

高固含晶体硅太阳能电池双面铝浆研究

曹成江, 刘媛, 陈晓蕾, 朱鹏*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

Email: *pzhu@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月17日; 录用日期: 2021年8月22日; 发布日期: 2021年8月25日

摘要

为研发出更高固含量的铝浆, 将苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)引入到铝浆中, 多角度表征并分析了SMA对铝浆性能的影响。流变性能测试和沉降实验结果表明: SMA分子通过吸附在铝粉表面以提高铝浆的分散性和稳定性, 添加量为0.6% (质量分数)时效果最好。当固含量为80%的铝浆中含有SMA时, 浆料具有良好的印刷性, 铝栅线宽约148.13 μm , 线电阻率约 $1.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

关键词

晶体硅太阳能电池, 铝浆, 苯乙烯-马来酸酐共聚物, 分散剂

Study on Bifacial Aluminum Paste for High Solid Crystalline Silicon Solar Cells

Chengjiang Cao, Yuan Liu, Xiaolei Chen, Peng Zhu*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Email: *pzhu@ntu.edu.cn

Received: Jul. 17th, 2021; accepted: Aug. 22nd, 2021; published: Aug. 25th, 2021

Abstract

In order to develop aluminum pastes with higher solid content, Styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) was introduced into Al pastes, and the effect of SMA on the properties of Al pastes was characterized and analyzed from multiple angles. The results of rheological property test and sedimentation experiment show that SMA molecules are adsorbed on the surface of aluminum

*通讯作者。

powders to improve the dispersion and stability of Al pastes. The effect is the best when the addition amount is 0.6% (mass fraction). When SMA is contained in the Al Pastes with 80% solid content, the slurry has good printability, and the Al grid line width is about 148.13 μm and the line resistivity is about $1.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords

Crystalline Silicon Solar Cells, Aluminum Paste, Styrene-Maleic Anhydride Copolymer, Dispersant

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着晶体硅太阳能电池的更新换代和生产工艺的逐渐优化, PERC 电池(钝化发射极和背面接触电池)成为了新一代主流的商品化太阳能电池[1]。双面 PERC 电池是一种以铝栅线为背电极的电池结构,能同时利用照射在电池正面和背面的入射光,是一种简单而高效的降本方式[1] [2] [3]。铝浆性能的优劣对电池片的光电转换效率有着显著地影响,应用于双面 PERC 电池的铝浆简称为双面铝浆[4] [5] [6]。

双面铝浆通过丝网印刷方式在硅片上形成铝栅线,从多个角度影响着电池的性能。一方面,电池背面铝栅线越窄越好,以便于减少浆料的遮光面积和形成效果更好的钝化层[7],有利于提高电池片的光电转换效率[8];另一方面,铝栅线越窄,则栅线的截面积越小,线电阻增大,不利于载流子的收集与传输。因此,浆料的发展趋势之一是开发出性能稳定的高固含铝浆,以满足缩窄栅线线宽而不影响线电阻率的需求。固含量的增加会进一步增大铝浆的分散难度[9],这就迫切需要筛选和应用更高效的分散剂。苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)及其衍生物[10] [11]是一类两亲型高分子聚合物,苯乙烯基团和马来酸酐基团分别构成亲油链段和亲水链段,对粉体具有多个吸附位点,分散效果好,广泛应用于油墨、涂料、皮革等领域。

为提高铝浆的分散效果和制备更高固含量的铝浆,该文将 SMA 作为助剂添加到铝浆中。在仅改变 SMA 添加量的前提下,从流变仪测试和沉降实验两个角度衡量 SMA 对铝粉的影响,并分析其作用机理;通过制备不同固含量的铝浆,进一步表征 SMA 对铝浆分散稳定性的影响;印刷含有 SMA 的铝浆,测试 SMA 对铝浆印刷性和导电性的影响,为产业化铝浆的优化提供了一个参考。

2. 实验

在 80℃加热条件下,将 SMA (工业级)加入到丁基卡必醇醋酸酯溶剂中,搅拌至清澈透明的溶液,以便添加使用。主要实验内容:以铝粉(粒度分布 $D_{90} = 13.42 \mu\text{m}$)和丁基卡必醇醋酸酯为原料来制备固含量为 20%的悬浮液(质量分数,下同),表征有无 SMA 对悬浮液沉降过程的影响;制备一系列不同 SMA 添加量、固含量为 76%的铝浆,分析 SMA 含量对铝浆流变性能的影响;将 SMA 添加量为 0.6%、不同固含量的铝浆在 50℃条件下储存 14 天,测试其粘度变化,以表征 SMA 对铝浆分散稳定性的影响。分别将含有 0.6% SMA、固含量为 78%和 80%的铝浆记为样品 1#和 2#,在未开槽的硅片上进行测试,验证 SMA 对铝浆印刷性和导电性的影响。

使用旋转流变仪(TA-DHR-2)测试铝浆的流变性能;采用自然沉降法表征悬浮液的沉降过程;使用电

热恒温鼓风干燥箱(DHR-9123A)进行烘干处理;使用扫描电子显微镜 SEM 观察铝珠的团聚现象;使用傅立叶红外光谱仪(IFAffinity-1S)进行红外光谱测试;使用 Brookfield 粘度计测量铝浆在 10 rpm 时粘度;使用 ASYS 印刷机(XPRT2)进行丝网印刷,网版开口为 110 μm ;使用非接触式 3D 光学轮廓仪(ContourGT)测量铝栅线的形貌;使用智能直流低电阻测试仪(TH2512B)测量栅线的线电阻。

3. 结果与讨论

3.1. SMA 添加量对铝浆流变性能的影响

粘度和屈服应力是两个极其关键的流变学参数,常用于衡量不同浆料间的流动性和分散效果,图 1 为含有不同 SMA 添加量的铝浆的粘度曲线。

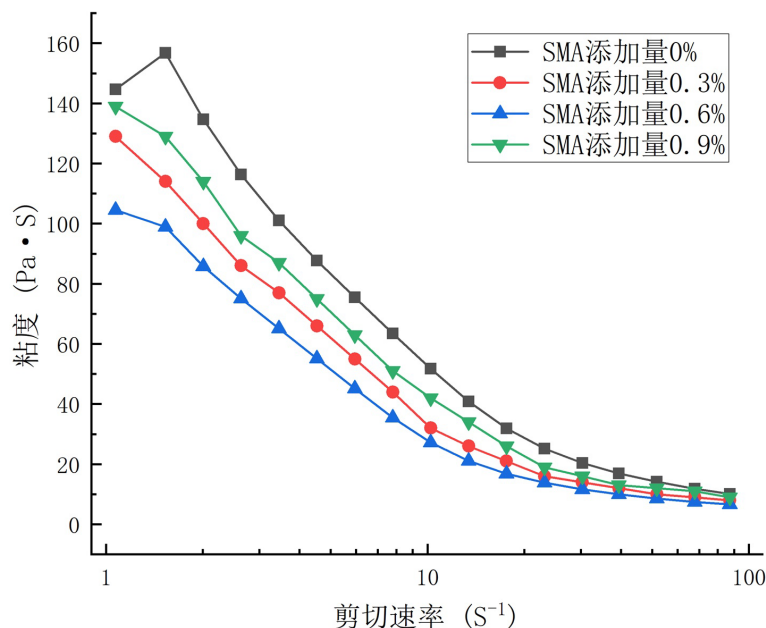


Figure 1. Viscosity curve of Al pastes with different SMA content
图 1. 不同 SMA 添加量的铝浆的粘度曲线

从图 1 可知,四种铝浆的粘度均随着剪切速率的增加而不断降低,说明微量的 SMA 不会影响铝浆的剪切稀化特性,可以满足丝网印刷工艺的基本需求。在相同的剪切速率条件下,随着 SMA 添加量的增加,铝浆的粘度呈现出先减小后增大的变化趋势。SMA 的作用效果与其添加量密切相关,SMA 的添加量为 0.6% 时,其对应铝浆的粘度最低,分散效果最好。一般而言,屈服应力主要取决于浆料内部各组间形成的分子间力和铝粉颗粒间的相互作用。通过 Bingham 模型[4]估算出铝浆的屈服应力,不含 SMA 的铝浆的屈服应力约 320 Pa,而含有 0.6% SMA 铝浆的屈服应力约 202 Pa。添加 SMA 可以显著地降低铝浆的粘度和屈服应力值,这间接说明 SMA 对铝浆的内部网络结构有着直接的影响,降低了铝粉颗粒间的相互作用。

3.2. 沉降实验

图 2 为两种悬浮液(A1 不添加 SMA, A2 含有 0.6% SMA)在不同时刻的沉降情况。沉降过程简述为:初始时,两种悬浮液均分散良好,整体透光性相同,如图 2(a)所示;图 2(b)为静置 10 分钟时沉降结果,悬浮液出现明显的分界线(红色箭头标记处),上层悬浮液中铝粉浓度降低,下层悬浮液中铝粉浓度增大。

A2 的分界线明显高于 A1，这说明 A2 的沉降速率比 A1 慢。两种悬浮液随着静置时间的延长，两者之间差异逐渐减小，静置 24 小时，悬浮液中铝粉都完全沉降，固液两相分明，如图 2(c)所示。

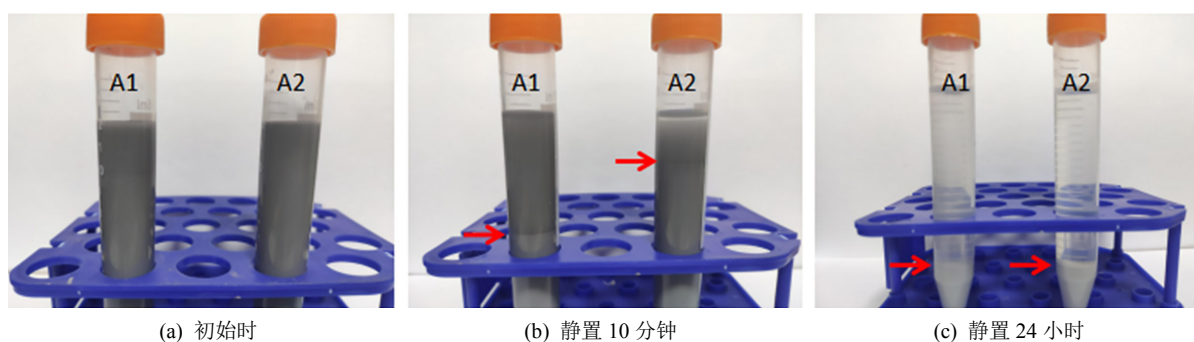


Figure 2. Sedimentation of two suspensions at different time
图 2. 两种悬浮液不同时刻的沉降情况

根据 Stokes 沉降定律，粒度较大的铝粉颗粒会因为自身重力而快速沉降，而粒度较小的铝粉则会因为布朗运动而发生团聚现象，随着团聚体尺寸的增大而缓慢沉降。从图 2 可知，A2 的沉降过程由于 SMA 的影响而与 A1 不同。经理论分析，A2 的沉降机理可概括为：初始时，悬浮液中铝粉均匀地分散在溶剂里，颗粒间保持着一定的距离，如图 3 所示。当悬浮液中含有 SMA 后，一方面，SMA 分子会吸附在铝粉表面，可以长期稳定地维持着颗粒间的距离，进而延缓铝粉间的团聚行为。另一方面，由于 SMA 分子间的缠结作用，铝粉间出现弱絮凝现象，不同颗粒的沉降速率相互影响，最终表现出大部分铝粉以相近的、缓慢的速率进行沉降[12]。

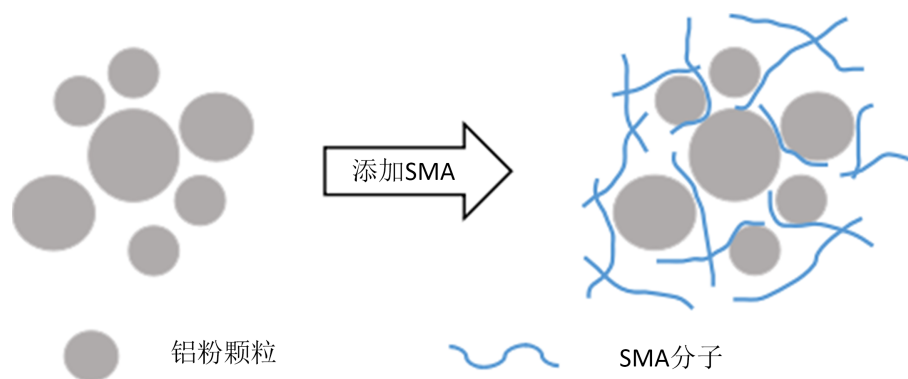


Figure 3. Schematic diagram of dispersion mechanism of SMA on Al powder
图 3. SMA 对铝粉的分散机理示意图

图 4 是图 2(b)上层悬浮液经烘干后的 SEM 图。从图 4 可见，A1 表现出明显的团聚现象，铝粉含量相对较多，但 A2 单颗粒分布较多，铝粉含量相对较少。结合沉降过程可知，SMA 使小粒径铝粉的沉降速度提高，但整体的沉降速度降低。因此，悬浮液 A1 的沉降现象符合 Stokes 沉降定律，A2 的沉降现象与前文机理分析相符合。

图 5 是图 2(c)下层沉淀物及铝粉经烘干处理后的红外光谱图。与铝粉的红外谱图相比，A1 沉淀物没有出现其它吸收峰，这说明在烘干过程中，溶剂几乎完全挥发，沉淀物表面无残留。然而，A2 沉淀物出现明显的额外吸收峰，表明铝粉表面有残留的有机物，这说明确实有部分 SMA 会吸附在铝粉表面，吸附机理与异丁烯 - 马来酸酐共聚物相类似[13]。

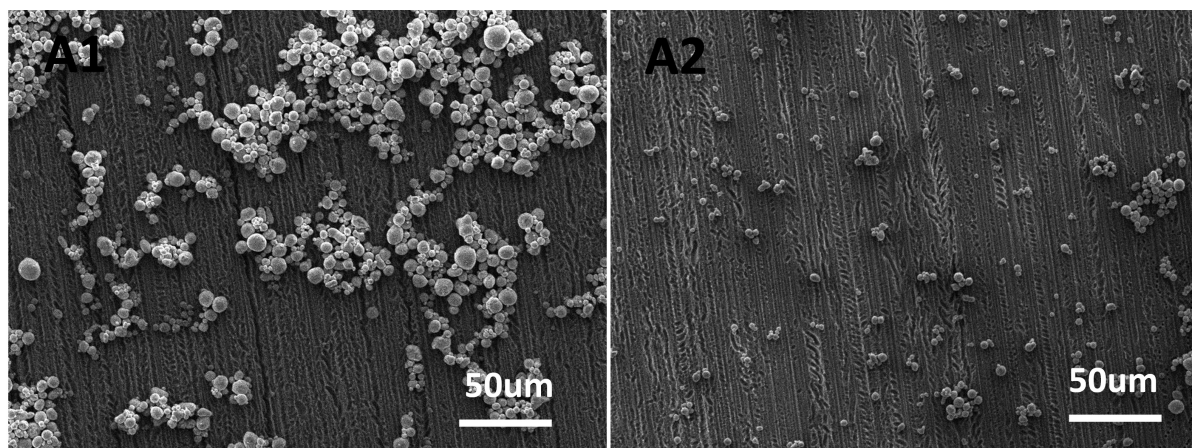


Figure 4. SEM of A1/A2 upper suspension after drying
图 4. A1/A2 上层悬浮液烘干后 SEM 图

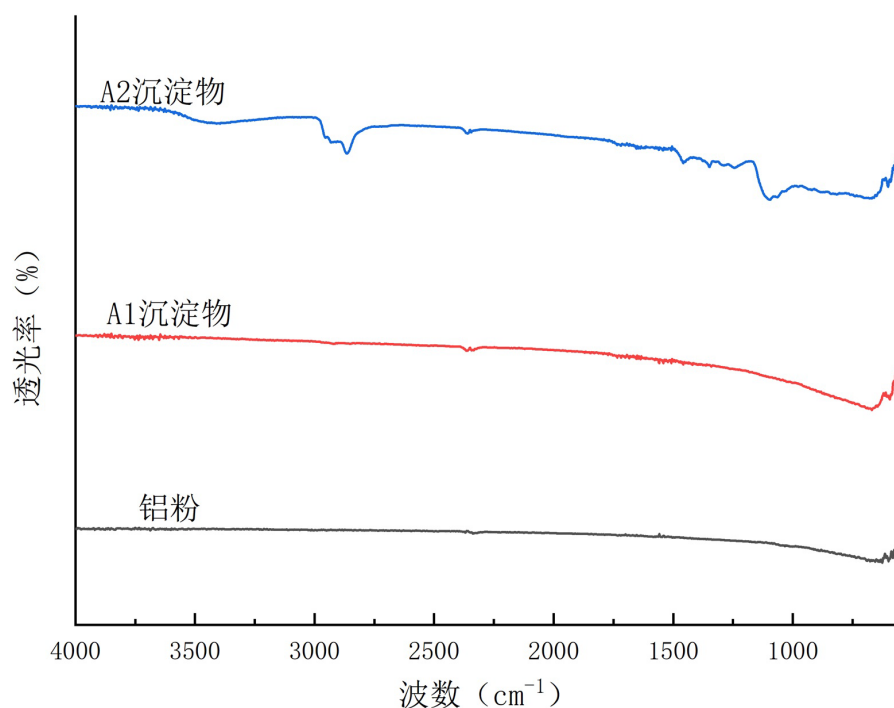


Figure 5. Infrared absorption spectrum of A1/A2 lower sediment after drying
图 5. A1/A2 下层沉淀物烘干后红外谱图

3.3. SMA 对铝浆稳定性的影响

对于硅片金属化工艺而言，研发出高固含、分散稳定性好的铝浆是制备出高精度铝栅线的关键。良好的稳定性意味着铝粉与有机相之间相容性好，便于储存及使用。图 6 为不同固含量(74%~80%)铝浆的粘度测试结果，随着铝粉固含量的增加，颗粒间的距离逐渐减小、相互作用增强，体系粘度随之增大。在相同固含量的前提下，添加 SMA 会使浆料粘度降低，这有利于高固含铝浆的制备。在固含量为 80% 时，不含 SMA 的铝浆粘度已经超过可印刷范围。此外，经过热储工艺后，铝浆粘度都有着不同程度的上升，不含 SMA 的铝浆粘度平均上升幅度高达 13%，而含有 SMA 的铝浆粘度平均上升幅度为 7%，这说明 SMA 对铝粉有良好的吸附作用，可以提高铝浆的分散稳定性。

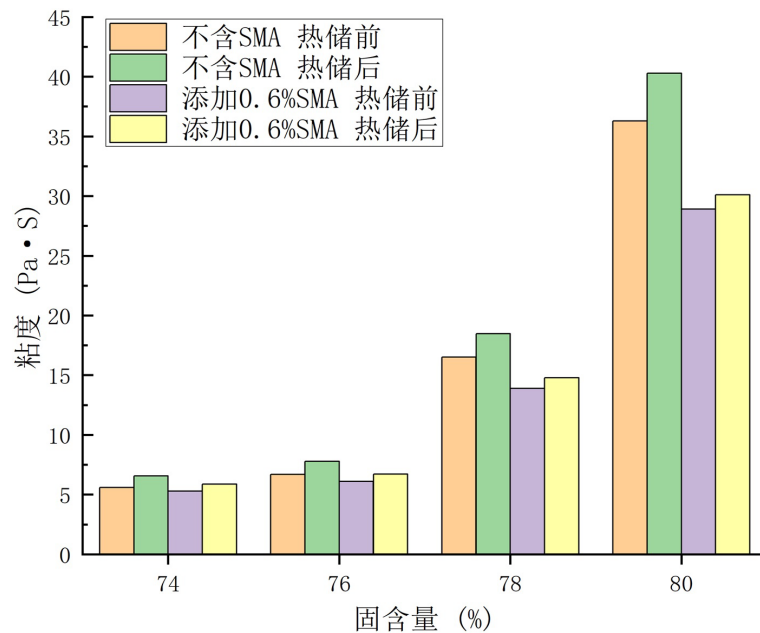


Figure 6. Viscosity test of Al paste with different solid content
图 6. 不同固含量铝浆的粘度测试

3.4. 铝浆印刷性能测试

对于高效 PERC 电池而言, 具有优秀印刷性的高固含铝浆, 可以印刷出形貌好、电阻低的铝栅线, 有利于电池性能的提高[14]。实验中, 不含 SMA、固含量为 80% 的铝浆粘度大和透网性差, 不能通过丝网印刷方式在硅片上形成完整的栅线, 这不满足浆料的发展需求。然而, 含 0.6% SMA、固含量为 80% 的铝浆 2# 样品可以印刷出塑形良好、边沿整齐的铝栅线, 图 7 给出了 2# 样品铝栅线的光学扫描轮廓图。

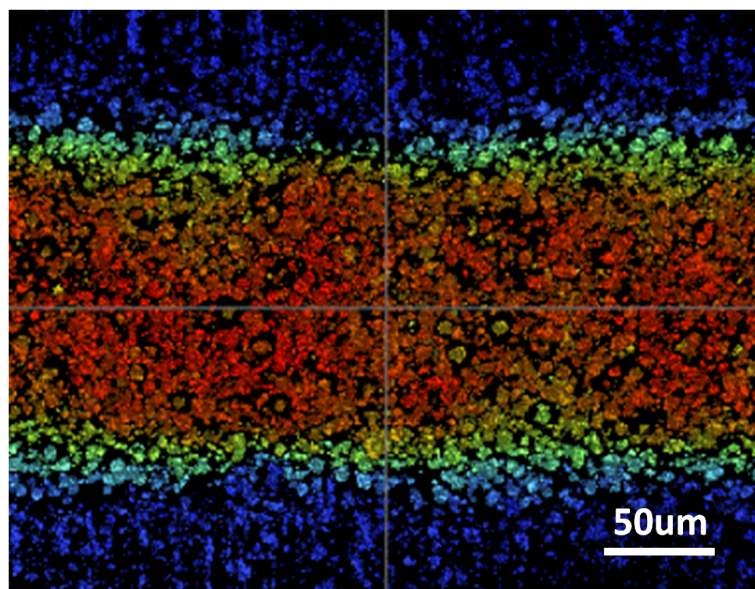


Figure 7. Optical scanning profile of Al line (2# sample)
图 7. 铝栅线的光学扫描轮廓图(2#样品)

表 1 中 1#样品的固含量为 78%，由于其粘度低，流动性较强，铝栅线的线宽比 2#样品增大了 13 μm 左右。同时，SMA 的起始分解温度低，经烧结工艺后残留少，对铝栅线的线电阻率基本没有影响，而通过提高铝浆的固含量，使线电阻率降低，有利于载流子的传输。

Table 1. The test results of Al line prepared by two kinds of Al past

表 1. 两种铝浆制备铝栅线的测试结果

样品编号	线宽/ μm	线高/ μm	线电阻率/ $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$
1#	161.37	26.87	1.6
2#	148.13	28.52	1.3

4. 结论

1) 探索了 SMA 对铝粉的作用机理：SMA 分子通过吸附在铝粉表面以降低颗粒间的相互作用。SMA 添加量过少或过多都不能获得良好的分散效果，实验中添加量为 0.6%时，分散效果最好。

2) 针对铝粉的分散稳定性问题，测试了 SMA 对不同固含量铝浆稳定性的影响。添加 SMA 可以有效地提高铝浆的稳定性、缓解铝浆的粘度增大问题，有利于高固含铝浆的进一步开发和应用。

3) 添加 SMA 可以改善铝粉的分散性，铝浆粘度降低。固含量高达 80%的铝浆具有可印刷性，铝栅线的线宽约 148.13 μm ，线电阻率约 $1.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

基金项目

江苏省科技成果转化专项资金(BA2017117)。

参考文献

- [1] Tang, H.B., Ma, S., Lv, Y., *et al.* (2020) Optimization of Rear Surface Roughness and Metal Grid Design in Industrial Bifacial PERC Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **216**, Article ID: 110712. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110712>
- [2] Kraub, K., Fertig, F., Greulich, J., *et al.* (2016) BiPERC Silicon Solar Cells Enabling Bifacial Applications for Industrial Solar Cells with Passivated Rear Sides. *Physica Status Solidi*, **213**, 68-71.
- [3] Min, B., Muller, M., Wagner, H., *et al.* (2017) A Roadmap toward 24% Efficient PERC Solar Cells in Industrial Mass Production. *IEEE Journal of Photovoltaics*, **7**, 1541-1550. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2749007>
- [4] 张宏, 沈剑. 纤维素对光伏电池电极铝浆流变性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(9): 25-29.
- [5] Joonwichien, S., Mochizuki, T., Shirasawa, K., *et al.* (2017) Effects of Different Particle-Sized Al Pastes on Rear Local Contact Formation and Cell Performance in Passivated Emitter Rear Cells. *Energy Procedia*, **124**, 412-417. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.265>
- [6] Joonwichien, S., Utsunomiya, S., Kida, Y., *et al.* (2018) Improved Rear Local Contact Formation Using Al Paste Containing Si for Industrial PERC Solar Cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*, **8**, 54-58. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2767604>
- [7] Dullweber, T., Kranz, C., Peibst, R., *et al.* (2016) PERC+: Industrial PERC Solar Cells with Rear Al Grid Enabling Bifaciality and Reduced Al Paste Consumption. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **24**, 1487-1498.
- [8] Kranz, C., Wolpensinger, B., Rrendel, R., *et al.* (2016) Analysis of Local Aluminum Rear Contacts of Bifacial PERC+ Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, **6**, 1-7. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2016.2551465>
- [9] 李燕华, 左川, 王成, 等. 电子浆料抗沉降技术研究进展[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(9): 1-11.
- [10] Qian, T., Zhong, Y., Mao, Z.P., *et al.* (2019) The Comb-Like Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Dispersant for Disperse Dyes. *Journal of Applied Polymer Science*, **136**, 1-7. <https://doi.org/10.1002/app.47330>
- [11] Pavithra, K.S., Yashoda, M.P., Prasannakumar, S., *et al.* (2020) Viscosity and Thermal Conductivity of ZnO-Water-Based Nanofluids Stabilized by Grafted SMA-g-MPEG Comb-Shaped Copolymer for Heat Transfer Applications. *Iranian Polymer Journal*, **29**, 185-196. <https://doi.org/10.1007/s13726-020-00784-x>
- [12] 王锦, 李东红, 康乐. 超细氧化铝浆料流变性 & 稳定性研究[J]. 轻金属, 2019(1): 14-17+33.

-
- [13] 林小清, 王浩键, 梁若繁, 等. 陶瓷添加剂 ISOBAM 对氧化铝浆料流变性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(4): 1338-1343.
- [14] Kranz, C., Baumann, U., Wolpensinger, B., *et al.* (2016) Void Formation in Screen-Printed Local Aluminum Contacts Modeled by Surface Energy Minimization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **158**, 11-18.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.06.039>