https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240039

银包铜粉制备与应用的研究进展

李明钢[1]，汪根深[1]，孙德旺[2]，陆冰沪[2]，郭学益[1]
（1. 中南大学 冶金与环境学院，湖南 长沙 410083）
（2. 安徽省有色金属新材料研究院有限公司，安徽 合肥 230601）

摘 要：银包铜粉是在铜表面包裹银的粉体材料，因其可替代银粉降低成本，在导电浆料等领域具有广阔的应用前景。本文介绍了银包铜粉的制备方法，包括机械球磨法、熔融雾化法和化学镀法。其中，化学镀法具有设备简单、成本较低的特点，已成为工业上应用最广泛的制备方法，重点阐述了化学镀法的原理及工艺，对比了置换法和还原法的异同。在此基础上，归纳总结了银包铜粉的包裹机理。此外，对银包铜粉在导电胶、电磁屏蔽涂料和导电油墨等领域的应用和研究进展进行了介绍，结合行业最新进展指出银包铜粉面临的技术挑战，亟需建立镀层厚度调控模型，来降低银含量的同时确保高抗氧化性。本综述可对银包铜粉制备及包裹机理的研究提供指导。

关键词：银包铜粉；导电浆料；化学镀法；包裹机理

中图法分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-185X(2025)05-1367-10

1 引 言

“双碳”国家战略下，光伏产业蓬勃发展，作为太阳能电池电极的关键材料，银粉、银浆的需求量也在急剧增长[1–2]。目前，光伏太阳能电池逐渐由发射极背面钝化电池（passivated emitter and rear cell，PERC）向更高效率的TOPCon太阳能电池（25.7%）和HJT（heterojunction technology）异质结电池（25.6%）转变[3–5]。其中，PERC、TOPCon电池主要在正面涂覆高温银浆[6]（烧结温度＞500 ℃）；HJT异质结电池是双面结构，需在正面和背面均涂覆低温银浆[7]（烧结温度＜250 ℃）。HJT异质结电池的技术优势在于其转换效率高，生产工序简单，光致衰减率低[8]；但其生产成本较高，银浆成本占异质结电池总成本比例约为1/4[9]。此外，银是一种贵金属，其自然储存量有限且市场价格波动较大[10]，且在高温条件下易产生“银离子迁移”现象[11–12]，这些将对光伏及电子器件中的性能应用产生不利影响。最新统计数据表明，2023年光伏行业所需银粉量为4500 t[13]，光伏行业面临降低成本的需求。因此，需研发一种低成本且性能与银类似的粉体材料来替代银。

使用价格更低的贱金属铜来替代银是降低成本的重要途经。铜粉成本较低，不仅具有良好的导电性和导热性，还具有许多纳米材料的特性，如小尺寸效应、表面界面效应和量子隧道效应，在导电材料、催化剂、润滑油添加剂等领域广泛应用[14]。然而，伴随铜颗粒尺寸减小和比表面积增加，纳米颗粒更容易氧化[15]，导致铜粉导电性下降[16]，限制了铜纳米颗粒粉的应用。为了充分发挥银的高导电性和抗氧化性，以及铜的低成本和良好导电性，可在铜粉表面包覆银，形成一种新型复合粉体材料，即银包铜粉。

银包铜粉通过表面包覆，在铜粉表面镀银形成核壳型结构，避免铜易氧化问题的同时，也可解决“银迁移”和银粉昂贵问题[17–18]。采用银包铜粉制备的浆料有望替代银浆，从材料端降低太阳能电池及电子器件的成本。本文综述了银包铜粉的制备方法，详细介绍了各方法的原理和工艺流程，总结了化学镀法的优缺点，在此基础上，探讨了银包铜粉的包裹机理，指出银包铜粉面临的技术挑战和研究方向。本文可对银包铜粉的制备提供参考，为镀层包裹机理、镀层厚度评价等研究指明方向。

2 银包铜粉的特征

2.1 形态特征

银包铜粉的形态包括球形、片状和树枝状，3种形态的特性及用途总结于表1。因球形银包铜粉用量最大，且球形粉体可通过球磨等方法加工为片状粉体，本文主要针对球形粉体进行研讨，但制备工艺及包裹机理具有共通性。

2.2 结构特征

具有银镀层的“核壳型结构”是银包铜粉的典型特征。银镀层的厚度可根据需要进行调控，通常在几十个纳米到几百个纳米。通过控制银镀层厚度，可以调整银

收稿日期：2024-05-26
基金项目：湖南省自然科学基金面上项目（2023JJ30675）
作者简介：李明钢，男，1988年生，博士，副教授，中南大学冶金与环境学院，湖南 长沙 410083，E-mail：lmgcsu@csu.edu.cn

表1 不同形态银包铜粉的特性及用途

Table 1 Property and utilization of silver-coated copper powder with different morphologies

Morphology	Property	Utilization
Spherical	Spherical silver-coated copper powder is nano- or micron-sized; it is used to enhance the density of the sintered body by filling the voids	Photovoltaic paste
Flaky	Flake silver-coated copper powder serves as a supporting filler to enhance the strength of the sintered body; it has better electrical conductivity compared to spherical silver-coated copper powder due to the facial contact	Electronic device packaging paste
Dendritic	Dendritic silver-coated copper powder has multiple points of contact, resulting in a better conductivity compared to spherical silver-coated copper powder; however it experiences significant shrinkage during the sintering process, forming a loose structure	Conductive adhesive; Seldom used in photovoltaic paste

包铜的导电性、导热性和抗氧化性能。通过在铜粉表面均匀且连续地镀银，可以提升银包铜粉的导电性和导热性，避免银包铜粉在使用过程中出现局部导电性差的情况，提高粉末的稳定性和可靠性。同时，均匀且连续的银镀层还可以提供良好的抗氧化性能，防止铜暴露在空气中被氧化。其中图1为球形银包铜粉的形貌和截面SEM照片，图1a为银包铜粉的SEM照片，粉末的分散性好。图1b中，银镀层均匀致密地包覆在铜粉表面。

2.3 抗氧化性

银包铜粉的抗氧化性主要由银镀层决定。铜粉表面的银镀层能够有效地防止氧气和空气中水蒸气的侵蚀，延长银包铜粉的使用寿命。此外，银镀层也可以提供一个良好的导电界面，使银包铜粉具有优异的导电性能。

Wu 等[12]采用置换法制备了银含量为53.90wt%、47.81wt%、41.34wt%、37.00wt%和29.84wt%的银包铜粉，用热重分析仪测定了其抗氧化性能，如图2所示，纯铜粉在500 ℃下完全氧化，质量增加了23wt%。随着银含量的增加，银包铜粉的增重率逐渐减小，抗氧化性能略有提高。Cao 等[19]以乙酰丙酮（$C_5H_8O_2$）为螯合剂，运用置换法制备出了银包铜粉，通过改变制备工艺参数，研究了铜粉表面化学镀银对其抗氧化性能的影响，在不同温度下焙烧银包铜粉，当乙酰丙酮和$AgNO_3$摩尔比为1:1，反应温度为40 ℃时，银包铜粉的抗氧化性能最好。Shin 等[20]采用热重分析研究了不同粉末颗粒的抗氧化性，铜粉颗粒在200 ℃开始氧化；银包铜粉由于表面银镀层对铜的保护，300 ℃开始氧化；经过硫氰化钾处理后的银包铜粉，450 ℃开始氧化，热氧化稳定性提高。

银包铜粉通过在铜粉表面包覆一层银镀层，有效保护粉末免受氧化，延长了使用寿命并保持良好的导电性能。由于银包铜粉具有良好的耐氧化性和耐腐蚀性能，因此受到广泛研究。制备方法主要包括机械球磨法[21]、熔融雾化法[22]和化学镀法[23]。然而，化学镀法中银包铜粉的包裹机理仍待进一步研究。目前，银包铜粉逐渐运用在导电胶、电磁屏蔽涂料和导电油墨等领域[24–26]，仍需要不断研究去推动其应用的发展。

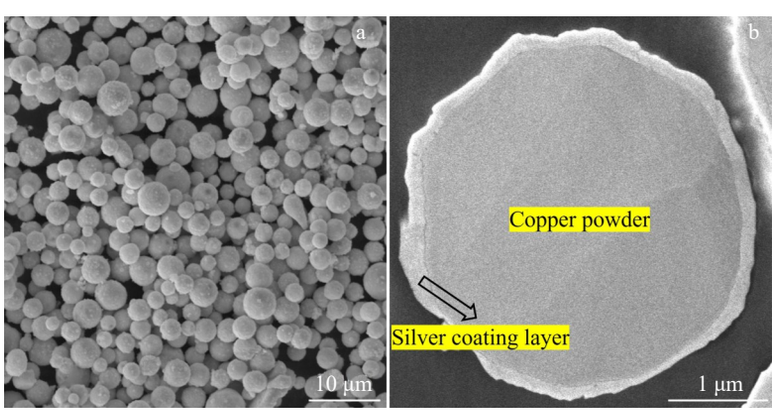


图1 球形银包铜粉的形貌和截面SEM照片

Fig.1 SEM image of morphology (a) and cross-section (b) of spherical silver-coated copper powder

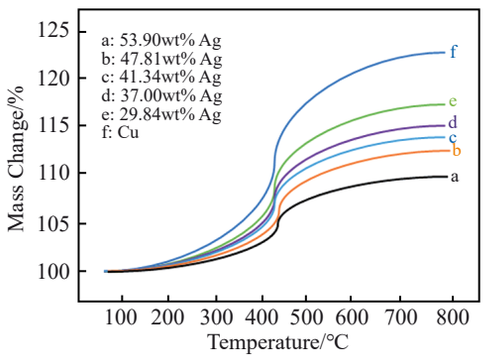


图2 不同银含量的银包铜粉热重分析曲线

Fig.2 TGA curves for silver-coated copper powders with different silver contents[12]

3 银包铜粉的制备方法

3.1 机械球磨法

由于球形银包铜粉中银镀层与铜基体结合力较弱，很难通过机械球磨法制得，所以该法主要用于制备片状银包铜粉，其原理是利用球磨机的震动对铜粉进行剪切、弯曲、冲击等机械处理，使铜粉塑性变形至片状，增大铜粉与银的表面接触面积，缩短银原子的扩散距离，最终银以弥散形式在铜粉表面扩散，形成银镀层与铜基体结合力良好，银镀层致密、均匀的片状银包铜粉。

Yan 等[27]控制铜、银粉质量比为 3:2，利用球磨法制备了片状银包铜粉，研究表明该产品有良好的抗腐蚀性，可用于低红外发射率涂层。李玉虎等[28]通在惰性气氛下，以直径为 0.5~10 mm 的银球为磨介，将球形铜粉放入球磨机中球磨 2~8 h，然后经过筛分分离银球，得到了片状银包铜粉，而银球可返回球磨工序中继续使用。该方法工艺简单，成本较低，可得到包覆完全的片状银包铜粉。此法可制备包覆层紧密，抗氧化性良好的片状银包铜粉，可规模化生产，但该法耗银量较大，成本较高。

3.2 熔融雾化法

熔融雾化法是将含铜、银的熔融液滴进行雾化并凝固，利用偏析原理制备银包铜粉，该粉末含银量极低，但表面含银量很高，含银量从表面到内部逐渐减低，呈梯状分布。Jung 等[29]使用熔融雾化法制备了银包铜粉并分析了合成机理，研究发现：反应物 $Cu(NO_3)_2$ 和 $AgNO_3$ 溶液在 100 ℃时蒸发，产生多孔的 $Cu(NO_3)_2$ 和 $AgNO_3$；$Cu(NO_3)_2$ 在 115 ℃时开始熔化、170 ℃时分解；$AgNO_3$ 在 212 ℃开始熔化，444 ℃时分解，在这期间 $AgNO_3$ 分解成氧化物，在还原性气氛（5% H_2/Ar）中形成金属银；当温度到达 900 ℃时，银流动性比铜高，流动到铜颗粒表面，实现对铜的包覆（如图 3 所示）。使用该方法制备的银包铜粉，包覆层含银量高，包覆效果好，且颗粒内部呈现出梯度分布。但是熔融雾化法制备工艺较为复杂，生产成本高，不适宜大规模生产。

3.3 化学镀法

化学镀银是在无外加电流影响下，通过氧化-还原反应将溶液中的银离子还原成单质银并沉积、包覆在铜基体表面的过程。

化学镀法优点是均镀、深镀能力好，能在非金属及半导体材料施镀，设备简单，操作容易，但存在镀液寿命短，易造成污染等问题。关于银沉积，目前有两种机理：一种机理认为银沉积是一种自催化过程，但其自催化能力较弱；另一种认为银的沉积还原反应在溶液中进行，由反应产生的胶体银微粒团聚形成沉积层。化学镀法按照沉积机理可分为置换法与还原法。

3.3.1 置换法

置换法是利用铜银之间存在的电位差，使电位较高的银在电位较低的铜表面析出形成镀层的方法。将铜粉加入硝酸银或银氨溶液时，银离子或银氨离子会与铜发生置换反应。

采用不添加络合剂的置换法制备银包铜粉时，很难得到表面包覆型结构的银包铜粉，故置换反应需添加络合剂，通常为氨水。用氨水做络合剂时，铜粉对溶液中的铜氨离子吸附作用极强，阻碍银氨离子与铜发生置换反应，导致产物为点缀状包覆[30]，如图 4 所示。置换法制备银包铜粉过程中会受到各参数的影响，包括多次镀银、调节 pH 值、改变络合剂等。

胡磊等[31]用置换法对一次镀银与两次镀银后的银包铜粉进行热重分析，结果表明二次镀银后的银包铜粉包覆层比一次镀银更致密，抗氧化性更好。陈南南等[32]研究了氨水体系下镀液 pH 值对镀覆过程的影响，结果表

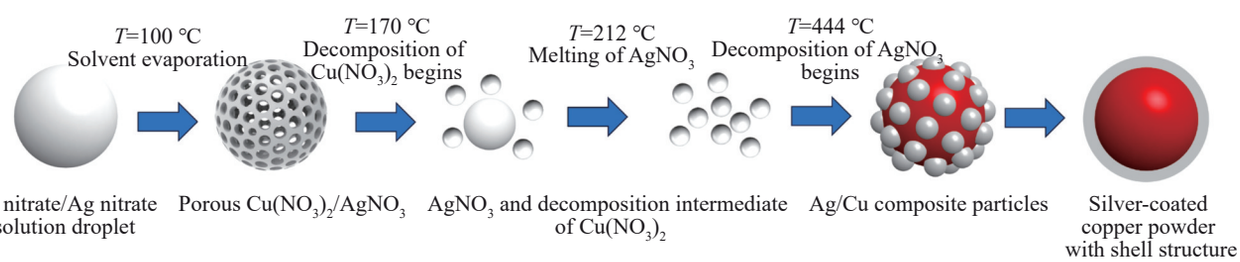


图3 一步雾化液滴沉积法制备机理图

Fig.3 Formation mechanism of core-shell structured silver-coated copper particle via one-step spray pyrolysis[29]

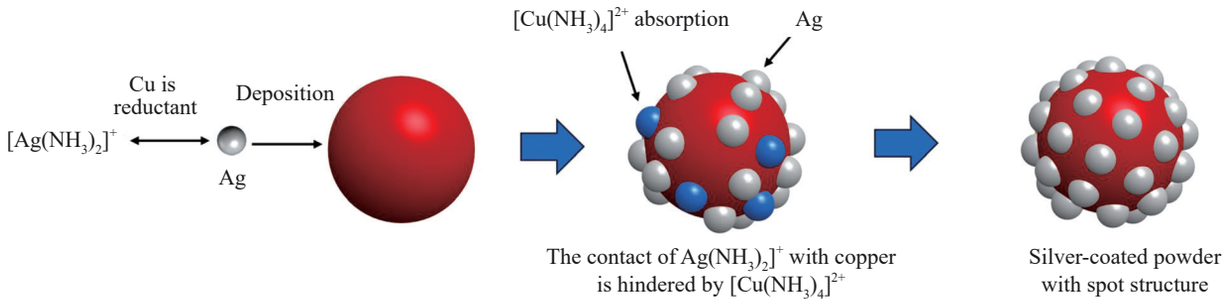


图4 置换法制备银包铜粉示意图

Fig.4 Schematic diagram of replacement method of silver-coated copper powder preparation[30]

明：当pH值范围为11.0~11.5时，镀覆过程无浑浊、无挂壁。pH值过小，粉体表面活性不足，不利于银的形核长大；若pH过高会导致银氨络合离子不稳定，易出现浑浊和挂壁现象。采用其他络合剂络合游离的银离子也能解决该问题，邹园敏等[33]以乙二胺四乙酸（EDTA）为络合剂，用置换法制备银包铜粉，研究表明EDTA用量少时，EDTA主要与生成的Cu^{2+}结合，异相形核和均相形核同时进行；EDTA用量适中时EDTA与Ag^{+}结合，降低置换反应速率，主要为异相形核；EDTA用量过高则会发生微电池反应，导致镀层不平整。Sun等[34]以1 μm铜颗粒作为基底，利用铜的自催化性质且不添加还原剂，通过置换反应制备了银包铜颗粒，热重分析结果表明，银可以提高材料的抗氧化性，而且随着银包铜颗粒制备温度的增加，抗氧化性也增强。Shang等[35]采用两步合成方法制备了银包铜粉，银镀层是通过铜作为银离子的还原剂发生置换反应形成的，通过TGA和DSC实验发现[Cu]:[Ag]=4:1的银包铜颗粒具有较高的热稳定性和抗氧化性，同时具有较低电阻率。

3.3.2　还原法

采用还原法制备银包铜粉，是指溶液中的还原剂与银离子发生氧化-还原反应，生成单质银，在铜基体表面沉积的过程，如图5所示[36]，常见的还原剂有甲醛、葡萄糖、水合肼、抗坏血酸等。

Meng等[37]采用还原法制备了含银量为10wt%的银包铜粉，研究了络合剂对银镀层的影响，结果表明，当EDTA-2Na浓度为10 g/L时，制备的银包铜粉具有良好的抗氧化性能和导电性。Zhang等[38]在50 ℃的反应温度下，重复三次液相还原法制备了含银量为25wt%的银包铜粉，以次亚磷酸酯和EDTA为还原剂和络合剂，EDTA用量为4 g/L。Kim等[39]以EDTA为络合剂，通过液相还原法制备银包铜粉，银包铜粉的平均尺寸为350 nm，镀层完整。马青山等[40]用甲醛做还原剂，探究了甲醛浓度对银沉积速率的影响，研究表明：当还原剂甲醛质量浓度很低时，还原能力小，沉积速度缓慢；随着还原剂质量浓度的升高，沉积速度逐渐升高，在一定范围内，沉积速度稳定；质量浓度继续提高时，沉积速度降低。傅振邦[41]采用两步还原法制备银包铜粉，先用葡萄糖一次镀银，后用水合肼再次镀银，得到包覆良好的银包铜粉，该产品可用于制备无线射频技术用导电胶。Shin等[42]用水合肼做还原剂，在80 ℃下反应2 h制备了亚微米级银包铜粉，研究发现水合肼与氨水比例为3:7时能实现铜产出率为97.56%，直径为0.56 μm、具有良好的抗氧化性的银包铜粉，可用于制备导电浆料。黄惠等[43]用抗坏血酸做还原剂，EDTA做络合剂的还原法，制得了银镀层较厚、铜银

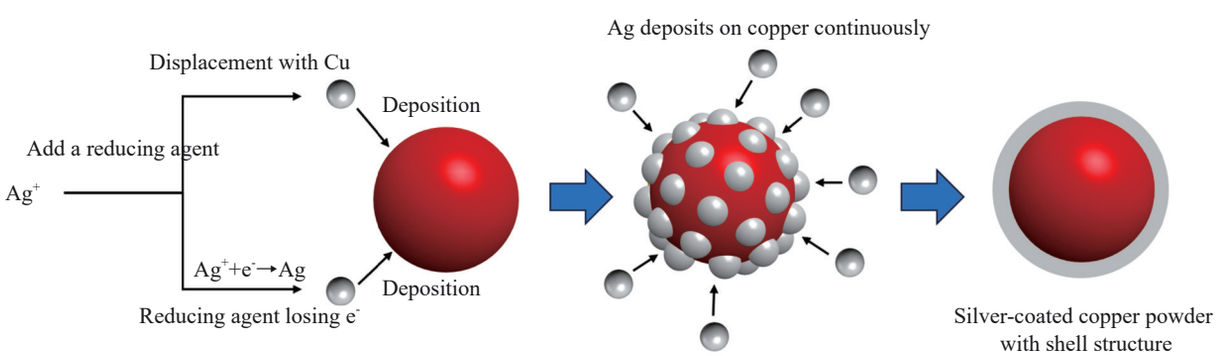


图5 还原法制备银包铜粉示意图

Fig.5 Schematic diagram of reduction method of silver-coated copper powder preparation[36]

结合强度较大的银包铜粉，银含量约为30wt%，可用于制备太阳能电池正极导电浆料。Titkov 等[44]采用了两步法，以水合肼为还原剂制备得到平均粒径约为 10 nm 的铜纳米颗粒，向铜纳米颗粒分散液中添加硝酸银，通过还原反应在铜表面形成银镀层，合成稳定的银包铜粉，当铜与银的摩尔比小于 5:1 时，银包铜粉在空气中保持稳定。Ma 等[45]用 $NaBH_4$ 和 NaH_2PO_2 作为还原剂制备了银包铜粉，当 $NaBH_4$ 与 NaH_2PO_2 的摩尔比为 4:1、反应温度为 80 ℃时，成功制备出平均粒径约为 399.2 nm 的银包铜纳米颗粒。

研发合适还原剂及优化工艺参数，实现银在铜粉表面的均匀包覆，确保银包铜粉的抗氧化性及抗银迁移性，是化学镀法制备银包铜粉的关键。化学镀法中的还原法因设备简单、成本较低，得到了工业应用。然而，以下问题亟待解决：(1)还原反应在液相中进行，温度、时间、pH 等影响金属粉性能的因素众多，亟需高效控制系统对工业参数进行在线优化；(2)避免使用毒性还原剂，降低废液对环境影响。(3)还原法制备银包铜过程中，仍需揭示银离子动力学迁移规律，为调控包裹层厚度提供理论依据。

3.3.3　置换法与还原法的对比

通过置换法和还原法制备银包铜粉的比较，表 2 总结了置换法与还原法制备得到的银包铜粉的形貌反应机理及影响因素。置换法制备银包铜粉过程中，银离子与铜发生置换反应，银离子在铜表面被还原，最后产生的银包铜粉呈点缀状包覆和多分子层结构。因此置换法需要通过多次镀银、调节 pH 值、改变络合剂和敏化活化法等方法来改善银包铜粉的形貌和包覆率。还原法制备银包铜粉过程中，置换反应和化学还原反应同时发生，生成银的速率较快，因此需要使用合适的络合剂来控制反应的进行，此外还可以通过更换还原剂和调整工艺参数来达到目的。化学还原法制备的银包铜粉包裹均匀，所以目前是制备银包铜粉的主流方法。

3.3.4　银包铜粉的包裹机理

银包铜粉是一种复合材料，由银粉包裹在铜纳米颗粒表面构成，其表面包覆结构可以提高铜粉的性能和稳定性。包覆过程是银包铜粉制备的核心环节，银包铜粉的包覆机理可以归纳为两种类型：物理包覆和化学包覆。物理包覆是指将银粉通过物理手段，如机械研磨、高能球磨等，将其附着在铜粉表面。化学包覆是指将铜粉与带有银离子的溶液反应，在还原反应的作用下使银沉积在铜粉表面。这两种机理可单独或联合发挥作用，实现银包铜粉的包覆。目前研究较多的是通过化学还原法制备银包铜粉。在还原过程中，Ag^+ 离子将被还原为银颗粒，而生成的银颗粒会不断沉积在铜粉表面，最后铜被银纳米颗粒包裹在其表面形成银包铜粉。关于银包铜粉的包裹机理，表 3 总结了研究者针对银包铜粉包裹机理的观点。

Wan 等[36]推断银镀层的生长主要由 3 个阶段组成，前期置换反应和直接还原反应同时发生，铜表面的反应活性不同导致铜表面形成空位和薄层银；中期随着银的直接反应继续进行，铜表面被银覆盖，空位消失；后期溶液中 Ag^+ 离子浓度逐渐降低，反应达到平衡，银镀层停止生长，如图 6 所示。赵少凡等[46]通过在施镀过程中阶段性取粉观察，认为镀银过程中先析出的银颗粒会在铜粉表面活性较高的位置沉积，银颗粒逐渐长大、连结，镀层呈铺延式的生长，逐渐形成致密、连续的镀层。Hai 等[47]总结得出银镀层形成机理为完全活化的表面形成均匀的银镀层，未完全活化的表面形成多孔且不均匀的银镀层，图 7 为总结得出的银镀层形成机理图。Xu 等[48]认为在氨水溶液中，铜粉表面的氧化物溶解，硝酸银与氨水络合，最后发生置换反应得到的银沉积在铜粉表面，并发现当含银量增加到20wt%时，铜粉表面形成了一层连续的银镀层，包裹效果好。朱晓云[49]以片状铜粉为基体，采用还原法制备银包铜粉，当银含量低时，银是以颗粒状沉积在片状铜粉表面，呈无规律分散，沉积的银不能包覆基体

表 2　化学镀法中置换法和还原法制备银包铜粉的对比

Table 2　Comparison of silver-coated copper powder prepared by displacement method and reduction method

Classification of chemical plating method	Principle of reaction	Morphology of silver-coated copper powder	Improvement direction
Displacement method	Copper undergoes a displacement reaction with silver ion, resulting in the deposition of silver on the surface of copper powder	Uneven silver coating layer	Multiple silver coating, adjustment of pH value, selection of complexing agent, and surface activation of copper powder
Reduction method	Both the displacement reaction and the reduction reaction occur simultaneously by adding an additional reducing agent, resulting in the deposition of silver on the surface of copper powder	Uniform silver coating layer	Seeking suitable reducing agents, complexing agents, and optimizing parameters

表3 研究者关于银包铜粉包裹机理的观点

Table 3 Views of different researchers on the coating mechanism of silver-coated copper powder

Researcher	Reaction type	Coating mechanism of silver-coated copper powder
Wan[36]	Displacement+reduction reaction	Pre-stage: a thin silver coating layer and some vacancies are formed on the surface of copper powder. Mid-stage: silver continues to deposit on the surface of copper powder, and the vacancies begin to disappear with silver deposition. Post-stage: the growth of the silver coating layer stops.
Zhao[46]	Displacement+reduction reaction	Silver deposits on the active sites of the copper powder to form silver protrusions at the beginning of the reaction. As silver continues to deposit, the silver protrusions expand and connect with each other. Finally, silver gradually covers the entire copper powder particle, forming a dense silver coating layer.
Hai[47]	Displacement+reduction reaction	The fully activated surface of copper powder (the oxide and organic matter are removed) promotes the deposition of silver, and a dense silver coating layer can be formed. The incompletely activated surface of copper powder inhibits the deposition of silver, and a porous silver coating layer can be formed.
Xu[48]	Displacement+reduction reaction	Ammonia solution can remove the oxide layer of copper powder. Silver complex ions in the ammonia solution are reduced to silver. Silver continuously deposits on the copper powder, and a complete silver coating layer is finally formed on the surface of the copper powder.
Zhu[49]	Displacement+reduction reaction	When the silver content is low, silver deposits on the surface of flake copper powder in an irregular manner. As the silver content increases, more silver deposits on the flake copper powder, forming a dense and complete coating layer.
Grouchko[50]	Displacement reaction	Silver nanoparticles formed on the surface of copper nanoparticles by displacement reaction. The surface of silver-coated copper nanoparticles has many vacancies. The vacancies begin to disappear with silver deposition and the silver coating layer becomes dense.

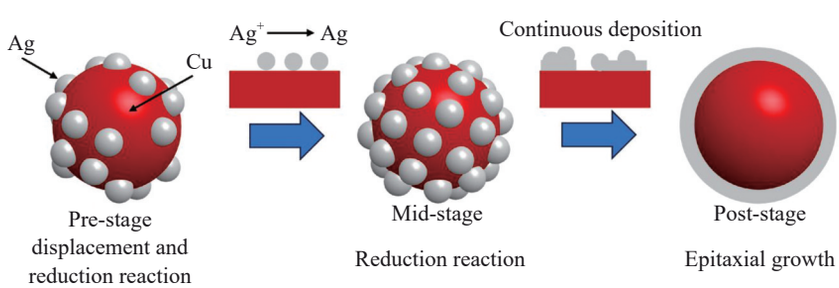


图6 银包铜粉包覆机理的示意图

Fig.6 Schematic diagram of coating mechanism of silver-coated copper powder[36]

片状铜粉，随着银含量增加，银镀层由网状逐渐向层状过渡，包覆效果越来越好。Grouchko 等[50]通过分步还原工艺合成了核壳纳米银包铜粉，首先以水合肼为还原剂，在硫酸铜溶液中制备纳米铜颗粒，第二步是在纳米铜颗粒溶液中加入硝酸银溶液，银离子被还原并沉积在纳米铜颗粒表面，得到具有核壳结构的银包铜纳米颗粒，如图8所示。

银包铜粉的包覆效果主要通过分析表面形貌和元素组成等方面进行评估。一般认为，良好的包覆效果应包括以下几个方面：银颗粒均匀分布在铜粉表面，颗粒尺寸适当且颗粒间的缝隙较小；银包铜粉表面呈现出较好的致密性和光滑度，可有效提高铜粉的稳定性和抗氧化性能。总而言之，银包铜粉的包裹机理主要涉及化学还原法、热处理和稳定化处理。这些步骤可以确保银纳米颗粒有效地包裹铜粉，并保持其在储存和使用过程中的稳定性与性能。

4 银包铜粉应用研究进展

4.1 导电胶

导电胶是一种固化后具有一定导电性的胶粘剂，具有优良的导电性能和粘附性能，可用于电子元器件的粘接、导电连接等应用。导电性填料一般包括金属填料、碳

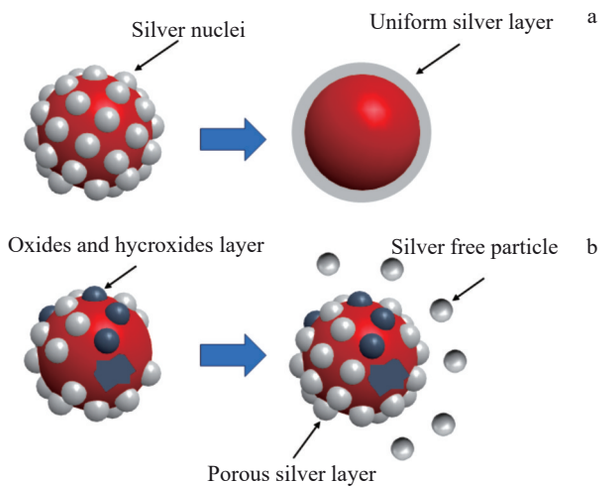


图 7　银镀层形成机理

Fig.7　Formation mechanism of the silver coating layer: (a) complete activated surface and (b) incomplete activated surface[47]

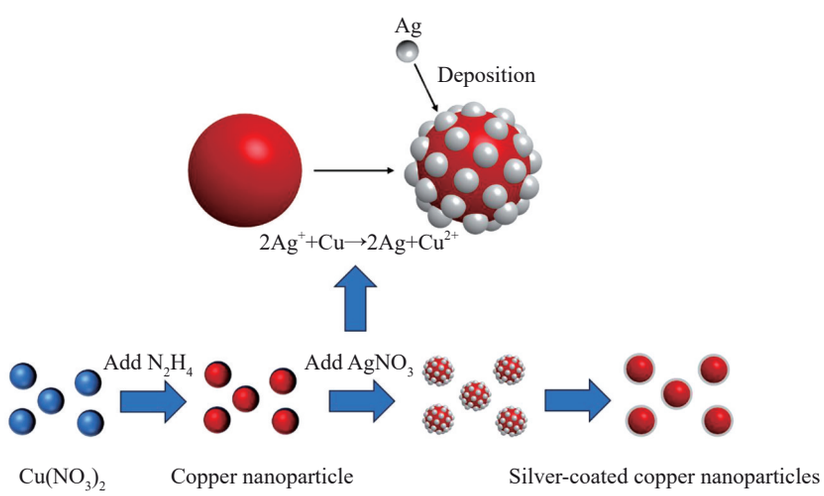


图 8　纳米银包铜粉的镀层形成机理

Fig.8　Formation mechanism of coating layer on nano-silver coated copper powder[50]

纳米管、陶瓷材料和金属包覆填料等[51]。目前，可用作导电填料的银包铜粉因其价格优势和抗氧化性得到研究者的广泛关注。

Nishikawa 等[52]为了研究银包铜粉对导电胶电学性能的影响，考察了以铜粉和银包铜粉作为导电填料的导电胶的电化学性能，所制备的导电胶以 448 K 固化 1 h，发现以银包铜粉为导电填料的导电胶电阻率都小于 5×10^{-4} Ω·cm，而以铜粉为导电填料的导电胶电阻率大于 1×10^{-3} Ω·cm，表明含银包铜粉的导电胶具有出色的导电性。Zhang 等[53]为了提高铜粉的抗氧化性，在纯铜粉上进行了三次化学镀银，并将银包铜粉末作为导电填料引入导电胶中，该导电胶可在空气中以 150 ℃烧结 30 min 实现固化，最小体积电阻率可达 2×10^{-4} Ω·cm，表明其具有良好的导电性和抗氧化性。Zhang 等[54]选择片状银包铜粉末作为主要导电填料，采用球形银包铜粉末作为辅助导电填料制备导电胶，当作为导电填料的银包铜粉含量为 60wt%时，导电胶的体积电阻率为 1.95×10^{-3} Ω·cm，抗剪切强度为 22.69 MPa。

4.2　电磁屏蔽涂料

电磁屏蔽涂料是一种特殊的涂料，其设计和制造旨在降低或阻挡电磁辐射的传播。这些涂料通常包含具有电磁屏蔽性能的材料，例如金属粉末、碳纳米管、导电聚合物等[55]，以便在涂料表面形成一种障碍，从而减少电磁辐射的穿透。

Liu 等[56]以石墨和银包铜粉为功能填料制备了涂层复合材料，当石墨与银包铜粉的质量配比为 2∶8 时，样品在 1.5~1.7 GHz 频段内的反射损耗大于 10 dB，将涂层复合材料涂覆在纤维织物上，其屏蔽效率大于 20 dB，具有良好的屏蔽效果。Kim 等[57]研究了银包铜粉的合成，并将其作为导电聚合物的填充材料应用于电磁屏蔽，银包

铜粉的电磁屏蔽效率为73.3 dB，而铜粉的电磁屏蔽效率为65.7 dB，表明银包铜粉可以用作导电聚合物的潜在填充材料，以达到电磁屏蔽的目的。Liu等[58]采用聚氨酯作为成膜剂，添加片状硅铁铝粉，测试了以银包铜粉为基材的电磁屏蔽复合涂层的屏蔽效能，该电磁屏蔽复合涂层具有良好的电磁屏蔽效能，最高可达30.71 dB，在电磁屏蔽领域具有广阔的应用前景。

4.3　导电油墨

导电油墨是一种具有导电性能的特殊油墨，常用于印刷电子、柔性电子以及其他需要导电性的应用领域。它通常由导电材料和稳定剂组成，可以通过印刷工艺在不同类型的基材上制作电路、传感器和其他电子元件。

Grouchko等[50]通过在40 nm的铜颗粒上包覆2 nm的银镀层来制备银包铜粉，并将其用于喷墨印刷。形成的导电图案具有金属光泽，在150 ℃下有良好的稳定性。王锦霞等[59]以聚醚胺为固化剂、环氧树脂E-51为粘接树脂、银包铜粉为导电填料制备出一种导电性能优异、柔韧性好、附着力强的导电油墨，当聚醚胺D-400用量为56 phr，固化温度为115 ℃，固化时间为3 h，银包铜粉质量分数为70%时，导电油墨的体积电阻率最小，为1.57×10^{-3} Ω·cm。Pajor-Świerzy等[60]以银包铜粉制备了低成本的导电油墨，并采用涂布的方式将导电油墨沉积在玻璃基底上，在250 ℃的烧结过程中，导电油墨的涂层表现出良好的抗氧化能力和电导率。

5　银包铜粉面临的技术挑战

银包铜粉可替代银粉，降低成本。但银包铜粉的制备与应用，仍存在一些技术瓶颈。

（1）降低银含量的同时确保高抗氧化性

光伏面临降本的行业需求，低银含量的银包铜粉更具成本优势。然而，银含量过低将导致包裹率降低，银包铜粉的抗氧化性下降。应综合考虑问题，寻求成本与性能之间的平衡。目前，江苏晶银等光伏浆料企业所用银包铜粉的银含量为30%~40%[61]，研发低于30%银含量且具有高包裹率、高氧化性的银包铜粉是行业趋势。为实现这一目标，化学镀制备过程中银镀层的厚度调控是关键，但目前缺乏不同体系溶液中银离子被还原的动力学数据，无法建立以还原速率为基础的镀层厚度调控模型，这是基础研究的方向之一。

（2）银包铜粉的镀层致密度缺乏评价标准

相对银粉，银包铜粉中存在银与铜的界面，为保证高抗氧化性，抑制氧分子从外层向内层铜表面的扩散，要求银镀层具有高致密性。目前缺乏银镀层致密度的定量表征方法和评价标准，导致客户端对比不同厂商的银包铜粉抗氧化性时，无法进行横向对比。当前，很多研究仅停留在不同温度下银包铜粉的增重，对造成“增重”的镀层致密度关注较少，亟需建立银包铜粉镀层致密度的定量表征方法，阐明镀层致密度、厚度与抗氧化性的关系。

（3）银包铜粉与银粉、银包铜粉与有机载体的兼容性研究较少

铜的密度为8.96 g/cm³，银的密度为10.49 g/cm³，银包铜粉的密度低于银粉。当前，一般用银包铜粉部分替代银粉，采用银包铜粉、银粉与有机载体混合制浆，丝网印刷形成HJT异质结电池的电极。在浆料存放、丝网印刷过程中，银包铜粉与银粉的密度差易造成浆料内部的分层，降低浆料的均一性，造成品质管理问题。目前该方面的报道较少。

（4）银包铜浆的可靠性仍待验证

银包铜粉制成浆料用于HJT异质结电池的可靠性一直备受关注。目前仍缺少可靠性的检测标准及结果数据，这不利于银包铜替代银浆的行业发展。理论上，一定温度、一定时间下氧分子将扩散“穿过”银镀层，导致铜氧化，因氧化铜与银的热膨胀系数相差较大，最终造成银镀层结构破坏，溶出的铜一旦与硅板接触将导致光伏组件失效。因此，银包铜粉失效是否在光伏组件服役期内亟待验证。

需要注意的是，可靠性测试必须是银包铜浆印刷在光伏组件后，长期服役检测的结果，而非在一定条件下短时间的测试报告。目前，针对银包铜浆的可靠性测试多在各个HJT电池企业分开进行，缺少测试标准和数据共享。

6　总结与展望

银包铜粉作为一种新型核壳型复合材料，有望替代银粉，成为浆料制备的原材料，降低成本。通过在铜粉表面镀银，不仅能改善铜粉易氧化的问题，增强其导电性能，而且可避免“银迁移”现象。目前，机械球磨法、熔融雾化法和化学镀法是生产银包铜粉的主要方法，化学镀法因成本低、设备简单，得到广泛应用。该材料在电子浆料、印刷电路板、太阳能电池的光伏浆料以及导电胶等领域具有广泛应用。

银包铜粉的未来研究方向包括：

（1）银包铜粉的制备过程中，需要选用合适的还原剂和络合剂，通过调整反应温度、反应时间、pH和反应物浓度等条件来控制银包铜粉的包覆率和镀层厚度。需要研发自动化控制系统，精准控制反应过程的各项参数，以得到预期银包铜粉产品。

（2）银包铜粉的包覆机理复杂，包覆的关键步骤是银沉积在铜粉表面的过程，这直接影响银包铜粉的镀层厚度和包覆率，针对沉积机理和长大过程仍需深入研究。

（3）降低银含量的同时确保高抗氧化性是发展趋势，化学镀制备银包铜粉过程中银镀层厚度调控是关键，亟

需从动力学角度出发，查明不同温度下溶液中银离子被还原的速率，建立以还原速率为基础的镀层厚度调控模型。

（4）银包铜粉的抗氧化性与银镀层的致密度密切相关，目前缺少镀层致密度的表征方法和评价标准。行业多仅关注银包铜粉在氧气氛围下的增重，对镀层致密度的表征、镀层致密度与抗氧化性关系的考察较少。

（5）光伏行业需共享银包铜粉在HJT异质结电池应用的可靠性测试数据，制定相关行业标准，推进银浆替代进程。

致　谢：研究得到安徽省有色金属新材料研究院有限公司的资助。

参考文献　　References

[1] Ionkin A S, Fish B M, Li Z R *et al*. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2011, 3(2): 606

[2] Thibert S, Jourdan J, Bechevet B *et al*. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2014, 27: 790

[3] Lee E J, Kim D S, Lee S H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2002, 74(1–4): 65

[4] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T *et al. IEEE Journal of Photovoltaics*[J], 2014, 4(6): 1433

[5] Richter A, Benick J, Feldmann F *et al*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 173: 96

[6] Yousuf H, Khokhar M Q, Zahid M A *et al*. *Energies*[J], 2022, 15(15): 5753.

[7] Li Sen(李　森), Jin Lifu(金理福), Xu Wei(许　巍) *et al*. *Journal of East China University of Science and Technology*(华东理工大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 41(6): 787

[8] Veirman J, Caron J S, Jeronimo P *et al*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2022, 245: 111867

[9] Ballif C, Boccard M, Descoeudres A *et al*. *Photovoltaics International*[J], 2019, 42: 85

[10] Dutta A. *Journal of Cleaner Production*[J], 2019, 225: 1044

[11] Yang S, Wu J, Christou A. *Microelectronics Reliability*[J], 2006, 46(9–11): 1915

[12] Wu Min, Lin Baoping, Cao Yi *et al*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2013, 24(12): 4913

[13] Ao Yiwei(敖毅伟). *Conference on Precious Metal Powder and Thick Film Paste Industry*(贵金属粉体及厚膜浆料行业会议) [C]. Dali: China Precious Metals Powder and Thick Film Technology Association, 2023

[14] Zhang Ruiqing(张瑞庆), Zhang Yanhong(张艳红), Li Jingmo(李京默). *Mechanical Research & Application*(机械研究与应用) [J], 2014, 27(5): 187

[15] Xia Xianping, Xie Changsheng, Cai Shuizhou *et al. Corrosion Science*[J], 2006, 48(12): 3924

[16] Varol T, Güler O, Akçay S B *et al*. *Powder Technology*[J], 2021, 384(1): 236

[17] Tsuji M, Hikino S, Tanabe R *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2010, 12(11): 3900

[18] Muzikansky A, Nanikashvili P, Grinblat J *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(6): 3093

[19] Cao Xiaoguo, Zhang Haiyan. *Electronic Materials Letters*[J], 2012, 8(4): 467

[20] Shin J, Kim H, Song K H *et al. Chemistry Letters*[J], 2015, 44(9): 1223

[21] Yoshinaga H, Arami Y, Kajita O *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 330: 846

[22] Wang Xin, Yang Haitao, Yu Xiaohua *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2022, 280: 115708

[23] Cao Xiaoguo, Zhang Haiyan. *Powder Technology*[J], 2012, 226: 53

[24] Wu Yiping(吴懿平), Wu Dahai(吴大海), Yuan Zhongfa(袁忠发) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2005, 24(4): 32

[25] Park Y S, An C Y, Kannan P K *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 389: 865

[26] Jeon Y J, Yun J H, Kang M S. *Materials*[J], 2022, 15(15): 5448

[27] Yan Xiaoxing, Xu Guoyue. *Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 166(2): 152

[28] Li Yuhu(李玉虎), Liu Zhihong(刘志宏), Liu Fupeng(刘付朋) *et al*. *China Patent*(中国专利)[P]. CN201410200972.5, 2014

[29] Jung D S, Lee H M, Kang Y C *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2011, 364(2): 574

[30] Gao Baojiao(高保娇), Jiang Hongmei(蒋红梅), Zhang Zhongxing(张忠兴). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2000, 16(4): 669

[31] Hu Lei(胡　磊), Zhu Xiaoyun(朱晓云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2017

[32] Chen Nannan(陈南南), Xiao Zhidong(夏志东), Zhou Hu(周虎). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2012, 31(9): 45

[33] Zhou Yuanmin(邹园敏), Liu Zhihong(刘志宏), Li Yuhu(李玉虎) *et al. China Powder Science and Technology*(中国粉体技术) [J], 2018, 24(6): 48

[34] Sun Zhi, Cheng Na, Chen Feng *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2021, 45: 10089

[35] Shang Shengyan, Kunwar A, Wang Yanfeng *et al. Applied Physics A*[J], 2018, 124(7): 492

[36] Wan Xingyuan, Wang Yiyong, Lu Jinlin *et al. Coatings*[J], 2020, 10(3): 297

[37] Meng Derong, Wang Limin, Zhang Jingguo *et al. Materials Science Forum*[J]. 2017, 898: 898

[38] Zhang Xiaomin, Zhang Zhenzhong, Zhao Fangxia. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27: 12485

[39] Kim M I, Choi E B, Lee J H. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(6): 16006

[40] Ma Qingshan(马青山), Xuan Tianpeng(宣天鹏), Liu Jin(刘　进). *Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2008, 30(10): 19

[41] Fu Zhenbang(傅振邦). *Preparation of Micron Silver-Coated Copper Particles and Application of RFID Tags*(微米银包铜颗

粒的制备及其RFID标签应用)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020
[42] Shin Y M, Lee J H. *Materials Transactions*[J], 2017, 58(2): 131
[43] Huang Hui(黄 惠), Zhou Jiyu(周继禹), Fu Renchun(付仁春) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 490
[44] Titkov A I, Logutenko O A, Vorobyov A M *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2019, 577: 500
[45] Ma Yuling, Wang Lin, Ye Qin *et al. Chemistry Letters*[J], 2021, 50(1): 184
[46] Zhao Shaofan(赵少凡), Xia Zhidong(夏志东), Zhou Hu(周 虎) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 535
[47] Hai H T, Ahn J G, Kim D J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 3788
[48] Xu Xinrui, Luo Xiaojun, Zhuang Hanrui *et al. Materials Letters*[J], 2003, 57(24–25): 3987
[49] Zhu Xiaoyun(朱晓云). *Preparation and Properties of Silver-Coated Copper Powder and Polymer Conductor Paste*(银包铜粉及聚合物导体浆料制备与性能研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011
[50] Grouchko M, Kamyshny A, Magdassi S. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(19): 3057
[51] Aradhana R, Mohanty S, Nayak S K. *International Journal of Adhesion and Adhesives*[J], 2020, 99: 102596
[52] Nishikawa H, Mikami S, Miyake K *et al. Materials Transactions*[J], 2010, 51(10): 1785
[53] Zhang Xiaomin, Yang Xiaoli, Wang Bin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*[J], 2021, 105: 102785
[54] Zhang Weiwei, Liu Jiahao, Zhang Luobin *et al. International Journal of Adhesion and Adhesives*[J], 2022, 114: 102988
[55] Wang Fan(王 帆), Zhang Jincai(张金才), Cheng Fangqin(程芳琴). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2022, 53(1): 1033
[56] Liu Yuanjun, Yu Yongtao, Zhao Xiaoming. *The Journal of the Textile Institute*[J], 2021, 112(11): 1709
[57] Kim J J, Lee H W, Dabhade V V *et al. Metals and Materials International*[J], 2010, 16: 469
[58] Liu Ping, Wang Peng, Deng Yongqiang *et al. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*[J]. 2019, 252(2): 022068
[59] Wang Jinxia(王锦霞), Zhang Yichong(张毅冲), Zhang Zhilin(张志琳) *et al. Polymer Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 2017, 33(9): 141
[60] Pajor- Świerzy A, Farraj Y, Kamyshny A *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2017, 521: 272
[61] Hong Wei(洪 玮). *Conference on Precious Metal Powder and Thick Film Paste Industry*(贵金属粉体及厚膜浆料行业会议)[C]. Dali: China Precious Metals Powder and Thick Film Technology Association, 2023

Research Progress on Preparation and Application of Silver-Coated Copper Powders

Li Minggang[1], Wang Genshen[1], Sun Dewang[2], Lu Binghu[2], Guo Xueyi[1]
(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)
(2. Anhui Nonferrous Metal New Materials Research Institute Co., Ltd, Hefei 230601, China)

Abstract: Silver-coated copper powder is a composite material in which silver is coated on the surface of copper. It has the potential to replace silver powder for making pastes, thus cost can be reduced. This paper described the preparation methods of silver-coated copper powder, including mechanical ball milling, melt atomization and chemical plating. Chemical plating has the advantages of simple equipment and low cost, and has become the most widely used method in industry. The principle and process of chemical plating were introduced, and the differences between displacement method and reduction method were compared. Furthermore, the coating mechanism of silver-coated copper powder was summarized. This paper also introduced the applications and progress of silver-coated copper powder in the fields of conductive adhesives, electromagnetic shielding coatings and conductive inks. The technical challenges of silver-coated copper powder were identified, the control model of thickness of coating layer was needed to reduce silver content while maintaining high oxidation resistance. This review can provide guidance for the preparation method and give a deep understanding on the coating mechanism of silver-coated copper powder.

Key words: silver-coated copper powder; pastes; chemical plating; coating mechanism

Corresponding author: Li Minggang, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: lmgcsu@csu.edu.cn