

单晶硅制绒液主要成分的浓度分析方法

杨春杰*, 沈专, 蒋红彬, 宋文涛, 王栩生, 王景霄

(江苏林洋新能源有限公司, 江苏省太阳能电池及应用工程技术研究中心, 江苏 启东 226200)

摘 要 碱制绒在大规模单晶硅太阳能电池生产中得到了广泛应用, 而氢氧化钠-硅酸钠-异丙醇制绒液的浓度是影响绒面质量、溶液寿命的关键因素之一, 其主要成分的浓度分析是制绒工艺的重点和难点。本文探索了一套完整的浓度分析方法, 首先采用酸碱滴定的方法测量出NaOH和 Na_2SiO_3 的浓度, 再通过简单的相分离试验得到IPA含量。这套分析方法原理简单, 结果准确, 若应用于先进的分析仪器(全自动滴定仪和气相色谱仪)有望实现碱制绒在线检测和工艺控制。

关键词 单晶硅; 太阳能电池; 绒面; 浓度分析

1 前 言

在晶体硅太阳能电池表面制作绒面是一种有效而重要的减反射技术^[1-3]。目前在大规模单晶硅太阳能电池生产中, 化学湿法腐蚀因它的经济廉价仍占据主导地位。一般采用碱溶液(NaOH、KOH等)在单晶硅表面的各向异性腐蚀制备“金字塔”绒面, 使得入射光在硅片表面多次反射, 增加入射光吸收, 减少反射, “金字塔”绒面可以把单晶硅片的反射率从平均30%降到10%以下, 从而大大提高单晶硅太阳能电池的转换效率^[4,5]。其中NaOH- Na_2SiO_3 -IPA(异丙醇)的水溶液作为一种传统的制绒液受到了人们广泛研究^[6-8]。文献主要集中于溶液配方和反应腐蚀机理的研究, 对于制绒液主要成分的浓度系统分析测定却鲜有报道。而体系的浓度是影响绒面质量、制绒液寿命的关键因素之一, 其主要成分的浓度分析是大规模生产中制绒工艺控制的重点也是难点。NaOH- Na_2SiO_3 -IPA制绒液属于无机有机混合体系, NaOH和 Na_2SiO_3 是无机化合物, 而IPA属于有机小分子类, 因此对这三种主要成分的浓度分析要采用不同的方法。本文对于NaOH和 Na_2SiO_3 的浓度分析采用酸碱滴定的方法, IPA含量测定则采用相分离的方法, 从而为碱制绒液主要成分的浓度分析提供了一套实用的解决方案。

2 分析方法与实验方案

2.1 NaOH和 Na_2SiO_3 浓度分析——酸碱滴定方法

NaOH是一种典型的无机碱, 根据酸碱中和的原理, NaOH可以与HCl等摩尔发生反应, 因此可以用盐酸标准滴定溶液滴定NaOH。

Na_2SiO_3 属于无机硅酸盐类, 工业用硅酸钠种类比较多, 结构比较复杂, 通常用二氧化硅和金属氧化物的形式来表示其组成。硅酸钠分子式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, 其中n为硅酸钠的模数(二氧化硅与氧化钠摩尔比), 模数既显示硅酸钠的组成, 又影响硅酸钠的物理、化学性质。而 Na_2SiO_3 是模数n为1的硅酸钠, 又称偏硅酸钠。偏硅酸钠可以与许多水结合, 形成结晶偏硅酸钠(也可称作水合硅酸钠)。工业偏硅酸钠主要有两种, I类: 五水偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), II类: 九水偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)^[9]。我们制绒及滴定分析所采用的是九水偏

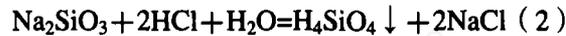
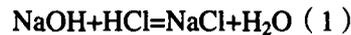
* 通讯作者: 杨春杰, 女, 博士。联系 E-mail: cjyang@solarfun.cn

硅酸钠, 为方便简洁起见, 本文用 Na_2SiO_3 表示。

对于 NaOH 和 Na_2SiO_3 混合液的滴定分析按照如下路线进行: 首先采用盐酸标准滴定溶液滴定出 $\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3$ 的总碱量, 在已测定总碱量后的溶液中, 加入过量氟化钠, 溶液中会生成定量的氢氧化钠, 用盐酸标准滴定溶液滴定。加入过量盐酸溶液, 再用氢氧化钠标准滴定溶液反滴定。根据相关公式先计算出 Na_2SiO_3 的浓度, 再根据总碱量推算出 NaOH 的浓度。

实验方案及过程中反应方程式如下:

1) 采用移液管精确量取适量制绒液(如25ml)置于250ml的锥形瓶内, 加8~12滴甲基红指示液。用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为微红色即为终点, 保留此溶液为试验溶液供测定二氧化硅含量用。这个过程中主要发生了两个反应:



为清晰起见, 将 Na_2SiO_3 拆分为两部分(Na_2O 和 SiO_2)分别计算。那么与盐酸发生反应的是 Na_2O 部分, 因此:



整个步骤1消耗的盐酸标准滴定溶液的摩尔量为:

$$M_1 = C_1 \times V_1 \dots\dots \{1\}$$

式中: M_1 ——步骤1消耗的盐酸标准滴定溶液的摩尔量, mmol

C_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L

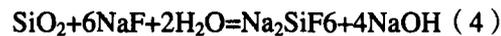
V_1 ——步骤1消耗的盐酸标准滴定溶液的体积, ml

平行滴定三次, 取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的绝对差值不大于0.1%。

2) 在测定总碱量后的试验溶液中, 加入过量氟化钠(如1.5g), 摇动使其溶解, 此时溶液又变为黄色, 立即用盐酸标准滴定溶液滴定至微红色不变, 再过量2~3mL, 准确记录盐酸标准滴定溶液的总体积, 然后用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色为终点。

同时做空白试验, 在250mL锥形瓶中, 加入与制绒液等体积(25ml)的水、8~12滴甲基红指示液, 加入与上面等量(如1.5g)的氟化钠, 摇动使其溶解, 立即用盐酸标准滴定溶液滴定至微红色, 再过量2~3mL, 准确记录盐酸标准滴定溶液的的总体积。然后用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色为终点。

这个过程中主要发生了反应(4)以及重复的反应(1):



因此, 二氧化硅(SiO_2)摩尔量 M_{x2} 按下式计算:

$$M_{x2} = \frac{(C_1 V_2 - C_2 V_3) - (C_1 V_4 - C_2 V_5)}{4} \dots\dots \{2\}$$

式中, M_{x2} ——制绒液中二氧化硅摩尔量, mmol

C_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L

C_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L

V_2 ——滴定消耗盐酸标准滴定溶液的体积, ml

V_3 ——滴定消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, ml

V_4 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, ml

V_5 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, ml

而二氧化硅摩尔量与 Na_2O 及 Na_2SiO_3 的摩尔量相同, 因此制绒液中 NaOH 和 Na_2SiO_3 的摩尔浓度分别为

$$C_{x1} = \frac{M_1 - 2M_{x2}}{V_0} \dots\dots \{3\}$$

$$C_{x2} = \frac{M_{x2}}{V_0} \dots\dots \{4\}$$

式中, C_{x1} ——制绒液中NaOH的浓度, mol/L
 C_{x2} ——制绒液中 Na_2SiO_3 的浓度, mol/L
 V_0 ——量取的制绒液体积, ml

2.2 IPA浓度分析——相分离方法

图1为氢氧化钠-异丙醇-水三元相图^[10]。由图可知, 氢氧化钠在水中的溶解度为52.0%, 在异丙醇中的溶解度为0.34%。当物系点落在A区域内时, 体系为一相, B区域内, 体系分为两层, C区域内, 氢氧化钠、上、下层三相共存, 此时, 由相率得知, 外界条件一定时, 即温度、压力一定时, 体系的组成将保持不变。经测得上层液的组成约为异丙醇95.7%, 水4%, 氢氧化钠0.3%, 下层液的组成约为异丙醇4.5%, 水60.9%, 氢氧化钠34.6%。因此可以利用相分离这一特点, 将制绒液中的异丙醇分离出来。实验过程比较简单: 取一定量的制绒液, 逐渐加入氢氧化钠, 并不断搅拌, 直到溶液发生分相, 分别测量上层液和下层液的体积, 利用公式{5}计算异丙醇的体积浓度:

$$V_x = \frac{V_7 \times 95.7\% + V_8 \times 4.5\%}{V_6} \times 100\% \dots \dots \{5\}$$

式中, V_x ——制绒液中异丙醇体积浓度
 V_6 ——量取的制绒液体积, ml
 V_7 ——制绒液分层后上层液的体积, ml
 V_8 ——制绒液分层后下层液的体积, ml

这种测量异丙醇的方法精确度相对来说比较差, 制绒液中含有一定量的 Na_2SiO_3 会带来一定的误差, 如果采用气相色谱仪测量, 结果会非常准确, 也可实现在线检测, 但分析仪器比较昂贵。相分离的测量方法虽然有一点误差, 但对于生产分析是可以接受的。这种方法可操作性强, 对于大规模生产具有指导意义。

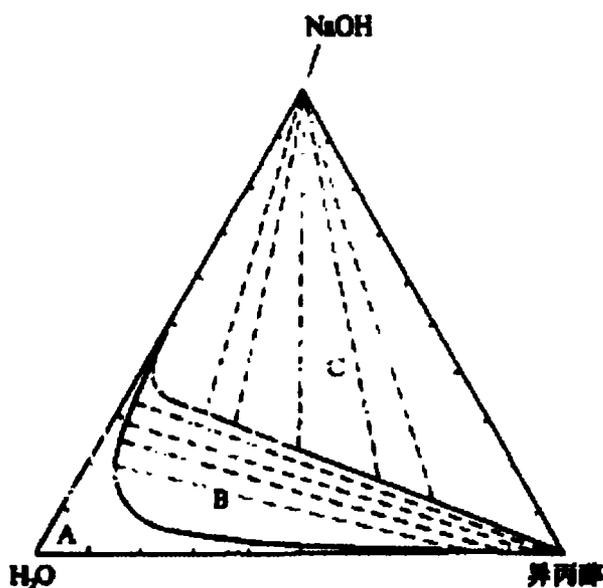


图1 氢氧化钠-异丙醇-水三元相图^[10]

3 结 论

采用酸碱滴定和相分离的方法测定了单晶硅碱制绒液主要成分($\text{NaOH-Na}_2\text{SiO}_3\text{-IPA}$)的浓度。这套分析方法原理简单, 操作方便, 若应用于先进的实验分析仪器, 如全自动滴定仪和气相色谱仪, 该浓度分析方法将

有望在大规模生产中实现碱制绒液的在线检测和工艺控制。

参考文献

- [1] E. Manea, E. Budianu, M. Purica, D. Cristea, I. Cernica, R. Muller, V. Moagar Poladian Optimization of front surface texturing processes for high-efficiency silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 87, 2005, 423 - 431.
- [2] 季静佳, 绒面技术在太阳能电池领域中的应用, *太阳能研究与利用*, 文章编号: 1001-5523, 2004, 增刊-0048-03。
- [3] 席珍强, 杨德仁, 吴丹, 张辉, 陈君, 李先杭, 黄笑容, 蒋敏, 阙端麟, 单晶硅太阳能电池的表面织构化, *太阳能学报*, 23, 2002, 285-289。
- [4] 杨志平, 杨勇, 励旭东, 许颖, 王文静, 硅酸钠在太阳能电池单晶硅表面织构化的作用, *硅酸盐学报*, 33, 2005, 1472-1476。
- [5] 张忠文, 李景天, 李杰慧, 刘祖明, 高天荣, 姚朝晖, 绒面腐蚀液中使用化学添加剂改进大批量加工的稳定性, 21世纪太阳能新技术—2003年中国太阳能学会学术年会论文集[C]。
- [6] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs, Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 57, 1999, 179-188.
- [7] 张忠文, 化学制绒液失效机理分析, 2004年第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛论文集 [C]。
- [8] 王涓, 孙岳明, 黄庆安, 周再发, 单晶硅各向异性湿法腐蚀机理的研究进展, *化工时刊*, 18, 2004, 1-4。
- [9] 中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2568-94 工业偏硅酸钠
- [10] 曹魁, 朱少敏, 离子交换树脂三相再生体系的性能分析, *大连铁道学院学报*, 24, 2003, 90-92。

ANALYTICAL METHOD FOR TEXTURING SOLUTION OF MONOCRYSTAL SILICON SOLAR CELLS

Yang Chunjie, Shen Zhuan, Jiang Hongbin, Song Wentao, Wang Xusheng, Wang Jingxiao

(Solarfun Power Holdings Co., Ltd., Jiangsu Solar Cell & Application Engineering Technology Research Center, Jiangsu Qidong
226200)