

镀银粉煤灰制备及其在柔性导电膜中的应用

周瑞华¹, 李月霞¹, 行琳¹, 张耀文¹, 王艳芳¹, 张志毅^{1,2}

(1.山西工学院, 山西 朔州 036000; 2.中北大学 材料科学与工程学院
纳米功能复合材料山西省重点实验室, 太原 030051)

摘要: **目的** 在粉煤灰表面镀银, 以优化粉煤灰在柔性基体中的润湿性, 提高其与柔性基体之间的界面结合力。**方法** 首先对粉煤灰进行高温碱洗、粗化、敏化和活化预处理, 随后进行化学镀银, 通过研究镀液中硝酸银、氨水和甲醛用量等工艺参数, 获得导电性能优异且镀层致密、均匀的镀银粉煤灰 (简称 Ag/FA) 粉末。最后将导电性最佳的 Ag/FA 粉末作为中间填料, 以液体硅橡胶为柔性基体, 二甲苯为溶剂, 制备三明治结构柔性导电膜。采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 以及电阻率测试仪等设备, 对不同影响因素下 Ag/FA 粉末与柔性导电膜的微观形貌、组成和导电性进行表征。**结果** 研究结果显示, 粉煤灰镀银最佳配方为: 硝酸银 10 g/L, 氨水 40 mL/L, 甲醛 40 mL/L, 温度 30 °C, 时间 30 min。该工艺条件下, Ag/FA 粉末的体积电阻率可达 $4.68 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 Ag/FA 粉末在柔性硅胶膜中的质量分数为 7.69% 时, 即可形成完整的导电通路; 继续增加至 25% 时, 三明治结构柔性导电膜的导电性优异, 体积电阻率可达 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可反复折叠、弯曲和拉伸。**结论** 采用简单的化学镀银工艺可使粉煤灰表面导电功能化, 改善其与柔性聚合物材料之间的结合力, 开拓功能化粉煤灰在电磁屏蔽和柔性电子材料领域的应用。

关键词: 粉煤灰; 化学镀银; 体积电阻率; 液体硅橡胶; 三明治结构

中图分类号: TQ153; O647 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0177-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.016

Preparation of Silver-plated Fly Ash and Its Application in Flexible Conductive Film

ZHOU Rui-hua¹, LI Yue-xia¹, XING Lin¹, ZHANG Yao-wen¹,
WANG Yan-fang¹, ZHANG Zhi-yi^{1,2}

(1. Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China; 2. Shanxi Key Laboratory of Nano Functional Composite Materials, School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare conductive silver coated fly ash by electroless plating method, which the surface

收稿日期: 2021-01-02; 修订日期: 2021-04-07

Received: 2021-01-02; Revised: 2021-04-07

基金项目: 山西省自然科学基金 (青年) (201901D211267); 专利推广实施资助项目 (1911900005MZ)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province for Youth (201901D211267) and Subsidized Projects for Patent Promotion and Implementation (1911900005MZ)

作者简介: 周瑞华 (1986—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为导电功能复合材料。

Biography: ZHOU Rui-hua (1986—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: conductive functional composite material.

通讯作者: 张志毅 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子复合材料。

Corresponding author: ZHANG Zhi-yi (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: polymer composites.

引文格式: 周瑞华, 李月霞, 行琳, 等. 镀银粉煤灰制备及其在柔性导电膜中的应用[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 177-185.

ZHOU Rui-hua, LI Yue-xia, XING Lin, et al. Preparation of silver-plated fly ash and its application in flexible conductive film[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 177-185.

wettability of fly ash would be improved and further enhance the interfacial binding force between fly ash and flexible matrix. Hence, a novel approach to prepare high performance conductive polymer materials has been provided. Firstly, fly ash particles were pretreated by alkaline wash, coarsening, sensitization and activation. Then, electroless silver plating was carried out on the surface of fly ash particles. By studying the technological parameters such as the amount of silver nitrate, ammonia and formaldehyde in the plating solution, the silver coated fly ash (for short Ag/FA) powder was successfully obtained, which possessed both excellent conductivity and dense and uniform coating. Finally, sandwich structure flexible conductive film has been prepared, which Ag/FA composites were used as the intermediate conductive filler, and liquid silicone rubber was used as the flexible matrix. Herein xylene was chosen as the solvent to dilute liquid silicone rubber. The microstructure, composition and conductivity of Ag/FA composites under different influencing factors and flexible conductive film were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffractometer (XRD) and resistivity tester. The research results show the optimal amount of silver nitrate, ammonia water and formaldehyde are 10 g/L, 40 mL/L, and 40 mL/L, respectively. The plating temperature is 30 °C, and plating time is 30 min. At this process condition, the volume resistivity of Ag/FA composites could reach $4.68 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. When the mass fraction of Ag/FA composites in flexible silicone membrane was 7.69%, a complete conductive path has been formed perfectly. When added to 25wt.%, the sandwich structure flexible conductive film exhibited excellent conductivity of $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, both could be folded, bended and stretched repeatedly. The surface of fly ash powders could conductively by a simple electroless silver plating method. And the binding force between fly ash and flexible polymer material has been improved, so as to expand the application field of functionalized fly ash in electromagnetic shielding and flexible electronics materials.

KEY WORDS: fly ash; electroless silver plating; volume resistivity; liquid silicone rubber; sandwich structure

粉煤灰是一种固体废弃物,主要是由煤燃烧过程排出的球状固体小颗粒组成,其粒径一般为 1~100 μm ,主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等,已广泛用于制备水泥、混凝土及各种轻质建材^[1-3]。粉煤灰具有耐高温性、耐化学稳定性、多孔性、高强度以及成本低廉等优点,功能化粉煤灰在各个领域具有潜在的应用价值^[4-6]。研究人员采用多种方法合成粉煤灰沸石^[7],可有效处理生活污水和工业废水。此外,将粉煤灰表面金属化,在改善其表面润湿性的同时赋予其一定的电磁性能,作为填料与聚合物基、水泥基、陶瓷基材料相互结合,可制备一系列具有电磁屏蔽效能的功能性复合材料^[8-11]。

柔性电子技术是 20 世纪 80 年代提出的一种全新概念,是将有机、无机材料电子器件制作在柔性、可延展性塑料或薄金属基板上的新兴电子技术。广大科技工作者致力于柔性玻璃、柔性 OLED、柔性电池、柔性电子皮肤等领域的研发。在可预见的未来,柔性电子皮肤可为烧伤患者带来福音,柔性机器人随处可见,为人类生活起居提供方便,这是互联网时代下传统与创新的有机融合。随着人工智能的发展需求,柔性导电材料成为研究热点。石墨烯^[12-14]、碳纤维^[15]、碳纳米管^[16]和银纳米线^[17-19]等因其易于形成导电网络,作为导电物质被广泛使用。但是该类材料成本高,制备工艺复杂,依然处于实验室阶段。如何降低成本,是柔性电子材料面向产业化亟需解决的问题。化学镀^[20-23]是一种简单、快速、成本低廉的表面处理工艺。

霍行^[24]制备的镀银粉煤灰电阻率仅为 0.011 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。余海燕^[25]采用化学镀法在粉煤灰表面镀银,研究不同粗化液对复合粒子导电性的影响,结果显示,最优体积电阻仅为 10.4 Ω 。本文首先在粉煤灰表面包覆金属银,通过调整工艺参数获得导电性突出的镀银粉煤灰颗粒,创新性地将所制备的镀银粉煤灰复合粒子作为填料,以液体硅橡胶为柔性基体,辅以一定的溶剂和固化剂,采用室温流延成型的方法制备三明治结构柔性导电膜,以期在电磁屏蔽、柔性电子材料领域发挥重要作用。

1 试验

1.1 材料

采用市售实验级粉煤灰(水处理材料商家)为原材料,粒径为 1~15 μm ,其预处理后 SEM 形貌如图 1 所示。液体硅橡胶(也称矽利康)及固化剂(正硅酸乙酯)来自泰贝力高分子材料有限公司,是一种双组分产品,只要将两个组分按一定的比例混合,在室温下发生交联反应即可形成柔韧弹性硅胶体。化学镀银所用试剂:氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(H_2SO_4 ,质量分数 98%)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、氯化钯(PdCl_2)、氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、浓盐酸(HCl ,质量分数 37%)、硝酸银(AgNO_3)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,质量分数 25%)、甲醛(HCHO),均为市售分析纯试剂,未经特殊处理。

1.2 步骤

首先，将粉煤灰进行预处理，包括碱洗、粗化、敏化和活化；然后，按照配方进行化学镀银；最后，

将导电性能最佳的镀银粉煤灰粉末与液体硅橡胶混合，制备三明治结构柔性导电膜。试验流程如图 2 所示。

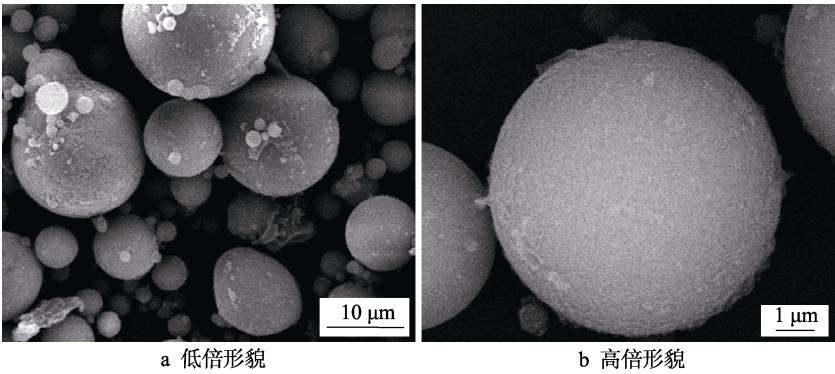


图 1 预处理粉煤灰 SEM 图
Fig.1 SEM images of fly ash particles after preprocessing

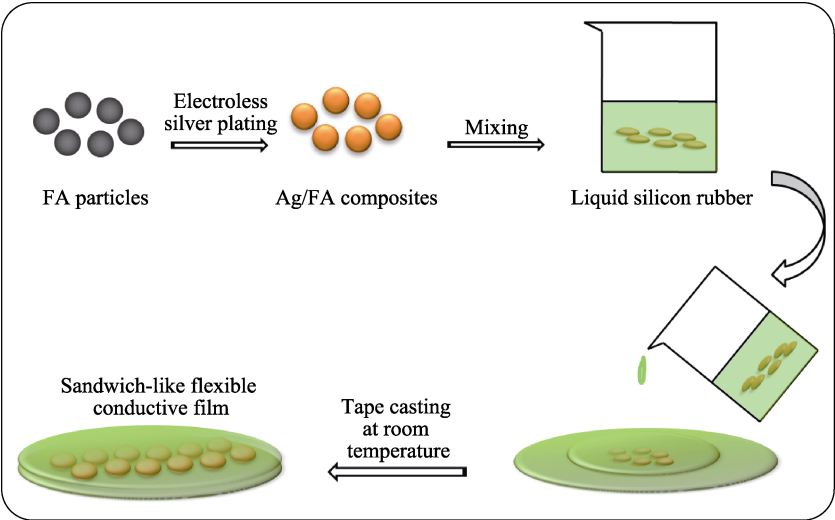


图 2 Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜的制备原理图
Fig.2 Schematic diagram of fabrication of Ag/FA sandwich structure flexible conductive film

1.2.1 粉煤灰表面预处理及化学镀银

粉煤灰表面预处理及化学镀银试验方案见表 1。具体步骤如下：

- 1) 碱洗。称取 200 g 粉煤灰置入 30 g/L NaOH 水溶液中，在 70 ℃ 的水浴锅中加热搅拌 2 h，抽滤，清洗，烘干备用。
- 2) 粗化。称取 6 g 碱洗后的粉煤灰置于 200 mL 粗化液中，在 30 ℃ 水浴锅中搅拌 15 min，抽滤清洗 2~3 次备用。
- 3) 敏化。将粗化后的粉煤灰置于 200 mL 敏化液中，在 30 ℃ 水浴锅中搅拌 15 min，抽滤清洗 2~3 次备用。
- 4) 活化。将敏化后的粉煤灰置于 200 mL 活化液中，在 30 ℃ 水浴锅中搅拌 15 min，用抽滤清洗 2~3 次备用。
- 5) 化学镀银。配制 200 mL 配方量银氨溶液，将

活化后的粉煤灰置于其中，在 30 ℃ 的水浴锅中搅拌，缓慢滴加配方量的甲醛溶液，反应 30 min，抽滤，去离子水和无水乙醇反复清洗 2~3 次，室温晾干。

表 1 粉煤灰预处理和化学镀银实验方案
Tab.1 Experimental scheme of fly ash pretreatment and electroless silver plating

Procedure	Parameter and value
Alkaline wash	NaOH 30 g/L, 70 ℃, 2 h
Coarsening	H ₂ SO ₄ (98 wt.%) 60 mL/L, K ₂ Cr ₂ O ₇ 30 g/L, 30 ℃, 15 min
Sensitization	SnCl ₂ ·H ₂ O 20 g/L, HCl (37wt.%) 10 mL/L, 30 ℃, 15 min
Activation	PdCl ₂ 0.1 g/L, HCl (37wt.%) 1 mL/L, 30 ℃, 15 min
Electroless silver plating	AgNO ₃ 2.5~12.5 g/L, NH ₃ ·H ₂ O 20~80 mL/L, HCHO 20~70 mL/L, 30 ℃, 30 min

1.2.2 Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜的制备

Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜的制备方案见表 2。下层纯硅胶膜（简称纯膜，Pure film）制备工艺：首先称取 3 g 液体硅橡胶，滴加 7.5 g 溶剂二甲苯，搅拌均匀后，滴加 0.15 g 固化剂正硅酸乙酯，充分搅拌，自然流延成形在模具板上，室温

下固化 1 h，待表面出现微细纹理，在其表面流延上层混合膜溶液。上层混合膜（简称混合膜，Mixed film）溶液是在下层纯硅胶膜溶液配方中添加一定量的镀银粉煤灰颗粒。按照表 2 配方，制备镀银粉煤灰用量不同（0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g）的柔性导电膜。

表 2 Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜制备方案

Tab.2 Fabrication scheme of Ag/FA sandwich structure flexible conductive film

	Ag/FA powder/g	Liquid silicone rubber/g	Xylene/g	Curing agent/g	Curing time/h	Temperature/°C
Pure film	0	3	7.5	0.15	1	22
Mixed film	0.5~2.5	3	7.5	0.15	24	22

1.3 分析方法

采用 ST-2722 型半导体粉末电阻率测试仪测试镀银粉煤灰的体积电阻率，样品装载量为 0.1 g 左右。三明治结构柔性导电膜的导电性通过 ST2253 型多功能数字式四探针测试仪进行测试，连接显示器直接读取数据。在此设备的基础上自制拉伸弯曲设备测试柔性导电膜的力学导电性能。

采用日本 JEOL5410 型扫描电子显微镜（SEM）表征镀银粉煤灰和柔性导电膜的微观形貌，观察镀层是否致密、完整，晶粒大小以及柔性导电膜中填料与基体的结合程度，镀层是否脱落。采用日本 jem2100 型透射电子显微镜（TEM）观察最佳工艺条件下镀银粉煤灰的微观形貌和镀银层的晶格结构。通过国产

DX2700B 型 X-射线衍射分析仪（XRD）分析镀层组成，角度范围 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，扫描步长 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 Ag/FA 复合粒子的微观形貌及组成分析

当 AgNO_3 用量为 10 g/L、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 用量为 40 mL/L、HCHO 用量为 40 mL/L、镀液温度为 30°C 、施镀时间为 30 min 时，Ag/FA 颗粒的体积电阻率可达 $4.68\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ，其微观形貌及成分表征结果如图 3 所示。SEM 表征结果显示，镀银层致密、均匀、完整地包覆在粉煤灰表面，见图 3a。银颗粒首先在钨活化中心点成核，随后在甲醛还原作用下不断输送银

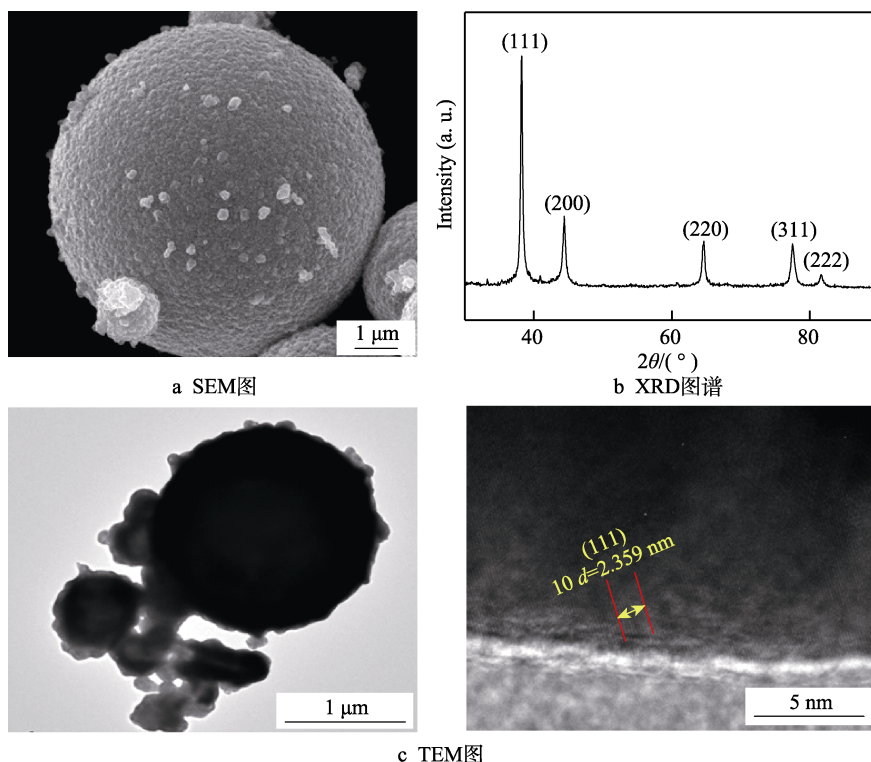


图 3 最佳工艺条件下 Ag/FA 复合粒子的表征

Fig.3 Characterization of Ag/FA composites at the optimal condition

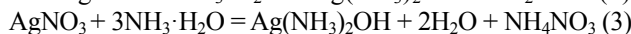
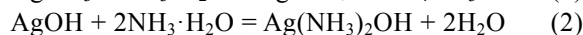
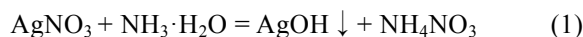
离子, 银粒子逐渐长大扩展成膜, 直至完全包覆粉煤灰。XRD 检测结果如图 3b 所示, 分别在衍射角 2θ 为 38.24° 、 44.42° 、 64.64° 、 77.48° 、 81.62° 处出现强烈的衍射峰, 其对应于 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 参考 PDF 卡片 (JCPDS 04-0783) [26], 表明镀层为银, 呈面心立方结构, 无明显杂质存在。Ag/FA 颗粒为壳核结构, 在 TEM 检测中得以验证, 进一步表明镀银层致密、完整、紧紧包覆在粉煤灰表面, 为其作为优质导电填料奠定了基础, 见图 3c。

2.2 工艺因素对 Ag/FA 复合粒子的影响

2.2.1 AgNO_3 用量对 Ag/FA 的影响分析

在化学镀银反应过程中, AgNO_3 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 络合形成银氨溶液 ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$) (见式(1)和式(2)), 由反应式(3)可知, 二者的质量比为 1:5 时, 即可形

成稳定的银氨溶液。



当 AgNO_3 用量较少时, 难以形成稳定的银氨溶液, 致使镀液中 Ag^+ 较少, 镀层较薄, 银颗粒较小, 见图 4a。随着 AgNO_3 用量的增加, 镀层致密、增厚, 银粒子增大, 见图 4b 和图 4c。然而过多的 AgNO_3 致使镀层过厚, 见图 4d, 其自身重力削弱了镀层与粉煤灰之间的界面结合力, 导致镀层极易脱落, 且增加了原材料成本。另外, 从图 5 可知, 当 AgNO_3 用量增至 5 g/L 时, 体积电阻率基本达到平衡, 当 AgNO_3 用量增加至 10 g/L 时, 体积电阻率达到最小, 为 $4.68 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 结合图 3a 形貌综合考虑, AgNO_3 最佳用量为 10 g/L。

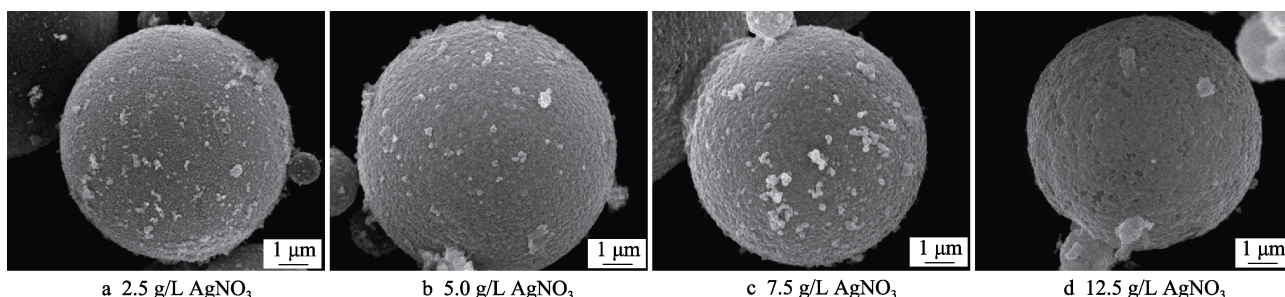


图 4 不同 AgNO_3 用量下 Ag/FA 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Ag/FA composites under different contents of AgNO_3

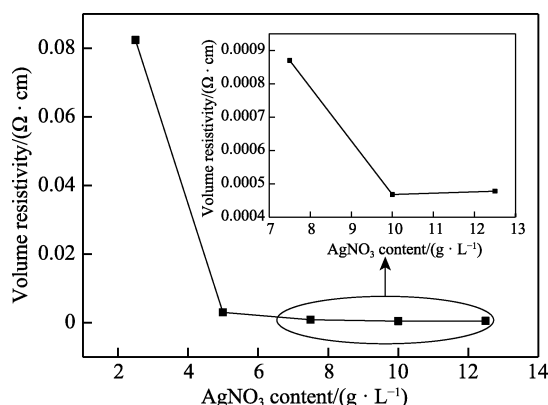


图 5 不同 AgNO_3 用量下 Ag/FA 复合粒子的体积电阻率
Fig.5 Plot of volume resistivity of Ag/FA composites under different contents of AgNO_3

2.2.2 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量对 Ag/FA 的影响分析

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在镀银溶液中, 一方面络合银离子, 保持镀液稳定, 另一方面起到调节镀液 pH 值的作用。不同 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量下 Ag/FA 复合粒子的 SEM 形貌如图 6 所示。当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量较少时, 镀层容易从粉煤灰表面脱落, 见图 6a 和图 6b。这是因为较少的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 无法络合大量 Ag^+ , 导致镀液中存在大量游离 Ag^+ , 反应剧烈, 镀层晶粒迅速长大, 与粉煤灰表面结合力弱, 致使镀层易脱落。随着 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量的增加, 反应平缓, 镀层晶粒减小, 致密度提高, 与粉煤灰结合力增强。过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 虽对镀层形貌影响不大 (图 6c 和图 6d), 但导电性下降 (图 7)。这是因为过量氨水导致镀液碱性增强, 多余的 NH_4^+

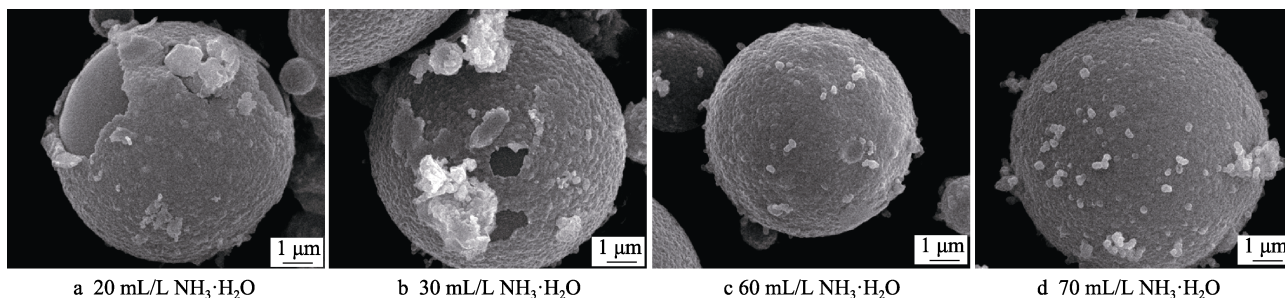


图 6 不同 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 用量下 Ag/FA 的 SEM 图

Fig.6 SEM images of Ag/FA composites under different contents of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

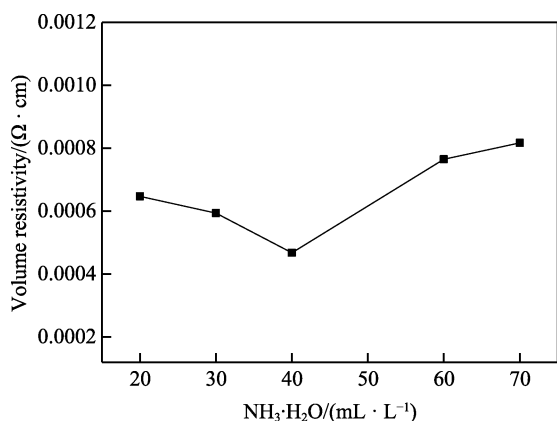
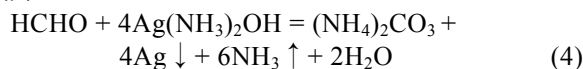


图7 不同NH₃·H₂O用量下Ag/FA复合粒子的体积电阻率
Fig.7 Plot of volume resistivity of Ag/FA composites under different contents of NH₃·H₂O

加速镀液分解, 镀层导电性下降。研究显示, 镀液pH值为10左右时, 也即NH₃·H₂O用量为40 mL/L, 镀液稳定, 镀层综合性能最优。

2.2.3 HCHO用量对Ag/FA的影响分析

HCHO作为还原剂与银氨溶液发生反应, 反应方程式为:



不同HCHO用量下Ag/FA复合粒子的SEM形貌图和体积电阻率值分别如图8和图9所示。当HCHO用量较少时, 镀液中Ag⁺难以完全还原, 镀层较薄, 导电性相对较差; 过量的HCHO导致反应剧烈, 释放大量的NH₃, 镀层疏松易脱落。综合考虑, 甲醛用量为40 mL/L时, 镀银粉煤灰的性能优异。

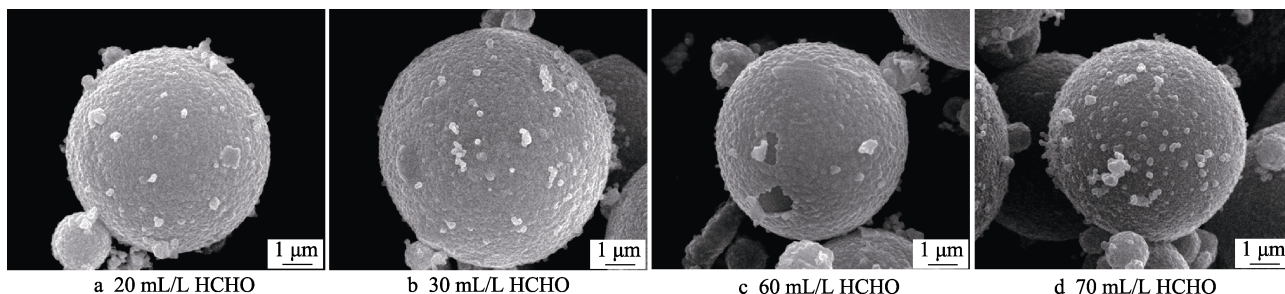


图8 不同HCHO用量下Ag/FA的SEM图

Fig.8 SEM images of Ag/FA composites under different contents of HCHO

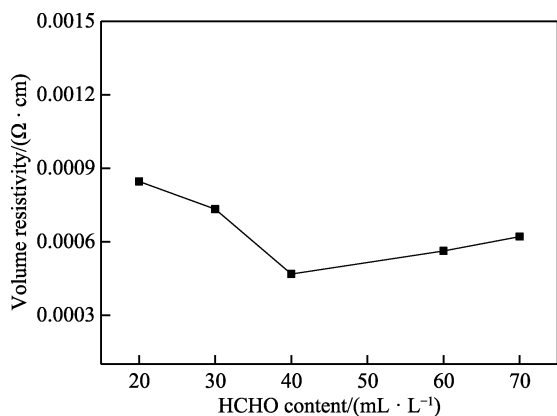


图9 不同HCHO用量下Ag/FA的体积电阻率
Fig.9 Plot of volume resistivity of Ag/FA composites under different contents of HCHO

2.3 Ag/FA型柔性导电膜微观形貌和导电性分析

将综合性能优异的Ag/FA粉末作为中间层夹在两层硅胶膜中, 形成导电性突出、结构稳定的三明治结构新型柔性导电膜, 其断面SEM形貌图如图10所示。图10a清晰可见Ag/FA复合粒子均匀分布在两层硅胶膜中, 粒径较小的复合粒子在流延成形过程中优

先沉底, 形成连续的导电层, 较大的Ag/FA复合粒子置于其上(见图10b), 后续小颗粒继续填补缝隙, 在液体硅橡胶的胶着缠绕下形成稳定的三维导电网络(见图10c)。在薄膜制备过程中, 镀层未脱落(见图10d)。

图11显示, Ag/FA型三明治结构柔性导电膜的体积电阻率随着Ag/FA复合粒子的增加而有所下降, 当Ag/FA复合粒子用量仅0.5 g(即质量分数为7.69%)时, 即可形成完整的导电通路, 体积电阻率可达 $3.87 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当Ag/FA复合粒子用量为2.0 g(即质量分数为25%)时, 导电膜体积电阻率降至 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 优于文献报道^[27-28]。将导电膜与6 V电压的LED灯连接, LED灯发光。同时, 导电膜表现出优异的可拉伸、弯曲、折叠等力学柔性。如图12所示, 在拉伸应变为50%和100%时, 反复拉伸500次后, 柔性导电膜的体积电阻率变化不大, 导电网络没有被破坏, 结合胶将填料包覆其中, 镀层亦未见明显脱落(见图12中SEM图片)。图13a显示, 该柔性导电膜可弯曲至180°, 随弯曲角度增加, 导电膜的体积电阻率呈现逐渐增大的趋势, 但增幅较小, 说明导电性依然保持良好。如图13b所示, 分别在30°、90°、150°下弯曲1000次后, 柔性导电膜的体积电阻率变化很小, 宏观结构完整, SEM微观结构显示导

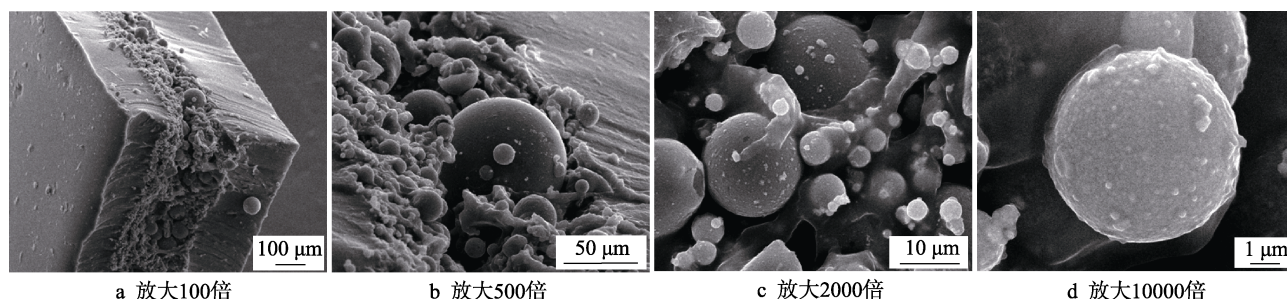


图 10 不同放大倍数下 Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜的断面 SEM 形貌图

Fig.10 SEM images of the cross-section morphology of Ag/FA sandwich structure flexible conductive film at different magnification

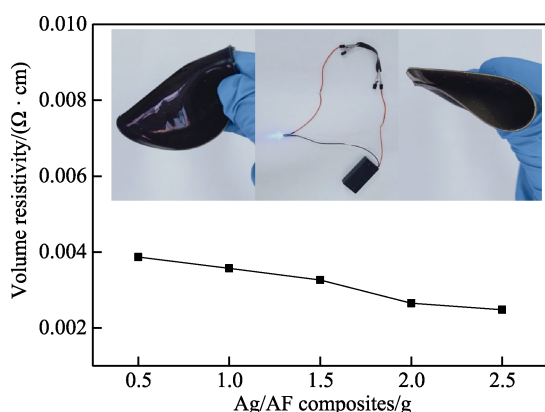


图 11 不同 Ag/FA 用量下三明治结构柔性导电膜的体积电阻率值 (图中照片为导电膜与 LED 灯连接图、弯曲折叠图)
Fig.11 Plot of volume resistivity of Ag/FA sandwich structure flexible conductive film under different contents of Ag/FA composites (inset of the curve is the connection diagram between conductive film and LED lamp, and the micro pictures of conductive film at bending and folded condition)

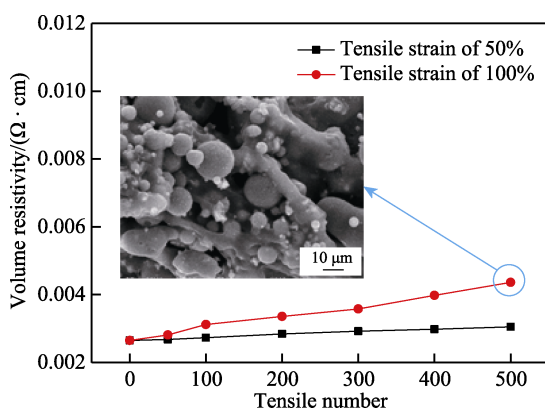
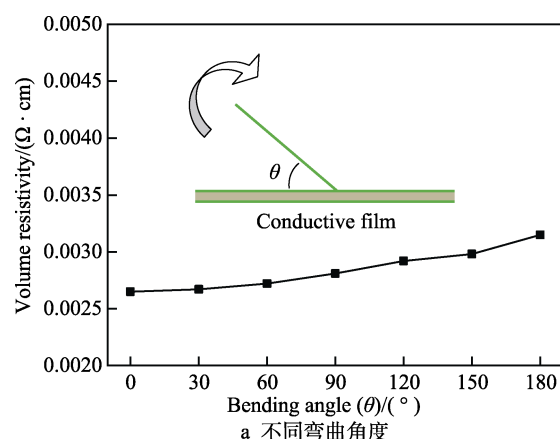


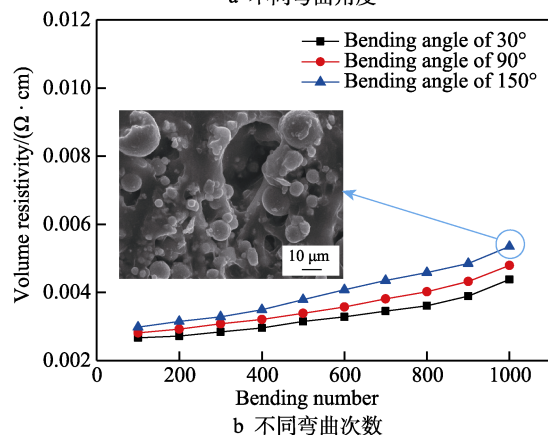
图 12 柔性导电膜 (25% Ag/FA) 在不同拉伸应变下拉伸次数与体积电阻率之间的关系

Fig.12 Plot of the relationship between volume resistivity of flexible conductive film (25wt.% Ag/FA) and tensile number at different tensile strain

电填料未出现明显的错位和位移现象,进一步证明了三明治结构的优势。该导电膜的创新之处在于,首次将粉煤灰与柔性基体结合获得柔性导电材料,变废为宝,软硬结合,三明治结构可有效保护中间层镀银粉煤灰复合粒子不受周围物理、化学和力学环境影响,长期保持优异的导电性和柔韧性。



a 不同弯曲角度



b 不同弯曲次数

图 13 柔性导电膜 (25% Ag/FA) 的体积电阻率在不同弯曲角度、弯曲次数的变化情况

Fig.13 Plot of the relationship between volume resistivity of flexible conductive film (25 wt.% Ag/FA) and bending angle (a), bending number (b)

3 结论

1) 采用简易的化学镀法在粉煤灰表面成功包覆金属银, 镀层致密、均匀, 与粉煤灰结合力强。

2) 通过单一变量法研究镀液中 AgNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCHO 用量 3 个工艺参数, 结果显示, 当 AgNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 HCHO 用量分别为 10 g/L、40 mL/L 和 40 mL/L 时, 可获得体积电阻率为 $4.68 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 Ag/FA 复合粒子。

3) 将 Ag/FA 复合粒子作为填料, 液体硅橡胶为

柔性基体,创新性地制备出 Ag/FA 型三明治结构柔性导电膜。当 Ag/FA 复合粒子用量为 25%时,导电膜体积电阻率降至 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,显示出优异的导电性和柔韧性。

本文首次将成本低廉、工艺简单、导电性突出的 Ag/FA 复合粒子与柔性基体结合起来,为粉煤灰变废为宝提供了一种途径,该新型柔性导电膜有望在电磁屏蔽以及柔性电子领域发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.
ZHANG Xiang-cheng, MENG Yong-biao. Brief analysis on present situation of comprehensive utilization of fly ash in China[J]. Inorganic chemicals industry, 2020, 52 (2): 1-5.
- [2] 王海, 黄选明, 朱明诚, 等. 基于高掺量粉煤灰防渗墙的露天矿水资源保护技术[J]. 煤炭学报, 2020, 45(3): 1160-1169.
WANG Hai, HUANG Xuan-ming, ZHU Ming-cheng, et al. Water-preserved coal mining technology in open pit based on cutoff wall with high fly ash content[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(3): 1160-1169.
- [3] 刘永明. 面向橡胶应用的粉煤灰改性策略[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2019.
LIU Yong-ming. Modification strategy of coal fly ash for rubber applications[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2019.
- [4] 姚全福, 董其格其, 刘颖. 基于粉煤灰制备吸附材料及应用的研究进展[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2019, 34(3): 245-251.
YAO Quan-fu, DONG Q, LIU Ying. Research progress in preparation and application of adsorbent materials based on fly ash[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities (natural sciences), 2019, 34(3): 245-251.
- [5] 张晓, 陈晨, 程婷, 等. 微孔碳@粉煤灰颗粒复合材料合成及其吸附磷应用[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 134-144.
ZHANG Xiao, CHEN Chen, CHENG Ting, et al. Synthesis of micro-porous carbon@fly ash particle composite material and its application to phosphorus adsorption[J]. Nonferrous metals engineering, 2020, 10(9): 134-144.
- [6] WANG Wei, ZHAI Jian-ping, LI Qin. Synthesis of buoyant metal-coated fly ash cenosphere and its excellent catalytic performance in dye degradation[J]. Journal of colloid and interface science, 2015, 444: 10-16.
- [7] 戴昊, 彭想, 张天志, 等. 粉煤灰合成沸石在水处理中的应用进展[J]. 广州化工, 2020, 48(15): 1-3.
DAI Hao, PENG Xiang, ZHANG Tian-zhi, et al. Research and application progress of zeolite from fly ash in water treatment[J]. Guangzhou chemical industry, 2020, 48(15): 1-3.
- [8] PANG Jian-feng, LI Qin, WANG Bing, et al. Preparation and characterization of electroless Ni-Fe-P alloy films on fly ash cenospheres[J]. Powder technology, 2012, 226: 246-252.
- [9] ZUO Ran-fang, CHEN Jing-yun, HAN Zhi-hua, et al. Electroless silver plating on modified fly ash particle surface[J]. Applied surface science, 2020, 513: 145857.
- [10] 刘冰洋, 周根树, 任颖, 等. 镀层厚度对铝基化学镀镍磷导电性和耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 276-283.
LIU Bing-yang, ZHOU Gen-shu, REN Ying, et al. Effect of coating thickness on conductivity and corrosion resistance of electroless Ni-P on aluminum alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 276-283.
- [11] 金石. 粉煤灰颗粒表面改性负载理论及应用研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2019.
JIN Shi. Study on surface modification load theory and application of fly ash particles[D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2019.
- [12] CHABOT V, HIGGINS D, YU Ai-ping, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment[J]. Energy & environmental science, 2014, 7(5): 1564.
- [13] HUANG Yuan-li, BAJI A, TIEN H W, et al. Self-assembly of silver-graphene hybrid on electrospun polyurethane nanofibers as flexible transparent conductive thin films[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3473-3481.
- [14] JIANG Yong-gang, HE Qi-pei, CAI Jun, et al. Flexible strain sensor with tunable sensitivity via microscale electrical breakdown in graphene/polyimide thin films[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(52): 58317-58325.
- [15] HE Yong-min, CHEN Wan-jun, GAO Cai-tian, et al. An overview of carbon materials for flexible electrochemical capacitors[J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 8799-8820.
- [16] PARK S, VOSGUERICHIAN M, BAO Zhe-nan. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics[J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 1727-1752.
- [17] LEE J, LEE P, LEE H, et al. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel[J]. Nanoscale, 2012, 4(20): 6408.
- [18] LU Shi-heng, FRANKLIN A D. Printed carbon nanotube thin-film transistors: Progress on printable materials and the path to applications[J]. Nanoscale, 2020, 12(46): 23371-23390.
- [19] ZHANG Cun-zhi, CHEN Gui-xian, WANG Xi-jun, et al. Eco-friendly bioinspired interface design for high-performance cellulose nanofibril/carbon nanotube nanocomposites[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12 (49): 55527-55535.
- [20] 熊林利, 黎学明, 王涛, 等. 尼龙 66 复合镀电磁屏蔽织

- 物[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 180-186.
- XIONG Lin-li, LI Xue-ming, WANG Tao, et al. Electromagnetic shielding fabric of nylon 66 composite plating[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 180-186.
- [21] KIM S D, CHOE W G, CHOI J, et al. Preparation and characterization of silver coated magnetic microspheres prepared by a modified electroless plating process[J]. Powder technology, 2019, 342: 301-307.
- [22] ZHAO Qi, XIE Ming, LIU Yi-chun, et al. Improved electroless plating method through ultrasonic spray atomization for depositing silver nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes[J]. Applied surface science, 2017, 409: 164-168.
- [23] 王宇飞, 严捍东. 粉煤灰微珠-Ag 复合颗粒的制备工艺和分析[J]. 化工进展, 2013, 32(3): 634-638.
- WANG Yu-fei, YAN Han-dong. Synthesis and analysis of fly-ash microspheres-Ag composite particles[J]. Chemical industry and engineering progress, 2013, 32(3): 634-638.
- [24] 霍行. 粉煤灰表面化学镀银研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- HUO Hang. Studies of electroless plating on surface of fly ash cenospheres[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.
- [25] 余海燕, 贾伟进, 杨久俊, 等. 粉煤灰微珠化学镀银的研究[J]. 南阳理工学院学报, 2010, 2(4): 70-73.
- YU Hai-yan, JIA Wei-jin, YANG Jiu-jun, et al. Study on electroless silver plating on micro bead of fly ash[J]. Journal of Nanyang Institute of Technology, 2010, 2(4): 70-73.
- [26] CHEN Hui-yu, LIAO Fan, YUAN Zhong-yun, et al. Simple and fast fabrication of conductive silver coatings on carbon fabrics via an electroless plating technique[J]. Materials letters, 2017, 196: 205-208.
- [27] 于桂凤. 功能化导电聚合物复合纤维的制备、物理性质及其在应力传感器方面的应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2016.
- YU Gui-feng. Fabrication of functionalized conducting polymer fibers, physical characteristics and the potential applications in strain sensor[D]. Qingdao: Qingdao University, 2016.
- [28] ZOU Bing-hua, CHEN Yuan-yuan, LIU Yi-han, et al. Repurposed leather with sensing capabilities for multifunctional electronic skin[J]. Advanced science, 2019, 6(3): 1801283.
- (上接第 146 页)
- [43] CHUNG C J, LIN H I, HSIEH P Y, et al. Growth behavior and microstructure of arc ion plated titanium dioxide[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(6-7): 915-922.
- [44] LEE H Y, KIM Y M, JUNG W S, et al. Synthesis of WC-Ni films using an arc ion plating system with attached solenoid coil[J]. Surface and coatings technology, 2005, 193(1-3): 303-308.
- [45] BOBZIN K, BAGCIIVAN N, IMMICH P, et al. Arc ion plating process monitoring by optical emission spectroscopy exemplified for chromium containing coatings[J]. Plasma processes and polymers, 2009, 6(S1): S357-S361.
- [46] MUTA M, OHGUSHI S, MATSUDA Y, et al. Two-dimensional spatial profiles of plasma parameters in DC reactive magnetron sputtering of indium-tin-oxide[J]. Thin solid films, 1999, 341(1-2): 221-224.
- [47] HELLGREN N, MACÁK K, BROITMAN E, et al. Influence of plasma parameters on the growth and properties of magnetron sputtered CN_x thin films[J]. Journal of applied physics, 2000, 88(1): 524-532.
- [48] POSADOWSKI W M. Plasma parameters of very high target power density magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2001, 392(2): 201-207.
- [49] SEMENOV V A, GRENADYOROV A S, OSKIRKO V O, et al. Comparison of plasma parameters and optical emission in DC, HIPIMS and hybrid DC+HIPIMS modes of magnetron sputtering[J]. Journal of physics: Conference series, 2019, 1393: 012023.
- [50] SAKHAPOV S Z. Parameters of magnetron sputtering gas discharge plasma with a small anode[J]. Journal of physics: Conference series, 2019, 1382: 012168.
- [51] ZHOU Guang-xue, WANG Lang-ping, WANG Xiao-feng, et al. Investigating the plasma parameters and discharge asymmetry in dual magnetron reactive high power impulse magnetron sputtering discharge with Al in Ar/O₂ mixture[J]. Vacuum, 2020, 175: 109253.
- [52] OSKOMOV K V, VIZIR A V. Investigation of plasma ion composition generated by high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) of graphite[J]. Journal of physics: Conference series, 2019, 1393: 012018.
- [53] SANGINÉS R, ABUNDIZ-CISNEROS N, HERNÁNDEZ UTRERA O, et al. Plasma emission spectroscopy and its relation to the refractive index of silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2018, 51(9): 095203.