

Determinación simultánea de ácidos minerales, fluoruro y silicato en baños ácidos por cromatografía iónica con detección dual

El método de cromatografía iónica presentado sirve para la determinación simultánea de HF, HNO₃, H₂SO₄, ácidos orgánicos de cadena corta y H₂SiF₆ contenidos en baños ácidos, los cuales se utilizan para la texturización de células solares. El fluoruro, nitrato, sulfato y acetato se determinan mediante una detección por conductividad posterior a una supresión química, mientras que el silicio, presente en forma de hexafluorosilicato, se detecta espectroscópicamente por UV/VIS como ácido silicomolíbido en el mismo paso analítico después de una derivatización. La validación de los valores analíticos se realiza mediante una titulación.

Introducción

Las energías de fuentes renovables, como biomasa, biogás, biocarburantes, energía hidroeléctrica, eólica y solar, ganan importancia cada vez mayor en nuestra sociedad insaciable en el consumo de energía. Un interés especial recobra la energía solar, que según nuestra escala humana es una fuente de energía inagotable, y las células solares, que convierten la energía de la radiación de la luz solar directamente en energía eléctrica.

La fabricación de células solares se realiza con obleas (wafers) de silicio de alta pureza, monocristalino y policristalino, cuyas superficies, previo del enriquecimiento con átomos dopantes (P, B), se tratan en baños ácidos, también denominados baños de texturización. La solución de texturización – el baño – se compone de diferentes ácidos, con funciones de oxidación (HNO₃), agentes complejantes (HF), estabilizadores y reticuladores (CH₃COOH) o tampón (H₃PO₄, CH₃COOH), que determinan la estructura de la superficie, y con eso el rendimiento de las fotocélulas. Una adición de los compuestos ya agotados en la solución durante el proceso de baño, aumenta la vida útil de los baños y ahorra gastos. Sin embargo implica un conocimiento exacto de la composición del baño, especialmente de las concentraciones del silicio y del fluorosilicato. Se pueden determinar los componentes más importantes de forma rápida y precisa mediante la titulación y la cromatografía iónica (IC).



Figura 1: El equipo analítico consiste del 850 Professional IC Anion – MCS y del 858 Professional Sample Processor.

En el método de cromatografía iónica descrito a continuación, se separan todos los componentes del baño en una columna de intercambio aniónico, y se determinan los analitos mediante una detección dual en un solo paso analítico. Después de la detección de los aniones ácidos por conductividad con supresión, el ácido silícico no disociado reacciona en una reacción post columna (Post-Column Reaction = PCR), resultando el ácido silicomolíbido, el cual se determina espectroscópicamente a 410 nm. La determinación de las concentraciones de fluoruro y hexafluorosilicato se realiza mediante un simple cálculo estequiométrico, el cual computa el software cromatográfico.

Instrumentos y reactivos

a) Instrumentos

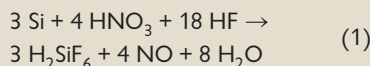
- Cromatógrafo de iones (850 Professional IC Anion – MCS) con reactor post-columna
- Cambiador de muestras (858 Professional Sample Processor)
- Detector (Lambda 1010 UV/VIS)
- Convertidor analógico-digital (771 IC Compact Interface)
- Software cromatográfico (MagIC Net™)

b) Reactivos y eluente

Las soluciones patrón se han preparado con los patrones CertiPUR® de Merck (SiO₂ en NaOH y soluciones acuosas de NaF y NaNO₃) y el patrón TraceCERT® de Fluka en solución de acetato. Todos los patrones y eluyentes han sido preparados con agua pura, con una resistencia específica mayor a 18 MΩ·cm. Las muestras de los baños de texturización fueron suministradas por un productor de células fotovoltaicas de Alemania.

Baño de texturización

Durante el tratamiento de las superficies del silicio por vía húmeda, el ácido nítrico oxida el silicio al dióxido, lo cual, con ayuda del ácido fluorhídrico, se transforma al hexafluorosilicato.

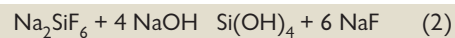


Las concentraciones del HF y del HNO₃ se reducen durante la texturización en tal medida, como las del agua y del hexafluorosilicato se enriquecen en la solución. Para garantizar una relación constante de grabado y una constitución superficial constante, se puede regenerar el baño unas cuantas veces, añadiendo los ácidos consumidos. Sin embargo, la concentración del H₂SiF₆, incrementando continuamente, limita el número de regeneraciones. El control necesario de los componentes del baño se realiza de forma semi-continua mediante la cromatografía iónica automatizada.

La detección dual

Los aniones ácidos contenidos en el baño – mayoritariamente fluoruro y nitrato, y parcialmente

también sulfato y acetato – se separan bajo condiciones alcalinas de elusión, y se los determinan mediante una detección por conductividad, vea la figura 2. El hexafluorosilicato reacciona con el eluyente alcalino formando ácido ortosilícico no disociado, y por lo cual éste no es registrado por el detector de conductividad.



La determinación del ácido ortosilícico se realiza mediante una reacción post-columna con una solución ácida de molibdato y posterior detección óptica en UV/Vis a 410 nm, vea la figura 3.

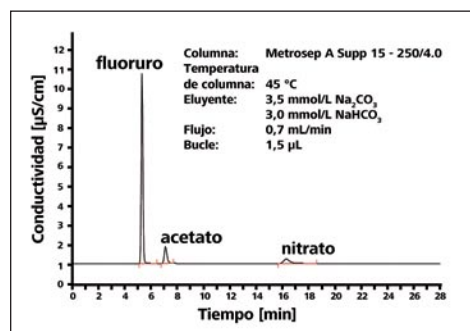


Figura 2: Cromatograma de conductividad de un baño de texturización simulado con 25 mg/L fluoruro, 20 mg/L acetato y 10 mg/L nitrato. El ácido ortosilícico no disociado no se registra en el detector de conductividad.

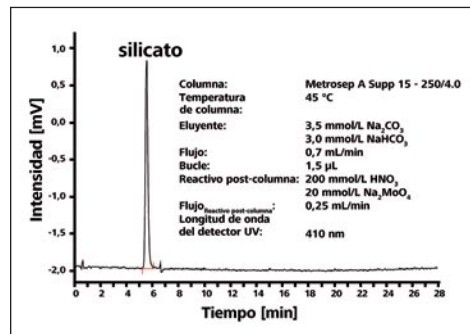
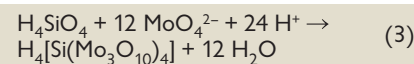


Figura 3: Cromatograma UV/Vis de un patrón de 10 mg/L de ácido silícico, después de una derivatización. El producto se detecta espectrométricamente como ácido silicomolíbido.

La inyección de SiF₆²⁻ genera un pico del fluoruro en el detector de conductividad y un pico silicato en el detector UV/Vis. El balance de masas, derivado de las áreas de los picos, confirma que las



concentraciones del SiF₆²⁻, siempre y cuando no existen otras fuentes de fluoruro o silicato, estequiométricamente corresponden a las concentraciones de fluoruro y silicato. Con estos valores se calcula el contenido del HF libre como la diferencia

Tabla 1: Comparación de las concentraciones determinadas mediante la cromatografía iónica y titulación de algunos componentes seleccionados de los baños de texturización.

	Baño de texturización 1 ^c	Baño de texturización 2			Baño de texturización 3			Baño de texturización 4					
		Si	HF ^a	HNO ₃ ^b	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b	Si	HF ^a	HNO ₃ ^b			
IC	[g/L]	3,3	22,4	216,6	34,8	47,2	248,4	17,6	98,9	504,4	19,3	94,8	516,8
Titulación	[g/L]	3,7	26,4	224,3	28,1	48,4	255,9	17,6	86,2	476,1	18,1	80,7	478,1
RSD (IC)	[%]	2,2	1,2	0,3	1,8	5,6	0,6	2,0	2,0	0,4	2,2	3,1	0,7
RSD (Titulación)	[%]	1,2	3,3	0,3	0,5	2,4	1,1	0,4	1,3	0,6	0,2	1,8	1,1

^a Concentración determinada mediante los valores de fluoruro y hexafluorosilicato.

^b Determinación por la concentración de nitrato.

^c En el baño 1 se han registrado además 651 g/L de ácido sulfúrico.

entre la concentración total del fluoruro y la concentración del fluoruro del hexafluorosilicato.

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-]_{\text{Total}} - [\text{F}^-]_{\text{Hexafluorosilicato}} \quad (4)$$

Análisis de los baños de texturización y su validación

Se analizaron cuatro muestras de diferentes baños de texturización después de una dilución de 1:1000 hasta 1:5000. Se analizaron por IC con detección dual. En la figura 4 se muestran los cromatogramas obtenidos de la muestra 1, siendo el resultado (a) mediante la detección por conductividad y (b) con el detector UV/Vis. En la tabla 1 se presentan las concentraciones de los componentes relevantes del baño determinadas por la cromatografía iónica. Se pueden comparar estos valores con aquellos determinados por valoración. La determinación potenciométrica de las concentraciones de ácidos y de la concentración del H₂SiF₆ se realizó mediante una titulación ácido-base acuosa con una solución de 1 mol/L de NaOH.

Conclusión

La cromatografía iónica con la detección dual registra en menos de 30 minutos todos los componentes relevantes de baños de texturización en la producción de células solares, y permite de esa forma la adición precisa de aquellos ácidos consumidos durante el proceso de texturización. Con

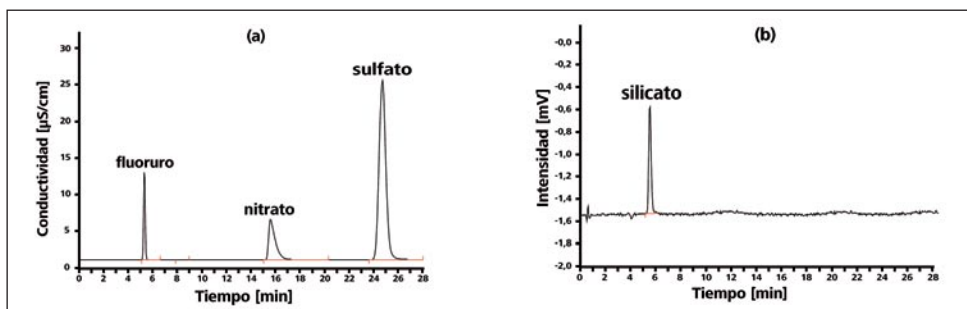


Figura 4: Cromatograma de la muestra del baño de texturización 1, registrado (a) con el detector de conductividad, y (b) por UV/Vis. Las condiciones cromatográficas son idénticas a aquellas de los cromatogramas en las figuras 2 y 3.

eso se pueden prolongar la vida útil de los baños de grabado, garantizar superficies de wafers limpias y reproducibles, reducir los gastos y la contaminación del medio ambiente.

Literatura

- [1] A. Henssge and J. Acker, Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, I. Titrimetric determination of HNO₃, HF and H₂SiF₆, *Talanta* 73, 220-226 (2007).
- [2] J. Acker and A. Henssge, Chemical analysis of acidic silicon etch solutions, II. Determination of HNO₃, HF and H₂SiF₆ by ion chromatography, *Talanta* 72, 1540-1545 (2007).
- [3] M. Zimmer, A. Oltersdorf, M. Meded, E. Kirchgässner, H. Furtwängler, S. Eigner, and J. Rentsch, Inline analysis and process control in wet chemical texturing processes. In 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Milan, Italy (2007).

- [4] G. Bogenschütz, C. Wilde, and C. Hack, Simultaneous determination of fluoride species plus acid anions in etching baths by ion chromatography with dual detection, *Pittcon* 2009 (http://www.metrohm.com/com/Applications_search_for_8.000.6041EN)

German Bogenschütz¹, Thomas Kolb¹, Beni Galliker² y Alfred Steinbach²

¹ Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt, Alemania

² Metrohm International Headquarters, Herisau, Suiza

Metrohm, Suiza
Anotar el 211-301