

文章编号: 1673-3851 (2012) 05-0655-05

四针状氧化锌晶须/EVA 复合胶膜导热性能研究

范文豹^a, 王家俊^b

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用溶液混合以及流延成膜工艺制备四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)/EVA 导热型复合胶膜。分析 T-ZnOw 含量对胶膜热导率的影响。结果表明:T-ZnOw 能够有效地提高复合胶膜的热导率;采用质量分数为 1.5% 的 KH570 对 T-ZnOw 进行表面处理,红外光谱显示 KH570 接枝 T-ZnOw 表面成功,经过处理之后复合胶膜热导率进一步提高;最后将复合胶膜进行交联处理,交联后的胶膜热导率表现出小幅上升趋势。

关键词: 光伏 EVA 复合胶膜; 四针状氧化锌晶须; KH570; 热导率; 交联

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A

0 引 言

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的绿色生态能源^[1]。硅太阳能电池(如图 1 所示)能够通过光伏效应将太阳能直接转换成电能,而电池在发电过程中对太阳能的转化率不高,多余的热量会储存在电池的內部。这部分热量如果不能及时排出,会使组件温度升高,不仅影响电池本身的发电效率,同时会加速封装组件的老化,对电池的使用寿命产生致命影响^[2]。目前,针对如何降低组件的温度,主要有两种方法:一种是光伏光热联用(PV-T)系统^[3-5];另外一种是通过提高组件自身的热导率从而达到降温的效果^[6-8]。

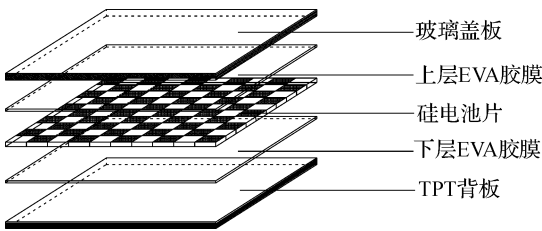


图 1 典型硅太阳能电池封装结构

EVA 胶膜是硅太阳能电池封装的主要部件,位于玻璃盖板、电池、TPT 背板的夹层中间,在封装过

程中通过加热将组件粘合成一个整体,起到粘结剂和结构保护的作用。通过对光伏组件各层热阻的计算可以发现,如果能够提高组件自身的热导率便能提高电池的散热效率^[9],而 EVA 自身的热导率较低,光伏 EVA 胶膜主要有两层:位于上层的胶膜由于对透光率有一定的要求,不宜做过多的改性;下层的 EVA 胶膜对透光率没有要求。因此,可以设想,用热导率更高的填充型 EVA 复合胶膜代替普通 EVA 胶膜则可以起到电池散热的作用^[10-11]。未经交联的 EVA 胶膜受热容易熔融流动,会影响太阳能电池的使用寿命。因此,EVA 胶膜在封装的过程中需要加热使之交联,交联之后的胶膜受热不再熔融流动,此时的热导率才能真正反映出胶膜的热导率^[12-13]。

四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)具有空间四针状结构,导热率高,绝缘性能好,容易在基体内互相搭接,形成导热通路,实现在较低填充量下提高复合材料热导率的目的^[14-15]。本文以 T-ZnOw 作为导热填料改性 EVA 胶膜导热性能,采用硅烷偶联剂 KH570 对填料表面进行处理,以改善界面,并对胶膜进行交联处理,考察交联前后胶膜热导率的变化情况。

收稿日期: 2011-12-12

作者简介: 范文豹(1986-),江西丰城人,硕士研究生,主要从事聚合物基导热复合材料研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

EVA MH-30 树脂(新加坡聚合物化工公司);四针状氧化锌晶须(AT-01, 针状体长度 10~20 μm , 成都交通大学晶宇科技有限公司);过氧化二异丙苯(高纯, 成都科龙化工试剂厂);硅烷偶联剂 KH570(透明液体, 南京硅越化工有限公司);集热式磁力搅拌器(DF-101S 型, 金坛市晶玻实验仪器厂);真空干燥箱(DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司);平板硫化机(XLB25-0 型, 湖州星力橡胶机械制造有限公司);导热系数测量仪(YBF-3, 杭州大华仪器制造有限公司)。

1.2 材料制备

1.2.1 表面处理

KH570 处理 T-ZnOw: 先在圆底烧瓶内用足量的丙酮溶液溶解填料质量分数 1.5% 的 KH570, 再将事先充分干燥的 T-ZnOw 加入其中, 85℃ 水浴加热 2 h, 磁力搅拌超声处理使之分散均匀, 然后将混合液倒入烧杯, 100℃ 真空干燥 48 h, 制得 KH570 改性 T-ZnOw 白色粉末。

1.2.2 样品制备

先用氯仿加热使 EVA 颗粒充分溶解, 将 T-ZnOw 搅拌研磨使之分散均匀, 再将充分溶解的 EVA 溶液倒入盛有填料的烧杯, 磁力搅拌超声分散 10~20 min, 待填料分散均匀, 立即倒入平板模具内, 常温干燥 24 h, 真空干燥 24 h 即制得 EVA 复合胶膜。

1.2.3 交联处理

将含有 DCP 质量分数为 1.5% 的 EVA 样品放入模具, 再将其放置于平板硫化机内模压处理, 模压温度设置为 150℃, 压力设置为 5 MPa, 模压时间设置为 30 min。

1.3 样品表征与测试

1.3.1 扫描电镜(SEM)观察

采用扫描电子显微镜(日本电子公司, JSM-5610LV 型)对膜的截面形貌进行观察。各膜进行液氮处理, 切成适宜大小, 经表面镀金后放入样品室, 仪器加速电压为 5 kV。

1.3.2 红外光谱(FT-IR)分析

使用 Nicolet 5700 智能型傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司), 对填料粉末进行测试, 波数范围为 400~4 000 cm^{-1} , 扫描次数为 32, 分辨率为 6。

1.3.3 热导率测试

热导率的测试采用 YBF-3 型导热系数测试仪。为了更好地反应胶膜的热导率, 采用平板硫化机将数块干燥的 EVA 复合胶膜平铺放置, 层压成型, 导热测试样品为直径 50 mm, 厚度 3 mm 的圆片。

2 结果与讨论

2.1 四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)/EVA 复合胶膜导热性能分析

图 2 是 EVA 复合胶膜的热导率随四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)体积分数变化而改变的情况。从图 2 可以看出, 复合胶膜热导率随着 T-ZnOw 含量的增加而提高, 其中体积分数从 5% 增加到 15% 时, 热导率从 0.28 W/(m·K) 增加至 0.69 W/(m·K), 增加了 0.41 W/(m·K), 增幅最大。这可能是由于对于填充型复合材料, 导热填料在基体内的网络通路结构对复合材料热导率起着至关重要的作用, 在填料含量低于 5% 时, 填料之间没有彼此接触, 未能形成有效的导热通路, 此时, 填料对复合材料热导率的贡献很小; 当含量超过 5% 以后, 填料逐渐互相搭接, 逐渐形成贯穿整个体系的导热网络通路, 完成由孤立簇向无限簇的转变过程, 复合胶膜热导率迅速增加; 而当含量超过 15% 以后, 热导率增加幅度又开始放缓。这可能是由于, 当填充量进一步增加, 一方面导热网络通路进一步完善, 但另一方面具有空间四针状结构的晶须在针尖与针尖之间容易形成空隙, 同时容易发生折断以及团聚现象, 这些都会进一步增加热阻, 从而使热导率的增加幅度放缓。

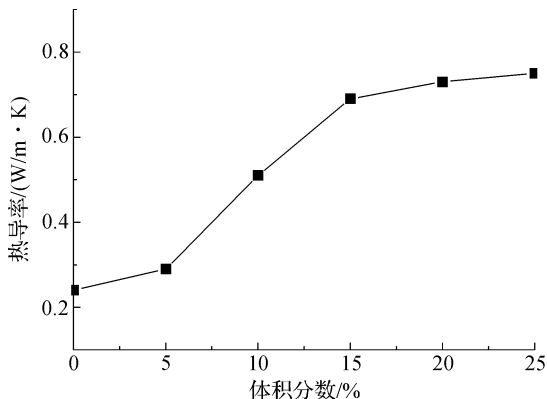


图 2 T-ZnOw 体积分数对 EVA 复合胶膜热导率的影响

图 3 为不同 T-ZnOw 体积分数下, EVA 复合胶膜的断面形貌 SEM 图, 反映出填料在基体内的分布情况, 可以在一定程度上说明上述热导率的变化过程。

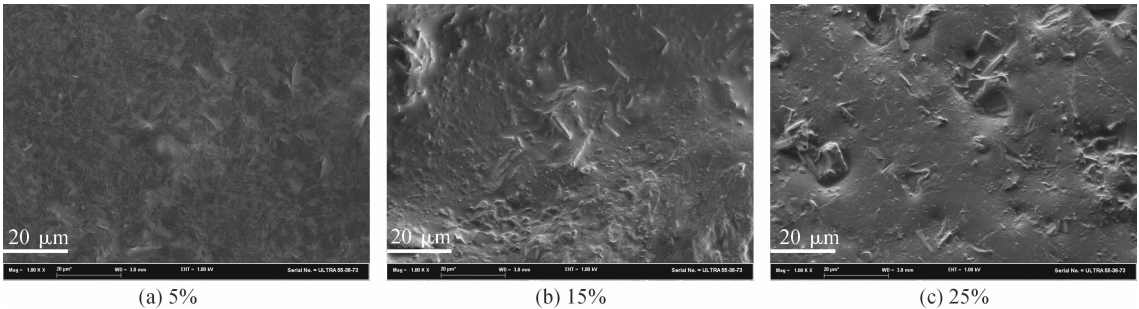


图 3 不同 T-ZnOw 体积分数复合胶膜 SEM 图

2.2 KH570 改性 T-ZnOw 红外光谱

为了进一步提高胶膜热导率,采用 KH570 对 T-ZnOw 进行表面处理。为了验证 KH570 是否成功地实现了对 T-ZnOw 的表面改性,对 T-ZnOw 表面进行了红外光谱测试。图 4 为经过 KH570 处理前后 T-ZnOw 表面的红外光谱图,经查表^[16]可以推断,经过表面处理的 T-ZnOw 在波数为 2 921. 7、2 850. 3 cm⁻¹处出现的吸收峰为亚甲基的非对称和对称伸缩振动峰,在 1 463. 7 cm⁻¹以及 1 635. 4 cm⁻¹附近的系列肩峰是羰基的伸缩振动峰以及 C=C 双键的伸缩振动峰,在 1 382. 7 cm⁻¹附近为 C—O 键的伸缩振动峰,在 1 076. 1 cm⁻¹附近的系列峰为 Si—O 键的非对称伸缩振动峰。以上吸收峰可以说明 KH570 已经连接在了 T-ZnOw 表面。

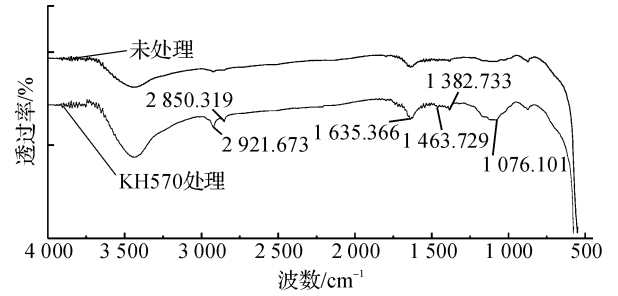


图 4 KH570 处理 T-ZnOw 红外光谱图

2.3 KH570 改性 T-ZnOw 填充 EVA 复合胶膜的热导率

图 5 为经过 KH570 改性后的 T-ZnOw 填充 EVA 复合胶膜的热导率与未经表面处理的热导率之变化情况,从图 5 可以看出,经过改性后的复合胶膜热导率明显高于未经表面处理的,在体积分数为 15%时,未经表面处理的复合胶膜热导率为 0. 69 W/(m · K),而 KH570 改性 T-ZnOw 填充 EVA 复合胶膜的热导率达到了 0. 74 W/(m · K),提高了 7. 2%。这也说明 KH570 成功改性填料表面。热导率进一步升高的原因可认为是偶联剂的作用机理:依据 EVA 和 KH570 的分子结构式,一方面, KH570 水解成小分子聚硅醇,然后再与 T-ZnOw 表

面的羟基形成氢键,通过加热脱去水分子在填料表面形成 Si—O 键,完成与填料表面的结合。另一方面 KH570 侧基主链段有 7 个 C 原子和一个 O 原子,分子链相对较长,可以和 EVA 基体分子链有效地缠和;同时,分子链中含有 C=C 双键、酯基,可与 EVA 分子链侧基的中等极性的醋酸酯基团有效地耦合,从而进一步增加填料与 EVA 基体之间的界面结合,减少界面缺陷。因此,可以进一步增强复合胶膜的热导率。

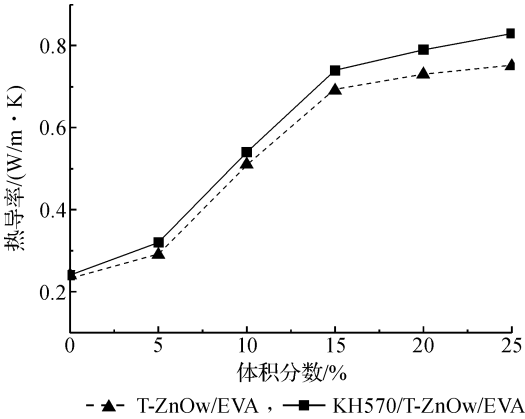
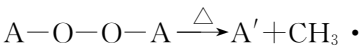
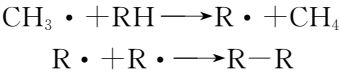


图 5 T-ZnOw 经表面处理后复合胶膜热导率

2.4 EVA 复合胶膜的交联

如前所述,光伏封装用 EVA 胶膜在实际应用过程中需要加入交联剂,在封装的过程中交联固化使线型的 EVA 分子链转变成三维网状的体型结构。交联之后的 EVA 胶膜结构变得更加稳定,在受热情况下也不发生变软、延伸,更好地保护太阳能电池组件的结构。本文采用的交联剂为 EVA 质量分数 1. 5% 的过氧化二异丙苯(DCP),在 150℃、5 MPa、30 min 条件下使之交联。另外,本文中的 DCP 在发生作用之前, KH570 已经和填料表面有效结合,同时 DCP 和 KH570 的加入量极低,两者之间的相互影响在此不做过多考虑。DCP 作用机理可简述如下:







式中:A 代表, A'代表, R 代表 EVA 分子链。

图 6 为经过交联之后 T-ZnOw/EVA 复合胶膜热导率与未经交联复合胶膜热导率的变化情况。从图 6 可以看出,交联之后热导率有了进一步上升,但升高幅度基本都在 10%以内。在体积分数为 15% 时,交联之后胶膜的热导率为 0.79 W/(m·K),未交联之前为 0.74 W/(m·K),提高了 6.8%,是纯 EVA 胶膜热导率 0.23 W/(m·K)的 3.4 倍,这对胶膜的光伏封装应用是有利的。热导率进一步升高的原因可能是,一方面交联加强了基体大分子链之间的键合效应,显著增强大分子链之间的相互作用,减小大分子链的自由体积,从而加强了基体大分子链的热传导能力;另一方面,交联还能进一步加强基体分子链与填料之间的界面结合效应,EVA 分子链由线性结构转变成为空间三维网状结构,复合材料整体结构变得更加稳定,有利于进一步增强热传导能力,提高胶膜热导率。

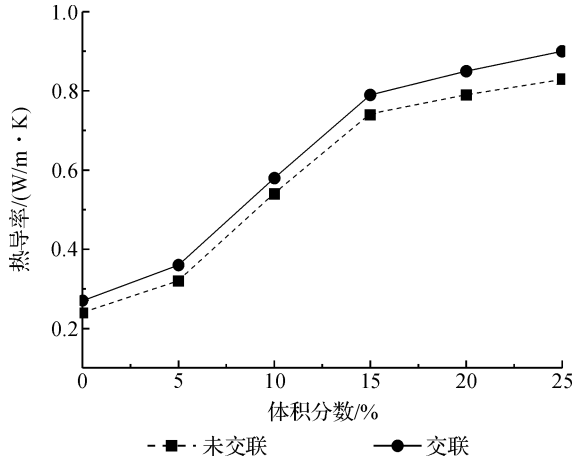


图 6 交联前后 T-ZnOw/EVA 复合胶膜热导率的变化

3 结 论

a) 四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)作为导热填料能够显著提高 EVA 复合材料热导率,在体积分数从 5%到 15%这个阶段,热导率提高幅度较大,进一步增加其含量,热导率增加减缓。

b) 红外光谱显示 KH570 连接在 T-ZnOw 的表面,经 KH570 改性后的 T-ZnOw 填充 EVA 复合胶膜的热导率进一步小幅提高。

c) 在加热到 150℃温度下 DCP 引发 EVA 分子

链使之发生交联,交联之后复合胶膜的热导率相对于未交联之前有小幅度的提高,在体积分数为 15% 时,复合胶膜热导率达到 0.79 W/(m·K)。

参考文献:

[1] 黄庆举,林继平,魏长河,等. 硅太阳能电池的应用研究与进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(6): 93-96.

[2] 褚玉芳,陈维,沈辉,等. 热性能对晶体硅太阳能电池的效率影响研究[J]. 宜春学院学报, 2009, 31(4): 10-13.

[3] Radziemska Ewa. Thermal performance of Si and GaAs based solar cells and modules: a review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2003, 29: 407-424.

[4] Tonui J K, Tripanagnostopoulos Y. Air-cooled PV/T solar collectors with low cost performance improvements [J]. Solar Energy, 2007, 81: 498-511.

[5] Santbergen R, Rindt C C M, Zondag H A, et al. Detailed analysis of the energy yield of systems with covered sheet-and-tube PVT collectors[J]. Solar Energy, 2010, 84 : 867-878.

[6] 李 宾,李 壮,郑 彬,等. EVA 基导热绝缘复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2007, 21(12): 42-45.

[7] 申明霞,崔寅鑫,何 辉,等. 高含量氧化铝对 EVA 胶膜导热性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 38-41.

[8] 梁振南,秦 红,沈 辉. 背板材料对太阳能电池效率影响的实验研究[J]. 材料研究与应用. 2008, 2(4): 432-436.

[9] Lu Z H, Yao Q. Energy analysis of silicon solar cell modules based on an optical model for arbitrary layers [J]. Solar Energy, 2007, 81: 636 - 647.

[10] 陈明凯,朱 华,帅 麒. 硅太阳能电池聚光光伏组件的温度场有限元分析[J]. 科技创新导报. 2009, (5): 8-9.

[11] Jong Pilkim, Ho Lim, Ju Hunsong, et al. Numerical analysis on the thermal characteristics of photovoltaic module with ambient temperature variation[J]. Solar Energy Materials&Solar Cells, 2010, 5(16): 1-4.

[12] Czanderna A W, Pern F J. Encapsulation of PV modules using ethylene vinylacetate copolymer as a pottant: a critical review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996, 43: 101-181.

[13] Kempea D, Jorgensena J, Terwilligera M, et al. Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinylacetate used in photovoltaic devices[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91: 315-329.

[14] 周 柳,熊传溪,董丽杰. 氧化锌晶须/环氧树脂导热绝缘复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工

程, 2009, 25(5): 165-167.

2010, 38(10): 73-76.

[15] 金 鸿, 赵春宝, 陈建峰, 等. 环氧树脂/氧化锌晶须/氮化硼导热绝缘复合材料的研究[J]. 塑料科技,

[16] 汪昆华, 罗传秋, 周 啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2008: 26-55.

Study on the Preparation and Thermal Conductivity
of an EVA/T-ZnOw Co-Films

FAN Wen-bao^a, WANG Jia-jun^b

(Zhejiang Sci-Tech University; a. School of Textiles and Materials;
b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Four needle-like zinc oxide whisker/ethylene-vinyl acetate copolymer (T-ZnOw/EVA) heat-conductive co-films were prepared by solution-mixing and solution-casting techniques. The effects of the volume fractions of the four needle-like zinc oxide whiskers on the thermal conductivity of the co-films were investigated. The thermal conductivity of the composite improved with increased filler content. A dosage of 1. 5% of the silane coupling agent KH570 was used to treat T-ZnOw. The infrared spectra showed that KH570 was successfully grafted. The thermal conductivity of the composite was further enhanced after treatment. The thermal conductivity of the crosslinked co-film slightly increased compared with the non-crosslinked co-film.

Key words: PV EVA co-film; four needle-like zinc oxide whiskers; KH570; thermal conductivity; crosslink

(责任编辑: 张祖尧)