

高致密度低银含量 HJT 电池用银包铜粉的制备与应用

Preparation and Application of High-density, Low-silver Silver-coated Copper Powder for HJT Solar Cells

供稿|方佳, 张华庆, 卢北虎 / FANG Jia, ZHANG Huaqing, LU Beihu

内容导读

本研究开发了一种适用于异质结 (HJT) 太阳能电池电极的新型银包铜复合粉体, 采用分步化学还原工艺成功制备出具有高致密度和低银含量的材料。通过系统优化反应过程中银源的分配比例、加料时间以及络合体系, 研究人员揭示了四乙烯五胺 (TEPA) 与乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 协同作用对银离子定向沉积的关键调控机制。实验结果表明, 当第一步置换镀使用总银量 2% 的银源、加料时间延长至 3 h, 并采用 TEPA 与 EDTA-2Na 复合络合剂时, 能够有效控制银镀层的均匀生长, 实现银含量的大幅降低。该工艺的创新之处在于为 HJT 电池金属化环节提供了降低银耗、控制成本的有效路径, 助力光伏技术进一步走向规模化应用。

银包铜粉 (Ag-coated Cu powder) 作为异质结 (HJT) 太阳能电池电极金属化的关键材料, 通过铜基体表面可控沉积银层, 在降低贵金属用量与保持导电性之间实现了重要突破。传统纯银浆料因银资源稀缺、成本高昂 (占 HJT 电池非硅成本的 35% 以上), 严重制约光伏技术的规模化应用。尽管化学镀和置换还原法被广泛用于银包铜粉的制备, 但仍面临银层致密性不足、分散性差及高温氧化风险等挑战。而传统置换法因铜基底与银离子反应动力学失配, 导致银层覆盖率不足^[1-5]。

近年来, 银包铜浆料的技术创新聚焦于络合体系的优化与反应动力学的精准调控^[6-9]。研究表明,

双络合剂系统 (如四乙烯五胺与乙二胺四乙酸二钠) 可显著改善银离子的定向沉积, 抑制奥斯特瓦尔德熟化现象, 从而提升银层均匀性^[6-8]。此外, 低温还原工艺 (如 30 °C 恒温场结合分步滴注法) 在降低铜基体氧化风险的同时, 实现了银层厚度在 50~80 nm 的可控生长^[10-12]。产业化方面, 国产银包铜浆料已逐步突破国际技术垄断。例如, 苏州晶银开发的含银量 30% (质量分数) 的浆料, 将 HJT 电池银耗成本降低 50%, 且组件可靠性通过 IEC 61215—2021 标准验证。然而, 长期稳定性 (如湿热环境下的铜氧化扩散) 和工艺兼容性 (如与隧穿氧化层钝化接触 (TOPCon) 电池高温工艺的适配

作者单位: 武汉船用电力推进装置研究所, 湖北 武汉 430064

性)仍是制约其大规模应用的核心瓶颈。

本研究提出一种分步化学还原工艺,通过协同络合机制创新性优化银包铜粉性能:引入四乙烯五胺(TEPA)与乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)双络合剂系统,前者通过强配位稳定银离子,后者动态调控银离子释放速率,提升银层覆盖率;同时,控制分步反应的投料比例与加料时间,促进形成致密银层,从而提高银包铜粉的抗氧化性能。

实验方法

制备方法

本实验以物理熔融法制备的直径约 2 μm 的球形铜粉(粒径分布见表 1)作为芯材,具体主要分为 5 个步骤:(1)铜粉预处理:先用质量分数为

10% 的 NaOH 溶液清洗铜粉表面的有机污染物(如硬脂酸),避免油脂残留导致的银层孔隙,再用质量分数为 5% 的稀 H_2SO_4 去除铜粉表面 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 氧化层作为备用,确保银层直接包覆纯净铜基体。

(2)被络合银源的配置:向配置好的硝酸银溶液中加入一定量的络合剂(络合剂为氨水、四乙烯五胺(TEPA)、TEPA+乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)混合物其中的一种)配置被络合银源。(3)置换镀:以银源总质量的 2% 的银在铜粉表面置换镀,为后续化学镀提供附着位点。(4)化学镀:将还原剂与被络合的银源通过对加形式,缓慢加入经置换镀处理的银铜粉底液。(5)后处理:加入一定量的有机包覆剂对银包铜粉进行包覆,经过滤、洗涤、烘干后得到最终的成品银包铜粉。本方法制备的银包铜粉银质量分数最低约为 10%。

表 1 物理熔融法铜粉参数

松装密度/(g/mL)	振实密度/(g/mL)	比表面积/(m^2/g)	粒径分布/ μm			
			D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{100}
3.26	4.46	0.67	1.14	1.90	3.31	4.48

注: D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 、 D_{100} 指在粒度累积分布中,累计体积分布分别达到10%、50%、90%、100%时对应的颗粒直径。

检测设备

本文涉及的检测设备包括 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8 Advance)、热重分析仪(TGA, NETZSCH STA 2500 STA2500A-0277-N)、四探针电阻率测试仪(ST2742B)、扫描电子显微镜(SEM, 库塞姆 EM30、ZEISS GeminiSEM 300)等。

结果与讨论

银加入量的影响

银包铜粉采用“两步法”制备(除去预处理、配置被络合银源、后处理等步骤),如图 1 所示。第 1 步为置换镀,主要通过少量银源在铜粉表面形成附着位点,以保证后续第 2 步化学镀的包覆效果。因

此,第 1 步银源的加入量对银包铜粉整体的包覆质量起着至关重要的“地基”作用:加入量过少,难以产生足够量的附着位点,导致后续包覆密实度不足;加入量过多,底部被密实度不足的置换镀层完全覆盖,导致“地基”稳固性欠佳。由此可见,第 1 步选用适量银源至关重要。

如图 2 所示,随着第 1 步银源加入量的增加,银包铜粉表面包覆性呈现由逐步完整至出现游离银颗粒的趋势,因此可得出最佳加入质量分数为 2% 左右。

银源加入速度的影响

控制置换镀过程中还原剂与被络合的银源的加料速度可调控银源在铜粉表面的沉积速率,通过减

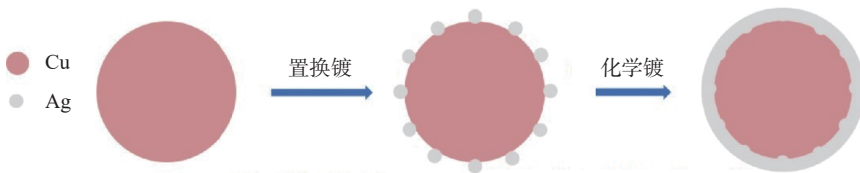


图 1 银包铜粉制备示意

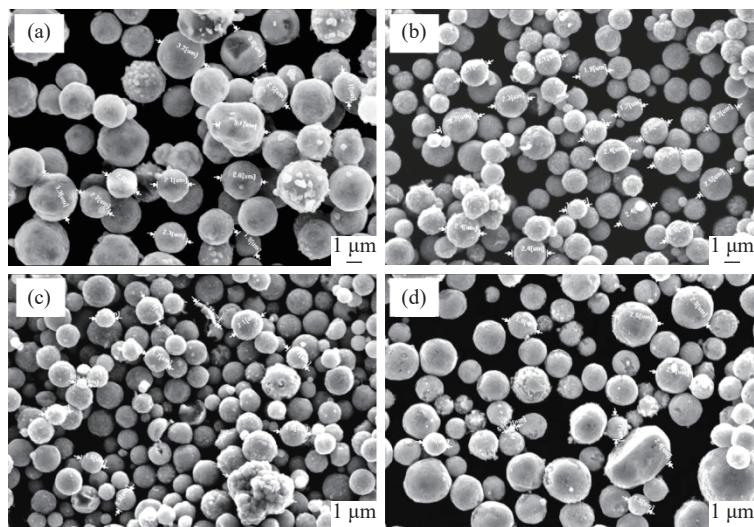


图2 第1步银加入质量对银包铜粉的影响: (a) 0.5%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%

缓银源沉积速率, 能使被还原的银单质更紧密地堆积, 进而提升银层致密度, 最终实现银包铜粉的良好包覆。基于上述理论, 本研究选取 30 min、1 h 和 3 h 3 个不同的加料时间, 通过对比银包铜粉的表面形貌和油酸浸泡后的显色速度, 探究不同加料时间对银包铜粉的影响。

由扫描电子显微镜图 (如图 3 所示) 可知, 加料时间为 30 min 时, 大的银包铜颗粒周围存在游离

的小颗粒; 当加料时间为 1 h 时, 银包铜粉周围基本无游离银颗粒; 当加料时间为 3 h 时, 银包铜粉周围不仅无游离银颗粒, 粉体表面光滑度也显著提高, 说明银单质已对铜粉实现完整包覆。由图 3(d)~3(f) 可知, 当加料时间为 3 h 时, 浸泡实验的上层清液颜色最浅, 1 h 次之, 30 min 时颜色最深。由此可推测: 加料时间越长, 银包铜粉的包覆完整性和致密性越高, 越有利于提升整体性能。

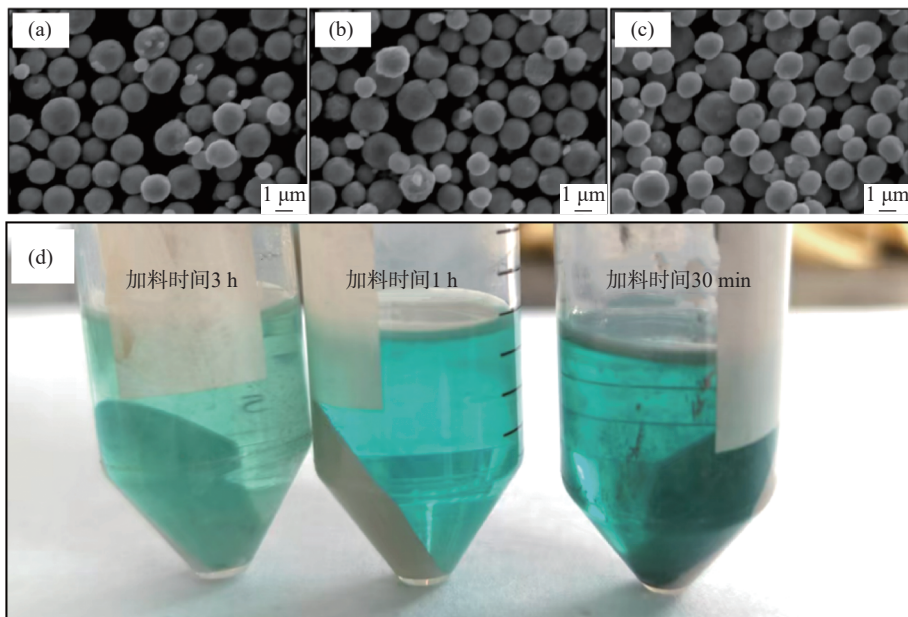


图3 不同加料时间的扫描电子显微镜图: (a) 30 min; (b) 1 h; (c) 3 h 以及 (d) 不同加料时间对应的油酸浸泡图

络合剂的影响

此外, 络合剂与银离子的络合紧密程度也与银

离子的释放速率有关。因此, 选择合适的络合剂与银离子紧密结合、减缓其释放速率, 对所制备银层

的完整性和致密度具有重要意义。选取氨水、TEPA、TEPA 与 EDTA-2Na 双络合剂系统 3 种不同的络合剂, 并对比三者制备的银包铜粉的差异。

首先, 在制备银络合剂溶液制备阶段, 通过对比硝酸银溶液和银络合溶液的电导率变化, 初步判断银离子的释放速率。如表 2 所示, 在室温条件下, 纯硝酸银溶液的电导率为 3.5 S/m; 络合剂氨水与硝酸银形成的络合溶液电导率为 3.2 S/m; 络合剂 TEPA 与硝酸银形成的络合溶液电导率为 2.3 S/m; 络合剂 TEPA+EDTA-2Na 与硝酸银形成的络合溶液电导率为 1.2 S/m。以上数据表明, TEPA+EDTA-2Na 络合剂能与银离子形成较稳固的络合结构, 有助于后续减缓银离子的释放; 银离子释放速率减

表 2 不同络合剂溶液的电导率 S/m

无络合剂	氨水	TEPA	TEPA+EDTA-2Na
3.5	3.2	2.3	1.2

慢, 可使其在铜粉表面沉积更均匀、致密, 从而实现银包铜粉低银含量和高致密度的特点。

其次, 对制备的银包铜粉进行扫描电子显微镜检测, 如图 4 所示。结合前期对加料时间的探索, 3 种络合剂均能实现对铜粉的良好包覆, 基本无游离银单质。因此, 可通过扫描电子显微镜下粉体表面的粗糙程度判断银包铜粉的优劣: 粗糙度越高, 表明包覆的致密度越欠缺, 反之, 表面越光滑, 表明包覆致密度越好。由图 4 可知, TEPA+EDTA-2Na 制备的银包铜粉包覆致密度最优。

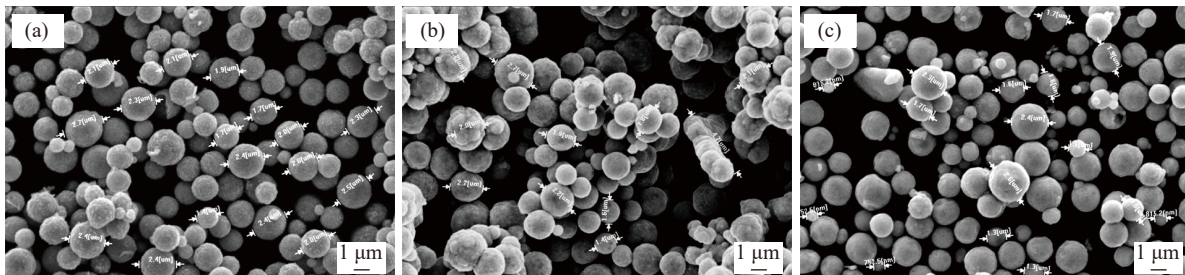


图 4 不同络合剂制备的银包铜粉扫描电子显微镜图: (a) 氨水; (b) TEPA; (c) TEPA+EDTA-2Na

X 射线衍射分析

银包铜粉制备完成后, 需在 60 °C 烘箱中干燥处理 24 h, 随后进行 X 射线衍射分析, 以初步判断其包覆性能。由图 5 可知, X 射线衍射图谱中仅出现 Ag (111)、Ag (200)、Ag (220) 及 Cu (200)、Cu (220) 的特征峰, 35.6°、61.8°等位置未出现额

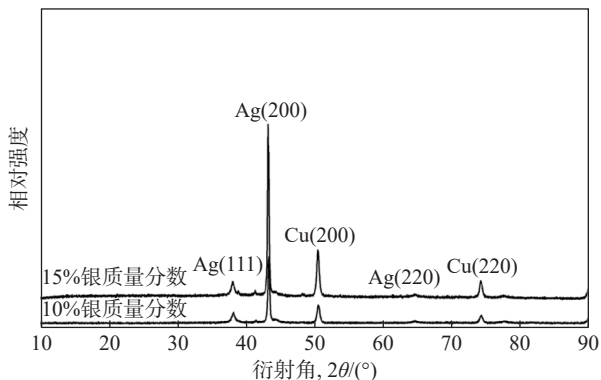


图 5 不同银质量分数的银包铜粉 X 射线衍射图

外特征峰, 证明无 CuO 和 Cu₂O 生成, 初步判断该方法证实改性后界面无残留氧化物, 制备的银包铜粉具有良好的抗氧化性能。

扫描电子显微镜+能量色散 X 射线光谱分析

对银包铜粉进行氩离子抛光处理, 通过扫描电子显微镜+能量色散 X 射线光谱连用测试对其截面进行分析, 结果见图 6; 进一步判断银包铜粉的银层致密度及抗氧化性能, 结果见图 7。

由图 6 和图 7 可知, 银包铜粉中的铜粉被一层致密银层包覆, 银-铜层界面处具有良好的相容性, 元素分析图可清晰体现这一特征。致密的银层包覆和紧密的银-铜界面接触, 证明第 1 步置换镀形成的附着位点对第 2 步化学镀中银单质的均匀紧密堆积至关重要。

热重分析

银包铜粉需配合纳米粉等材料, 制备成 HJT 太

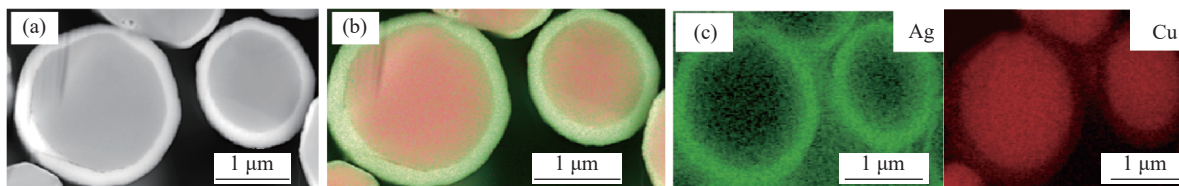


图6 银包铜粉截面的描电子显微镜图(a)、能谱仪分层图像(b)和面扫描图(c)

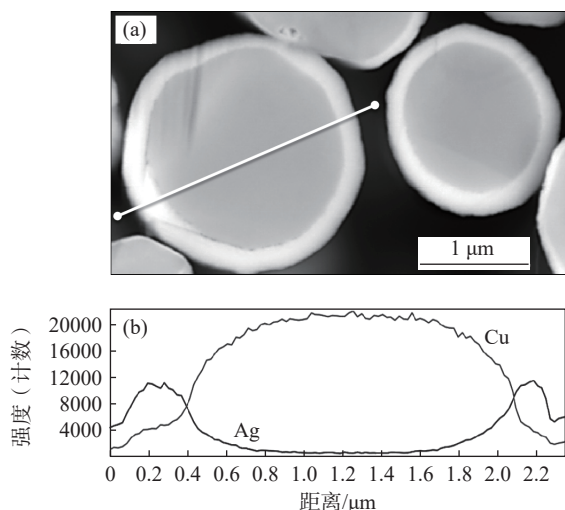


图7 银包铜粉截面扫描电子图像(a)和对应线扫描元素分布(b)

太阳能电池用低温光伏浆料，其工作温度为 200~250℃。因此，银包铜粉的高温抗氧化性能至关重要。如图 8 所示，该批次银包铜粉的银质量分数为 15%，经程序升温后在 250℃ 左右开始出现增重现象，表明其氧化起始温度为 250℃，能够耐受当前 HJT 电池用浆料的工作温度。显著高于传统工艺样品。这一提升主要归因于以下 2 点：（1）致密银层形成基础：改性后的洁净表面促进银离子均匀沉积（图 4(c) 显示表面光滑），截面能谱分析（如图 6(b)

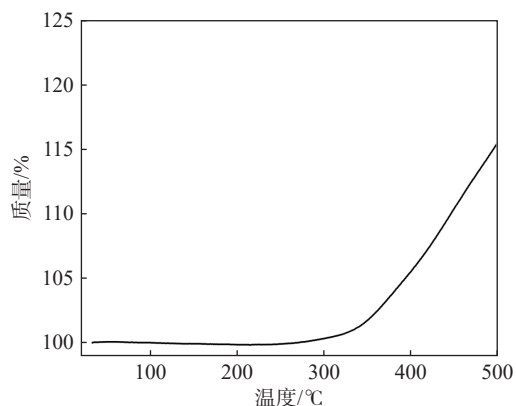


图8 15% 银质量分数银包铜粉的热重分析图

所示）证实银-铜界面元素陡变、无扩散层；（2）氧化扩散屏障作用：完整银层有效阻隔氧气渗透，油酸浸泡实验（如图 3(d) 所示）中改性样品的溶液颜色较浅，证明铜基体暴露得到有效抑制。

铜粉表面改性的关联机制

铜粉表面改性质量直接决定银包铜粉的热稳定性，本研究通过系统性预处理优化铜粉基底状态。

（1）碱洗：采用质量分数 10% 的 NaOH 彻底清除铜粉表面的有机污染物（如硬脂酸），避免油脂残留导致的银层孔隙；（2）酸洗：采用质量分数 5% 的 H_2SO_4 溶液溶解 CuO/Cu_2O 氧化层，确保银层直接包覆纯净铜基体。X 射线衍射图谱（见图 5）中 35.6°、61.8° 等位置无氧化峰，证实改性后界面无残留氧化物。

结束语

当第 1 步置换镀使用质量分数为 2% 的银源、第 2 步加料时间为 3 h 并选用 TEPA+EDTA-2Na 复合络合剂时，可制备出包覆性与抗氧化性良好的银包铜粉。该银包铜粉最低银质量分数可降至 10% 左右，其中银质量分数 15% 左右的产品可耐受 250℃ 的高温。该方法制备的银包铜粉具有致密度高、银含量低、抗氧化性能优异的特点，应用前景良好。

参考文献

- [1] 卢北虎, 方佳, 彭戴, 等. 银包铜粉的制备与应用现状. 船电技术, 2024, 44(10): 7
- [2] 潘君益, 朱晓云, 郭忠诚, 等. 电子工业用银包铜粉的制备现状及其应用. 电镀与涂饰, 2006, 6: 49
- [3] Jung D S, Lee H M, Kang Y C, et al. Air-stable silver-coated copper particles of sub-micrometer size. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 364(2): 574
- [4] Njagi J I, Netzband C M, Goia D V. Deposition of hermetic silver shells onto copper flakes. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 488: 72

- [5] 武博. 复合化学镀制备高致密性高包覆率银包铜粉 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2018
- [6] 武博, 朱晓云, 龙晋明, 等. 镀银铜粉用还原剂的研究现状及发展趋势. 热加工工艺, 2017, 46(14): 31
- [7] 兰新哲, 杨勇, 宋永辉, 等. 化学还原法制备核壳铜-银包覆粉的研究进展. 材料导报, 2009, 23(1): 55.
- [8] 张轶, 游立, 李玉龙, 等. 铜系电子导电浆料用超细铜粉的研制. 船电技术, 2023, 43(4): 22
- [9] 姚迪, 宋永辉, 任焕章, 等. 温度对分步还原法制备纳米银-铜包覆粉的影响. 有色金属工程, 2018, 8(5): 15
- [10] 李居衡, 马国超, 裴占玲, 等. 液相还原法制备超细铜粉的研究. 热加工工艺, 2016, 45(2): 91
- [11] 朱晓云. 银包铜粉及聚合物导体浆料制备与性能研究 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2011
- [12] 涂海雁, 熊胜虎, 游立. HJT 浆料固化结构及其电性能影响因素研究. 船电技术, 2025, 45(4): 32

作者简介: 方佳 (1995—), 男, 湖北省黄冈人, 研发工程师, 2022年毕业于中国科学技术大学化学工程专业。主要研究方向: 贵金属超细粉体、电子导电浆料。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: holidayfang95@163.com。