



(21) 申请号 202410328185.2

(22) 申请日 2024.03.21

(71) 申请人 洛阳晶联光电材料有限公司

地址 471000 河南省洛阳市洛阳空港产业
集聚区隆华大道66号(洛阳市孟津县
麻屯镇)

(72) 发明人 马超宁 牛潇迪 黄誓成 侯远欣
孟红波 王淑娜

(74) 专利代理机构 洛阳公信联创知识产权代理
有限公司 41190
专利代理师 李真真

(51) Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法,该旋转靶材包括氧化镍和掺杂氧化物,所述氧化镍的质量分数不小于95.0wt%,掺杂氧化物的总质量分数不高于7.5wt%,所述掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,且选择对应氧化物的质量分数范围为:氧化锌0.1~1.0wt%、氧化锆0.1~1.5wt%、氧化锡0.1~5.0wt%。本发明的氧化镍旋转靶材制备时,以氧化镍粉体、掺杂氧化物粉体作为原料,经过造粒、冷等静压、低温常压分段烧结、随炉冷却步骤,即得到旋转靶材。本发明采用低温常压分段烧结,制得相对密度达到99.29%以上的高密度旋转靶材。本发明的氧化镍旋转靶材致密性好、成本低,可应用于钙钛矿太阳能电池片量产中。

1. 一种高密度氧化镍基旋转靶材,其特征在于,包括氧化镍和掺杂氧化物,所述掺杂氧化物的总质量分数不高于7.5wt%,所述掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,且选择对应氧化物的质量分数范围为:氧化锌0.1~1.0wt%、氧化锆0.1~1.5wt%、氧化锡0.1~5.0wt%。

2. 根据权利要求1所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材,其特征在于,氧化镍的质量分数不小于95.0wt%。

3. 一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,以氧化镍粉体、掺杂氧化物粉体作为原料,经过造粒、冷等静压、低温常压分段烧结、随炉冷却步骤,即得到旋转靶材;

其中,掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种。

4. 根据权利要求3所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,原料氧化镍粉体由微米粉体与纳米粉体组成,微米粉体与纳米粉体的质量比为(87~93):(13~7);微米粉体比表面积为 $1\sim 2\text{m}^2/\text{g}$,纳米粉体比表面积为 $12\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求3所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,所述掺杂氧化物的粒径为200~500nm,纯度达到4N以上。

6. 根据权利要求3所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,冷等静压时采用的压力为150~250Mpa。

7. 根据权利要求3所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,低温常压分段烧结包括一段烧结和二段烧结,具体参数为:

一段烧结时的烧结温度为400~600℃,保温3~10h,烧结压力为0~100pa;

二段烧结时的烧结温度为1200~1300℃,时间为5~12h,二段烧结过程中全程通入氮氢混合气,烧结压力为100~500pa。

8. 根据权利要求3所述的一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,其特征在于,随炉冷却时炉内压力保持50~200Pa。

一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化镍基旋转靶材技术领域,具体的说是一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,钙钛矿太阳能电池成为了光伏行业的研究热点,受到诸多关注。氧化镍作为空穴传输层材料,因其具有较多优势,被广泛应用于钙钛矿太阳能电池中。氧化镍膜层具有较高的载流子迁移率,可以有效地提升钙钛矿太阳能电池使用过程中电子传输层与空穴传输层之间电子与空穴的传输。氧化镍膜层透过率高,且膜层稳定性好,对钙钛矿太阳能电池的性能提升有较好作用。氧化镍层多被用在p-i-n型平面钙钛矿太阳电池中,但氧化镍基钙钛矿太阳电池的光电转换效率相对于PEDOT:PSS基钙钛矿太阳电池仍然较低,主要原因是氧化镍薄膜导电性不高,同时采用旋涂或溶胶凝胶等低温成膜方式使得氧化镍衬底与钙钛矿薄膜的界面接触较差以及氧化镍衬底上生长的钙钛矿薄膜结晶性和质量较差。

[0003] 针对基于氧化镍空穴传输层的p-i-n型钙钛矿太阳电池开路电压和短路电流较低的问题,现有技术中主要采用离子掺杂来改善NiO的电学性能,但氧化镍基钙钛矿太阳电池测试过程存在一定问题。主要表现为膜层稳定性不好,光电转化效率低等。氧化镍膜层稳定性,与膜层镀膜均匀性密切相关。氧化镍靶材密度偏低,靶材内部气孔或缺陷较多,会直接影响靶材镀膜的均匀性。目前高密度的氧化镍靶材生产较为困难,如CN115650701B公开了一种氧化镍基靶材的制备方法与应用,选用固定比表面积在 $7\text{m}^2/\text{g} \sim 9\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化镍粉体与氧化铌粉体,其中氧化铌的掺杂量为2.0wt%,靶材烧结温度为 1450°C ,得到靶材最高相对密度仅达到98.5%。

[0004] 市场端应用可知,平面靶材的利用率仅30%左右,而旋转靶材的利用率最高可达80%以上。由此可知,旋转靶材的利用率为平面靶材的2.5倍以上。从生产成本考虑,旋转靶材更有利于工业化的使用。

[0005] 因此,急需一种密度高,可低成本生产,实现工业化量产的氧化镍旋转靶材。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中的不足,本发明提供一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法,本发明中的掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,采用低温低压分段烧结,能够制得相对密度达到99.29%以上的高密度旋转靶材。本发明制备的氧化镍旋转靶材致密性好、成本低,可应用于钙钛矿太阳能电池片量产中。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的具体方案为:

[0008] 一方面,本发明提供了一种高密度氧化镍基旋转靶材,其特征在于,包括氧化镍和掺杂氧化物,所述掺杂氧化物的总质量分数不高于7.5wt%,所述掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,且选择对应氧化物的质量分数范围为:氧化锌0.1~1.0wt%、氧化锆0.1~1.5wt%、氧化锡0.1~5.0wt%。

[0009] 进一步地,氧化镍的质量分数不小于95.0wt %。

[0010] 另一方面,本发明公开了一种高密度氧化镍基旋转靶材的制备方法,以氧化镍粉体、掺杂氧化物粉体作为原料,经过造粒、冷等静压、低温常压分段烧结、随炉冷却步骤,即得到旋转靶材;

其中,掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种。

[0011] 进一步地,原料氧化镍粉体由微米粉体与纳米粉体组成,微米粉体与纳米粉体的质量比为(87~93):(13~7);微米粉体比表面积为 $1\sim 2\text{m}^2/\text{g}$,纳米粉体比表面积为 $12\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0012] 进一步地,所述掺杂氧化物的粒径为200~500nm,纯度达到4N以上。

[0013] 进一步地,冷等静压时采用的压力为150~250Mpa。

[0014] 进一步地,低温常压分段烧结包括一段烧结和二段烧结,具体参数为:一段烧结时的烧结温度为400~600℃,保温3~10h,烧结压力为0~100pa;

二段烧结时的烧结温度为1200~1300℃,时间为5~12h,二段烧结过程中全程通入氮氢混合气,烧结压力为100~500pa。

[0015] 进一步地,随炉冷却时炉内压力保持50~200Pa。

[0016] 有益效果:

1)、本发明掺杂氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,氧化锌的加入可有助于靶材在烧结温度1200度左右,促进靶材晶粒长大。氧化锡的加入可有效提升靶材导电性,对靶材的镀膜使用提供帮助。氧化锆的加入保证靶材烧结过程气孔减少,提升靶材密度。

[0017] 2)、本发明在制备氧化镍基旋转靶材的烧结步骤中,采用了在较低温度下(400-600℃左右)长时间烧结,不仅使靶材初期成型,且便于靶材脱胶,然后在较高温(1200~1300℃)状态下长时间烧结,且在烧结过程中,全程通入氮氢混合气,不仅可以保证靶材的密度,还利于一些杂质的去除。不仅如此,低温常压分段烧结在保证靶材性能的基础上,能够有效节省生产成本。

[0018] 3)、本发明中的氧化镍粉体采用单一微米粉时,成型素坯烧结活性偏低,靶材出炉密度较低。采用单一纳米粉时,成型素坯烧结活性偏高,靶材出炉开裂风险较大。本发明采用微米粉与纳米粉混合,可有效提升微米粉的烧结活性,大大提高了粉体颗粒的活化能,降低了烧结温度,使得相同烧结工艺下可以得到晶粒更为细小同时致密度更高的靶材,降低了靶材内部的缺陷率和开裂风险,提升了靶材的烧结密度。

[0019] 4)、本发明氧化镍旋转靶材的原料采用由微米粉体与纳米粉体混合的氧化镍微量掺杂氧化物,采用低温低压分段烧结,可制造出相对密度达到99.29%以上的氧化镍旋转靶材,保证氧化镍膜层的稳定性。氧化镍旋转靶材利用率高,极大程度上减少生产成本。

具体实施方式

[0020] 下面将结合具体实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0021] 本发明提供了一种高密度氧化镍基旋转靶材及其制备方法,所述旋转靶材包括氧

化镍和掺杂氧化物,所述氧化镍的质量分数不小于95.0wt%,掺杂氧化物的总质量分数不高于7.5wt%,所述掺杂氧化物选自氧化锌、氧化锆、氧化锡中的至少两种,且选择对应氧化物的质量分数范围为:氧化锌0.1~1.0wt%、氧化锆0.1~1.5wt%、氧化锡0.1~5.0wt%。

[0022] 其中,氧化镍基旋转靶材的制备方法主要包括如下步骤:

步骤一、称取固定质量的去离子水,加入适量分散剂,然后称取氧化镍和掺杂氧化物(氧化锌、氧化锆与氧化锡中的至少两种),先进行预分散充分搅拌混合;之后在研磨机内进行一定时间球磨,过程加入适量分散剂与粘结剂,待浆料的D50小于200nm后,使用喷雾干燥机采用特定的造粒工艺进行造粒,喷雾干燥仪器所造的粒为大小均匀的球形颗粒,使用80目~120目的筛网过筛,得到实验粒;

步骤二、使用特定的毛坯成型模具装粒,采用冷等静压机以150Mpa~250Mpa的压力压制30min~50min,制得到毛坯靶材;

步骤三、对压制完成后的毛坯靶材进行低温常压分段烧结,烧结完毕后,随炉冷却至室温即得到氧化镍基旋转靶材;

[0023] 其中,一段烧结的烧结温度为400℃~600℃,保温时长为3h~10h,烧结压力为0pa~100pa;二段烧结的烧结温度为1200℃~1300℃,烧结时间为5h~12h,二段烧结过程中全程通入氮氢混合气,烧结压力为100pa~500pa;由一段烧结温度升至二段烧结温度时的升温速率为0.3℃/min~1.0℃/min,降温的过程中炉内压力保持50pa~200pa。

[0024] 优选地,步骤一中,氧化镍原料中微米粉体与纳米粉体质量比为(87~93):(13~7),微米粉体比表为1~2m²/g,纳米粉体比表为12~18m²/g。掺杂氧化物均为纳米粉体,颗粒直径在200nm~500nm,掺杂氧化物的纯度严格控制在4N以上。

[0025] 其中,步骤一中,去离子水的加入量要根据氧化物的预加入量来决定,控制浆料固含量在40%~60%。

[0026] 优选地,步骤一中,本发明所使用的分散剂为聚丙烯酸铵,预分散过程分散剂的加入量与氧化物的质量比为0.8%~1.2%。

[0027] 优选地,步骤一中,预分散过程时长控制2h~5h,球磨过程时长控制3h~6h。球磨使用的是300~500μm的氧化锆球。

[0028] 优选地,步骤一中,球磨过程分散剂的加入量与氧化物的质量比为1.5%~3.5%。

[0029] 优选地,步骤一中,本发明所使用的粘结剂为聚乙烯醇,粘结剂的加入量与氧化物的质量比为1.5%~2.5%。

[0030] 优选地,步骤一中,喷雾干燥仪器的进、出风温度参数分别为175℃~195℃、75℃~90℃。

[0031] 优选地,步骤三中,所述氮氢混合气中氮气与氢气的体积比为(98.0~99.5):(2.0~0.5)。

[0032] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案进行详细阐述。

[0033] 实施例1

[0034] 氧化镍基旋转靶材的制备方法主要包括如下步骤

步骤一、将氧化镍(微米粉体与纳米粉体质量比为90:10)与颗粒直径小于300nm的掺杂氧化物混合,进行预分散,预分散3h后,对浆料进行球磨,过程严格监控浆料的D50变化,待D50小于200nm后,结束研磨,研磨结束后,使用喷雾干燥机进行造粒,喷雾干燥机进风

温度190℃,出风温度85℃,造粒完成后,使用100目筛网对粒过筛处理得到实验粒;其中,预分散过程浆料固含量为50%,分散剂加入量为1.0%,粘结剂加入量为2.0%。其中氧化镍的质量分数为99.4%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锆的质量分数为0.5%;

步骤二、将得到的实验粒使用特定的毛坯成型模具装粒,采用冷等静压机进行压制得到毛坯靶材,冷等静压机的压力参数为220Mpa,时间为40min;

步骤三、对压制完成后的毛坯进行低温常压分段烧结,其中一段烧结时的烧结温度为550℃,升温速率为0.5℃/min,烧结压力为60pa~70pa;第二段烧结时的烧结温度为1250℃,保温时长为8h,升温速率为0.75℃/min,烧结压力为300pa~350pa。二段烧结过程中全程通入氮氢混合气,氮氢混合气中氮气与氢气的体积比为99:1。

步骤四、烧结完毕后,随炉降温,降温速率为1.5℃/min,降温过程中炉内压力保持80pa~100pa,待降温出炉后,对靶材进行加工,得到氧化镍靶材。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例与实施例1的差别在于:步骤一中氧化镍的质量分数为98.9%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锆的质量分数为1.0%。其余均与实施例1相同。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例与实施例1的差别在于:步骤1中氧化镍的质量分数为98.4%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锆的质量分数为1.5%。其余均与实施例1相同。

[0039] 实施例4

[0040] 本实施例与实施例1的差别在于:步骤1中氧化镍的质量分数为98.9%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锡的质量分数为1.0%。其余均与实施例1相同。

[0041] 实施例5

[0042] 本实施例与实施例1的差别在于:步骤1中氧化镍的质量分数为97.9%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锡的质量分数为2.0%。其余均与实施例1相同。

[0043] 实施例6

[0044] 本实施例与实施例1的差别在于:步骤1中氧化镍的质量分数为96.9%,氧化锌的质量分数为0.1%,氧化锡的质量分数为3.0%。其余均与实施例1相同。

[0045] 对比例1

[0046] 本对比例与实施例2的差别在于:步骤3中二段烧结的烧结温度调整为1400℃,其余均与实施例2相同。

[0047] 对比例2

[0048] 本对比例与实施例2的差别在于:步骤3中二段烧结的烧结温度调整为1100℃。其余均与实施例2相同。

[0049] 对比例3

[0050] 本对比例与实施例2的差别在于:步骤一中仅使用氧化锌作为掺杂氧化物,其余均与实施例2相同。

[0051] 对比例4

[0052] 本对比例与实施例2的差别在于:步骤1中氧化镍原料使用单一的微米粉体。其余均与实施例2相同。

[0053] 对比例5

[0054] 本对比例与实施例2的差别在于:步骤1中氧化镍原料使用单一的纳米粉体。其余均与实施例2相同。

[0055] 性能测试

[0056] 靶材密度检测:采用阿基米德原理,对应靶材理论密度计算得到。

[0057] 靶材电阻检测:使用万用表,双探针固定间距检测。

[0058] 对实施例1-6及对比例1-5制备的靶材进行性能测试,结果如表1所示。

[0059] 表1实施例1-6与对比例1-5靶材性能测试结果

	配方比例	烧结温度/℃	相对密度/%	靶材出炉状态
	NiO:ZnO:SrO:SnO ₂			
实施例 1	99.4:0.1:0.5:0	1250	99.35	未开裂
实施例 2	98.9:0.1:1.0:0	1250	99.85	未开裂
实施例 3	98.4:0.1:1.5:0	1250	99.93	未开裂
实施例 4	98.9:0.1:0:1.0	1250	99.29	未开裂
实施例 5	97.9:0.1:0:2.0	1250	99.67	未开裂
实施例 6	96.9:0.1:0:3.0	1250	99.53	未开裂
对比例 1	98.9:0.1:1.0:0	1400	99.24	微开裂
对比例 2	98.9:0.1:1.0:0	1100	96.89	未开裂
对比例 3	99.9:0.1:0:0	1250	97.78	未开裂
对比例 4	98.9:0.1:1.0:0	1250	98.16	未开裂
对比例 5	98.9:0.1:1.0:0	1250	99.75	开裂

[0060] 根据表1可以得出如下结论:(1)、由实施例1~6可知,本发明制备的氧化镍旋转靶材密度达到99.29%以上,可有效提升靶材镀膜使用效果;(2)、由实施例1~3可知,随着氧化锶掺杂量的增加,有助于靶材致密性的提升;(3)、由实施例4~6可知,掺杂氧化锡有助于靶材密度提升,但靶材密度提升效果较锶离子偏低;(4)、由实施例2与对比例1可知,烧结温度的升高,虽提升靶材密度,但由于烧结温度偏高,靶材烧结过程中晶粒组织的变化差异,导致靶材出现裂纹;(5)、由实施例2与对比例2可知,烧结温度的降低,靶材内部晶粒生长不完全,会影响靶材的致密性,导致靶材相对密度降低。(6)、由实施例2与对比例3可知,在氧化锌单独掺杂条件下,对靶材的密度影响较大。(7)、由实施例2与对比例5-6可知,一定比例微米粉与纳米粉掺杂烧结,有助于靶材致密性提升,且有效降低靶材烧结开裂风险。

[0061] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非随本发明作任何形式上的限制。凡根据本发明的实质所做的等效变换或修饰,都应该涵盖在本发明的保护范围之内。