

태양전지모듈용 고내구성 저가형 백시트

표 세 연 · 이 창 현[†]

단국대학교 에너지공학과

(2015년 6월 2일 접수, 2015년 6월 23일 수정, 2015년 6월 24일 채택)

Low-cost Backsheet Materials with Excellent Resistance to Chemical Degradation for Photovoltaic Modules

Se Youn Pyo and Chang Hyun Lee[†]

Energy Engineering Department, Dankook University, 330-714, Republic of Korea

(Received June 2, 2015, Revised June 23, 2015, Accepted June 24, 2015)

요약: 태양전지는 태양복사에너지를 반도체의 광전효과를 통해 전기에너지로 변환시키는 친환경 에너지변환장치를 의미한다. 수분을 포함하는 다양한 화학물질들에 대한 높은 차단성을 갖는 다층형 필름인 백시트는 태양전지의 중요한 요소이다. 대표적인 백시트는 polyvinyl fluoride (PVF)와 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 다층필름으로 구성된다. PVF는 높은 내후성을 가지는 반면, 가격이 상대적으로 비싼 단점을 보인다. 따라서, 백시트의 제조가격을 낮출 수 있으면서, 동시에 실제 태양전지모듈에 적용할만한 수명특성을 만족시킬 수 있는 대체소재의 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 일정수준의 결정성을 갖는 PET 필름을 PVF 필름 대신 사용하였다. 그러나, PET 소재는 다양한 pH 조건에서 trans-esterification 및 가수분해에 의해 분해될 수 있기 때문에, 태양전지의 구동조건에서 PET의 분해거동을 이해할 필요가 있다. 단시간 내 화학적 분해거동을 평가하기 위해서, 가속화된 PET 분해실험 프로토콜이 개발되었다. 마지막으로, 제안 개념의 효용성은 태양전지모듈의 장기운전 성능 평가를 통해 확인하였다.

Abstract: Photovoltaic (PV) modules are environmentally friendly energy-conversion devices to generate electricity via the photovoltaic effect of semiconductors on solar energy. One of key elements in PV modules is “Backsheet,” a multi-layered film to protect the devices from a variety of chemicals including water vapor. A representative Backsheet is composed of polyvinyl fluoride (PVF) and poly(ethylene terephthalate) (PET). PVF is relatively expensive, while showing excellent resistance to chemical attacks. Thus, it is necessary to develop alternatives which can lower its high production cost and guarantee lifetime applicable to practical PV modules at the same time. In this study, PET films with certain levels of crystallinity were utilized instead of PVF. Since it is well known that PET is suffering from trans-esterification and hydrolysis under a wide pH range, it is needed to understand decomposition behavior of the PET films under PV operation conditions. To evaluate their chemical decomposition behavior within a short period of times, accelerated decomposition test protocol is developed. Moreover, electrochemical long-term performances of the PV module employing the PET-based Backsheet are investigated to prove the efficacy of the proposed concept.

Keywords: Photovoltaic modules, Backsheet, PVF, PET, Trans-esterification

1. 서론

최근 전 세계적인 환경오염 문제로 인해 친환경 에너지원에 대한 관심이 커지고 있다. 미래형 친환경 에너지

자원으로서 태양전지는 지속가능한 태양광을 이용하는 면에서 최근 많은 관심을 끌고 있다. 태양전지란, 태양 에너지를 반도체의 광전효과를 이용하여 직접 전기 에너지로 전환시키는 에너지 변환 장치를 의미한다. 태

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

Table 1. Fundamental Properties of PET Films

Sample	Thickness (μm)	Density (g/cm^3)	Crystalline percentage (%)
PET-n	260 ± 3	1.33	0
PET-r1	50 ± 1	1.48	88
PET-r2	120 ± 1	1.36	12

양전지의 종류로는 실리콘형 태양전지, 염료감응형 태양전지(Dye Sensitized Solar Cells : DSSCs), 화합물형 태양전지 등이 있다[1-3]. 이 중 상용화되어 제품화된 실리콘형 태양전지모듈은 유리, 셀, EVA(Ethylene Vinyl Acetate), 백시트(Backsheet), 프레임으로 구성된다. 현재 실리콘형 태양전지의 주요 이슈로는 1) 셀 성능 개선 및 2) 내구성 향상에 있다[4].

실리콘 태양전지의 이러한 기능성 향상을 위한 핵심 소재는 다층형 필름구조로 구성된 백시트를 들 수 있다. 일반적으로, 백시트는 태양전지모듈 후면에 위치하여 외부환경(열, 습도, 자외선, 화학물질 등)으로부터 셀을 보호하는 역할을 수행한다. 대표적인 백시트 소재로는 상품명 Tedlar[®]으로 불리는 Polyvinyl fluoride (PVF)가 있다. PVF는 낮은 수분투과도, 열적 안정성, 그리고 우수한 내후성을 가지고 있다[5]. 하지만, 단일층으로 제조되었을 경우, 일정두께 이상에서 기계적 깨짐성이 나타나며, 가격(1와트당 \$0.13[6])이 매우 높다는 단점이 있다.

이러한 PVF Backsheet의 단점을 극복하기 위한 다양한 시도들이 있어 왔다[7]. 대표적 방법으로는 순수한 PVF 단일층 필름 대신, 고가의 값싼 PVF 필름을 공기층과 접한 Backsheet 외부에 설치하여 내후성을 부여하고, 내부에 비교적 저가의 고내구성 비불소계 고분자필름소재(예 : 무정형 Polyethylene terephthalate (PET), polyamide (PA) 등)를 중간층(Core)으로 삽입하여 접착제로 적층시켜 제조된 다층형 백시트(예 : PVF-PET 이층형 백시트 또는 PVF-PET-PVF 삼층형 백시트)로 제조하는 것이다. 이 방법을 통해 기계적 가공성 향상 및 가격저감을 유도할 수 있다. 하지만, 태양전지 가격저감을 추가적으로 요구되는 현 시장상황에서 이러한 형태의 백시트로는 근본적인 가격저감을 달성할 수 없다.

이러한 문제점을 해결하고자 제조된 대체 백시트로는 고 내구성 비불소계 고분자인 PET 필름 소재만으로 이루어진 다층형 백시트(PET-PET-PET)를 들 수 있다. 하지만, 이 PET형 백시트는 기존의 PVF계 다층형 백시트에 비해 기계적 가공성을 유지하면서 동시에 제조

단가를 현저히 낮출 수 있지만, PVF에 비해 내후성 측면에서 한계를 드러내었다[8].

본 연구에서는 앞서 연구/개발된 비불소계 다층형 백시트에서 사용되는 무정형 PET 필름 대신에 일정수준의 결정화도를 갖는 PET 필름을 도입시켜 PET계 다층형 백시트의 내구성을 향상코자 하였다. 본 연구의 목적은 저가 비불소계 백시트 필름소재의 단시간 내후성 평가를 위한 가속화 분해실험 프로토콜을 개발코자 하는 것이다. 또한, 이를 통해 선정된 PET 필름 기반의 백시트와 비교를 위해 도입된 PVF계 다층형 백시트의 태양전지 모듈조건에서의 화학적 내구성 평가를 통해, 제안한 개념의 효용성을 검증하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 PET 필름은 Table 1과 같이 결정화도가 다른 3종류를 (주)SFC사로부터 공급받아 사용하였다. 에스터교환반응 실험을 위해 사용된 에탄올(Ethanol)과 황산용액(순도 : 95-98%)은 씨그마 알드리치 코리아에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. Backsheet 제조

비불소계 백시트는 일정 수준의 결정화도를 갖는 PET-r1과 PET-r2를 사용하여 삼층형으로 제조하였다. 이를 위해 PET-r2에 상업용 폴리우레탄 접착제(제품명 : SFC-830)를 도포한 후, 16호 바코터를 이용하여 코팅하고, 110°C 대류오븐에서 3분간 건조시킨다. PET-r1을 접착제가 도포된 PET-r2에 포갠 후, 80°C로 셋팅된 라미네이터(PL-3500, Hyundai office, Korea)를 통해 이층형 백시트(PET-r1/PET-r2)로 적층하고, 55°C 대류오븐에서 5일간 건조시켜 경화시킨다. 접착제가 코팅되지 않은 이층형 백시트의 PET-r2의 다른 한쪽 면에 동일한 접착제를 도포시킨 후, 동일한 과정을 반복하여 삼층형 백시트(PET-r1/PET-r2/PET-r1 : 이하 PPP 백시트)를 최종적으로 얻는다. 비교를 위해, PET-r1 대신 PVF

가 도입된 삼층형 백시트가 제조되며, TPT 백시트라 명명한다.

2.3. 분석 및 평가

Density (gcm^{-3}) 측정을 위해서는 PET 필름 샘플(샘플 크기 : $1 \times 4 \text{ cm}^2$)을 가지고, 하기 eqn. (1)를 이용하였다.

$$D = \frac{W}{(l_1 \times l_2 \times T)} \quad (1)$$

W 는 필름의 무게(g)를 의미하며, l_1 과 l_2 는 각각 막의 가로길이(cm)와 세로길이(cm)를 의미한다. T 는 막의 두께(μm)를 의미한다. PET 필름의 결정성은 Rigaku Denki Model RAD-C diffractometer (Tokyo, Japan)를 활용한 Wide angle X-ray diffraction (WAXS) 분석을 통해 이루어졌다.

에스터교환반응(trans-esterification)은 황산 및 수산화나트륨을 이용하여 pH2, pH7, 및 pH9로 제어된 에탄올 50 mL을 포함하는 둥근 바닥 플라스크에, 1 g의 PET 필름을 넣고, 각각 48시간과 120시간 동안 리플럭스(reflux)하에서 끓인 후, 필터페이퍼로 거르고 상온에서 세척한다. 이후, 40°C 진공 하에서 24시간 동안 건조한 후, 무게측정을 통해 상대적인 질량증가를 측정한다 (eqn. (2)). 또한 각 샘플에 따른 두께효과를 최소화하기 위해, 가장 두꺼운 무정형 PET-n (두께 260 μm)을 기준으로 하기 eqn. (2)을 보정한다.

$$W_{\text{gain}} = \frac{(W_1 - W_0) \times 100}{W_0} \times \frac{T}{260} \quad (2)$$

W_0 와 W_1 는 각각 PET의 초기 무게(g)와 에스터교환 반응 후 측정된 무게(g)를 의미한다. T 는 선택된 PET 필름의 두께(μm)를 의미한다.

에스터교환반응에 따른 PET 필름표면의 소수성 변화는 초순수를 probe로 하는 접촉각분석기(KRU'SS, Hamburg, Germany)을 통해 관찰하였다. 물방울(2 μL)가 필름 샘플 위로 떨어졌을 때, 고속비디오카메라를 통해 접촉각의 이미지가 저장되며, 이미지 분석을 통해 접촉각 정보가 얻어진다.

제조된 백시트의 가속조건하에서의 내가수분해성 평가는 Pressure Cooker Test (PCT) 조건(121°C, 100% RH)의 항온항습기에서 일정 시간 동안 삼층형 백시트

를 노출시킨 후 기계적 물성변화를 측정함으로써 이루어진다[9]. 기계적 물성평가는 Universal testing machine (UTM, TO-101, Testone, Korea)을 이용하여 ASTM D 882 방법에 따라 Tensile strength 및 Elongation 측정을 통해 이루어졌다.

추가적인 내가수분해성 평가는 제조된 백시트를 Damp Heat test (DH) 조건(85°C, 85% RH)에서 일정 시간 노출시킨 후, Optical Microscopy (SV-55, Sometch, Korea) 분석을 통해 백시트 표면 특성변화를 관찰함으로써 이루어졌다.

태양전지모듈로 체결된 백시트에 대한 내가수분해성 평가는 Damp Heat test (DH) 조건(85°C, 85% RH)에서 장시간 노출시킨 후, 발생하는 태양전지 패널의 결함을 시각적으로 보여주는 Electroluminescence Imaging (EL, Model k3300, Mscience Inc., Korea) 측정과 Solar Simulator (PASAN 3c, Pasan, Neuchâtel, Switzerland)를 이용하여 측정된 전류-전압곡선 변화를 모니터링 함으로써 이루어진다. 태양전지 성능평가를 위해 사용된 조건은 표준테스트조건(Standard testing condition; STC)인 온도 25°C, 일사강도 1000 W/m^2 , Air Mass (AM) 1.5이다.

3. 결과 및 고찰

PET는 terephthalic acid (TPA)와 ethylene glycol (EG)의 중합반응을 통해 제조되는 polyester계 고분자이다. 일반적으로는 중합반응의 결과, 무정형으로 제조되어 물이나 알코올과 같은 가수분해조건에서 자발적으로 분해되어진다[10]. 따라서, PET 필름만으로 백시트를 제조할 경우, 일정온도의 가습 조건에서 부분적으로 분해되어 깨짐현상이 발생하고, 그 결함을 통해 투과된 습도에 의해 태양전지 성능이 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 이유로 인해 PET 필름만으로 이루어진 백시트는 주로 저가, 저수명특성을 요구하는 태양전지에 국한적으로 사용되어져 왔다.

합성단계에서 무정형을 갖는 PET 고분자는 용융가공을 통해 필름성형을 하는데, 이때 가해지는 냉각속도를 제어함으로써 결정성(crystallinity)을 부여할 수 있다. 예를 들어, 용융상태에서 제막 시 냉각속도를 천천히 하게 되면, 높은 결정성이 생기게 된다[11]. 결정성 부여된 PET는 유기용매에 대한 용해도 저하와 함께 고유성질(Intrinsic property)인 가수분해에 대한 일정 수준의 저항성이 부여될 수 있다. Table 1은 선택된 PET 필름

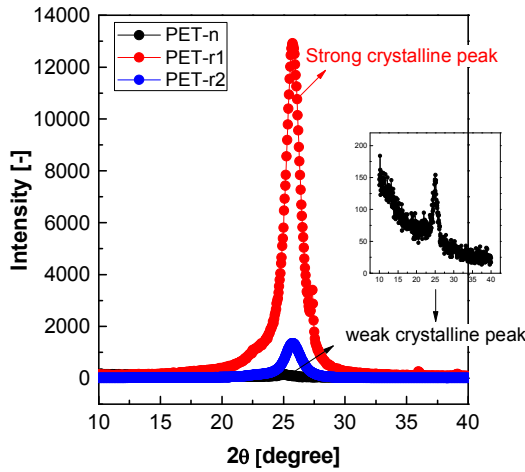


Fig. 1. XRD patterns of PET films.

에 대한 기본물성을 보여준다. 고분자의 결정화도는 전체 고분자 중량대비 용해되지 않는 결정성 부분의 질량비로 정의되며, 일반적으로 특정용매에 대한 용해도 실험을 통해 측정될 수 있다[12]. 그러나, PET 필름의 경우, 일반적인 유기용매에 용해되지 않으므로, 용해도 실험으로부터 결정화도를 구할 수 없다. 하지만, 결정화도의 증가는 밀도 증가와 직접 관련이 있으므로, 상대적인 밀도측정법을 통해 간접적으로 결정화도 정보를 유추해 낼 수 있다. 즉, 100% 및 0%의 결정화도를 갖는 PET에 대한 밀도정보[13]를 가지고, 하기 eqn. (3)을 통해 PET 필름에 대한 결정화도가 구해졌다.

$$D = D_c \times x + D_A \times (1 - x) \tag{3}$$

D는 선택된 PET의 밀도를 의미하며, D_c 는 100% 결정화도를 갖는 PET의 밀도, D_A 는 0% 결정화도를 갖는 PET의 밀도 그리고 x는 선택된 PET 필름의 결정화도를 나타낸다. 따라서 PET-r1와 PET-r2은 각각 88%와 12%의 결정도를 가짐이 확인되었다. 위의 식을 통해 얻어진 정보는 간접적인 정보이므로, 신뢰성을 뒷받침하고자 XRD 분석을 진행하였다. Fig. 1의 XRD결과는 PET-n의 경우 전형적인 무정형 패턴이 관찰되는 반면, PET-r1와 PET-r2에서는 뚜렷한 결정성 피크가 얻어짐을 확인할 수 있다. 또한 밀도측정에 기반한 간접적 결정화도 분석과 같이 가장 강한 결정성 피크는 PET-r1에서 관찰되며, 상대적 피크면적비교의 결과 역시 결정화도 비율과 유사함을 알 수 있었다. 이를 통해, PET-r1이 가장 높은 내후성 및 내후성을 지닐 것이라 예측하였다.

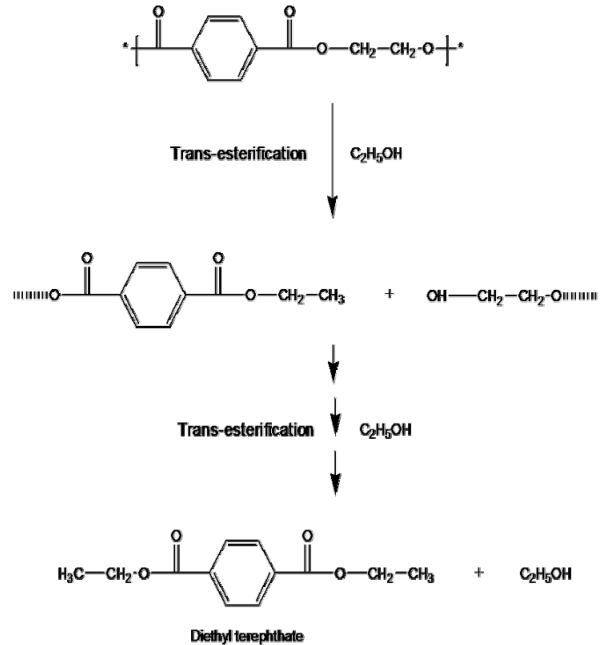


Fig. 2. Chemical scheme of PET trans-esterification.

고분자가 분해되어 모노머 상태로 전환되는 과정을 고분자화 반응의 역반응인 Depolymerization이라 한다. 다양한 화학적 분해에 취약한 PET의 Depolymerization 과정은 용매조건에 따라 1) Alcoholysis, 2) Hydrolysis 및 3) Glycolysis로 구분될 수 있다[14]. 본 연구에서는 Alcoholysis와 Hydrolysis 조건에서의 에스테르교환반응(Trans-esterification)과 가수분해반응(hydrolytic decomposition)에 대한 PET 필름의 내후성 평가실험을 진행하였다. Fig. 2는 PET의 에스테르교환반응에 따른 PET 고분자사슬의 분해과정을 보여준다. PET가 에탄올에 노출되었을 경우, 에탄올 말단의 OH기가 PET의 에스테르(-C=OO-) 결합 중전자 밀도가 가장 낮은 탄소원자를 공격하여 PET의 고분자 사슬을 끊음과 동시에 -OCH₂CH₃의 형태로 새로운 에스테르 결합을 형성시켜 PET 내 에스테르기가 교환된다[15]. 에스테르 교환반응은 최종적으로 두 개의 에틸기가 PET의 개시 모노머인 TPA의 양 말단에 치환된 Diethyl Terephthalate 형태로 이를 때까지 진행되며, 그 결과 일정 수준 이상의 에스테르교환반응이 진행될 경우, 최초 도입된 PET 필름의 질량감소가 이루어진다. 하지만, 반응 초기에는 PET의 외형적 변형이나 기계적 물성변화를 크게 동반하지 않을 만큼의 부분적 치환반응이 이루어지므로, PET 필름에 반응한 에탄올의 몰수만큼의 질량증가가 동반된다. 동일실험조건에서 이러한 초기 질량증가속도를 측정하면, 특정 PET의 내후성을

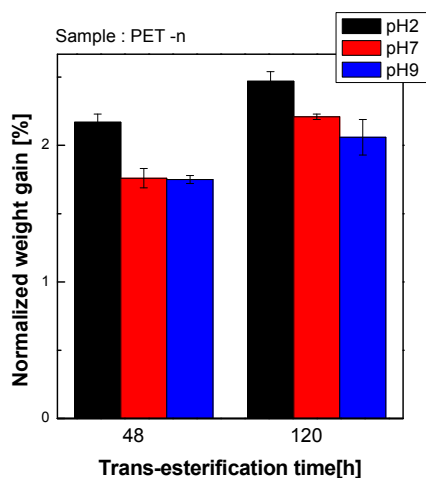


Fig. 3. pH effect on PET trans-esterification.

단기간에 평가하는 가속화 분해실험 프로토콜로 활용할 수 있다.

Fig. 3은 PET-n에 대한 pH조건에 따른 120시간 내 에스터교환반응의 결과를 보여준다. PET-n의 질량은 가해진 pH조건에 관계없이 시간경과에 따라 증가하며, 특히 산성조건에서 가장 많은 무게 증가가 이루어짐을 알 수 있다. 이는 PET-n이 산성조건에서 가장 쉽게 분해가 됨을 의미한다. 분해속도의 차이가 있지만 유사한 결과가 PET-r1과 PET-r2에서도 관찰된다. 이는 무게감소에 기반하여 장시간 측정이 이루어지는 pH 조건별 에스터교환반응에 대한 수화안정성을 측정결과[16]와 잘 일치한다. 이는 pH2에서 에스터교환반응에 따른 질량증가분 측정을 통해 PET 필름의 속성 내가수분해성 평가가 이루어질 수 있음을 확인시켜준다.

Fig. 4은 개발된 가속화 분해실험조건인 pH2에서 진행된 PET 필름에 대한 에스터교환반응에 따른 질량증가분을, 하기 eqn. (3)을 활용하여 분해비(Decomposition ratio, R_{decomp})로 환산한 결과를 보여준다.

$$R_{decomp} = \frac{M_c}{M_{PET}} \times 100 \quad (3)$$

M_c 와 M_{PET} 는 에스터교환반응의 결과 PET 필름에 더해진 질량증가분인 에탄올의 몰수와 측정을 위해 사용된 PET 필름에 대한 반복단위 몰수를 의미한다. 각 PET별 분해비 측정은 PET의 내가수분해성과 결정화도 사이의 상관관계를 보여준다. 즉, 무정형 PET-n는 단시간에 분해되는 반면, 일정한 수준의 결정성을 포함하는

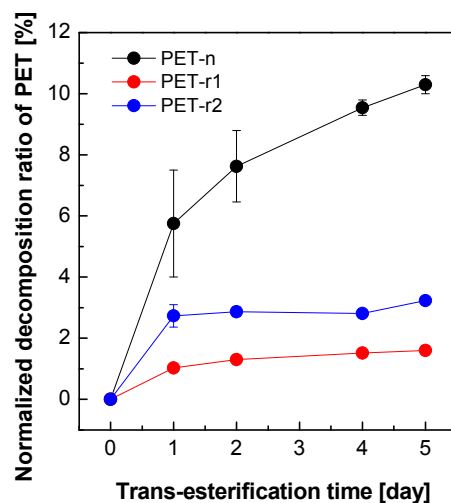


Fig. 4. Normalized decomposition ratio of PET films at pH2.

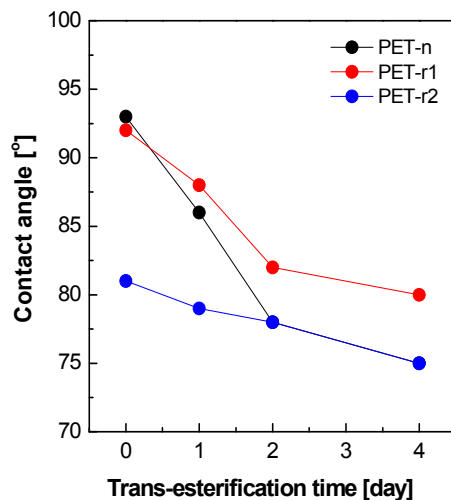


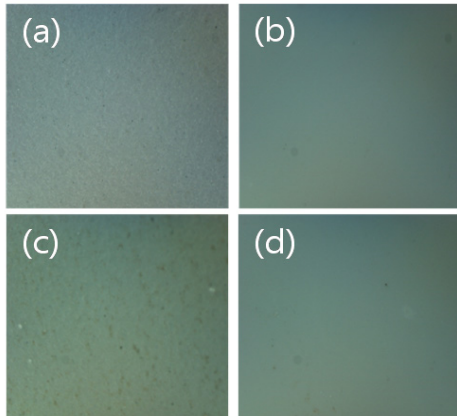
Fig. 5. Contact angle changes of PET films as a function of trans-esterification time.

PET-r1이나 PET-r2에서는 가수분해속도가 상대적으로 완화된다는. PET-r1과 PET-r2의 에스터교환반응에 대한 분해속도 비교는 결정화도가 가장 높은 PET-r1이 가장 높은 내후성을 지니므로, 백시트 제조에 적용되었을 경우 기존의 PET-n보다는 전기화학적 장기운전성능이 우수할 것임을 예측시켜준다.

Fig. 5는 빠른 가수분해가 이루어지는 pH2 조건의 초순수(온도조건 : 30°C)에 침지(immersion)시킨 PET 필름들에 대한 시간에 따른 접촉각 변화를 보여준다. 각 PET 필름은 상대적으로 소수성을 지니고 있다. PET의 가수분해가 진행됨에 따라 에스터(-C=OO-)기는 카르복시산(-COOH)과 알콜기(-OH)로 분해되므로, 그 결

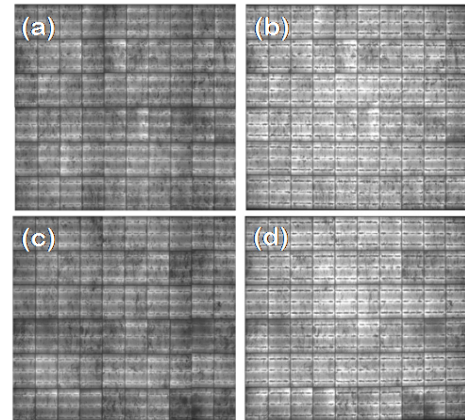
Table 2. Mechanical property Changes of TPT and PPP Backsheets after PCT Test

Sample	Tensile strength (N/10 mm)	Elongation (%)	Tensile strength preservation (%)		Elongation preservation (%)	
			48 h	96 h	48 h	96 h
TPT Backsheet	400	160	58	-	5	-
PPP Backsheet	420	66	-	84	-	10

**Fig. 6.** Surface morphologies are compared with those of original (a) TPT and (b) PPP Backsheets. Surface morphologies of (c) TPT and (d) PPP Backsheets observed after water vapor exposure at 85°C and 85% RH for 4,000 h.

과 친수성이 증가하게 되어, 종류에 관계없이 접촉각은 점점 감소하게 된다. 하지만, 시간당 접촉각 감소 속도, 즉 기울기는 PET-n에 비해 PET-r1과 PET-r2가 매우 느리다. 이는 PET-r1과 PET-r2가 PET-n에 비해 향상된 내가수분해성을 가지고 있음을 재확인시켜준다.

상기 실험을 통해 상대적으로 높은 결정화도를 갖는 PET-r1의 내후성이 검증되었고, 이에 대한 태양전지 모듈 백시트 재료로서의 효용성을 입증하고자 비불소계 PPP 백시트를 제조하여, 상용 불소계 TPT 백시트와의 비교를 시행하였다. Table 2는 각각의 백시트의 기본 기계적 물성과 가속조건에서 가수분해가 이루어지는 PCT 테스트 후 물성변화를 보여준다. 두 종류의 백시트는 초기 인장강도면에서는 큰 차이를 보여주지 않는다. 하지만, 연신율에 있어서는 결정성 재료로 이루어진 PPP 백시트에 비해, 불소계 TPT 백시트가 상당히 차이를 가지고 연신됨을 확인할 수 있었다. 하지만, PCT 테스트 진행 후, 두 백시트는 전혀 다른 기계적 물성변화를 나타내었다. 상용 TPT 백시트는 48시간 동안 PCT 조건에서 노출된 이후 인장강도가 최초 대비 58%로 감소되었으며, 96시간 이상에서 깨짐현상이 나타나 측정 자체가 불

**Fig. 7.** EL images of photovoltaic modules employing TPT ((a) and (b)) and PPP ((c) and (d)) backsheets. Here, (b) and (d) indicates EL images of obtained after water vapor exposure at 85°C and 85% RH for 4,000 h.

가능하였다. 반면, PVF 대신 내후성 PET-r1 필름을 기반으로 제조된 PPP 백시트는 96시간 경과 후에서조차 최초 대비 84%의 우수한 보존율을 보였다. 이러한 경향은 연신율에서도 나타내고 있는데, 48시간 후의 TPT 백시트보다 96시간 후의 PPP 백시트의 연신율 보존율이 5% 가량 더 높았다. 따라서 결정화도를 가지는 PET-r1의 사용을 통해 백시트를 제조할 경우, 고내구성 백시트로 알려진 TPT 백시트보다 우수한 내후성을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

장시간 태양전지모듈을 구동시켜 다양한 화학적 분해조건(대표 예 : 에스터교환반응 또는 가수분해)에 노출시켰을 경우, 백시트에서는 색 변화 또는 깨짐 현상이 발생한다[17]. Fig. 6은 일정 가수분해조건 하에서 백시트를 규정제한조건인 4,000시간 동안 노출시킨 후, 전자 현미경을 통해 관찰한 PPP 및 TPT 백시트의 표면이미지를 보여준다. 주어진 가수분해조건에서 PPP 백시트와 TPT 백시트의 표면 모두 초기의 백시트 표면 대비 색 변화나, 깨짐 현상이 발생하지 않았다.

Fig. 7은 PPP 및 TPT 백시트의 태양전지모듈 장착 후, 상기와 동일한 가수분해조건에 노출시키면서 태양

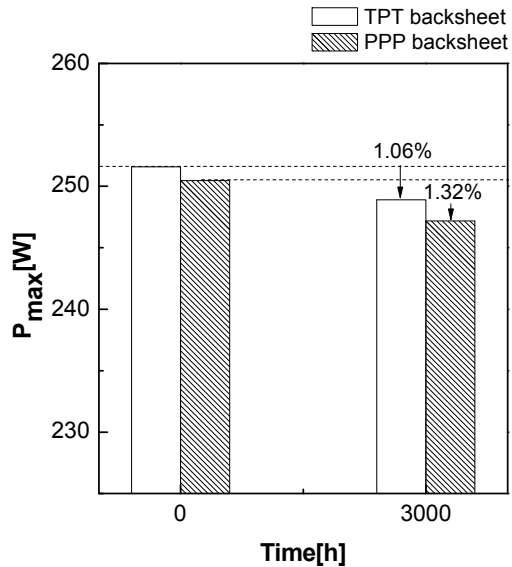


Fig. 8. Electrochemical cell performances of photovoltaic modules based on TPT and PPP Backsheets.

전지를 구동시켰을 경우, 발생하는 60개의 단위셀들의 성능 감소를 시각적으로 측정된 EL 테스트 결과를 보여준다. 만일 백시트의 가수분해에 의해 다량의 습도가 단위셀로 유입되었을 경우 태양전지성능이 감소하게 되며, EL 이미지 상에서 특정 단위셀이 다른 단위셀들과는 달리 차별화되어 검게 변하게 된다[18]. 그러나, 제조된 PPP 및 TPT 백시트가 장착된 모듈에 대한 EL 이미지에서는 이러한 현상이 모두 관찰되지 않는다. 반면, 저가형 PET-n기반의 백시트를 장착한 모듈에서는 동일조건에서 대부분의 단위셀이 검게 변하는 현상이 발생하게 되는 것이 일반적이다.

Fig. 8은 PPP 및 TPT 백시트가 장착된 태양전지모듈의 성능평가 결과를 보여준다. STC 조건에서 3,000시간 구동시킨 후, 60개의 단위셀로 구현되는 최고전력값에 대한 평균치와 최초전력값에 대응하는 값을 비교하여 태양전지의 효율을 측정하였다. TPT 백시트를 사용한 모듈의 경우, 1.06%의 효율감소가 관찰된다. 반면, 내후성 PET-r1의 기반으로 제조된 PPP 백시트의 효율감소는 1.32%로 서로 간에 큰 차이가 나지 않음을 알 수 있다. 이는 결정화도를 높인 PET-r1 필름을 PVF 필름 대신에 백시트 재료로 사용할 경우, 가격적인 장점 외에도 향상된 내후성으로 인해 화학적 내구성 역시 향상시킬 수 있다는 점을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 태양전지 모듈용 백시트 제조를 위해 범용 PVF필름에 대한 고내구성, 저가 대체소재로서의 비불소계 PET필름의 가능성을 다루고 있으며, 이를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 결정화도와 밀도와의 상관관계를 통해, PET-n은 무정형을 갖는 반면, PET-r1과 PET-r2는 각각 88%와 12%의 결정화도를 가짐을 확인하였고, XRD분석을 통해 유사결과를 얻을 수 있었다.

2. 에스터교환반응 초기에는 반응한 에탄올 몰수만큼 질량증가가 동반되므로, 에탄올 노출시간에 따른 PET 필름의 화학적 안정성을 단시간 내 비교할 수 있었다. 특히, pH2의 산조건에서 PET에 대한 에스터교환반응이 두드러지게 나타났으며, 결정도가 높은 PET-r1이 선택된 PET 중에서 가장 뛰어난 화학적 안정성을 가지는 것을 알 수 있었다.

3. pH2의 초순수 조건에서 PET 필름을 일정 시간 노출시킨 후, 접촉각 분석을 통해 표면 소수성의 변화를 관찰해 본 결과, 무정형 PET-n에서는 가수분해의 결과 표면이 친수성으로 변화함을 확인할 수 있었고, 결정화도를 갖는 PET-r1과 PET-r2에서는 시간당 접촉각이 감소되는 속도가 상대적으로 느려짐을 확인할 수 있었다.

4. 내후성 평가실험을 통해 선정된 PET-r1을 이용하여 제조된 PPP 백시트와 상용 PVF 기반의 TPT 백시트의 PCT 테스트 후 기계적 강도변화를 비교측정한 결과, PPP 백시트의 인장강도와 연신율 보존율이 TPT 백시트에 비해 높음을 확인할 수 있었다.

5. DH 테스트(85°C, 85% RH 조건)에서 노출시킨 백시트에 대한표면관찰분석과 태양전지모듈 장착 후 측정된 EL 테스트를 통해, 규정시간인 4,000시간 구동 후에도 PPP 백시트가 TPT 백시트에 비해 내후성에 있어 큰 차이가 없음이 확인되었다.

6. 3000시간 구동 후 태양전지의 셀 효율감소에 대한 비교에서도, PPP 백시트는 상용 TPT 백시트에 비해 큰 효율 차이를 보이지 않았다.

본 연구에서는 PET의 결정화도 부여를 통해, 저가 소재를 기반으로 고내후성 백시트를 제조할 수 있음이 증명하였다. 하지만, PET 소재의 본질적인 가수분해성으로 인해, PET 기반의 고내후성 백시트 개발을 위해서는 추가적인 내후성 향상방안이 고려되어야 한다. 이

러한 목적으로 시도된 대표예로는 PET 필름 제조 시 나노무기입자(알루미나 또는 Clay)를 고르게 분산시켜 유-무기 나노 복합형 PET를 제조하는 방법[19]이나, 수분투과를 방지하는 소수성 나노 입자를 백시트용 필름 접착제에 도입시키는 방법 등이 검토/연구되어질 수 있으며, 그 결과는 추후로 보고될 예정이다.

감 사

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

Reference

1. D. H. Cho, M. H. Yun, S. Y. Kwon, and J. K. Koo, "Effect of plasticizer on electrolyte membranes for dye sensitized solar cells", *Membr. J.*, **20**, 13 (2010).
2. 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).
3. T. U. Kang, C. H. Shin, M. J. Choi, J. K. Koo, and N. J. Cho, "A study on the ionic conducting characteristics of electrolyte membranes containing KI and I2 for dye sensitized solar cell", *Membr. J.*, **20**, 21 (2010).
4. M. Quintana, D. King, T. McMahon, and C. Osterwald, "Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules", *Conf. Record, 29th IEEE PVSC*, IEEE, pp. 1436, New Orleans (2002).
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_fluoride
6. <http://www.dupont.co.kr/products-and-services/solar-photovoltaic-materials/articles/protect-modules-with-tedlar-backsheet-film.html>
7. G. Oreski and G. Wallner, "Delamination behaviour of multi-layer films for PV encapsulation", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.*, **89**, 139 (2005).
8. 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).
9. N. Kim, H. Kang, K.-J. Hwang, C. Han, W. S. Hong, D. Kim, E. Lyu, and H. Kim, "Study on the degradation of different types of backsheets used in PV module under accelerated conditions", *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells.*, **120**, 543 (2014).
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate
11. V. Sinha, M. R. Patel, and J. V. Patel, "PET waste management by chemical recycling: a review", *J. Polym. Environ.*, **18**, 8 (2010).
12. E. Ageev, N. Strusovskaya, and N. Matushkina, "Sorption of solutions complicated by the crystallization of a polymer sorbent", *Petrol Chem.*, **53**, 546 (2013).
13. <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PET.html>
14. H. Tabekh, Y. Koudsi, and Z. Ajji, "Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) using sulfuric acid", *Rev. Roum. Chim.*, **57**, 1031 (2012).
15. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, and M. S. Makki, "Chemical degradation of poly (ethylene terephthalate)", *Int. J. Polymer. Mater.*, **57**, 73 (2008).
16. T. Yoshioka, T. Sato, and A. Okuwaki, "Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1353 (1994).
17. W. Gambogi, Y. Heta, K. Hashimoto, J. Kopchick, T. Felder, S. MacMaster, A. Bradley, B. Hamzavytehrany, L. Garreau-Iles, T. Aoki, K. Stika, T. J. Trout, and T. Sample, "A Comparison of key PV backsheet and module performance from fielded module exposures and accelerated tests", *IEEE. J. photovolt.*, **4**, 935 (2014).
18. R. Khatri, S. Agarwal, I. Saha, S. K. Singh, and B. Kumar, "Study on long term reliability of photo-voltaic modules and analysis of power degradation using accelerated aging tests and electroluminescence technique", *Energy Procedia*, **8**, 396 (2011).
19. C. I. Calcagno, C. M. Mariani, S. Teixeira, and R. Mauler, "The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites", *Appl. Surf. Sci.*, **48**, 966 (2007).