J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 20, No. 2, 2011, 45-53

≫ 研究論文 ≪

太陽電池 廢 모듈로부터 실리콘 및 强化유리 回收에 關한 硏究†

✞姜錫旻 · 劉成烈 · 李珍雅 · 夫奉炫* · 柳鎬鎭

韓國化學硏究院 에너지素材센터, *忠南大學校 化學科

Study for Recovery Silicon and Tempered Glass from Waste PV Modules†

✞Sukmin Kang, Sungyeol Yoo, Jina Lee, Bonghyun Boo* and Hojin Ryu

[1]*Korea Research Institute of Chemical Technology, Energy Materials Research Center, Yuseong, Daejeon 305-600, South Korea*

[2]*Chungnam National University, Department of Chemistry, Yuseong, Daejeon 305-764, South Korea*

요 약

본 연구에서는 다양한 방법들을 이용하여 태양전지 폐 모듈로부터 태양전지의 주요 구성요소인 실리콘과 강화유리를 회수하는 연구를 수행하였다. 강화유리는 유기용매를 사용하여 회수하였고, EVA수지는 열처리를 통하여 완전히 제거하였다. 실리콘은 계면활성제를 첨가한 혼산용액을 이용하여 표면물질을 제거하고 회수하였다. 90%이상의 높은 실리콘 회수율을 얻었다. 본 연구에 의하여 얻어진 강화유리와 실리콘은 태양전지 모듈의 원료로 재활용되어 실리콘 공급부족 문제해결, 태양전지 제조원가 및 폐기물 처리 비용 절감에 기여할 것으로 기대된다.

주제어 : 태양전지 폐 모듈, 강화유리, EVA, 실리콘, 회수

Abstract

We devised a procedure for the recovery of silicon and tempered glass from waste photovoltaic (PV) modules using optimized conditions. The tempered glass was recovered without any damage using organic solvents. The surface material is removed by applying an acid solution on the surface of the PV cell. Through our proposed method, we offer a much more efficient approach for recycling solar cells with a surfactant than the conventional method. This process, we obtained pure silicon with a yield of 90% by chemical treatment with the surfactant at room temperature for 18 min. The silicon yield was characterized using an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer.

Key words : PV module, Silicon, Recovery, EVA, Tempered glass.

1. 서 론

환경, 에너지 문제를 해결하기 위해 신재생에너지 분야에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 그중에서 태양빛에너지를 사용하는 태양전지는 주요 관심의 대상으로 급부상하고 있다. 태양전지는 화석연료와 달리 환경에 전혀 무해하며, 소음공해 및 소비하는 자원이 없고 반영구적으로 사용이 가능하기 때문에 대체 에너지로서 각광받고 있는 신재생에너지이다. 그 결과로 태양전지 산업은 급성장 중에 있다. 태양전지는 태양전지 셀 재료에 따라 실리콘 태양전지와 화합물 반도체 태양전지, 유기 태양전지 등으로 나눌수 있는데, 기판의 종류, 실리콘 웨이퍼와 유리등의 종류에 따라 벌크형과 박막형으로 분류된다. 이중 가장 많이 사용되는 태양전지는 실리콘을 기판으로 사용하는 c-Si계 태양전지로서 낮은 가격과 높은 효율로 인해 전세계 태양전지 시장의 90% 이상을 차지하고 있다. c-Si계 태양전지는 실리콘의 종

† 2010년 12월 10일 접수, 2011년 1월 20일 1차수정
2011년 2월 23일 2차수정, 2011년 3월 2일 수리
✞E-mail: fiafia@krict.re.kr

류에 따라 다결정과 단결정 태양전지로 분류된다.[1-3] 한편, 실리콘 공급은 태양전지용 기판시장의 급격한 모듈 생산 증가로 인해 한계에 도달하고 있다. 특히 태양전지 시스템의 구성요소에서 태양전지 모듈이 차지하는 비율은 60%이며, 이중 40%가 실리콘으로 만들어진 기판이 차지하고 있기 때문에 실리콘 원료공급의 악화는 모듈 가격상승을 초래 할 수 있다. 또한 일반적인 태양전지의 수명은 20~25년이다. 태양전지의 산업이 대략 1980년대부터 시작된것을 감안하면 현재 태양전지 폐기물의 발생 및 처리 문제가 발생할 시점이다. 태양전지는 반영구적으로 사용할 수 있지만 태양빛에 의한 Ethylene Vinyl Acetate(EVA)수지의 분해, 외부충격에 의한 내부 물질이나 강화유리가 파괴되는 등 다양한 요소에 의해 수명을 다하지 못하고 폐기될 수 있다. 제작과정에서조차도 많은 불량품등이 발생하고 있다. 따라서 태양전지의 효율을 높이기 위한 노력과 함께 원재료인 실리콘의 두께를 줄이거나 폐 태양전지 재활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 현재 태양전지모듈의 재자원화기술은 매우 미약하다. 회수되는 대부분의 태양전지 폐 모듈은 파·분쇄되어 땅에 묻히거나 주요 선진국에 헐값에 팔리고 있다. 따라서 태양전지 폐 모듈로부터 주요소재인 실리콘을 회수하는 것은 꿈경제적으로 매우 중요하다. 그리고 실리콘뿐만 아니라 태양전지에서 태양빛의 광투과성과 내구성에 영향을 미치는 강화유리도 회수되어야 할 중요한 소재중 하나이다.[4] 태양전지 폐 모듈부터 실리콘과 강화유리를 회수하기 위해서 가장먼저 해결해야하는 문제는 태양전지 셀과 강화유리의 접착제로서 쓰이는 EVA수지의 제거이다. 종래의 기술에 따른 EVA수지를 제거하는 방법은 질소나 아르곤과 같은 불활성 기체에서 고온의 열을 사용하여 EVA수지의 녹는점을 이용하는 열분해법과, 고온의 질산에 침지하여 EVA수지를 녹임으로써 EVA수지를 제거하는 질산침지법 등이있다.[5,6] 그러나 기존의 방법들은 EVA수지를 완전히 제거하는데 몇가지 문제점들이 있다. 열분해법의 경우 태양전지 모듈크기에 따라 사용하여야하는 장비 및 로의 설치, 제작의 문제점이 있고, 열분해시 가교(강화유리와 태양전지 셀 사이에 EVA수지가 고온과 고압과정을 거쳐 폴리머가 되는 현상)된 EVA수지가 셀과 강화유리 표면에 잔존하여 제거하는데 어려움이 있다. 또한 질산침지법의 경우 강화유리와 셀 사이에 질산의 침투가 어려우며 질산의 온도를 고온으로 하여 EVA수지의 분해 속도를 높여도 EVA수지를 녹이는데 있어서 상당한 시간이 소요된다. 많은 시간을 들여 EVA수지를 녹이고 강화유리와 태양전지 셀을 회수한다 하더라도 EVA수지의 잔존물질인 백색물질이 셀과 강화유리의 표면에 남아서 유기용매로 제거해야 하는 2차과정을 거쳐야 하며, 2차과정후에도 청정한 표면상태의 강화유리와 태양전지 셀을 얻는 것이 매우 어렵다. 현재 표면 청정화 기술은 확립되어 있지 않은 상태이다. 이러한 회수과정을 거쳐 회수한 태양전지 셀은 표면에 전극물질, 무반사 코팅막, P-N 접합물질 등이 그래도 남아있기 때문에 셀 표면물질까지 제거해야만 순수한 실리콘을 얻을 수 있다. 그러므로 태양전지 폐 모듈을 재활용하기 위해서는 기존 방법들의 발전과 새로운 접근 방식이 필요하다. 이에 본 연구에서는 금속 및 자원 재활용을 위해 태양전지 폐 모듈의 주요 소재를 재활용하는 공정을 개발하였다. 유기용매를 사용하여 강화유리를 회수하였고, EVA수지는 열처리를 통하여 완전히 제거하였다. 특히, 혼산용액에 계면활성제를 첨가함으로 셀 표면물질을 모두 제거하고 높은 수율의 실리콘을 회수하였다. 이러한 기술개발은 실리콘 공급문제 해결, 태양전지 제조원가 및 폐기물 처리비용 감소 등과 같이 태양전지 산업에 긍정적인 효과를 줄 것으로 기대된다. 본 연구에 따른 방법에 의하여 얻어진 실리콘과 강화유리는 태양전지 모듈의 원자재로 재활용 될 것이다.

2. 실험 방법

실리콘을 회수하기 위하여 사용이 끝났거나 제조시 불량으로 판정된 태양전지 폐 모듈을 수급한다. Fig. 1은 일반적인 태양전지 모듈의 구성도이다. 도시한 바와

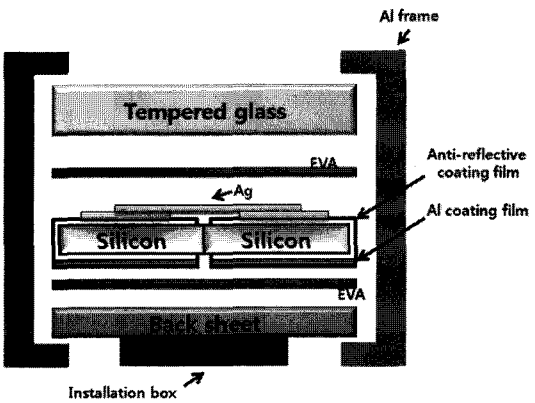


Fig. 1. The typical structure of c-Si PV modules.

같이, 태양전지 모듈은 양측 알루미늄 프레임에 지지되어 강화유리, EVA수지, 셀, 백 시트, 단자함등으로 구성되어 있다. 강화유리는 표면재로서 외부의 충격등으로부터 태양전지 셀을 보호하는 역할을 수행한다. EVA수지는 충진재의 역할을 수행하며 Ethylene과 Vinyl Acetate의 공중합체로서 투명성, 완충성, 탄성, 인장강도가 아주 우수한 Vinyl film이다. 태양전지 셀은 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 역할을 하는데 다수 개의 태양전지 셀이 전도성 리본에 의해 직렬 또는 병렬로 연결되어 사용된다. 전극물질은 은과, 주석, 구리등으로 이루어져 있다. 이때 태양전지 셀은 실리콘 웨이퍼위에 Atomic diffusion방법을 이용하여 P-N 접합층을 만든후 실리콘 자체가 가지는 빛 반사율(30-55%)을 떨어뜨려줄 산화이산화티탄으로 이루어진 무반사 코팅막을 앞면에 도포하고 뒷면은 알루미늄으로 코팅한다. 백 시트는 방수, 절연 및 자외선 차단의 역할을 하며 PVF, 폴리 에스터등으로 이루어져있다. 단자함은 태양전지 모듈의 접속단자와 전력선의 접속부를 수납체 내부에 수납하여 접속부 보호 및 누전 방지 등의 역할을 수행한다. 실리콘을 회수하기에 앞서 태양전지 폐 모듈로부터 알루미늄 프레임, 단자함, 백시트를 물리적 힘으로 떼어낸다. 다음으로 강화유리와 실리콘을 회수하기 위해서 두 물질의 접착제로 쓰이는 EVA수지를 제거한다. EVA수지는 유기용매에 의하여 녹거나 부푸는 특성을 가지고 있다.[7] 이에 실험에 사용할 유기용매를 선택하기 위한 기초실험을 수행하였다. 태양전지에 사용되기전의 EVA수지를 일정한 크기(5.0×30.0×0.5 mm)로 잘라 실온에서 10 ml의 유기용매에 2일동안 담지하였다. 담지결과에 따라 사용할 유기용매로 가격과 안정성면에서 우수한 톨루엔을 선택하여 사용하였다. 톨루엔에 태양전지 폐 모듈을 실온에서 담지하였을 경우 14일후 EVA 수지가 완전히 부풀어 강화유리가 회수된다. 이때 온도를 100°C로 유지하게 되면 강화유리가 회수되는 시간이 2일로 단축된다. 따라서 실험결과에 따라 태양전지 폐 모듈을 톨루엔에 담지하고 100°C에서 48시간 유지하였다. 48시간 후, EVA수지가 부풀어 올라 강화유리와 셀이 분리된다. 다음단계로 셀에 남아있는 EVA수지를 제거하기 위해 불활성기체상태, 600°C에서 1시간동안 열처리하였다. 이때 불활성 기체는 Ar gas를 사용하였고, 200 ml/min의 속도로 흘려보냈다. EVA수지의 효율적인 분해를 위해 알루미나 보트를 사용하여 열처리 하였다. 열처리 후, EVA수지가 제거된 태양전지 셀을 로에서 꺼내 실온에서 24시간 보관하였다. 최종적으로, 회수된 태양전지 셀 표면의 전극물질, 무반사 코팅막, P-N 접합층을 제거하기 위해 혼산용액을 제조하였다. 혼산용액은 증류수(60%)/질산(30%)/불산(5%)/황산(2.5)%/초산(2.5%)의 비율로 제조하였다. 제조한 혼산용액은 한시간동안 200rpm의 속도로 교반시켜 충분히 혼합되도록 한다. 다음으로 EVA수지가 제거된 태양전지 셀을 혼산용액에 담지하고 실온에서 20분, 30분, 40분, 50분, 60분간 유지하여 시간에 따른 실리콘 회수율을 관찰하였다. 실험결과에 따라 시간을 20분으로 고정하였고 다음으로 실리콘의 회수율을 높이기 위하여 계면활성제를 추가하여 실험을 수행하였다. 계면활성제의 양에 따른 실리콘 회수율을 관찰하기 위해 혼산용액 총 무게의 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 25%씩 첨가하여 실온에서 20분동안 유지하였다. 이때 사용되는 계면활성제는 관동화학의 CMP-MO2 비이온계면활성제이다. 실험결과에 따라 계면활성제는 20%로 고정하였다. 다음으로 교반에 따른 실리콘 회수율을 보기 위하여 혼산용액 총 무게의 20%에 해당하는 계면활성제를 첨가한 혼산용액에 회수된 태양전지 셀을 20분동안 담지하고 초음파를 쏘아주거나 스티어링을 통한 교반을 실시하였다. 이때 교반 속도는 200 rpm이었다. 상기와 같은 과정을 통하여 셀 표면물질이 모두 제거됨이 관찰되면 용액 밖으로 실리콘을 회수하고 증류수로 닦고 실온에서 보관한다. 실험이 완료된 후 ICP-AES를 이용하여 실리콘의 회수율을 정량적으로 평가하였다. Fig. 2는 태양전지 폐 모듈로부터 강화유리와 실리콘의 회수과정을 순서도 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

먼저 강화유리를 회수하기 위해 유기용매를 이용하였다. 실험결과는 Table 1과 같다. 결과를 통하여 테트라히드로퓨란, 트리클로로에틸렌, *o*-디클로로벤젠, 톨루엔 등이 EVA수지 제거를 위해 효율적인 용매들임을 알 수 있다. 상기 4가지 용매는 가교되기전 EVA수지를 짧은 시간동안 녹이거나 팽창시키는 성질을 가지고 있다. 이중 톨루엔의 경우 다른 유기용매에 비해 발암성이 없고, 가격적인 면에서 우수하기에 선택하여 실험을 사용하였다. 알루미늄 프레임, 단자함, 백 시트를 제거한 태양전지 폐 모듈을 톨루엔에 담지하고 100°C에서 48시간 유지하면 강화유리와 태양전지 셀 사이의 EVA수지가 부풀어 올라 두 부분이 분리된다. 이때 태양전지 셀은 완전히 깨진다. 실제 태양전지 모듈 제조시 EVA 수지는

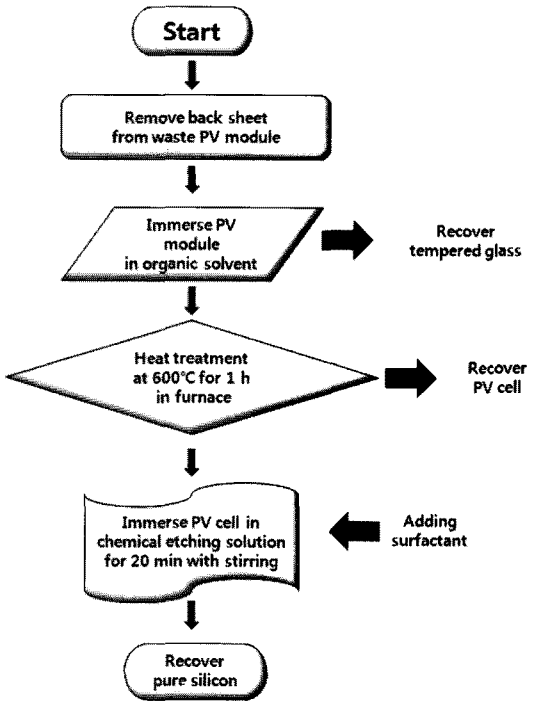


Fig. 2. Schematic flow chart for recovering tempered glass from waste PV modules using organic solvents.

고온과 고압에 의해 강화유리와 태양전지 셀 사이에서 가교현상이 일어난다. 이로 인해 태양전지 내부의 EVA 수지는 가교와 비가교의 두 부분으로 나뉜다. 따라서 태양전지 폐 모듈을 유기용매에 담지하게 되면 EVA수지가 유기용매에 의해 녹는 부분은 강화유리와 셀이 닿지 않는 비가교부분이며 팽창되는 부분은 셀과 강화유리가 맞닿는 가교부분이다. Fig. 3은 EVA수지의 가교와 비가교부분을 나타내고 유기용매의 작용을 개략적으로 나타낸 그림이다. EVA수지가 완전히 부풀게 되면 강화유리가 분리되고 부풀어 오른 EVA수지가 붙어 있는 셀을 회수할 수 있다. Fig. 4는 회수된 강화유리의 사진이다. 회수된 강화유리의 표면은 깨끗하고 바로 재사용이 가능하다. 강화유리가 먼저 회수되고 태양전지 셀이 깨어짐 따라 회수하고자 하는 태양전지 셀의 부피가 상당히 작아진다. 그 결과로 기존 열분해법이 가지고 있던 태양전지 모듈 크기에 따른 로의 크기와 설치문제를 해결할 수 있다. Fig. 5는 부푼 EVA수지에 깨어진 태양전지 셀이 붙어있는 사진이다. 다음으로 EVA수지를 완전히 제거하기 위하여 EVA수지의 녹는점을 이용하였다. 과거 연구 결과에 따르면 가교된 EVA수지는 460°C 부근에서 분해가 된다. 이에 600°C고온을 이용하여 EVA 수지를 완전히 제거하고 태양전지 셀을 회수하였다. 그러나 열처리의 경우 EVA수지의 탄화를 초래할 수 있다. EVA수지의 탄화를 막기 위해서 불활성기체를 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 불활성기체는 아르곤(Ar) 가스이다. 부푼 EVA수지가 붙어 있는 회수된 태양전지 셀을 로에 넣고 아르곤 가스를 불어 넣어주면서 600°C에서 1시간동안 열처리를 하면 EVA수지가 모두 제거되고 태양전지 셀만 남게된다. Fig. 6은 회수된 태양전

Table 1. Sheet effects of various organic solvents on EVA

solvent	1 min	30 min	120 min	210 min	24 h	48 h
2-Propanol	×	×	×	×	×	×
4-Methyl-2-pentanone	△	△	△	△	△	△
Petroleum benzene	△	△	△	△	△	△
Tetrahydro furan	○, △	◎	◎	◎	◎	◎
Trichloro ethylene	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Toluene	◎	◎	◎	◎	◎	◎
o-Dichloro benzene	△	◎	◎	◎	◎	◎
Glycerin	×	×	×	×	×	×
Acetone	×	×	×	×	×	×
Ethylalcohol	×	×	×	×	×	×
Ethylene glycol	×	×	×	×	×	×

◎: dissolved, ○: separated, △: swelled, x: no change

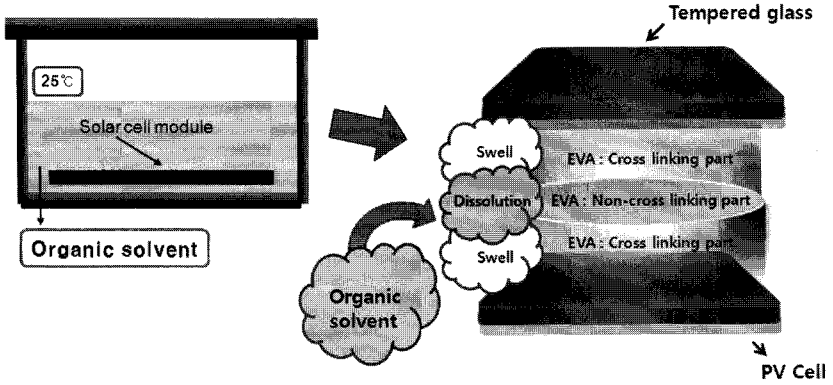


Fig. 3. The schematic operations on EVA in organic solvent.

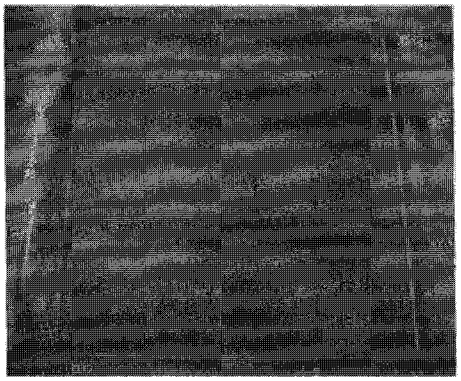


Fig. 4. Photograph of the tempered glass recovered using organic solvent.

Fig. 5. Photograph of the PV cell surface after EVA swelling.

지 셀이다. 회수된 태양전지 셀은 탄화의 흔적이 관찰되지 않았다. 다음으로 순수한 실리콘을 회수하기 위해서 태양전지 셀 표면물질을 제거하였다.[8]

제거되어야 할 태양전지 셀 표면물질은 다음과 같다.

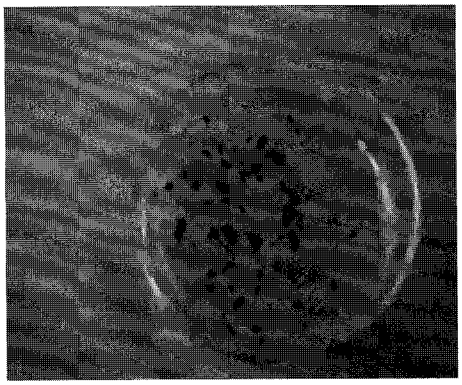


Fig. 6. Photograph of the recovered PV cell after EVA was removed.

셀 앞면 : P-N 접합층, 산화이산화티탄(무반사 코팅막)
셀 후면 : 알루미늄
전극물질 : 은, 주석, 구리

상기와 같은 물질을 제거하기 위하여 혼산용액을 제조하였다. 제조한 혼산용액은 다음과 같다.

증류수(60%)/질산(30%)/불산(5%)/황산(2.5)%/
초산(2.5%)=100%

회수된 셀을 상기 혼산용액에 실온에서 담지하면 용액속에서 산화, 환원반응이 동시에 일어나고 금속이온은 착화합물이 된다. 착화합물은 중심 금속이온 주변에 한 개 또는 그 이상의 분자나 이온이 결합된 형태이다. 착화합물과 물분자사이에는 강한 인력이 존재하기 때문에 혼산용액에 잘 녹는다. 일반적으로 질산은 용액속에서 산화제의 역할을 수행한다. 또한 불산은 염을 형성하는 속도가 질산만큼 빠르다. 이 두반응은 거의 동시에

일어난다. 즉, 혼산은 환원되면서 셀 표면의 금속물질을 산화시키고 산화된 금속물질은 용액속에서 착화합물 형태로 녹아 있게 된다. 그러나 제조된 혼산용액은 태양전지 셀의 표면물질뿐만 아니라 실리콘도 녹인다.[9,10]

$$Si+4HNO_3=SiO_2+4NO_2(g)+2H_2O$$

$$SiO_2+6HF=H_2SiF_6(l)+2H_2$$

그러므로 태양전지 셀을 혼산용액에 담지하였을 경우 최고의 회수율이 검출되는 최적의 반응조건을 찾아보았다. 첫번째로 실리콘이 혼산용액속에 들어가는 시간이 최소가 되면서 표면물질이 모두 녹는 최적의 시간을 찾는 실험을 수행하였다. 실험 결과는 Table 2에 나타내었다. 실험결과를 통해서 태양전지 셀을 혼산용액에 20분동안 담지하였을 경우 가장 높은 79%의 실리콘 회수율을 얻었다. 회수된 태양전지 셀을 10분동안 혼산용액에 담지하게 되면 표면물질이 모두 제거되지 않는다. 실리콘 회수율은 다음과 같은 과정을 통하여 측정하였다. 실험이 완료된 후 혼산용액을 ICP-AES 분석기를 이용하여 혼산용액속에 녹아들어간 실리콘의 양을 ppm단위로 분석한다. ppm단위의 실리콘 값을 mg단위로 변환한다. 다음으로 이값과 회수된 실리콘의 무게를 합하면 태양전지 셀의 초기 실리콘의 무게를 산출한다. 이로써 실리콘의 회수율을 정량적으로 나타내었다. 다음으로 높은 실리콘 회수율을 얻기 위하여 계면활성제를 첨가하였다. 본 실험에 사용된 CMP-MO2 비이온계면활성제는 친수성과 소수성의 분자를 모두 포함하고 있다. 따라서 표면에 쉽게 흡착하여 표면의 성질을 변화시킨다. 이러한 표면의 변화는 회수된 셀의 무반사 코팅막, 전극물질, P,N 접합층의 제거가 어렵도록 한다. 그 결과로 회수된 셀을 계면활성제가 첨가되지 않은 혼산용액 담지하였을 경우 계면활성제를 첨가한 혼산용액에 비해 좀더 빨리 불순물이 제거되어 실리콘이 혼산에 노출되는 시간이 더 길어져 더 많은 실리콘의 손실이 발생한다. 그러나 계면활성제를 첨가한 혼산용액의 경우 불순물의 제거가 상대적으로 오래 걸리게 되어 실리콘이 혼산에 노출되어 손실되는 시간이 짧아 보다 많은 실리콘을 얻을 수 있다. 계면활성제의 무게에 따른 실리콘 회수율의 변화를 관찰하기 위하여 혼산용액 총 무게의 0.1%, 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 25%로 계면활성제의 무게를 변화시켜 첨가하며 실험을 수행하였다. 실험결과는 Table 3과 같다. 결과에 따르면 계면활성제를 혼산용액에 첨가하였을 경우 계면활성제를 넣지 않은 혼산용액에 담지하였을 경우보다 5~10%높은 실리콘 회수율을 얻을 수 있었다. 이때 혼산용액 총 무게의 20%에 해당하는 계면활성제를 추가 첨가한 경우 가장 높은 87%에 해당하는 실리콘 회수율을 얻을 수 있었다. 계면활성제를 혼산용액 총 무게의 1% 이하를 넣었을 경우에는 넣지 않는 것과 같은 결과를 얻게 되어 일정량 이상의 계면활성제는 실리콘 회수율에 영향을 준다는 것이 관찰되었다. 다음으로 혼산용액의 분산에 따른 실리콘 회수율을 분석하기 위해 교반을 실시하였다. 교반은 초음파와 물리적 교반을 실시하였다. 이때 물리적 교반속도는 200 rpm이다. Table 4는 교반효과에 따른 실리콘 회수율이다. 교반은 용액과 셀 표면의 접촉기회를 늘려주고 확산층을 최소화해준다. 이에 따라 교반하지 않았을 시 셀 표면물질이 제거되는데 걸리는 시간이 20분이었던 반면, 물리적 교반을 하였을 경우 2분이 단축되면서 좀 더 높은 실리콘 회수율을 얻을 수 있었다. 상기 실험결과를 종합하여 회수된 태양전지 셀로부터 순수한 실리콘을 얻기 위한 최적의 조건을 확립하였다. 혼산용액 총 무게의 20%에 해당하는 계면활성제를 첨가한 혼산용액에 회수된 태양전지 셀을 18분동안 담지하고 200 rpm의 속도로 물리적 교반을 하면 90%이상의 높은 회수율로 실리콘이 회수된다. Fig. 7은 모든 실

Table 2. The yield of silicon vs. chemical etching time, in the case without surfactant

Immersing time in etching solution	Weight of silicon recovered (mg)	Weight of etching solution (mg)	Weight of silicon in etching solution		Yield (%)
			Si(ppm)	Si(mg)	
60min	210	62.78	1910	119.9	63.65
50min	258.5	63.24	2430	153.67	62.72
40min	362.7	62.96	2610	164.33	68.8
30min	294.9	63.43	1490	94.51	75.73
20min	366.8	63.94	1460	93.35	79.71

Table 3. The yield of silicon vs. rate of surfactant after etching for 20 min

The weight percent of surfactant in etching solution	Weight of silicon recovered (mg)	Weight of etching solution (mg)	Weight of silicon in etching solution		Yield (%)
			Si(ppm)	Si(mg)	
0	366.8	63.94	1460	93.35	79.71
0.1%	253.9	63.19	1066	67.36	79
0.5%	229.2	63.17	1077	68	77
1%	331.1	63.62	1324	84	79.7
5%	296.2	65.91	926	61	83
10%	307.8	67.96	788	53.55	85.18
20%	292	73.06	601	43.9	86.9
25%	234.7	73.75	679	50	82.43

Table 4. The yield of silicon by effect of agitation

effect of agitation	Weight of silicon recovered (mg)	Weight of etching solution (mg)	Weight of silicon in etching solution		Yield (%)	Time (min)
			Si(ppm)	Si(mg)		
Stir	239.4	69.54	374	26	90.2	18
Ultrasonic controller	210.5	73.23	470	34.4	86	20

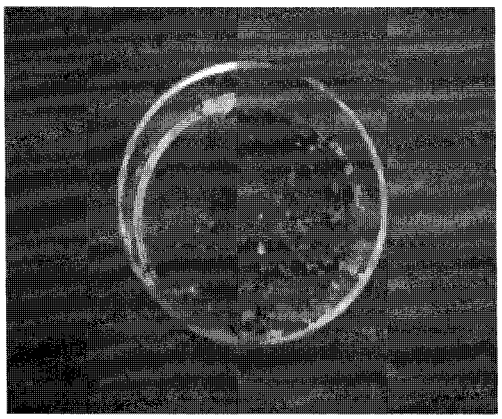


Fig. 7. Photograph of the pure silicon recovered using chemical etching solution.

험과정을 통하여 최종적으로 회수된 실리콘 사진이다. 다음으로 회수된 실리콘의 순도를 측정하였다. 일반적으로 태양전지 모듈제조에 사용되는 실리콘은 4N또는 5N급이다. 혼산용액속에 들어있는 불순물은 Table 5와 같다. 결과에 따르면 금속 불순물은 1.3 ppmw이다. 이것을 퍼센트로 환산하면 0.0013%이다. 순도 계산은 다음과 같다.

회수된 셀의 총금속순도(100%)
- 실리콘을 제외한 금속(불순물)의 순도 (0.0013%)
= 회수된 실리콘의 순도 (99.9987)%

이로써 회수된 실리콘은 4N급으로 태양전지 모듈제조의 사용에 적합하다. 최종적으로 회수된 실리콘은 용

Table 5. An amount of metal impurities measured by ICP-AES

Elements	Metal electrodes					Anti-reflective layer
	Ag	Cu	Pb	Sn	Al	Ti
Concentration (ppmw)	ND	ND	ND	ND	0.8	ND

ND : No Detection
ICP-AES device has the detection limit of 0.1 ppm.

용과정을 통하여 고순도의 실리콘 웨이퍼로 제조되어 c-Si계 태양전지의 주요소재로 재활용될 것으로 기대한다.

4. 결 론

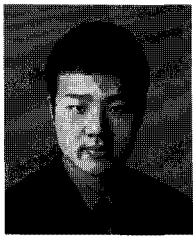
본 연구에서는 태양전지 폐 모듈로부터 강화유리와 실리콘을 회수하는 실험을 수행하였다. 보다 높은 실리콘 회수율을 갖기 위해 시간, 계면활성제의 양, 교반효과등과 같은 다양한 변화를 주어 최적의 실험적 조건들을 찾아 보았고, 이에 다음과 같은 결론을 얻었다. 먼저 수급한 태양전지 폐 모듈의 알루미늄 프레임, 단자함, 백시트를 물리적 힘으로 분리하였다. 다음으로 태양전지 폐 모듈을 톨루엔에 담지하고 100°C에서 48시간 유지하여 EVA수지를 부풀게하여 강화유리를 손상없이 회수하였다. 남은 EVA수지는 아르곤가스상태하에서 600°C에서 1시간동안 유지하여 모두 제거하였다. EVA 수지가 제거된 태양전지 셀의 전극물질, 무반사코팅막, P-N 접합층등과 같은 표면물질을 제거하기 위해 증류수(60%)/질산(30%)/불산(5%)/황산(2.5)%/초산(2.5%)으로 혼산용액을 제조하였다. 특히, 실리콘 회수율 높이기 위하여 위하여 혼산용액에 물리적 교반과 혼산용액 총 무게의 20%에 해당하는 계면활성제를 첨가하였다. 이 때 교반속도는 200 rpm이다. 회수된 태양전지 셀을 상기에서 제조한 혼산용액속에 실온에서 18분간 담지하고 교반하여 표면물질을 모두제거하였다. 90%이상의 높은 회수율로 실리콘이 회수되었다. 회수된 실리콘은 4N급으로 재용융 과정을 통해서 고순도의 실리콘으로 재사용되어 c-Si계 태양전지의 주요소재로 재활용될 것이다. 이러한 연구 결과는 c-Si 계 태양전지에서 주요 소재인 실리콘 및 강화유리의 수급문제를 해결하기 위한 기초적인 자료로서 활용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

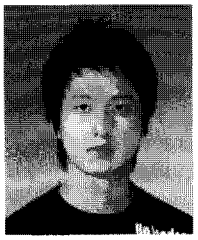
참고문헌

1. Wang, T. *et al.*, 2008 : *A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications*, J. cryst. growth, **310**, pp. 3403-3406.
2. Sarti, D., Einhaus, R., 2002 : *Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **72**, pp. 27-40.
3. Dold, P., 2004 : *Analysis of microsegregation in RF-heated float zone growth of silicon-comparison to the radiation-heated process*, J. cryst. growth, **261**, pp. 1-10.
4. Fthenakis, V, M., 2000 : *End-of-life management and recycling of PV modules*, Energy Policy, **20**, pp. 1051-1058.
5. Bohaland, J. R., Anisimov, I. I., 1997 : Possibility of recycling silicon PV modules, pp1173-1175, Proc. of 26th IEEE PVSC, Anaheim-America, 29 September - October 3 1997.
6. Bruton, T. M. *et al.*, 1994 : Re-cycling of high value, high energy content components of silicon PV modules, pp. 303-304, Proc. of 12th EC-PVSEC, Amsterdam-Netherlands, 11-15 Apr 1994.
7. Doi, T. *et al.*, 2001 : *Experimental study on PV module recycling with organic solvent method*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **67**, pp. 397-403.
8. Radziemska, E. K., Ostrowski, P., 2010 : *Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules*, Renew. Energy, **35**, pp. 1751-1759.
9. Zhang, L., Ciftja, A., 2008 : *Recycling of solar cell silicon scraps through filtration, Part I:Experimental investigation*, Energy Mater. Sol. Cells, **92**, pp. 1450-1461.
10. Choo, S. T., Choi, S. K., 2003 : *Aluminum development of nitric acid free de-smut solution for the alloy in the alkaline etching*, Theories and Applications of Chem. Eng, **9**, pp. 2348-2351.



姜 錫 旻

- 2007년 충남대학교 화학과 이학사
- 2009년 충남대학교 화학화 이학석사
- 현재 한국화학연구원
  에너지소재연구센터 박사과정연구원

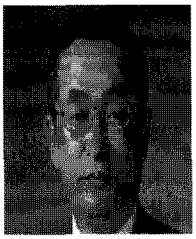


劉 成 烈

- 2009년 충남대학교 화학과 이학사
- 현재 한국화학연구원
  에너지소재연구센터 석사과정연구원

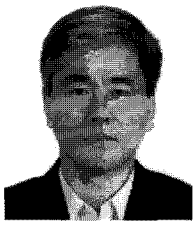
李 珍 雅

- 2007년 충남대학교 화학과 이학사
- 2009년 충남대학교 화학화 이학석사
- 현재 한국화학연구원
  에너지소재연구센터 연구원



夫 奉 炫

- 1977년 서울대학교 자연과학대학 이학사
- 1979년 서울대학교 대학원 물리화학 이학석사
- 1984년 Washington University 화학과 (물리화학) 이학박사
- 현재 충남대학교 화학과 교수



柳 鎬 鎭

- 현재 한국화학연구원
  에너지소재연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제 16권 5호 참조