

東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	太陽電池用高分子系超耐久性バックシート材料の開発と太陽電池の長寿命化
作成者（著者）	施, 澤民
公開者	東邦大学
発行日	2022.01.13
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 長谷川 匡俊 /
著者版フラグ	none
報告番号	32661乙第2952号
学位記番号	乙第45号
学位授与年月日	2022.01.13
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD28197591

論文要旨

氏名 施 澤民

令和 3 年 10 月 23 日

論文題目

太陽電池用高分子系超耐久性バックシート材料の開発と太陽電池の長寿命化

論文要旨

エネルギー問題は地球温暖化を食い止めるための喫緊の課題であり、安全で永続的な唯一の解決策は化石エネルギーから再生可能(環境持続性)エネルギーへの転換である。環境持続性エネルギーの中で将来最も普及拡大が期待されているエネルギーは太陽光エネルギーであり、太陽光を効率的に電気エネルギーに変換する太陽電池は、エネルギー問題解決の鍵であると位置づけられている。しかしながら、太陽電池の全世界的本格普及拡大にブレーキをかけている問題として、PV モジュールの設備コストと耐久性の問題が残されていた。PV モジュールの製造コスト低減の観点から、必須な有機部材として EVA/架橋剤系セル封止材、および積層工程適合性のある PET フィルムをコア材とし、その両面に保護層・易接着層を形成したバックシートを用いるのが、費用対効果の点で最も現実的であり、実際にこれらの部材を用いて製造された PV モジュールが市販され、その設置が少しずつ広がりつつあった。しかしながら、従来設定基準の耐久性試験をパスしたにもかかわらず、耐用年数(20年)が到来するずっと前に、バックシートの脱落・ひび割れが原因と思われる PV セルの急激な発電出力低下の事例が近年頻発するようになり、従来の PV モジュールの耐久性が問題視されるに至った。

本論文では、PV モジュールの有機部材の種類を変更せずに、どうすればバックシートの耐久性を飛躍的に高めることができるかという点に焦点を絞り、鋭意研究を行った結果、まず筆者は、PET の末端 COOH 基に着目した。即ち PET の成型加工性の著しい悪化を避けながら、PET の加水分解のトリガーとなる末端 COOH 基(AV)を如何にして低減するかという課題に最初に取り組んだ。その結果、最適な触媒を用いて PET の重合工程を精密に制御し、後続の押し出し成型が可能な範囲で、PET の分子量をできるだけ高めることで、COOH 末端基の含有量(AV)を極限まで低減させることができた。次に、この AV 制御 PET を用いて、押し出し時のせん断摩擦熱による PET の深刻なダメージを最大限に抑制できる熔融押し出しメカニズムを採用することにより、PET フィルムの熔融押し出し成型を行った。続いて、得られた PET フィルムを精密に温度制御

しながら、究極に高い延伸倍率で、縦横連続二軸延伸した。この二軸延伸 PET フィルムを用いて劣化加速試験 (PCT および 85/85 試験) を行い、暴露時間に対する破断伸びの変化を追跡したところ、本二軸延伸 PET フィルムは、従来の高耐久性グレード PET フィルムに比べて、明らかに優れた耐久性 (加水分解耐性) を有していることがわかった。このようにこれまでに例のない優れた加水分解耐性は、末端 COOH 基を極限まで低減したことに加え、高度な二軸延伸によって究極に高められた配向結晶化および非晶相における拘束鎖 (恐らく密なパッキングをとっている) の大幅増加の複合効果によるものであると考えられる。

また本博士論文では、本二軸延伸フィルムと熱処理 (冷結晶化) によって結晶化度を高めたフィルムの比較についても考察した。結晶化度の観点で言えば、冷結晶化処理だけでも本二軸延伸フィルムに匹敵するほど、結晶化度を高めることができる (但し結晶形態は球晶)。それにもかかわらず、冷結晶化フィルムの加水分解耐性は、その高結晶化度から期待されるものよりずっと低かった。本二軸延伸配向結晶化フィルムと冷結晶化フィルムの加水分解耐性の顕著な違いは、非晶相における秩序構造の違いから説明することができる。即ち前者では後者とは異なり、高度な二軸延伸により非晶相中の大部分で「拘束鎖」が形成されている。この拘束鎖は房状ミセル構造をとって密にパッキングしていると推測され、そのため非晶相においても拘束鎖形成領域では、水分子の拡散が抑制されていると考えられる。本二軸延伸フィルムが冷結晶化フィルムよりずっと高い加水分解耐性を示した事実は、このように解釈することができる。

このようにして得られた超高耐加水分解性 PET フィルムは、PV モジュールのバックシート用コア材料などの屋外耐候性用途で非常に有用であると期待される。

本研究では、上記の超耐久性 PET フィルムをコア材とし、その片面 (セル側) に易接着層として TiO₂ を分散したシリコーン層、反対面 (大地側) には耐候性層として TiO₂ を分散したフッ素系ポリマーを含む層を接着剤を使用せずに形成した、新規なバックシート材料の耐久性について、様々な角度から徹底的に調査した。本バックシートについて、国際認証機関、中国品質認証センター (CQC) において設定された劣化加速試験を行ったところ、強い紫外線照射と高温・高湿環境を組み合わせた複合試験環境下 4000 時間暴露後も破断伸び、破壊電圧等の設定基準を全て達成し、最高レベル (クラス 1) の耐久性を有することが認定された。また別の国際認証機関である上海試験センター (TÜV-SÜD) において、CQC 基準劣化加速試験に対して別種の試験項目が追加され且つ、より厳しい高温・高湿環境下での劣化加速試験も実施した。その結果、入手可能な市販のバックシートサンプルとは対照的に、本バックシートの力学特性及び黄色度の変化はいずれも軽微であり、長時間に及ぶ劣化加速試験暴露後でさえも依然として高い破断伸び保持率 (75%) を有し、極めて高い耐久性が再確認された。本論文ではまた、UV 照射や高温・高湿環境下で起こる PET の黄変現象の反応機構を提案し、黄変現象と PET 主鎖切断との関係についても議論した。更に本バックシートを用いて PV モジ

ジュール疑似サンプルを作製し、独自に設定した現実にはあり得ないほど厳しい環境即ち 125℃、100%RH で 96 時間暴露試験を行った。その結果、市販の比較サンプルとは対照的に、本バックシートを用いた PV モジュール疑似サンプルでは PET 層中にクラックや発泡痕は一切見られず、また、バックシートの剥がれや部分的な浮きも全く見られず、強固に密着していたことが確認された。このように、本太陽電池用バックシートはこれまでに例のない超耐久性を有していた。これは、コア材に超加水分解耐性を有する PET フィルムを用いたことおよび、従来の接着剤を使用せずに塗工法により、直接 PET フィルムに優れた紫外線遮蔽効果を有する TiO₂ 分散易接着層と耐光性層を設けたことの効果によるものである。

上記のように、バックシートは、従来にない優れた耐久性を有していたが、PV モジュールの 1 部材に過ぎないバックシートの耐久性がいくら高いからといって、それがそのまま PV モジュールの耐久性および安全性向上に直結するという保証はない。そこで本研究では、最終目標として本バックシートを用いて実際に PV モジュールを組み立て、TÜV-SÜD において、IEC（国際電気標準会議）が定める従来のモジュール認証基準よりも 3 倍過酷な試験環境下でモジュールの耐久性と安全性を評価した。まず本バックシートを用いてアモルファス Si 系単セルを作製した。これを高温・高湿（DH、85℃、85%RH）環境に途中 1000 時間ごとにサンプリングしながら合計 4000 時間暴露し、発電出力の変化を追跡することで、PV 単セルの耐久性について調査した。比較として、バックシートに従来の市販バックシート（TPT、CPC、一般グレード PET コア材使用）を用いた単セルも作製した。上記の比較バックシート、特に CPC を用いた単セルでは、DH4000 時間後に発電出力効率が大きく低下した。この結果は CPC の方が TPT よりも DH4000 時間後にバックシートがより多くの亀裂が見られた外観検査結果とよく対応していた。これに対し、本バックシートを用いた単セルでは、DH4000 時間後でさえも、発電出力の低下は殆ど見られず（極めて高い出力保持率（97%）を保持）、バックシートも無傷であった。これらの結果より、バックシートの亀裂さえ完全に抑え込みさえすれば、セル封止材に加水分解の懸念がある EVA 樹脂を用いても、モジュールの高耐久化は十分可能であること（EVA 代替封止材は必ずしも必要ない）がわかった。本論文では、上記のようなバックシートのクラックが、PET の分子量低下効果に更に熱応力の効果が合体することによって発生するメカニズムについても提案した。

更に、この結果を基にして、本バックシートを用いた単結晶 Si 系フルサイズ PV モジュールを実機で作製し、この PV モジュールが、従来の IEC 基準よりもずっと過酷な TÜV-SÜD 新基準（プレミアム認証基準）に適合する耐久性を有しているのかどうか調査した。この単結晶 Si 系フルサイズ PV モジュールは、従来基準（各認証項目）の 3 倍に延長されたより過酷な TÜV SÜD 新基準の劣化加速試験（DH-3000h、TC-600C、HF-30C、UV-45 kWh/m²、HS-20h、PID-96h）後も、発電出力の低下は実質的に見られず、従来各認証項目でに要求された発電出力保持率(95%以上維持)をクリアした。

これと対応して、外観目視検査、EL検査、赤外線検査により不具合は確認されなかった。このように、本モジュールは、TÜV SÜD が設定した全ての評価項目で新基準を満たし、従来にない超耐久性を有することが明らかとなり、2013年6月にPVモジュール製品としては世界で初めてプレミアム認証「Premium Thresher Certification」を取得した。本研究で得られた超耐久性PVモジュールとその知見は、太陽エネルギーの利用・普及を更に後押しするのに大きく貢献するものと期待される。

最終審査の結果の要旨

年入学	研究分野	化学	氏名	施 澤民
本審査委員	(主査)	理学研究科化学専攻	教授	長谷川 匡俊
	(副査)	理学研究科化学専攻	教授	菅井 俊樹
	(副査)	理学研究科化学専攻	准教授	石井 淳一
	(副査)	理学研究科化学専攻	准教授	栗原 翔太
	(副査)	理学研究科化学専攻	教授	幅田 揚一
成績 合格				
<p>(最終試験結果の要旨)</p> <p>エネルギー問題は地球温暖化を食い止めるための喫緊の課題であり、安全で持続的な唯一の解決策は化石エネルギーから再生可能(環境持続性)エネルギーへの転換である。環境持続性エネルギーの中で将来最も普及拡大が期待されているエネルギーは太陽光エネルギーであり、太陽光を効率的に電気エネルギーに変換する太陽電池は、エネルギー問題解決の鍵であると位置づけられている。しかしながら、太陽電池の全世界的本格普及拡大にブレーキをかけている問題として、PV モジュールの設備コストと耐久性の問題が残されていた。PV モジュールの製造コスト低減の観点から、必須な有機部材として EVA/架橋剤系セル封止材、および積層工程適合性のある PET フィルムをコア材とし、その両面に保護層・易接着層を形成したバックシートを用いるのが、費用対効果の点で最も現実的であり、実際にこれらの部材を用いて製造された PV モジュールが市販され、その設置が少しずつ広がりつつあった。しかしながら、従来設定基準の耐久性試験をパスしたにもかかわらず、耐用年数(20 年)が到来するずっと前に、バックシートの脱落・ひび割れが原因と思われる PV セルの急激な発電出力低下の事例が近年頻発するようになり、従来の PV モジュールの耐久性が問題視されるに至った。</p> <p>本博士論文では、PV モジュールの有機部材の種類を変更せずに、どうすればバックシートの耐久性を飛躍的に高めることができるかという点に焦点を絞り、本論文提出者はまず PET の末端 COOH 基に着目した。即ち PET の成型加工性の著しい悪化を避けながら、PET の加水分解のトリガーとなる末端 COOH 基を如何にして低減するかという課題に最初に取り組んだ。その結果、最適な触媒を用いて PET の重合工程を精密に制御し、後続の押し出し成型が可能な範囲で、PET の分子量をできるだけ高めることで、COOH 末端基の含有量を極限まで低減させることができた。次に、この末端基制御 PET を用いて、押し出し時のせん断摩擦熱による PET の深刻なダメージを最大限に抑制できる熔融押し出しメカニズムを採用し、押し出し後、超高速急冷することにより、PET フィルムの熔融押し出し成型を行った。続いて、得られた PET フィルムを精密に温度制御しながら、究極に高い延伸倍率で、縦横連続二軸延伸した。この二軸延伸 PET フィルムを用いて劣化加速試験(125°C/100%RH(PCT)試験および 85°C/85%RH(DH)試験)を行い、暴露時間に対する破断伸びの変化を追跡したところ、本二軸延伸 PET フィルムは、従来の高耐久性グレード</p>				

PET フィルムに比べて、明らかに優れた耐久性(加水分解耐性)を有していることがわかった。このようにこれまでに例のない優れた加水分解耐性は、末端 COOH 基を極限まで低減したことに加え、高度な二軸延伸によって究極に高められた配向結晶化および非晶相における拘束鎖(恐らく密なパッキングをとっている)の大幅増加の複合効果によるものであると考えられる。

また本博士論文では、本二軸延伸フィルムと熱処理(冷結晶化)によって結晶化度を高めたフィルムの比較についても考察した。結晶化度の観点で言えば、冷結晶化処理だけでも本二軸延伸フィルムに匹敵するほど、結晶化度を高めることができる(但し結晶形態は球晶)。それにもかかわらず、冷結晶化フィルムの加水分解耐性は、その高結晶化度から期待されるものよりずっと低かった。本二軸延伸配向結晶化フィルムと冷結晶化フィルムの加水分解耐性の顕著な違いは、非晶相における秩序構造の違いから説明することができる。即ち前者では後者とは異なり、高度な二軸延伸により非晶相中の大部分で「拘束鎖」が形成されている。この拘束鎖は房状ミセル構造をとって密にパッキングしていると推測され、そのため非晶相においても拘束鎖形成領域では、水分子の拡散が抑制されていると考えられる。本二軸延伸フィルムが冷結晶化フィルムよりずっと高い加水分解耐性を示した事実は、このように解釈することができる。

このようにして得られた超高耐加水分解性 PET フィルムは、PV モジュールのバックシート用コア材料などの屋外耐候性用途で非常に有用であると期待される。

本研究では、上記の超耐久性 PET フィルムをコア材とし、その片面(セル側)に易接着層として TiO₂ 微粒子を分散したシリコン樹脂層、反対面(大地側)には耐候性層として TiO₂ 微粒子を分散したフッ素系ポリマーを含む樹脂層を接着剤を使用せずに形成した、新規なバックシート材料を作製し、その耐久性について、様々な角度から徹底的に調査した。本バックシートについて、国際認証機関、中国品質認証センター(CQC)において設定された複合劣化加速試験を行ったところ、強い紫外線照射と高温・高湿環境を組み合わせた複合試験環境下 4000 時間暴露後も、バックシートの破断伸び、破壊電圧等の設定基準を全て達成したことから、本バックシートは最高レベル(クラス1)の耐久性を有することが認定された。また別の国際認証機関である上海試験センター(TÜV-SÜD)において、CQC 基準劣化加速試験に対して別種の試験項目が追加され且つ、より厳しい高温・高湿環境下での劣化加速試験も実施した。その結果、入手可能な市販のバックシートサンプルとは対照的に、本バックシートの力学特性及び黄色度の変化はいずれも軽微であり、長時間に及ぶ劣化加速試験暴露後でさえも依然として高い破断伸び保持率(75%)を有し、極めて高い耐久性が再確認された。本論文ではまた、UV 照射や高温・高湿環境下で起こる PET の黄変現象の反応機構を提案し、黄変現象と PET 主鎖切断との関係についても議論した。

更に本バックシートを用いて PV モジュール疑似サンプルを作製し、独自に設定した現実にはあり得ないほど厳しい環境即ち 125°C、100%RH で 96 時間暴露試験を行った。その結果、市販の比較サンプルとは対照的に、本バックシートを用いた PV モジュール疑似サンプルでは PET 層中にクラックや発泡痕は一切見られず、また、バックシートの剥がれや部分的な浮きも全く見られず、強固に密着していたことが確認された。このように、本太陽電池用バックシートはこれまでに例のない超耐久性を有していた。これは、コア材に超加水分解耐性を有する PET フィルムを用いたことおよび、接着剤を一切使用せずに塗工法により、直接 PET フィルムに優れた紫外線遮蔽効果を有する TiO₂ 分散易接着層と耐光性層を設けたことの効果によるものである。

上記のように、本バックシートは、従来にない優れた耐久性を有していたが、PV モジュールの 1 部材に過ぎないバックシートの耐久性がいくら高いからといって、それがそのまま PV モジュー

ルの耐久性および安全性向上に直結するという保証はない。そこで本研究では、最終目標として本バックシートを用いて実際にPV モジュールを組み立て、TÜV-SÜDにおいて、IEC(国際電気標準会議)が定める従来のモジュール認証基準よりも3倍過酷な試験環境下でモジュールの耐久性と安全性を評価した。

まず本バックシートを用いてアモルファス Si 系単セルを作製した。これを高温・高湿(DH、85°C、85%RH)環境に途中1000時間ごとにサンプリングしながら合計4000時間暴露し、発電出力の変化を追跡することで、PV 単セルの耐久性について調査した。比較として、バックシートに従来の市販バックシート(TPT、CPC、一般グレードPETコア材使用)を用いた単セルも作製した。上記の比較用バックシート材、特にCPCを用いた単セルでは、DH4000時間後に発電出力効率が大きく低下した。この結果はCPCの方がTPTよりもDH4000時間後にバックシートがより多くの亀裂が見られた外観検査結果とよく対応していた。これに対し、本バックシートを用いた単セルでは、DH4000時間後でさえも、発電出力の低下は殆ど見られず(極めて高い出力保持率(97%)を保持)、バックシート自身も無傷であった。これらの結果より、バックシートの亀裂さえ完全に抑え込みさえすれば、セル封止材として加水分解の懸念があるEVA樹脂を用いても、モジュールの高耐久化は十分可能であること(高コストのEVA代替封止材は必ずしも必要ないこと)がわかった。本論文では、上記のような比較用バックシートに生じたクラックが、PETの分子量低下効果に更に熱応力の効果が合体することによって発生するメカニズムについても提案した。

更に、この結果を基にして、本バックシートを用いた単結晶Si系フルサイズPVモジュールを実機で作製し、このPVモジュールが、従来のIEC基準よりもずっと過酷なTÜV-SÜD新基準(プレミアム認証基準)に適合する耐久性を有しているのかどうか調査した。この単結晶Si系フルサイズPVモジュールは、従来基準(各認証項目)の3倍に延長されたより過酷なTÜV SÜD 新基準の劣化加速試験(DH-3000h、TC-600C、HF-30C、UV-45 KWh/m²、HS-20h、PID-96h)後も、発電出力の低下は実質的に見られず、従来各認証項目で要求された発電出力保持率(95%以上維持)をクリアした。これと対応して、上記劣化加速試験後も外観目視検査、EL検査、赤外線検査により不具合は確認されなかった。このように、本モジュールは、TÜV SÜDが設定した全ての評価項目で新基準を満たし、従来にない超耐久性を有することが明らかとなり、2013年6月にPVモジュール製品としては世界で初めてプレミアム認証「Premium Thresher Certification」を取得した。本研究で得られた超耐久性PVモジュールとその知見は、太陽エネルギーの利用・普及を更に後押しするのに大きく貢献するものと期待される。

以上の研究結果より、本博士論文提出者、施 澤氏は博士の学位を受けるに十分な研究成果と学識を有するものと本審査委員全員の意見が一致し、最終試験の結果を合格とした。