

低温银浆的“命脉”：高活性银粉的液相合成技术进展

Progress in Liquid-phase Synthesis Technology of High-activity Silver Powder for Low-temperature Silver Paste

供稿|王微, 董思思, 朱佩佩 / WANG Wei, DONG Sisi, ZHU Peipei

内容导读

低温银浆是制造异质结（HJT）太阳能电池、柔性电子设备及微电子封装等产品的关键材料，而其中的“灵魂成分”——高活性银粉，决定了银浆在低温条件下的导电与烧结性能。本文系统梳理了通过液相还原法制备多种形态银粉的最新进展，包括纳米球形、片状、树枝状、线状以及杨梅状、花状等特殊结构银粉。这些不同形态的银粉各具优势：纳米球形银粉活性高，可在 200 °C 以下快速形成导电通路；片状银粉通过面接触有效降低电阻；树枝状和线状银粉则能以少量构建高效三维导电网络；特殊形貌银粉在保持良好印刷性能的同时，还具备优异的低温烧结特性。尽管目前研究已取得显著成果，但在规模化生产中仍面临均匀性控制难、能耗高、柔性适配性不足等问题。未来，通过优化合成工艺、开发低成本替代材料并推动绿色制备技术，低温银浆的性能与应用范围有望进一步拓展。

低温银浆作为适配异质结（HJT）电池、柔性电子及微电子封装等低温工艺的核心材料，其性能提升是推动相关产业技术升级的关键。在光伏领域，HJT 电池的非晶硅薄膜具有低温敏感性，金属化工工艺需严格控制在 200 °C 以下，以避免薄膜损伤并降低能耗；然而，当前银浆存在导电性不足的瓶颈问题，促使行业加速探索高活性银粉技术^[1-4]。在柔性电子领域，聚酰亚胺等柔性基底因热膨胀系数差异难以承受高温工艺，低温银浆的适配性成为可穿戴设备、柔性显示屏及物联网标签普及的核心前

提^[5-8]。在微电子封装领域，5G 通信与车载电子对高集成度、高频性能的需求推动了低温共烧陶瓷（LTCC）技术的发展，要求银浆在 500 °C 以下实现高精度布线，进一步拓展了低温银浆的应用边界^[9-11]。

高活性银粉的研发是突破低温银浆性能瓶颈的核心，其中液相还原法因工艺简便、成本可控且适合规模化生产，成为制备高活性银粉的主流技术路径^[12-13]。银粉的活性及烧结性能与其微观结构密切相关：纳米球形银粉（≤200 nm）凭借高比表面积

作者单位：武汉船用电力推进装置研究所，湖北 武汉 430064

可降低烧结活化能,促进低温颗粒互联;纳米片状银粉通过高面接触特性降低接触电阻,提升导电网络稳定性;纳米树枝状银粉与银线借助高长径比构建三维导电骨架,降低渗流阈值^[14-17];特殊形貌银粉(如杨梅状、花状、空心结构)则通过多级孔隙与纳米级表面结构,增强低温烧结活性与界面结合力。这些不同形貌的银粉均因高活性在低温银浆领域表现出卓越的烧结与导电性能,未来可针对不同应用场景设计银粉形貌与结构,优化低温银浆性能。

本文系统综述液相还原法制备上述4类高活性银粉的研究进展,重点阐述其合成路径、反应机理及应用特性,总结不同形貌银粉的微观结构与低温烧结性能的关联规律,并指出规模化生产面临的挑战,为低温银浆用银粉的性能优化与产业化应用提供理论参考。

纳米球型银粉

应用于低温银浆的纳米球型银粉特指单颗粒粒径 ≤ 200 nm的光滑球形粉体,其高比表面积赋予优异表面活性,可降低烧结活化能,通过表面扩散机制在 ≤ 200 °C下实现颗粒快速互联,形成致密导电网络。作为低温银浆的核心功能填料,其形貌尺寸可通过液相还原反应条件、还原剂及表面活性剂调控,表面活性剂经选择性吸附实现对形貌与分散性的调控。目前,该类银粉存在形貌均一性不足等问题,未来需深化机理研究以推动产业化。针对形貌调控与分散稳定性问题,研究者们发展了多种液相还原策略。

张愿成等^[18]以葡萄糖为还原剂、银氨配合物为前驱体,加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为高分子保护剂,在碱性环境中制备纳米银粉。制备过程如下:先将硝酸银与氨水反应生成银氨溶液,再在45~50 °C下滴入含PVP和葡萄糖的体系,经丁基卡必醇置换溶剂后获得湿态纳米银粉(粒径50~200 nm),如图1所示。该方法原理为:葡萄糖还原银氨络离子生成银原子,PVP通过配位作用形成空间位阻抑制团聚;湿态工艺中,丁基卡必醇形成溶剂化膜,可避免干燥团聚,且与银浆载体兼容性优异。将湿态纳米银粉应用于浆料中,研究结果显示:按质量分数4%~6%添加到太阳能背面银浆

中,可使电阻率降至最低,焊接附着力提升90%(超6 N),电极烧结更致密,有效解决传统干燥工艺的团聚难题。

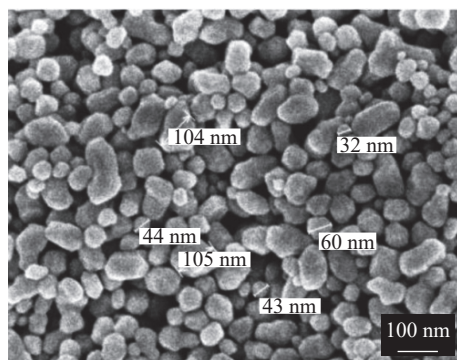


图1 纳米银粉扫描电子显微镜示意图^[18]

赵爽等^[19]采用液相还原法,以硝酸银为银源、抗坏血酸为还原剂,聚乙二醇(PEG)同时作为分散剂与乳化剂。实验中,将硝酸银溶液与含抗坏血酸和PEG的溶液按比例混合,控制反应温度为30 °C、搅拌速度为500 r/min,以3 mL/min的速率滴加反应物。该反应过程中,PEG通过分子中的羟基和醚键与银粒子表面形成氢键,其长链在水相中同时产生空间位阻与静电排斥的协同作用,抑制颗粒团聚与过度生长。研究表明,当PEG浓度为0.1 mol/L时,可制得平均粒径约100 nm、纯度达100%且分散性良好的颗粒状微纳米银粉;但该方法存在缺陷:生成的纳米银粉仍有部分团聚,即使增加分散剂PEG的用量,分散效果的提升仍不明显。

晏璐等^[20]以硝酸银为银源、抗坏血酸为还原剂、十二烷基硫酸钠(SDS)为保护剂,采用超声微波辅助化学还原法制备纳米银粉体。制备方法如下:先将硝酸银、SDS及抗坏血酸分别溶于超纯水,混合后在超声(25 kHz)和微波(200 W)辅助下,于20~80 °C反应5~20 min,生成的沉淀经抽滤、洗涤、干燥得到纳米银粉体。通过调控反应温度、时间、SDS用量及抗坏血酸用量优化工艺参数,确定最优条件为反应温度60 °C、反应时间20 min、SDS用量0.3 g、抗坏血酸用量2.11 g。原理方面,抗坏血酸还原银离子生成银原子,SDS通过疏水链结合于银颗粒表面,其亲水基团形成静电斥力抑制团聚;超声与微波协同作用加速传质,促

进均匀成核。各工艺参数影响显著：60℃时成核速率适宜，粒径最小（41.2 nm）；20 min 的反应时长使成核与生长达到平衡，粒径分布较窄；SDS 用量为 0.3 g 时分散效果最佳，过量易导致团聚；抗坏血酸用量为 2.11 g 时还原速率适中，粒径最小且分布均匀。该方法高效、简便且环保，解决了传统化学法反应时间长、产物品型不完整等问题，对纳米银粉的产业化及应用意义重大。

张逸翀^[21]选用硝酸银为银盐，以抗坏血酸-葡萄糖-柠檬酸钠为混合还原剂，SDS 为包覆剂，二乙醇胺（DEA）为反应速率调节剂。通过双容器流速控制实现产业化生产，在转速 900 r/min、pH 值 10.21 的条件下，制得粒径 100~200 nm 的均匀银粉。研究表明，DEA 可调节反应速率，促进还原剂活化，加速银离子均匀成核；SDS 通过空间位阻与静电排斥作用抑制团聚。该银粉与聚醋酸乙烯酯（PVAc）混合制成的浆料，在 140℃下烧结 25 min 后，方阻达 12.41 mΩ，体积电阻率为 $6.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外，此方法通过双容器流速控

制实现产业化生产，已制得粒径 164.2 nm、包覆层含量 0.133% 的银粉，并应用于太阳能电池 550℃烧结工艺，但规模化生产的稳定性与成本仍需进一步优化。

李成燕等^[22]采用一步还原法，以硝酸银为银源、乙二醇为还原剂、PVP 为保护剂。将 PVP 溶解于乙二醇后加入硝酸银，在油浴中进行反应，产物经离心（4000 r/min，30 min）、乙醇清洗及真空干燥处理得到银粉。该实验机理上，乙二醇高温下还原银离子生成银原子，PVP 通过极性基团与银颗粒配位，诱导其向球形生长，且分子量为 58000 的 PVP 因空间位阻较强，调控效果优于分子量为 10000 的 PVP（后者易使产物形成棒状颗粒）。工艺优化结果表明，当反应温度为 165℃、反应时间为 60 min、PVP 与硝酸银质量比为 4:1 时，可制得平均粒径 137 nm 的均匀球形银粉。该方法中，不同反应时间和反应温度对纳米银形貌的影响示意分别如图 2、图 3 所示。此方法制备的纳米银粉粒径可控，分散性极佳。

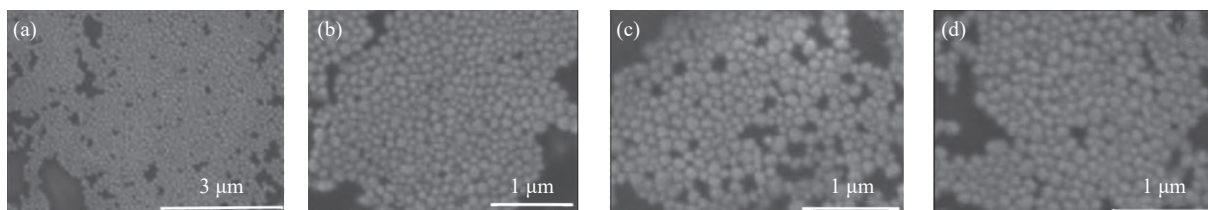


图 2 不同反应时间对纳米银形貌的影响^[22]: (a) 30 min; (b) 50 min; (c) 60 min; (d) 70 min

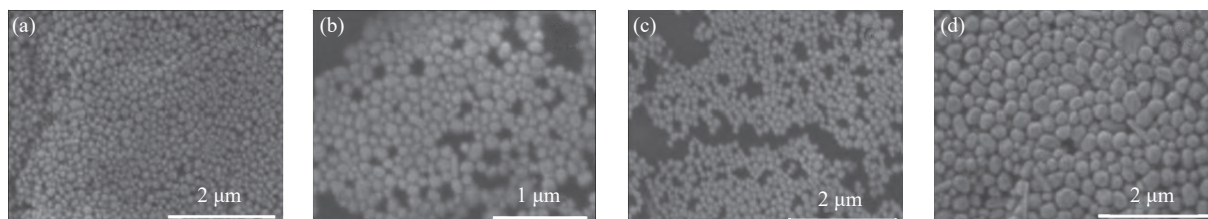


图 3 不同反应温度对纳米银形貌的影响^[22]: (a) 155 °C; (b) 160 °C; (c) 165 °C; (d) 170 °C

王轩禹等^[23]在非水溶液体系中，以丙三醇为溶剂和还原剂、硝酸银为银源、PVP 为分散剂，采用晶种法制备球形银纳米颗粒。制备分 2 步：首先制备银纳米晶种，将硝酸银溶于丙三醇形成前驱体溶液，稀释后加入 PVP，滴加硼氢化钠的乙醇溶液反应得到晶种液；随后以晶种为基础，取生长液加入分散剂和晶种液，200℃下加热还原 1 h，产物经离

心、洗涤、干燥后获得银粉。原理方面，丙三醇在高温下还原性增强，可稳定还原银离子，其高黏度能阻碍银粒子运动，减少碰撞团聚；PVP 通过 N、O 原子与银粒子配位，形成空间位阻抑制团聚，并诱导其向球形生长。工艺参数影响显著：相较于 SDS 和柠檬酸钠，采用 PVP 能制备出粒径均匀、分散性好的类球形银粉；生长液浓度升高会导致粒径

分布变宽；晶种加入量增加可使粒径更均匀，球形度提高。研究结论显示，该方法成功制备出分散性良好、粒径约 70 nm 的球形银纳米颗粒，该纳米颗粒为面心立方结构且纯度高。非水溶液体系有效解决了传统水相法的团聚问题，所制银粉在电子浆料等领域具有应用潜力。但该反应需在 200 °C 高温下进行，能耗较高，且丙三醇高温下的稳定性可能影响长期工艺重复性，相比室温工艺成本更高。

综上所述，纳米球型银粉在制备与低温烧结应用中具有显著优势：高比表面积可降低烧结活化能，促进颗粒在 ≤ 200 °C 下互联，提升导电网络致密性；通过分散剂调控，多种方法可实现 50~200 nm 的粒径精准控制，适配不同低温银浆需求。但其劣势亦不容忽视：纳米颗粒易团聚，需依赖 PEG、PVP 等分散剂提高其稳定性，但其对于分散效果的提升有局限性；部分制备工艺（如非水体系高温反应）能耗较高，会增加生产成本；部分制备工艺还未经过规模化生产验证，批产工艺稳定性有待提高。

纳米片状银粉

纳米片状银粉因二维层状结构具有高面接触特

性，可显著降低颗粒间的接触电阻，同时其片层堆叠形成的孔隙为低温烧结时银原子扩散提供空间，在高导电性低温银浆中应用广泛。

刘庆滨等^[24]采用分步液相还原法制备六方片状纳米银粉，分晶种制备与生长 2 个阶段：晶种制备阶段，将硝酸银、柠檬酸钠、过氧化氢溶液混合，加入硼氢化钠溶液（硼氢化钠与硝酸银摩尔比为 2 : 1），反应 5 min 得到银晶种；生长阶段，取晶种溶液，加入柠檬酸钠、抗坏血酸，调节 pH 为 8，滴加硝酸银溶液，反应 30 min 后经处理得到产物。不同柠檬酸钠与硝酸银摩尔比条件下所得纳米银粉示意如图 4 所示。该方法机理如下：晶种制备阶段，过氧化氢刻蚀不稳定颗粒，促进各向异性生长，硼氢化钠快速还原形成孪晶结构；生长阶段，柠檬酸钠选择性吸附银的 (111) 晶面，抑制其生长，引导银原子沿 (100) 和 (110) 晶面定向生长，形成六方片状；pH 值通过调控抗坏血酸的还原性影响粒径，pH 升高则粒径减小。该方法制得的片状银粉平均边长为 40~60 nm，结晶度高，作为导电填料加入低温银浆后，因面接触特性，180 °C 烧结后的方阻较球形银粉降低 30%，适用于高导电需求场景。

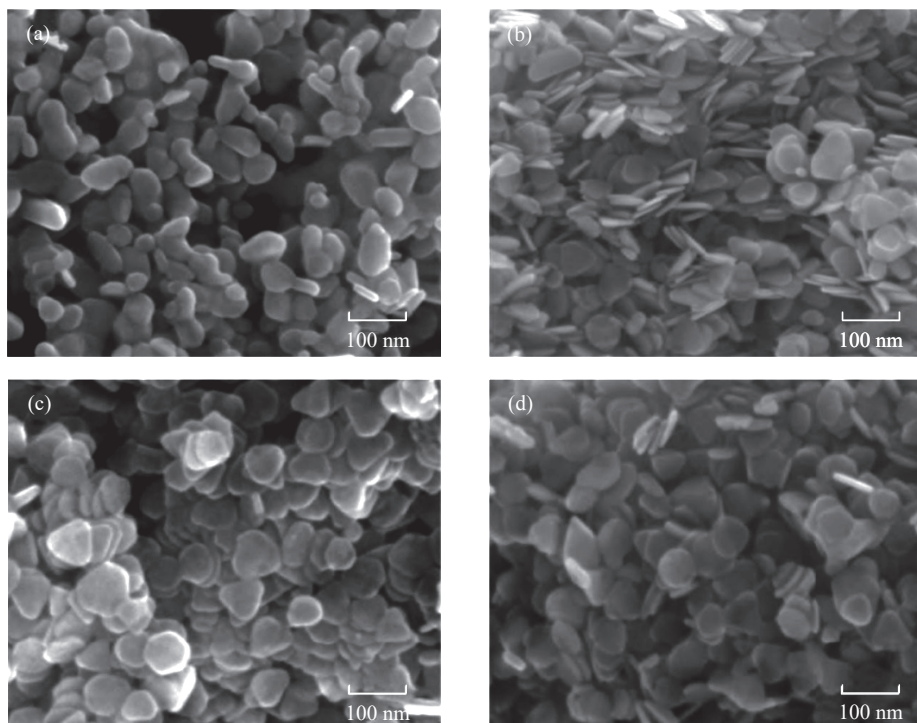


图 4 生长阶段不同柠檬酸钠与硝酸银摩尔比条件下所得纳米银粉扫描电子显微镜图像^[24]: (a) 0 : 1; (b) 1 : 1; (c) 2 : 1; (d) 4 : 1

刘智妍^[25]采用金属盐还原法在室温下制备银纳米片,设计2种方案:方案1以葡萄糖为还原剂、硝酸铝为诱导剂,在银氨溶液中反应(硝酸银浓度为0.12 mol/L,硝酸铝浓度为0.2 mol/L);方案2以双氧水为还原剂、硝酸铝为诱导剂,采用正向快速加料法(硝酸银浓度为0.12 mol/L,双氧水质量分数为5%)。2种方法制备银粉的透射电子显微镜图像如图5所示。机理分析表明,硝酸铝原位生成的氢氧化铝选择性吸附银的(111)晶面,阻碍该晶面生长,促使银原子沿(100)和(110)晶面生长形成片状结构;葡萄糖还原速率较慢,生成不规则银片(与堆垛层错相关);双氧水还原速率快且均匀,结合双孪晶种子的六重对称性,诱导生成六边形银片。其中,双氧水制备的银纳米片粒径小、分散性更优,其60%填充量的低温银浆经200℃烧结后,体积电阻率达 $5.2 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$,优于葡萄糖还原产物,适合批量制备。

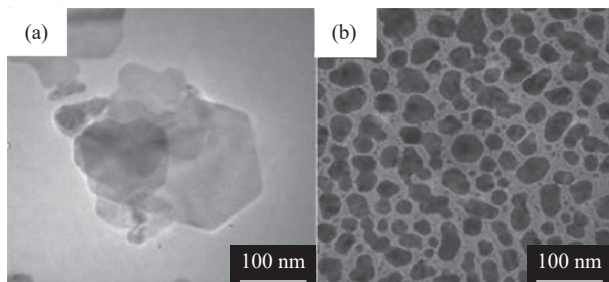


图5 不同还原剂所得样品的透射显微镜图像^[25]: (a) 加入葡萄糖; (b) 加入双氧水

周启航^[26]采用直接还原法制备纳米银片,以硝酸银为银源、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂兼还原剂、PVP为包覆剂、氯化铁为反应控制剂。制备时,将硝酸银、PVP、氯化铁溶于DMF,在120℃油浴中反应2 h,产物经离心、洗涤后,采用不同浓度硼氢化钠(NaBH_4)溶液处理纳米银片以去除表面PVP包覆层,不同硼氢化钠浓度处理后纳米银片的扫描电子显微镜图像如图6所示。该反应过程中,PVP选择性吸附银的(111)晶面,抑制其生长形成片状结构;氯化铁通过 Cl^- 与 Ag^+ 形成 AgCl 胶体,调控 Ag^+ 浓度; NaBH_4 中的H取代PVP与银的配位键,使烧结起始温度从270.1℃降至191.8℃。将该银片与微米银片按质量比为

8:2复配,加入环氧树脂基体制备导电胶,60%填充量时体积电阻率为 $8.02 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,剪切强度为41.02 MPa,高温老化后性能衰减率<25%,适用于电子封装用低温银浆。

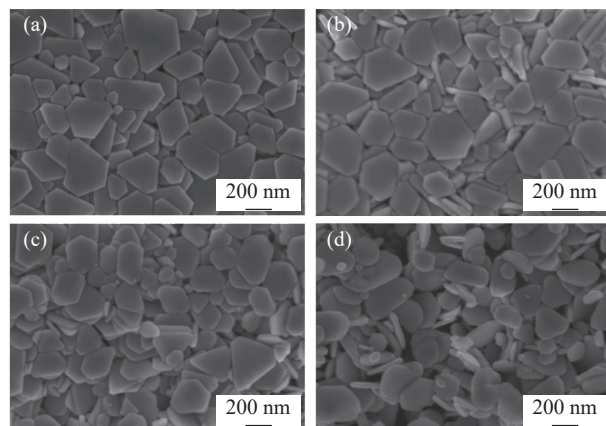


图6 采用不同 NaBH_4/Ag 摩尔比处理后纳米银片的扫描电子显微镜图像^[26]: (a) 0; (b) 80:1; (c) 70:1; (d) 60:1

纳米树枝状银粉和纳米银线

纳米树枝状银粉是指具有纳米分枝的树枝状银粉,其与纳米银线凭借高长径比的三维结构,可在低填充量下形成连续导电网络,降低渗流阈值;同时,其分枝或线性结构为银原子扩散提供通道,增强低温烧结活性,适用于柔性电子等对柔性导电性均有要求的场景。

龚希珂^[27]以硝酸银为银源、羟胺为还原剂制备树枝状银粉,通过调控羟胺与硝酸银摩尔比(1:1、1:4、1:8)控制分枝结构。制备时,将羟胺溶液滴入浓度为0.06 mol/L的硝酸银溶液,控制反应温度为25℃,搅拌30 min后处理得到产物。该反应中,羟胺凭借强还原性快速将银离子还原为银原子并形成纳米晶种;随后羟胺选择性吸附于银的(111)晶面,促使银原子优先沿该晶面沉积,形成主干-分枝结构:在摩尔比1:1时为一级结构(海胆状),1:4时为二级结构(含二级分枝),1:8时为三级结构(含三级分枝),如图7、图8所示。三级结构树枝状银粉的比表面积达 $6.312 \text{ m}^2/\text{g}$,在80℃即可发生烧结互联,通过分枝边缘融合形成连续网络;将其作为导电填料加入环氧树脂基体,150℃下固化60 min后,渗流阈值低

至 10% (传统银片导电胶需 30% 以上), 70% 填充量时体积电阻率达 $2.59 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 高温高湿老化

1000 h 后电阻率变化率 $< 20\%$, 可适用于柔性电子封装。

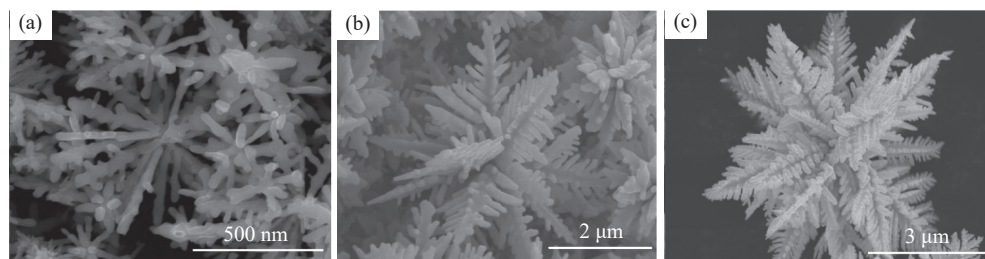


图 7 不同羟胺与硝酸银摩尔比下产物的扫描电子显微镜图像^[27]: (a) 1:1; (b) 1:4; (c) 1:8

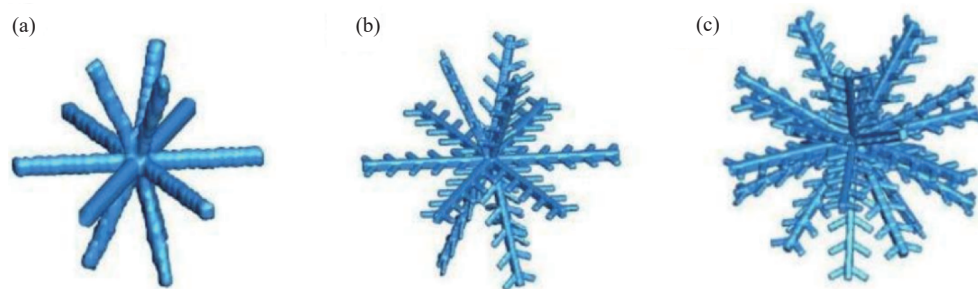


图 8 3 种多级结构模型示意图^[27]: (a) 一级结构; (b) 二级结构; (c) 三级结构

李幸师^[28]采用醇热法制备纳米银线, 以硝酸银为银源、丙三醇为还原剂、PVP 为保护剂、 FeCl_3 为抑制剂。将硝酸银、PVP、 FeCl_3 溶于丙三醇, 加热至 210°C (升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 反应 3 h 后经处理得到产物。机理上, PVP 选择性吸附银的 (100) 晶面, 抑制该晶面生长, 促使银原子沿 (111) 晶面生长形成线结构; FeCl_3 调控银离子还原速率, 促进多重孪晶晶种生成, 保障纳米线各向异性生长。优化工艺下制得直径为 40 nm、长度为 12 μm 的纳米银线 (如图 9 所示), 将其与经戊二酸处理的片状银粉按 1:6 质量比复配, 加入环氧改性有机硅树脂制备导电胶, 160°C 下固化 2 h 后, 60% 填充量时体积电阻率达 $7.75 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 250°C 时电导率与剪切强度最优, 高温性能优于纯银粉导

电胶, 这归因于纳米银线增强体系的交联密度, 适用于低温银浆场景。

特殊形貌高活性银粉

特殊形貌银粉指整体呈球形或类球形, 但表面或内部具有多孔、分枝等纳米次级结构的银粉, 如杨梅状、花状、空心结构等。这类结构通过多级孔隙或分枝纳米结构提升比表面积, 同时保留类球形的良好流动性, 兼顾印刷适性与低温烧结活性。

Dong 等^[29]采用化学还原法制备出杨梅状多孔银粉 (AgMPs), 以硝酸银为银源、抗坏血酸为主要还原剂、柠檬酸为辅助还原剂与形貌调控剂、硝酸钠为聚集促进剂。制备过程中, 先将硝酸银溶液与含抗坏血酸、柠檬酸的混合溶液在室温下混合, 搅拌反应 30 min 后经离心、洗涤、干燥后获得产物。该方法原理如下: 抗坏血酸的共轭体系提供电子将 Ag^+ 还原为 Ag^0 并形成银晶种; 柠檬酸因还原性较弱, 主要通过羧基优先吸附于银晶种的 (111) 晶面, 抑制该晶面生长, 引导银原子沿 (100) 晶面定向生长为银纳米棒; 随后纳米棒通过取向附着机制自组装, 沿相同晶面对齐并经旋转重排形成放射状

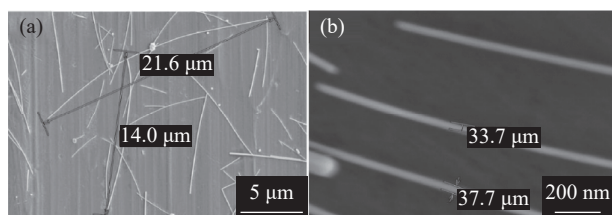


图 9 最佳制备工艺制备的纳米银线形貌图^[28]: (a) 长度测量; (b) 直径测量

结构，硝酸钠促进纳米棒聚集，柠檬酸则抑制过度团聚；反应后期，奥斯特瓦尔德熟化使小纳米棒溶解、大纳米棒持续生长，纳米棒间隙形成孔隙，最终形成内部孔隙率达 17.54% 的类球形杨梅状结构，具体反应模型如图 10 所示，AgMPs 形貌如图 11 所示。该方法制备的 AgMPs 比表面积达 $2.5389 \text{ m}^2/\text{g}$ ，为普通银亚微米颗粒的 3.84 倍，丰富的表面原子使

其在 149.7°C 即可通过表面扩散形成烧结颈；有机涂层在 $150\sim 210^\circ\text{C}$ 解吸后，银表面与氧气反应生成 Ag_2O ，分解后氧原子渗透晶界形成 Ag-O 流体，进一步促进银原子扩散。在低温银浆中，该银粉 250°C 烧结后接头剪切强度达 112.50 MPa ，且因孔隙保留降低弹性模量 ($15.11\sim 29.61 \text{ GPa}$)，可缓解热应力，适用于电子封装的低温烧结工艺。

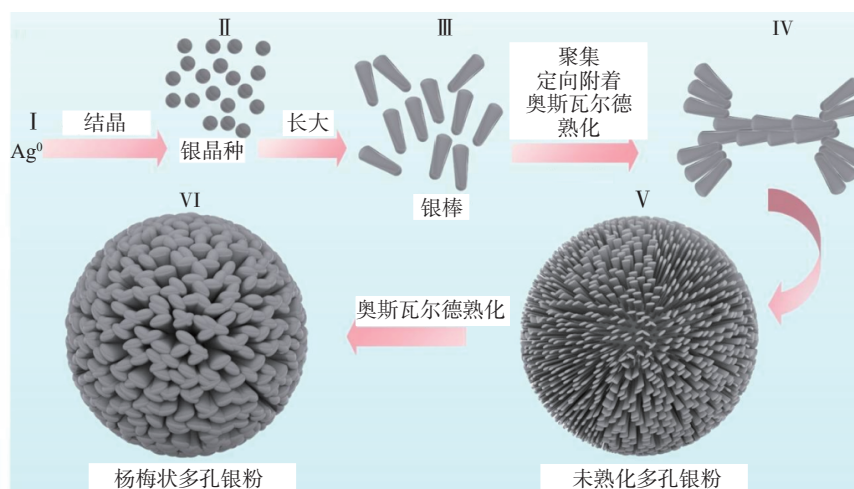


图 10 杨梅状多孔银粉组装示意图^[29]

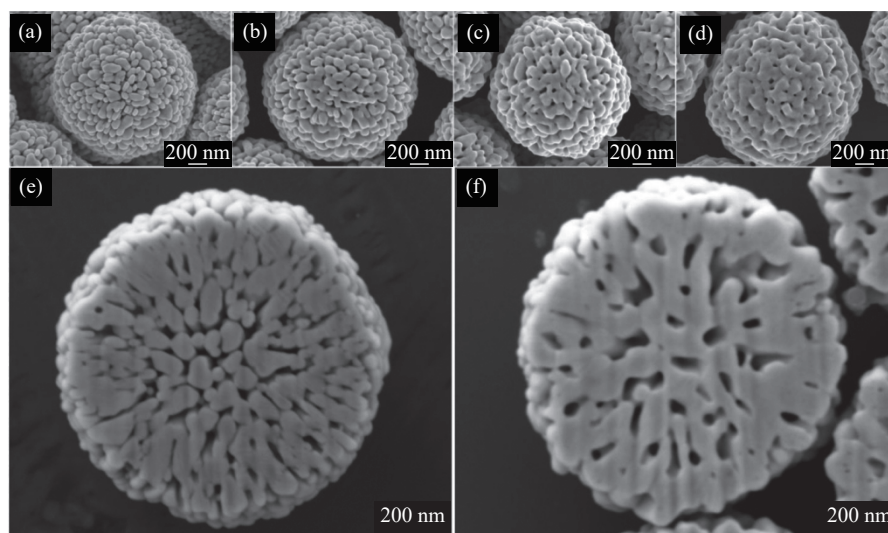


图 11 杨梅状多孔银粉在 150°C 下加热不同时间的表面形貌及截面形貌扫描电子显微镜图像^[29]：(a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 加热 0 min 银粉截面形貌, (f) 加热 10 min 银粉截面形貌

邓玉斌^[30]采用室温液相还原法制备花状银粉，以硝酸银为银源、柠檬酸钠为配位剂、水合肼为还原剂。通过调控硝酸银浓度 ($0.05\sim 0.2 \text{ mol/L}$)、pH 值 ($8\sim 10$)、水合肼与硝酸银摩尔比 ($2:1\sim 5:1$)，

在室温下反应 20 min 获得产物。该反应机理仍依赖于柠檬酸钠与银离子形成稳定络合物，缓慢释放银离子；水合肼作为强还原剂，将银离子还原为银原子，在柠檬酸钠的选择性吸附作用下，银原子优先沿 (111)

晶面生长,形成一级结构为 100 nm 左右“花瓣状”片层、二级结构为 20~30 nm“鳞片状”颗粒的花状结构。应用中,该花状银粉 25 °C 开始烧结,150 °C 时二级结

构消失、片层增厚,200 °C 时熔缩为类球形颗粒,具体过程如图 12 所示。该银粉适用于柔性基板的低温快速固化,在柔性电子印刷领域展现出潜力。

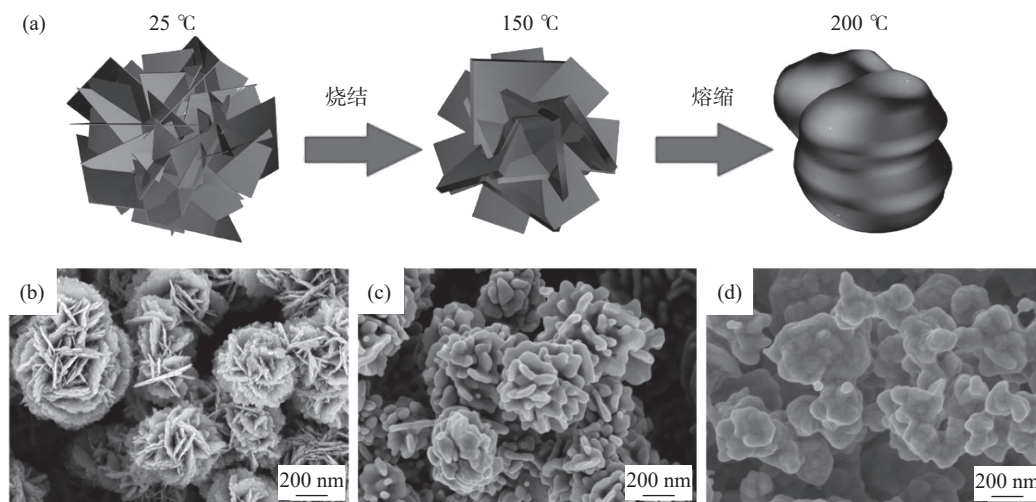


图 12 银花烧结熔缩行为示意图 (a) 及在不同温度下扫描电子显微镜图像: (b) 室温下; (c) 150 °C 保温 30 min; (d) 200 °C 保温 30 min^[30]

张梦梦等^[31]采用绿色液相还原法宏量制备高分散微米银粉,并探究其与纳米银粉的复配性能。实验以硝酸银为银源、抗坏血酸为还原剂、阿拉伯树胶(GA)为分散剂,在室温下反应:将硝酸银与GA的混合溶液快速倒入抗坏血酸溶液,用氨水调节pH值至3.45,反应30 min后经处理得到产物,如图13所示。最优工艺条件为硝酸银浓度1 mol/L、抗坏血酸浓度1.2 mol/L、GA与硝酸银质量比0.4,此时可制得粒径1~2 μm、分散性良好的球形微米银粉。该方法机理如下:抗坏血酸与银离子发生氧化还原反应生成银原子;GA通过C=O基团与银粒子配位,同时凭借长链结构形成空间位阻,阻碍颗粒聚集。将该微米银粉(质量分数为70%)与商用纳米银粉(质量分数为5%)复配作为导电填料,纳米银粉填充微米银粉间隙,提高堆垛密度,

银浆在730 °C下烧结后电阻率低至 $1.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$,且因微米银粉的高分散性,浆料印刷性优异,适用于电子元件互联封装。

巢云秀等^[32]以硝酸银为银源、硫酸亚铁为还原剂,在柠檬酸和PVP的保护下,于水相中一步合成花枝状纳米银。制备方法如下:先配制硝酸银与硫酸亚铁水溶液,在硫酸亚铁溶液中加入柠檬酸和PVP,室温下将混合液快速倒入硝酸银溶液,调节pH值至1,搅拌后经离心、洗涤、烘干后得到产物。该银粉为纯面心立方相,形貌呈花枝状,粒径2~3 μm,由厚度约50 nm的片状树枝交错组成,分散性良好,如图14所示。该反应过程中,柠檬酸与银离子形成螯合物,硫酸亚铁将银从螯合物中还原出来,利用柠檬酸根和PVP的选择性吸附原理抑制生长,并结合硝酸的刻蚀作用,使银实现各向异性生长并自组装为花枝状结构。该方法操作简单、条件温和,且制备的花枝状纳米银在4-硝基苯酚加氢反应中表现出优异的催化活性,在催化领域具有较大的应用潜力。

李晓凯^[33]通过液相还原法制备空心介孔银粉,以硝酸银为银源、抗坏血酸为还原剂、GA为分散剂与结构导向剂。制备时,将GA溶液与硝酸银溶液混合,在搅拌下滴加抗坏血酸溶液(银离子与还原

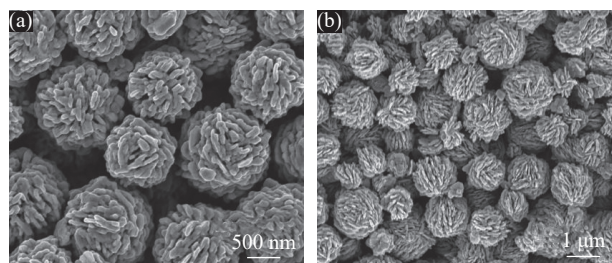


图 13 不同银源浓度下银粉的扫描电子显微镜图像^[31]: (a) 1.0 mol/L; (b) 1.5 mol/L

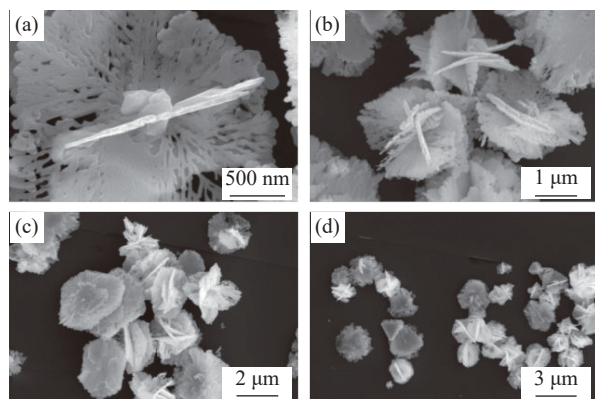


图 14 花枝状银粉在不同放大倍数下的扫描电子显微镜图像^[32]

剂摩尔比为 2:1), 控制反应温度为 50 °C、pH 为 5.0, 反应 1 h 后经处理后得到产物。该研究认为, 在低浓度银离子 (0.5 mol/L) 条件下, GA 通过氢键与银粒子表面结合, 同时其长链在颗粒表面形成空间位阻, 抑制径向均匀生长, 使银原子优先在颗粒外层沉积, 形成核壳空心结构。该银粉在低温银浆中质量分数占比为 60% 时, 经 180 °C 烧结后形成致密导电网络, 方阻低至 (2.97±1) mΩ, 空心结构能提升颗粒填充效率, 减少孔隙; 但规模化生产时存在放大效应, 发生团聚的大颗粒增多, D_{90} (银粉中 90% 的颗粒粒径小于或等于该数值) 从 8.02 μm 增至 30.47 μm, 工艺稳定性有待提升。

结束语

(1) 纳米球形银粉: 优势在于高比表面积可降低烧结活化能 (≤200 °C 即可快速互联), 粒径可控 (50~200 nm) 且适配多种低温场景; 劣势为易团聚, 高温制备工艺能耗较高, 部分工艺有待规模化验证。

(2) 纳米片状银粉: 优势在于高面接触特性降低接触电阻, 片层堆叠孔隙为银原子扩散提供空间, 180 °C 烧结后方阻较球形银粉显著降低。

(3) 纳米树枝状银粉与银线: 优势在于高长径比构建三维导电网络, 渗流阈值低至 10%, 80 °C 即可烧结互联, 柔性场景下电阻稳定性优异; 劣势为树枝状结构易团聚, 银线制备需 210 °C 高温加热, 能耗较高。

(4) 特殊形貌银粉优势在于杨梅状孔隙、花状片层等多级结构显著提升比表面积与烧结活性 (如

杨梅状银粉 149.7 °C 即可烧结), 适配柔性基底与精细布线; 放大生产时团聚大颗粒增加 (如空心银粉 D_{90} 增幅较大), 多孔结构可能降低力学强度。

结合目前低温烧结用高活性银粉的研究进展, 未来发展可从以下 3 个方面推进。首先, 深入研究特殊形貌银粉, 通过精准调控分散剂浓度、pH 值及反应温度等参数, 或开发连续流反应装置, 提升杨梅状、花状等结构的规模化制备均一性; 结合原位表征揭示其多级结构的低温烧结机理, 优化孔隙率与力学强度的平衡, 推动其在 HJT 电池与柔性电子中的应用。其次, 拓展低成本替代材料, 重点开发银包铜粉, 通过优化镀层致密性与抗氧化处理, 降低银耗成本并适配 200 °C 以下低温烧结工艺。最后, 聚焦工艺绿色化与性能协同优化, 开发无分散剂合成技术以减少有机残留对烧结活性的影响, 进一步提升低温银浆的导电稳定性与可靠性, 助力光伏、微电子封装等领域的产业化落地。

参考文献

- [1] 王光远, 韩安军, 刘文柱, 等. 银粉对硅异质结太阳能电池用低温银浆的影响综述. 太阳能学报, 2024, 45(2): 489
- [2] 陈聪. 低温导电浆料助力 HJT 电池技术创新//第十八届中国太阳级硅及光伏发电研讨会 (18thCSPV) 论文集. 上海: 上海市太阳能学会, 2022
- [3] 徐卓, 杨伟光, 白龙, 等. HJT 太阳能电池技术的发展现状及未来展望. 太阳能, 2024(6): 5
- [4] 马岩, 王军东, 胡楠, 等. 异质结电池电极银浆用亚微米级球形银粉的制备. 粉末冶金工业, 2025, 35(2): 114
- [5] 全思齐. 柔性电子中低温固化型导电银浆的制备及对组分的研究 [学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2024
- [6] 丁祥朔. 基于协同增强效应的高导电导热低温固化银浆制备与应用 [学位论文]. 西安: 西安工业大学, 2024
- [7] 徐贤哲. 液相激光烧蚀法制备银及银铜纳米颗粒及其在柔性印刷电子中的应用 [学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2022
- [8] 邹燕清. 柔性电路用低温导电银浆的制备及其性能的研究 [学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2021
- [9] 林涛. 太阳能电池用低温固化银浆的制备及性能研究 [学位论文]. 长沙: 中南大学, 2014
- [10] 袁凯, 王瑾, 游立, 等. 厚膜浆料用高质量均一金粉的制备. 金属世界, 2024(3): 72
- [11] 高于珺, 冯静静, 刘峰, 等. 低温共烧陶瓷 (LTCC) 用电极银浆研究进展. 电子元件与材料, 2022, 41(11): 1133
- [12] 卢涛. 液相还原法制备高分散超细银粉工艺研究 [学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2020

- [13] 廖云红. 银微纳米材料的可控制备与性能研究 [学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2020
- [14] 苗祥森, 孙莹, 张雪勤. 低温固化导电银浆体系研究进展. 中国胶粘剂, 2023, 32(5): 63
- [15] 孟宪伟, 刘世铎, 张泽磊, 等. 不同维度的银微纳米材料研究进展. 贵金属, 2020, 41(1): 77
- [16] 尹超, 李雪嵩, 高健宝, 等. 片状银粉制备方法的研究进展. 黄金, 2024, 45(3): 1
- [17] 杜泽凡, 潘明熙, 黄惠, 等. 树枝状银粉及表面处理对导电银胶的性能影响. 功能材料, 2023, 54(5): 5210
- [18] 张愿成, 涂小平, 刘玉杰, 等. 纳米银粉的制备及在太阳能背面银浆中的应用. 电工材料, 2019(1): 3
- [19] 赵爽, 严彪. 液相还原法制备高纯度微纳米银粉的研究. 太原理工大学学报, 2015, 46(3): 263
- [20] 晏璐, 郑威猛, 王家伟, 等. 纳米银的超声微波辅助化学还原法合成及表征. 广东化工, 2022, 49(4): 23
- [21] 张逸翾. 高性能银粉在低温/光伏银浆领域的应用研究 [学位论文]. 天津: 天津理工大学, 2024
- [22] 李成燕, 魏家昌, 陈悦, 等. 纳米银粉的一步还原法制备工艺研究. 化工管理, 2022(10): 142
- [23] 王轩禹, 王开军, 朱家军, 等. 非水溶液体系中晶种法制备球形银纳米颗粒. 贵金属, 2024, 45(1): 35
- [24] 刘庆滨, 朱一民, 韩跃新, 等. 分步液相还原法制备六方片状纳米银粉工艺研究. 有色金属(选矿部分), 2024(5): 190
- [25] 刘智妍. 银纳米片的制备及形貌演化研究 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2021
- [26] 周启航. 纳米银片的制备及其在环氧树脂基导电胶中的应用 [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023
- [27] 龚希珂. 具有纳米分枝结构的树枝状银及其导电复合材料 [学位论文]. 郑州: 华北水利水电大学, 2017
- [28] 李幸师. 片状银粉混合纳米银线对导电胶的性能影响研究 [学位论文]. 深圳: 深圳大学, 2016
- [29] Dong B L, Li H S, Dong C Q, et al. Highly active bayberry-like porous silver microparticles for fabricating sintered silver with dispersed nanopores and adjustable Young's modulus. *Rare Met*, 2025, 44(7): 5078
- [30] 邓玉斌. 花状银粉的可控制备及其在柔性电子印刷领域应用的研究 [学位论文]. 北京: 清华大学, 2018
- [31] 张梦梦, 纪丁愈, 李照枝, 等. 高分散微米银粉的宏量制备及其烧结性能研究. 电子元件与材料, 2023, 42(7): 825
- [32] 巢云秀, 杨宏伟, 原禧敏, 等. 花枝状纳米银的制备及对 4-硝基苯酚加氢反应的催化性能. 材料导报, 2019, 33(S1): 307
- [33] 李晓凯. 银微纳米材料的制备与导电性能研究 [学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2023

作者简介: 王微 (1994—), 女, 湖北省武穴人, 2019 年毕业于华中科技大学材料学专业, 研发工程师。主要研究方向: 金属材料, 微纳米粉体。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; E-mail: 1115251437@qq.com。

董思思 (1990—), 女, 湖北省武汉人, 2011 年毕业于中南财经政法大学法律事务专业, 通信地址: 湖北省武汉市武昌区洪山路; E-mail: 25494227@qq.com。

通信作者: 朱佩佩 (1988—), 女, 湖北省武汉人, 2018 年毕业于武汉理工大学材料科学与工程专业, 研发工程师。主要研究方向: 功能材料, 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: 523192486@qq.com。