

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630438

研究課題名(和文) 太陽電池モジュール加速試験における蛍光色素修飾ナノ構造による酸性水分子の検出

研究課題名(英文) Development of a pH sensor based on a nanostructured filter adding pH-sensitive fluorescent dye for detecting acetic acid in photovoltaic modules

研究代表者

梅田 倫弘 (Umeda, Norihiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60111803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池モジュール(PVM)内の封止材に使われているエチレンビニールアセテート(EVA)の加水分解によって生成される酢酸は、配線腐食による発電性能の低下の原因となっている。本研究では、PVMの状態を評価するために、非破壊で簡易な光学的手法を提案した。本手法は、PVM内のpH変化を検出するために、2波長pH感受性蛍光色素を利用した。その結果、EVAで発生した微量な酢酸に対してpH感受性蛍光色素は感度を持つことが明らかとなった。また、pH感受性蛍光色素で染色したメンブレンフィルターによって、高温高湿加速試験で生成された劣化EVA内で生成された酢酸が検出できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Acetic acid formed via hydrolysis of ethylene vinyl acetate (EVA) as an encapsulant in photovoltaic (PV) modules causes a decrease in conversion efficiency of modules by grid corrosion. To evaluate the condition of PV modules, a nondestructive and simple optical method is proposed. This method uses a dual wavelength pH-sensitive fluorescent dye to detect acetic acid in PV modules using the change in pH. The change in pH induced by the formation of acetic acid is detected by the change in the ratio of fluorescent intensities of two peaks of a dye. A pH-sensitive fluorescent dye showed sensitivity for small amounts of acetic acid such as that produced from EVA. Furthermore, a membrane filter dyed with pH-sensitive fluorescent dye was confirmed to detect acetic acid included in aged EVA after a damp heat test (85 °C, 85% RH) for 5000 h in PV modules.

研究分野：精密計測

キーワード：太陽電池モジュール 寿命 加速試験 ダンプヒート試験 エチレンビニールアセテート 酢酸 pH感受性蛍光色素 pH計測

## 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの固定価格買取制度 (FIT) が本格実施され、我が国も再生可能エネルギーの時代に入ろうとしている。FIT の対象エネルギー源の中で、太陽光発電は買取価格が高く、大規模な発電電力量を期待できるため、研究開発や事業への投資が活発である。しかし、FIT 価格が高いことから、消費者への負担も大きいため、発電コストの低減が喫緊の課題となっている。このため、太陽電池セルの変換効率の改善の努力と同時に、太陽電池モジュールの曝露・加速試験による長寿命化が試みられている。その中で連携研究者の増田らのグループはモジュールへの水分浸透による PV セルのダメージを評価するため、カルシウムやコバルト試験紙などによる評価を行い、多くの知見を得ている。しかしながら、最近、封止剤 (EVA) と浸透水分による反応で酢酸が合成され、それが PV セルのダメージに大きく関与する可能性を指摘する報告<sup>(1)</sup> がなされたが、密閉空間であるモジュール内での酸性度のその場計測出来る手段が全くないことが大きな課題となっている。

## 2. 研究の目的

太陽光発電コストの縮減は、我が国の電力エネルギー確保の点からも喫緊の課題である。その解決策として、太陽電池セルの変換効率上昇の努力とともに太陽電池モジュール (以下、PV モジュール) の長寿命化が試みられている。そのため、長期曝露および加速試験による PV モジュール内への水分浸透の研究が重点的に行われている中で、最近、PV モジュール内の封止剤と浸透水分の化学反応による酢酸の発生が指摘されているが、現状ではその酸性度を評価する手段が全くない。そこで、本研究では、PV モジュール内の酸性水分を、高感度にかつ簡易に検出するために、生物分野で使われている pH 感受性色素を表面修飾したナノ構造 pH センサを開発

し、その検出感度および耐久性を明らかにして、PV モジュール加速試験への適用可能性の実証を目的とする。

## 3. 研究の方法

PV モジュールの屋外での長期稼働により、モジュール端部やバックシートから水分が浸入すると、浸入した水分と EVA が化学反応することで酢酸が発生し、モジュール内の太陽電池セルの電極腐食などを引き起こし、故障・不具合へと繋がる<sup>(1)</sup>。しかし、PV モジュール内部で発生する酢酸の検出は、現在までにイオンクロマトグラフィやラマン分光などの手法が提案されているが、検出の信頼性や試料破壊による検出、測定装置の大型化などの問題が存在し、確立できておらず、酢酸の発生条件や発生時の分布など未解明な部分が多い。

そこで、本研究では酢酸の発生に伴うモジュール内部の pH 変化に着目し、Fig. 1 に示すように pH が測定可能な pH 感受性蛍光色素基板を PV モジュール内に組み込み、外部より色素の蛍光スペクトルを測定することで pH 変化を検出し、酢酸発生を非破壊で検出する新しい酸性微量水分検出法を考案した。

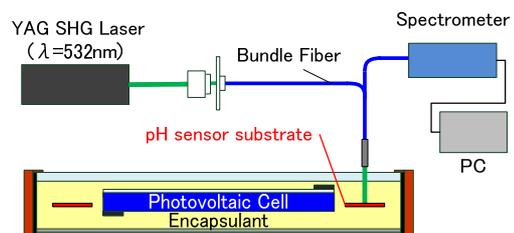


Fig. 1 太陽電池モジュール内の酢酸検出のための pH 分光計測法の原理

モジュール内に発生する酢酸の検出には、pH 感受性 2 波長蛍光色素の SNARF-4F (Molecular Probe Inc.)<sup>(2)</sup> を使用した。pH 感受性蛍光色素とは、周囲媒質の pH により蛍光スペクトルが変化する蛍光色素である。SNARF-4F は分子構造上のカルボキシル基が水素イオンの

着脱を行うことで蛍光波長が変化し、pH5.0から8.4までのpHに応じて587nmと650nmの2つの波長にピークを持つ蛍光を発する。Fig. 2に実際に測定したSNARF-4F溶液(0.02mM)の蛍光スペクトルを示す。2つのピーク波長の蛍光強度比(Fluorescent Intensity Ratio; FIR)をpH指標として用いることで蛍光色素周囲のpHを測定できる。

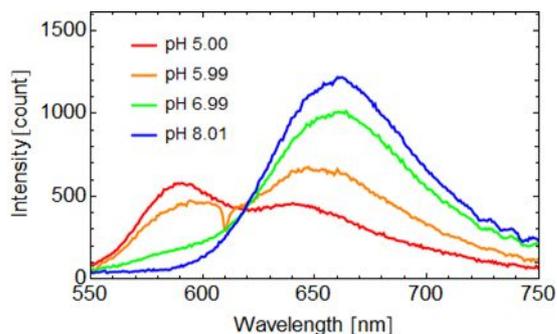


Fig.2 SNARF-4F 溶液の蛍光発光スペクトル

そこで上述のような基礎原理を実証して目的を達成するために、以下のような研究項目を進めた。

#### 蛍光色素修飾ナノ構造pHセンサー基板の検討

pHセンサー基板のPVモジュール内の封入予備DH試験の実施と課題およびその解決劣化EVAによるDH試験

### 4. 研究成果

#### (1) 蛍光色素修飾ナノ構造 pH センサー基板

##### ナノ構造基板の材料選択

PV モジュール内で発生する酢酸水蒸気は、EVA1g あたり 1 mg以下であるため、非常に微量であると推定される。そのため酢酸水蒸気成分を液滴成分に凝縮させ、蛍光色素との反応を促進させることで、酢酸水蒸気

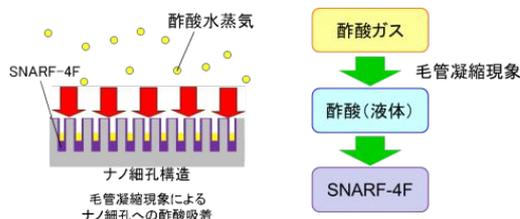


Fig.3 ナノ構造センシング素子の測定原理

成分のpHを検出することにした。そのために、Fig.3に示すように、細孔内において通

常よりも低い蒸気圧で凝縮が生じる毛管凝縮現象を積極的に使うことにした。ナノメートルサイズの細孔内に pH 感受性蛍光色素 (SNARF-4F) を塗布したナノ構造基板によって、酢酸水蒸気成分が細孔内に存在すると、蒸気圧が低い状態でも毛管凝縮により液体状の酢酸となる。したがって、蛍光色素との反応により、微量の酢酸水蒸気量でも酢酸のpHを検出できると考えられる。

そこで、pH センサーに適したナノ構造を選定した結果、多孔質の生化学用フィルターであるメンブレンフィルターに着目した。その細孔径は200nm、膜厚は65μmで、材料はPTFEである。このため、親水性、耐熱性、耐薬品性があり、今回の酢酸、水蒸気、およびPVモジュールラミネート時の高温処理にも耐える可能性がある。また、細孔径のカタログ値が200nmであるものの、最小10nm程度の構造も見られ、低い蒸気圧も期待できる。

#### メンブレンフィルターへの蛍光色素修飾

メンブレンフィルター (Millipore) に蛍光色素溶液 (溶媒: Tris 1 mM, スクロース 250mM、色素: SNARF-4F, 0.2mM、初期 pH=10) を 20 μl 滴下して 85 °C で 90 分間加熱して乾燥させた。

製作した pH センサーの SEM 観測画像を Fig. 4 に示す。これから、蛍光色素を修飾しない状態とは表面構造が異なる

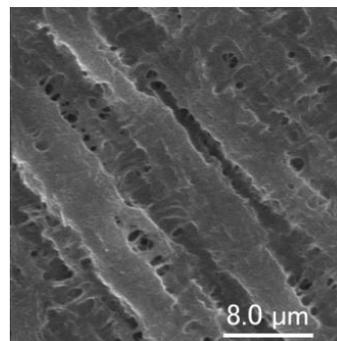


Fig.4 SNARF によって染色したメンブレンフィルターの SEM 画像

これは、スクロースが表面に付着し、微細なナノ構造が消失したためと考えられる。しかしながら、繊維の方向には、数十 nm の大き

さの突起状の構造が残り、毛管凝縮現象が期待できる。

### pH 応答特性

蛍光色素修飾をした pH センサー基板の pH 応答特性を測定した。センサー基板に pH 調整を施した Tris 緩衝液(20  $\mu$ l)を滴下し、蛍光スペクトルを測定した結果を pH に対してプロットした結果を Fig.5 に示す。

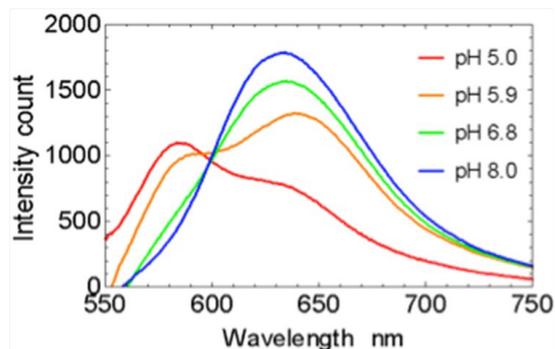


Fig.5 pHセンサー基板のスペクトル応答

### (2)pHセンサー基板のPVモジュール内への封入

蛍光色素を含浸したフィルター型 pH センサーをラミネートして予備的に DH 試験を

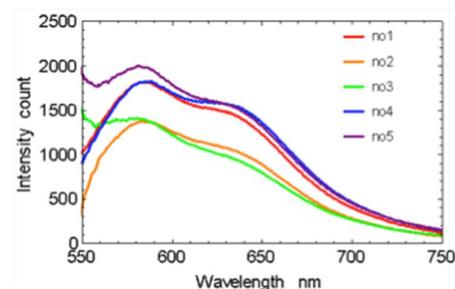
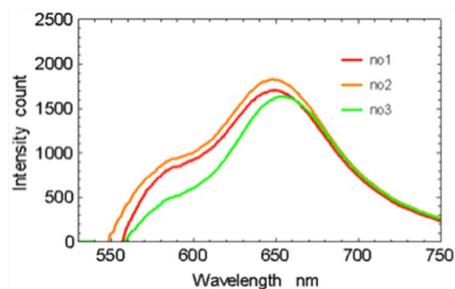


Fig.6 フィルター型 pH センサーの予備的 DH 試験によるスペクトル変化(上：試験前、下：試験後)

施して、その蛍光強度変化を測定した。その結果、Fig.6 に示すように、時間経過とともに、580nm の蛍光成分の強度が増大すること

が分かった。これは、DH 試験によってモジュールを連続加熱すると、pH センサー内に含まれていた水分が蒸発して相対的に内部のプロトン濃度が上昇し、その結果、580nm の蛍光強度が増大したと考える。

### (3)劣化 EVA による DH 試験

開発したフィルター型 pH センサーの有効性を確認するため、DH 試験を実施した。これまでの研究で DH 試験による酢酸の発生には 3000 時間以上の試験時間を必要とすることが分かっているため、PV モジュール内に強制的に酢酸を発生させる方法として、劣化 EVA を同一モジュール内に封止する方法を考案した。あらかじめ 5000 時間程度 DH 試験を行った PV モジュールに使われている EVA は加水分解反応により酢酸が十分含まれている。したがってこの PV モジュールから酢酸成分を含んだ EVA を取り出して pH センサーと同時に PV モジュール内に封止して DH 試験を行えば、強制的に酢酸発生が可能となり、短時間で酢酸発生を模擬できる。

このモジュールを用いて DH 試験を実施しながら試験装置内部で pH センサーの反射蛍光スペクトルを計測して、FIR を算出した。その結果を Fig.7 に示す。この図において、青マークは、蛍光色素の溶媒に純水を用いて作製した pH センサー、赤および緑マークは、蛍光色素の溶媒にトリス緩衝液を用いた pH

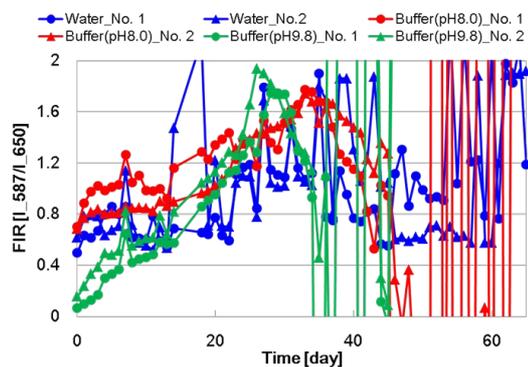


Fig.7 フィルター型 pH センサーの劣化 EVA モジュールに対する FIR 応答

センサーによる計測結果である。これから、

測定開始後、35日(840時間)あたりまでFIRが上昇し、酸性度の上昇がみられることが分かる。それ以後は、FIRの変動が大きく、これは、反射蛍光スペクトルが微弱で安定したFIRを算出できないことが大きな要因である。実際に、試験に利用したPVモジュール内のセンサーの外観はFig.8のように茶色に変色していることが分かる。これは、熱の影響によってスクロースが変性したためと考える。

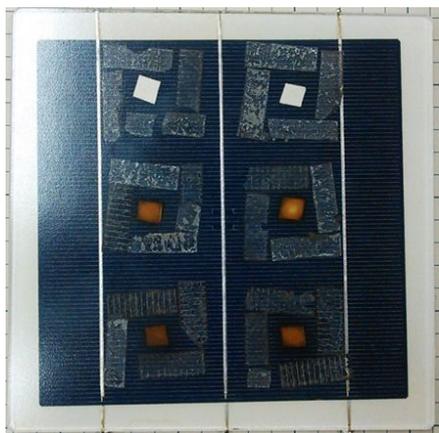


Fig.8 DH試験における劣化EVAモジュール内のpHセンサー基板の変色

#### (4)まとめ

PVモジュール内の水分浸透による酢酸の発生を検出するために、内部の酸性度を非破壊・遠隔的に検出できるpH感受性蛍光色素を利用したpHセンサーの開発を目的に研究を遂行し、以下の結果が得られた。

PVモジュール内の酢酸水蒸気成分を早期に検出するために、毛管凝縮現象による低い蒸気圧で結露が可能なナノ構造pH検出センサーを考案した。ナノ構造として耐熱性、耐薬品性、入手が容易であることから、生化学用のろ過フィルターであるPTFE材料のメンブレンフィルター(細孔径200nm)を利用した結果、溶液に対する蛍光色素のpH応答とほとんど変わらないpHセンサーであることを確認した。

開発したフィルター型pHセンサーをPVモジュール内に実装するための最適な色素成分を実験的に明らかにするとともに、セン

サーの蛍光強度の時間変化を評価した。

開発したフィルター型pHセンサーをPVモジュール内にラミネートしてDH試験を実施し、センサー外観及び蛍光スペクトル変化を観測した結果、蛍光色素の変性が認められた。そのため、その原因を突き止めるため酸素障の除去、蛍光色素添加剤の最適化を行い、pHセンサーの製作方法を改善して、1か月余りのDH試験に耐えうるpHセンサーを開発することができた。

フィルター型pHセンサーのDH試験における酢酸検出の有効性を明らかにするため、5000時間DH試験を完了したモジュールから取り出したEVA切片をセンサー周囲に配置したPVモジュールを製作し、1000時間余りDH試験を行った結果、FIRが0.8から1.6程度(pHに換算するとpH7.0から5.2の変化に相当)上昇し、PVモジュール内の酢酸による酸性化現象を非破壊的に検出することに成功した。

#### <引用文献>

- (1) C. Peike, S. Hoffmann, PHülsmann, B. Thaidigsmann, K. A. Weiß, M. Koehl, and P. Bentz, "Origin of damp heat induced cell degradation", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **116** (2013) 49.
- (2) J. Liu, Z. Diwu, and W.-Y. Leung, "Synthesis and photophysical properties of new fluorinated benzo[c]xanthene dyes as intracellular pH indicators", *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11** (2001) 2903

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計2件)

T. Asaka, T. Itayama, H. Nagasaki, K. Iwami, C. Yamamoto, Y. Hara, A. Masuda and N. Umeda, "Development of a nanostructured pH sensor based on a pH-sensitive fluorescent dye for detecting acetic acid in photovoltaic modules", *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2015) Accepted, (査読有)

T. Asaka, K. Iwami, A. Taguchi, N. Umeda and A. Masuda, “Detection of Acid Moisture in Photovoltaic Modules using a Dual Wavelength pH-Sensitive Fluorescent Dye”, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 04ER18 (2014), (査読有)  
doi: 10.7567/JJAP.53.04ER18

〔学会発表〕(計4件)

浅香 孝, 板山 知広, 長崎 秀昭, 岩見 健太郎, 山本 千津子, 原 由希子, 増田 淳, 梅田 倫弘, “ナノ構造 pH センサーによる太陽電池モジュール内の微量酢酸検出”, 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-C2-8, 2015.3.13, 東海大学 (神奈川・平塚)

T. Asaka, T. Itayama, H. Nagasaki, K. Iwami, C. Yamamoto, Y. Hara, A. Masuda and N. Umeda, “Development of a nanostructured pH sensor for detecting acetic acid in photovoltaic modules”, The 6<sup>th</sup> WCPEC, 7TuO.14.5, 2014.11.25, 国立京都国際会館 (京都、京都)

浅香 孝, 板山 知広, 長崎 秀昭, 岩見 健太郎, 山本 千津子, 原 由希子, 増田 淳, 梅田 倫弘, “太陽電池モジュール内の酸性微量水分検出用ナノ構造 pH センサーの開発”, 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-A25-4, 2014.9.20, 北海道大学 (北海道・札幌)

T. Asaka, K. Iwami, A. Taguchi, N. Umeda and A. Masuda, “Development of an acid moisture detection method in photovoltaic modules”, SSDM2013, N-7-2, 2013.9.27, ヒルトン福岡シーホーク (福岡、福岡)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~umeda/lab>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梅田 倫弘 (UMEDA, Norihiro)  
東京農工大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 60111803

### (2) 研究分担者

岩見 健太郎 (IWAMI, Kentarou)  
東京農工大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 80514710

### (3) 連携研究者

増田 淳 (MASUDA, Atsushi)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・副研究センター長  
研究者番号: 30283154