

## 高分散球形银粉制备研究

向红印, 高官明, 吴涛, 周少强, 万良标  
(深圳中金岭南科技有限公司, 广东 深圳, 518122)

**摘要:** 采用液相化学还原法, 以一乙醇胺为分散剂和 pH 值调节剂, 用对苯二酚直接还原硝酸银制备高性能球形银粉。研究了一乙醇胺添加量对银粉性能的影响, 在一乙醇胺添加量为硝酸银质量的 250% 时, 可以制得平均粒径  $D_{50}$  为 1.49  $\mu\text{m}$ , 松装密度达到 2.16  $\text{g}/\text{cm}^3$  的规则球形银粉。通过 X 射线衍射(XRD)和能谱仪(EDS)分析表明, 银粉纯度高, 杂质含量少。扫描电镜(SEM)表征发现, 银粉结晶度高, 呈规则的球形颗粒, 团聚少, 分散性能好。将所得银粉制备成太阳能电池电极银浆, 通过丝网印刷在硅片上, 测量其方阻为 5.26  $\text{m}\Omega/\square$ , 满足制作太阳能电池电极银浆的电性能要求。

**关键词:** 金属材料; 球形银粉; 太阳能银浆; 高分散; 化学还原法

**中图分类号:** TG146.3<sup>+2</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0010-04

### Preparation of Highly Dispersed Spherical Silver Powders

XIANG Hongyin, GAO Guanming, WU Tao, ZHOU Shaoqiang, WAN Liangbiao  
(Shenzhen Nonfemet Technology Co. Ltd., Shenzhen 518122, Guangdong, China)

**Abstract:** Using hydroquinone and mono-ethanolamine as the dispersant and pH regulator, the high performance spherical silver powders were prepared by chemical reduction. The effects of mono-ethanolamine addition on the silver performance were studied. The results showed that the spherical silver powders of 1.49  $\mu\text{m}$  in average particle size and 2.16  $\text{g}/\text{cm}^3$  in bulk density were obtained under the conditions of the adding amount of mono-ethanolamine was 250% of silver nitrate amount. XRD, EDS, and SEM analyses indicated that the silver particles are spherical shape, they have high purity, low impurity content, high crystallinity and good dispersity. The electrode silver paste prepared by these silver powders was screen printed on the silicon wafer, the square resistance of it is 5.26  $\text{m}\Omega/\square$ , it satisfies electric requirement of electrode silver paste for solar cells.

**Key words:** metal materials; spherical silver powders; silver paste for solar cells; high dispersion; chemical reduction

太阳能电池是一种能将太阳能转换成电能的半导体器件, 在阳光照射条件下太阳能电池内部会产生光生电流, 通过电极可直接将电能输出。为了将太阳能电池生产出来的光生电流引出, 就必须在太阳能电池表面制作正反电极。正反电极是在太阳能电池表面通过丝网印刷导电银浆, 并通过高温烧结等工艺与基材形成欧姆接触。然而电极要求印刷的栅线非常窄, 所以对银粉性能要求非常苛刻, 现有

银粉难以达到其使用要求。目前我国太阳能电池电极银浆用银粉都从国外进口, 其价格相当昂贵。国内也有一些企业在这方面做了不少研究, 但总体性能与国外进口产品相比还存在较大差距。

我国的银粉和电子浆料研究开发始于 20 世纪 60 年代初, 80 年代和 90 年代进入快速发展阶段<sup>[1-2]</sup>。特别是 20 世纪 70 年代, 随着我国光伏发电产业的迅猛发展, 银粉的研发, 特别是在高品质银粉的研

发, 与国外差距较大, 远远不能满足需求<sup>[3]</sup>。所以在国内开发与批量生产这种高质量的银粉具有必要性和经济可行性。本文采用对苯二酚为还原剂, 以一乙醇胺为分散剂和 pH 值调节剂, 制备了高性能球形银粉, 并用这一银粉调制太阳能电极导电银浆。

## 1 实验

### 1.1 试剂与设备

实验材料: 标准多晶硅片, 156×156 mm; 硝酸银, 分析纯, 上海精细化工研究所; 对苯二酚, 分析纯, 上海强顺化学试剂有限公司; 一乙醇胺、硝酸, 分析纯, 西陇化工; 乙基纤维素, 分析纯, 美国陶氏化学。所用玻璃料为自制。蒸馏水为自制。

主要设备: JB50-D 型电动搅拌机(上海科仪厂); RSK2005-0510 型网带烧结炉(合肥恒力电子有限公司); SG-150 型三辊轧机(广州新明兴机械有限公司); 34401A 型四探针数显万用表(美国安捷伦(Agilent)公司); Rise2002 激光粒度仪(济南润之公司); XL30ESEM-TEM 电子显微镜(荷兰飞利浦公司); D/max-3B 型 X 射线衍射仪(日本理学)。

### 1.2 银粉的制备

将 40 g 硝酸银溶于 200 mL 蒸馏水中, 并搅拌均匀, 加入一乙醇胺作为分散剂和 pH 值调节剂; 再将 20 g 对苯二酚溶于 200 mL 蒸馏水中, 在搅拌条件下, 将对苯二酚溶液迅速加入硝酸银溶液中, 使其反应 15 min。反应完成后, 静置沉淀, 抽滤, 用无水乙醇反复洗涤沉淀, 于 60℃干燥得到银粉。

### 1.3 银浆的制备

(1) 按配方用量将各组分散剂搅拌均匀, 再经三辊轧机分散达到规定要求的细度和粘度, 即得银导电浆料, 其配方(质量分数)为: 银粉, 86%; 玻璃料, 4%; 有机载体(乙基纤维素+松油醇), 10%。

(2) 银浆制备工艺流程: 试样混料→三辊轧机分散→丝网印刷→干燥→高温烧结。采用膜厚 20 μm、300 目、张力 30 N, 取向角 45° 的不锈钢网版在硅片表面手动印刷 4 mm 宽栅线, 用于银浆方阻的测试。

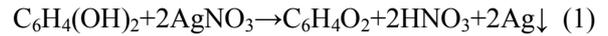
### 1.4 结构表征与性能检测

采用激光粒度仪对银粉进行粒度测试; 采用 X 射线衍射仪对银粉进行 XRD 分析; 采用电子显微镜对银粉进行 EDS 及 SEM 分析; 采用数显万用表测试烧结膜的方阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 银粉制备反应原理

对苯二酚(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)在碱性条件下具有很强的还原性<sup>[4-5]</sup>。它把 Ag<sup>+</sup>还原成单质 Ag 时, 自身被氧化成对苯醌, 同时产生硝酸造成反应体系的 pH 值降低, 其化学反应式为:



由于 pH 值的降低会导致对苯二酚失去还原性, 因此 pH 值的改变会造成反应的终止, 故银粉的形核和生长瞬间完成, 这是实现银粉均匀的先决条件。然而一乙醇胺溶于水, 具有乳化作用, 能阻止银粉的团聚, 同时一乙醇胺水溶液呈强碱性, 可以为还原体系提供强碱性环境。因此这个还原体系能够制备出高性能球形银粉<sup>[6-8]</sup>。

### 2.2 一乙醇胺用量对银粉性能的影响

图 1 显示了一乙醇胺添加量对银粉粒径和松装密度的影响。

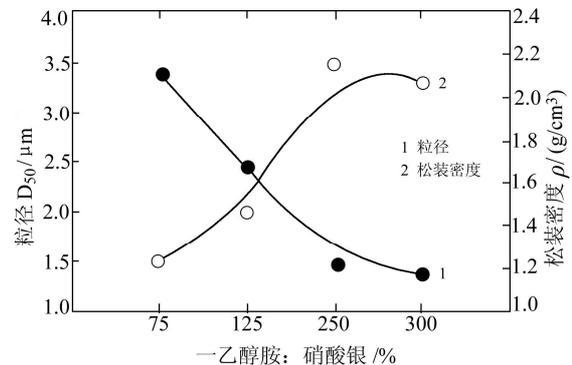


图 1 一乙醇胺添加量对银粉粒径和松装密度的影响

Fig.1 Effects of monoethanolamine addition on silver particle size and bulk density

由图 1 可知, 一乙醇胺对制备银粉的性能有很大的影响。随着一乙醇胺量的增加, 银粉的粒径逐渐减小, 松装密度逐渐增大, 这是因为当一乙醇胺量不够时, 它不足以维持还原体系的 pH 值稳定, 还原体系 pH 值升高, 对二苯酚还原性减弱, 银粉晶核发生长大团聚, 故粒径大, 松装密度小。当一乙醇胺增加到一定量时, 能不断中和还原反应产生的氢离子, 维持体系的 pH 值稳定, 银粉形核结晶迅速, 来不及长大反应已经完成, 故银粉呈现单结晶粒径和较高的松装密度。随着一乙醇胺用量继续增加, 银粉粒度和松装密度趋于稳定, 并没有太大

的影响，但如果一乙醇胺超量，会造成银粉杂质浓度高，导致后续洗涤困难。

综合银粉的松装密度和激光粒度仪测定的粒径结果，一乙醇胺添加量为硝酸银质量的 250%时，制备的银粉具有最优的粒径分布和松装密度，其平均粒径  $D_{50}$  为 1.49  $\mu\text{m}$ ，松装密度达到 2.16  $\text{g}/\text{cm}^3$  的

规则球形银粉。所以后续表征、浆料制作采用这一银粉作为原料。

### 2.3 制备银粉的分析表征

#### 2.3.1 XRD 分析

图 2 为所得银粉的 XRD 图。

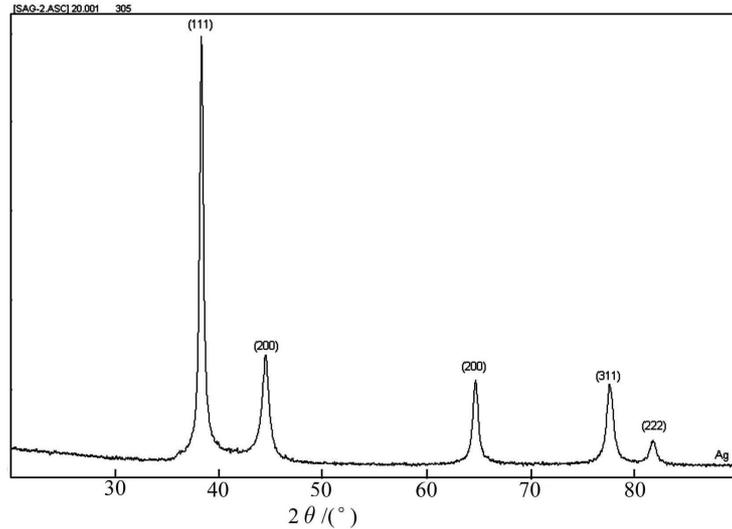


图 2 银粉的 XRD 能谱

Fig.2 XRD pattern of silver particle

图 2 中的特征峰值与银粉的标准晶态卡片 (Ag65-2871) 的峰值完全吻合，说明银粉不存在其它明显的杂质物相衍射峰，银粉的纯度高，杂质含量少。但从 XRD 图不能排除有其它无定形态的杂质存在，因此通过银粉表面 EDS 能谱进一步分析。

#### 2.3.2 EDS 分析

图 3 是银粉表面的 EDS 能谱图。

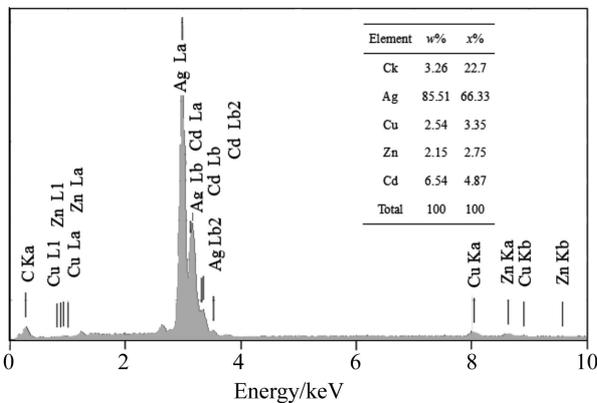


图 3 银粉 EDS 能谱图

Fig.3 EDS spectrum of silver particles

由图 3 可知，银粉表面含有碳元素，说明银粉表面含有一乙醇胺，所以一乙醇胺不仅维持了反应体系的 pH 值，还起到了分散银粉，减少团聚的作用。但银粉表面没有检测到氧元素的存在，银含量高达 85%，说明银粉还原体系中没有产生氧化银，银粉纯度高。再结合 XRD 能谱说明反应制备了纯银粉，无其它杂质相。

#### 2.3.3 SEM 分析

所得银粉的 SEM 图像如图 4 所示。

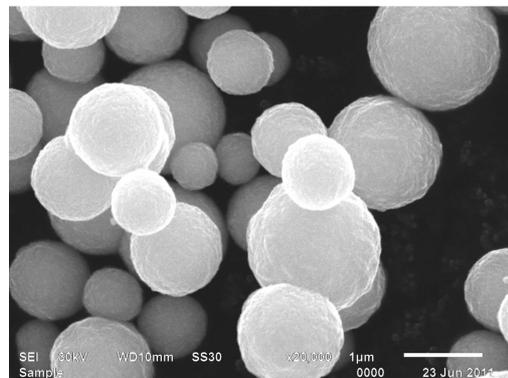


图 4 银粉的 SEM 图像

Fig.4 SEM image of silver particles

由图 4 可知，银粉为单结晶球形，致密度高，分散性较好，无团聚现象，单结晶颗粒的粒径分布为 0.5~1.5 μm，与激光粒度仪测定所得 D<sub>50</sub> 为 1.49 μm 的结果相符。

综合 XRD、EDS、SEM 分析表征结果可知，所制得的银粉综合性能好，可用于制作太阳能电池电极银浆。

### 2.4 银浆方阻的测量

银粉作为太阳能电池电极银浆的主要添加相，它的性能直接影响银浆的性能。将所得银粉按配方与玻璃料、有机载体混合，制成太阳能电池电极银浆，丝网印刷在硅片上，经干燥、高温烧结后，得到膜厚 10 mm 左右的试验材料。

用四探针测试仪检测，其方阻为 5.26 mΩ/□，达到指标要求。由此可见，本方法制得的银粉适于制作太阳能电池电极银浆。

## 3 结论

(1) 采用化学还原法，以对苯二酚为还原剂，用一乙醇胺作为分散剂和 pH 值调节剂，在一乙醇胺添加量逐渐增加时，银粉粒度出现了逐渐减小的趋势，银粉的松装密度逐渐增大后趋于稳定的情况。在一乙醇胺与硝酸银质量比为 250%时，可以制得分散性好，纯度高，平均粒径 D<sub>50</sub> 为 1.49 μm，松装密度达到 2.16 g/cm<sup>3</sup> 的规则球形银粉。

(2) 将制备的银粉配成太阳能电池电极浆料，印刷在硅片上，经干燥、高温烧结成膜后，膜厚 10 mm 左右，测量其方阻为 5.26 mΩ/□，达到太阳能电池电极银浆的电性能指标要求。

### 参考文献：

[1] 赵怀志. 银的主要应用领域和发展现状[J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 118-122.  
Zhao H. Main application fields of silver and current status of development[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(3): 118-122.

[2] 赵怀志. 贵金属粉体材料[M]. 有色金属创刊 50 周年专辑, 北京: 冶金工业出版社, 1999.

[3] 赵德强, 马立斌, 杨君, 等. 银粉及电子浆料产品的现状及趋势[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(6): 54-56.  
Zhao D, Ma L, Yang J, et al. Resent situation and development trends of silver powder and electronic paste[J]. Electronic Components & Materials, 2005, 24(6):54-56.

[4] A Butts. Silver-Economics[M]. New York: Krieger Publishing Co., 1975: 441.

[5] 周国泰. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[6] 纳幕尔杜邦公司. 制备细碎密实球形银粉的方法: CN, 94107556.7[P]. 1995-08-09.

[7] 李明利, 周宇松, 纪松, 等. 球形纳米银粉的制备与微结构研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 33(4): 1-3.  
Li M, Zhou Y, Ji S, et al. Preparation and microstructure of silver nanopowder with spheric morphology[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2010, 33(4): 1-3.

[8] 王火印, 尹嘉平, 赵娜, 等. 利用离子液体制备银粉工艺研究[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 14-17.  
Wang H, Yin J, Zhao N, et al. Research on technique of preparing silver powder by using ionic liquid[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 14-17.

\*\*\*\*\*

## 本刊声明

凡本刊登载的文章，将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群及维普中文科技期刊数据库等全文收录，并供本刊授权和合作媒体使用，本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿，即视为同意将文章编入以上数据库。

《贵金属》编辑部  
2015 年 2 月