

태양전지 변환 효율 향상을 위한 근적외선 파장 변환 필름에 관한 연구

박병규^{1,2}, 박계춘², 이진^{2,a}

¹ 씨에스에너지(주)

² 목포대학교 공과대학 전기 및 제어공학과

A Study on the Near Infrared Ray Wavelength Conversion Film for Improving Conversion Efficiency of Solar Cell

Byung Kyu Park^{1,2}, Gye Choon Park², and Jin Lee^{2,a}

¹ CS Energy Corporation, Jangseong 57247, Korea

² Department of Electrical and Control Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

(Received September 23, 2017; Revised September 25, 2017; Accepted September 28, 2017)

Abstract: The amount of electric power for photovoltaic power generation depends on the location of the power plant and the direction of solar cell. The solar cell controls the generation of solar power plants. Therefore, the structure of solar cell, manufacturing method, and optic technology were factors contributing to increased solar cell efficiency; however, the technical limit has been reached. Herein, we propose a new method to increase the solar cell efficiency using a wavelength conversion technology that converts ultraviolet and infrared rays, which are not effectively used in solar cells, into effective wavelength of solar cell. We used fluoride Na(Ca)YF₄ phosphor for wavelength conversion. Then, a wavelength-conversion fluorescent paste, prepared using an organic-silicon binder, was used to prepare a film that was applied to Si solar cells. It was confirmed that conversion efficiency improved by 5% or more.

Keywords: Solar cell, Wavelength conversion, Fluorescent paste, Conversion efficiency, Sheet

1. 서론

최근 화석 에너지 고갈에 따라 세계적으로 신재생에너지 개발에 많은 관심을 갖고 있다. 이러한 신재생에너지 중 가장 주목받고 있는 것은 태양광을 이용한 태양전지 발전과 태양열 발전이다. 태양광 발전은 입사되는 태양광을 반도체 구조로 되어 있는 태양전지를 이용하는 것이다. 잘 알려진 바와 같이 태양 스펙트럼은 매우 넓은 범위를

포함한다. 특히, 자외선, 가시광 및 적외선과 같은 200 nm에서 2,000 nm의 파장범위에서 상당한 에너지를 갖고 있다 [1]. 그러나 광범위한 스펙트럼에서 태양 에너지를 모두 활용할 수 있는 태양전지는 없다. 이러한 주된 원인은 태양전지의 활성층의 밴드 갭에 의한 한계이다. 즉, 밴드 갭보다 낮은 에너지를 갖는 광자 에너지는 태양전지에 이용할 수 없기 때문이다 [2]. 예를 들어, 비정질 실리콘 태양전지는 파장이 750 nm 미만인 광자만을 흡수할 수 있다. 따라서 고효율 태양전지를 개발에 주요 주제는 태양 스펙트럼을 더 많이 활용하는 것이다 [3].

고효율 태양전지 개발 방법으로 첫 번째는 다중 접합형 직렬 태양전지(multi-junction tandem solar cell)로 상이한 밴드 갭을 갖는 물질을 접합하여 태양전지의 활성층으로 사용하는 방법이다. 즉, 넓은 밴드 갭

a. Corresponding author; jinlee@mokpo.ac.kr

재료는 고에너지 광자를 흡수하고, 좁은 밴드 갭 재료는 저에너지 광자를 흡수한다.

또 다른 방법으로는 상향 변환(up conversion) 물질을 사용하는 것이다. 상향 변환 물질은 Anti-Stokes 현상이며 [4], 원칙적으로 상향 변환 물질은 근적외선(near infrared rayer, NIR) 빛을 가시광선으로 변환하여 기존의 태양전지 기술로 활용하는 것이다. 태양전지에 상향 변환 물질을 적용대한 개발은 Gibart 연구팀 [5]에서 GaAs 태양전지에 적용한 것을 시작으로 Shalavetal 연구팀 [6]에서 보고되었다.

본 연구에서는 태양광 발전에 주로 사용되고 있는 실리콘 태양전지 cell에 적용하기 위하여 상향 변환 물질인 Fluoride계(불소계)인 Na(Ca)YF₄ [7-9]를 모재로 이용하고, 이온농도 최적화를 위하여 Yb₃⁺와 Er₃⁺를 첨가하는 화학적 용액법을 이용하여 상향 변환 형광체 물질을 개발하였고, 이를 태양전지 위에 부착하기 위하여 필름 위에 도포를 위한 부착력 및 외부 환경의 강한 바인더 소재를 개발하였다.

2. 실험 방법

2.1 파장 변환을 위한 무기물 형광체 제조

본 연구에서는 근적외선 빛을 가시광 영역으로 변화시키는 up-conversion 형광체를 제조하기 위하여 Fluoride계(불소계)인 Na(Ca)YF₄를 모재로 이용하였고 이온농도 최적화를 위하여 Yb₃⁺와 Er₃⁺를 첨가하는 화학적 용액법을 이용하였다.

출발원료로는 natrium metaphosphate (sigma aldrich), calcium metaphosphate (sigma aldrich),

yttrium fluoride (sigma aldrich), erbium fluoride (sigma aldrich) 및 ytterbium (sigma aldrich)을 각각 사용하였으며, 용매로는 에탄올을 첨가하였고 Er, Yb의 첨가량은 3 mol%로 고정하였다. 출발 물질들을 몰비로 칭량하여 2-propanol과 과산화수소에 완전히 용해시킨 후 NH₄OH 수용액으로 pH 13 이상으로 조절하고, autoclave 반응기에 넣어 온도 170°C, 압력 7.5 MPa의 고온 고압 상태에서 5시간 동안 반응시켜 침전이 일어나도록 하였고, 이때 혼합용액은 교반기로 지속적으로 교반시켜 주었다. 원심분리기로 침전물을 10,000 rpm으로 원심분리 시키고, 분리된 침전물을 에탄올로 세척하여 균질한 혼합물을 얻은 후 관상 전기로를 이용하여 300°C에서 240분 동안 공기분위기에 서 전열처리 하여 용매제를 완전히 휘발시켰고, 전열처리가 완료된 분말을 관상 전기로를 이용하여 800~1,100°C에서 4시간 동안 Ar 분위기로 후열처리 하여 결정성 형광체를 제조하였다. 그림 1에 용액 제조에 사용된 공정도를 나타내었다.

2.2 형광체 페이스트 제조를 위한 바인더 제조

본 연구에서는 파장 변환 형광체 페이스트를 제조하기 위하여 유기-실리콘 바인더를 제조하였다. 출발 물질로 TEOS (tetraethylorthosilicate, (주)이성소재)와 유기작용기를 분자구조 내 사슬로 가지고 있는 MTMS (methyltrimethoxysilane, (주)필스톤)와 같은 유기실란을 사용하여 이용하여 안정한 졸(Sol) 합성 공정을 수행하였다. 또한 바인더의 점도 제어를 위하여 GPTMS (3-glycidoxy propyltrimethox ysilane, sigma aldrich)를 사용하였으며, 그림 2에 합성의 일련 공정도를 나타냈다.

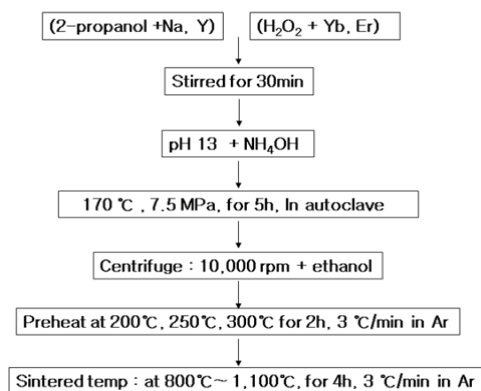


Fig. 1. Synthesis process of inorganic phosphor.

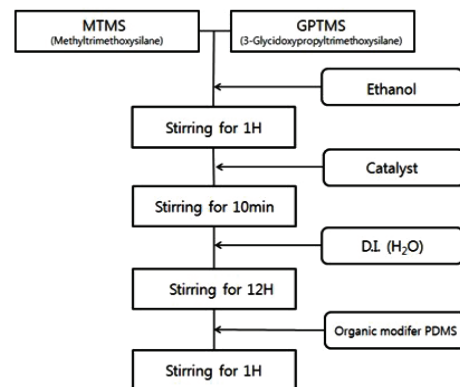


Fig. 2. Binder synthesis process of organic & silicon.

2.3 파장 변환 형광 페이스트 및 필름 제작

본 연구에서는 제조된 유기-실리콘 바인더 소재와 Na(Ca)YF₄ up-conversion 형광체를 혼합하여 페이스트를 제조하였고, 형광 페이스트의 분산을 위하여 3-roll mill (대화테크, EXAKT501)을 이용하였다.

제조된 형광 페이스트를 대면적 및 공정이 쉬운 인쇄공정 방식인 스크린 프린팅 방식을 이용하여 태양광 발전에 주로 사용되는 6인치 Si 태양전지에 적용이 가능하도록 파장 변환 필름을 제작하였다.

그림 3은 제조된 파장 변환 형광 페이스트를, 그림 4는 제조된 파장 변환 필름이 적용된 태양전지 cell을 나타냈다.



Fig. 3. Wavelength conversion phosphor paste.



Fig. 4. Si Solar Cell applied wavelength conversion sheet.

2.4 파장 변환 형광체, 바인더 및 필름 특성 측정

형광체의 열처리가 완료된 분말의 결정화도 및 구조적 특성을 평가하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD, X-ray diffraction, D-Max-1200, Rigaku, Japan)을 하였고, 형광체 분말의 표면 형상, 입도 및 미세구조와 바인더 표면 및 단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였다. 파장 변환 형광체를 유리기판상에 스프인코팅(회전 코팅)방법으로 코팅 후 150°C 열처리를 진행 경화 시킨 후 spectrophotometer (model: Cary5000)를 이용하여 300~1,500 nm 파장 영역의 범위에서 투과도 분석하였다. 제조된 파장 변환 페이스트 경도 측정을 위하여 5개의 시료를 제작하여 한국화학융합시험 연구원에 연필경도(측정 방법: KS M ISO 15184: 2013)을 의뢰하여 측정하였다. 제조된 파장 변환 페이스트를 이용한 필름의 여기광인 980 nm이 파장 변환이 되는 것을 확인하여 발광하는 특성을 관찰하였고, 파장 변환 필름을 Si 태양전지 cell에 적용하여 태양전지 특성을 solar simulator (Wacom, WXS-155S-L2)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 파장 변환을 위한 무기물 형광체 및 바인더 특성

800~1,100°C로 열처리된 Up-conversion Na(Ca)YF₄ : Yb³⁺, Er³⁺ 형광체의 결정구조를 분석하여 그림 4에 나타내었다. 그림 5에 나타난 것처럼 800°C의 온도에서 up conversion 형광체의 모체 결정인 Na(Ca)YF₄ 회절피크가 형성되기 시작하여 1,100°C에서 회절피크 강도 값이 가장 큰 결과를 얻었다 [10].

그림 6에 화학적 용액법에 의해 합성된 Na(Ca)YF₄ : Yb³⁺, Er³⁺ 형광체의 최종 열처리 온도 변화에 따른 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 합성된 분말은 비교적 구형의 sub-micron 미세 입자 형태를 나타냈으며, 균일한 분포 상태를 보여주고 있다. 또한 최종 열처리 온도가 1,000°C 및 1,100°C로 증가함에 따라 소결 과정 동안 입자성장이 일어났음을 알 수 있었다.

그리고 바인더의 표면 및 단면 사진을 그림 7에 나타내었으며, 불순물 없는 표면과 단면의 결과를 얻을 수 있었다.

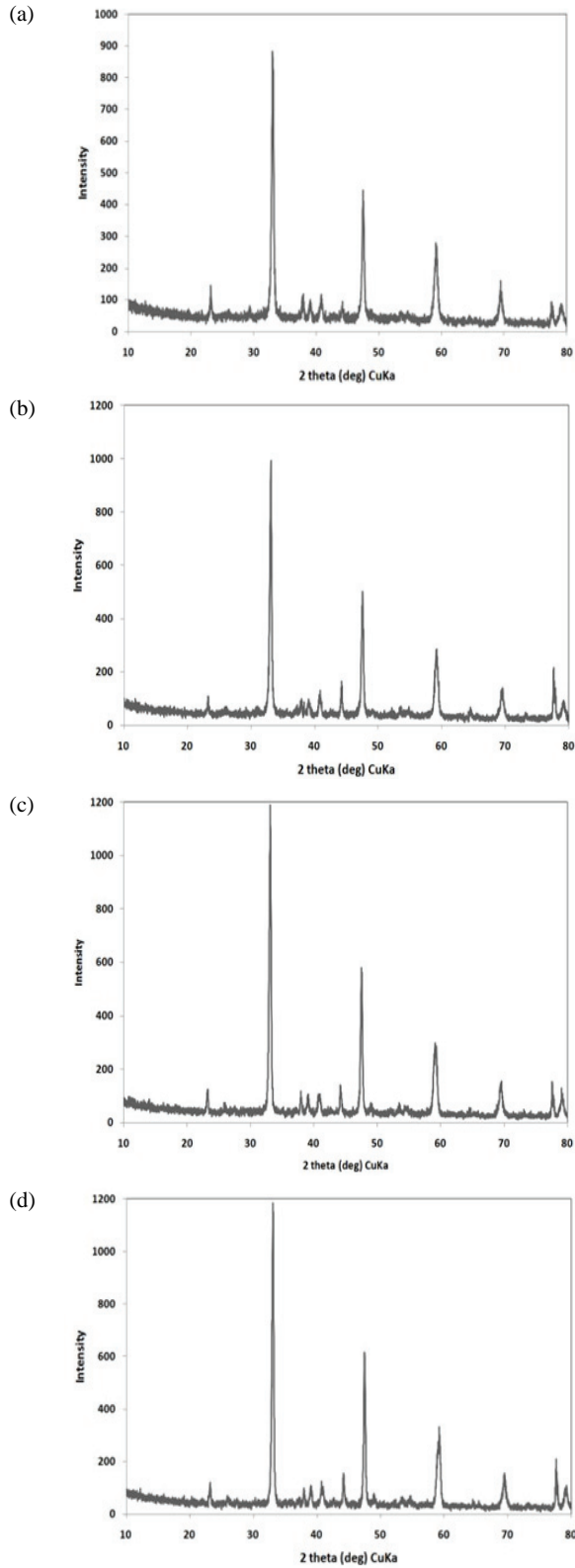


Fig. 5. X-ray diffraction result of inorganic phosphor. (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1,000°C, and (d) 1,100°C.

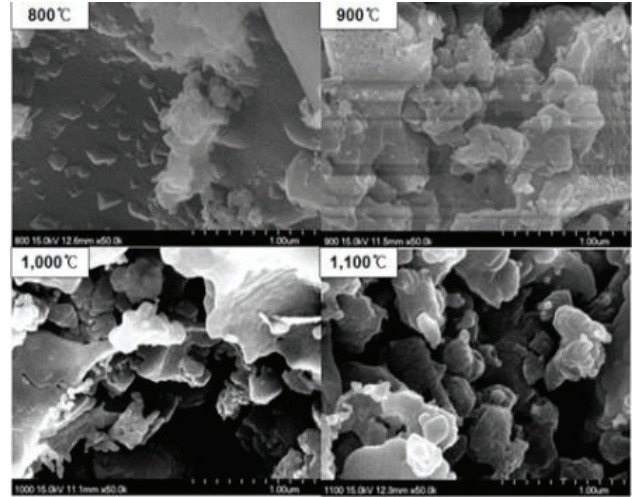


Fig. 6. SEM result of inorganic phosphor according to heat treatment temperature.

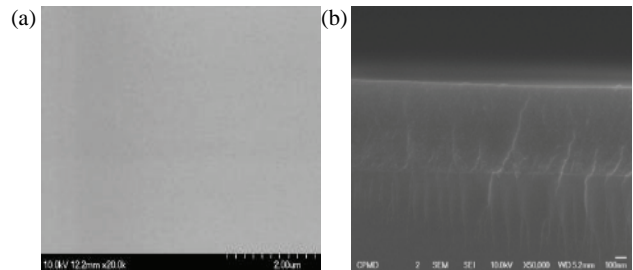


Fig. 7. SEM result of organic-Si binder. (a) surface and (b) cross.

3.2 파장 변환 필름 및 태양전지 적용 특성

300~1,500 nm 파장 영역의 범위에서 투과도 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 400 nm 이상의 파장(가시광영역)에서 90% 이상의 투과율을 보였다. 이러한 결과는 파장 변환 필름에 의해 태양전지 입사되는 태양광의 양의 변화는 아주 적을 것으로 판단된다.

제조된 파장 변환 페이스트 경도 측정결과를 표 1에 나타내었으며 측정 결과 모든 시료에서 9H로써 높은 경도 특성을 나타내었다. 따라서 본 논문에서 개발된 파장 변환 필름은 외부의 물리적 환경에 강함을 확인할 수 있었다.

12 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ optical power density의 980 nm의 낮은 광 파워를 조사하여 여기시킨 후, 발광 spectrum을 측정하였다. 측정 결과 그림 9과 같이 650 ± 20 nm 파장

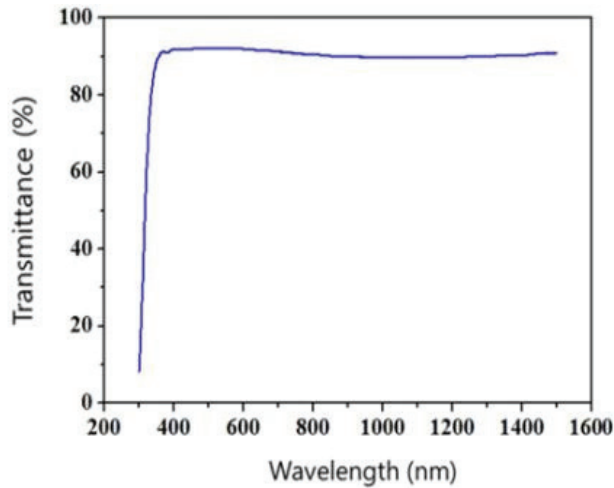


Fig. 8. Transmittance result of wavelength conversion film.

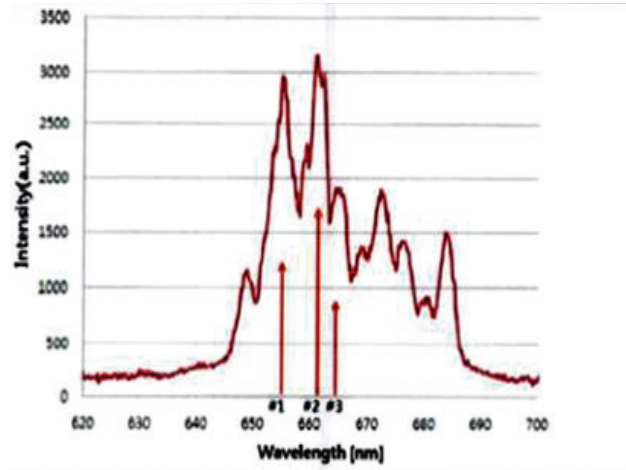


Fig. 9. Spectrum analysis of wavelength conversion film.

Table 1. Pencil bran result of wavelength conversion film.

Sample	Result	Experimental method
1	9H	KS M ISO 15184:2013
2	9H	KS M ISO 15184:2013
3	9H	KS M ISO 15184:2013
4	9H	KS M ISO 15184:2013
5	9H	KS M ISO 15184:2013

Table 2. Result of solar cell applied wavelength conversion film.

Sample	Voc [mV]	Isc [A]	Efficiency [%]
S0	550.372	7.474	13.236
S1	548.759	7.864	13.858
S2	579.131	7.647	14.249
S3	579.351	7.734	14.190
S4	544.423	7.664	13.346
S5	542.288	7.863	13.495
Average	558.790	7.754	13.828

영역에서 발광이 관찰되었으며, 발광 peak wavelength는 655 nm, 661 nm와 상대적으로 미약한 666 nm의 결과를 얻었다. 이것은 상향 변환 물질에 흡수된 모든 근적외선 광자의 50%가 상향 변환되어 가시광선 영역에서 방출되는 것으로 설명될 수 있다 [11].

파장 변환 필름을 부착한 태양전지의 특성을 측정 한 결과는 표 2에 나타내었다. 시료명인 S0는 파장 변환 필름이 적용되지 않은 Si 태양전지이며, S1부터 S5는 파장 변환 필름이 적용된 Si 태양전지 측정값이다. 파장 변환 필름을 적용함으로써 최대 7% 이상이 증가하는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 태양광 발전에 주로 사용되고 있는 Si 태양전지의 효율 향상을 위하여 태양광에서 사용되지 못하고 있는 근적외선 파장을 가시광 파장으로 변화시킬 수 있는 up-conversion 기술을 적용하기 위하여 파장 변환 필름을 개발하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 파장 변환 필름을 위하여 여기 파장 980 nm의 광원에 의해 가시광 발광을 하는 Fluoride계 (Na(Ca)YF₄) 형광체 소재를 개발하였다.
2. 파장 변환 형광페이스트를 제조하기 위하여 120°C 이상, 150°C 이하의 온도에서 경화되는 유기-실리콘 바인더 경화 소재를 개발하였다.

3. 제조된 형광체와 바인더를 혼합하여 파장 변환 형광 페이스트를 제조하였고, 인쇄공정 방식인 스크린 프린팅 방식을 이용하여 파장 변환 필름을 제작하였다.
4. 파장 변환 필름은 400 nm 이상에서 90% 이상의 투과율 특성을 나타내었고, 980 nm 광원에 의한 655, 661, 666 nm의 발광특성과 9H의 경도특성을 나타내었다.
5. 파장 변환 필름을 Si 태양전지 셀에 적용하여 변환효율이 최대 7% 이상 증가함을 확인하였다.

이러한 파장 변환 필름을 실제 태양광 발전용 모듈에 적용하기 위하여 대면적 필름 제조 기술과 외부 환경 변화에 따른 특성 측정 관련된 연구를 더 진행해야 할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] E. K. Liu, *Photovoltaic Cell Devices and Its Application* (Science Press, Beijing, 1980).
- [2] D. F. Wang, X. D. Zhang, Y. J. Liu, C. Y. Wu, C. S. Zhang, C. C. Wei, and Y. Zhao, *Chin. Phys. B*, **22**, 027801 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/2/027801>]
- [3] A. C. Tropper, J. N. Carter, R.D.T. Lauder, D. C. Hanna, S. T. Davey, and D. Szebesta, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 886 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSAB.11.000886>]
- [4] T. Trupke, A. Shalav, B. S. Richards, P. Würfel, and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 3327 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.09.021>]
- [5] P. Gibart, F. Auzel, J. C. Guillaume, and K. Zahraman, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4401 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.4401>]
- [6] A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013505 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1844592>]
- [7] G. K. Liu, H. Z. Zhuang, and X. Y. Chen, *Nano Lett.*, **2**, 535 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0255303>]
- [8] X. Y. Chen, H. Z. Zhuang, and G. K. Liu, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5559 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1614865>]
- [9] G. K. Liu, X. Y. Chen, H. Z. Zhuang, S. Li, and R. S. Niedbala, *J. Solid State Chem.*, **171**, 123 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00195-0](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00195-0)]
- [10] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, and L. H. Guo, *Nano Lett.*, **4**, 2191 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl048680h>]
- [11] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, and H. U. Güdel, *J. Lumin.*, **114**, 53 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.11.012>]