Access to your success
SHIMADZU

Application Note

島津アプリケーションノート No.14（電機・電子）

Electric and Electronic Industry

GC/MSおよびFTIRを用いた太陽電池モジュール材料のUV劣化解析

片山雄策　武内誠治
Y.KATAYAMA　S.TAKEUCHI

1.はじめに

太陽電池モジュール材料は，屋外の厳しい高温，紫外線照射環境に曝される中で10年以上の長期に渡って性能の維持を求められますが，透明封止接着フィルムとして用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）などのモジュール材料は太陽光熱，紫外線による劣化が懸念されています。

ここでは，UV（紫外線）-Py（ダブルショット・パイロライザー）/GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）システムによって強い紫外線を照射させたEVAフィルムの分析例，および同手法で紫外線を照射し劣化させたEVAフィルムの発生ガス（EGA）-MS，フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）による分析例をご紹介します。

EVA: ethylene-vinyl acetate copolymer
エチレン-酢酸ビニル共重合体

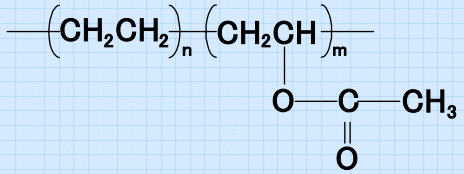


図1　エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）の構造式

2.UV-Py/GC-MSシステムによるEVAフィルムのUV劣化手法

フロンティア・ラボ株式会社のマイクロ UV 照射装置（UV-1047 Xe）と㈱島津製作所のガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 Plus を組み合わせた UV-Py/GC-MS システム（図 2）によって，これまでの耐候試験方法である屋外暴露試験やウェザーメータ試験よりも迅速に EVA フィルムを UV 劣化させることができます。

さらにこの UV-Py/GC-MS システムは，UV 照射中に発生する揮発性劣化生成物を GC/MS により分析することができます。

劣化したサンプルは，Py/GC-MS の分析法の一つである発生ガス（EGA）-MS，フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）によって，UV 照射による樹脂構造の変化を解明することができます。

UV-Py/GC-MS システムによる EVA フィルムの UV 劣化手法を図 3 に示しました。

図2 UV-Py/GC-MSシステム
（UV-1047Xe+PY-2020iD+GCMS-QP2010 Plus）

① 秤量
約2 mgに秤量したサンプルを専用エコカップに入れます。

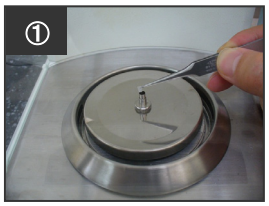
② カップを装置にセット
UVサンプラに専用エコカップを取り付けます。加熱炉は空気で満たします。

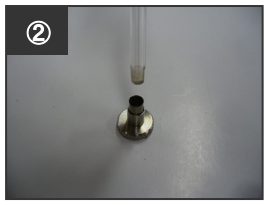
③ UV照射
カラムを液体窒素に浸した後，UV照射を行います。照射時間は，0，1，2，5 hrに設定しました。

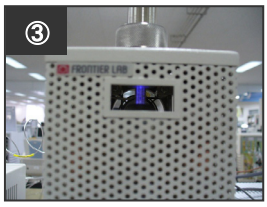
④ ヘリウムパージ
カラム内を空気からヘリウムに置換するために，ヘリウムに切り替えた後，15 min放置します。

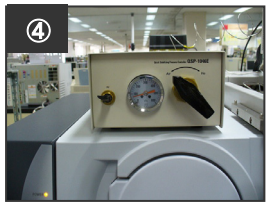
⑤ GC/MS分析
カラムをMSに接続後，液体窒素から取り出し分析を行います。

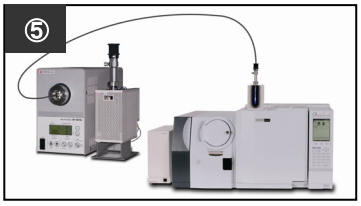
⑥ 劣化サンプルの回収
分析終了後，UVサンプラから劣化サンプルを取り出します。







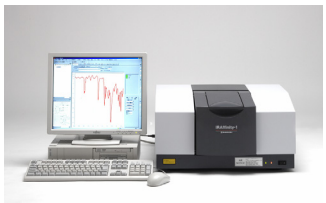




発生ガス（EGA）-MS分析
UV照射前後での素材の変性を発生ガス（EGA）-MSにより分析

Py/GC-MSシステム
（PY-2020iD+GCMS-QP2010 Plus）

FTIR分析
フィルム表面近傍のEVA分子構造を全反射法（ATR法）により分析



フーリエ変換赤外分光光度計
IRAffinity-1

図3 UV-Py/GC-MS分析の測定フロー

3.UV-Py/GC-MSシステムによる揮発性劣化生成物の分析

3-1 概要

UV照射中に発生した揮発性劣化生成物をUV-Py/GC-MSシステムにより分析しました。

屋外暴露試験やウェザーメータ試験では，劣化過程での発生ガスの評価ができませんが，UV-Py/GC-MSシステムでは評価が可能です。

UV-Py/GC-MSシステム概略図を図4に示しました。

この分析法は，空気を満たした加熱炉内にサンプルをセットした後，カラムの入口部分を液体窒素によって冷却します。規定時間のUV照射を行い，サンプルの光劣化過程での発生ガスを捕集します。

その後，装置内を空気からヘリウムに置換し，カラムをMSに接続します。液体窒素からカラムを取り出し分析を開始して，カラムの冷却部に捕集していた発生ガスを分析します。

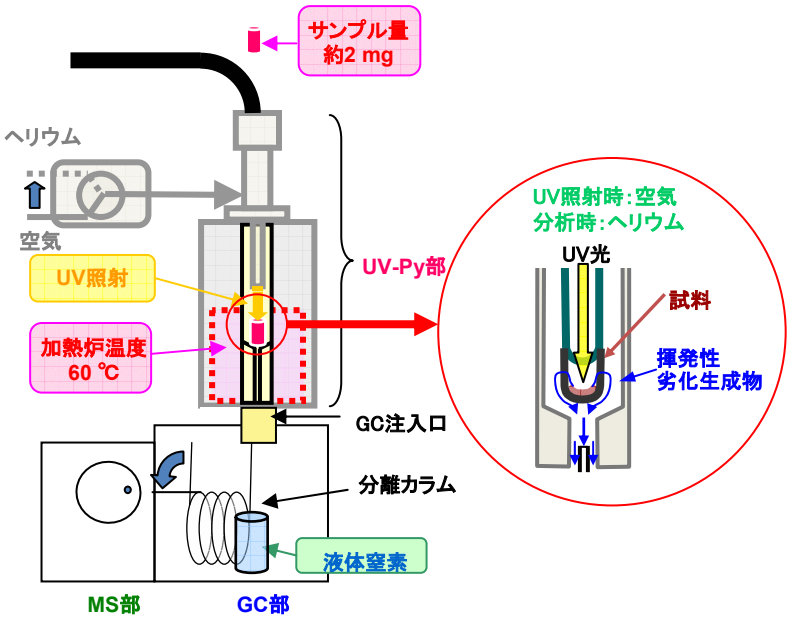


図4　UV-Py/GC-MSシステム概略図

3-2 分析条件

UV-Py/GC-MSシステムによる揮発性劣化生成物の分析条件を表1に示しました。

表1　UV-Py/GC-MSシステムによる揮発性劣化生成物の分析条件

装置	
［UV-Py条件］	
照射時間	0hr,1hr,2hr,5hr
ヘリウムパージ時間	15min
分解炉加熱温度	60℃
雰囲気ガス	空気
［GC条件］	
使用カラム	フロンティア・ラボ製 Ultra ALLOY-1（30 m L.×0.25 mm I.D.　df=0.5 μm）
注入口温度	300 ℃
カラム温度	40.0 ℃→20.0 ℃/min→300.0 ℃(5.00 min)
注入モード	スプリット
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス圧力	50 kPa
スプリット比	40:1
［MS条件］	
イオン源温度	200 ℃
インターフェース温度	300 ℃
測定モード	SCAN
測定範囲	*m/z* 29−1090
イベント時間	0.5 sec

3-3 分析結果

UV照射中(0, 1, 2, 5 hr)に発生した揮発性劣化生成物の UV-Py/GC-MS 分析結果を図 5～8 に示しました。

図中の名称に下線が引かれている化合物は, EVA の揮発性劣化生成物と考えられる化合物です。

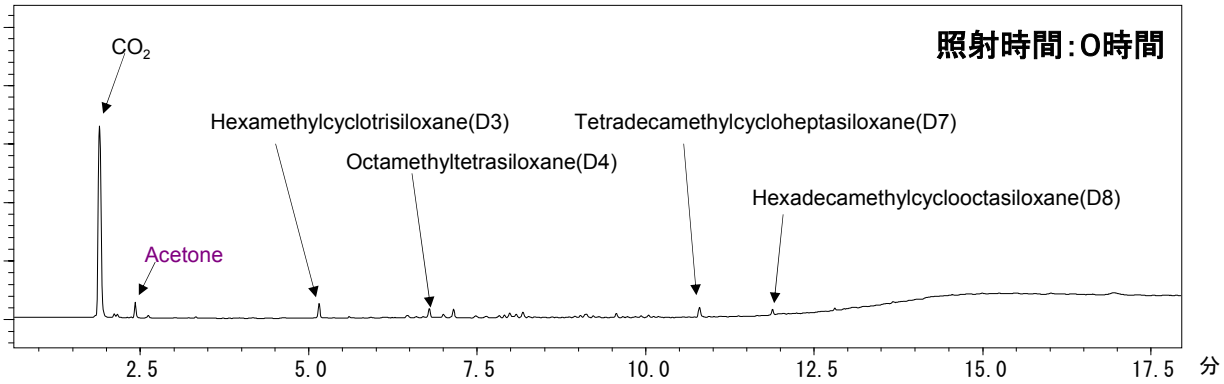


図5 UV照射(0hr)中に発生した揮発性劣化生成物のUV-Py/GC-MS分析結果

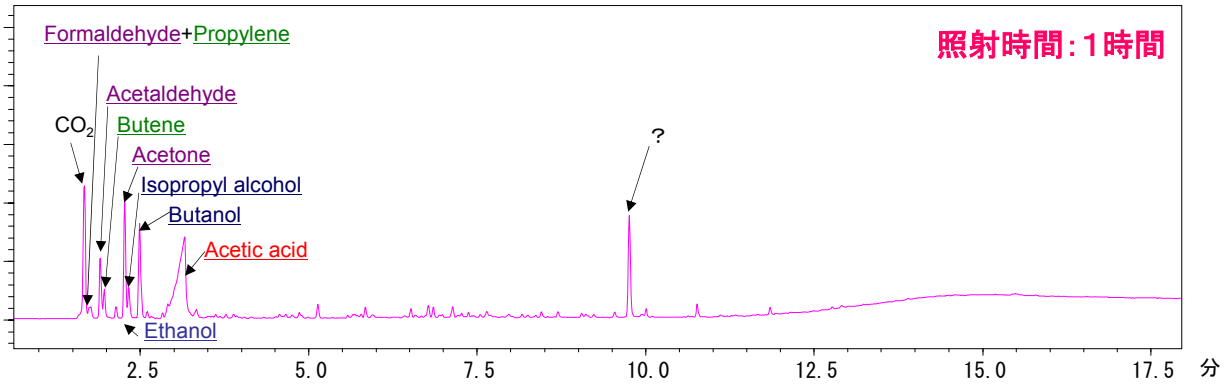


図6 UV照射(1hr)中に発生した揮発性劣化生成物のUV-Py/GC-MS分析結果

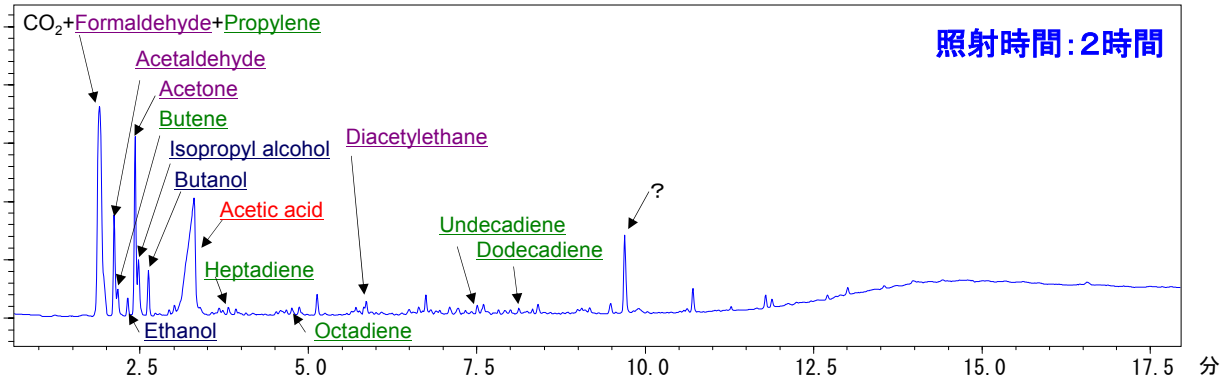


図7 UV照射(2hr)中に発生した揮発性劣化生成物のUV-Py/GC-MS分析結果

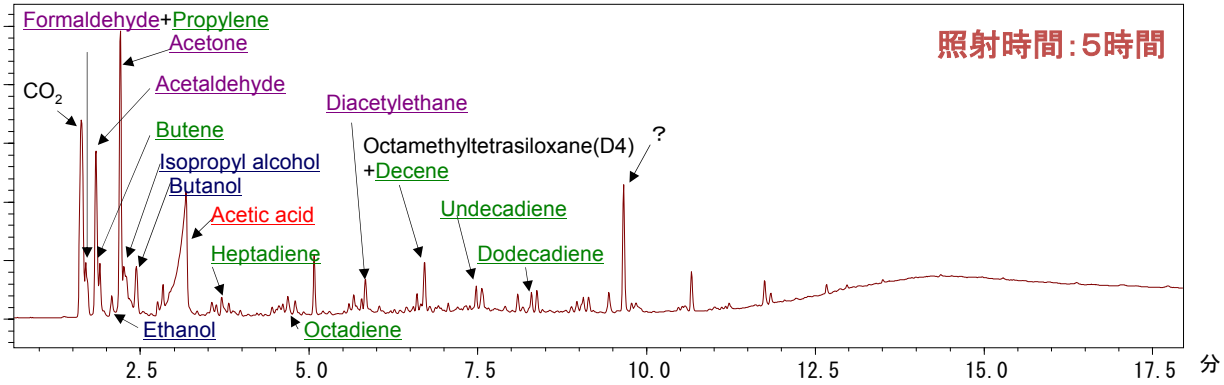


図8 UV照射(5hr)中に発生した揮発性劣化生成物のUV-Py/GC-MS分析結果

3-4 予想されるEVAの光分解機構

図5～8から，UV照射時間が長くなるにつれ面積値が大きくなる化合物は，光分解して生成した化合物と考えられます。

分析した EVA フィルムに添加剤がほとんど含有されていない事から，EVA フィルム自体の光分解を見ることができ，光分解機構を図 9 のように推測することができました。

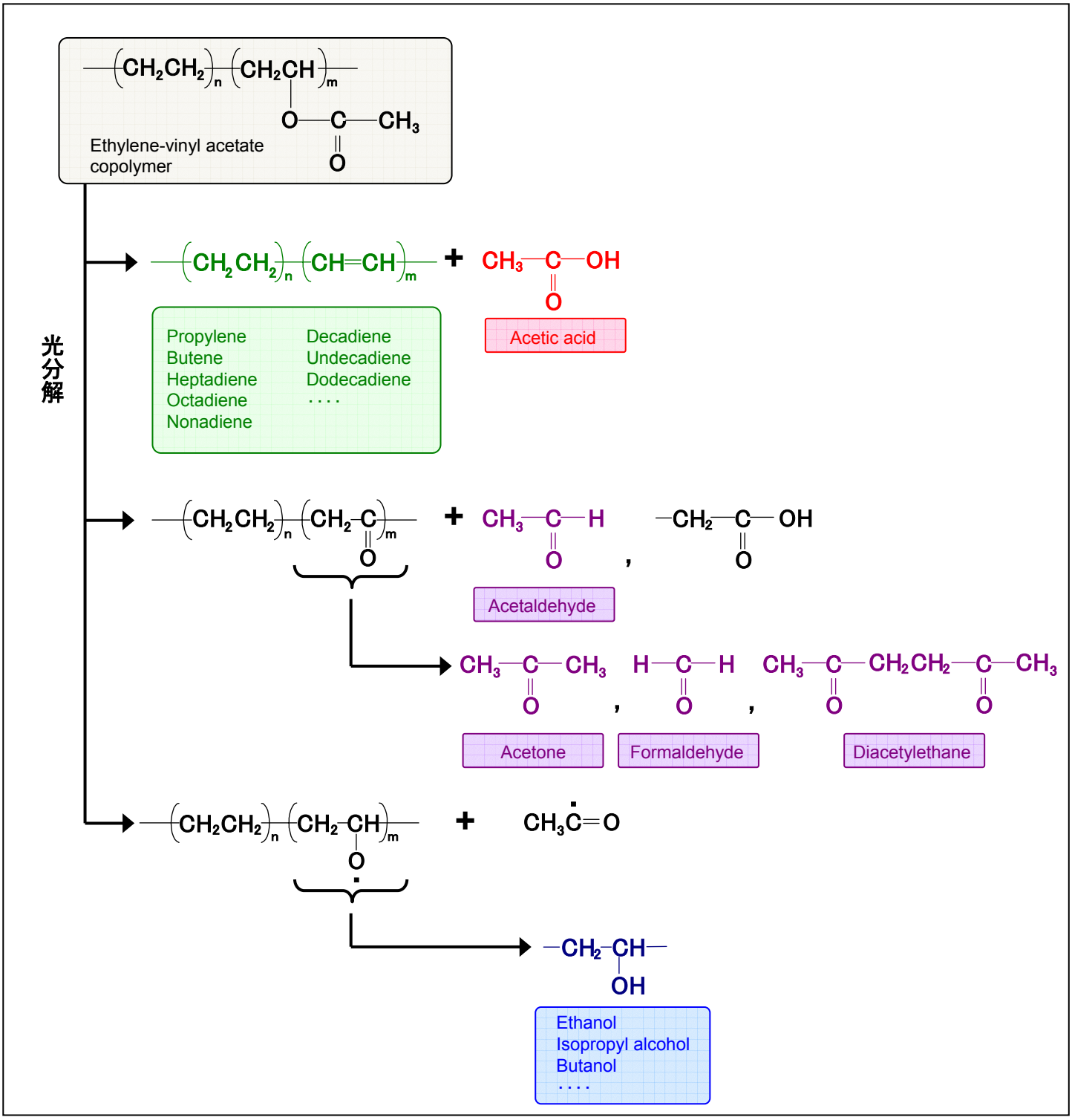


図9 測定結果から推測されるEVAの光分解機構

4.発生ガス(EGA)-MSによるUV照射EVAの分析

4-1 概要

UV照射前後でのEVAフィルムの変性をPy/GC-MSの分析法の一つである発生ガス(EGA)-MS分析により分析しました。

発生ガス(EGA)-MSシステム概略図を図10に示しました。

この分析法は，熱分解装置の出口とGC検出器を，GCオーブン内に設置した不活性化チューブ(Ultra ALLOY, 2.5 m L.×0.15 mm I.D.)で直結し，試料の昇温加熱により発生する各種の成分をリアルタイムで検出する手法です。

劣化したEVAフィルムの主鎖の熱分解温度を比較することによって，UV照射による主鎖の開裂反応の度合いを知ることができます。

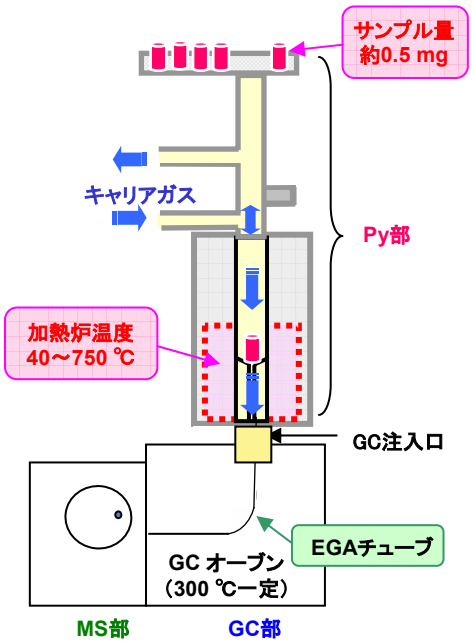


図10　発生ガス(EGA)-MSシステム概略図

4-2 分析条件

発生ガス(EGA)-MSによるUV照射EVAの分析条件を表2に示しました。

表2　発生ガス(EGA)-MS分析条件

装置	
[Py条件]	
分解炉加熱温度	40.0 ℃(2.00 min)→20 ℃/min→750.0 ℃(2.50 min)
I/F 温度	Auto (Upper Temp.320 ℃)
[GC条件]	
使用カラム	フロンティア・ラボ製 Ultra ALLOY-DTM(2.5 m L.×0.15 mm I.D. ,液相なし)
注入口温度	320 ℃
カラム温度	300 ℃一定
注入モード	スプリット
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス圧力	120 kPa
スプリット比	40:1
[MS条件]	
イオン源温度	250 ℃
インターフェース温度	320 ℃
測定モード	SCAN
測定範囲	*m/z* 29-1090
イベント時間	0.5 sec

4-3 分析結果

各UV照射時間で劣化したEVAフィルムの発生ガス(EGA)-MS 分析結果を図 11 に示しました。

各UV照射時間における主鎖の熱分解温度を表3に示しました。

UV照射時間が長くなるにつれ、ピーク②の熱分解温度(ピークトップ)が若干低くなる(=分子量が小さくなる傾向が見られました。このことからUV照射によってEVAフィルムの主鎖が光分解していることを確認できました。

UV照射時間の違いによる主鎖の熱分解(ピーク②)の絶対強度量に大きな差は見られませんでした。このことから，EVAフィルムが光分解していたとしても表面だけで，EVAフィルム全体が光分解していないと推測できます。

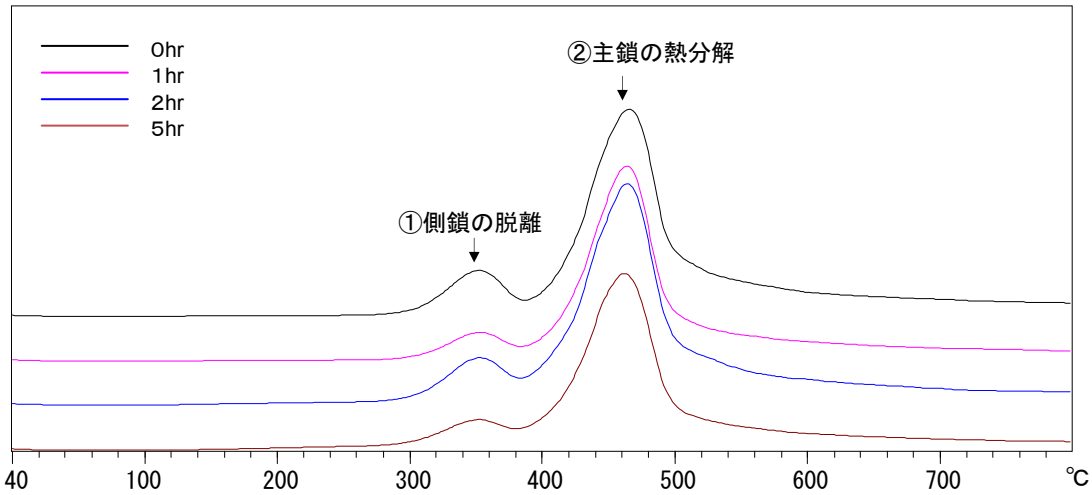


図11　各UV照射時間で劣化したEVAフィルムの発生ガス(EGA)-MS分析結果

表3　各UV照射時間における主鎖の熱分解温度

UV照射時間	0hr	1hr	2hr	5hr
熱分解温度(℃)	465.5	463.7	463.9	461.9

5.フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)によるUV照射EVAの分析

5-1 概要

フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を用いると劣化に伴う化合物の構造変化を解析することができます。今回用いた試料の大きさは 2mm 角程度ですが，付属装置として，1回反射 ATR 装置を用いると簡単にその試料表面のスペクトルを測定することができます。

ここでは図 12 に示した島津フーリエ変換赤外分光光度計 IRAffinity-1 に，図 13 の 1 回反射 ATR 装置デュラサンプラーⅡを設置して，UV照射時間 0，2，5 時間の試料を測定した結果をご紹介します。

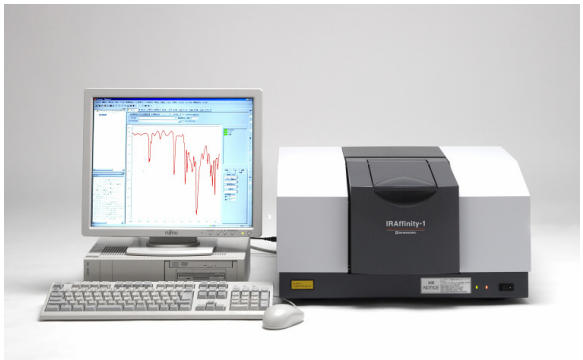


図12　IRAffinity-1

図13　デュラサンプラーⅡ

5-2 分析結果

UV 照射時間 0，2，5 時間の試料を測定したスペクトルを重ね書きしたものを図 14 に示します。官能基の変化として，1735cm^{-1} 付近のアセテート由来の>C=O の減少と 1716cm^{-1} 付近のケトン，アルデヒド由来と思われる>C=O の増加，また 3300cm^{-1} 付近に-OH のピーク強度の増加が確認できます。これらのピークの変化を UV 照射時間に対してプロットしたものを図 4(a)，(b)，(c)に示します。それぞれ，1465cm^{-1} のピーク(CH_2，CH_3 変角振動)を基準として(a)，(b)はピーク強度比，(c)はピーク面積比でプロットしたものです。各試料について表裏 2 回ずつの測定結果を示しています。

これらの結果は，UV 照射後の試料表面で，EVA の側鎖の構造が変化し，-OH 基やアルデヒドあるいはケトンの>C=O 基を有する化合物が生成していることを示しています。

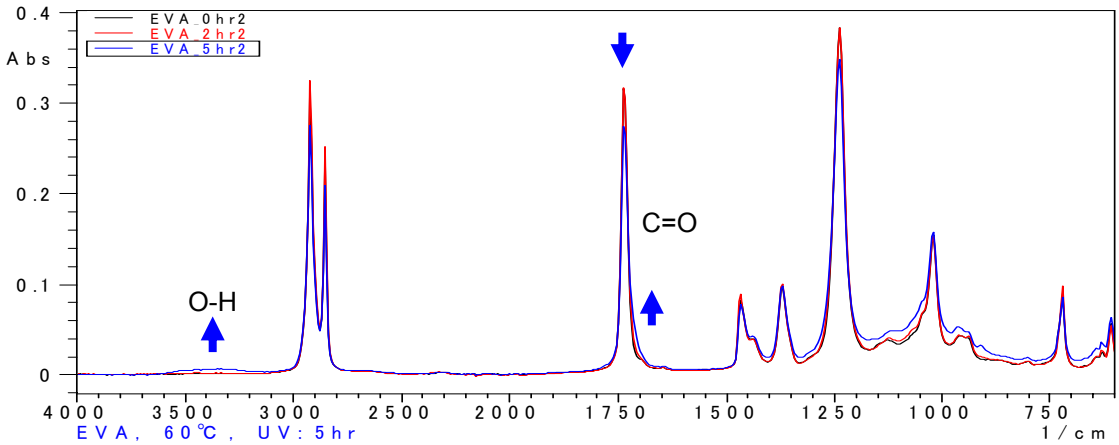


図14 UV照射前後のEVAフィルムのIR吸収スペクトル

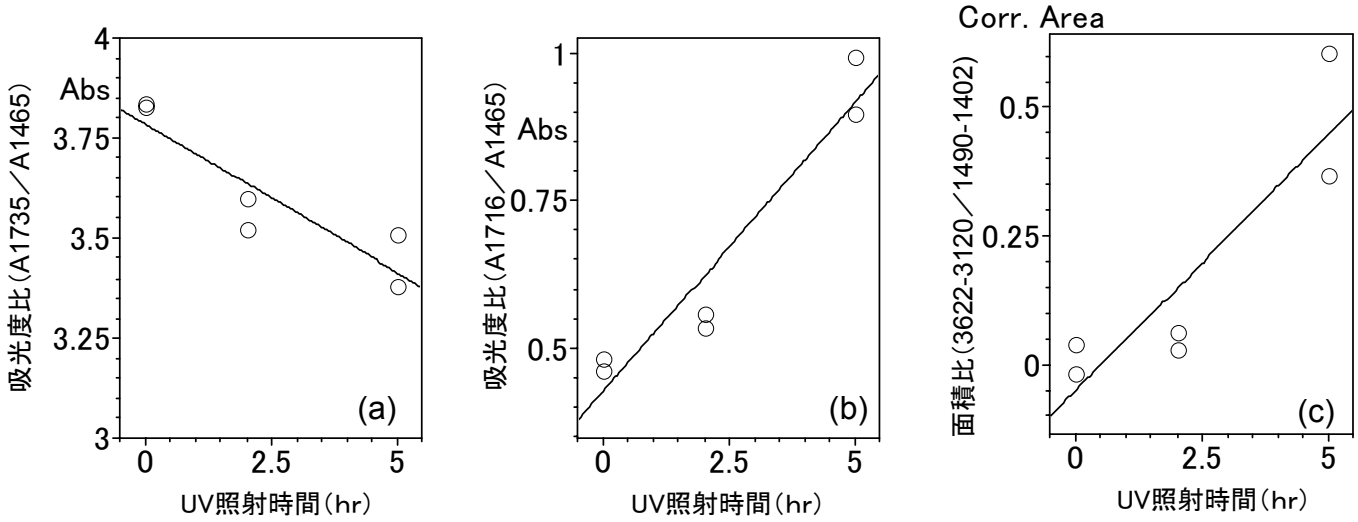


図15 UV照射による各官能基 (a)アセテート、(b)ケトン・アルデヒド、(c)O-Hの変化

6.まとめ

UV-Py/GC-MS システムを用いて EVA フィルムを測定することによって，UV照射中の揮発性劣化生成物を解明できました。また，UV照射時間の変化に伴う発生ガス(EGA)-MS 分析によって，主鎖／側鎖の分解挙動を推察し，FTIR による結果から官能基の変化を評価することができました。UV照射による樹脂構造の分解挙動の解明に両手法が有効であることがわかりました。

＊本資料は発行時の情報に基づいて作成されており，予告なく改訂することがあります。

初版発行 2010年9月

島津製作所 分析計測事業部 応用技術部
島津分析コールセンター
● 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Web (Solution Navigator) の閲覧など，いろいろな情報サービスが受けられます。