Bath-type 超音波 洗滌器를 利用한 태양전지모듈 接着劑 EVA(Ethylene Vinyl Acetate) 分解特性[†]

金榮珍 · [✉]李載寧

江原大學校 에너지·資源工學科

Decomposition of EVA(Ethylene vinyl acetate) used as an adhesion of photovoltaic(PV) module by ultrasonic irradiation in bath-type cleaner[†]

Youngjin Kim and [✉]Jaeryeong Lee

Dept. of Energy & Resources engineering, Kangwon National University

요 약

태양전지(Photovoltaic, PV) 모듈의 층간 접착제로 사용된 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)를 초음파 조사(irradiation)를 이용하여, 선택적으로 분해함으로써 모듈 내 실리콘웨이퍼(Si-wafer)로 제조된 셀(cell)을 분리, 회수하는 연구를 진행하였다. 본 실험에 사용한 초음파 발생장치는 bath-type의 초음파 세척기 (Output: 130 W, Frequency: 40 kHz)로, PV모듈과의 거리는 2 cm로 고정하고 유기 용매 종류, 농도, 온도를 조절하면서 EVA 분해 및 셀의 분리 최적 조건을 도출하였다. 55°C, 5 M인 조건에서는 용매 종류에 상관 없이 160 min 이내에 EVA층의 완전 분해는 가능하였으나, 분해과정 중 발현되는 팽창현상(swelling)에 의해 셀의 일부가 파손된 상태로 회수되었다. 반면에 65°C, 5 M조건에서는 셀의 파손이 억제된 상태로 회수 가능하였으며, 이는 온도 상승에 의해 EVA 성분의 분해속도가 상승되고, 이로 인해 EVA층의 팽창현상이 발현되기 전에 분해가 일어난 결과라고 판단된다.

주제어 : 태양전지 모듈, EVA(ethylene vinyl acetate), 초음파 조사, 태양전지 셀, 팽창현상

Abstract

Using ultrasonic irradiation, the separation and recovery of PV cell, made of silicon wafer, from PV module was carried out through selective decomposition of EVA used as an interlaminated binder. The ultrasonic cleaner of bath-type (Output: 130 W, Frequency: 40 kHz) was used as an ultrasonic apparatus in this research. With the fixed distance of 2 cm, from ultrasonic generator to PV cell, the experiment of EVA decomposition was performed in various organic solvents such as Toluene, Trichloroethylene, O-dichlorobenzene, Benzene. And also their concentrations and temperature was changed to survey the optimum conditions. However EVA can be decomposed perfectly at 55°C within 160 min in 5 M of all kinds of solvent, PV cell may be recovered with being damaged or broken severely. This damage may be resulted from the swelling of EVA in the process of decomposition. Whereas, at the condition of 5 M at 65°C, PV cell can be recovered with the state of minor damage or crack. This implies that the decomposition rate of EVA increases with an increase of temperature, thereby EVA can be decomposed before the swelling of EVA layer. Conclusively, it is possible for PV cell to be recovered within 40 min, at 65°C in 5 M, with less damage.

Key word : Photovoltaic module, EVA(ethylene vinyl acetate), Ultrasonic irradiation, Photovoltaic cell, Swelling

[†] 2011년 8월 2일 접수, 2011년 9월 2일 1차수정
2011년 10월 4일 2차수정, 2011년 10월 26일 수리

[✉] E-mail: jr-lee@kangwon.ac.kr

1. 서 론

최근 화석연료의 유한성으로 인한 가격상승, 수급 불안정의 산업적인 요소와 지구 온난화, 원자력 폐기물 처리, 일본의 원전사태와 같은 방사능 물질의 유출과 같은 환경적인 요소에 의해 전 세계적으로 신재생에너지에 대한 관심이 높아지고 이에 대한 산업화가 급속히 진행되고 있다. 그 중에서도 태양광발전은 가장 대표적인 무공해, 비고갈성 에너지원으로 최근 10년간 43%의 높은 성장률을 보이는 등 가장 효율적인 신재생에너지원으로 활용하기 위해 태양전지에 대한 연구와 발전설비 생산이 활발하게 진행되고 있는 실정이다.^{1,2)}

태양전지는 다수의 모듈로 구성되며, 대부분의 모듈은 강화유리/접착제/태양전지셀/접착제/백시트의 샌드위치 구조로 이루어져 있다. 모듈의 강도, 광투과도 향상을 위해 강화유리를, 후면 보호 및 열적 안정성을 위해 불소합유 플라스틱필름으로 백시트를 사용하고 있다. 또한 층간 접착제로는 빛 투과율 저하가 적은 polyvinylbutyral(PVB) 혹은 내습성이 우수한 ethylenevinylacetate(EVA)가 주로 사용되고 있다.

한편 태양전지 모듈은 전기 가격의 60%를 차지하고, 모듈가격의 60%는 결정질 실리콘으로 제조된 셀과 강화유리가 차지하고 있으며, 태양광산업 성장과 더불어 핵심소재의 생산량과 소비량이 급속히 증가하고 있어 태양전지 재활용기술의 개발이 시급한 실정이다.

모듈 재활용을 위한 가장 효율적인 방법은 접착성분의 분해를 통한 모듈 구성 소재층의 분리라고 판단되며, 이와 관련된 현재까지 발표된 관련기술로는, 유기용매법, 질산법, 열분해법, 유동층 연소법등이 조사되었다.³⁻⁷⁾ 하지만 유기용매법과 질산법은 최소 25시간이상의 장시간 처리가 요구되고, 공정 중 발생하는 공정폐액의 2차 환경오염 요소가 존재하며 셀이 완전히 깨지는 단점을 가

지고 있다. 열분해법과 유동층 연소법은 450°C 이상의 고온상태가 요구되고, 공정 중 NOx 등 유해가스의 발생은 물론 셀의 파손이 발생하는 단점을 지니고 있어, 효율적인 재활용 공정으로 공정시간이 짧고, 열에너지 소비 및 유해가스 발생이 억제되는 처리공정 개발이 절실히 요구되고 있다.

저자는 유기용매 내에서 EVA 필름의 분해가 초음파 조사에 의해 향상되는 결과를 확인하였고⁸⁾, 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 실제 태양전지모듈을 대상으로 초음파에 의한 접착제 EVA의 분해 및 결정질 실리콘인 셀의 회수에 관한 실험을 실시하였다.

초음파 효과

초음파 효과는 음향 캐비테이션(acoustic cavitation)현상으로서 액상 내에서 발현하며, 다음의 연속적인 세 단계로 진행된다(Fig. 1). 압축, 팽창의 반복적인 과정에서 기포 핵 생성(nucleation), 생성된 기포 핵의 성장(bubble growth), 불안정한 상태에서의 기포 붕괴(collapse)가 그것이다. 특히 초음파가 액 중에 전달될 때 부압(negative pressure)이 발생하는 지점에서 공동(cavity)이 생성되고, 성장 후 붕괴단계에서 내부는 약 5000°C, 100 atm, 계면에서는 약 2000°C 정도의 고온과 강한 충격파가 반복적으로 생성되고 이를 반응에 사용하게 된다.⁹⁻¹¹⁾

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 방법

초음파 장치는 일반적으로 실험실에서 세척용으로 사용하는 초음파 세척기(2510E-DHT, Branson, USA)를 사용하였다(Fig. 2). Bath type의 이 장치는 밑면에 Output 130 W, Frequency 40 kHz인 2조의 초음파 발생장치가 장착되어 액 중 초음파를 발생시킨다(Fig. 2).

Fig. 1. Cycle and structure of cavitation induced by ultrasonic irradiation.

Fig. 2. The schematic of the experimental.

Bath 내부는 물로 채우고, 모듈은 500 ml 비이커에 셀 면이 아래로 향하도록 유기용매와 함께 투입하였다. 모듈과 초음파 발생장치인 밀면과의 거리는 2 cm로 고정하였다.

실험에 사용한 태양전지모듈은 $55 \times 25 \times 1$ mm 크기의 (주)에니솔라 제품으로, 이 모듈은 강화유리 대신 투광성 유기필름을 이용하고 있었다. 실험은 네 종류의 유기용매, Toluene(Daejung, 99.5%), Trichloroethylene(TCE, Daejung, 98.5%), O-dichlorobenzene(O-DCE, Daejung, 99.0%), Benzene(Daejung, 99.5%)의 농도를 1~5 M까지 변화시키고, 온도 (55, 65°C)와 반응시간 (10~160 min)을 조절하면서 EVA 분해 및 셀 회수상태를 조사하였다. EVA 분해율은 분해된 EVA 양이 용매에 비해 너무 소량이기 때문에 직접적인 정량분석이 곤란하여 셀과 투광성 필름사이에 분해된 면적을 통해 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\left(\frac{B}{A}\right) \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

여기서, A는 실험대상 모듈의 면적, B는 EVA 분해 실험 후 셀과 투명판 사이의 EVA가 분해되어 제거된 면적이다(Fig. 3).

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 반응온도 55°C에서, 각 용매별 초음파 조사 시간에 따른 EVA 분해율과 분해 후 모듈 상태 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 4(a) benzene의 경우, 1 M에서는 거의 분해가 일어나지 않았으나 3, 5 M에서는 20 min 이내의 초기에 급격히 분해가 진행되었고, 이후 조사시간 증가에 비례하여 분해율이 증가하는 경향

Fig. 3. The calculation method of the EVA decomposition in the PV module.

을 나타내었다. 5 M 조건에서는 80 min 이내에 EVA가 완전 분해 가능하였으나, 분해 후 셀의 가장자리가 파손됨을 알 수 있었다. 이러한 셀의 파손은 EVA 접착층이 투광면과 셀 사이 뿐만 아니라 셀과 후면의 백시트 사이에도 존재하고 있고, 후면의 EVA 접착상태에서 전면의 투광면과 셀 사이의 EVA가 분해되면서 일어나는 팽창현상(swelling)에 의해 발생된다고 판단된다.^{3,4)}

Fig. 4(b)는 용매를 O-dichlorobenzene로 사용하여 실험한 결과이다. 1 M 조건에서도 29% 정도의 분해가 가능하였고, 3 M 이상의 농도에서는 거의 비슷한 분해 경향을 나타내며 최종적으로는 5 M, 160 min에서 완전한 EVA 분해가 가능하였다. 용매 TCE의 경우(Fig. 4(c))는 농도증가에 따라 분해율이 비례하는 농도율속 반응으로 판단되며, 80 min 이내에 EVA 분해는 완료되었다. 또한 toluene(Fig. 4(d))의 경우 20 min 이내의 반응초기 분해율은 3 M 이상에서는 거의 비슷하였으나 반응 40 min 영역에서 큰 차이를 나타내어 5 M의 경우 40 min 이내 EVA가 완전히 분해됨을 확인할 수 있었다. 네 가지 용매 모두 EVA 분해속도는 다소 차이를 나타내었으나 완전 분해가 가능함을 확인할 수 있었고, 이 때 셀의 파손은 모든 용매에서 확인되었다. 앞서 언급한 바와 같이 셀 파손을 제어하기 위해서는 EVA 분해속도를 향상시켜야 한다고 판단되며, 이에 반응온도를 65°C로 증가시켜 완전한 분해가 확인된 5 M 조건에서 동일한 방법으로 실험을 진행하였다.

Fig. 5에서 보이는 바와 같이 용매의 온도를 65°C로 증가시킴에 따라 용매별 약간의 차이는 있으나 모든 용매에서 분해속도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 특히 O-DCB의 경우(Fig. 5(b))는 온도상승에 따른 분해속도

Fig. 4. The decomposition of EVA in PV module with the change of irradiation time at at 55°C((a) benzene, (b) O-dichlorobenzene, (c) trichloroethylene, (d) toluene)).

가 급격히 증가되어 반응온도가 EVA의 분해속도에 대한 결정조건으로 확인되었다. 모든 용매에서 EVA 분해는 40 min 이내에 모두 달성되었으며, toluene의 경우 (Fig. 5(d))는 초음파 조사 10 min으로 완전 분해가 이루어졌다. EVA 분해가 완료된 후, 모듈에 남아있는 셀의 상태를 보면, 용매온도 55°C 조건과 비교하여 파손이 거의 발생되지 않은 상태로 회수가 가능함이 확인되었다. 특히, benzene을 사용한 경우(Fig. 5(a))에는 셀의 파손이 없는 완전한 상태로 회수 가능하였다. 이러한 용매온도 증가에 따른 셀의 파손이 억제된 결과는 EVA의 분해과정에서 발현되는 팽창현상이 분해속도 상승에 따라 억제된 결과라고 사료되며, 용매별 셀 파손정도의

차이는 용매종류에 따라 EVA 분해과정과 분해과정 중의 팽창정도가 달라서 나타난 결과라고 판단된다.

4. 결 론

태양전지 모듈에 포함된 강화유리 및 결정질 실리콘으로 제조된 셀을 회수, 재활용하기 위해서 모듈 층간 접착제로 사용된 EVA 분해실험에 초음파를 이용하고, 초음파 조사시간, 용매종류 및 농도를 변화시켜 분해속도 및 회수 최적조건을 도출하고자 하였다. 용매온도 55°C 조건에서는, EVA 분해속도에서 용매별 약간의 차이는 있으나 용매농도 5 M에서 160 min 이내에 완전한 분해

Fig. 5. The decomposition changes of EVA in PV module due to temperature (55 and 65°C) with 5 M solvents ((a) benzene, (b) O-dichlorobenzene, (c) trichloroethylene, (d) toluene))

가 가능하였다. 하지만 EVA 완전 분해 후, 회수된 셀에서 상당한 파손이 진행됨이 확인되었다. 이에 반해 용매온도 65°C, 농도 5 M 조건에서는, EVA의 완전분해가 모든 용매에서 40 min 이내에 완료되었으며, benzene의 경우 파손이 전혀 없는 셀이 회수되는 등 EVA 완전 분해 후 회수된 셀의 파손도 상당히 억제됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 EVA 분해속도가 향상됨에 따라 팽창현상이 진행되기 전에 분해가 이루어져 셀의 파손이 억제된 결과라고 해석된다. 한편 용매별 EVA 성분의 분해과정과 팽창정도가 다소 차이가 있으며, 분해속도 제한요소 또한 다르게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2009501010005A).

참고문헌

1. 이수홍, 2006: *실리콘 태양전지*, Polymer Science and Technology, 17(4), pp. 400 -406.
2. 이재형, 2008: *태양전지 개발동향*, 한국정밀공학회지,

- 25(10), pp. 7- 22.
3. T. Doi, et al., 2001: *Experimental study on PV module recycling with organic solvent method*, Solar Energy Materials & Solar Cells, **67**, pp. 397-403.
 4. 강석민, 유성열, 이진아, 부봉현, 류호진, 2011: 태양전지 폐 모듈로부터 실리콘 및 강화유리 회수에 관한 연구, 한국자원리사이클링학회지, **20**(2), pp. 45-58.
 5. T.M. Bruton, R.D.W Scott, J.P. Nagle, 1994: *Re-cycling of High Value, High Energy Content Components of Silicon PV Modules*, Proc. of the 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., pp. 303-304, Amsterdam, Netherlands, 11-14 April 1994.
 6. J.R. Bohland, I.I Anisimov, 1997: *Possibility of recycling of silicon PV modules*, 26th IEEE PV specialist Conf., **26**, pp. 1173-1175, Anaheim, CA, 29 September-03 October 1997.
 7. L. Frisson D. Sandra, F. Brisard, 1998: *Cost effective recycling of PV modules and the impact on environment, life cycle, energy payback time and cost*, WCPEC-2, pp. 2210-2213, Vienna, Austria, 6-10 July 1998.
 8. 김도형, 김영진, 이재령, 2010: 초음파를 이용한 EVA 분해, 한국지구시스템공학회, **47**(5), pp. 647-652.
 9. 임봉빈, 김선태, 2002: 초음파분해반응에 있어서 회가스의 영향, 한국환경과학회지, **11**(7), pp. 749-755.
 10. 최현중 등, 2005: 초음파 캐비테이션을 이용한 디버링 기술, 한국정밀공학회지, **22**(9), pp. 14-19.
 11. Thompson. L.H., Doraiswamy. L. K., 1999: *Sonochemistry*, Ind. Eng. Chem. Res., **38**(4), pp. 1215-1249.

金 榮 珍

• 현재 강원대학교 에너지자원공학과 박사과정

李 載 寧

• 강원대학교 에너지자원공학과 교수
• 당 학회지 제15권 5호 참조