综述

银微纳材料在高分子复合材料领域的应用

高健宝[1,*], 李雪嵩[2], 杨海亮[2]

（1. 长春黄金研究院有限公司, 长春 130012; 2. 吉林大学 化学学院, 长春 130012）

摘要: 银作为一种贵金属材料, 因其优异的电导率、热导率、光学透过率及抗菌活性, 被广泛应用于电子、生物医学等领域。近年来, 高分子复合材料的研究受到科研界的广泛关注。研究重点在于将高分子基体与功能性添加剂结合, 以提升或优化材料在耐高温性、耐化学腐蚀性、隔热性、电绝缘性及抗菌性等方面的综合性能。本文综述银微纳材料及其功能性添加剂在增强聚酰亚胺(polyimide, PI)、聚醚醚酮(polyether ether ketone, PEEK)和环氧树脂(epoxy resin, EP)等高分子复合材料的关键性能方面的应用, 分析这些材料在抗菌性、导电性、热管理(包括散热、导热等性能)、耐热性及机械拉伸性能等方面的提升机制。

关键词: 银微纳材料; 高分子复合材料; 聚酰亚胺; 聚醚醚酮; 环氧树脂

中图分类号: TB333　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2505032　　CSTR: 32180.14.jfmd.2505032

Applications of silver micro-nano material in the field of polymer composites

GAO Jianbao[1,*], LI Xuesong[2], YANG Hailiang[2]

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd., Changchun 130012, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Silver, a precious metal material, is extensively utilized in various domains such as electronics and biomedicine due to its superior electrical conductivity, thermal conductivity, optical transmittance, and antibacterial properties. At present, research on high-molecular composite materials has garnered significant attention from the scientific community. This area of study emphasizes the integration of high-molecular materials with functional additives to improve or optimize the overall performance of the materials, including but not limited to high-temperature resistance, chemical corrosion resistance, insulation, thermal insulation, and antibacterial characteristics. This review article explores the application of silver micro-nano materials and functional additives in enhancing the critical performance of high-molecular materials such as polyimide (PI), polyether ether ketone (PEEK), and epoxy resin (EP). It analyzes the enhancement of these materials in terms of antibacterial properties, electrical conductivity, thermal management (including heat dissipation and thermal conductivity), heat resistance, and mechanical tensile strength.

收稿日期: 2025−05−27;　　**修订日期:** 2025−07−08

通信作者: 高健宝(1992—), 男, 工程师, 研究方向为贵金属材料的研发(E-mail: 980593696@qq.com)

Key words: silver micro-nano material; polymer composite; polyimide; polyether ether ketone; epoxy resin

0 引言

银(Ag)作为一种贵金属,因其卓越的物理和化学性质,在多个领域展现出广阔的应用前景。银的导电性和导热性在所有金属中名列前茅,同时其独特的抗菌性能、催化活性以及在光谱学中的优异表现,使其在催化、电磁学、光谱学、生物医学和光学等领域具有重要价值[1-4]。特别是在复合材料领域,银微纳材料常作为功能性填料,用于增强材料的综合性能。本文选取 3 种典型的高性能树脂,系统阐述银在高分子复合材料领域的研究进展与应用现状。

聚醚醚酮(polyether ether ketone, PEEK)具有良好的生物相容性、生物力学性能、天然透光性和生物特征弹性模量,是一种极具潜力的骨科植入生物材料,在骨整合、抗菌应用等领域表现优异[5-6]。聚酰亚胺(polyimide, PI)以其优异的热稳定性、高电阻、高玻璃化转变温度、耐溶剂性、耐辐射性和介电绝缘性,在传感器、微电子、燃料电池及航空航天等领域受到广泛关注[7]。环氧树脂(epoxy resin, EP)在航空航天、汽车工业、光伏产业、防腐涂层和生物医学等领域均有广泛应用[8-9]。

本文重点介绍银微纳材料在 PEEK、PI 和 EP 等 3 种复合材料中的应用,阐述银微纳材料通过掺杂等方法与基体材料复合,对材料电学性能和抗菌性能的提升效果,并对银在聚合物中应用的现状和作用机制进行综述,以期为相关领域的研究者提供系统的参考。

1 银微纳材料

银微纳材料是一类具有独特物理和化学性质的材料,其尺寸通常在几微米至几百纳米之间。根据形貌特征,银微纳材料可分为银纳米颗粒(Ag nanoparticles, AgNPs)、银纳米线(Ag nanowires, AgNWs)、银纳米片和银纳米立方体等。

银微纳材料的性能与应用高度依赖于其形貌。AgNPs 凭借显著的表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)效应、高比表面积及优异的抗菌性能,广泛应用于比色传感、抗菌材料和催化领域。AgNWs 因其高导电性、高长径比,以及优异的柔韧性和透光性,成为柔性透明导电电极(如触摸屏、柔性显示器等)及可穿戴电子器件的核心材料。银纳米片则因其各向异性 SPR 特性、大平面结构及尖锐边缘产生的强电磁场增强效应,在表面增强拉曼散射(surface-enhanced raman scattering, SERS)超灵敏检测和高效催化中表现突出。此外,银纳米立方体由于暴露特定{100}晶面并具有可调 SPR 特性,主要用于 SERS 和晶面依赖性催化研究。银材料的这些独特性能使其在复合材料领域成为理想的功能性填料,有助于显著改善复合材料的性能[10-12]。

在电子器件领域,纳米银因优异的导电性能被广泛应用于透明导电薄膜的制造,如显示设备、触摸传感器和太阳能电池等[13-14]。尤其在柔性及可拉伸电子设备中,纳米银展现出巨大应用潜力,如柔性传感器、显示器和太阳能电池。Li 等[15] 制备的 10% h-BN@Ag/PI 复合膜在 100 Hz 电场频率下表现出较低的介电常数(3.57)和介电损耗正切值(0.005 1)。Birtane 等[16] 制备的 m-Ag NP/PI 复合薄膜的介电常数为 1.07。Hu 等[17] 制备的 AgGNT-PEEK 复合材料的电阻率(11 Ω·m)较纯 PEEK(5.8×10^{10} Ω·m)显著下降。Wang[18] 制备的 Al_2O_3@Ag(2E4MI)$_2$Ac/EP 复合材料表现出良好的绝缘性。这些结果表明,银在高分子复合材料中会因其形貌、分散状态、界面结构与添加量的不同而表现出不同的性能,有利于实现从绝缘态到导电态的可控设计,以满足不同的应用需求。具体而言:在 PI 与 PEEK 体系中,银微纳米填料易于形成连续的导电通路,从而显著提升复合材料的导电性;而在 EP 体系中,当银以表面修饰绝缘陶瓷填料的形式分散时,银颗粒被基体隔离而无法形成导电通路,从而可在提升导热性能的同时维持 EP 的绝缘特性;当采用高长径比银纳米线并达到足够添加量时,银纳米线可在 EP 中搭建连续导电网络,使复合材料呈现良好导电性,用于透明导电薄膜等场景。

在生物医学领域,银的抗菌性能得到了充分应用。银纳米颗粒凭借其小尺寸效应,表现出比微米

颗粒更强的抗菌能力且不易诱导细菌产生耐药性, 因此在抗菌纤维、医用抗菌器械及食品包装材料中得到广泛应用。此外, 纳米银还被探索作为药物递送载体, 通过在特定靶点实现高浓度释放以降低副作用[19]。相较于 PI 和 EP 复合材料, Ag/PEEK 复合材料在抗菌性能方面表现尤为突出, 对革兰氏阴性和革兰氏阳性细菌均具有良好的抑制作用[20-23]。Peng 等[24] 证明其制备的 PI-Ag/CM 复合材料表面具有高效且快速的抗菌活性, 这与复合材料中 AgNPs 释放的 Ag^{+}密切相关, 突显了这类材料在医疗和抗菌领域的应用前景。

在导热性方面, Lee 等[25] 证实了通过简便工艺制备具有良好散热性能的 Ag/PI 复合薄膜的可行性。Hu 等[17] 制备的 AgGNT-PEEK 复合材料的导热系数达 0.431 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, 导热性能较好, 但与 Wang 等[18] 制备的 Al_2O_3@Ag(2E4MI)$_2$Ac/EP 复合材料的最佳导热系数 2.62 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 相比仍有差距。Li 等[15] 制备的 10% h-BN@Ag/PI 复合膜具有优异的导电性和耐热性, 其耐热指数为 294.3 ℃, 展现出作为电子封装材料的潜力。

在催化领域, AgNPs 凭借高比表面积和丰富的表面活性位点表现出优异的催化性能[26-27]。例如, 将 AgNPs 嵌入二氧化硅气凝胶中, 即使在低质量分数下也能显著提高催化选择性。此外, 银的合金化(如 Au-Ag 合金纳米颗粒)在一氧化碳氧化等反应中表现出协同效应, 其催化活性高于单金属纳米颗粒[28]。Kong 等[29] 还证明其制备的 Ag@PI NTs 具有良好的光催化性能。

在机械性能方面, Rajan 等[30] 证明 P(S-co-MA)-Ag-rGO 可作为 EP 的有效增韧剂, 在不牺牲 EP 基体固有热性能的同时显著提高其韧性, 表明 Ag 在结构复合材料和涂层材料中具有应用潜力。

以上成果表明, 银微纳材料在复合材料领域具有广阔的应用前景。

2 银微纳材料在 PEEK 中的应用

近年来, 由于 PEEK 的弹性模量(3~4 GPa)与人类皮质骨的弹性模量(约 18 GPa)的匹配度在医用植入材料中处于较高水平, 因此常被用于骨科和创伤领域。然而, PEEK 本身缺乏抗菌能力, 易在表面形成细菌黏附和生物膜, 导致种植体感染等问题[31]。同时, PEEK 因高温下具有稳定的机械强度和对大多数无机物及有机物的抗性, 可用于空气净化系统, 但该系统中同样存在致病细菌[32]。因此, 引入具有良好抗菌性能的银材料成为提升 PEEK 抗菌性能的有效策略。

Pryjmaková等[33] 通过激光烧蚀的方法对固定了 AgNPs 的 PEEK 表面进行修饰, 获得的复合材料表现出良好的表面化学和光学活性稳定性。首先, 利用氟化氪(krypton fluoride, KrF)准分子激光器的偏振单色光将 AgNPs 固定在聚合物表层, 随后利用不同通量的 KrF 准分子激光照射样品以对 Ag/PEEK 进行修饰, 并将其分别标记为 Ag/PEEK/KrF7 和 Ag/PEEK/KrF13。在随后的滴板测试中, 采用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌对 Ag/PEEK、Ag/PEEK/KrF7 和 Ag/PEEK/KrF13 进行测试, 结果表明, AgNPs 的掺杂显著提高了 3 种样品对两种细菌的抗菌活性, 如图 1(a) 所示。然而, 后续的细胞毒性测试结果显示, KrF 激光修饰后的样品在 24 h、48 h 孵育后均表现出高细胞活力(>95%), 显著优于未修饰样品, 表明其细胞相容性得到显著改善, 如图 1(b) 所示。作者分析认为, KrF 激光修饰后形成的纳米结构降低了 AgNPs 的表面浓度, 为细胞黏附提供了更适宜的条件。

Altınsoy 等[34] 通过喷雾法和滴涂法, 将 AgNPs 和铜纳米颗粒(Cu nanoparticles, CuNPs)包覆于 PEEK 表面。实验结果显示, 采用喷雾法制得的材料具有更好的分散性和更光滑的表面。抗氧化活性测试表明, AgNPs 的抗氧化性能比 CuNPs 高 35%。此外, 抗菌实验进一步证实, AgNPs 表现出更强的抑菌效果(对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径达 14 mm, 对大肠杆菌达 18 mm, 而 CuNPs 分别为 8 mm 和 10 mm)。研究表明, AgNPs 能显著提升 PEEK 的生物活性和表面性能, 使其成为抗感染植入物等生物医学应用的潜在材料。

国内研究, 高蕴波[35] 通过在氩气低温等离子体处理后的 PEEK 表面构建聚多巴胺(polydopamine, PDA)二次反应平台, 成功制备出无细胞毒性的 CaP/Ag/PEEK 复合材料。该材料不仅能促进细胞增殖和早期成骨分化, 还表现出优异的抗菌性能。赵奕辉等[36] 利用浓硫酸对 PEEK 进行磺化处理后作为基膜材料, 将 AgNPs 嵌合到膜材

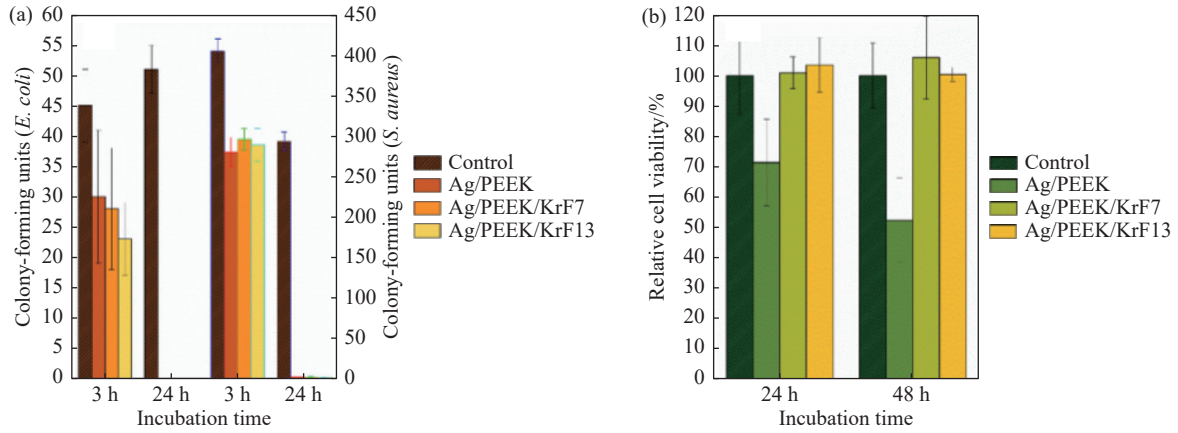

图 1　3 种样品的抗菌活性与细胞活力[33]。(a)生物学试验结果展示的培养 3 h 和 24 h 后，对大肠杆菌(左 y 轴)和金黄色葡萄球菌(右 y 轴)进行滴板试验的数据，结果以菌落形成单位的数量表示；(b)Ag/PEEK/KrF7 和 Ag/PEEK/KrF13 样品对培养 24 h 和 48 h 的原代肺成纤维细胞的非细胞毒性作用，结果以相对细胞活力(%)表示

Fig. 1　Antibacterial activity and cell viability of three samples[33]. Results of biological tests showing (a) data from drop plate assays performed against Escherichia coli (left y axis) and Staphylococcus aureus (right y axis) after 3 h and 24 h of incubation, presented as the number of colony-forming units; (b) non-cytotoxic effects of Ag/PEEK/KrF7 and Ag/PEEK/KrF13 samples on primary lung fibroblasts cultured for 24 h and 48 h, expressed as relative cell viability (%)

料中，制备出 SPEEK-AgNPs 抑菌膜。磺化改性后的 SPEEK 与 AgNPs 结合良好，负载率较高，在不同释放条件下，SPEEK-AgNPs 膜的 Ag^+释放量总体维持在安全范围内。该膜对大肠杆菌、铜绿假单胞菌及金黄色葡萄球菌的抑菌率高达 95% 以上，能够在确保安全性的前提下有效预防微生物污染，展现出良好的应用前景。

银纳米材料还被用于提升 PEEK 的热电性能。Hu 等[17]将分散良好的 AgGNT 纳米结构作为填料引入 PEEK 基体中。与纯 PEEK 及其纯 Ag 或氧化石墨烯-碳纳米管(graphene oxide-carbon nanotubes, GNT)增强复合材料相比，AgGNT-PEEK 复合材料表现出优异的导电性、导热性以及高热耐久性，如图 2 所示。其中，AgGNT-PEEK、GNT-PEEK 和 Ag-PEEK 分别表示 AgGNT 纳米结构、纯 GNT、纯 Ag 和 PEEK 按一定质量比混合制备的复合材料(Ag-PEEK 和 GNT-PEEK 为对照样品)。结果表明，AgGNT-PEEK 复合材料表现出最佳的导热性能，导热系数达 0.431 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，比纯 PEEK 提高近 60%。作者认为，这是由于 AgGNT-PEEK 中形成了分散良好的三维网络结构，为声子提供了连续的传导通道。这种三维网络不仅充当了连接 Ag 纳米颗粒的桥梁，还提供了有利于电子传导的路径。同时，AgGNT-PEEK 的耐热性表现最佳，热变形温度最高。热力学分析表明，在 400 ℃、10^4 Pa 条件下，AgGNT-PEEK 未表现出显著的尺寸变化。作者认

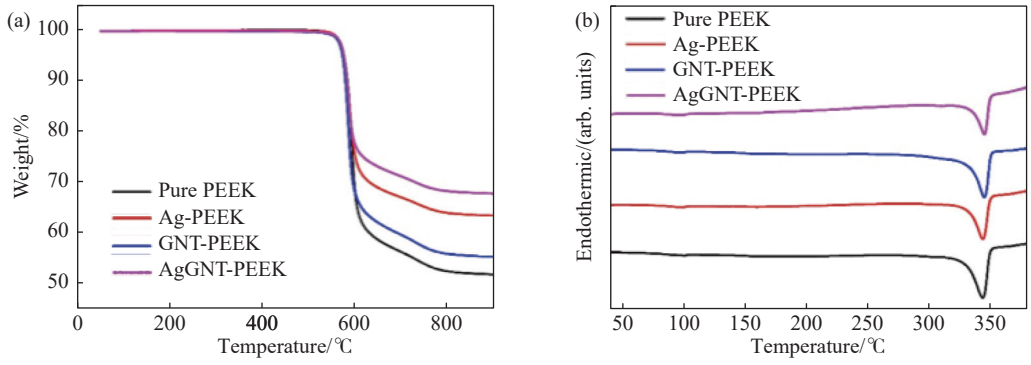

图 2　4 种实验材料的(a)热重分析曲线和(b)差示扫描量热法曲线[17]

Fig. 2　(a) Thermogravimetric analysis curves and (b) differential scanning calorimetry curves of the four experimental materials[17]

为, 这是由于 AgGNT 纳米结构形成的三维网络降低了 PEEK 在熔点以上的流动性, 从而提升了其热稳定性。

综上, PEEK 因其与人体骨骼力学较好的匹配性而被广泛应用于骨科和空气净化系统, 但其抗菌能力不足的问题亟待解决。为此, 研究人员通过在 PEEK 表面固定 AgNPs 并结合激光烧蚀技术进行修饰, 或采用喷雾法和滴涂法, 成功制备出具有良好抗菌性和生物相容性的复合材料。此外, 银还被用于提升 PEEK 的热电性能。将 AgGNT 纳米结构作为填料制备的 AgGNT-PEEK 复合材料展现出优异的导电性、导热性以及高热耐久性。这些研究为 PEEK 的应用提供了新思路, 显著增强了其在医疗和工业领域的实用性。未来研究应重点关注不同尺寸和形貌的 AgNPs 对 PEEK 性能的影响, 以实现对材料性能的精确调控, 例如优化 AgNPs 的最佳尺寸、形状(如球形、棒状、片状)及其分布, 从而获得最佳的抗菌和热电性能。同时, 还需深入研究银离子释放的速率、持续时间及其影响因素, 确保材料的长期稳定性和安全性。

3 银微纳材料在 PI 中的应用

PI 材料以其优异的耐高温性能、良好的加工性和稳定性, 在航空航天、微电子等领域获得了广泛应用。银材料的引入可赋予 PI 卓越的导电性或导热性, 充分发挥 PI 耐高温、柔韧的基底特性, 使其成为先进柔性电子、高温电子及高效热管理领域的关键材料组合。目前, 制备金属-PI 复合薄膜的常用方法包括对聚酰胺酸进行处理后再亚胺化形成 PI 的两步法, 以及实验室广泛采用的原位法。原位法通过在 PI 中引入金属前驱体并将其原位还原为金属颗粒, 可显著改善 PI 薄膜的散热性、导电性和热稳定性[37]。

Lee 等[25] 采用原位法制备了一系列 Ag/PI 复合薄膜, 旨在增强 PI 的散热性能。该研究选用两种不同的可溶性 PI, 即 Matrimid(MI)和羟基聚酰亚胺(hydroxy polyimide, HPI), 将 $AgNO_3$ 与 PI 的 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)溶液混合后浇铸并预焙, 制备 $AgNO_3$/PI 薄膜, 随后通过化学还原、热还原和光化学还原等 3 种方法原位生成 Ag 颗粒, 其透射电镜图如图 3 所示。结果表明, 化学还原生成的 Ag 颗粒优先分布于薄膜表面, 而热还原和光化学还原生成的 Ag 颗粒则均匀分布于薄膜内部。传热测试结果显示: Ag 颗粒均匀分布的 Ag/PI 薄膜表现出最好的导热性, 作者将其归因于该复合材料更高的传热效率; 其内部的热量可通过声子传递机制沿薄膜垂直方向释放, 从而使其温度更接近底层热板的温度。

Liu 等[38] 通过原位离子交换工艺在 PI 基体上生长了一系列不同形貌的银膜, 包括松散纳米颗粒(loose nanoparticles)、致密多面体(dense

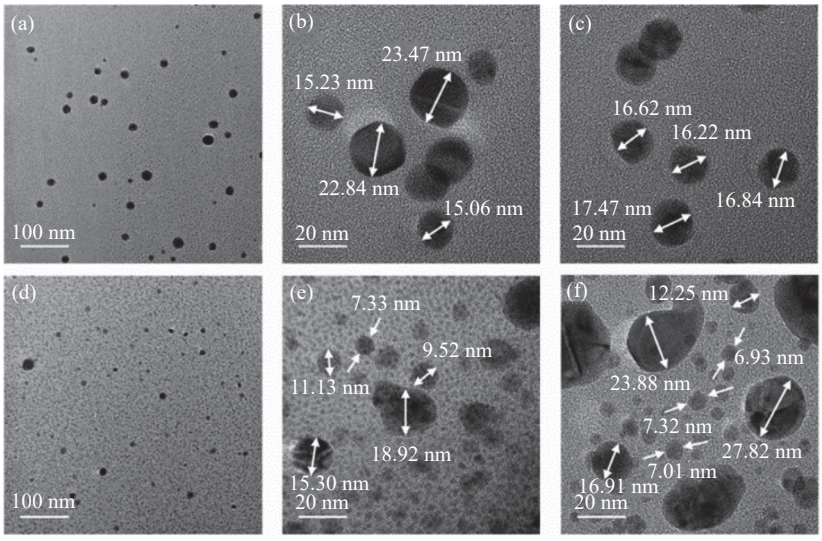

图 3 (a)~(c)Ag/HPI-P 复合膜和(d)~(f)Ag/MI-P 复合膜在不同倍率下的透射电镜图像[25]

Fig. 3 Transmission electron microscopy images of (a) - (c) Ag/HPI-P composite films and (d) - (f) Ag/MI-P composite films at different magnifications[25]

polyhedrons）、聚集纳米颗粒云（aggregated nanoparticle clouds）和枝晶结构（dendrite structure）。制备过程中，首先将 K^+ 掺杂到 PI 膜中，随后通过离子交换使 Ag^+ 取代 PI 表面的 K^+，再通过不同还原方法将 Ag^+ 原位还原生成 Ag 颗粒。测试结果表明，原位生长银膜的形貌可通过调节还原剂种类和反应时间进行调控；所有银膜样品均表现出良好的结晶度和高导电性，其中致密多面体结构的银膜导电性能最优，电阻率为 3.08 μΩ·cm，而枝晶结构的银膜导电性最差，电阻率为 10.04 μΩ·cm。胶粘测试显示，Ag 与 PI 薄膜之间具有较强的附着力。弯曲敏感性和应变敏感性测试表明，枝晶状银膜在两种测试中电阻变化均可忽略，表现出优异的柔韧性和稳定性，这归因于其独特的树枝状结构中主干与侧枝之间的大面积接触。重复撕裂测试结果表明，原位自金属化技术制备的银膜具有优异的附着力。

郭玲香等[39]采用喷涂和涂布方法制备了嵌入式银纳米线/PI 复合导电薄膜。该复合薄膜具有优异的透明性、低薄层电阻、高热稳定性、抗弯折性以及快速电致热响应特性，且可在低电压下实现高效加热，适用于制备电加热器。这些进展体现了其在变色显示和人体关节加热领域的应用潜力，尤其在可穿戴电子设备中显示出广阔的应用前景。

史良壮等[40]基于多巴胺的优异表面包覆能力制备了聚多巴胺（polydopamine, PDA）改性氮化碳纳米片（carbon nitride nanosheets, CNNS），并通过化学还原法制备了具有优异界面相容性的银修饰氮化碳纳米片（Ag@CNNS）。将 Ag@CNNS 填充至 PI 基体中制备 PI 复合材料。结果表明：添加 Ag@CNNS 的复合材料表现出良好的热稳定性；随着 Ag@CNNS 质量分数的增加，PI 复合材料的导热系数逐渐提高，当 Ag@CNNS 质量分数为 20% 时，导热系数达 0.503 $W·m^{-1}·K^{-1}$。同时，PI 复合材料保持了良好的力学性能和优异的绝缘性能，体积电阻率达 1012 Ω·cm，拉伸强度保持在 80～105 MPa 之间，展现出其在电子封装领域作为热管理材料的潜力。

孔鲁诗[41]基于离子-原位交换还原法制备了表面均匀包覆 AgNPs 的 PI 纳米纤维，并通过测试证明 PI/Ag 复合纳米纤维膜是一种性能优异的拉曼信号增强基底材料。

综上所述，银以纳米线、颗粒或薄膜的形式，通过涂布、基体修饰或原位方法引入 PI 基体中形成 Ag/PI 复合材料。这类材料在保持优异力学性能的同时，显著提升了 PI 薄膜的散热性、导电性和热稳定性，在电子和热管理领域具有重要应用价值。后续研究应进一步探索银材料与 PI 的结合方式，提高 AgNPs 在 PI 基体中的分散性，并研究不同形态银材料对 PI 性能的影响。

4 银微纳材料在 EP 中的应用

银微纳材料在 EP 中具有广泛应用，可显著提升 EP 的导热性、抗菌性以及拉伸性能。同时，可通过形貌设计以及分散状态与界面调控，从而实现绝缘与导电两种功能导向，既能满足电子封装对高导热、高绝缘的需求，也可用于制备透明导电薄膜等导电用途。例如，Wang 等[18]成功制备了 Al_2O_3@Ag(2E4MI)$_2$Ac/EP 复合材料，其热导率达 2.62 $W·m^{-1}·K^{-1}$，约为同条件下 Al_2O_3/EP 复合材料的两倍，如图 4 所示。作者认为，这一结果归因于 Ag(2E4MI)$_2$Ac 在 Al_2O_3 微球之间的“桥接”作用以及复合材料中形成的三维导电网络。此外，该复合材料表现出良好的绝缘性能，适用于电气绝缘领域。Ren 等[42]进一步证明，由 EP 和 AgNPs 修饰的 Al_2O_3 微球组成的高分子复合材料 AgNPs-Al_2O_3/EP

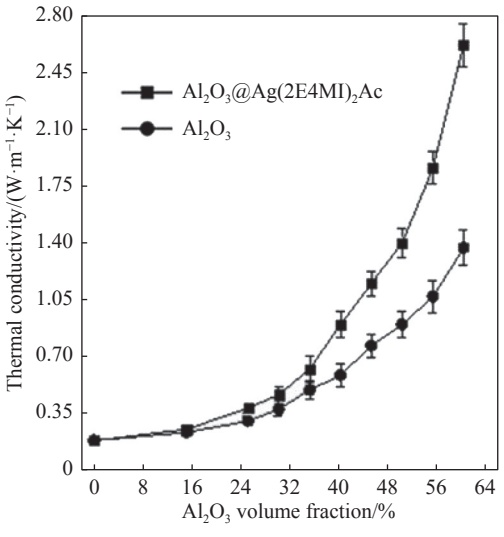

图 4 Al_2O_3 体积分数对 Al_2O_3 与 Al_2O_3@Ag(2E4MI)2Ac 填充的环氧复合材料导热系数的影响[18]

Fig. 4 Effects of Al_2O_3 volume fraction on thermal conductivity of epoxy composites filled with Al_2O_3 and Al_2O_3@Ag(2E4MI)2Ac hybrids[18]

表现出更高的放电能量密度(4.28×10^{-3} J·cm^{-3})和热导率(1.11 W·m^{-1}·K^{-1})。含 70%(质量分数)Al_2O_3 和 1.99%(摩尔分数)AgNPs 的 AgNPs-Al_2O_3/EP 复合材料, 介电常数可达 9.55, 这表明 AgNPs 被固定于陶瓷填料表面, 在无法相互接触形成连续导电通路的同时强化界面极化、提升介电常数, 可有效抑制电导损耗与电场畸变, 使复合材料保持低介电损耗与高击穿强度。

Liu 等[43] 采用单分散聚苯乙烯-银(polystyrene-silver, PS-Ag)复合微球增强了环氧树脂基各向异性导电胶黏剂(anisotropic conductive adhesives, ACAs)的导电性。由于 PS-Ag 复合微球具有亚微米结构, PS-Ag/Ep-ACAs 表现出优异的各向异性电学和力学性能。

杨李懿等[44] 制备了咪唑-银修饰氮化硼(boron nitride, BN)杂化材料 [Ag(2E4MI)$_2$Ac@BN], 将其填充 EP 制得 Ag(2E4MI)$_2$Ac@BN/EP 复合材料并研究其导热性能。结果表明, 当填料体积分数为 20% 时, Ag(2E4MI)$_2$Ac@BN/EP 复合材料的导热系数为 1.72 W·m^{-1}·K^{-1}, 比 BN/EP 复合材料的导热系数(0.96 W·m^{-1}·K^{-1})提高了 79.2%, 且仍然保持较高的拉伸强度和电绝缘性能。

银微纳材料和 EP 的结合在光伏行业也具有重要应用。随着光伏产业的蓬勃发展, P 型电池效率已达瓶颈, 而以异质结电池为代表的 N 型电池的市场的占比逐渐攀升。银作为光伏电池的导电相, EP 作为电池中的低温固化有机相, 二者均发挥着重要作用[45]。李乐等[46] 针对光伏板静电除尘技术的应用需求, 以 EP 为基体, 制备得到了导电填料为 AgNWs 的透明导电薄膜, 并基于 AgNWs-EP 透明导电薄膜进行光伏板静电除尘实验。如图 5 所示, 实验结果表明, 静电除尘率随着 AgNWs 质量份数的增大而升高, 在 AgNWs 质量份数为 80000 phr (phr 为 parts per hundred of resin 的缩写, 表示以每 100 份(质量)环氧树脂为基准的填料质量份数)时, 除尘率最大可达到 95.67%, 光伏板的发电效率相对提升 40.84%。此时, 薄膜的方阻 R_s 为 10^7 Ω·□$^{-1}$, 除尘适用性指标 K_N 为 0.42。600 h 人工加速紫外老化和机械耐久性测试表明, 薄膜具有优异的耐老化特性。

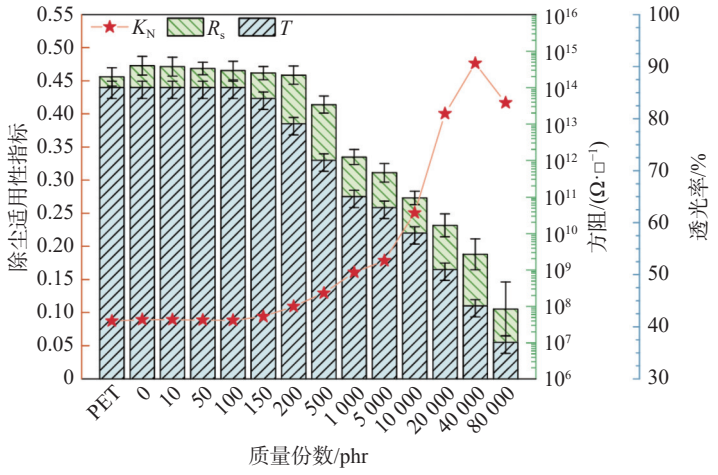

图 5 AgNWs-EP 薄膜的除尘适用性指标 K_N、方阻 R_s 及透光率[46]

Fig. 5 The dust removal suitability index K_N, square resistance R_s and transmittance of AgNWs-EP film[46]

本团队在这一领域开展了大量工作, 重点研究不同形貌和粒径银粉的制备方法。例如, 采用大小颗粒掺杂的银粉, 其扫描电镜图像如图 6(a)所示[47]。通过调控还原剂的种类、用量及加入顺序: 首先加入甲醛, 利用其还原性随反应体系 pH 值降低而逐渐减弱的特性, 使体系中残留少量未被还原的银离子; 随后加入抗坏血酸作为还原剂, 使其迅速与剩余银离子反应, 生成大量新晶核并生长为较小的银粉颗粒。通过这种方法, 可一次性制备出大小颗粒掺杂的混合银粉。这种混合银粉颗粒间的空隙更小, 在烧结过程中搭接更加紧密, 从而提升了电导效率。此外, 课题组还制备了棒状形貌的银粉, 其扫描电镜图像如图 6(b)所示[48]。以福尔马林为还原剂, 通过控制硝酸银、聚乙烯吡咯烷酮和

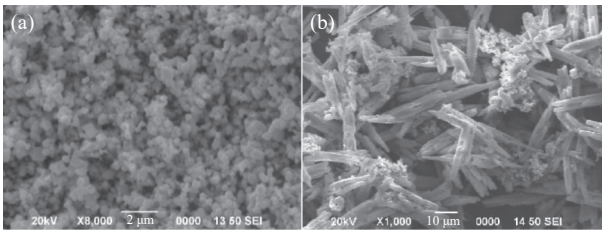

图 6　银粉扫描电镜图。(a)大小掺杂银粉的扫描电镜图[47]；(b)棒状银粉的扫描电镜图[48]

Fig. 6 Scanning electron microscope image of silver powder. (a) SEM of large and small doped silver powder[47]; (b) SEM of rod-like silver powder[48]

福尔马林的比例，同时严格调控反应体系的 pH 值以及福尔马林加入银溶液的速率，从而实现对氧化还原反应速率的精确控制，最终获得形貌规整且导电性能优良的棒状银粉。该棒状银粉长度为 10~50 μm，直径为 1.5~5.0 μm，呈规则的圆柱形。这种银粉与 EP 结合时，可通过相互搭接形成网状结构，可显著增强材料的力学性能和导电性能，因而在导电胶和光伏领域具有广阔的应用前景。

综上所述，银微纳材料在 EP 中的应用十分广泛，能够显著提升其导热性、绝缘性、抗菌性以及拉伸性能。通过将银材料与 Al_2O_3 微球结合，可制备出具有高热导率和优异绝缘特性的复合材料，适用于电气绝缘领域。此外，银材料还能增强 EP 的放电能量密度和介电常数，有助于开发低介电损耗和高击穿强度的高分子复合材料。在光伏行业中，银作为导电相，EP 作为低温固化有机相，对提升电池效率和优化静电除尘技术具有重要意义。通过调控银粉的形貌和粒径，可制备出具备优异导电性能的银粉，广泛应用于导电胶和光伏领域，并展现出良好的耐老化特性和机械耐久性。未来研究应着力提升银纳米颗粒(AgNPs)在 EP 基体中的分散性和相容性，探索不同形态银材料对 EP 性能的影响，同时开发集成多种功能的 Ag/EP 复合材料，如兼具导热、绝缘、抗菌和自修复功能的智能材料等。

5　总结

本文系统综述了银微纳材料在高分子复合材料领域的研究进展，重点分析了其在增强 PI、PEEK 和 EP 等 3 种典型高性能树脂基复合材料关键性能中的作用机制与应用。银微纳材料与高分子基体的复合可显著提升材料的抗菌性、导电性和导热性等性能。在 PEEK 领域，银材料的应用主要集中于提升其抗菌性能和热电性能；在 PI 领域，银材料的引入可改善 PI 薄膜的导电性和热稳定性；在 EP 领域，银材料的加入能够显著提升 EP 的导热性、绝缘性、抗菌性和拉伸性能，并在光伏行业中展现出广泛应用前景。表 1 总结了银微纳材料在高分子复合材料中的主要应用领域与性能提升效果。

表 1　银材料在高分子复合材料中的应用

Table 1　Application of silver materials in polymer composites

应用领域	应用场景	银材料形态	典型基体材料	关键性能提升
电子器件	柔性透明电极，导电胶/封装材料，绝缘材料	AgNWs, AgNPs, 银材料复合微球	PI, PEEK, EP	降低电阻率，提高导电性[15, 36]，优化电学、力学性能[30]
生物医学	抗菌器械，抗菌植入物	AgNPs表面修饰/包覆，AgNPs掺杂膜材料	PI, PEEK	抑制细菌黏附，增强抗菌性能[33-34]
催化	催化载体	AgNPs	PI, EP	提高材料催化活性与选择性[29]
导热	散热材料，耐高温材料	AgNPs	PI, EP	提升导热系数，热变形温度[18, 38]
能源	太阳能电池，热电材料	AgNWs, AgGNT纳米结构填料	PEEK, EP	提升发电效率，优化导热性能[45]

综上所述，银基高分子复合材料因其优异的导电性、抗菌性和导热性，在柔性电子、生物医学及新能源器件等领域展现出广阔的应用前景。然而，其规模化应用仍面临三大核心挑战：(1)高昂的成本与资源约束限制了其产业化进程，亟须通过低银含量复合设计(如聚苯胺/纳米银杂化体系)实现降本增效；(2)界面稳定性不足导致银组分易氧化、分散性差以及界面结合弱化，进而引发长期性能衰减；(3)多功能

协同调控瓶颈使材料难以同时优化导电性、力学性能与热管理性能(如涂银织物中热反射率与机械耐久性之间的平衡难题)。

未来研究应聚焦于材料-结构-工艺协同创新: 在结构设计方面, 开发核壳型银复合体(如银-石墨烯镀层)以增强界面稳定性, 并利用 3D 打印技术构建定制化拓扑结构(如负泊松比网格)实现功能集成; 在绿色工艺方面, 推动低温烧结、生物还原及银资源高效回收技术, 降低环境负荷; 在智能化拓展方面, 融合液晶弹性体等活性基质构建自感知-自驱动一体化系统, 开拓仿生机器人等新兴应用场景。综上, 通过突破成本、界面稳定性与功能集成等关键壁垒, 银基高分子复合材料将朝着低成本化、功能智能化及环境友好化方向发展, 为下一代新能源装备、柔性电子及国防尖端技术提供革新性材料平台。

参考文献:

[1] 杨文冬, 张笑源, 孙海洋. 银纳米线柔性透明天线及其智能可穿戴应用 [J]. 中国有色金属学报, 2025, 35(1): 126-155.
Yang Wendong, Zhang Xiaoyuan, Sun Haiyang. Silver nanowire-based flexible transparent antennas and their applications in smart and wearable fields[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2025, 35(1): 126-155.

[2] 许志远. 银基氧还原电催化材料反应机理及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
Xu Zhiyuan. Silverr-based oxygen reduce electrocatalysts: performance and reaction mechanism[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[3] 褚厚娟, 丁平, 胡清华, 等. 载银抗菌材料在载人航天水处理任务中的应用前景 [J]. 化工进展, 2024, 43(9): 5026-5034.
Chu Houjuan, Ding Ping, Hu Qinghua, et al. Overview of the silver-loaded antibacterial material and its potential application in water treatment of manned space flight mission[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(9): 5026-5034.

[4] 张磊. 生物医学中含银微纳米复合材料的应用研究进展 [J]. 生物化工, 2023, 9(6): 216-218.
Zhang Lei. Research progress on the application of silver-containing micro-nano composites in biomedicine[J]. Biological Chemical Engineering, 2023, 9(6): 216-218.

[5] 徐庆, 吴双江, 吴剑, 等. 聚醚醚酮定位标志物联合混合现实技术在股前外侧穿支皮瓣血管定位中的应用研究 [J]. 中国修复重建外科杂志, 2024, 38(12): 1499-1504.
Xu Qing, Wu Shuangjiang, Wu Jian, et al. Application of poly ether ether ketone localization marker combined with mixed reality technology in vessel localization of anterolateral thigh perforator flap[J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery, 2024, 38(12): 1499-1504.

[6] 罗桂生, 顾腾, 李俊俊, 等. 褪黑素改性聚醚醚酮种植体对骨质疏松大鼠骨结合的影响 [J]. 口腔医学, 2024, 44(10): 734-741.
Luo Guisheng, Gu Teng, Li Junjun, et al. Effect of melatonin-modified PEEK implant on osteointegration in osteoporotic rats[J]. Stomatology, 2024, 44(10): 734-741.

[7] 吴嘉宁, 赵光辉, 陈薇, 等. RTM 成型用聚酰亚胺树脂及其复合材料研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2023, 53(6): 1-8.
Wu Jianing, Zhao Guanghui, Chen Wei, et al. Research progress on polyimide resin and their composites for RTM technique[J]. Aerospace Materials & Technology, 2023, 53(6): 1-8.

[8] 梁浩忠, 娄星原, 冯朝波, 等. 不同种类环氧树脂对金属基材粘接的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2024, 33(12): 51-56.
Liang Haozhong, Lou Xingyuan, Feng Chaobo, et al. Research on the bonding performance of different types of epoxy resin to metal substrates[J]. China Adhesives, 2024, 33(12): 51-56.

[9] 金钰皓, 刘秉国, 宇文超, 等. 乙二胺功能化氧化石墨烯增强环氧树脂复合涂层耐磨性能 [J/OL]. 北京航空航天大学学报, 2025-01-02. https://doi.org/10.13700/j.bh.1001-5965.2024.0474.
Jin Yuhao, Liu Bingguo, Yuwen Chao. Ethylenediamine functionalized graphene oxide enhances the wear resistance of epoxy resin composites[J/OL]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2025-01-02. https://doi.org/10.13700/j.bh.1001-5965.2024.0474.

[10] 孙翌焜, 黄朝辉, 王李钧, 等. 纳米银线柔性织物双向应变传感器的性能研究 [J]. 棉纺织技术, 2025, 53(4): 16-22.
Sun Yikun, Huang Chaohui, Wang Lijun, et al. Study on performance of bidirectional strain sensor of silver nanowire flexible fabric[J]. Cotton Textile Technology, 2025, 53(4): 16-22.

[11] 崔兴志, 刘会涛, 庞元金. 纳米银材料的制备及应用研究 [J]. 造纸装备及材料, 2023, 52(5): 91-93.

Cui Xingzhi, Liu Huitao, Pang Yuanjin. Study on preparation and application of nano-silver materials[J]. Papermaking Equipment & Materials, 2023, 52(5): 91-93.

[12] 范吉磊. 纳米银/铜的可控制备、低温烧结及其在微电子封装中的互连应用 [D]. 深圳: 中国科学院大学 (中国科学院深圳先进技术研究院), 2020.
Fan Jilei. Controllable preparation and low temperature eintering of nano silver/copper and its interconnection application in microelectronic packaging[D]. Shenzhen: University of Chinese Academy of Sciences (Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences), 2020.

[13] 林晓彤, 丁天磊, 段安, 等. 基于纳米银线的可拉伸柔性透明导电膜制备及其性能研究 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(S1): 205-211.
Lin Xiaotong, Ding Tianlei, Duan An, et al. Preparation and properties of stretchable flexible transparent conductive films based on silver nanowires[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(S1): 205-211.

[14] 张天成, 黄风立, 于志恒, 等. 红外激光在线烧结 EHD 打印多层微米导电薄膜的性能实验研究 [J]. 机床与液压, 2022, 50(9): 123-126.
Zhang Tiancheng, Huang Fengli, Yu Zhiheng, et al. Experimental research on the performance of multilayer micron-conductive films printed by infrared laser sintering EHD online[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2022, 50(9): 123-126.

[15] Li Ruiyi, Lyu Xiuwei, Yu Juan, et al. Dielectric, thermally conductive, and heat-resistant polyimide composite film filled with silver nanoparticle-modified hexagonal boron nitride[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(10): 1181-1190.

[16] Birtane H, Çiğil A B, Madakbaş S, et al. Thermal and dielectric properties of flexible polyimide nanocomposites with functionalized nanodiamond and silver nanoparticles[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(5): 5353-5371.

[17] Hu C X, Liu T H, Neate N, et al. Enhanced thermal and electrical properties by Ag nanoparticles decorated GO-CNT nanostructures in PEEK composites[J]. Composites Science and Technology, 2022, 218: 109201.

[18] Wang Wei, Yang Liyi, Zheng Minmin, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites via bridged Al_2O_3 network with in situ formed silver nanoparticles[J]. Polymer Composites, 2022, 43(1): 330-338.

[19] 刘子瑞. 滚环扩增结合银纳米簇构建 DNA 纳米材料用于药物靶向递送及生物传感 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
Liu Zirui. Construction of DNA nanomaterials by rolling circle amplification combined with silver nanoclusters for drug targeted delivery and biosensing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[20] Yang Xin, Wang Qiang, Zhang Yinchang, et al. A dual-functional PEEK implant coating for anti-bacterial and accelerated osseointegration[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 224: 113196.

[21] Yu Yue, Sun Yimin, Zhou Xiong, et al. Ag and peptide co-decorate polyetheretherketone to enhance antibacterial property and osteogenic differentiation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 198: 111492.

[22] Cruz-Pacheco A, Muñoz-Castiblanco D, Gómez Cuaspud J, et al. Coating of polyetheretherketone films with silver nanoparticles by a simple chemical reduction method and their antibacterial activity[J]. Coatings, 2019, 9(2): 91.

[23] Ru Xiaona, Chu Minghui, Jiang Jiazhen, et al. Polyetheretherketone/Nano-Ag-TiO_2 composite with mechanical properties and antibacterial activity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(4): e53377.

[24] Peng Shuge, Chen Yamin, Jin Xiaopan, et al. Polyimide with half encapsulated silver nanoparticles grafted ceramic composite membrane: enhanced silver stability and lasting anti-biofouling performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118340.

[25] Lee S Y, Huh T H, Jeong H R, et al. In situ fabrication of silver/polyimide composite films with enhanced heat dissipation[J]. RSC Advances, 2021, 11(43): 26546-26553.

[26] 黄彬, 曲振平. 银基催化剂调控及其甲醛催化氧化性能研究 [J]. 大连理工大学学报, 2025, 65(1): 17-22.
Huang Bin, Qu Zhenping. Regulation of silver-based catalysts and study of its catalytic oxidation performance for formaldehyde[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2025, 65(1): 17-22.

[27] 林海婷, 李佳男, 谢远江, 等. 银负载三氧化钨高选择性光催化甲烷转化 [J]. 当代化工研究, 2024(20): 1-4.
Lin Haiting, Li Jianan, Xie Yuanjiang, et al. Highly selective

photocatalytic methane oxidation with silver-loaded tungsten trioxide[J]. Modern Chemical Research, 2024(20): 1-4.

[28] 程静. 纳米金-银合金颗粒的反相微乳液法合成及其对一氧化碳催化氧化性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
Cheng Jing. Synthesis gold-silver alloy nanoparticles in reverse microemulsion and their catalysis for CO oxidation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.

[29] Kong Lushi, Dong Nanxi, Qi Shengli, et al. Facile fabrication of size-controlled Ag@PI hybrid nanotubes and its photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2020, 277: 128374.

[30] Rajan R, Jayadev D, Anjali K P, et al. Preparation of poly (styrene-methyl acrylate) reinforced on Ag-rGO nanocomposite under photocatalytic conditions and its use as a hybrid filler for reinforcement of epoxy resin[J]. Topics in Catalysis, 2024, 67: 636-649.

[31] 何宏星, 张心恬, 章梦涵, 等. 抗菌性碳点修饰 PEEK 干预 MRSA 感染环境植入物骨整合性能的体内研究 [J]. 中国实验动物学报, 2024, 32(11): 1408-1416.
He Hongxing, Zhang Xintian, Zhang Menghan, et al. In vivo study of antibacterial carbon dot-modified polyether ether ketone to improve osseointegration of implants for treating MRSA infection environments[J]. Acta Laboratorium Animalis Scientia Sinica, 2024, 32(11): 1408-1416.

[32] 侯中中, 邹华. 聚醚醚酮材料抗菌改性的研究进展 [J]. 广州化学, 2023, 48(2): 25-35.
Hou Zhongzhong, Zou Hua. Progress on antibacterial modification of PEEK materials[J]. Guangzhou Chemistry, 2023, 48(2): 25-35.

[33] Pryjmaková J, Grossberger D, Kutová A, et al. A new promising material for biological applications: multilevel physical modification of AgNP-decorated PEEK[J]. Nanomaterials, 2023, 13(24): 3079.

[34] Altınsoy Ş, Kızılbey K, İlim H B. Green synthesis of Ag and Cu nanoparticles using E. telmateia ehrh extract: coating, characterization, and bioactivity on PEEK polymer substrates[J]. Materials, 2024, 17(22): 5501.

[35] 高蕴波. 聚醚醚酮基银钙磷涂层复合材料的制备及生物学性能的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
Gao Yunbo. Preparation and study on biological properties of Ag/CaP-coated PEEK composites[D]. Changchun: Jilin University, 2023.

[36] 赵奕辉, 张娅兰, 郭思慧, 等. 磺化聚醚醚酮负载银纳米颗粒抑菌膜制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2): 45-49,60.
Zhao Yihui, Zhang Yalan, Guo Sihui, et al. Preparation and performance of sulfonated polyetherether ketone loaded silver nanoparticles antibacterial membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2): 45-49,60.

[37] 豆高雅, 康永. 原位法 PI/TiO_2 复合材料的制备及性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(12): 10-15.
Dou Gaoya, Kang Yong. Study on preparation and properties of in-situ PI/TiO_2 composites[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(12): 10-15.

[38] Liu Rui, Wang Ke, Liu Zhangming, et al. In situ growth of silver film on polyimide with tuned morphologies for flexible electronics[J]. Langmuir, 2021, 37(31): 9540-9546.

[39] 郭玲香, 胡新颖, 朱冠群, 等. 嵌入式银纳米线/聚酰亚胺复合薄膜制备及电加热器应用 [J]. 化工时刊, 2023, 37(4): 1-6.
Guo Lingxiang, Hu Xinying, Zhu Guanqun, et al. Preparation of embedded silver nanowires/polyimide composite films and application of electric heater[J]. Chemical Industry Times, 2023, 37(4): 1-6.

[40] 史良壮, 吕修为, 王晓东, 等. 银修饰氮化碳纳米片/聚酰亚胺导热复合材料的制备与性能 [J]. 化工新型材料, 2023, 51(12): 127-132.
Shi Liangzhuang, Lyu Xiuwei, Wang Xiaodong, et al. Preparation and properties of silver-modified carbon nitride nanosheets/polyimide thermal conductive composites[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(12): 127-132.

[41] 孔鲁诗. 聚酰亚胺纳米纤维的微结构调控、表面无机功能化及应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
Kong Lushi. Research on microstructural control, surface inorganic functionalization, and applications of polyimide nanofibers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[42] Ren Linlin, Zeng Xiaoliang, Zhang Xian, et al. Silver nanoparticle-modified alumina microsphere hybrid composites for enhanced energy density and thermal conductivity[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 299-309.

[43] Liu Yang, Xu Lu, Liu Baijun, et al. Shell structure control of monodisperse polystyrene-silver composite microspheres and synthesis of epoxy resin-based anisotropic conductive adhesives[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34(4): 1405-1419.

[44] 杨李懿, 葛凡, 汪蔚, 等. 咪唑-银修饰 BN 填充环氧树脂导热绝缘复合材料 [J]. 绝缘材料, 2024, 57(6): 17-22.
Yang Liyi, Ge Fan, Wang Wei, et al. Thermal conductive and insulating epoxy composites filled with imidazole-silver modified BN[J]. Insulating Materials, 2024, 57(6): 17-22.

[45] 苗祥森. 低温固化导电银浆用聚合物树脂的性能研究及应用 [D]. 南京: 东南大学, 2023.
Miao Xiangsen. Studies on properties and application of polymer resin for low-temperature curing conductive silver paste[D].Nanjing: Nanjing University, 2023.

[46] 李乐, 尹晓萱, 武文华, 等. 适用于光伏板静电除尘的纳米银线-环氧树脂透明导电薄膜研究 [J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(23): 9463-9474.
Li Le, Yin Xiaoxuan, Wu Wenhua, et al. Research on silver nanowire-epoxy resin transparent conductive film for electrostatic dust removal technology of solar photovoltaic panel[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(23): 9463-9474.

[47] 高健宝, 李雪嵩. 银粉的制备方法: CN202311313750.X[P]. 2023-11-14.
Gao Jianbao, Li Xuesong. Methods for preparing silver powder: CN202311313750.X[P]. 2023-11-14.

[48] 李雪嵩, 高健宝. 棒状银粉及其制备方法: CN202310666079.0 [P]. 2023-09-05.
Li Xuesong, Gao Jianbao. Rod-shaped silver powder and a method for its preparation: CN202310666079.0[P]. 2023-09-05.