



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110303151 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201910682311.3

(22)申请日 2019.07.26

(71)申请人 常州宝邦新能源材料有限公司

地址 213149 江苏省常州市武进经济开发
区长虹西路66号

(72)发明人 谭恺 路承杰 王海林 史伟

(74)专利代理机构 江阴市扬子专利代理事务所
(普通合伙) 32309

代理人 隋玲玲

(51) Int. Cl.

B22F 1/02(2006.01)

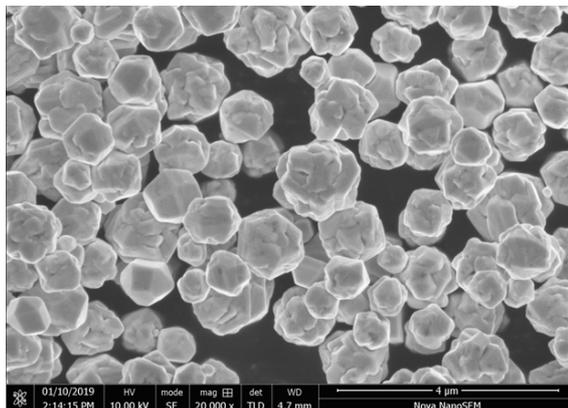
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种共轭聚合物修饰的银粉及其制备方法,所述银粉表面通过吸附作用包覆共轭聚合物,且在制备过程中采用高分子分散剂和无机分散剂混用的方法制备而成。本发明基于共轭聚合物修饰的银粉表面可控,具有很好的分散性和导电性,可以应用于太阳能电池导电浆料中,提高导电浆料的稳定性、印刷性和用其制得电池片的光电转化效率。另外,因分散剂而残留的少量磷元素可以起到重掺杂的作用,有利于形成好的接触电阻。



1. 一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉,其特征在於:由银粉和包覆于银粉表面的共轭聚合物组成,其中,共轭聚合物通过吸附作用包覆于银粉表面;在银粉制备中同时选用高分子分散剂和无机分散剂作为分散剂。

2. 一种权利要求1所述的共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:包括以下具体步骤:

- (1) 配制反应物溶液:将金属银离子氧化物溶解在去离子水中;
- (2) 配制还原物溶液:将还原剂溶解在去离子水中;
- (3) 配制分散剂溶液:将分散剂溶解在去离子水中;
- (4) 加热反应物和还原物溶液及分散溶液到设定的温度;
- (5) 将步骤(2)所得还原物溶液和步骤(3)所得分散溶液混合,以一定速度搅拌步骤(1)所得反应物溶液,待转速稳定后,迅速加入还原物溶液和分散溶液的混合溶液;
- (6) 反应完成后将步骤(5)所得银粉混合液用去离子水进行洗涤、干燥后得银粉;
- (7) 将共轭聚合物溶于良溶剂中,将步骤(6)所得银粉分散其中,经过20分钟的搅拌或振荡后过滤出银粉,分别用去离子水和乙醇洗涤银粉,最后干燥得到共轭聚合物包覆的银粉。

3. 根据权利要求2所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述共轭聚合物为聚噻吩类、聚对苯乙烯撑类、聚对苯乙炔撑类中一种或几种。

4. 根据权利要求2所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述金属银离子氧化物为硝酸银。

5. 根据权利要求2所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述还原剂为水合肼、甲醛、葡萄糖、抗坏血酸、硼氢化钠中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述分散剂为水溶性高分子分散剂和无机分散剂。

7. 根据权利要求5所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述的水溶性高分子分散剂为阿拉伯树胶、明胶、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。

8. 根据权利要求5所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述的无机分散剂为硅酸盐类的水玻璃或碱金属磷酸盐。

9. 根据权利要求7所述的一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其特征在於:所述的碱金属磷酸盐为三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠中的一种或几种。

一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光伏材料制备技术领域,具体涉及一种太阳能电池导电银浆用银粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 导电银浆是制备太阳能电池电极的关键材料,导电银浆的材料组成和制备工艺会直接影响太阳能电池的光电性。导电银浆主要由聚合物树脂、银粉、玻璃粉、溶剂及助剂等组成,其中银粉一般约占总银浆重量的80%以上。银粉是制备太阳能电池导电银浆的主要组成部分,银粉的形貌、粒径、粒径分布、表面性质及分散性等均对导电银浆性能有极大的影响,其质量直接决定太阳能电池的导电性和光电转化效率。

[0003] 目前广泛应用的是化学还原法制备银粉,一般是将硝酸银溶液和还原剂溶液混合进行还原反应,其制备过程中加入分散剂。但现有技术生产出的银粉表面形貌难以控制,粒径分布较广,分散效果并不是很好。如现有技术分散剂通过大量使用高分子分散剂如明胶、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇等提高银粉分散性,但聚合物在后期处理过程中难以去除干净,使用常规方法清洗后,银粉中有机物残留量过大。同时,目前国内银粉生产商在太阳能电池导电银浆用银粉形貌控制、分散性以及对于银粉表面改性方面还没有引起足够的重视。尽管有相关专利的出现,但还存在一定的缺点。

[0004] 中国专利(CN 101279369B)公开了一种高分散性片状银粉的制备方法,该方法采用研磨机将粒径 D_{50} 在 $1\sim 3\mu\text{m}$ 、银含量 $>99.95\%$ 的球形原料银粉研磨成片状银粉,其球形原料银粉是液相还原法制备的。油酸、聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂,通过超声分散、气流分散提高银粉的分散性。该专利采用超声分散、气流分散等后处理工艺,虽然在一定程度上提高分散性,但产品质量难以保证,在生产工艺中会损耗银粉,且银粉表面结构难以控制。

[0005] 中国专利(CN 101834004A)公开了一种太阳能电池电极导电银浆用银粉,采用化学还原法,即用葡萄糖、抗坏血酸、水合肼、对苯二酚作还原剂,以聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基胺作分散剂,还原硝酸银得到平均粒径在 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$,跨度为 $1.1\sim 1.6$,灼烧后热失重小于 0.3% 的银粉,其银粉的纯度高、烧结后热失重小,制成的太阳能电池电极导电性好。专利中采用聚氧乙烯烷基胺类物质作为分散剂,能够保证银粉的粒径和跨度在合适的范围内,同时能提高银粉的分散性,但采用这种物理的方法对于银粉的分散效果不佳,且过多的使用分散剂也会降低银粉的导电性。

[0006] 中国专利(CN 105618734A)中提到的表面改性片状银粉采用如下方法得到,将片状银粉置于表面改性剂溶液中,经过超声分散、搅拌反应、固液分离、洗涤、真空干燥等工序得到表面改性片状银粉,表面改性剂为己二酸、硫酸、三乙醇胺、戊二酸、顺丁烯二酸、丁二酸、丙二酸、正庚酸等其中的至少一种。该方法中采用的表面改性剂是含有羧基、氨基、磺酸基的小分子物质,可有效提高银粉的导电性能,而对于提高分散性并未涉及,还需与超声分散合并使用提高分散性,且采用小分子物质导致应用比较单一,很难进行分子结构设计来满足不同的材料。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉及其制备方法,具有高分散性和导电性、银粉表面可控,可用于制备太阳能电池导电银浆,获得高光电转换效率。

[0008] 本发明解决上述问题所采用的技术方案为:

一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉,在银粉表面包覆共轭聚合物,其中,共轭聚合物通过吸附作用包覆于银粉表面;在银粉制备中同时选用高分子分散剂和无机分散剂作为分散剂。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供一种制备上述共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的方法。

[0010] 一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉的制备方法,其具体制备步骤为:

- (1) 配制反应物溶液:将金属银离子氧化物溶解在去离子水中;
- (2) 配制还原物溶液:将还原剂溶解在去离子水中;
- (3) 配制分散剂溶液:将分散剂溶解在去离子水中;
- (4) 加热反应物和还原物溶液及分散溶液到设定的温度;
- (5) 将步骤(2)所得还原物溶液和步骤(3)所得分散剂溶液混合,以一定速度搅拌步骤(1)所得反应物溶液,待转速稳定后,迅速加入还原物溶液和分散溶液的混合溶液;
- (6) 反应完成后将步骤(5)所得银粉混合液用去离子水进行洗涤、干燥后得银粉;
- (7) 将共轭聚合物溶于良溶剂中,将步骤(6)所得银粉分散其中,经过20分钟的搅拌或振荡后过滤出银粉,分别用去离子水和乙醇洗涤银粉,最后干燥得到共轭聚合物包覆的银粉。

[0011] 优选的,所述金属银离子氧化物为硝酸银。

[0012] 优选的,所述还原剂为水合肼、甲醛、葡萄糖、抗坏血酸、硼氢化钠中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述分散剂为水溶性高分子分散剂和无机分散剂。

[0014] 优选的,所述的水溶性高分子分散剂为阿拉伯树胶、明胶、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。

[0015] 优选的,所述的无机分散剂为硅酸盐类的水玻璃或碱金属磷酸盐。

[0016] 优选的,所述的碱金属磷酸盐为三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠中的一种或几种。

[0017] 优选的,所述的共轭聚合物为聚噻吩类、聚对苯乙烯撑类、聚对苯乙炔撑类中一种或几种。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

(1) 在银粉的表面包覆共轭聚合物,可以增加银浆中银粉与有机载体的相互作用,形成更稳定均匀的体系,同时共轭聚合物的导电性能有利于提高银粉在太阳能电池导电浆料中的分散性和导电性,使得太阳能电池片的光电转化效率高。

(2) 银粉制备过程中同时选用高分子分散剂和碱金属磷酸盐做分散剂,二者协同作用使得银颗粒表面结构可控。

(3) 选用碱金属磷酸盐作为分散剂,其分散剂中残留的少量磷不仅不会对银粉的使用

产生不良影响,还可以起到重掺杂的作用,有利于形成好的接触电阻。

[0019] (4) 共轭聚合物的高分子链结构允许对其进行分子结构设计,基于共轭聚合物修饰的银粉可满足不同的材料需求。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1中制备的银粉扫描电镜照片;

图2为本发明实施例2中制备的银粉扫描电镜照片。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0022] 实施例1

氧化液A配制:硝酸银浓度30~300g/L,实例中配制165g/L硝酸银水溶液1200mL;

还原液B配制:还原试剂抗坏血酸为银含量的0.32~1.37倍,实例中将96g抗坏血酸溶解在纯水中配制成800mL溶液;

分散剂溶液C配制:聚乙烯吡咯烷酮为银含量的0.08~0.56倍,六偏磷酸钠为聚乙烯吡咯烷酮的0.1%~2.0%;实例中将29.8g聚乙烯吡咯烷酮溶解在1100mL纯水中,将1.45%用量的六偏磷酸钠溶液100mL加入聚乙烯吡咯烷酮溶液中混合成分散溶液;

A、B、C溶液温度控制在40度;反应开始先将B液和C液混合后,再将A液在65min内加入B和C混合液,加液后继续反应30min,反应结束后分别采用去离子水进行多次洗涤,经过过滤、真空干燥后得到银粉。

[0023] 将5g的聚对苯撑乙炔撑(PPE)共轭聚合物溶于500mL的四氢呋喃中,将100g银粉分散其中,经过20分钟的搅拌或振荡后过滤出银粉,分别用去离子水和乙醇洗涤银粉,最后干燥得到共轭聚合物包覆的银粉1。

[0024] 160mL 的三口烧瓶配有搅拌器和油浴,将84g 质量比为20:20:30:15:10的溶剂醇酯十二、柠檬酸三丁酯、乙二醇单丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯和苯甲酸苄酯加入到烧瓶中。将油浴温度升到80℃,在搅拌下分别加入4g丙烯酸树脂和4g乙基纤维素,搅拌1h后加入4g BYK116和4g 聚酰胺蜡。搅拌1h后停止油浴加热,继续搅拌下自然降温至室温,得到有机载体A。

[0025] 在160mL 的混合容器中加入32g 有机载体A和10g 的中值粒径为1.6μm的玻璃粉,搅拌混合后再加入358g 银粉1,充分搅拌混合后离心使银粉充分润湿。将离心后的混合物通过三辊研磨机研磨10次得到导电银浆1,三辊研磨机的间隙分别设为35μm,30μm,25μm,20μm,15μm,10μm,10μm,35μm,30μm和25μm。

[0026] 选择网版参数为的丝网将导电银浆1印刷到165mm*165mm的P型多晶硅片上,网版的参数为400目,16μm线径,13μm膜厚,细栅宽度26μm。将印刷后的硅片通过具有750℃峰值温度的多温区带式炉形成稳定的电极,得到太阳能电池片1。

[0027] 如图1所示,将所得的银粉1用扫描电子显微镜测试其形貌,其表面比较平滑、比表面积小。

[0028] 实施例2

氧化液A配制:含银氧化液浓度30~300g/L,实例中配制165g/L含银水溶液1200mL;

还原液B配制:还原试剂抗坏血酸为银含量的0.32~1.37倍,实例中将108g抗坏血酸溶解在纯水中配制成800mL溶液;

分散剂溶液C配制:聚乙烯吡咯烷酮为银含量的0.08~0.56倍,六偏磷酸钠为聚乙烯吡咯烷酮的2.0%~20.0%;实例中将32.4g聚乙烯吡咯烷酮溶解在1050mL纯水中,将9.6%用量的六偏磷酸钠溶液150mL加入聚乙烯吡咯烷酮溶液中混合成分散溶液;

A、B、C溶液温度控制在40度;反应开始先将B液和C液混合后,再将A液在65min内加入B和C混合液,加液后继续反应30min,反应结束后分别采用去离子水进行多次洗涤,经过过滤、真空干燥后得到银粉。

[0029] 将5g的聚对苯撑乙炔撑(PPE)共轭聚合物溶于500mL的四氢呋喃中,将100g银粉分散其中,经过20分钟的搅拌或振荡后过滤出银粉,分别用去离子水和乙醇洗涤银粉,最后干燥得到共轭聚合物包覆的银粉2。

[0030] 160mL 的三口烧瓶配有搅拌器和油浴,将84g 质量比为20:20:30:15:10的溶剂醇酯十二、柠檬酸三丁酯、乙二醇单丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯和苯甲酸苄酯加入到烧瓶中。将油浴温度升到80℃,在搅拌下分别加入4g丙烯酸树脂和4g乙基纤维素,搅拌1h后加入4g BYK116和4g 聚酰胺蜡。搅拌1h后停止油浴加热,继续搅拌下自然降温至室温,得到有机载体A。

[0031] 在160mL 的混合容器中加入32g 有机载体A和10g 的中值粒径为1.6μm的玻璃粉,搅拌混合后再加入358g银粉2,充分搅拌混合后离心使银粉充分润湿。将离心后的混合物通过三辊研磨机研磨10次得到导电银浆2,三辊研磨机的间隙分别设为35μm,30μm,25μm,20μm,15μm,10μm,10μm,35μm,30μm和25μm。

[0032] 选择网版参数为的丝网将导电银浆2印刷到165mm*165mm的P型多晶硅片上,网版的参数为400目,16μm线径,13μm膜厚,细栅宽度26μm。将印刷后的硅片通过具有750℃峰值温度的多温区带式炉形成稳定的电极,得到太阳能电池片2。

[0033] 如图2所示,将所得的银粉2用扫描电子显微镜测试其形貌,其表面比较粗糙、比表面积大。

[0034] 对比例

氧化液A配制:含银氧化液浓度30~300g/L,实例中配制165g/L含银水溶液1200mL;

还原液B配制:还原试剂抗坏血酸为银含量的0.32~1.37倍,实例中将108g抗坏血酸溶解在纯水中配制成800mL溶液;

分散剂溶液C配制:聚乙烯吡咯烷酮为银含量的0.08~0.56倍,六偏磷酸钠为聚乙烯吡咯烷酮的2.0%~20.0%;实例中将32.4g聚乙烯吡咯烷酮溶解在1050mL纯水中,将9.6%用量的六偏磷酸钠溶液150mL加入聚乙烯吡咯烷酮溶液中混合成分散溶液;

A、B、C溶液温度控制在40度;反应开始先将B液和C液混合后,再将A液在65min内加入B和C混合液,加液后继续反应30min,反应结束后分别采用去离子水进行多次洗涤,经过过滤、真空干燥后得到银粉3。

[0035] 160mL 的三口烧瓶配有搅拌器和油浴,将84g 质量比为20:20:30:15:10的溶剂醇酯十二、柠檬酸三丁酯、乙二醇单丁醚、乙二醇丁醚醋酸酯和苯甲酸苄酯加入到烧瓶中。将油浴温度升到80℃,在搅拌下分别加入4g丙烯酸树脂和4g乙基纤维素,搅拌1h后加入4g BYK116和4g 聚酰胺蜡。搅拌1h后停止油浴加热,继续搅拌下自然降温至室温,得到有机

载体A。

[0036] 在160mL 的混合容器中加入32g 有机载体A和10g 的中值粒径为1.6 μ m的玻璃粉，搅拌混合后再加入358g银粉3，充分搅拌混合后离心使银粉充分润湿。将离心后的混合物通过三辊研磨机研磨10次得到导电银浆3，三辊研磨机的间隙分别设为35 μ m, 30 μ m, 25 μ m, 20 μ m, 15 μ m, 10 μ m, 10 μ m, 35 μ m, 30 μ m和25 μ m。

[0037] 选择网版参数为的丝网将导电银浆3印刷到165mm*165mm的P型多晶硅片上，网版的参数为400目，16 μ m线径，13 μ m膜厚，细栅宽度26 μ m。将印刷后的硅片通过具有750 $^{\circ}$ C峰值温度的多温区带式炉形成稳定的电极，得到太阳能电池片3。

[0038] 太阳能电池的电性能数据如表1所示。

[0039] 表1 太阳能电池的电性能数据表

电性能	Voc (V)	Isc (A)	Rs (Ω)	FF (%)	Eff (%)
实施例1	0.633297119	9.03816638	0.00143414	80.1324213	18.6695
实施例2	0.632931143	9.02425082	0.00143724	80.1582896	18.6359
对比例	0.632354852	8.98037634	0.00132824	80.2710362	18.5549

太阳能电池的光电转换效率由合适的测试仪器测量，如伯格光伏电池测试仪。测试仪中的Xe弧光灯模拟已知强度的日光并照射在电池的正表面，利用四点接触的方法来测量开路电压 (Voc)、短路电流 (Isc)、串联电阻 (Rs)，以及设定负载电阻下的电流 (I) 和电压 (V) 以获得电池的I-V曲线。由I-V曲线可计算得到填充因子 (FF) 和效率 (Eff)。从电性能数据可以看到经共轭聚合物包覆的银粉1最终制成的电池片的效率最高，未经共轭聚合物包覆的银粉3最终制成的电池片的效率最低，且表面结构不同的银粉对最终制成的电池片的效率有影响。

[0040] 除上述实施例外，本发明还包括有其他实施方式，凡采用等同变换或者等效替换方式形成的技术方案，均应落入本发明权利要求的保护范围之内。

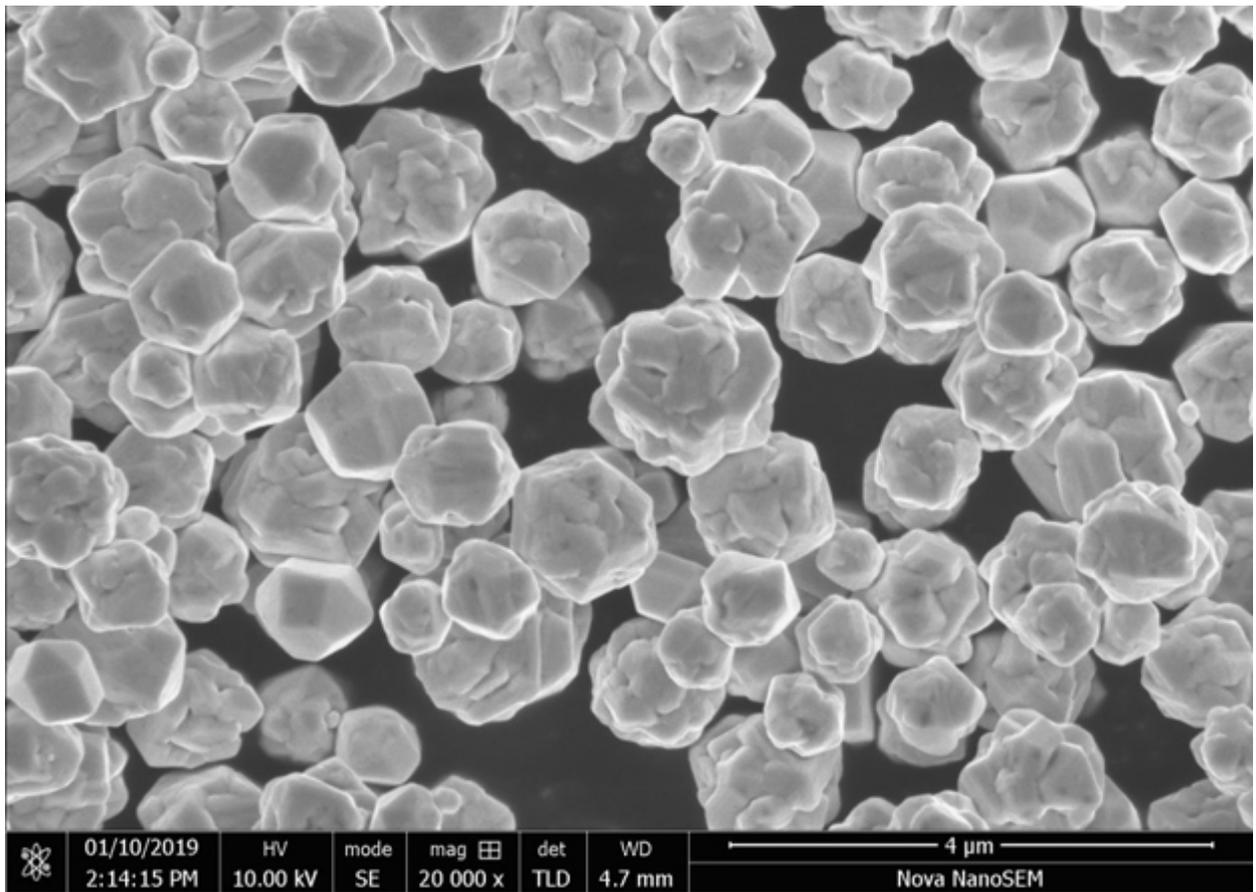


图1

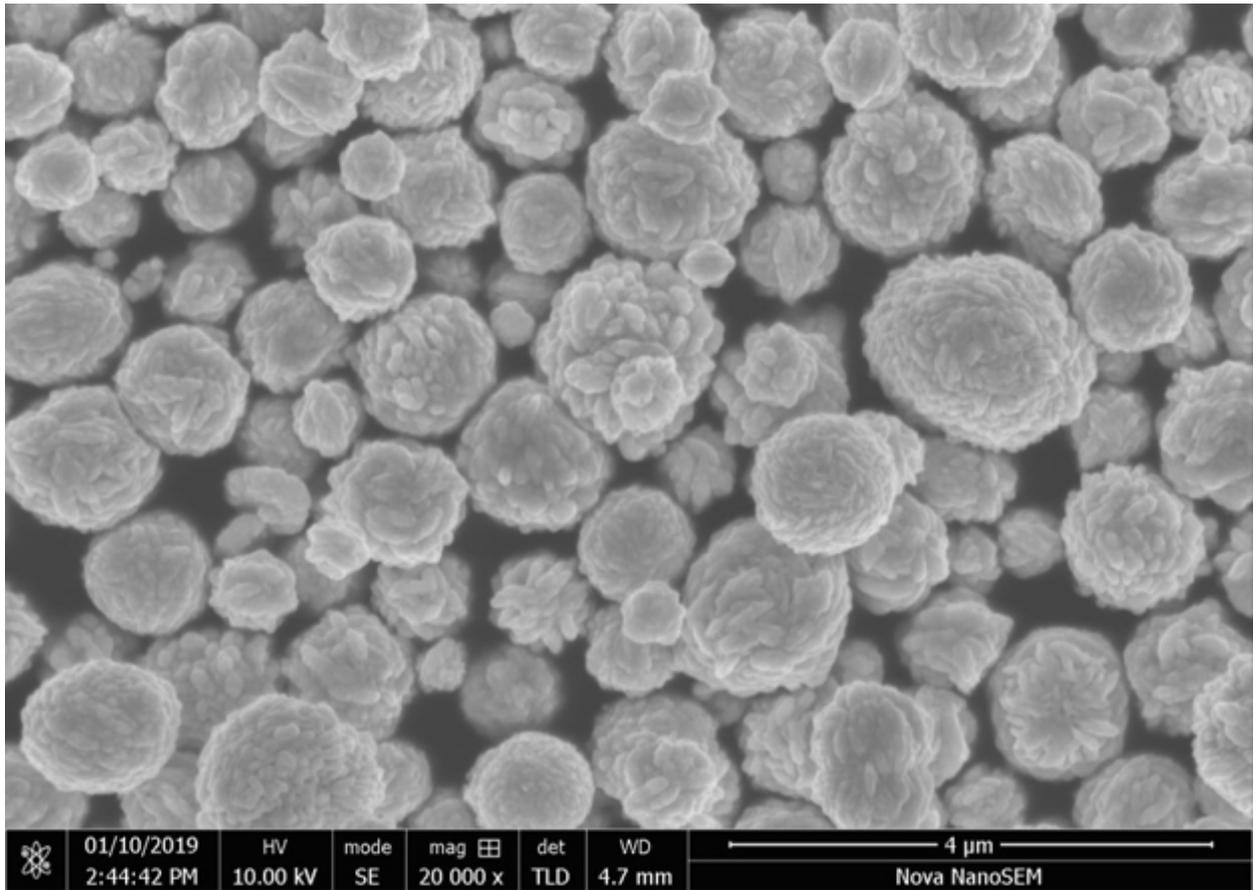


图2