

晶硅太阳能电池银浆用银粉的后处理方法综述

毛华明, 何林林, 陈杰, 任宇, 尹俊刚, 杨宏伟*
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 随着晶硅太阳能电池制备技术的发展, 对其导电银浆用银粉的形貌、分散性、表面性质和粒径分布等提出了更高的要求。除了提高银粉本身结构特性外, 银粉的后处理是解决以上问题并能实现其应用的关键步骤。在分析国内外近20年来40余篇相关文献的基础上, 总结了晶硅太阳能电池银浆用银粉的后处理方法, 主要包括表面改性(化学改性法、机械复合法及原位生成粒子法)和银粉粒度分级处理(机械振动筛分级和气流分级), 并对上述方法的优缺点进行了总结分析与展望。

关键词: 银粉; 表面改性; 分级处理; 导电银浆

中图分类号: TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)03-0076-07

A review on the post treatment methods of silver powder for conductive paste of crystalline silicon-based solar electrodes

MAO Huaming, HE Linlin, CHEN Jie, REN Yu, YIN Jungang, YANG Hongwei*
(State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Precious Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: With the development of preparation technology for crystalline silicon-based solar cells, higher requirements are proposed for the morphology, dispersion, surface properties and particle size distribution of silver powder. In addition, the post-processing of the silver powder is a key step to improve its performance and realize its application. Based on the analysis of more than 40 related literatures in the past 20 years, the post treatment methods of such silver powder are summarized. The methods mainly include surface modification (chemical modification, mechanical compounding and in-situ particle generation) and techniques for screening silver powder (mechanical vibrating classification and airflow classification). The advantages and disadvantages are discussed, and future development is prospected.

Key words: silver powder; surface modification; stage treatment; conductive silver paste

光能开发中光伏发电是最具有广阔前景的清洁能源, 其容量大、适用范围广, 是目前各国重点发展的可再生能源之一。其中, 晶硅太阳能电池是光伏产业中发展最快、技术最成熟的一类, 其中参与形成太阳能电池电极的银浆是太阳能电池制造中的重要原料。晶硅太阳能电池银浆主要由银粉导电相、玻璃粉粘结相、有机载体以及添加剂四部分组成, 其中银粉占据浆料总重的90%以上, 是银浆最主要

的成分^[1-4]。

目前, 应用于晶硅太阳能电池银浆的银粉有微米、亚微米、纳米的类球状或片状银粉, 其中微米类球状银粉所配制银浆一般用于P型单晶或多晶硅PERC(发射极钝化和背面接触)太阳能电池中, 纳米、亚微米类球状银粉及片状银粉所配制银浆适用于N型单晶硅电池(主要是钝化接触太阳能电池(TOP Con)和异质结(HJT)电池)。作为晶硅太阳能电池银

收稿日期: 2022-09-25

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050201); 国家地区科学基金项目(No. 21761016); 云南省重大研发专项(No. 202002AB080001-1、202102AB080008); 云南省万人计划-青年拔尖人才项目(No. 2019020001)

第一作者: 毛华明, 男, 硕士, 助理工程师; 研究方向: 稀贵金属纳米材料; E-mail: mhm@ipm.com.cn

*通信作者: 杨宏伟, 男, 博士, 研究员; 研究方向: 稀贵金属纳米材料。E-mail: yhw@ipm.com.cn

浆的导电功能相，所用银粉需同时具备球形度好、结晶度高、粒径分布窄、振实密度高、分散均匀及低表面张力等特性，其所配制银浆才可达到优良的流平性、印刷性、填充性和烧结性等性能要求^[5-8]。

国内外关于晶硅太阳能电池银浆用银粉的制备和可控性研究已经有了大量的报道，如常见的合成方法有化学还原法、微乳液法、电还原法、机械球磨法以及物理蒸发等方法。其中化学还原法由于其操作方便、设备简单、可控性好，是目前晶硅太阳能电极银浆用银粉的主要制备方法^[9-11]。然而，即使通过最常用的化学还原法制备的初粉，其性能依然无法满足晶硅太阳能电池银浆用银粉的应用要求。首先，由于银粉的小尺寸、表面能高等特点导致干燥时颗粒之间极易发生团聚，团聚后又很难用机械的方法打开，导致分散性差，严重影响银粉的物理特性和功能^[12-13]；更为关键的是，未经后处理的银粉颗粒在载体中极易产生软团聚现象，从而降低浆料的分散性、稳定性、丝网印刷流变特性、成膜及固化性能，同时对导电银浆的性能、存储产生不利影响^[14-19]；其次，通常制备出的初粉粒径范围相对较宽，其所配制的银浆无法印刷出高高宽比的电极栅线，这将严重影响太阳能电池的光电转换效率。因此对所制备银粉进行后处理是实现其应用的关键步骤，其中银粉后处理方法主要包括银粉的表面改性和分级处理^[20-21]。

目前国内外对银粉的表面改性和分级处理的研究还不够系统，仅有少数银粉生产商掌握该技术，这造成银粉及银浆价格居高不下，严重影响了晶硅太阳能电池的进一步发展。因此，对银粉的后处理方法及关键技术的总结概述具有重要的现实意义。

1 表面改性

1.1 化学改性法

有机包覆法是指通过特定有机表面改性剂对银粉进行表面包覆、修饰的改性方法，通过有机物与粉体表面发生吸附或者化学反应，从而使粉体表面接枝上有机物，即超细银粉由原来的亲水性改性为疏水性，增强溶剂对粉末粒子的润湿性，使其所配制浆料具有良好的印刷性和流平性^[22-23]。此外，通过增加极性基团可有效降低银粉的表面能，增强银粉颗粒间的静电位阻作用，提高浆料的分散稳定性，达到抗沉降作用^[24-25]。有机包覆改性的一般工艺步骤是将有机改性剂与粉体混合，搅拌一段时间后分

离、洗涤、干燥而成。这种改性方法操作简便，改性效率高，适用于微米、亚微米、纳米的类球状或片状银粉。

在晶硅太阳能电极银浆用银粉的有机包覆改性中，其有机包覆剂种类的选择至关重要。一般来说，有机改性剂最重要的特点是头部基团的电性、分子链长及尺寸，这些特性会影响到银粉的表面包裹效果、疏水性及与浆料中有机载体之间的相容性等性质；此外，在实际应用中，表面活性剂的水溶性或油溶性的大小对于合理选择表面活性剂也是一个重要的依据，通常用于银粉表面化学改性的改性剂主要有有机酸、脂肪胺或醇胺、脂类化合物、偶联剂以及醇或醚类长链有机物等。

有机酸是指含有一个或多个羧基(-COOH)官能团的有机化合物，其中-COOH为极性基团。在对银粉的改性过程中，会吸附到银粉表面，而长碳氢链是非极性，可伸离表面，与有机载体体系搭接，形成较好的位阻效应。一般常用的有机酸有油酸、辛酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸等。如韦群燕等^[25]在通过高级脂肪酸对银粉进行改性的研究中发现，羧酸根与银粉表面发生化学反应，在银粉表面形成一层硬脂酸银，由于C=O吸附在颗粒表面的取向作用，形成双电层，产生电性排斥作用，因此具有防止粉体颗粒絮凝的作用。类似的，中国专利^[26]将制备的银粉在一定比例的油酸中浸泡10 min，然后离心干燥即可得到分散性更好的银粉，该银粉比常用银粉具有更好的填充性和光电性能，在太阳能电池电极用印刷浆料中表现出高的光电转换效率。

脂肪胺作为亲油性有机溶剂，也常被用作银粉的表面有机包裹剂。如Lan等^[27]通过油胺对微球银粉进行表面改性，改性后的银粉表现出高分散性，他们通过FTIR光谱表征发现油胺中C=N双键上的孤对电子与银颗粒表面粒子发生配位形成了仲胺键，使银粒子表面钝化，从而防止银粉颗粒之间生成团聚，使用该银颗粒制成的太阳能电池银浆的光电转换效率可达18.623%。类似的，中国专利^[28]公开了一种银粉制备过程中表面处理液及添加方式，该表面处理液包括：亲油性表面活性剂(油胺或十二胺)、疏水消泡剂(辛酸或草酸)及有机溶剂乙醇，该方法克服了现有技术中银粉分散性较差，易结团的问题，同时省去了表面处理剂多次称取和添加的繁琐，提高了操作效率和称取的精度，降低了操作误差，同时提高了银粉的分散性及表面特性。

为了提高导电银浆的综合性能和适用性，在对

银粉进行表面改性中,有机酸、有机胺及脂类化合物常常配合使用。如 Rane 等^[23]选用辛酸和三乙醇胺对球形银粉进行表面改性处理,发现用经过处理后的银粉容易被有机载体润湿和分散,形成显示假塑性行为的悬浮液,所配制的银浆具有较好的流变性和抗沉降性能,其银浆经烧结后可得到更致密的厚膜。再如,日本专利^[29]公开了一种分两步对银粉进行表面化学改性的方法,首先选用阴离子表面活性剂(芳香醇磷酸酯、脂肪醇磷酸酯、磺基琥珀酸二烷基酯或多肽)对银粉进行包覆、分散处理,然后再将第二包覆剂(月桂酸、棕榈酸、硬脂酸或油酸)的醇溶液加入第一步银粉分散液中进行表面化学改性,用该方法改性后的银粉配制成银浆,其印刷线宽扩展率较小、导电率高、触变比低,具有优异的光电转化率。

醇或醚类有机物作为一种常用的有机溶剂和分散剂,也常被应用于银粉的表面改性中。如张愿成等^[12]将制备的银粉用去离子水和乙醇清洗3~5次,离心分离后加入银粉质量30%的丁基卡必醇,搅拌均匀,然后蒸发掉其中低沸点的溶剂,蒸发过程中有机溶剂的极性官能团与银粉表面质子形成化学键,形成界面区,使超细银粉表面形成溶剂化膜,从而改善了银粉表面的润湿性。再如,中国专利^[30]公开了一种晶硅太阳能电池用正面银浆银粉的表面处理方法,首先,按质量份数将700份银粉装入搅拌器中,并加入100份以上有机溶剂(松油醇、丁卡基必醇、乙二醇乙醚或丙二醇甲醚等),浸泡并向搅拌器底部以大于5 L/min的速度充入氮气1 h,搅拌30 min,过滤,真空干燥1 h,即可得到有机物包裹的银粉。该发明工艺包裹后的银粉表面更加平整圆润,分散性更好,显著提升了银粉在有机载体中的浸润性,增强了印刷性能。

硅烷偶联剂及共聚物也曾有报道用于银粉的表面改性。李先学等^[13]在对纳米银粉表面改性中发现,经过硅烷偶联剂 KH-560 表面修饰后,纳米银粉表面与 KH-560 之间生成了 Si-O 键,改性后纳米银粉疏水性增强,活化指数达 0.8,在有机介质中具有良好的分散性和流动性。中国专利^[31]公开利用银粉表面吸附作用将共聚物(聚噻吩类和聚对苯乙烯类)包裹在银粉表面,通过共聚物修饰的银粉的分散性明显改善,其所配制银浆表现出较好的稳定性、印刷性和导电性,可满足晶硅太阳能电池导电浆料的性能要求。

1.2 机械复合法

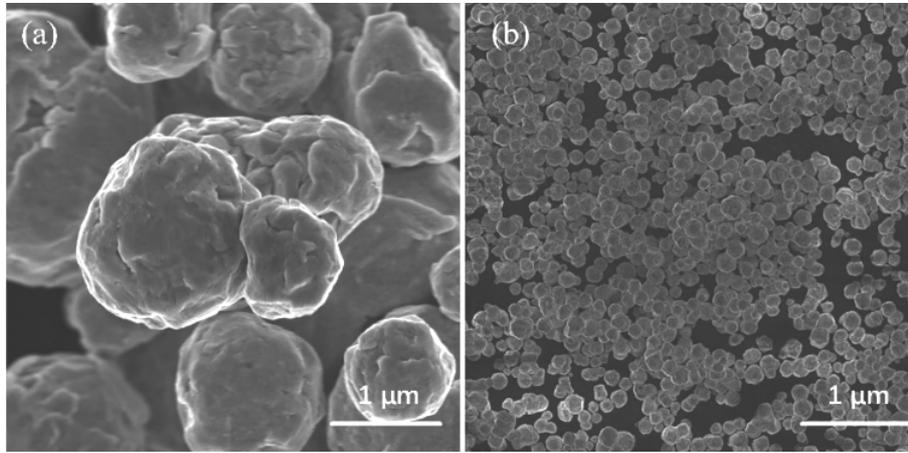
机械复合法就是利用机械物理手段,将银粉进行打磨、破碎处理,得到特定表面形貌或结构的银粉,同时在机械处理过程中,为了增强银粉分散性和表面化学特性,常常加入有机物作为表面改性助剂。机械复合法具有效率高、成本低,工艺步骤简单,易实现工业化应用等优点。其中,球磨法和气流破碎法是在银粉表面改性中最常用的方法。

球磨法是指通过球磨机的转动或振动使硬球(氧化锆球或玛瑙球等)对粉体进行强烈的撞击、挤压和研磨,该方法能明显细化晶粒,增强烧结活性,但该方法的挤压和研磨特点,会破坏类球形银粉的球形结构,因此一般适用于片状银粉的制备及改性。如林辰^[32]以直径 0.3 mm 的氧化锆为磨球,使用硬脂酸和乙醇混合溶液作为研磨助剂,球料比为 10:1,在转速 400 r/min 下,球磨 4 h,可将直径为 1.5 μm 的球形银粉球磨成中位粒径 D_{50} 为 2.258 μm 成片效果好的超细片状银粉,该片状银粉可满足晶硅太阳能电池用低温烧结型浆料的性能要求。再如,中国专利^[33]通过湿磨工艺对银粉进行表面改性,将所制备的银粉放入不锈钢球磨罐中,加入直径为 3~30 mm 的不同直径的混合玛瑙球,加入球磨助剂(硬脂酸、十二酸、油酸或十六醇)进行球磨,采用该方法处理后的银粉其所配制的电子浆料的性能大大提高,浆料烧结后的表面亮度大为改观,浆料的流体力学性能和印刷性能明显改善。

气流粉碎法是一种在高压气流作用下,带动粉体在粉碎仓内做循环运动,使得颗粒之间以及颗粒与固定板面之间产生相互冲击、碰撞和磨擦,从而达到粉碎、分散及改善球形度的目的,该方法无需额外引入助剂,处理后的粉体表面光滑,分散均匀,而且无杂质引入。相比于球磨法,气流粉碎法更适用于类球形粉体的表面处理,因为它对粉体的结构和形貌影响较小,且不会使银粉产生团聚,处理效率也更高,是晶硅太阳能电池银浆用银粉最常用的表面机械改性方法^[34]。如 Deng 等^[35]分别使用螺旋气流粉碎机(UNIQUE, SJM-100)和滚筒式球磨机(MITR, GMS3-2)对银粉进行处理,螺旋气流粉碎机设定破碎压力为 0.6 MPa,供粉量为 0.5 kg/h,持续 1 h。回转式球磨机设定转速为 150 r/min,研磨时间为 24 h,球粉比为 4:1。与滚筒球磨相比,螺旋气流磨粉碎的银粉粒度分布更好,振实密度更高,表面波纹规则(如图 1 和图 2 所示),振实密度达到

6.52 g/cm³ (如表 1 所示)。采用螺旋喷射研磨法研磨的银粉制备晶硅太阳能电极浆料时，印刷网格线的纵横比为 0.34，其光电转换效率为 17.78%。再如，屈新鑫等^[36]对所制备的银粉进行气流粉碎处理后，

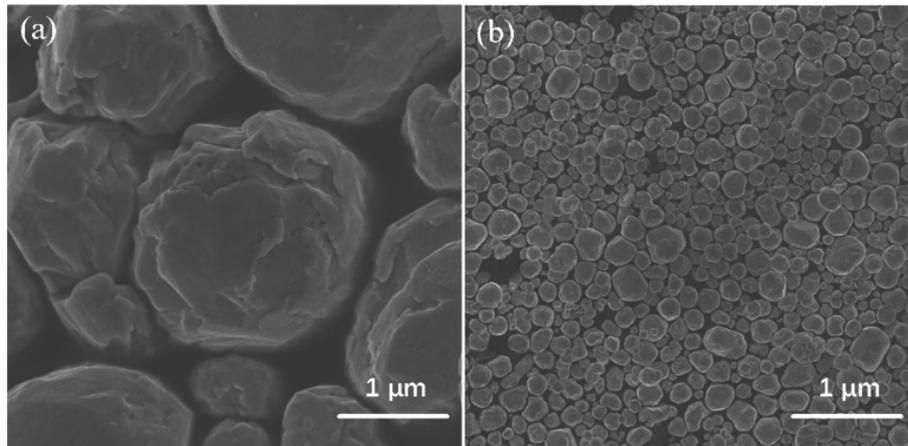
银粉粒径分布减小，表面形貌比粉碎前光滑圆润，振实密度由 4.9 g/cm³ 增加到 5.42 g/cm³，通过 XRD 表征发现其半高宽变大，证明气流粉碎处理后银粉晶粒尺寸变小。



(a). 高分辨率 (High resolution); (b). 低分辨率 (Low resolution)

图 1 使用螺旋喷射磨机研磨的银粉的 SEM 图像^[35]

Fig.1 SEM images of silver powders ground by using a spiral jet mill



(a). 高分辨率 (High resolution); (b). 低分辨率 (Low resolution)

图 2 使用滚动球磨机研磨的银粉的 SEM 图像^[35]

Fig.2 SEM images of silver powders ground by using a tumbling ball mill

表 1 螺旋喷磨和滚动球磨得到的银颗粒参数^[35]

Tab.1 Parameters of silver particles obtained using spiral jet milling and tumbling ball milling

处理方式	粒径/μm			比表面积/ (m ² /g)	密度/(g/cm ³)	
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀		松装	振实
螺旋喷磨	0.98	1.55	3.12	0.64	4.63	6.52
滚动球磨	0.93	1.91	4.24	0.58	4.19	5.68

1.3 表面包裹粒子法

随着 TOPCon 和 HJT 等新型高效电池技术的发展，为了适应晶硅太阳能电池的烧结工艺，要求银

粉在更低温度下具有更高的烧结活性。目前，常用的解决方法是选用亚微米银粉和片状银粉作为导电填料。此外，还有研究提出将纳米银粉和微米银粉进行复合，尤其是将纳米银粉复合在微米银粉的表面，从微观结构上可以保障纳米和微米银粉的均匀混合，更重要的是可以赋予微米银粉一个全新的纳米表面结构，使微米银粉同时具备高导电性和高烧结活性的性能特征^[37]。目前最常用的表面包裹纳米粒子的改性方法有物理法(机械包裹法)和化学法(原位生成粒子法)。

机械包裹法是指在机械强烈搅拌或高速气流冲

击下,将纳米和微米银粉颗粒混合,使颗粒之间相互撞击、研磨及挤压,最终实现将纳米银颗粒包裹或嵌入微米银粉的表面或空隙中。例如中国专利^[38]中公开了一种银粉表面改性处理方法,利用包覆剂将纳米银颗粒嵌入微米银粉的表面或空隙中,该方法处理过的银粉表面光滑、粒径均一,振实密度可达到 4.5 g/cm^2 以上,利用该银粉制成的导电银浆,印刷烧结成电极后,抗迁移性能较好。此外,日本专利^[39]公开了一种通过高速气流冲击制备出具有表面纳米粒子型的复合颗粒。机械包裹法的特点是无需助剂,操作简单,无污染,但需要预先分别制备出分散性较好,能满足性能要求的纳米银粉和微米银粉,特别是对纳米银粉分散性要求较高,因为其均一性和分散性会制约表面包裹改性的均匀性和一致性;此外,用到的改性设备,通常需要一套较复杂的系统装置,会增加额外的成本压力。

原位生成粒子法是指在微米或亚微米银粉表面通过化学还原原位生成银纳米粒子,使导电填料成为一个复合体系,这种由具有表面纳米结构的微米颗粒组成的导电体系可在低温烧结后增加导电颗粒之间的接触性,从而构成更加完善的导电网络,增强导电浆料的导电性能^[36,40]。例如中国专利^[37]公开了一种具有纳米银表面结构的微晶银粉的制备方法,在搅拌条件下将硝酸银溶液总体积的40%~95%和全部还原剂溶液同时加入到分散剂溶液中,制得微米级银粉悬浮液,然后调节其pH值,加入表面活性剂,再加入剩余的硝酸银溶液继续反应,将反应物经固液分离、洗涤、干燥后,即得到具有纳米表面结构的直径为 $0.5\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 的微晶银粉,该银粉粒径分布窄、分散性好,振实密度高,用该银粉配制的银浆细度小,粘度适中,其电阻率可达到 $1.98\times 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ 。原位生成粒子法相较于机械包裹法,颗粒表面包裹得更均匀,分散性更好,但原位生成粒子法工艺步骤更为复杂,其控制技术难度较高,距离工业化制备还存较大技术差距。

2 银粉粒度分级

晶硅太阳能正面银浆所使用的球形银粉粒径范围在 $1.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$,而常规直接合成出的银粉一般粒径分布较宽。因此,所制备的银粉必须进行分级处理,才能达到晶硅太阳能电极银浆用银粉的要求。目前行业内针对超细银粉所采用的分级方法主要有机械振动筛分级和气流分级两种^[41]。

2.1 机械振动筛分级

机械振动筛分级是指通过机械振动或超声波振动的方法将银粉过不同目数的网筛,从而达到分级的目的。该方法操作简单,成本较低,但对于干燥的金属粉末,通常过大于800目的网筛时容易发生堵网现象,很难实现有效过筛分级。因此,该方法通常适用于银粉的初步筛分。例如中国实用新型专利^[42]公开了一种银粉分级过筛装置,筛分室内布置有倾斜的筛网,筛网与震动电机连接,银粉从进料口进入后,通过振动筛网,实现分级目的。该装置可根据实际需求,仅需要通过更换不同目数的筛网,就可快速地得到不同粒度的银粉,提高了分级筛分效率和产品质量。再如,中国专利^[43]公开了一种可同时实现银粉粉碎和分级的装置,该高效粉碎分级过筛装置通过搅拌扇叶将银粉在筛选前进行粉碎,将结块的银粉粉碎,使银粉保持分散,然后再进行筛网分级。该装置将粉碎和分级功能结合,即提升了粉体分级效率,同时也减少了后处理工艺,降低了成本。

2.2 气流分级

气流分级方法是指采用空气作为分级介质,依靠锥形容器内的离心力将不同粒径大小的颗粒从旋流器的不同孔径中分离出来,其产物分散均匀,分级效率较高,而且得到粉体产物粒径分布窄,是目前最为常用的超细银粉分级方法^[21,44]。如哈敏等^[45]采用单级气流分级机对银粉进行分级处理,通过调整分级设备的引风机频率和分级轮频率可以实现微米级球形银粉在 $1.000\sim 3.000\ \mu\text{m}$ 范围内精确分级,其产物的粒径分布变窄,分级得到的中间段银粉调制成太阳能正面银浆,其光电转化效率得到显著改善。再如中国实用新型专利^[46]公开了一种微细银粉气流解聚和精细分级的装置,该装置通过调节解聚气流量、解聚气压力、多级分级涡轮转速的工艺参数,可灵活控制银粉的粒度分布及均匀性,同时获得不同粒度分布的银粉产品,如表2所列。

3 结语

银粉作为晶硅太阳能电极银浆中主要导电功能相,银粉的后处理工艺是实现其应用的关键步骤,只有通过后处理银粉才可达达到特定表面性质和粒度分布的性能要求。然而,国内有关银粉后处理技术的工业化研究起步较晚,当前的研究成果还较有限,仍有许多问题亟待解决:

表2 银粉分级前后产品技术指标^[46]

Tab.2 Product technical indicators of silver powder before and after grading

类别	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	BET/ (m^2/g)	振实密度/ (g/cm^3)
银粉原料	1.08	1.82	2.69	0.47	6.22
大粒径银粉	1.75	2.41	3.55	0.25	6.35
中粒径银粉	0.96	1.46	2.35	0.52	6.20
小粒径银粉	0.47	0.98	1.68	0.92	4.82

1) 有机包覆法表面改性是决定银粉表面化学特性的关键。然而，目前国内对有机表面活性剂的研究还不系统；此外，现有导电银浆产品依然存在长时间运输和储存过程中易沉降、不稳定等问题。因此，加强新型表面活性剂的开发，深入探究有机表面活性剂对银粉表面改性的机制及其与银粉所配制银浆中各有机载体和助剂之间的相互作用关系，对降低银粉表面张力，提高其在有机载体中的分散性，相容性及稳定性等具有重要的现实意义。

2) 机械复合法表面改性是决定银粉分散性、表面结构和形貌的关键；银粉的分级处理是决定银粉产品窄粒径分布的关键。在工业化银粉的后处理中，为了提高效率，减少后处理工艺流程，降低其成本，一般要求将两套系统设备结合，同时实现银粉的表面结构、形貌改性和分级处理。然而，目前该技术被极少数银粉生产商垄断，这将造成银粉及银浆价格居高不下，严重影响了晶硅太阳能电池的进一步发展。因此，加强对新型工业化银粉表面结构改性剂、预分散、分级处理技术及设备系统的开发，对晶硅太阳能电池技术的发展具有积极推动作用。

参考文献：

[1] YUCE C, OKAMOTO K, KARPOWICH L, et al. Non-volatile free silver paste formulation for front-side metallization of silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 110040-110052.

[2] SHETTY K, KAUSHAL Y, MURTHY D S, et al. Advanced fine line double printing process for manufacturing high efficiency silicon wafer solar cells[J]. *Solar Energy*, 2019, 180: 301-306.

[3] JONAI S, TANAKA A, MURAMATSU K, et al. Effect of additives in electrode paste of p-type crystalline Si solar cells on potential-induced degradation[J]. *Solar Energy*, 2019, 188: 1292-1297.

[4] GUO G, GAN W, LIU H, et al. Effect of solid content on

performance of conductive silver paste for crystalline silicon solar cells[J]. *International Journal of Materials Research*, 2012, 103(7): 906-908.

[5] 闫方存, 甘国友, 滕媛, 等. 太阳能电池银导电浆料的研究进展与展望[J]. *材料导报*, 2016, 30(3): 139-143.
YAN F C, GAN G Y, TENG Y, et al. Research progress and prospect of the conductive silver paste for solar cell[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(3): 139-143.

[6] GUO G, GAN W, XIANG F, et al. Effect of dispersibility of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crystalline silicon solar cells[J]. *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 2011, 22(5): 527-530.

[7] MO L, ZHANG Y, ZHAO L, et al. Effect of sub-micrometer sized silver particle on the performance of the front Ag paste for c-Si solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 256-262.

[8] YIN P, LIU S, LI Q, et al. Highly surface-roughened quasi-spherical silver powders in back electrode paste for silicon solar cells[J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(8): 86302-86324.

[9] MOUDIR N, BOUKENNOUS Y, MOULAI-MOSTEFAN, et al. Preparation of silver powder used for solar cell paste by reduction process[J]. *Energy Procedia*, 2013, 36: 1184-1191.

[10] 滕媛, 闫方存, 李文琳, 等. 银浆用银粉制备工艺的综述. *材料导报*, 2015, 29(S1): 172-175.
TENG Y, YAN F C, LI W L, et al. Review of preparation of silver powder used in silver paste[J]. *Materials Reports*, 2015, 29(S1): 172-175.

[11] 楚广, 杨天足, 刘伟锋, 等. 纳米银粉的制备及其应用研究进展[J]. *贵金属*, 2006, 27(1): 57-63.
CHU G, YANG T Z, LIU W F, et al. Developments on preparation and application of nanometer silver powders[J]. *Precious Metals*, 2006, 27(1): 57-63.

[12] 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[J]. *电工材料*, 2019(1): 3-18.
ZHANG Y C, TU X P, LIU Y J, et al. Preparation and application in solar back silver paste of nano silver powder[J]. *Electrical Engineering Materials*, 2019(1): 3-18.

[13] 李先学, 沈高扬, 杨磊, 等. 纳米银粉表面包覆硅烷偶联剂改性研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(4): 613-616.
LI X X, SHEN G Y, YANG L, et al. Surface modification of silver nano-powders with silane coupling agent[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(4): 613-616.

- [14] CHEN C N, HUANG C T, TSENG W J, et al. Dispersion and rheology of surfactant-mediated silver nanoparticle suspensions[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(2): 650-655.
- [15] 熊娜娜, 王悦辉, 李晶泽. 纳米银填充导电浆料的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(10): 2589-2595. XIONG N N, WANG Y H, LI J Z. Review of recent advances in nano-silver-filled conductive pastes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(10): 2589-2595.
- [16] LANG C, HENDRICKS J, ZHANG Z, et al. Effects of particle stiffness on the extensional rheology of model rod-like nanoparticle suspensions[J]. *Soft Matter*, 2019, 15(5): 833-841.
- [17] CHEN S, LIU K, LUO Y, et al. In situ preparation and sintering of silver nanoparticles for low-cost and highly reliable conductive adhesive[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, 45: 138-143.
- [18] GAO H, LIU L, LIU K, et al. Preparation of highly conductive adhesives by in situ generated and sintered silver nanoparticles during curing process[J]. *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 2012, 23(1): 22-30.
- [19] WEI L L, SHENG-MING X U, GANG X U, et al. Effects of surfactants on dispersive performance of ultrafine silver powder[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 595-600.
- [20] 郑水林. 粉体表面改性: 第三版[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2011: 1-42.
- [21] 邓丽荣, 王晓刚, 张倬, 等. β -SiC 微粉的气流分级工艺[J]. *中国粉体技术*, 2012, 18(4): 47-50. DENG L R, WANG X G, ZHANG Z, et al. Air classification process of β -SiC micro-powders[J]. *China Powder Science and Technology*, 2012, 18(4): 47-50.
- [22] LIN J C, WANG C Y. Effects of surfactant treatment of silver powder on the rheology of its thick-film paste[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1996, 45(2): 136-144.
- [23] RANE S B, SETH T, PHATAK G J, et al. Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(20): 3096-3100.
- [24] 陈子路, 叶红齐, 刘辉, 等. 超细金属粒子表面有机包覆改性[J]. *材料导报*, 2006(S2): 134-137. CHEN Z L, YE H Q, LUI H, et al. The surface encapsulation of ultrafine metallic particles by organic materials[J]. *Materials Reports*, 2006(S2): 134-137.
- [25] 韦群燕, 潘云昆. 超细银粉在有机介质中的分散剂稳定性[J]. *电子元件与材料*, 2000, 19(1): 22-23. WEI Q Y, PAN Y K. Dispersion and stability of ultrafine silver powder in organic medium[J]. *Electronic Components and Materials*, 2000, 19(1): 22-23.
- [26] 黄惠. 太阳能电池电极用印刷浆料的银粉及其制备工艺: CN102921944B[P]. 2015-06-03.
- [27] LAN F, BAI J, WANG H. The preparation of oleylamine modified micro-size sphere silver particles and its application in crystalline silicon solar cells[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(30): 16866-16872.
- [28] 张在朋. 一种银粉制备过程中表面处理液及添加方式: CN112024906B[P]. 2022-03-25.
- [29] イ ミヨン, キム ヨンファン, ジン ウミン. 表面处理された銀粉末及びその製造方法: JP6982688B[P]. 2021-12-17.
- [30] 郑大受, 王刘功. 一种太阳能电池用正面银浆银粉的表面处理方法: CN108597679A[P]. 2018-09-28.
- [31] 谭恺, 路承杰, 王海林, 等. 一种共轭聚合物修饰的表面可控的银粉及其制备方法: CN110303151A[P]. 2019-10-08.
- [32] 林辰. 太阳能电池浆料用片状银粉的制备[J]. *科技创新与应用*, 2015(5): 9-10. LIN C. Preparation of flake silver powder for solar cell past[J]. *Technology Innovation and Application*, 2015(5): 9-10.
- [33] 赵汝云, 刘婀娜. 超细银粉的表面处理方法: CN1234492C[P]. 2006-01-04.
- [34] 张树利, 王亚平, 王星. 用于太阳能正面银浆的高烧结合性的球形银粉的制备方法: CN110947953A[P]. 2020-04-03.
- [35] DENG D, CHEN Z, HU Y, et al. Preparation and post-treatment of silver powders for front contact pastes of silicon solar cells[J]. *International Journal of Materials Research*, 2021, 112(6): 457-464.
- [36] 屈新鑫, 王来兵, 杨志先, 等. 高振实密度银粉的制备及后处理研究[J]. *贵金属*, 2022, 43(1): 49-53. QU X X, WANG L B, YANG Z X, et al. Study on preparation and post-processing of high tap density silver powder[J]. *Precious Metals*, 2022, 43(1): 49-53.
- [37] 陈波, 王艳云, 许文. 一种具有纳米银表面结构的微晶银粉及其制备方法: CN111922356B[P]. 2021-09-14.
- [38] 申桂侠, 沈仙林, 徐建立. 一种银粉表面改性处理方法: CN101653826B[P]. 2011-01-26.