

태양광모듈용 저가형 백시트 제조를 위한 고수분차단성 유무기 나노복합형 접착제

황진표·이창현[†]

단국대학교 에너지공학과

(2015년 12월 12일 접수, 2015년 12월 18일 수정, 2015년 12월 27일 채택)

Organic-inorganic Nanocomposite Adhesive with Improved Barrier Property to Water Vapor for Backsheets of Photovoltaic Modules

Jin Pyo Hwang and Chang Hyun Lee[†]

Energy Engineering Department, Dankook University, 31116, Republic Of Korea

(Received December 12, 2015, Revised December 18, 2015, Accepted December 27, 2015)

요약: 태양광 발전시스템은 태양복사에너지를 반도체의 광전효과를 이용하여 전기에너지로 직접 전환시키는 에너지변환 시스템이다. 태양전지의 내구성과 에너지변환율에 영향을 미치는 핵심소재로는 다층형 필름구조를 갖는 백시트를 들 수 있다. 대표적인 상용 백시트는 고내구성 poly(vinyl fluoride) (PVF) 필름이 중심축에 위치하고 가격저감을 위해 도입된 poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름이 그 양쪽에 접합된 삼층구조로 구성된다. 하지만, PVF 필름의 높은 가격은 저렴한 고내구성 백시트를 요구하는 시장상황을 반영하기 어렵게 한다. 이를 위한 해결책으로는 PVF 필름을 결정성 PET 필름으로 대체한 탄화수소계 백시트가 될 수 있다. 하지만, PET 필름의 본질적인 가수분해에 대한 취약성으로 인해, 추가적인 수분에 대한 배리어성 부여는 필수적이다. 이를 위해 본 연구에서는 소수성 실리카 나노입자 분산기술을 활용한 수분차단성 폴리우레탄 접착제를 개발코자 하였다. 개발된 접착제는 내부에 위치한 PET 필름으로의 수분침투를 약화시켜, 가수분해속도를 지연시킬 것이라 기대되었다. 본 개념의 효용성을 확인하기 위해, 표준화된 온습도조건에 노출된 이후의 일반접착제와 수분차단성 접착제가 도입된 백시트의 기계적 강도 및 시간당 태양전지성능 변화가 비교평가되었다.

Abstract: Photovoltaic (PV) modules are environmentally energy conversion devices to generate electricity via photovoltaic effect of semiconductors from solar energy. One of key elements in PV modules is “Backsheet,” a multilayered barrier film, which determines their lifetime and energy conversion efficiency. The representative Backsheet is composed of chemically resistant poly(vinyl fluoride) (PVF) and cheap poly(ethylene terephthalate) (PET) films used as core and skin materials, respectively. PVF film is too expensive to satisfy the market requirements to Backsheet materials with production cost as low as possible. The promising alternatives to PVF-based Backsheet are hydrocarbon Backsheets employing semi-crystalline PET films instead of PVF film. It is, however, necessary to provide improved barrier property to water vapor to the PET films, since PET films are suffering from hydrolytic decomposition. In this study, a polyurethane adhesive with reduced water vapor permeation behavior is developed via a homogeneous distribution of hydrophobic silica nanoparticles. The modified adhesive is expected to retard the hydrolysis of PET films located in the core and inner skin. To clarify the efficacy of the proposed concept, the mechanical properties and electrochemical PV performances of the Backsheet are compared with those of a Backsheet employing the polyurethane adhesive without the silica nanoparticles, after the exposure under standard temperature and humidity conditions.

Keywords: Photovoltaic modules, Backsheet, Adhesive, PET, Hydrophobic silica

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7897-5201>)

1. 서론

무한한 태양에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 태양광발전시스템은 저가의 운전비용 및 극미량의 온실가스 배출이 이루어진다는 점에서, 화석연료를 대체하는 실현가능한 신재생에너지 시스템 중 하나로 각광을 받고 있다. 현 시점에서 가장 많이 상용화되어 설치되고 있는 실리콘 태양전지모듈(silicon photovoltaic module)은 태양광이 반도체 재료의 셀 전극에 조사되었을 때, 광전효과(photoelectric effect)를 통해 발생하는 전자를 이용하여 전기에너지로 변환시키는 원리로 작동된다[1-3]. 태양전지모듈의 구성하는 핵심부품으로는 1) 태양전지셀, 2) 빛이 유입되는 태양전지셀 표면을 보호하고, 빛의 산란을 막아주기 위한 보호유리, 3) 태양전지셀과 보호유리를 접착하기 위한 ethylene vinyl acetate(EVA) 필름, 4) 백시트(backsheet)가 있다[3,4].

백시트는 태양전지셀 뒷면에 위치하여 주변환경으로부터 셀 성능에 부정적 영향을 미치는 수분이나 화학물질의 침투를 차단하고, 물리적인 손상으로부터 셀을 보호하기 위한 필름소재이다. 따라서, 고수분차단성이 발현되는 백시트는 태양전지셀의 장기운전성능 확보에 필수적이다. 더해서, 태양전지셀을 통과하여 유입된 태양광에 대한 반사효과를 통해, 태양전지효율을 높이는 역할도 겸하고 있다[4,5].

이러한 백시트의 기본요건을 만족할 수 있는 대표적인 상용소재로는 불화비닐수지(polyvinyl fluoride; PVF)를 들 수 있다. PVF는 낮은 수투과성과 난연성을 보이며, 풍화 및 외부환경변화에 따른 변색에도 강한 내성을 가지고 있다. 더해서, 케톤류(ketones)와 에스테르류(esters)를 제외한 많은 화학물질들에 뛰어난 내화학성을 보인다[6]. 그러나, PVF는 일정한 두께 이상에서는 가공성이 떨어져 성형이 어려워지는 문제점이 발생하고 고가(예 : 단일층 백시트의 단위전력당 가격 : \$0.13/W[7])의 불소계 수지라는 점에서 저가 태양광발전시스템 적용의 한계를 보인다.

PVF 백시트의 단점은 다층필름(multilayered film)구조를 도입함으로써 일정수준 보완될 수 있다[8]. 이 경우, 고가의 PVF를 얇은 필름형태로 태양전지셀 후면에 부착하고, 외부에 저가의 polyethylene terephthalate (PET) 필름을 polyurethane (PU) 재료의 접착제를 이용하여 부착/적층하여 이층필름구조로 제조하거나, PVF

필름을 중간층에 배치하고, 양면에 PET 필름을 동일접착제를 사용하여 삼층필름구조로 제조하게 된다. 하지만, 이러한 개념 역시 높은 내후성은 보장하면서, 보다 저렴한 가격으로 제조되는 백시트를 원하는 시장상황을 만족시키는 것에 있어 한계를 나타낸다.

이를 근본적으로 해결하고자, 다양한 소재(polyamide (PA), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl butyral (PVB) 등)를 기반으로 백시트 소재개발 연구가 진행되어왔다[5,8,9]. 그중 대표적인 PVF 대체백시트로 높은 가능성을 보이며, 상업공정에 적용되고 있는 것은 PET 다층필름형 백시트이다. PET는 PVF에 비해 상대적으로 가격이 저렴하며, 유사한 수준의 수분투과도와 산소투과도를 가지므로, 가격경쟁력을 높일 수 있는 장점을 보인다[10]. 하지만, PET는 polyester계열의 고분자이므로, 가수분해조건에서 자발적으로 분해되며, 강산 또는 강염기와 같은 특정 화학조건에서의 분해속도는 좀 더 빨라지게 된다[11].

본 연구는 삼층필름 구조로 이루어진 PET 기반의 백시트에 대한 내가수분해성 향상을 위한 수분차단성 PU 접착제를 다루고 있다. 수분차단성 접착제는 수분 및 부식에 대한 저항성을 갖는 상업용 PU접착제[12]의 기본조성을 기반으로, 소수성 나노실리카가 분산제와 함께 도입된 형태를 갖는다. 소수성 나노실리카는 적절한 양이 도입되었을 경우에는 무기입자의 고른 분산이 이루어져 접착제 층의 결함(defects)을 최소화하고, 공기 중에 노출된 PET 필름을 통해 유입된 수증기가 접착제 층을 통과하는 속도를 늦춰 내부의 PET 필름의 가수분해 및 태양전지 모듈의 수명특성 향상에 기여할 것으로 예상된다. 반면, 과도한 양이 도입될 경우에는 나노실리카 입자 간의 자발적인 응집현상이 발생하여 이러한 효과는 반감될 수 있다[13]. 따라서, 본 연구에서는 실리카 함량 변화에 따른 백시트의 기계적 물성 및 수투과도 변화를 관찰코자 하였다. 또한, 개선된 접착제가 도입된 PET 기반의 저가형 백시트의 모듈시스템 적용에 따른 전기화학적 수명특성 및 백시트의 외부손상평가를 통해 수분차단성 접착제의 효과를 검증코자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 독일 Evonik사의 AEROSIL® R812S (평균입자크기 = 7 nm, BET 표면적 = $220 \pm 25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 소

Table 1. Fundamental Properties of PET Films[15]

Sample	Thickness (μm)	Density (g/cm^3)	Crystalline percentage (%)
PET-r1	50 ± 1	1.48	88
PET-r2	120 ± 1	1.36	12

Table 2. Chemical Composition of Silica Nanocomposite Adhesive

PU adhesive layer in a Half Backsheet series (PET-r1 PU layer PET-r2)	Silica content (wt%)	PE6400 content (wt%)
PU	0	0
PU-silica0.5-PE6400	0.5	1.5
PU-silica1-PE6400	1	3
PU-silica2-PE6400	2	6
PU-silica3-PE6400	3	9
PU-silica2	2	0
PU-PE6400	0	3

수성 나노실리카를 사용하였다. PU 접착제 제조 및 무기입자분산을 위한 용매로 Ethyl acetate (EA, 씨그마알드리치)를 구입하였고, 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 계면활성제로는 독일 BASF의 Pluronic PE6400 ($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$; EO : ethylene oxide, PO : propylene oxide) 제품을 구입하여 사용하였다[14]. PU 접착제 제조를 위한 주제, 경화제, 촉진제와 실제 모듈에 적용시킬 PET 필름(PET-r2, PET-r1)은 좁은 분자량 분포를 가지며 결정화도를 높인 제품으로 (주)SFC에서 제공받아 사용하였다. 각 PET 필름의 기본물성은 Table 1에 제시되었다[15].

2.2. 내후성 PU접착제 및 PET기반의 백시트제조

소수성 나노실리카 1 g을 반응기에서 30분간 교반시켜 반응기 내부에 고르게 분포시킨 후, 지속적인 교반을 진행시키면서 계면활성제 3 g을 소량씩 균등하게 첨가시켜 전체적으로 젖음성을 유지시키며 1시간 동안 교반을 진행시킨다. 교반 중인 반응기에 용매를 2 g을 조금씩 첨가하여 고점도의 용액상태를 유지하며 1일 동안 교반시킨다. 용매 8 g을 추가적으로 투여하여 1시간 교반 후 반응을 종료시켜 나노실리카 분산용액을 제조한다.

내후성 PU접착제는 주제와 용매를 반응기에 넣고, 500 ppm으로 5분 동안 교반시킨 후, 일정량의 실리카 나노분산액을 넣고 20분간 교반시킨다. 이후, 촉진제와 경화제를 첨가한 후 10분간 반응시켜 반응을 종료시킨다. 실리카의 함량은 고행분(주제 + 경화제 + 촉진제)의 무게

대비 0.5, 1, 2, 3 wt%가 되도록 제어된다. 실리카가 함유된 접착제는 PU-실리카함량-PE6400으로 명명한다. 계면활성제 도입에 따른 효과를 비교 분석하기 위해 나노실리카만을 고행분의 무게대비 2 wt% 첨가한 접착제(PU-silica2)와 계면활성제만 3 wt% 첨가한 접착제(PU-PE6400)도 제조된다. 실험에 사용된 접착제 조성 리스트는 Table 2에 나타내었다.

접착제 조성에 따른 수분투과거동 관찰을 위해서는 이중층의 PET 필름으로 구성된 Half 백시트가 제조된다. Half 백시트 제조공정은 다음과 같다. 1) 선택된 접착제를 PET-r2 필름에 일정량 붓고, 16번 바코터(제조사 : RDS, 봉길이 : 400 mm, 습도막두께 : 36.6 μm)를 이용하여 코팅시킨다. 이후, 110°C로 셋팅된 대류오븐에서 3분간의 건조과정을 거친 후, PET-r1 필름을 포갠다. 80°C의 온도로 고정된 라미네이터(기기명 : PhotoLami-3500)에 포개진 필름을 넣어 적층시킨 후, 55°C의 온도를 유지하는 대류오븐에서 5일 간의 건조과정을 거쳐 Half 백시트가 제조된다.

제조된 접착제의 수분차단효과와 그로 인한 PET 분해거동을 관찰하기 위해, 삼층필름구조로 된 백시트의 중간층으로 사용될 PET-r2 필름에 접착제가 양면코팅된 샘플들이 제조된다. 접착제의 코팅 및 건조과정은 상기에서 기술된 바와 동일하게 진행된다. PET-r2 필름의 한쪽 면에 접착제가 코팅/건조된 후, 반대쪽 면도 동일한 과정을 통해 접착제가 양면으로 코팅된 샘플(명명 : 접착제 | PET-r2 | 접착제)이 제조된다. 고온 고습의 가속조건에 샘플이 노출되었을 때, 접착제가 코팅되지

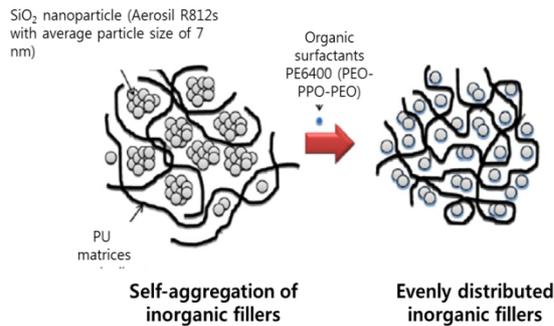


Fig. 1. The concept of inorganic nanoparticle distribution[13].

얇은 PET의 가장자리는 고진공용 에폭시 접착제(상품명 : Torr seal, 제조사 : VARIAN)를 사용하여 실링처리하여 가수분해에 따른 수분침투효과를 최소화시킨다.

태양전지모듈에 적용을 위한 Full 백시트는 접착제를 PET-r2 필름의 양쪽에 코팅시키는 것을 제외하고는, 상기 Half 백시트 제조공정과 동일한 과정을 통해 제조된다.

2.3. 분석 및 평가

접착제 조성에 따른 실리카 나노입자의 분산상태는 각각의 접착제가 코팅된 PET 필름의 표면을 Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL Model JSF 6340F, Tokyo, Japan)로 관찰함으로써 확인하였다. Half 백시트의 수분투과거동은 MOCON사의 Permatran-W 3/33 장비를 이용해 ASTM F-1249 방법을 따라 37.8°C에서 활성면적 50 cm²으로 수분을 투과시킨 후, carrier gas로 9.89 sccm의 유속으로 질소를 흘려 측정한다. 접착제가 양면으로 코팅된 샘플의 수분차단성은 Pressure Cooker Test (PCT) 조건(121°C, 100% RH)의 항온항습기에서 일정시간(0, 24, 48, 72 hr) 노출시킨 후, 샘플의 기계적 물성변화를 이용하여 측정한다. 이때, 기계적 물성변화는 Universal testing machine (UTM, 제품명 : TO-101, 제조사 : Testone, 한국)을 이용하여, ASTM D 882 방법에 따라 인장강도 및 연신율을 측정함으로써 관찰한다.

태양전지모듈에 적용된 삼층필름구조의 Full 백시트의 가수분해에 따른 내구성 변화는 제조된 백시트가 적용된 모듈을 IEC 61646에서 지정하는 검증테스트인 Damp Heat Test 환경(85°C, 85% RH)에서 일정시간 노출시킨 후 광학적 이미지 변화 및 전기화학적 특성변화 관찰을 통해 확인할 수 있다. 광학적 방법은 PV 모듈의 Electroluminescence Imaging (EL, Model k3300, Mscience Inc., Korea)변화를 통해 가수분해에 따른 백

시트의 내구성변화를 시각적으로 측정하는 방법이다. 반면, 백시트의 내구성 변화에 따른 모듈의 전기화학적 손상은, Solar Simulator (PASAN 3c, Neuchâtel, Switzerland)를 이용하여 Standard testing condition (STC) 조건인 25°C, 일사강도 1000 W/m², Air Mass 1.5에서 실시하여 전류-전압곡선상의 변화를 관찰함으로써 확인된다.

3. 결과 및 토론

Polyester계 고분자인 PET는 물에 노출되었을 경우, 테레프탈산과 에틸렌글리콜로 쉽게 가수분해되어, 분자량이 감소되면서 기계적 강도 약화가 동반된다. 그 결과, 일정시간 노출시 쉽게 부서지는 현상이 발생한다. 따라서, 저가형 PET 필름만으로 이루어진 백시트에서는 수분침투에 따른 태양전지 손상과 그에 따른 전기화학적 성능저하 및 수명특성저하 현상이 발생한다[6]. 삼층으로 이루어진 PET 필름들 사이에 존재하는 접착제 층에 도입된 소수성 나노실리카는 물과의 낮은 친화력으로 인해 도입된 물을 배제하는 효과를 유도할 수 있다[16,17].

하지만, 소수성 나노실리카는 일정량 이하로 도입시킬 경우, 접착제의 개질효과가 거의 나타나지 않거나 미약하게 나타나게 된다. 반대로, 과량으로 도입시킬 경우, 나노입자 간의 자발적 응집현상으로 인해, 오히려 접착제의 물성저하 현상을 유발할 수 있다[13]. 이 경우, 비이온성 triblock copolymer 구조의 계면활성제(예 : PE6400)를 나노실리카에 대한 분산제로 활용하여, 실리카-분산제로 이루어진 core-shell구조를 형성함으로써 나노실리카의 응집현상을 최소화시킬 수 있다(Fig. 1) [13,17,18]. 안정적인 콜로이드상의 나노실리카 분산액 제조를 위해, PU 접착제 제조 시 사용되는 용매와 동일한 용매인 EA를 사용하였다. 제조된 나노분산액이 접착제 혼합용액에 도입될 경우, 상분리가 없는 균일한 투명상의 유무기 나노복합형 접착제 혼합용액이 제조될 수 있다.

접착제 층에서의 실리카 나노입자의 균일한 분산은 접착제 층을 통해 투과되는 물의 차단성을 확보하느냐를 결정하는 중요한 인자가 된다. Fig. 2은 본 연구에서 제조된 유무기 복합형 접착제(예 : PU-silica2-PE6400)를 코팅/건조시킨 후의 접착제 층에 대한 SEM 이미지를 보여준다. 분산제와 함께 도입된 실리카 나노입자의

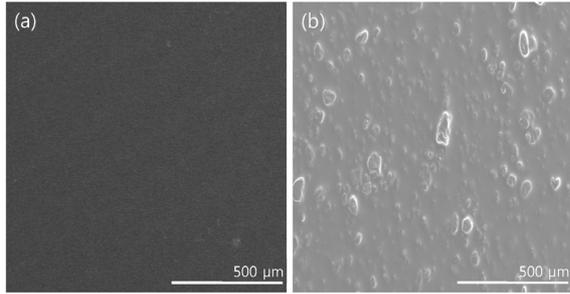


Fig. 2. FE-SEM images of PU adhesive layers ((a) PU-silica2-PE6400 and (b) PU-silica2) on PET-r2 film.

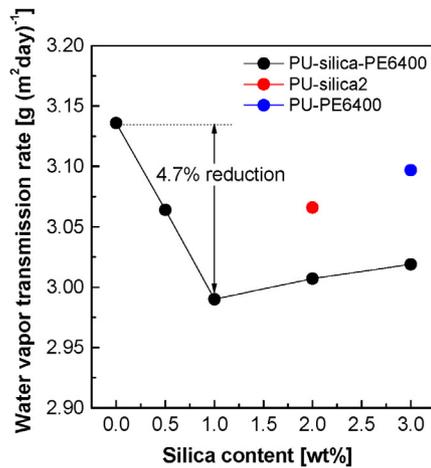


Fig. 3. Water vapor transmission rate through Half Backsheets.

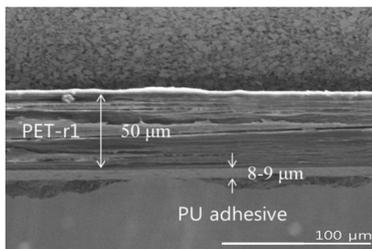


Fig. 4. FE-SEM image of a Half Backsheet.

경우, 고른 분산이 이루어져 밀집구조의 고분자상(예 : PU)에서 나타나는 전형적인 이미지만이 관찰된다. 반면, 비교를 위해 분산제없이 동일한 함량의 나노실리카가 도입된 접착제(예 : PU-silica2)의 경우에는, 실리카 나노입자 간의 응집현상으로 인해, 불균일한 크기의 이종상(heterogeneous phase)이 지역적인 입자분포(local distribution)를 보인다. 이 경우, 도입된 실리카 나노입자 응집부는 PU 접착제의 고분자 주쇄 간의 간격을 확장시켜, 자유체적을 증가시키고, 그로 인해 수분에 대한 차단성이 오히려 순수한 PU 접착제보다 저하되는 현상

이 발생할 수 있다.

Fig. 3는 다양한 나노실리카 함량을 갖는 접착제를 이용하여 제조된 Half 백시트의 수분투과도 변화를 보여준다. 나노실리카의 함량에 따른 수분투과도는 V자 곡선을 그리게 된다. 즉, 나노실리카의 함량이 1 wt%까지 증가함에 따라 수분차단성이 향상되는 반면, 그 이상 증가함에 따라 기울기는 크진 않지만 수분투과도가 서서히 증가하는 현상이 관찰된다. 실리카 나노입자의 최적 함량은 1 wt%로, 무기입자가 도입되지 않은 PU 접착제 대비 최대 4.7%의 수분차단효과가 있음이 밝혀졌다. 실리카 나노입자만이 도입된 경우(PU-silica2)와 비교할 때에는, 소수성 실리카 사용에 따른 약간의 수분차단성이 관찰되었지만, 고른 분산이 이루어진 PU-silica2-PE6400보다는 그 효과가 미약하였다. 분산제만을 도입한 경우(PU-PE6400)에도 실리카만 도입한 경우처럼, 약간의 수분차단성이 관찰되어졌으나, 오히려 실리카만 도입한 경우보다는 못한 결과가 관찰되었다. 실리카-분산제로 이루어진 core-shell상태로 도입된 실리카 나노입자의 경우, shell상에 존재하는 EO단위체와 PU 접착제 주쇄의 우레탄(-NH-COO-)그룹 간에 형성되는 수소결합을 포함한 이차간력(secondary interaction)에 의해 PU 접착제 주쇄 분자간의 거리가 좁혀지게 되어 좀 더 밀집된 형태의 접착제 층이 형성된 결과와 실리카가 가지고 있는 소수성에 따른 물의 반발력 상승효과가 시너지된 결과이다.

상기 제시된 수분투과도는 플릭스의 개념을 가지며, Half 백시트에 대한 측정을 통해 얻어진 것이다. 수분이 삼층필름구조로 되어있는 Full 백시트를 통과할 경우, PU 접착제 층과 PET-r1/PET-r2 이중층으로 구성된 Half 백시트 층을 2회 연속 통과한다고 개념적으로 생각될 수 있다. 다시 말해, Half 백시트에서 Full 백시트로 전환시 PU 접착제 및 PET 층의 증가로 인해 백시트 두께는 증가하며, 그 결과 플릭스는 감소하게 되어, 수분차단성은 증가하게 된다. 여기서, Full 백시트 제조를 위해 도입된 PU 접착제 층의 두께는 동일한 과정 및 조성에 의해 제조되므로 모두 같다고 가정한다. 실제로 Half 백시트에 도입된 단일층 접착제의 두께는 8-9 μm (Fig. 4)이며, Full 백시트의 경우 16-18 μm에 해당된다고 추론된다. 이와 같은 방식에 의해 계산된 수분차단성은 다음과 같은 eqn (1) 식으로 계산되어질 수 있다. 이때 $P_{measured}$ 는 수분투과율을 의미한다.

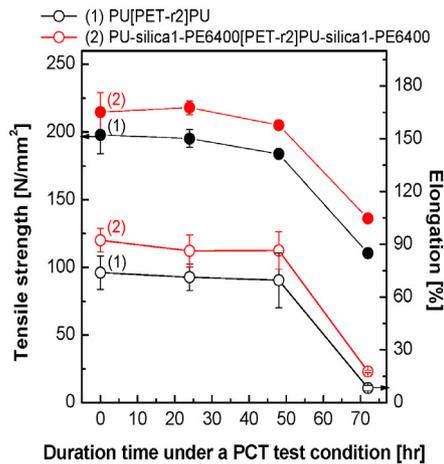


Fig. 5. Mechanical changes of PET-r2 films coated with PU adhesives after hydrolysis.

$$\text{Improved barrier property in full backsheet [\%]} = 100 - \frac{(100 - P_{\text{measured}})^2}{100} \quad \text{eqn (1)}$$

상기 식을 통해 계산된 개선된 수분차단성은 순수 PU 접착제 대비 9.2%이다. 또한 기존의 일반 PU접착제가 사용된 PVF | PET | PVF 백시트의 수분투과도가 9 g (m² day)⁻¹를 나타내는 것에 비해서 유무기 나노 복합형 접착제가 사용된 백시트는 현저히 낮은 수분투과도를 가지며 이는 실제 Full 백시트의 전체두께(236-238 μm = PET 필름층 전체두께 220 μm + PU 접착제층 전체두께 16-18 μm)의 7-8%를 차지하는 접착제 층의 개질을 통해 백시트의 수분투과특성이 상당히 향상될 수 있다는 것을 보여준다[8].

Fig. 5는 유무기 나노복합형 접착제의 수분차단성 향상이 PET 필름의 기계적 물성에 미치는 영향을 보여준다. 가속화한 가수분해조건인 PCT 조건에서 일정시간 노출 시킨 후의 PET-r2 필름 물성은 나노실리카의 도입 유무에 따라 크게 영향을 받는다. 나노실리카의 도입은 PET 필름의 인장강도 및 연신율 향상에 기여한다. 인장강도의 향상은 고른 나노실리카 분산과 관련 있으며, 연신율 향상은 나노실리카와 함께 도입된 PE6400 분산제가 가지고 있는 가소(plasticization)효과의 결과이다[13]. 또한 가수분해 시간에 따라 실리카 도입 여부와는 관계 없이 일정한 비율로 인장강도 및 연신율이 모두 감소하는 유사한 경향이 관찰된다. 이는 기계적 강도 측정이 다른 물성 변화에 비해 비교적 민감하지 못한 결과일 수 있다. 하지만, PET 필름 물성의 보존을 측면에서는

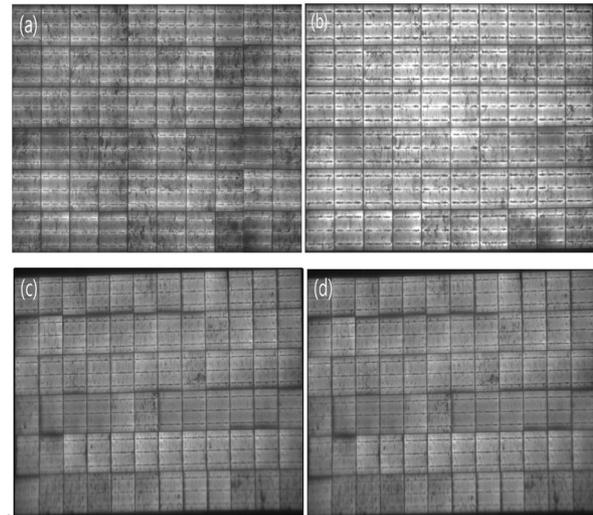


Fig. 6. EL images of PV modules employing Backsheets with a conventional PU ((a) and (b)) and PU-silica1-PE6400 ((c) and (d)) adhesives. Here, (a) and (c) indicate EL images before PV module operation, while (b) and (d) are EL images obtained after water vapor exposure at 85°C and 85% RH for 4,000 h.

실리카가 도입된 PU 접착제의 효용성을 관찰하기에 충분하다.

Fig. 6은 유무기 나노복합형 PU 접착제가 적용된 Full 백시트의 태양전지 모듈 내에서의 가수분해에 대한 안정성을 시각적으로 보여주는 EL 테스트 결과를 보여준다. 측정에 사용된 72개의 단위전지 모두 4,000시간의 가혹한 가수분해조건에서의 구동임에도 불구하고 특별한 손상이 관찰되지 않는다. 유사한 경향이 일반적인 PU 접착제가 도입된 백시트에서도 관찰된다. 일반적으로 Damp Heat Test 조건에서 4,000시간의 연속구동은 자연상태에서 약 20년의 태양전지수명특성 확보를 의미한다. 하지만, 추가적인 평가 진행 시 유무기 나노복합형 PU 접착제가 도입된 백시트와 일반 백시트의 차이가 나타날 것으로 예상된다. 또한, 광학적 방법만으로 고르게 분산된 소수성 실리카 나노입자의 백시트 내구성에 미치는 영향을 관찰하기는 어렵다는 것이 밝혀졌다.

반면, 백시트 가수분해조건에서 노출된 태양전지모듈의 운전시간에 따른 전기화학적 전류-전압곡선변화를 관찰하는 것은 유무기 복합형 접착제의 효과를 분명하게 보여준다. Fig. 7은 위와 같은 Damp Heat Test 조건에서 4,000시간의 연속구동 실험을 진행하면서 1,000시간 단위로 전력의 효율감소를 나타내는 결과값이다.

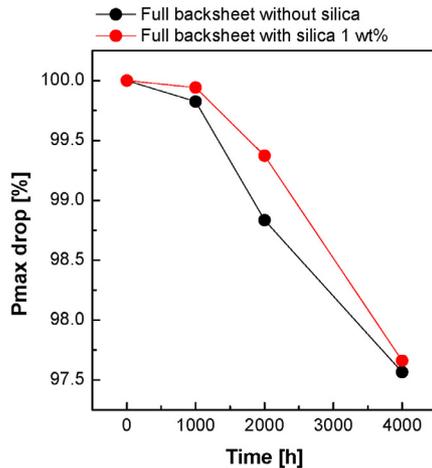


Fig. 7. Electrochemical cell performances of PV modules.

Full 백시트는 PET 기반으로 만들어져 앞서 설명했듯이 수분침투에 따른 가수분해 현상으로 내구성 하락이 뒤따르게 된다. 내구성이 감소하게 된 백시트의 손상부분으로 셀 성능에 악영향을 미치는 자연계의 화학물질 및 불순물의 침투를 허용하게 되어 모듈의 성능을 하락시키는 요인이 된다. 셀 성능 감소를 비교하였을 때 일반 Full 백시트는 시간이 지남에 따라 급격한 성능 하락을 보이고 있는데 반해, 유무기 복합 접착제가 사용된 백시트는 완만한 성능 감소율을 나타내며 내구성 증가에 따른 태양전지 셀의 보호성이 한층 더 상승하게 되는 효과를 얻을 수 있는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 소수성 나노실리카 입자가 분산제와 함께 도입된 PU 접착제의 효용성을 다양한 가수분해 조건에서 장시간 노출에 따른 백시트의 물성 및 이를 이용한 모듈특성 변화 관찰을 통해 밝히고자 하였다. 얻어진 결과는 하기에서 기술된 바와 같다.

소수성 나노실리카를 비이온성 PE6400 분산제를 사용하여 도입시킬 경우, 실리카 입자 간의 응집현상을 최소화시켜 나노입자 분산에 기여할 수 있었다.

소수성 나노실리카의 함량별 수분투과거동 관찰을 통해, 접착제 무게 대비 1 wt%의 실리카 함량을 가진 PU 접착제가 도입된 Half 백시트가 가장 낮은 수분투과도를 보였다. 무기입자가 도입되지 않은 접착제를 사용한 Half 백시트와 비교했을 경우, 나노실리카 분산을 위해 도입된 분산제와 PU 고분자 주쇄와의 이차간력으로

인해 좀 더 긴밀한 구조의 접착제층의 형성과 실리카의 소수성에 따른 수분에 대한 반발력이 상승된 시너지 효과를 통해 최대 4.7%까지 수분차단성이 개선되었다. 해당 유무기 나노복합형 접착제를 Full 백시트에 적용시킬 경우, 약 9.2%의 수분차단효과를 예측할 수 있다.

소수성 나노실리카가 도입된 유무기 나노복합형 접착제를 PET 필름에 코팅시, 실리카의 고른 분산과 분산제의 가스효과의 결과, PET의 인장강도 및 연신율이 향상되어졌다. 또한 가수분해시간에 따라 관계없이, PU 접착제만을 도입한 경우보다는 기계적 물성 보존율이 높아짐을 확인하였다.

소수성 나노실리카가 도입된 접착제 기반의 Full 백시트를 이용하여 제조된 태양전지모듈에 대한 Damp Heat Test 4,000시간 조건(85°C, 85% RH)에서 실시된 광학적 EL 실험에서는, 일반 백시트와 같이 어떠한 균열이나 시각적 손상이 발견되지 않았다. 반면, 동일한 가수분해조건에서 노출된 이후, 태양전지 모듈의 전기화학적 성능저감면에서는 유무기 나노복합형 접착제 사용시 전기화학적 효율 저감 속도가 느려짐을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 백시트에 사용되는 소량의 접착제 개질만으로도 태양전지 모듈의 장기적 특성, 특히 가수분해에 따른 성능저감특성에 큰 영향을 줄 수 있다는 것을 증명하였다. 그러나, 백시트는 태양전지 모듈을 보호만 하는 본연의 한계를 넘지 못하였다. 하지만, 적절하게 분산된 광촉매(예 : TiO₂ 나노입자) 도입시, 입사된 태양광의 난반사를 유도하여 태양전지 모듈 효율 개선에 기여할 것이라 예측된다. 이와 관련된 연구는 추후 보고될 예정이다.

감 사

본 연구는 충청지역사업평가원에서 지원하는 2013년도 광역경제권 선도산업 육성사업(과제번호 : R0002545) 지원 하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. M. J. Choi, C. H. Shin, T. U. Kang, J. K. Koo, and N. J. Cho, "A Study on the organic/inorganic composite electrolyte membranes for dye sensitized solar cell", *Membr. J.*, **18**, 345 (2008).

2. S. J. Byun, J. A. Seo, W. S. Chi, Y. G. Shul, and J. H. Kim, "Synthesis of porous TiO₂ thin films using PVC-g-PSSA graft copolymer and their use in dye-sensitized solar cells", *Membr. J.*, **21**, 193 (2011).
3. J. H. Lee, "Current status and future prospects of solar cells", *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, **25**, 7 (2008).
4. F. Pern, "Ethylene-vinyl acetate (EVA) encapsulants for photovoltaic modules: Degradation and discoloration mechanisms and formulation modifications for improved photostability", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **252**, 195 (1997).
5. W. Gambogi, Y. Heta, K. Hashimoto, J. Kopchick, T. Felder, S. MacMaster, A. P. Bradley, B. Hamzavytehrany, L. Garreau-Iles, and T. Aoki, "A comparison of key PV backsheet and module performance from fielded module exposures and accelerated tests", *IEEE J. Photovoltaics.*, **4**, 935 (2014).
6. J. E. Mark, "Polymer data handbook", pp. 558-560 and pp. 940-944, Oxford university press, New York, NY (2009).
7. <http://www.dupont.co.kr/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/articles/protect-modules-with-tedlar-backsheet-film.html>
8. C. Peike, P. Hülsmann, M. Blüml, P. Schmid, K.-A. Weiß, and M. Köhl, "Impact of permeation properties and backsheet-encapsulant interactions on the reliability of PV modules", *ISRN Renewable Energy*, DOI:10.5402/2012/459731.
9. N. S. Kim, H. W. Kang, K. J. Hwang, C. W. Han, W. S. Hong, D. J. Kim, E. J. Lyu, and H. Kim, "Study on the degradation of different types of backsheets used in PV module under accelerated conditions", *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, **120**, 543 (2014).
10. B. M. Kim, K. S. Lee, M. K. Kim, G. H. Kang, H. K. Lee, and M. J. Park, "A study on manufacturing process of PV module according to Back sheet type", *J. Korean. Sol. Energ. Soc.*, **30**, 389 (2010).
11. M. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, and M. S. Makki, "Chemical degradation of poly (ethylene terephthalate)", *Int. J. Polym. Mater.*, **57**, 73 (2008).
12. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, "Polyurethane adhesive nanocomposites as gas permeation barrier", *Macromolecules.*, **36**, 9851 (2003).
13. C. H. Lee, H. B. Park, C. H. Park, S. Y. Lee, J. Y. Kim, J. E. McGrath, and Y. M. Lee, "Preparation of high-performance polymer electrolyte nanocomposites through nanoscale silica particle dispersion", *J. Power. Sources.*, **195**, 1325 (2010).
14. S. Z. Zhang, J. J. Liu, and K. C. Gong, "PE6400 templated monolithic mesoporous silica with orientated block structure", *Mater. Lett.*, **61**, 4137 (2007).
15. S. Y. Pyo and C. H. Lee, "Low-cost Backsheet Materials with Excellent Resistance to Chemical Degradation for Photovoltaic Modules", *Membr. J.*, **25**, 287 (2015).
16. P. Wagh and S. Ingale, "Comparison of some physico-chemical properties of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels", *Ceram. Int.*, **28**, 43 (2002).
17. L. K. Koopal, T. Goloub, A. de Keizer, and M. P. Sidorova, "The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica", *Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **151**, 15 (1999).
18. C. H. Park, H. S. Kim, and Y. M. Lee, "Surface modification of proton exchange membrane by introduction of excessive amount of nanosized silica", *Membr. J.*, **24**, 301 (2014).