

폐 실리콘 태양광 모듈로부터의 실리콘 회수의 친환경적 접근 및 실리콘 분말 재활용

김가민¹ · 안효진² · 장효식^{3*}

¹충남대학교 에너지과학기술대학원, (현)한국과학기술기획평가원

²서울과학기술대학교 신소재공학과, 교수

³충남대학교 에너지과학기술대학원, 교수

Eco-friendly Approach of Silicon Recovery from Waste Silicon Photovoltaic Modules and Recycling of Silicon Powder

Kim Ga Min¹ · Ahn Hyo-jin² · Chang Hyo Sik^{3*}

¹Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Present Addresses: KISTEP

²Professor, Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology

³Professor, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

[†]Corresponding author: hschang@cnu.ac.kr

Abstract

This paper presents an eco-friendly approach for reducing chemical solutions in the chemical process of recovering silicon from a silicon solar cell separated from a waste solar panel. Methanesulfonic acid or laser ablation was used to remove Ag metal electrodes instead of nitric acid. These processes can reduce the use of chemical acid solutions by 50% in our reference process consisting of nitric acid and hydrochloric acid. The purity of the recovered silicon powder measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy was more than 99.99% (4N). The feasibility of anode material for secondary batteries was tested by manufacturing recycled silicon powder and SiC powder using the recovered silicon. When the recovered silicon powder and high-purity silicon powder were mixed with the SiC powder, the initial capacity was 1256 mAh/g.

Keywords: 결정질 실리콘 태양전지(Crystalline silicon solar cell), 폐태양전지(Waste solar cell), 태양광모듈(Photovoltaic module), 재활용(Recycling), 순도(Purity)

1. 서론

기후변화에 따른 청정에너지 생산을 확대하려는 전 세계적인 노력으로 지난 수십 년 동안 태양광 발전을 통한 전력 생산이 급증했으며, 전 세계적으로 소비되는 에너지의 상당 부분을 생산할 것으로 예상되어 주요 글로벌 에너지원 중 하나가 될 것이다. 태양광 기술

 OPEN ACCESS



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.43, No.2, pp.25-31, April 2023
<https://doi.org/10.7836/kjes.2023.43.2.025>

pISSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 11 January 2023

Revised: 21 February 2023

Accepted: 23 February 2023

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 지난 20년간 결정질 실리콘 태양전지의 급격한 기술 개발 및 저가화를 바탕으로 많은 태양광 발전이 보급되었다. 향후에도 EU재생에너지 패스트트랙, 리파워 EU (REPower EU), 미국 인플레이션 감축법(IRA)등과 같은 정책으로 전 세계 태양광 설치량은 더욱 증가될 것이다¹⁾. 이렇게 태양광 산업의 발전과 설치 용량의 증대로 많은 양의 태양광 모듈이 수명이 다한 것들이 발생되면서 또 다른 환경 문제를 야기한다. 30년 정도의 태양광 발전에 대한 유용한 수명이 끝나면, 태양광 모듈은 폐기물 형태로 남게 되어서 수명이 다한 폐태양전지 관리는 점차 중요한 환경 문제가 되고 있다. 또한, 태양전지의 재료인 실리콘을 생산하는데 많은 에너지 소비의 집약적인 과정이어서, 폐태양전지로부터 실리콘을 회수하는데 필요한 에너지와 비용은 실리콘을 직접 제조하는 것보다 경제적인 일 수 있다. 따라서 폐태양광 패널의 회수는 에너지 낭비와 환경오염을 줄일 수 있다. 2012년에 유럽 연합은 공식적으로 폐전기전자장비(Waste electrical and electronic equipment, WEEE) 지침을 개정하여 태양광 부품을 폐기된 전자장치로 추가하여 태양광 모듈은 전자 폐기물 관리 시스템에 포함되며, 수집 및 재활용되어야 한다²⁾. 새롭게 출시된 태양광 폐기물 관리 규정에서는 수명이 다한 모든 태양광 패널은 적절하게 처리해야 한다.

결정질 실리콘 태양광 모듈이 태양광 시장의 90% 이상을 점유하고 있으며, 이러한 결정질 실리콘 태양광 모듈은 알루미늄 프레임, 유리, EVA (Ethylene Vinyl Acetate), 태양전지, back sheet, 정션박스(junction box)로 구성되어 있으며, 이 모듈에는 실리콘, 은, 구리, 주석 및 납과 같은 유용 소재들과 포함하고 있는데 이러한 유용한 소재들을 회수하기 위해서는 다수의 공정이 필요하게 된다. 폐태양광 모듈의 해체는 먼저 알루미늄 프레임과 정션 박스를 물리적으로 먼저 제거하게 된다. 그런 다음 태양광 모듈은 크게 화학적, 기계적, 열적 방법에 의해 전면유리와 밀봉제인 EVA분리를 통해 폐 태양전지만 남기게 된다. 태양광 모듈에 사용되는 결정질 실리콘 태양전지는 스크린 프린팅 기반으로 하여 제조되며, 에미터층, 반사 방지막, 금속전극들로 이루어져 있다³⁾. 그러므로, 태양전지에 형성된 은 전극, 알루미늄 전극, 표면 패시베이션/반사방지막 층을 제거해야 한다. 이런 과정 중에서 증착된 박막층(SiO_x, SiN_x, Al₂O₃층)과 금속류들이 산(acid)용액 식각공정들을 통하여 제거되어지게 되면서 분리된다. 실리콘을 회수하기 위해서는 비교적 저렴한 화학적 방법에 의해 H₂SO₄, HNO₃, H₂O₂, HCl, HF, H₂SiF₆, H₃PO₄, KOH 등 10여종의 다양한 화학 용액을 사용하고 있다⁴⁻⁶⁾. 고순도의 실리콘을 회수하기 위해서는 실리콘층과 반응한 금속 전극 성분과 박막층의 일부 잔류한 성분들을 표면에서부터 추가적인 제거 공정이 필요하다. 따라서 사용된 화학약품 비용 및 폐액 처리 비용 등이 많이 발생되고 있어 이에 대한 사용량 감소 및 효율적인 처리 방안이 요구된다. 이전에 보고된 바와 같이⁴⁾, 실리콘 회수 공정은 주로 질산(HNO₃), 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 수산화칼륨(KOH) 수용액을 사용하여 총 4단계에 걸쳐 제거 대상층을 제거한다. HNO₃ 용액과 HCl 용액을 이용해 전·후면 금속 전극이 제거할 수 있고 H₂SO₄ 용액과 KOH 수용액을 통해 반사방지막, 에미터, 후면 전계층이 제거되어 깨끗한 실리콘이 회수된다.

본 연구에서는 금속 전극을 제거할 때 사용되는 질산과 염산의 사용을 자제하거나 감소시키기 위하여 친환경적 methanesulfonic acid (MSA) 용액을 사용하였다⁷⁾. MSA는 취급하기 쉬우며, 높은 금속용 용해도와 낮은 독성을 가지고 있지만 비싼 가격으로 은 회수시 재활용할 수 있는 공정이 개발되어 있어 본 공정에 적용하였다⁸⁾.

또다른 접근 방법으로 은 전극 제거시 화학적용액을 배제하고 레이저 식각 공정으로 금속 전극을 제거하였다. 친환경적으로 회수된 실리콘과 이 실리콘으로 직접탄화법으로 제조된 탄화규소 분말의 응용 가능성을 실험하였다.

2. 실험 및 결과

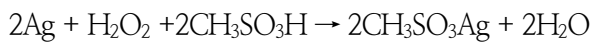
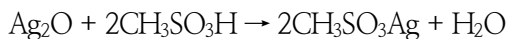
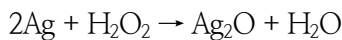
2.1 MSA 용액을 이용한 은 전극 제거

태양광 모듈에서 분리된 폐 결정질 실리콘 태양전지 30 g을 기준으로 사용하여 실험을 진행하였다. 결정질 실리콘 태양전지의 전면 전극과 후면 전극 그리고 반사방지막과 산화막 등의 이물질 제거하기 위해서는 일반적으로 4가지 공정으로 순서로 진행된다. 실리콘 태양전지의 표준 회수 공정 방법을 Table 1에 정리하였다. 질산과 염산을 이용하여 전면전극 은과 후면전극 알루미늄을 제거하게 되고, 세 번째 공정에서 반사방지막인 SiNx층과 산화막을 제거한다. 마지막으로 KOH용액을 이용하여 실리콘에 잔존하는 후면전계층 등을 제거하여 4N급 이상의 실리콘을 회수할 수 있다.

Table 1 Reference process step for Si recovery

Process step	Solution	Solid-liquid ratio	String	Temperature	Time
1	HNO ₃ 15 wt%				
2	HCl 36 wt%				
3	NH ₄ HF ₂ (5 ~ 10%):H ₂ O ₂ (5 ~ 10%): H ₂ SO ₄ (15 ~ 20%):DI water (60 ~ 75%)	30	250 RPM	20°C	20 min
4	KOH 10 wt%				

MSA용액을 이용하여 산용액을 이용하는 기존 공정 1,2번의 공정을 하나의 공정으로 단축하여 진행할 수 있는지 실험하였다. 단축된 공정을 Table 2에 정리하였다. MSA와 과산화수소(30 wt%)를 1:1비율로 용액을 제조하여 다음과 같은 반응식에 의하여 전면전극 은을 제거할 수 있다.



전면전극인 은이 제거되면서 후면전극인 알루미늄도 같이 제거되며, Al-Si합금 영역 부분들만 남게 되고, 후속 식각공정(NH₄HF₂:H₂O₂:H₂SO₄:DI water)서 반사방지막 SiNx과 산화막이 제거된다⁴⁾. 마지막으로 KOH용액으로 실리콘 표면을 식각하여 잔존하는 이물질들을 모두 제거할 수 있다. Fig. 1에는 MSA를 이용하

여 3단계 회수 공정으로 단축 진행된 전면과 후면의 실리콘 SEM 이미지이다. Fig. 2에는 EDX (Energy dispersive x-ray spectroscopy) 분석을 통하여 실리콘 표면이 깨끗하게 제거되어 다른 이물질이 없는 것을 확인할 수 있다. 탄소 성분은 깨끗하게 제거된 실리콘 표면 위에 hydrocarbon이 오염된 공기중의 오염으로 판단된다. 기존 공정에서의 질산과 염산 용액을 사용하던 것을 MSA를 사용하여 공정을 줄임으로써 산용액의 사용량을 50%로 줄여 폐수량을 감소시킬 수 있다. 마지막 단계인 KOH 용액까지 포함하면 33%정도의 폐수를 줄일 수 있다.

Table 2 Reduced process step using MSA for Si recovery

Process step	Solution	Solid-liquid ratio	String	Temperature	Time
1	MSA : H ₂ O ₂ = 1:1				
2	NH ₄ HF ₂ (5 ~ 10%):H ₂ O ₂ (5 ~ 10%): H ₂ SO ₄ (15 ~ 20%):DI water (60 ~ 75%)	30	250 RPM	20°C	20 min
3	KOH 10 wt%				

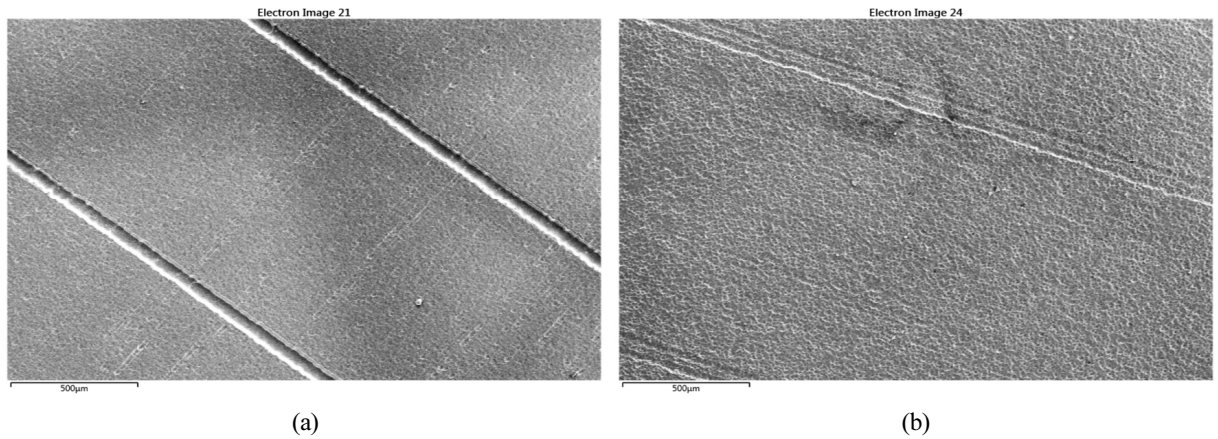


Fig. 1 (a) Front and (b) rear SEM images of silicon after the end of the KOH process in a process etched using MSA

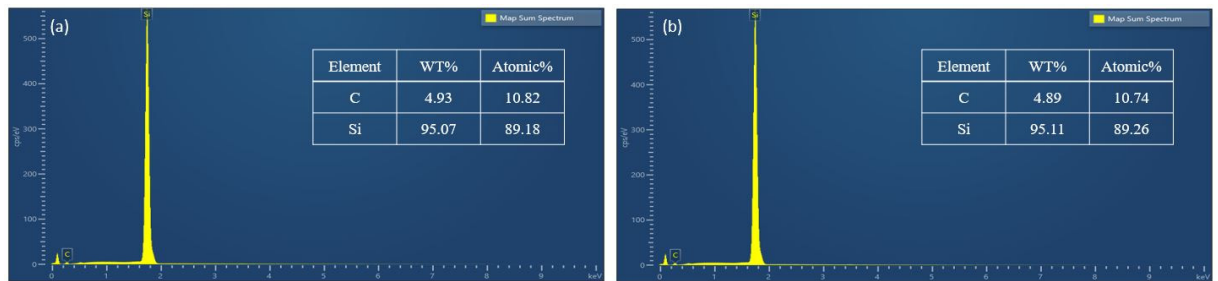


Fig. 2 (a) Front and (b) rear EDS of silicon after the end of the KOH process in a process etched using MSA

2.2 레이저를 이용한 은 전극 제거

두 번째 방법은 레이저(532 nm)를 이용하여 전면 은 전극을 제거하는 방법이다. 레이저 파워와 주입 전류, 스캔 스피드의 최적 조건을 통하여 파워 1.8 W, 전류 34.5 A, 스피드 50 mm/s의 조건을 확보하였으며, 이 조건으로 전면 은 전극을 제거하였다. 핑거 그리드 라인이 깨끗하게 제거되었으며, Fig. 3의 SEM 이미지에서 확인할 수 있다. 레이저를 통하여 은 전극을 제거하여 질산 사용을 하지 않기 때문에 산용액의 사용량을 줄일 수 있었다. 이후 다른 원소 제거 공정은 동일하게 진행하였다. 염산(10 wt%)을 이용하여 알루미늄 후면 전극을 제거하고 MSA용액 사용 공정에서와 같이 혼합용액을 이용한 질화막/산화막을 제거, KOH를 이용한 실리콘 표면 식각을 진행하여 실리콘을 회수할 수 있었다.

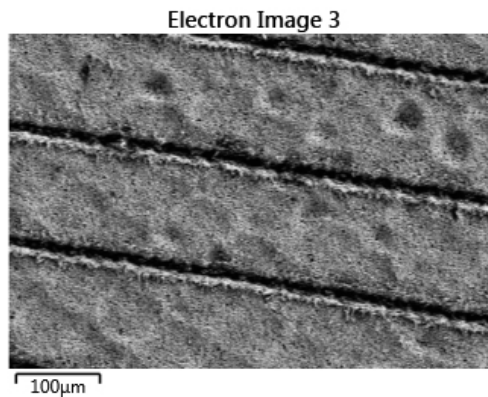


Fig. 3 SEM image of Si removed by laser ablation of Ag electrode

MSA와 레이저 식각을 이용하여 회수된 실리콘을 유도 결합 플라즈마 분광기(Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES) 분석을 통해 회수된 실리콘의 순도를 측정하였다. 각 방법에 의한 순도는 99.997%와 99.999%로 4N이상의 순도를 나타내었으며 그 성분에 따른 함량을 Table 3과 Table 4에 나타내었다. MSA를 이용한 제거 방법에서는 은과 알루미늄이 미량 검출되었는데 이는 용액에서 재침전되어 묻어나온 것으로 판단된다.

Table 3 Purity of recovered Si using MSA process

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ag	11.8	K	< 0.001
Al	4.9	Mg	0.013
B	< 0.001	Mn	< 0.001
Ca	< 0.001	Mo	< 0.001
Cr	< 0.001	Na	2.25
Cu	< 0.001	P	< 0.001
Fe	< 0.001	Pb	< 0.001

Table 4 Purity of recovered Si using laser ablation process

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ag	2.3	K	< 0.001
Al	< 0.001	Mg	< 0.001
B	< 0.001	Mn	< 0.001
Ca	< 0.001	Mo	< 0.001
Cr	< 0.001	Na	1.09
Cu	< 0.001	P	< 0.001
Fe	< 0.001	Pb	< 0.001

2.3 Si 및 SiC분말

회수된 실리콘 분말의 부가가치를 높이기 위한 여러 응용 기술들을 개발 중인데, 그 중에 유망해 보이는 탄화규소(SiC)의 활용에 대하여 평가하였다. 이전에 보고된 결과와 같이⁴⁾, 회수된 4N급 순도의 실리콘을 밀링하여 분쇄하였다. 분쇄된 실리콘 분말은 전기로에서 직접탄화법을 사용하여 탄소와 반응하여 탄화규소 분말을 합성하였다. 이 탄화규소를 이용하여 구조용 세라믹 재료로 성공적으로 사용되었으며, 같은 방법으로 제조된 탄화규소 분말을 이차전지 음극재료로의 초기 용량을 Fig. 4에 비교하였다⁸⁾. 회수된 실리콘 분말은 초기용량 3148 mAh/g을 나타내었으나, 탄화규소분말은 30.2 mAh/g으로 매우 낮게 나타내었다. 이는 탄화규소의 순도가 99.98%로 낮거나 고온에서 생성된 탄화규소 치밀화된 결정 때문으로 생각되지만 추가적인 원인분석과 개선이 필요하다. 현재의 탄화규소 분말을 그대로 사용할 수는 없으며, 회수된 실리콘 분말과 고순도의 실리콘 분말을 혼합하여 탄화규소분말과 섞어서 사용했을 때 초기용량이 1256 mAh/g로 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 초기 충방전 효율이나 용량 유지율은 음극재로 적용하기 위한 개선이 필요하다.

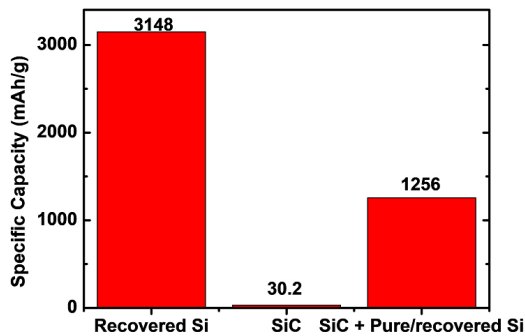


Fig. 4 Specific capacity of SiC powder made of recovered Si and recovered Si

3. 결론

폐 실리콘 태양전지로부터 실리콘을 회수하기 위한 친환경적인 접근법으로 MSA와 레이저를 이용한 전극 제

거 방법들을 제시하였다. 이 두 가지 방법을 사용하여 은 전극 제거시 사용되는 질산 용액을 사용하지 않기 때문에 전체 화학 용액은 33%를 감소하였으며, 산용액 사용량 기준으로는 50%를 감소시킬 수 있었다. 제시된 친환경적인 실리콘 회수 방법은 4N급의 순도를 나타내었고, 동일하게 제조된 탄화규소 분말의 순도와 특성도 동등하였다. 또한 회수된 실리콘 분말과 이를 이용하여 제조된 탄화규소 분말은 적절한 처리를 통하여 이차전지의 음극재료로서의 활용이 가능할 것이다.

후기

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 재활용저해제품 순환이용성 개선 기술개발사업 지원을 받아 수행한 결과입니다(과제번호 : 2020003100001).

회수된 실리콘의 SiC분말 제조는 (주)플러스 매니저의 도움을 받아 진행하였습니다.

REFERENCES

1. PV infolink, RE+: IRA Attracts Investments to the U.S., 2022. <https://www.infolink-group.com/energy-article/re-ira-attracts-invest-ments-to-the-US>. last accessed on the 9th April 2023.
2. European Parliament, European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE, Official Journal of the European Union, Vol. 197, pp. 38-71, 2012.
3. Huang, W. H., Shin, W. J., Wang, L., Sun, W. C., and Tao, M., Strategy and Technology to Recycle Wafer-Silicon Solar Modules, Sol. Energy, Vol. 144, pp. 22-31, 2017.
4. Kim, G.-M. and Chang H. S., SiC Powder Manufacturing through Silicon Recovery from Waste Si Solar Cells, Journal of the Korean Solar Energy Society, Vol. 41, No. 4, pp. 173-180, 2021.
5. Ahn, S.-S., Lee, J.-K., Ahn, Y.-S., Kang, G.-H., Chang, H. S., and Lee, J.-S., Environmentally Friendly Recovery of Silver from C-Si Solar Cell, Journal of the Korean Solar Energy Society, Vol. 41, No. 6, pp. 19-29, 2021.
6. Yoon, D.-S., Ahn, Y.-S., Kang, G.-H., Chang, H. S., and Lee, J.-S., Silicon Recovery from Solar Module Waste by a Physical Method, Journal of the Korean Solar Energy Society, Vol. 42, No. 3, pp. 1-11, 2022.
7. Gernon, M. D., Wu, M., Buszta, T., and Janney, P., Environmental Benefits of Methanesulfonic Acid, Comparative Properties and Advantages, Green Chem., Vol. 1, pp. 127-140, 1999.
8. Kim, K.-H., Hu, W., Chang, H. S., and Ahn, H.-J., Binary Sulfuric Effect on ZnO Laminated Carbon Nanofibers Hybrid Structure for Ultrafast Lithium Storage Capability, J. Alloy. Compd. Vol. 896, 163148, 2021.