schématique de la cellule PV par le modèle à une diode [16].

Dans un module PV, les cellules sont en série. Illuminées, leurs tensions s'accumulent tandis que le courant photogénéré est limité par la cellule la moins performante. Pour évaluer les performances électriques totales du module, on trace sa courbe I-V (courant en fonction de la tension) sous illumination en faisant varier la tension à ses bornes et en mesurant pour chaque tension le courant généré. L'illumination étant très brève (moins d'une seconde), on parle de flash test. Les conditions de tests sont normées (STC pour *Standard Tests Conditions*). L'éclairement s'élève à 1000 W.m^{-2} (spectre AM 1.5G) et la température du module PV à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [17]. La courbe I-V (Figure 133) permet une fois tracée de déterminer quatre paramètres électriques fondamentaux :

- La tension à circuit ouvert V_{OC} , tension à courant nul, affectée par la qualité de la passivation des interfaces des différentes couches de la cellule PV.
- Le courant de court-circuit I_{SC} , courant généré pour une tension nulle, qui est principalement associé aux performances optiques. Il est proportionnel à la surface de la cellule.
- V_{mpp} et I_{mpp} , respectivement tension et courant au point de puissance maximale.

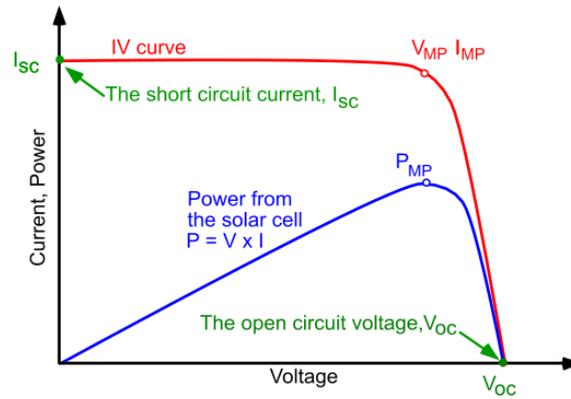


Figure 133 : Courbe I-V d'un module photovoltaïque [18].

Les données recueillies permettent le calcul de la puissance maximale délivrée par le module PV :

$$P_{mpp} = V_{mpp} \times I_{mpp} \quad (18)$$

On calcule également le facteur de forme FF qui quantifie l'écart du module PV vis-à-vis d'un générateur photovoltaïque idéal et le rendement de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique η :

$$FF = \frac{V_{mpp} I_{mpp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (19)$$

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{incident}} \quad (20)$$

C. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse pouvant permettre d'identifier la nature d'un composé chimique. Dans nos travaux, nous utilisons la spectroscopie FTIR en transmission pour suivre l'avancement de la photooxydation des films fins et la microspectroscopie FTIR pour déterminer le niveau d'oxydation à cœur sur des échantillons extraits des modules PV, trop épais pour être directement analysés en transmission.

Spectroscopie FTIR en transmission

L'analyse d'un film fin par spectroscopie FTIR en transmission consiste à placer l'échantillon sous un rayonnement infrarouge (IR) polychromatique (2.5 à 25 μm) fourni par une source à large bande comme une lampe à filament de tungstène. L'intensité du rayonnement transmis par l'échantillon pour chaque longueur d'onde est mesurée. Ces valeurs sont divisées par l'intensité reçue sans échantillon à ces mêmes longueurs d'onde pour tracer le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon, donné en absorbance (sans dimension) en fonction du nombre d'onde σ ($\sigma = 2\pi/\lambda$).

A partir de ce spectre d'absorbance, il est possible de déterminer les liaisons chimiques qui constituent l'espèce chimique analysée et ainsi identifier la nature du composé. En effet, les molécules sont susceptibles d'absorber les photons infrarouges correspondant à l'énergie de vibration de leurs liaisons chimiques à condition que leur moment dipolaire varie lors de cette vibration. L'exemple de l'eau est donné en Figure 134-a. Chaque absorption de photon IR se fait donc pour un nombre d'onde précis, en quelque sorte signature de la liaison associée. En mesurant l'absorption infrarouge d'un composé, les modes de vibrations permis par l'absorption des photons peuvent être associés aux différentes bandes du spectre obtenu à l'aide de tables. A titre d'exemple, le spectre d'absorption IR de l'eau en Figure 134-b révèle les trois modes de vibration pouvant être déclenchés par absorption d'un photon IR.

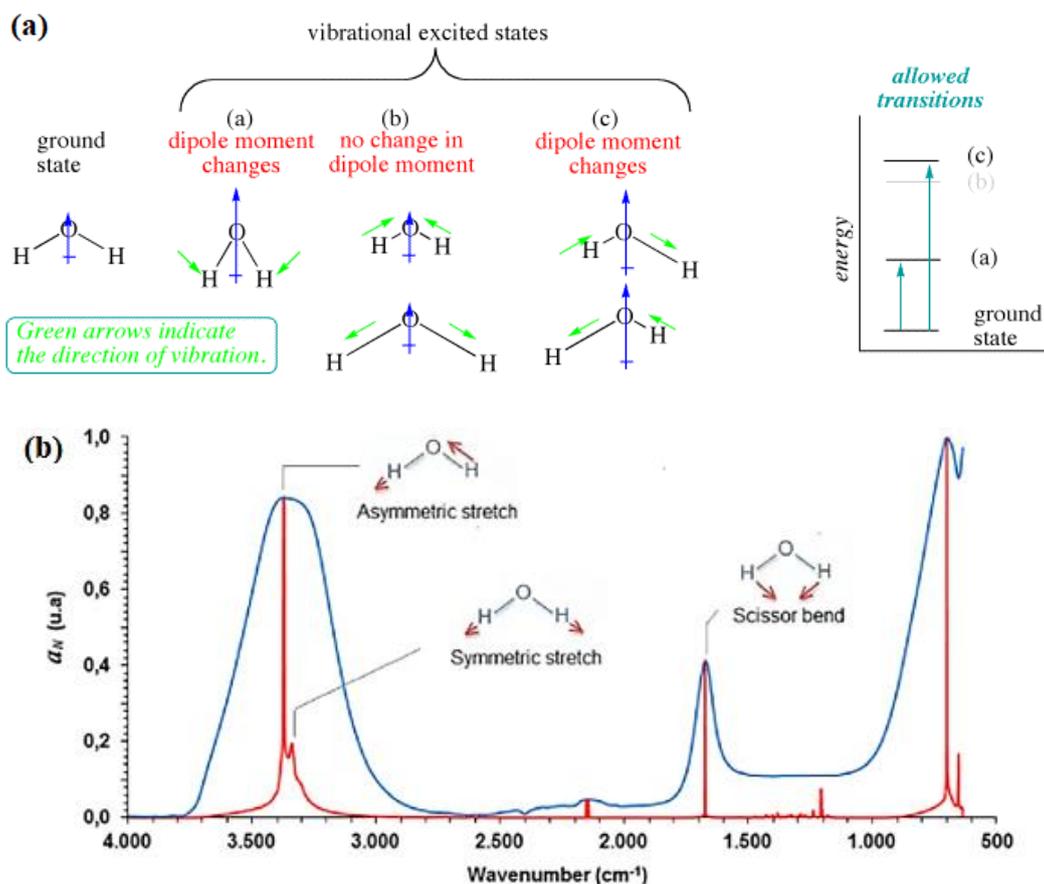


Figure 134 : Etats vibrationnels d'une molécule d'eau avec états d'énergie associés (a) [19] et spectre d'absorption IR de l'eau (courbe bleue en (b)). Adapté de [20]. La courbe rouge correspond à la transformation du spectre par déconvolution des différentes bandes d'absorption.

Ces informations permettent alors d'identifier au moins une partie des liaisons chimiques présentes dans le composé. On notera toutefois qu'il peut y avoir un couplage entre les modes de vibrations des différentes liaisons chimiques du composé étudié, ce qui peut modifier la quantité d'énergie nécessaire pour la transition vibrationnelle. Les nombres d'onde associés aux liaisons dépendent ainsi de l'environnement chimique. De plus, les bandes proches sur le spectre d'absorption sont généralement convoluées, comme cela est le cas en Figure 134-b vers 3300 cm^{-1} . L'identification précise d'un maximum ou un traitement de déconvolution est donc requis pour associer lesdites bandes à leurs liaisons chimiques.

L'acquisition des spectres d'absorption IR permet de suivre l'avancement de la photooxydation des polymères. En effet, les spectres successifs d'un même échantillon au cours de sa photooxydation montrent l'apparition et la disparition de certaines bandes d'absorption correspondant à des fonctions chimiques. Ainsi, le spectre d'absorption IR d'un polyéthylène en Figure 135 montre de nouvelles bandes IR qui apparaissent progressivement lors de sa photooxydation. On détecte une bande fine à 1640 cm^{-1} et une bande large avec un maximum à 1712 ainsi que des épaulements à 1730 et 1785 cm^{-1} .

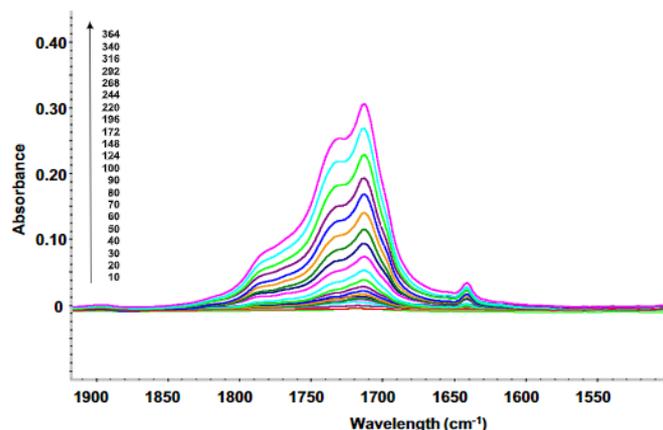


Figure 135 : Evolution, dans la région des carbonyles, du spectre d'absorption IR d'un film de polyéthylène en cours de photooxydation [21].

Le Tableau 22, extrait du même article, associe les bandes observées aux produits de photooxydation. Cette évolution du spectre d'absorption correspond à une formation de carbonyles causé par le mécanisme de photooxydation présenté en 1.2.2.

Tableau 22 : Caractéristiques infrarouges de produits de photooxydation du polyéthylène [21].

Composé	Maximum d'absorption (cm ⁻¹)	Coefficient d'absorption molaire (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
Alcool lié et hydroperoxyde lié	3420 (large)	-
Acide carboxylique	1713 (fin)	680
Cétone	1720 (fin)	350
Ester	1735 (fin)	500
Lactone	1785 (fin)	720
Vinyle	909 (fin)	122
Vinylène	965 (fin)	100

Le tableau présente également des coefficients d'absorption molaire, dont la valeur dépend du changement de moment dipolaire associée au mode de vibration considéré. Ces coefficients permettent de calculer à partir des spectres d'absorption la concentration absolue c_X d'une espèce chimique avec une fonction X absorbant dans l'infrarouge grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A(\sigma_X) = \varepsilon_X e c_X \quad (21)$$

où $A(\sigma_X)$ est l'absorption de la bande au nombre d'onde σ_X correspondant à la fonction chimique X , $\varepsilon(X)$ le coefficient d'absorption molaire de cette fonction et e l'épaisseur du film analysé.

Notons que ce calcul est possible à condition que les bandes soient déconvoluées et les espèces chimiques clairement identifiées.

En spectroscopie, les mesures des absorbances correspondant aux différentes fonctions chimiques d'intérêt (carbonyles par ex.) peuvent être calculées par différence de l'absorbance mesurée au maximum de la bande d'absorption avec le niveau d'absorbance d'une ligne de base. Cette méthode permet de comparer les spectres d'un même matériau avec une référence commune. La ligne de base est une droite reliant deux points isobestiques, c'est-à-dire des points qui ne varient pas lors de la photooxydation du polymère.

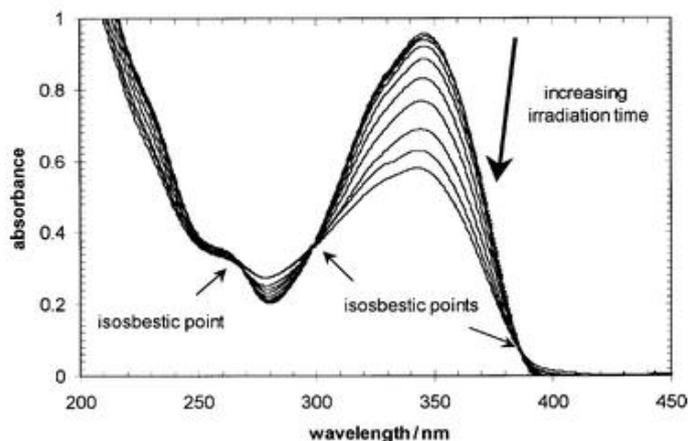


Figure 136 : Evolution du spectre d'absorption UV d'un composé aromatique lors de sa photooxydation [22].
 Les points isobestiques sont localisés entre une bande d'absorption d'intensité croissante et une autre dont l'intensité décroît.

Les points isobestiques sélectionnés sont généralement ceux qui se trouvent de part et d'autre de la bande d'absorption d'intérêt.

Par ailleurs, notons que certaines conditions sont nécessaires pour obtenir des spectres exploitables par spectroscopie FTIR en transmission. Tout d'abord, l'absorbance est fonction de l'épaisseur de matériau traversé par la lumière comme l'indique la loi de Beer-Lambert (21). L'échantillon étudié doit donc avoir une épaisseur contrôlée afin que les bandes d'absorption soient visibles et ne saturent pas (transmission nulle). Dans le cas du polyéthylène, il est convenable de sélectionner des échantillons d'épaisseur inférieure à 100 μm [21]. Enfin, l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère ont une absorbance conséquente dans le domaine spectral d'intérêt pour l'étude de la photooxydation. La caractérisation de l'échantillon requiert donc la purge de l'appareil de mesure par un gaz inerte pour éliminer les signaux parasites dus à ces molécules.

Microspectroscopie IR

La microspectroscopie IR est une technique de spectroscopie utilisée pour observer les changements induits par la photooxydation dans l'épaisseur d'un film polymère ($e > 100 \mu\text{m}$), ce qui permet de déterminer l'existence ou non d'un profil d'oxydation. Il s'agit en fait d'un spectrophotomètre infrarouge capable de faire une mesure sur une surface très petite qui peut atteindre 25 μm^2 . Pour une application sur des films d'encapsulant épais, une fine lamelle est préalablement découpée à l'aide d'un microtome dans la largeur de l'échantillon (Figure 137).

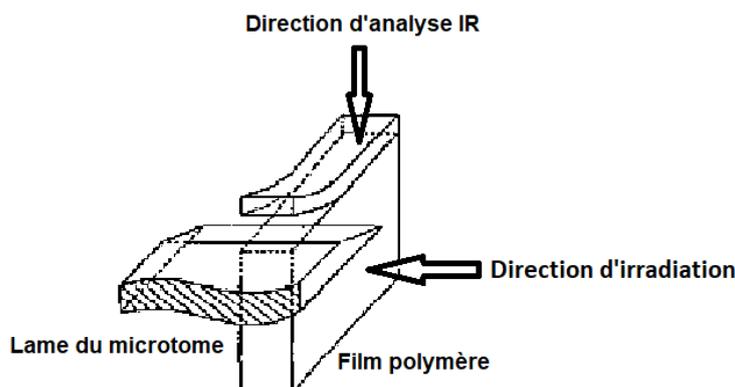


Figure 137 : Schéma de la découpe des lamelles pour analyse en microspectroscopie IR. Adapté de [23].

Les encapsulants étant souples à température ambiante, ils doivent être refroidi en deçà de leur température de transition vitreuse pour devenir suffisamment rigide et permettre une découpe aisée. Cela peut se faire par aspersion d'azote liquide. Une fois la lamelle préparée, le spectrophotomètre FTIR effectue des mesures régulières le long de sa largeur. Ces points de mesures représentent alors l'état de l'encapsulant à différentes épaisseurs dans le film originel. La mesure est réalisée par transmission car les lamelles ont une largeur ne dépassant pas 50 μm et laissent donc filtrer une partie du signal. Cette méthode permet alors de passer outre la limitation d'épaisseur des échantillons pour l'analyse infrarouge par transmission malgré l'épaisseur importante des films vieilliss. Notons qu'elle permet aussi de s'affranchir de l'état de surface des échantillons d'encapsulants extraits des modules PV vieilliss.

D. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique de caractérisation permettant d'évaluer la transmission, la réflexion ou l'absorption d'un échantillon du domaine ultraviolet jusqu'au proche infrarouge (190 à 2500 nm dépendamment de l'instrument de mesure) [24]. L'analyse des spectres obtenus fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon étudié et dans notre cas sur celle des absorbeurs UV contenus dans les encapsulants *high cut-off*. Pour cela, l'échantillon est soumis au rayonnement d'une lampe à large spectre (deutérium pour l'UV et tungstène pour le visible/IR) filtrée par un monochromateur faisant varier la longueur d'onde de la radiation au fur et à mesure de l'acquisition. Le spectre d'absorption du matériau étudié est alors obtenu par la relation suivante :

$$A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (22)$$

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité de la lumière avant transmission par l'échantillon et I l'intensité transmise.

Il est important de noter que le résultat d'une caractérisation par spectroscopie (UV-Vis ou FTIR) dépend de l'épaisseur de l'échantillon analysé. Nous rappelons que l'absorbance A d'un milieu est liée à la distance e parcourue par la lumière dans ce milieu par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)ec \quad (23)$$

avec ε le coefficient spécifique d'absorbance molaire et c la concentration du matériau en chromophores absorbant à la longueur d'onde λ .

Du fait de cette loi, la spectroscopie UV-Visible est également une technique de caractérisation quantitative, à même de suivre l'évolution de la concentration en absorbeurs UV des encapsulants en fonction du temps de vieillissement. Par exemple, une disparition des bandes d'absorption de deux types de benzophénone présentées en Figure 138 (BP-4 et 4-HBP) met en évidence une perte de ces absorbeurs UV au cours d'un test de vieillissement accéléré sous UV de 32 h.

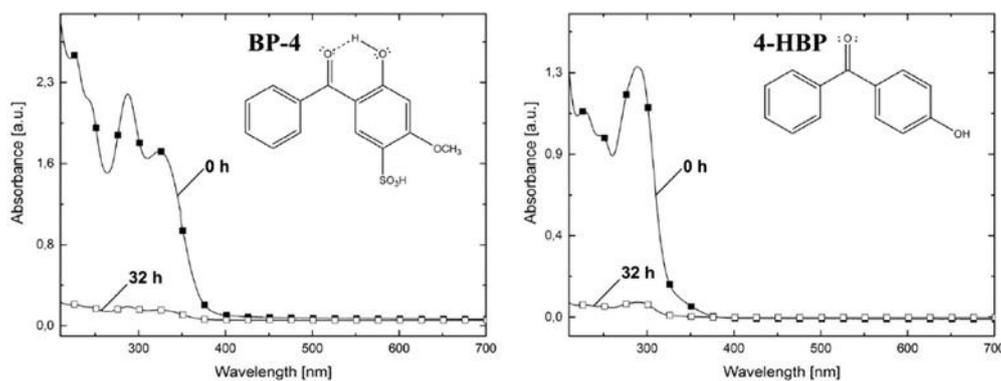


Figure 138 : Mise en évidence de la disparition de benzophénone lors d'un vieillissement accéléré sous UV de 32 heures [25].

E. Propriétés viscoélastiques des encapsulants

En rhéologie, nous étudions le comportement mécanique des matériaux, c'est-à-dire leur réponse en déformation par rapport à une contrainte qui leur est appliquée. Etant viscoélastiques, les encapsulants ont des propriétés mécaniques hybrides, entre celles d'un liquide et celle d'un solide parfait. Pour qualifier ce caractère hybride, nous cherchons à étudier la réponse mécanique des encapsulants à un effort de cisaillement.

Considérons un pavé droit de dimension $h \times b \times L$. Lorsqu'une force P parallèle à sa base est appliquée, l'objet est contraint et se déforme. Sur la Figure 139, la force est appliquée sur sa face supérieure.

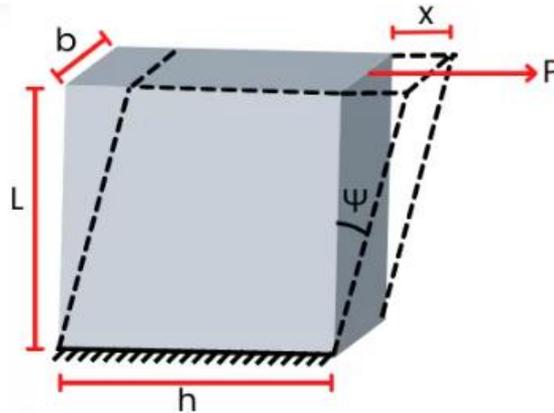


Figure 139 : Déformation d'un solide soumis à une force de cisaillement [26].

La contrainte σ développée entraîne un déplacement x de la face dans la direction de la force P . La valeur de cette contrainte dépend de la force et de l'aire de la surface de la face :

$$\sigma = \frac{\|P\|}{bH} \quad (24)$$

La déformation de cisaillement ε engendrée par le déplacement de la face supérieure vaut :

$$\varepsilon = \tan \psi$$

On peut alors définir le module de cisaillement défini comme le rapport de la contrainte sur la déformation :

$$G = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (25)$$

Notons que le matériau peut être sollicité dans d'autres directions. Lors d'un essai de traction, par exemple, la direction de sollicitation est perpendiculaire à celle du cisaillement et le module correspondant est nommé E . Dans le cas de faibles déformations, on peut considérer qu'un polymère est incompressible. Alors, E étant proportionnel à G , son évolution évaluée par test de traction est similaire à celle du module mesuré par essai de cisaillement [27]. Ce module peut être extrait d'une courbe contrainte-déformation du matériau. Comme le montre la Figure 140, il s'agit du coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe (domaine élastique linéaire).

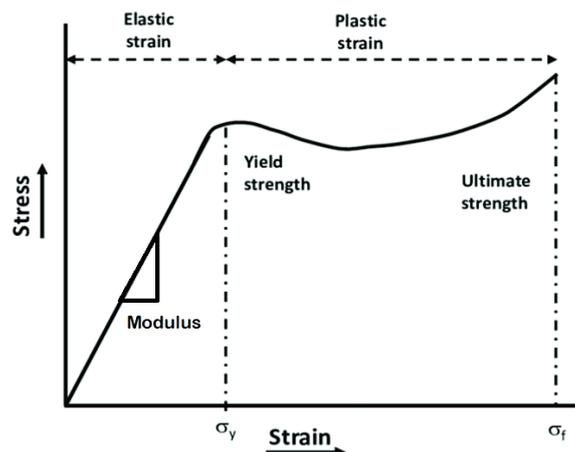


Figure 140 : Courbe contrainte-déformation d'un polymère amorphe [28].

Lorsque la force P est appliquée périodiquement, la réponse en déformation d'un matériau viscoélastique accuse un retard sur la variation de contrainte car une partie de l'énergie transmise est dissipée par un réarrangement de la structure du matériau (partie dite « visqueuse »). En rhéologie, les échantillons sont soumis à une sollicitation sinusoïdale et le décalage temporel entre les maximums de contrainte et de déformation est appelé retard de phase et noté δ (Figure 141).

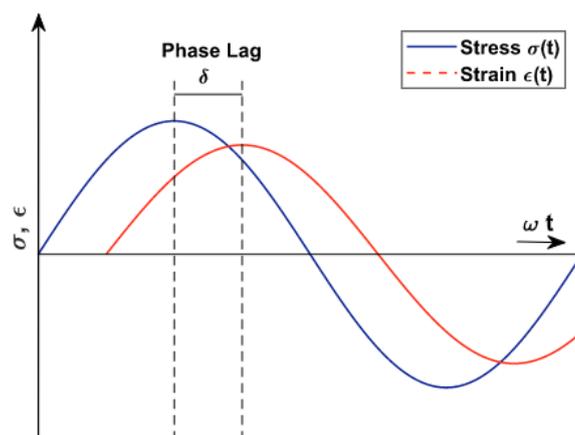


Figure 141 : Evolution de la contrainte et de la déformation d'un matériau viscoélastique lors d'une sollicitation sinusoïdale [29].

Pour traduire ce phénomène, on utilise en régime dynamique l'écriture complexe du module (ici, de cisaillement) :

$$G^* = G' + iG'' \quad (26)$$

avec $i^2 = -1$, et G' et G'' respectivement modules de conservation et de perte.

Le module de conservation G' quantifie l'élasticité du matériau tandis que le module de perte G'' traduit sa capacité à dissiper les efforts mécaniques subis.

L'évolution des propriétés viscoélastiques du matériau étudié, lors de son vieillissement par exemple, peut être donnée par la variation du facteur de perte. Celui-ci est exprimé par :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (27)$$

Les rhéomètres ou les équipements de DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*) permettent de mener une analyse rhéologique d'un polymère à différentes températures. Dans nos travaux, nous utilisons les deux instruments pour caractériser nos échantillons sur des plages de

température correspondant à différents états de la matière étudiée. Le rhéomètre permet l'étude de l'encapsulant à l'état fondu. En revanche, en DMTA, il est possible de caractériser le polymère depuis son état vitreux jusqu'à sa fusion, c'est-à-dire sur la plage de température présentée en Figure 142.

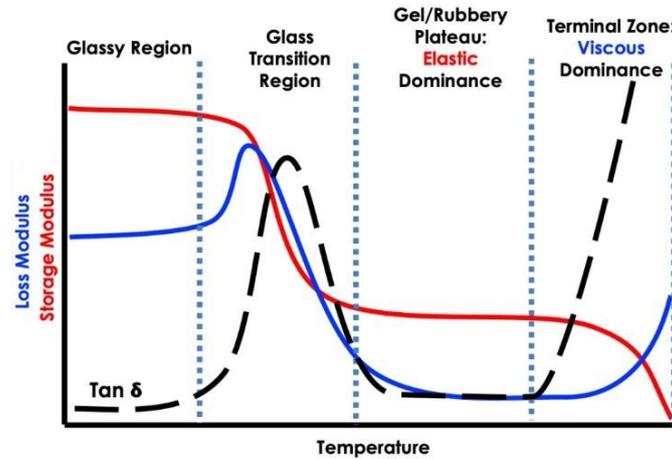


Figure 142 : Evolution du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte d'un polymère thermoplastique en fonction de la température. Adapté de [30].

Puisque l'encapsulant, semi-cristallin, va passer par différentes transitions de phase lors de la variation de température (transition vitreuse, fusion), ses propriétés mécaniques et notamment viscoélastiques vont fortement évoluer. La Figure 143 montre l'évolution de la courbe de traction d'un EVA avec la température de test.

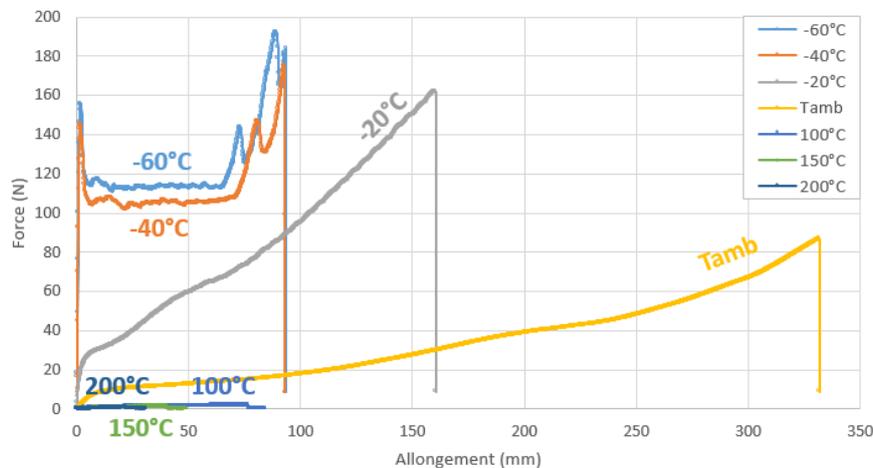


Figure 143 : Courbes de traction d'un EVA après lamination pour différentes températures de test [31].

A l'état vitreux ($T < -40\text{ °C}$), le polymère est très rigide (modules élevés) et peu ductile (faible déformation plastique avant rupture). Lors de la transition vitreuse (*glass transition* en Figure 142), sa rigidité diminue drastiquement et il adopte progressivement un comportement caoutchoutique ($-20\text{ °C} \leq T < 100\text{ °C}$ en Figure 143). A une température suffisamment élevée ($T \geq 100\text{ °C}$ en Figure 143), l'encapsulant se trouve dans son état fondu. Il est alors plus visqueux, ce qui se traduit par un module de perte supérieur au module de conservation (Figure 142).

Outre les variations de modules, les transitions de phases influent sur l'envergure du domaine élastique. En Figure 143, on voit que le domaine élastique de l'EVA, représenté par la partie linéaire de la courbe vers 0 mm d'allongement, varie en effet en fonction de la température. Pour caractériser les propriétés viscoélastiques du matériau, il faut veiller à ce que pour chaque température, l'amplitude de

test reste bien en deçà de la limite élastique, c'est-à-dire l'allongement correspondant au premier point d'inflexion de la courbe.

F. Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) consiste à observer les changements structuraux du matériau en fonction de la température [32].

A l'état solide, la matrice d'un polymère semi-cristallin, comme celle des EVA et TPO (1.1.3.1) s'organise en cristallites lamellaires séparées par une phase amorphe. Notons qu'elles sont tout-de-même ponctuellement reliées entre elles par des chaînes polymères appelées chaînes lien. Ces deux phases peuvent à leur tour s'assembler en macrostructures telles que les sphérolites (Figure 144).

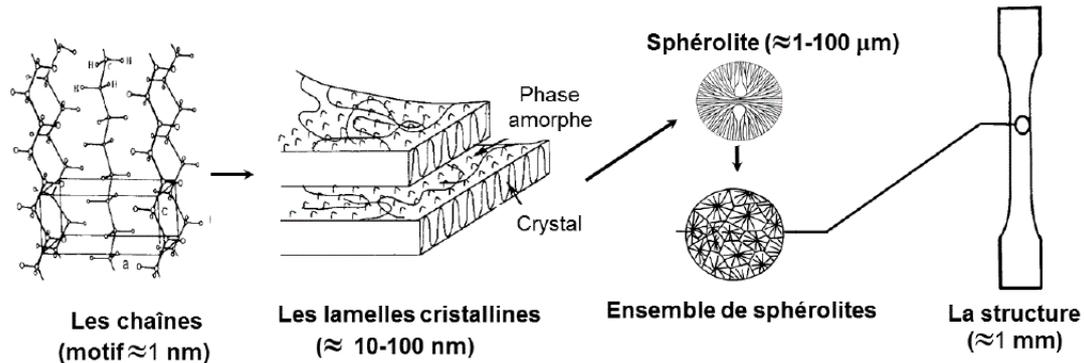


Figure 144 : Structure d'un polymère semi-cristallin à différentes échelles [33].

L'agencement de la phase amorphe et des cristallites peut impacter sa capacité à se déformer sous une contrainte [34] ou à faire barrière à une espèce chimique, cette dernière ne se déplaçant que dans la partie amorphe du polymère [35]. Si la microstructure varie, ces propriétés évolueront également. La DSC peut alors permettre de prévoir ces changements.

Pour réaliser cette caractérisation, un échantillon du polymère est placé dans un four dont la température varie linéairement dans le temps. L'échange thermique entre le matériau d'étude et une référence est alors mesuré pour différentes plages de températures. L'échantillon subit généralement une phase de chauffe permettant d'analyser son histoire thermique, un refroidissement puis une seconde phase de chauffe pour observer d'éventuels changements microstructuraux dues à une modification chimique de la matière. En concaténant ces mesures, on reconstitue le thermogramme du polymère (Figure 145), c'est-à-dire la variation du flux thermique entre l'échantillon étudié et une référence sur toute la gamme de température choisie pour l'étude.

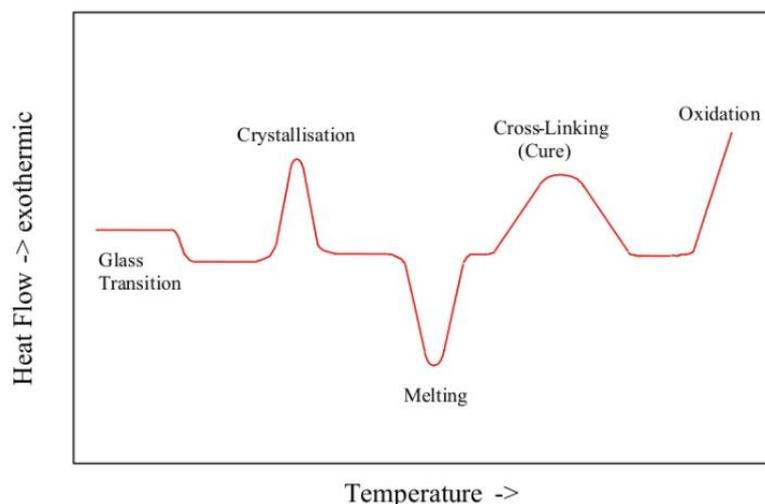


Figure 145 : Allure d'un thermogramme de polymère obtenu par DSC sur polymère semi-cristallin.
Extrait de [36].

Cela permet de connaître les températures de changements de phase mais aussi d'éventuelles réactions chimiques. En dessous de la température de transition vitreuse (*glass transition*), les chaînes polymères sont très peu mobiles. Lorsque la température du polymère approche sa température de transition vitreuse, la mobilité moléculaire augmente et le matériau devient par exemple capable de se déformer sous sollicitation mécanique sans que des microfissures n'apparaissent. Il n'y a pas d'échange de température entre l'échantillon et le four pour effectuer cette transition mais cette dernière provoque l'augmentation de la capacité thermique du polymère. Pour que la température de l'échantillon continue d'augmenter au même rythme, le flux de chaleur délivré par le four sera désormais plus élevé, d'où l'abaissement du « plateau » en Figure 145.

En continuant de chauffer, on atteint la température de fusion (*melting*). Les cristallites disparaissent et laissent place à un liquide visqueux obtenu par réaction endothermique. Notons que des polymères comme le polyéthylène peuvent présenter diverses populations de cristallites, caractérisées par une taille ou une organisation différente [37]. Plus leur taille est importante, plus la température de fusion associée est élevée. La diversité des cristallites est donc liée à la largeur du pic de fusion apparent, qui est en fait une convolution de plusieurs pics. De plus, plus les cristallites d'une population sont nombreuses, plus la partie du pic de fusion correspondante sera intense.

Au-delà de cette température, l'énergie thermique emmagasinée est suffisante pour décomposer des additifs de type peroxyde et amorcer ainsi les réactions de réticulation (*cross-linking*). A plus forte température, l'oxygène peut réagir avec la matrice polymère et la dégrader (*oxidation*).

En refroidissant alors le matériau, les cristallites se reforment (*crystallisation*). Généralement, lors du refroidissement, le polymère passe dans un état de surfusion lorsqu'il atteint la température de fusion [38]. Dans cet état, et même si la température est inférieure à la température de fusion, l'énergie nécessaire pour former une interface liquide/solide reste supérieure à l'énergie libérée lors de la solidification. Cela explique que la température de cristallisation du polymère soit inférieure à sa température de fusion.

A partir du thermogramme d'un polymère semi-cristallin, il est possible de calculer son taux de cristallinité, c'est-à-dire la proportion de phase cristalline dans le matériau. Pour cela, on mesure l'enthalpie de fusion ΔH_f (aire du pic de fusion). Le degré de cristallinité χ , exprimé en pourcentage, est le rapport entre l'enthalpie de fusion mesurée et $\Delta H_{f,100\%}$, enthalpie de fusion théorique du polymère entièrement cristallin :

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,100\%}} \times 100 \quad (28)$$

Dans le cas des encapsulants étudiés tels que les EVA, le degré de cristallinité diminue lorsque la proportion de segments polyéthylène diminue [39]. Ces derniers seraient donc les principaux constituants des cristallites du polymère. Pour le calcul du degré de cristallinité, la valeur de $\Delta H_{f,100\%}$ retenue est donc 290.5 J.g^{-1} , enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin [40].

Notons enfin que la forme du pic de cristallisation ainsi que la température correspondant au maximum local du flux de chaleur (température de cristallisation) peuvent apporter des informations sur la structure moléculaire des encapsulants. La réticulation d'un EVA lors de sa lamination provoque par exemple un retardement de la cristallisation au refroidissement, comme le montre la portion du thermogramme DSC présentée en Figure 146.

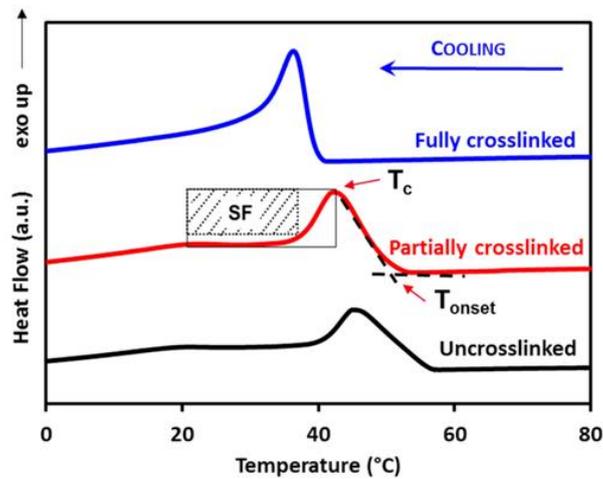


Figure 146 : Evolution du pic de cristallisation d'un EVA en fonction de son taux de réticulation [41].

G. Mesure de perméabilité

Les mesures de perméabilité permettent de déterminer les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité d'espèces gazeuses dans les encapsulants. D'un point de vue expérimental, il s'agit de mesurer le débit de gaz stabilisé passant au travers d'une membrane d'encapsulant et le temps nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire à l'aide d'un perméamètre.

Dans cet équipement, la membrane d'épaisseur e sépare deux chambres dont les concentrations en gaz sont connues (Figure 147).

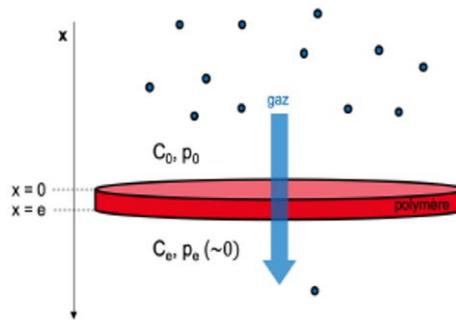


Figure 147 : Schéma de principe d'un perméamètre à gaz [42].

Dans la chambre supérieure, par laquelle le gaz est injecté, elle ne varie pas et vaut C_0 . Dans la chambre inférieure, elle est presque nulle, également considérée invariante et notée C_e . Le débit de gaz traversant la membrane est déterminé en mesurant par spectroscopie de masse l'évolution de la quantité de gaz dans la chambre inférieure.

Le coefficient de perméabilité P est défini comme le produit du flux stabilisé par l'épaisseur de la membrane et est donc déduit de la mesure du flux en régime stationnaire par le perméamètre (Figure 148).

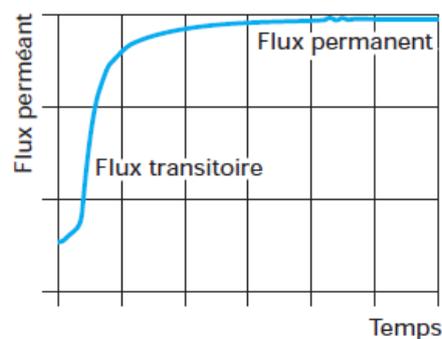


Figure 148 : Evolution du flux de gaz traversant la membrane en fonction du temps [43].

Pour extraire le coefficient de diffusion du gaz dans l'encapsulant, il est nécessaire de faire appel aux première (29) et seconde lois (30) de Fick qui décrivent l'évolution de sa concentration selon les coordonnées de temps t et d'espace x [44] :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (29) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (30)$$

La résolution de la seconde équation de Fick donne une expression de la concentration de gaz dans l'épaisseur x de la membrane :

$$C_x = C_0 - (C_0 - C_e) \frac{x}{e} \quad (31)$$

Introduite dans l'équation donnée par la première loi de Fick, cette expression permet d'écrire :

$$F_\infty = -D \frac{C_0 - C_e}{e} \quad (32)$$

où F_∞ est le flux de gaz stabilisé et D le coefficient de diffusion.

Pour les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau ou à l'oxygène, F_∞ est appelé respectivement WVTR (*Water Vapour Transfert Rate*) et OTR (*Oxygen Transfert Rate*).

Avant que le flux de gaz au travers de la membrane ne stabilise, il existe un régime transitoire dont le flux associé est donné par la seconde loi de Fick [45] :

$$F(t) = 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 e^2}{4Dt}\right) \quad (33)$$

En intégrant le flux par rapport au temps t , on en déduit la quantité de matière Q ayant traversée la membrane :

$$Q(t) = e(C_0 - C_e) \left[\frac{Dt}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{e^2}\right) \right] \quad (34)$$

En injectant (32) dans (34), il vient :

$$Q(t) = F_\infty \left[t - \frac{e^2}{6D} - \frac{2e^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{e^2}\right) \right] \quad (35)$$

En régime stationnaire, c'est-à-dire lorsque t tend vers l'infini, l'expression se simplifie :

$$Q(t) = F_\infty \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) \quad (36)$$

En régime permanent, Q est nul lorsque $t = \frac{e^2}{6D}$. Comme illustré en Figure 149, une régression linéaire de la variation de Q en fonction de t en régime permanent permet de déterminer ce temps caractéristique T_L (*time lag*).

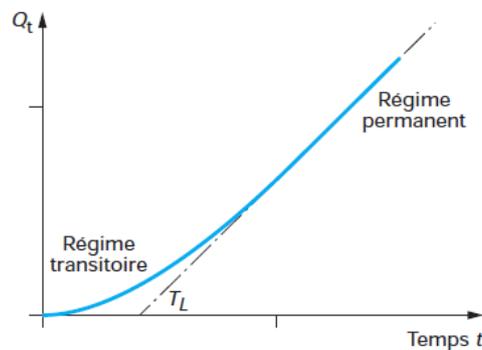


Figure 149 : Evolution de la quantité de gaz ayant traversé la membrane en fonction du temps [43].

On peut alors en déduire le coefficient de diffusion D . Connaissant les coefficients de perméabilité P et de diffusion D , la solubilité S du gaz dans le polymère peut être calculée :

$$S = \frac{P}{D} \quad (37)$$

Références

- [1] J. J. Low, M. L. Kreider, D. P. Pulsifer, A. S. Jones, T. H. Gilani. Band gap energy in silicon. *American Journal of Undergraduate Research*, 7, 2007, 27-32.
- [2] T. Fuyuki, A. Kitiyanan. Photographic diagnosis of crystalline silicon solar cells utilizing electroluminescence. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 96, 2009, 189-196.
- [3] M. Frazão, J. A. Silva, K. Lobato, J. M. Serra. Electroluminescence of silicon solar cells using a consumer grade digital camera. *Measurement*, 99, 2017, 7-12.
- [4] M. Owen-Bellini, D. B. Sulas-Kern, G. Perrin, H. North, S. Spataru, P. Hacke. Methods for *in situ* electroluminescence imaging of photovoltaic modules under varying environmental conditions. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 10, 2020, 1254-1261.
- [5] R. Ebner, B. Kubicek, G. Ujvari. Non-destructive techniques for quality control of PV-modules: Infrared thermography, electro- and photoluminescence imaging. 39th IECON, 2013, 8104-8109.
- [6] R. Bhoopathy, O. Kunz, M. Juhl, T. Trupke, Z. Hameiri. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26, 2018, 69-73.
- [7] T. Trupke, R.A. Bardos, M.D. Abbott, P. Würfel, E. Pink, Y. Augarten, F.W. Chen, K. Fisher, J.E. Cotter, M. Kasemann, M. Rüdiger, S. Kontermann, M.C. Schubert, M. The, S.W. Glunz, W. Warta, D. Macdonald, J. Tan, A. Cuevas, J. Bauer, R. Gupta, O. Breitenstein, T. Buonassisi, G. Tarnowski, A. Lorenz, H.P. Hartmann, D.H. Neuhaus, J.M. Fernandez. Progress with luminescence imaging for the characterization of silicon wafers and solar cells. 22nd EUPVSEC, 2007, 22-31.
- [8] Solar Verlag GmbH, Photon International: the photovoltaic magazine, 2010.
- [9] D. H. MacDonald. Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. PhD dissertation, Australian National University, 2001.
- [10] F. J. Pern. Polymer encapsulants characterized by fluorescence analysis before and after degradation. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993, 1113-1118.
- [11] I. Høiaa, K. Grujic, A. G. Imenes, I. Burud, E. Olsen, N. Belbachir. Inspection and condition monitoring of large-scale photovoltaic power plants: A review of imaging technologies. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 161, 2022, 112353.
- [12] G. C. Eder, Y. Voronko, C. Hirschl, R. Ebner, G. Ujvari, W. Mühleisen. Non-destructive failure detection and visualization of artificially and naturally aged PV modules. *Energies*, 11, 2018, 1053.
- [13] B. Adothu, S. Chattopadhyay, P. Bhatt, P. Hui, F. R. Costa, S. Mallick. Early-stage identification of encapsulants photobleaching and discoloration in crystalline silicon photovoltaic module laminates. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28, 2020, 767-778.
- [14] N. Pinochet, J.-F. Lelièvre, R. Couderc, A. Derrier. Encapsulation polymer screening via ultra-fast aging under high irradiance UV LED. 37th EUPVSEC proceedings, 2020, 981-984.
- [15] C. Honsberg, S. Bowden. Resistive Effects. pveducation.org, 2020, [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/resistive-effects>. [Accessed: Oct, 12, 2020].
- [16] D. S. H. Chan, J. R. Phillips, J. C. H. Phang. A comparative study of extraction methods for solar cell model parameters. *Solid-State Electronics*, 29, 1986, 329-337.
- [17] Photovoltaic devives – Part 1-1: Measurement of current-voltage characteristics of multi-junction photovoltaic (PV) devices. IEC standard 60904-1-1, 2017.
- [18] C. Honsberg, S. Bowden. IV Curve. pveducation.org, 2020, [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/iv-curve>. [Accessed: Oct, 12, 2020].
- [19] P. Shapley. Heat absorbing gases. uiuc.edu, 2011, [Online]. Available: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L15/2.html>. [Accessed: Jan, 02, 2023].
- [20] M. Palencia. Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions. *Journal of Advanced Research*, 14, 2018, 53-62.

- [21] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2013, 2383-2390.
- [22] B. Schartel, T. Damearu, M. Hennecke. Photo- and thermo-oxidative stability of aromatic spiro-linked bichromophoric cross-shaped molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 2000, 4690-4696.
- [23] G. Mertz. Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillessement. PhD dissertation, INPL, 2011.
- [24] D. Di Benedetto, P. Breuil. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible. *Techniques de l'ingénieur*, P2795V2, 2007.
- [25] E. Bubev, A. Georgiev, M. Machkova. Kinetic study on UV-absorber photodegradation under different conditions. *Chemical Physics*, 476, 2016, 69-79.
- [26] Mech Content. Shear modulus. mechcontent.com, [Online]. Available: <https://mechcontent.com/shear-modulus/>. [Accessed: Oct, 25, 2022].
- [27] J. F. Ferry. The nature of viscoelastic behavior. In: J. D. Ferry, editor. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980, 1-32.
- [28] R. Alasfar, S. Ahzi, N. Barth, V. Kochkodan, M. Khraisheh, M. Koç. A review on the modeling of the elastic modulus and yield stress of polymers and polymer nanocomposites: Effect of temperature, loading rate and porosity. *Polymers*, 14, 2022, 360.
- [29] I.R. Henrique *et al.* Comparisons of complex modulus provided by different DMA. *Polymer Testing*, 72, 2018, 394-406.
- [30] Centre for Industrial Rheology. (DMA) Dynamic Mechanical Analysis: Tension, Torsion, Compression. rheologylab.com, [Online]. Available: <https://www.rheologylab.com/services/dynamic-mechanical-analysis-dma/>. [Accessed: Oct, 26, 2022].
- [31] P. Krawczak. Essais mécaniques des plastiques – Caractéristiques instantanées. *Techniques de l'ingénieur*, 1999.
- [32] J. Grenet, B. Legendre. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur*, P1205V1, 2010.
- [33] S. Maïza. Fragilisation mécanique du polyamide 11 en condition d'hydrolyse : mécanisme et modélisation. PhD dissertation, ISAE ENSMA, 2018.
- [34] Y. Zhang, P.-Y. Ben Jar, S. Xue, L. Pi. Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: a review. *Journal of Materials Science*, 54, 2019, 62-82.
- [35] C. H. Klute, P. J. Franklin. The permeation of water vapor through polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 32, 1958, 161-176.
- [36] B. K. Nanjwade. Thermal analysis. slideshare.net, 2013, [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/bknanjwade/thermal-analysis-42770949>. [Accessed: Oct, 09, 2020].
- [37] C. Aumnate, N. Rudolph, M. Sarmadi. Recycling of polypropylene/polyethylene blends: effect of chain structure on the crystallization behaviors. *Polymers*, 11, 2019, 1456.
- [38] J. Pak, B. Wunderlich. Melting and crystallization of polyethylene of different molar mass by calorimetry. *Macromolecules*, 34, 2001, 4492-4503.
- [39] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz. Effect of vinylacetate content on crystallinity and second-order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1997, 1861-2056.
- [40] B. Wunderlich. *Thermal Analysis*. Academic Press, 1990.
- [41] S. Ogier, C. Vidal, D. Chapron, P. Bourson, I. Royaud, M. Ponçot, M. Vite, M. Hidalgo. A comparative study of calorimetric methods to determine the crosslinking of the ethylene-co-vinyl acetate polymer used as a photovoltaic encapsulant. *Journal of Polymer Science, Part B*, 55, 2017, 866-876.
- [42] C. Gaunand. Réalisation d'adhésifs nanocomposites barrière aux gaz pour l'encapsulation de dispositifs solaires pérovskite. ENS Lyon and CEA-INES internship report, 2020.
- [43] S. Cros. Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage. *Matériaux – Plastiques et composites*. *Techniques de l'ingénieur*, 2007.

- [44] M. Mbonimpa, M. Aubertin, M. Aachib, B. Bussière. Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 40, 2003, 916-932.
- [45] J. Crank, G. S. Park. *Diffusion in polymers*. Academic Press, 1968.