

乙基纤维素和聚酰胺蜡在晶硅太阳能电池电极材料中的应用

莫丽玢¹, 赵雷^{1,2}, 周春兰^{1,2}, 张宇阳¹, 王文静^{1,2}

(1. 中国科学院电工研究所 太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:通过分析乙基纤维素和聚酰胺蜡在不同溶剂和载体中的粘度及触变性能的作用规律,以研究其对太阳能电池正银浆料的丝印特性和电池电极形貌、致密度及电学性能等的关系。发现乙基纤维素和聚酰胺蜡在溶剂中对溶液的粘度分别起到了不同的作用,从而影响着正银浆料的触变和流变性能。其中,乙基纤维素在溶液中的主要作用是提高浆料的整体粘度,而聚酰胺蜡在溶液中主要起着增强浆料剪切变稀的能力。由于浆料的丝印特性主要是通过调节浆料的触变性能来优化的。因此,乙基纤维素和聚酰胺蜡在浆料中的比例对浆料的丝印特性起着十分关键的作用。通过对比乙基纤维素和聚酰胺蜡在浆料中的不同比例对其触变性能及对电池正面电极形貌、致密度和电阻率的影响。结果表明,当乙基纤维素与聚酰胺蜡在浆料中的比例为 1:5 时,电池栅线电极的高宽比达到最大值,同时栅线电极的线电阻也达到最小值,因此正银浆料达到一个较好的印刷性能。

关键词:乙基纤维素;聚酰胺蜡;正银浆料;触变性能;丝印特性

中图分类号: TM914.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0994-07

太阳能电池是一种利用光伏效应直接将太阳能转换为电能并最具有应用前景的可再生能源技术之一,拥有资源充足、清洁、安全、寿命长等优点^[1]。同时由于丝网印刷技术具有操作简单、成本低廉、适应性强等优点并已被广泛应用于电子、纺织、印刷等众多的工业生产领域,在太阳能电池的制备工艺中也被大量使用^[2]。电子浆料是一种与丝网印刷技术相匹配的重要电极制备材料,它是将活性材料转移到电池表面的载体^[3]。同时在丝印过程中电子浆料的粘度变化对所制备出的电极形貌特征能产生较大影响,从而影响太阳能电池的光电转换效率^[4]。对太阳能电池而言,由于电池正面的电极会遮住部分入射的太阳光,减少电池对太阳光的吸收,所以需要尽可能地降低电池表面电极的面积^[5]。同时为了提高电池的转换效率还需要将电池的串联电阻降低,也就是减小电池电极的电阻。因此,在电极宽度尽可能小的同时又要求电极的高度尽量大,以保证电极横截面积的增加来降低电极的电阻^[6]。所以,与之相应的电极浆料就必须具备有易过网、流平性好、高宽比大等优良的可印刷性能。然而,浆料印刷性能的调控往往取决于对浆料的触变性能以及载体和溶剂的粘度控制^[7,8],因此浆料的触变性能对其印刷性能以及太阳能电池的效率都有极大的影响。

触变性是指一些流体的粘度在搅动或其他机械作用下随剪切应力或时间变化的流变现象^[9]。对太阳能电池用的电极浆料而言,要求浆料在静止的状态时具有较高的粘度,在受剪切应力后粘度能够迅速降低,当应力消失后又能快速恢复为原来的较高粘度^[10]。良好的触变性能能使浆料印制出的电池电极具有较大的高宽比及较小的电阻值,进一步提高太阳能电池的转换效率。这种能够增加体系粘度,并使其具有触变性的助剂则统称为触变剂。在太阳能电池用的电极浆料中主要的 3 个组分分别为:银粉、玻璃粉和有机载体^[11,12]。其中,有机载体的主要作用就是使浆料具有良好的丝网印刷性能并均匀混合其他的固体粉末^[13,14]。而有机载体又主要是由一些能在低温下均匀挥发掉的有机溶剂和调节浆料印刷性能的助剂组成的。其中乙基纤维素(EC)就是有机载体中常用于调节浆料粘度的一种添加剂^[15]。它属于纤维素中的一种己基醚,能溶于多种有机溶剂,具有粘合、填充、成膜等作用,常作为增稠剂广泛应用于树脂合成塑料、涂料、橡胶、油墨、绝缘材料等工业,同时也能作粘结剂、胶粘剂,纺织品整理剂等其他添加剂应用于工业领域^[16]。同时,聚酰胺蜡(PW)也是一种常用的浆料粘度调节剂,它在溶剂中能够形成网状的膨润结构,有非常好的强

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(61504150, 61674151); 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2015AA050302)

作者简介: 莫丽玢,女,1984年生,博士,中国科学院电工研究所,北京 100190,电话: 010-82547042, E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn

度和耐热性, 优良的贮存稳定性, 在涂料体系中具有极佳的防沉效果, 可提高涂料的触变性^[17]。这2种添加剂对正银浆料的粘度及其触变性能都有很大的影响, 从而决定了浆料的印刷性能。但目前这2种添加剂在正银浆料中作用的深入报道还很少。因此, 本研究通过研究乙基纤维素和聚酰胺蜡在不同溶剂、有机载体和正银浆料中对其粘度、触变性以及电池的电极形貌、致密度和电学性能等的影响, 探讨了乙基纤维素和聚酰胺蜡对太阳能电池正银浆料印刷特性的作用。

1 实验

将2%、4%、6%、8%和10%的EC和PW分别加入到松油醇、丁基卡必醇和柠檬酸三丁酯溶液中^[18], 在70℃的水浴锅中均匀搅拌直至固体粉末颗粒完全溶解, 溶液澄清透明。再在水浴锅中保温0.5h待气泡全部排除后取出, 冷却至室温测量其粘度和触变性。

再将含有2种添加剂的溶剂按不同的比例混合(如表1所示), 在70℃的水浴锅中均匀搅拌直至溶液完全澄清透明。保温0.5h后取出冷却至室温测量其粘度和触变性。

在松油醇、丁基卡必醇和柠檬酸三丁酯的混合溶液中, 分别加入2%、1%、0.8%的EC和6%、5%、4%的PW, 再加入其它助剂, 混合均匀后在70℃的水浴锅中均匀搅拌直至所有固体组分完全溶解。待溶液澄清后保温0.5h取出, 冷却至室温后用于制备正银浆料以及粘度和触变性测试。

按质量比为88:10:2的比例分别称取银粉(粒径约为1μm)、有机载体和玻璃粉, 在烧杯中充分搅拌均匀后放入三辊研磨机上研磨5~10次, 待浆料的细度达到10μm以下后出料。静止24h后测量银浆的各个性能。

本研究采用Brookfield粘度计来测量浆料的粘度(用14#转子在转速分别为10和100r/s时测定的粘度值, 其中10r/s时转子的剪切速率为4s⁻¹, 100r/s时转子的剪切速率为40s⁻¹); 采用MCR302流变测

表1 EC和PW在溶剂中的含量

Table 1 Content of EC and PW in different solvents (ω/%)

	Terpilenol	Butylcarbitol	Tributyl citrate	Mixture (terpilenol: butylcarbitol: tributyl citrate =1:1:1)
EC:PW	1:5	1:5	1:5	1:5
EC:PW	2:4	2:4	2:4	2:4
EC:PW	3:3	3:3	3:3	3:3
EC:PW	4:2	4:2	4:2	4:2
EC:PW	5:1	5:1	5:1	5:1

试仪(奥地利安东帕公司生产)测定有机载体和浆料的触变性能, 通过模拟浆料在丝网印刷中所受到剪切应力的变化过程, 观察浆料粘度的连续变化状态^[19,20]; 采用3D激光显微镜测量太阳能电池正面电极的高度、宽度和电极的形貌; 通过扫描电子显微镜(SEM)观察正面电极的表面微观结构和电极的致密情况, 采用四探针法测量电极的线电阻率^[21]。

2 结果与讨论

2.1 EC和PW对溶剂的影响

图1是不同剪切速率下3种溶液的粘度随EC和PW的浓度变化曲线图。从图中可以观察到:(1)3种溶液的粘度都随着EC或PW的浓度增加而增大。尤其是当EC和PW的浓度大于6%后, 溶液的粘度增加明显。(2)在松油醇和丁基卡必醇溶液中, 加入EC的溶液粘度不受剪切速率的影响。如当EC的浓度为10%时, 溶液的粘度值在剪切速率为4和40s⁻¹时都同约为8Pa·s; 而加入PW的溶液粘度会随着剪切速率的增大而减小, 如10%的PW溶液, 当剪切速率为4s⁻¹时溶液的粘度值为40Pa·s, 剪切速率为40s⁻¹时溶液的粘度值降低到6Pa·s。(3)在柠檬酸三丁酯溶液中,

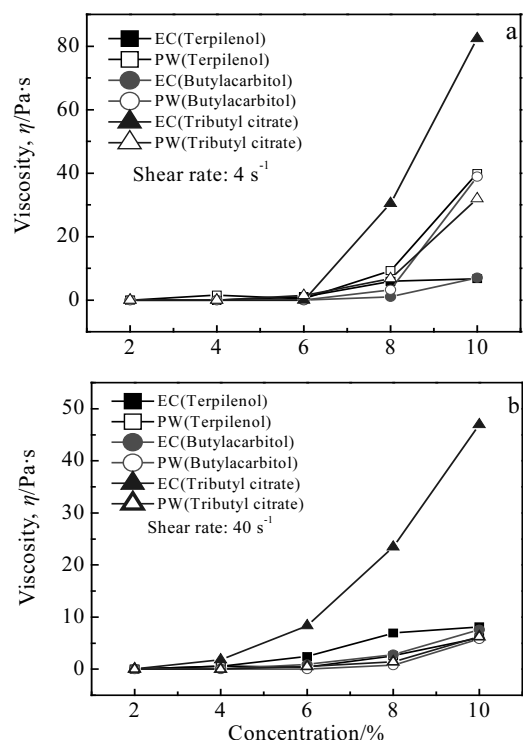


图1 不同溶液的粘度随EC和PW浓度的变化曲线

Fig.1 Curves of different solvents' viscosities with the concentration of EC and PW at different shear rates: (a) 4 s⁻¹ and (b) 40 s⁻¹

EC 的增稠效果比 PW 更好, 与上述 2 种溶液相反。如当剪切速率为 4 s^{-1} 时 10% 的 EC 溶液粘度为 $80\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 而 10% 的 PW 溶液粘度为 $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$, 在剪切速率为 40 s^{-1} 时 10% 的 EC 溶液粘度为 $50\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 而 10% 的 PW 溶液粘度为 $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。同时, EC 在柠檬酸三丁酯溶液中除了具有增稠的作用还能改变其溶液的触变性能。综上所述, EC 和 PW 在上述 3 种溶剂中所起到的作用都是不同

的。EC 对这 3 种溶剂的影响主要是增加溶液的整体粘度, 但在柠檬酸三丁酯溶液中也能起到了剪切变稀的作用。而 PW 对这 3 种溶剂起到的是剪切变稀的作用。

图 2 是不同比例混合的 EC 和 PW 在不同溶剂中以及混合溶液中触变性能的变化。图 2a~2d 是溶液的触变曲线, 图 2e~2h 是从图 2a~2d 中抽取的几个特征

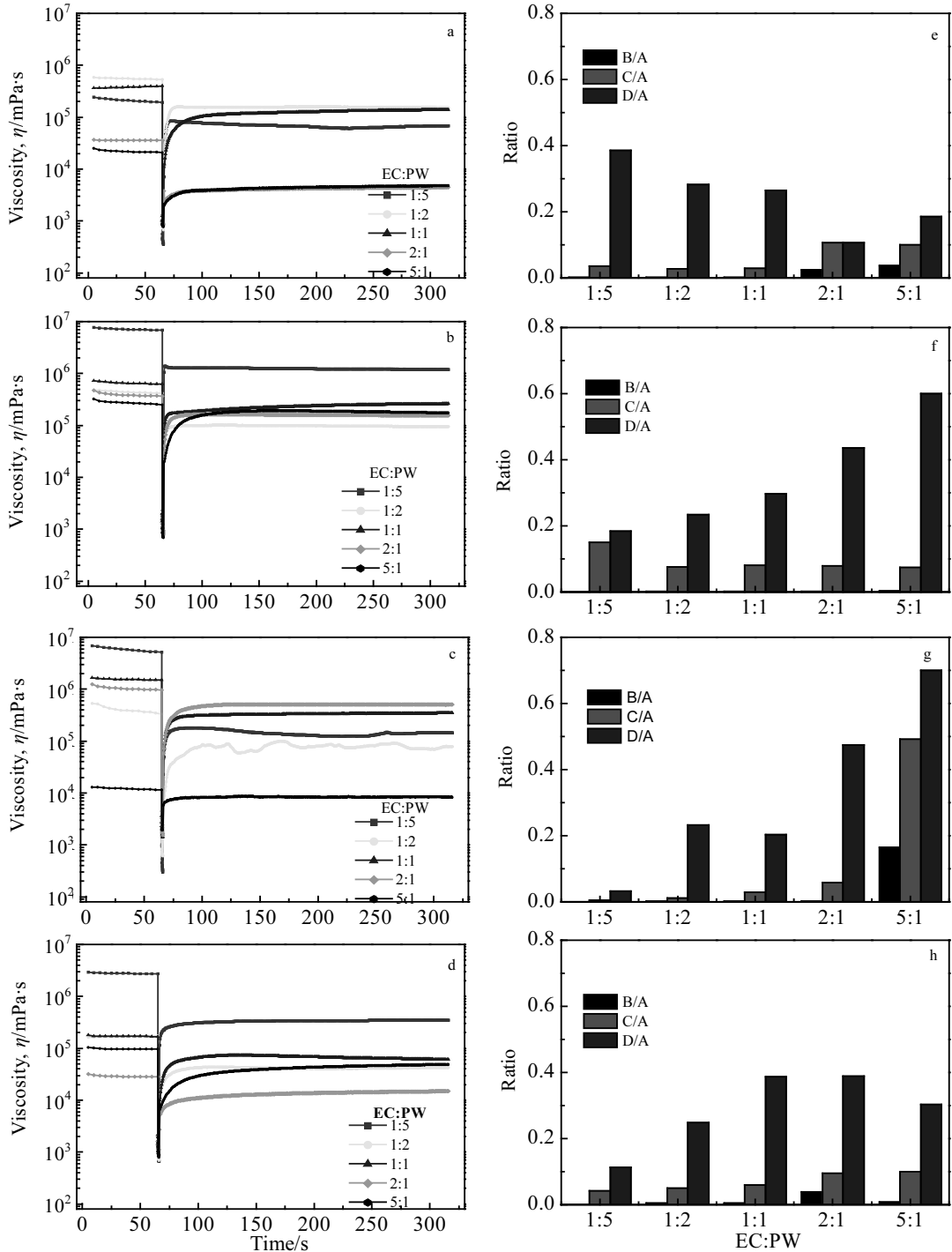


图 2 EC 和 PW 在不同溶剂中的触变性能

Fig.2 Thixotropic properties of EC and PW with different solvents: (a, e) terpenol; (b, f) butylcarbitol; (c, g) tributyl citrate; (d, h) mixtures

点的对比值。A 点是触变性能测试前溶液的初始平衡粘度值, B 点是经过高速剪切后溶液粘度变化的最低值, C 点是当剪切压力变为零时溶液瞬间恢复的粘度值(剪切压力撤回后 0.5 s 时的粘度值), D 点是恢复稳定后溶液的粘度值。所以, B 和 A 的比值(B/A)反应了溶液剪切变稀的性能, 比值越小性能越高; C/A 反应了溶液粘度的瞬间恢复性能, 比值越大说明其瞬间的恢复性能越好; D/A 反应的是溶液粘度的最终恢复能力, 比值越大说明其最终的恢复能力越好。图 2a 和 2e 是松油醇中不同比例的 EC 和 PW 溶液的触变曲线。从图 2a 中可观察到随着溶液中 EC 比例的增加和 PW 比例的减少, 松油醇溶液的粘度呈现的是先增大后减小的过程, 在 EC 和 PW 的比值为 1:2 时溶液的粘度值达到最大值。从几个特征比值上看(图 2e), 随着 EC 的增加和 PW 的减少, 溶液剪切变稀和最终恢复的能力在减小, 而瞬间恢复的能力增强了。这说明 EC 提高了松油醇溶液在高速剪切时的粘度, 而 PW 提高的是松油醇溶液在低剪切速率时的粘度。在丁基卡必醇溶液中(图 2b), 随着 EC 的增加和 PW 比例的减少, 溶液的粘度是逐渐减小的。从它们的特征值上看(图 2f), 溶液的剪切变稀和瞬间恢复能力都在减小, 最终的恢复性能增强了。这说明 PW 对丁基卡必醇溶液在低剪切速率时的粘度影响较大, 而 EC 的增加对溶液粘度的影响较小。从图 2c 和 2g 中可看到, 在柠檬酸三丁酯溶液中随着 EC 比例增加和 PW 比例减少, 溶液的剪切变稀能力越来越小, 而恢复能力增加了。这说明 EC 对柠檬酸三丁酯粘度的提高有很大的影响。在混合溶液中, EC 和 PW 对溶液触变性能的影响又有不同的作用。从图 2d 中看到, 混合溶液的整体粘度在 EC 与 PW 比例为 1:5 时最大, 在 2:1 时最小。同样的, 溶液的剪切变稀和恢复能力也是 1:5 时最大, 在 2:1 时最小(如图 2h 所示)。由以上的结果可知: (1) PW 在 3 种单一溶液及其混合溶液中都能起到较强地剪切变稀作用, 即提高其低剪切速率时的粘度和降低高剪切速率时的粘度; (2) EC 在这 3 种单一溶液及其混合溶液中突出的影响是提高了溶液在高剪切速率时的粘度; (3) 由于 EC 和 PW 在不同溶液中起到的效果大小不同, 所以溶液粘度的恢复能力还要根据具体的情况而定。

2.2 EC 和 PW 对有机载体的影响

表 2 是 EC 和 PW 在有机载体中的比例及其不同剪切速率下的粘度值。从表 2 中可以看到, 随着有机载体中 EC 和 PW 含量的减少, 载体的整体粘度也随之减小。将有机载体在低剪切速率时与高剪切速率时的粘度相比可得到有机载体的一个触变系数。从触变

系数上看, 减少 PW 在助剂中的比例或减少 PW 在有机载体中的含量都能使有机载体的触变系数降低。

图 3 是有机载体的触变曲线及其特征值。从图中可观察到 3 组有机载体的触变曲线形状都很相似, 而随着有机载体中 EC 和 PW 含量的减少, 其粘度值也随之减小。同时, 还发现在有机载体粘度变化的恢复过程中会出现一个峰值, 随后再缓慢降低到一个稳定值, 其中 3#载体的曲线最明显。通过对比样品 B/A 的比值, 发现它们比值基本一致, 所以它们的剪切变稀能力相近。但从 C/A 的比值上看, 2#载体的比值最大。因此, 2#载体的剪切恢复能力最强。

2.3 EC 和 PW 对浆料的影响

在丝网印刷过程中还要求浆料的粘度不能太大, 否则浆料将无法通过丝网造成电池电极的断栅并堵网, 降低电池的丝网印刷质量和效率。因此, 本研究在制备浆料的过程中通过调节有机载体的比例来保证浆料的粘度在 200 Pa·s (10 r/min) 左右, A1、A2 和 A3 号浆料分别使用 1#、2#和 3#有机载体制备, 并按照表 3 中各组分比例制备浆料。同时测得各浆料不同剪切速率的粘度值以及它们的触变系数(如表 3 所示), 有机载体中 EC 和 PW 的含量越多, 其浆料的粘度越大。但对于触变性能而言, A2 号浆料的触变系数最大, 其次是 A1 号浆料。从触变曲线上看(如图 4 所示), A2 和 A3 号浆料的触变曲线形状相近, A1 号

表 2 有机载体的粘度及触变指数

Table 2 Viscosity and thixotropic index of organic vehicle

No.	EC, content, ω/%	PW, content, ω/%	Viscosity/Pa·s (10 r/min)	Viscosity/Pa·s (100 r/min)	Thixotropic index
1#	2	6	42.5	6.5	6.5
2#	1	5	36.6	5.2	7.0
3#	0.8	4	21.7	3.2	6.8

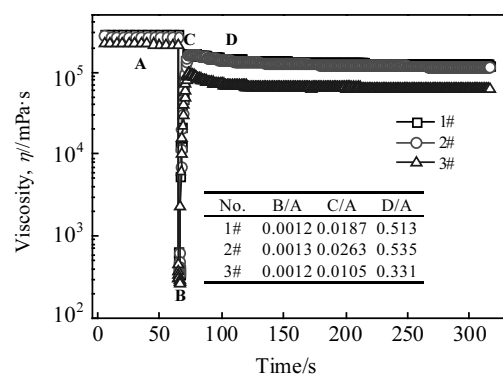


图 3 有机载体的触变曲线

Fig.3 Thixotropic property of organic vehicle

表 3 正银浆料各组分的配比及粘度

Table 3 Ratio viscosity and thixotropic index of Ag pastes

No.	Organic vehicle content, $\omega/\%$	Glass frit content, $\omega/\%$	Ag powder content, $\omega/\%$	Viscosity/Pa·s (10 r/min)	Viscosity/Pa·s (100 r/min)	Thixotropic index
A1	12	2	86	176.4	28.2	6.2
A2	10	2	88	154.5	22.0	7.0
A3	10	2	88	82.2	16.0	5.1

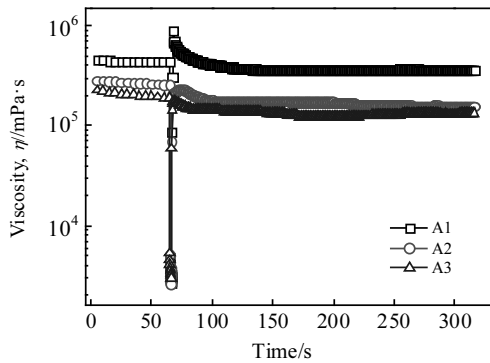


图 4 浆料的触变曲线

Fig.4 Thixotropic property of Ag pastes

浆料的触变曲线在粘度恢复时出现的峰值要高于初始的粘度值, 和 A2、A3 号浆料的曲线有较大不同。A2 和 A3 号浆料所有 EC 和 PW 的比例都是 1:5, 而 A1 号浆料 EC 和 PW 的比例是 1:3, 说明 EC 和 PW 的比

例对浆料的触变性也有较大的影响。

图 5 是浆料经过丝网印刷和高温烧结制备成电极后通过 3D 激光显微镜观察到的电极 3D 形貌结构图。表 4 是通过 3D 结构图计算出来的电极高度、宽度和它们的纵横比, 以及通过四探针法测量出的电极线电阻率。从图 5 和表 4 中看到, 在 3 款浆料中 A2 号浆料制备的电极高宽比最大, 印刷性能最好。同时, A2 号浆料的线电阻率也是最小的。其次是 A3 号浆料的电极印刷性能和线电阻率较好。而 A1 号浆料的印刷性能是最差的, 电阻率也是最高的。结合表 3 中浆料的粘度和触变系数分析, 发现浆料的粘度和其触变系数对其印刷性能的影响较大。

图 6 是电极的表面 SEM 照片。从图中可观察到在 3 组浆料的电极表面都有许多细小的孔洞, 这是浆料在烧结过程中有机载体的挥发造成的^[22]。从图中可以看到这 3 组不同有机载体含量和粘度的浆料, 其表面烧结后的微观结构并没有明显的差别。

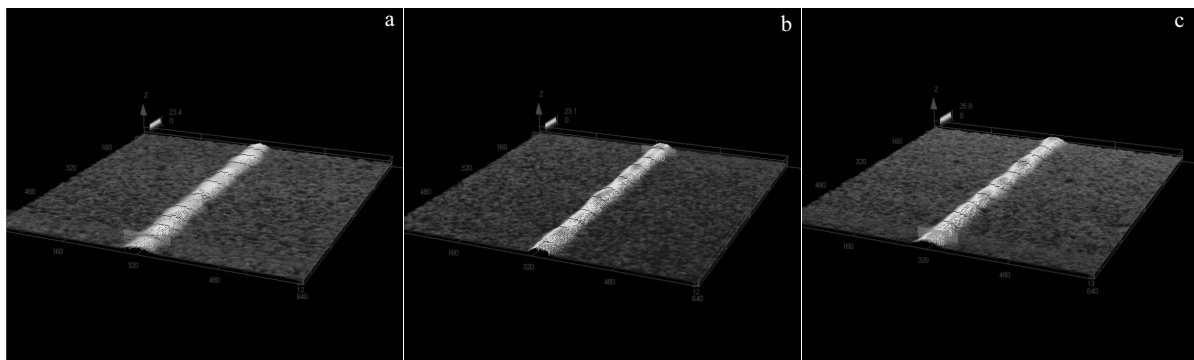


图 5 电极的 3D 显微结构图

Fig.5 3D images of the front-side silver electrodes: (a) A1, (b) A2, and (c) A3

表 4 电极的高宽及电阻率

Table 4 Parameters of the front-side silver electrodes

No.	Height/ μm	Width/ μm	Height/Width	Resistivity/ $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
A1	9.73±1.85	89.22±7.93	0.109	3.48±1.00
A2	12.50±1.95	83.93±6.81	0.149	2.13±0.68
A3	12.18±1.65	83.12±8.35	0.147	2.62±0.81

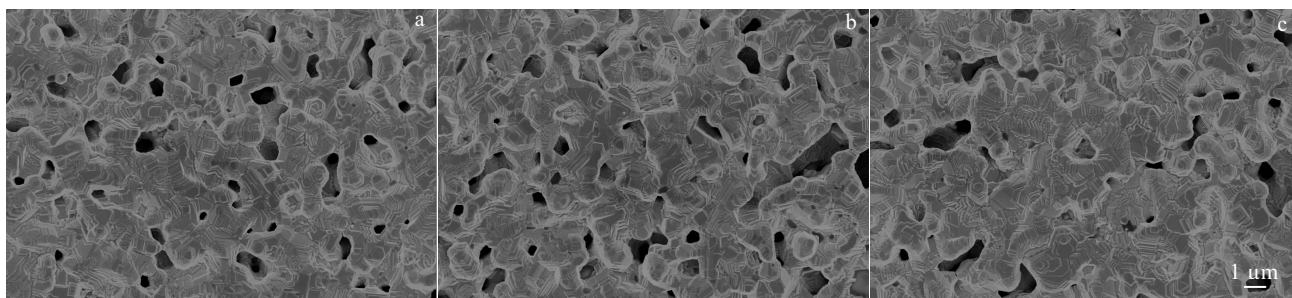


图6 栅线电极的SEM照片

Fig.6 Surface SEM images of the front-side silver electrodes: (a) A1, (b) A2, and (c) A3

3 结论

1) EC在溶液中对其高剪切速率时的粘度有较大影响,而PW对溶液的剪切变稀能力有较大影响。在不同的溶剂中,这2种助剂所起到的作用强弱不同,从而使溶液的粘度在恢复过程中的规律产生较大差异。

2) 在有机载体和浆料中,发现EC与PW的含量和比例对其触变性能影响也不相同,只用当EC与PW的比例为1:5时,有机载体和浆料的触变系数最大,同时能够获得较好的触变性能和印刷性能。而EC与PW的比例再增大或含量增加,其触变系数和印刷性能都会降低。

3) 从烧结后的电极表面微观形貌发现EC与PW的比例与电极表面的微观结构关系不大。

参考文献 References

- [1] Davis K O, Rodgers M P, Scardera G *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2016, 59: 225
- [2] Fanny Hoeng, Aurore Denneulin, Nadège Reverdy-Bruas *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 394: 160
- [3] Aakella P S, Saravanan S, Joshi S S *et al. Solar Energy*[J], 2013, 97: 388
- [4] Lee Seung-Chang, Kim Chan-Ki, Song Hee-Eun *et al. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*[J], 2013, 14(4): 635
- [5] Burschik J, Shengzhao Y, Bay N *et al. Energy Procedia*[J], 2016, 98: 66
- [6] Nicolai M, Zanucoli M, Magnone P *et al. Energy Procedia*[J], 2015, 77: 129
- [7] Jiang Jung-Shiun, Liang Jau-En, Yi Han-Liou *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 176: 96
- [8] Thibert S, Jourdan J, Bechevet B *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2014, 27: 790
- [9] Chassenieux C, Nicolai T, Benyahia L. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*[J], 2011, 16: 18
- [10] Chen Dongpo, Zhang Wenbin, Zhao Lei *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2014, 25: 5322
- [11] Zhou Juehui, Xu Nuoxin, Yang Hui. *Procedia Engineering*[J], 2014, 94: 1
- [12] Li Yingfen, Gan Weiping, Zhou Jian. *Applied Surface Science*[J], 2015, 341: 127
- [13] Huang Hui(黄惠), Lai Yaobing(赖耀斌), Fu Renchun(付仁春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 490
- [14] Ostafinska A, Mikesova J, Krejčíková S *et al. International Journal of Biological Macromolecules*[J], 2017, 101: 273
- [15] Peng Juan(彭娟), Deng Jianguo(邓建国), Huang Yigang(黄奕刚). *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2014, 35(11): 2083
- [16] Zhu Xiaodong(朱晓东), Sun Kening(孙克宁), Zhang Naiqing(张乃庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 2016
- [17] Peng Juan(彭娟), Deng Jianguo(邓建国), Huang Yigang(黄奕刚) *et al. Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2015, 36(5): 1145
- [18] Zhou Junhong(周俊虹), Yuan Shuanglong(袁双龙), Huang Feihong(黄飞鸿) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2332
- [19] Lin Hung-Wen, Chang Chang-Pin, Hwu Wen-Hwa *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 197: 284
- [20] Pospischil M, Zengerle K, Specht J *et al. Energy Procedia*[J], 2011, 8: 449
- [21] Pi X X, Cao X H, Chen J S *et al. Rare Metals*[J], 2014, 33(1): 1
- [22] Xiong Na'na(熊娜娜), Wang Yuehui(王悦辉), Li Jingze(李晶泽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 1497

Application of Ethyl Cellulose and Polyamide Wax in Silicon Solar Cell Electrodes

Mo Libin¹, Zhao Lei^{1,2}, Zhou Chunlan^{1,2}, Zhang Yuyang¹, Wang Wenjing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Institute of Electrical Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The additives ethyl cellulose and polyamide wax of positive Ag paste with different viscosities and rheological behaviors were studied to optimize the screen printing performance of the Ag paste, the morphology, densification and resistivity of Ag electrodes. The roles of ethyl cellulose and polyamide wax in the viscosity as well in rheological behavior were different. Ethyl cellulose was mainly used to improve the viscosity of the Ag paste while polyamide wax was used to improve capability of shear-thinning of the Ag paste. Because screen-printing performance is mainly determined by rheological behavior, the ratio of ethyl cellulose over polyamide wax becomes thus critical. By comparing morphology, densification and resistivity of Ag electrodes, we find that the optimum ratio of ethyl cellulose over polyamide wax is 1:5 in our case. Besides, the screen-printing performance of the paste with this ratio is also optimized. The development of new Ag paste and the way of optimizing performance of the Ag paste reported in this paper are very beneficial to further improve the efficiency of current commercial silicon based solar cells.

Key words: ethyl cellulose; polyamide wax; Ag paste; thixotropy; screen-printing

Corresponding author: Mo Libin, Ph. D., Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China, Tel: 0086-10-82547042, E-mail: molibin@mail.iee.ac.cn