

# 表面活性剂在废旧新闻纸脱墨中的特性比选及应用

曹晓瑶

(广东江门职业技术学院, 江门 529090)

**摘要:** 根据表面活性剂特性对 9 种类型表面活性剂进行了遴选, 选出其中 7 种并进行单一表面活性剂的脱墨试验, 优选出效果较好的 5 种复配。对优选复配配方 3 进行了工艺条件正交实验, 制定出最佳工艺条件是 A3B2C1D3, 即浆浓为 9%、脱墨剂用量为 0.8%, 脱墨温度为 50 ℃, 脱墨时间为 50 min, 脱墨后新闻纸浆料白度高达 56.1%。

**关键词:** 表面活性剂; 特性比选; 复配; 脱墨; 白度

**中图分类号:** TQ423; TQ423.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)21-0123-04

## Selection and Application of Surfactant with Different Characteristics in Waste Newsprint Deinking

CAO Xiao-yao

(Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

**Abstract:** According to the characteristics of the 9 types of surfactants, 7 kinds of them were selected for deinking test. 5 kinds of them with good effect were selected to compound. The optimized compounded formulation 3 was pickup for orthogonal experiment with different technical conditions. The optimized technical conditions was found to be A3B2C1D3, which is concentration 9%, deinking agent 0.8%, deinking temperature 50 ℃, and deinking time 50mins. After deinking, the whiteness of the newspaper pulp reaches as high as 56.1%.

**Key words:** surfactant; characteristic comparison and selection; compound; deinking; whiteness

纸是一种重要的包装材料。随着纸和纸板需求量的不断增加, 势必造成原料紧张、能源短缺等问题的加剧。由于我国森林资源有限, 水资源短缺, 满足不了造纸工业的需求, 因此在倡导生态文明和循环经济的今天, 废弃纸和纸制品的回收利用显得至关重要。

从世界范围看, 废纸的使用中有 54% 的比例用做纸板, 15% 用做包装纸, 12% 用做新闻纸, 10% 用做卫生纸, 7% 用做打印和书写纸。废纸造纸可以省去复杂的木材原料准备、蒸煮、漂白等工序。废纸利用的关键是废纸脱墨技术。表面活性剂是废纸脱墨的主要活性成分, 文中针对不同表面活性剂的性能做一些比选, 并应用于废旧新闻纸的化学洗涤法脱墨, 并探讨了其合适的工艺。

### 1 废纸脱墨机理

非涂布印刷纸(如新闻纸)在中性条件下的脱

墨效果比在碱性条件下差<sup>[2]</sup>, 虽然中性脱墨可以降低溶解性废物(以 COD 表示)含量, 文中采用中性和碱性相结合的方法脱墨。

### 2 废纸脱墨用表面活性剂的选择依据

表面活性剂按亲水基来分有离子型、非离子型和两性等 3 类。废纸脱墨表面活性剂的选择依据如下所述。

1) 表面活性剂的分子结构(包含疏水基类型或其碳氢链长短; 疏水基分支结构; 亲水基位置等)对降低表面张力效能的贡献。当表面活性剂表现为表面张力较低和对彩色油墨润胀较高时, 对混合办公废纸的脱墨效果最好<sup>[3]</sup>。

2) 表面活性剂的亲水亲油平衡值 HLB。表面活性剂是由易溶于油类物质的亲油基和易溶于水的亲水基所组成。按照表面活性剂的不同用途, 要求分子

收稿日期: 2013-04-27

作者简介: 曹晓瑶(1977-), 女, 福建龙岩人, 硕士, 江门职业技术学院讲师, 主要研究方向为化学工程。

中的亲水部分和疏水部分保持适当比例。表面活性剂的 HLB 值的范围为 1 ~ 40 之间,由小到大亲水性增强<sup>[4]</sup>。不同脱墨体系一般是 O/W 型分散体系,故选择 HLB 值为 8 ~ 18 或大于 18 范围的适于做 O/W 型分散体系的表面活性剂<sup>[5]</sup>。

3) 考虑表面活性剂的特性。临界胶团浓度 (cmc),即表面活性剂在溶液中形成胶束的最低浓度,cmc 的大小关系到表面活性剂能起效用的合适使用量。聚氧乙烯型非离子表面活性剂存在浊点现象,即温度低时非离子表面活性剂的聚氧乙烯醚的氧原子与水分子以氢键相联结,故易溶解于水中成为澄清的溶液,温度升高到一定程度后分子热运动加剧,氢键就会遭到破坏,表面活性剂将在水中析出、分层,原先透明的溶液变成白色浑浊的乳状液。这时的温度称为浊点<sup>[4]</sup>。浊点值与非离子表面活性剂允许使用的最高温度相关。

4) 考虑选用自主合成的性能良好的表面活性剂,例如脂肪酸甲酯乙氧基化物作为一种高效、环保的新型表面活性剂,在废纸脱墨中具有降低油墨表面张力、润湿、分散、渗透、乳化等作用,无论是在洗涤或是浮选脱墨工艺中,其综合脱墨性能优于脂肪醇乙氧基化物 AEO 系列<sup>[6]</sup>。

### 3 实验

#### 3.1 仪器和药品

仪器:白度仪、打浆机、碎浆机(温度、转速均可控)、数显恒温水浴锅、纸样抄取器、电炉、数显电子天平、电热鼓风干燥箱。

试剂:NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, EDTA, MgSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 均为

化学纯。表面活性剂:硬脂酸钠、十二烷基苯磺酸钠 (ABS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠 (AES)、十二烷基磺酸钠 (SDS)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9)、辛基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)、聚氧乙烯失水山梨醇硬脂酸酯 (Tween-60),均为化学纯。

#### 3.2 纸浆的制备

将经除尘除渣后的废新闻纸切碎,浸泡于水中 1 天后倾倒入黄水,加清水打浆,然后把浆料浓缩后测浆浓为 20.2%,备用。

#### 3.3 脱墨工艺过程

采用化学洗涤法脱墨,先将含 28.26 g 绝干料的废纸浆置于 1000 mL 烧杯中,加入 600 mL 热水,在水浴锅中 60 ℃ 恒温 1 h 后迅速转入碎浆机中。另取 202 mL 热水溶解绝干废纸,将质量分数分别为 2% 的 NaOH,3% 的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,0.5% 的 EDTA,0.05% 的 MgSO<sub>4</sub>,2% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等化学药品加入到废纸浆中,制备成浆浓为 3% 的浆料,恒温条件下碎解时间为 10 min,再加入表面活性剂碎解 10 min,接着把浆料在烧杯中密封并转移到数显恒温水浴锅中恒温熟化,以保证脱墨剂与油墨的充分反应,使油墨粒子充分乳化、分散,有利于脱墨效果的提高,然后用 80 目网袋洗涤至浆料变白。最后在纸样抄取器上抄成定量是 90 g/m<sup>2</sup> 的纸样,测量白度。

### 4 结果讨论

#### 4.1 单一组分脱墨剂的脱墨效果

根据上述实验步骤,先测试单一表面活性剂的性  
能,结果见表 1。与空白样相比较,加入表面活性剂  
后的各脱墨浆的白度都有一定的提高,这是因为加入

表 1 表面活性剂特性与单一组分脱墨效果比较

| Tab.1 Characteristic of surfactants and comparison of the effect of single surfactant in waste paper deinking process |           |         |         |                                          |    |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|---------|------------------------------------------|----|------------|
| 离子性                                                                                                                   | 品名        | HLB     | 浊点/℃    | 外观或使用说明                                  | 泡沫 | 白度 (ISO)/% |
| 阴离子                                                                                                                   | 硬脂酸钠      | 15 ~ 18 | /       | 水包油型乳剂型基质,有强的浮选和絮凝能力                     | 少量 | 43.0       |
|                                                                                                                       | ABS       | 10.6    | /       | 固体,去污力较好,是洗衣粉,洗洁精的主要去污成分                 | 最多 | 44.0       |
|                                                                                                                       | AES       | >15     | /       | 无色或微黄色透明膏状体,易溶于水,应用广泛。活性物含量较高,特适用于洗涤剂。   | 多  | 44.3       |
|                                                                                                                       | SDS       | 40      | /       | 淡黄色透明液体,可复配成 HLB 合适产物                    | 极少 | 43.6       |
| 非离子                                                                                                                   | AEO-9     | 12.5    | 75 ~ 81 | 无色透明液体                                   | 较多 | 44.0       |
|                                                                                                                       | JFC (×)   | 12      | 40 ~ 50 | 无色油状液体 JFC,因为浊点低,而脱墨温度一般在 50 ℃ 以上,所以不采用。 | /  | /          |
|                                                                                                                       | OP-10     | 14.5    | 61 ~ 67 | 白色及乳白色糊状物                                | 较多 | 44.5       |
|                                                                                                                       | TX-10 (×) | 14.5    | 65 ~ 75 | TX-10 主要是用在油包水方面的,故不采用                   | /  | /          |
|                                                                                                                       | Tw-60     | 14.9    | 76      | 具有乳化、扩散、增溶、稳定等作用。                        | 少量 | 46.0       |
| 空白样                                                                                                                   |           |         |         |                                          |    | 42.0       |

注:“/”表示无或不选用;“×”表示不选用;JF 为脂肪醇聚氧乙烯醚;TX-10 为壬基酚聚氧乙烯醚。

表面活性剂后,其疏水基将会与油墨结合在一起,同时亲水基一端仍滞留在水中,改变了油墨的界面性能,使之转变成容易溶解在水中的物质,即充分发挥了表面活性剂降低溶液表面张力从而产生的润湿、渗透、乳化分散、增溶等作用,使油墨更好地从纤维上分离开来,并溶解在水中除去。

4.2 复配配方脱墨剂的脱墨效果

阴离子表面活性剂在去污方面有优异的性能,但是常与非离子表面活性剂复配使用,得到更好的脱墨效果。阴离子表面活性剂具有良好的发泡性和去油污性能,非离子表面活性剂在水溶液中呈现非离子状态,稳定性高<sup>[7]</sup>。当非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂配合使用时,使胶粒带负电,同电相斥,可以形成稳定的分散体系,有利于油墨与纤维分离而除去<sup>[8]</sup>。

2 种或 2 种以上的表面活性剂按一定比例所形成的复配体系的表面活性效果优于各个组分的性能,这种协同效应又称增效作用<sup>[9-10]</sup>。在实际应用中,根据所需 HLB 值,利用表面活性剂 HLB 值的加合性,确定配方中表面活性剂的组成,充分发挥各种表面活性剂的配伍协同作用,收到更好的效果。

从单一组分中选出性能优良的 2 种阴离子型表面活性剂:十二烷基苯磺酸钠(ABS)、脂肪醇聚氧乙醚硫酸钠(AES);3 种性能优良的非离子型表面活性剂:脂肪醇聚氧乙醚(AEO-9)、辛基酚聚氧乙醚(OP-10)、聚氧乙烯失水山梨醇硬脂酸酯(Tween-60)。再适当加入脂肪酸类捕集剂(能将油墨聚集在一起形成较大聚团)、分散剂羧甲基纤维素(CMC,能与油墨结成亲水性颗粒呈扩散状态,不再沉积在纤维上)等,复配出 4 种脱墨剂配方,按上述工艺步骤实验,选出其中效果较好的复配配方 3。

4.3 化学洗涤法脱墨工艺条件实验

根据 2.2 的复配优选配方 3 进行工艺条件的正交实验,拟定如下 4 个因素:A 浆浓、B 脱墨剂用量、C 温度、D 熟化时间;每一因素取 3 个水平,选用四因素三水平  $L_9(3^4)$  9 次试验,正交实验表见表 2。

按正交试验中 A,B,C,D 等 4 个因素分布在对应水平进行脱墨试验,抄纸样,测白度,经计算结果见表 3。

其中 I,II,III 为各相同因素分别在第 1,2,3 水平时测试指标的加和,I/3,II/3,III/3 为其平均值。

表 2 正交实验因素、水平

Tab.2 The factors and levels of orthogonal experiment

| 水平 | A<br>浆浓/% | B<br>脱墨剂用量/% | C<br>温度/℃ | D<br>熟化时间/min |
|----|-----------|--------------|-----------|---------------|
| 1  | 3         | 0.6          | 50        | 30            |
| 2  | 6         | 0.8          | 60        | 40            |
| 3  | 9         | 1            | 70        | 50            |

表 3 正交实验结果

Tab.3 Result of the orthogonal experiment

| 序号    | A     | B     | C     | D     | 白度                |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 49.6              |
| 2     | 1     | 2     | 2     | 2     | 51.4              |
| 3     | 1     | 3     | 3     | 3     | 50.4              |
| 4     | 2     | 1     | 2     | 3     | 52.0              |
| 5     | 2     | 2     | 3     | 1     | 54.3              |
| 6     | 2     | 3     | 1     | 2     | 54.2              |
| 7     | 3     | 1     | 3     | 2     | 55.8              |
| 8     | 3     | 2     | 1     | 3     | 56.1              |
| 9     | 3     | 3     | 2     | 1     | 54.1              |
| I     | 151.4 | 157.4 | 159.9 | 158   | 最优条件:<br>A3B2C1D3 |
| II    | 160.5 | 161.8 | 157.5 | 161.4 |                   |
| III   | 166.0 | 158.7 | 160.5 | 158.5 |                   |
| I/3   | 50.5  | 52.5  | 53.3  | 52.7  |                   |
| II/3  | 53.5  | 53.9  | 52.5  | 53.8  |                   |
| III/3 | 55.3  | 52.9  | 53.5  | 52.8  |                   |
| 极差 R  | 4.8   | 1.4   | 1     | 1.1   |                   |

极差 R 是指平均值中各相同因素间最大值与最小值之差。T 表示所有白度值的加和,u 表示总平均值。

从平均值结果可见 A 的第 3 水平较好,B 的第 2 水平较好,D 的第 2 水平较好,因素 C 的 3 个水平都差不多。通过极差分析,各因素对脱墨效果的影响:因素 A 浆浓最大,因素 B 脱墨剂用量次之,因素 C 温度、D 熟化时间对白度影响不大,于是,制定出最优工艺条件为:A3B2C1D3。

4.3.1 浆浓的影响分析

分析浆浓分别为 3% ,6% ,9% 时对白度的影响,发现浆浓增大,白度增大。这主要是因为浆浓增大,油墨粒子与脱墨剂之间有效碰撞的几率增大,发生相互作用的可能性增加,更容易发挥脱墨剂中表面活性剂降低表面张力、润湿、渗透、乳化分散、溶解油墨的作用,而且浓度高能够有效降低脱墨化学品的使用

量,减少水的加入和污水的排放量,从而降低废纸回用成本和减少环境污染。

#### 4.3.2 脱墨剂用量的影响分析

随着脱墨剂用量的增加,白度先增加。脱墨剂主要成分为表面活性剂,它有个特性参数即临界胶团浓度  $\text{cmc}$ ,当其用量或浓度未达到  $\text{cmc}$  时,表面活性剂降低表面张力的能力不显著,临界胶团浓度是一个重要界限,在低于或高于此临界浓度时,其水溶液的表面张力以及其它许多物理性质都有很大的差异<sup>[11]</sup>。其浓度只有在高于临界胶团浓度时,才能充分显示其作用。脱墨剂用量满足  $\text{cmc}$  要求之后,不需要再增加,因为再增加使白度增大的效果不明显,另外也增加了不必要的成本投入。由此选择脱墨剂用量为 0.8%。

#### 4.3.3 温度和时间的影响分析

温度的提高对废纸脱墨有一定的影响。脱墨浆白度随着温度的升高而提高,因为提高温度可以加快脱墨反应速度,缩短脱墨反应时间,提高生产效率,而且油墨在温度高于其熔点时易被乳化,纸张纤维也因温度提高而膨化程度增加,这些因素都有利于油墨的去除。温度变化还影响到表面活性剂的溶解度、 $\text{cmc}$  值、胶束量大小等<sup>[12]</sup>,从而影响脱墨效果。对于离子型表面活性剂,温度升高一般能使  $\text{cmc}$  值上升而胶束量减小,这就意味着要提高表面活性剂的浓度。当温度达到 60℃ 时,脱墨浆白度最高。随后再提高脱墨温度,脱墨浆白度出现下降。因为温度的升高会使脱落下来的油墨粒子过度分散,重新被纤维所吸附,导致脱墨浆白度下降。时间越长,废纸的疏解和油墨的分散越好,但考虑动力消耗和产能等因素,以 50 min 左右为宜。

## 5 结语

1) 表面活性剂是废纸脱墨剂配方中的关键组成部分,根据表面活性剂特性对 9 种表面活性剂进行了遴选,选出其中 7 种并进行单一表面活性剂的脱墨试验,优选出效果较好的 5 种表面活性剂进行复配,力求达到协同增效的脱墨效应。

2) 对优选配方 3 进行工艺条件的正交实验,制定出复配脱墨剂配方 3 的最佳工艺条件为: A3B2C1D3,即浆浓为 9%,脱墨剂用量为 0.8%,脱墨温度为 50℃,脱墨时间为 50 min,脱墨后新闻纸浆料白度高达 56.1%。

## 参考文献:

- [1] SMOLIN A S, KULESHOV A V, VANCHAKOV M V. Secondary Fibrous Materials from Cardboard and Paper Production and Consumption Waste[J]. Russian Journal of general Chemistry, 2012, 82(5): 991-998.
- [2] 陈嘉翔. 废纸浆脱墨系统采用中性脱墨与碱性脱墨相结合的优点[J]. 中国造纸, 2011, 30(4): 64-66.  
CHEN Jia-xiang. The Advantages of Combining Neutral and Alkaline Deinking in Waste Paper Deinking System[J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(4): 64-66.
- [3] 陈嘉翔. 表面活性剂分子结构和性能对混合办公废纸脱墨效率的影响[J]. 国际造纸, 2005, 24(5): 24-27.  
CHEN Jia-xiang. Effects of Molecular Structures and Properties of Surfactants on MOW Deinking Efficiency[J]. World Pulp and Paper, 2005, 24(5): 24-27.
- [4] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2008.  
JIN Gu. The Chemistry of Surface Active Agents[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2008.
- [5] 王守娟, 秦梦华. 浅析表面活性剂 HLB 值的计算及脱墨剂的选择[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(4): 41-43.  
WANG Shou-juan, QIN Meng-hua. Analysis on the Computation of HLB Value of Surfactants and the Choice of Deinking Agents[J]. Paper science & Technology, 2004, 23(4): 41-43.
- [6] 贾路航. 脂肪酸类衍生物的合成与在废纸脱墨中的应用[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(6): 28-31.  
JIA Lu-hang. Synthesis of Fatty Acid Derivatives and Application in Deinking of Waste Paper[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(6): 28-31.
- [7] 苗庆显, 秦梦华. 非离子表面活性剂在旧报纸中性脱墨中的应用[J]. 中国造纸, 2006, 25(7): 8-12.  
MIAO Qing-xian, QIN Meng-hua. Neutral Deinking of ONP with Nonionic Surfactants[J]. China Pulp & Paper, 2006, 25(7): 8-12.
- [8] 张昌辉, 雷莉娜, 李姣, 等. AIP 型非离子表面活性剂的制备及在废纸脱墨中的应用[J]. 中国造纸, 2013, 32(8): 28-32.  
ZHANG Chang-hui, LEI li-na, Li Jiao, et al. Preparation of AIP t Type Nonionic Surfactant and the Application in Waste Paper Deinking[J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(8): 28-32.

- [53] 黄开金,周金鑫,谢长生. 裂纹修复与激光技术[J]. 金属热处理,2002(3):1-4.  
HUANG Kai-jin, ZHOU Jin-xin, XIE Chang-sheng. Crack Repair and Laser Technology[J]. Heat Treatment of Metals,2002(3):1-4.
- [54] BROCHU A B W, CHYAN W J, REICHERT W M. Microencapsulation of 2-octylcyanoacrylate Tissue Adhesive for Self-healing Acrylic Bone Cement. Journal of Biomedical Materials Research Part B-applied Biomaterials[J]. 2012, 100(7):1764-1772.
- [55] 李岚,袁莉. 微胶囊技术及其在复合材料中的应用[J]. 塑料工业,2006(5):287-289.  
LI Lan, YUAN Li. Microcapsule Technology and Its Application to Composite[J]. China Plastics Industry,2006(5):287-289.
- [56] 童晓梅,张敏,张婷. 微胶囊自修复技术及其在聚合物基复合材料中的应用[J]. 塑料,2009,38(1):29-32.  
TONG Xiao-mei, ZHANG Min, ZHANG Ting. Technology of Self-healing with Microcapsule and Its Application to Polymer Matrix Composites[J]. Plastics,2009,38(1):29-32.
- [57] WALTER H, WADDEN 等. 微胶囊包覆的抗臭氧剂[J]. 橡胶科技市场,2008(7):17-24.  
WALTER H, WADDEN, et al. Microencapsulation of Antiozonant[J]. China Rubber Science and Technology Market,2008(7):17-24.
- [58] 律微波,刘小兰,李金辉,等. 压敏型粘合剂用微胶囊的研制[J]. 中国胶粘剂,2006,15(10):32-34.  
LYU Wei-bo, LIU Xiao-lan, LI Jing-hui, et al. Development of Microcapsules Applied in Pressure-sensitive Adhesive[J]. China Adhesives,2006,15(10):32-34.

(上接第 126 页)

- [9] 周强,卢寿慈. 表面活性剂在浮选中的复配增效作用[J]. 金属矿山,1993(8):28-31.  
ZHOU Qiang, LU Shou-ci. The Complex Synergism of Surfactants in Floating[J]. Metal mine, 1993(8):28-31.
- [10] ROSEN M J. 两元表面活性剂混合物的协同作用[J]. 日用化学工业译丛,1989(1):14-19.  
ROSEN M J. The Synergistic Effects of Binary Surfactant Mixtures[J]. Daily-use Chemical Industry Translations, 1989(1):14-19.
- [11] 荆忠胜. 表面活性剂概论[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.  
JING Zhong-sheng. The Introduction of Surface Active Agents[M]. Beijing:China Light Industry Press,1999.
- [12] 王慎敏,唐冬雁. 日用化学品化学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.  
WANG Shen-min, TANG Dong-yan. The Chemistry of Daily Chemicals[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press,2001.

(上接第 129 页)

- [5] KOSSEN E, HEURTAULT B, STASSEN A F. Comparison of Two Step Printing Methods for Front Side Metallization, Conference Proceedings, 25th EUPVSEC, Valencia(2010).
- [6] JU M, LEE Y, LEE J, et al. Double Screen Printed Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells as Low as 30  $\mu\text{m}$  Metal Line Width for Mass Production[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2012(100):204-208.
- [7] 黄婷婷,张逸新. 二次丝网印刷对产业化太阳能电池效率的影响[J]. 包装工程,2012,33(17):133-135.  
HUANG Ting-ting, ZHANG Yi-xin. Influence of Twice Screen Printing on Conversion Efficiency of Industrial Solar Cell[J]. Packaging Engineering,2012,33(17):133-135.
- [8] 黄婷婷,张逸新. 丝网叠印展宽对晶体硅太阳能电池填充因子及其最终转换效率的影响[J]. 太阳能学报(待发表).  
HUANG Ting-ting, ZHANG Yi-xin. The Influence of Overprint Expand on the Fill Factor and Finally Conversion Efficiency of Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Acta Energetica Solaris Sinica(in press).
- [9] GIZACHEW Y T, ESCOUBAS L, SIMON J J, et al. Towards Ink-jet Printed Fine Line Front Side Metallization of Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2011,95(S):70-82.