

용액 공정 CIGS 박막 태양 전지를 이용한 물 분해 수소 생산

전효상^{1,2} · 박세진¹ · 민병권^{1,2,3†}

¹한국과학기술연구원, 청정에너지 연구센터

²과학기술연합대학원대학교, ³고려대학교, 그린스쿨

Electrolytic Hydrogen Production Using Solution Processed CIGS thin Film Solar Cells

HYO SANG JEON^{1,2}, SE JIN PARK¹, BYOUNG KOUN MIN^{1,2,3†}

¹Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Republic of Korea

²University of Science and Technology, 176 Gajung-dong, 217 Gajungro Yuseong-gu,
Daejeon 305-333, Republic of Korea

³Green School, Korea University, Anam-dong Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Republic of Korea

Abstract >> Hydrogen production from water using solar energy is attractive way to obtain clean energy resource. Among the various solar-to-hydrogen production techniques, a combination of a photovoltaic and an electrolytic cell is one of the most promising techniques in term of stability and efficiency. In this study, we show successful fabrication of precursor solution processed CIGS thin film solar cells which can generate high voltage. In addition, CIGS thin film solar cell modules producing over 2V of open circuit voltage were fabricated by connecting three single cells in series, which are applicable to water electrolysis. The operating current and voltage during water electrolysis was measured to be 4.23mA and 1.59V, respectively, and solar to hydrogen efficiency was estimated to be 3.9%.

Key words : Water splitting(물분해), Hydrogen(수소), CuInGaS₂(구리인듐갈륨다이설파이드), Solar cells(태양전지), Solution process(용액공정)

1. 서 론

미래 화석연료 고갈로 인해 야기될 수 있는 에너지 문제와 이를 사용하면서 생기는 환경 문제를 해결하기 위해 전 세계적으로 재생에너지에 대한 많은 연구가 진행 되고 있다. 특히, 수소는 화석연료를 대체 할 수 있는 대표적인 화학연료로서 연소 과정에

서 생기는 부산물이 물 이외는 없고, 연료전지와 연계를 통해 쉽게 전기 에너지로 전환이 가능하기 때문에 다양한 응용이 가능하다는 장점이 있다¹⁻³. 수많은 수소 생산 방법 중에서도 태양에너지를 이용한 수소 생산 기술은 무한 에너지원인 태양에너지와 물을 원료로 사용하기 때문에 가장 이상적인 수소 생산 시스템이라 할 수 있다.

태양광을 에너지원으로 사용하고 수소를 생산하는 기술을 태양광-수소 제조 기술이라고 한다. 일반적으로 TiO₂, WO₃, Fe₂O₃ 같은 산화물 반도체 물질

[†]Corresponding author : bkmin@kist.re.kr

[접수일 : 2013.6.24 수정일 : 2013.8.20 게재확정일 : 2013.8.31]

Copyright © 2013 KHNES

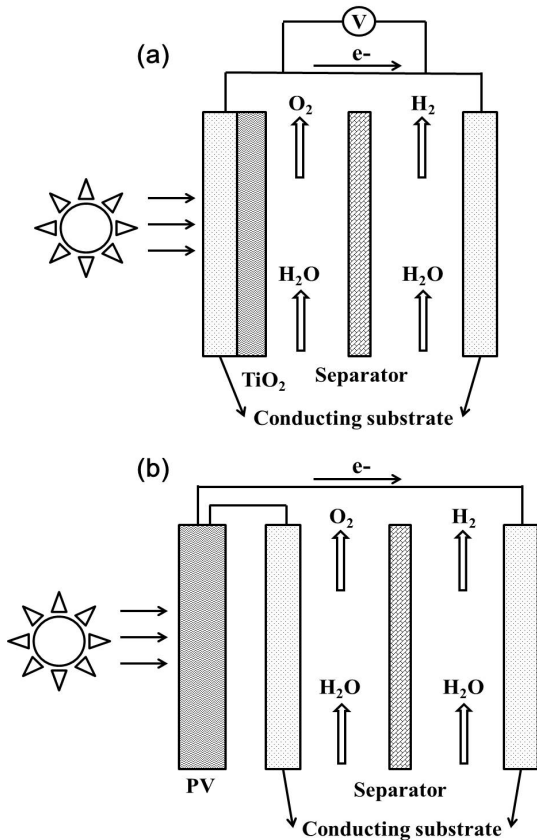


Fig. 1 Schematic of (a) a PEC cell and (b) PV-electrolytic cell

을 이용해 광전극으로 만들고 이러한 광전극을 물과 직접 접촉하여 물분해 반응을 일으키게 하는 방식인 photoelectrochemical cell (PEC)에 대한 연구가 많이 진행 되고 있다 (Fig. 1a)⁴⁾. 하지만 반도체 물질이 직접 전해질과 접촉하기 때문에 부식 반응이 쉽게 일어날 수 있으며, 광전극에 의해 생성된 전하들이 쉽게 재결합 되어 소멸되기 때문에 높은 전류를 얻기 힘들다는 문제점들이 있다⁵⁾. 이에 대안으로서, Fig. 1b 처럼 태양전지를 이용하여 전기를 생산한 후 물의 전기 분해를 통해 수소를 생산하는 방법은 태양 전지에 의해 전자-정공 쌍의 분리가 원활하며 전해질에 접촉하는 전극(촉매전극)과 광전극(태양전지)을 분리 할 수 있기 때문에 광전극 부식 문제도 해결할 수 있다⁶⁾.

태양전지를 이용하여 물을 분해하고 수소를 생산하기 위해서는 열역학적으로 1.23eV의 에너지뿐만 아니라, 다양한 저항 요소를 극복하기 위한 과전압을 필요로 한다. 그렇게 때문에 일반적으로 대략 2V 이상의 전압이 제공 되어야 물을 분해 할 수 있게 된다⁷⁾. 하지만 현재 알려진 태양전지의 단위 셀에서는 1V 이상의 전압을 생성하기 힘들기 때문에 각각의 단위 셀을 수평으로 직렬연결 (모듈)하거나, 수직으로 직렬연결 (탠덤)된 구조의 태양전지를 구현 하여서 2V 이상의 전압을 발생 시켜야 한다. 그리고 경제성이 있는 태양광-수소 제조를 위해서는 저비용의 태양전지 제작이 필수라 할 수 있다.

수많은 태양전지 중에서도 CIGS 박막 태양전지는 Cu, In, Ga, S의 화합물로 이루어진 $CuInGaS_2$ (CIGS) 광흡수층 박막이 높은 광흡수계수를 갖기 때문에 ~2 μ m 두께정도만 사용하여도 높은 광-전기 전환 효율을 (~20%) 낼 수 있다⁸⁾. 또한 기존의 진공 증착 방식이 아닌 페이스트나 잉크를 이용한 프린팅법과 같은 용액 공정 적용이 가능하기 때문에 태양전지 제조 비용을 획기적으로 낮출 수 있다⁹⁻¹⁰⁾. 특히, 물분해를 위한 2V 이상의 전압을 위해서는 단위 셀 자체가 높은 전압을 지니고 있어야 한다. 낮은 전압의 단위 셀을 이용할 경우 직렬연결에 따른 저항 증가로 효율 감소 현상이 일어날 뿐만 아니라 많은 단위 셀 사용에 기인한 경제적 불리 요소들이 존재하게 된다. 반면, 단위 셀 자체의 전압이 크면 그만큼 모듈에 들어가는 단위 셀의 숫자가 줄어들고 결과적으로 효율 및 경제성 면에서 유리하게 된다. 이에 본 연구실에서는 용액공정 기반의 저비용, 고전압 CIGS 박막 태양전지를 구현 하였으며, 이때의 최고 개방전압은 787mV, 효율은 8.28%로 측정되었다¹¹⁾.

본 연구에서는 고전압의 CIGS 박막 태양전지를 이용하여 물분해에 대한 실험을 진행 하였다. 고전압 CIGS 박막 태양전지를 3개를 직렬 연결하여 2V의 전압을 확보 하고, 이를 물분해 실험에 적용 했을 때 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

CIGS 박막은 전구체 페이스트를 이용하여서 제조하였다¹¹⁾. 전구체 페이스트는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.999%, Alfa Aesar), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Alfa Aesar) 그리고 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.999%, Alfa Aesar)을 메탄올에 녹인 후, poly vinyl acetate (PVA, Aldrich)가 혼합된 메탄올 용액에 교반하며 혼합하여 만들어 준다.

이 페이스트를 스핀 코팅 방법을 이용하여 2000 rpm에서 Molybdenum이 증착된 유리 기판위에 올려준 후 300°C에서 30분간 열처리를 해준다. 이런 방식을 6번 반복 하게 되면 대략 1.2 μm 두께의 Cu, In, Ga 혼합 산화물 박막을 얻게 된다. 그 후 $\text{H}_2\text{S}(1\%)/\text{N}_2$ gas 분위기에서 500°C 30분간 열처리를 해주게 되면 CIGS 박막을 얻게 된다.

CIGS 태양전지는 일반적인 제조 방법을 이용하여 Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/n-ZnO/Ni/Al 구조로 제조하였다. CdS 버퍼층은 chemical bath deposition (CBD) 방법을 이용하여 60nm 두께로 제조하였고, i-ZnO (50nm)/Al-doped ZnO (500nm)는 sputtering 방식을 이용하여 증착하였으며 마지막으로 Ni/Al (50/500nm)는 e-beam evaporation 방법으로 증착하였다.

합성한 CIGS 박막의 구조적 특성을 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Shimadzu, XRD-6000)를 사용하였으며, scanning electron microscope (SEM, FEI Inc.)을 통해 CIGS 박막의 단면의 상태를 확인하였다. 태양전지의 특성 성능 평가를 위해 potentiostat (Iviumstat, Ivium)을 사용하였다. 광원으로는 Xe lamp (Sun 2000, Abet technology)를 사용하였으며, standard Si solar cell (PVM 671, PV Measurements, inc.)을 이용하여 1sun (100mW/cm²) 조건을 맞춰 주었다.

물분해 실험을 위하여 CIGS 태양전지 단위 셀 3개를 제조하였으며, 이를 Cu wire를 이용하여 직렬연결하였다. anode는 stainless steel (SUS 316)을 cathode로는 Pt foil을 사용하였으며, 전해질은 1M의 NaOH 용액을 사용 하였다.

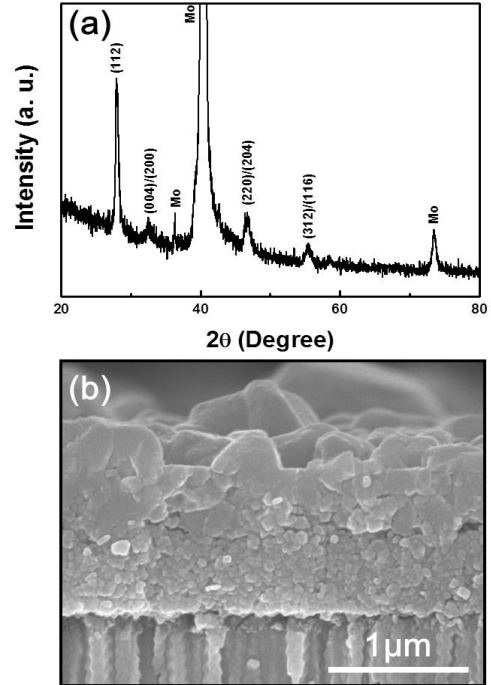


Fig. 2 (a) XRD pattern of CIGS film and (b) cross-sectional view of SEM image of CIGS film

3. 결과 및 고찰

앞서 언급한 바와 같이 본 연구실에서는 이미 용액 공정 기반의 저비용, 고효율 CIGS 박막 태양전지를 구현 하였으며, 이때 최고 개방 전압 787mV 및 8.28%의 높은 태양전지 효율을 보인바 있다¹¹⁾. 앞서 설명한 Cu, In, Ga 전구체를 이용하여 페이스트를 코팅한 후 공기 중에서 열처리 하면 용액공정에서 일반적으로 나타나는 문제점인 탄소 불순물 잔류를 최소화 할 수 있으며, 황화 분위기에서 두 번째 열처리를 통해서 CIGS 박막을 얻게 된다. Fig. 2a.는 이렇게 합성한 CIGS 박막의 XRD pattern의 모습이다. CIGS 박막의 결정 구조 특성에 해당하는 (112) 피크와 (220)/(204) 그리고 (312)/(116) 피크의 존재로부터 CIGS박막이 제조되었음을 확인 할 수 있었다. 또한, CIGS의 단면 SEM 그림을 통해서 작은 CIGS 입자들이 치밀하게 밀집하여 있는 형상을 확인 할 수 있었다 (Fig. 2b). 이를 통해 CIGS 박막을 성공적으로 합

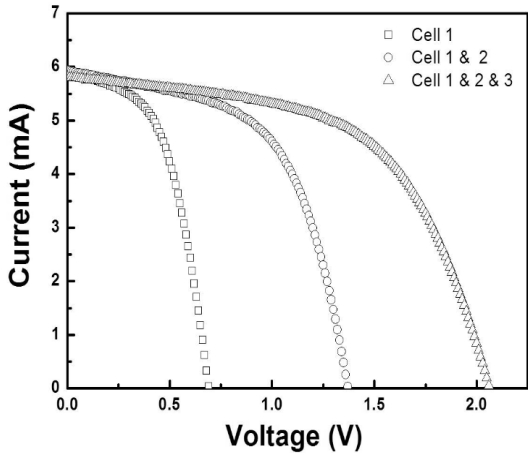


Fig. 3 Current-Voltage characteristics of an interconnected CIGS thin film solar cell module

성하였음을 확인 할 수 있었다.

제조된 CIGS 박막 위에 CdS 버퍼층과 ZnO 전극층을 증착한 후 Al/Ni 전극을 증착하게 되면 CIGS 박막 태양전지가 완성되게 된다. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 단위 셀에서 보통 1V 이하의 개방전압이 생성되므로, 물분해 반응을 일으키기 위해서는 전압 증대가 필요하게 된다. 이를 위해 본 연구에서는 단위 셀 3개를 직렬연결을 하여 2V 이상의 개방전압을 가진 CIGS 모듈을 만들 수 있었다.

Fig. 3는 각각의 단위 셀을 Cell 1, 2, 3 이라고 표시하고, 네모 표시는 Cell 1, 동그라미 표시는 Cell 1 과 Cell 2를 직렬 연결한 것 그리고 세모 표시는 Cell 1과 Cell 2 그리고 Cell 3을 직렬 연결한 모듈의 전류-전압 특성을 나타낸다. 각각의 단위 셀이 하나씩 연결 될 때 마다 개방전압이 증가하는 것을 확인 할 수 있으며, 3개의 단위 셀을 연결 하였을 때에는 물분해에 필요한 2V 이상의 개방전압을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이때의 면적은 1.32cm², 개방전압은 2.1V, 단락 전류는 5.81mA, fill factor는 56.8% 그리고 효율은 5.15%으로 측정되었다.

이렇게 만든 CIGS 박막 태양전지 모듈을 이용하여 물분해를 하였을 때 어떤 특성을 보이는지 확인하기 위해 전류-전압 특성을 측정하였다 (Fig. 4). 물분해 실험을 위해 산화전극으로는 stainless steel을

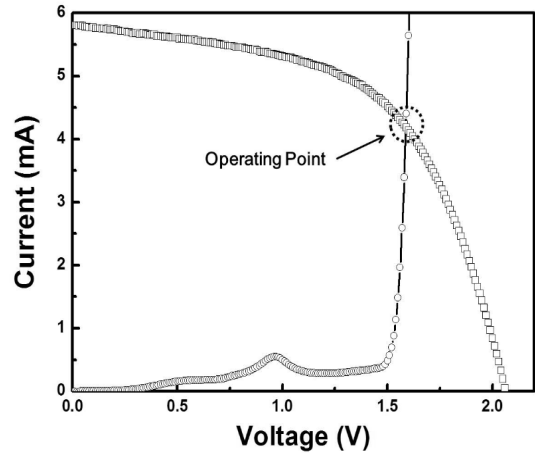


Fig. 4 Current-Voltage characteristic of interconnection CIGS module and water electrolysis

사용하고 환원전극으로는 Pt foil을 사용하였으며 전해질은 1M의 NaOH를 이용하여 2전극 실험을 수행하였다. 네모 표시는 앞서 언급한 3개의 단위 셀을 직렬 연결한 전류-전압 곡선을 의미하고, 동그라미 표시는 실제로 물분해가 일어날 때의 전류-전압 곡선을 의미한다. 대략 1.5V에서 물분해 반응이 활발하게 일어나기 시작하는 것을 확인할 수 있으며, 태양전지의 전류-전압 곡선과 겹치는 부분이 있다는 것을 확인할 수 있다. 이는 실제로 태양전지를 물분해 셀에 연결 하였을 때 작동하는 전류와 전압을 의미한다. 이때의 전류와 전압은 각각 4.23mA, 1.59V임을 확인 할 수 있었다.

태양전지에서 효율 계산은 사용하는 광에너지가 얼마만큼의 전기에너지로 전환되었나를 수치적으로 나타내는 것이다. 이와 다르게, 태양광-수소 전환 효율은 사용하는 광에너지가 얼마만큼의 수소로 전환되었나를 계산하는 것이라고 할 수 있다. 즉 사용된 광에너지의 크기 대비 생산된 수소의 열역학적 에너지 (\propto 수소량)을 비교하는 것이라 할 수 있다. 하지만 실험실 규모 연구에서는 실제 발생하는 수소의 양이 적기 때문에 수소 발생량을 측정하기가 쉽지 않다. 그렇기 때문에 실제로 물분해를 일으키는 작동 전류를 측정하고 이 전류가 100% 수소를 생산하는데 사용된다고 가정하고 태양광-수소 전환 효율

을 계산하게 된다¹²⁾. 이때 사용하는 식은 아래와 같다.

$$\Phi_{STH} = I_{op} X 1.23 V / P_{in} X A \quad (1)$$

여기서, I_{op} 는 작동 전류, P_{in} 은 광원의 세기 (100m W/cm^2) 그리고 A 는 태양전지의 면적을 의미한다. 위의 수식을 이용하여 계산하였을 때 우리 실험의 태양광-수소 전환 효율은 3.9%임을 확인 할 수 있었다.

현재까지 보고된 태양전지를 이용한 수소 생산 기술은 대부분 III-V족 화합물 반도체 물질 또는 실리콘을 이용하고 있으며, III-V족 화합물 반도체 물질을 사용하였을 때 16% 이상의 높은 태양광-수소 전환 효율을 보이고 있다¹³⁾. 하지만 소재 및 제조 공정 자체가 고가라는 문제점을 가지고 있기 때문에 저비용, 고효율의 광전극 물질 및 공정 개발은 경제성 있는 물분해 수소 제조 기술 개발에 있어 필수 요소라 할 수 있다. 그런 이유에서 용액 공정 기반의 CIGS 박막은 매우 유망한 기술이라고 할 수 있다. 하지만, 아직까지 용액 공정 기반의 CIGS 박막 태양전지는 그 효율이 상대적으로 낮기 때문에 좀 더 많은 연구가 진행 되어야 할 것이다. 이와 더불어 전해질 내에서 안정하고 물분해 과전압을 낮출 수 있는 촉매막 개발도 고효율 물분해 수소 생산 시스템 구현을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액 공정 CIGS 태양전지를 제조 하였으며 이를 직렬연결을 통해 물분해에 충분한 전압을 형성 시켰다. 3개의 CIGS 단위 셀을 연결하였을 때 2.1V에 5.15% 효율을 가지는 CIGS 모듈을 만들 수 있었다. 실제로 물분해 반응과 접촉 시켰을 때 1.59 V에서 4.23 mA의 전압과 전류가 작동하는 것을 확인 하였으며, 이를 이용하여 태양광-수소 전환 효율을 계산하였을 때 3.9% 임을 확인 하였다.

후 기

이 연구는 한국과학기술연구원 (KIST) 미래 원천 기술 사업 및 한국연구재단 특화전문대학원 연계 학연 협력 지원사업의 일환으로 수행되었음.

References

1. J. A. Turner, "A Realizable Renewable Energy Future", *Science*, Vol. 285, 1999, PP. 687-689.
2. J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard and T. Bak, "Solar-hydrogen Environmentally Safe Fuel for The Future", *Int. J. Hydrogen. Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 521-544.
3. T. N. Veziroglu, "Dawn of the hydrogen age", *Int. J. Hydrogen. Energy*, Vol. 23, 1998, pp. 1007-1078.
4. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, Vol. 238, 1972, pp. 37-38.
5. A. J. Bard, and M. A. Fox, "Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen", *Acc. Chem. Res*, Vol. 28 No. 3, 1995, p. 141-145.
6. O. Khaselev and J. A. Turner, "A Monolithic Photovoltaic-photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting", *Science*, Vol. 280, 1998, pp. 425-427
7. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas and C.C. Sorrell, "Photo-electrochemical Properties of the TiO_2 -Pt system in aqueous solutions", *Int. J. Hydrogen. Energy*, Vol. 28, 1995, pp.141-145.
8. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Nebber, W. Wischmann and M. Powalla, "New World Record Efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin-film Solar Cells beyond 20%", *Prog. Photovolt: Res. Appl*, Vol. 19, 2011, pp. 894-897.
9. C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Lie, D. B. Mitzi, D. Lincont and A. N. Tiwari, "Non-vacuum Methods for Formation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ Thin Film Photo-

- voltaic Absorbers”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, Vol. 18, 2010, pp. 434-452.
10. S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. Hest and D. S. Ginley, “Low-cost Inorganic Solar Cells: From Ink to Printed Device”, *Chem. Rev.*, Vol. 110, 2010, pp. 6571-6594.
 11. S. J. Park, J. W. Cho, J. K. Lee, K. Shin, J-H, Kim and B. K. Min, “Solution Processed High Band-gap CuInGaS_2 Thin Film for Solar Cell Applications”, 2013, DOI: 10.1002/pip.2354.
 12. Z. B. Chen, T. F. Jaramillo, T. G. Deutsch, A. Kleiman-Shwarscstein, A. J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, K. Takanabe, C. Heske, M. Sunkara, E. W. McFarland, K. Domen, E. L. Miller, J. A. Turner and H. N. J. Dinh, “Accelerating Materials Development for Photoelectrochemical Hydrogen Production: Standards for Methods, Definitions, and Reporting Protocols”, Vol. 25, 2010, pp. 3-16.
 13. O. Khaselev, A. Bansal and J. A. Turner, “ High-efficiency Integrated Multijunction Photovoltaic/ electrolysis System for Hydrogen Production”, Vol. 26, 2001, pp. 127-132.