

太阳能电池用微细银粉的制备

刘晓刚, 甘卫平, 杨超, 林涛, 黎应芬

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用液相化学还原法, 以十二烷基三甲基溴化铵(CTAB)作分散剂, 抗坏血酸作还原剂还原硝酸银溶液制备太阳能电池用微细银粉, 通过调节分散剂用量、pH 值、 Ag^+ 浓度以及反应介质类型可以对银粉的粒径和分散性进行控制, 并用 XRD 和 SEM 对所得到的银粉进行表征。结果表明: 十二烷基三甲基溴化铵与银离子的结合以及自身长碳链的位阻效应能够在微细银粉的制备过程中起到很好的分散作用。通过工艺优化最终可得到平均粒径为 $0.7 \mu\text{m}$ 、振实密度为 4.0 g/mL 、分散性良好的球形或类球形银粉。以此银粉配制的银浆制成的多晶硅太阳能电池正面电极致密度高, 光电转换效率可达 17.8%。

关键词: 太阳能电池; 高分散; 微细银粉; 化学还原

中图分类号: TF 123.7+2

文献标志码: A

Preparation of ultra-fine silver powder utilized in solar cells

LIU Xiao-gang, GAN Wei-ping, YANG Chao, LIN Tao, LI Ying-fen

(School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The highly dispersive ultra-fine spherical silver powder for solar cells was prepared by liquid phase reduction method using cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as the dispersant, ascorbic acid as the reducing agent reducing AgNO_3 solution. The particle size and dispersion can be regulated by adjusting the amount of CTAB, pH, Ag^+ concentration as well as reaction medium. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the prepared silver particles. The results show that the combination between CTAB and Ag^+ as well as the excellent steric hindrance effect are good for the dispersion of silver powder during the reaction. Silver powder with average particle size of $0.7 \mu\text{m}$, tap density of 4.0 g/mL can be obtained by the process optimal. The density of the front electrode of polycrystalline solar cells made by silver pastes prepared silver powder is high, and the photoelectric transformation efficiency reaches 17.6%.

Key words: solar cell; high dispersion; ultra-fine silver powder; chemical reduction

金属银具有优异的导电性和较强的抗氧化能力, 在电子行业有着广泛的应用。银粉作为导电功能相, 是太阳能电池正极浆料的重要组成部分。太阳能电池用银粉需要满足粒径小、结晶度高, 振实密度高、分散性好、球形或类球形形貌等条件, 配制成的导电浆料才能具备良好的丝网印刷性能, 经过印刷烧结后才能得到具有较高方阻和较细栅线的正面银电极^[1]。

因此, 制备粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 的高分散球形银粉, 对于当前太阳能电池银浆印刷与导电性能的提高及太阳能电池光电转换效率的提升具有重要意义^[2]。目前, 银粉的制备方法有高能球磨法^[3]、喷雾热分解法(SP法)^[4]、等离子体蒸发冷凝法^[5]、化学液相还原法^[6]、微乳液法^[7]等, 其中化学液相还原法因其具有设备简单、工艺可控、低成本、低能耗的优点在银粉工业生

产上得到了广泛的应用。液相还原法的原理是利用液相氧化还原反应,在分散剂的保护下,通过加入还原性物质,将 Ag^+ 或者 AgOH 还原成单质银,然后通过沉降洗涤干燥得到超细银粉。化学还原法常用的还原剂有甲醛^[8]、水合肼^[9]、抗坏血酸^[10]、葡萄糖^[11]以及一些醇类如甘油^[12]和醇胺类如三乙醇胺等,除此之外,也有报道使用无机还原剂,如七水硫酸亚铁^[13]和双氧水^[14]等。其中,抗坏血酸以其成本低、来源广、还原性适中、反应易于控制等优点在银粉的化学还原法生产中得到了广泛应用。采用化学还原法制备的微细银粉的质量受很多因素的影响,其中主要因素有反应 pH 值、 Ag^+ 初始浓度以及分散体系的种类和用量等。

本文作者以使用抗坏血酸作还原剂、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作分散剂制备粒径在 2 μm 以内的高分散的球形或类球形银粉为目标,考察了 Ag^+ 浓度、反应 pH 值、分散剂用量等常规因素对微细银粉的形貌、粒径和分散性的影响,同时初步探讨在水溶液中加入醇类改变反应介质对制备的银粉的影响。通过 SEM 进行银粉形貌和粒径的观察,使用 XRD 进行银粉纯度的定性测定,掌握上述工艺条件对银粉质量的影响规律。同时,将所得银粉应用到多晶硅太阳能电池中,对所得的太阳能电池性能作了测定。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

AgNO_3 (分析纯,株洲冶炼集团有限责任公司生产),抗坏血酸(分析纯,河北维尔康制药有限公司生产),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(分析纯,天津市光复精细化工研究所生产),氨水(分析纯,株洲石英化波有限公司生产),硝酸(分析纯,湖南省株洲化学工业研究所生产),去离子水。

YP B10002 型电子天平、XMTD-4000 型数显恒温水浴锅,PHS-3C 微机型 pH 计,WGL-230B 型电热鼓风干燥箱,PF-100B 型智能振实密度仪,D-MAX2500 型 X 射线衍射仪,FEI QUANTA 200 型扫描电镜,Despatch 红外烧结炉,DLSK-FXJ7 太阳能电池片分选机。

1.2 实验过程

取一定量 AgNO_3 溶于去离子水中,搅拌使其充分溶解,配制成不同摩尔浓度的溶液,向溶液中加入一定量的 CTAB,搅拌、溶解。然后称取适量抗坏血酸配制成浓度为 0.4 mol/L 的还原溶液。向 AgNO_3 溶液

中加入硝酸或者氨水来调节银溶液 pH 值。将 AgNO_3 溶液和还原液在 30 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中进行保温,待温度恒定后将银溶液缓缓倒入抗坏血酸溶液中并保持搅拌,搅拌速度为 350 r/min。反应 10 min 后得到悬浊液。反应液静置一段时间,再经沉降、固液分离得到银粉,银粉依次用去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 3 次,最后在干燥箱中于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 后得到超细银粉。

2 结果与讨论

抗坏血酸还原硝酸银的反应方程式如下:



由式(1)可以看出, AgNO_3 和抗坏血酸反应的物质的量之比是 2:1。为提高产物的转化率,使硝酸银能够全部被还原,实验中,加入的 AgNO_3 与抗坏血酸的物质的量之比调整为 1:1。

2.1 CTAB 用量对银粉质量的影响

控制其他因素不变,调节 $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)$ 的值,考察 CTAB 的用量对于银粉粒径及分散性的影响,得到的结果如图 1 所示。

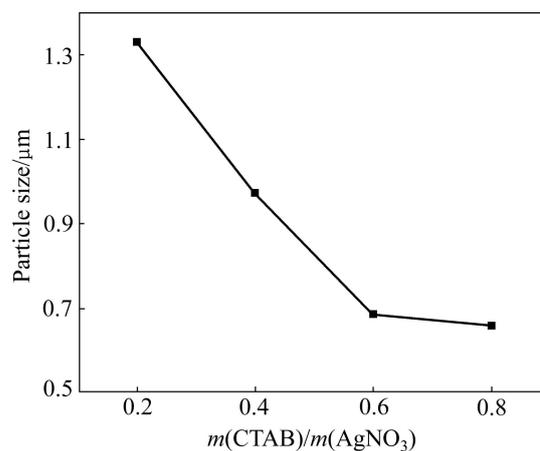


图 1 CTAB 用量对银粉粒径的影响

Fig. 1 Effect of CTAB amount on particle size of silver powder

由图 1 中曲线可以看出,当 $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)$ 从 0.2 变化到 0.8,即增大分散剂的用量,银粉的粒径呈下降趋势。当 $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)$ 为 0.6 时,银粉平均粒径达到 0.68 μm ;当 $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)$ 超过 0.6,随着 CTAB 用量的增加,银粉的粒径减小趋势缓慢,从减小成本和减少外来添加物质以提高银粉纯度

方面考虑, $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)$ 为 0.6 是本研究中较适宜的分散剂用量。图 2 所示为不同 CTAB 用量下得到的银粉的 SEM 像。

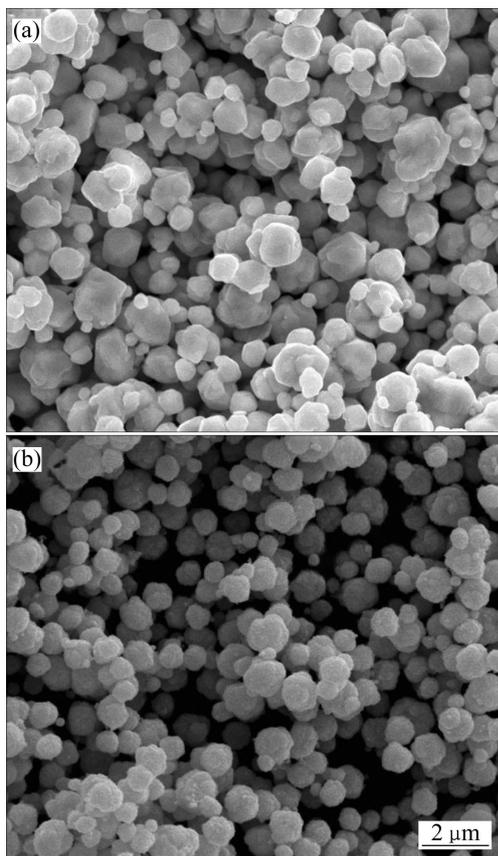


图 2 不同 CTAB 用量时得到的银粉的 SEM 像

Fig.2 SEM images of Ag powder by using different amounts of CTAB: (a) $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)=0.2$; (b) $m(\text{CTAB})/m(\text{AgNO}_3)=0.6$

在还原反应过程中, 溶液中的 Ag^+ 被抗坏血酸还原生成银原子, 银原子通过形核长大形成超细银粒子。生成的超细粒子由于其比表面积大, 单位比表能高, 表面剩余电荷多, 在热力学上往往处于不稳定状态, 粒子相互之间容易相互吸引与集聚, 发生团聚现象, 使银粉颗粒变大, 颗粒性能变差^[15]。当无分散剂添加时, 生成的银在溶液中无序生长并且相互碰撞的几率很大, 银粉的团聚严重, 容易得到形状不规则的块状银。因此在银粉制备过程中需加入分散剂改善其分散性。CTAB 的分子式如图 3 所示。

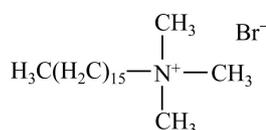


图 3 CTAB 的分子结构示意图

Fig. 3 Molecular structure of CTAB

CTAB 在还原反应中主要有 3 个作用: 1) AgNO_3 溶液中加入 CTAB 后, CTAB 可以与溶液中的 Ag^+ 形成 CTAB- Ag^+ 络合物^[16], 改变 Ag^+ 活性, 便于反应平稳进行, 同时达到初步分散的目的; 2) 还原反应中, CTAB 与 Ag^+ 和 H^+ 的络合有利于增加 H^+ 的稳定性, 促进还原反应的正向进行; 3) CTAB 的长链结构可以包裹住生成的银颗粒阻碍其继续长大, 同时, 其空间位阻效应可以减小银颗粒相互碰撞几率, 减少团聚的产生。

当 CTAB 的用量很少时, 不足以达到理想的分散效果, 生成的银单质不能被很好地包覆和分隔开, 银晶体过度长大、团聚的现象仍然严重, 因此, 得到的银粉粒径大、形状不规则且团聚严重。随着 CTAB 用量的增加, 银晶核被包裹的越充分, 对长大的阻碍作用也越明显, 银粉的粒径逐渐减小, 并且随着分散剂的增加其分散效果也变好。当 CTAB 过量时, 溶液中存在过多游离的 CTAB, 它们对分散效果没有促进作用, 长链之间的相互缠绕反而会引起反应液黏度过大影响反应进行以及加剧银粉团聚等不良后果。除此之外, 由于 CTAB 易溶于水而不溶于醇, 加入 CTAB 过量时会出现由于水洗不充分在醇洗的时候残留 CTAB 在乙醇中形核析出造成银粉结块的情况, 增加洗涤难度。

2.2 反应 pH 值对银粉质量的影响

控制其他条件不变, 通过向反应液中加入硝酸或者氨水, 分别调节反应液的 pH 值为 2、4、6、8、10, 制备得到的银粉的粒径变化趋势如图 4 所示。从图 4 中曲线可以看出, 随着溶液 pH 值的增大, 银粉的粒径逐渐变小, 这是由于还原反应产物中有 H^+ , 随着 pH 值的升高, 溶液中的 H^+ 浓度下降, 有利于增大正

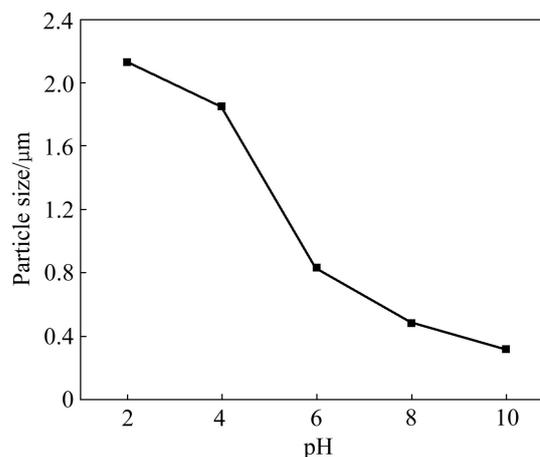


图 4 反应 pH 值对银粉粒径的影响

Fig. 4 Effect of pH on particle size of Ag powder

向反应速度, 形核增多, 粒径减小。在碱性溶液中, 生成的 H^+ 能够很快被消耗掉, 因此, 在碱性溶液中还原反应比在酸性溶液中剧烈得多, 生成的银粉粒径也小得多。碱性过强时, 会得到黑色的纳米银粉。图 5 所示为不同 pH 条件下得到的银粉的 SEM 像。

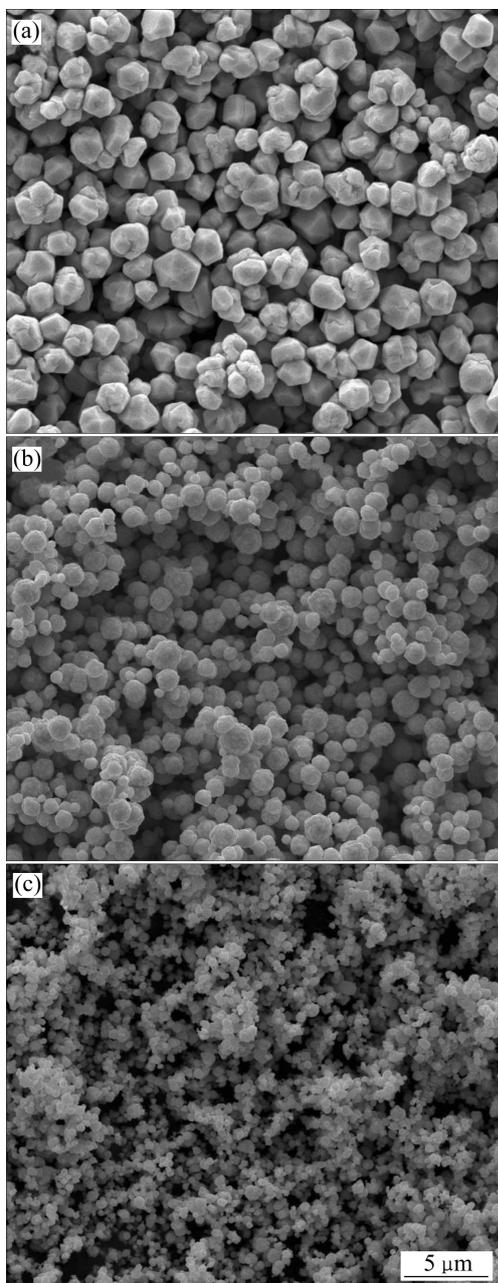


图 5 不同 pH 值时得到银粉的 SEM 像

Fig. 5 SEM image of Ag powder obtained at different pH values: (a) pH=2; (b) pH=6; (c) pH=10

2.3 Ag^+ 浓度对银粉质量的影响

控制参加反应的 $AgNO_3$ 与抗坏血酸的质量比不变, 将反应液 Ag^+ 浓度调节为 0.2、0.4 和 0.6 mol/L, 得到的银粉粒径如表 1 所列。由表 1 可以看出, 随着

Ag^+ 浓度的升高, 银粉粒径略有增加。这是因为溶液中通过还原得到的银原子主要用途有去向, 一部分形成银晶核, 另一部分在形成的晶核上定向排列实现晶体的长大。当溶液中的 Ag^+ 浓度减少时, 银原子到达晶核的扩散距离增加, 一定程度上抑制了晶体的长大。但是这种粒径变化的趋势并不明显, 而且在工业生产中, 减小 Ag^+ 的浓度不利于生产效率的提高, 且在工业生产中并不适用。

表 1 不同 Ag^+ 浓度下银粉的粒径

Table 1 Particle size of Ag powder obtained with different Ag^+ concentrations

$c(Ag^+)/(mol \cdot L^{-1})$	Particle size/ μm
0.1	0.589
0.3	0.803
0.5	1.55

2.4 反应介质对银粉质量的影响

保持其他工艺条件不变, 向反应液中加入一定量的丙三醇来调节反应介质以研究其对银粉质量的影响, 得到的结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 添加

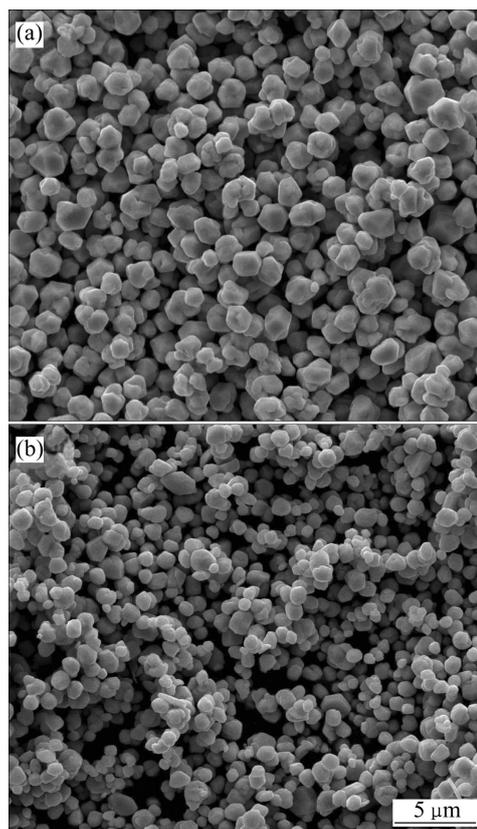


图 6 不用反应介质得到的银粉的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of Ag powder obtained in different reaction mediums: (a) Without glycerol; (b) Glycerol added

丙三醇的一组得到的银粉的粒径明显减小。这是因为抗坏血酸还原 AgNO_3 是离子反应, 整个还原过程是在水溶液中进行的。向反应液中加入醇以后, 水溶液中的传质过程受到阻碍, 银粒子的长大受到抑制, 因此得到的银粉的粒径会减小。同时, 加入的醇在一定程度上还起到一定的分散作用, 但是由于其分子比加入的分散剂的分子要小得多, 因此效果并不明显。

2.5 银粉的质量及性能分析

取实验制得的形貌分散性最佳的银粉进行 X 射线衍射分析, 得到的 XRD 谱如图 7 所示。图 7 中 4 个衍射峰位置(2θ 为 38.096° 、 44.057° 、 64.406° 和 77.452°)分别对应立方晶系银(111)、(200)、(220)和(311)晶面, 且图谱中没有出现其他衍射峰, 说明制备得到纯净的银粉。各衍射峰峰形尖锐, 说明银粉的结晶度良好。图 8 所示为工艺优化后得到的银粉的 SEM 像。从图 8 中可以看出, 银粉的形貌为球形和类球形,

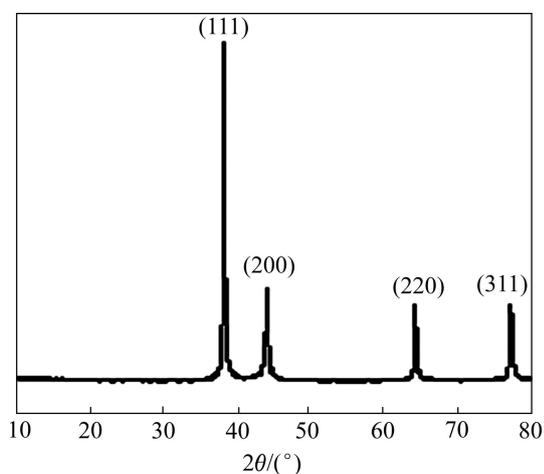


图 7 银粉的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of Ag powder obtained in experiment

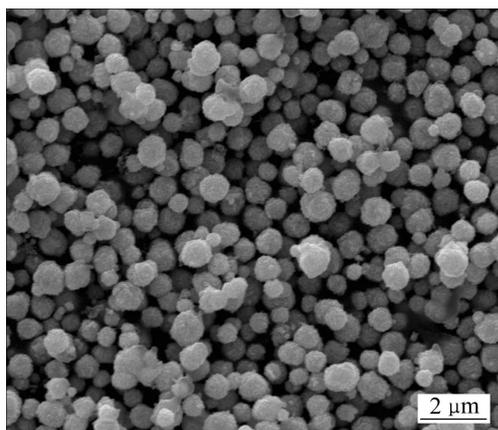


图 8 工艺优化后得到的银粉的 SEM 像

Fig. 8 SEM image of Ag powder by process optimization

分散性良好, 平均粒径约为 $0.7 \mu\text{m}$, 测得银粉的振实密度为 4.0 g/mL 。

在该银粉中加入玻璃粉和有机载体等成分后制成太阳能电池正面电极银浆, 再通过丝网印刷将其印刷在尺寸为 $156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ 的多晶硅片上, 经过烧结后得到多晶硅太阳电池片。图 9 所示为所得的太阳能电池正面银电极烧结膜的 SEM 像。从图 9 中可以看出, 经过烧结以后银颗粒之间形成了良好的导电网络, 烧结膜上的孔隙率较低, 因此, 使用该银粉可以获得致密度较高的厚膜电极, 且太阳能电池片的光电转换效率经测定可达 17.8% 。

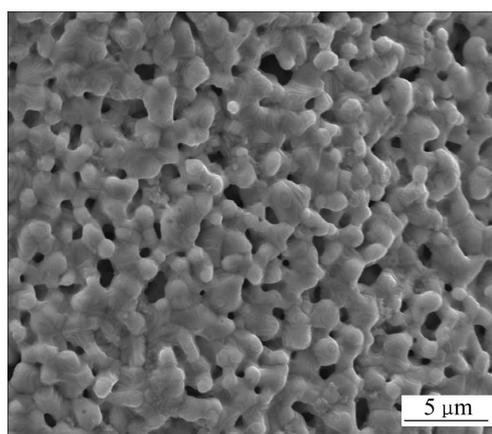


图 9 烧结后太阳能电池片正面电极烧结膜的 SEM 像

Fig. 9 SEM image of sintered film of solar cells positive electrode after sintering

3 结论

1) 使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作分散剂, AgNO_3 为原料, 抗坏血酸为还原剂, 采用液相还原法可以制得粒径小、分散性好的球形超微银粉。

2) 通过工艺优化制备的超微银粉形貌为类球形, 平均粒径在 $0.7 \mu\text{m}$, 振实密度为 4.0 g/mL , 晶体为面心立方结构, 纯净度高, 分散性良好。以此银粉制备的银浆印刷烧结所得的多晶硅太阳能电池片电极烧结膜致密、孔洞率低、光电转换效率达到 17.8% 。

3) 分散剂用量、反应液银 Ag^+ 浓度、反应 pH 值是影响超微银粉质量的重要因素, 通过调节这些因素可以对银粉的形貌、粒度以及分散性进行控制, 得到所需类型的银粉。

4) 通过加入甘油等改变反应介质可以阻碍反应进行, 有利于得到粒径小的银粉, 同时会略微提高其分散性, 但是效果并不明显。

REFERENCES

- [1] GUO Gui-quan, GAN Wei-ping, XIANG Feng, ZHANG Jin-Ling, ZHOU Hua, LIU Huan, LUO Jian. Effect of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crystalline silicon solar cells[J]. *Journal of Materials Science—Materials in Electronics*, 2011, 22(5): 527–530.
- [2] 甘卫平, 张金玲, 张超, 叶肖鑫, 张鹿. 化学还原制备太阳能电池正极浆料用超细银粉[J]. *粉末冶金科学与工程*, 2009, 14(6): 412–416.
GAN Wei-ping, ZHANG Jin-ling, ZHANG Chao, YE Xiao-xin, ZHANG Lu. Preparation of ultra-fine silver powder utilized in paste for solar cell grid electrode[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2009, 14(6): 412–416.
- [3] 杨圣品, 施雨湘. 高能球磨法制备金属微粉的研究[J]. *焊接设备与材料*, 2002, 31(3): 43–44.
YANG Sheng-pin, SHI Yu-xiang. Research on metal powder preparation by high energy ball milling[J]. *Welding Technology*, 2002, 31(3): 43–44.
- [4] 刘志宏, 刘智勇, 李启厚, 吴厚平, 张多默. 喷雾热分解法制备超细银粉及其形貌控制[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 149–155.
LIU Zhi-hong, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou, WU Hou-ping, ZHANG Duo-mo. Morphology control of micro-sized spherical silver powder prepared by spray pyrolysis[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 149–155.
- [5] SANG H L, SEUNG M O, DONG W P. Preparation of silver nanopowder by thermalplasma[J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, 27: 1286–1290.
- [6] 袁林生, 沈晓东, 崔升, 范凌云. 液相还原法制备纳米银粉的研究[J]. *电子元件与材料*, 2006, 25(6): 40–42.
YUAN Lin-sheng, SHEN Xiao-dong, CUI Sheng, FAN Ling-yun. Study on nano-silver prepared by method of liquid reduction[J]. *Electronic Components and Materials*, 2006, 25(6): 40–42.
- [7] 谭松庭, 周建萍, 姜忠民, 杨军. 微乳液法制备超细金属银粉的研究[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2001, 23(4): 60–62.
TAN Song-ting, ZHOU Jian-ping, JIANG Zhong-min, YANG Jun. Study and preparation of ultrafine silver powder by microemulsion[J]. *Natural Science Journal of Xiangtan University*, 2001, 23(4): 60–62.
- [8] 帅英, 王献彪, 翟红侠. 甲醛还原制备超细球形银粉的工艺研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(12): 80–81.
SHUAI Ying, WANG Xian-biao, ZHAI Hong-xia. Study on process of preparing ultra-fine spherical silver powder by reduction method with formaldehyde[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(12): 80–81.
- [9] DINABANDHU G, SANUDRA D. Synthesis of submicron silver powder by the hydrometallurgical reduction of silver nitrate with hydrazine hydrate and a thermodynamic analysis of the system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2008, 39B: 35–45.
- [10] 刘书祯, 谈定生, 吕超君. 抗坏血酸还原制备微细银粉的研究[J]. *粉末冶金工业*, 2009, 19(2): 5–9.
LIU Shu-zhen, TAN Ding-sheng, LÜ Chao-jun. Research on preparation of fine silver powder by ascorbic acid reduction[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2009, 19(2): 5–9.
- [11] 江建军, 谈定生, 刘久苗, 韩月香, 陈华, 余仲兴. 葡萄糖还原制取超细银粉[J]. *上海有色金属*, 2004, 25(1): 5–8.
JIANG Jian-jun, TAN Ding-sheng, LIU Jiu-miao, HAN Yue-xiang, CHEN Hua, YU Zhong-xing. Preparation of ultrafine silver powder by reduction of glucose[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2004, 25(1): 5–8.
- [12] 韦群燕, 谢刚, 杨项军, 李荣兴, 王宇, 陈景. 工业化制备分散性良好的纳米银粉[J]. *有色金属: 冶炼部分*, 2006(6): 46–48.
WEI Qun-yan, XIE Gang, YANG Xiang-jun, LI Rong-xing, WANG Yu, CHEN Jing. Preparation of high dispersed nanometer size silver powder[J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2006(6): 46–48.
- [13] 王辉, 王维, 邱小林, 谈发堂, 陈建国, 乔学亮. 微米级球形银粉的可控设备[J]. *材料导报*, 2011, 25(17): 147–149.
WANG Hui, WANG Wei, QIU Xiao-lin, TAN Fa-tang, CHEN Jian-guo, QIAO Xue-liang. Controlled synthesis of micron-size silver particles[J]. *Materials Review*, 2011, 25(17): 147–149.
- [14] 宋建恒, 郑学军. 双氧水还原制备超细银粉[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(2): 242–243.
SONG Jian-heng, ZHENG Xue-jun. Preparation of superfine silver powder reducing by hydrogen[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(2): 242–243.
- [15] 魏丽丽, 徐盛明, 徐刚, 陈崧哲, 李林艳. 表面活性剂对超细银粉分散性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 595–600.
WEI Li-li, XU Sheng-ming, XU Gang, CHEN Song-zhe, LI Lin-yan. Effects of surfactants on dispersive performance of ultrafine silver powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 595–600.
- [16] 于立国, 张艳华. 化学还原法制备片状纳米银粉[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(3): 0401–0404.
YU Li-guo, ZHANG Yan-hua. Preparation of nano-silver flake by chemical reduction method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(3): 0401–0404.

(编辑 李艳红)