

高产率合成银纳米线及提升太阳能电池银浆性能*

许红梅¹, 于肖²

(1. 广州赛宝认证中心服务有限公司, 广东 广州 510610;

2. 中山大学太阳能系统研究所//广东省光伏技术重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 高长径比的银纳米线相比于银颗粒具有优异的一维长距离电子传输优势, 可以减少电子传输过程中的损失。采用一步水热法制备出大规模高产率的银纳米线。生长的银纳米线平均长度为 62.7 μm , 平均直径为 25.0 nm, 长径比高达 2 508; 研究了反应时间以及聚乙烯吡咯烷酮添加量对银纳米线生长的影响, 提出了银纳米线的生长机理。最后, 将银纳米线以不同比例与商业化银浆进行掺混, 并在 P 型硅片上制备银栅线。测试表明, 适量地掺入银纳米线有助于显著提升银栅线导电和抗拉性能。

关键词: 银纳米线; 银浆; 太阳能电池; 导电性能; 抗拉性能

中图分类号: TQ050.4+21 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2018) 04-0115-06

High-yield synthesis of silver nanowires and their applications in silver paste for solar cells with enhanced properties

XU Hongmei¹, YU Xiao²

(1. CEPREI Certification Body, Guangzhou 510610, China;

2. Institute for Solar Energy System, Sun Yat-sen University//

Guangdong Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Compared with silver particles, silver nanowires with high aspect ratio have advantages such as excellent long distance electron transmission along one-dimensional structure, which can reduce the transmission loss of electrons. In this paper, high yield silver nanowires are prepared by one-step hydrothermal method. The obtained silver nanowires have average length of 62.7 μm and diameter of 25.0 nm, achieving a high aspect ratio of 2 508. The growth mechanism of silver nanowires is also proposed by investigating the reaction time and amount of polyvinyl pyrrolidone (PVP) in reaction. Then, commercial silver paste mixed with different ratio of silver nanowire is used to fabricate grid lines on P-type silicon wafer. The results show that the suitable incorporation of silver nanowires in commercial silver paste can significantly improve the conductivity and tensile properties of grid lines.

Key words: silver nanowires; silver paste; solar cell; conductivity property; tensile property

随着化石能源的日益枯竭及国家对可再生能源的高度重视, 光伏产业特别是晶体硅太阳能电池得到空前的发展。硅太阳能电池效率的提升很大一部分得

益于银浆料性能的改进以及银栅线工艺的优化。银粉作为导电相是银浆的关键和主体组成部分, 其工艺参数直接影响银浆的导电和机械性能。目前, 商

* 收稿日期: 2017-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51772337); 广州市产学研协同创新重大专项基金 (201508010011)

作者简介: 许红梅 (1984 年生), 女; 研究方向: 纳米能源材料; E-mail: xuhm@ceprei.org

通信作者: 于肖 (1988 年生), 男; 研究方向: 纳米能源材料; E-mail: yuxiao27@mail.sysu.edu.cn

业化银浆中的银粉主要是采用液相还原法制备,生产的银粉微观结构主要是微米尺度的球形颗粒,且由于反应过程的动力学不可控等因素,颗粒大小无法精确控制^[1-5]。电子在银粉颗粒间的传输会经历随机的长距离传输路径,且颗粒之间是点接触,势必会增加接触电阻及造成电子传输时的间断损失。银纳米线由于具有长距离连续传输电子的一维通道,相比于颗粒粉体具有优异的电学性质,而被广泛的研究并用于制备银导电膜及其它电子器件^[6-19]。如:加州伯克利大学的 LAW 等^[20]研究了单根纳米线中的电子浓度与迁移率。结果表明,电子在纳米线制备的光电极中的传输要比在纳米颗粒薄膜中的传递快几百倍。因此,本文将探索制备一维银纳米线,并将其应用到太阳能电池银浆中,以期能够提高浆料的导电性能和机械性能。

目前合成包括银纳米线的一维纳米结构的方法有多种,其中被广泛采用的主要为模板法和多元醇法。模板法中,如:采用纳米多孔膜^[21]、介孔二氧化硅^[22]、碳纳米管^[23]、DNA 链^[24]、类棒形生物胶粒^[25]等作为模板合成银纳米线。模板法在合成一维纳米结构后,需要对模板通过强酸、强碱去除,合成工艺复杂,不适合于商业化大规模制备。SUN 等^[26-27]提出了用多元醇方法并以铂颗粒作为晶种合成银纳米线,通过改变调节反应时间与温度等试验条件,对所合成的银纳米线长径比进行调节。但,该方法不易去除铂杂质,含铂杂质的银纳米线应用到太阳能电池中可能由于烧结过程中的扩散给太阳能电池带来有害的掺杂。同时,该方法制备银纳米线产率低,伴随有大量银纳米颗粒生成,需要用离心法分离收集银纳米线。其它发展中的工艺,还有借助弧光放电还原硝酸银制备银纳米线^[28],利用紫外线灯照射硝酸银的聚乙烯醇溶液制备银纳米棒^[29]等。因此,寻求一种制备工艺简单、样品洗涤容易、生产成本低银纳米线合成工艺,具有重要的现实意义。本文通过一步水热法大规模、高产率地制备了银纳米线;并将其与商业化太阳能电池银浆进行适量掺混,研究了掺混对浆料性能的影响。本文的银纳米线合成过程无需晶种和模板,产物为单一银纳米线,避免了离心洗涤,简化了制备工艺。且,通过与太阳能电池银浆的适度掺混,提高了银浆的导电和机械性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂硝酸银(分析纯)由国药集团化学

试剂有限公司提供。聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均相对分子质量 130 万)来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验用乙二醇由天津市大茂化学试剂厂提供。而,商业化太阳能电池正面银浆则由广州市儒兴科技开发有限公司赠送。

实验仪器主要有:美国 Micro-Tec 有限责任公司的 MTVC-320 型高精度网版印刷机、荷兰飞利浦 FEI 公司 Quanta 400 型场发射扫描电镜(SEM)、荷兰帕纳科公司 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)、用于 180° 撕拉测试的东莞市立一试验设备有限公司的 KO11-2 型万能试验机、日本 Nippon 公司的 Cresbox 型四探针电阻率测试仪。

1.2 银纳米线的制备

银纳米线的制备过程如下:① 配制摩尔浓度为 0.25 mol/L 的硝酸银/乙二醇溶液;② 配制摩尔浓度为 0.375 mol/L 的 PVP/乙二醇溶液;③ 量取 15 mL 乙二醇,将其加入到容积为 100 mL 的聚四氟乙烯反应内衬中,分别量取 9 mL 上述配制好的 0.25 mol/L 的硝酸银/乙二醇溶液和 0.375 mol/L 的 PVP/乙二醇溶液,依次加入到内衬中,剧烈搅拌 20 min;④ 将内衬装入不锈钢反应釜密封,放入真空干燥箱,从室温开始升至 200 °C,反应 6 h;⑤ 自然冷却到室温之后,将内衬中上层相对较清的溶液倒掉,取底部沉淀的粉体,用去离子水与乙醇的混合液对其进行清洗,重复 3-4 遍。将样品放入烘箱在 60 °C 下烘干 24 h 后留待备用;⑥ 改变上述过程中的水热反应时间和加入的 PVP/乙二醇溶液的摩尔浓度研究银纳米线的生长机理。

1.3 丝网印刷银栅线电极的制备

取实验合成的银纳米线,分别按 1%、3% 及 5% 的比例掺入到商业化银浆中,并将该混合物放入球磨机进行均匀性分散。球磨机的转速设定为 500 r/min,实验时间为 3 h,直至掺混浆料制备完成。采用丝网印刷技术,将银浆丝网印刷到尺寸为 2 cm × 2 cm 的 P 型太阳能电池用晶硅片,经过烘干烧结工艺后得到银栅线电极。

2 结果与讨论

2.1 银纳米线的形貌表征与物相分析

图 1 为在 200 °C 下水热反应 6 h 生成的产物。从图可以看到,本方法可以大规模、高产率地生长银纳米线。生长的银纳米线平均长度为 62.7 μm,平均直径为 25.0 nm 左右,长径比高达 2508,有利于电子长距离传输。

图 2 为 XRD 测试结果,由图观测到(111)、

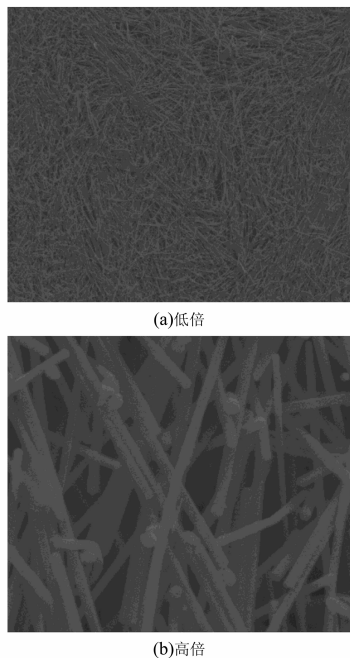


图 1 水热法合成的银纳米线扫描电镜图片

Fig. 1 SEM images of hydrothermally obtained silver nanowires

(200)、(220) 和 (311) 面的衍射峰，与标准 PDF 卡片 (JCPDF 04-0783) 的衍射峰完全一致，且银为 3C 的原子堆垛结构，结晶良好。

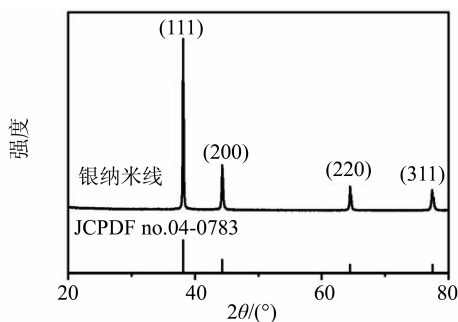


图 2 银纳米线的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of silver nanowires

2.2 水热反应时间对产物生成的影响

水热反应时间对银纳米线形貌的影响，如图 3 所示。图 3 (a) 和 (b) 是反应时间设定为 3 h 时得到的产物；图 3 (c) 和 (d) 是反应时间设定为 9 h 时得到的产物。我们发现，无论反应时间过短或过长，生成的产物均是银纳米线与银纳米颗粒的混合物。我们认为这可能是由于反应时间过短，形成的大量银核并没有来得及全部生长，只是部分地生长成银纳米线。对比反应 9 h 与反应 6 h 生成

的银纳米线，可以看出：当延长反应时间之后，银纳米线在直径基本无变化的情况下，长度明显减小许多；但生成的纳米颗粒相对于 3 h 的样品明显更多。我们推测造成这种现象的原因是：反应时间延长之后银纳米线可能与乙二醇中的羟基 (-OH) 发生了反应并产生溶解，形成颗粒或短的银纳米线。因此，我们将最佳制备银纳米线反应时间定为 6 h，可以得到高产率的银纳米线。

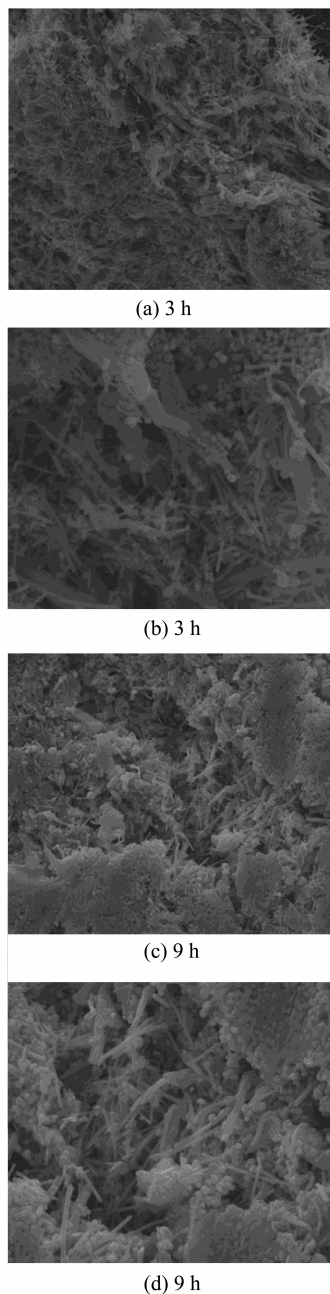


图 3 不同反应时间生成的银产物的扫描电镜图片

Fig. 3 SEM images of silver products obtained at different reaction time

2.3 PVP 浓度对生成产物的影响

PVP 浓度对银生成产物的影响, 如图 4 所示。将 9 mL 的 0.375 mol/L PVP/乙二醇溶液分别替换为 0.2 和 0.6 mol/L 的 PVP/乙二醇溶液, 在 200℃ 下水热反应 6 h, 得到图 4 (a) 和 (b) 所示的产物。由图 4 (a) 可以看到, 在 PVP 浓度较低 (0.2 mol/L) 时得到的产物中绝大多数为纳米银颗粒, 并伴随有少量纳米线夹杂其中。在 PVP 浓度较高 (0.6 mol/L) 时可以制备出大面积、均匀分布的银纳米线, 如图 4 (b) 所示。但与图 1 中的反应产物相比, 银纳米线直径变大, 长度变短, 即长径比变小。

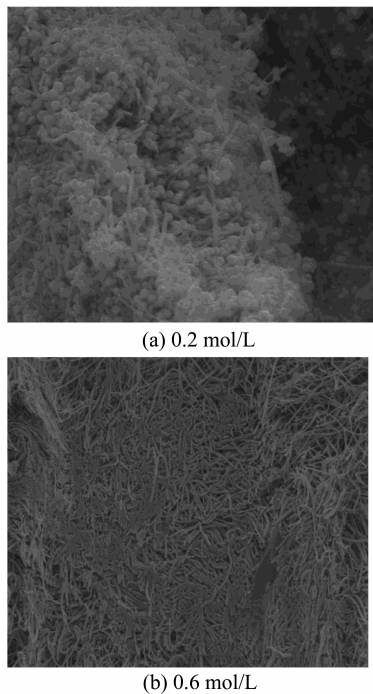


图 4 不同 PVP 浓度下生成银产物的扫描电镜图片

Fig. 4 SEM images of silver products obtained using various concentration of PVP in the reaction

2.4 纳米线生长机理

纳米晶材料的生长机理一般涉及成核与生长两个过程, 对其中的过程进行合理控制可以改变生成产物的微观形貌。本文与文献报道多元醇方法^[26-27]制备银纳米线的相似之处是: PVP 是生长银纳米线的必备条件之一。在反应过程中如果不加入 PVP, 发生的是均相成核, 使得晶核各向同性生长为球形的银纳米颗粒; 适量 PVP 的加入可以抑制纳米银 (200) 晶面的生长, 使得其沿着 (111) 晶面优先生长, 最终生成一维结构的银纳米线, 图

2 中 XRD 衍射峰的相对强度即佐证了这一点。但相比于多元醇方法^[26-27], 本文制备的银纳米线纯度和产率都得到了极大的提高, 我们认为这是因为水热反应过程中产生的极大压强促使晶核大量生成, 适量 PVP 的协同作用加速晶核各向异性生长为银纳米线, 从而减少产物中银纳米颗粒的生成。

2.5 银纳米线掺混商业化银浆的性能研究

取合成的银纳米线, 分别按 1%、3% 及 5% 的比例掺入到商业化银浆中并球磨制成掺混浆料。通过丝网印刷在硅片上印刷栅线, 烧结后进行导电性以及拉力性能测试, 掺混后浆料性能如图 5-6 所示。为了定性分析银纳米线掺混对浆料性能的影响, 我们对未掺混的商业化银浆也进行了相似地对比实验。

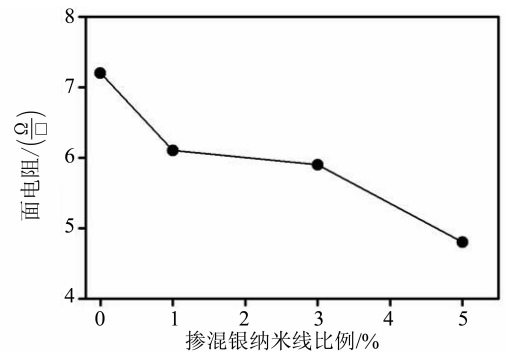


图 5 不同比例下银纳米线掺混商业化银浆的面电阻

Fig. 5 Sheet resistance comparison for different ratio of silver nanowires added in commercial silver paste

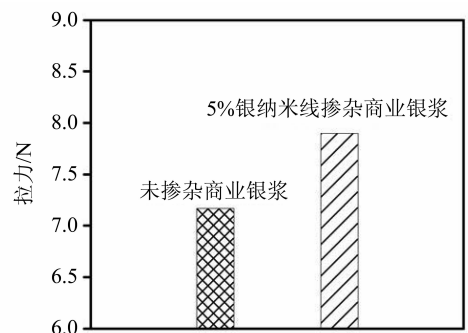


图 6 5% 银纳米线掺混与未掺混的商业化银浆的拉力性能

Fig. 6 Tensile property comparison for commercial silver paste and commercial silver paste mixing with 5% silver nanowires

从图 5 可以看出, 未掺混的银浆在硅片上印刷的栅线面电阻为 7.2 Ω/□。随着银纳米线掺混量

的增加, 栅线面电阻逐渐减小, 并在银纳米线掺混量为 5% 时达到最小。最小值为 $4.8 \Omega/\square$, 相比未掺混的银浆栅线面电阻减小了 33%。这是因为银纳米线的加入, 使得其相对于常规银颗粒有优异的电子传输性能, 减少了电子传输过程中的电阻损失, 使得面电阻明显减小。在图 6 中, 掺混了 5% 银纳米线商业化银浆在硅片上印刷的栅线拉力, 相比未掺混的银浆明显提高。但, 在进一步将银纳米线掺混比例增加到 10% 时, 在丝网印刷时出现局部漏印现象。因此, 最终将掺混比例定为了 5%。由于银纳米线的引入, 导致浆料自身有了“筋骨”的存在, 使得浆料抗拉性能提高。因此, 随着银纳米线掺混比例的加大, 栅线抗拉性能也明显提升。

参考文献:

- [1] 钟景明, 王立惠, 施文峰, 等. 光伏银浆用银粉的研究[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(6): 6-13.
ZHONG J M, WANG L H, SHI W F, et al. Study of silver powder used for silicon solar cell electronic paste[J]. Powder Metallurgy Industry, 2015, 25(6): 6-13.
- [2] HILALI M M, NAKAYASHIKI K, KHADILKAR C, et al. Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(1): A5-A11.
- [3] 林喜斌, 林安中, 谢元锋. 硅太阳能电池 N 型银浆用银粉的研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(S1): 164-165.
LIN X B, LIN A Z, XIE Y F. Silver powder in N type silver paste of containing phosphoric agent used in silicone solar cells[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(S1): 164-165.
- [4] 郑建华, 张亚萍, 敖毅伟, 等. 银浆组成对硅太阳能电池丝网印刷欧姆接触的影响[J]. 太阳能学报, 2008, 29(10): 1274-1277.
ZHENG J H, ZHANG Y P, AO Y W, et al. Influence of silver paste composition on of screen-printed Ohmic contacts silicon solar cells[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2008, 29(10): 1274-1277.
- [5] LI Z G, LIANG L, CHENG L K. Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si solar cells[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(6): 066102.
- [6] ZENG X Y, ZHANG Q K, YU R M, et al. A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer[J]. Advanced Materials, 2010, 22(40): 4484-4488.
- [7] LIU C H, YU X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film[J]. Nanoscale Research Letter, 2011, 6(1): 75.
- [8] TOKUNO T, NOGI M, KARAKAWA M, et al. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature[J]. Nano Research, 2011, 4(12): 1215-1222.
- [9] ZHENG G, CUI Y, KARABULUT E, et al. Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices[J]. MRS Bulletin, 2013, 38(4): 320-325.
- [10] WALKER S B, LEWIS J A. Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(3): 1419-1421.
- [11] DE S, HIGGINS T M, LYONS P E, et al. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1767-1774.
- [12] PERELAER J, ABDEL R, WÜNSCHER S, et al. Roll-to-Roll compatible sintering of inkjet printed features by photonic and microwave exposure: from non-conductive ink to 40% bulk silver conductivity in less than 15 seconds[J]. Advanced Materials, 2012, 24(19): 2620-2625.
- [13] HU L, KIM H S, LEE J Y, et al. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes[J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2955-2963.
- [14] HU L, CHOI J W, YANG Y, et al. Highly conductive paper for energy-storage devices[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106(51): 21490-21494.
- [15] CHEN J, BI H, SUN S, et al. Highly conductive and flexible paper of 1D silver-nanowire-doped graphene[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(4): 1408-1413.

- [16] AKTER T, KIM W S. Reversibly stretchable transparent conductive coatings of spray-deposited silver nanowires [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(4): 1855 – 1859.
- [17] PRESTON C, FANG Z, MURRAY J, et al. Silver nanowire transparent conducting paper-based electrode with high optical haze[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(7): 1248 – 1254.
- [18] XU F, ZHU Y. Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5117 – 5122.
- [19] CHEONG H G, TRIAMBULO R E, LEE G H, et al. Silver nanowire network transparent electrodes with highly enhanced flexibility by welding for application in flexible organic light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7846 – 7855.
- [20] LAW M, GREENE L E, JOHNSON J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 455 – 459.
- [21] MARTIN C R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach [J]. *Science*, 1994, 266(5193): 1961 – 1966.
- [22] HUANG M H, CHOUDREY A, YANG P. Ag nanowire formation within mesoporous silica [J]. *Chemical Communications*, 2000, 12: 1063 – 1064.
- [23] GOVINDARAJ A, SATISHKUMAR B C, NATH M, et al. Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(1): 202 – 205.
- [24] BRAUN E, EICHEN Y, SIVAN U, et al. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire [J]. *Nature*, 1998, 391(6669): 775 – 778.
- [25] JIANG X, XIE Y, LU J, et al. Oleate vesicle template route to silver nanowires [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(7): 1775 – 1777.
- [26] SUN Y, GATES B, MAYERS B, et al. Crystalline silver nanowires by soft solution processing [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(2): 165 – 168.
- [27] SUN Y, YIN Y, MAYERS B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly (vinyl pyrrolidone) [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(11): 4736 – 4745.
- [28] ZHOU Y, YU S H, CUI X P, et al. Formation of silver nanowires by a novel solid-liquid phase arc discharge method [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(3): 545 – 546.
- [29] ZHOU Y, YU S H, WANG C Y, et al. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(10): 850 – 852.