

光伏电池正极银浆用球形银粉的制备

琚 伟^{1,2}, 马望京³, 彭 丹^{1,2}, 牟秋红^{1,2}, 张方志^{1,2}, 陈义祥³

(1. 山东省科学院 新材料研究所, 济南 250014; 2. 山东省粘结材料重点实验室, 济南 250014;

3. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用化学还原法制备光伏电池正极银浆用球形银粉, 通过扫描电镜(SEM)和激光粒度仪表征了银粉的形貌和粒度, 研究还原剂的种类、表面活性剂浓度以及反应时间等工艺条件对银粉粒度及形貌的影响。结果表明, 采用抗坏血酸作还原剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作分散剂时, 可以得到分散性好、粒度约为 1.5 μm 的球状银粉。将该银粉制成浆料, 印刷、烘干并烧结后, 表征了电极形貌, 用四探针电阻仪测得烧结银层的方阻 $< 5 \text{ m}\Omega/\square$, 可满足太阳能电池的电性能要求。

关键词: 金属材料; 光伏电池; 球形银粉; 正极银浆; 粒径均一

中图分类号: O648.2⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0006-04

Fabrication of Spherical Silver Powders Used for the Front Electrode Paste of Photovoltaic Battery

JU Wei^{1,2}, MA Wangjing³, PENG Dan^{1,2}, MU QiuHong^{1,2}, ZHANG Fangzhi^{1,2}, CHEN Yixiang³

(1. New Material Institute, Shandong Academy of Sciences, Ji'nan 250014, China;

2. Key Laboratory for Adhesion & Sealing Materials of Shandong Province, Ji'nan 250014, China;

3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The spherical silver powders used for the front electrode paste of photovoltaic battery were prepared by chemical reduction. The morphology, particle size and dispersity of silver powders were characterized by scanning electron microscope (SEM) and laser particle size analyzer. The silver powders prepared are about 1.5 μm in particle size, and well dispersed in spherical shape. The influencing factors were analyzed, such as the type of reducer, concentration of surfactant and reaction time etc. The silver powders were fabricated into the silver paste. After being sintered, the morphology and resistance of front electrode were measured. The results showed that the silver powders could meet the need of fabricating the front electrode of photovoltaic battery.

Key words: metal materials; photovoltaic battery; spherical silver powder; front electrode paste; average particle size

光伏电池是一种能将太阳能转换成电能的半导体器件, 在光照条件下电池内部会产生光生电流, 通过电极可直接将电能输出^[1-3]。为了将电池产生的光生电流引出, 必须在电池的表面制作出正、背电极。这两种电极都是由电极浆料经过丝网印刷、烘干, 最后高温烧结得到的^[4-5]。

由于银粉颗粒相在浆料中占 80%以上, 故银粉的形貌、粒径大小、分散性等对电极浆料的性能以及电池片的方阻、光电转化效率等技术指标有着非常重要的影响。Hilali M M 等研究表明, 应用于光伏电池的电极银浆中的银粉颗粒大小必须有一个合适的范围, 而且要窄分布^[6]。林喜斌等人^[7]认为,

收稿日期: 2014-05-06

基金项目: 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(BS2011CL036)、中国科学院院地合作项目。

第一作者: 琚 伟, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: juwei@sdas.org

① 银粉中尽可能不要有纳米粒径或接近纳米粒径的颗粒；② 在大于纳米粒径以上颗粒中，以较细的为好。③ 立体形态亚球形比混合型要好。目前应用最为广泛的杜邦正银中的银粉为球形，粒径均一，大小在 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右。总之，在光伏正电极银浆中的银粉要具备球形、粒径均一及高分散性的特点^[8-9]。

本文采用化学还原法制备光伏电池正电极银浆用球形银粉，研究了还原剂种类、分散剂浓度以及反应时间对银粉形貌、粒径大小及其分布和分散程度的影响。最后将银粉配制成浆料，烧结后对银层进行了表征，并测试了其电阻率，评估了银粉制备成正电极银浆的性能。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

试剂：硝酸银、氨水、水合肼、抗坏血酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)和无水乙醇均为分析纯，所用水为去离子水。

制备仪器：恒温油浴锅，真空干燥箱，电增力搅拌器。

表征设备：扫描电镜表征使用蔡司公司 EVO15 型扫描电子显微镜，粒度表征使用微纳公司 Winner 2000 型激光粒度仪。

1.2 银粉的制备

将 50 g PVP 溶于 950 mL 去离子水中，然后将 100 g 硝酸银溶解于其中，滴加氨水直至沉淀消失，得到银氨溶液。在 80°C 下将还原剂溶液以一定速率滴入银氨溶液中，并对反应体系进行搅拌。加入定

量的还原剂，待反应完成后，离心得到银粉，用去离子水和无水乙醇清洗数次，最后放入真空干燥箱中干燥。

2 结果与讨论

2.1 还原剂种类的影响

在还原过程中，超细银粉颗粒的生成经历了成核、生长与聚结等过程。晶核的形成与生长、以及粉体颗粒的相互作用会影响颗粒的大小、形貌和分散性。欲获得粒径均一的颗粒，必须将成核和生长两个过程分开，这样才能使得已形成的晶核同步长大；如果成核与生长同时进行，则会使先成核者先长大，造成颗粒大小不均。成核速率的大小则会会影响生成粒子的尺寸：成核速率大，成核时间短，生成粒子的粒径就小；反之，成核速率小，则粒子的粒径就大。还原过程中，晶核各方向的表面能趋于一致，易于得到球形或类球形颗粒。

图 1(a)、(b)分别是水合肼和抗坏血酸作还原剂情况下制备的银粉的电镜图像。从图 1 可见，水合肼制备的银粉粒径不均匀，形貌不规则，而且发生了团聚。这是由于水合肼还原性很强，反应速度很快，单位时间内放热量大，造成了粒径、形貌不可控且易相互碰撞发生团聚。抗坏血酸制备的银粉粒径较均匀，基本成球形，分散性较好。这是因为抗坏血酸还原性弱一些，反应速度稍慢，银晶核能够缓慢地长大，而且反应放出的热量能够及时放出，所以银粉呈球形且不易团聚。

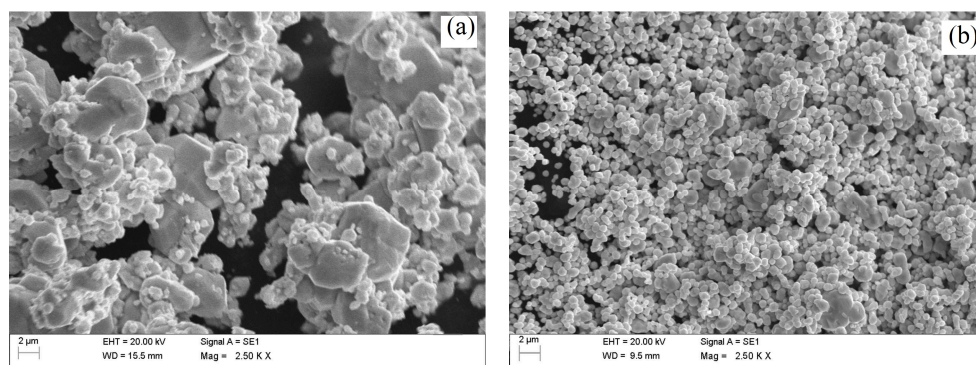


图 1 水合肼(a)和抗坏血酸(b)作还原剂制备银粉的 SEM 图像

Fig.1 The SEM images of silver powders reduced by hydrazine hydrate (a) and ascorbic acid (b), respectively

2.2 PVP 浓度的影响

银的晶体结构为面心立方，是一种等轴晶系。

如果没有受到外界环境和条件的影响而自由生长，最终会生长成立方晶体。如果受到外界因素限制与

影响, 其晶体就要受控制地形成与生长。

PVP 能够与银离子形成络合离子, 影响游离银离子的浓度和离子的还原电位, 从而影响成核和生长速度; 而对粒子形貌的改善, 是由于 PVP 吸附在金属粒子的表面降低了金属晶核的表面能, 使得反应后继生成的金属原子在晶核表面均匀生长, 易于得到粒径均一的球形颗粒。此外, PVP 吸附在银粒子表面使粒子之间存在一种空间位阻斥力势能, 使粒子之间势垒急剧增大, 就能防止颗粒之间发生聚

集团聚, 从而使其具备高分散性。此外, 有机高分子表面活性剂还能够使得银粉在固液分离、干燥和保存过程中具有很好的分散性而不发生团聚。

图 2(a)、(b)是 PVP 质量百分比浓度分别为 1% 和 5% 时制备银粉的电镜图像。可以看到, 在 PVP 浓度较低的情况下, 银粉粒径很不均一, 形貌也不很规则, 而且发生了团聚, 而 PVP 浓度较高的情况下, 银粉具备粒径均一、高分散和球形的形貌。

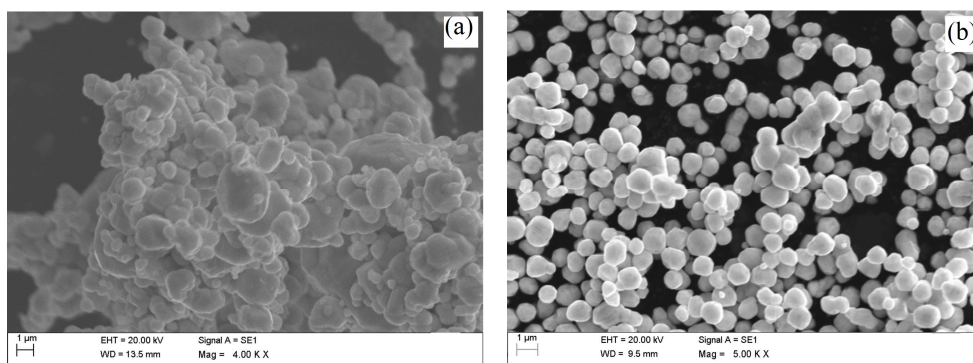


图 2 PVP 质量百分比浓度为 1%(a)和 5%(b)时制备银粉的 SEM 图像

Fig.2 The SEM images of silver powders reduced in 1% (a) and 5% (b) PVP concentration

2.3 反应时间的影响

前文已述, 成核速率大, 成核时间短, 生成晶粒的粒径就小; 反之, 成核速率小, 则晶粒的粒径

就大。图 3(a)和(b)是 PVP 质量百分比浓度为 5% 时, 分别在 2 h 和 5 h 内滴完还原剂完成反应的条件下制备银粉的电镜图像。

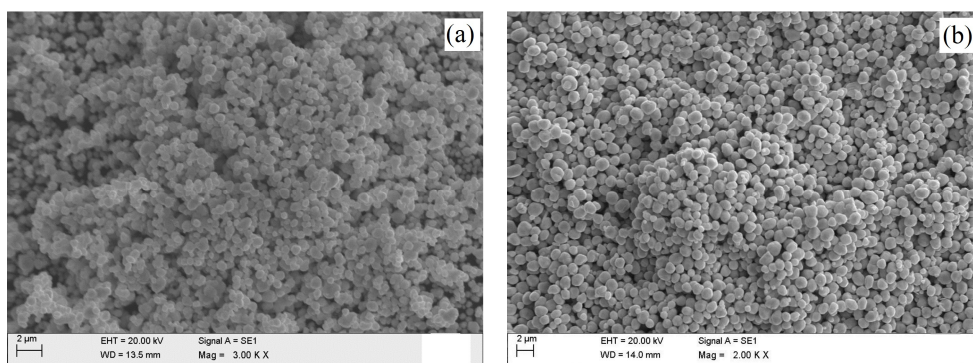


图 3 反应时间为 2 h (a)和 5 h(b)制备银粉的 SEM 图像

Fig.3 The SEM images of the silver powders under the condition that the reaction was completed for 2 h (a) and 5 h (b)

可以看到, 在 2 h 内滴完还原剂的情况下, 由于单位时间内滴加还原剂的量多, 银晶核形成的数目多, 所以最终制备的银粉粒径小($0.6\ \mu\text{m}$ 左右); 而在 5 h 内完成的反应中, 银原子能够缓慢地在银晶核表面生长, 从而能够形成粒径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右的

球形银粉。

用激光粒度仪测试银粉粒径。图 4 是 PVP 质量百分比浓度为 5%, 在 5 h 完成反应的条件下制备银粉的粒度分布曲线, 其 $D_{50}=1.38\ \mu\text{m}$ 。与 SEM 图像 (图 3(b))对照, 证明该银粉分散性良好。

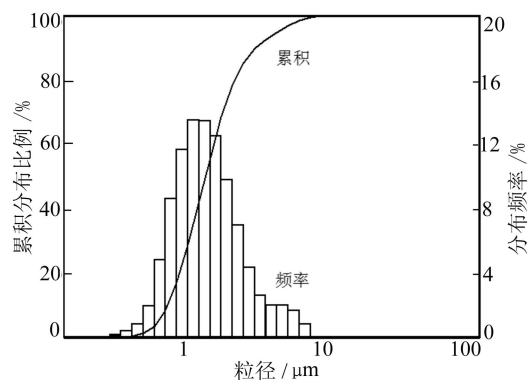


图 4 银粉的粒度分布图

Fig.4 The size distribution curve of silver powder

2.4 银浆烧结后的表征与电性能

使用 PVP 质量百分比浓度为 5%，在 5 h 完成反应的条件下制备所得银粉，按照正银浆料产品配方配制成浆料，然后丝网印刷于硅片表面，经过烘干和高温烧结形成银层。用扫描电子显微镜对银层表面进行观察，如图 5 所示。由图 5 可见，银层堆积较为致密，孔洞分布均匀，这也说明银粉分散性理想，能够在浆料中均匀分布。

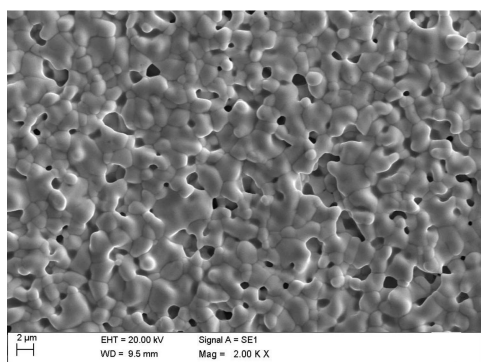


图 5 电极银层的表面 SEM 图像

Fig.5 The SEM image of the surface of silver electrode

用四探针电阻仪测得银层方阻 $< 5 \text{ m}\Omega/\square$ ，可满足太阳能电池的电性能要求。

3 结论

(1) 以质量分数为 5% 的 PVP 水溶液为分散剂，温度为 80°C ，抗坏血酸作还原剂，在 5 h 内定量滴加完成还原剂，可以出制备分散性好、粒径均匀(平均约 $1.5 \mu\text{m}$)的球状银粉。

(2) 将银粉制备成电极银浆并经过高温烧结，测试银电极的方阻 $< 5 \text{ m}\Omega/\square$ ，可满足太阳能电池的

电性能要求。

参考文献:

- [1] Chen Y, Wang X, Li D, et al. Parameters extraction from commercial solar cells I-V characteristics and shunt analysis [J]. Applied Energy, 2011, 88(6): 2239-2244.
- [2] Bakos G C. Distributed power generation: a case study of small scale PV power plant in Greece [J]. Applied Energy, 2009, 86(9): 1757-1766.
- [3] Chen D M, Liang Z C, Zhuang L, et al. A novel method to achieve selective emitter for silicon solar cell using low cost pattern-able a-Si thin films as the semi-transparent phosphorus diffusion barrier[J]. Applied Energy, 2012, 92(1): 315-321.
- [4] Hörteis M, Gutberlet T, Reller A, et al. High-temperature contact formation on n-type silicon: basic reactions and contact model for seed-layer contacts[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(3): 476-484.
- [5] Gunnar Schubert, Frank Huster, Peter Fath. Current transport mechanism in printed Ag thick film contacts to an n-type emitter of a crystalline silicon photovoltaic battery[C]. Paris: 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2004: 813-816.
- [6] Hilali M M, Nakayashiki K, Khadilkar C, et al. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(1): 5-11.
- [7] 林喜斌, 林安中, 谢元锋. 硅太阳能电池 N 型银浆用银粉的研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(s1): 164-165.
Lin X, Lin A, Xie Y. Silver powder in N type silver paste of containing phosphoric agent used in silicone solar cells [J], J Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(s1): 164-165.
- [8] 郑建华, 张亚萍, 敖毅伟, 等. 银浆组成对硅太阳能电池丝网印刷欧姆接触的影响[J]. 太阳能学报, 2008, 29(10): 1274-1277.
Zheng J, Zhang Y, Ao Y, et al. Influence of silver paste composition on of screen-printed Ohmic contacts silicon solar cells[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2008, 29(10): 1274-1277.
- [9] Li Z G, Liang L, Cheng L K. Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si photovoltaic batteries[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(6): 066102-066104.