

光伏银浆配方原料对太阳能电池性能影响综述

廖志辉, 王建勇, 袁再芳, 陈越, 李正斌*, 邹睿
(贵州梅岭电源有限公司 特种化学电源国家重点实验室, 贵州 遵义 563003)

摘要: 光伏银浆是组建太阳能电池不可或缺的核心部件, 其品质的优劣直接影响太阳能电池的性能。如何提升光伏银浆的导电性、抗挠折性、附着力、焊接拉力等一系列性能成为了未来光伏银浆的重要发展方向。现阶段, 银浆的原材料一方面要求银粉应具备更好的分散性和粒度均一性, 同时也要求树脂具备更好的粘结性以提供方良好的骨架支撑。优异的光伏银浆核心在于配方原料的选择和调配。近年来, 银浆配方的更新迭代速度快, 周期短, 这也对新配方的研发提出了更高的要求。为此, 本论文总结了银浆性能影响的三大因素, 包括: 1) 银粉对性能的影响; 2) 树脂粘接相对性能的影响; 3) 溶剂对银浆性能的影响等。同时, 阐述了当前光伏银浆关键工艺, 为研发优化光伏银浆配方提供参考。

关键词: 光伏银浆; 银粉; 树脂; 溶剂; 性能

中图分类号: TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0028-08

A review on photovoltaic silver paste formulation raw materials on the performance of solar cells

LIAO Zhihui, WANG Jianyong, YUAN Zaifang, CHEN Yue, LI Zhengbin*, ZOU Rui
(State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources,
Guizhou Meiling Power Sources Co. Ltd., Zunyi 563003, Guizhou, China)

Abstract: Photovoltaic silver paste is an indispensable core component in solar cells, which directly limited the performance of solar cells by its quality. The series of properties improvement including conductivity, flexural resistance, adhesion and welding tension become an important development direction in the future. In this stage, the raw materials silver powder should demonstrate better dispersion and particle size uniformity, as well as the resin should possess better adhesion to provide good skeleton support. The core of excellent silver paste lies in the selection and allocation of formula raw materials. In recent years, the silver paste recipe exhibited short development cycle and renewal rate, which puts forward higher requirements for research. Therefore, this paper summarizes three main factors affecting the performance of silver paste, including: 1) the effect of silver powder on the performance; 2) influence of resin bonding relative properties; 3) the effect of solvent on the performance of silver paste. Meanwhile, the key technology of photovoltaic silver paste is expounded to provide some guidance for developing and optimizing the recipe of photovoltaic silver paste.

Key words: photovoltaic silver paste; silver powder; resin; solvent; performance

太阳能电池是一种有效实现光电转换的光伏器件装置, 常见已商业化的太阳能电池组件种类有发

射极和背面钝化(PERC)电池, 隧穿氧化层钝化接触(TOPcon)电池以及异质结(HJT)电池。

收稿日期: 2023-08-13

第一作者: 廖志辉, 男, 博士, 工程师; 研究方向: 光伏材料研究; E-mail: 346350080@qq.com

*通信作者: 李正斌, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 金属微纳米粉体材料; E-mail: 1546982564@qq.com

PERC 电池主要通过背表面实现介质膜钝化, 利用局域金属接触, 提升了背表面的光反射, 从而提升光伏性能。目前市场上的主流的 PERC 电池极限转换效率约为 24.5%。TOPcon 电池基于 PERC 电池的基础框架上, 在电池背面设计了超薄氧化硅薄膜, 利用沉积掺杂在硅面的无源接触结构, 可以有效地减少表面复合与金属表面的结合, 并使载流子得到选择性吸收, 这种更高效的钝化进一步解决了器件光致衰减的问题。因此, TOPcon 相较 PERC 电池具有更高的转换效率以及稳定性, 目前 TOPcon 电池能量转换效率已超过 25.5%。而 HJT 电池在 P 型和 N 型氢化非晶硅与 N 型硅衬底之间增加一层非掺杂氢化的非晶硅薄膜, 使其具备以下特点: 1) 电池结构对称, 工艺步骤减少; 2) 低温溶剂实现固化, 使硅片的热损伤和变形变小, 科研采用更薄的硅片做衬底; 3) 转换效率更优, 目前 HJT 最高转换效率已经超过 26%; 4) 弱光性能好, 光致衰减更低, 目前 10 年衰减小于 3%; 5) 低温系数、稳定性高, 在 82 °C 环境下, HJT 电池比传统的电池转换效率高 13% 以上。

光伏银浆是电池片电极的核心材料, 占电池片非硅成本比例约 33%, 其性能直接影响电池的转换效率。光伏银浆系配方型产品, 其主要生产原料包括银粉、树脂粘接相、溶剂, 添加剂、玻璃粉等以共同组成配方, 也是制备优良浆料的关键。其中, 玻璃粉是 PERC 和 TOPcon 电池的配方原料, 但非 HJT 电池的配方原料, 为此笔者将把玻璃粉另作总结, 在本文不再赘述。国内的高端银粉主要源于进口, 其原因在于国内银粉的批次稳定性、粒径调控以及分散性能欠缺, 导致现阶段高端银粉市场主要由日本的同和控股集团(Dowa Holdings)和美国的 AMES 公司占据, 存在技术封锁的风险。为此, 本

文详细阐述了配方中三大通用原材料: 银粉、树脂、溶剂对浆料制备的影响, 旨在为研发银浆提供帮助。

1 导电相银粉的影响

银粉的本征性质体现在功能金属粉末特性, 既有银金属单质的导电性能, 又具有粉末的独特性能^[1]。银浆中银粉含量占比最高, 通常所占比重达 80%~90%^[2-4]。因此, 银粉也被认为是银浆中最为核心的材料。众多报道表明, 银粉的形貌、分散性、粒度大小、表面性质均对银浆的性能具有重要的影响^[3, 5-10]。为此, 本章节将从以下 5 方面阐述银粉各因素的在光伏银浆中的本征影响。

1.1 银粉形貌

银粉的形貌由制备的工艺和方法所决定, 现光伏领域常用的银粉形貌主要包括球形、类球形、片状、树枝状、花枝状等^[11-14], 制备银粉的方法较多, 一般来说, 球形和类球形的银粉常用化学法合成制备^[15-19], 片状银粉等主要采用机械球磨法^[20]制备得到。银粉的形貌一方面会影响烧结使导电膜的致密性, 致密性越好电阻也更低, 另一方面会影响丝网印刷时的流畅性, 还会影响导电膜表面亮度^[21-22]。通常有机体系一致的情况下, 以球形和类球形为主导的银粉制备得到的导电膜展现出更高的致密性, 在印刷过程也展现出更良好的流畅性, 最终降低电极的电阻, 增强导电性^[23]。

表 1 总结了相同粒度情况下, 不同形貌对性能的影响关系。在银浆烧结过程中, 银浆电阻的大小和电极的欧姆接触有紧密的关系。欧姆接触越小, 有利于降低电阻, 提升导电性能。实际上, 影响电极欧姆接触的大小主要与电极与硅界面中银粒的大小和数量有关, 而电阻和导电性通常受银粉的片状

表 1 银粉形貌对银浆性能的影响

Tab.1 The performance of silver paste influence by silver powder morphology

银粉形貌类型	银浆性能表现	引起差异的主要原因
片状	容易团聚, 印刷流动性较差, 分子间接触部分导电性很强, 烧结后致密性强, 电阻低, 常用作光伏电池背面银浆	堆积方式为线接触或面接触, 容易存在堆叠缝隙, 导线网格易出现断层
树枝状/花枝状	容易团聚, 印刷流畅性较差, 烧结后银膜孔隙率高, 导电膜电阻大, 附着力差	颗粒粗糙, 比表面能大, 银浆调制过程难以均匀分散到各介质
球状/类球状	分散性相对较好, 印刷时流畅性较好, 烧结后导电膜致密性相对较好, 导电能力相对较强	堆积方式为点接触, 比表面积相对较小, 在有机体系更容易实现均匀分散, 但烧结时球体收缩率较大, 容易形成收缩空洞

化程度所影响。通常, 具有良好导电性的导电膜银晶大小适宜, 数量适中, 制备这类导电膜也是提升太阳能电池的能量转换效率^[24-25]有效手段。换言之, 如何选择出大小合适的银粉粒度, 是提升性能的有效方式。

综上, 粒度分布更均匀、振实密度更高的球形、类球形以及片状银粉成为了合适的原料选择。其中, 片状银粉的接触面大, 导电性强, 但堆积过程容易存在堆叠缝隙, 导线网格易出现断层, 因此往往会在片状银粉中添加不同形貌的球形银粉通过比例调配制得复合粉(形貌不低于 2 种), 以获得性能更优的光伏银浆^[26]。吕欢等^[6]研究了不同形貌的银粉搭配对导电银浆的电性能影响, 结果表明, 球形银粉烧结后的银膜方阻高于片状银粉, 由球形和片状银粉制成的复合粉导电银膜方阻最小, 为 $4.5 \text{ m}\Omega/\square$, 证明了银粉的片状化程度直接影响银浆的电阻, 并且可通过调控形貌比例得到最优的光伏银浆浆料。李燕华等^[3]通过利用片状和类球形银粉共混对粉体间的致密度有所提高, 接触程度高有利于获得更好的导电通路; 魏艳彪等^[27]通过调节球形银粉和片状银粉的配比, 对片状银粉质量分数对烧结型浆料各性能的影响进行了研究, 结果表明浆料的粘度、触变性、电阻率以及可焊性受片状银粉含量影响较大, 含量越高, 上述性能也有所增加, 原因在于片状银粉的含量增加使烧结过程接触几率不如球状银粉接触的几率大, 形成的电子通道不如球状银粉优良, 致密性差异导致了电阻率的变化。因此, 不同的银粉形貌对银浆的性能有不同的影响, 需调控大小合适的球状银粉和片状银粉的比例, 以获得更优异的光伏银浆。

1.2 粒度分布

银粉的粒度分布情况可以直接反映银粉粒度的均一性, 分布过宽, 则粒度均一性差, 进而影响浆料的触变性能, 影响印刷效果, 与印刷工艺关联性高。在丝网印刷工艺中, 若使用银粉的粒度偏小且不均匀, 银浆的触变指数高, 容易导致印刷出现拉丝现象, 反之则容易出现断点、断线现象, 而粒度过大往往容易导致丝网的网版口堵塞, 使印刷线不连续, 最终导致电极导电性能下降。但如果粒径分布均匀的银粉能够流畅通过丝网, 同时让浆料在合理时间内实现结构重建, 那么既不会拉丝也不会出现脱浆现象。

如表 2 所示, 根据粒径的不同, 将常用银粉分为 4 种类型。光伏用银浆的选择粒度常在 $0.5\sim 5.0$

μm 之间, 若银粉粒径过大, 烧结银颗粒会导致硅片深度腐蚀, 严重破坏 p-n 结, 造成转换效率降低; 若银粉尺寸过小, 烧结的银颗粒对硅片腐蚀较浅, 导致接触界面欧姆电阻变大, 导电性能不足。为此如何选择粒径大小合适、粒度分布均匀的银粉成为了形成良好欧姆接触的关键。目前较为优质的银粉制造商日本同和控股提供的产品粒度在 $5.0 \mu\text{m}$ 以下, 国内的中国船舶黄冈贵金属有限公司自主生产的某银粉 D_{50} 的粒径分布在 $0.5\sim 0.7 \mu\text{m}$, 满足低温光伏银浆的使用。

表 2 光伏银浆中银粉粒度种类

Tab.2 The particle size types of silver powder in photovoltaic silver paste

粒径范围大小/ μm	银粉类型
10~40	细银粉
0.5~10	极细银粉
0.1~0.5	超细银粉
<0.1	纳米银粉

实际上, 在银浆调配过程中, 也常用不同粒径的银粉进行复配以获得复合粉, 目的在于降低银浆在印刷后银粉自然堆积状态下的空隙率, 有利于降低烧结后导电膜的孔隙率, 减小电路的串联电阻, 最终达到光伏电池能量转换效率提升的目的。

1.3 分散性

银粉的分散性是对银颗粒在微观状态下能否独立存在不产生多颗粒团聚结块现象的描述, 需电镜观测分析。若光伏用银粉的粒度小, 一般其比表面积大, 相应颗粒的反应活性也更强, 这会导致独立存在状态下颗粒具有不稳定性, 容易易发生团聚现象^[28]形成结块粉体及粉团, 以至于银粉无法在有机载体中充分分散和浸润, 导致丝网印刷过程中网版堵塞, 印刷线不连续, 最终影响电极的导电性。现常用于改善银颗粒分散性的方法是通过引入适量的分散剂和改性剂对银粉的表面进行改性处理, 通过吸附或化学反应在银颗粒外表制备一层有机层来降低粉颗粒的表面能, 以达到颗粒间能单独分散、防止团聚目的。常用的分散剂和改性剂如表 3 所列。

分散性能好的银粉通常制备的银浆具有更好的印刷特性, 有利于制备高性能光伏器件。唐鹿等^[29]通过研究分散剂阿拉伯树胶的用量对银粉粒径和形貌的影响, 结果当分散剂阿拉伯树胶和 AgNO_3 质量比为 2:5 时, 球形银粉分散性能最优异。郭学益等

表 3 常用的分散性试剂

Tab.3 The commonly dispersing reagents

种类	试剂名称
分散剂	聚磷酸脂(BYK110, BYK111, BYK3410); 阿拉伯树胶; 明胶; 吐温(TW80); 油酸; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 聚乙烯醇; 羧甲基 纤维素; 一乙醇胺
	无机: NaNO ₃ ; NaCl; Na ₂ SO ₄ 等 有机: 丁二酸、苯骈三氮唑等

控制 PVP 分散剂的量, 制备银粉粒径为 1.02 μm , 满足光伏电池用银粉的粒径要求^[30]。黄惠等^[24]采用阿拉伯树胶和 PVP 比例共混作为分散剂, 分散效率更高, 得到了 1.6~2.23 μm 高振实密度的球状银粉。牛玉娇^[25]通过引入新型分散剂琥珀酸, 得到了不易团聚的银粉颗粒。黄富春^[31]等利用高分子多元醇作分散剂, 也可制备出粒径在 1.19 μm 的银颗粒, 且粒度分布集中; 郭桂全等^[32]将聚乙烯醇作为分散剂, 实现了银颗粒良好的分散性, 制备的银浆最终获得了优异的球形银粉, 平均粒度为 0.81 μm , 粒径分布为 0.37~1.04 μm , 振实密度为 4.9 g/cm^3 。甘卫平等^[33]等提供研究发现, 当明胶和硝酸银含量达到一定的质量比时, 明胶具有较好的包覆作用, 制备得到的银颗粒平均粒径在 0.3 μm 。

除了添加化学试剂改善银粉的分散性, 工业上也常采用物理法对银粉进行分散。例如先采用气流磨对银粉进行粉碎, 后采用精细气流分级机对粉碎的粉颗粒分级处理, 最终获得粒度分布小且分散性好的银粉颗粒。

1.4 振实密度

振实密度是衡量银粉颗粒间堆积紧密情况的参数指标, 直接反映了银粉在生成过程中晶粒的完整度。堆叠紧密的银粉颗粒往往空隙较小, 在印刷和烧结过程能够有效降低电路中的串联电阻, 提高导电膜的导电能力。影响真实密度的因素主要包括: 1) 银粉形貌; 2) 银粉的球形度(规则度); 3) 表面光洁度; 4) 表面包覆试剂影响等影响颗粒间的相互作用力。高振实密度的银粉通常表现为球形度高、表面光滑、粒度分布均匀、尺寸均一等特点。另外, 银粉的振实密度 ρ 与银粉粒度大小、颗粒间的空隙度以及本身的致密程度有关, 可表示为:

$$\rho = \rho_0(1-f)(1-g)\varphi \quad (1)$$

式中各单位意义为: ρ_0 表示银单质密度; f 代表银粉自身的致密程度, 值通过计算银粉颗粒的空隙

率获得; g 表示银粉颗粒间的致密程度, 通常为银颗粒在自然堆积下的空隙率; φ 为银粉颗粒堆积的体积分数。

通常来说, 振实密度越大, 其结晶度越高越完整, 颗粒间在自然状态下的堆积越致密, 对应的空隙率也越小, 有利于减少浆料烧结后产生的空洞, 从而降低串联电阻, 提升导电能力^[27]。振实密度对银浆的影响主要体现在调制的粘度上, 振实密度高, 往往导致颗粒间吸附的溶剂少, 粘度较大, 相反, 振实密度低, 往往颗粒间隙大, 能吸附的溶剂多, 粘度较少。因此, 在制备高固含量的银浆, 选择银粉较高的振实密度更易满足需求。

提高振实密度的方法之一为将相同形貌但不同粒径大小的银粉按比例进行调配得复合粉, 以达到大颗粒间填满小颗粒, 空隙率较低, 银粉的致密度较高, 以获得良好的导电率。

1.5 比表面积

银粉的比表面积与银粉的形貌和粒度有关。比表面积越大, 其表面活性越高, 调制的银浆越利于低温烧结, 且在烧结过程中易发生“熔焊”, 有助于形成致密的导电膜, 提高导电性^[34-35]。比表面积越小, 其表面活性更低, 虽不利于银粉融化成膜, 但也不容易发生团聚现象。通常用的树枝状、花枝状以及片状银粉的比表面积都要比球形或类球形的银粉比表面积大。

2 树脂粘结相的影响

树脂粘结相在光伏银浆中具有固着和粘接银粉导电相的作用, 常由高分子材料构成, 其性质的优劣对光伏银浆有重大影响。树脂粘结相基本性能应具备粘弹性和流动性, 这种特性能使银粉导电相更容易附着于基底材料上, 形成一定的粘附力, 同时为浆料的形态骨架提供良好的支撑, 在固化后形成更为稳定的导电网络, 使导电浆料展现出更好的韧性和稳定性。另外, 在光伏银浆使用的树脂常常具有良好的耐老化性能, 以确保在长期光照下能保持良好的稳定性。若用于柔性基底的光伏银浆, 还应具备良好的耐弯折性能以增强弯折使用寿命, 下面将从树脂三个方面的影响进行阐述。

2.1 树脂的种类

树脂的种类繁多, 目前常用的树脂粘结相主要有: 1) 环氧树脂; 2) 丙烯酸类; 3) 聚氨酯类; 4) 纤维素类; 5) 醇酸树脂; 6) 元素有机树脂等^[36]。

环氧树脂在低温下展现出良好的固化能力、力学性能以及加工性能,常被用作低温光伏银浆的粘结相。银锐明^[37]等研究了环氧树脂的官能团数量对导电浆料的性能影响,当官能团数量增加时,导电浆料在固化过程展现出更大的收缩率同时降低了体电阻和拉伸剪切强度。林涛^[38]等研究了 E-51 双酚 A 型环氧树脂的固化工艺,研究表明最佳的固化工艺为:在固化温度 160 °C,固化时间为 25±1 min 时制备的光伏银浆能展现出良好的导电网络,性能良好满足电池需求。陈雷^[40]等将含醚键的环氧树脂中配合使用增韧剂端异氰酸酯聚氨酯,提升了环氧树脂的韧性。李森^[39]等研究了多种改性环氧树脂作为粘结相对光伏银浆性能影响,结果表明以双酚 A 型环氧树脂制备的银浆抗老化性能欠佳;以脂环族环氧树脂制备的银浆高温焊接特性差;而用酚醛环氧树脂制备的银浆展现出了良好的综合性能,具有较好的抗老化能力以及耐高温焊接能力。实际上,环氧树脂的粘度往往较高,通常会配合使用稀释剂降低环氧树脂的粘度,以达到浆料在丝网印刷时具有良好的流畅性目的。另外固化过程中稀释剂的挥发可以带走部分热量,能够一定程度上控制固化反应热的作用,达到良好固化效果。位野等^[41]研究了聚酯树脂等 4 种不同树脂对浆料各项性能的影响,首先,聚氨酯树脂制备的银浆粘度最高,其次,氯醋树脂和丙烯酸树脂制备的银浆电阻率相近且较低,聚氨酯树脂电阻率最高,这是因为氯醋和丙烯酸树脂含有更少的极性基团,且高分子链常为直链,固化后体积收缩大,银粉颗粒间的间距小,电阻率低;而聚氨酯树脂含有的极性基团在固化时易发生交联反应,体积收缩小,银颗粒的间距大;附着力表现为聚酯树脂和丙烯酸树脂强于氯醋树脂和聚氨酯树脂,这是因为树脂中的化学键越多,其表面静电引力越强,和基底分子间的相互作用力也就越强,产生更大的粘附力。

除环氧树脂以外,其它树脂的选择主要依据其粘结性能的柔韧性能。蒋斌等^[42]通过对比聚氨酯、环氧树脂和丙烯酸酯在低温银浆中的影响,发现聚氨酯相较环氧树脂对银粉有更好的润湿分散性,所制备的银浆展现出更优异的电阻率和耐弯折性能。幸七四等^[43]选择了 8 种树脂进行对比研究,发现方阻最小的低温导电银浆可由丙烯酸树脂和氯醋树脂制备;环氧聚氨酯则体现出最佳的抗挠折性能;氧树脂和聚酯树脂展现出最强的附着力和硬度。刘玲等^[44]分别以氯醋树脂等 6 种树脂对低温固化银浆的

性能影响,结果表明利用丙烯酸树脂制备的光伏银浆综合性能最佳;以氯醋树脂作为粘结相制得的银浆导电最佳,但因为能形成氢键的极性基团较少,分子间的相互作用力较弱,导致了附着性较差;以丙烯酸制得的银浆导电性和硬度较高且方阻较低,这是因为直链状的丙烯酸树脂和氯醋树脂在固化过程中的收缩率更大,减小了银粉颗粒间距,间接实现电荷传输效率提升;相较之下,在固化反应时聚氨酯树脂、聚酯树脂和聚乙烯醇缩丁醛由于支链更多,导致固化过程的体积收缩率较小,因此银浆方阻更大。程耿等^[45]研究了聚氨酯等 4 种树脂在 PET 膜印刷后的性能差异,发现聚氨酯和聚酯体系相较氯醋乙烯树脂和聚丙烯酸树脂制备的银膜展现出更好的附着力;另外,聚氨酯制备的膜层相较其他三种树脂的挠曲性能更佳,将聚氨酯与氯醋乙烯树脂进行比例混合也能制备出性能优良的光伏银浆。

总之,树脂不同种类对浆料具有不同影响,树脂的粘结性能起到支撑浆料骨架的作用,在研发浆料的过程中,需侧重所需浆料的性能调整树脂的种类。目前太阳能电池常用的树脂为环氧树脂或多种树脂进行比例调配;聚酯树脂等优异的粘结力和优良的柔韧性常用于柔性基材,本文不再赘述。

2.2 树脂的分子量对性能影响

树脂的分子量也是影响浆料性能的一重大因素,与浆料的厚度直接相关。主要体现在其相对分子量的大小对浆料力学性能影响较大,分子量过小,容易导致界面力学性能不佳,抗挠折性差,但分子量太大又会导致界面层银过厚,使导电金属微粒间的电桥效应减弱,电荷传输效率降低,降低浆料的导电性能。车龙等^[46]通过对比研究总结,有机树脂分子量越大,能够有效增加分子链长度以及吸附位点,使其对导电银粉具有更好粘结效果,这也有利于增强导电银粉粒子间的桥连作用,最终实现导电性能提升。刘长等^[47]通过研究聚酯树脂不同的分子量(M_w)对浆料性能的影响,表明以 M_w 为 150000 左右的聚酯树脂制备的导电银浆具有最低的方阻,抗挠性最强,综合性能最佳,另外,分子量越高,浆料展现的柔性越好,但超过一定值后浆料呈现刚性。幸七四等^[48]探究了树脂对银浆性能的影响,通过选取不同分子量的饱和聚酯制备银浆测定其印刷性能,研究发现浆料的粘度和触变指数随着树脂分子量增大而增大,线宽随分子量增大变窄,这有利于印刷精度的提升,但是树脂分子量过大也会引起印刷表面粗糙度增大。

2.3 树脂的配方含量对性能影响

树脂含量主要影响树脂对银粉的润湿和分散性，这也会对银浆的力学性能以及耐弯折性能产生直接影响。一般来说，树脂在适量范围内含量越高能够提升浆料的印刷性、流动性和导电性；但树脂过量(超过一定值)时，会影响银粉颗粒之间的导电通路稳定性，进而影响导电性能。陈志波等^[49]研究了 E-44 型环氧树脂的含量对浆料性能的影响，发现过低的环氧树脂含量会引起浆料固化困难，导电网格形成较差，导致体电阻率变大；适当增大树脂含量能提升固化效果，但过高的树脂含量在固化时会使银颗粒表面形成一层绝缘膜，造成导电性能下降，在使用环氧树脂时应有合适的含量范围，需针对不同的配方进行含量调配。如何准调配树脂的含量，笔者认为通过判断浆料的流变性能(可用流变仪测试浆料的触变性、屈服应力等)与含量改变时的规律，找到适合当下配方的印刷条件，进而得到力学性能和弯折性能良好的浆料。

3 溶剂的影响

溶剂的作用主要有两个，一是体现在对树脂的溶解能力上，二是其挥发特性；对树脂的溶解决定了树脂在配方体系中的作用及粘度；如果溶剂挥发时具有一定的温度梯度，在烧结过程液态往往能填补有机载体挥发造成的空隙，制备的厚膜浆料的孔隙也就较少，但如果挥发温度集中，则填补时间较短，造成空隙多^[50]。溶剂在银浆的具体作用方式为：1) 通过溶解树脂使银颗粒在有机载体中具有良好的分散性；2) 通过对基底的润湿改性基底表面；3) 调节浆料的粘度和印刷性能；4) 决定了浆料的固化温度和时间。溶剂种类的选取^[51]主要根据其挥发性、粘度、触变性、润湿性能决定，常见的主要为酮类、醚类、醇类和脂类，都已得到了广泛的应用。胡楠等^[52]研究了尼龙酸二甲酯(DBE)、二乙二醇乙醚醋酸酯(DCAC)以及己二酸二乙酯(DEA)等多种溶剂对银浆性能的影响，结果表明，其他条件一致的情况下，DEA 制备的银浆粘度更稳定，DBE 制备的银浆粘度在放置 3 天后出现下降，这是因为 DBE 对树脂的溶解能力较差，但长期放置后 DBE 和 DCAC 的粘度缓慢增加，这可能是溶剂挥发所致，印刷的厚度通常与粘度正相关，粘度大的银浆印刷的线条更厚；其次，DEA 作溶剂制备银浆展现出更低的方阻，这可能是由于 DEA 的挥发速度更慢，印

刷中时粘度变化小，烧结固化时更为均匀；再者，DEA 制备的银浆硬度也高于其他两种溶剂，这是因为烧结固化过程 DEA 的残留量相差很小，银浆表现出性能更稳定，而 DCAC 制备的银浆残留量多，影响了树脂与固化剂的交联固化效果；最后，DEA 制备的银浆印刷中的流平性更平整，这也是由于粘度影响引起的。另外，罗世永等^[53]研究了松油醇、乙基纤维素体系中添加高挥发性溶剂含量对不同温度时挥发特性的影响，将松节油、控制丁基卡必醇醋酸酯和松油醇及邻苯二甲酸二丁酯等溶剂进行符合，实现了 150~200 °C 之间的挥发温度，论证了混合溶剂对挥发温度的调控作用；其次，挥发均匀与否也是溶剂十分重要的作用，往往银膜烧结时产生孔洞都是由于溶剂挥发不均匀引起的，孔洞的存在也直接导致导电性能下降，甘卫平等^[54]研究发现选择均匀挥发的有机载体是降低烧结膜孔洞率的方有效方法。刘长等^[46]利用环己酮、醋酸丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、碳酸二乙酯和二元酯混合物等 6 种溶剂溶解聚酯树脂，实验结果表明，以乙二醇乙醚醋酸酯作为溶剂制备的导电银浆综合性能最好，稳定性较好。表 4 总结了常见的溶剂及其分类。

4 结语

本文对近年来光伏银浆配方各原料的影响研究进展进行了综述，分别总结了银粉导电相、树脂粘结相以及溶剂在制备光伏银浆中的影响并分析了相关的原因。主要结论有以下几点：

1) 银粉的形貌主要影响银颗粒的比表面，体现出银颗粒的活性，活性越大，通常团聚现象明显，可添加适当的分散剂改善分散性。另外，目前光伏用银浆常采用不同形貌的银粉或者添加不同粒度大小的复合粉调配形成复合粉，目的在于保持良好分散性的同时，调控银颗粒的间隙，从而实现更高的电荷传输效率，得到更优异的导电性能，最终达到提升电池转换效率的目的。

2) 光伏银浆常用树脂作为粘结相，其作用在于提供粘结性，为浆料骨架提供支撑作用，并且常影响基底与浆料的粘结强度。树脂的固化效率体现在在烧结固化过程中对银颗粒的作用力，目前倾向于树脂固化时收缩率好，能够减小银颗粒间的间隙，同时树脂在固化时不发生交联反应，印刷固化不造成孔洞，通常可选择直链型的高分子树脂，或含有

表 4 常见的溶剂及其分类

Tab.4 The common solvents and classification

分类依据	类别	特征	溶剂名称
沸点	低沸点溶剂	沸点在 100 °C 以下	苯、丙酮、乙醚、乙醇等
	中沸点溶剂	沸点在 100~150 °C	环己酮、乙酸丁酯、甲苯
	高沸点溶剂	沸点在 150~200 °C	丁酸丁酯、糠醇、异佛尔酮
蒸发速度	快速	比乙酸丁酯快 3 倍以上	丙酮、乙酸乙酯
	中速	比乙酸丁酯快 1.5~3 倍	乙醇、甲苯
	慢速	比工业戊醇快, 比乙酸仲丁酯慢	乙二醇-乙醚
	特慢速	比工业戊醇慢	乳酸乙酯
极性	极性	含有羟基或羧基等极性官能团	乙醇、丙酮
	非极性	介电常数低	石油烃、二硫化碳
化学组成	有机	烃、醇、醛、酸、酯等	环己烷、乙醇、碳酸二乙酯
	无机	水、强酸等	液氨、浓硫酸

一定极性基团的高分子树脂, 以增强分子间的相互作用力, 提升浆料的粘结性。

3) 溶剂的作用主要体现在对树脂的溶解能力, 通常对树脂的溶解能力强, 则浆料更稳定, 但选择溶剂时应考虑其挥发性, 挥发特性决定有机载体的挥发, 而有机载体的挥发特性直接决定膜层的烧结质量。溶剂挥发快慢直接影响了浆料的粘度, 从而影响印刷的平整性和流畅性。

综上所述, 为获得性能更优异的光伏银浆需综合考虑各项影响因素, 本论文对三大原料的影响因素进行了讨论, 希望能为后续实现自主研发的高端光伏银浆提供理论支撑。

致谢: 特别感谢贵州梅岭电源有限公司张航对综述文献进行分类整理, 感谢航天十院给予的项目支持。

参考文献:

- [1] 谷天鹏. 超细片状银粉的制备及其在瓷介电容器电极浆中的应用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [2] 闫方存. 球形银粉、有机载体和正银浆料制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [3] 李燕华, 左川, 梁云, 等. 不同组合银粉对低温固化导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 27-32.
- [4] 张仕月. 银粉的可控制备及在太阳能电池导电浆料中的应用探索[D]. 沈阳东北大学, 2016.
- [5] 赵彬. 银粉的形状对低温固化导电银浆导电性能的影响[J]. 印制电路信息, 2013(9): 27-29.
- [6] 吕明, 赵瑞欢. 不同形貌纳米颗粒银粉的引入搭配对导电银浆导电性能的影响[J]. 当代化工研究, 2021(12):

34-35.

- [7] 闫方存, 滕媛, 严继康, 等. 片状银粉对太阳能电池银浆料电性能影响研究[J]. 功能材料与器件学报, 2015(4): 31-35.
- [8] 张明, 吴元庆, 刘春梅, 等. 晶硅太阳能电池背面银浆所用片状银粉的研究[J]. 人体晶体学报, 2017, 46(5): 849-854.
- [9] 田相亮, 樊明娜, 李冬丽, 等. 混合银粉对导电银浆烧结膜层附着力的影响[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 70-74.
- [10] 李明利, 余琼, 刘江红. 颗粒级配提高球形银粉振实密度的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43(1): 33-35.
- [11] 向红印, 高官明, 吴涛, 等. 高分散球形银粉制备研究[J]. 贵金属, 2012, 36(1): 10-13.
- [12] 陈学刚, 王军, 张晓焯. 低松装密度片状银粉制备的研究[J]. 世界有色金属, 2016, 11: 142-144.
- [13] 翟爱霞, 蔡雄辉, 徐铨涛. 湿化学法制备微米级枝状银粉及其生长机理研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(2): 196-201.
- [14] 巢云秀, 杨宏伟, 原禧敏, 等. 花枝状纳米银的制备及对 4-硝基苯酚加氢反应的催化性能[J]. 材料导报, 2019, 33(Z1): 307-309.
- [15] 滕媛, 闫方存, 李文琳, 等. 银浆用银粉制备工艺的综述[J]. 材料导报, 2015(S1): 172-175.
- [16] 吴超. 微米级超细银粉的可控制备[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [17] 缪新. 液相还原法制备单分散性超细银粉[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [18] 焦翠燕. 液相还原法制备高品质超细银粉研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.

- [19] 兰尧中, 刘进, 李现强, 等. 水合肼还原法制备超细银粉的研究[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 22-26.
- [20] 蔡晓兰. 高能球磨法制各超细鳞片状锌粉[J]. 有色金属, 2004, 56(3): 29-30.
- [21] 刘显杰. 高温银浆银层表面亮度的影响因素[J]. 船电技术, 2019, 39(3): 14-17.
- [22] 任哲峥, 郭廷宏, 辛冰, 等. 太阳电池正极银浆用银粉的指标要求的综述[J]. 太阳能, 2015(4): 41-43.
- [23] 甘卫平, 潘巧, 张金玲, 等. 背面银浆用银粉对晶硅太阳能电池性能的影响[J]. 半导体光电, 2014, 35(6): 1016-1021.
- [24] 李宏勇, 付明, 等. 银粉对硅太阳能电池正银电极性能的影响[J]. 太阳能学报, 2017, 38(1): 206-211.
- [25] 宋江, 李蓬, 钟文涛, 等. 银粉和玻璃粉对太阳能电池正银浆料接触界面的影响[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版), 2019, 35(1): 1-6.
- [26] 万剑, 刘同心, 陈鹏. 银粉对导电银浆表面微结构及导电性能的影响[J]. 电工材料, 2020(3): 17-20.
- [27] 魏艳彪, 曹秀华. 片状银粉对烧结型银浆性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2013, 34(3): 142-144.
- [28] 苗树林. 太阳能电池用银粉的研究进展[J]. 船舶标准化工程师, 2015, 4: 7-10.
- [29] 唐鹿. 还原剂和分散剂对银粉粒径及微观形貌影响的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(26): 13-15.
- [30] 郭学益, 邓多, 李宇, 等. 液相还原法制备微米级球形银粉及其分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2484-2491.
- [31] 黄富春, 赵玲, 张红斌, 等. 太阳能电池浆料用银粉的制备[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 40-45.
- [32] 郭桂全. 太阳能电池正面银浆的制备及其性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [33] 甘卫平, 张金玲, 张超, 等. 化学还原制备太阳能电池正极浆料用超细银粉[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(6): 412-416.
- [34] 蒋伟燕, 张传福, 湛菁. 纤维状银粉前驱体制备热力学分析[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 10-14.
- [35] 罗贱. 晶体硅太阳能电池用银粉的制备及其对背面银浆性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [36] 孙万兴, 郭少青, 董弋, 等. 低温固化银浆的制备及树脂粘结相对其性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(z1): 402-405.
- [37] 银锐明, 王刘功, 杨华荣, 等. 树脂基体对导电胶体积电阻率的影响[J]. 中南大学学报, 2013, 44(2): 526-531.
- [38] 林涛. 太阳能电池用低温固化银浆的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [39] 李森, 金理福, 许巍, 等. HIT 太阳能电池导电银浆的制备与性能研究, 华东理工大学学报, 2015, 41(6), 787-791
- [40] 陈雷, 于洁. 导电油墨的制备与性能研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(7), 25-27.
- [41] 位野, 苏晓雷, 袁晓云, 等. 树脂种类对低温固化导电银浆性能的影响[J]. 纺织学校基础科学学报, 2022, 35(3): 37-44.
- [42] 蒋斌, 李欣欣, 韩哲文. 薄膜开关用低温固化导电银浆的研究及应用[J]. 涂料工业, 2012, 42(5): 68-71.
- [43] 幸七四, 李文琳, 黄春富, 等. 不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(2), 26-29.
- [44] 刘玲, 王军. 分散工艺对银微粉分散性的影响[J]. 世界有色金属, 2016(16): 138-140.
- [45] 程耿, 祝志勇, 王强. 低温固化银浆的制备[J]. 船电技术, 2015, 35(3): 52-55.
- [46] 车龙. 高分辨、高导电固化型银浆的研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2014.
- [47] 刘长. 不同溶剂和树脂分子量对低温固化导电银浆的性能影响[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- [48] 幸七四, 李文琳, 李章炜, 等. 高分辨率丝印低温银浆的制备[J]. 贵金属, 2016, 37(4): 30-34.
- [49] 陈志波. 超细银粉的制备及低温固化银浆固化工艺的研究[D]. 湖南: 中南大学, 2012.
- [50] CARMONA C G H, BARROS R S, TOBAR J R, et al. Family functioning of out-of-treatment cocaine base paste and cocaine hydrochloride users[J]. Addictive Behaviors, 2008, 33(7): 866-879.
- [51] 胡楠, 刘芳, 何力军, 等. 溶剂对银浆性能的影响[J]. 宁夏大学学报, 2022, 43(4): 383-386.
- [52] 樊明娜, 田相亮, 熊智, 等. 溶剂种类对银浆挥发性能和流变特性的影响[J]. 贵金属, 2015(S1): 104-107.
- [53] 罗世永, 庞远燕, 郝燕萍, 等. 电子浆料用有机载体的挥发性能[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(8): 49-51.
- [54] 甘卫平, 熊志军, 罗林, 等. 有机载体对太阳能电池正银浆料性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 141-144.