



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0039843
(43) 공개일자 2024년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 11/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22B 11/042 (2013.01)
C22B 3/065 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0118682
(22) 출원일자 2022년09월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물
세라믹소재종합지원센터)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
정현진
경상남도 진주시 영천강로 60, 103동 2401호(충무
공동, 진주 포레스트 부영)
정현성
경상남도 진주시 에나로175번길 12, 302동 1301
호(충무공동, 혁신도시중흥에스-
클래스센트럴시티3단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

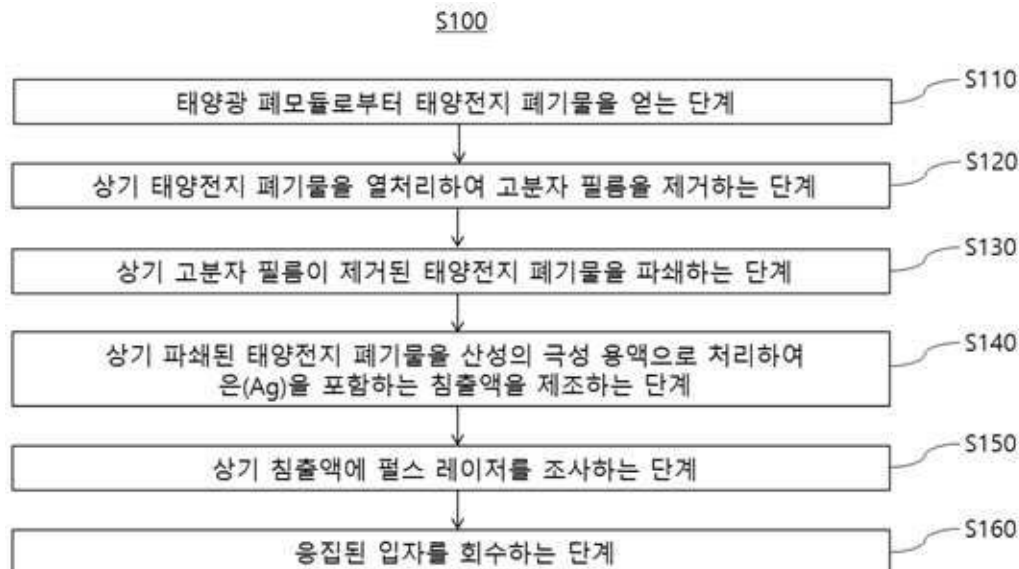
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 태양광 폐모듈로부터 은 입자의 회수 방법 및 이로부터 회수된 은 입자

(57) 요약

본 발명은 태양광 폐모듈로부터 은 입자의 회수 방법 및 이를 이용하여 회수된 은 입자에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 은(Ag) 입자의 회수 방법은 태양광 폐모듈로부터 분리된 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계; 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계; 및 응집된 입자를 회수하는 단계를 포함함으로써, 경제적이고 친환경적이면서 복잡한 공정 없이 순도 높은 은(Ag) 입자를 효과적으로 회수할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 7/007 (2013.01)

(72) 발명자

허수원

경상남도 진주시 예나로175번길 12, 302동 802호(충무공동, 혁신도시중흥에스-클래스센트럴시티3단지)

천란새

경상남도 진주시 호탄길22번길 10-1, 303호(호탄동, 누마루채)

김잔디

전라남도 순천시 팔마1길 25, 104동 1205호(연향동, 연향3지구대주피오레)

최명룡

경상남도 진주시 내동로348번길 10, 109동 206호(가좌동, 가좌그린빌주공아파트)

이승준

경상남도 창원시 의창구 대봉로 27, 304동 601호(봉림동, 엘에이치피닉스포레)

유이슬

경상남도 진주시 가호로 26, 204동 1005호(가좌동, 진주가좌주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018834
과제번호	ARQ202201723001
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	SECRET PROJECT
연구과제명	SECRET PROJECT
기 여 율	80/100
과제수행기관명	SECRET PROJECT
연구기간	2022.04.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157477
과제번호	2022R1C1C1011361
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	친환경 펄스 레이저 기술을 이용한 차세대 전장용 세라믹 커패시터를 위한 페로브스카이트 기반 소재 개발

기 여 율	15/100
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415181794
과제번호	KICET2022
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국세라믹기술원
연구사업명	한국세라믹기술원출연
연구과제명	한국세라믹기술원출연
기 여 율	05/100
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻는 단계;
상기 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하는 단계;
상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 파쇄하는 단계;
상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계;
상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계; 및
응집된 입자를 회수하는 단계를 포함하는, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 산성의 극성 용액이 질산(HNO_3) 용액을 포함하는, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 산성의 극성 용액이 알코올계 유기 용매를 추가로 포함하는, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 조사되는 펄스 레이저는,
파장이 213 nm 내지 1,064 nm이고,
세기가 10 mJ 내지 800 mJ이고,
조사 시간이 5분 내지 180분인, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 파장이 266 nm 내지 355 nm이고,
상기 세기가 50 mJ 내지 150 mJ이고,
상기 조사 시간이 10분 내지 180분인, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 회수되는 은(Ag) 입자는,
평균 입자 크기가 1 nm 내지 1 μm 이고,
평균 입도 편차가 10% 내지 30%이고,
순도가 99% 이상인, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 펄스 레이저의 반복률(repetition rate)이 0.1 Hz 내지 20 Hz인, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 은(Ag) 입자의 평균 입도를 하기 식 1에 따라 제어하는, 은(Ag) 입자의 회수 방법:

[식 1]

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

상기 식 1에서,

τ 는 은 입자의 평균 입자 크기(nm)이고,

β 는 X선 회절 스펙트럼(XRD)에서의 회절각(2θ)에서의 반치폭(FWHM)이고,

θ 는 브래그 반사각이고,

k 는 상수 0.89이고,

λ 는 X선 회절 스펙트럼(XRD)에서의 파장(nm)이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 침출액 내 은 이온의 농도가 1 ppm 이상인, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 침출액이 구리(Cu), 알루미늄(Al), 납(Pb) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는, 은(Ag) 입자의 회수 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 태양광 폐모듈로부터 은(Ag) 입자를 회수하는 방법 및 이로부터 회수된 은 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료 등과 같은 제한된 에너지의 사용과 이의 남용에 따른 온난화와 같은 기후 변화 등이 가속화됨에 따라 신재생에너지, 특히 지속 가능한 에너지인 태양광을 이용한 에너지 개발의 필요성이 더욱 커지고 있다. 이러한 태양광 발전을 위한 설비는 다양한 산업 분야에서 활용되고 있으며, 규모 또한 매우 다양하다. 그러나, 태양광 모듈에 포함되는 태양전지는 시간이 지남에 따라 그 사용으로 인해 전력변환효율이 감소되지 때문에 일정 기간 사용된 후 철거된다. 이러한 태양광 발전에 사용되는 태양광 모듈의 수명은 약 20년 내지 30년 정도이며, 다양하고 많은 양의 태양광 모듈이 1990년대부터 설치된 바 있으므로, 이에 따라 많은 양의 태양광 폐모듈이 발생할 것으로 예상된다.

[0003] 태양광 폐모듈은 정선박스, 프레임, 유리, 태양전지 등으로 구성될 수 있는데, 이러한 태양광 폐모듈에 포함된 성분들 중 은(Ag)은 고가의 물질이기 때문에 이를 효과적으로 회수하여 재활용할 수 있는 방법이 계속해서 연구되고 있다.

[0004] 종래에는 태양광 폐모듈을 열처리 및 해체한 폐기물을 산처리한 후, 용해 추출, 염화는 침전법, 알칼리 용액을 이용한 침출, 환원, 주조, 전해 침전 등의 공정을 수행하여 은을 회수해왔다. 그러나, 이러한 종래의 회수 방법은 공정이 복잡하여 경제성 및 공정성이 낮으며, 처리과정에서 환경오염을 유발시키는 물질들이 발생될 수 있는 문제가 있고, 회수되는 은의 순도나 수율을 높이는데 한계가 있다. 따라서, 친환경적이면서 경제성 및 공정성이 우수하며, 회수되는 은의 순도 및 수율을 향상시킬 수 있는 공정의 개발이 계속되고 있다.

[0005] 일례로, 한국 공개특허공보 제2020-0111982호는 폐태양전지로부터 은을 회수하는 방법을 개시하고 있으나, 은(Ag) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 침출액에 추출제를 첨가하고 유기상과 수상으로 층분리를 통해 은을 회수하므로, 공정시간이 오래 걸릴 수 있고, 회수되는 은의 순도 및 수율을 향상시키는데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2020-0111982호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 경제적이고 친환경적이면서 복잡한 공정 없이 태양광 폐모듈로부터 순도 높은 은 입자를 효과적으로 회수할 수 있는 은 입자의 회수 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻는 단계; 상기 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하는 단계; 상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계; 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계; 및 응집된 입자를 회수하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 태양광 폐모듈로부터 얻은 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하고, 이를 파쇄한 후 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하고, 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사함으로써, 경제적이고 친환경적이면서 복잡한 공정 없이 순도 높은 은(Ag) 입자를 효과적으로 회수할 수 있다.

[0010] 구체적으로, 종래에 사용되던 용해 추출, 염화는 침전법, 알칼리 용액을 이용한 침출, 환원, 주조, 전해 침전 등의 여러 단계의 공정을 수행할 필요 없이 펄스 레이저를 조사하는 비교적 간단한 공정을 통해 순도 높은 은(Ag) 입자를 효과적으로 회수할 수 있으므로, 회수 속도가 빠르고 경제적이며 공정성이 우수하다.

[0011] 또한, 추가 공정 없이 펄스 레이저의 파장, 세기, 반치폭, 조사 시간 등을 조절함으로써, 회수되는 은 입자의 평균 입도를 제어할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 은 입자의 회수 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 은(Ag)을 포함하는 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 공정을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2-1 내지 2-5에서 회수된 은(Ag)입자의 형태 및 크기를 관찰한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2-1 내지 2-5에 따라 회수된 은 입자를 성분 분석한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 2-1 내지 2-5에 따라 회수된 은(Ag)입자를 성분 분석한 X선 회절 스펙트럼(XRD)을 나타낸

것이다.

도 6은 실시예 2-1 내지 2-5에서 회수된 은(Ag)입자의 회수율을 측정한 질량분석스펙트럼(ICP)를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 2-6 내지 2-10에서 회수된 은(Ag)입자의 형태 및 크기를 관찰한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 2-6, 2-7, 2-9 및 2-10에 따라 회수된 은 입자를 성분 분석한 X선 회절 스펙트럼(XRD)을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 2-6, 2-7 및 2-10에서 회수된 은(Ag)입자의 입도편차를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시된 내용에 한정되는 것이 아니라 발명의 요지가 변경되지 않는 한, 다양한 형태로 변형될 수 있다.

[0014] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0015] 본 명세서에 기재된 구성성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 및 표현은 특별한 기재가 없는 한 모든 경우에 "약"이라는 용어로써 수식되는 것으로 이해하여야 한다.

[0016] 본 명세서에서 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 상 또는 하에 형성되는 것으로 기재되는 것은, 하나의 구성요소가 다른 구성요소의 상 또는 하에 직접, 또는 또 다른 구성요소를 개재하여 간접적으로 형성되는 것을 모두 포함한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻는 단계; 상기 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하는 단계; 상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계; 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계; 및 응집된 입자를 회수하는 단계를 포함한다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 은 입자의 회수 방법을 개략적으로 나타낸 것이다. 이하에서는, 도 1을 참고하여 구현예에 따라 은 입자를 회수하는 방법(S100)에 대하여 설명한다.

[0020] 태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻는 단계(S110)

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻는 단계를 포함한다.

[0022] 상기 태양광 폐모듈은 정선박스, 프레임, 유리, 태양전지 등으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 태양광 폐모듈을 해체하여 정선박스, 프레임, 유리 등이 제거된 태양전지 폐기물을 얻을 수 있으며, 정선박스, 프레임, 유리 등을 제거하여 분리된 태양전지 폐기물을 얻는 공정은 통상적으로 알려진 공정을 이용할 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 태양광 폐모듈로부터 선별분류 작업을 통해 정선박스, 프레임, 유리는 해체 및 절단함으로써, 상기 태양광 폐모듈로부터 태양전지 폐기물을 얻을 수 있다.

[0025] 상기 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하는 단계(S120)

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 상기 태양전지 폐기물을 열처리하여 고분자 필름을 제거하는 단계를 포함한다.

[0027] 상기 태양전지 폐기물을 450℃ 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 열처리하여 접착층 등을 제거함으로써, 고분자 필름 등을 분리 및 제거할 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 450℃ 이상, 470℃ 이상, 500℃ 이상, 550℃ 이상 또는 600℃ 이상의 온도 및 900℃ 이하, 800℃ 이하, 700℃ 이하 또는 650℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 열처리는 1시간 이상, 2시간 이상, 3시간 이상 또는 4시간 이상 및 9시간 이하, 8시간 이하, 7시간 이하, 6시간 이하 또는 5시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0028] 상기 열처리 공정을 통하여 태양전지 폐기물에 포함되어 있던 고분자 필름, 보다 구체적으로는 태양전지 폐기물에 포함된 고분자 접착층을 제거할 수 있다. 상기 열처리 공정을 통해 고분자 접착층을 제거하지 않는 경우에는 태양전지 폐기물에 미세하게 남아있는 접착성 고분자가 이후의 공정에서 불순물로 작용하여 은 입자의 응집을 방해하거나, 응집된 은 입자의 순도를 현저하게 떨어뜨릴 수 있다.
- [0029] 한편 본 발명의 일 실시예에 따른 은 입자의 회수 방법은 태양전지 폐기물에 미세하게 남아있는 고분자 접착층을 포함한 고분자 필름까지 상기 열처리 공정을 통해 완전히 열분해하여 제거함으로써, 순도 높은 은 입자를 효과적으로 회수할 수 있다.
- [0031] 상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 파쇄하는 단계(S130)
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 파쇄하는 단계를 포함한다.
- [0033] 상기 고분자 필름이 제거된 태양전지 폐기물을 500 μm 내지 10 mm의 크기로 파쇄할 수 있다. 예를 들어, 상기 파쇄된 태양전지 폐기물의 크기는 500 μm 내지 5 mm, 500 μm 내지 1 mm, 1 mm 내지 2 mm, 2 mm 내지 4 mm 또는 4 mm 내지 8 mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 태양전지 폐기물을 적당한 크기로 파쇄해야 추후 침출액의 제조가 용이하며, 효과적으로 은 입자를 응집시킬 수 있다.
- [0035] 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계(S140)
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0037] 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 산성의 극성 용액으로 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조한다. 구체적으로, 상기 파쇄된 태양전지 폐기물을 극성 용매와 접촉시켜 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조할 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 상기 분리된 폐기물에 산성의 극성 용액을 첨가하고 상온에서 40 KHz로 1분 내지 60분 동안 초음파 처리하여 은(Ag)을 포함하는 침출액을 제조할 수 있다.
- [0039] 상기 산성의 극성 용액은 pH가 7 이하일 수 있으며, 바람직하게는 pH 6 이하, pH 5 이하, pH 4 이하, pH 3 이하, 또는 pH 2 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 산성의 극성 용액은 질산(HNO_3) 용액 또는 황산(H_2SO_4) 용액을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 산성의 극성 용액은 0 M 초과 내지 9 M이하, 0.1 M 내지 5 M 또는 0.5 M 내지 2 M의 농도를 갖는 질산(HNO_3) 용액 또는 황산(H_2SO_4) 용액을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 질산 용액을 포함할 수 있다.
- [0040] 나아가, 상기 극성 용매는 알코올계 유기 용매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 알코올계 유기 용매는 메탄올, 에탄올 또는 프로판올일 수 있으며, 상기 산성의 극성 용액 총 중량 대비 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 5 중량% 이하, 3 중량% 이하 또는 1 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0041] 상기 극성 용매의 사용량은 태양광 폐모듈로부터 분리된 폐기물 총 중량 대비 10배 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 극성 용매의 사용량은 상기 태양광 폐모듈로부터 분리된 폐기물 총 중량 대비 10배 이상, 20배 이상 또는 30배 이상일 수 있고, 5배 내지 50배, 5배 내지 40배 또는 10배 내지 30배일 수 있다. 상기 극성 용매의 사용량이 상기 범위일 때, 효과적으로 은을 침출시킬 수 있다.
- [0042] 상기 침출액 내 은 이온의 농도가 1 ppm 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 침출액 내 은 이온의 농도는 1 ppm 이상, 5 ppm 이상, 10 ppm 이상, 100 ppm 이상, 200 ppm 이상, 350 ppm 이상 또는 500 ppm 이상, 1,000 ppm 이상, 5,000 ppm 이상, 10,000 ppm 이상 또는 12,000 ppm 이상일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 침출액은 구리(Cu), 알루미늄(Al), 납(Pb) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

- [0045] 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계(S150)
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 단계를 포함한다.
- [0047] 구체적으로, 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사함으로써, 광환원을 이용하여 은 입자를 응집시킬 수 있다.
- [0048] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 은(Ag)을 포함하는 침출액에 펄스 레이저를 조사하는 공정을 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 침출액을 반응용기에 투입하고, 상기 침출액에 펄스 레이저를 조사하여 응집된 은(Ag) 입자를 포함하는 용액을 수조로 배출할 수 있다. 상기 응집된 입자는 후속 공정에서 원심분리 등을 이용하여 분리 및 회수할 수 있다.
- [0049] 상기 배출된 용액에 포함된 극성 용액을 펌프를 이용하여 다시 반응용기로 투입되어 재사용할 수 있으므로 경제적이다. 또한, 상기 반응용기에 부착된 수조를 통해 펄스 레이저를 조사하여 응집된 은(Ag) 입자를 포함하는 용액을 배출할 수 있으므로, 반응 중 극성 용액을 투입하거나 필요에 따라 극성 용액을 달리 적용하기에 용이하다.
- [0050] 상기 조사되는 펄스 레이저는 파장이 213 nm 내지 1,064 nm 일 수 있다. 바람직하게는 상기 조사되는 펄스 레이저의 파장은 266 nm 내지 532 nm일 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 조사되는 펄스 레이저는 세기가 10 mJ 내지 800 mJ일 수 있다. 바람직하게는 상기 조사되는 펄스 레이저의 세기는 50 mJ 내지 150 mJ일 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 조사되는 펄스 레이저는 조사 시간이 5분 내지 180분 일 수 있다. 바람직하게는 조사되는 펄스 레이저의 조사 시간이 10분 이상, 20분 이상, 30분 이상, 또는 60분 이상일 수 있다. 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 펄스 레이저 조사 후 초기에는 환원되는 속도가 빨라서 10분 만에 대략 70%의 은을 환원시킬 수 있는 것으로 확인되며, 30분 이상 조사하는 경우 대략 85% 이상의 회수율에 도달할 수 있으며, 점차 환원되는 속도가 느려져 회수율이 낮아지는 것으로 확인된다. 나아가 90분 이후에는 더 이상 회수율이 크게 높아지지 않는 것으로 확인되므로, 경제적인 측면을 고려할 때, 10분 내지 90분의 조사 시간이 바람직하다.
- [0053] 보다 구체적으로, 상기 조사되는 펄스 레이저의 파장은 213 nm 내지 1,064 nm일 수 있고, 상기 세기는 10 mJ 내지 800 mJ일 수 있으며, 상기 조사 시간은 10분 내지 180분일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 조사되는 펄스 레이저의 파장은 266 nm 내지 355 nm일 수 있고, 상기 세기는 50 mJ 내지 150 mJ일 수 있으며, 상기 조사 시간은 30분 내지 90분일 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 펄스 레이저의 반복률(repetition rate)은 0.1 Hz 내지 20 Hz일 수 있다. 예를 들어, 상기 펄스 레이저의 반복률은 0.2 Hz 내지 18 Hz, 0.3 Hz 내지 16 Hz 또는 0.5 Hz 내지 15 Hz일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 침출액의 양을 조절함으로써 회수되는 은(Ag) 입자의 크기를 조절할 수 있다.
- [0056] 구체적으로, 상기 펄스 레이저가 조사되는 침출액 내 은(Ag) 입자의 함량이 동일하더라도, 상기 펄스 레이저가 조사되는 상기 침출액의 양을 조절하는 간단한 공정으로 회수되는 은(Ag) 입자의 평균 입자 크기를 효과적으로 조절할 수 있으므로, 경제적이며 공정성이 우수하다. 더욱 구체적으로, 상기 조사되는 펄스 레이저의 파장, 세기, 반복률 및 조사 시간을 제어함으로써, 회수되는 은(Ag) 입자의 평균 입자 크기를 제어할 수 있음은 물론, 상기 조사되는 펄스 레이저의 파장, 세기, 반복률 및 조사 시간을 동일하게 설정한 상태에서 상기 펄스 레이저가 조사되는 침출액의 양을 조절하는 간단한 공정만으로도 회수되는 은(Ag) 입자의 평균 입자 크기를 제어할 수 있는 것이다.
- [0058] 응집된 입자를 회수하는 단계(S160)
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag) 입자의 회수 방법은 응집된 입자를 회수하는 단계를 포함한다.
- [0060] 구체적으로, 응집된 입자를 원심분리를 이용하여 분리 및 회수할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 응집된 입자를 원심분리를 이용하여 분리하고 이를 세척 및 건조하여 회수할 수 있다.
- [0061] 상기 회수되는 은(Ag) 입자는, 평균 입자 크기가 1 nm 내지 1 μ m일 수 있고, 평균 입도 편차가 10% 내지 30%일 수 있으며, 순도가 80% 이상일 수 있다.

[0062] 예를 들어, 상기 회수되는 은(Ag) 입자의 평균 입자 크기는 5 nm 내지 900 nm, 10 nm 내지 800 nm, 20 nm 내지 600 nm, 50 nm 내지 450 nm, 100 nm 내지 350 nm, 150 nm 내지 200 nm, 300 nm 내지 950 nm, 600 nm 내지 900 nm, 1 nm 내지 250 nm, 2 nm 내지 180 nm, 5 nm 내지 150 nm 또는 10 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0063] 또한, 상기 회수되는 은(Ag) 입자의 평균 입도 편차는 12% 내지 28%, 15% 내지 26% 또는 16% 내지 25%일 수 있고, 순도는 81% 이상, 90% 이상, 93% 이상, 95% 이상, 99% 이상, 99.5% 이상 또는 99.9% 이상일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 추가 공정 없이 펄스 레이저의 파장, 세기, 반치폭, 조사 시간 등을 조절함으로써, 회수되는 은 입자의 평균 입도를 제어할 수 있다.

[0065] 구체적으로, 상기 은(Ag) 입자의 평균 입도를 하기 식 1에 따라 제어할 수 있다.

[0066] [식 1]

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0067]

[0068] 상기 식 1에서,

[0069] τ 는 은 입자의 평균 입자 크기(nm)이고,

[0070] β 는 X선 회절 스펙트럼(XRD)에서의 회절각(2θ)에서의 반치폭(FWHM)이고,

[0071] θ 는 브래그 반사각이고,

[0072] k 는 상수 0.89이고,

[0073] λ 는 X선 회절 스펙트럼(XRD)에서의 파장(nm)이다.

[0074] 또한, 상기 회수되는 은(Ag) 입자의 회수율은 60% 이상, 65% 이상, 68% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 91% 이상 또는 93% 이상일 수 있다.

[0075] 상기 내용을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 실시예의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0077] [실시예]

[0078] 은(Ag)을 포함하는 침출액 제조

[0079] 실시예 1-1

[0080] 질산에 침출시킨 태양광 폐모듈 환경과 유사하게 질산은(AgNO_3) 10,000 ppm(0.0589M)을 에탄올에 용해시켜 은 이온이 6,350 ppm (0.0589 M)로 포함된 용액 10 mL을 제조하였다.

[0082] 실시예 1-2

[0083] 질산에 침출시킨 태양광 폐모듈 환경과 유사하게 0.5 mM의 구연산나트륨(sodium citrate)이 포함된 질산은(AgNO_3) 16,987 ppm(0.1 M)을 에탄올에 용해시켜 은 이온이 10,787 ppm(0.1 M)로 포함된 용액 50 mL를 제조하였다.

[0085] 실시예 1-3

[0086] 질산에 침출시킨 태양광 폐모듈 환경과 유사하게 5 mM의 구연산나트륨(sodium citrate)이 포함된 질산은(AgNO_3) 16,987 ppm(0.1 M)을 에탄올에 용해시켜 은 이온이 10,787 ppm(0.1 M)로 포함된 용액 50 mL를 제조하였다.

- [0088] **실시예 1-4**
- [0089] 질산에 침출시킨 태양광 폐모듈 환경과 유사하게 0.1 mM의 탄닌산(tannic acid)과 질산은(AgNO_3) 16,987 ppm(0.1 M)이 포함된 에탄올에 용해시켜 은 이온이 10,787 ppm(0.1 M)로 포함된 용액 200 mL를 제조하였다.
- [0091] **실시예 1-5**
- [0092] 질산에 침출시킨 태양광 폐모듈 환경과 유사하게 20 mM의 구연산나트륨(sodium citrate)이 포함된 질산은(AgNO_3) 16,987 ppm(0.1 M)을 에탄올에 용해시켜 은 이온이 10,787 ppm(0.1 M)로 포함된 용액 200 mL를 제조하였다.
- [0094] **은(Ag) 입자의 회수**
- [0095] **실시예 2-1**
- [0096] 상기 실시예 1-1에서 제조된 침출액 10 mL에 펄스 레이저(파장: 355 nm, 세기: 150 mJ, 반복률(repetition rate): 10 Hz, 반치폭(FWHM, full-width half maximum): 16 ns 내지 18 ns, 조사 시간: 10분)를 조사한 후, 원심분리기를 이용하여 층분리를 통해 은(Ag) 입자를 회수하였다(회수율: 68.7 %).
- [0098] **실시예 2-2**
- [0099] 펄스 레이저의 조사 시간을 20분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 은(Ag) 입자를 회수하였다(회수율: 71.7 %).
- [0101] **실시예 2-3**
- [0102] 펄스 레이저의 조사 시간을 30분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 은(Ag) 입자를 회수하였다(회수율: 83.4 %).
- [0104] **실시예 2-4**
- [0105] 펄스 레이저의 조사 시간을 60분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 은(Ag) 입자를 회수하였다(회수율: 91.1 %).
- [0107] **실시예 2-5**
- [0108] 펄스 레이저의 조사 시간을 90분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 은(Ag) 입자를 회수하였다(회수율: 93.4 %).
- [0110] **실시예 2-6**
- [0111] 상기 실시예 1-2에서 제조된 침출액 50 mL에 펄스 레이저(파장: 355 nm, 세기: 50 mJ, 반복률(repetition rate): 10 Hz, 반치폭(FWHM): 16 ns 내지 18 ns, 조사 시간: 90분)를 조사한 후, 원심분리기를 이용하여 층분리를 통해 은(Ag) 입자를 회수하였다.
- [0113] **실시예 2-7**
- [0114] 상기 실시예 1-3에서 제조된 침출액 50 mL에 펄스 레이저(파장: 355 nm, 세기: 50 mJ, 반복률(repetition rate): 10 Hz, 반치폭(FWHM): 16 ns 내지 18 ns, 조사 시간: 180분)를 조사한 후, 원심분리기를 이용하여 층분

리를 통해 은(Ag) 입자를 회수하였다.

[0116] 실시예 2-8

[0117] 펄스 레이저의 조사 시간을 60분으로 수행한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-7과 동일한 방법으로 은(Ag) 입자를 회수하였다.

[0119] 실시예 2-9

[0120] 상기 실시예 1-4에서 제조된 침출액 200 ml에 펄스 레이저(파장: 355 nm, 세기: 50 mJ, 반복률(repetition rate): 10 Hz, 반치폭(FWHM): 16 ns 내지 18 ns, 조사 시간: 30분)를 조사한 후, 원심분리기를 이용하여 층분리를 통해 은(Ag) 입자를 회수하였다.

[0122] 실시예 2-10

[0123] 상기 실시예 1-5에서 제조된 침출액 200 ml에 펄스 레이저(파장: 355 nm, 세기: 50 mJ, 반복률(repetition rate): 10 Hz, 반치폭(FWHM): 16 ns 내지 18 ns, 조사 시간: 30분)를 조사한 후, 원심분리기를 이용하여 층분리를 통해 은(Ag) 입자를 회수하였다.

[0125] [실험예]

[0126] 실험예 1: 회수된 은(Ag) 입자 분석

[0127] 상기 실시예 2-6 내지 2-10에서 회수된 은(Ag)입자에 대하여 형태 및 크기를 측정하고, 성분을 확인하였다.

표 1

구분	회수된 은(Ag) 입자		
	평균 입도(nm)	평균 입도 편차(%)	순도(%)
실시예 2-6	416.53	3.99	99.90
실시예 2-7	128.28	10.80	99.43
실시예 2-8	48.52	4.50	99.79
실시예 2-9	32.12	5.10	93.17
실시예 2-10	28.73	2.43	81.40

[0131] 도 3은 실시예 2-1 내지 2-5에서 회수된 은(Ag)입자의 형태 및 크기를 관찰한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 4는 실시예 2-1 내지 2-5에 따라 회수된 은 입자를 성분 분석한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 3 및 도 4에서 보는 바와 같이, 펄스 레이저의 조사 시간을 제어함으로써, 회수되는 은(Ag) 입자의 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0132] 또한, 도 5는 실시예 2-1 내지 2-5에 따라 회수된 은(Ag)입자를 성분 분석한 X선 회절 스펙트럼(XRD)을 나타낸 것이다. 도 5에서 보는 바와 같이, 반치폭이 좁고 샤프한 XRD 피크의 형태로 보아 결정성이 우수한 은(Ag) 입자가 회수된 것을 확인하였다.

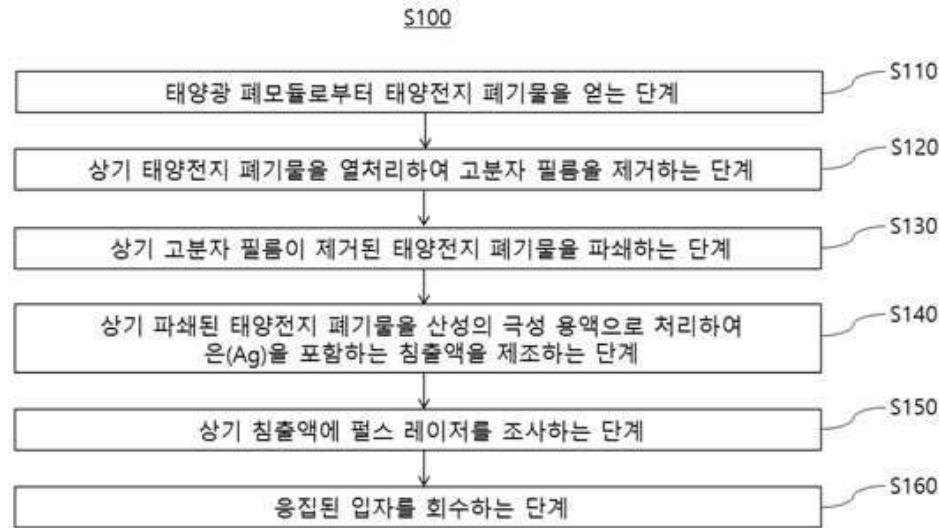
[0133] 도 6은 실시예 2-1 내지 2-5에서 회수된 은(Ag)입자의 회수율을 측정한 질량분석스펙트럼(ICP)을 나타낸 것이다. 도 6에서 보는 바와 같이, 초기 반응속도가 빨라 10분이라는 짧은 조사 시간만으로 70%의 높은 회수율을 나타내고 있으며, 90분동안 펄스레이저를 조사했을 때 93.4%의 높은 회수율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0134] 도 7은 실시예 2-6 내지 2-10에서 회수된 은(Ag)입자의 형태 및 크기를 관찰한 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 8은 실시예 2-6, 2-7, 2-9 및 2-10에 따라 회수된 은 입자를 성분 분석한 X선 회절 스펙트럼

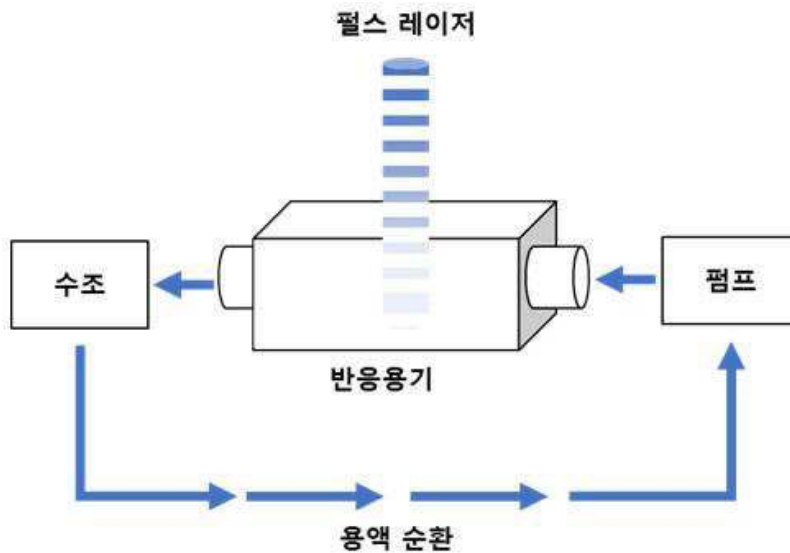
(XRD)을 나타낸 것이다. 도 9는 실시예 2-6, 2-7 및 2-10에서 회수된 은(Ag)입자의 입도편차를 나타낸 것이다. 도 7내지 9에서 보는 바와 같이, 펄스 레이저가 조사되는 침출액의 양이나 펄스 레이저의 파장, 세기, 반복률 및 조사 시간을 제어함으로써, 회수되는 은(Ag) 입자의 크기를 조절할 수 있음을 확인하였다.

도면

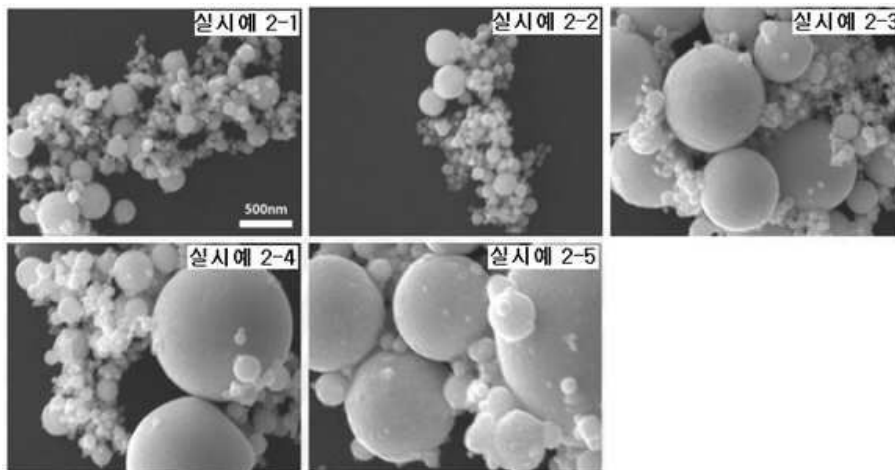
도면1



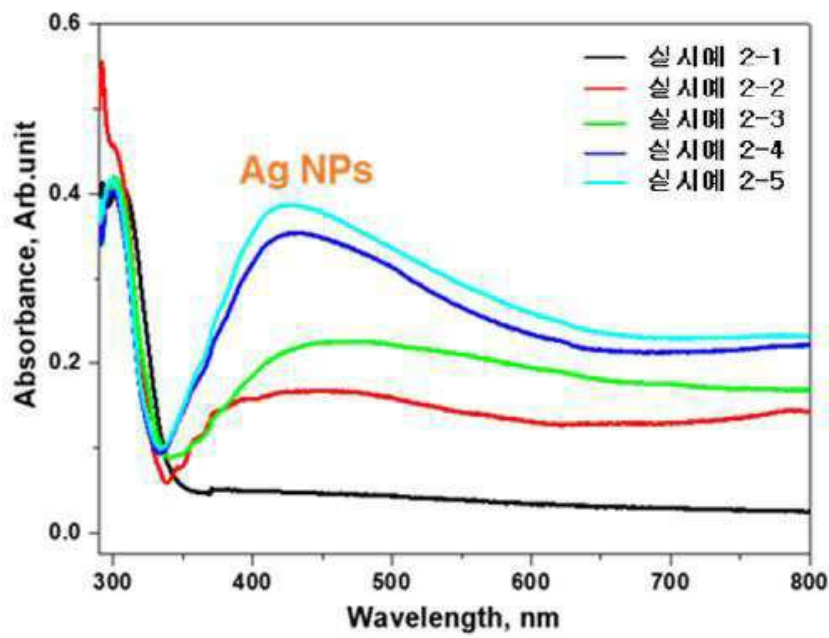
도면2



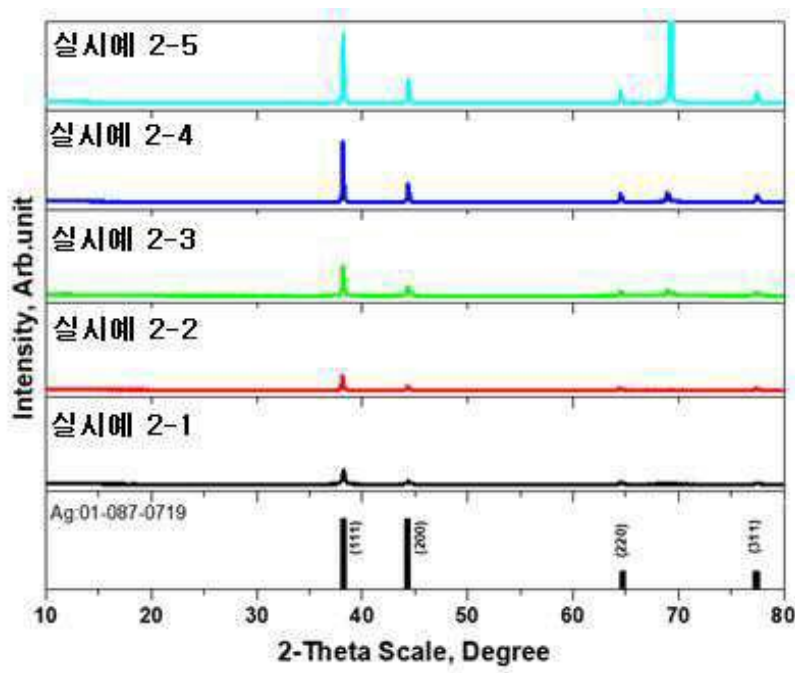
도면3



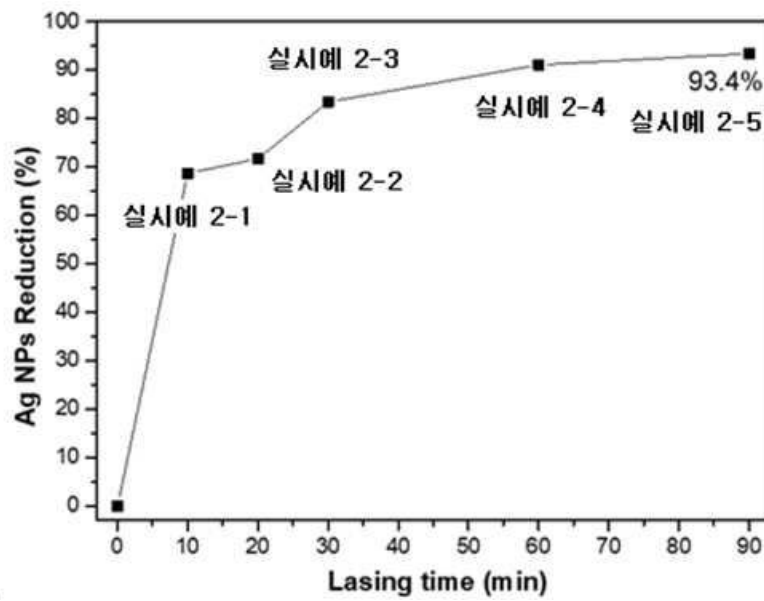
도면4



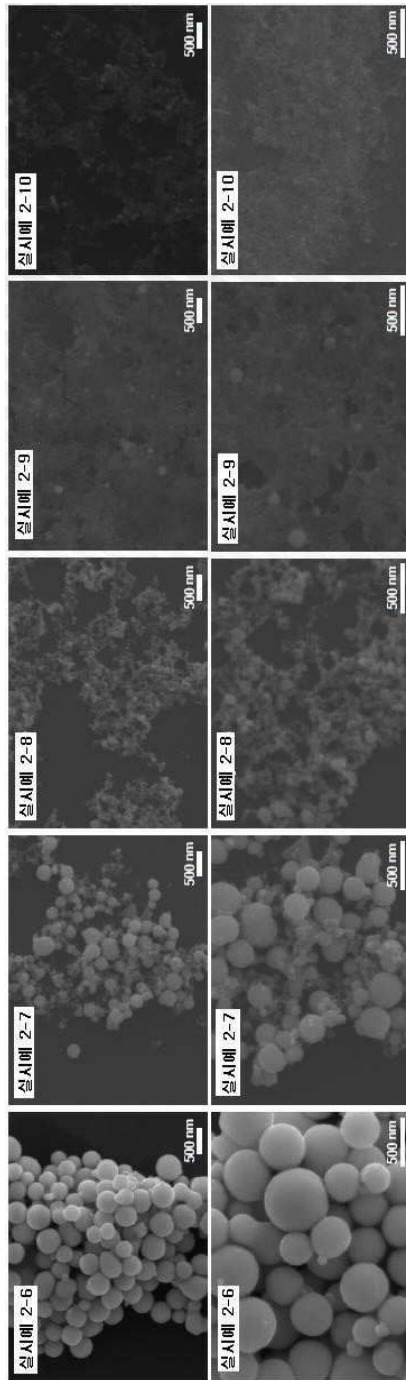
도면5



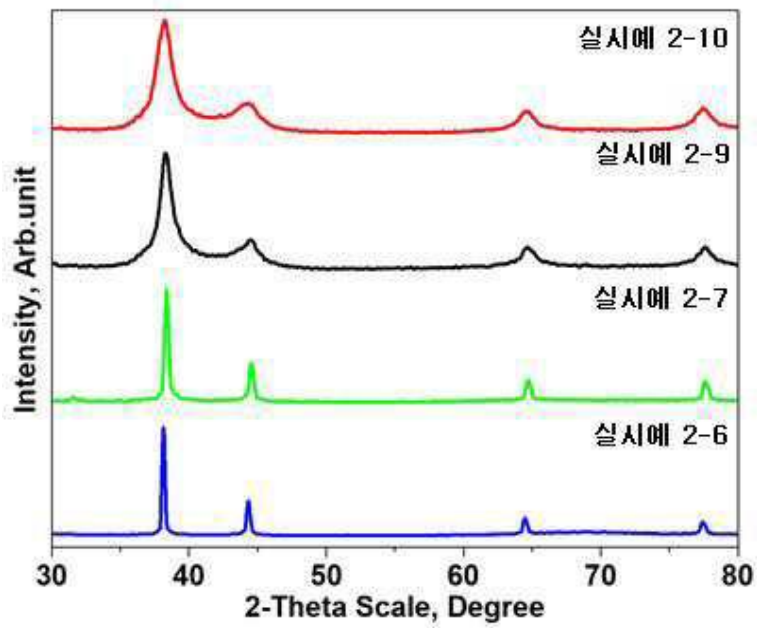
도면6



도면7



도면8



도면9

