

太阳能电池正极浆料用超细 Cu/Ag 核壳金属粉制备

黄 惠¹, 周继禹², 付仁春¹, 郭忠诚¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 第七零五研究所昆明分部, 云南 昆明 650118)

摘 要: 反应体系中引入强还原剂抗坏血酸, 通过反应条件抑制置换反应, 使 EDTA 银络合溶液优先发生液相还原反应, 制备了 Cu/Ag 核壳金属粉。采用 XRD、SEM、EDS、TGA 和激光粒度仪等分析手段对所得核壳金属粉的晶相组成、形貌、粒度分布及含量进行分析。结果表明: 抗坏血酸还原法经过一次包覆后, 在纳米级 Cu 粉的表面得到包覆完整的 Ag 层。本工艺得到 Cu/30%Ag (质量分数) 核壳粉末具有良好的抗氧化性和热稳定性。并将所得 Cu/30%Ag 核壳金属粉调制成为太阳能电池用浆料, 通过丝网印刷在硅片上并烧结, 用四探针测试仪测得烧结膜的方阻为 12.35 mΩ/□, 可满足太阳能电池的电性能要求。

关键词: 银包铜粉; 抗坏血酸; 太阳能电池; 液相还原; 抗氧化性

中图分类号: TG146.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0490-05

超细铜粉由其小尺寸效应、界面和表面效应决定其在光、热、声、磁、力学等方面的特性, 这些特性使得超细铜粉具有传统材料无可比拟的优势和极大的潜在应用价值。1995 年 IBM 的 C-K Hu 等人^[1]指出超细铜粉由于其低电阻可被用于电子连接后, 其性质引起电子界广泛关注。

而 Cu 粉价格较低, 仅为 Ag 的 1/20 左右, 其导电性优良 ($\rho=1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), 被广泛应用于导电涂料、电极材料、催化剂等领域^[2]。超细铜粉由于其表面处于高活性, 微米级铜粉常温下极易氧化, 其应用受到很大限制, 如何解决超细铜粉抗氧化性, 是超细铜粉应用的关键所在^[3,4]。为了克服铜粉现有的一些缺点, 许多研究者采用包覆技术, 在超细铜粉表面包覆一层银原子, 形成核壳型 Cu/Ag 双金属粉, 从而提高铜粉的抗氧化性和导电性, 同时降低成本^[5,6]。

银是所有金属中导电性能最好的, 其室温 (20 °C) 电阻率为 $\rho=1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, Ag 还具有较好的抗氧化性和稳定性等特点。但是, 其价格昂贵, 资源短缺, 只能用于特殊的场合, 不能大规模的应用^[7]。目前制备 Cu/Ag 金属粉末比较常用的化学法有两种: 一种是直接镀银法, 另一种是化学镀法。直接镀银法是直接用铜粉做还原剂去置换银氨配位离子得到银颗粒, 使之沉积在铜粉表面。此工艺虽然简单, 成本低, 但

是在铜表面却无法得到包覆完整的 Ag 层, 大量的结果显示 Ag 以点缀状包覆在 Cu 粉的表面^[8,9]。化学镀法就是银镜反应, 也叫葡萄糖浴法, 用此方法可以得到完整均匀的 Ag 层, 且 Ag 层的厚度可以控制, 制备工艺也相对简单, 但是 Ag 层的致密性不好, 其中存在着大量的孔隙^[10]。赵少凡等^[11]采用还原法, 将酸洗后的铜粉置入还原剂溶液中, 再缓慢添加主盐溶液制备银包铜粉。赵科雄等^[12]采用置换与化学沉积复合法, 先通过置换法在铜粉表面分布一层点缀状银颗粒作为活性点, 将粉置入还原剂溶液中, 再向还原剂溶液先快速后缓慢添加主盐溶液进行镀银, 然后对制得的粉体重复葡萄糖浴 2 次, 制备的银包铜粉具有良好的抗氧化性。徐锐^[13]用液相还原法, 经过敏化、活化后置入还原剂溶液, 再缓慢滴加主盐溶液进行镀银, 然后进行 3 次包覆得到包覆完全的银包铜粉。但这些工艺步骤较复杂, 工业生产过程中工艺参数难控制, 且成本也比较高。

本研究采用液相还原法, 该法在反应体系中引入还原剂抗坏血酸, 通过 EDTA 与 Ag^+ 络合反应后形成络合离子并控制反应条件使优先发生还原反应, 抑制置换反应, 解决了上述置换反应的不足, 该体系易于得到包覆结构完整, 又不消耗铜粉。并将银粉调制成为太阳能电池正极浆料用浆料, 制备适合于太阳能电池

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50974065, 51004057); 云南省自然科学基金 (2011FZ031); 昆明理工大学分析测试基金 (2010198)

作者简介: 黄 惠, 女, 1978 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-8311828, E-mail: huihuanghan@163.com

正极浆料用性能优良的银包铜粉, 这样既降低了太阳能电池浆料的成本, 同时也避免了银迁移现象发生。

1 实验

主要化学试剂: 硝酸银 (AgNO_3)、聚乙二醇 4000 (PEG-4000)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)、酒石酸钠、无水乙醇、氨水和硝酸等均为分析纯; 纳米级铜粉和去离子水, 自制。

Cu/Ag 核壳金属粉的制备: 第 1 步, 镀前处理: 称取 4.67 g Cu 粉于 A#锥形瓶中, 加入丙酮试剂, 搅拌并超声以去除铜粉表面的有机物, 用蒸馏水清洗后再用 5% 的稀硫酸对 Cu 粉进行酸洗, 最后再用蒸馏水反复清洗, 直到检测不到 Cu^{2+} , 加入 20 mL 的蒸馏水和一定的分散剂待用。第 2 步, 银络合离子: 将 3.15 g AgNO_3 于锥形瓶中, 加入 50 mL 的蒸馏水, 再将 1.12g EDTA 于锥形瓶中, 加入 50 mL 的蒸馏水使之溶解, 并将 EDTA 溶液缓慢滴加到 AgNO_3 溶液进行络合反应后形成 B#溶液。第 3 步, 配制还原剂: 称取 3.65 g 抗坏血酸和 1.05 g 酒石酸钠于 C#锥形瓶中, 加入 80 mL 的蒸馏水, 摇荡使其溶解。然后在搅拌下将 C#液缓慢滴加到 A#, 并调节 pH 值为 2.5 左右。第 4 步, 液相还原法镀银: 将 B#溶液缓慢滴加(1~2 滴/秒)到 A#溶液中, 在冰水浴下搅拌 30 min。第 5 步, 分离干燥: 将反应完的悬浊液用蒸馏水反复清洗离心, 最后用无水乙醇清洗离心两次, 然后在 80 °C 下干燥即可得到 Cu/30%Ag (质量分数, 下同) 核壳金属粉。同样, Cu/5%Ag、Cu/15%Ag、Cu/20%Ag 和纯银粉均只是改变铜粉加入量, 其余条件相同的情况下制备。

浆料的制备: (1) 按金属粉与玻璃粉质量比 87.5:12.5, 分别称取金属粉、玻璃粉, 将其在玛瑙研钵中充分研磨混合; (2) 将有机载体加入并研磨均匀, 制成浆料; (3) 将调制的浆料通过丝网印刷印到硅片上; (4) 再将印刷好的试样在空气中放置 5~10 min, 待其流平后置于 SRTX-8-13 箱形电阻炉中氮气保护, 150 °C 固化 30 min, 400, 800 °C 下保温 30 min。

采用日本理学 Rigaku 公司生产的 D/max23BX 衍射仪测定金属粉的晶相结构, 测试采用经镍箔过滤的 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 管电流为 50 mA, 管电压为 40 kV, 扫描速率为 4 °/min; 用欧美克 LS900 激光粒度仪在乙醇体系中检测金属粉的粒度及粒度分布; 用飞利浦 XL30 ESEM-TMP 高分辨扫描电子显微镜(SEM)对金属粉的表面形貌进行表征; 美国 TA 公司生产的 2960 型热分析仪测金属粉的 TGA 曲线, 分析金属粉的抗氧化性和热稳定性。将制得的 Cu/30%Ag 核壳金属粉与有机载体、玻璃粉混合制成浆料, 印刷在硅片上, 经

过烘干烧结后, 用上海华岩仪器设备有限公司的 SZ1934B 数字式四探针测试仪测试烧结膜的方阻; 用上海测微光电技术有限公司 LWD300LCS 数码倒置金相显微镜观察烧结膜微观表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 Cu/Ag 核壳粉末的 X 射线衍射分析

图 1 中谱线 a、b 和 c 是不同 Ag 含量的 Cu/Ag 核壳金属粉的 XRD 图谱。3 种粉末的理论 Ag 含量分别为 15%、30% 和 100%。从图可以看出, 谱线 a 中除 Cu 和 Ag 的衍射峰外, 还有 Cu_2O 的衍射峰。这说明 Ag 含量较低时可能有部分 Cu 粉没有被 Ag 包覆, 裸露在空气中 80 °C 干燥过程中也会发生氧化生成 Cu_2O 。随着银含量增加到 30% 时, Cu 的衍射峰强度变化不大, Ag 的衍射峰强度明显增强, 谱线中没有出现 Cu_2O 的衍射峰, 且与纯银的衍射峰峰型基本一致。说明 Ag 含量达到 30% 时 Cu/Ag 核壳金属粉中基本上没有铜裸露, 性能已基本接近纯银粉。

2.2 Cu/Ag 复合金属粉的粒径分布和表面形貌

图 2 为基体铜粉、银粉和包覆后超细 Cu/30%Ag 核壳金属粉的粒度分布图, 具体的粒度特征参数如表 1 所示。从图 2 可以看出, 基体铜粉的平均粒度为 0.73 μm , 银粉的平均粒度为 1.19 μm , Cu/30%Ag 核壳金属粉的平均粒度为 2.02 μm ; 这说明包覆后超细 Cu/30%Ag 核壳金属粉的粒度比单一的金属粉粒度都要增大。

为进一步证明复合粉的表面形貌和粒度大小, 对金属粉进行 SEM 和 EDS 分析。图 3 为基体铜粉、银粉和包覆后超细 Cu/30%Ag 金属粉的 SEM 照片和 EDS 图谱。从图可以看出, Cu/30%Ag 金属粉形貌和原基体铜粉的不太一致, 而与纯纳米银粉的基本相似。基体铜粉和银粉的粒度基本在 500 nm 以下, 而 Cu/Ag 金属粉的粒度已经增大到 1.17 μm 左右, 说明铜粉的表面已经包覆了一层比较厚的银层。与前面的粒度分

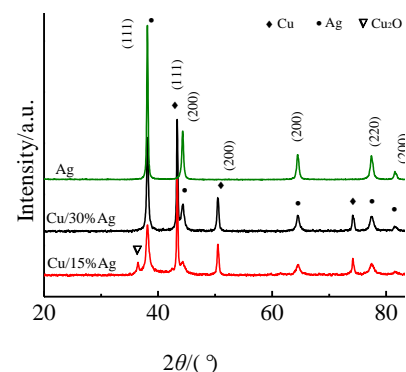


图 1 Cu/Ag 核壳金属粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Cu/Ag core-shell metal powders

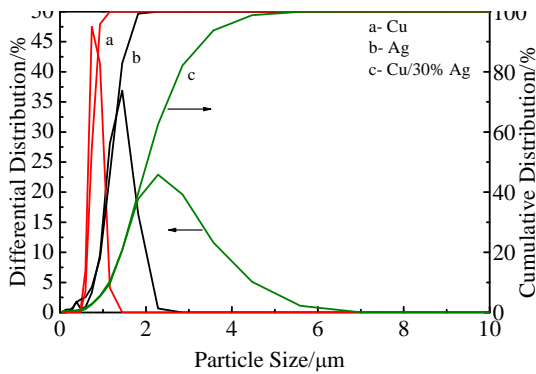


图 2 金属粉的粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of metal powders

表 1 金属粉的粒度特征参数

| | Cu | Ag | Cu/30%Ag |
|----------------------|------|------|----------|
| $D_{10}/\mu\text{m}$ | 0.6 | 0.80 | 1.15 |
| $D_{25}/\mu\text{m}$ | 0.65 | 1.00 | 1.55 |
| $D_{50}/\mu\text{m}$ | 0.73 | 1.19 | 2.02 |
| $D_{75}/\mu\text{m}$ | 0.80 | 1.37 | 2.58 |
| $D_{90}/\mu\text{m}$ | 0.88 | 1.53 | 3.28 |
| $D(4,3)/\mu\text{m}$ | 0.73 | 1.16 | 2.12 |
| $D(3,2)/\mu\text{m}$ | 0.72 | 0.98 | 1.56 |
| S.S.A/sq.m/c.c. | 8.36 | 6.10 | 3.84 |

布图相比，金属粉的粒度均偏小，这说明金属粉在水体系中有一定的团聚现象。

并对图 3c 中的微区 1 进行 EDS 分析，结果表明 Ag/Cu 核壳金属粉中 Ag 包覆在 Cu 粉表面，且 Ag 质量分数达到 28.76%，与理论值 30% 比较接近。

2.3 Cu/Ag 核壳金属粉的结合强度

金属粉体应用于电子浆料时都会经过一个轧制过程，以保证金属粉体在有机相中分散均匀。因此，Cu/30%Ag 核壳金属粉中银与铜的结合强度是相当重要的，结合强度高，轧制过程不会导致铜银分离，从而保证 Cu/30%Ag 核壳金属粉的抗氧化性；若轧制过程导致铜银分离，浆料的抗氧化性就得不到保障。用 KQ-100DB 型数控超声波清洗模拟轧制过程，定性考察银与铜基体的结合强度。清洗条件：乙醇溶剂，功率 100 W，温度 25~40 °C，清洗时间 90 min。清洗后未观察到悬浮液中有黑色颗粒，为进一步证明清洗之后的 Cu/30%Ag 核壳金属粉的微观形貌，通过 SEM 观察结果如图 4 所示。从图可以看出，清洗之后无明显的脱落银颗粒，Cu/30%Ag 核壳金属粉的分散效果变得更好，说明银铜结合强度高，应用于导电浆料时基本不会因轧制而使银脱落，从而保证浆料的抗氧化性和避免银迁移现象。

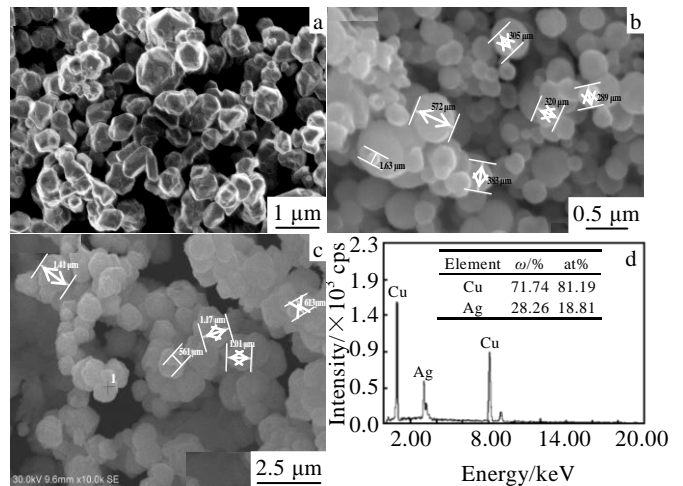


图 3 金属粉的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig.3 SEM images of Cu (a), Ag (b), Cu/30%Ag (c) and EDS spectra of Cu/30%Ag (d)

2.4 抗氧化性和热稳定性

图 5 为不同银含量的 Cu-Ag 核壳金属粉在不同温度下煅烧后的质量随温度变化情况。从图可知，基体铜粉随着煅烧温度的升高，质量逐渐增大，说明铜粉逐渐被氧化为氧化铜或氧化亚铜，当煅烧温度升高到 500 °C 时，质量增重近 23.72% 左右，说明铜粉基本上已经被氧化；随着银含量的增加，Cu/Ag 复合粉的质量增重明显减缓，当银含量增加到 30% 左右时，质量增重基本没有变化，说明此时 Cu/30%Ag 核壳金属粉的抗氧化效果较好，适合于高温太阳能电池正极用电子浆料。

为了进一步探讨 Cu/Ag 核壳金属粉的抗氧化性，选取银含量为 15% 和 30% 的金属粉用热重分析仪测定金属粉在各个温度段的增重率，可以直接反映出铜粉表面的包覆率，并且从热重曲线也可以看出金属粉各个温度段的热稳定性^[4]，结果如图 6 所示。由图 6 可见，银含量为 15% 的核壳金属粉，在 307 °C 开始增重，

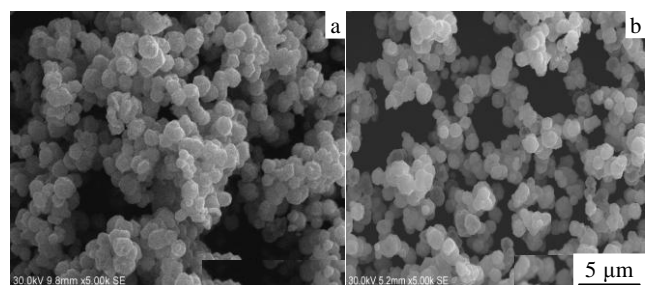


图 4 Cu/30%Ag 核壳金属粉的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Cu/30%Ag core-shell powders: (a) without ultrasonic cleaning and (b) Ultrasonic cleaning

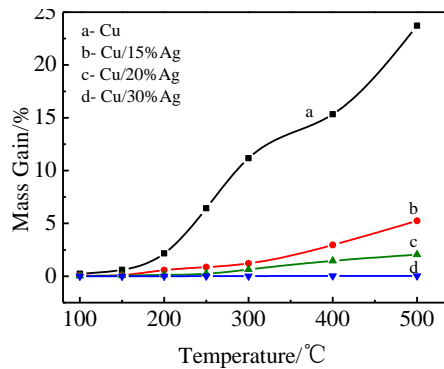


图 5 Cu/Ag 核壳金属粉在不同煅烧温度下质量的变化

Fig.5 Increased mass percentage of Cu/Ag core-shell metal powders at different calcined temperatures

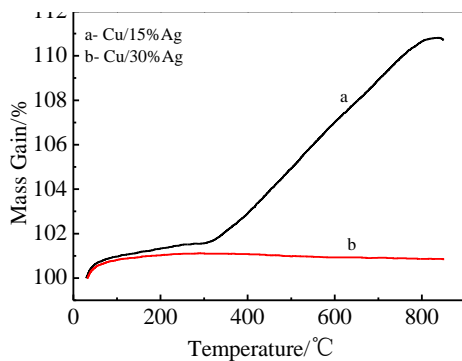


图 6 Cu/Ag 核壳金属粉的 TGA 曲线

Fig.6 TGA curves of Cu/Ag core-shell powders

并增重至 800 °C 左右, 且最终增重 10.75%, 由于核壳金属粉末表面存在未包覆完全的铜粉被氧化的缘故。而银含量增加为 30% 就没有明显的增重, 说明核壳金属粉的抗氧化性和热稳定性均满足于太阳能电池用电子浆料的导电相。

2.5 核壳金属粉在太阳能电池浆料的应用

将银粉和 Cu/30%Ag 核壳金属粉作为导电相, 将其调制成太阳能电池正极浆料用的浆料, 丝网印刷在硅片上, 经干燥烧结后, 测试所对应烧结膜栅线的电阻分别为 4.27 和 12.35 mΩ/□, 可见核壳金属粉的电性能基本接近纯银粉, 能满足太阳能电池正极用浆料要求。

图 7 为烧结膜栅线在 1000 倍下显微形貌, 烧结膜表面的金属颗粒均没有明显的变黑, 说明 Cu/30%Ag 核壳金属粉在高温烧结后没有被氧化, 与前面的抗氧化性结果一致, 也进一步说明了复合粉适用于太阳能电池正极浆料。但是, Cu/30%Ag 核壳金属粉对应的烧结膜与纯银粉的烧结膜相比, 孔洞大, 不致密, 从而导致复合膜的表面电阻比较大。可能是由于 Cu/30%Ag 核壳金属粉的流动性没有纯银粉的好, 导致通

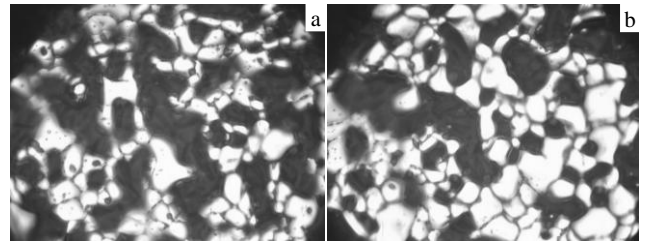


图 7 烧结膜栅线的微观形貌

Fig.7 Microstructure of the sintering grid line: (a) Cu/30% Ag and (b) Ag

过丝网的核壳金属粉没有纯银粉的多。

3 结 论

1) 用抗坏血酸作还原剂和 EDTA 作络合剂, 液相还原法直接制备 Cu/Ag 核壳金属粉, 对改善铜粉的抗氧化性有非常显著的效果。

2) 将制备的金属粉调制成太阳能电池正极浆料, 印刷在硅片上, 经干燥烧结后烧结膜栅线方阻为 12.35 mΩ/□, 表明该铜银金属粉可以用于太阳能电池正极浆料的导电相。

参考文献 References

- [1] Heino P, Ristolainen E. *Nano Structure Materials*[J], 1999, 11(5): 587
- [2] Jeong S H, Woo K H, Kim D K *et al. Adv Funct Mater*[J], 2008,18: 679
- [3] Guo Y H, Jiang B B, Chen J Z *et al. Surf Coat Technol*[J], 2007, 202: 555
- [4] Guo Y H, Yu X B, Chen J Z. *Corros Sci*[J], 2009, 50: 1573
- [5] Cao X G, Zhang H Y. *Powder Technol*[J], 2012, 226: 53
- [6] Jung D S, Lee H M, Kang Y C *et al. J Colloid & Interface Science*[J], 2011, 364: 574
- [7] Grouchko M, Kamyshny A, Magdassi S *et al. J Mater Chem*[J], 2009, 19: 3057
- [8] Jiang Hongmei(蒋红梅). *Journal of Shenyang Agricultural University*(沈阳农业大学学报)[J], 2001, 32(2): 141
- [9] Zhao J, Zhang D M, Song X J. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258: 7430
- [10] Jiang Xiaoxia(姜晓霞). *The Fundamentals and Practice of Electroless Plating*(化学镀理论及实践)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 364
- [11] Zhao Shaofan(赵少凡), Xia Zhidong(夏志东), Zhou Hu(周虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 535

- [12] Zhao Kexiong(赵科雄), Xi Shengqi(席生岐), Wu Hongjing (吴宏京) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1852
- [13] Xu Rui(徐 锐), Zhou Kanggen(周康根), Hu Minyi(胡敏艺). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 906
- [14] Peng You(彭 优), Nie Dengpan(聂登攀), Xue Tao(薛 涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1252

Preparation of Ultra-fine Silver-Copper Core-shell Powders for Solar Cell Grid Electrode

Huang Hui¹, Zhou Jiyu², Fu Renchun¹, Guo Zhongcheng¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. The No.705 Research Institute, Kunming 650118, China)

Abstract: Cu/Ag core-shell powders have been prepared by liquid phase reduction reaction using ascorbic acid as a reducing agent through inhibiting substitution reaction. The composition and the content for the pretreated and coated copper powder, the morphology and the particle size distribution of Cu/Ag core-shell powders, the composition of the coated-surface were characterized by XRD, SEM, EDS, TAG and laser particle analyzer, etc. The results show that a continuous silver film is formed on the surface of copper powder by coating for a time. The observed Cu/30%Ag (mass fraction) powder has a good oxidation resistance and thermal stability. The paste prepared with ready-made silver powder and Cu/30%Ag were printed on the silicon, and the square resistance of the sintered film tested by four-point probe is 12.35 mΩ/□, indicating the electrical property of the prepared Cu/Ag core-shell powders is qualified for solar cell.

Key words: silver coated copper; ascorbic acid; solar cells; liquid phase reduction; oxidation resistance

Corresponding author: Huang Hui, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-8311828, E-mail: huihuanghan@163.com