

HVG-Mitteilung Nr. 2147

Screening-Test zum Läuterverhalten von Photovoltaik-Deckgläsern

B. Fleischmann, H. Müller-Simon
HVG, Offenbach

Basierend auf dem Vortrag „Refining and Properties of Photovoltaic Cover Glass“ von H. Müller-Simon auf der 84. Glastechnischen Tagung/10th ESG Conference am 02.06.2010 in Magdeburg

1. Einführung

Bei der Schmelze von Gläsern, die als Deckgläser für Photovoltaik-Module verwendet werden sollen, treten auf Grund der niedrigen Eisengehalte, die zur Erreichung hoher Transmissionsraten eingestellt werden, teilweise Probleme bei der Schmelze und Läuterung auf. Es sind vermehrt Restblasen zu beobachten. Werden diese Gläser mit Hilfe der Oxy-Fuel-Technologie erschmolzen treten die beschriebenen Phänomene u.U. verstärkt auf.

Deckgläser für Photovoltaik-Module sind üblicherweise sulfatgeläuterte Natron-Kalk-Silicatgläser. Um eine möglichst hohe Transmission zu erhalten, wird das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis durch Zugabe von Antimon und Salpeter möglichst niedrig eingestellt. Diese Art der Fahrweise blockiert aber die Sulfatläuterung [1].

Daher hat die HVG nach mehreren Anfragen als Vorbereitung für ein Forschungsvorhaben einen Screening-Versuch durchgeführt, um die Randparameter für eine Optimierung von Entfärbung und Läuterung bei gleichzeitiger Zugabe von Schwefel und Antimon abzustecken und die Messtechniken sowie die Auswerteverfahren auf ihre Aussagekraft hin zu testen. In diesem Screening-Versuch werden Gemenge in einem Al_2O_3 - Tiegel erschmolzen, Glasproben gegossen und nach dem Abkühlvorgang vermessen.

2. Versuchsplanung

Mit Hilfsmitteln des DOE (Design of Experiment) wurde ein Versuchsplan erstellt. Nach Festlegung der Zielgrößen für den Screening-Test (Blasenzahl, Blasengröße und Verhältnis Fe^{2+} zu Fe^{3+}) wurden die Mess- und die Auswerteverfahren festgelegt.

Im nächsten Schritt wurden die wichtigsten Einflussgrößen für die Läuterung und das Redoxverhalten ermittelt. Dies sind

- Sb_2O_3 -Zugabe zum Gemenge
- Nitratzugabe zum Gemenge
- Sulfatgehalt im Glas
- Gesamteisen
- Zugabe eines Reduktionsmittels
- Temperaturverlauf beim Schmelzvorgang:
 - maximale Temperatur
 - Haltezeiten
 - Aufheizgeschwindigkeit

Als zu variierende Einflussgrößen (Faktoren) wurden die Menge an Antimonoxid, Nitrat und Kohle festgelegt. Die folgenden Einflussgrößen wurden für den Screeningversuch nicht variiert (Steuergrößen):

- Sulfatgehalt im Glas (Synthese): ca. 0,1 Gew.%

Screening-Test zum Lauterverhalten von Photovoltaik-Deckgläsern

- Gesamteisen (Synthese): ca. 200 ppm
- maximal erreichte Schmelztemperatur 1400°C
- Haltezeit bei Maximaltemperatur: 90 Minuten
- Aufheizgeschwindigkeit: 5K/Min.

Die Anzahl der minimal durchzuführenden Versuche wurde mit Hilfe einer Schätzformel als 10 ermittelt.

Die festgelegten Faktorstufen für Antimonoxid sind kein, mittel (entspricht industriellem Vorgehen) und hoch. Beim Nitrateinsatz wurde entsprechend festgelegt: kein, mittel und hoch (entspricht industriellem Vorgehen) und bei der Kohle ebenfalls kein, mittel und hoch (entsprechend der Vorgehensweise bei der Nitratzugabe).

Anschließend wurde der Versuchsplan festgelegt und eine Randomisierung durchgeführt (Tabelle 1).

Versuchsnummer (randomisiert)	Systematische Nummer	Sb ₂ O ₃	Nitrat	Kohle
1	1	hoch	mittel	niedrig
2	3	hoch	niedrig	mittel
3	6	mittel	hoch	niedrig
4	9	niedrig	niedrig	niedrig
5	2	hoch	hoch	niedrig
6	5	mittel	mittel	niedrig
7	11	hoch	niedrig	niedrig
8	4	hoch	niedrig	hoch
9	7	mittel	niedrig	mittel
10	10	mittel	niedrig	niedrig
11	8	mittel	niedrig	hoch

Tabelle 1: Versuchsplan

3. Versuchsdurchführung

Die Gemenge von ca. 100 g wurden aus reinen Chemikalien zusammengestellt, vermischt und in einen Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben. Dieser wurde in einen elektrisch beheizten Kammerofen gestellt. Der Ofen wurde mit einer konstanten Aufheizrate von 5K/Min. betrieben und bis 1400°C aufgeheizt. Die Maximaltemperatur wurde für 90 Minuten gehalten und anschließend erfolgte der Guss einer ca. 1 cm dicken Glasprobe auf

eine vorgetemperte Messingplatte (Bild 1). Die Glasprobe wurde in einem zweiten Ofen abgetempert und der Tiegel mit dem Restglas im Schmelzofen zügig bis zur oberen Kühltemperatur abgekühlt und dann ebenfalls spannungsarm getempert, so dass im Restglas möglichst wenig Sprünge entstehen und eine Beurteilung der Restblasigkeit möglich war.

Die Anzahl der Blasen wurde anschließend in 6 Teilvolumen der Glasprobe (5*5mm*Glasdicke) und der Durchmesser der größten Blasen ausgemessen. Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ – Verhältnis wurde durch eine Transmissionsmessung und mit Hilfe der Abschätzformel von Bamford und Hudson [2] ermittelt. Die Blasigkeit der Restschmelze im Tiegel wurde in groben Kategorien erfasst.

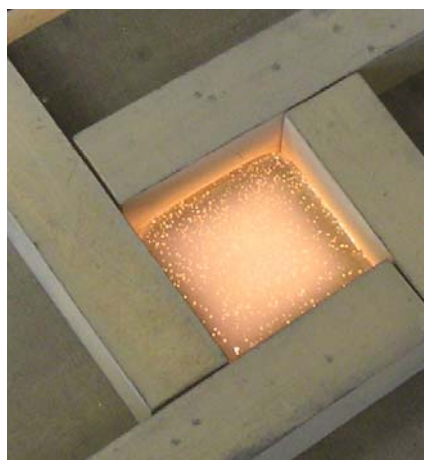
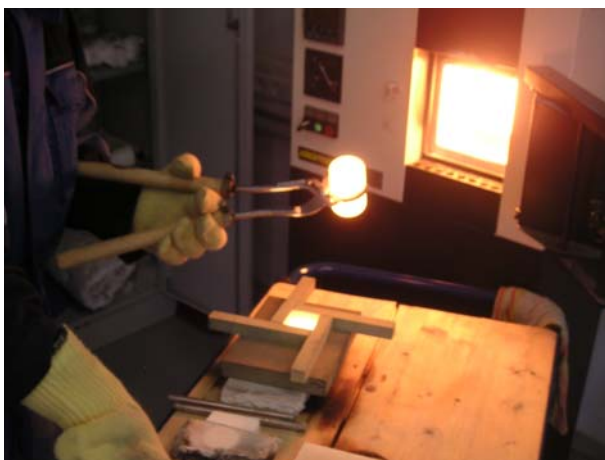


Bild1: Guss der Glasprobe.

4. Ergebnisse

Der Vergleich der Blasigkeit dreier Gussproben zeigt, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Beurteilung der Versuchsparameter auch durch Auszählung der Blasenanzahl und Bestimmung der maximalen Blasengröße möglich ist (Bild 2). Die Ergebnisse der Auszählung der Blasenanzahl/cm³ sind in Bild 3 dargestellt.

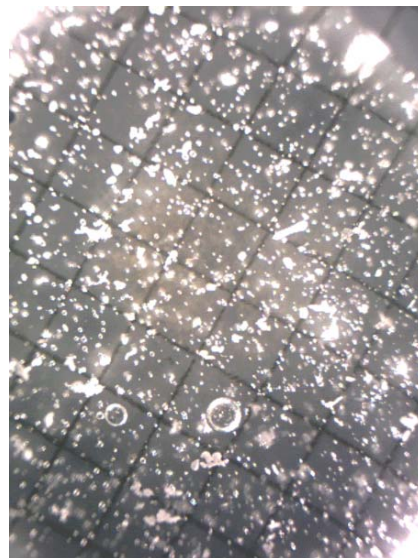
Bild 4 dokumentiert den Effekt der Variation der Versuchsparameter auf das Verhältnis der Eisenspezies, womit der unterschiedliche Redoxzustand der Gläser beschrieben werden kann. Für die Anwendung als Deckglas von Photovoltaik-Modulen wird eine möglichst geringe Absorption im Bereich des Fe^{2+} gefordert [3]. Dies bedeutet, dass das Verhältnis $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ bei gegebenem Gesamteisenengehalt möglichst gering sein sollte.

Die Ergebnisse zur Messung der Durchmesser der größten Blasen ist in Bild 5 dargestellt und in Bild 6 wird die Blasigkeit der Restschmelze im Tiegel beurteilt.

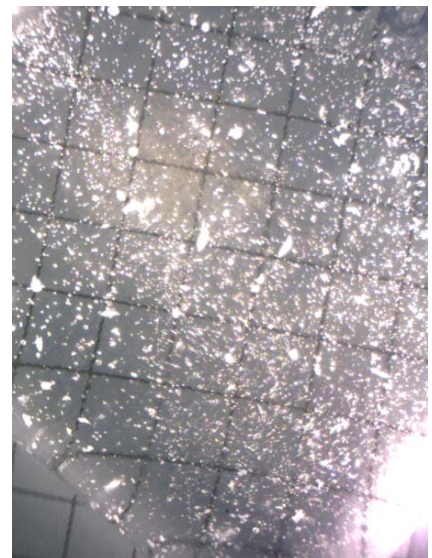
Die Auswertung der erfassten Daten zeigt zum Einen erkennbare Unterschiede, so dass eine Bewertung der unterschiedlichen Versuchsparameter grundsätzlich möglich ist und die Vorgehensweise prinzipiell auch für detailliertere Versuchsreihen geeignet ist. Zum Anderen ermöglicht der Vergleich der Blasigkeit der Gussprobe (Einfrieren des Zustandes nach 90 Minuten bei 1400°C) und der Restschmelze im Tiegel nach der Abkühlung (angelehnt an das Temperaturregimes bei der industriellen Glasherstellung) grundsätzliche Aussagen zum Läuterverhalten und die Blasigkeit im Endprodukt.



Viel Antimon



wenig Antimon + wenig Nitrat



viel Antimon + viel Nitrat

Bild 2: Vergleich der Blasigkeit von Gussproben.

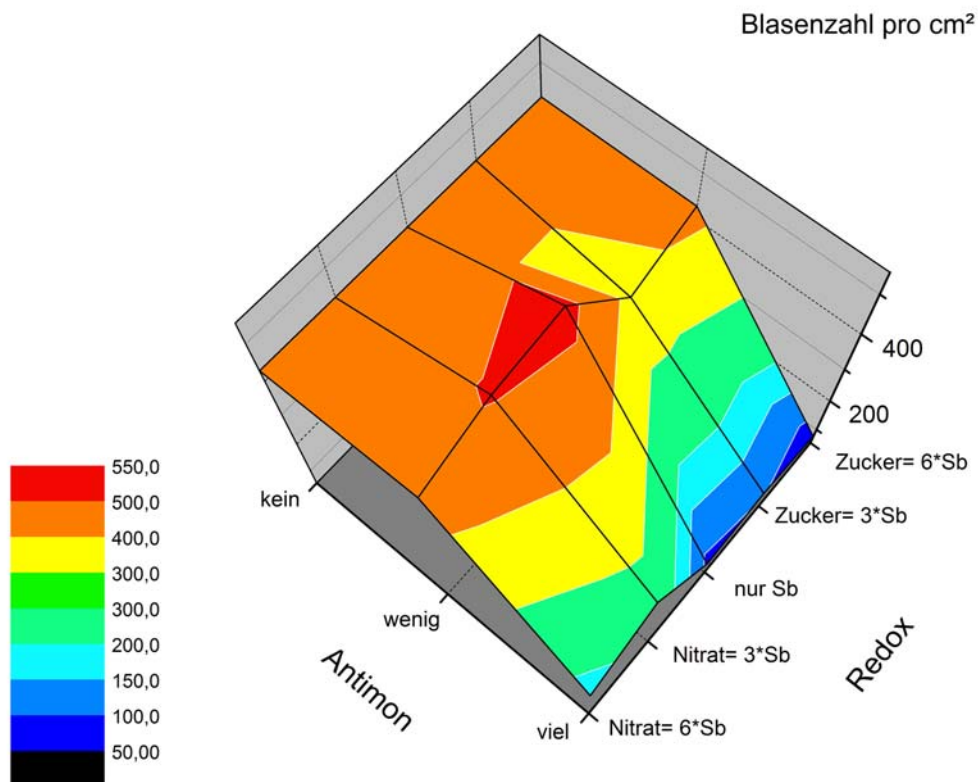


Bild 3: Blasenzahl/cm³

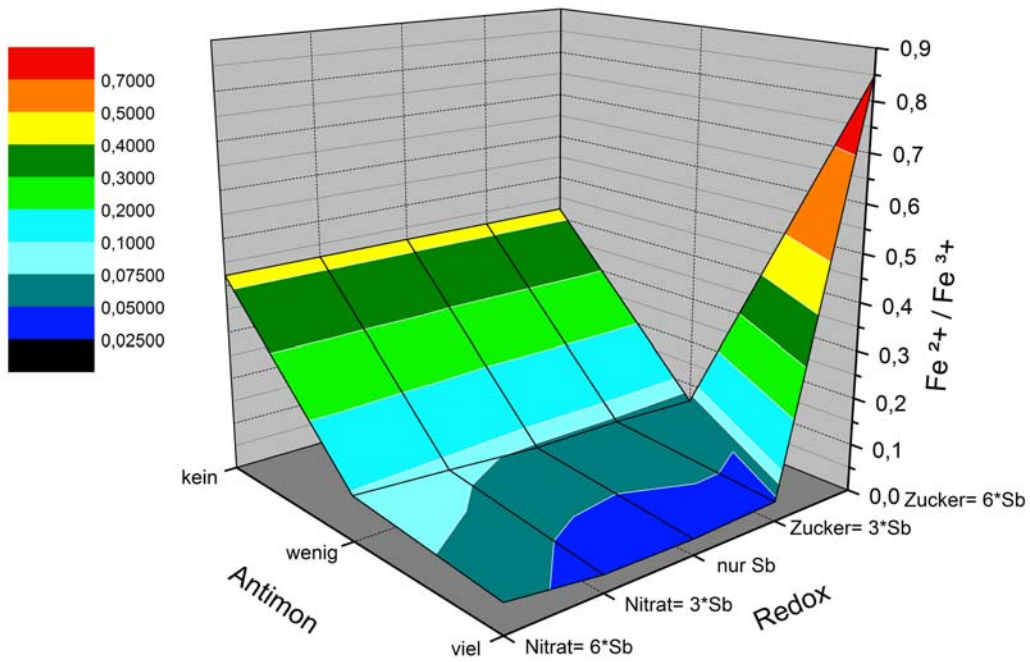


Bild 4: Fe^{2+} / Fe^{3+} (Bestimmung nach Bamford und Hudson)

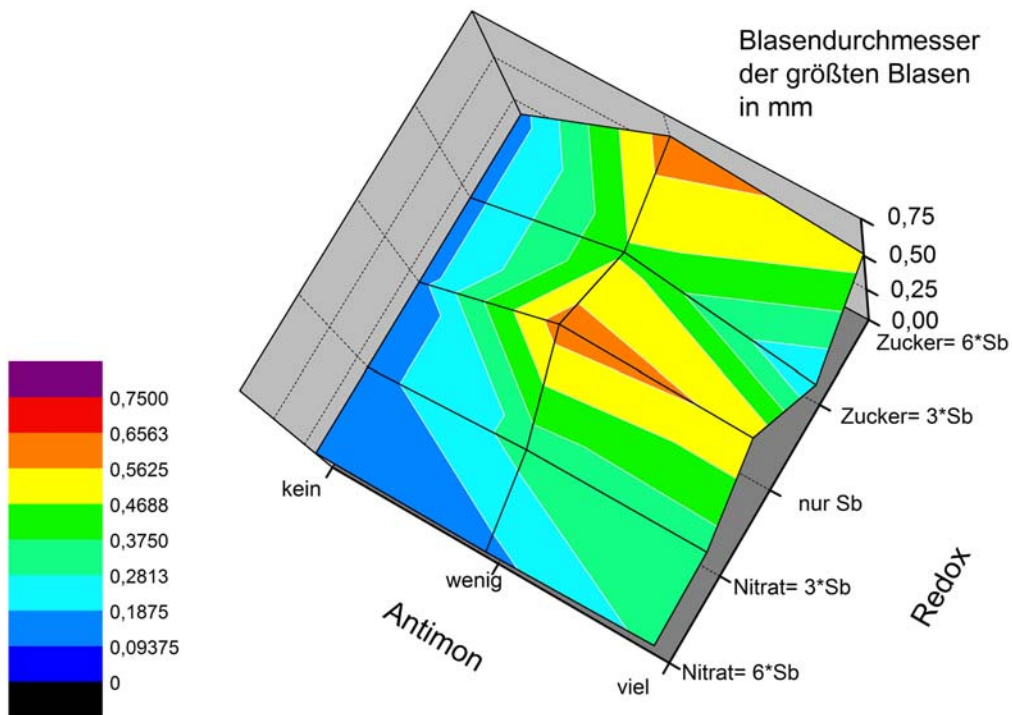


Bild 5: größter Blasendurchmesser in mm

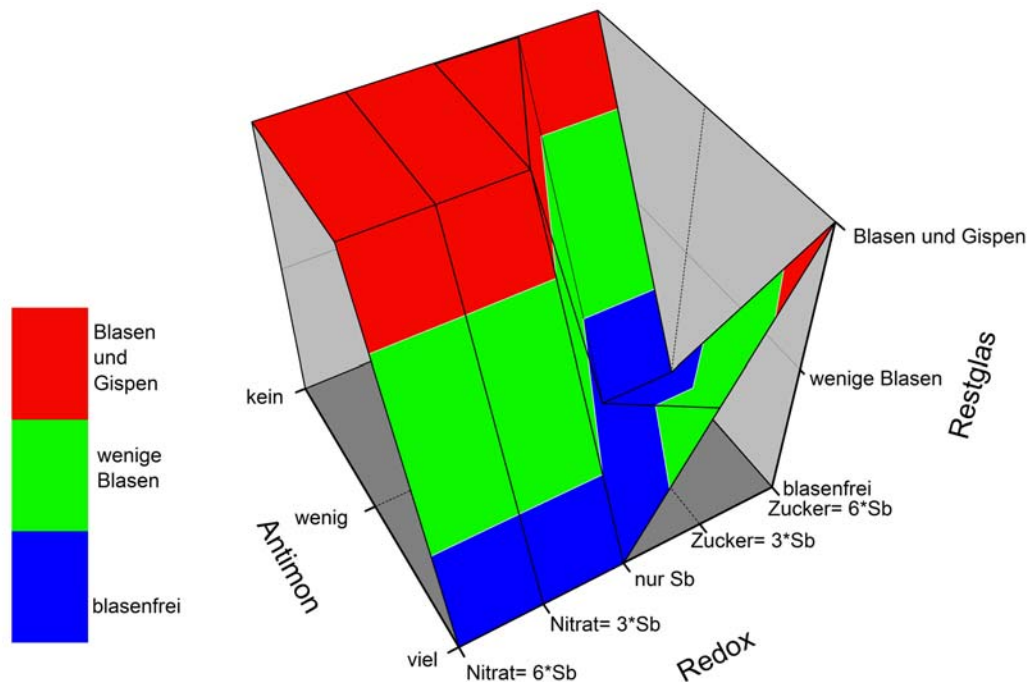


Bild 6: Blasigkeit der Restschmelze im Tiegel nach der Abkühlung

5. Zusammenfassung

Der Screening-Test hat gezeigt, dass die angewandte Vorgehensweise grundsätzlich geeignet ist, das Läuter- und Schmelzverhalten von eisenarmen Gläsern zu beschreiben. Für eine ausgiebige Studie müsste die Schrittweite der einzelnen Parameter enger gesetzt werden, weitere Parameter variiert bzw. genauer spezifiziert und auch die Auswerteverfahren noch optimiert werden.

Der Screeningversuch hat auch gezeigt, dass die heute übliche Vorgehensweise bei der industriellen Herstellung von Photovoltaik-Deckgläsern noch Potential in Bezug auf verbessertes Läuter- sowie Einschmelzverhalten und gleichzeitigem Erhalt bzw. Anpassung der Transmission des Endprodukt an die Erfordernisse einer optimalen Nutzung der eingestrahlten Sonnenenergie (Anpassung des Transmissionsverhaltens des Deckglases an die wellenlängenabhängige Energieaufnahme der Halbleiterzelle und der dazwischen liegenden Schichten) in sich trägt.

[1] Müller-Simon, H.: Elektronenaustausch zwischen Paaren polyvalenter Elemente in technischen Gläsern und seine Auswirkungen auf die industrielle Glasherstellung. Verlag der DGG. Offenbach am Main, 2007.

[2] Jebesen-Marwedel, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Springer Verlag. Berlin, 1980³. S. 393

[3] Müller-Simon, H.: Bedeutung des Eisengehaltes von Deckgläsern für Photovoltaik-Module auf deren Systemeigenschaften. HVG-Mitteilung Nr. 2146. 2009.